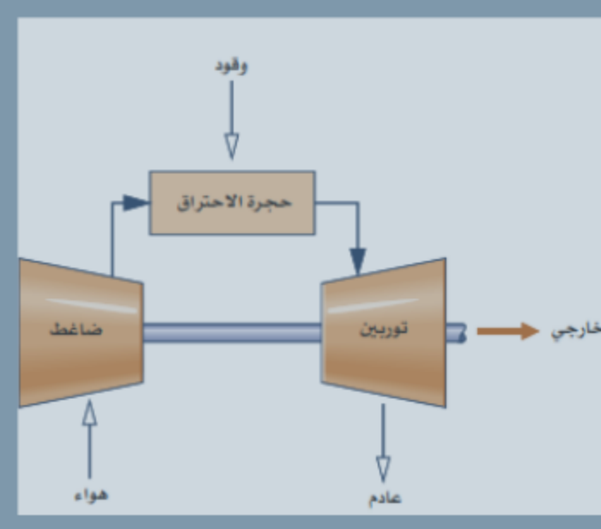
جـامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي

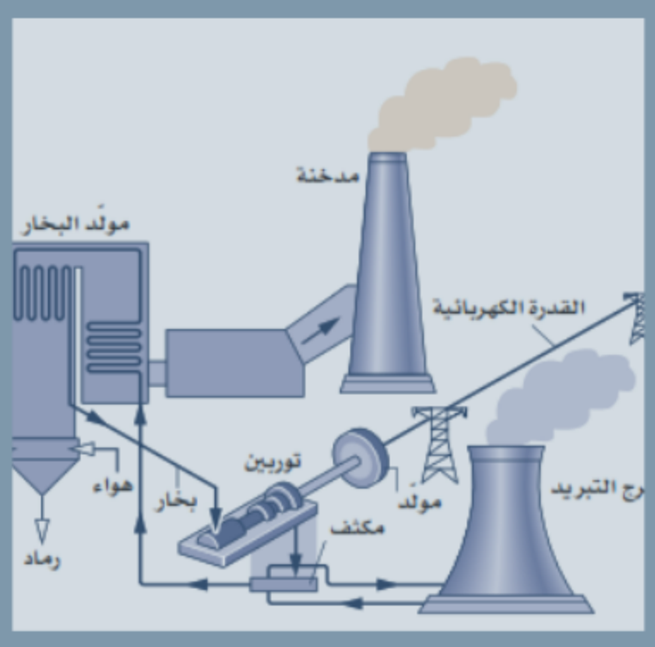
كلية العلوم الدقيقة

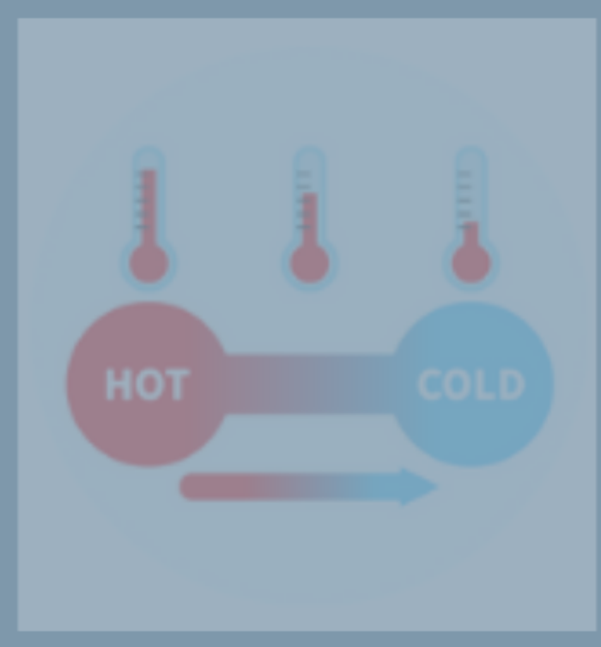
قسم الكيمياء

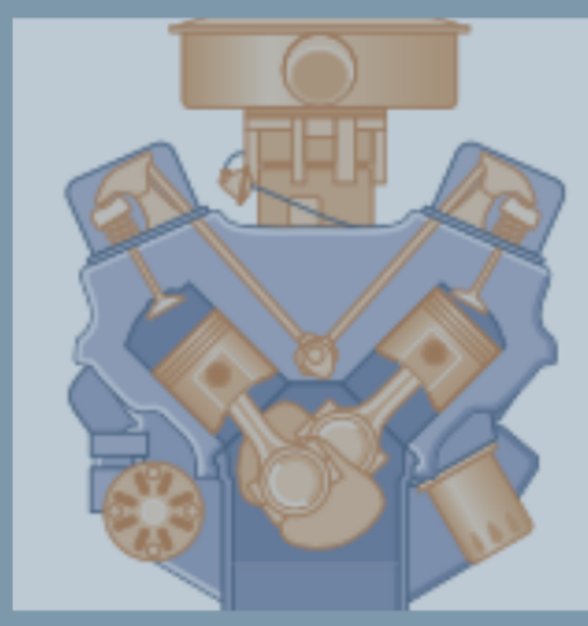
دروس وتمارين في الديناميكا الحرارية (كيمياء-2)



من إعداد : د . زبيـدي عمّـــار







مقدم لطلبة السنة أولى جذع مشترك علوم المادة وعلوم وتقنيات

2024 - 2023

فهرس المحتويات

ملخص المطبوعة	1
المقدمة العامة	2
الفصل الأول: مدخل حول الديناميكا الحرارية.....	4
الفصل الثاني: المبدأ الأول للديناميكا الحرارية.....	23
الفصل الثالث: تطبيقات المبدأ الأول للديناميكا الحرارية.....	43
الفصل الرابع: المبدأ الثاني والثالث للديناميكا الحرارية	58
الفصل الخامس: مدخل في التوازنات الكيميائية.....	75
المراجع.....	96
الملحقات.....	97

ملخص المطبوعة

كل كتاب غير روائي له هدف أو مهمة. مهمة هذا الكتاب هي إعطاء القارئ نظرة عامة على المبادئ والمفاهيم والتقنيات التحليلية المهمة المتعلقة بالديناميكا الحرارية، مكتوبة بطريقة تجعل هذا الموضوع المُجرد والمُعقد سهل الفهم نسبيًا، ويشمل طلبة **جذع مشترك علوم المادة وعلوم وتقنيات** والشعب القريبة منها والذين لديهم خلفيات علمية ورياضية. يتم تقديم المحتوى بطريقة تسمح أيضًا للعديد من المهنيين غير الهندسي بمتابعة المواد واكتساب معرفة مفيدة. بالنسبة لمهندسي الطاقة الذين كانوا بعيدًا عن الممارسة الهندسية المباشرة لفترة من الوقت.

سيكون هذا الكتاب بمثابة تحديث سريع وفعال. يتم شرح وتوضيح مواضيع الديناميكا الحرارية مثل الأنتالبيه، الأنتروبيا، الشغل، الحرارة الكامنة، الحرارة، حرارة الانصهار، حرارة التسامي... بالتفصيل. يتم أيضًا تغطية مراحل المواد، وقانون حفظ الطاقة، والقانونين الأول، الثاني والثالث للديناميكا الحرارية، وقوانين الغاز المثالي، والصيغ ذات الصلة. يفحص المؤلف العمليات الديناميكية الحرارية المختلفة، بالإضافة إلى دورات الحرارة والطاقة مثل كارنو... يتم استخدام دراسات الحالة لتوضيح مبادئ الديناميكا الحرارية المختلفة.

ويختتم كل فصل بقائمة أسئلة ومشاكل للتقييم الذاتي، مع توفير الإجابات مختصره. كما تم تزويد المطبوعة ببعض الفروض والامتحانات كنماذج لعملية المراجعة وتقييم مستواه، والتي تمكن الطلاب من تقويم أنفسهم بشكل فعال قبل الامتحانات وزيادة فرص نجاحهم.

الكلمات الدالة: الديناميكا الحرارية، الطاقة، الحرارة، دروس وتمارين

المقدمـــة العامـــة

توجد أنواع كثيرة من الطاقة مثل الطاقة الحرارية، الطاقة الكهربية، الطاقة الميكانيكية، الطاقة الكيميائية، الطاقة المغناطيسية الطاقة الحركية والطاقة السطحية وغير ذلك وتحت ظروف معينة يمكن لهذه الأنواع من الطاقة أن تتحول الى بعضها البعض.

يعتبر إنتاج الطاقة واحدا من أهم المزايا التي ترافق وتميز التفاعلات الكيميائية. فكل تفاعل كيميائي يخضع لقانونين رئيسين هما: قانون حفظ المادة، وقانون حفظ الطاقة. فعندما يأكل شخص ما الحلوى فإن محتوياتها، وخصوصاً السكر، تتفاعل مع الأكسجين لإنتاج H_2O و CO_2 وينبعث نتيجة لهذا التفاعل طاقة حرارية تساعد الجسم على القيام بتحريك عضلاته وتحافظ على درجة حرارة مناسبة للجسم. وهناك أمثلة كثيرة في هذه الحياة على التفاعلات الطاردة أو الماصة للحرارة، فمثلا تنبعث حرارة كبيرة عند حرق الفحم الحجري والغاز الطبيعي ومشتقات البترول الأخرى وتستخدم هذه الحرارة أو الطاقة في نواحي الحياة المختلفة. وهناك أيضا بعض التفاعلات الكيميائية التي تمتص الحرارة ومنها تفكك الماء لتحضير الأكسجين والهيدروجين والإنسان على كوكب الأرض ينتج أكثر من% 90 من الطاقة من التفاعلات الكيميائية وخصوصاً تلك الناتجة من حرق الفحم والبترول والغاز الطبيعي.

ويسمى العلم الذي يبحث في الطاقة وتغيراتها بالديناميكا الحرارية (Thermodynamics) ويدرس هذا العلم في الكيمياء والفيزياء والهندسة والصيدلة وغيرها من العلوم. والذي يهمنا من الديناميكا الحرارية في هذا الفصل هو الجزء الذي يربط تغيرات الطاقة بالتفاعلات الكيميائية ويسمى هذا العلم بالكيمياء الحرار(Thermochemistry).

وبني هذا العلم على أساس التجربة الإنسانية الكبرى أن الطاقة موجودة، ولا يمكن خلقها أو فناؤها. ومن هذه الحقيقة أمكن استنباط علاقات رياضية مختلفة بين خواص المادة، التي تنطوي على امتصاص للحرارة.

وتعتمد دراسة الديناميكا الحرارية أساساً على ثلاثة تعميمات تعرف بالقوانين الثلاثة للديناميكا الحرارية، وهي: القانون الأول، والقانون الثاني، والقانون الثالث للديناميكا الحرارية. وهذه القوانين الثلاثة لا تعتمد على أي نموذج أو أي نظرية خاصة بالتركيب الذري أو الجزيئي أو بطبيعة المادة، ولذلك فإن أي تطور يحدث في الأفكار والنظريات الحالية الخاصة بطبيعة الجزيئات لن يؤثر بأي طريقة على صحة أي نتيجة ديناميكية حرارية.

والجدير بالذكر أن مراجع الترموديناميكا الحرارية السائدة في بلدنا اعتمدت على اللغة فرنسية في طرحها، نظرا للنقص المراجع باللغة العربية والتي قد يحتاجها طلبة السنة **أولى جذع مشترك علوم المادة وعلوم وتقنيات** والشعب القريبة منها والتي تعتمد المفاهيم الأساسية في الكيمياء عموما.

لقد تمّ التحضير والإعداد مطبوعة **دروس وتمارين في الديناميكا الحرارية (كيمياء-2)** وفق ما يتماشى والبرنامج البيداغوجي للتعليم القاعدي المشترك للسنة **أولى جذع مشترك علوم المادة وعلوم وتقنيات** والمسطر والمحدد من طرف وزارة التعليم العالي والبحث العلمي لمحتوى المقياس، من خلال إعداد مطبوعة للدروس مفصلة ومجموعة من التمارين المحلولة بطريقة تحليلية معتمدة على برهنة العلاقات وطرائق الربط بينها.

من جهة أخرى اشتملت هاته المطبوعة على تمارين إضافية لكي يستطيع الطالب تطوير أساليب التفكير والتقويم لديه، لجعله خبيرا في حل وضعيات أخرى ويعرف طريقة التقويم. حيث تمّ مراعاة، في هذه التمارين .البرنامج بدقة وكذا استعمال المصطلحات العلمية الدقيقة للديناميكا الحرارية مع الحفاظ على ربط هذه التمارين وجعلها أداة لتعميق الفهم النظري المقدم في المحاضرات الملقاة، كما تمّ مراعاة مستوى تلقي الطلبة وقدرة استيعابهم باستعمال لغة أكاديمية بسيطة. كما تم تزويد المطبوعة ببعض الفروض والامتحانات كنماذج لعملية المراجعة وتقييم مستواء، والتي تمكن الطلاب من تقويم أنفسهم بشكل فعال قبل الامتحانات وزيادة فرص نجاحهم.

تم التعرض من خلال هذه المطبوعة إلى خمس فصول هم:

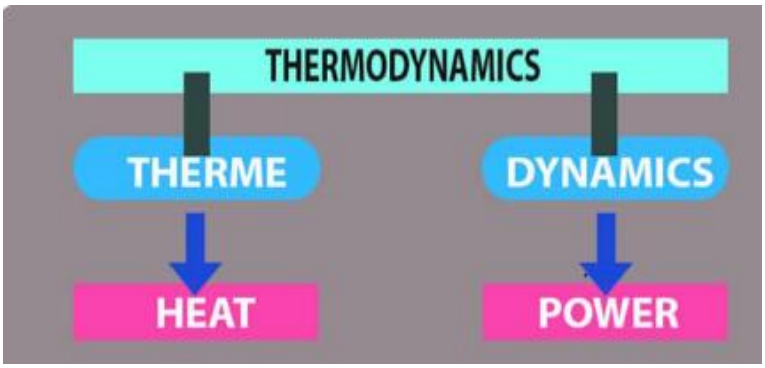
- **الفصل الأول: مدخل حول الديناميكا الحرارية**
- **الفصل الثاني: المبدأ الأول الديناميكا الحرارية**
- **الفصل الثالث: تطبيقات المبدأ الأول الديناميكا الحرارية**
- **الفصل الرابع: المبدأ الثاني والثالث للديناميكا الحرارية**
- **الفصل الخامس: مدخل في التوازنات الكيميائية**

وأتمنى من كل الطلبة أن يتطلعوا إلى الدرجات الُعلى والمراتب الأولى وهذا حق مشروع للجميع وليس حكرا على أحد. وأعلم عزيزي الطالب أن جهدك الذاتي ونشاطك الفكري هو الركيزة الأساسية في نجاحك وتفوقك، فأحرص على بذل ما تستطيعه، وتعاون مع مدرسيك لتبلغ مُرادك.

في الأخير نأمل أن نكون قد ساهمنا ولو بجزء قليل في إزالة بعض الهفوات والعراقيل التي يقع فيها الطالب في مسيرته الدراسية.

I.1. تمهيد:

الديناميكا الحرارية (الترموديناميك) في احدى فروع الكيمياء الفيزيائية، حيث تهتم بدراسه التغيرات في الطاقه الحرارية التي ترافق التحولات الكيميائية والفيزيائية المتنوعة. وان المعلومات التي يتحصل عليها من دراسه الحركة الحرارية تساعد على التنبؤ من امكانيه حدوث تغيير كيميائي او فيزيائي بشكل تلقائي او عدم امكانيه حدوثه بشكل تلقائي. ويتكون مصطلح الترموديناميك من لفظة انجليزية (Thermodynamics) تنحدر من أصول يونانية ترمو (Thermos) تعني الحرارة وديناميك (Dynamic) تعني طاقة، وبالتالي فإن هذا المصطلح يعني الحرارة المتحركة والتي تتحول من شكل إلى أخر(مثل تحويل الحرارة إلى عمل).



الشكل يوضح معنى الديناميكا الحرارية

I .2. تاريخ الديناميكا الحرارية

يعتبر تاريخ الديناميكا الحرارية فرع رئيسي من أفرع تاريخ الفيزياء وتاريخ الكيمياء وتاريخ العلوم بشكل عام. ارتبط تاريخ الديناميكا الحرارية ارتباطا وثيقاً بتطور الميكانيكا الكلاسيكية، وميكانيكا الكم والمغناطيسية، وعلم الحركة الكيميائية .كما ارتبط ايضا بالتطور التكنولوجي للمحركات البخارية ومحركات الاحتراق الداخلي، وفيزياء درجات الحرارة المتدنية، وتوليد الكهرباء.

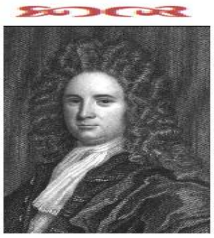
Robert Boyle
1691-1627

إن نشأة الديناميكا الحرارية ارتبطت بدراسة المحركات. فأول بشائر المحركات قام بتصميمها العالم الألماني أوتو فون غريكه (Otto von Guericke) في عام 1650.

بعد ذلك بفترة وجيزة قام الفيزيائي والكيميائي الأيرلندي روبرت بويل (Robert Boyle) بدراسة تصميمات أوتو وفي عام 1656 وبالتعاون مع العالم الإنجليزي روبرت هوك

(Robert Hooke) قاموا ببناء مضخة هوائية. وباستخدام تلك المضخة قام كلاً من بويل وهوك بفحص العلاقة بين الضغط والحجم والتي اظهرت أن حاصل ضرب الضغط في الحجم تساوي مقدار ثابت.

بعد اختراع الترمومتر- أصبح الممكن أن يتم دراسة خاصية درجة الحرارة دراسة كمية. وهذا الاختراع قد أتاح للعالم لوساك (Lussac) الفرصة لاستنباط ، قانونه ، والذي أدى بعد من ذلك بوقت قصير إلى معرفة قانون الغاز المثالي.


Thomas Savery
1650 -1715

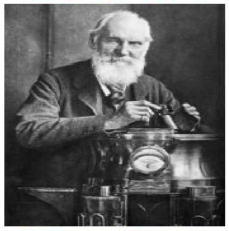
قام المهندس توماس سيفري (Thomas Savery) في العام 1698 بتصميم أول محرك بخاري.. مع أن هذه المحركات البدائية كانت بسيطة وكفاءتها متدنية إلا أنها قد جذبت انتباه العلماء الرواد في ذلك الوقت.

Sadi Carnot
1796-1832

ومن ضمن هؤلاء العلماء نجد سادي كارنو (Sadi Carnot) " أبو علم الديناميكا الحرارية الذي قام في عام 1824 بنشر الورقة البحثية" انعكاسات القدرة الحركية للنار، وهي كانت محاضرة عن الحرارة، والطاقة، وكفاءة المحركات وهي تعتبر من العلامات الهامة في بداية تحول الديناميكا الحرارية إلى مادة من مواد العلوم الحديثة.

لقد أسس جيمس جول (James Joule) بالتجارب لمبدأ القدرة الميكانيكية المكافئة للحرارة ، وذلك في عام 1834. وفي عام 1845 قدم جول تقريرا عن أفضل تجربة معروفة قام بها وهي تتضمن استخدام وزن يهبط من أعلى لإدارة عجلة ببدال داخل برميل من المياه ، مما أتاح له تقدير القدرة الميكانيكية المكافئة للحرارة. وذلك أدي إلى ظهور نظرية بقاء الطاقة ، وقامت بتفسير سبب إمكانية الحرارة لقيامها ببذل شغل.

لقد قام الفيزيائي الرياضي المشهور رودلف كلوسس (Rudolf Clausius) في عالم 1850 بتعريف مصطلح الإنتروبي على أنه الحرارة المفقودة أو التي تحولت إلى عادم

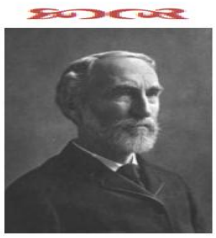

William Thomson
1907-1824

إلا أن كلمة" الديناميكا الحرارية لم تكن معروفة حتى عام 1854، ففي ذلك العام صاغ الفيزيائي والرياضي البريطاني وليام طومبيون (اللورد كلفن) (William Thomson) مصطلح الديناميكا الحرارية في ورقته البحثية حول" النظرية الديناميكية للحرارة".

قام الفيزيائي والرياضي الأسكتلندي جيمس كلارك ماكسويل (James Clerk Maxwell) في عام 1871 بالاشتراك مع كلوسس بصياغة فرع جديد من الديناميكا الحرارية يسمى الديناميكا الحرارية الإحصائية وهي تقوم بتحليل عدد كبير من الجسيمات تحت حالة الاتزان.

بعد ذلك بفترة وجيزة قام الفيزيائي النمساوي لودفيغ بولتزمان (Ludwig Eduard Boltzmann) في عام 1875 بصياغة علاقة دقيقة بين الإنتروبي والحركة الجزيئية.

في عام 1876 حدثت نقطة هامة في تطور المفاهيم البشرية. فخلال هذه الفترة قام المهندس الكيميائي ويلارد جبس (Willard Gibbs) بنشر ورقة بحثية مكونة من 300 صفحة وعنوانها: حول حالة الاتزان في المواد غير المتجانسة ، وقام فيها بصياغة أحدى المعادلات الكبرى ، وهي معادلة حبيس للطاقة الحرة ، والتي تعطي مقدار الشغل المفيد" الذي من الممكن الحصول عليه من أنظمة التفاعلات الكيميائية.


Willard Gibbs
1903–1839

كما أن جبس قد أنشأ المبدأ الذي نعرفه حالية باسم الإنتالبي ، وأطلق عليه اسم" دالة الحرارة للضغط الثابت".

3.I. فوائد الديناميكا الحرارية :

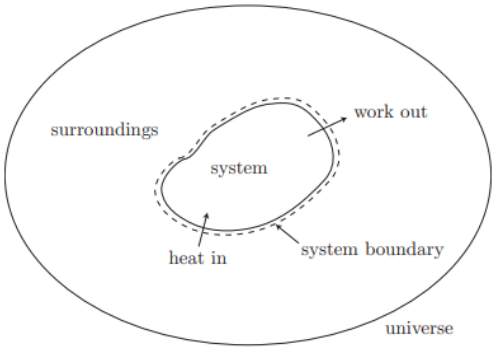
يجيب علم الثيرموديناميك على أسئلة مهمة مثل:

- ✓ لماذا تحدث التفاعلات الكيميائية ؟.
- ✓ لماذا تحدث بعض التفاعلات تلقائياً حتى اكتمالها ، والبعض الآخر تتم جزئيا ، وتفاعلات أخرى لا تحدث أبداً عند نفس الظروف ؟.
- ✓ ما هي تغيرات الطاقة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية سواءً في التفاعلات نفسها أو في الوسط المحيط بها ؟

وعلم الديناميكا الحرارية علم لا يهتم بعامل الزمن في التفاعلات، فهو ينبئ فقط فيما إذا كان تغير كيميائي معين أو بصورة عامة تغير ما قابل للحدوث أم لا دون أن يبين سرعة حدوث هذا التغير. فربما يكون التفاعل تلقائياً ويحدث ببطء شديد كصدأ الحديد مثلاً. وبعض التفاعلات قد يحتاج لحث بسيط لحدوثها كاحتراق الهيدروجين مع الأكسجين حيث لا يبدأ التفاعل إلا في وجود شرارة وقود. ومن صفات التفاعلات التلقائية أنها غير انعكاسية حيث لا يمكن تفكيك جزيء الماء مثلا بعد تكوينه.

I.4. بعض مصطلحات الديناميكا الحرارية (Some Thermodynamic Terms)

I .4. 1. الجملة (النظام) (System): ذلك الجزء من الكون (Universe) الذي نركز اهتمامنا عليه أو الذي تجرى عليه التجربة وكل شيء دونه يسمى المحيط أو الوسط الخارجي (Surroundings) وتفصل النظام عن المحيط حدود النظام .



- **الوسط المحيط (محيط الجملة)**: هي كل شيء خارج الجملة.
- **حد الجملة (System boundary)** : هي السطح الحقيقي أو التخيلي الذي يطوق الجملة ويفصلها عن محيطها.

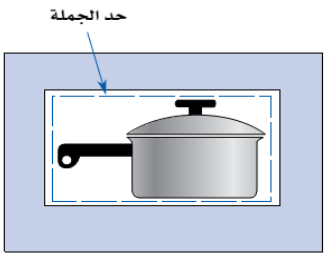
يمكن للجملة أن تكون على الأنماط التالية:

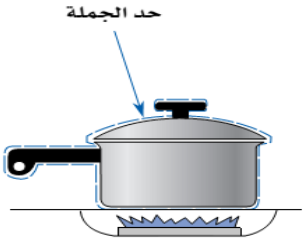
- **الجملة المفتوحة (Open System) :** هي الجملة التي يمكن لكل من المادة والطاقة أن تنفذان من حد الجملة، مثل : مثل كأس غير مغطى يحتوي على سائل يغلي، حيث يمتص السائل الطاقة من الوسط الخارجي حتى يغلي، وبالمقابل ينطلق بخار السائل من الكأس إلى الوسط الخارجي.
- **الجملة المغلقة (Closed System) :**هي الجملة التي لا يمكن المادة أن تنفذ من حد الجملة بينما يمكن للطاقة أن تنفذ من حد الجملة، مثل : مثل سائل يغلي في كأس مغطى بإحكام.
- **الجملة المعزولة (Isolated System) :**هي الجملة التي لا يمكن لكل من المادة والطاقة أن تنفذان من حد الجملة، مثل : مثل ترمس مثالي يحتوي على قهوة، حيث تظل القهوة ساخنة بدون فقد في الكمية أو الطاقة.

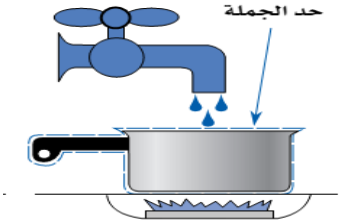
النظـام	تبـادل المـادة	تبـادل الطاقـة
معـزول	لا	لا
مغلـق	لا	نعم
مفتـوح	نعم	نعم

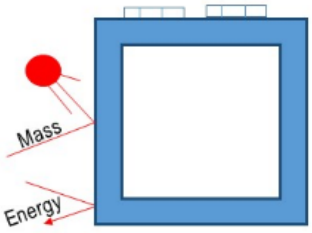
المقارنة بين تبادل المادة والطاقة بين النظام والوسط الخارجي

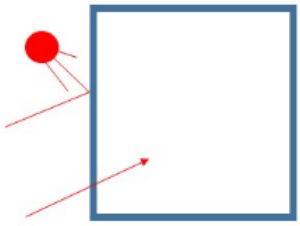
المقارنة الأنماط المختلفة للجملة الترموديناميكية

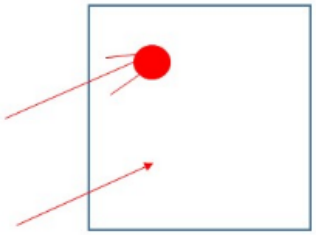












جملة معزولة	جملة مغلقة	جملة مفتوحة

I .2.4. جمله متجانسة وغير متجانسة (Homogeneous and And Heterogeneous Systems):

تكون الجملة **متجانسة** إذا كانت مكونه من طور او حاله واحده فقط وقد يكون هذا الطور اما غازيا او سائلا او صلبا. وفي حاله احتواء على أكثر من طور فهي جمله **غير متجانسة**.

- ✓ في حالة الغازات تكون الجملة دواما متجانسة لان الغازات قابله الامتزاج مع بعضهما.
- ✓ في حالة السوائل تكون جمله حسب الخواص الفيزيائية والكيميائية لها.

I .3.4. متغيرات الحالة (State Variables):

عند وصف تغيير كيميائي فيزيائي فإننا نحتاج الى تحديد خواص النظام (مجموعة المتغيرات التي تصف النظام بشكل دقيق) قبل التغيير وبعده. تسمى هذه المتغيرات بحاله الديناميكا الحرارية للجملة (النظام).

ويتم وصف الحالة الحركية للجملة بقياس مقادير مجموعة من المتغيرات الفيزيائية للنظام تسمي بمتغيرات الحالة وأهم المتغيرات الحالة هي:

- **درجة الحرارة (Temperature) :** هي التي تصف درجة سخونة أو برودة مادة ما و نرمز له بالرمز (T) ، وتقاس بسلّمين، عادة ما يكون بالكلفن (K) و تارة أخرى بالسليزيوس ($°C$) كما يوجد سلالم ما زالت تستعمل في بعض البلدان إلى يومنا هذا ،و لعل اشهرها سلم فهرنهايت ($°F$) ورانكن (R)، حيث

$$T(K) = T(^0C) + 273,15 \; ; \quad T(R) = 1,8T(K)$$

$$T(°F) = 1,8T(^0C) + 32 \quad ; \quad T(R) = T\,(^\circ F) + 459,67$$

- **الضغط (Pressure)** : هو القوة المطبقة على وحدة المساحة و نرمز له بالرمز (P)، حيث يقاس بالوحدة الدولية بالباسكال ($Pa = N/m^2$)، إلا أن هذه الوحدات صغيرة جدا ، فيستعاض عنها بوحدات أكبر منها هي البار (bar) حيث ($bar = 10^5\ Pa$)، كما يقاس أيضا بوحدة الضغط الجوي (atm)، و في كثير من الأحيان ما يقاس الضغط بارتفاع عمود زئبقي طوله 760 mm على مساحة قدرها $1cm^2$،

atm	Pa	bar	mmHg
1	$1,10325\times10^5$	1,01325	760

- **الحجم (Volume)** : مقدار الحيز الذي يشغله هذا المجسم في الفضاء و نرمز له بالرمز (V)، حيث يقاس بالوحدة الدولية بالمتر المكعب (m^3) أو (cm^3) ،هناك وحدات خاصّة أخرى تستخدم لقياس الحجم، كاللتر (L) والكوب والجالون (Gallon) ، ولكنها في الغالب مشتقة من وحدات الطول، حيث :

L	m^3	dm^3	cm^3	Gallon americain
1	10^{-3}	1	10^3	0,264

- **عدد المولات المادة (Number of moles)**: وهي نسبة كتلتها المعطاة في التفاعل الكيميائي إلى كتلة مول واحد من تلك المادة، نرمز له بالرمز (n_i) ويقاس بوحدة (mole)، والمول الواحد من أي مادة يساوي رقم أوفوغادرو(N_A) ، أي $N_A=6,023\times 10^{23}$.

✍ **الكتلة (Mass) :** وتعرف على أنها مقدار ما يحويه الجسم من مادة، و نرمز له بالرمز (m)، حيث يقاس بالوحدة الدولية الكيلوغرام(Kg) ، هناك وحدات فرعية ومتعددة لقياس الكتلة في النظام الدولي، ومنها الجرام (g) والملليغرام (mg) ، وتعتبر وحدة قياس الكتلة في النظام الإنجليزي هي الباوند (Pound) والأونصة (Ounce).

Kg	g	mg	Pound (lbs)	Ounce (oz)
1	10^3	10^6	2,204	35,274

I .5. خواص النظام (Properties of a System)

ويمكن تقسيم متغيرات الحالة الى مجموعتين:

I .1.5. خواص إمتدادية (Properties Extensive) (شاملة أو الخارجية) : هي الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة , الحجم ، عدد المولات، الطول ....

I .2.5. خواص تركزية (Properties Intensive) (مكثفة أو داخلية) : هي الخواص التي لا تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الضغط , درجة الحرارة , الكثافة , التوتر السطحي , القوة الدافعة الكهربية والجهد الكهربي . كل هذه الخواص مميزة للمادة ولكن ال تعتمد على كميتها

اذن المقادير الامتدادية هي المقادير التي تتناسب مع كمية المادة في الجملة اما المقادير التكثيفية فهي المقادير التي لا تتعلق بكمية المادة في الجملة

ملاحظة هامة: إذا قسمنا خاصية امتدادية على خاصية امتدادية تعطينا خاصية تركيزية

$$\text{Intensive} = \frac{\text{Extensive}}{\text{Extensive}}$$

مثال توضيحي: الكتلة الحجمية (ρ) خاصية تركيزية (Intensive) حيث $\rho = \frac{m}{V}$ =Intensive

I .6. الإتزان الديناميكي الحراري (Thermodynamic Equilibrium)

تكون الجملة في حاله توازن تر وديناميكي (ديناميكا حريري) عندما تكون متغيرات الحالة ثابته في كل نقطه تتغير بتغير الزمن. إن دراسة التوازن في الجمل الفيزيائية والكيميائية له اهميه كبيره في الحركة الحرارية.

ويمكن تقسيمه على ثلاث أنواع:

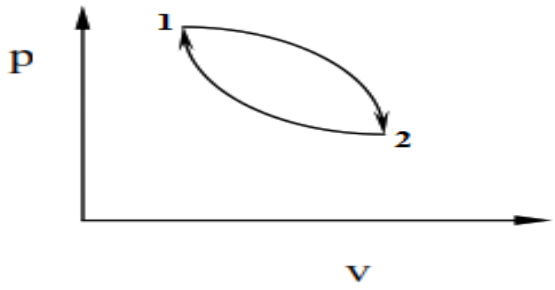
I .1.6. الاتزان الميكانيكي (Mechanical Equilibrium): ويحدث هذا النوع من الاتزان عندما لا يحدث اي تغيير مايكروسكوبي للنظام مع الزمن.

I .2.6. الاتزان الكيميائي (Chemical Equilibrium) : ويحدث هذا النوع من اتزان عندما لا يحدث تغيير في تركيز المادة مع الزمن.

I .3.6. الاتزان الحراري (Thermal Equilibrium) : يحدث هذا النوع عندما تتساوى درجه الحرارة مع الوسط المحيط به ويتمثل هذا النوع من اتزان في **القانون الصفري للديناميكا الحراري** على انه اذا تواجد نظامان في حاله اتزان مع نظام الثالث فان النظامين يكون في حاله اتزان مع بعضهما.

I .7. التحولات المختلفة للنظام (types of processes in thermodynamics) :

عند تغيير خاصيه او أكثر نقول انه حدث تغيير في الحالة (1) الى (2) ويسمى المسار بين (1) و (2) **بالتحول** او العملية إذا مرت الجملة بتحولات عادت الى الحالة الابتدائية نقول إن الجملة مرت **بدورة.**

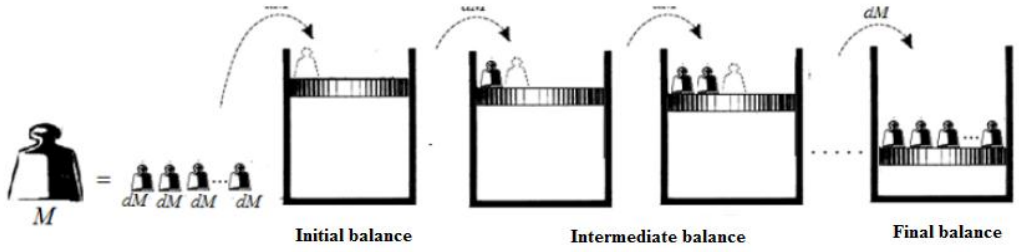


دورة مكونة من عمليتين

I .1.7. تحولات العكوسة (Reversible processes): (بطيء، مثالي، وهمي ...)

التحول العكوس هو التحول الذي يبعد الجملة عن حالتها الابتدائية او يعيدها اليها بحيث تكون الجملة في مرحلة من مراحلها في حاله توازن وهي تحولات بطيئة ويكون الضغط الخارجي مساوي للضغط الداخلي ($P_{ext} = P_{int}$).

حيث أنه يمر عبر العديد من حالات التوازن للوصول إلى حالته النهائية، ويجعل من الممكن العودة من الحالة النهائية إلى الحالة الابتدائية. مثال: تسخين جسم ثم تبريده.

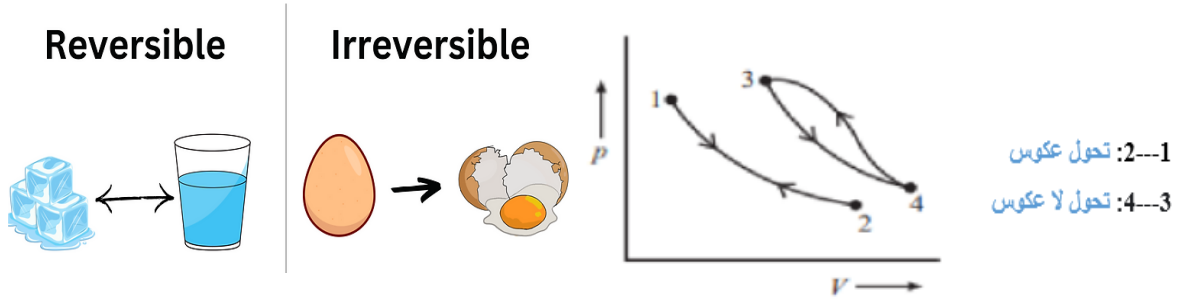


تحولات العكوسة للجملة الترموديناميكية

I .2.7. التحولات غير عكوس (لاعكوسة) (Irreversible processes) : (اتجاه واحد، طبيعي، سريع...)

التحولات لاعكوسة هي التحولات التلقائية وتتميز عن التحولات العكوسة بانها لا تمر بحالة توازن في كل لحظة من لحظاته ولا ترجعها الى نفس نقطه البداية. حيث يتم تحول النظام من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية بسرعة، ولكن دون الرجوع إلى الحالة الابتدائية. مثل: الاحتراق، الحياة.

تحولات الاعكوسة للجملة الترموديناميكية



الفروق بين تحولات العكوسة واللاعكوسة

التحولات مهما كانت عكوسة أو لا عكوسة يمكن أن تقسم :

✍ **تحولات الحرارة الثابتة *(isothermal process)*: $T = C^{ste}$**

هي العمليات التي تحدث عند ثبوت درجة الحرارة(T)، ونتيجة لذلك لا يحدث تغيير في الطاقة الداخلية للنظام ($\Delta U = 0$)

✍ **تحولات الضغط الثابت *(isobaric process)*: $P = C^{ste}$**

هي العمليات التي تحدث عند ثبوت الضغط(P)، وغالبا ما يكون الضغط الجوي العادي، ونتيجة لذلك يمكن أن يحدث تمدد أو انكماش لغازات النظام وبالتالي تغير حجمه(V) .

✍ **تحولات الحجم الثابت *(isochoric process)*: $V = C^{ste}$**

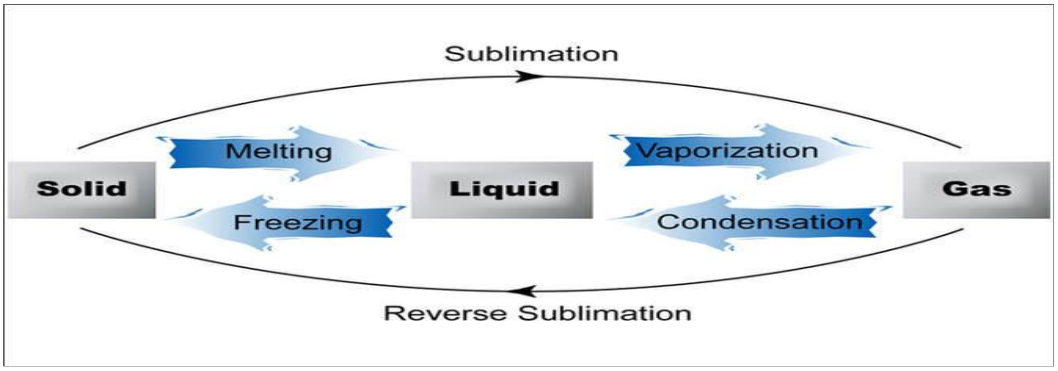
هي العمليات التي تحدث في نظام مغلق ذو حجم ثابت(V)، ونتيجة لذلك لا يمكن أن يحدث عمل من أو على النظام ($W = 0$).

✍ **التحولات الأديابتيكية *(adiabatic process)*:**

هي العمليات التي تحدث في نظام معزول (كالمسعر الحراري مثلا)، أي لا يحدث انتقال للحرارة من وإلى النظام، أي($Q = 0$).

ملاحظة هامة: لقد استعملنا مصطلح التحولات بدلا من التفاعلات، لأنه أشمل للتفاعلات الكيميائية والتحولات الفيزيائية.

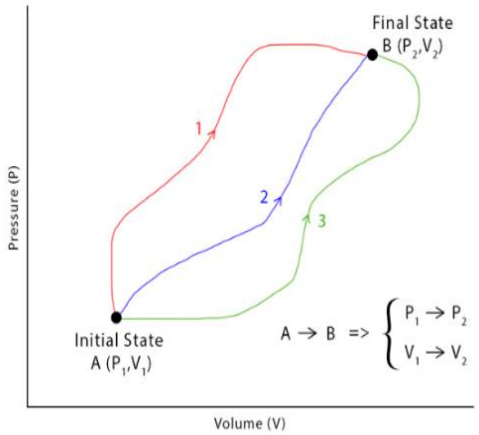
يمكن أن توجد جميع الأجسام، حسب ظروف درجة الحرارة والضغط، في إحدى الحالات الثلاث التالية: صلبة أو سائلة أو غازية. يشكل المرور من حالة إلى أخرى تغييرًا في الحالة المادية أو تغييرًا في المرحلة.



مخطط حالات تحول المادة

I .8. دوال الحالة (State Functions):

نقول عن دالة أنها **"دالة حالة"** إذا كان مقدار تغيير في الدالة **لا يعتمد على الطريقة (المسار)** الذي جرى به التغيير او التفاعل انما **يعتمد** فقط الحالة الابتدائية (Initial State) قبل التغير الابتدائية والحالة النهائية (Final State) بعد التغير(FS) ، مهما كان المسار المتبع(1، 2، أو3) للانتقال من الحالة الأولية (IS) إلى الحالة النهائية (FS) لذلك فان التغيير في قيمه الدالة يصف الاختلاف بين الحالتين- أي الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام، ومقدار التغير في القيمة الدالة لا يعتمد على الطريق الذي حصل فيه التفاعل الكيميائي او التغيير الفيزيائي، ويرمز للتغيير في الدالة الحالة بالرمز Δ ويقرأ دلتا (Delta). فتشير الى التغير في درجة الحرارة مثلا ب ΔT و التغير في الضغط Δ P و التغير في الحجم ΔV.



وهذا التغير يساوي الفرق بين قيمة الدالة النهائية وقيمتها الإبتدائية $\Delta V = V_f - V_i$.

إن الضغط ودرجة الحرارة والحجم والكتلة وكمية المادة والشحنة الكهربائية وكمية الحرارة كلها دوال حالة لأن تغيرها خلال تحول ما لا يتعلق بالمسار الذي يسلكه هذا التحول، بينما العمل وكمية الحرارة فليس بدالة حالة لأنه يرتبط بمسافة الانتقال (أي يتعلق بالمسار).

I .9. الغازات (Gas):

المادة في الحالة الغازية تشبه المادة في الحالة الصلبة والحالة السائلة في كونها تتكون من دقائق (جسيمات) صغيره في حاله حركه مستمرة، ولكن الغازات تختلف عن السوائل والصلب فيما يلي:

- المسافة بين الجزيئات في الغاز متباعدة جدا.
- ضعف وتبادل بين الجزيئات التجاذب والتنافر لدرجه يمكن اهمالها.
- حركه الجزيئات الغاز عشوائية مما يؤدي الى عدم تحديد حجم وشكل الغاز.
- حجم الغاز يتأثر كثيرا بالضغط ودرجة الحرارة.

I.9.1. الكامل أو المثالي (Perfect or ideal gas):

يمكن تمييز الغاز المثالي بالخصائص التالية:

- جزيئات واحد متشابهة من حيث الكتلة والحجم.
- جزيئات الغاز تتحرك بصورة عشوائية (غير محدده المقدار والاتجاه) تصطدم اثناء حركتها بجدار الوعاء مما ينتج عنه الضغط.
- جزيئات الغاز كرويه الشكل تامه المرونة

وجد بالتجربة ان الغاز تتبع ثلاث قوانين ترتبط بالحجم الغاز والضغط ودرجه الحرارة والغاز الذي يتبع هذه القوانين يسمى **غازا مثاليا**.

مفهوم الغاز المثالي: هو الغاز المكون من جزيئات مرنة مهملة الكتلة والحجم، ولا تؤثر بين جزيئاته قوة التماسك (قوى التأثير التبادلي).

قانون بويل مريوط (Boyle-Mariotte Law) :

عند ثبات درجة الحرارة يتناسب ضغط الغاز المثالي عكسيا مع الحجم، حيث $T= C^{ste} \leftrightarrow V \alpha \frac{1}{P}$

$$P_1V_1=P_2V_2 \leftrightarrow P\times V= n .R.T= Constant$$

قانون غي لوساك (Gay-Lussac's Law) :

عند ثبات الضغط يتناسب الحجم الغاز المثالي طردا مع درجة الحرارة، حيث $P= C^{ste} \leftrightarrow V \alpha T$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \leftrightarrow \frac{V}{T} = Constant$$

قانون شارل (Charles-Amontons's Law):

عند ثبات الجحم يتناسب ضغط الغاز المثالي طردا مع درجة الحرارة، حيث $V= C^{ste} \leftrightarrow P \alpha T$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \leftrightarrow \frac{P}{T} = Constant$$

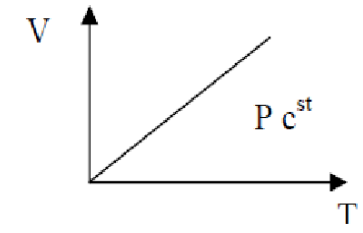
قانون أوفوغادرو (Avogadro's Law):

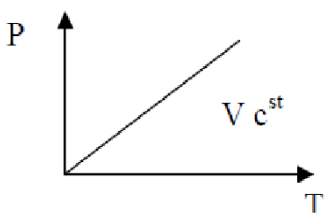
الحجوم المتساوية للغازات المختلفة التي لها درجة الحرارة نفسها والضغط نفسه. فإنه تحتوي على عدد نفسه من الجزيئات. $V= C^{ste} . n \leftrightarrow V \alpha n. P. T. Cste$

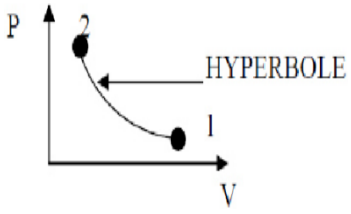
$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} \leftrightarrow \frac{V}{n} = Constant$$

العلاقة بين متغيرات الحالة (P.T.V)

Boyle-Mariotte Law	**Charles-Amontons's Law**	**Gay-Lussac's Law**







القانون العام للغازات المثالي :

هي العلاقة ما بين الخواص الثلاث (T,P,V) والتي تكتب كما يلي :

$$P.V = n.R.T$$

حيث: P : ضغط الغاز(Pa) أو (atm) ، V : الحجم (L) أو(m^3) ، T : درجة الحرارة (*K*)، *n*: عدد مولات الغاز (mol) و R: ثابت الغازات المثالية ، قيم ثابت الغازات المثالية تتغير بتغير وحدات المتغيرات الثلاث **(T,P,V)**

قيم ثابت ووحدات الغازات المثالية

R (atm.L/mol. K)	R (J/mol. K)	R (Cal/mol. K)	R (mmHg.L/mol. K)
0,082	**8,314**	**≃ 2**	62,363

I .2.9. قانون الغازات الحقيقية (معادلة فاندرفالس) (Van der Waals Equation for a real gas)

المعادلة العامة للغازات المثالية تنطبق على ما يسمى بالغاز المثالي، والغازات تتبع السلوك مثالي عند الضغط المنخفض ودرجه حرارة مرتفعة. ولوحظ أنه كل ما ابتعدنا عن هذه الظروف فان الغاز يـحيد عن القوانين السابقة حيث توصل **فاندرفالس** للمعادلة التالية:

$$\left(P + \frac{a.n^2}{V^2}\right)(V - n.b) = nRT$$

حيث a. معامل تقريب لإصلاح تأثير الضغط و b: معامل تقريب لإصلاح تأثير الحجم

$$a = \frac{27.T^2.R^2}{64.P} \quad , \quad b = \frac{R.T}{8.P}$$

إن قيم الثوابت (a ,b) تعتمد على طبيعة الغاز لأن الأحجام والتجاذبات الجزيئية تتغير من غاز الى آخر وتعين قيمتها العددية من التجارب العملية.

قيم ثوابت فان درفالز لبعض الغازات		
Gas	**a (atm.L^2.mol^{-2})**	b (L.mol^{-1})
He	0,034	**0,0237**
Ne	0,211	**0,0171**
H_2	0,244	**0,0266**
NO	1,34	**0,0279**
CO	1,35	**0,0322**
CH_4	1,36	**0,0318**
N_2	1,39	**0,0391**
H_2O	5,46	**0,0305**

I .10. قانون دالتون للضغوط الجزيئية (Dalton's Law of Partial Pressures):

عند خلط عدد من الغازات في وعاء واحد (شرط عدم حدوث تفاعل) فان كل غاز ينتشر في الوعاء ويشغل حجمه ويحدث ضغطا يسمى بالضغط الجزئي (Partial pressure) على ان الضغط الكلي للخليط الغازي في حجم معين يساوي مجموع الضغوط الجزيئية للغازات المكونة للخليط **$P_T = \sum P_i = P_1 + P_2 + P_3 \ldots$**

حيث P_T : الضغط الكلي ، P_1 : الضغط الجزئي للغاز (1) ، P_2 : الضغط الجزئي للغاز (2)

بإفتراض أن جميع الغازات مثالية وأن الخليط يشغل حجما V عند درجة حرارة T فإنه:

$$P.V = n.R.T \leftrightarrow P = \frac{n.R.T}{V} \; , \; P = \frac{R.T(n_1 + n_2 \ldots + n_k)}{V}$$

$$P_T = P_1 + P_2 + \cdots + P_k = \frac{n_1.R.T}{V} + \frac{n_2.R.T}{V} + \cdots . \frac{n_k.R.T}{V}$$

حيث $\chi_i = \frac{n_i}{n_T}$ إذن : $\sum \chi_i = 1$

$$P_i = \chi_i \times P_T$$

حيث n_i : هو عدد مولات الغاز، P_i: الضغط الجزئي المناسب للمكون الغازي الموجود في الخليط و χ_i : الكسر المولي.

سلسلـــــة التمارين
(مدخل حول الترموديناميكا الحرارية)

التمـــــرين - 1- :

لتكن الأنظمة أو الجُــمل التالية:

أ. المادة الصلبة لشمعة مشتعلة. ب. ماء سائل في حالة غليان.

ت . محرك كهربائي في حالة اشتغال. ث . مصباح مشتعل.

في كل حالة، حدد إذا ما كان النظام مفتوح أو مغلق.

✍ **الجواب:** نظام مفتوح: أ، ث – نظام مغلق : ب، ت

التمـــــرين - 2- :

يتحـول غـاز مثـالي:

① تحت درجة حرارة ثابتة من الحـالة الابتدائيـة المميزة ب($P_1 = 5atm, V_1 = 20\ L$) إلى الحالـة النهائيـة أيـن يصبح الحجم 50 l -أحسب الضغط النهائي للغاز؟

② تحت ضغط ثـابت من الحـالة الابتدائيـة المميزة ب($T_1 = 100\ K, V_1 = 10\ L$) إلى الحـالة النهائيـة أين تصبح درجة الحرارة 300 K -أحسب الحجم النهائي للغاز؟

③ تحت حجم ثابت من الحالة الابتدائية المميزة ب($P_1 = 2atm, T_1 = 27°C$) إلى الحـالة النهائيـة أين تصبح درجة الحرارة 227°C -أحسب الضغط النهائي للغـاز؟

✍ ***الجواب:*** $P_2' = 3{,}33\ atm$ ، $V_2 = 30L$ ، $P_2 = 2atm$

التمـــــرين - 3- :

قارورة معدنية سعتها 1,8 l مملوءة بغاز الأزوت N_2 عند درجة الحرارة $T_1=10°C$ و تحت ضغط $P_1=100$ bar.

① احسب كتلة غاز الأزوت الموجودة في القارورة؟

② نترك القارورة معرضة للشمس ما هو الضغط الجديد عندما تصبح درجة الحرارة $T_2=38°C$

③ نريد أن يبقي ضغط الغاز $P=100\ bar$ عند درجة الحرارة $T=38°C$.

✍ ما هي كتلة الأزوت الواجب تسريحها من القارورة نحو الخارج؟

يعطى: $M_N=14g/mol$ $R=8.31\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

✍ **الجواب:** $m' = 19,27\ g$ ، $P_2 = 109,99\ bar$ ، $m_1 = 214,19\ g$

التمـــــرين - 4- :

وعاء يحتوي على 10g من غاز الأوكسجين و الذي نعتبره مثاليا، تحت ضغط 15 atm و درجة حرارة 57°C ، نجد بعد مدة بأن الضغط ينخفض إلى $\frac{3}{4}$ (ثلاثة أرباع) من القيمة الابتدائية و درجة الحرارة 27°C نتيجة تسربه.

① ما هو حجم الوعاء؟

② ماهي كمية الأوكسجين بالغرام التي تسربت؟ $R= 0.082\ L.atm/mol.K$

✍ **الجواب:** $m' = 1,75\ g$ ، $m_2 = 8,25\ g$

التمـــــرين - 5- :

يوجد في إناء حجمه 100 لتر الغازات التالية:

2800 غرام من N_2 و800 غرام منO_2 و110 غرام منCO و54 غرام من بخار الماء نعتبر أن كل الغازات مثالية و تحت درجة حرارة 273 K.

- أوجد الضغط الكلي ، و الكسور المولية، و الضغوط الجزئية لكل غاز ؟

✍ **الجواب:** $P_T = 29,9\times 10^5\ Pa$ ، $\chi_{H2O}0,023$ ، $\chi_{CO}=0,03$, $\chi_{O2}=0,189$ ، $\chi_{N2}=0,758$

$P_{N2}=0,679atm$ ، $P_{CO}==0,886atm$ ، $P_{O2}=5,58atm$ ، $P_{N2}=22,38atm$

تمارين إضافية

التمـــــرين - 1- :

عين الأنظمة المفتوحة والمغلقة والمعزولة من بين الجمل التالية موضحا ومعللا إجابتك

أ. محرك انفجاري في حالة عمل
ب. شجرة تنمو
ت. سيارة تسير
ث. قهوة في قارورة حافظة للحرارة
ج. كائن حي
ح. قدر مغلق به ماء يغلي
خ. منبه في حالة رنين
د. الكون ككل

التمـــــرين - 2- :

من بين العبارات التالية ما هي التي تصف بدقة حالة غاز مثالي (كامل).

① غاز الهيدروجين.
② مول من غاز الهيدروجين تحت ضغط 1 atm.
③ مول من غاز الهيدروجين تحت ضغط 1 atm وحجم 22.4 L.
④ مول من غاز الهيدروجين عند درجة حرارة 0 °C و حجم 22.4 L.
⑤ مول من غاز الهيدروجين تحت ضغط 1 atm, درجة حرارة 0 °C و حجم 22.4 L.

التمـــــرين - 3- :

⏳ يتواجد غاز مثالي ضمن جملة مغلقة عند 680 torr والحرارة 45°C فيشغل حجما قدره 3200 ml .

- ما هو الحجم الذي يشغله عندما يشير كل من المانومتر و المحرار إلى الشرطين النظاميين من الضغط ودرجة الحرارة.

التمـــــرين - 4- :

ليكن وعائين, احدهما يحوي الهيدروجين (H_2) والآخر غاز الميثان (CH_4) حيث تكون الشروط الابتدائية كالآتي :

CH_4	H_2
P = 40 atm	P = 5 atm
T = 300 K	T = 250 K
V = 30 L	V = 10 L

① احسب كتلة كل من الهيدروجين و الميثان.

② نقوم بتسخين الوعاءين حتى درجة حرارة 350 K . استنتج الضغط لكل من H_2 و CH_4.

③ بواسطة حنفية نقوم بمزج غازي الوعاءين. ماذا يحدث للغازين؟

⌛ . احسب الضغوط الجزئية وكذا الضغط الكلي بعد المزج.

④ تغلق الحنفية. فاحسب كتلتي الغازين في كل وعاء.

التمـــــرين -5-:

وضعت مجموعة من الغازات في وعاء حجمه $10dm^3$ لتعطي ضغطا كليا مقداره 107kPa عند درجة الحرارة 30°C فإذا كان المزيج يحتوي على 8g من CO_2، 6g من O_2، xg من N_2

أحسب ما يلي :

① عدد المولات الكلية في المزيج و الكسر المولي لكل غـاز.

② الضغط الجزئـي لكل غـاز.

③ كتلة N_2 في المزيج الغازي.

التمـــــرين -6-:

الهواء الجاف عند سطح البحر يتكون بشكل تقريبي من النسب الكتلية التالية:

CO_2= 0.046% ، Ar =1.28% ، O_2= 23.15% ،N_2=75.52%

⌛ . ماهو الضغط الجزيئي لكل مكون عندما يكون الضغط الجوي (1 atm)

يعطى: M_O=16g/mol , M_c=12g/mol , M_N=14 g/mol , M_{Ar} = 40 g/mol

التمـــــرين -7 –:

عجلات مطاطية لسيارة تملأ بالهواء حتى تبلغ ضغطا قدره 3atm عند درجة الحرارة 25°C وعند تعرضها للشمس ترتفع درجة حرارتها إلى50°C .

⏳ . هل ستتحمل العجلة هذه الدرجة من الحرارة أو ستنفجر (علما بان العجلة لا تقاوم ضغط 6atm نفرض حجم العجلة ثابت والهواء غازا مثاليا).

II.1. تمهيد:

توجد الطاقة بأشكال عديدة مثل الحرارية والميكانيكية والكهربائية والكيميائية والنووية. وحتى الكتلة يمكن اعتبارها شكلاً من أشكال الطاقة. يمكن نقل الطاقة من أو إلى نظام مغلق (كتلة ثابتة) في شكلين متميزين: **الحرارة** و**الشغل**. يمكن أيضًا نقل الطاقة عن طريق التدفق الكتلي (Transferred by mass flow)، يعتبر نقل الطاقة من أو إلى نظام مغلق **حرارة** إذا كان ناتجًا عن اختلاف في درجة الحرارة، وبخلاف ذلك فهو **شغل**، وينتج عن قوة تؤثر عبر مسافة.

وبخلاف ذلك، فهو شغل، وينتج عن قوة تؤثر عبر مسافة.

II.2. الطاقة (Energy)

في كل التفاعل الكيميائي (او تحول فيزيائي) يحصل الامتصاص للطاقة او انبعاث الطاقة. يعتبر النظام او الجملة باعثا الحرارة (Exothermic) عندما تنتقل كمية من الطاقة: من النظام الى الوسط الخارجي (المحيط). وماصا للطاقة (Endothermic)عندما يمتص النظام كميه من الطاقة من المحيط.

- وتكون قيمه الطاقة **موجبه** للنظام الماص الحرارة **(Endothermic).**
- وتكون قيمه الطاقة **سالب** لنظام الباعث للحرارة **(Exothermic).**

الجملة الماصة والجملة الطاردة للحرارة

II.3. العمل و كمية الحرارة (Work and amount of heat):

الجمل الفيزيائية الماكروسكوبية تتبادل الطاقة مع الوسط الخارجي بطريقتين مختلفتين هما العمل و كمية الحرارة

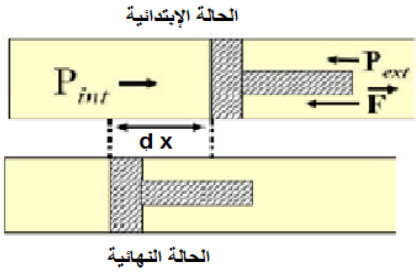
II.3.1. العمل المتبادل مع المحيط (Work exchanged)

هو تبادل ميكروسكوبي للطاقة على شكل ميكانيكي. اذا كان تبادل في الطاقة ينجم عنه المتغيرات الترموديناميكية ما عدا درجه الحرارة فإننا نقول ان هناك تبادل **عمل**.

ان العمل المتبادل مع الوسط الخارجي له اهميه كبرى في حاله الجملة الغازية لان الطاقة الميكانيكية **(W)** في حاله الجملة ذات الطور السائل او صلب يكون التغير في الحجم مهملا.

ليكن لدينا أسطوانة ذات مكبس متحرك عديم الاحتكاك

تعريفا يكون العمـــل المتبادل مع المحيط مساويـــا إلى:



$$|\delta W| = |F.dl| = |P_{ext} . S . dl|$$

$$\delta W = P_{ext} . dV$$

يلاحظ فيما سبق ان الجملة إكسبت وعليه فان**(W>0)** نتيجة القوة المسلطة على المكبس **(F_{ext})**، في علاقة العمل أن $\Delta V = V_2 - V_1$) بعد التكامل (**$dV < 0$**) لذي لكي يكون توافقا بين علاقه العمل وإشارته**(W>0)** ، فيجب ان تكون علاقه العمل على النحو التالي:

$$\delta W = -P_{ext} . dV$$

يسمى: δW بالعمل العنصري ويقاس بالجول(Joule) ويرمز له بالرمز(J) إذا كان P_{ext} بالباسكال (Pa)، و dV بوحدة (cm^3) ، أو بوحدة الكالوري (Cal) حيث **1 Cal = 4,18 J**

العمل الذي يقدمه النظام يمر من الحالة الأولية (1) إلى الحالة النهائية (2) ثم تُعطى بالصيغة التالية:

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

العمل التحول العكوس عن $T = C^{ste}$ (W_{rev})

أثناء التحول العكوس يكون $P_{syst} = P_{ext} = P \neq C^{ste}$

$$\delta W_{rev} = -P_{ext} . dV = -P\, dV \quad ; \quad P = \frac{n.R.T}{V}$$

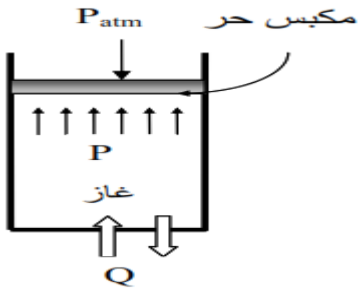
بالتعويض نجد : $\int_1^2 W = -\int_{V1}^{V2} \frac{nRT}{V} . dV \quad \leftrightarrow \quad \delta W_{rev} = -\frac{n.R.T}{V} . dV$

$$W_{1-2} = -\int_1^2 n.R.T \frac{dV}{V} = -n.R.T \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

إذن:

$$W_{rev} = n.R.T\ ln\frac{P_2}{P_1}$$

$$W_{rev} = n.R.T\ ln\frac{V_1}{V_2}$$



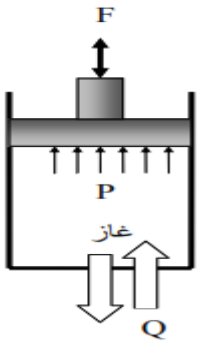
عملية تمدد أو إنكماش عند ضغط ثابت

العمل التحول غير عكوس عن $P = C^{ste}$ (W_{irre})

في التحول غير عكوس يكون $P_{syst} = P_{final} = C^{ste}$ الواقع في النظام (الجملة).

$$\delta W_{irre} = -P_{ext} . dV = -P_{final} . dV \leftrightarrow W_{irre} = -\int_1^2 P\ dV = -P\int_1^2 dV$$

$$W_{rev} = -P\ (V_2 - V_1)$$



عملية تمدد أو إنكماش عند درجة حرارة ثابت

العمل التحول عن $V = C^{ste}$

$$W_{irre} = -\int_1^2 P\ dV = 0$$

$$W_{rev} = 0$$

مثال توضيحي:

أحسب العمل المتبادل مع الوسط الخارجي أثناء إنضغاط إزوتارم ل 56g من الأزوت (N_2) من الضغط $P_1 = 1atm$ إلى غاية $P_2 = 20atm$ تحت درجة حرارة 25 °C عند.

① انضغاط يحدث بطريقة عكوسة.

② انضغاط يحدث بطريقة غير عكوسة.

③ قارن بين النتيجتين

الحل :

حساب العمل المتبادل مع الوسط الخارجي : لدينا $W = -\int_{V_1}^{V_2} PdV$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{56}{28} = 2\ mole$$

① حالة العكوس: ($P \neq C^{ste}$)

$$W_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} P.dV = -n.R.T.ln\frac{P_1}{P_2} = -2.8{,}31.298{,}15\ ln\frac{1}{20} = \mathbf{14,844\ KJ}$$

② حالة غير العكوس:($P = C^{ste}$)

$$W_{irre} = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -nRT\left(1 - \frac{P_2}{P_1}\right) = -2 * 8.31 * 298.15\left(1 - \frac{20}{1}\right) = \mathbf{94,149\ KJ}$$

③ **المقارنة:** نلاحظ أن $W_{irre} >> W_{rev}$

العمل المكتسب من النظام في حالة غير العكوس (W_{irre}) دائما أكبر العمل المكتسب من النظام في حالة العكوس (W_{rev})

2.3.II. كمية الحرارة (Amount of heat/ energy)

هو تبادل ميكروسكوبي للطاقة على شكل حرارة نتبادل في الطاقة ينجم عنه حرارة فقط باقي المتغيرات الترموديناميكية على قيمتها فإننا نقول ان هناك تبادل **لكميه الحرارة.**

عبارة كمية الحرارة:

من أجل تحول صغير فإن كمية الحرارة **dQ** تمثل كمية الحرارة التي يتلقاها النظام، سواء أكان ذلك بالتسخين أو بالتبريد:

$$dQ = m.c.dT \qquad dQ = n.c.dT$$

لدينا: $c = \frac{C}{m}$ $\Leftrightarrow$ $dQ = C.dT$

حيث dT: يمثل التغير في درجة الحرارة

C : السعة الحرارية (J/K)

c: السعة الحرارية النوعية (J/Kg. K) أو (J/mol .K)

dQ : يسمى بكمية الحرارة المتبادلة ، تقاس بالجول (J) أو الكالوري (Cal) .

اما كميه الحرارة (Q) اللازمة لرفع درجه حرارة mg من الدرجة T_1 الى T_2 دون حدوث تغير في الحالة الفيزيائية تكون مساوية الى :

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} m.c.dT = m.c.(T_2 - T_1)$$

اما في حاله حدوث التغير في الحالة الفيزيائية عند درجه حرارة ثابته (تبخر او انصهار) ، حيث L: الحرارة اللاطية (Latent Heat) للغليان أو الانصهار أو التسامي أو التجمد أو التكاثف.

$$Q = m.L$$

☑ **وتعرف الحرارة اللاطية على أنها كمية الحرارة اللازمة لتغيير حاله 1g او 1mole من المادة نقيه تحت درجة الحرارة ثابتة.**

II.2.3. السعة الحرارية (Heat Capacity) والسعة الحرارية النوعية (Specific Heat capacity)

السعة الحرارية (C) وهي عبارة عن كمية الحرارة التي تكتسبها أو تفقدها المادة مع الوسط الخارجي عندما تتغير درجه الحراره 1g بمقدار درجة حراره واحدة. او هي كميه الحرارة اللازمة لرفع درجه حرارة 1g من المادة درجة مئوية واحده.

بما أن السعة الحرارية تتناسب طرديا مع كتلة المادة ولذلك سنقم بتقسيم السعة الحرارية على الكتلة حتى نحصل على كمية فيزيائية جديدة لا تعتمد على الكتلة وهي السعة الحرارية النوعية (**Specific Heat capacity**) والتي تعتمد فق على نوع المادة، رمزها (c) ووحدة السعة الحرارية النوعية الكتلية(J/Kg.°C) ، أما المولية (J/mol.°C)

وتكون الحرارة النوعية للماء مساوية الى $1\ \frac{Cal}{g.°C}$ أو $\frac{4{,}18\ J}{g.°C}$ أي $c_{water} = \frac{1\ Cal}{g.°C} = \frac{4{,}18\ J}{g.°C}$

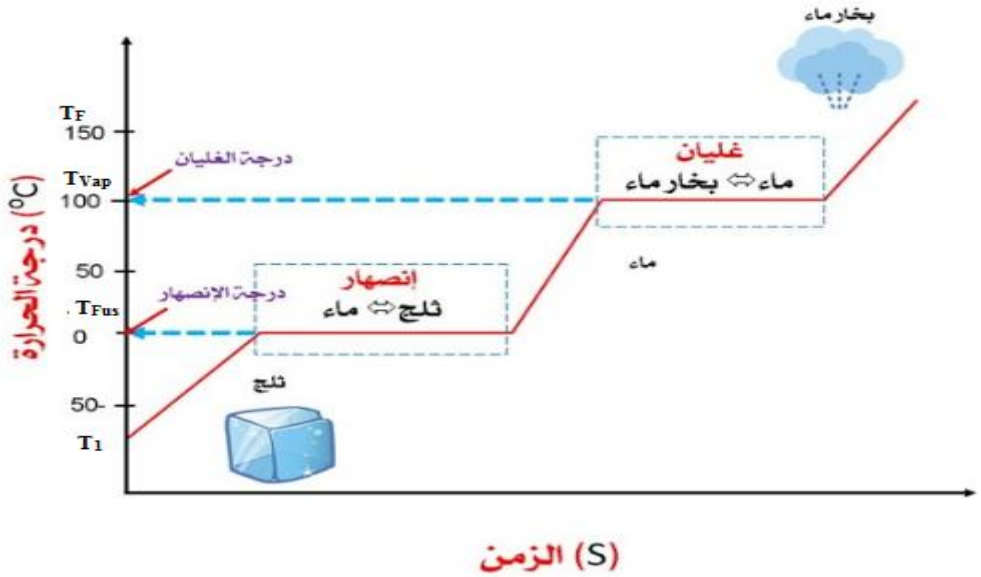
II.3.3. كمية الحرارة اثناء تسخين جسم:

لتكن m كتلة جسم نقي عند درجة حرارة T_1 تم تسخينها إلى T_2 حيث $T_1<T_{Fus}$ و $T_2>T_{Vap}$

أحسب كمية الحرارة أثناء هذا التسخين؟

الحل: تكون كمية الحرارة اللازمة لهذه العملية مساوية الى

$$Q = \sum_{i}^{n} Q_i = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5$$



تغير حالات المادة بتغير درجة الحرارة مع مرور الزمن

لدينا:

☑ تسخين دون حدوث تغير في الحالة الفيزيائية

$Q_1 = m.c_{(s)}.(T_{Fus} - T_1)$ (Cal/g.K) الصلبة : الحرارة النوعية الكتلية في حالة $C_{(s)}$

☑ تغير في الحالة الفيزيائية مع ثبوت درجة الحرارة (إنصهار)

$Q_2 = m.L_{(Fus)}$ (Cal/g) : الحرارة اللاطية للإنصهار L_{Fus}

☑ تسخين دون حدوث تغير في الحالة الفيزيائية

$Q_3 = m.c_{(l)}.(T_{Vap} - T_{Fus})$ (Cal/g.K) السائلة : الحرارة النوعية الكتلية في حالة $C_{(l)}$

☑ تغير في الحالة الفيزيائية مع ثبوت درجة الحرارة (إنصهار)

L_{Vap} : الحرارة اللاطية للتبخر (Cal/g) $Q_4 = m.L_{(Vap)}$

☑ تسخين دون حدوث تغير في الحالة الفيزيائية

$C_{(g)}$: الحرارة النوعية الكتلية في حالة الغازية (Cal/g.K) $Q_5 = m.c_{(g)}.(T_2 - T_{Vap})$

أذن :

$$Q = m.c_{(s)}.(T_{Fus} - T_1) + m.L_{(Fus)} + m.c_{(l)}.(T_{Vap} - T_{Fus}) + m.L_{(Vap)} + m.c_{(g)}.(T_2 - T_{Vap})$$

II.4.3. درجة حرارة التوازن :

عند مزج في إناء معزول حراريا كتلته m_1 من جسم نقي تحت درجة حرارة T_1 ، مع كتلة أخرى m_2 من جسم نقي تحت درجة حرارة T_2 ، حيث $T_2 > T_1$ فتكون درجة حرارة التوازن مساوية إلى:

إناء معزول حراريا فإن: $Q_T = Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow Q_1 = -Q_2$

حيث: $Q_1 = \int_{T_1}^{T_{eq}} m.c.dT = m_1.c.(T_{eq} - T_1)$

$$Q_2 = \int_{T_{eq}}^{T_2} m.c.dT = m_2.c.(T_2 - T_{eq})$$

إذن: $m_1.c.(T_{eq} - T_1) = -m_2.c.(T_2 - T_{eq})$

وعليه يكون :

$$T_{eq} = \frac{m_1.T_1 + m_2.T_2}{m_1 + m_2}$$

وفي حالة مادتين مختلفتين فإن:

C_1: السعة للجسم 1

C_2: السعة للجسم 1

$$T_{eq} = \frac{m_1.c_1.T_1 + m_2.c_2.T_2}{m_1.c_1 + m_2.c_2}$$

II.4. المبدأ الأول للحركة الحرارية (First law of thermodynamics) :

ان القانون الاول لديناميكا الحرارية ما هو الا حفظ الطاقة، وهذا المبدأ ينص بناء على المشاهدات التجريبية ان الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم ولكن تتحول من صورة الى اخرى طبقا لحفظ الطاقة فان النظام المغلق الذي لم

يحدث به اي تغيير تظل طاقته الكلية ثابته. وعندما تتغير حاله النظام نتيجة عمليه ما فان الكبير للوسط المحيط لابد ان يساوي صفرا، أي أنه لا يمكن الفصل بين القانون الاول ديناميكا الحرارية النظام والوسط المحيط به

Δ الطاقة الكلية للنظام + Δ الطاقة الكلية للوسط المحيط = 0

والتغير في الطاقة الكلية للنظام = مجموع التغير الطاقة الداخلية والتغير في الطاقة الحركية والتغير في طاقة وضع النظام، اما التغير في الطاقة الكلية للوسط المحيط = المجموع الجبري للشغل المبذول بكافة صوره والحرارة المفقودة من او الى الوسط المحيط. ولكن عاده ما يتم اهمال التغير في الطاقة الحركة وطاقة الوضع للأنظمة المغلقة باعتبار الطاقة التي تحكم اشارات الشغل والحرارة المتفق عليها سابقا.

II.1.4. نص المبدأ الأول للديناميكا الحرارية:

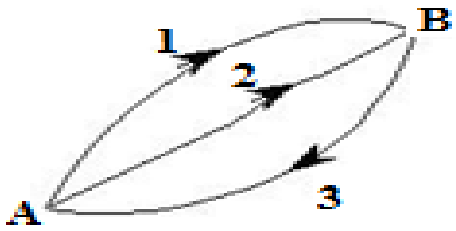
ينص المبدأ الأول على أن كمية الطاقة الكلية المتبادل بين النظام (الجملة) والمحيط أثناء تحول حلقي (أو خلال دورة) تكون معدومة. وأن الطاقة المتبادلة بين النظام والوسط الخارجي تكون بشكل طاقة ميكانيكية (عمل، W) وطاقة حرارة (Q) أي:

$$W_1 + Q_1 + W_2 + Q_2 + \cdots + W_i + Q_i = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^{n} W_i + \sum_{i=1}^{n} Q_i = 0$$

$$\Leftrightarrow \quad \boxed{W_T + Q_T = 0}$$

ملاحظة هامة: التحول الحلقي هو التحول الذي يكون فيه الحالة الإبتدائية مطابقة للحالة النهائية أي أن الحالتين الإبتدائية والنهائية تكون مميزتين نفس قيم متغيرات الحالة.

II.2.4. الطاقة الكلية لتحول غير حلقي:



ليكن التحول التالي:

- ✓ الحلقة الأولى: التحول **(1)** + التحول **(3)**

$$W_1 + Q_1 + W_3 + Q_3 = 0 \qquad (i)$$

- ✓ الحلقة الثانية: التحول **(2)** + التحول **(3)**

$$W_2 + Q_2 + W_3 + Q_3 = 0 \qquad (ii)$$

من العلاقة (i) و(ii) نجد أن :

$$\boldsymbol{W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2}$$

إذن :

$$W + Q = Const$$

إستنتاج: مهما يكن نوع الطريقة أو المسلك فإن كمية الطاقة المُتبادلة $(W + Q)$ تبقي ثابته أي أنه تتعلق فقط بالحالة الإبتدائية و الحالة النهائية أي أنها **دالة حالة**.

II.3.4. الطاقة الداخلية (Internal Energy):

الطاقة الداخلية للنظام و يرمز لها بالرمز (U)، هي عبارة عن مجموع الطاقات التي يمتلكها النظام وتتمثل في كل من :

- طاقة حركية الجزيئات
- طاقة حركية الإلكترونات
- طاقة اهتزاز الذرات
- الطاقة الكامنة والحركية لمكونات النواة.

يلاحظ انه لا يمكن حساب قيمه هذه الطاقة الداخلية لنظام في حالة معينة. لكن اثناء تحول جملة (نظام) من حالة الى حالة اخرى فان كميه الطاقة الكلية المتبادلة مع المحيط تمثل التغير في الطاقة الداخلية (ΔU)، إذن U دالة حالة وتكون مساويه الى:

$$\Delta U = U_1 + U_2 = W_{1-2} + Q_{1-2}$$

تكون الصورة النهائية للقانون الاول لديناميكا الحرارية مطبقا في الأنظمة المغلقه هي:

$$\Delta U = \delta W + \delta Q$$

$$\Delta U = \int_1^2 dU = \int_1^2 \delta W + \delta Q$$

الطاقة الداخلية هي دالة من دوال ال الحالة القابلة للقياس للنظام إنّ والوحدة الدولية للطاقة الداخلية هي الجول.

مصطلحات الخاصة بإشارة المقادير W، Q و ΔU

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

✍ تحول تحت حجم ثابت (Isochoric) V= Const

تعريفا $dU = \delta W + \delta Q \;\; ; \;\; V = Const \Rightarrow \Delta V = 0$

$$\partial W = -PdV \Rightarrow W = 0$$

إذن:

$$\Delta U = Q_V$$

حيث Q_V : تمثل كمية الحرارة المتبادلة أثناء تحول إيزوكور.

✍ السعة الحرارية المولية أو الكتلية عند حجم ثابت (C_v)

عند رفع درجه الحرارة جسم نقي من **T1** الى **T2** عند حجم ثابت دون حدوث تغيير في الحالة الفيزيائية فان:

$$dQ_V = m.c_V.dT = n.c_V.dT$$

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} n.c_V.dT = \int_{T_1}^{T_2} m.c_V.dT$$

إذن:

$$dU = dQ_V = m.c_V.dT = n.c_V.dT$$

$$c_V = \frac{\partial Q_V}{\partial T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

✍ تحول تحت ضغط ثابت (Isobaric) P= Const و الانتالبية (Enthalpy)

تعريفا $dU = \delta W + \delta Q \;\; ; \;\; P = Const$

فإن: $dW = -P.dV \Rightarrow W = -P.dV$

$$\Delta U = Q_P + W = Q_P - P(V_2 - V_1)$$

$$U_2 - U_1 = Q_P - P.V_2 + P.V_1 \quad \text{أي:}$$

$$Q_P = (U_2 + P.V_2) + (U_1 + P.V_1) \quad \text{ومنه:}$$

حيث Q_P : تمثل متبادلة بين النظام والوسط الخارجي اثناء تحول ايزوبار.

إن معظم التفاعلات الكيميائية والمتغيرات الفيزيائية تجرى تحت ضغط ثابت وليس تحت حجم ثابت. والحرارة المنبعثة أو الممتصة عند حجم ثابت بخاصيه مهمه تسمى **الانتالبي** (Enthalpy) أو المحتوى الحراري ويرمز له بالرمز (H). وأول من أدخل مفهوم الانتالبي هو العالم الهولندي كامرلينغ أونس (Kamerlingh Onnes) .

Kamerlingh Onnes
1853-1926

ولها بعد طاقوي اذ تمثل الطاقة الحرارية المتبادلة اثناء تفاعل كيميائي او تحول فيزيائي وهي داله حاله حيث: $Q_V = \Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + P.V_2) + (U_1 + P.V_1)$

أي أن : $H_1 = U_1 + P.V_1$ و $H_2 = U_2 + P.V_2$

وبصورة عامة يكون التغير في الانتالبيه مساويا الى:

$$\Delta H = dU + d(P.V)$$

السعة الحرارية المولية أو الكتلية عند ضغ ثابت (C_P)

وهي كمية الحرارة التي تكتسبها أو تفقدها المادة مع الوسط الخارجي عندما تتغير درجه الحراره 1g أو 1mole بمقداردرجة حراره واحدة .

$$Q_P = \int_{T_1}^{T_2} n.c_P.dT = \int_{T_1}^{T_2} m.c_P.dT$$

ومنه:

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

ملاحظة هامة: يمكن أن تكون قيمة كل من C_P أو C_V بدلالة درجة الحرارة $C_P = f(T)$ ، $C_V = f(T)$

✍ تحول تحت درجة حرارة ثابت T= Const (Isothermal)

James Prescott Joule
1818-1889

قانون جول (Joul's Law): أثبت جول تجريبيا ان الطاقة الداخلية والانتالبيه هما بدلالة درجه الحرارة فقط اي ان التغير في كل منهما يتعلق الا بتغيير درجه الحرارة وأن

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \quad ، \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \quad ، \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0 \quad ، \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

وأنه ∀ نوع التحول فإن:

$$dH = m.c_P.dT = n.c_P.dT$$

$$dU = m.c_V.dT = n.c_V.dT$$

إستنتاج: عند ثبوت درجة الحرارة لتحول عكوس فإن : $\Delta U = Q + W = 0 \Rightarrow Q = -W$

$$Q = n.R.T.ln\frac{V_2}{V_1} = R.T.ln\frac{P_1}{P_2}$$

✍ العلاقة بين C_V و C_P:

بما أن $H = U + P.V \Rightarrow dH = dU + d(P.V)$

$$dH = dU + d(n.R.T) \Rightarrow n.c_p.dT = n.c_v.dT + n.R.dT$$

$$C_p.\cancel{dT} = C_v.\cancel{dT} + n.R.\cancel{dT}$$

$$\Rightarrow \quad C_p = C_v + R$$

بعد إعادة ترتيب المعادلة أعلاه نحصل على **علاقة ماير** التالية:

Robert Von Mayer
1814-1878

☑ من أجل 1mole من غاز مثالي $C_p - C_v = R$

☑ من أجل n mole من غاز مثالي $C_p - C_v = n.R$

لدينا:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \Rightarrow C_P = \gamma.C_V$$

$$C_P - C_V = \gamma.C_V - C_V = R$$

$$C_V\,(\gamma - 1) = R$$

ومنه نجد:

$$\boxed{C_V = \frac{R}{\gamma - 1}} \qquad \boxed{C_P = \frac{\gamma . R}{\gamma - 1}}$$

تحول كاظومي (أدياباتيكي) (Adiabatic) عكوس

العلاقة بين المتغيرات الحالة:

تعريفا تحول اديباتيكي إذن: Q =0 (كمية الحرارة المتبادلة معدومة)،

وعليه

$$dU = \delta W \Rightarrow C_v . dT + PdV = 0 \ldots . (1)$$

من معادلة الغاز المثالي : $P.V = n.R.T \Rightarrow P.dV + V.dP = n.R.dT$

إذن $dT = \frac{P.dV + V.dP}{n.R} \quad \ldots (2)$

نعوض (2) في (1) نجد: $C_v . \left(\frac{P.dV + V.dP}{n.R}\right) + PdV = 0$

لكن لدينا سابقا أن $C_V - C_p = n.R$ و $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$

$$C_v . P . dV + C_v . V . dP = C_P . P . dV - C_v . P . dV$$

أذن: $\frac{dP}{P} = -\frac{C_P}{C_V} . \frac{dV}{V}$

لتصبح العلاقة السابقة:

$$\boxed{\gamma . \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0}$$

Pierre-Simon de Laplace
1749-1827

تُعرف هذه العلاقة بعلاقة لابلاس (Laplace)

$$\int \frac{dP}{P} = \gamma . \int \frac{dV}{V} \Rightarrow \quad ln\,P + \gamma . lnV = ln . K$$

حيث $ln . K$ ثابت التكامل وبرفع اللوغاريتم الطبيعي نحصل على:

$$\boxed{P . V^{\gamma} = K = Const} \quad \text{أو} \quad \boxed{P^{\frac{1}{\gamma}} . V = Const}$$

من العلاقة العامة للغازات المثالية :

$$\boxed{T . V^{\gamma - 1} = Const} \quad \text{أو} \quad \boxed{T^{\frac{1}{\gamma - 1}} . V = Const}$$

$$T.P^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = Const$$ أو $$T^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}.P = Const$$

☜ العمل لتحول كاظومي عكوس:

تعريفا: $\partial W_{rev} = -P.dV$

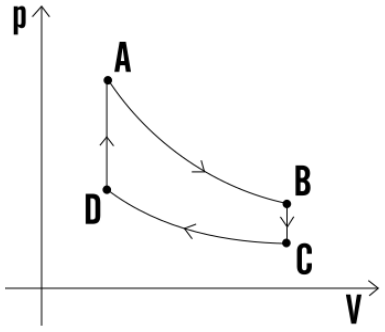
وأن $P.V^{\gamma} = Const \Rightarrow P_1.V_1{}^{\gamma} = P_2.V_2{}^{\gamma} = \cdots = P.V^{\gamma}$

أي أن: $P = \frac{P_1.V_1{}^{\gamma}}{V^{\gamma}} = \frac{P_2.V_2{}^{\gamma}}{V^{\gamma}}$

إذن $\partial W_{rev} = -\frac{P_1.V_1{}^{\gamma}}{V^{\gamma}}\, dV \Rightarrow W_{rev} = -P_1.V_1{}^{\gamma}.\int_{V_1}^{V_2}.\frac{dV}{V^{\gamma}}$

ومنه علاقة العمل أثناء تحول كاظومي تكتب بالشكل:

$$W_{rev} = \frac{1}{\gamma-1}(P_2.V_2 - P_1.V_1)$$



✍ العمل وكمية الحرارة للحلقة (الدورة)

عمل الحلقة يساوي مجموع الأعمل 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: $W_{Cycle} = W_{A-B} + W_{B-C} + W_{C-D} + W_{D-A}$

$$Q_{Cycle} = Q_{A-B} + Q_{B-C} + Q_{C-D} + Q_{D-A}$$

✍ حساب ΔU و ΔH للحلقة (الدورة)

في حالة التحول الحلقي، فإن النظام يرجع إلى حالته الأساسية وحيث أن الطاقة الداخلية والانتالبيه دلتا حالة فإن:

$$\Delta U_{Cycl} = W_{cycl} + Q_{cycl} = 0 \Rightarrow Q_{cycl} = -W_{cycl}$$

و الانتالبيه للحلقة يبقي ثابتا $\Delta H_{Cycl} = 0$

مردود للحلقة

$$R = -\frac{W_{Cycle}}{Q_{rece}}$$

حيث: $R > 0$ $0 < R < 1$

العلاقة بين ΔU و ΔH لغاز مثالي:

لدينا: $H = U + P.V$

$$Q_P = Q_V + \Delta n_g . R.T \quad \text{أو} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta n_g . R.T$$

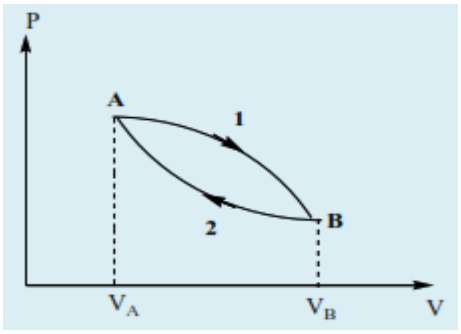
حيث Δn_g هو مقدار التغير في عدد مولات الغاز الابتدائية والنهائية ($\Delta n_g = \sum n_{(g)}$ النواتج - $\sum n_{(g)}$ المتفاعلات)

ملاحظة: إذا كان التحول متساوي درجة الحرارة فإن $\Delta T = 0$ ومنه $\Delta H = \Delta U$.

Emile Clapeyron
1799-1864

العمل المُتلقي أثناء التحول الحلقي

نفرض تطورين أو تحولين متتاليين B $\xrightarrow{1}$ A ومن A $\xrightarrow{2}$ B مثلين على مخطط (P,V)
مخطط كلابيرون (Clapeyron)



سلسلـــــة التمارين
(المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية)

التمـــــرين - 1- :

يتمدد مول من غاز مثالي خلال تحول عكوس ثابت درجة الحرارة من الحالة **1** (298K ،5atm) إلى الحالة **2** (1atm , T_2)

① أحسب درجة الحرارة النهائية T_2
② التغير في الطاقة الداخلية ΔU
③ العمل المنجز من طرف الغاز W
④ كمية الحرارة خلال التفاعل Q
⑤ التغير في الانتالبي ΔH

يعطى : $R=0,082\ J.\ mol^{-1}.\ K^{-1}$

✍ **الجواب:** $T_2=298\ K$ ، $\Delta H=\Delta U=0$ ، $Q=-W=-3,98\ KJ$

التمـــــرين - 2- :

⌛ أحسب الحرارة الممتصة من طرف 360g من $C_6H_{12}O_6$ عند ارتفاع درجة الحرارة من273K إلى25C° تحت الضغط العادي. تعطى: $Cp=1,884.10^{-2}+92\ .10^{-5}T\ cal\ /mol.\ K$

يعطى: M (C) = 12 g/mol , M (H) = 1 g/mol , M (O) = 16 g/mol

✍ **الجواب:** Q= 27,208 KCal

التمـــــرين - 3- :

⌛ احسب كمية الحرارة التي تحول قطعة من الجليد كتلتها m=1Kg درجة الحرارة T= -20°C إلى درجة التبخر التام T= 100°C

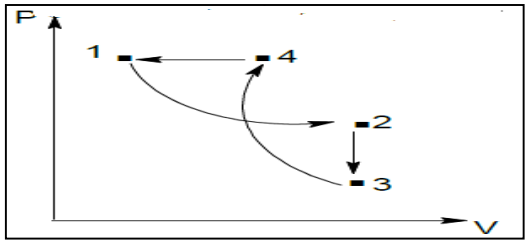
المعطيات:

L_{fus}	$C_{(g)}$ (الماء بخار)	$C_{(l)}$(الماء سائل)	$C_{(s)}$(الجليد)
$3,3\times10^{5}$ J.kg^{-1}	1930 J.kg^{-1}. K^{-1}	4187 J.kg^{-1}. K^{-1}	$2,1\times 10^{3}$ J.kg^{-1}. K^{-1}
T_{vap}	T_{Fus}	L_{vap}	
100°C	0 °C	$2,3\times10^{6}$ J.kg^{-1}	

✍ **الجواب:** Q_T= 3092 KJ

التمـــــرين - 4- :

ليكن مخطط كلابيرون التالي الممثل لسلسلة من التحولات ل 0,2 مول من غاز مثالي و التي نعتبرها عكوسة. مع المعطيات المدونة بالجدول



الحالة	P (atm)	V (litre)	T (K)
1	10	1	600
2	2	5	600
3	1	5	300
4	10	1,25	750

⌛ احسب كل من العمل و كمية الحرارة و الطاقة الداخلية لكل تحول و لدورة كاملة ؟

يعطى : R= 2 cal/mol. K , C_V= 3,03 cal/mol. K , C_P= 5,03 Cal/mol. K

✍ **الجواب:** W_{Cycle}= -267,82 Cal ،Q_{Cycle}=267,82 Cal ،ΔU_{Cycle}= 0 Cal

التمـــــرين - 5- : (امتحان استدراك مقياس كيمياء -2- 2019 - جامعة ورقلة)

عينة من غاز مثالي في الحالة A حيث (P_A = 1atm, V_A=12 L, T_A = 293K) A تخضع للتحولات التالية والتي نعتبرها عكوسة.

✍ انضغاط أديباتيكي (كاظومي) إلى النقطة B حيث T_B = 400K.

- انضغاط تحت درجة حرارة ثابتة إلى النقطة C حيث $V_c = 1$ L.

- تمدد أديابتيكي إلى النقطة D حيث $T_D = T_A$.
- تمدد تحت درجة حرارة ثابتة إلى الحالة الابتدائيةA.

① أحسب الضغوط والحجوم ودرجات الحرارة المجهولة.

② مثل التحولات السابقة في معلم كلابيرون (Clapeyron) .

③ أحسب ΔH , ΔU, Q, W لكل تحول وللدورة.

④ تأكد من صحة القانون الأول في الترموديناميك

- **الجواب:** $\Delta U_{cyc}= 0$, $\Delta H_{cyc} = 0$ ، $Q_{cyc}=- 1300,56$ J ، $W_{cyc}= +1301,48$ J

تمارين إضافية

التمـــــرين - 1- :

المعاملات المسعرية (الكالوريميترية) λ و μ تعرف بالعلاقات التالية:

$$\mu = C_v \left(\frac{\delta T}{\delta V}\right)_P \quad ، \quad \lambda = C_p \left(\frac{\delta T}{\delta V}\right)_P.$$

-أستنتج قيم λ و μ بدلالة γ بالنسبة للغاز المثالي علما أن $\frac{C_P}{C_V} = \gamma$ و $C_p - C_V = nR$

التمـــــرين - 2- :

واحد مول من غاز مثالي ينتقل من الحالة $T_1 = 273K$, $P_1 = 2atm$ إلى الحالة النهائية $P_2 = 4atm$ وذلك بتحول عكوس يكون فيه $\frac{P}{V} = Const$

① أحسب T_2, V_2, V_1.

② أحسب التغير في الطاقة الداخلية ΔU بالكالوري.

③ أحسب التغير في الأنتالبي ΔH.

④ أحسب العمل w أثناء التحول بالجول.

⑤ أحسـب كميـة الحـرارة المتبادلـة أثنـاء التحـول بالكالـوري.

تعطـى: $C_v = (3/2)R$, R= 2 cal/mol. K

التمـــــرين - 3- :

احسب كمية الحرارة اللازم توفيرها لتسخين 2Kg من الألمنيوم من 0C° إلى 700C°.

تعطى: T_{fusion}= 658C° , L_f= 86,6Kcal/Kg , $c_{PAl(s)}$= 0,9 J/g.C° , $c_{PAl(l)}$=0,259 Kcal/Kg.K

التمـــــرين - 4-

يخضع واحد مول من غاز مثالي إلى أربع تحولات عكوسة.

- من الحالة الاولى (1) الى الحالة الثانيـة (2) انضغاط كاظومي (أدياباتيكي).
- من الحالة الثانية (2) الى الحالة الثالثة (3) تمدد تحت ضغط ثابت.
- من الحالة الثالثة (3) الى الحالة الرابعة (4) تمدد كاظومي (أدياباتيكي).
- من الحالة الرابعة (4) الى الحالة الاولى (1) تبريد تحت حجم ثابت.

علما أن $\frac{V1}{V2} = a, \quad \frac{V4}{V3} = b, \quad \gamma = \frac{Cp}{Cv}$

① ارسم وفق مخطط كلابيرون (Clapeyron) التحولات السابقة.

② اكتب عبارة كل من الضغوط والحجوم ودرجات الحرارة في كل حالة بدلالة b, a, T_1, P_1, V_1

③ احسب القيم السابقة (الضغوط والحجوم ودرجات الحرارة).

④ احسب في كل حالة $Q, \; W$

- المعطيات:

$P_1 = 1x10^5$ Pa , T_1 = 300 K , a = 9 , b = 3 , Cv = 20,8 J. K^{-1}. mol^{-1} γ = 1,4

التمـــــرين - 5- :

يحتوي مسعر حراري على 500 g من الماء عند الدرجة 19 °C ، نضيف كمية من الماء كتلتها m = 150 g عند الدرجة 25,7°C فأصبحت درجة حرارة التوازن 20,5 °C و السعة الحرارية للماء: $C_{p\ eau}$ = 4180 J/Kg.K

① أحسب السعة الحرارية مسعر حراري.

② في نفس المسعر الحراري الذي يحتوي الآن على 750 g من الماء عند الدرجة 19°C ، نضع قطعة من النحاس كتلتها m = 550 g عند الدرجة 92°C فأصبحت درجة حرارة النهائية 23,5°C.

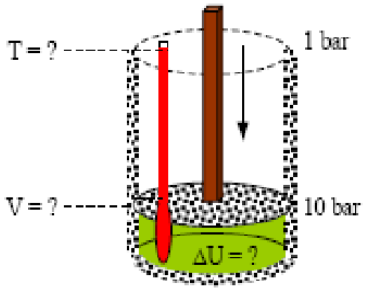
✓ أحسب السعة الحرارية الكتلية للنحاس

③ ما هي كمية مشروب الصودا اللازم تبريدها من 30°C إلى 10°C باستعمال كتلة من الجليد m = 25 g درجة حرارتها 0 °C .

يعطي: $L_{f\,(glace)} = 335\ kJ.kg^{-1}$; $cp_{soda} = 4180\ J.K^{-1}.kg^{-1}$.

التمـــــرين - 6- :

يتم انجاز عملية انضغاط من 1bar إلى 10barلحجم من الهواء (نعتبر الهواء غاز مثالي) قدره 1 litre، درجة الحرارة الابتدائية 20°C . هذه العملية تتم بسرعة بحيث يكون أي تبادل للحرارة مع المحيط مهملا.



① أحسب درجة الحرارة النهائية لكتلة الهواء

② استنتج حجمه النهائي ومقدار التغير في الطاقة الداخلية.

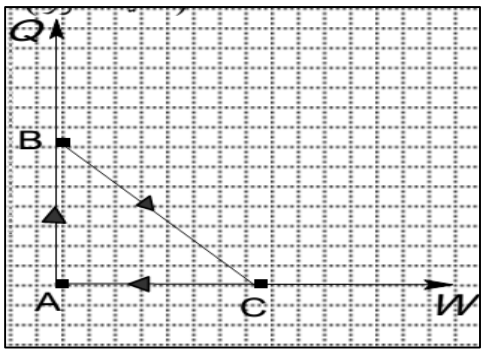
يعطى: الكتلة المولية الوسطية للهواء 29g /mol

$Cv = 720\ J.Kg^{-1}.K^{-1}$ $\gamma = 1,4$ $R = 8,31\ J.mol^{-1}.K^{-1}$.

التمـــــرين - 7- : (امتحان الدورة العادية مقياس كيمياء -2- 2022- جامعة الوادي -الجزائر)

كتلة 22,4 g من غاز أحادي أكسيد الكربون (**CO**) تشغل حجما ابتدائيا قدره (V_A= 10 L) تحت ضغط (P_A =2 atm) تخضع الى سلسلة من التحولات العكوسة ، كما هو موضح في الشكل Q =*f* (W) .

مع العلم أن الضغط عند C (Pc =6 atm)والتحول (B→C) يحقق ($W_{B\to C} = - Q_{B\to C}$)



① أذكر نوع كـــل تحول

② أحسب متغيرات الحالة للنقاط A ، B وC

③ مثل التحولات في معلم كلابيرون

④ أحسب ΔH , Q, W لكل تحول وللدورة.

تعطـى : $C_p = 7\ cal\ .\ mol^{-1}.K^{-1}$.

1.III. تمهيد:

لحدوث تفاعل كيميائي لابد من طاقة لتكسير بعض الروابط بين الذرات في جزيئات وايونات المواد المتفاعلة. في الكيمياء الحرارية التي تختص بالتغيرات الحرارية المصاحبة لتفاعلات الكيميائية بقياس كميه الحرارة المنطلقة (المتحررة) او الممتصة، ومعرفه طبيعة هذه المتغيرات وترتبط الكيمياء الحرارية ارتباطا وثيقا بفرع الحركة الحرارية الكيميائية والذي يختص بإيجاد العلاقة بين كميه المادة كإحدى انواع الطاقة الشغل (العمل) وكذلك الانواع الأخرى.

2.III. حرارة التفاعل (Heat of Reaction):

يجرى قياس التغيرات الحرارية بشكل عام اما تحت ضغط ثابت (Q_P) أو حجم ثابت (Q_V) ، فالتغيرات الحرارية نتيجة التفاعل الكيميائي في وسط مائي لا يتضمن استعمال او تكوين مواد غازية تقاس عند الضغط الثابت وذلك باستخدام جهاز قياس السعرات او الوحدات الحرارية والذي يسمى بالمسعر الحراري او كالوري ميتر(Calorimeter) ومثل هذا المسعر يمكن استخدم لقياس التغيرات الحرارية لكثير من التفاعلات- مثل التفاعلات الاحماض مع القواعد او التفاعلات التعديل، وحيث ان القياسات تجرى تحت ضغط ثابت (الضغط الجوي) فإن التغير في الحرارة(Q_P) يساوي الانطالبيه (ΔH) حيث $Q_P = \Delta H$

ولحساب التغيير في الحرارة (Q_P) أو(ΔH) يجب معرفه التغير في درجة حرارة كتله معلومة من المحلول وكذلك معرفه كميه الحرارة الممتصة من قبل المسعر الحراري والتي تجرى تحديدها عاده قبل اجراء التفاعل وذلك باستخدام المسعر بواسطه كميه معروفه من الحرارة.

أما في حالة تحول فيزيائي للمادة (تغير حالته الفيزيائية)

- **الانصهار**: هو تحول المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة، مثل: $H_2O_{(s)} \rightarrow H_2O_{(l)}$

  ويرمز لأنثالبي هذا التحول ΔH°_{fus} أو ΔH°_{fus} ، والعملية العكسية لهذا التحول هي **التجمد**.

- **التبخر**: هو تحول المادة من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية، مثل: $H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$

  ويرمز انثالبي هذا التحول ΔH°_{vap} أو L_{vap}، والعملية العكسية لهذا التحول هي **التمييع**.

- **التصعيد**: هو تحول المادة من الحالة الصلبة مباشرة إلى الحالة الغازية دون المرور بالحالة السائلة.

  مثل: $I_{2(s)} \rightarrow I_{2(g)}$ والعملية العكسية لهذا التحول هي **التكثيف**.

يمكن أيضا أن ندرج ضمن تغير الحالة الفيزيائية التغيرات التي تطرأ على البنية البلورية للمادة.

مثل: $C_{(g)} \rightarrow C_{(d)}$ تحول الغرافيت إلى الماس.

ملاحظة هامة: يختلف أنثالبي أي تحول فيزيائي مع أنثالبي حالته العكسية فقط في الإشارة بينما يساويه في المقدار، فمثلا إذا كانت $L_{fus} = -248\ kJ/mol$ ، فإن أنثالبي التحول العكسي يساوي: $\Delta H_{fus} = +248\ kJ/mol$

مثال توضيحي:

عند وضع 50 ml من حمض HCl تركيزه (0,5M) مع 50 ml من حمض NaOH تركيزه (0,5M) في مسعر حراري عند ضغط ثابت سعته الحرارية 335 J/°C . وكانت درجة حرارة المزيج الابتدائي تساوي 22,5°C والنهائية 24,9°C

- احسب التغير في الانتالبي التفاعل، على إفتراض ان الكثافة والحرارة النوعية المحلول تساوي الكثافة والحرارة النوعية للماء.

الحل

بما أن الجملة معزولة : $\Sigma Q_i = 0$

$$Q_{sol} + Q_{Cal} + Q_p = 0 \Rightarrow Q_p = \Delta H = -(Q_{sol} + Q_{Cal})$$

- ✓ حساب الحرارة المكتسبة من قبل المحلول (HCL+ NaOH) Q_{sol}

$$Q_{sol} = \grave{C}_{solution}.(T_{eq} - T_1)$$

$$\grave{C}_{solution} = (m_{HCL} + m_{NaOH}) c_{solution}$$

لدينا أن $c_{H2O} = c_{solution} = 4{,}184\ J/g.°C$

$$Q_{sol} = (50+50) \times 4{,}184 \times (24{,}9 - 22{,}5) = 2{,}1 \times 10^3\ J$$

- ✓ حساب الحرارة المكتسبة من قبل المسعر الحراري Q_{cal}

$$Q_{Cal} = C_{cal}.(T_{eq} - T_1) = 335 \times (24{,}9 - 22{,}5) = 804\ J$$

إذن $Q_p = -(2{,}1 \times 10^3 + 804) = -2{,}81\ KJ$

ولما كانت $\Delta H = Q_p$ نجد أن حرارة التفاعل (ΔH) $\Delta H = -2{,}81\ KJ$

قياس حرارة التفاعل (Heat of Reaction Measurement) :

التغيرات الحرارية نتيجة لا حتراق أي مادة تقاس عند حجم ثابت ، وذلك باستخدام ما يسمى **المسعر**(Calorimeter) او مسعر القنبلة (Bomb Calorimeter) .(فالمسعر الحراري جهاز يستخدم لقياس التغيرات الحرارية (كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة) المصاحبة للتفاعلات الكيميائية. ويتحدد نوع المسعر الحراري المطلوب استخدامه تبعاً لنوع التفاعل الكيميائي المدروس بمعنى إذا كان التفاعل يتم عند ضغط ثابت أم يتم عند حجم ثابت ومسعر القنبلة يستخدم لقياس الحرارة المنطلقة في أثناء عمليات الاحتراق.

وصف جهاز المسعر

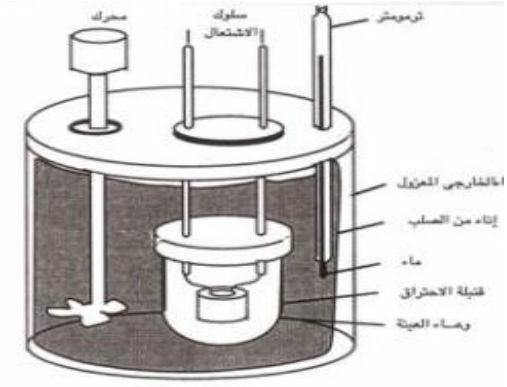
يتكون المسعر الحراري عادة- كما هو موضح بالشكل المقابل من:

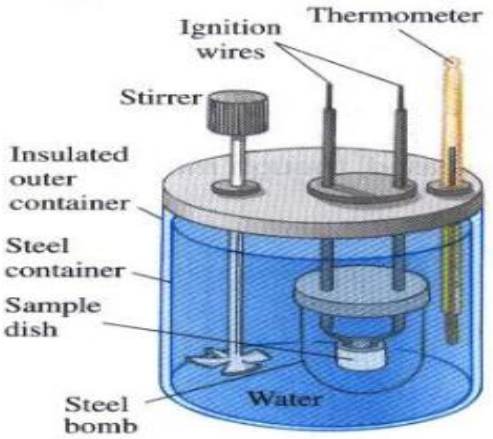
① إناء خارجي معزول عزلاً حرارياً جيداً حتى يمنع تسرب الحرارة من داخل أو خارج هذا الإناء. وتوضع في هذا الإناء الخارجي كمية معينة من الماء معلومة الوزن بدقة، حيث يغمر به الوعاء الذي سيتم به التفاعل.

② مقياس لدرجة الحرارة.

③ مصدر للإشعال.

④ محرك.





✓ لكن كيف تقاس الحرارة المنطلقة نتيجة لاحتراق مادة ما في المسعر؟

الخطوات:

1- توزن كمية معينة بدقة من المادة المتفاعلة المراد) قياس حرارة احتراقها وتوضع في وعاء التفاعل.

2- يملأ وعاء التفاعل بغاز الأكسجين تحت ضغط عال.

3- يوضع وعاء التفاعل في الوعاء المعزول.

4- يغمر وعاء التفاعل (المسعر) بكمية معينة من الماء موزونة بدقة والذي يوضع في وعاء معزول عزلاً تاماً.

5- يحرك الماء بمقلب (محرك) (Stirrer) من أجل أن تكون درجة حرارة الماء متجانسة مع بقية أجزاء المسعر.

6- تسجل درجة حرارة المجموعة الإبتدائية (درجة حرارة العينة) ولتكن (T_1).

7- يبدأ التفاعل (عملية الإحتراق) بواسطة مصدر الإشعال أو بالتسخين الكهربي للمادة (سلك كهربي مغموس في المادة).

8- تمتص الحرارة المنطلقة نتيجة للتفاعل من قبل المسعر ومكوناته وترتفع درجة حرارة المجموعة ثم تسجل درجة الحرارة النهائية (T_2)

9- حيث أن كلا من الماء والمسعر يمتص الحرارة فإن السعة الحرارية الكلية (C_{total})

تساوي مجموع السعة الحرارية للمسعر والماء أي أن:

$$C_{total} = C_{H2O} + C_{cal}$$

C_{H2O} :السعة الحرارية للماء وتحسب من كتلة الماء المستخدم وحرارة الماء النوعية كما سبق شرحه.

C_{cal} : السعة الحرارية للمسعر ، وتقدر عمليا وذلك بقياس الزيادة في درجة حرارة المسعر نتيجة تسخينه بكمية معروفة من الحرارة.

10-كمية الحرارة المنطلقة في التجربة (Q) تحسب من السعة الحرارية الكلية (C_{total}) ومن الزيادة في درجة الحرارة (T_2-T_1) باستخدام ا المعادلة :

$$Q= C_{total} \times \Delta T$$

مثال توضيحي:

أُجري تفاعل كيميائي في مسعر حراري يحتوي على 1,2 Kg من الماء ، فارتفعت درجة الحرارة من 20 °C الى 25°C، احسب كمية الحرارة الناتجة عن التفاعل. علما بأن السعة الحرارية للمسعر هي $2,21\ KJ.K^{-1}$ والحرارة النوعية للماء هي 4,184 J/g.°C .

الحل:

$$Q = - (Q_{H2O}) + Q_{Cal}$$

$$Q = - [\dot{c}_{H2O} \times m_{H2O}(T_2 - T_1)] + [\dot{C}_{Cal}(T_2 - T_1)]$$

$$Q = -[4{,}184 \times 1{,}2 \times 10^3\,(25 - 20)] + [2{,}21 \times 10^3\,(25 - 20)]$$

Q= -36,154 KJ

3.III أنتالبيه التفاعل القياسي (Standard Enthalpy of Reaction)

يسمى التغير في الانتالبي لتفاعل كيميائي ما بانتالبي التفاعل ويرمز له بالرمز (ΔH_R) وهو يساوي حرارة التفاعل المنبعثة أو الممتصة عند الضغط الثابت وغالبا ما تكتب قيم إنتالبي التفاعل ضمن المعادلة الكيمائية الموزونة وتسمى هذا النوع من المعادلات الكيمياىئ الحرارية (Thermochemical Equations)

مثال توضيحي: لتكن التفاعلات التالية عند 25°C

تفاعلات ناشرة للحرارة:

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2\,(g)} \quad \Delta H_R = -393\ KJ$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{\,(g)} \quad \Delta H_R = -241{,}8\ KJ$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}Br_{2(g)} \quad HBr_{\,(g)} \quad \Delta H_R = -36{,}4\ KJ$$

تفاعلات ماصة للحرارة:

$$\frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow NO_{\,(g)} \quad \Delta H_R = +90{,}25\ KJ$$

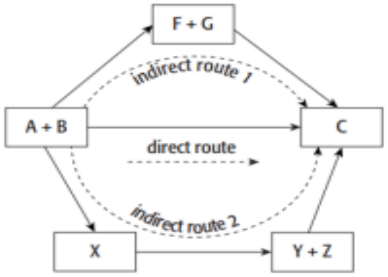
$$CuCO_{3(s)} \rightarrow CuO_{(s)} + CO_{2\,(g)} \quad \Delta H_R = +178\ KJ$$

$$2CO_{2\,(g)} + 3H_2O_{\,(l)} \rightarrow C_2H_5OH_{(l)} + 3O_{2\,(g)} \quad \Delta H_R = +1367\ KJ$$

4.III أنتالبي التكوين المولي القياسي (Standard Molar Enthalpy of Formation)

يُعرف أنتالبي التكوين المولي القياسي ($\Delta H°_f$) أو تكوين ($\Delta H°$) على أنه التغير في الانتالبي (أو حاله التفاعل) عندما يتكون مول واحد من ماده ما من عناصرها الأولية في حالتها القياسية عند الضغط الجوي **(P_{atm})** ودرجة الحرارة الاعتيادية ***T*** (عموما تساوي 298K) ، وغالبا ما يسمى ($\Delta H°_f$) بحرارة التكوين المولية القياسية او بشكل مختصر بحرارة التكوين (Heat of Formation).

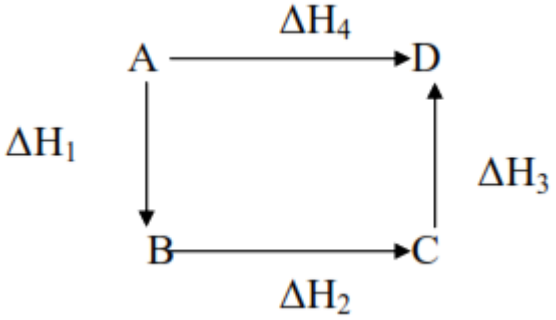
5.III. قانون هاس (Hess's Law)



ينص قانون هس (أو قانون جمع حرارات التفاعل) على أن كمية الحرارة الموافقة لتفاعل ما أو التغيّر في الانتالبيه لتفاعل كيميائي معين هو قيمة ثابت سواء حدث التفاعل بطريق مباشرة (direct route) خلال خطوة واحدة أو غير مباشر(Indirect route 1,2) (عبر عدد من الخطوات) تحت ضغط 1atm ،بشرط أن تكون المواد المتفاعلة والناتجة هي نفسها في كل حالة، وهذا يتفق مع كون التغير في الإنتالبي دالة حالة - أي أن قيمته لا تعتمد على المسار الذي يسلكه التفاعل . وقد سمّي بهذا الاسم نسبة للعالم الكيميائي الروسيّ جيرمان هس (Germain Hess)، فمثلا اذا تـكون المركب (D) من المركب (A) مباشره او تـكون المركب (D) من نفس المركب (A) ولكن عبر خطوات يتكون خلالها مركبات وسيطية (B) و (C) .

Germain Henri Hess
1803-1850

ويمكن توضيح التفاعلات هذه بالمخطط التالي:



يُلاحظ من الشكل أن ΔH_4 تمثل التغيير في الانتالبيه للتفاعل المباشر مباشر الذي يؤدي الى تكوين المركب (D) بخطوه واحده من المركب (A) اما ΔH_1 ، ΔH_2، ΔH_3 ، فتمثل التغير في الإنتالبي ثلاث تفاعلات تقود بالنهاية الى تكوين المركب (D) من المركب (A) ، لذا وحسب قانون هــس تكون ΔH_4، تساوي حاصل جمع ΔH_1 ، ΔH_2 ، ΔH_3،

$$\Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

بصفة عامة:

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_i$$

من التطبيقات المهمة لقانون هــس هو حساب التغير في الانتالبي القياس لتفاعل (ΔH_R) معين وذلك بإستخدام قيم ($\Delta H°f$) للمواد المتفاعلة و المواد الناتجة.

من خلال مبدأ الحالة الابتدائية والحالة النهائية يمكن كتابة قانون هــس من أجل التفاعل من الشكل:

$$a\,A + b\,B \longrightarrow c\,C + d\,D$$

حيث: $\Delta H°_R = -\left[a.\ \Delta H°_f\ (A) + b\ \Delta H°_f\ (B)\right] - \left[c.\ \Delta H°_f\ (C) + d.\ \Delta H°_f\ (D)\right]$

ويكتب قانون هس

$$\Delta H°_R = \sum n_P\ (\Delta H°f)Products - \sum n_R\ (\Delta H°f)Reactnts$$

ملاحظة هامة: انتالبيه التكوين القياسي في حالتها القياسية للعناصر البسيطة تكون مساوي صفرا.

$$\Delta H°_f\ (H_{2,g}) = \Delta H°_f\ (O_{2,g}) = \Delta H°_f\ (N_{2,g}) = \Delta H°_f\ (C_{,graphite}) = \Delta H°_f\ (Br_2, l)$$

بالرغم من أننا نتكلم عن نفس العنصر، لذلك فمهم جدا أن نحدد الحالة التي يوجد عليها العنصر خلال تشكله، مثلا

$$\Delta H°_f\ (C_{,diamond}) \neq 0 \quad ،\Delta H°_f\ (Br_2, g) \neq 0$$

والجدول الآتي يعطي الحالة الفيزيائية لبعض العناصر في الحالة المعيارية:

رمز العنصر	O	N	Na	C	P	S	H	I	Br
الجسم النقي	O_2	N_2	Na	$C_{graphite}$	P_4	S_8	H_2	I_2	Br_2
الحالة الفيزيائية	(g)	(g)	(s)	(s)	(s)	(s)	(g)	(s)	(l)

مثال توضيحي: أحسب الانتالبيه القياسية للتفاعل ($\Delta°H_R$) التالي عند درجة حرارة 25°C

$$2NaHCO_{3\,(s)} \rightarrow NaCO_{3\,(s)} + CO_{2\,(g)} + H_2O_{\,(g)} \quad \ldots\ldots \quad \Delta°H_R$$

$\Delta H°f\,(NaHCO_3, s) = -947{,}7$ kJ/mole ; $\Delta H°f\,(NaCO_3, s) = -1131$ kJ/mole

$\Delta H°f\,(CO_2, g) = -394$ kJ/mole ; $\Delta H°f\,(H_2O, g) = -242$ kJ/mole

الحل :

سبق وأن ذكرنا العلاقة التي تجمع بين $\Delta H°f$ و $\Delta H°_R$

$$\Delta°H_R = \Delta H°f\,(Products) - \Delta H°f\,(Reactants)$$

$$\Delta°H_R = \Delta H°f\,(NaCO_3, s) + \Delta H°f\,(CO_2, g) + \Delta H°f\,(H_2O, g) - \Delta H°f\,(NaHCO_3, s)$$

$$\Delta°H_R = (-1131) + (-241) + (-394) - 2(-947{,}7)$$

$$\mathbf{\Delta°H_R = 128{,}4\ KJ}$$

6.III. طاقة الرابطة (Bond Energy)

تعرفوا طاقة الرابطة او طاقة التفكك الرابطة بانها كميه الطاقة الممتصة او اللازمة لتكسير واحد مول من الرابطة التساهمية بنن ذرتين في جزيء غازي وتكوين ذرات في الحالة الغازية في حالتها القياسية ودرجه الحرارة 25°C.

حيث:

$A + B \rightarrow A\text{---}B \qquad \Delta H^{\circ}_{f\,(A\text{---}B)}$

$A\text{---}B \rightarrow A + B \qquad \Delta H^{\circ}_{diss\,(A\text{---}B)}$

$$\Delta H°_{f\,(A\text{--}B)} = E_{(H\text{-}H)} = -\Delta H_{diss\,(A\text{---}B)}$$

$\Delta H^{\circ}_{f\,(A\text{---}B)}$: إنتالبي تشكيل الرابطة (A---B) انطلاقا من الذرات A و B في حالتها الغازية، وهي دائما **سالبة** القيمة.

$\Delta H^{\circ}_{diss\,(A\text{---}B)}$: إنتالبي تفكك الرابطة (A---B) الى ذرات حرة في الحالة الغازية، وهي دائما **موجبة** القيمة.

ملاحظة هامة على طاقة الرابطة:

① يكون التفاعل طارد للحرارة إذا كانت قيمة $(\Delta H°)$ بالسالب

② يكون التفاعل ماص للحرارة إذا كانت قيمة $(\Delta H°)$ بالموجب

③ عند حساب طاقة التفاعل بمعلومية طاقات الروابط، فإنه يجب:

- ✓ وضع إشارة موجبة امام طاقة كسر الرابطة.
- ✓ وضع إشارة سالبة أمام طاقة تكوين الرابطة.

وذلك لأن كسر الرابطة يستهلك طاقة (ماص)، أما تكوين الرابطة فينتج طاقة (طارد).

فمثلا طاقة الرابطة لتفكك جزئ الهيدروجين هي

$$H_{2\,(g)}\ [or\ H - H] \rightarrow 2H_{(g)}\,;\quad \Delta H_{(H\text{-}H)} = -436\ KJ/mole\ ,\ D_{(H\text{-}H)} = +436\ KJ/mole$$

وطاقة الرابطة لتفكك لغاز الكلور هي

$Cl_{2\,(g)}\,[or\ Cl-Cl] \rightarrow 2Cl_{(g)}$; $\Delta H_{(Cl-Cl)}$=-436 KJ/mole , $D_{(Cl-Cl)}$= +498 KJ/mole

يلاحظ ان $D_{(H-H)} > D_{(Cl-Cl)}$ بمعنى أن الرابطة التساهمية في جزيء الهيدروجين اقوى بكثير من رابط التساهمية في جزيء الكلور، وتعرف حرارة تكوين الرابطة بانها كميه الطاقة اللازمة لتكوين 1 مول بين ذرات الغازية من عناصر الأصلية في حالتها الغازية عند ضغط قدره 1 atm .

ملاحظة هامة: في حالة الجزيئات المتعددة الذرات فإن انتالبيه تكوين هذه الجزيئات انطلاقا من ذراتها في الحالة الغازية القياسية تكون مساوية إلى مجموع الرواب التساهمية.

مثال توضيحي: أحسب أنتالبيه التفاعل القياسية $(\Delta H°_R)$ عند 25°C للتشكيل HCl

$$\frac{1}{2}H_2\,(g) \quad + \quad \frac{1}{2}\,Cl_2\,(g) \quad \rightarrow \quad HCl\,(g)$$

حيث: $\Delta H°f\,(HCl,g)$ =- 22 Kcal/mol, E_{Cl-Cl} =- 58 Kcal/mol, E_{H-H}=- 104,2 Kcal/mol

الحل:

لدينا :

$$\Delta H°_R = -\sum n_j . E_{j\,(Products)} - \sum n_i . E_{i\,(Reactants)}$$

$$\Delta H°f\,(HCl,g) = E_{H-Cl} - \left(\frac{1}{2}E_{H-H} + \frac{1}{2}E_{Cl-Cl}\right)$$

$$E_{H-Cl} = \frac{1}{2}E_{H-H} + \frac{1}{2}E_{Cl-Cl} + \Delta H°f\,(HCl,g)$$

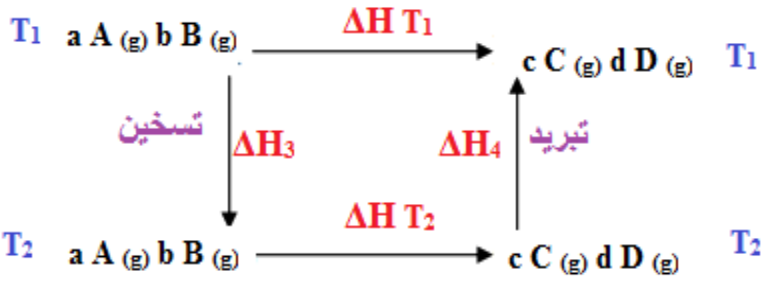
$$E_{H-Cl} = \frac{1}{2}(-104,2) + \frac{1}{2}(-58) + (-22) = -103,1\ Kcal/mol$$

E_{H-Cl} =-103,1 Kcal/mol

III.7. علاقة كرشهوف (Kirchhoff)

III.7. 1 . إنتالبيه التفاعل بدلالة درجة الحرارة

ليكن التفاعل الكيميائي التالي تحت ضغط ثابت



حيث

ΔH_{T_1} : تمثل حرارة التفاعل (انتالبيه التفاعل) عند درجة حرارة T_1

ΔH_{T_2} : تمثل حرارة التفاعل (انتالبيه التفاعل) عند درجة حرارة T_2

ΔH_3 : تمثل حرارة تسخين المتفاعلات من T_1 الى T_2

$$\Delta H_3 = \int_{T_1}^{T_2} (a.c_{p\,(A)} + b.c_{p\,(B)} dT)$$

ΔH_4 : تمثل حرارة تبريد النواتج من T_2 الى T_1

$$\Delta H_4 = \int_{T_2}^{T_1} (c.c_{p\,(C)} + d.c_{p\,(D)} dT)$$

بما أن H دالة حالة فإن ΔH لا يعتمد على الطريقة أي أن

$$\Delta H_{T_1} = \Delta H_{T_2} + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = -\Delta H_3 - \Delta H_4$$

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = -\int_{T_2}^{T_1} (c.c_{p\,(C)} + d.c_{p\,(D)} dT) - \int_{T_1}^{T_2} (a.c_{p\,(A)} + b.c_{p\,(B)} dT)$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} (c.c_{p\,(C)} + d.c_{p\,(D)} dT) - \int_{T_1}^{T_2} (a.c_{p\,(A)} + b.c_{p\,(B)} dT)$$

$$\boxed{\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta n.c_p\, dT}$$

حيث $\Delta n.c_p = \sum n_i\ (c_p)Products - \sum n_i\ (c_p)Reactnts$

إذن قانون كرشهوف *(Kirchhoff)*

$$\boxed{\Delta n.c_p = \frac{d(\Delta H_T}{dT}}$$

1.7.III . حرارة التفاعل تحت حجم ثابت (ΔU) بدلالة درجة الحرارة

بنفس الخطوات السابقة نجد أن

$$\Delta U_{T_2} - \Delta U_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta n.\, c_V\, dT$$

حيث $\Delta n.\, c_V = \sum n_i\ (c_V)Products - \sum n_i\ (c_V)Reactnts$

سلسلـــــة التمارين
(تطبيقات المبدأ الأول في التفاعلات الكيميائية)

التمـــــرين - 1- :

أحسب أنتالبية التشكل القياسية ($\Delta^\circ H_f$) لـ(H_2S,g) عند 25°C و هذا بالاستعانة بالتفاعلات التالية :

$$2\ H_2S_{(g)} + SO_{2(g)} \rightarrow 3S_{(s)} + 2\ H_2O_{(g)} \quad ; \Delta^\circ H_1 = -144\ kJ$$
$$H_2S_{(g)} + 3/2\ O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} + SO_{2(g)} \quad ; \Delta^\circ H_2 = -561\ kJ$$
$$H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)} \quad ; \Delta^\circ H_3 = +42{,}5\ kJ$$
$$H_{2\,(g)} + 1/2\ O_{2\,(g)} \rightarrow H_2O_{(g)} \quad ; \Delta^\circ H_4 = -58\ kJ$$

الجواب: $\Delta^\circ H_R\ (H_2S,g) = 162{,}83\ KJ$

التمـــــرين - 2- :

أحسب الفرق في أنتالبي التفاعل بين درجتي حرارة 273K و 823K عند ضغط ثابت بالنسبة للتفاعل التالي:

$$1/2\ N_{2(g)} + 3/2\ H_{2(g)} \rightarrow NH_{3(g)}$$

$$Cp\ (H_2) = 27.25 + 3.2 \times 10^{-3}\ T \quad J.K^{-1}.mol^{-1}.$$

$$Cp\ (N_2) = 27.84 + 4.2 \times 10^{-3}\ T \quad J.K^{-1}.mol^{-1}.$$

$$Cp\ (NH_3) = 29.72 + 2.5 \times 10^{-2}\ T \quad J.K^{-1}.mol^{-1}.$$

الجواب: $\Delta H_{823} - \Delta H_{273} = -8{,}3\ KJ.mole^{-1}$

التمـــــرين - 3- :

ليكن تفاعل احتراق الايثيلين :

$$C_2H_{4(g)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \quad \Delta H^\circ_{comb,\,298} = -1387{,}8$$

باستعمال أنتالبيات التشكل و التصعيد للمركبات التالية:

$\Delta H°_{sub}$ (C, s) = 171,2 kcal.mol^{-1}

$\Delta H°_{f,298}$ (CO_2 ,g) = -393 kJ.mol^{-1}

$\Delta H°_{f,298}$ (H_2O ,l) = -284,2 kJ.mol^{-1}

① أحسب أنتالبي التشكل للايثيلين الغازي

② أحسب طاقة الربط لـ C=C في الايثيلين C_2H_4

تعطى أنتالبيات طاقات الربط في الجدول التالي:

الرابطة	H-H	C-H	C-C
E (KJ.mol^{-1})	- 434,7	- 413,8	- 263,3

✍ **الجواب:** ΔH_R (C_2H_4,g)=33,6 KJ.mole^{-1} ، $E_{C=C}$ =-611,8 KJ .mol^{-1}

التمـــــرين - 4- :

ليكن تفاعل الغليكوز على الشكل التالي:

$$C_6H_{12}O_{6\,(s)} \overset{\Delta H°_1}{\rightleftharpoons} 2C_3H_6O_{3\,(l)}$$

(الغليكوز) ... (حمض اللاكتيك)

① أكتب معادلات تفاعل الاحتراق لكل من الغليكوز وحمض اللاكتيك .

② أحسب انتالبية التشكل القياسية الغليكوز مأخوذا في الحالة الصلبة و حمض اللاكتيك مأخوذا في الحالة السائلة

علما أن: انتالبية احتراق الغليكوز $\Delta H°_{comb,\ (C1)}$ = -2816 kJ.mol^{-1}

انتالبية احتراق حمض اللاكتيك $\Delta H°_{comb,\ (C2)}$ = -1364 kJ.mol^{-1}

وتعطى انتالبية الشكل القياسية لكل من الماء في الحالة السائلة غاز ثاني الكربون

$\Delta H°_{f,298}$ (CO_2 ,g) = -393 kJ.mol^{-1} ، $\Delta H°_{f,298}$ (H_2O ,l) = -284,2 kJ.mol^{-1}

③ أحسب الانتالبية العيارية $\Delta H°_1$ لتفاعل الغلوكوز.

✍ **الجواب:** $\Delta H°f$ ($C_6H_{12}O_6$,g)=-1247,2 KJ.mole^{-1} ، $\Delta H°_1$ =88 KJ.

التمـــــرين - 5- :

نمزج داخل مسعر حراري ذو سعة حرارية تساوي $200,64\ J.\ K^{-1}$ ، 100مل من محلول حمض الكبريت (H_2SO_4) و 200مل من الصودا (NaOH) حيث درجة الحرارة تساوي 22,50°C وهي نفس درجة حرارة المسعر، وبعد ذلك ترتفع درجة حرارة الخليط لتصبح 30,14°C علما أن السعة الحرارية للمحلول هي $4.0755\ J.g^{-1}.k^{-1}$ و كتلته الحجمية $1,036\ g.cm^{-3}$.

① أحسب أنتالبي التعديل لواحد مول من H_2SO_4 .

② في نفس الظروف إستنتج أنتالبي التعديل لواحد مول من HCl .

الجواب: $\Delta H_R\ (H_2SO_4)=-112,1 Kj.mole^{-1}$ ، $\Delta H_R\ (HCl)=-\ 56\ Kj.mole^{-1}$

تمارين إضافية

التمـــــرين - 1- :

أحسب أنتالبي التشكل لحمض الكبريت باستعمال المعادلات الثلاثة التالية:

$$SO_{3\,(g)} + H_2O_{\,(l)} \rightarrow H_2SO_{4\,(l)} \qquad \Delta H°_1 = -\ 80\ kJ$$

$$S_{\,(s)} + 3/2\ O_{2\,(g)} \rightarrow SO_{3\,(g)} \qquad \Delta H°_2 = -\ 395\ kJ$$

$$H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \rightarrow H_2O_{\,(l)} \qquad \Delta H°_3 = -\ 286\ kJ$$

التمـــــرين - 2- :

ليكن التفاعل التالي : $\frac{1}{2}\ N_{2(g)} + \frac{3}{2}\ H_{2(g)} \rightarrow NH_{3(g)}$

عند درجة الحرارة 0°C وتحت ضغط ثابت فإن حرارة تكوين النشادر $\Delta H°_{f,273\ (NH3)} = -12,2\ kcal$

① أحسب حرارة تشكيل النشادر (NH_3) تحت ضغط ثابت عند 400 °C و600 °C

② أستنتج حرارة تشكيل النشادر (NH_3) تحت حجم ثابت عند 400 °C و 600 °C

يعطى : $cp_{(H2)} = Cp_{(N2)} = 6,8 + 10^{-3}\ .T \qquad cal.mol^{-1}.\ K^{-1}$

$cp_{(NH3)} = 8,25 + 7 \times 10^{-3}.\ T \qquad cal.mol^{-1}.\ K^{-1}$

التمـــــرين - 3- :

الأكروليين $CH_2=CH-CHO$ سائل في الشروط العادية

① أحسب الأنتالبي المعياري لتشكل الأكروليين باستعمال أنتالبي الاحتراق

② أحسب الأنتالبي المعياري لتشكل الأكروليين باستعمال طاقات الربط

معطيات: - أنتالبي احتراق الأكروليين: $\Delta H°_R = -1630\ kJ\ .mol^{-1}$

- أنتالبي تشكل الماء: $\Delta H°_f\ (H_2O,l) = -285,3\ kJ\ .mol^{-1}$

- أنتالبي تشكل غاز الفحم: $\Delta H°_f\ (CO_2,g) = -393,5\ kJ\ .mol^{-1}$

- أنتالبي التصعيد للفحم الصلب: $\Delta H°_{sub}\ (C, S) = 716,7\ \ kJ\ .mol^{-1}$

- أنتالبي تبخر الأكروليين: $\Delta H°vap\ (C_3H_4O, l)\ = 20,9\ \ kJ\ .mol^{-1}$

الرابطة	H-H	O=O	C=O	C-H	C=C	C-C
E (kJ/mol)	– 435	– 498	– 720 and – 804 in CO_2	– 415	– 620	– 340

التمـــــرين - 4-

لنعتبر احتراق الإيثان $C_2H_{6\ (g)}$ عند الدرجة 25°C والضغط الجوي:

$$C_2H_{6\ (g)} + \frac{7}{2}O_{2\ (g)} \rightarrow 2CO_{2\ (g)} + 3H_2O_{\ (l)} \quad \Delta H°_{r,298} = -373,8$$

⏳ استنتج الحرارة المولية المعيارية لتشكل الإيثان الغازي $\Delta H°_{f,298}\ (C_2H_6,\ g)$

تعطى:

$$C_{\ (graphite)} + O_{2\ (g)} \rightarrow CO_{2\ (g)} \quad \Delta H°_{r,298\ (1)} = -94,05\ kcal$$

$$H_{2\ (g)} + \frac{1}{2}O_{2\ (g)} \rightarrow H_2O_{(l)} \quad \Delta H°_{r,\ 298\ (2)} = -68,3\ kcal$$

التمـــــرين - 5- :

الجزئين 1 و2 مستقلين عن بعضهما البعض

① لنعتبر التفاعل التالي: $SO_{2(g)} + ½\ O_{2(g)} \rightarrow SO_{3(g)}$

- إذا علمت أن:

$$S_{\ (s)} + O_{2(g)} \rightarrow SO_{2(g)} \quad \Delta H°_{298K} = -70,96\ \ kcal$$

$$S_{\ (s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow SO_{3(g)} \quad \Delta H°_{298K} = -94,48\ \ kcal$$

أ. أرسم المخطط الموافق للتفاعل السابق مع توضيح الحالة الابتدائية والحالة النهائية.

ب. أحسب $\Delta H°_{r\ 298K}$ للتفاعل السابق

② أحسب تغير الطاقة الداخلية لتفكك 1 mol من كربونات الكالسيوم عند 0°C

يعطى جدول أنتالبيات تشكل المركبات التالية: $CaCO_{3\,(S)} \rightarrow CaO_{(S)} + CO_{2\,(g)}$

المركب	$CaCO_3$	CO_2	CaO
$\Delta H°_f$ (Kcal.mol^{-1})	- 270	- 94,3	- 152

التمـــــرين - 6- : (امتحان استدراك أعمال تطبيقية كيمياء -2- 2017 – جامعة ورقلة- الجزائر)

يتم تعيين الحرارة المولية لتفاعل تشكيل ZnO وفقا التفاعل التالي:

$$Zn_{(s)} + ½\ O_{2(g)} \rightarrow ZnO_{(s)} \qquad \Delta HR$$

قمنا بقياس الحرارة المولية للتفاعلات الوسطية أو العنصرية مخبريا التي يمر بها هذا التفاعل وتطبيق مبدأ الحالة الابتدائية والحالة النهائية باستعمال قانون هس (Hess) . وذلك من خلال التفاعلات التالية:

التفاعل 1	ΔH_1=?	$ZnO_{(s)} + 2HCl_{(aq)} \rightarrow ZnCl_{2(aq)} + H_2O_{(l)}$
التفاعل 2	ΔH_2= -170,31KJ	$Zn_{(s)} + 2HCl_{(aq)} \rightarrow ZnCl_{2(aq)} + H_{2(g)}$
التفاعل 3	ΔH_3= -285,8 KJ	$H_{2(g)} + ½\ O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$

⌛ أحسب الأنتالبي المولي للتفاعل 1 ΔH_1 (kJ/mol)

حيث يعطي:

μ= 10 g	كتلة ZnO m_{ZnO}= 2,2g	درجة الحرارة النهائية (T_f) = 28,5°C	درجة الحرارة الابتدائية (T_i) = 20,4°C	كتلة محلول HCl m_{HCl} = 70 g
	$c_{eau}=c_{solutio}= c_{cal}$ = 4.18 J/K.g		$M_{(O)}$=16 g/mol	$M_{(Zn)}$ =65.38g/mol

IV.1. تمهيد:

إن المبدأ الأول الذي ينصه على التكافؤ بين الاشكال المختلفة للطاقة لا يمكن ان يتنبأ بالاتجاه الاكثر توقعا لحدوث تحول نظام ما، بعباره بسيطة كيفية تطوره. يمكن استنتاجه من تفاعل حرارة أو إنتالبي (**Q**) وأن حرارة أو إنتالبي التفاعل العكسي تكون (**-Q**) مثل ما هو موضح في التفاعلان التاليان:

$$A + B \text{ -------> } C + D \qquad H_1 = Q$$

$$C + D \text{ -------> } A + B \qquad H_2 = - H_1 = - Q$$

في هذه الحالة يجدر التنبيه ايضا ان إشارة (ΔH) لا تمثل أبدا على معيار تلقائية التحول او التفاعل

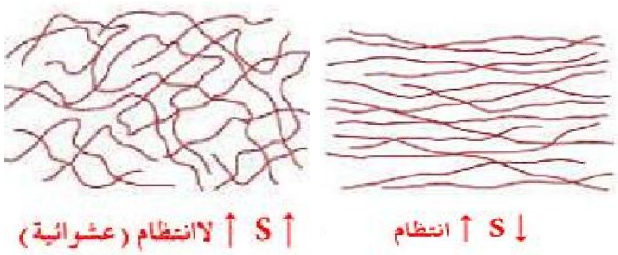
من جهة أخرى، بينت التجربة ان بعض التحولات التي تخضع الى المبدأ الأول وتحققه لا يحدث في الواقع، فالحرارة لا تنتقل بشكل تلقائي من الجسم الاكثر حرارة إلى الاقل ولا يحدث العكس، فمثلا وعند وقوع صخرة من اعلى جبل فهي لا تعود لتتدحرج الى الاعلى الى قمة الجبل. وكذلك انتشار رائحة الطيبة في الغرفة عند فتح زجاجه عطر واستحالة عودة الجزيئات المنتشرة الى القارورة تلقائيا.

يشير مضمون ما سبق الى ان الاحداث التلقائية تشير في اتجاه ولا يمكن عكسها تلقائيه تحول او تفاعل تعني ببساطه انه غير عكوس. هذا ما يمكن اعتباره قانونا من القوانين العامة للطبيعة الذي لا يشير اليه البتة المبدأ الاول للديناميكا الحرارية. اذ هذا الاخير غير كافي لوحده للتأطير وشرح كل الظواهر الترموديناميكية. لذلك كانت الضرورة الملحة لإدخال وتعريف مبدا أخر يأخذ بالحسبان هذا المفهوم، أي بإستطاعته وصف التغيرات التي تحدث باي نظام وخاصة التغيرات التلقائيه وغير التلقائية، وبين كالوسيوس (Clausius -1865) بناء على ما سبق من ملاحظات واشارات انه مهما كان نوع النظام (مفتوحا، مغلقا او معزولا) ومهما كان طبيعة التحول عكوس او غير عكوس يمكن تمييز حالته بدالة حالة جديدة وهي دالة الانتروبي (الأنتروبيا) (Entropy)

IV. 2. الأنتروبي (Entropy)

الانتروبي هي خاصيه فيزيوكيميائيه تتعلق بدرجه الفوضى أو زيادة عدم الترتيب، وهي مقياس لعدم النظام أو العشوائية لجمله (نظام) معين بالرمز (S) ووحدتها ($J. mol^{-1} .K^{-1}$)

فكلما كان الانتظام قليلا في النظام (عشوائية أكبر) كانت قيمه الانتروبي كبيرة، وكلما كان نظام أكثر انتظاما (اقل عشوائية) كانت قيمة الانتروبي صغيرة.



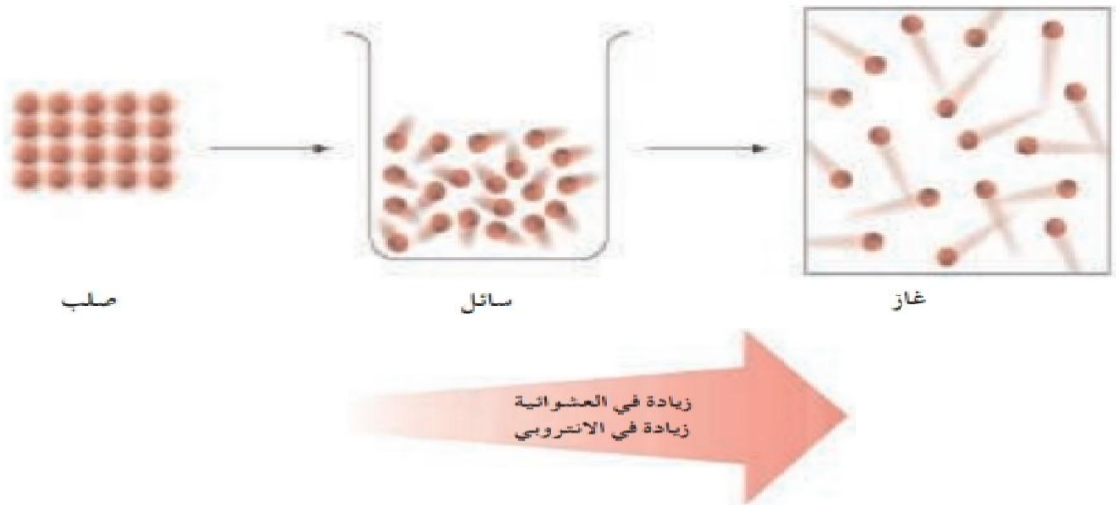
إن جميع التفاعلات الكيميائية والتحولات الفيزيائية السابقة والتي تجرى بشكل تلقائي يرافقها دائما زيادة في اللا أنتظام (اي زيادة في قيمه الانتروبي).

وتقود العمليات التي تجرى في المحلول دائما الى زيادة في الانتروبي، فعندما تذوب بلورات السكر في الماء، يتكسر النظام الهيكلي المنتظم للسكر (المذاب) وكذلك جزء من الانتظام الهيكلي الماء (المذيب). وعليه يكون للمحلول لا انتظام أكثر مما للمذيب النقي معا. وعند إذابة ماده صلبة ايونية مثل كلوريد الصوديوم (NaCl) فإن الزيادة في الانتروبي تحصل نتيجة عاملين هما:

① عمليه تكوين المحلول (خلط المذاب مع المذيب).

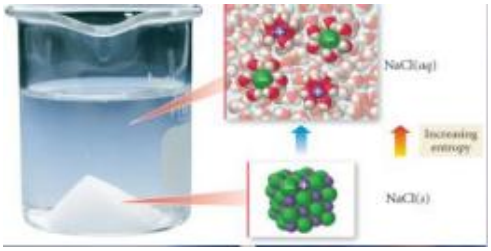
② تفكيك المركب الصلب الى ايونات.

زيادة التسخين ايضا من انتروبي النظام، فالتسخين اضافه الحركات الانتقالية للجزيئات يقوم زيادة الحركات الدورانية والاهتزازية. اضافه لذلك، زيادة درجه الحرارة، تزيد انواع الطاقات المرتبطة جميعها بالحركة الجزيئات وعليه أن النسخين يزيد من عشوائية النظام لذا تزداد الانتروبي النظام.



انتروبي الغازات أكبر من انتروبي السوائل وهذه بدورها أكبر من انتروبي المواد الصلبة

1.2.IV. امثلة مختلفة لتوضيح الزيادة في الأنتروبي للنظام



- اختلاط نقطة الحبر بالماء سهل ويتم طبيعيا، أما إذا أردنا فصل نقطة الحبر ثانيا عن الماء ليصبح لدينا ماء نقي وحبر نقي فتلك عملية صعبة ولا تتم إلا ببذل شغل. فنقول إن حالة المخلوط له إنتروبي كبيرة، بينما حالة الماء النقي والحبر النقي فهي حالة يكون الأنتروبي لها منخفضة.
- من السهل اذابة الملح في الماء اما اعادة فصل الملح عن طريق التبخير، أي بذل طاقة، وهنا نقول ان انتروبي المحلول الملحي اعلى من انتروبي الملح النقي والماء النقي.
- البلورات التي تتشكل من محلول ملحي عندما يتبخر الماء. تعد البلورات أكثر ترتيبا من جزيئات الملح في المحلول، لكن تبخر الماء أكثر عشوائية من المحلول المائي. وعندما نتحدث عن العملية بالكامل فان الأنتروبي او العشوائية للنظام تزداد.

إن الانتروبي دالة حالة شأنها شأن الانتاليبه لذا لا يمكن ان تقاس القيمة المطلقة لها وإنما يقاس التغيير الحاصل في الانتروبي.
$\Delta S_{syst} = S_f - S_i$

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

حيث : S_f : الانتروبي النهائي (final) و S_f: الانتروبي الإبتدائي (ininial)

dQ: كميه الحرارة العنصرية (متناهيه الصغر) المتبادلة عند درجه الحرارة T ، بين نظام والوسط خارجي اثناء التحول.

تنبيه: اعتماد على هاتين العلاقتين السابقتين يمكن حساب التغير مهما كان نوع النظام وطبيعة التحول.

اما إذا أردنا التعبير عن العلاقة تربط بين الأنتروبيات الثلاثة

" **نظام / وسط خارجي/ كون**" (System / Surroundings/ Universe)

اثناء التحول فيمكننا كتابه :

$\Delta S_{total} = \Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} \geq 0$ ، ($\Delta S_{الكلية} = \Delta S_{الكون} = \Delta S_{الوسط\ الخارجي} + \Delta S_{النظام} \geq 0$)

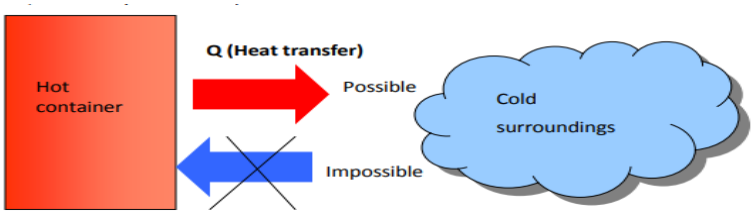
ملاحظة هامة:

- في حالة $\Delta S_{sys} < 0$ (أي نقصان في أنتروبي النظام) فإن ذلك تقابله بالضرورة زيادة في أنتروبي الوسط الخارجي (أي $\Delta S_{surr} > 0$).
- من جهة أخرى، إذا كان التحول عكوسا فإن: $\Delta S_{total} = 0$.
- أما إذا كان التحول غير عكوس فإن: $\Delta S_{total} > 0$.

2.2.IV. نص المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية (The Second Law of Thermodynamics)

الأنتروبي (العشوائية) هو مقدار يصف ويحدد الطاقة الغير متوفرة لبذل شغل في عملية حرارية اي ان مع تحول الطاقة او انتقالها من مكان آخر فان المزيد منها يفقد. وينص القانون الثاني للديناميكا الحرارية على ان هناك ميل طبيعي لأنظمة المعزولة إلى التغير والتحول تلقائيا نحو حالة توزيع تلقائيا إلى حالة أكثر عشوائية.

التحول التلقائي لنظام أو جملة معزولة غير عكوس.



3.IV. تغيرات الانتروبي:

3.1.IV. حالة تغير الحالة الفيزيائية:

التغير الانتروبي اثناء التحول من حاله الفيزيائية الى حاله فيزيائية اخرى تحت درجه ثابته يكون مساوي الى :

$$dS = \frac{\partial Q_{rev}}{T} \Rightarrow \Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

مثال توضيحي: احسب التغير في الانتروبي 2mole من الماء المقطر تحت ضغط 1 atm مع العلم L_{vap}= 540 Cal. g^{-1}

$$dS = \frac{\partial Q_{rev}}{T} \Rightarrow \Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{m \times L_{Vap}}{T_{Vap}} = \frac{m \times M \times L_{Vap}}{T_{Vap}}$$

$$\Delta S = \frac{2 \times 18 \times 540}{370} = 52{,}22\ Cal.K^{-1}$$

3.2.IV. حالة مزج سائلين:

عند مزج كتله (m_1) درجه الحرارة (T_1) مع كتلة (m_2) من السائل عند درجه الحرارة (T_2) في إناء معزول دون حدوث تغير في الحالة الفيزيائية فان التغير في الانتروبي يكون:

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

حيث التغير الأنتبروبي للكتلة (m_1) : ΔS_1

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_{éq}} \frac{\partial Q_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_{éq}} \frac{m_1.c.dT}{T} = m_1.c.ln.\frac{T_{éq}}{T_1}$$

والتغير الأنتبروبي للكتلة (m_2) : ΔS_2

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_{éq}} \frac{\partial Q_{rev}}{T} = \int_{T_2}^{T_{éq}} \frac{m_2.c.dT}{T} = m_2.c.ln.\frac{T_{éq}}{T_2}$$

$$\Delta S = m_1.c.ln.\frac{T_{éq}}{T_1} + m_2.c.ln.\frac{T_{éq}}{T_2}$$

$$\Delta S = c.ln.{T_{éq}}^{m_1+m_2} - c.(ln.{T_1}^{m_1} + ln.{T_2}^{m_2})$$

ومنه :

$$\boxed{\Delta S = c.ln.\frac{{T_{éq}}^{m_1+m_2}}{{T_1}^{m_1} \times {T_2}^{m_2}}}$$

حيث $T_{éq}$ في حالة نفس السائل تكون $T_{éq} = \frac{T_1.m_1+T_2.m_2}{m_1+m_2}$

أما في حالة سائلين مختلفين فإن : $T_{éq} = \frac{T_1.c_1.m_1+T_2.c_2.m_2}{c_1.m_1+c_2.m_2}$

ليصيح التغير في الانتروبي

$$\boxed{\Delta S = ln.\frac{{T_{éq}}^{c_1.m_1+c_2.m_2}}{{T_1}^{c_1.m_1} \times {T_2}^{c_2.m_2}}}$$

مثال توضيحي: احسب التغير في الانتروبي عند خلط 500 g من الكحول الإثيلي (C_2H_5OH) درجة حرارته 60°C مع 1000 g من نفس الكحول درجة حرارته 20°C في إناء معزول علما أن: c_p= 1 Cal. $K^{-1}.mole^{-1}$

الحل: بما أن النظام معزول $Q_1 + Q_2 = 0$

حساب $T_{éq}$ حرارة الإتزان $T_{éq} = \frac{T_1.m_1+T_2.m_2}{m_1+m_2} = \frac{500\,(60+273,15)+1000\,(20+273,15}{50+1000}$

$T_{éq}$ = 306,33 K

بما أن $\Delta S = c.ln.\frac{T_{éq}{}^{m_1+m_2}}{T_1{}^{m_1} \times T_2{}^{m_2}} = 1.ln.\frac{306{,}33^{\frac{1}{46}(500+1000)}}{333{,}15^{\frac{500}{46}} \times 293{,}15^{\frac{1000}{46}}}$

$$\boldsymbol{\Delta S = 0{,}06\ Cal.K^{-1}}$$

IV. 4. الانتروبيه بدلالة المتغيرات T، V و P:

IV.4.1. الانتروبيه بدلالة المتغيرات T و V لتحول عكوس:

من المبدأ الأول لدينا

$$\Delta U = \delta W + \delta Q \Rightarrow \delta Q = \Delta U - \delta W$$

$$\Delta U = n.c_V.dT \text{ ، } \delta W = -n.R.T.\frac{dV}{V}$$

و عليه فإن $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = n.c_V.dT + n.R.T.\frac{dV}{V}$

وبالتكامل نجد أن :

$$\boxed{\Delta S = n.c_V.\ln\frac{T_2}{T_1} + n.R.\ln\frac{V_2}{V_1}}$$

وبعض الحالات الأخرى:

- تحول T= Const

$$\boxed{\Delta S = n.R.\ln\frac{V_2}{V_1}}$$

- تحول V= Const

$$\boxed{\Delta S = n.c_V.\ln\frac{T_2}{T_1}}$$

IV.4.2. الانتروبيه بدلالة المتغيرات P و V لتحول عكوس:

من معادلة الغاز المثالي : $P.V = n.R.T \Rightarrow d(P.V) = d(n.R.T)$

$$\Rightarrow P.dV + V.dP = n.R.dT$$

بالقسمة على P.V نجد :

$$\frac{V.dP}{P.V} + \frac{P.dV}{P.V} = \frac{n.R.dT}{P.V}$$

$$\boxed{\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}}$$

لدينا

$$dS = n.c_V.\frac{dT}{T} + n.R.\frac{dV}{V} = n.c_V.\left(\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V}\right) + n.R.\frac{dV}{V} = n.c_V.\left(\frac{dP}{P}\right) + n.c_P.\frac{dV}{V}$$

بالتكامل نجد

$$\Delta S = n.c_V.\ln\frac{P_2}{P_1} + n.c_P.\ln\frac{V_2}{V_1}$$

وبعض الحالات الأخرى:

- تحول P= Const

$$\Delta S = n.c_P.\ln\frac{V_2}{V_1}$$

- تحول V= Const

$$\Delta S = n.c_V.\ln\frac{P_2}{P_1}$$

4.3.IV. الانتروبيه بدلالة المتغيرات P و T لتحول عكوس:

من القانون العام للغازات المثالية لدينا : $\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$

بالتعويض و التكامل نجد

$$\Delta S = n.c_P.\ln\frac{T_2}{T_1} + n.R.\ln\frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = n.c_P.\ln\frac{T_2}{T_1} - n.R.\ln\frac{P_2}{P_1}$$

وبعض الحالات الأخرى:

- تحول P= Const

$$\Delta S = n.c_P.\ln\frac{T_2}{T_1}$$

- تحول T= Const

$$\Delta S = n.R.\ln\frac{P_2}{P_1}$$

4.3.IV. الانتروبيه للتحول الكظومي:

بما أن Q= O فإن

$$\Delta S = 0$$

مثال توضيحي: احسب التغير في الانتروبي أثناء تحول عكوس لمولين من غاز (H_2) من الحالة الإبتدائية الى الحالة النهائية:

- الحالة الإبتدائية: V_1= 30 L , P_1 = 202,7 Pa

- الحالة النهائية: $P_1 = 102,3$ Pa , $V_1 = 100$ L

علما أن: $c_p = 30,96$ J. K^{-1}.$mole^{-1}$

الحل:

لدينا $$dS = \frac{\partial Q}{T} = \frac{dU}{T} - \frac{\partial W}{T}$$

و لدينا مما سبق أن $$\Delta S = n.c_V.\ln\frac{P_2}{P_1} + n.c_P.\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = n.(c_P - R).\ln\frac{P_2}{P_1} + n.c_P.\ln\frac{V_2}{V_1} = 2(30,96 - 8,314).\ \ln\frac{101,3}{201,7} + \ 2 \times 30,96\ln\frac{100}{30}$$

$$\mathbf{\Delta S = 43,13\ J.K^{-1}}$$

IV.5. المبدأ الثالث للديناميكا الحرارية (3th Law of Thermodynamics):

IV .5 .1. التفسير الإحصائي للانتروبي:

ان الحركة الحرارية الإحصائية تعتمد أساسا على الوصف المجهري للنظام (الجملة) ذرات، جزيئات وقد أُثبت تجريبيا اثناء دراسة حركة الجزيئات على ان الانتروبي المطلقة لجسم نقي تتغير بتغير الجزيئات ويحدد هذا الترتيب بقيمة **أميغا** (Ω)(Omega) وان قيمه(Ω) تتناقص كلما إزداد ترتيب الجزيئات فيما بينها.

NaCl على شكل بلورات (حالة منتظمة)Ω تكون صغيرة

محلول NaCl (حالة اللاإنتظام)Ω تكون كبيرة

2.5.IV الانتروبيه المطلقة:

تعرف الانتروبيه المطلقة على أنها مقياس العشوائيه لجزيئات المادة في الجملة (نظام) الحرارية، اي انها تتعلق بدرجه او مقدار العشوائيه الفوضى

$$S= k \ln \Omega$$

حيث : S : الانتروبيه المطلقة ، k : ثابت بولتزمان (Const Boltzman)

ويكون ترتيب الجزيئات في المنتهى (ترتيب جد منتظم) عند صفر درجة مطلقة (0 K) حيث $\Omega = 1$

3. 5. IV نص المبدأ الثالث

Walther Nernst
1864-1941

عما 1911 نص فالتر هيرمان نيرنست (Walther Nernst) مايلي:

" **انتروبي مادة نقية بلورية يساوي صفر عند صفر المطلق أي أن $S°_{0\,K} = 0$** "

4.5.IV أنتروبي التفاعل الكيميائي

- **التغير الأنتروبي القياسي لتفاعل كيميائي:**

يكتسي هذا المبدأ أهمية بالغة في الديناميكا الحرارية كونه يساعد في حساب الانتروبي القياسية للمادة النقية عند اي درجه الحرارة حساب الانتالبيات التفاعلات المختلفة بتطبيق علاقة هس (Hess)

وقد عرفنا ان الانتروبي دالة حالة، لذلك لا تتعلق أنتروبي التفاعل الا بالحالة الابتدائية والحالة النهائية.

ليكن التفاعل التالي: $aA + bB \rightarrow dD + cC$

يسمح تطبيق قانون هس الانتروبي القياسية للتفاعل ($\Delta S°_{298}$)

$$\Delta S°_R = \sum n_P\ (S°)Products - \sum n_R\ (S°)Reactnts$$

حيث:

$S°_{(Products)}$: الانتروبي القياسية لمادة ناتجة (نواتج) n_P: المعاملات الستوكيومترية للنواتج

$S°_{(Reactnats)}$: الانتروبي القياسية لمادة متفاعلة (متفاعلات) n_R : المعاملات الستوكيومترية للمتفاعلات

أمثلة لقيم الأنتروبي القياسية لبعض المواد (صلبة، سائلة وغازية) بوحدة (u .e):

S°(g)	المواد الغازية	S° (l)	المواد الصلبة	S° (s)	المواد الصلبة
31,23	H_2	16,74	H_2O	1,37	$C_{graphite}$
94,00	O_2	18,17	Hg	0,63	$C_{graphite}$
45,79	N_2	51,20	CCl_4	12,20	Na
46,40	NH_3	70,90	C_6H_{14}	4,51	Si
45,10	H_2O			9,95	Zr
51,10	CO_2	*1 u .e =1 $Cal.mol^{-1}.K^{-1}$			

تنبيه هام:

تكون **الأنتروبي** دوما **أقل عدديا** من **الأنتالبي**، كما يعبر عنها ب **Joul** أو **Cal** وليس **KJoul** أو **Kcal** .

حالة خاصة:

✍ لا يمكن حساب الأنتروبي القياسية لتفاعل عند أي درجة حرارة تختلف عن 298K حسب (قانون كرشهوف)

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^{T_2} \Delta n.c_p\,dT$$

مع

$$\Delta n.c_p = \sum n_i\ (c_p\ )Products - \sum n_i\ (c_p\ )Reactnts$$

✍ في حالة الثوابت cp لا تتعلق بـT ، يمكن كتابة

$$C_T = \Delta S_{298} + \Delta n.c_p\,.\,ln\ \frac{T}{298}$$

الأنتروبي المطلقة لجسم نقي:

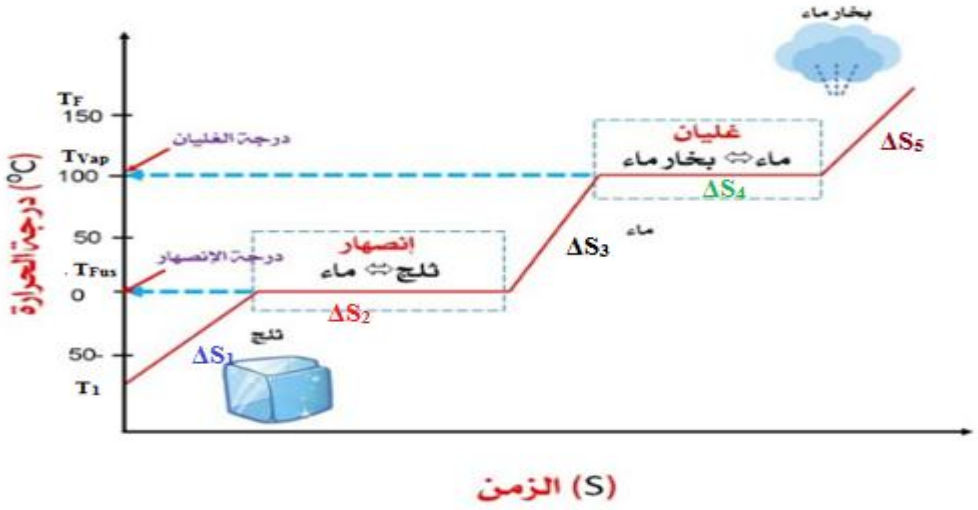
لنفرض أنه لدينا 1mole من جسم نقي عند ضغط ثابت P ، نقوم بتسخين الجسم من T_0 الى T ، لزيادة مقدار الفوضى

جسم نقي عند T_0 =0K (الحالة السائلة) → **ΔS= ?** → **جسم نقي عند T (الحالة الغازية)**

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5$$

$$\Delta S = \int_{T_0}^{T_{Fus}} n.c_{P(s)}\frac{dT}{T} + n.\frac{L_{Fus}}{T_{Fus}} + \int_{T_{Fus}}^{T_{Vap}} n.c_{P(l)}\frac{dT}{T} + n.\frac{L_{Vap}}{T_{Vap}} + \int_{T_{Vap}}^{T} n.c_{P(g)}\frac{dT}{T}$$

وتمثل مختلف التحولات على النحو التالي:



IV . 6. طاقة جبس الحرة (Gibbs Free Energy)

تبين مما تقدم انه على الرغم من ان زيادة العشوائية النظام (ΔS = قيمة موجبة) وإبعاث الحرارة (ΔS = قيمة سالبة) من الخواص المفضلة التي تصاحب التغيرات التلقائية إلا أن هناك عددا من المتغيرات التلقائية التي يرافقها اما تناقص في كميه العشوائية (ΔS = قيمة سالبة) او امتصاص الطاقة (ΔH = قيمة موجبة) ، لذلك التغير في الأنتروبي (موجب أو سالب) بمفرده - اي بمعزل عن الانتالبي – أو معرفة التغير الأنتالبي بمفرده – أي بمعزل عن التغير في الأنتروبي - لا يساعد على تحديد وبشكل دقيق إمكانية حصول التغير بشكل تلقائي او عكس ذلك.

في العام 1800 تمكن بروفسور الرياضيات و الفيزياء جي ولأرد جبس (J.Willard Gibbs) بصياغة علاقة تجمع بين الإنتالبي (H) والانتروبي (S) ، تتيح لنا التنبؤ بتلقائية التفاعل بشكل ابسط من الاعتماد على استخدام قيم الإنتالبي والانتروبي كلا على انفراد ، لذا ادخل العالم جبس دالة ترموديناميكة جديدة سميت باسمه طاقة جبس الحرة (Gibbs Free Energy) أو الأنتالبيه الحرة و التي ويرمز لها بالرمز (G) .

(بثبوت درجة الحرارة والضغط) $G = H - TS$

وحيث ان الطاقة الحرة تعتمد على دالتي الانتروبي الانتالبي فإن الطاقة الحرة هي **داله حالة** أيضا، وعليه الطاقة الحرة لا تعتمد على المسار التغيير أو التحول ولكن تعتمد الحالة الابتدائية (المواد المتفاعلة، G_R) والحالة النهائية (المواد الناتجة، G_P) للنظام $\Delta G = G_P - G_R$

ولما كانت التفاعل التلقائي مصحوبا بانخفاض في الطاقة أو الانتالبي والتي هي جزء من علاقة الطاقة الحرة فأن تلقائية التفاعل تستلزم ان يكون (G_P) اقل من (G_R) أوبعباره اخرى ΔG كمية سالبة.

وتعد طاقة جبس الحرة (ΔG) مؤشرا حقيقيا لتلقائية التغيرات الفيزيائية والتفاعلات الكيميائية من عدمها، على كل حال- يمكن تلخيص العلاقة بين إشارة كمية ΔG ونوع التفاعل الكيميائي او التغير الفيزيائي على الشكل التالي:

قيمة ΔG	نوع التفاعل (ثبوت الضغط و درجة الحرارة)
موجبة ($\Delta G>0$)	التفاعل او التغير الفيزيائي غير تلقائي (يحدث بشكل تلقائي بالاتجاه المعاكس).
صفر ($\Delta G=0$)	التفاعل أو التغير الفيزيائي في حالة اتزان
سالبة ($\Delta G<0$)	التفاعل أو التغير الفيزيائي يجرى تلقائيا

إضافة إلى ما تقدم يكمن إستخدام معادلة جيبس – هيموتز (Gibbs-Helmholtz equation) لحساب التغير في الطاقة الحرة للنظام عند ثبوت درجة الحرارة والضغط. $\Delta G= \Delta H - T\,\Delta S$

- تكوين روابط قوية يعني : $\Delta H<0$
- عشوائية أو فوضى أكبر يعني : $\Delta S>0$

ومنه فإن التحول يكون مرجحا إذا كانت $\Delta G < 0$ أي كلما كانت صغيرة كلما كان إحتمال وقوع التحول كبيرا.

مثال توضيحي:

احتراق الكربون عند 298 K . ما هو التفاعل الأكثر احتمالا ؟.

التفاعل	$\Delta H°_{298}$ ($Kcal.mol^{-1}$)	$\Delta S°_{298}$ ($Kcal.mol^{-1}.K^{-1}$)	$\Delta G°_{298}$ ($Kcal.mol^{-1}$)
$C+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	-26,4	47,3	-32,8
$C+O_2 \rightarrow CO_2$	-14,1	51,1	-94,3

إذن تكوين CO_2 هو التفاعل الأكثر إحتمالا لأن أنتالبيته الحرة هي الأصغر.

لدينا إذن معيار للتطور هو دالة متغيرات النظام، صالح للتطبيق بغض النظر عن كون نظام معزولا او غير معزولا. وعليه يمكن نص ما يلي:

" إن شرط تتطور التلقائي لنظام، عند درجه الحرارة وضغط ثابتين هو نقصان إنتالبي الحرة"

اما في حالة استخدام القيم القياسية لكل من التغيير في الانتالبي ($\Delta H°$) والتغيير في الانتروبي ($\Delta S°$) فان التغير في الطاقة الحرة المقاس يسمى بالتغير في الطاقة الحرة القياسية ($\Delta G°$) وعليه يعاد صياغة المعادلة أعلاه على الشكل التالي :

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

IV .6.1. طاقة جبس الحرة القياسية للتفاعل (Standard Gibbs Free Energy of Reaction)

تعرف طاقة جبس الحرة القياسية للتفاعل والتي يرمز لها بالرمز ($\Delta G°_R$)، بانها التغير في قيمية الطاقة الحرة للتفاعل عندما يجري تحت الظروف القياسية للتفاعل (25°C و 1atm) ولحساب ($\Delta G°_R$) لأي تفاعل يمكن استخدام قيم طاقة كيس الحرة للتكوين القياسية (Standard Gibbs free energy of formation) التي يرمز لها بالرمز ($\Delta G°_f$)، تعرف طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية بأنها مقدار التغيير في الطاقة الحرة عند تكوين مول واحد من أي مركب من عناصره الأساسية بإثبت صورها عند الظروف القياسية 25°C و 1atm.

هذا ويمكن إيجاد بالتغير في الطاقة الحرة القياسية لأي تفاعل كيميائي بإستخدام قيم طاقات التكوين الحرة القياسية للمواد المتفاعلة $(\Delta G°_f)_R$ والمواد الناتجة $(\Delta G°_f)_P$، بنفس الطريقة التي استخدمناها لحساب تغير الانتالبي القياسي (قانون هيس).

$$\Delta G°R = \sum n_P\ (\Delta G°f)Products - \sum n_R\ (\Delta G°f)Reactnts$$

ملاحظة هامة:

- تؤخذ قيم $\Delta G°_f$ للأجسام البسيطة من جدول الديناميكا الحرارية (عند 298K، 1atm)
- تكون قيم $\Delta G°_f$ لأي عنصر في حالته القياسية تساوي صفرا.
- حتى يكون تفاعل ما تلقائي يشترط في درجة الحرارة أن تكون:

$$\Delta G°_R = \Delta H°_R - T\,\Delta S°_R \leq 0$$

إذن:

$$T \geq \frac{\Delta H°}{\Delta S°}$$

وتسمى **الحرارة الدنيا**

من بين التطبيقات المهمة للأنتالبي الحرة إستعمالها في حساب ثابت التوازن لنظام كيميائي (K) من خلال العلاقة التالية:

$$\Delta G°_R + RT.\ Ln\ K = 0 \Rightarrow$$

$$\boxed{K = exp^{(-\frac{\Delta G°_R}{R.T})}}$$

وستتم، بإذن الله، دراسة وتفصيل هاتين العلاقتين في الفصل القادم " مدخل في التوازنات الكيميائية"

سلسلـــــة التمارين
(المبدأ الثاني والثالث في الديناميكا الحرارية)

التمـــــرين - 1- :

تنبأ فـيما إذا كان التغير في الانتروبي ΔS أكبر او اقل من الصفر للعمليات الاتية :

أ. تجمد كحول الأثيل

ب. تبخر سائل البروم

ت. ذوبان الجلوكوز في الماء

ث. تبريد غاز النتروجين من 80°C الى 20°C .

الجواب: أ - ث : $\Delta S<0$ ، ب -ج : $\Delta S>0$

التمـــــرين - 2- : (الامتحان الدورة العادية في كيمياء-2 -2022- جامعة الوادي- الجزائر).

نريد أن نُـــبخر 1mol من اليود (I_2) الصلب والمأخوذ عند درجة الحرارة 25°C .

أحسب عندئذ التغير الذي سيحدث في الأنتربي ($\Delta S°$) بين درجة 25°C و درجة التبخر 184 °C وهذا تحت ضغط ثابت.

علما أن:

$Cp\ (I_2,s) = 54,6\ J.mol^{-1}.K^{-1}$, $Cp\ (I_2, l) = 81,5\ J.mol^{-1}.K^{-1}$, $T_{Fus} = 113.6\ °C$, $T_{Vap} = 184°C$,
$\Delta H°_{Fus}\ (I_2,s) = 15,64\ kJ.mol^{-1}$, $\Delta H°_{Vap}\ (I_2, l) = 25,5\ kJ.mol^{-1}$.

الجواب $\Delta^\circ S_R = 124,06\ J.K^{-1}$

التمـــــرين - 3- :

نعتبر التفاعل التالي: $H_2O_{(g)} + CO_{(g)} \rightarrow H_{2(g)} + CO_{2(g)}$

تعطى :

المركب	ΔH°_f (KJ.mol^{-1})	ΔG°_f (KJ.mol^{-1})	S° (J.mol^{-1}.K^{-1})
$CO_{2(g)}$	-393. 50	-394.38	213.60
$H_2O_{(g)}$	-241.80	-228.61	-
$CO_{(g)}$	-110.50	-137.28	197.90
$H_{2(g)}$	-	-	130.60

① أحسب $\Delta^\circ H$, $\Delta^\circ G$, $\Delta^\circ S$ لهذا التفاعل.

② أحسب S° للماء $H_2O_{(g)}$ عند $25C^\circ$.

② الجواب: $\Delta^\circ H_R = -41,2$ KJ، $\Delta^\circ G_R = -28,49$ KJ ، $\Delta^\circ S_R = -42,6$ J.K^{-1} ، $S°\ (H_2O,g) = 188,7$ J.K^{-1}

التمـــــرين - 4- :

ينصهر الماء الإكسجيني H_2O_2 عند درجة حرارة (- 17°C) وحرارته اللاطية للانصهار عند هذه الدرجة تساوي 10,53 KJ/mol

أحسب $\Delta S°$ للتفاعل $H_2O_{2\,(s)} \overset{\Delta S°}{\leftrightarrow} H_2O_{2(l)}$

الجواب: $\Delta S° = 38,79$ J . K^{-1}

التمـــــرين - 5- :

نأخذ وعاء معزول حراريا (بحيث نستطيع إهمال السعة الحرارية)، يحتوي على 20 cm^3 من الماء عند 1,9 °C ، تغمس قطعة من النحاس كتلتها 200g عند درجة حرارة 100°C . نفترض أن السعات الحرارية للماء و النحاس لا تتعلق بدرجة الحرارة، تعطي السعة الحرارية للنحاس: C= 0,09 Cal. g^{-1} .K^{-1}

① أحسب درجة حرارة الجملة عند الإتزان.

② أحسب التغير في الأنتروبية للجملة. هل تظهر لك النتيجة المحصل عليها صحيحة؟

الجواب: $T_{eq} = 283$ K ، $\Delta S=3,50$ J.K^{-1}

تمارين إضافية

التمـــــرين - 1- :

أي من العبارات التالية عبارة صحيحية وأيهما عبارة خطأ.

① التفاعلات الباعثة للحرارة تفاعلات تلقائية.

② التفاعل الذي له ΔS تساوي كمية موجبة تفاعل تلقائي.

③ إذا كانت ΔH و ΔS لهما قيم موجبة فإن قيمة ΔG سوف تتناقص عندما ترتفع درجة الحرارة.

التمـــــرين - 2- :

إذا كان التفاعل الخاص بتحضير مر كب أكريلونتريل (Acrylonitrile) بإتحاد البروبين مع النشادر في وجود الأكسجين عند الدرجة 24,4°C تمثله المعادلة:

$$C_3H_{6(g)} + NH_{3(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow CH_2 - CHCN_{(l)} + 3\,H_2O_{(l)}$$

وإذا علمت أن القيم $\Delta H°_f$ و $\Delta G°_f$ و $S°$ لمواد التفاعل كما في الجدول التالي:

$H_2O_{(l)}$	$CH_2 - CHCN$	O_2	NH_3	C_3H_6	
-285,82	172.9	0	-46,11	20,41	$\Delta H°_f$ (J.mol^{-1})
69,91	188	205,14	192,45	226,9	$S°$ (J.mol^{-1}.K^{-1})
-237,12	208,6	0	-16,45	74,62	$\Delta G°_f$ (J.mol^{-1})

⏳ أحسب $\Delta°H$, $\Delta°G$, $\Delta°S$ لهذا التفاعل.

التمـــــرين - 3- :

⏳ أحسب التغير في كل من الأنتالبي و الأنتروبي والطاقة الحرة عند الظروف القياسية المصاحبة للتفاعلين:

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

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

$\Delta H°_f\,(CaCO_3, g) = -1206,9$ kJ.mol^{-1} ; $\Delta H°_f\,(CaO, s) = -6351$ kJ.mol^{-1} ,

$\Delta H°_f\,(CO_2, g) = -393,5$ kJ.mol^{-1} ; $\Delta H°_f\,(NH_3, g) = -45,9$ kJ.mol^{-1}

$\Delta H°_f\,(N_2, g) = 0$; $\Delta H°_f\,(H_2, g) = 0$

$\Delta S°\ (CaCO_3\ ,g) = 92,9\ J.mol^{-1}.K^{-1}$; $\Delta S°\ (CaO\ ,s) = 38,2\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

$\Delta S°,\ CO_{2\ (g)} = -213,7\ kJ.mol^{-1}$; $\Delta S°\ (NH_3\ ,g) = 193\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

$\Delta S°\ (N_2\ ,g) = 191,5\ J.mol^{-1}.K^{-1}$; $\Delta S°\ (H_2\ ,g) = 130,6\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

- أحسب قيمة التغير في الطاقة الحرة القياسية $\Delta G°$ ، هل هذه التفاعلات تفاعلات تلقائية عند 398 K.

التمـــــرين - 4- :

تحدث التفاعلات التالية داخل كبد الثديات عند درجة حرارة 37°C و pH= 7,5

$$Asparate + Citrulline \rightarrow Arginosuccinate + H_2O \quad \Delta G°_1 = 34,32\ kJ.mol^{-1}$$

$$Arginosuccinate \rightarrow Arginine + Fumarte \quad \Delta G°_2 = 11,71\ kJ.mol^{-1}$$

$$Asparate \rightarrow Fumarte + NH_4^+ \quad \Delta G°_1 = 15,51\ kJ.mol^{-1}$$

- أحسب $\Delta G°$ عند درجة حرارة 37°C و pH= 7,5 من أجل إماهة arginine كي يصبح Citrulline حسب التفاعل:

$$Arginine + H_2O \rightarrow Citrulline + NH_4^+$$

التمـــــرين - 5- : (الامتحان الشامل في كيمياء-2 -2000- جامعة ورقلة- الجزائر).

- أحسب تغيرات الأنتربي خلال تحول 9g من الجليد عند (-10°C) إلى بخار الماء عند (120°C) وتحت الضغط الجوي علما أن :

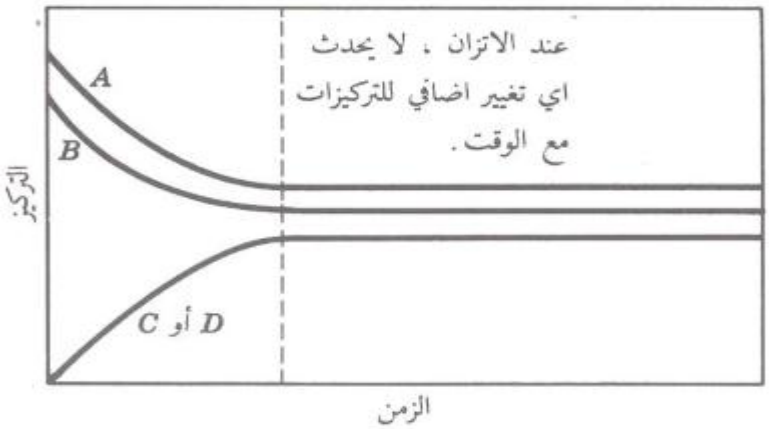
$cp\ (H_2O,\ s) = 9\ Cal.\ mol^{-1}.K^{-1}$, $cp\ (H_2O\ ,l) = 18\ Cal\ mol^{-1}.K^{-1}$,

$cp\ (H_2O,\ g) = 7,2\ Cal\ mol^{-1}.K^{-1}$, $\Delta H_{fus}\ (H_2O,\ s) = 1300\ Cal.mol^{-1}$

$\Delta^{\circ}H_{vap}\ (H_2O\ ,l) = 9700\ Cal.mol^{-1}$

1.V. تمهيد:

عندما يحدث تفاعل كيميائي تلقائياً، تتغير تركيزات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة بينما تنقص الطاقة الحرة للنظام. وفي النهاية، تصل الطاقة الحرة الى حد أدنى، ويصل النظام الى حالة اتزان. وإذا تتبعنا التراكيز، أثناء حدوث ذلك، فإننا نلاحظ أنها تصل الى قيم ثابتة كما تلاحظ من الشكل الوصول الى الإتزان للتفاعل: $A + B \rightleftharpoons C + D$



ونجد أن معدل السرعة التي تتكون بها النواتج من المواد المتفاعلة يقترب من معدل السرعة التي تتكون بها المواد المتفاعلة من النواتج. وعند الوصول في النهاية، الى حالة الاتزان، يحدث كل من التفاعلين الأمامي والمنعكس بنفس معدلات السرعة، ولا تتغير التركيزات بعد ذلك. أي أن الاتزان يكون ديناميكياً بمعنى استمرارية التفاعلين الأمامي والعكسي دون تغير ملحوظ في التراكيز. إن جميع الأنظمة الكيميائية تميل نحو الإتزان.

2.V. الإتزان الساكن والإتزان الديناميكي

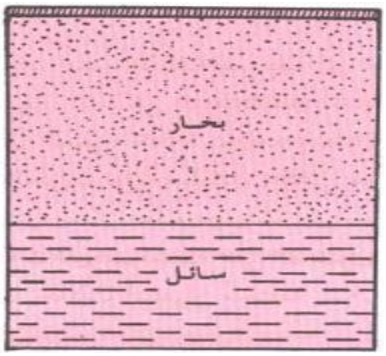
يقال عن بأنه في حالة توازن عندما لا تلاح عليه أي تغيرات مع مرور الزمن

✍ الإتزان الساكن (Static Equilibrium)

ويمتاز بعدم حدوث تغيرات سواء على المستوى العيني (macroscopic level) أو على المستوى الجزيئي (microscopic level).

✍ الإتزان الديناميكي (Dynamic Equilibrium)

ويمتاز بعدم حدوث تغيرات على المستوى العيني للنظام المتوازن ديناميكياً، ولكن يمتاز بحدوث تغيرات نشطة على المستوى الجزيئي.



مثال توضيحي:

حالة توازن ديناميكي لنظام يتكون من الماء السائل وبخار الماء يتساوى فيه معدلا التبخر والتكثف، يمكن ملاحظة أن عدد جزيئات الماء في الغازية وفي وهذا يعني عدم حدوث تغيرات عينية على النظام.

الإتزانات الكيميائية هي توازنات ديناميكية.

3.V. التفاعلات غير الانعكاسية والانعكاسية (Irreversible and Reversible Reactions)

يهتم الكيميائيون بدراسة العديد من التفاعلات الكيميائية التي تخدم كثيراً من مجالات التطبيق وبخاصة الصناعية، ويحدث التفاعل الكيميائي بين المواد التي تخلط مع بعضها المواد المتفاعلة وعند توافر ظروف معينة تختفي هذه المواد، وتتكون مواد جديدة تسمى بالمواد الناتجة. وتقسم التفاعلات الكيميائية- حسب اتجاه التفاعل- الى قسمين، وهما:

- تفاعلات غير انعكاسية (غير عكسية) (Irreversible reactions) (ذات اتجاه واحد) ($\longrightarrow$)
- تفاعلات انعكاسية (عكسية) (Reversible reactions) (ذات اتجاهين). ($\rightleftharpoons$)

تعرف التفاعلات غير الانعكاسية والتي تسمى بتفاعلات تامة بأنها: التفاعلات الكيميائية التي يتم فيها وعند ظروف معينة استهلاك تام لاحد أو جميع المواد المتفاعلة، ولا يكون للمواد الناتجة عند ظروف التفاعل نفسها ، حيث يحدث في اتجاه واحد فقط وهو اتجاه المواد الناتجة، ويرمز لهذه التفاعلات بسهم ذي اتجاه واحد ($\longrightarrow$) يشير رأسه الى المواد الناتجة. فعلي سبيل المثال عند اختراق وقود السيارات (البنزين) احتراقا تاما ينتج عنه تكوين غاز ثنائي اوكسيد الكربون وبخار الماء، هذه العملية غير انعكاسية فمن الصعوبة جداً، إذا لم نقل مستحيلة، أن تتمكن من اعادة ثنائي اوكسيد الكاربون وبخار الماء الناتج من هذه العملية الى بنزين مرة اخرى، مثل هذه التغيرات نقول انها حدثت باتجاه واحد وأنها تفاعلات تامة غير انعكاسية.

ومن أمثلتها:

$$H_2SO_{4\,(aq)} + 2NaOH_{(aq)} \longrightarrow Na_2SO_{4\,(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

$$Na_2CO_{3\,(s)} + 2HCl_{(aq)} \longrightarrow NaCl_{(aq)} + CO_{2\,(g)} + H_2O_{(l)}$$

أما النوع الآخر من التفاعلات فهي التفاعلات غير العامة وتسمى بالتفاعلات الانعكاسية وهي تفاعلات لا تستهلك المواد المتفاعلة فيها كلياً بسبب أن المواد الناتجة تبدأ بتكوين المواد المتفاعلة ويستمر هذا الوضع مهما طال وقت التفاعل أي لا يتم فيها استهلاك المواد المتفاعلة تماما، ويؤشر ذلك في المعادلة بوضع سهمين لهما رأسان متضادان

($\rightleftharpoons$) للدلالة على ذلك، أي أن التفاعل يسير في اتجاهين أمامي وخلفي. فمثلاً تتم عملية التنفس بطريقة التبادل الغازي حيث إن الدم القادم إلى الحويصلات الرئوية يكون محملاً بخار الماء وغاز CO_2 ، فيطرح الدم هذه المواد ويأخذ غاز الأوكسجين فيصح دماً مؤكسجاً لم يعطي الأوكسجين بعملية التنفس الداخلي ويأخذ بخار الماء و CO_2 وهكذا تستمر عملية التنفس ، وهنالك الكثير من الأمثلة التي تعبر عن التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية الانعكاسية ومنها:

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$$

$$Fe_3O_{4\,(s)} + 4H_{2\,(g)} \rightleftharpoons 3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(l)}$$

$$N_2O_{4\,(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2\,(g)}$$

يمكن تلخيص أهم الفروق بين التفاعلين العكسي وغير العكسي بالجدول التالي.

أهم الفروق بين التفاعلات العكسية وغير العكسية التفاعل غير العكسي

التفاعلات غير العكسية	التفاعلات العكسية
يحدث في اتجاه واحد ($\longrightarrow$)	يحدث في اتجاهين متعاكسين ($\rightleftharpoons$)
تتفاعل تقريباً المواد المتفاعلة كلياً	المواد الناتجة تتفاعل مع بعضها لتعطي المواد المتفاعلة.
المواد الناتجة لا تتفاعل مع بعضها البعض	يتفاعل جزء من المواد المتفاعلة

V .4. خواص الإتزان الكيميائي

- النظام الكيميائي يتجه نحو حالة الإتزان تلقائياً، بمعنى أنه يستمر بمعدل قد يكون كبيراً أو صغيراً، وأنه لا يبتعد عن حالة الإتزان تلقائياً ولكن بتأثير خارجي، مثل: تغير في الضغط أو درجة الحرارة. وبمجرد ترك النظام الكيميائي لنفسه، يبدأ في العودة الى حالة اتزان كيميائي. والسبب في سير كل النظم المعروفة الى حالة اتزان هو الإختلاف في سرعة التفاعلات العكسية فيها، وأن حالة الإتزان الكيميائي هي حالة تساوي سرعتي التفاعلين الأمامي والعكسي في النظام الكيميائي.

- حالة الإتزان الكيميائي يمكن الوصول إليها من الناحيتين أي ناحية المتفاعلات أو ناحية النواتج، ففي مثال التكسير الحراري لكربونات الكالسيوم فإننا نجد عند كل درجة حرارة معينة كمية محددة من ثاني أكسيد الكربون في اتزان مع $CaO_{(s)}$, $CaCO_{3\,(s)}$.
- الإتزان الكيميائي ديناميكي ومع ذلك فإن تركيز المواد ثابت لا يتغير مع مرور الزمن بسبب أن سرعة التفاعل الأمامي تساوي سرعة التفاعل الخلفي وبالتالي فإن الخواص المنظورة والملموسة ثابتة.

V .5. التفاعلات الانعكاسية المتجانسة وغير المتجانسة التفاعلات

التفاعلات الانعكاسية المتجانسة (Reversible homogenous reactions)

هي التفاعلات التي تكون فيها المواد المتفاعلة والناتجة جميعها في طور واحد ومن امثلتها (علماً بأن جميع التفاعلات تجري في نظام مغلق).

$$N_2O_{4\,(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2\,(g)}$$

$$Zn_{(s)} + S_{(s)} \rightleftharpoons ZnS_{(s)}$$

$$HCOOH_{(l)} + CH_3OH_{(l)} \rightleftharpoons HCOOCH_{3\,(l)} + H_2O_{(l)}$$

التفاعلات الانعكاسية غير المتجانسة (Irreversible homogenous reactions)

فهي التفاعلات التي توجد فيها المواد المتفاعلة والناتجة في أكثر من طور واحد ومن امثلتها (علماً أن جميع التفاعلات تجري في نظام مغلق) .

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$$

$$2\,NaHCO_{3\,(s)} \rightleftharpoons Na_2CO_{3\,(s)} + CO_{2\,(g)} + 4H_2O_{(g)}$$

$$2Hg_{(l)} + O_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2\,HgO_{(s)}$$

V.6. قانون فعل الكتلة والإتزان الكيميائي (The Law of Mass Action and Chemical Equilibrium)

وجد بالتجربة أن كل تفاعل مستقل، تكون له حالة الإتزان النوعية الخاصة به، والتي توجد في علاقة محددة بين تركيزات المواد المتفاعلة والناتجة.

ولتوضيح هذه العلاقة فإننا سنأخذ التفاعل بين الهيدروجين واليود، حيث في عام 1941 قام العالمان تيلور وكريست (Taylor and Crist) بعدة تجارب مهمة للتفاعل التالي:

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

عند خلط مول واحد من غاز الهيدروجين مع مول واحد من غاز اليود في إناء التفاعل لتكوين غاز يوديد الهيدروجين عند 445°C فالمفروض أن يتكون 2mol من يوديد الهيدروجين.

لكن وجد عمليا بتحليل الخليط عندما يصل هذا التفاعل الى حالة الاتزان الكيميائي الديناميكي انه يحتوي 78% من غاز HI و 11% من كل من غازي اليود والهيدروجين بحالتيهما الجزيئية، وبالمثل اذا سخن غاز HI النقي عند

درجة الحرارة نفسها فانه يتفكك الى غازي الهيدروجين واليود، ويحتوي الخليط دائما على 78% من غاز HI عند الاتزان و 11% من كل من غازي اليود والهيدروجين.

يطلق على العلاقة التي تربط بين سرعة التفاعل الكيميائي وتراكيز المواد قانون فعل الكتلة والذي ينص :

" عند ثبوت درجة الحرارة فان سرعة التفاعل الكيميائي في اي اتجاهاً كان تتناسب طردياً مع التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة كلا منها مرفوع الى اس يمثل عدد المولات الموضوع امام كل مادة في المعادلة الكيميائية الموزونة."

وعند تطبيق قانون فعل الكتلة وللتفاعل المشار اليه اعلاه

$$H_{2\,(g)} + I_{2\,(g)} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} 2HI_{(g)}$$

يمكن التعبير عن سرعة التفاعل الأمامي (R_f)، وسرعة التفاعل الخلفي (R_b) رياضياً وحسب قانون فعل الكتلة كالاتي

$$R_f = k_f [H_2][I_2] , \quad R_b = - k_b [H_2]^2$$

7.V. ثابت الاتزان (Equilibrium Constant)

لنفرض انه لدينا التفاعل الانعكاسي المتزن الاتي:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

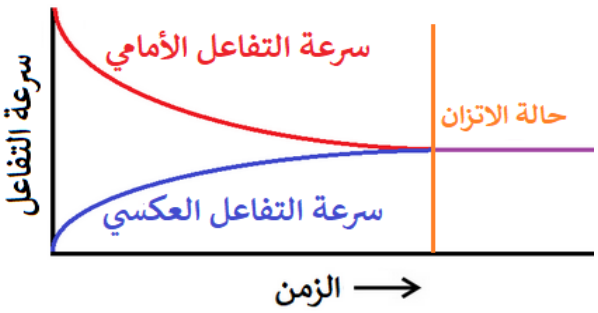
حيث A و B و C و D تمثل المواد المتفاعلة والناتجة أما a و b و g و h فتمثل اعداد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة. عند تطبيق قانون فعل الكتلة بالنسبة الى التفاعل الامامي نجد أن:

$$R_f = k_f [A]^a [B]^b$$

اما عند تطبيق قانون فعل الكتلة بالنسبة إلى التفاعل الخلفي نحصل على العلاقة:

$$R_b = k_b [C]^c [D]^d$$

حيث: K_f ، K_b و تمثل ثابتي تناسب سرعة التفاعل الامامي والخلفي على التوالي.



وعند حصول الاتزان فإن سرعة التفاعل الامامي تساوي سرعة التفاعل الخلفي ($R_f = R_b$) ، لذا نحصل على: =

$$k_f [A]^a [B]^b \; k_b [C]^c [D]^d$$

إذن:

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{[D]^d[C]^c}{[A]^a[B]^b}$$

ان قسمة قيمة ثابتة k_f على قيمة ثابتة أخرى k_b هو مقدار ثابت اخر يعرف بثابت الاتزان (K_{eq}) ، لذا تصبح المعادلة (4) على الصورة الاتية:

$$K_{eq} = \frac{[D]^d[C]^c}{[A]^a[B]^b}$$

يعرف ثابت الاتزان (K_{eq}) بأنه النسبة بين ثابت تناسب سرعة التفاعل الامامي (k_f) وثابت تناسب سرعة التفاعل الخلفي(k_b). كما انه يعرف ايضاً بانه حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد الناتجة عند حالة الاتزان مقسوماً على حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة عند الاتزان كل منها مرفوع لاس عدد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة، وهي قيمة ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة.

ملاحظات تأكيدية لما سبق:

① حالة الإتزان الكيميائي لا تعني توقف التفاعل فهي (حالة ديناميكية)

② عند الوصول الي حالة الاتزان تثبت تركيزات المتفاعلات والنواتج

شروط استمرار حالة الإتزان:

لكي تستمر حالة الإتزان الكيميائي يجب أن تكون:

1. جميع المتفاعلات والنواتج موجودة في حيز التفاعل (عدم خروج غاز أو راسب أو تشكل مادة تامة التأين)
2. ظروف التفاعل مثل: (التركيز- الضغط- الحرارة) ثابتة لم تتغير بمعني
   - عدم الإضافة أو النزع لأحد المواد سواء كانت متفاعلة أو ناتجة
   - عدم التسخين أو التبريد
   - عدم زيادة أو تقليل حجم وعاء التفاعل بهدف تغيير الضغط

مثال توضيحي:

ليكن التفاعل المتزن الاتي: $N_{2\,(g)} + 3H_{2\,(g)} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} 2NH_{3\,(g)}$

وجد ان ثابت سرعة التفاعل الامامي k_f يساوي 0,11 وثابت سرعة التفاعل الخلفي k_b يساوي 0,05 ، أحسب ثابت الإتزان (K_{eq}) للتفاعل.

الحل : $$K_{eq} = \frac{k_f}{k_b} = \frac{0,11}{0,05} = 2,2$$

8.V. طرق التعبير عن ثابت الإتزان (Methods of Expressing the Equilibrium Constant)

ثابت الإتزان هو مقدار ثابت يعبر عن حالة الإتزان التي تصل إليها مجموعة من المواد الكيميائية المتفاعلة عكسياً عندما تكون سرعتا التفاعلين العكسيين متساوية. وقيمة ثابت الإتزان ثابتة عند درجة حرارة معينة ويتم الحصول عليه تجريبياً. ومن قانون فعل الكتلة فإن هذا الثابت له قيمة هي عبارة عن كسر بسطه حاصل ضرب تراكيز المواد الناتجة ومقامه حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة، مرفوع تركيز كل مادة منها الى أس يساوي معامله في المعادلة الموزونة.

ثابت الإتزان بدلالة التراكيز المولارية (Equilibrium Constant in Terms of Molar Concentrations)

عند قياس تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة عند حصول الاتزان بالمولارية $[M]$ فان ثابت الاتزان يرمز له بالرمز (K_c) ثابت الاتزان بدلالة التراكيز المولارية ، فيكون ثابت الاتزان لها وتكتب على الصورة الاتية:

$$K_c = \frac{[D]^d \times [C]^c}{[A]^a \times [B]^b}$$

ملاحظة هامة:

ويكتب ثابت الإتزان أحياناً بوحدات وأحياناً أخرى بدون وحدات ويعتمد هذا على عدد المواد الناتجة وعدد المواد المتفاعلة فإذا كان عدد النواتج مساو لعدد المتفاعلات كان K_c بدون وحدة.

- ✓ فإذا كان (a=b=c=d) متساوية فإن Kc بدون وحدات
- ✓ وإذا كان مثلا (a=b=1 ، c=d=2) فإن Kc ($mol.L^{-1})^2$

ثابت الإتزان بدلالة الضغوط الجزئية (Equilibrium Constant in Terms of Partial Pressure)

إن كثيراً من الإتزانات الكيميائية تكون بين مواد غازية أو تشترك فيها مواد غازية، وكثيراً ما يكون من المناسب التعرف على كمية الغاز بدلالة ضغطه، حيث يرتبط ضغط الغاز (P) بكميته (عدد المولات) (n) عبر القانون العام للغازات:

$$PV = n\,R\,T \Rightarrow P = \frac{n}{V} R.T$$

إذن

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{R.T} = P\,(R.T)^{-1}$$

$$\frac{n}{V} = C = P\,(R.T)^{-1}$$

حيث C تُعبر عن التركيز الولاري الذي يرمز له بقوسين : [ ]

ونرمز لثابت الإتزان بالرمز K_p عند التعبير بالضغوط الجزيئية. وإذا كانت المواد في التفاعل التالي في الحالة الغازية:

$$aA_{(g)} + bB_{(g)} \leftrightharpoons cC_{(g)} + dD_{(g)}$$

فإن ثابت الإتزان بدلالة الضغوط الجزيئية يكتب:

$$K_p = \frac{P_{(D)}{}^{d} \times P_{(C)}{}^{c}}{P_{(A)}{}^{a} \times P_{(B)}{}^{b}}$$

ملاحظة هامة:

يستخدم قانون K_p إذا كانت المواد في الحالة الغازية فقط، لأن الضغط لا يؤثر إلا على الغاز. المواد التي تكون في حالة صلبة (S) أو سائلة (L) (كمذيب) لا تكتب تراكيزها في قانون ثابت الاتزان وذلك لأن تركيزها يبقى ثابتاً أثناء التفاعل الكيميائي (تعتبر قيمتها تساوي الوحدة) مهما اختلفت كميتها عند درجة حرارة معينه.

العلاقة التي تربط بين Kp و Kc (Relationship between Kc, K_p)

هنالك علاقة تربط بين ثابت الاتزان المعبر عنه بدلالة الضغوط الجزئية K_p وثابت الاتزان المعبر عنه بدلالة التراكيز المولارية K_c وذلك حسب العلاقتين الآتيتين:

او بشكلها الآخر:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta n_g}$$

والرمز An يعرف حسب العلاقة الآتية:

$$K_c = K_p\,(RT)^{-\Delta n_g}$$

حيث $\Delta n_{(g)}$: الفرق بين عدد مولات الغازات الناتجة وعدد مولات الغازات المتفاعلة

$$\Delta n_{(g)} = \Sigma\, \Delta n_{(g)\ (Products)} - \Sigma\, \Delta n_{(g)\ (Reactants)}$$

وتتوقف العلاقة بين K_P و K_c على قيمة Δn وكالاتي:

- Δn تساوي صفراً ، فان قيمة $K_c = K_P$
- Δn تساوي قيمة موجبة ، فان قيمة K_P أكبر من قيمة K_c
- Δn تساوي قيمة سالبة ، فان قيمة K_P أصغر من قيمة K_c

مثال توضيحي:

إفترض حصول الإتزان للتفاعل الأتي عند درجة حرارة 300K

$$NH_4HS_{(s)} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} NH_{3\,(g)} + H_2S_{(g)}$$

ووجد أن قيم الضغوط الجزيئية لكل من غازي النواتج عند حصول الإتزان تساوي 0,3 atm . أحسب K_p و K_C للتفاعل.

الحل:

$$K_p = P_{NH3}\, P_{H2S} = (0,3)\,(0,3) = 0,9 \Rightarrow \mathbf{K_p = 0,9}$$

$$\Delta n_{(g)} = \Sigma\, \Delta n_{(g)\ (Products)} - \Sigma\, \Delta n_{(g)\ (Reactants)}$$

$$\Delta n_{(g)} = 2-0 = 2$$

$$K_c = K_p\,(RT)^{-\Delta n_g}$$

$$K_c = 0,09 \times (0,082 \times 300)^{-2} = 1,5 \times 10^{-4} \Rightarrow \mathbf{K_c = 1,5 \times 10^{-4}}$$

ملاحظات لا بد من وضعها في الحسبان عند كتابة صيغة ثابت الاتزان :

1. تأكد من موازنة معادلة التفاعل قبل التفكير في كتابة صيغة ثابت الاتزان .
2. الأسس الموجودة على التراكيز في قانون الاتزان هي نفسها بالضبط معاملات هذه الغازات في المعادلة الموزونة.
3. المواد الصلبة والسائلة النقية المتفاعلة أو الناتجة لا تظهر تراكيزها في صيغة ثابت الاتزان بدلالة الضغط، لان تراكيزها تبقى ثابتة.
4. تركيز المذيب لا يظهر في صيغة ثابت الاتزان، لأنه يبقى ثابت.

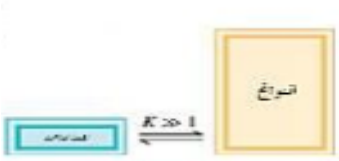
اهمية ثابت الاتزان:

لمعرفة قيمة ثابت الاتزان اهمية كبيرة حيث يمكن لقيمته العددية:

- تحديد اتجاه التفاعل
- بيان العلاقة بين ثابت الاتزان وطريقة كتابة المعادلة.

اتجاه التفاعل من معرفة قيمة ثابت الاتزان

1. إذا كانت قيمة ثابت إتزان التفاعل موجبة (**Kc >1**) فهذا يعني أن:



- تركيز النواتج أكبر من تركيز المتفاعلات
- يكون التفاعل الطردي (الأمامي) هو السائد ($\rightleftharpoons$)

مثال: التفاعل التالي يسير قرب نهايته نحو الإكتمال لأن **Kc >1**

$$H2_{(g)} + Cl2_{(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)} \qquad Kc = 10^{32}$$

2. إذا كانت قيمة ثابت إتزان التفاعل سالبة (**Kc <1**) فهذا يعني أن:

- تركيز النواتج أقل من تركيز المتفاعلات
- يكون التفاعل العكسي (الخلفي) هو السائد ($\rightleftharpoons$)

مثال: التفاعل التالي لايسير نحو الإكتمال لأن **Kc <1**

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)} \qquad Kc = 1,7 .10^{-10}$$

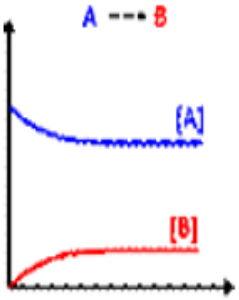
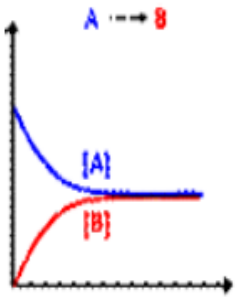
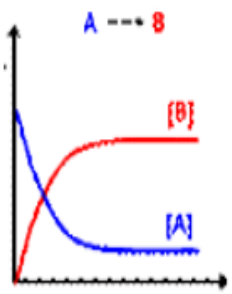
3. إذا كانت قيمة ثابت إتزان (**Kc =1**) فهذا يعني أن: تركيز النواتج = تركيز المتفاعلات

4. القيمة العددية لثابت الإتزان KC تتغير بتغير درجة حرارة النظام فقط

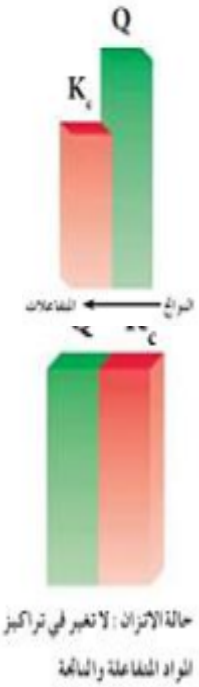
ملحوظة هامة جداً:

- المواد التي لاتكتب في معادلة ثابت الإتزان **Kc** المواد الصلبة (S) والماء النقي إذا كان مذيب (لأن تركيزاتها ثابتة مهما اختلفت كميتها) ، ما عدا ذلك يكتب في معادلة ثابت الإتزان مثل (السوائل ، المحاليل. الغازات).

التعبير بالرسم البياني عن التركيز والزمن وقيمة ثابت إتزان التفاعلKC

[المتفاعلات] < [النواتج]	[المتفاعلات] = [النواتج]	[المتفاعلات] > [النواتج]
KC < 1	KC = 1	KC > 1
		

8.V. حاصل التفاعل (Reaction Quotient)

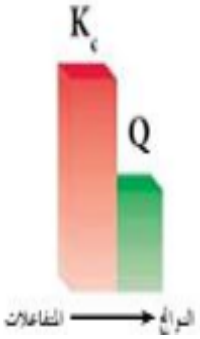


حالة الاتزان : لا تغير في تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة

يمكن لنا في أي لحظة من التفاعل معرفة التجاه التفاعل أو حالة الاتزان إذا أمكن لنا معرفة تراكيز المواد الناتجة والمتفاعلة في تلك اللحظة والتي من خلالها يمكن ان تحد قيمة تسمى ب**حاصل التفاعل** يرمز له بالرمز (**Q**) - حيث Q من Quotient) وتعني حاصل القسمة وهي قيمة افتراضية لثابت الاتزان تحسب في لحظة ما خلال التفاعل للتنبؤ بوصوله الى حالة الاتزان يعبر عن Q بنفس العلاقة المستعملة للتعبير عن Kc والفرق الرئيسي بينهما هو ان التراكيز المستخدمة في علاقة Q هي ليست بالضرورة القيم عند وصول التفاعل إلى حالة الاتزان والعلاقة بين Kc و Q يمكن بوساطتها التنبؤ بحالة الاتزان أو اتجاه سير التفاعل وحسب الاتي:

❶ اذا كانت **Kc= Q** فان النظام في هذه الحالة في حالة اتزان، وتراكيز النواتج والمتفاعلات تراكيز اتزان أي ستبقى ثابتة.

❷ عندما تكون **Q أكبر من Kc (Q>Kc)** فإن التفاعل ليس في حالة اتزان ، وتكون تراكيز النواتج اعلى من تراكيزها عند الاتزان ، لذا فأنها تتناقص للوصول الى حالة الاتزان ، وليحدث ذلك يتجه التفاعل من اليمين (النواتج) إلى اليسار (المتفاعلات).



❸ عندما تكون **Q أصغر من Kc (Q<Kc)** فان التفاعل ليس في حالة اتزان ايضاً ، حيث تكون تراكيز النواتج اقل من تراكيزها عند حالة الاتزان ، لذا تتزايد قيمتها للوصول الى حالة الاتزان ، وليتم ذلك يتجه التفاعل من اليسار (المتفاعلات) الى اليمين (النواتج).

ملخص العلاقة بين Q وKc

المقارنة	كميات المتفاعلات والنواتج	الإتزان
Kc= Q	لا تتغير كميات المتفاعلات والنواتج	لا ينزاح الإتزان إلى أي جهة
Q>Kc	تزداد كميات المتفاعلات وتقل النواتج	ينزاح الإتزان نحو اليسار
Q<Kc	تزداد كميات النواتج وتقل المتفاعلات	ينزاح الإتزان نحو اليمين

مثال توضيحي:

ثابت الإتزان للتفاعل $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ عند 500°C هو 0,06 أدرس الحالات التلية وقرر إتجاه سير التفاعل (علما بأن جميع التراكيز معبرا عنها بوحدة (mol/L

$[H_2]$	$[N_2]$	$[NH_3]$	
2×10^{-3}	10^{-5}	10^{-3}	(1)
0,354	$1,5\times 10^{-5}$	2×10^{-4}	(2)
10^{-2}	5,00	10^{-4}	(3)

الحـــل:

يجب تحديد قيمة Q لكل حالة ونقارنها مع قيمة Kc للتنبؤ باتجاه سير التفاعل:

بالنسبة للحالة (1)

$$\mathbf{Q_{(1)}} = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3\times[N_2]} = \frac{(10^{-3})^2}{(2\times10^{-3})^3\times(10^{-5})} = \mathbf{12,5\times10^5}$$

✓ وحيث ان قيمة Q أكبر من قيمة Kc، فإن التفاعل بسير بالاتجاه الخلفي، أي: إن النظام ينزاح نحو اليسار (باتجاه المتفاعلات) الي ان يصل التفاعل الى حالة اتزان جديدة.

وبالنفس الطريقة يتم حساب بقية الحالات:

نجد: $Q_{(2)} = 0,06$

✓ قيمة Q تساوي قيمة Kc إذن المفاعل في حالة اتزان والتراكيز هي تراكيز اتزان ثابتة.

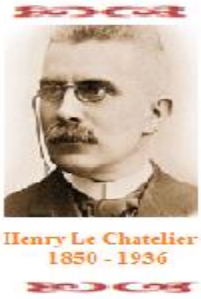
$Q_{(3)} = 0,002$

✓ قيمة Q أصغر من قيمة Kc. إذن التفاعل غير متزن ويسير بالاتجاه الامامي. أي: ان النظام ينزاح نحو اليمين باتجاه النواتج الى ان يصل التفاعل الى حالة اتزان جديدة.

9.V . العوامل المؤثرة على ثابت الإتزان الكيميائي (Factors Affecting Chemical Equilibrium)

لا تتغير قيمة ثابت الإتزان الكيميائي إلا بتغيير درجة الحرارة فقط .

مبدأ لوشاتلييه (Le Chatelier's Principle)



وهو مبدأ منسوب الى العالم الفرنسي هنري لويس لو شاتلييه، والذي توصل إليه عام 1883 وينص على أنه " **حينما يختل توازن نظام كيميائي معين بفعل مؤثر خارجي فإن هذا النظام سينحرف موضع الإتزان فيه نحو الإتجاه المعاكس لفعل المؤثر الخارجي**". وذلك في محاولة لإبطال مفعول هذا المؤثر الخارجي ومن ثم إعادة الإتزان مرة ثانية.

أي أن: **كل ما تمت إضافته يتم تفاعله، وكل ما تمت إزالته يتم تعويضه**

معلومة إضافية: قام العالم لوشاتلييه بوضع ما يعرف باسم مبدأ أو قاعدة لوشاتلييه أو قانون الإتزان المتنقل. ويعتبر مبدأ لوشاتلييه النسخة الكيميائية لقانون نيوتن الثالث يقول مبدأ Le Chatelier أنه: مهما كان التغيير في نظام في حالة إتزان، فإن النظام يستجيب لعكس هذا التغيير

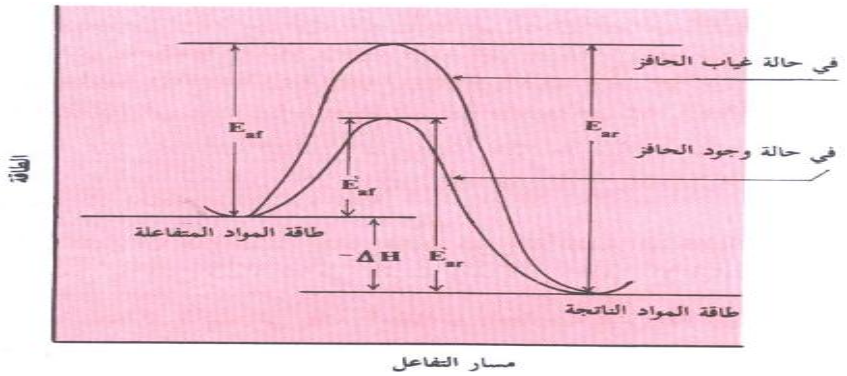
وتنحصر المؤثرات الخارجية التي قد تؤدي الى الإخلال بالإتزان في ما يلي:

❶ **تأثير إضافة الحافز لأي تفاعل:**

يؤدي الحافز إلى زيادة سرعة التفاعل نتيجة لخفض طاقة تنشيط التفاعل وفي التفاعل المتزن كيميائياً فإن إضافة الحافز سيزيد من سرعتي التفاعلين المباشر والمعاكس.

ملحوظة هامة: ان الحافز (العامل المساعد) هي مادة لا تشترك في التفاعل الكيميائي بل تساعد فقط على زيادة سرعته.

مخطط الطاقة لتفاعل كيميائي عكسي في حالة وجود حافز وفي حالة غيابه حيث يختلفان في طاقة التنشيط



❷ تأثير تغيير درجة الحرارة على الإتزان:

يؤدي رفع درجة الحرارة إلى زيادة سرعة التفاعل الكيميائي، ولقد حددت معادلة فانت هوف (Hoff t'Van) العلاقة بين درجة حرارة التفاعل وثابت سرعة التفاعل عند ضغط ثابت وحجم ثابت كما يلي:

$$\ln K_p = \frac{-\Delta H^\circ}{R.T} + Constant$$

ويمكن تلخيص أثر زيادة درجة الحرارة أو نقصانها على موضع الإتزان وثابت الإتزان بالجدول التالي:

العامل المؤثر	نوع التفاعل	حالة الإتزان	قيمة ثابت الإتزان
زيادة درجة الحرارة	طارد للحرارة $(\Delta H < 0)$	ينزاح الإتزان نحو اليسار	تقل
نقص درجة الحرارة		ينزاح الإتزان نحو اليمين	تزداد
زيادة درجة الحرارة	ماص للحرارة $(\Delta H > 0)$	ينزاح الإتزان نحو اليمين	تزداد
نقص درجة الحرارة		ينزاح الإتزان نحو اليسار	تقل
زيادة درجة الحرارة	لا ماص ولا طارد $(\Delta H = 0)$	لا يؤثر	لا يؤثر
نقص درجة الحرارة			

❸ تأثير تغيير التركيز للمواد المتفاعلة أو الناتجة على موضع الاتزان:

ويمكن تلخيص أثر زيادة أو نقصان التركيز لكل من المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة على الاتزان الكيميائي عند ثبوت درجة الحرارة بالجدول التالي:

العامل المؤثر	حالة الإتزان	قيمة ثابت الإتزان
زيادة تركيز المتفاعلات	ينزاح الإتزان نحو اليمين	لا تتغير
زيادة تركيز النواتج	ينزاح الإتزان نحو اليسار	
نقص تركيز المتفاعلات	ينزاح الإتزان نحو اليسار	
نقص تركيز النواتج	ينزاح الإتزان نحو اليمين	

ة

في الضغط الخارجي على نظام ما يجب أن تفضل أي تغيير يؤدي الى حجم أصغر (قانون بويل). ولا نتوقع أن يكون للتغيرات في الضغط أي تأثير واضح على موضع الإتزان في التفاعلات التي بها جميع المواد المتفاعلة أو النواتج مواد صلبة أو سوائل، لأن هذه المظاهر (الصلبة والسائلة) فعلياً غير قابلة للإنضغاط. إلا أنه يمكن أن يكون لتغيرات الضغط تأثيرات بالغة على الإتزانات المتضمنة لتفاعلات تنتج أو تستهلك غازات. ويمكن تلخيص أثر زيادة أو نقصان الضغط لكل من المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة على الاتزان الكيميائي عند ثبوت درجة الحرارة بالجدول التالي:

العامل المؤثر	نوع التفاعل	حالة الإتزان	ثابت الإتزان
زيادة الضغط	$(\Delta n > 0)$	ينزاح الإتزان نحو اليسار	لا تتغير قيمة ثابت الإتزان
زيادة الضغط	$(\Delta n < 0)$	ينزاح الإتزان نحو اليمين	
نقص الضغط	$(\Delta n > 0)$	ينزاح الإتزان نحو اليمين	
نقص الضغط	$(\Delta n < 0)$	ينزاح الإتزان نحو اليسار	
زيادة الضغط	$(\Delta n = 0)$	لا يؤثر	
نقص الضغط	$(\Delta n = 0)$	لا يؤثر	

واختصار هذا الجدول أنه :

- عند زيادة الضغط فإن الإتزان ينزاح الى الجهة (يمين أو يسار – نواتج أو متفاعلات) التي فيها عدد المولات الغازية الأقل.
- وعند نقصان الضغط فإن الإتزان ينزاح الى الجهة التي فيها عدد المولات الغازية الأكثر.
- وعند تساوي عدد المولات الغازية في النواتج وعدد المولات الغازية في المتفاعلات فإن الضغط لا يؤثر على موضع الإتزان زاد أو نقص.

V .10. العلاقة بين الطاقة الحرة وثابت الإتزان:

توجد علاقة بين التغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG° للتفاعل وموقع الإتزان، أو بمعنى آخرتحدد عدد مولات التفاعل والنواتج التي تكون موجودة عندما تصل المنظومة الكيميائية لحالة الإتزان.

لنفرض انه لدينا التفاعل الانعكاسي المتزن الاتي: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln \frac{[D]^d \times [C]^c}{[A]^a \times [B]^b}$$

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$$

وعند الإتزان فإن : $(\Delta G = 0, Q = K_{eq})$

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q \Leftrightarrow \quad 0 = \Delta G° + RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G° = - RT \ln K \quad \Leftrightarrow \quad \Delta G° = - 2.303\ RT \log K_{eq}$$

ويسمى K_{eq} بثابت الإتزان الثيرموديناميكي وقد يكون معبراً عنه بالتراكيز المولارية فيصبح القانون:

$$\Delta G° = - RT \ln K_c$$

وقد يكون معبراً عنه بالضغوط الجزئية كما في حالة الغازات:

$$\Delta G° = - RT \ln K_p$$

تعد هذه المعادلة من اهم المعادلات في الترموداينمك لانها تمكننا من معرفة التغير في الطاقة الحرة القياسية $\Delta G°$ من معرفة قيمة ثابت الاتزان Keq والعكس صحيح. ويمكن توضيح هذه العلاقة في الجدول التالي:

K_{eq}	$\ln K_{eq}$	$\Delta G°$	الملاحظات
>1	موجبة	سالبة	يجري التفاعل تلقائياً من التفاعلات الى النواتج
-1	0	0	التفاعل في حالة اتزان النسبة ثابتة بين النواتج والمتفاعلات)
<1	سالبة	موجبة	لا يجري التفاعل تلقائياً وانما يحدث التفاعل العكسي - اي تتحول النواتج الى المتفاعلات تلقائياً

سلسلـــــة التمارين
(المبدأ الثاني والثالث في الديناميكا الحرارية)

التمـــــرين - 1- :

دُرس التفاعل الكيميائي التالي عند درجة حرارة ما :

$$SO_{2\,(g)} + NO_{2\,(g)} \rightleftharpoons SO_{3\,(g)} + NO_{(g)}$$

وتبين أنه يحتوي على مايلي عند الإتزان:

0,6mol من SO_2 0,3 mol من NO_2 1,1 mol من SO_3 0,8 mol من NO في وعاء سعته 1L.

① أكتب ثابت توازن التفاعل.

② أحسب ثابت توازن التفاعل.

③ إذا وضعت الكميات السابقة في وعاء حجمه 2l فهل يؤثر ذلك في ثابت الاتزان؟.

✍ الجواب: Kc=4,89 ، ليس لزيادة للحجم تأثير على قيمة ثابت الاتزان.

التمـــــرين - 2- :

ليكن التفاعل التالي :

$$N_{2\,(g)} + 3H_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3\,(g)}$$

عند خلط N_2, H_2 بنسبة مولية (1:3) وعند ضغط 100 atm ودرجة حرارة 300°C كانت النسبة المئوية الحجمية للأمونيا 52% عند الاتزان .

① كم تبلغ الضغوط الجزئية لكل من H_2,N_2,NH_3 عند الاتزان ؟

② أحسب K_c, K_p لهذا النظام.

✍ الجواب: $K_P = 4,83 \times 10^{-3}$ ، $K_C = 10,66$

التمـــــرين - 3- :

ليكن التوازن التالي في الطور الغازي عند 500° K :

$$PCl_{5\,(g)} \rightleftharpoons PCl_{3\,(g)} + Cl_{2\,(g)}$$

له ثابت التوازن $K_c = 0.04$ في إناء حجمه 5l ندخل فيه 0.2mol من $PCl_{5(g)}$ و 0.1mol من PCl_3

أحسب:

① تركيب الخليط عند التوازن .

② الضغط الكلي في الإناء عند التوازن .

③ الضغط الجزئي للمركبات عند التوازن .

④ قيمة K_p عند 500K°

الجواب: $K_p = 1,64$

التمـــــرين - 4- :

ما أثر العوامل التالية على كمية الكلور(Cl_2)الناتجة في التفاعل التالي:

$$4HCl_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(g)} + 2Cl_{2(g)} \quad \Delta H = +27\ kcal$$

أ- رفع درجة الحرارة. ب- خفض درجة الحرارة. ج- زيادة تركيز الأكسجين . د- زيادة حجم الوعاء

الجواب: أ –د: ينزاح الإتزان نحو اليسار (المتفاعلات)، ب-ج: ينزاح الإتزان نحو اليمين (النواتج).

التمـــــرين - 5- : (امتحان النهائي في كيمياء -2- 2015 جامعة ورقلة- الجزائر)

ليكن التوازن الكيميائي عند 418 K

$$C_2H_5OH_{(g)} \rightleftharpoons C_2H_{4(g)} + H_2O_{(g)}$$

نضع في إناء 1mol من $C_2H_5OH_{(g)}$ عندما يتوقف التفاعل تكون قيمة الضغط تساوي 10 atm يكون معامل التفكك $C_2H_5OH_{(g)}$ يكون مساويا الى 0,62.

① أكتب عبارة ثابت التوازن Kp (T) بدلالة معامل التفكك.

② أحسب ثابت الإتزان K_p عند 418 K .

③ حدد مولات كل غاز عند الاتزان

④ أحسب التغير في الأنتالبية الحرة القياسية للإتزان عند 418 K .

⑤

أ. هل التفاعل في الاتجاه الأمامي (1) تلقائي عند 418 علل.

ب. ماهو التأثير الناتج عن ارتفاع الضغط .علل.

ت. في أي اتجاه ينزاح التوازن عند إضافة 0,5 mol من C_2H_4 (g) .علل.

الجواب: $K_p = 6,24\ atm$ ، $\Delta G° = 399,64\ Cal$

تمارين إضافية

التمـــــرين - 1- :

علل ما يلي :

① زيادة حجم اناء التفاعل لتفاعل غازي $\Sigma \Delta n_{(g)}$ (Reactants) $< \Sigma \Delta n_{(g)}$ (Products) يؤدي الى خفض المنتوج.

② في التفاعل الافتراضي المتزن: طاقة + $B_{(g)} \rightleftharpoons A_{(g)}$ لا تتغير حرارة اناء التفاعل عند زيادة الضغط الكلي.

③ قيمة ثابت الاتزان للتفاعلات غير الانعكاسية تكون كبيرة جداً.

④ ترتفع درجة حرارة تفاعل ماص للحرارة عندما $K_c = 0.3$ و $Q = 1$.

⑤ يُعد التفاعل باعثاً للحرارة إذا انخفضت قيمة K_c للتفاعل عند زيادة درجة حرارة التفاعل.

⑥ قيمة K تزداد عند رفع درجة حرارة التفاعل في حالة التفاعلات الماصة للحرارة.

⑦ زيادة الضغط على خليط متوازن ($\Delta n_{(g)} = +1$) فإن الاتزان ينزاح باتجاه المتفاعلات.

⑧ تتوقف بعض التفاعلات تماما بينما تظهر تفاعلات اخرى وكأنها متوقفة.

⑨ وفي التفاعل المتزن الاتي:

$$SO_2Cl_{2\,(g)} + \text{طاقة} \rightleftharpoons SO_{2\,(g)} + Cl_{2\,(g)}$$

ترتفع حرارة التفاعل عند إضافة SO_2 الى خليط الاتزان.

التمـــــرين - 2- :

علل ما يأتي على ضوء علاقة هيس($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)

① عملية انصهار الجليد تلقائية بالظروف الاعتيادية.

② لا يتحلل الماء إلى عناصره الأولية بالظروف الاعتيادية.

③ يذوب غاز ثنائي اوكسيد الكبريت في الماء تلقائياً ويبعث حرارة اثناء عملية ذوبانه.

④ لا تتفكك كاربونات الكالسيوم بدرجات الحرارة الاعتيادية.

⑤ تفكك اوكسيد الزئبق II يكون تلقائي دائماً عند درجات الحرارة العالية وليس بالظروف الاعتيادية .

⑥ لا ينجمد الماء تلقائيا بالظروف الاعتيادية.

التمـــــرين -3- :

ليكن التفاعل التالي: $SO_{2\,(g)} \rightleftharpoons SO_{2\,(g)} + \frac{1}{2} O_{2\,(g)}$

ثابت الاتزان لهذا التفاعل يساوي 9,2 عند الدرجة 700 K و ΔH_R= -10,3 Kcal

أ. أعط عبارة Kp .

ب. أحسب Kp عند الدرجة 530 K .

ت. أعط شروط الإتزان.

ث. أحسب الإنتلابية الحرة القياسية $\Delta G°$ للتوازن عند الدرجة 530 K.

ج. أحسب الإنتروبي الحرة القياسية $\Delta S°$ (بإعتبار $\Delta S°$ للتفاعل ثابته بين 700 K و 530 K).

التمـــــرين - 4- :

تعطى ثوابت الضغط (Kp) للتوازنات التالية بالعلاقات:

(I) $2\,C_{(s)} + O_{2\,(g)} \rightarrow 2CO_{(g)}$ $\quad \ln Kp\,(1) = \frac{26860}{T} + 21$

(II) $C_{(s)} + O_{2\,(g)} \rightarrow CO_{2\,(g)}$ $\quad \ln Kp\,(2) = \frac{47380}{T} + 0{,}1$

(III) $CO_{2\,(g)} + C_{(s)} \rightarrow 2CO_{(g)}$ $\quad \ln Kp\,(3) = ?$

① أ. أكتب عبارة ثابت التوازن $\ln Kp\,(3)$ للتوازن المعادلة (III) بدلالة T .

ب. أحسب Kp (3) وذلك في 500°C .

② أحسب $\Delta H°$ للتفاعلات (I) ، (II) و (III) إذا أجريت في ضغط ثابت.

③ ليكن التفاعل (III) السابق ننطلق من 1mol من $CO_{2\,(g)}$ وكمية واحدة من $C_{(s)}$ تحت ضغط إجمالي يساوي 1 atm

④ أحسب درجة حرارة التي يجب الحفاظ عليها للحصول على مزيج يتكون من 50% CO_2 و50% CO.

التمـــــرين - 5- :

تم تحضير اكسيد الأزوت عند 500 K و 1 atm وفق التفاعل التالي:

$$N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$$

① اذا كان عدد المولات الابتدائية لكل من O_2 و N_2 مساويا الى 1 mol. احسب ثابت الاتزان Kp بدلالة معامل التفكك α .

② ما هو اتجاه سير الاتزان عند.

أ- ارتفاع الضغط.

ب- انخفاض كمية الأكسجين.

③ حدوث التفاعل عند 800 K يتبعه انخفاض في تركيز الأزوت. هل تفاعل التحضير هذا ناشر للحرار؟ علل.

④ عند 500 K يكون $K_c = 4$. اوجد قيمة K_p عند هده الحرارة.

التمـــــرين - 6- :

للتخفيف من تلوث الجوّ، يفكّرون في استعمال الميثانول وقوداً للسيارات. يُنتَج الميثانول حسب التفاعل:.

$$CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)}$$

أجروا ثلاث تجارب:

التجربة الأولى:

أُجريت في درجة حرارة *210 ℃*.

إلى وعاء فارغ حجمه *1L* أدخلوا *1mol* $CO_{(g)}$ وَ *2,6 mol* $H_{2(g)}$. وصلت المجموعة إلى حالة اتزان. في هذه الحالة كان في الوعاء 0,9 mol $CH_3OH_{(g)}$.

①

i. أكتب تعبيراً لثابت الاتزان.

ii. إحسب قيمة ثابت الأتزان في *210 ℃*. فصِّل حساباتك.

iii. هل حتى الوصول إلى حالة اتزان، ارتفع الضغط في الوعاء أم انخفض أم لم يتغيّر؟ علِّل.

② بعد مرور فترة ما، رفعوا درجة الحرارة في الوعاء. عندما وصلت المجموعة مرّة اخرى إلى اتزان، كان في الوعاء أقل من $0,9\ mol$ $CH_3OH_{(g)}$.

⏳ هل إنتاج الميثانول هو تفاعل ماص للحرارة (إندوترمي) أم ناشر للحرارة (إكسوترمي)؟ علِّل.

التجربة الثانية:

أُجريت في درجة حرارة $210\ ℃$.

إلى وعاء فارغ حجمه 10 L *أدخلوا مخلوط الغازين* $CO_{(g)}$ *وَ* $H_{2(g)}$. *عندما وصلت المجموعة إلى حالة اتزان، كان في الوعاء* 2 mol $CO_{(g)}$ *وَ* 4mol $H_{2(g)}$.

⏳ جد تركيز $CH_3OH_{(g)}$ في حالة الاتزان. فصِّل حساباتك.

التجربة الثالثة:

أُجريت في درجة حرارة $210\ ℃$. في وعاء فارغ حجمه 1 لتر.

فحصوا تركيب الغازات في الوعاء، عندما لم تصل المجموعة إلى حالة اتزان. في لحظة الفحص كان في الوعاء $0,4\ mol$ $CO_{(g)}$ وَ$0,3\ mol$ $H_{2(g)}$ وَ $0,6\ mol$ $CH_3OH_{(g)}$. وصلت المجموعة إلى حالة اتزان.

⏳ ما هو تركيز $CH_3OH_{(g)}$ في حالة الاتزان: أكبر من $0,6mol$ للتر أم أصغر من $0,6\ mol$ للتر أم مساوٍ لـِ $0,6\ mol$ للتر؟ علِّل وفصِّل حساباتك.

المراجع باللغة العربية

[1] نوي خليفة المشهداني، عمار هاني الدجيلي: الكيمياء الفيزيائية العامة، مديرية دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل، 1987.

[2] الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج: أساسيات في الكيمياء العامه، المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني، المملكة العربية السعودية.

[3] الدكتور حازم فلاح سكيك" سلسلة محاضرات الديناميكا الحرارية" 2016، جامعة الأزهر- غزة كلية العلوم- قسم الفيزياء، إصدارات منصة أكاديمية الفيزياء التعليمية.

[4] عمر بن عبد الله الهزازي "أسس الكيمياء العامة والفيزيائية " الكيمياء- كلية العلوم التطبيقية- جامعة ام القرى (http://www.pdffactory.com)

[5] كمرشو عباس " محاضرات في الديناميك الحراري" مطبوعة جامعية 2018، ورقلة.

[6] علاوي مسعودة " دروس في الترموديناميك " مطبوعة جامعية 2014، ورقلة.

المراجع باللغة الأجنبية

[1] R. E. Glaser, M. A. Delarosa, A. O. Salau, and C. Chicone, "Dynamical approach to multiequilibria problems for mixtures of acids and their conjugated bases," *Journal of Chemical Education*, vol. 91, pp. 1009-1016, 2014.

[2] E. Keszei, *Chemical thermodynamics: an introduction*: Springer Science & Business Media, 2013.

[3] D. Shaw and H. Avery, "Chemical thermodynamics," in *Work Out Physical Chemistry*, ed: Springer, 1989, pp. 13-66.

[4] H. C. Van Ness, *Understanding thermodynamics*: Courier Corporation, 1983.

[5] J. Kestin, "Second law of thermodynamics," 1976.

[6] Y. A. Çengel, J. M. Cimbala, and A. J. Ghajar, “Fundamentals of thermal-fluid sciences,” Amazon, https://www.amazon.com/Fundamentals-Thermal-Fluid-Sciences-Yunus-Cengel/dp/126071697X (accessed Nov. 2, 2023).

[7] Y. A. Çengel, *Heat Transfer: A Practical Approach*. McGraw-Hill Higher Education, 2006.

[8] J. M. Smith, V. N. H. Charles, M. M. Abbott, and M. T. Swihart, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. McGraw-Hill Education, 2022.

[9] "Introduction to chemical engineering processes/unit operation reference," Wikibooks, open books for an open world, https://en.wikibooks.org/wiki/Introduction_to_Chemical_Engineering_Processes/Unit_Operation_Reference (accessed Nov. 2, 2023).

[10] V. M. Faires and C. M. Simmang, Thermodynamics. Macmillan, 1978.

[11] L-K, "Cours et exercices Corrigés Thermodynamique et cinétique chimique PDF," KLPrepa, https://www.physiquechimiemathbiologie.com/2023/10/cours-et-exercices-corriges_0453264640.html (accessed Nov. 2, 2023).

[12] A. D. Kraus, A. D. Kraus, A. S. Aziz, and J. R. Welty, Introduction to Thermal and Fluid Engineering. CRC Press, 2012.

[13] M. A. BOLES, M. KANOGLU, and Y. A. CENGEL, Thermodynamics: An Engineering Approach. McGraw-Hill Education, 2020.

[14] J.-N. Foussard, E. Julien, and S. Mathé, Thermodynamique Bases et Applications: Cours et Exercices Corrigés. Dunod, 2009.

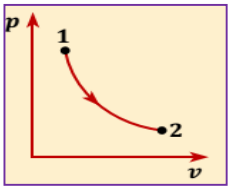
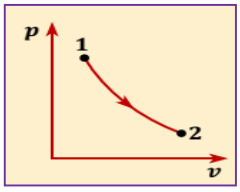
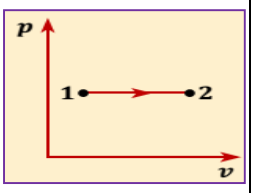
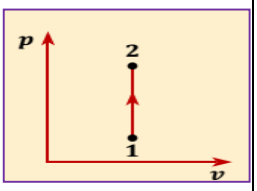
[15] L. Pauling, Chimie Generale: Introduction a La Chimie Descriptive et a La Chimie Theorique Moderne. Trad. Par R. Paris. 2e Ed. Dunod, 1963.

[16] Cours de Chimie. Chimie Générale II: Thermodynamique et Cinétique Chimiques. Librairie Vuibert, 1966.

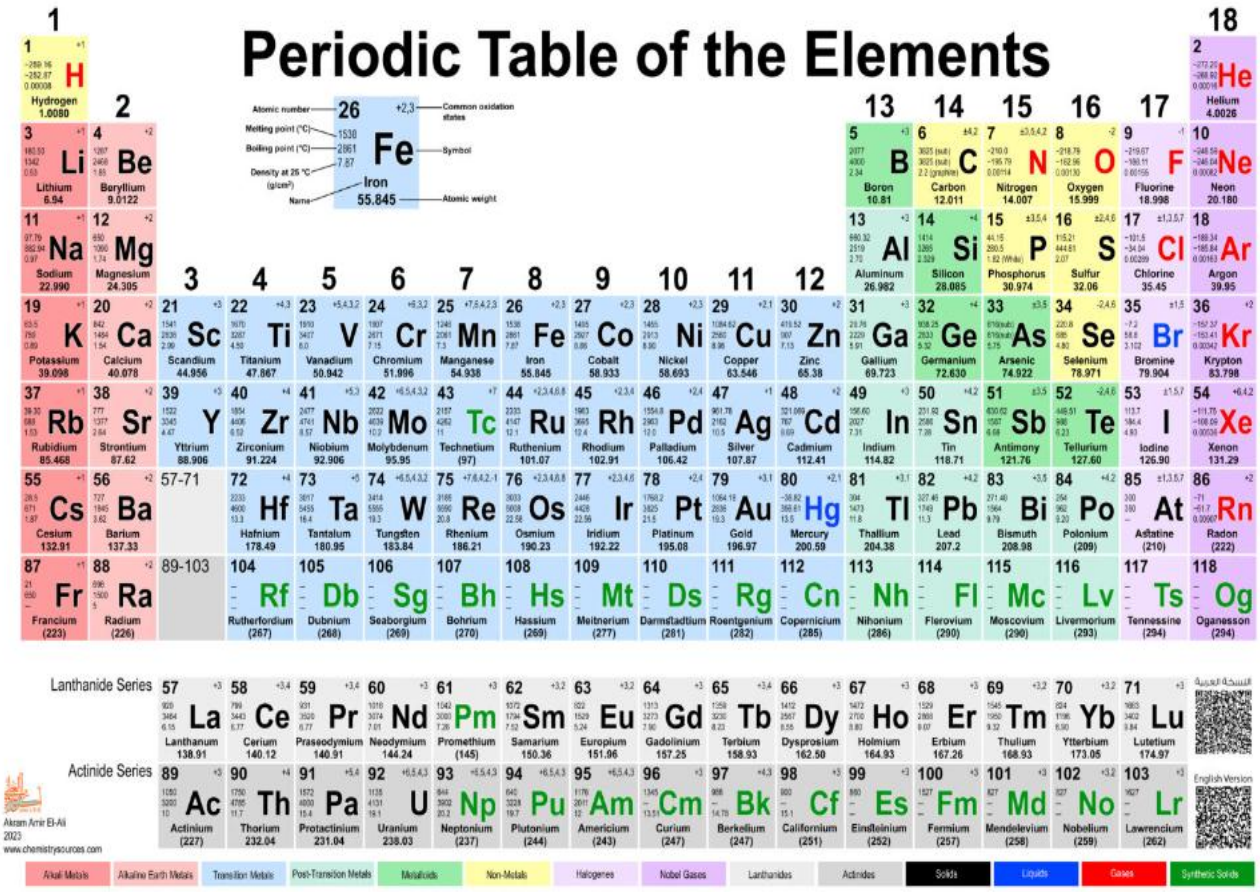
جدول الأبعاد، الوحدات والرموز

الأبعاد (الكميات الفيزيائية)		الوحدة		التعبير في SI
الإسم	الحرف الرمزي	الإسم	الحرف الرمزي	
الزمن	t	الثانية	s	s
الحجم	V	اللتر	l	10^{-3} m^3
الكتلة	m	الكيلوغرام	Kg	Kg
عدد المولات	n	المول	mol	mol
درجة الحرارة	T	السليزيوس	°C	°C
القوة	F	النيوتن	N	$Kg.m.s^{-2}$
الضغط	P	الباسكال	Pa	$N.m^{-2}$
الطاقة	E	الجول	J	N.m
القدرة	P	الوات	W	$J.s^{-1}$
العمل	W	الجول	J	N.m
الحرارة	Q	الجول	J	N.m

مقارنة بين العمليات الترموديناميكية

العملية	العملية الإدياباتية P.V= Const	العملية الإيزوترمية T= Const	العملية الإيزوبارية P= Const	العملية الإيزوكورية V= Const
الأشكال				
المتغيرات	$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2^{\left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right)}}{P_1}$. $\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_1^{(\gamma-1)}}{V_2}$. $\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1^{(\gamma)}}{V_2}$.	$\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1}{V_2}$.	$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$.	$\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1}$.
العمل المبذول (W)	$\delta W = -P.\,dV$ $w = \frac{1}{\gamma-1}(P_2 \times V_2 - P_1 \times V_1)$. $w = n.\,C_v.\Delta T$	$\delta W = -P.\,dV$ $\delta W = -nRT.\frac{dV}{V}$. $w = nRT.ln\frac{V_1}{V_2}$. $w = nRT.ln\frac{P_2}{P_1}$.	$\delta W = -P.\,dV$ $\delta W = -nR.dT$ $w = P(V_1 - V_2)$ $w = nR(T_1 - T_2)$	$\delta W = -P.\,dV$ $w = 0$
كمية الحرارة (Q)	$\delta Q = 0$ $Q = 0$	$\delta Q = -\delta W$ $Q = -W$	$\delta Q = n\,C_P.dT$ $Q = n\,C_P(T_2 - T_1)$	$\delta Q = n\,C_v.dT$ $Q = n\,C_v(T_2 - T_1)$
الأنتالبي (ΔH)	$dH = VdP$ $dH = n\,C_P.dT$ $\Delta H = n\,C_P(T_2 - T_1)$	$dH = 0$ $\Delta H = 0$	$dH = n\,C_P.dT$ $\Delta H = n\,C_P(T_2 - T_1)$	$dH = dU + V.dP$ $dH = dU + nRT.dT$ $\Delta H = n\,C_P(T_2 - T_1)$
الطاقة الداخلية (ΔU)	$dU = \delta Q + \delta W$ $dU = n\,C_v.dT$ $\Delta U = n\,C_v(T_2 - T_1)$	$dU = 0$ $\Delta U = 0$	$dU = \delta Q + \delta W$ $dU = n\,C_v.dT$ $\Delta U = n\,C_v(T_2 - T_1)$	$dU = n\,C_v.dT$ $\Delta U = n\,C_v(T_2 - T_1)$
الأنتروبي (ΔS)	$dS = \frac{\delta Q}{T}$ $\Delta S = 0$	$\Delta S = n.R.\int_{V1}^{V2}\frac{dV}{V}$ $= -n.R.\int_{P1}^{P2}\frac{dP}{P}$	$\Delta S = \int_{T1}^{T2} C_p.\frac{dT}{T}$ $= \int_{V1}^{V2} C_p.\frac{dV}{V}$	$\Delta S = \int_{T1}^{T2} C_v.\frac{dT}{T}$ $= \int_{P1}^{P2} C_v.\frac{dP}{P}$

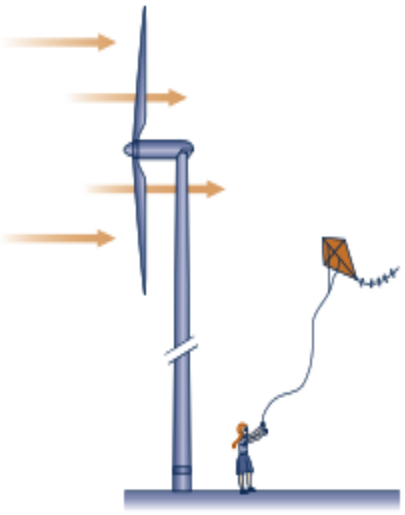
الجـدول الـدوري للعـناصر



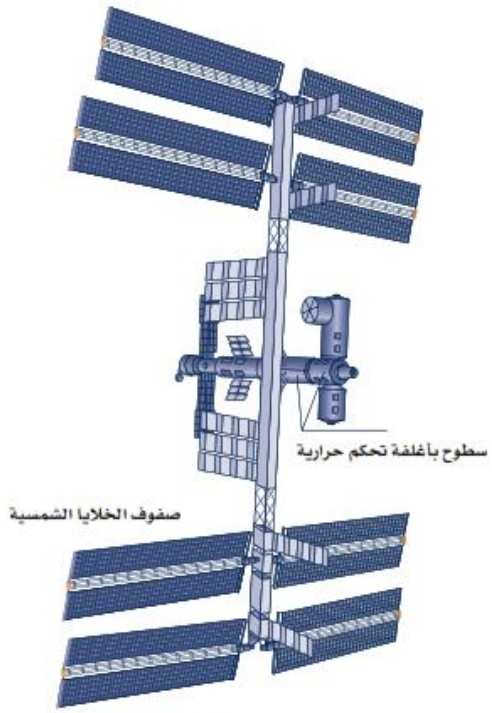
أبرز تطبيقات الديناميكا الحرارية

- محركات السيارات
- التوربينات الغازية والبخارية:
  - ✓ توربينات إنتاج القدرة.
  - ✓ توربينات الدفع.
- الضواغط و المضخات.
- محطات توليد القدرة الكهربائية و النووية.
- أنظمة دفع الطائرات و الصواريخ.
- أنظمة الاحتراق.
- أنظمة التدفئة والتبريد و التكييف:
  - ✓ آلات التبريد الغازية و البخارية.
  - ✓ المضخات الحرارية.
- أجهزة التبريد الإلكترونية.
- أنظمة الطاقة البديلة
  - ✓ خلايا الوقود أنظمة الحرارة الجوفية.
  - ✓ الطاقة الشمسية.
  - ✓ طاقة الرياح.
- تطبيقات الطب الحيوي:
  - ✓ أجهزة الإنعاش.
  - ✓ الأعضاء الصناعية.

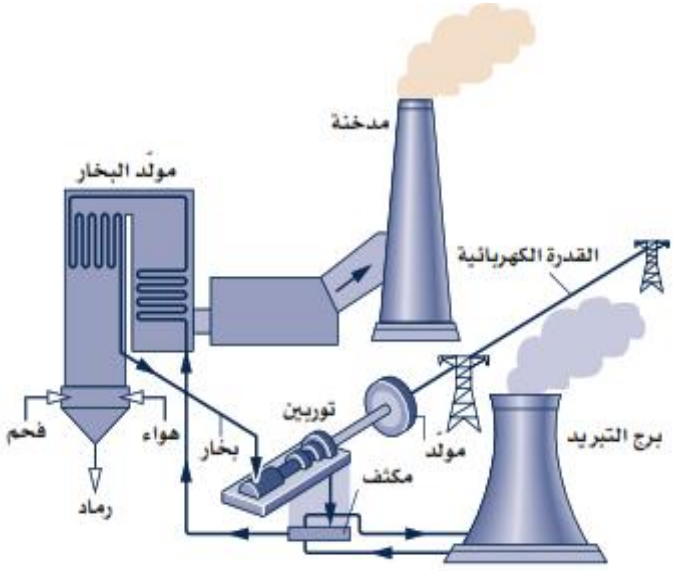
ولعل بعض التطبيقات التي اوردناها كما هو مبين في الصور ادناه:



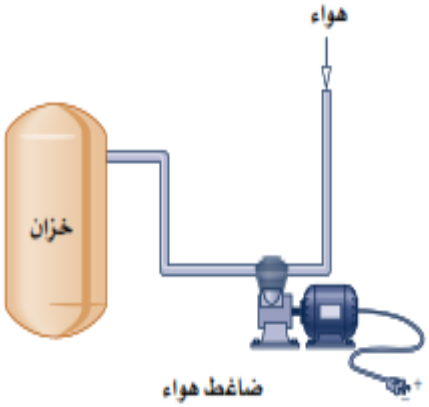
طاقة الرياح



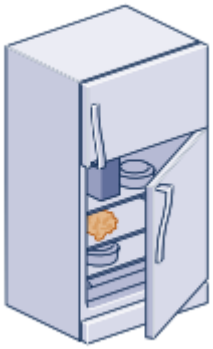
محطة فضاء دولية

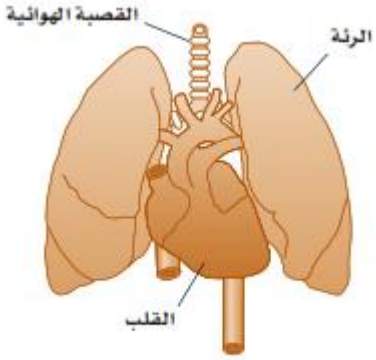


محطّة قدرة كهربائية



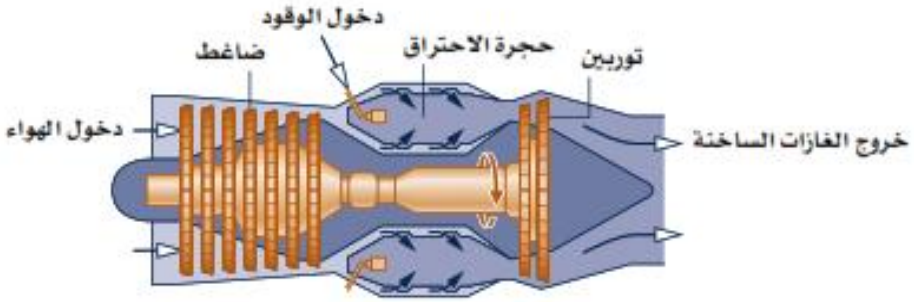
ضاغط هواء


برّاد

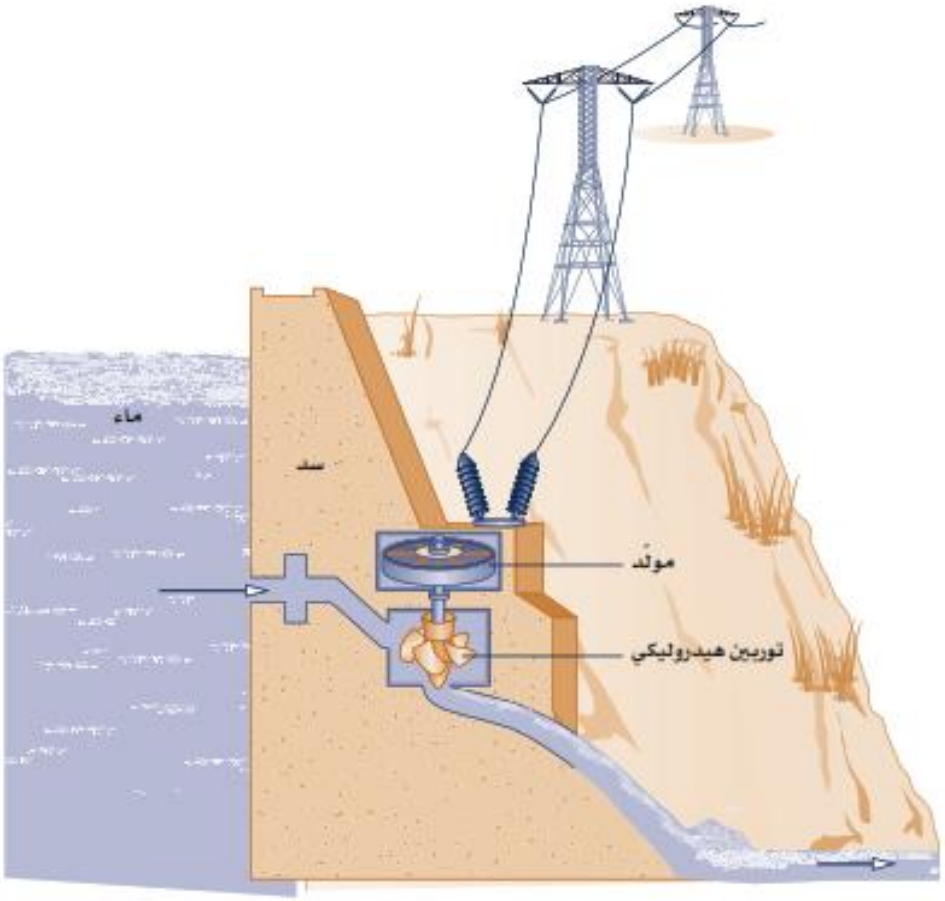


تطبيقات الطب الحيوي

محرك سيّارة



محرك توربيني نفّاث

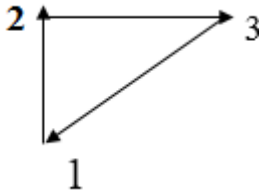


طاقة المياه

نماذج فروض من جامعات مختلفة

الفرض الأول لمقياس الديناميكا الحرارية (كيمياء 2) – جامعة ورقلة (2017/2016)

الأسئلة/



منظومة مغلقة تنتقل من 1 ⟵ 2 ⟵ 3 ⟵ 1 بفرض:

$Q_{1-2}=30\ J$; $Q_{2-3}=10\ J$; $W_{1-2}=12\ J$; $W_{3-1}=10\ J$; $\Delta U_{3-1}=30\ J$

أحسب كل من Q_{3-1} و W_{2-3} و ΔU_{2-3}؟

الفرض الأول لمقياس الديناميكا الحرارية (كيمياء 2) – جامعة ورقلة (2019/2018)

الأسئلة/

التمرين الأول:

اي من العمليات التالية تلقائية وايها غير تلقائية

أ. ذوبان ملح الطعام في الماء.

ب. تسلق قمة إيفرست

ج. انتشار رائحة العطر في الغرفة بعد رفع غطاء قنينة العطر.

د. فصل الهيليوم والنيون من مزيج من الغازات.

التمرين الثاني :

أحسب كمية الحرارة اللازمـــة لتبخر 1 مول من اليود الصلب المأخوذ عند درجة حرارة 25 °C إلى درجة التبخر 184°C و ذلك تحت الضغط الجوي علما أن :

$T_{Fus}=113.6\ °C$, $T_{Vap}=184\ °C$, $L_{Fus=}$ $Cp_{I2\ (s)=}54.6\ J/\ mol.°K$, $Cp_{I2\ (L)=}81.5\ J/mol.°K$

$15633\ J/mol$, $L_{Vap=}$ $25498\ J/mol$

الفرض الثاني لمقياس الديناميكا الحرارية (كيمياء 2) – جامعة الوادي (2022/2021)

الأسئلة/

1- أحسب أنتالبي تشكيل الاوكتان الغازي $C_8H_{18\ (g)}$ (CH_3-CH_2- CH_2- CH_2- CH_2- CH_2- CH_2- CH_3)

عند درجة حرارة 298 K .

2- أحسب أنتالبي إحتراق الأوكتان الغازي ، هل التفاعل ماص أو ناشر للحرارة ؟

يعطي: $\Delta H°sub_{(Cs)}=717,6\ kJ.mol^{-1}$

الرابطة	C-C	C-H	H-H	المركب	$H_2O_{(g)}$	$CO_{2(g)}$
$\Delta H°d_{(A-B)}$ ($kJ.mol^{-1}$)	344	413,8	434,7	$\Delta H°_f$ ($kJ.mol^{-1}$)	-242,4	-393,5

الفرض الأول لمقياس الديناميكا الحرارية (كيمياء 2) – جامعة الوادي (2023/2022)

الأسئلة/

التمرين 1 :

ضع علامة (X) في الخانة المناسبة

1. المبدأ الأول لترموديناميك يهتم بـ :

- ☐ درجة الحرارة
- ☐ الطاقة
- ☐ الضغط و الحجم

2. إن عبارة العمل العنصري المتبادل من الجملة يعطى بالعلاقة $\delta w = -P\,dV$ في حالة :

- ☐ تمدد
- ☐ انضغاط
- ☐ تمدد + انضغاط

3. الجملة ماصة للحرارة إذا كانت :

- ☐ $\Delta U > 0$
- ☐ $\Delta U < 0$
- ☐ $\Delta V > 0$
- ☐ $\Delta V < 0$

4. إن قانون دالتون $P_T = \sum P_i$ صحيح من أجل :

- ☐ الحجم ثابت
- ☐ درجة الحرارة ثابتة
- ☐ الضغط ثابت
- ☐ الحجم ثابت ودرجة الحرارة ثابتة

التمرين 2 :

يخضع 1 mole من غاز مثالي المُـميز بالحالة الابتدائية بـ $P_a=2.10^5Pa$, $V_a=14\ l$ إلى تحولات عكوسية متتالية كما يلي :

1. تمدد تحت ضغط ثابت يتضاعف حجمه.
2. انضغاط حراري يرجع حجمه إلى الحالة الابتدائية.
3. تبريد تحت حجم ثابت يرجع فيه الغاز إلى الحالة الابتدائية.

أ. أكمل الجدول (1).

ب. أكتب من أجل كل تحول **العبارات الحرفية النهائية** لكل من العمل (W) وكمية الحرارة (Q) المتبادلة من الجملة خلال الحلقة.

ج. تطبيق عددي : أحسب لكل تحول (W) و (Q)

يعطى : $R = 8,32$ Joule. .mol^{-1}. K^{-1}, $\gamma = 1,6$

نماذج امتحانات من جامعات مختلفة

إمتحان الدورة العادية في مقياس كيمياء -2- جامعة الوادي (2023/2022)

التمرين الأول: (04 نقــاط)

1- ماهي العلاقة العامة للغازات المثالية؟ مع تحديد إسم ووحدة متغيرات الحالة.

2- حدد من بين الدوال التالية دوال الحالة ودوال غير الحالة: W، Q، ΔH, ΔU

3- عبر عن الحرارة المولية النوعية عند حجم ثابت (Cv) بدلالة γ و R

4- عند الاتزان تكون: ☐ $\Delta G>0$ ☐ $\Delta G=0$ ☐ $\Delta G<0$

التمرين الثاني: (10 نقــاط)

تخضع عينة من غاز مثالي في الحالة (1) $(P_1= 1atm, V_1, T_1)$ لسلسلة من التحولات والتي نعتبرها عكوسة.

أ. انضغاط بثبوت درجة الحرارة من الحالة (1) الى الحالة (2) حيث $T_1 = T_2$.

ب. تسخين بثبوت الضغط من الحالة (2) الى الحالة (3) حيث $(P_3 = 8atm\ \ V_3= 4,64L, T_3= 452,5K)$.

ت. تمديد أدياباتيكي (كاظومي) من الحالة (3) يعيده لحالته الابتدائية (1).

1- أحسب الحجوم ودرجة الحرارة المجهولة.

2- مثل التحولات السابقة في معلم كلابيرون (P,V).

3- أحسب بالكالوري (cal) كل من العمل المنجز(W)، كمية الحرارة المتبادلة (Q)، الطاقة الداخلية (ΔU) و التغير في الأنتالبيه (ΔH) لكل تحول وللحلقة. ماذا تستنتج ؟.

يعطى: $\gamma =1,4$

التمرين الثالث: (06 نقــاط)

داخل مفاعل كيميائي درجة حرارته 900°C يوضع مزيج غازي من CO_2 و CO و H_2 تحت ضغط قدره 1atm، فيحدث الإتزان التالي :

$$CO_{2\,(g)} + H_{2(g)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$$

1- أحسب التغير في قيمة الانتالبي $\Delta H_r°$ والانتروبي $\Delta S_r°$ القياسين للتفاعل عند 25°C.

2- أحسب ثابت التوازن Kp عند 900°C .

3- أ. هل التفاعل في الاتجاه الامامي (1) تلقائي عند 900°C ؟ علل.

أ. في التأثير الناتج عند زيادة الضغط؟ علل.

ب. في أي إتجاه ينزاح التوازن عند زيادة درجة الحرارة ؟ علل.

تعطى:

	$CO_{(g)}$	$H_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$CO_{2\,(g)}$
$\Delta H_f°$ (KJ.mol^{-1})	-110,4	0	-241,6	-393.1
$S°$(J.mol^{-1}.K^{-1})	197,7	130.6	188,7	213,4

إمتحان الإستدراك في مقياس كيمياء -2- جامعة الوادي (2023/2022)

التمرين الأول: (5,5 نقـــاط)

1. إنطلاقا من المبدأ الأول للترموديناميكا، برهن أن العلاقة بين الحجم (V) ودرجة الحرارة (T) لغاز مثالي في تحول كاظومي عكوس تُعطى بالعبارة: $\mathbf{T.\,V^{\lambda-1} = C^{st}}$

2. عبر عن $\Delta H°_R$ بدلالة $\Delta H°_f$ في المعادلة التالية:

$$CO_{(g)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)}$$

3. ليكن التفاعل التالي:

$$H_2O_{(l)} + CO_{(g)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CO_{2\,(g)} + H_{2\,(g)} \qquad (\Delta H°_R = -0.68\ Kcal)$$

ت. في أي إتجاه ينزاح التوازن عند زيادة درجة الحرارة ؟ علل.

ث. في أي إتجاه ينزاح التوازن عند نقصان الضغط ؟ علل.

التمرين الثاني: (9 نقـــاط)

يُعطى تفاعل تصنيع غاز النشادر (NH_3) ، بالتفاعل التالي:

$$\mathbf{N_{2\,(g)} + 3\,H_{2\,(g)} \qquad 2NH_{3\,(g)}}$$

1- أحسب التغير في الانتالبية (ΔH_R) عند 298K ثم عند 550 K

2- أحسب قيمة التغير في الطاقة الحرة $(\Delta G°_R)$ عند 298K .

3- حدد قيمة طاقة الرابطة $(E_{(N-H)})$ في الجزئ NH_3

يعطى : $E_{(N\equiv N)} = -933,6\ KJ/mol$; $E_{(H-H)} = -436\ KJ/mol$;

المركب	$\Delta H°_f$ (KJ/mol)	S° (J/mol.K)	Cp (J/mol.K)
$NH_{3(g)}$	-46,2	203,96	24,78
$N_{2(g)}$	-	33,00	28,67
$H_{2\,(g)}$	-	130,60	27,83

التمرين الثالث: (5,5 نقـــاط)

ليكن لدينا 72 g من الجليد (الناتج عن الماء المقطر) في درجة حرارة $T_1 = 258\ K$ يخضع الى تسخين تحت الضغط الجوي (1 atm) لتحويله على بخار ماء في درجة حرارة $T_2 = 383\ K$.

- أحسب قيمة التغير في الانتالبية (ΔH) و الانتروبي (ΔS) لهذا التحول.

يعطى: $Cp_{(g)} = 0,45\ cal/g.K$, $Cp_{(l)} = 1 cal/g.K$, $Cp_{(s)} = 0,5\ cal/g.K$

$L_{fus} = 80\ cal/g$, $L_{vap} = 567\ cal/g$

ملاحظة: نأخذ ثلاث ارقام بعد الفاصلة.

بالتوفيـــق للجميع

Rattrapage de Chimie 02 (Thermodynamique) 1ère année STH _ Université d'Ouargla

Question de cours : (04pts)

1- Montrer, le travail *W* échangé par le gaz parfait dans le cas d'une transformation adiabatique réversible faisant passer le gaz de l'état (P_1, V_1, T_1) à l'état (P_2, V_2, T_2) s'écrit :$w = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$.

Exercice 01 (08pts)

Lorsqu'on envoie dans un four à la température de 900°C, un courant gazeux, supposé parfait, constitué par un mélange de CO, CO_2 et H_2 sous la pression d'une atmosphère, il s'établit l'équilibre suivant :

$CO_{(g)} + H2O_{(g)} \leftrightarrow H2_{(g)} + CO2_{(g)}$

1. Donner les variations d'enthalpie ($\Delta H°r$, 298) et d'entropie ($\Delta S°r$, 298) standards de la réaction.
2. Calculer la constante d'équilibre Kp à 900°C
3. Calculer le nombre de moles des différents constituants du mélange à l'équilibre pour un mélange initial à 900°C de 20 moles de CO, 15 moles de CO_2 et 25 moles H_2.

   On donne :

	CO (g)	H_2O (g)	H_2 (g)	CO_2 (g)
S° ($kJ.mol^{-1}. K^{-1}$)	197,7	188,7	130,6	213,4
$\Delta H°f_{298}$ ((kJ.mol⁻	-110,4	-241,6	-------	-393,1

Exercice 02 (08pts)

1- Calculer l'enthalpie standard de formation d'acide lactique ($CH_3CHOHCOOH_{(l)}$) (A,L) à 25°C.

Selon la réaction suivante : $\mathbf{3C_{(s)} + 3H_2 + \frac{3}{2}O_{2\,(g)} \rightarrow CH_3CHOHCOOH_{(l)}}$

Sachant que : $\Delta H°vap\ (CH_3CHOHCOOH_{(l)}) = 178,2\ kJ.mol^{-1}$, ainsi l'enthalpie de sublimation du carbone $C_{(s)} \rightarrow C_{(g)}\ \Delta H°sub = 717,8\ kJ.mol^{-1}$

Liaison	H-H	C-H	C-C	O-H	C-O	C=O	O=O
$\Delta H°298$ (liaison)($kJ.mol^{-1}$)	- 434,7	- 413,8	- 263,3	- 459,8	- 313,5	- 611,8	-495

2- Calculer la chaleur de combustion $\Delta H°r_{,298K}$ de cette acide à 25°C et la pression atmosphérique en utilisant les enthalpies molaires standards de formation.

$\Delta Hf°_{,298}\ (CO_2, g) = -393\ kJ.mol^{-1}$ et $\Delta Hf°_{,298}\ (H_2O, l) = -284,2\ kJ.mol^{-1}$