

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
جامعة الشهيد حمّـة لخضر - الوادي  
Université Hamma Lakhdar d'El-Oued



## دروس و تمارين محلولة في الديناميكا الحرارية (الكيمياء 2)

السنة الأولى علوم المادة و علوم و تقنيات

الأستاذة : حنان دبّاش  
(أستاذة محاضرة قسم أ)

الموسم الجامعي 2023 / 2024

**الفصل الأول : "مدخل إلى الديناميكا الحرارية" (Introduction à la thermodynamique)**

2	1-1- معنى و هدف الديناميكا الحرارية.....
2	2-1- مفاهيم أساسية في الديناميكا الحرارية.....
2	1-2-1- درجة الحرارة ( <i>la température : T</i> ).....
4	2-2-1- الضَّغَط ( <i>la pression : P</i> ).....
4	3-2-1- الضَّغَط الجَوِّيّ ( <i>la pression atmosphérique</i> ).....
6	3-1- حالات المادّة ( <i>états de la matière</i> ).....
6	1-3-1- الحالة الصّلبة ( <i>l'état solide : s</i> ).....
6	2-3-1- الحالة السّائلة ( <i>l'état liquide : l</i> ).....
6	3-3-1- الحالة الغازية ( <i>l'état gazeux : g</i> ).....
8	4-1- الغاز المثاليّ أو الكامل ( <i>le gaz idéal ou parfait</i> ).....
8	1-4-1- تعريف.....
8	2-4-1- قوانين الغاز المثاليّ.....
8	1- قانون "Boyle-Mariotte".....
10	ب- قانون "Charles".....
10	ج- قانون "Gay-Lussac".....
11	د- قانون أو مبدأ "Avogadro".....
11	3-4-1- معادلة الغازات المثاليةّ ( <i>l'équation des gaz parfaits</i> ).....
13	4-4-1- التّظريّة الحركيّة للغازات.....
13	5-4-1- قانون انتشار الغازات-قانون "Graham".....
15	6-4-1- حالة مزيج من الغازات المثاليةّ.....
15	أ- الضَّغَط الجزئيّ ( <i>la pression partielle : P<sub>i</sub></i> ).....
16	ب- الكسر الموليّ ( <i>la fraction molaire : x<sub>i</sub></i> ).....
16	ج- الكثافة ( <i>la densité : d</i> ).....
16	5-1- مصطلحات وتعريف.....
16	1-5-1- النّظام (أو الجملة) ( <i>le système</i> ).....
17	2-5-1- الوسط الخارجيّ ( <i>le milieu extérieur</i> ) أو المحيط ( <i>l'environnement</i> ).....
17	أ- النّظام المفتوح ( <i>le système ouvert</i> ).....
17	ب- النّظام المغلق ( <i>le système fermé</i> ).....

17	ج- التّظام المعزول ( <i>le système isolé</i> ).....
18	3-5-1- الطّور ( <i>la phase <math>\varphi</math></i> ).....
19	4-5-1- التّوازن ( <i>l'équilibre</i> ).....
19	6-1- حالة الجملة ( <i>état du système</i> ) – متغيّرات الحالة ( <i>variables d'état</i> ).....
19	1-6-1- المتغيّرات الامتدادية ( <i>variables extensives</i> ).....
20	2-6-1- المتغيّرات الشدّية ( <i>variables intensives ou de tension</i> ).....
21	7-1- دوالّ الحالة ( <i>les fonctions d'état</i> ).....
23	8-1- معادلة الحالة ( <i>l'équation d'état</i> ).....
24	9-1- تطوّر أو تحوّل جملة ( <i>évolution ou transformation d'un système</i> ).....
24	1-9-1- التّحوّل العكوس ( <i>la transformation réversible</i> ).....
25	2-9-1- التّحوّل غير العكوس ( <i>la transformation irréversible</i> ).....
25	3-9-1- حالات خاصّة للتّحوّلات.....

### **الفصل الثّاني : "المسعريّة" (*la calorimétrie*)**

28	1-2- الحرارة ( <i>la chaleur : Q</i> ).....
28	1-1-2- مقدّمة.....
28	2-1-2- تعريف.....
28	3-1-2- وحدة كمّيّة الحرارة.....
29	4-1-2- اصطلاح.....
29	2-2- عبارة كمّيّة الحرارة.....
30	1-2-2- مفهوم الحرارة التّوعيّة.....
31	2-2-2- حالات خاصّة.....
32	3-2- الحرارة اللّاطيّة (المذخرة أو الكامنة) لتغيّر الحالة.....
33	4-2- التّوازن الحراريّ – المبدأ "صفر".....
34	5-2- مفهوم الحصيلة الحراريّة – قانون الأمزجة.....
34	1-5-2- تسخين جسمٍ نقيّ.....
35	2-5-2- خليط أجسامٍ نقيّة.....
35	أ- الحصيلة الطّاقويّة.....
36	ب- حالات خاصّة.....
37	6-2- قياس كمّيّة الحرارة.....

38 .....-7-2 المعاملات المسعريّة (les coefficients calorimétriques)

**الفصل الثالث : "المبدأ الأوّل للديناميكا الحرارية" (le 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique)**

43 .....-1-3 العمل أو الشغل

43 .....-1-1-3 تعريف

43 .....-2-1-3 العبارة الرياضيّة للعمل

44 .....أ - عند تمدّد الغاز

44 .....ب- عند انضغاط الغاز

44 .....-2-3 حالاتٌ خاصّةٌ لعبارة العمل

45 .....-1-2-3 تحوّل متساوي الضّغط ( $P = C^{te}$ )

45 .....-2-2-3 تحوّل متساوي الحجم ( $V = C^{te}$ )

45 .....-3-2-3 تحوّل متساوي درجة الحرارة ( $T = C^{te}$ )

45 .....-3-3 تمثيل "Clapeyron"

47 .....-4-3 المبدأ الأوّل

47 .....-1-4-3 تعريف الطّاقة الداخليّة

48 .....-2-4-3 نصّ المبدأ الأوّل

49 .....-3-4-3 تسميات المبدأ الأوّل

51 .....-5-3 تغيير الطّاقة الداخليّة لغازٍ مثاليّ

51 .....أ- عند ( $T = C^{te}$ )

52 .....ب- عند ( $V = C^{te}$ )

52 .....ج - عند ( $P = C^{te}$ )

53 .....-6-3 العبارة التفاضليّة للمبدأ الأوّل

54 .....-7-3 علاقة "Mayer"

56 .....-8-3 معادلات التّحوّل الكظوم

57 .....-9-3 البيان ( $P, V$ ) للتّحوّل الكظوم

**الفصل الرابع : "تطبيق المبدأ الأوّل على التفاعلات الكيميائيّة- الكيمياء الحراريّة-**

**(la thermochimie)**

61 .....-1-4 مقدمة

61 .....-1-1-4 تفاعلٌ الحجم فيه ثابتٌ

61 .....-2-1-4 تفاعلٌ الضّغط فيه ثابتٌ

62	..... تعريف الأنتالبي.....	2-4
62	..... العلاقة بين $(Q_P)$ و $(Q_V)$ أو بين $(\Delta H)$ و $(\Delta U)$ .....	3-4
63	..... الحالة القياسية $(l'état standard)$ .....	4-4
64	..... أنتالبي التشكيل القياسية $(\Delta H_f^\circ)$ $(l'enthalpie standard de formation)$ .....	5-4
65	..... تحديد أنتالبيات التفاعلات.....	6-4
65	..... 1-6-4 طريقة القياس.....	
66	..... 2-6-4 طريقة الحساب - قانون "Hess".....	
69	..... 7-4 تغيير أنتالبي التفاعل مع درجة الحرارة - قانون "كيرشوف".....	
70	..... 8-4 طاقات الروابط $(\text{énergies de liaisons})$ .....	
70	..... 1-8-4 أنتالبي تشكيل رابطة $(\Delta H_{f(A-B)}^\circ)$ .....	
74	..... 2-8-4 أنتالبي تفكيك رابطة (طاقة التأكسار).....	
74	..... 9-4 الطاقة الشبكية $(l'énergie réticulaire)$ .....	
	<b>الفصل الخامس : "المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية - "الأنتروبي" <math>(l'entropie)</math></b>	
78	..... 1-5 تمهيد.....	
78	..... 2-5 صيغ المبدأ الثاني.....	
79	..... 3-5 الصيغة الرياضية للمبدأ الثاني - دورة "Carnot" لغاز مثالي.....	
81	..... 1-3-5 مبدأ عمل المحرك.....	
81	..... 2-3-5 مردود المحرك.....	
82	..... 4-5 الفصور الحراري (الأنتروبي).....	
84	..... 5-5 التفسير الميكروسكوبي للأنتروبي.....	
85	..... 6-5 الأنتروبي و المبدأ الثاني.....	
86	..... 7-5 تغيرات الأنتروبي.....	
86	..... 1-7-5 التحويلات العكوسة.....	
87	..... 2-7-5 التحويلات غير العكوسة.....	
90	..... 8-5 عبارات الأنتروبي بدلالة مختلف المتغيرات "الماكروسكوبية".....	
91	..... 1-8-5 الأنتروبي بدلالة $(T)$ و $(V)$ .....	
92	..... 2-8-5 الأنتروبي بدلالة $(T)$ و $(P)$ .....	
93	..... 3-8-5 الأنتروبي بدلالة $(P)$ و $(V)$ .....	

94	.....4-8-5- أنتروبي تغير الحالة.
95	.....9-5- تغير الأنتروبي في حالة مزيج من الغازات - مفارقة "جيس" .
97	.....10-5- الأنتروبي المطلقة - المبدأ الثالث.
97	.....1-10-5- نصّ المبدأ الثالث.
98	.....2-10-5- حساب الأنتروبي المطلقة.
98	.....11-5- تغير الأنتروبي خلال تفاعل كيميائيّ.

**الفصل السادس : "الأنثالي الحرّة - الطّاقة الحرّة" (*l'enthalpie libre-l'énergie libre*)**

101	.....1-6- مقدّمة.
101	.....2-6- الأنثالي الحرّة - دالّة "Gibbs".
105	.....3-6- الطّاقة الحرّة - دالّة "Helmutz" ( $(F)$ أو $(A)$ ).
107	.....4-6- حساب الأنثالي الحرّة و تغيراتها في الشّروط القياسيّة.

**الفصل السابع : "التّوازنات" (*les équilibres*)**

109	.....1-7- الأنثالي الحرّة لغازٍ مثاليّ.
109	.....2-7- تطوّر ( <i>évolution</i> ) نظام كيميائيّ.
110	.....3-7- نوعا الاتّزان.
110	.....1-3-7- اتّزان متجانس ( <i>équilibre homogène</i> ).
110	.....2-3-7- اتّزان غير متجانس ( <i>équilibre hétérogène</i> ).
110	.....4-7- الطّور ( <i>la phase</i> ).
111	.....5-7- ثابتة التّوازن ( $(K)$ ( <i>la constante d'équilibre</i> )).
111	.....1-5-7- $(K)$ بدلالة الضّغوط الجزئيّة ( $(P_i)$ ( $K_p$ )).
112	.....2-5-7- $(K)$ بدلالة التّراكيز الموليّة ( $(K_c)$ ).
113	.....3-5-7- $(K)$ بدلالة الكسور الموليّة ( $(K_x)$ ).
113	.....4-5-7- $(K)$ بدلالة عدد المولات ( $(K_n)$ ).
114	.....6-7- تطبيق قانون فعل الكتلة ( <i>loi d'action de masse</i> ) في وسطٍ غازيّ.
115	.....7-7- تغير ثابتة التّوازن مع درجة الحرارة.
118	.....8-7- تغير ثابتة التّوازن بدلالة الضّغط الكلّي.
119	.....9-7- مبدأ "Le Chatelier".

## الفصل الأوّل :

– مدخلٌ إلى الديناميكا الحراريّة –

*(Introduction à la Thermodynamique)*

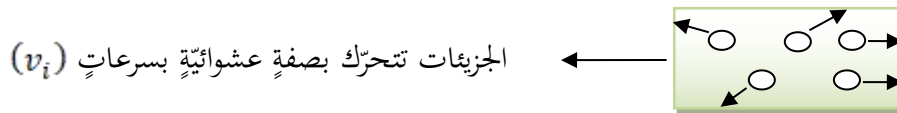
### 1-1- معنى و هدف الديناميكا الحرارية :

- الديناميكا الحرارية هي فرع من الفيزياء و الكيمياء مرتبط بدراسة السلوك الحراري للأجسام و انتقال الطاقة و المادة.
- الديناميكا الحرارية تدرس قوانين تحولات "الأنظمة" الممثلة بمتغيرات أو عوامل "الحالة" (الشدية أو الامتدادية).
- المفاهيم النظرية الأساسية في الديناميكا الحرارية هي "درجة الحرارة"، "الحرارة"، "العمل"، "الطاقة الداخلية"، "الأنثالي" و "الأنتروبي" المرتبطة بمفاهيم "العكوسية" و "غير العكوسية".
- الديناميكا الحرارية مرتكزة على "المبدأ الأول"، "المبدأ الثاني" و "المبدأ الثالث" للديناميكا الحرارية.

### 2-1- مفاهيم أساسية في الديناميكا الحرارية :

#### 1-2-1- درجة الحرارة ( $T$ : $la\ temperature$ ) :

- درجة الحرارة هي مقدار فيزيائي مرتبط بالمفهوم المباشر للساخن و البارد.
- هي، على السلم المرئي، عبارة عن حركة الذرات و الجزيئات، و هي مرتبطة مباشرة بالطاقة الحركية المتوسطة للمركبات المجهرية للمادة. أي أن درجة الحرارة هي مقدار يميز الحالة الحرارية للمادة، و بالتالي درجة حركيتها الحرارية (الحركية الحرارية هي تحرك عشوائي لمكونات المادة و التي ترتفع سرعتها مع الحرارة). فدرجة الحرارة إذن مرتبطة بحركة جزيئات المادة.
- إذا كانت سرعة الجزيئات ( $v_i$ )، و بالتالي طاقتها الحركية ( $E_{ci}$ )، مرتفعة، فإن درجة الحركة الحرارية ( $degré\ d'agitation\ thermique$ ) للوسط تكون أكبر.



ملاحظة :

هناك فرق بين "الحرارة" ( $la\ chaleur$ ) و "درجة الحرارة" ( $la\ temperature$ ). و لبيان هذا الفرق، نتخيل إبرة متوهجة إلى درجة الاحمرار، و غلاية مليئة بالماء المغلي، فالإبرة أشد سخونة بكثير من الماء الساخن، أي أن درجة حرارتها أعلى بكثير من درجة حرارة الماء المغلي، إلا أن كمية الحرارة الموجودة في الإبرة قليلة جداً بالنسبة إلى كمية الحرارة الموجودة في ماء الغلاية الحار. و يمكننا إثبات ذلك بإسقاط الإبرة المتوهجة في غلاية مليئة بالماء البارد، فإنها تكاد لا ترفع درجة حرارة الماء بشكل ملحوظ، و الجدير بالذكر، أن "كمية الحرارة في جسم لا تعتمد على درجة حرارته فقط بل و أيضاً على كمية المادة التي يحتويها".

• وحدات درجة الحرارة :

✓ السلم المطلق (l'échelle absolue) :

في النظام الدولي للوحدات (SI : *Système International des unités*)، يُعتبر "الكالفين" ( $K$  : "Kelvin") الوحدة الأساسية لقياس درجة الحرارة. درجات الحرارة في هذا السلم تكون دوماً موجبةً.

✓ السلم المئوي "Celsius" (l'échelle "Celsius") :

- هو سلم لدرجة الحرارة مسموح به في النظام الدولي للوحدات مرتكز على نقطتين مرجعيتين هما نقطتا تجمد و غليان الماء عند ( $0^\circ\text{C}$ ) و ( $100^\circ\text{C}$ ) على التوالي.  
 - عملياً، يُعرف سلم درجات الحرارة انطلاقاً من ظواهر تجري عند درجات ثابتة تُنسب إليها قيم مرجعية (مثلاً : نقطة تجمد و نقطة غليان الماء).  
 - لم تعد هذه الوحدة أساسية منذ (1954) و رغم ذلك، فإن علماء الديناميكا الحرارية يُعبّرون عن درجات الحرارة الأقل من ( $0^\circ\text{C}$ ) بالكالفين و عن درجات الحرارة الأعلى بالدرجات المئوية.

$$0^\circ\text{C} = 273,15\text{ K} \approx 273\text{ K}$$

$$0\text{ K} = -273,15^\circ\text{C}$$

ملاحظات :

1- إن درجة الصفر المطلق ( $0\text{ K}$ ) هي الدرجة التي لا يكون فيها أي تأثير متبادل بين جزيئات الجسم و التي يكون فيها حجم هذا الجسم (المادة) معدوماً، و تقابل في السلم المئوي الدرجة ( $273,15^\circ\text{C}$ ) و بناءً على هذا، وضع "كالفين" سلماً جديداً لدرجات الحرارة مبتدئاً في ذلك بدرجة الصفر المطلق :

$$T\text{ (K)} = t\text{ (}^\circ\text{C)} + 273,15$$

2- درجة الحرارة المطلقة هي مقدار قابل للقياس كالطاقة الحركية، إذ أنّ التفسير الميكروسكوبي للحرارة يُبين أنّ درجة الحرارة تقيس حركة الجزيئات عند التسخين.  
 الصفر المطلق ( $0\text{ K}$ ) يوافق طاقةً حركيةً معدومةً :

$$\begin{cases} E_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T \\ k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \end{cases} \quad (k : \text{Constante de "Boltzmann"})$$

3- درجة الحرارة ( $T$ ) تتناسب مع الطاقة الحركية :

( $T = 0\text{ K}$ ) ← طاقةً حركيةً معدومةً، و هذا محقق تجريبياً لأنه في هذه الظروف، ينعدم الحجم و الضغط ← لا يوجد غاز ← لا توجد حركة.

4- باستعمال السلم المتوي لدرجة الحرارة، لا يمكننا تحديد ضعف درجة حرارة ما لأن هذا لا يكون له أي معنى فيزيائي.

مثلا :

ضعف الدرجة (10 °م) ليس (20 °م) بل :

$$T = 273 + 10 = 283 \text{ K}$$

$$\rightarrow 2.T = 2.283 = 566 \text{ K}$$

$$\rightarrow t = 566 - 273 = 293 \text{ °C}$$

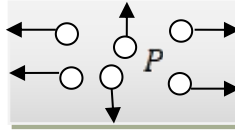
إذن، يجب أن نمرّ بالسلم المطلق، و درجة الحرارة التي توافق (10 °م) هي (293 °م)، لأن الطاقة الحركية للجزيئات تتضاعف في هذه الدرجة من الحرارة.

### 2-2-1- الضّغط (P) : (la pression)

يُعرّف الضّغط كقوّة في وحدة المساحة (مطبّقة على هذه المساحة و في اتجاه هذه المساحة) :

$$P = \frac{F}{S} = \frac{m \cdot g}{S}$$

و يكون ناتجًا عن الاصطدامات العديدة للذّرات و الجزيئات على جدران الإناء :



و يُعرّف بالعلاقة :

$$P = \frac{1}{3} \cdot n \cdot m \cdot v^2$$

ملاحظة :

غياب الضّغط يميّز "الفراغ" (le vide).

### 3-2-1- الضّغط الجوّي (la pression atmosphérique)

- الضّغط الجوّي هو القوّة التي يطبّقها الهواء على سطح الأرض باعتبار أنّ للهواء كتلةً و بالتالي يخضع إلى جاذبيّة الأرض. و الضّغط الجوّي النظامي (la pression atmosphérique normale) هو الضّغط الناتج عن عمودٍ من الزئبق (le mercure : Hg) طوله (760 مم) في الدّرجة (0 °م) عند سطح البحر (تجربة "Torricelli") ("تورشلي" نكّس عمودًا زجاجيًا على حوضٍ به زئبق عند مستوى سطح البحر، فكان ارتفاعه (76 سم) و منه، عُرف "الضّغط الجوّي").

- يقاس الضّغط بالبارومتر (le baromètre).

- الضَّغَطُ الجَوِّيُّ النَّاتِجُ عن كتلة عمودٍ من الهواء، ينقص مع الارتفاع (*l'altitude*).

• وحداتُ الضَّغَطِ :

- في النِّظامِ الدَّوْلِيِّ (*MKSA*)، يُعبَّرُ عن الضَّغَطِ بالباسكال (*Pascal : Pa*) الَّذِي يوافق الضَّغَطِ الممارس أو المطبَّق عمودياً على مساحةٍ مسطَّحةٍ قدرها ( $1 \text{ م}^2$ ) بقوةٍ تُقدَّرُ بـ (1 نيوتن) :

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

- وحداتٌ أخرى تُعبَّرُ عن الضَّغَطِ :

1- الجَوِّ (*l'atmosphère : atm*) :

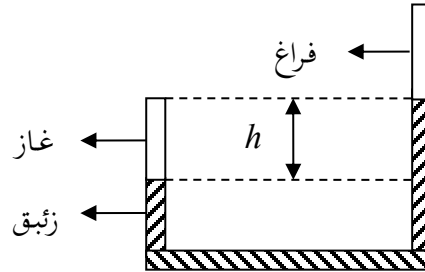
هو وحدةٌ قديمةٌ لقياس الضَّغَطِ و يوافق حجم عمودٍ من الزُّئبقِ ذي ارتفاعٍ قدره (76 سم) و ذي قاعدةٍ قدرها (1 سم<sup>2</sup>) :

$$P = \frac{F}{S} = \frac{m \cdot g}{S} = \rho \cdot \frac{V}{S} \cdot g = \rho \cdot h \cdot g$$

حيث :  $h$  : ارتفاع العمود (*hauteur de la colonne*).

$\rho$  : الكتلة الحجمية للسائل (*masse volumique du liquide*).

و  $g$  : تسارع الجاذبية (*accélération de la pesanteur*).



▪ العلاقة بين الجَوِّ و الباسكال :

(1 جو) يوافق الضَّغَطِ الَّذِي تطبِّقه كتلة عمودٍ من الزُّئبقِ ارتفاعه (760 مم) عند ( $0^\circ \text{ م}$ ).

علماً أنَّ الكتلة الحجمية للزُّئبق :

$$\rho_{\text{Hg}} = 13595 \text{ kg/m}^3 = 13,59 \text{ g/cm}^3$$

يكون لدينا :

$$P = \rho \cdot h \cdot g$$

$$\rightarrow 1 \text{ atm} = 0,76 \text{ m} \cdot 13595 \text{ kg.m}^{-3} \cdot 9,806 \text{ N.kg}^{-1} ; \left( \gamma = \frac{F}{m} \right)$$

$$\rightarrow 1 \text{ atm} = 101325 \text{ N/m}^2 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\rightarrow \mathbf{1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}}$$

### 2- البار (*le bar*) :

حيث :

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \approx 1 \text{ atm}$$

### 3- الباري (*la barye*) :

و هي وحدة قديمة في النظام (CGS) للضغط، رمزها : ( $\text{dyn/cm}^2$ ) و تكافئ :

$$1 \text{ barye} = 1 \text{ dyn/cm}^2 = 10^{-1} \text{ Pa}$$

### 4- التور (*le torr*) :

من اسم العالم (Torricelli) أو (المم زئبق :  $\text{mmHg}$ )، و هو وحدة لقياس الضغط تكافئ الضغط الذي يمارسه عمود من الزئبق طوله (1 مم) عند ( $0^\circ \text{C}$ ).

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 760 \text{ torrs} = 1,013 \text{ bar} \\ 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \approx 1 \text{ atm} \\ 1 \text{ torr} = 1 \text{ mm Hg} \text{ à } 0^\circ \text{C} = 1,3332 \cdot 10^2 \text{ Pa} \end{array} \right.$$

### 3-1- حالات المادة (*états de la matière*) :

الجسيمات التي تُكوّن المادة (ذرات، جزيئات، شوارد) تمارس أفعالاً فيما بينها، و ذلك حسب كونها في مادة صلبة، سائلة أو غازية. هذه الأفعال الضعيفة في الحالة الغازية تصبح مُهمّة في الحالتين السائلة و الصلبة :

#### 1-3-1- الحالة الصلبة (*l'état solide : s*) :

هي حالة مترابطة، منتظمة، لها شكل محدد و الجزيئات فيها قليلة الانتشار. مثال : البلور (*le cristal*).

#### 2-3-1- الحالة السائلة (*l'état liquide : l*) :

هي أقل انتظاماً من الحالة الصلبة، تكون الجزيئات فيها قريبةً من بعضها و أكثر حركةً، و هذا ما يفسّر قابلية السوائل للجريان و اتّخاذها شكل الوعاء الذي يحويها (فهي ليس لها شكل محدد).

#### 3-3-1- الحالة الغازية (*l'état gazeux : g*) :

هي الحالة الأقل انتظاماً حيث تكون الجزيئات فيها في حركية مستمرة و في كلّ الاتجاهات، و متباعدة جداً عن بعضها ممّا يُفسّر توسّع الغاز في كامل الفضاء الذي يحيط به. ليس للغازات شكل مُعين إذ هي تشغل كلّ حيز الإناء المحجوزة فيه، و تتميز ب :

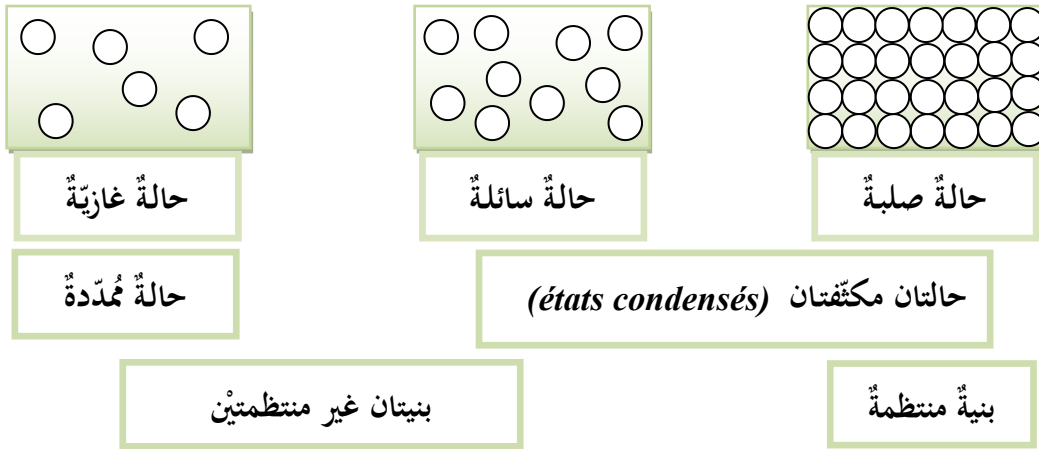
- الميوعة (*la fluidité*)،
- الانضغاطية أو "قابلية الانضغاط" (*la compressibilité*)،
- التمددية أو "قابلية التمدد أو الانتشار" (*l'expansibilité*) .

### ملاحظات :

1- بمقارنة الغازات مع السوائل و الأجسام الصلبة، نجد أن :

- ✓ انضغاطية الغازات كبيرة، كثافتها ضعيفة و متغيرة مع درجة الحرارة.
- ✓ انضغاطية الأجسام الصلبة ضعيفة جداً، كثافتها كبيرة و تتغير قليلاً مع درجة الحرارة.
- ✓ انضغاطية السوائل ضعيفة، كثافتها مجاورة لكثافة الأجسام الصلبة، لكنها حساسة للتغيرات في درجة الحرارة.

2- بانخفاض درجة الحرارة عند ضغط ثابت، يمرّ جسمٌ نقيٌّ من الحالة الغازية (ذات بنية متفككة و غير منتظمة) إلى الحالة السائلة (ذات بنية متلاحمة و غير منتظمة)، فإلى الحالة الصلبة (ذات بنية متماسكة و منتظمة).



3- إذا حُمِلَ جسمٌ غازيٌّ إلى درجة حرارة ذات مئات الآلاف من الدرجات، فإنّ التصادمات بين الجسيمات الغازية تكون جدّ عنيفةً ينجم عنها تكسّر الجزيئات و فقدانُ الذرات لإلكتروناتها. لدينا في هذه الحالة "بلازما" (أثلة) (*un plasma*) مُشكّلاً من نوايا و إلكتروناتٍ نستطيع اعتباره كـ"رابع حالة للمادة" (بلازما = وسطٌ غازيٌّ مؤيّنٌ بدرجةٍ عاليةٍ من الحرارة). هذه الحالة الاستثنائية على الأرض توجد باستمرارٍ داخل الشمس، و البلازما هو الحالة التي تكون فيها المادة مؤيَّنةً لكن متعادلةً عُمومًا، و تكون على شكل إلكتروناتٍ حرّة و شوارذٍ موجيةٍ.

أوساطٌ تكون فيها المادة في حالة "بلازما" :

- مراكز النجوم،
- بعض المناطق بين النجوم (*régions interstellaires*)،
- هالة قرص الشمس (*couronne solaire*)،
- الجو المتأين (*l'isosphère*) (و هو طبقة من جو الأرض متأينة في منطقة يتراوح ارتفاعها من 60 إلى 600 كم).

4- تُعتبر الغازات، السوائل و البلازما "موائع" (*des fluides*) و المائع عبارة عن كل جسم يأخذ شكل الوعاء الذي يحويه (ليس له شكل محدد).

#### 4-1- الغاز المثالي أو الكامل (*le gaz idéal ou parfait*) :

سنعتبر في دراستنا هذه أن كل الغازات تخضع لنموذج "الغاز المثالي" باعتبار أنه نموذج مبسط للحالة الغازية للمادة.

##### 1-4-1- تعريف :

- الغاز المثالي غازٌ خيالي (*fictif*) تقول إليه الغازات الحقيقية عندما يفول ضغطها إلى الصفر ؛
- هو مجموعة ( $N$ ) ذرة أو جزيئة متماثلة، مُستقلة عن بعضها، مُهملة الأبعاد (نقطية) و ذات حجم مُهمل أمام الحجم الكلي، لا تمارس أية تفاعلات فيما بينها (لا انجذاب و لا تنافر)، و خاضعة لحركية (جزيئية أو حرارية) مستمرة و عشوائية.

← نموذج الغاز المثالي : تتحرك الجزيئات في كل الاتجاهات و الطاقة الحركية للجزيئة هي:

$$\frac{1}{2} \cdot m \cdot v_i^2$$

(التفاعلات بين الجزيئات ضعيفة في الغازات لكنها مُهملة في حالة الغاز المثالي).

#### 2-4-1- قوانين الغاز المثالي :

يخضع الغاز المثالي للقوانين الأربعة التالية :

أ - قانون "*Boyle-Mariotte*" :

"عندما تكون درجة الحرارة ( $T$ ) ثابتة، فإن ضغط الغاز ( $P$ ) و حجمه ( $V$ ) يتناسبان عكسياً" :

$$T = C^{te} \rightarrow P \cdot V = C^{te}$$

إذا كان الحجم الذي يحتله (1 مول) من غاز و ( $N$ ) عدد "أفوقادرو"، فإن عدد جزيئات الغاز في وحدة الحجم يصبح :

$$n = (N/V)$$

و يُكتب الضَّغَط في هذه الحالة :

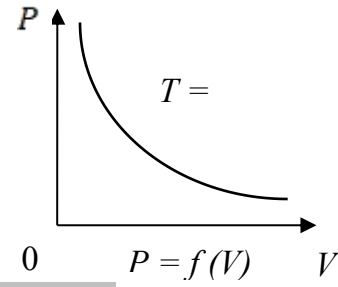
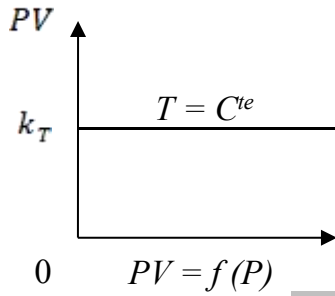
$$P = \frac{1}{3} \cdot (N/V) \cdot m \cdot v^2$$

$$\rightarrow P \cdot V = \frac{1}{3} \cdot N \cdot m \cdot v^2$$

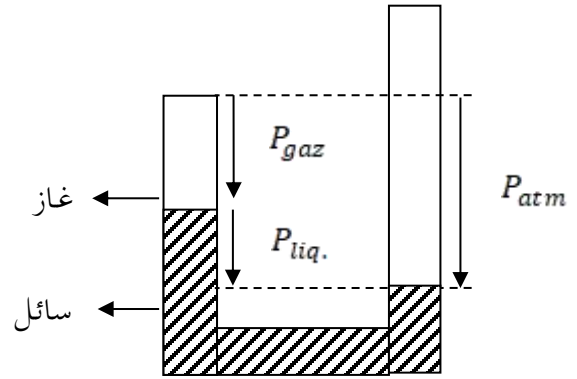
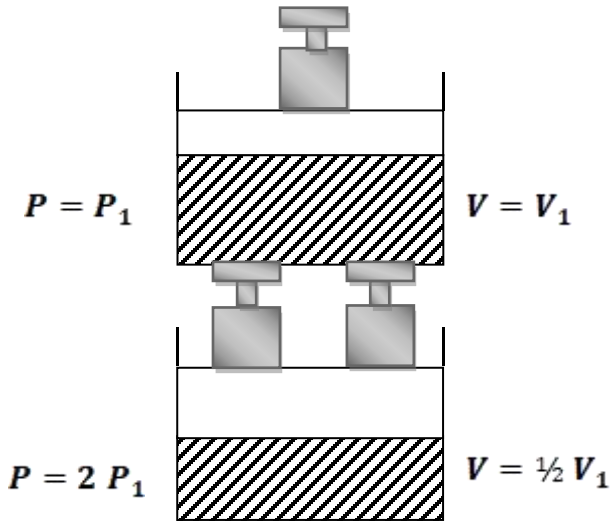
$$= \frac{2}{3} \cdot N \cdot E_c = C^{te} ; (E_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2)$$

بما أن ( $T$ ) ثابتة (لم تُمنَح حرارة للغاز)، فإن الطاقة الحركية للجزيئات لا تتغير، و الجداء ( $P \cdot V$ ) يبقى ثابتًا ← القانون :

$$T = C^{te} \rightarrow P \cdot V = C^{te} = k_T$$



تمثيلاً لقانون "Boyle –Mariotte"



ب- قانون "Charles" :

"عندما يكون الضَّغَط ثابتًا، فإن الحجم و درجة الحرارة للغاز يتناسبان طرديًا" :

$$P = C^{te} \rightarrow \frac{V}{T} = C^{te} = k_P$$

مُعامل التناسب :

$$\left( \frac{1}{273,15} \right)$$

كلما ارتفعت درجة الحرارة بدرجة واحدة، كلما ازداد الحجم بالمقدار :

$$\left( \frac{1}{273,15} \right)$$

من قيمته عند (0° م).

يكون لدينا بين درجتَي حرارة (t<sub>1</sub>) و (t<sub>2</sub>) (مع t<sub>1</sub> = 0 °C) :

$$V_2 = V_1 + \frac{V_1}{273,15} \cdot t_2$$

$$\rightarrow V_2 = V_1 \cdot \frac{273,15 + t_2}{273,15}$$

علمًا أنّ :

$$(T = 273,15 + t)$$

حيث (T) هي درجة الحرارة المطلقة بالكالفين، يكون لدينا :

$$\begin{cases} T_1 = 273,15 \text{ K} ; (t_1 = 0 \text{ °C}) \\ T_2 = 273,15 + t_2 \end{cases}$$

$$\rightarrow \frac{V_2}{T_2} = \frac{V_1}{T_1} = C^{te} = k_P$$

ج- قانون "Gay-Lussac" :

"لما يكون الحجم ثابتًا، فإنّ الضّغط و درجة الحرارة يتناسبان طرديًا" :

$$V = C^{te} \rightarrow \frac{P}{T} = C^{te} = k_V$$

بين درجتَي حرارة (t<sub>1</sub>) و (t<sub>2</sub>) يكون لدينا إذا كانت (t<sub>1</sub> = 0 °C) :

$$P_2 = P_1 + \frac{P_1}{273,15} \cdot t_2$$

$$\rightarrow P_2 = P_1 \cdot \frac{273,15 + t_2}{273,15}$$

$$\begin{cases} [P_2 = P_1 \cdot (1 + \beta \cdot t)] \\ (T = 273,15 + t) \end{cases}$$

$$\rightarrow \frac{P_2}{T_2} = \frac{P_1}{T_1} = C^{te} = k_V$$

د- قانون أو مبدأ "Avogadro" :

"نفس الحجم من الغازات لها نفس عدد المولات عندما تُقاس في نفس درجة الحرارة و الضغط، و يكون بذلك الجداء (P.V) متناسباً مع عدد المولات" :

$$T, P = C^{te} \rightarrow V \sim n$$

حجم مولٍ من أيِّ غازٍ هو (22.4 لتر) في الشروط النظامية من الضغط و درجة الحرارة (Conditions Normales de Température et de Pression : C. N. T. P) (1 جو و 0°م).

### 1-4-3- معادلة الغازات المثالية (l'équation des gaz parfaits) :

إنَّ الغازات التي تخضع للقوانين السابقة هي الغازات المثالية، و بدمج القوانين الأربعة استنتجت معادلة الغازات المثالية كما يلي :

لنعتبر الحالات الثلاث التالية من أجل كتلة (m) من غازٍ مثاليٍّ :

(P <sub>1</sub> , V <sub>1</sub> , T <sub>1</sub> )	: الحالة (1)
(P <sub>2</sub> , V <sub>1</sub> , T)	: الحالة (2)
(P, V, T)	: الحالة (3)

المرور من الحالة (1) إلى الحالة (2) يتم عند حجم ثابت و قانون "Gay-Lussac" يُعطي :

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T} \dots \dots \dots (1)$$

و المرور من الحالة (2) إلى الحالة (3) يتم عند درجة حرارة ثابتة و قانون "Boyle-Mariotte" يعطي :

$$P_2 \cdot V_1 = P \cdot V \dots \dots \dots (2)$$

من المساواة (1) لدينا :

$$P_2 = P_1 \cdot \frac{T}{T_1}$$

و بتعويض ( $P_2$ ) في المساواة (2) نحصل على :

$$P_1 \cdot \frac{T}{T_1} \cdot V_1 = P \cdot V$$

أي :

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P \cdot V}{T}$$

حسب مبدأ "Avogadro" و من أجل (1 مول) من غازٍ مثاليٍّ، تُعيّن النسبة :

$$\left( \frac{P \cdot V}{T} \right)$$

بالتابطة ( $R$ ) حيث ( $R$ ) هي "ثابتة الغازات المثالية" (*constante des gaz parfaits*)، و يكون لدينا إذن :

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = R$$

فمن أجل (1 مول) من غازٍ مثاليٍّ، معادلة الحالة تُكتب :

$$P \cdot V = R \cdot T$$

و من أجل ( $n$ ) مول، معادلة الحالة للغازات المثالية هي :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

➤ وحدة ثابتة الغازات المثالية ( $R$ ) :

$$[R] = \frac{[P \cdot V]}{[T] \cdot [n]} = \frac{[\text{الطاقة}]}{[\text{كمية المادة}] \cdot [\text{درجة الحرارة}]}$$

$$P \cdot V = P \cdot S \cdot l = F \cdot l = W$$

$$\rightarrow [P \cdot V] = [W] = \text{Joule}$$

$$\rightarrow [R] = \text{Joule/K.mole} = \text{J/K.mole}$$

في النظام الدولي للوحدات (*S.I.*) :

$$[R] = \text{Joule/K.mole} = \text{J/K.mole}$$

#### 4-4-1- النظرية الحركية للغازات :

الطاقة الحركية المتوسطة لجزيئة تُعطى بالعلاقة :

$$e_c = \frac{1}{2} \cdot m_i \cdot v_i^2$$

حيث :  $(m_i)$  كتلة الجزيئة و  $(v_i)$  سرعتها.

لدينا من عبارة الضَّغَط :

$$P = \frac{1}{3} \cdot n' \cdot m \cdot v^2$$

حيث :  $(n' = N/V)$  و  $(n')$  هو عدد الجزيئات في وحدة الحجم :

$$\rightarrow P = \frac{1}{3} \cdot n' \cdot m \cdot v^2 = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \cdot \frac{2}{3} \cdot (N/V)$$

$$\rightarrow P \cdot V = E_c \cdot \frac{2}{3} \cdot N$$

$$\rightarrow \frac{(P \cdot V)}{N} = \frac{2}{3} \cdot E_c$$

$$\rightarrow R \cdot T = \frac{2}{3} \cdot E_c \quad ; \quad (N = 1 \text{ mole})$$

$$\rightarrow E_c = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T$$

و هي "الطاقة الحركية المتوسطة" لمولٍ من غازٍ مثاليٍّ.

باعتبار :

$$\sum e_c = N \cdot e_c$$

حيث :  $(N)$  عدد "أفوقادرو"، لدينا :

$$e_c = \frac{E_c}{N} = \frac{3 \cdot R}{2 \cdot N} \cdot T$$

$$\rightarrow e_c = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

و هي "الطاقة الحركية المتوسطة" لجزيئةٍ من غازٍ مثاليٍّ.

$$(k = R/N : \text{Constante de "Boltzmann"})$$

مثال :

أحسب الطاقة الحركية المتوسطة لمولٍ من غازٍ مثاليٍّ عند  $(25^\circ \text{م})$ .

#### 5-4-1- قانون انتشار الغازات - قانون "Graham" :

رأينا فيما سبق أنّ الغازات تحتلّ كلّ الفضاء الذي يُمنح لها. هذه الخاصية التلقائية للغازات تُسمى "الانتشار" (la diffusion).

مثال :

بتحرير غاز التّشادر ( $l'ammoniac : NH_3$ )، فإنّ رائحة هذا الغاز ستعمّ كلّ الغرفة ممّا يدلّ على أنّ التّشادر انتشر في كامل الحجم.

- كلّما كان الغاز خفيفاً (أي ذا وزنٍ جزيئيٍّ جدِّ ضئيلٍ)، كلّما انتشر أسرع.

- لنقارن غازين عند نفس درجة الحرارة :

$$(E_c = 3/2 \cdot R \cdot T)$$

- الطّاقة الحركيّة المتوسّطة لجزيئات الغاز (1) = الطّاقة الحركيّة المتوسّطة لجزيئات الغاز (2)، أي أنّ :

$$\frac{1}{2} \cdot m_1 \cdot v_1^2 = \frac{1}{2} \cdot m_2 \cdot v_2^2$$

حيث :

( $m_1$ ) و ( $m_2$ ) هما على التوالي كتلتا مختلف الجزيئات، و ( $v_1$ )، ( $v_2$ ) هما سرعتاهما المتوسّطتان :

$$\frac{v_1^2}{v_2^2} = \frac{\frac{1}{2} \cdot m_2}{\frac{1}{2} \cdot m_1} = \frac{m_2}{m_1}$$

$$\rightarrow \frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

هذه العلاقة تُبيّن أنّ الغازات الأثقل تتحرّك بسرعةٍ أبطأ من الغازات الأخفّ، و لهذه الخاصيّة تطبيقٌ في الصّناعة لفصل النظائر ( $U^{235}$ ) و ( $U^{238}$ ) للأورانيوم (بتحويلها إلى ( $UF_6$ ) و تمريرها عبر حاجزٍ مثقوبٍ: ( $U^{238}F_6$ ) الأثقل يمرّ بسرعة أقلّ من ( $U^{235}F_6$ ) الأخفّ).

نصّ قانون



"Graham"

ينصّ قانون "Graham" على أنّ :

"سرعة انتشار غازٍ عبر حاجزٍ مثقوبٍ مُتناسبةٌ عكسيّاً مع الجذر التّربيعي لوزنها الجزيئي".

مثال :

من أجل ( $O_2$ ) و ( $H_2$ ) ، لدينا :

$$\frac{v_{H_2}}{v_{O_2}} = \sqrt{\frac{m_{O_2}}{m_{H_2}}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = \sqrt{16} = 4$$



ملاحظة :

يمكن أن يُعطى قانون انتشار الغازات عبر ثقب الحواجز (*les parois poreuses*) كذلك بالعلاقة :

$$\rightarrow \frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{d_1}{d_2}}$$

( $v_1$ ) و ( $v_2$ ) سرعتنا انتشار الغازين.

( $d_1$ ) و ( $d_2$ ) كثافتهما .

6-4-1- حالة مزيج من الغازات المثالية :

أ- الضَّغَط الجزئي ( $P_i$  : la pression partielle) :

– الضَّغَط الجزئي ( $P_i$ ) لغازٍ داخل مزيجٍ أو خليطٍ من الغازات هو الضَّغَط الذي يطبِّقه هذا الغاز لو كان يحتل بمفرده الحجم المعتبر.

– في الواقع، الضَّغَط الجزئي ليس خاصيةً فيزيائيةً يمكن قياسها، بل هو فقط مجرّد تصوّرٍ يمكن من إجراء بعض الحسابات.

➤ قانون "Dalton" :

"إذا كان لدينا خليطٌ من الغازات المثالية، فإنّ عدد مولات الخليط هو مجموع عدد مولات كلّ الغازات المتواجدة في الخليط"، أي أنّ :

$$n_t = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = \sum_i n_i$$

$$\rightarrow \frac{P_t \cdot V}{R \cdot T} = \frac{P_1 \cdot V}{R \cdot T} + \frac{P_2 \cdot V}{R \cdot T} + \frac{P_3 \cdot V}{R \cdot T} + \dots$$

$$\rightarrow \frac{V}{R \cdot T} (P_t) = \frac{V}{R \cdot T} (P_1 + P_2 + P_3 + \dots)$$

$$\rightarrow P_t = \sum_i P_i$$

➤ نصّ القانون :

الضَّغَط الكليّ ( $P_t$  : la pression totale) الذي يطبِّقه خليطٌ من الغازات (1, 2, 3, ...) هو مجموع الضَّغُوط الجزئية الفردية ( $P_i$ ) لكُلّ المكونات الغازية للخليط (التي يطبقها كلُّ غازٍ على حدى لو كان بمفرده) :

$$P_{tot.} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \rightarrow P_t = \sum P_i$$

مثال :

$$P_{air \text{ (مياه)}} = P_{O_2} + P_{N_2} = 160 \text{ mmHg} + 600 \text{ mmHg}$$

ب- الكسر الموليّ ( $x_i$  : la fraction molaire) :

هو نسبة عدد مولات غاز ما على عدد المولات الكليّ للخليط الغازي :

$$x_i = \frac{\text{عدد مولات الغاز (i)}}{\text{عدد المولات الكليّ}} = \frac{n_i}{n_t} < 1 \quad ; \quad \sum_i x_i = 1$$

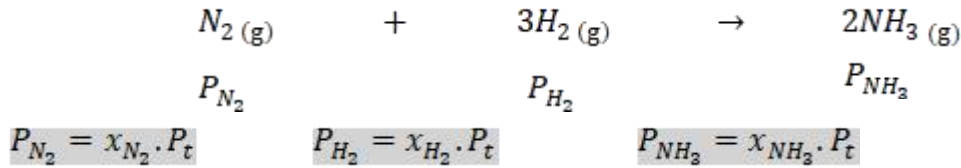
ملاحظة :

يُعطى "الضّغط الجزئي" لغاز ما بدلالة "الكسر الموليّ" و "الضّغط الكليّ" بالعلاقة :

$$x_i = \frac{n_i}{n_t} = \frac{\left(\frac{P_i \cdot V}{R \cdot T}\right)}{\left(\frac{P_t \cdot V}{R \cdot T}\right)} = \frac{P_i}{P_t}$$

$$\rightarrow P_i = x_i \cdot P_t$$

مثال :



ج- الكثافة ( $d$  : la densité) :

تُعرّف بأنّها النسبة :

$$d = \frac{\text{كتلة حجم (V) من الغاز}}{\text{كتلة نفس الحجم (V) من غاز مرجعيّ}}$$

مثال :

بالنسبة للهواء :

$$d = \frac{M}{29}$$

$$V = 22,4 \text{ l} \rightarrow 1 \text{ mole} \rightarrow M \text{ (الكتلة الموليّة)}$$

5-1- مصطلحات و تعاريف :

1-5-1 النظام أو الجملة (le système) :

نسمي نظامًا أو جملةً الجزء من الكون الذي نقوم بدراسته (الخاضع لدراساتٍ نظريّةٍ أو تجريبيةٍ).

1-5-2- الوسط الخارجي (*le milieu extérieur*) أو المحيط (*l'environnement*) :

يتمثل في بقية الكون التي تحيط بالنظام، و التي يتبادل معها النظام "المادة" (*la matière*) أو "الطاقة" (*l'énergie*) :

الوسط الخارجي

النظام

تُميّز ثلاثة أنواع من الأنظمة :

أ- النظام المفتوح (*le système ouvert*) :

هو النظام الذي يسمح بتبادل المادة، الحرارة و العمل مع الوسط الخارجي.

أمثلة :

- 1- "شجرة" : فهي تتلقى الطاقة الشمسية و تتبادل المادة مع الأرض و مع الجو.
- 2- "سيارة" : تتبادل المادة مع الخارج (بنزين، غاز التسرب -*gaz d'échappement*-)، تُنتج الحرارة (غاز التسرب، الاحتكاك مع الأرض) و كذلك تُنتج عملاً ميكانيكياً .
- 3- "محرك انفجاري" (داخلي الاحتراق) (تكون الطاقة فيه مُعدّة من الوقود المحوّل مباشرةً إلى طاقة آليّة)، فهو يتلقى من الخارج الهواء و الوقود و يحرّر، نتيجة الاحتراق، الماء و ثاني أكسيد الكربون ( $CO_2$ )، كذلك، فهو يُنتج طاقةً ميكانيكيّةً (تحرك المركبة) و حرارةً.
- 4- "قدرٌ بها ماءٌ يغلي".
- 5- "خلية حية".

ب- النظام المغلق (*le système fermé*) :

هو النظام الذي يسمح بتبادل العمل و الحرارة دون المادة مع الوسط الخارجي.

أمثلة :

- 1- "جهاز التلفزيون" : يكتسب طاقةً كهربائيّةً و يُنتج طاقةً على شكل ضوءٍ و صوتٍ، لكنّه لا يتبادل مادّةً.
- 2- "قدرٌ تحت ضغطٍ" (*marmite sous pression*) : تكتسب حرارةً و لا تتبادل مادّةً.
- 3- "غازٌ في أسطوانةٍ بها مكبس".

ج- النظام المعزول (*le système isolé*) :

هو النظام الذي لا يسمح بأيّ تبادلٍ مع الوسط الخارجي.

أمثلة :

- 1- "قهوة في قارورة حافظة للحرارة" (*café dans une bouteille Thermos*)، لكن هذا ليس إلا تقريباً لأنه في الأخير تبرد القهوة و تحرر بالتالي بعضاً من الحرارة إلى الوسط الخارجي.
- 2- "الكون ككل" : باعتباره لا يستطيع تبادل الطاقة مع شيء ← "نظام معزول مثالي".

باختصار لدينا :

الجملة	تبادل المادة	تبادل الطاقة
معزولة	لا	لا
مغلقة	لا	نعم
مفتوحة	نعم	نعم

ملاحظات :

- 1- إذالم يتبادل النظام طاقة حرارية مع الوسط الخارجي (جملة معزولة حرارياً)، يُسمى النظام "كظوماً" (*adiabatique*) و عكسه (*diatherme*).
- 2- اصطُح على أنّ "الطاقة التي يكتسبها النظام تكون موجبة" و "الطاقة التي يحررها أو يفقدها النظام تكون سالبة" :

$$E > 0 \rightarrow \text{النظام} \rightarrow E < 0$$

1-3-5- الطور (*la phase*) :

- نقول عن نظام ما أنّه "متجانس" (*homogène*) إذا كان لا يحتوي إلا على طور واحد، أي أنّ كلّ الخصائص الفيزيائية متماثلة في كلّ نقاط النظام.
- إذا احتوى النظام على عدّة أطوار، نقول أنّه "غير متجانس" (*hétérogène*) أو "متعدد الأطوار" (*polyphasique*).
- يمكن أن يكون الطور متكوّنًا من مركّب واحد (صلب، سائل أو غاز)، أو أن يكون مزيجًا من عدّة مركّبات :
- ✓ خليط غازاتٍ يمثّل طورًا واحدًا.

- ✓ خليط سائلين مُزوجين (حُلُوطَيْن : قابلين للامتزاج أو للخلط) يمثل طورًا واحدًا، و في حالة عدم امتزاج السوائل، بقدر عدد السوائل توجد الأطوار.
- ✓ بقدر عدد الأجسام الصلبة، توجد الأطوار إلا في حالة المحاليل الصلبة (مثال : سبيكة من النحاس و الفضة).

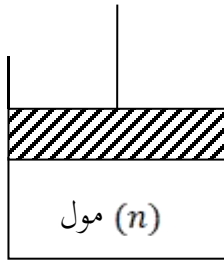
#### 4-5-1- التوازن (*l'équilibre*) :

يكون نظامٌ ما في توازنٍ إذا لم يكن محطاً لأيِّ تحوّل، أي عندما تبقى الخصائص الفيزيائية و الكيميائية ثابتةً خلال الزمن.

#### 6-1- حالة الجملة (*état du système*) – متغيّرات الحالة (*variables d'état*) :

تحدّد أو تُعرّف حالة نظامٍ أو جملةٍ ما بخصائصها الفيزيائية أو الكيميائية القابلة للقياس مثل الكتلة، الضّغط، الحجم، درجة الحرارة و كميّة المادّة. هذه الخصائص تصف الحالة التي يتواجد فيها النظام بواسطة قيمٍ تأخذها (مثلاً : الماء عند 0° م ← حالة الماء معروفة)، و هي تُعرف بـ "متغيّرات الحالة" (*variables d'état*).

مثال :



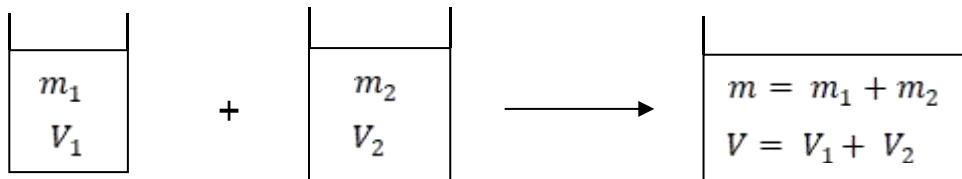
ليكن عدد ( $n$ ) مول من غازٍ في الشّروط النّظاميّة متواجداً في أسطوانةٍ بها مكبس :  
حالة الغاز معرّفة بقيم متغيّرات الحالة : "درجة الحرارة" و "الضّغط" :

$$T = 273 K ; P = 1 atm$$

من بين متغيّرات الحالة، نميّز :

#### 1-6-1- المتغيّرات الامتدادية :

- و هي المقادير المتناسبة مع كميّة المادّة كـ "الكتلة"، "الحجم" و "عدد المولات".
- هي "تجميعيّة" (*additives*)، أي أنّه عند جمع نظامين من نفس الطّبيعة، نحصل على نظامٍ جديدٍ كتلته و حجمه هما على التّوالي مجموع كتلتي و حجمي النظامين :



- و هي أيضا "تضعيفية" (*multiplicatives*)، أي أنه مثلاً عند مضاعفة كمية المادة داخل النظام، فإن كتلة و حجم هذا النظام يتضاعفان أيضاً.

- المتغيرات الامتدادية لا نستطيع تحديدها إلا على مستوى النظام :

$$m_t = \sum_i m_i \quad ; \quad v_t = \sum_i v_i \quad ; \quad n_t = \sum_i n_i$$

### 1-6-2- المتغيرات الشدّية (*variables intensives ou de tension*) :

- و هي المقادير المستقلة عن كمية المادة كـ "الكتلة الحجمية"، "التركيز"، "الضغط" و "درجة الحرارة".  
فمثلاً :

- 1- الكتلة الحجمية للبنزان مثلاً هي نفسها سواءً بالنسبة لـ (0,1 مول) أو بالنسبة لـ (10 مولات).
- 2- تركيز الملح في ماء البحر هو نفسه سواءً في قطرة أو في (1 م<sup>3</sup>) (لكن، طبعاً، كمية الملح - مقداراً امتدادياً- المحتواة في قطرة تختلف عن تلك المتواجدة في 1 م<sup>3</sup>).

### ➤ الفرق بين كمية المادة و التركيز :

- التركيز هو نسبة كمية المذاب على كمية المذيب، و هو مستقلٌ عن الحجم المعتبر. نحصل على محلولين ذوي نفس التركيز بإذابة :

✓ (1 مول) (40 غ) من (*NaOH*) (*la soude*) في (0,5 ل) من الماء،

✓ أو (3 مول) (120 غ) في (1,5 ل).

- في الحالتين، التركيز (نسبة كمية المذاب على الحجم) يساوي (2 مول / ل)، لكن، طبعاً، المحلول الثاني يحتوي على كمية أكبر من (*NaOH*) من المحلول الأول.

- كمية المذاب يمكن أن تُقارن بعدد السكان (*la population*) الكلي لبلدٍ و التركيز بكثافة السكان (عدد السكان في الكلم<sup>2</sup>) :

■ عددان متساويان من السكان متوزعان في مساحتين مختلفتين لا يمثلان نفس الكثافة.

■ شعبٌ أقلُّ عددًا من الآخر يستطيع أن يكون أكثر كثافةً منه.

- هذه المتغيرات ليست تجميعية عند جمع (أو دمج) نظامين، فعند خلط الماء عند (20° م) مع الماء عند (50° م)، لا نتحصل على الماء عند (70° م).

- المتغيرات الشدّية نستطيع تحديدها في أية نقطةٍ من الجملة، و هي تحدّد الخصائص الداخليّة للنظام

: (les propriétés intrinsèques)

$$\rho = C^{te} \neq \sum \rho_i \quad ; \quad \rho_{eau} = 1 \text{ g/cm}^3 = C^{te} \neq \sum \rho_i$$

$$T \neq \sum T_i \quad ; \quad P \neq \sum P_i$$

ملاحظة :

نسبة مقدارين امتداديين (مثلاً "الكتلة و الحجم" أو "عدد المولات و الحجم") تصبح "غير امتدادية" أو "شدية" :

$$\frac{m}{V} = \rho = C^{te} \quad ; \quad \frac{n}{V} = C = C^{te}$$

7-1- دوال الحالة (les fonctions d'état) :

– عادةً ما ينتقل النظام (الذي يتميز بمجموعة من المتغيرات) من حالة أولى هي "الحالة الابتدائية" (1) إلى حالة ثانية هي "الحالة النهائية" (2) عبر عدة طرق، و ذلك بإتباع مسالك مختلفة.

– عموماً، يعتمد التغير ( $\Delta$ ) لمقدار ( $x$ ) على الطريق المتبع للمرور من الحالة (1) إلى الحالة (2)، لكن توجد في الديناميكا الحرارية دوال ( $F$ ) مرتبطة بمتغيرات الحالة، حيث تكون التغيرات ( $\Delta F$ ) خلال التحوّل مستقلة عن الطريق المتبع. هذه المقادير أو الدوال تدعى "دوال الحالة"، و هي تتميز بـ :

✓ عدم تعلقها بالمسار الذي يتبعه التحوّل.

✓ كون التفاضل ( $dF$ ) تفاضلاً تاماً و دقيقاً : ( $\Delta F_{1 \rightarrow 2} = F_2 - F_1$ ) مهما كان المسار المتبع.

➤ تذكير رياضي (rappel mathématique) :

إذا كانت لدينا دالة  $[F = F(x, y)]$  ذات متغيرين  $(x)$  و  $(y)$ ، فإن المشتقتين الجزئيتين (les dérivées partielles) للدالة  $[F(x, y)]$  بالنسبة لـ  $(x)$  و بالنسبة لـ  $(y)$  على الترتيب هما على التوالي :

$$\begin{cases} F'(x, y)_y = F'(x) = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \\ F'(x, y)_x = F'(y) = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \end{cases}$$

و تفاضل الدالة  $[F = F(x, y)]$  هو :

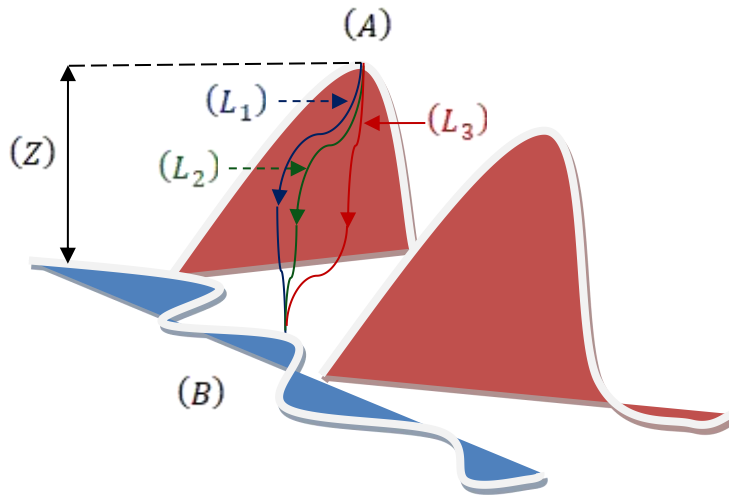
$$dF = dF(x, y) = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y . dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x . dy$$

نقول عن تفاضل دالة  $(F)$  أنه تفاضل تام و دقيق (une Différentielle Totale Exacte ou DTE) إذا تحققت العلاقة :

$$\frac{\partial}{\partial y} \left[ \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \right]$$

و إذا كان تفاضل الدالة  $(F)$  تفاضلاً تاماً و دقيقاً، نقول بأن الدالة  $(F)$  "دالة حالة" (une fonction d'état).

مثال :



الارتفاع  $(Z)$  للمكان  $(A)$  هو دالة حالة للمكان، إذ أنّ  $(Z)$  هو نفسه بالنسبة لأيّة نقطة من سطح البحر. و عكس ذلك، فإنّ المسافة  $(L_i)$  لنفس المكان  $(A)$  عند نقطة معطاة  $(B)$  عند الساحل تتعلّق بالمسار المتّبع، فالمسافة ليست دالة حالة.

ملاحظة :



مقادير الحالة غير المستعملة كمتغيرات حالة هي دوالّ حالة، فمثلاً في حالة الغازات حيث درجة الحرارة، الحجم و الضّغط متناسبة :

- إذا اختيرت درجة الحرارة  $(T)$  و الضّغط  $(P)$  كمتغيرات حالة، فإنّ الحجم  $(V)$  هو دالة حالة لـ  $(T)$  و  $(P)$ .

- نستطيع كذلك اختيار  $(T)$  و  $(V)$  كمتغيريّ حالة و تكون في هذه الحالة  $(P)$  دالة حالة.

### 8-1- معادلة الحالة (*l'équation d'état*) :

ليست كلّ متغيرّات (أو دوالّ) الحالة مستقلة، و إنّما مرتبطة ببعضها بعلاقات  $(m = \rho \cdot V)$  أو معادلاتٍ تسمى "معادلات الحالة" من النوع :  $[F(x, y, z) = 0]$ ، و أشهر (أبرز) مثال :

معادلة الحالة للغازات المثاليّة حيث :  $(n, T, P, V)$  مرتبطة بعلاقة من النوع :

$$\begin{cases} f(T, P, V) = 0 \\ P \cdot V - n \cdot R \cdot T = 0 \end{cases}$$

معرفة بعض الدوالّ تؤدي تلقائيًا (آليًا) إلى معرفة الأخرى. في مثالنا، حجم الغاز  $(V)$  الذي هو دالة حالة، يُستنتج من درجة الحرارة  $(T)$  و من الضّغط  $(P)$  بتطبيق معادلة الحالة على الغاز :

$$V = f(T, P) \quad ; \quad P = f(T, V) \quad ; \quad T = f(P, V)$$

 ملاحظة :

$$P \cdot V - n \cdot R \cdot T = 0$$

من أجل مثل هذا الغاز، نعرّف المعاملات الثلاثة (الموجبة) التالية :

1- معامل التمدد عند ضغط ثابت (*coefficient de dilatation à P = C<sup>te</sup>*) :

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad ; \quad \left( \alpha = \frac{1}{T} \right)$$

2- معامل ارتفاع الضّغط عند حجم ثابت (*coefficient d'augmentation de P à V = C<sup>te</sup>*) :

$$\underline{\underline{V = C^{te}}}$$

$$\beta = \frac{1}{P} \cdot \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

3- معامل الانضغاط عند درجة حرارة ثابتة (coefficient de compressibilité

: isotherme)

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

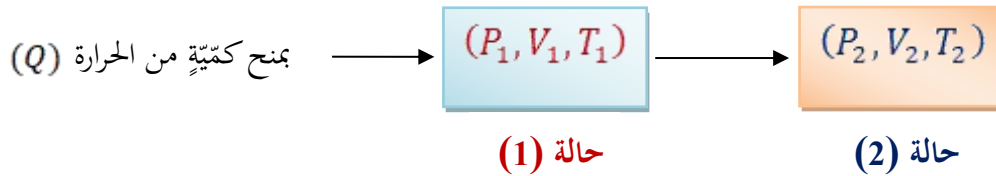
تسمى المعاملات  $(\alpha)$ ،  $(\beta)$  و  $(\chi_T)$  المعاملات "thermo-élastiques"، و هي مرتبطة فيما بينها بالعلاقة :

$$\alpha = \chi_T \cdot \beta \cdot P$$

(العلاقة الناتجة عن وجود معادلة حالة)

9-1- تطوّر أو تحوّل جملة (évolution ou transformation d'un système) :

- ✓ التحوّل (la transformation) هو مرور الجملة (أو النظام) من حالة ابتدائية إلى حالة نهائية.
- ✓ لا يُعرّف هذا التحوّل إلا إذا عُرِفَت هاتان الحالتان.
- ✓ تحت تأثير تبادلاتٍ طاقويّةٍ بين النظام و الوسط الخارجي، يتطوّر النظام، و متغيّرات الحالة لهذا النظام تتبدّل، و نقول عن النظام أنّه تحوّل أو بدّل حالته مرورًا بحالة الاتزان (1) إلى حالة الاتزان الأخرى (2).



نمّيّز بين :

1-9-1- التحوّل العكوس (la transformation réversible) :

- هو كلّ تحوّل يمكن عكس اتجاهه عند أيّة مرحلةٍ من مراحلِه بواسطة تعيّرٍ طفيفٍ جدًا لظروف وقوعه.

مثال :

عملية تسخين غاز :

عند توقيف عملية التسخين، تنخفض درجة الحرارة للغاز من الدرجة  $(T_2)$  إلى الدرجة  $(T_1)$  مارةً بنفس المراحل التي عرفتها في مرحلة الارتفاع. فالتسخين هو تحوّل عكوس.

- يتميز التحوّل العكوس بكونه :

1- جدّ بطيء و عبارة عن تتابع حالات اتزان، فهو ينقل النظام ببطء كبير من حالة توازن إلى حالة توازن أخرى عن طريق تعاقب سلسلة لحالات توازن وسيطية.

2- في أية لحظة من التحوّل العكوس، لا تختلف متغيرات النظام عن متغيرات الوسط الخارجي إلاّ اختلافًا متناهي الصغر يمكن إهماله :

$$(P_{ext.} = P_{syst.} ; T_{ext.} = T_{syst.})$$

(يُشترط في عكوسية تحوّل أن يمرّ النظام بعدد لا متناهٍ من الحالات الوسيطة المختلفة).

- تعتبر التحوّلات العكوسة مثاليةً و مستحيلة التحقيق.

### 1-2-9-2- التحوّل غير العكوس (*la transformation irréversible*) :

هو تحوّل لا يمكن عكس اتجاهه في أية مرحلة من مراحلها و مهما تغيرت الظروف. عادةً ما تكون التحوّلات غير العكوسة سريعةً جدًّا و عنيفةً، غير أنّه توجد حالات استثنائية لتحوّلات غير عكوسة بطيئةً مثل : نموّ نبتة.

✓ التحوّلات الحقيقية أو الطبيعية التلقائية هي تحوّلات غير عكوسة، فهي لا تتطوّر سوى في اتجاه واحد (مثلاً : تمدد غاز من الضغوط العليا إلى السفلى).

### ملاحظة (خلاصة) :

في التحوّلات العكوسة، ترجع الجملة إلى حالتها الابتدائية لحظياً (توازنات آنية)، أمّا في التحوّلات غير العكوسة، فإنّ الجملة لا ترجع إلى حالتها الابتدائية و نقول أنّ التحوّل فجائيّ.

مثال :

تبريد عكوس من  $(T_1)$  إلى  $(T_0)$  :

نضع الجملة (غازاً) مع عدد لا متناهٍ من مصادر حرارة درجاتها :

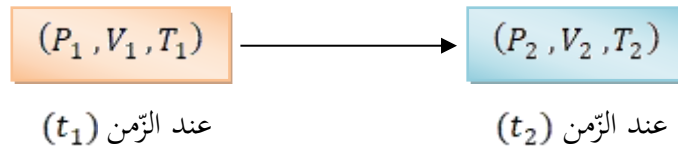
$$(T_1 - \varepsilon, T_1 - 2\varepsilon, T_1 - 3\varepsilon, \dots, T_1 - n\varepsilon, T_0)$$

(حتى نصل إلى  $T_0$ ).

لكن التبريد غير العكوس يعني تعريض الغاز مباشرة إلى المصدر ذي درجة الحرارة ( $T_0$ ).

### 1-9-3- حالات خاصة للتحويلات :

بمقارنة حالات نظام (أو جملة) بين زمنين مختلفين، نجد فرقاً بين المتغيرات ( $P$ )، ( $T$ ) و ( $V$ ) و نقول أنه حدث تغيير أو تحوّل ترموديناميكي.



✓ إذا كان ( $P_1 = P_2$ ) :

نقول أنّ التحوّل "ثابت أو متساوي الضّغط" (*la transformation est isobare*).

✓ إذا كانت ( $T_1 = T_2$ )، أي إذا تمّ التحوّل عند درجة حرارة ثابتة :

نقول أنّ التحوّل "حُروريّ" أو "ثابت درجة الحرارة" (*la transformation est isotherme*).

✓ إذا كان ( $V_1 = V_2$ ) :

نقول أنّ التحوّل "ثابت أو متساوي الحجم" (*la transformation est isochore*).



## الفصل الثاني :

– المسعريّة –

*(La Calorimétrie)*

## 2-1-1- الحرارة (Q) : (la chaleur) :

### 2-1-1- مقدمة :

عندما نضع غازين ذوي درجتَي حرارةٍ مختلفتين في اتصالٍ مع بعضهما، فإنَّ السَّرعَتَيْنِ المتوسَّطَتَيْنِ للغازَيْنِ مختلفتان، و جزيئات الغاز "السَّاخِن" تمنح جزيئات الغاز "البارد" جزءًا من طاقتها و ذلك عن طريق الاصطدامات بطريقةٍ عشوائيةٍ حتَّى يبلغ المزيج حالة الاتزان. هذا التبادل الطاقويّ بصورةٍ عشوائيةٍ هو ما يُسمَّى بـ "الحرارة" (Q).

### 2-1-2- تعريف :

- تُعرَّف الحرارة بأنَّها نوعٌ من الطَّاقة التي تنتقل من الجملة عند درجة حرارةٍ معيَّنة إلى المحيط الخارجي عند درجة حرارةٍ أقلِّ (أي أنَّها انتقالٌ ناتجٌ عن فرقٍ في درجة الحرارة :  $Q \sim \Delta T$ ).

- و هي تتجاوز الحدَّ الفاصل بين الجملة و الوسط الخارجي (الحرارة هي طريقة انتقال الطَّاقة النَّاتجة عن الفرق في درجة الحرارة بين النظام و الوسط الخارجي، و لكي يكون انتقالٌ في الطَّاقة يجبُ أن يكون فرقٌ في درجة الحرارة).

- إذن، فالحرارة هي شكلٌ خاصٌ للطَّاقة (طاقة حراريَّة) (énergie thermique) ينتج عنها : ارتفاعٌ في درجة الحرارة، تمدُّدٌ، ذوبانٌ، تبخُّرٌ أو تحلُّلٌ جسمٍ ما.

- على السَّلم الميكروسكوبي، الحرارة هي طاقةٌ متبادلةٌ على شكلٍ غير منتظمٍ بحركيَّةٍ جزيئيَّةٍ (أي بالاصطدامات بين الجزيئات المتحرِّكة) (مرتبطةٌ بالطَّاقة الحركيَّة للجزيئات).

- الحرارة (أو الانتقال الحراري) (le transfert thermique) تنتقل تلقائيًا و دومًا من الأجسام الساخنة إلى الأجسام الباردة (أو من المنبع السَّاخِن إلى المنبع البارد).

- الحرارة ليست دالةً حالةً.

### ملاحظة :

يجب تمييز الحرارة عن درجة الحرارة، إذ أنَّه بتوفير الحرارة لجسمٍ أو إلى نظامٍ، فإنَّ ذلك يؤدِّي إلى ارتفاعٍ في درجة الحرارة، تعيِّر في الحالة الفيزيائية عند درجة حرارةٍ ثابتة، تعيِّر في الشَّكل (تمدُّدٍ مثلاً)، ...

### 2-1-3- وحدة كميَّة الحرارة :

يُعبر عن الحرارة بـ "الجول" (J) و بـ "الحُريرة" (cal : la calorie) حيث تُعرَّف الحُريرة، و هي وحدة قديمةٌ لقياس كميَّة الحرارة، بأنَّها كميَّة الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة (1غ) من الماء إلى (5,15 °م) تحت الضَّغط الجويِّ العاديِّ (النَّظاميِّ).

$$1 \text{ حُريرة} = 4,185 \text{ جول}$$

$$(1 \text{ cal} = 4,185 \text{ J})$$

و توجد وحداتٌ أخرى لقياس كمّيّة الحرارة :

\* *la Calorie (Cal) (avec C majuscule),*

\* *la thermie (Th),*

\* *la British Thermal Unit (BTU).*

$$\left\{ \begin{array}{l} * 1 \text{ cal} = 4,185 \text{ J} \\ * 1 \text{ Th} = 1000 \text{ kCal} = 1000.000 \text{ cal} \\ * 1 \text{ BTU} = 1055 \text{ J} \\ * 1 \text{ million de BTU} = 252 \text{ Th} \end{array} \right.$$

#### 4-1-2- اصطلاح (convention) :

نعتبر اصطلاحًا ( $Q > 0$ ) إذا اكتسبت الجملة هذه الحرارة، و نعتبر ( $Q < 0$ ) إذا فقدت الجملة هذه الحرارة.

#### 2-2- عبارة كمّيّة الحرارة :

تعطى كمّيّة الحرارة ( $Q$ ) بالعلاقة التالية :

$$\delta Q = c. dT$$

(الرمز ( $\delta$ ) رمز تفاضل دالّة ليس تامًا و دقيقًا).

حيث :

( $C$ ) هي "الحرارة النوعيّة" (*la chaleur spécifique*) أو "السعة الحراريّة" (*la capacité calorifique*) و تُعرف بأنّها كمّيّة الحرارة (الطاقة الحراريّة) اللازم صرفها (الواجب منحها) على كمّيّة المادّة (1 غ أو 1 مول) من جسمٍ محدّدٍ لرفع درجة حرارته بدرجةٍ واحدةٍ. وحدتها :

$$(J/K), (J/^{\circ}C), (cal/K), (cal/^{\circ}C)$$

كذلك تعطى كمّيّة الحرارة بالعلاقة :

$$\delta Q = m. c. dT$$

حيث :

( $c$ ) (و يُرمز لها أحيانًا بالرمز ( $\bar{c}$ )) هي "الحرارة النوعيّة الكتليّة" (*la chaleur spécifique massique*). وحدتها :

$$(J/^{\circ}C.g), (J/K.g), (cal/^{\circ}C.g), (cal/K.g)$$

$$C = m \cdot c$$

و

أو العلاقة :

$$Q = n \cdot c' \cdot dT$$

حيث :

$(c')$  هي "الحرارة النوعية المولية" (*la chaleur spécifique molaire*) أو "السعة الحرارية المولية" *la* (*capacité calorifique molaire*).

$$C = n \cdot c'$$

و

وحدتها :

$$.(cal / ^\circ C \cdot mole) , (cal / K \cdot mole) , (J / K \cdot mole) , (J / ^\circ C \cdot mole)$$

### 1-2-2- مفهوم الحرارة النوعية :

لماذا استعمل مفهوم الحرارة النوعية (الكتلية أو المولية) ؟

- تختلف الأجسام (أو المواد) كثيراً في قابليتها لامتصاص أو فقدان الحرارة عندما تتغير درجة الحرارة، و لمقارنة هذه القابليات، نستعمل مفهوم "الحرارة النوعية"، فبالتعريف، (1 حريرة) تُغيّر درجة حرارة (1 غ) من الماء ب (1°م)، و منه، فإنّ الحرارة النوعية الكتلية للماء هي :  $(1 cal / ^\circ C \cdot g)$ .

- الحرارة النوعية للماء هي أعلى تقريباً من الحرارة النوعية لكلّ المواد، فكميّة الحرارة المعطاة لتغيير درجة حرارة (1 غ) من الماء بدرجة واحدة تُغيّر درجة حرارة (1 غ) من الحديد ب (10°م) :

(الحرارة النوعية للحديد هي :  $(0,1 cal / ^\circ C \cdot g)$ ) :

$$\begin{cases} \bar{c}(H_2O) = 1 cal / ^\circ C \cdot g \\ \bar{c}(Fe) = 0,1 cal / ^\circ C \cdot g \end{cases}$$

هذا يعني أنّ (1 غ) من الماء يمتصّ (أو يفقد) كمّيّة حرارة قدرها (1 حريرة) كيّ تتغير درجة حرارته بدرجة واحدة، بينما (1 غ) من الحديد (*Fe*) يكفي أن يمتصّ عُشر هذه الكمّيّة من الحرارة كيّ ترتفع درجة حرارته بدرجة واحدة. بتعبير آخر، الحديد له عُشر قابلية الماء لامتصاص الحرارة من أجل نفس التغير في درجة الحرارة.

- الحرارة النوعية للماء مرتفعة و هذا مهمٌ لنا، فـجسم الإنسان البالغ يتكوّن من حوالي (60 %) من الماء، و من أجل هذا الارتفاع في الحرارة النوعية، نستطيع امتصاص أو فقدان حرارة دون الخوف من تعيّر كبيرٍ في درجات الحرارة.

- بعض الحرارة النوعية لبعض المواد :

الكحول	0,58 cal/°C.g
الذهب	0,03 cal/°C.g
الغرانيت	0,19 cal/°C.g
الحديد	0,1 cal/°C.g
الماء	1 cal/°C.g

### 2-2-2- حالات خاصة :

فيما سبق تقبلنا أنّ الحرارة النوعية هي ثابتٌ يُميّز مادّةً ما، لكن في الحقيقة، الحرارة النوعية هي دالةٌ لدرجة الحرارة، و تُعطى عادةً بالعلاقة :

$$c_i(T) = a + b.T + c.T^2 + \dots$$

$$\delta Q = m_i \cdot c_i(T) \cdot dT$$

$$\rightarrow Q = m_i \cdot \int_{T_i}^{T_f} c_i(T) \cdot dT$$

$$\rightarrow Q = m_i \cdot \int_{T_i}^{T_f} (a + b.T + c.T^2) \cdot dT$$

و (Q) تُمثّل كمّيّة الحرارة اللازمة لرفع درجة الحرارة بالمقدار (dT).

 ملاحظة :

يجب تحديد مجال درجة الحرارة الذي تكون فيه ( $c_i$ ) ثابتةً حتى تُستعمل كتابتٍ :

- من أجل الغازات، تتعلّق الحرارة النوعية بالشروط التجريبية، و تُستعمل ( $c_p$ ) و ( $c_v$ ) حيث ( $c_p$ ) هي "الحرارة النوعية للغاز عند ضغطٍ ثابتٍ" و ( $c_v$ ) هي "الحرارة النوعية للغاز عند حجمٍ ثابتٍ" :

$$\begin{cases} c_p \neq c_v \\ \frac{c_p}{c_v} = \gamma \end{cases}$$

- بالنسبة للسوائل و الأجسام الصلبة :

$$c_p \sim c_v = c$$

- تأثير درجة الحرارة على السعة الحرارية صغيرٌ بالنسبة للغازات أحاديّة الدّرة مثل الهيليوم ( $He$ ) و الأرغون ( $Ar$ ) حيث تُعطى :

$$\begin{cases} c_p = 20,88 \text{ J/K.mole} \\ c_v = 12,56 \text{ J/K.mole} \end{cases} \rightarrow \gamma = 1,66$$

- في حالة الغازات (الجزئيات) ثنائيّة الدّرة مثل ( $N_2$ )، ( $O_2$ ) و ( $H_2$ )، تتغيّر السّعات الحرارية ببطءٍ نوعاً ما مع درجة الحرارة و تُعطى قيمتها تقريباً :

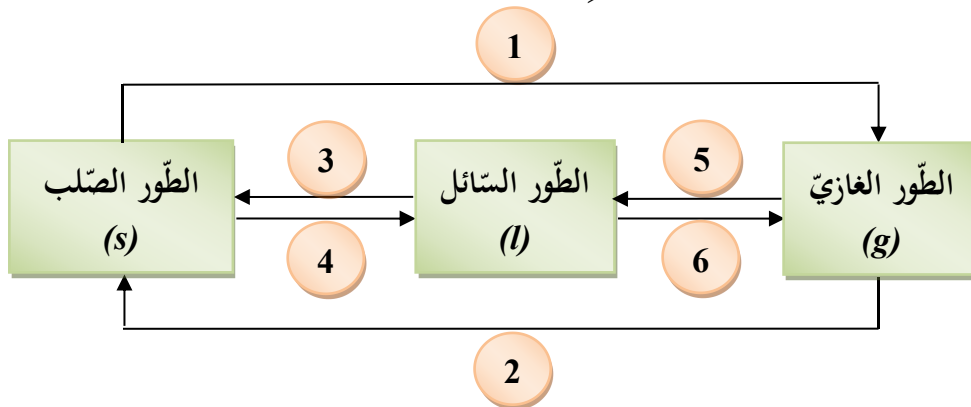
$$\begin{cases} c_p = 29,20 \text{ J/K.mole} \\ c_v = 20,88 \text{ J/K.mole} \end{cases} \rightarrow \gamma = 1,40$$

- أمّا في حالة الغازات عديدة الدّرة مثل ( $CH_4$ )، ( $NH_3$ ) و ( $CO_2$ )، تتغيّر سعاتها الحرارية مع درجة الحرارة تغيّراً ملحوظاً و تختلف من غازٍ لآخر، لذلك، فمن غير الممكن أن تُعطى أيّة قيمٍ تقريبيةٍ يمكن استخدامها في جميع الحالات.

### 3-2- الحرارة اللاتية (المدخورة أو الكامنة) لتغيّر الحالة :

(la chaleur latente du changement d'état)

تنقسم الحالة الفيزيائية للأجسام النقيّة إلى ثلاثة أطوار :



تصعيداً أو تسام (sublimation)	$(s) \rightarrow (g)$	(1)
تكاثف (condensation)	$(g) \rightarrow (s)$	(2)
انصهاراً أو ذوبان (fusion)	$(s) \rightarrow (l)$	(3)
تصلباً أو تجمد (solidification)	$(l) \rightarrow (s)$	(4)
تبخر (vaporisation)	$(l) \rightarrow (g)$	(5)
تميع (liquéfaction)	$(g) \rightarrow (l)$	(6)

بالتعريف، تغيّر الحالة يجري (يحدث) عند ضغط و درجة حرارة ثابتين : عندما يتحوّل الجسم من حالة ماديّة إلى أخرى، تبقى درجة الحرارة ثابتة أثناء التحوّل، لكن يجب تقديم كمّيّة من الحرارة تُعرف بـ "الحرارة اللاطية" لتغيّر الحالة. و قد درس (Black) عام 1761 لأول مرّة هذا النوع من امتصاص الحرارة، و أطلق عليه اسم "الطاقة المدّخرة"، فالحرارة اللاطية (L) لتغيّر الحالة هي الطاقة الحراريّة اللازمة لوحدة الكتلة لجسمٍ نقّي لكي يُغيّر حالته الفيزيائيّة عند ضغط و درجة حرارة ثابتين : (أو هي الحرارة الصّوريّة لتبديل حالة جزئٍ من المادّة بلا تغيير في درجة حرارته).

لتكن (m) كتلة جسمٍ نقّي. الحرارة اللازمة لتغيير حالته الفيزيائيّة (تغيّر الطّور) عند (T) و (P) ثابتين هي :

$$Q = m \cdot L = n \cdot L'$$

وحدتها :

$$[L] = (cal/g) \text{ ou } (cal/kg) \text{ ou encore } (cal/mole)$$

مثلاً :

- الحرارة اللاطية لذوبان الثلج عند (0°م) تحت (1 جو) هي :

$$L_{f[H_2O(s)]} = 80 \text{ cal/g}$$

يعني أنّه تلزم (80 حريرة) لكي يتحوّل (1 غ) من الثلج عند (0°م) إلى (1 غ) من الماء عند نفس درجة الحرارة (0°م).

- الحرارة اللاطية لتبخّر الماء عند (100°م) تحت (1 جو) هي :

$$L_{vap[H_2O(l)]} = 535 \text{ cal/g}$$

#### 4-2- التوازن الحراريّ (*l'équilibre thermique*) – المبدأ "صفر" (*le principe zéro*) :

تدرس الديناميكا الحرارية المادّة انطلاقاً من خصائصها "الماكروسكوبية" التي تكون نتيجة حركات و مواضع الجزيئات "الميكروسكوبية"، و هي متمركزة على أربعة مبادئ قائمة على أساس الملاحظة و التجريب، أولها :

#### ✓ المبدأ "صفر" (*le principe zéro*) للديناميكا الحرارية :

يتركز المبدأ "صفر" على مقدار درجة الحرارة، فجسمان في توازن حراريّ يملكان نفس الخاصية التي تُسمى "درجة الحرارة"، و ينصّ المبدأ "صفر" على ما يلي :

"جسمان في توازن حراريّ مع ثالثٍ هم في توازن حراريّ فيما بينهم".

#### ملاحظة :

##### مبدأ عمل المحرار :

للتعرّف على حرارة جملة ما، نلاحظ التغيرات التي تطرأ على مرجع معيّن متّصلٍ بها، وذلك لأنّه حسب المبدأ "صفر" للديناميكا الحرارية، يميل جسمان متّصلان ببعضهما إلى التوازن الحراريّ (الحصول على نفس درجة الحرارة).

نلجأ في غالب الأحيان إلى ظاهرة التمدد و هي مبدأ عمل المحرار (*le thermomètre*) و الذي هو جهازٌ بسيطٌ له مقدارٌ فيزيائيّ ( $x$ ) يتغيّر مع حرارة الجملة ( $\theta$ ) التي تكون على اتزانٍ معه.

المقدار ( $x$ ) هو حجم الزئبق الذي يزداد (بفعل التمدد) مع ازدياد درجة الحرارة ( $\theta$ ) :

$$x = f(\theta)$$

#### 5-2- مفهوم الحصىلة الحرارية – قانون الأمزجة (*loi des mélanges*) :

##### 1-5-2- تسخين جسمٍ نقيّ :

لنعتبر جسمًا نقيًا ذا كتلة ( $m$ ) في الحالة الصلبة عند الدرجة ( $T_1$ ).

بالتسخين، هذا الجسم يكتسب كميةً من الحرارة ( $Q$ ) تقوده إلى الحالة الغازية عند الدرجة ( $T_2$ ).

عبارة ( $Q$ ) تكون على الشكل :

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5$$

حيث :

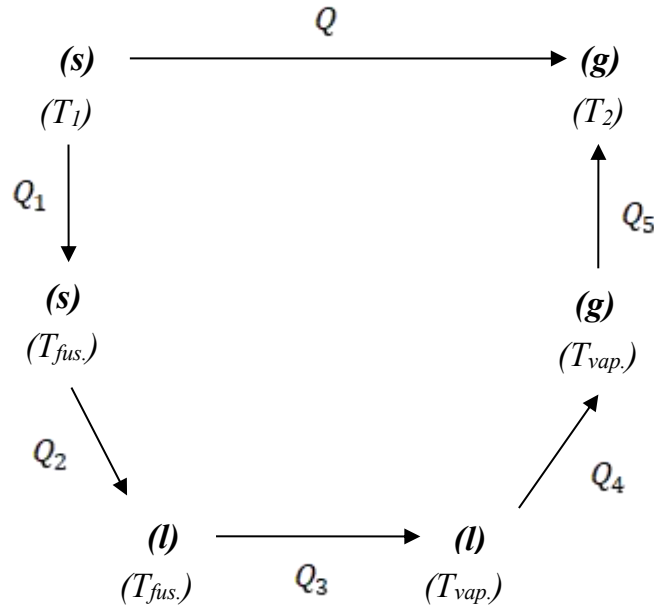
$$Q_1 = \int_{T_1}^{T_{fusion}} m \cdot c_{P(solid)} \cdot dT = m \cdot c_{P(s)} \cdot (T_{fus.} - T_1)$$

$$Q_2 = m \cdot L_{fusion} = m \cdot L_f$$

$$Q_3 = \int_{T_{fus.}}^{T_{vap.}} m \cdot c_{P(liquide)} \cdot dT = m \cdot c_{P(l)} \cdot (T_{vap.} - T_{fus.})$$

$$Q_4 = m \cdot L_{vaporisation} = m \cdot L_{vap.}$$

$$Q_5 = \int_{T_{vap.}}^{T_2} m \cdot c_{P(gaz)} \cdot dT = m \cdot c_{P(g)} \cdot (T_2 - T_{vap.})$$



### 2-5-2- خليط أجسام نقيّة :

لنعتبر جسماً (A) ذا كتلة (m<sub>A</sub>) عند درجة الحرارة (T<sub>A</sub>) و جسماً (B) ذا كتلة (m<sub>B</sub>) عند الدرجة (T<sub>B</sub>) حيث : T<sub>A</sub> > T<sub>B</sub> .

نضع الجسم (A) مع الجسم (B) . بعد مدّة زمنيّة معيّنة، الجسمان يصلان إلى نفس درجة الحرارة هي درجة الحرارة النهائيّة (T<sub>f</sub>) أو درجة حرارة التوازن (T<sub>éq.</sub>) .

### أ- الحصيلة الطاقويّة :

- الجسم (A) يبرد بإعطاء حرارة للجسم (B) و يصل إلى درجة الحرارة (T<sub>éq.</sub>) .

- الجسم (B) يسخن و يكتسب حرارةً من الجسم (A) و يصل إلى الدرجة (T<sub>éq.</sub>).

$$\begin{array}{ccccc} (A & \rightarrow & A + B & \leftarrow & B) \\ (T_A) & & (T_{\acute{e}q.}) & & (T_B) \end{array}$$

عندما لا يحدث تبادل في كمية الحرارة و العمل مع المحيط الخارجي، تكون الجملة معزولة و بالتالي، كمية الحرارة التي يفقدها الجسم (A) تساوي كمية الحرارة التي يكتسبها الجسم (B).

$$- Q_A = + Q_B$$

$$\begin{cases} Q_A = Q_{\text{تفريضة}} = - m_A \cdot c_A \cdot (T_f - T_A) \\ Q_B = Q_{\text{امتصاص}} = + m_B \cdot c_B \cdot (T_f - T_B) \end{cases}$$

$$\rightarrow - m_A \cdot c_A \cdot (T_{\acute{e}q.} - T_A) = + m_B \cdot c_B \cdot (T_{\acute{e}q.} - T_B)$$

$$\rightarrow T_{\acute{e}q.} = \frac{m_A \cdot c_A \cdot T_A + m_B \cdot c_B \cdot T_B}{m_A \cdot c_A + m_B \cdot c_B}$$

(الصيغة الحرفية لدرجة الحرارة النهائية)

بالتعميم، عند خلط (n) جسم نقي :

$$\sum_i m_i \cdot c_i \cdot (T_{\acute{e}q.} - T_i) = 0$$

$$T_{\acute{e}q.} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \cdot c_i \cdot T_i}{\sum_{i=1}^n m_i \cdot c_i}$$

عند التوازن الحراري، يكون المجموع الجبري لكميات الحرارة المتبادلة معدومًا، و نحصل على نفس درجة الحرارة للجسمين المتلامسين.

ب- حالات خاصة :

1- إذا كانت للجسمين نفس الطبيعة (c<sub>A</sub> = c<sub>B</sub>) و نفس الكتلة (m<sub>A</sub> = m<sub>B</sub>)، نلاحظ أنّ الدرجة

الحرارية النهائية للتوازن الحراري تكون بالتدقيق مساويةً للمتوسط الحسابي لدرجتي الحرارة الابتدائيتين :

$$T_{\acute{e}q.} = T_f = \frac{(T_A + T_B)}{2}$$

مثال :

مزيج (1 كغ) من الماء ذي (80 °م) و (1 كغ) من الماء عند (20 °م) يعطي (2 كغ) من الماء عند درجة الحرارة

$$\frac{80 + 20}{2} = 50 \text{ °C}$$

2- إذا كانت للجسمين نفس الطّبيعة ( $c_A = c_B$ ) و كتلتها مختلفتان ( $m_A$ ) و ( $m_B$ )، نلاحظ أنّ درجة الحرارة التّهايتية للتوازن تتعلّق بالنّسبة بين كتلتيهما و يُكتب قانون الأمزجة :

$$T_{\text{éq.}} = T_f = \frac{m_A \cdot T_A + m_B \cdot T_B}{m_A + m_B}$$

$$\left( T_f = \frac{\sum_i m_i \cdot T_i}{\sum_i m_i} \right)$$

و القياسات التجريبية تُحقّق هذه العلاقة.

3- إذا كانت للجسمين طبيعتان مختلفتان ( $c_A \neq c_B$ ) و كتلتان مختلفتان ( $m_A \neq m_B$ )، فإنّ التّحديدات التجريبية تقودنا إلى علاقةٍ من الشّكل :

$$T_{\text{éq.}} = T_f = \frac{m_A \cdot c_A \cdot T_A + m_B \cdot c_B \cdot T_B}{m_A \cdot c_A + m_B \cdot c_B}$$

$$\left( T_{\text{éq.}} = T_f = \frac{\sum_i m_i \cdot c_i \cdot T_i}{\sum_i m_i \cdot c_i} \right)$$

2-6- قياس كميّة الحرارة :

سبق لنا و أن رأينا أنّه عندما نمح حرارةً إلى جسمٍ معيّن، فإنّ درجة حرارة هذا الجسم ترتفع إلّا في الحالة التي يُغيّر فيها الجسم حالته الفيزيائية حيث تبقى درجة حرارته ثابتةً و ذلك رغم منح (*l'apport*) كميّة الحرارة.

- مبدأ القياس يأتي (ينبتق : *découle*) من تعريف كميّة الحرارة :

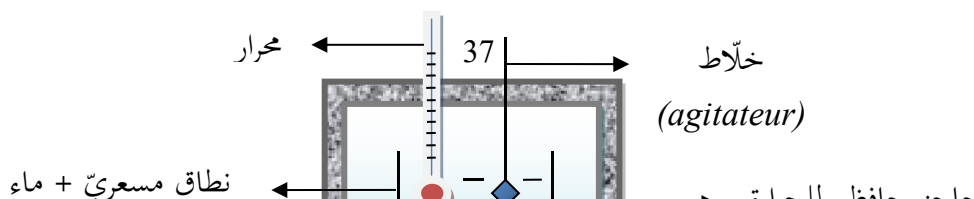
$$Q_i = m_i \cdot c_i \cdot (T_f - T_i)$$

أو :

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

حيث يكفي أن ندوّن (*noter*) التّغيّر في درجة الحرارة.

- يجري القياس عادةً داخل مسعرٍ حراريّ (*un calorimètre*)، مثل مسعر "*Berthelot*" الأكثر استعمالاً (الكلاسيكيّ) كما يُبيّنه الشّكل :



لقياس كمّيّة الحرارة التي يمتصّها أو يفقدها جسمٌ ما، نضع هذا الجسم في اتّصالٍ مع ماء المسعر و نُدوّن التّغيّر في درجة حرارة ماء المسعر لقياس كمّيّة الحرارة التي حرّرها الجسم للماء.

مثلاً :

حرارة تفكّك (*dissolution*) ملحٍ في الماء ( $NaCl, KCl, NH_4Cl$ )، بإذابة كتلةٍ معطاةٍ من الملح في ماء المسعر و بتقدير الفارق (*l'écart*) في درجة الحرارة ( $dT$ )، نستطيع تحديد (معرفة) كمّيّة الحرارة المصاحبة لتفكّك الملح.

ملاح



ظة :

كما هو واضحٌ في الشكل، فإنّ التّبادل في كمّيّة الحرارة يستطيع أن يكون مع العناصر المرافقة للمسعر (*les accessoires*) (ماء ، محرار، خلّاط، ...).

### -7-2 المعاملات المسعريّة (*les coefficients calorimétriques*) :

ليكن نظامٌ مغلقٌ متكوّنٌ من جسمٍ نقيٍّ تحت طورٍ واحدٍ. إذا خضع الحجم ( $V$ )، الضّغط ( $P$ ) و درجة الحرارة ( $T$ ) خلال تحوّلٍ إلى تغيّراتٍ عنصريّة ( $dV$ )، ( $dP$ ) و ( $dT$ ) على التّرتيب، فإنّ كمّيّة الحرارة ( $Q$ ) تتغيّر بكمّيّةٍ عنصريّةٍ ( $\delta Q$ ) تُكتب على الشكل :

$$Q = f(T, V) : \delta Q = \omega . dT + l . dV \dots \dots \dots (1)$$

$$Q = f(T, P) : \delta Q = c_p . dT + h . dP \dots \dots \dots (2)$$

$$Q = f(P, V) : \delta Q = \lambda . dP + \mu . dV \dots \dots \dots (3)$$

حيث :  $(\omega)$  ،  $(l)$  ،  $(c_p)$  ،  $(h)$  ،  $(\lambda)$  و  $(\mu)$  تسمى "المعاملات المسعريّة".

<b>السعة الحرارية عند حجم ثابت</b> : <i>capacité calorifique isochore</i>	<b>(<math>\omega</math>)</b>
<b>السعة الحرارية عند ضغط ثابت</b> : <i>capacité calorifique isobare</i>	<b>(<math>c_p</math>)</b>
<b>معامل الحرارة عند تمدد حروري</b> : <i>coefficient de chaleur à dilatation isotherme</i>	<b>(<math>l</math>)</b>
<b>معامل الحرارة عند انضغاط حروري</b> : <i>coefficient de chaleur à compression isotherme</i>	<b>(<math>h</math>)</b>

لنحسب :  $(h)$  ،  $(l)$  ،  $(\lambda)$  و  $(\mu)$

لدينا :

$$\delta Q = \omega . dT + l . dV \dots \dots \dots (1)$$

حيث :  $V = f(T, P)$

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P . dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T . dP \dots \dots \dots (4)$$

بالتعويض في (1) :

$$\delta Q = \omega . dT + l . \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P . dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T . dP \right]$$

$$\rightarrow \delta Q = \left[ \omega + l . \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] . dT + l . \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T . dP \dots \dots \dots (5)$$

$$\delta Q = c_p . dT + h . dP \dots \dots \dots (2)$$

بمقارنة (5) مع (2) نجد :

$$\begin{cases} c_p = \omega + l . \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ h = l . \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \end{cases}$$

$$c_p = \omega + l . \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\rightarrow l = (c_p - \omega) . \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \dots \dots \dots (6)$$

$$h = l \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = (c_p - \omega) \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

بما أنّ :

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \cdot \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -1 \dots \dots \dots (*)$$

فإنّ :

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{-1}{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V} = - \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

$$h = (c_p - \omega) \cdot \left( - \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

$$\rightarrow h = - (c_p - \omega) \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \dots \dots \dots (7)$$

من العلاقة (2) :

$$\delta Q = c_p \cdot dT + h \cdot dP$$

حيث :  $T = f(P, V)$

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \cdot dP + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \cdot dV$$

$$\rightarrow \delta Q = c_p \cdot \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \cdot dP + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \cdot dV \right] + h \cdot dP$$

$$\rightarrow \delta Q = c_p \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \cdot dP + c_p \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \cdot dV + h \cdot dP$$

$$\rightarrow \delta Q = \left[ c_p \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V + h \right] \cdot dP + c_p \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \cdot dV \dots \dots \dots (8)$$

$$= \lambda \cdot dP + \mu \cdot dV \dots \dots \dots (3)$$

بمقارنة (8) مع (3) :

$$\begin{cases} \mu = c_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \\ \lambda = c_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V + h \end{cases}$$

$$\rightarrow \lambda = c_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V + \left[ - (c_p - \omega) \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \right] = (c_p - c_p + \omega) \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

$$\rightarrow \lambda = \omega \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \dots \dots \dots (10)$$

خلاصة :

$$\begin{cases} \mu = c_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \\ \lambda = \omega \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \end{cases}$$

$$\begin{cases} l = (c_p - \omega) \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \\ h = - (c_p - \omega) \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \end{cases}$$

برهان العلاقة (\*) :

$$\left\{ \begin{aligned} dT (P, V) &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \cdot dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \cdot dV \dots \dots \dots (1) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} dV (T, P) &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot dP \dots \dots \dots (2) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} dP (T, V) &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot dV \dots \dots \dots (3) \end{aligned} \right.$$

بتعويض قيمة (dP) في العلاقة (1)، نجد :

$$dT (P, V) = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \cdot \left[ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot dV \right] + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \cdot dV$$

$$\rightarrow dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot dV + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \cdot dV$$

$$\rightarrow \left[ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - 1 \right] \cdot dT + \left[ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \right] \cdot dV = 0$$



## الفصل الثالث :

– المبدأ الأول للديناميكا الحرارية –

*(Le Premier Principe de la Thermodynamique)*

1-3- العمل أو الشغل ( $W$  le travail) :

1-1-3- تعريف :

✓ العمل هو شكل آخر للطاقة (طاقة ميكانيكية) المتبادلة بين الجملة و الوسط الخارجي ؛ يُعبّر عنه بـ "الجول" ( $J$ ) و بـ "الحريرة" ( $cal$ ).

✓ على السّلم الميكروسكوبي، هو طاقة متبادلة بصفة منتظمة (تحرك المكبس الذي يُبين اتجاهًا معينًا للذّرات) (عكس الحرارة التي هي حركة غير منتظمة لجزيئات الجسم).

✓ للحصول على عمل، يجب منح اتجاه للحركة بخصر الجزيئات للتحرك في اتجاه ما استعانةً بآلة و هو إذن إعطاء ترتيب للمادة.

✓ العمل ليس دالة حالة.

✓ اصطلاح على أنّ : ( $W > 0$ ) إذا بُذل لصالح الجملة و ( $W < 0$ ) إذا بُذل من طرف الجملة.

2-1-3- العبارة الرياضية للعمل :

ينتج العمل عادةً عن تغيير حجم النظام. فإذا كانت القوى الخارجية الوحيدة المحتملة للعمل هي قوى الضّغط حيث يؤدي تأثيرها على الجملة إلى انتقالٍ عنصريّ ( $dx$ )، فإنّ :

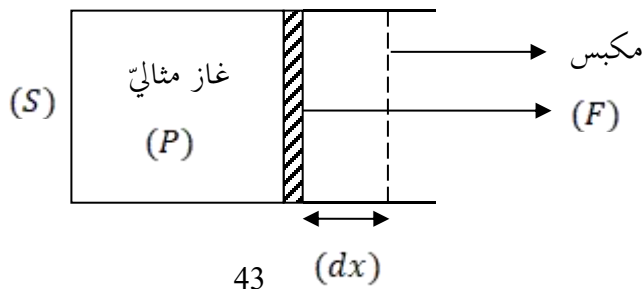
$$\delta W = F \cdot dx$$

$$P_{ext.} = \frac{F}{S}$$

$$\rightarrow F = P_{ext.} \cdot S$$

$$\rightarrow \delta W = P_{ext.} \cdot S \cdot dx = P_{ext.} \cdot dV$$

حيث : ( $P_{ext.}$ ) هو (يمثل) الضّغط الخارجي المطبق على النظام. (في حالة تحوّل هو عبارة عن سلسلة من التوازنات، يمكن أن نُعوّض الضّغط الخارجي ( $P_{ext.}$ ) بضغط النظام).



أ- عند تمدد الغاز :

في هذه الحالة، الحجم يزداد ( $dV > 0$ ) و العمل تبذله الجملة (الجملة تُحرَّر أو تُوفَّر عملاً للوسط الخارجي) ( $\delta W < 0$ ) :

$$\begin{cases} dV > 0 \\ \delta W < 0 \end{cases} \rightarrow -\delta W = P \cdot dV$$

$$\rightarrow \delta W = -P \cdot dV$$

$$\rightarrow W = - \int_{(1)}^{(2)} P \cdot dV$$

ب- عند انضغاط الغاز :

في هذه الحالة، الحجم ينقص ( $dV < 0$ ) و العمل يُبذل لصالح الجملة (النظام يكتسب العمل) ( $\delta W > 0$ ) :

$$\begin{cases} dV < 0 \\ \delta W > 0 \end{cases} \rightarrow \delta W = P \cdot (-dV)$$

$$\rightarrow \delta W = -P \cdot dV$$

$$\rightarrow W = - \int_{(1)}^{(2)} P \cdot dV$$

❖ نفس العبارة للعمل سواءً عند تمدد الغاز أو عند انضغاطه، و منه في الحالتين :

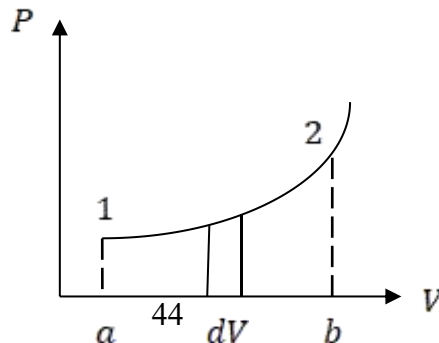
$$\delta W = -P \cdot dV$$

(عمل الضَّغَط)

2-3- حالات خاصة لعبارة العمل :

لحساب العمل الكلي بين الحالتين (1) و (2)، يجب إدخال العلاقة ( $\delta W = -P \cdot dV$ ) حيث

المساحة :



$$W_{(1)}^{(2)} = - \int_{(1)}^{(2)} P \cdot dV = a. 1.2. b$$

و تُمَيِّز عدّة حالاتٍ بالنسبة لغازٍ مثاليٍّ مُعرِّفٍ بمعادلة الحالة :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

أ - تحوّل متساوي الضّغط ( $P = C^{te}$ ) :

$$W_{(1)}^{(2)} = - P \cdot \int_{(1)}^{(2)} dV = - P \cdot (V_2 - V_1)$$

ب - تحوّل متساوي الحجم ( $V = C^{te}$ ) :

عندما ( $V = C^{te}$ ) : ( $dV = 0$ ) و العمل معدوم :

$$W_{(1)}^{(2)} = - \int_{(1)}^{(2)} P \cdot dV = - P \cdot (0) = 0$$

ج - تحوّل متساوي درجة الحرارة ( $T = C^{te}$ ) :

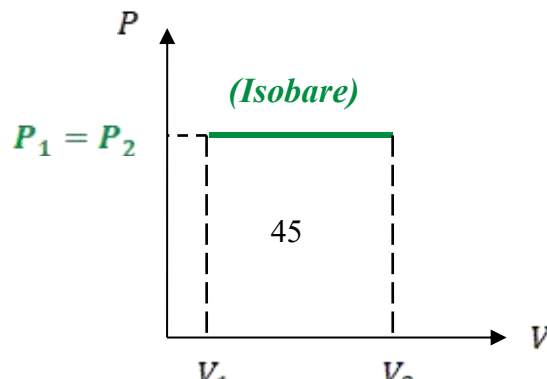
$$\begin{aligned} W_{(1)}^{(2)} &= - \int_{(1)}^{(2)} P \cdot dV = - \int_{(1)}^{(2)} n \cdot R \cdot T \cdot \frac{dV}{V} \\ &= - n \cdot R \cdot T \cdot \int_{(1)}^{(2)} \frac{dV}{V} = - n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \end{aligned}$$

$$W_{(1)}^{(2)} = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right) = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right)$$

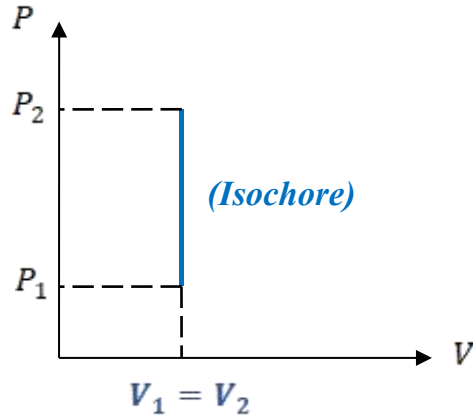
3-3- تمثيل "Clapeyron" :

يُمَثَّل تطوّرات غازٍ مثاليٍّ بواسطة منحنى :  $P = f(V)$

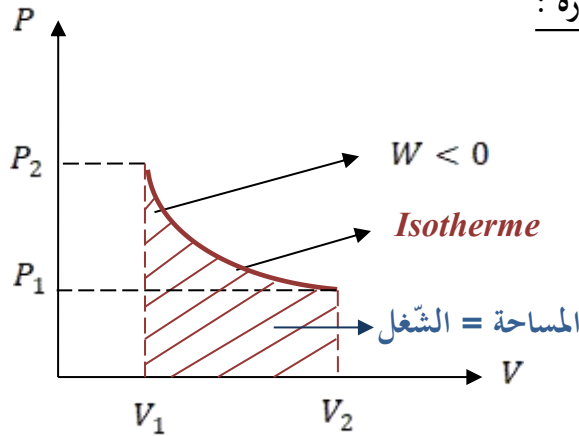
✓ منحنى ثبوت الضّغط :



✓ منحنى ثبوت الحجم :



✓ منحنى ثبوت درجة الحرارة :



ملاحظة 1 :

توجد حالات يكون فيها العمل غير مرتبط بتغير في الحجم، مثلاً في حالة بطارية كيميائية-كهربائية (pile électrochimique)، العمل المكتسب في النظام على شكل طاقة كهربائية هو :

$$W = -n.F.E$$

حيث :

(n) هو عدد مولات ( $e^-$ ) المتبادلة خلال التفاعل ؛

(F) "الفارادي" و هو شحنة (1 مول) من ( $e^-$ ) (أي 96500 Coulombs) ؛

و (E) هو القوة الكهربائية المحركة (f.e.m.) (force électromotrice) للبطارية (ق.ك.م).

ملاحظة 2 :

✓ في حالة تحوّل حروريّ ( $T = C^{te}$ ) عكوسٍ، و إذا كان النظام غازًا مثاليًا، فإنّ الضّغط الخارجيّ ( $P_{ext.}$ ) يساوي ضغط الغاز ( $P_g$ ) حيث :

$$W = + \int_{(1)}^{(2)} - P. dV = - \int_{(1)}^{(2)} n. R. T. \frac{dV}{V} = - n. R. T. \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

✓ و في حالة تحوّل غير عكوسٍ عند ضغطٍ خارجيّ ثابتٍ، فإنّ الضّغط يكون مساويًا إلى الضّغط النهائي المطبق على الجملة :

$$\begin{cases} \text{Réversible (rév.) : } P_{ext.} = P_g = \frac{n. R. T}{V} \\ \text{Irréversible (irr.) : } P_{ext.} = P_f = C^{te} \end{cases}$$

4-3- المبدأ الأول :

كلّ نظامٍ له محتوًى معيّنٌ من الطّاقة تحت أشكالٍ مثل :

- الطّاقة الميكانيكيّة (حركيّة أو كامنة).
- الطّاقة الكيميائيّة المحرّرة على شكل حرارةٍ خلال التّفاعلات الكيميائيّة.
- الطّاقة التّويّبة ( $E = m. c^2$ ) النّاتجة عن تغيّر كتلة التّواة.

1-4-3- تعريف الطّاقة الدّاخلية :

- الطّاقة الدّاخلية ( $U$  : l'énergie interne) لنظامٍ (أو جسمٍ) تُمَيّر المحتوى أو المستوى الطّاقويّ لهذا النظام.

- على السّلم الميكروسكوبيّ، تُعرّف الطّاقة الدّاخلية ( $U$ ) للنظام بأنّها مجموعٌ للطّاقات الحركيّة ( $E_{C_i}$ ) و الكامنة ( $E_{P_i}$ ) لكلّ الجزيئات المكوّنة للنظام، و هي يمكن أن تتغيّر نتيجة تبادلاتٍ طاقيّةٍ مع الوسط الخارجيّ التي تكون أساسًا على شكل حرارةٍ ( $Q$ ) و عملٍ ( $W$ ).

- و الطّاقة الدّاخلية هي طاقةٌ تملكها الجملة نتيجة كتلتها، حرارتها، تركيبها الكيميائيّ و نتيجة الروابط الكيميائيّة بين الذّرات و جزيئاتها.

- لا تُعرّف الطّاقة الدّاخلية لجملة ما و إنّما يُعرّف الفرق ( $\Delta U$ ) الذي ينتج عن تبادل عملٍ أو حرارةٍ أو عملٍ و حرارةٍ مع الوسط الخارجي.

- التّظرية الحركية للغازات تُبيّن أنّه من أجل غازٍ مثاليّ، الطّاقة الدّاخلية ( $U$ ) لا تتعلّق سوى بدرجة الحرارة ( $T$ ) و ذلك مهما كان التّحوّل المعتمَر :

$$U = \sum_i E_{C_i} + \sum_i E_{P_i}$$

باعتبار أنّ الغاز المثاليّ يتميّز بغياب قوى التّبادل بين الجزيئات، (*absence des forces d'interaction*) (أي أنّ :  $E_P = 0$ ) :

$$U = \sum_i E_{C_i} = \sum_i \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_i^2$$

$$= N \cdot \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_i^2 = \frac{3}{2} \cdot N \cdot k \cdot T \quad ; \quad (E_C = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T)$$

$$\rightarrow U = \frac{3}{2} \cdot N \cdot k \cdot T = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T \quad ; \quad (k = R/N)$$

- من أجل جُزئيةٍ أحاديّة الدّرة :

$$U = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

- من أجل جُزئيةٍ ثنائيّة الدّرة :

$$U = \frac{5}{2} \cdot k \cdot T$$

- من أجل مولٍ من غازٍ أحاديّ الدّرة :

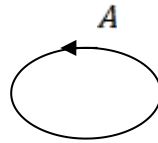
$$c_V = \frac{3}{2} \cdot R$$

ملاحظة :

خصائص الطّاقة الدّاخلية :

- إذا كانت الحالة النّهائية هي الحالة الابتدائية (تحوّل حلقويّ)، فإنّ : ( $\Delta U = 0$ ) :

$$(U_A - U_A = 0)$$



- الطاقة الداخلية هي دالة حالة أي أنها لا تعتمد سوى على الحالات الحدية (حالة ابتدائية و حالة نهائية)، وهي لا تعتمد على المسار المتبع و لا على طبيعة التحوّل.

3-4-2- نصّ المبدأ الأول :

ينصّ المبدأ الأول على أنّ :

"الفرق (التغيّر) في الطاقة الداخلية لجملة أثناء مرورها من الحالة الابتدائية (1) إلى الحالة النهائية (2) يساوي المجموع الجبري لكميات الحرارة و الأعمال المتبادلة مع الوسط الخارجي" :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \sum_i Q_i + \sum_i W_i$$

(التغيّر في الطاقة الداخلية لنظام خلال تحوّل يساوي المجموع الجبري للطّاقات المتبادلة  $(W + Q)$ ).

يؤكد المبدأ الأول أنّ كمية الطاقة  $(W + Q)$  يُعبّر عنها بالمساواة :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

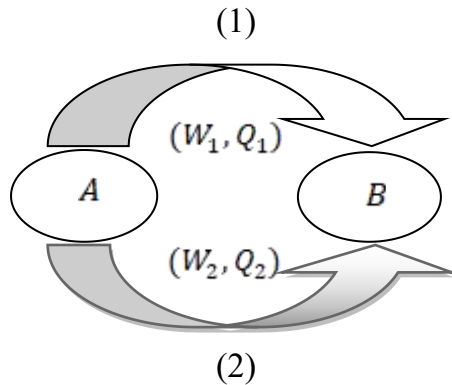
الكمية  $(W + Q)$  تقيس تغيّر الطاقة الداخلية لنظام من حالة (1) إلى حالة (2).

3-4-3- تسميات المبدأ الأول :

أ- مبدأ الحفظ الطاقة (*principe de la conservation de l'énergie*) :

لنعتبر التحوّلين (1) و (2) حيث يخضع النظام خلالهما إلى نفس تغيّر الحالة من الحالة (A) إلى الحالة (B)، و ليكن :

- $(W_1)$ ، و  $(Q_1)$  العمل و الحرارة المتبادلين للمرور من (A) إلى (B) في المرحلة (1)،
- $(W_2)$ ،  $(Q_2)$  في المرحلة (2) :



لدينا من أجل التحوّل الحلقوي المتمثل في المرور من (A) إلى (B) حسب المرحلة (1) ثمّ الرجوع إلى (A) حسب المرحلة (2) :

$$(W_1 + Q_1) - (W_2 + Q_2) = 0$$

أي أن :

$$(W_1 + Q_1) = (W_2 + Q_2)$$

و منه، فالمجموع  $(W + Q)$  عند المرور من  $(A)$  إلى  $(B)$  هو مستقلٌ عن الطريق المتبع، و بالتالي نستطيع استنتاج النص المعتاد للمبدأ الأول المسمى أيضاً بـ "مبدأ انحفاظ الطاقة" :

أي أن كمية الطاقة  $(W + Q)$  المفقودة في الحالة (1) تساوي دوماً كمية الطاقة المكتسبة في الحالة (2).

 ملاحظة :

الطاقة الداخلية لنظام معزول تبقى ثابتة :

$$W = 0 ; Q = 0 \rightarrow \Delta U = 0 \rightarrow U = C^{te}$$

$$\rightarrow \Delta U = U_2 - U_1 = W + Q = C^{te}$$

و منه، يُسمى "مبدأ انحفاظ الطاقة".

**ب- مبدأ التكافؤ (principe d'équivalence) :**

إذا اختلفت كمية معينة من الطاقة، تظهر دوماً نفس الكمية من هذه الطاقة تحت شكلٍ أو أشكالٍ أخرى. في حالة قيام الجملة بتحويلاتٍ ثمّ عودتها إلى حالتها الابتدائية، نقول أنّها قامت بـ "دورة" من التحويلات و نكتب :

$$\Delta U = Q + W = 0$$

$$(U_2 = U_1 : \text{لأنّ})$$

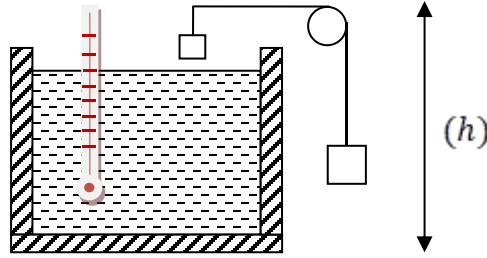
(أي انطباق الحالة الابتدائية على النهائية). و نعبر عن هذه المساواة بـ "مبدأ التكافؤ" (و هي تسمية ثانية للمبدأ الأول)، و هذا يعني التكافؤ بين العمل و الحرارة. و قد قام "جول" بأول تحقيقٍ كميّ لتكافؤ الطاقة الحرارية (أو الحرارة) و الطاقة الميكانيكية (العمل) :

✓ العمل يؤدي إلى حرارة :

بإلقاء كتل من ارتفاعات  $(h)$  (يعني عمل) إلى مسعر به ماء، لاحظ "جول" تغييراً  $(\Delta T)$  في درجة الحرارة ناتجاً عن عمل التقل للكتل الملقاة، وكذلك وجد أنّ :

$$\frac{Q}{W} = 4,18$$

حيث تقاس  $(Q)$  بـ "الحريرة" و  $(W)$  بـ "الجول" (الجول هو "المكافئ الميكانيكي" للحريرة).



✓ الحرارة تؤدي إلى عمل :

بتسخين غاز ← يتمدد هذا الغاز و يضغط على المكبس.

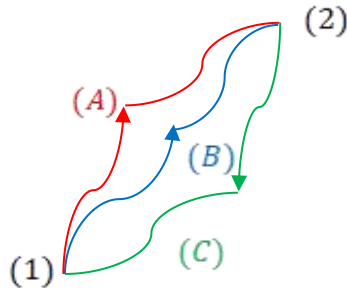
ملاحظة :

- "جول" هو الذي اكتشف خلال 1840 تجريبياً أنّ العمل و الحرارة هما من نفس الطبيعة.

- "Mayer" كذلك و إضافةً إلى هذه الأعمال، اكتشف ذلك في عام 1842، و لذلك يُعرف هذا المبدأ أيضاً باسم مبدأ "Mayer".

ج - مبدأ "الحالة الابتدائية و الحالة النهائية" :

بإمكان الجملة سلوك المسار  $(A)$  أو  $(B)$  للمرور من الحالة  $(1)$  إلى الحالة  $(2)$  ثم العودة عبر المسار  $(C)$ .



في هذه الحالة لدينا :

$$\begin{cases} (Q_A + W_A) + (Q_C + W_C) = 0 \\ (Q_B + W_B) + (Q_C + W_C) = 0 \end{cases} \text{ (دورة)}$$

$$\rightarrow Q_A + W_A = Q_B + W_B = 0$$

أي أنّ التّغير في الطّاقة الدّاخلية لا يتعلّق بطبيعة المسار المتّبع و كلّ ما يهمّ هو الحالة الابتدائية و الحالة النهائية، لهذا يسمّى هذا المبدأ أيضًا بـ "مبدأ الحالة الابتدائية و الحالة النهائية".

### 3-5- تغيير الطّاقة الدّاخلية لغاز مثاليّ :

أ- عند  $(T = T^{te})$  :

حسب قانون "جول" التجريبيّ، فإنّ الطّاقة الدّاخلية لغاز مثاليّ لا تتعلّق سوى بدرجة الحرارة :

$$T = T^{te} \rightarrow \Delta U = 0$$

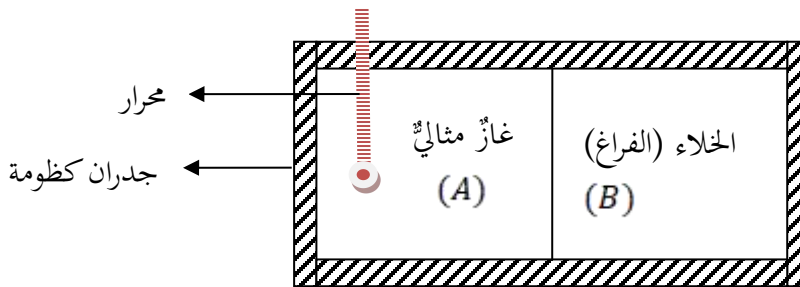
(قانون "جول" الأوّل)

$$\Delta U = Q + W = 0 \rightarrow W = -Q$$

$$W = -n.R.T.ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\rightarrow Q = +n.R.T.ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

تجربة "جول" :



عند انتشار الغاز في القسم (B) (الفراغ)، لاحظ "جول" أنّ درجة حرارته لا تتغيّر (رغم أنّ الحجم تغيّر و كذلك الضّغط). و يُبرهن على أنّ  $(\Delta U = 0)$  كما يلي :

✓  $(W = 0)$  : الغاز انتشر دون عملٍ (لأنّه خلاء : عملٌ ضدّ الخلاء).

✓ (Q = 0) : الجدران كظومة حتى لا تتسرب الحرارة و حتى يُتعرّف على التّغير في درجة الحرارة، و كان (ΔT = 0).

$$\Delta U = 0 + 0 = 0$$

إذن، عند : (T = C<sup>te</sup>) : (ΔU = 0) (حسب قانون أو مفعول "effet" "جول").

ب- عند (V = C<sup>te</sup>) :

$$\begin{cases} W = 0 \\ Q = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot c_V \cdot dT \end{cases}$$

$$\rightarrow \Delta U = Q_V = n \cdot \int_{T_1}^{T_2} c_V \cdot dT$$

$$\Delta U = Q_V = n \cdot \int_{T_1}^{T_2} c_V \cdot dT$$

عند (V = C<sup>te</sup>)

ج - عند (P = C<sup>te</sup>) :

$$\begin{cases} W = -P \cdot (V_2 - V_1) \\ Q = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot c_P \cdot dT \end{cases}$$

$$\rightarrow \Delta U = W + Q_P$$

$$\rightarrow \Delta U = -P \cdot (V_2 - V_1) + n \cdot \int_{T_1}^{T_2} c_P \cdot dT$$

عند (P = C<sup>te</sup>)

ملاحظة :



1- العمل (W) و الحرارة (Q) مأخوذان على حدى ليسا دالتّي حالة، بل هما "دالتنا تحوّل" (des fonctions de transformation)، إذ هما يعتمدان على المسار المتّبع و على طبيعة التّحوّل.

2- يمكن ل (Q) و (W) أن يكونا دالتّي حالة (des fonctions d'état) في حالاتٍ جدّ محدّدة (V = C<sup>te</sup>, P = C<sup>te</sup>, ...)

$$V = C^{te} \rightarrow W = 0 \rightarrow \Delta U = Q_V$$

3- يُستعمل الرمز  $(\delta)$  للدلالة على كمية متناهية في الصغر حيث أنّ التكامل لا يعطي الفرق بين قيمتين و إنما يعطي كمية محدودة :

$$\begin{cases} \int \delta Q = Q \neq \Delta Q \\ \int \delta W = W \neq \Delta W \end{cases}$$

لكن :

$$\int dU = U_2 - U_1 = \Delta U$$

(U دالة حالة)

6-3- العلاقة التفاضلية للمبدأ الأول :

لا تعتمد الطاقة الداخلية (U) إلا على الحالتين الابتدائية و النهائية، و منه، فالتفاضل (dU) هو تفاضل تام و دقيق يكتب على الشكل :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y . dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x . dy$$

حيث : (x) و (y) هما متغيرتا حالة مرتبطنان ب (U) بمعادلة الحالة.

هذه العبارة هي التغيير متناهي الصغر ل (U) خلال تحوّل عنصريّ عكوسٍ أو غير عكوسٍ، و لدينا :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

حيث :

$$\begin{cases} \delta W = X_1 . dx + Y_1 . dy \\ \delta Q = X_2 . dx + Y_2 . dy \end{cases}$$

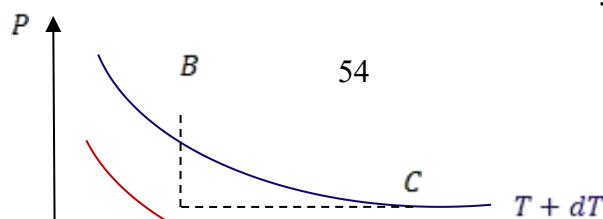
$$\rightarrow dU = \delta W + \delta Q = (X_1 + X_2) . dx + (Y_1 + Y_2) . dy$$

و

$$\frac{\partial}{\partial y} (X_1 + X_2) = \frac{\partial}{\partial x} (Y_1 + Y_2)$$

هذه العلاقة تسمى العبارة التفاضلية للمبدأ الأول.

7-3- علاقة "Mayer" :



من منحنى ثبوت درجة الحرارة (عند  $T$ )، بإمكاننا المرور من النقطة ( $A$ ) إلى النقطة ( $B$ ) عند ( $T + dT$ ) عبر تحويل ثابت الحجم، أو المرور من النقطة ( $A$ ) إلى النقطة ( $C$ ) عند ( $T + dT$ ) عبر تحويل ثابت الضغط. على نفس منحنى ثبوت درجة الحرارة ( $T + dT$ )، لدينا :

$$\Delta U_B^C = 0 \rightarrow U_B = U_C$$

لأن الطاقة الداخلية لا تتعلق إلا بدرجة الحرارة (قانون "جول").

$$U_B = U_C$$

$$\rightarrow U_B - U_A = U_C - U_A$$

$$\rightarrow dU_1 = dU_2$$

(نستعمل الصيغة التفاضلية لأنه لدينا تغيير طفيف) :

$$\begin{cases} V = C^{te} : dU_1 = n \cdot c_V \cdot dT \\ P = C^{te} : dU_2 = n \cdot c_P \cdot dT - P \cdot dV \end{cases}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$d(P \cdot V) = P \cdot dV + V \cdot dP = n \cdot R \cdot dT$$

$$P = C^{te} \rightarrow dP = 0$$

$$\rightarrow P \cdot dV = n \cdot R \cdot dT$$

$$\rightarrow dU_2 = n \cdot c_P \cdot dT - n \cdot R \cdot dT$$

$$dU_1 = dU_2$$

$$\rightarrow n \cdot c_V \cdot dT = n \cdot c_P \cdot dT - n \cdot R \cdot dT$$

$$\rightarrow c_V = c_P - R \rightarrow$$

$$c_P - c_V = R$$

علاقة "Mayer"

ملاحظة :

من أجل غاز مثالي :

✓ عندما  $(V = C^{te})$  :

$$\begin{cases} dU = n \cdot c_V \cdot dT - P \cdot dV \\ V = C^{te} \rightarrow dV = 0 \end{cases}$$

$$\rightarrow dU = n \cdot c_V \cdot dT$$

✓ عندما  $(P = C^{te})$  :

$$dU = n \cdot c_P \cdot dT - P \cdot dV$$

من علاقة "Mayer" :

$$c_P = c_V + R$$

$$\rightarrow dU = n \cdot (c_V + R) \cdot dT - P \cdot dV$$

$$\rightarrow dU = n \cdot c_V \cdot dT + (n \cdot R \cdot dT) - P \cdot dV$$

$$\rightarrow dU = n \cdot c_V \cdot dT + (P \cdot dV + V \cdot dP) - P \cdot dV$$

$$= n \cdot c_V \cdot dT + V \cdot dP$$

$$P = C^{te} \rightarrow dP = 0$$

$$\rightarrow dU = n \cdot c_V \cdot dT$$

و منه، نكتب دومًا (من أجل غاز مثالي) :

$$dU = n \cdot c_V \cdot dT$$

8-3- معادلات التحوّل الكظوم :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - P \cdot dV$$

التحوّل كظوم ←

$$\delta Q = 0$$

نعلم أنّه من أجل (1 مول) (و في كلتا الحالتين :  $P = C^{te}$  أو  $V = C^{te}$ ) :

$$dU = n \cdot c_V \cdot dT = n \cdot (c_P - R) \cdot dT$$

$$\rightarrow dU = n \cdot c_V \cdot dT = -P \cdot dV \quad ; \quad (\delta Q = 0)$$

$$\rightarrow n \cdot c_V \cdot dT + P \cdot dV = 0$$

$$\rightarrow n \cdot c_V \cdot dT + n \cdot R \cdot T \cdot \frac{dV}{V} = 0$$

$$\rightarrow n \cdot c_V \cdot \frac{dT}{T} + n \cdot R \cdot \frac{dV}{V} = 0$$

$$\rightarrow \frac{dT}{T} + \left( \frac{c_P - c_V}{c_V} \right) \cdot \frac{dV}{V} = 0$$

$$\rightarrow \frac{dT}{T} + \left( \frac{c_P}{c_V} - 1 \right) \cdot \frac{dV}{V} = 0$$

$$\rightarrow \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \cdot \frac{dV}{V} = 0$$

$$\rightarrow \int \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \cdot \int \frac{dV}{V} = C^{te}$$

$$\rightarrow \ln T + (\gamma - 1) \cdot \ln V = C^{te}$$

$$\rightarrow \ln T + \ln V^{\gamma - 1} = C^{te}$$

$$\mathbf{T \cdot V^{\gamma - 1} = C^{te}}$$

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

لدينا من معادلة الغازات المثالية :

$$\begin{cases} P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow T = \frac{P \cdot V}{n \cdot R} \\ T \cdot V^{\gamma - 1} = C^{te} \rightarrow \left( \frac{P \cdot V}{n \cdot R} \right) \cdot V^{\gamma - 1} = C^{te} \end{cases} \rightarrow P \cdot V^{\gamma} = n \cdot R \cdot C^{te} = C^{te}$$

$$\rightarrow \mathbf{P \cdot V^{\gamma} = C^{te}}$$

$$\rightarrow \mathbf{P_1 \cdot V_1^{\gamma} = P_2 \cdot V_2^{\gamma}}$$

$$\mathbf{P \cdot V^{\gamma} = C^{te}}$$

$$V = \frac{n.R.T}{P} \rightarrow P \cdot \left( \frac{n.R.T}{P} \right)^\gamma = C^{te}$$

$$P \cdot P^{-\gamma} \cdot T^\gamma = \frac{C^{te}}{(n.R)^\gamma} = C^{te}$$

$$\rightarrow P^{1-\gamma} \cdot T^\gamma = C^{te} \rightarrow T^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} \cdot P^{\frac{1-\gamma}{1-\gamma}} = C^{te}$$

$$\rightarrow T \cdot P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = C^{te}$$

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

9-3- البيان  $(P, V)$  للتحوّل الكظوم :

نمثل البيانيين  $(P, V)$  للمعادلتين :

$$\begin{cases} P \cdot V = C^{te} \\ P \cdot V^\gamma = C^{te} \end{cases}$$

في مخطط "كلايرون".

$$\begin{cases} P \cdot V = C^{te} \rightarrow P = \frac{K}{V} \\ P \cdot V^\gamma = C^{te} \rightarrow P = \frac{K}{V^\gamma} ; (\gamma > 0) \end{cases}$$

في الحالتين، نحصل على قطع زائد و الاختلاف في الميل. نبحث عن الميل في كل مرة :

أ- التحوّل الكظوم :

$$P \cdot V^\gamma = K \rightarrow P = K \cdot V^{-\gamma}$$

$$\rightarrow \frac{dP}{dV} = -\gamma \cdot K \cdot V^{-\gamma-1}$$

$$\rightarrow \frac{dP}{dV} = -\gamma \cdot (K \cdot V^{-\gamma}) \cdot (V^{-1}) = -\gamma \cdot (P) \cdot (V^{-1})$$

$$\rightarrow \frac{dP}{dV} = -\gamma \cdot \frac{P}{V} = A < 0$$

$$(c_p - c_v = R > 0 \rightarrow \frac{c_p}{c_v} - 1 > 0 \rightarrow \gamma - 1 > 0 \rightarrow \gamma > 1)$$

ب- التحوّل ثابت درجة الحرارة :

$$P = \frac{K}{V} = K.V^{-1}$$

$$\rightarrow \frac{dP}{dV} = -K.V^{-2}$$

$$= - (K.V^{-1}).(V^{-1})$$

$$= -P.V^{-1}$$

$$= -\frac{P}{V}$$

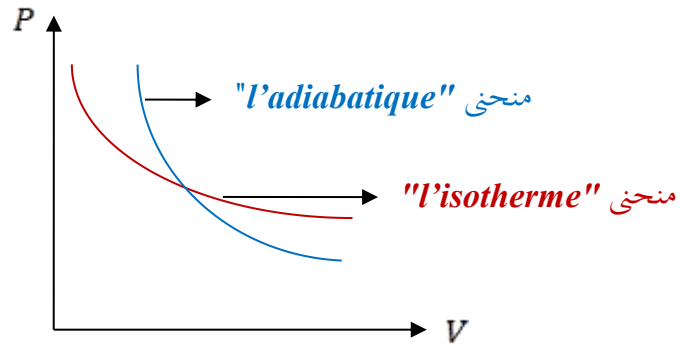
$$\frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V} = B < 0$$

$$-\gamma \cdot \frac{P}{V} > -\frac{P}{V}$$

$$\frac{\text{ميل (A)}}{\text{ميل (B)}} = \gamma > 1$$

$$\rightarrow \text{ميل (A)} > \text{ميل (B)}$$

← منحنى التحوّل الكظوم أكثر انحدارًا.



ملاحظة :

$$\begin{cases} c_P/c_V = \gamma \\ c_P - c_V = R \end{cases}$$

$$\rightarrow \begin{cases} c_P = \gamma \cdot c_V \\ \gamma \cdot c_V - c_V = R \end{cases}$$

$$\rightarrow c_V \cdot (\gamma - 1) = R$$

$$\rightarrow c_V = \frac{R}{(\gamma - 1)}$$

$$c_P = \gamma \cdot c_V$$

$$\rightarrow c_P = \frac{\gamma \cdot R}{(\gamma - 1)}$$

$$[c_P] = [c_V] = [R] = \begin{cases} J/K.mole \\ cal/K.mole \\ l.atm./K.mole \end{cases}$$

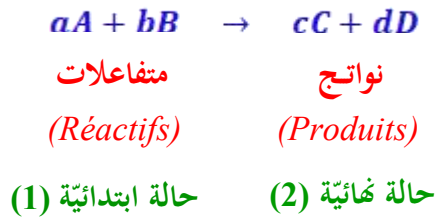
## الفصل الرَّابِع :

- تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية -
- الكيمياء الحراريّة -

***(La Thermochimie)***

1-4- مقدمة :

تتميز التفاعلات الكيميائية بالمعادلة التالية :



يُطبَّق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية حيث تُعتبر المتفاعلات "حالة ابتدائية" و النواتج "حالة نهائية". طبيعة التحوّل (ميكانيزمات التفاعلات) لا تؤخذ بعين الاعتبار، و منه فإنّ طبيعة المسار المتّبع لا تهمّ.

1-1-4- تفاعل الحجم فيه ثابت :

عندما يجري التفاعل الكيميائيّ (الانتقال من (1) إلى (2)) عند حجم ثابت (في مسعر حراريّ أو أيّ وعاء مغلق)، نستعمل المقدار الفيزيائيّ (U) (الطاقة الداخليّة) حيث :

$$dU = \delta W + \delta Q = -P \cdot dV + \delta Q$$

$$V = C^{te} \rightarrow -P \cdot dV = 0$$

$$\rightarrow dU = \delta Q_V$$

$$\Delta U = Q_V$$

"عند تفاعل كيميائيّ يتمّ تحت حجم ثابت، فإنّ كمّية الحرارة المتبادلة تُساوي الفرق في الطاقة الداخليّة".

2-1-4- تفاعل الضّغط فيه ثابت :

في أغلب الأحيان، تجري التجارب (التفاعلات الكيميائية) تحت ضغط ثابت هو "الضّغط الجويّ النّظامي" ( $P = 1 \text{ atm}$ ) و درجة حرارة ثابتة :

$$P = C^{te} \rightarrow \Delta U = W + Q_P = -P \cdot \Delta V + Q_P = -P \cdot V_2 + P \cdot V_1 + Q_P$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -P \cdot V_2 + P \cdot V_1 + Q_P$$

$$\rightarrow (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1) = Q_P$$

$$\rightarrow H_2 - H_1 = Q_P$$

$$\rightarrow \Delta H = Q_P$$

$$\rightarrow \Delta H = H_2 - H_1 = Q_P \quad ; \quad (H = U + P \cdot V)$$

"عند تفاعل كيميائي يتم تحت ضغط ثابت، فإن كمية الحرارة المتبادلة تساوي الفرق في الأنثالي".

و منه تم تعريف دالة جديدة هي "الأنثالي" ( $l'enthalpie$ ) التي يُعبّر عنها كما يلي :

$$dH = dU + d(P.V) = \delta W + \delta Q + P.dV + V.dP$$

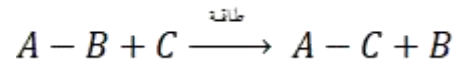
$$\rightarrow dH = -P.dV + \delta W + \delta Q + P.dV + V.dP = \delta Q_P$$

$$(P = C^{te} \rightarrow V.dP = 0)$$

$$\rightarrow \Delta H = Q_P$$

#### 2-4- تعريف الأنثالي :

من خلال المعادلة الكيميائية، ندرك بالتجربة أنّ كمية معينة من الحرارة قد تدخلت لكسر الروابط الموجودة بين الذرات و الجزيئات في المتفاعلات من جهة، لتكوين روابط بين الذرات و الجزيئات في التواتج من جهة أخرى.



كلّ مركّب، كما سنرى، يملك كمية من الطاقة خاصّة به تعتمد على تركيبه و على حالته الفيزيائية. هذه الطاقة تسمى : "الأنثالي" ( $l'enthalpie$ ).

#### 3-4- العلاقة بين ( $Q_P$ ) و ( $Q_V$ ) (أو بين $\Delta H$ و $\Delta U$ ) :

$$\begin{cases} V = C^{te} : \Delta U = Q_V \\ P = C^{te} : \Delta U = Q_P - P.(V_2 - V_1) = Q_P - P.V_2 + P.V_1 \end{cases}$$

حيث : ( $P.V = n.R.T$ ) بالنسبة لغاز مثالي و لما : ( $T = \text{ثابت}$ )، لدينا :

$$\Delta U = Q_P - R.T.(n_2 - n_1) = Q_P - R.T.\Delta n_{(g)}$$

$$\rightarrow Q_V = Q_P - R.T.\Delta n_{(g)}$$

$$\rightarrow Q_P - Q_V = R.T.\Delta n_{(g)}$$

$$H = U + P.V \rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(P.V)$$

حيث : ( $P.V = n.R.T$ ) بالنسبة لغاز مثالي.

لما : ( $T = C^{te}$ ) :

$$\rightarrow \Delta H = \Delta U + R.T.\Delta n_{(g)}$$

$$Q_P = Q_V + R.T.\Delta n_{(g)} \dots \dots \dots (*)$$

أو :

حيث :

$$\Delta n_{(g)} = \sum n_{(\text{الناتج الغازي})} - \sum n_{(\text{المتفاعلات الغازية})}$$

ملاحظات :



1- إذا خضع النظام إلى تحوّل حروريّ، دون تعيّر في الطّور (*changement de phase*) و لا تفاعل كيميائيّ، لدينا :

$$\Delta H = \Delta U \quad (\text{نظام مغلق}).$$

2- إذا كان التّحوّل حروريّاً فقط ، فإنّ :

$$\Delta H = \Delta U + R \cdot T \cdot \Delta n_{(g)}$$

3- إذا كان النظام مغلقاً دون تعيّر في الطّور و لا تفاعل كيميائيّ، فإنّ :

$$\Delta H = \Delta U + n \cdot R \cdot \Delta T$$

❖ العلاقة (\*) تخصّ و فقط الغازات لأنّ المعادلة ( $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ) خاصّة بالغازات.

$$\begin{cases} dH = n \cdot c_p \cdot dT \\ dU = n \cdot c_v \cdot dT \end{cases}$$

$$\rightarrow \frac{dH}{dU} = \frac{c_p}{c_v} = \gamma$$

$$\rightarrow dH = \gamma \cdot dU$$

4-4- الحالة القياسية (*l'état standard*) :

- لكي نستطيع مقارنة حرارات مختلف التفاعلات، يجب تحديد الشّروط التي تجري فيها هذه التفاعلات، و نعرّف عندئذٍ ما يسمّى بـ"الحالة القياسية".

- نقول عن جسم أنّه في الحالة القياسية (أو المعياريّة) إذا كان في حالته التّقيّة موجوداً تحت الضّغط الجوّيّ (1 جو) و عند درجة حرارة ( $298 \text{ K}$ ) (أو عند درجة حرارة التّفاعل (" $T$ ").

- إذا ما وجدت عدّة أشكالٍ مُتأصلةٍ (*des formes allotropiques*)، فالحالة المعيارية هي

الحالة التي تُوافق أكثر الأشكال ثباتاً، فمثلاً الحالة المعيارية :

✓ للكربون ← هي الحالة الصلبة على شكل "غرافيت" (و ليس على شكل ماس).

✓ للهيدروجين ← هي الحالة الغازية.

✓ للزئبق ← هي الحالة السائلة.

- يجري تفاعلٌ كيميائيٌّ في الشّروط القياسيّة إذا أخذت المتفاعلات و تكوّنت التّواتج في الشّروط القياسيّة.

- يُمثّل الرّمز ( $\Delta H_{298}^\circ$ ) التّغير في أنثالي تفاعلٍ تمّ عند الدّرجة ( $298\text{ K}$ )، حيث المتفاعلات فيه و التّواتج تكون في حالتها القياسيّة.

ملاحظات :

-1

$$dH = n \cdot c_p \cdot dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \cdot dP = 0$$

من تجربة "جول" : عند ( $dT = 0$ ) أو عند ( $T = C^{te}$ ) :

$$dU = dH = 0$$

← ( $dP \neq 0$ ) لأنّ ( $dV \neq 0$ )

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \neq 0 \rightarrow dH = n \cdot c_p \cdot dT$$

الدّالة ( $H$ ) (مقدارٌ طاقيٌّ) لا تتعلّق سوى بدرجة الحرارة، أي أنّه عند ( $T = C^{te}$ ) : ( $\Delta H = 0$ ) و هو قانون "جول" الثاني.

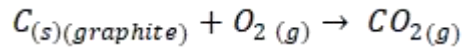
2- إذا كانت الطّاقة محرّرةً للوسط الخارجيّ ( $\Delta H < 0$ ) أو ( $\Delta U < 0$ )، نقول أنّ التّفاعل "ناشرٌ" أو "مانحٌ" للحرارة (*la réaction est exothermique*). و إذا كانت الطّاقة مكتسبةً من النّظام ( $\Delta U > 0$  أو  $\Delta H > 0$ )، نقول أنّ التّفاعل "ماصٌ" للحرارة (*la réaction est endothermique*).

4-5- أنثالي التّشكيل القياسيّة ( $\Delta H_f^\circ$ ) (*l'enthalpie standard de formation*) :

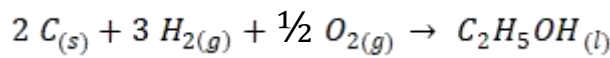
الأنتالبي القياسية لتشكيل أو تكوين مركب ما هي كمية الحرارة الضرورية لتكوين (1 مول) من هذا المركب في الحالة القياسية انطلاقاً من عناصره البسيطة المأخوذة في حالتها الأكثر ثباتاً في شروط التفاعل (و قد وُضعت جداولاً لأنثالبيات تشكيل عددٍ كبيرٍ من المركبات).

أمثلة :

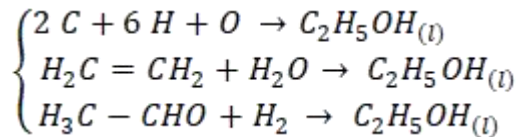
1- تفاعل تكوين المركب ( $CO_2(g)$ ) هو :



2- تفاعل تكوين الإيثانول ( $l'éthanol$ ) هو :



لكنّ التفاعلات :



ليست تفاعلات تكوين الكحول رغم أنّها تؤدي كلّها إليه.

ملاحظات :

1- اصطُح على أنّ أنثالي تشكيل عنصرٍ بسيطٍ معدومةٌ في الشّروط القياسية، إذ لا يوجد عنصرٌ أبسطُ منه نحصل عليه انطلاقاً منه :

$$\Delta H_f^\circ(O_2) = 0 \quad ; \quad \Delta H_f^\circ(F_2) = 0$$

$$\Delta H_f^\circ(C_{graphite}) = 0 \quad \text{لكن} \quad \Delta H_f^\circ(C_{diamant}) \neq 0$$

2- تتوقّف أنثالي تشكيل مركبٍ على الحالة الفيزيائية التي يكون عليها هذا المركب :  
فأنثالي تشكيل الماء السائل :

$$\Delta H_f^\circ[H_2O(l)] = - 285,6 \text{ kJ / mole}$$

و أنثالي تشكيل بخار الماء :

$$\Delta H_f^\circ[H_2O(g)] = - 241,6 \text{ kJ / mole}$$

3- بعض أنثالبيات التشكيل تكون موجبةً مثل تكوين "الأسيتيلان" :

( $\Delta H_f^\circ(HC \equiv CH) = + 54,2 \text{ kcal / mole}$ ) و المركبات الموافقة (*les substances correspondantes*)

هي عموماً غير مستقرة.

#### 6-4- تحديد أنثاليات التفاعلات :

يكون ذلك :

✓ بطريقة مباشرة و هي طريقة القياس.

✓ أو بطريقة غير مباشرة و هي طريقة الحساب باستعمال أنثاليات معروفة لتفاعلات أخرى.

#### 4-6-1- طريقة القياس :

أنثالي التفاعل تُقاس مباشرةً (بواسطة "المسعريّة"  $-la\ calorimétrie$ ) انطلاقاً من التغيّر الملاحظ في درجة الحرارة، فالحرارة التي يكتسبها السائل في المسعر تساوي إلى أنثالي التفاعل المحرّرة :

$$\Delta H = - Q = - C. \Delta T$$

حيث (C) هي "السعة الحرارية" للسائل الموجود في المسعر.

#### ملاحظة :

ليست كل أنثاليات التفاعلات قابلة للقياس، إذ يُشترط أن يكون التفاعل لكي يمكن قياس حرارته :

1- سريعاً و إلا كانت تسرّبات الحرارة المناسبة مع زمن التجربة مهمّةً.

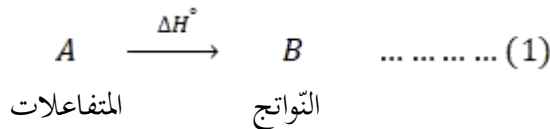
2- كاملاً و إلا لن نعرف كمّيّة المتفاعلات التي تفاعلت بدقّة.

3- وحيداً، أي غير مرتبط بتفاعلات ثانويّة مثل التفاعل  $(C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO)$  الذي يُصحب مباشرةً بالتحوّل الفوريّ لـ (CO) إلى  $(CO_2)$ .

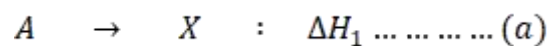
#### 4-6-2- طريقة الحساب – قانون "Hess" :

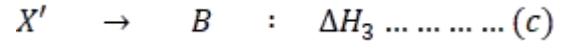
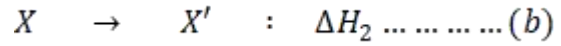
بما أنّ الانتقال من الحالة الابتدائيّة إلى الحالة النهائيّة لا يتعلّق بطبيعة المسار، فإنّه بإمكان الكيميائيّ تحيّل طرقٍ مختلفة لإجراء تفاعلٍ، و بما أنّه ليس بالإمكان دومًا قياس كمّيّات الحرارة المتبادلة أثناء التفاعلات الكيميائيّة، لجأ "Hess" (1840) إلى فكرة الطّريق غير المباشر و المتمثّل في حساب الأنثالي كما يلي :

ليكن التفاعل :



و لتكن سلسلة التفاعلات الوسيطة التي تتم كما يلي :





حيث (X) و (X') هما مركبان وسيطان و ( $\Delta H_1$ )، ( $\Delta H_2$ ) و ( $\Delta H_3$ ) أنثالبياتٌ معروفةٌ.

الحالة الابتدائية (A) و الحالة النهائية (B) هما نفسهما في التفاعل المباشر و في التفاعل الذي يتم على ثلاث مراحل، و (1) هي حاصل جمع المعادلات (a)، (b) و (c)، و منه :

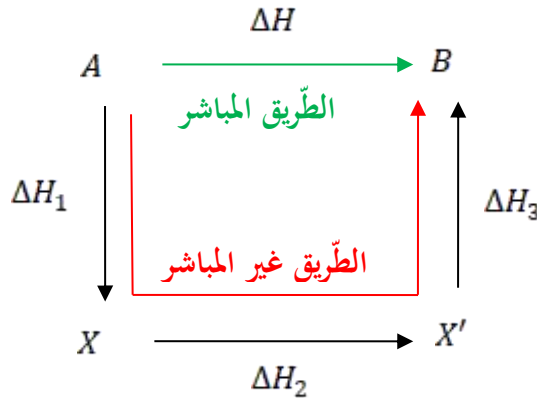
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H = \sum_i \Delta H_i \quad \text{أو} :$$

(قانون "Hess")

ملاحظة :

يمكن تشكيل حلقة "Hess" (diagramme de "Hess") انطلاقاً من هذه التفاعلات :



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad \text{أو} : \sum_i \Delta H_i \text{ (في الحلقة)} = 0 \quad \text{(المبدأ الأول)}$$

الطريق غير المباشر للمرور من (A) إلى (B) يمكن أن يضم عدداً كبيراً من المراحل. هذه المراحل يمكن أن تكون تغييرات حالة، تحولات متأصلة (تغير التركيب)، تبادلات حرارية،... إلخ. و كل مرحلة تكون متميزة بجرارتها ( $\Delta H_i$ ).

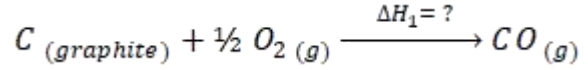
➤ قانون "Hess" :

ينصّ قانون "Hess" على أنّ :

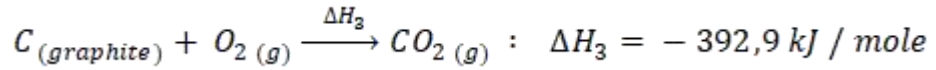
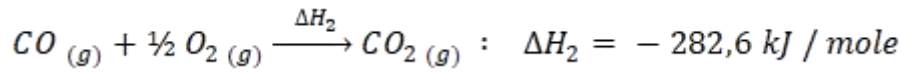
"تغير أنثالي تفاعل ما هو مجموع أنثاليات التفاعلات و التحويلات الوسيطة، إذ هو مستقل عن عدد المراحل الوسيطة و طبيعتها، و ليس ذلك إلا تطبيقاً مباشراً للمبدأ الأول للديناميكا الحرارية".

مثال :

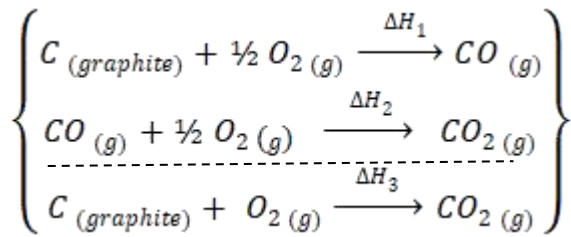
لنحدد أنثالي التفاعل التالي :



انطلاقاً من التفاعلين التاليين حيث  $(\Delta H_2)$  و  $(\Delta H_3)$  مقاستان تجريبياً :



لنحسب  $(\Delta H_1)$  :



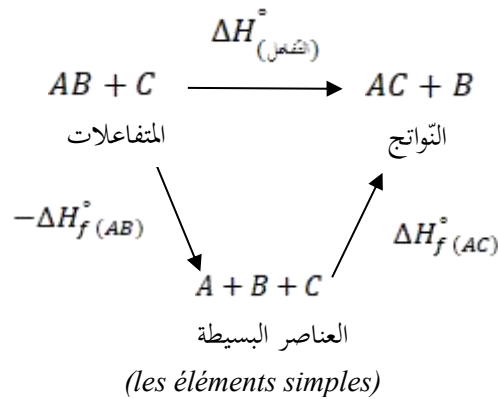
$$\rightarrow \Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2 \rightarrow \Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = - 392,9 + 282,6$$

$$\rightarrow \Delta H_1 = - 110,3 \text{ kJ / mole}$$

حالات خاصة من قانون "Hess"



ليكن التفاعل التالي :



حيث  $(AB)$  و  $(AC)$  هما عنصران مركبان و  $(A)$ ،  $(B)$ ،  $(C)$  العناصر البسيطة المكوّنة لكلٍ من  $(AB)$  و  $(AC)$ .

إذا كانت  $(\Delta H_f^\circ(AB))$  و  $(\Delta H_f^\circ(AC))$  هما أنثالبيتا تشكيل كلٍ من  $(AB)$  و  $(AC)$ ، فإنّ تطبيق قانون "Hess" يقود مباشرةً إلى :

$$\Delta H_{(تفاعل)}^\circ = \Delta H_f^\circ(AC) - \Delta H_f^\circ(AB)$$

و منه، يُستنتج من قانون "Hess" النصّ التالي :

"تساوي حرارة التفاعل تحت ضغطٍ ثابتٍ إلى مجموع أنثالبيات تشكّل مركّبات الطّرف الثاني (النواتج) منقوصاً منه مجموع أنثالبيات تشكّل مركّبات الطّرف الأول (المتفاعلات)".

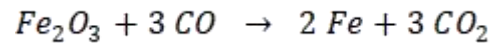
أي أنّ :

$$\Delta H_{(تفاعل)}^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{الناتج}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{المتفاعلات})$$

و هي حالةٌ خاصّةٌ من قانون "Hess".

مثال :

ليكن التفاعل التالي :



أنثالبي هذا التفاعل تساوي إلى :

$$\Delta H_{(تفاعل)}^\circ = [2 \Delta H_f^\circ(Fe) + 3 \Delta H_f^\circ(CO_2)] - [\Delta H_f^\circ(Fe_2O_3) + 3 \Delta H_f^\circ(CO)]$$

$$[\Delta H_f^\circ(Fe) = 0] \text{ لأنّ } (Fe) \text{ عنصرٌ بسيطٌ.}$$

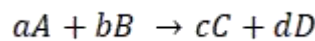
$$\rightarrow \Delta H_{(تفاعل)}^\circ = 3.(-393,5) - (-824) - 3.(-110,5)$$

$$\rightarrow \Delta H_{(تفاعل)}^\circ = -25 \text{ kJ/mole}$$

4-7- تغيير أنثالبي التفاعل مع درجة الحرارة - قانون "كيرشوف" (Kirchhoff) :

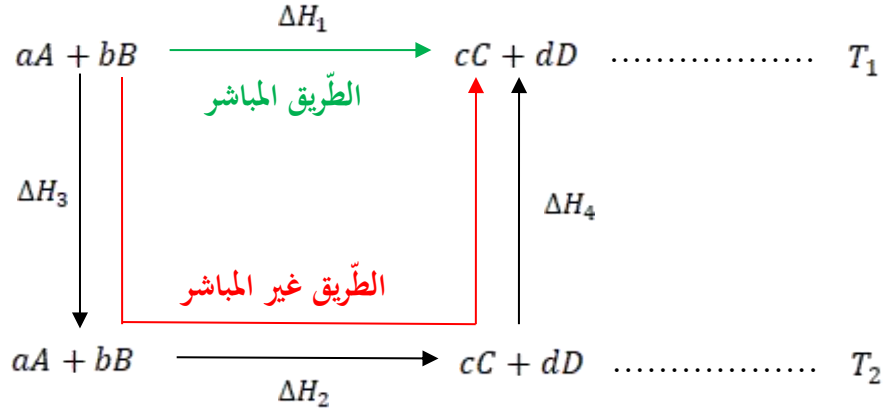
في بعض الأحيان، نضطرّ لحساب كمّيات الحرارة المتبادلة أثناء ضغطٍ ثابتٍ و عند درجات حرارةٍ غير القياسية.

ليكن التفاعل التالي :



و لتكن  $(\Delta H_1)$  أنثالي التفاعل عند الدرجة  $(T_1)$  و  $(\Delta H_2)$  أنثالي التفاعل عند الدرجة  $(T_2)$  حيث  $(\Delta H_1)$  معروفة و  $(\Delta H_2)$  مجهولة (و يُطلب حسابها).

لحساب  $(\Delta H_2)$ ، نشكّل حلقة "Hess" كما يلي :



حسب قانون "Hess" (أو المبدأ الأول)، لدينا :

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

حيث :

$$\begin{cases} \Delta H_3 = \int_{T_1}^{T_2} [a \cdot c_p(A) + b \cdot c_p(B)] dT \\ \Delta H_4 = \int_{T_2}^{T_1} [c \cdot c_p(C) + d \cdot c_p(D)] \cdot dT \\ \quad = - \int_{T_1}^{T_2} [c \cdot c_p(C) + d \cdot c_p(D)] \cdot dT \\ \Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 - \Delta H_4 \end{cases}$$

و :

$$\rightarrow \Delta H_2 = \Delta H_1 - \int_{T_1}^{T_2} [a \cdot c_p(A) + b \cdot c_p(B)] dT + \int_{T_1}^{T_2} [c \cdot c_p(C) + d \cdot c_p(D)] dT$$

$$\rightarrow \Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} [c \cdot c_p(C) + d \cdot c_p(D)] dT - [a \cdot c_p(A) + b \cdot c_p(B)] dT$$

$$\rightarrow \Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT$$

أو :

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p \cdot dT$$

(قانون "كيرشوف")

$$\Delta c_p = \sum c_p(\text{المنتجات}) - \sum c_p(\text{المتفاعلات})$$

حيث :

#### 4-8- طاقات الروابط (*énergies de liaisons*) :

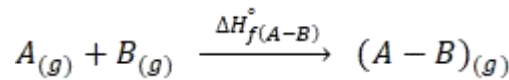
يمكن اعتبار تفاعل كيميائي ٍ كتحولٍ تُفصم خلاله الروابط بين ذرات المركبات الابتدائية و تتشكل روابط أخرى في المركبات الناتجة (تفاعل كيميائي = مجموعة روابط متفككة و أخرى متشكلة) :

#### 4-8-1- أنثالي تشكيل رابطة ( $\Delta H_{f(A-B)}^\circ$ ) :

بالتعريف، طاقة الربط أو أنثالي تشكيل رابطة هي الطاقة المتحررة ( $0 >$ ) عند تشكيل رابطة في "مركب غازي" انطلاقاً من "ذراته المعزولة في الحالة الغازية" (تحت 1 جو).

- يُعبّر عنها بالجول على المول ( $J/mole$ ) (تشكيل مول من الروابط انطلاقاً من مول من كل ذرة من الذرتين المرتبطتين).

- هي دوماً سالبة لأنّ تشكل الروابط هو تفاعلٌ ناشئ للحرارة (*exothermique*) : ( $\Delta H < 0$ )

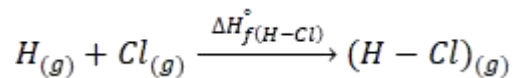


(A) و (B) : ذرتان غازيتان.

(A - B) : جزيئة في الحالة الغازية.

مثلاً:

1- طاقة تشكيل الرابطة ( $H - Cl$ ) هي أنثالي التفاعل التالي :

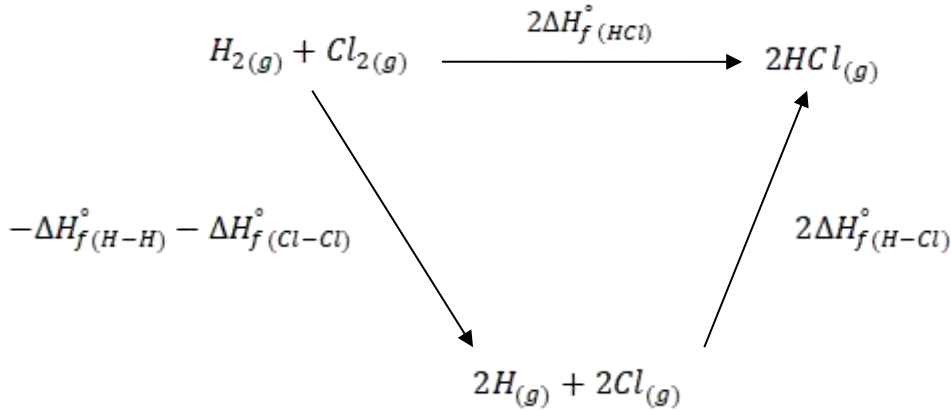


$$\Delta H_{f(H-Cl)}^\circ = - 431 \text{ kJ/mole } (< 0)$$

و هي مختلفة عن الأنتالبي القياسية لتشكيل (HCl) المعرّفة انطلاقاً من العناصر البسيطة (H<sub>2(g)</sub>) و (Cl<sub>2(g)</sub>)

$$\Delta H_{f(HCl)}^{\circ} = -92,3 \text{ kJ/mole}$$

المخطّط التالي يجمع بين الطريقتين للمرور من (H<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub>) إلى (2 HCl) باستعمال أنتالبي تشكيل الرابطة و أنتالبي تشكيل المركّب و كذلك أنتالبي الرابطين (H - H) و (Cl - Cl) :



قانون "Hess" يسمح بكتابة ما يلي :

$$2 \Delta H_{f(HCl)}^{\circ} = 2 \Delta H_{f(H-Cl)}^{\circ} - [\Delta H_{f(H-H)}^{\circ} + \Delta H_{f(Cl-Cl)}^{\circ}] \dots \dots \dots (1)$$

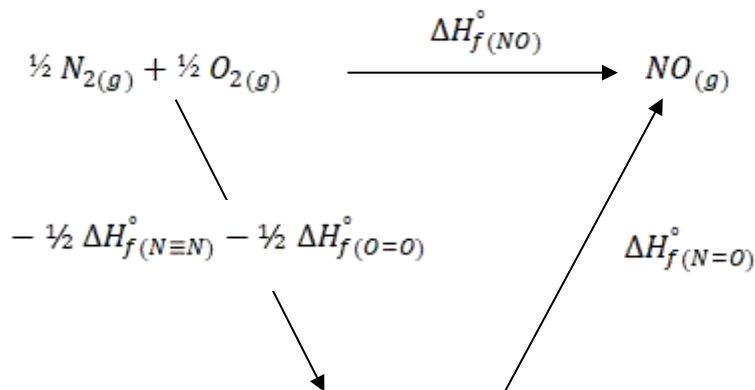
و القيم العدديّة (kJ/mole) تؤكّد هذه العلاقة :

$$2 (-92,3) = 2. (-431) + 436 + 242$$

### ملاحظات :

- 1- كلما كان التغيّر في الأنتالبي كبيراً بالقيمة المطلقة، كلما كانت الرابطة أقوى.
- 2- عند التشكّل التلقائيّ لرابطة ما، فإنّ هذا يعني أنّ المركّب المتحصّل عليه أو الناتج، يكون أكثر استقراراً من مجموع المتفاعلات، و عليه تكون طاقته الداخلية أقلّ، و تفقد الجملة كميّة من الحرارة.

### مثال 2 :



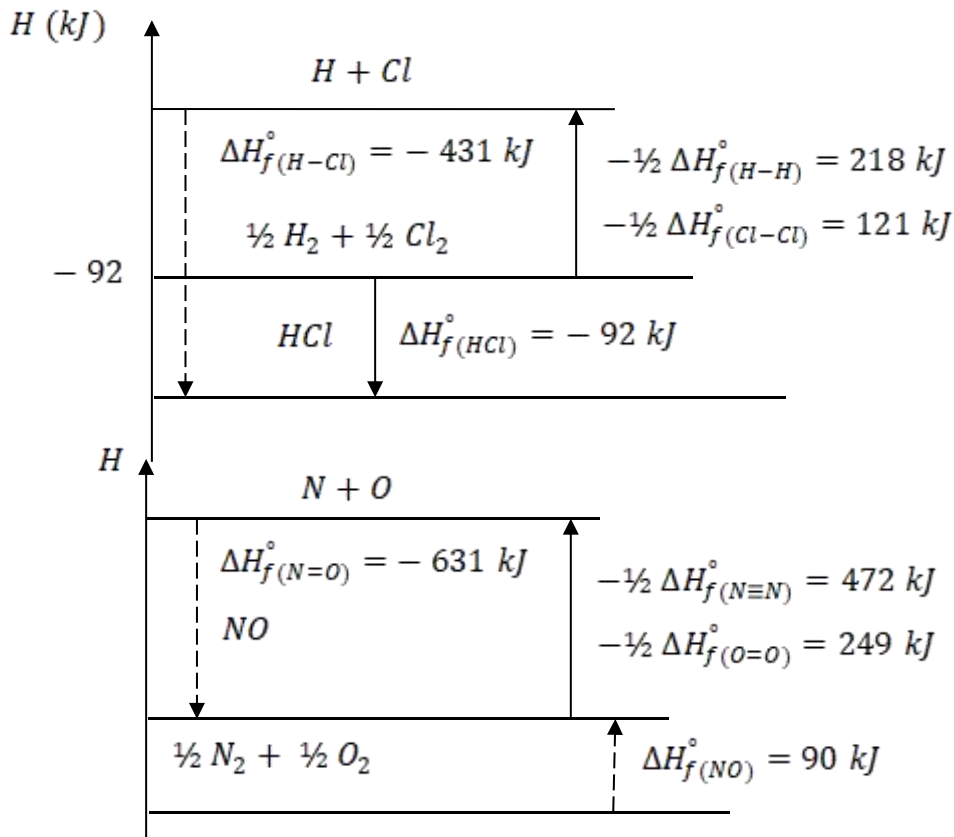
$$\Delta H_f^\circ(NO) = \Delta H_f^\circ(N=O) - \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ(N \equiv N) - \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ(O=O)$$

$$90 = - 631 - (473 + 249)$$

ملاحظات :

1- تشكل الجزيئات (بسيطةً كانت أو مركبةً)، انطلاقاً من الذرات هو دوماً ناشئاً للحرارة، و تشكل العناصر المركبة انطلاقاً من العناصر البسيطة يمكن أن يكون ناشئاً للحرارة ( $HCl$ ) أو ماصاً للحرارة ( $NO$ ).

2- يمكن استعمال مخططات لتمثيل التغيرات في الأنتالبيات :

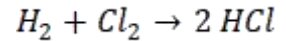


"مستويات الطاقة في سلم الأنتالبيات المطلقة :

- للمركبين (HCl) و (NO)،
- للعناصر البسيطة (Cl<sub>2</sub>)، (H<sub>2</sub>)، (N<sub>2</sub>) و (O<sub>2</sub>)،
- وللذرات (Cl)، (H)، (N) و (O).

### ❖ العلاقة بين أنثالبيات الروابط وأنثالبي التفاعل :

يمكن دوماً تقسيم تفاعلٍ إلى مرحلتين كما يبيته المثالان السابقان، فمثلاً، لدينا في تفاعل تكوين (HCl) :



- ✓ المرحلة الأولى تتمثل في فصم كلّ الروابط في المتفاعلات،
- ✓ و المرحلة الثانية تتمثل في تشكيل الروابط في التواتج انطلاقاً من الذرات المتحصّل عليها.

تعميم العلاقة (1) على التفاعلات (تفاعلٍ ما) يقود إلى علاقةٍ جديدةٍ لأنثالبي التفاعل :

$$\Delta H_{(تفاعل)}^\circ = \sum \Delta H^\circ (\text{الروابط لتفككة}) - \sum \Delta H^\circ (\text{الروابط لتشككة}) \dots \dots \dots (2)$$

أو بصيغةٍ أخرى :

$$\Delta H_{(تفاعل)}^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{الروابط في التواتج}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{الروابط في المتفاعلات}) \dots \dots \dots (3)$$

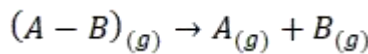
ملاحظة :

أنثالبيات الروابط تتعلّق عموماً بمحيط الجزيئات (*l'environnement moléculaire*) فمثلاً : طاقة تشكيل الرابطة (O - H) في جزيئة الماء (H<sub>2</sub>O) هي (- 498 kJ/mole)، و في الميثانول (CH<sub>3</sub>OH) هي (- 427 kJ/mole). و الجداول تُعطي عموماً قيماً متوسطةً، و عليه، فأنثالبيات التفاعلات المحسوبة بالعلاقة (3) تكون تقريبيةً.

### 4-8-2- أنثالبي تفكك رابطة (طاقة التفسير) :

#### (énergie de dissociation ou de rupture de liaisons)

أنثالبي تفسير أو تفكك رابطة (A - B) هي الطاقة الممنوحة لفصم (أو كسر) الرابطة، أي أنّها أنثالبي التفاعل المعاكس لتشكيل هذه الرابطة :

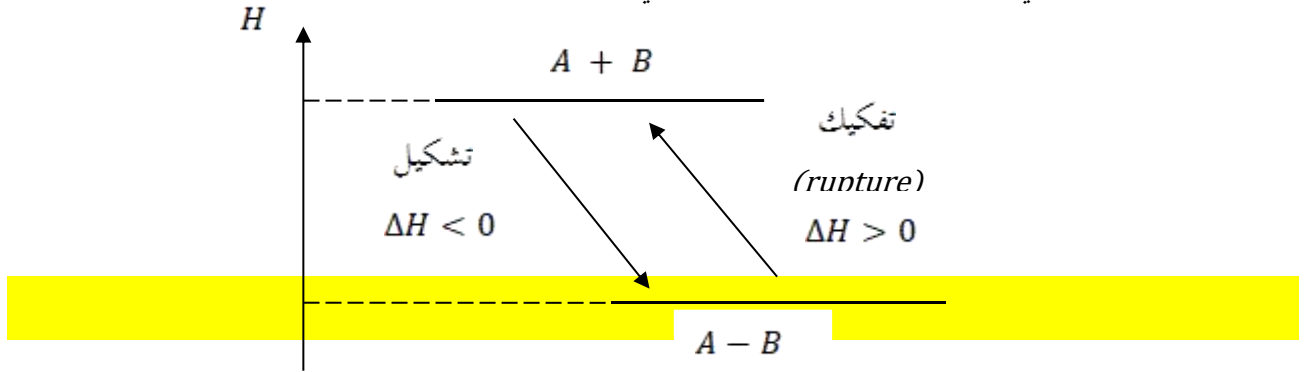


$$\Delta H_f^\circ (A-B) = E_L = - \Delta H_{diss.}^\circ (A-B) = E_D \text{ (ou } D)$$

ملاحظة :

1- تفكك الروابط هو تفاعل ماص للحرارة ( $0 <$ ) لأنه (لأجل ذلك) يجب منح طاقة للجزيء لفصم هذه الروابط.

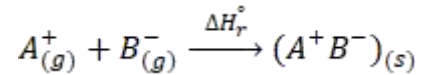
2- تمثل تفاعلي تفكيك و تشكيل الروابط كما يلي :



تغير الأنتالبي خلال تشكيل (أو تفكيك) رابطة (A - B).

9-4- الطاقة الشبكية (l'énergie réticulaire) :

الطاقة الشبكية ( $\Delta H_r^\circ, E_r$ ) هي طاقة تشكيل مول من مركب نقي على شكل بلورة أيونية انطلاقاً من الأيونات (أو الشوارد) المأخوذة في الحالة الغازية في الشروط القياسية.



لا يمكن قياس هذه الطاقة مباشرة، لذلك نستعمل طريقة "Hess" (الحساب بطريقة غير مباشرة) ضمن ما يُعرف بحلقة "Born-Haber".

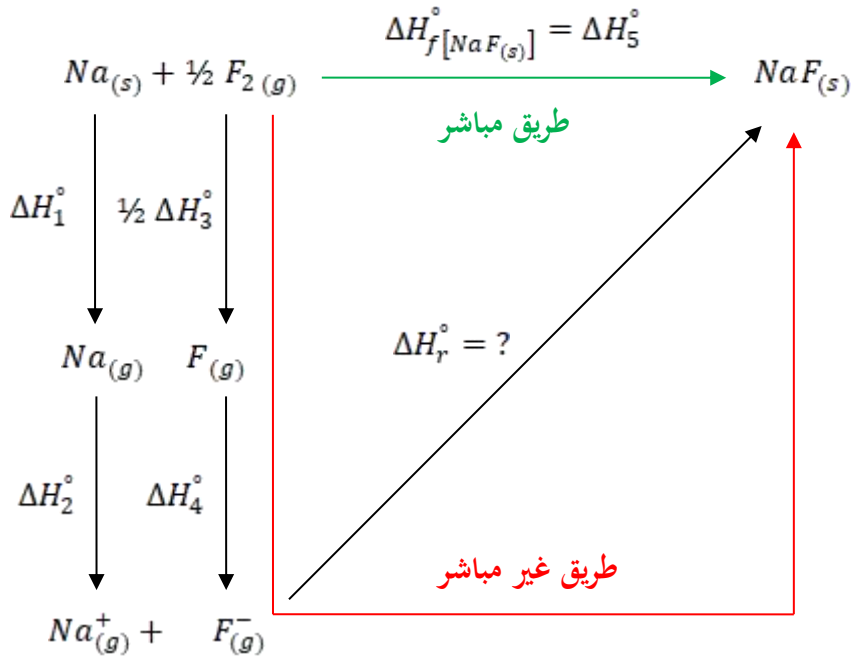
فمثلاً لدينا البلورة (NaF) و المعطيات التالية :

$Na_{(s)} \rightarrow Na_{(g)} :$	$\Delta H_1^\circ = 108,26 \text{ kJ/mole}$
$Na_{(g)} \rightarrow Na_{(g)}^+ + 1e^- :$	$\Delta H_2^\circ = 501,60 \text{ kJ/mole}$
$F_{2(g)} \rightarrow 2F_{(g)} :$	$\Delta H_3^\circ = 158,01 \text{ kJ/mole}$

$F_{(g)} + 1e^{-} \rightarrow F_{(g)}^{-}$ :	$\Delta H_4^{\circ} = - 343,18 \text{ kJ / mole}$
$Na_{(s)} + \frac{1}{2} F_2_{(g)} \rightarrow NaF_{(s)}$ :	$\Delta H_5^{\circ} = - 569,73 \text{ kJ / mole}$

$E_r = ?$

الحل :



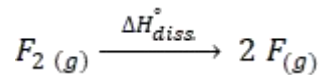
$$\Delta H_f^{\circ}[NaF_{(s)}] = \Delta H_5^{\circ} = \Delta H_1^{\circ} + \Delta H_2^{\circ} + \frac{1}{2} \Delta H_3^{\circ} + \Delta H_4^{\circ} + \Delta H_r^{\circ}$$

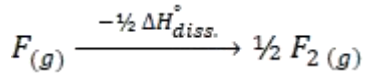
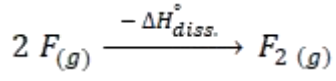
$$\rightarrow \Delta H_r^{\circ} = \Delta H_5^{\circ} - \Delta H_1^{\circ} - \Delta H_2^{\circ} - \frac{1}{2} \Delta H_3^{\circ} - \Delta H_4^{\circ}$$

$$\rightarrow \Delta H_r^{\circ} = - 569,73 - 108,26 - \frac{1}{2} (158,01) + 343,18$$

$$\rightarrow \Delta H_r^{\circ} = - 915,41 \text{ kJ /mole}$$

ملاحظة :





$$\Delta H_1^{\circ} = \Delta H_{sublimation}^{\circ} [Na_{(s)}] = \text{طاقة التسامي}$$

$$\Delta H_2^{\circ} = I_{Na} \text{ (ionisation) } = \text{طاقة التشرّد}$$

$$\Delta H_3^{\circ} = \Delta H_{dissociation}^{\circ} [F_{2(g)}] = \text{طاقة التفكيك}$$

$$\Delta H_4^{\circ} = A_F \text{ (affinité électronique) } = \text{الألفة الإلكترونية}$$

$$\Delta H_5^{\circ} = \Delta H_f^{\circ} [NaF_{(s)}] = \text{طاقة التشكيل}$$

## الفصل الخامس :

– المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية – "الأنثروبي" –

**(Le Deuxième Principe de la Thermodynamique –  
"l'Entropie")**

### 1-5- تمهيد :

ينصّ المبدأ الأول على انحفاظ الطاقة و يعطينا التقييم الطاقويّ خلال عمليّة ما، لكنّه لا يوضّح تطوّر الجُمْل و اتجاه انتقال هذه الطّاقة (لأنّ الجُمْل تتطوّر في اتجاهٍ معيّن). فالمبدأ الأوّل لا يعارض عودة الجُمْل إلى حالتها الابتدائيّة بعد تحوّل تلقائيّ (كانتقال الحرارة من جسمٍ باردٍ إلى جسمٍ ساخنٍ)، و هو يفرض (*exige*) فقط أن تكون الطّاقة التي تختفي على شكلٍ (أو في نقطةٍ من النظام) مساويةً إلى تلك التي تظهر على شكلٍ آخر (أو في نقطةٍ أخرى من النظام). لهذه النّقائص، وُضع المبدأ الثاني للتّصحيح و الإضافة.

### 2-5- صيغ المبدأ الثاني :

وُضعت للمبدأ الثاني ثلاث صيغ متكافئة :

#### أ- صيغة "Clausius" :

لا يمكن للحرارة أن تنتقل تلقائيًا من الجسم البارد إلى الجسم الساخن إلا إذا وُفّر لها شُغلٌ (يعني أنّه باستطاعة الحرارة أن تنتقل من الجسم البارد إلى الجسم الساخن، بشرط أن تكون هناك عمليّةٌ ثالثةٌ بإنجاز عملٍ أو إعطاء طاقةٍ من الوسط الخارجي) ← عمليّة تبريد.

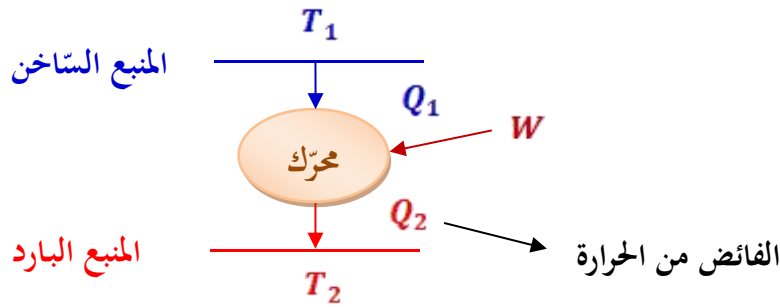
#### ب- صيغة "Kelvin-Planck" :

من المستحيل أخذ كمّيّة من الحرارة من منبعٍ واحدٍ درجة حرارته ثابتةً و تحويلها كليًا إلى عملٍ، أي أنّه لا يوجد هناك إجراءً بواسطته نتحصّل فقط على عملٍ باستعمال منبعٍ وحيدٍ للحرارة مع تثبيت درجة حرارته.

نصل إلى خلاصةٍ و هي أنّه من أجل تحويل طاقةٍ حراريّةٍ إلى طاقةٍ ميكانيكيّةٍ، لا بدّ من وجود منبعين لهما درجتا حرارةٍ مختلفتان، و من هنا جاءت صيغة "Sadi Carnot".

#### ج- صيغة "Carnot" :

للحصول على عملٍ من دورةٍ يجب أن يُوفّر لها على الأقلّ منبعان حراريّان :

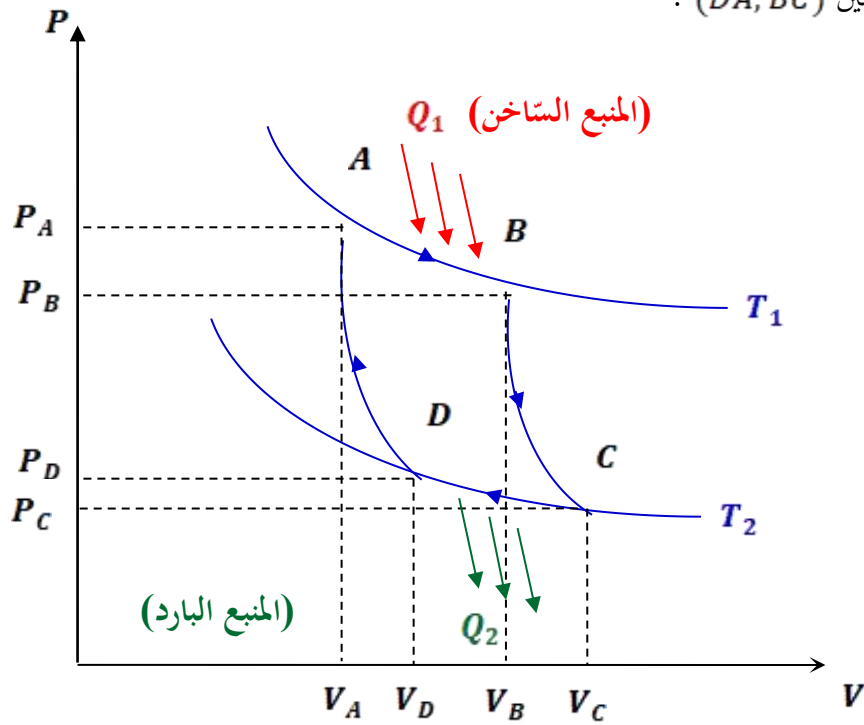


• المنبع الحراري :

هو جسمٌ يستطيع إما أن يعطي أو يمتص الحرارة باستمرار دون أن تتغير درجة حرارته (مثل البحر أو المحيط الخارجي).

3-5- الصيغة الرياضية للمبدأ الثاني - دورة "Carnot" لغاز مثالي :

ل تكن حلقة "Carnot" الممثلة في مخطط (منحنى) "كلايرون" (P, V) و التي يخضع خلالها (1 مول) من غاز مثالي إلى سلسلة من تحولات عكوسة. تتكون هذه الحلقة من تحوّلين حروريين (AB, CD) و تحوّلين كظومين (DA, BC) :



- في الفرع (AB) يكتسب الغاز كمية حرارة (Q1) من المنبع الساخن و يخضع لتمدد حروري (T1) عكوس من (A) إلى (B). حسب مفعول "جول"، (ΔU) لغاز مثالي لا تتغير على منحنى حروري ←

$$U_B - U_A = 0 = W_1 + Q_1$$

$$-W_1 = Q_1 = \int_{(A)}^{(B)} P \cdot dV = R \cdot T_1 \cdot \int_{(A)}^{(B)} \frac{dV}{V} = R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\rightarrow Q_1 = R \cdot T_1 \cdot \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right) \dots \dots \dots (1)$$

التظام يكتسب حرارة من الخارج.

■ عند النقطة (B) :

التحول (BC) هو تمدد كظوم عكوس :

- يتمدد الغاز "عكوسياً" دون تبادل حرارة مع الوسط الخارجي (أي بصفة كظومية)، و درجة حرارة المائع تنخفض باعتبار أن النظام لا يتلقى أية طاقة من الوسط الخارجي.
- على طول (BC)، لدينا فقط تبادل في العمل مساوٍ إلى التغير في الطاقة الداخلية :

$$dU = c_V \cdot dT = \delta W = - P \cdot dV$$

$$\rightarrow c_V \cdot dT = - P \cdot dV$$

$$\rightarrow c_V \cdot dT + P \cdot dV = 0$$

$$\rightarrow c_V \cdot dT + \frac{R \cdot T}{V} \cdot dV = 0$$

$$\rightarrow c_V \cdot \frac{dT}{T} + R \cdot \frac{dV}{V} = 0$$

$$\rightarrow c_V \cdot \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + R \cdot \ln \left( \frac{V_C}{V_B} \right) = 0 \dots \dots \dots (2)$$

■ عند النقطة (C) :

ينضغط الغاز حُروريًا ( $T_2$ ) بتحرير كمية من الحرارة ( $Q_2$ ) يتلقاها المنبع البارد.

(CD) : انضغاط حُروري ( $T_2$ ) عكوس للغاز :

$$\rightarrow Q_2 = R \cdot T_2 \cdot \ln \left( \frac{V_D}{V_C} \right) \dots \dots \dots (3)$$

■ (DA) : انضغاط كظوم عكوس : لا يوجد تبادل حراري مع الخارج :

$$\rightarrow c_V \cdot \ln \left( \frac{T_1}{T_2} \right) + R \cdot \ln \left( \frac{V_A}{V_D} \right) = 0 \dots \dots \dots (4)$$

بمقارنة (2) مع (4) نستنتج :

$$\frac{V_A}{V_D} = \frac{V_B}{V_C}$$

$$\rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

و منه، تقود العلاقتان (1) و (3) إلى :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

5-3-1- مبدأ عمل المحرك :

- لاستخدام أيّ محرك، يجب وجود منبعين في دورة "كارنو" "Carnot".

- بداخل المحرك، يوجد مائع (*un fluide*) يؤدي دورة كاملة (الحالة النهائية شبيهة بالحالة الابتدائية).

- خلال الدورة، يتلقى المائع حرارة ( $Q_1$ ) (مأخوذةً من منبعٍ ساخنٍ درجة حرارته ( $T_1$ )) و يقوم (ببذل) بعملٍ (للسطح الخارجي) مقداره ( $W < 0$ )، و الكمية الباقية ( $Q_2$ ) من الحرارة تضيع (تُعطى) لصالح المنبع البارد بدرجة الحرارة ( $T_2$ ) ( $Q_2 < 0$ ). خلال الدورة :

$$\Delta U = W + Q_1 + Q_2 = 0$$

( $Q_1 > 0$ ) : المائع اكتسبها.

( $W < 0$ ) : عملٌ قام به المائع.

( $Q_2 < 0$ ) : صرفها المائع إلى المنبع البارد .

مثال :

الآلات البخارية (القطار البخاري) تأخذ كميةً من الحرارة ( $Q_1 > 0$ ) من المنبع الساخن (احتراق الفحم الحجري) و المنبع البارد هو الماء الذي يتبخّر (نتيجة احتراق الفحم)، و يعمل بخار الماء على ضغط و تحريك المكابس، فيسير القطار بقوة الدفع.

5-3-2- مردود المحرك (*Rendement du moteur*) - مردود "Carnot" :

$$\rho = \frac{\text{العمل الذي يُجزه المحرك}}{\text{الحرارة التي يكتسبها المحرك}} = -\frac{W}{Q_1}$$

(للمنع الساخن :  $Q_1$ )

$$-W = Q_1 + Q_2$$

$$\rightarrow \rho = \frac{(Q_1 + Q_2)}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\rightarrow \rho = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{(T_1 - T_2)}{T_1}$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} < 1 \rightarrow \rho < 1$$

("Carnot" مردود حلقة)

#### 4-5- القصور الحراري (الأنثروبي) :

من حلقة "كارنو" "Carnot"، توصلنا إلى النتيجة التالية :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

من أجل عدد (n) من حلقات "كارنو" :

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

من أجل عدد لا متناهٍ :

$$\int \frac{\delta Q_{rév.}}{T} = 0$$

حيث :

$$dS = \frac{\delta Q_{rév.}}{T} ; \left( S = \frac{Q}{T} \right)$$

هذه العلاقة هي العبارة التفاضلية للمبدأ الثاني.

(S) هي دالة "الأنثروبي" (l'entropie) و هي دالة حالة تقيس ميل التحويلات الطبيعية نحو حالة عدم الانتظام (الفوضى)، و بصفة عامة، نكتب :

$$\Delta S_{(1)}^{(2)} = S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q}{T} + \sigma$$

:  $\Delta S_{(1)}^{(2)}$  أنتروبي الجملة.

:  $\int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q}{T}$  الأنتروبي المتبادلة مع الوسط الخارجي.

:  $\sigma$  الأنتروبي المتكوّنة في الجملة (الناتجة عن المنبع) :

- ✓  $(\sigma = 0)$  : التحوّل من (1) إلى (2) عكوس.
- ✓  $(\sigma > 0)$  : التحوّل من (1) إلى (2) غير عكوس.

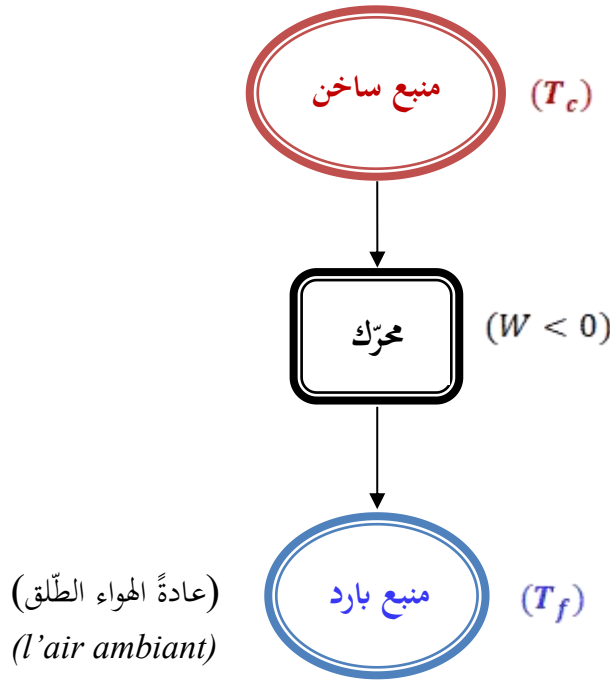
و منه، إذا كان التحوّل عكوسًا نكتب :

$$\Delta S_{(1)}^{(2)} = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{rev.}}{T}$$

و إذا كان التحوّل غير عكوسٍ نكتب :

$$\Delta S_{(1)}^{(2)} > \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{irr.}}{T}$$

و قد جاءت فكرة "الأنتروبي" من أعمال "Sadi Carnot" في القرن التاسع عشر و المتعلقة بالآلات البخارية حيث لوحظ أنه يستحيل تشغيل محركٍ آليٍّ ما دون توفّر منبعين حراريين، أحدهما ساخنٌ و الآخر باردٌ.



ملاحظة :



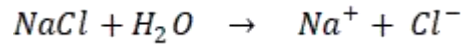
- التغير في الأنتروبي الموافقة للتحوّلات التلقائية يكون دائماً موجباً (الأنثروبي تزداد ← حالة عدم الانتظام (الفوضى) تزداد). و على خلاف الطاقة التي تُعتبر محفوظةً، فإنّ الأنتروبي غير محفوظةً.

- إنّ مفهوم الأنتروبي يمكن صياغته أيضاً بدلالة الجزيئات، و من أجل هذه الدراسة، لدينا صنفان من الأنتروبي، و بالتالي صنفان من حالة عدم الانتظام :

### ✓ عدم انتظام متعلق بالموقع :

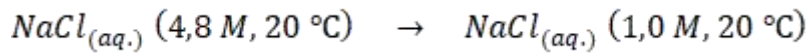
مثال :

• تفكك ملح في الماء :



كانت الأيونات منتظمةً في البلّورة (مقيّدة الحركة)، و عند تحللها، أصبحت تملك فضاءً للتحرّك أكثر اتساعاً.

• كذلك تغير تركيز محلول عند نفس درجة الحرارة :



حالة التمدد ← زيادة الأنتروبي.

### ✓ عدم انتظام متعلق بالحرارة :

تمدد غاز بفعل الحرارة.

### 5-5- التفسير الميكروسكوبيّ للأنتروبي :

بصفةٍ عامّةٍ، تُعرّف حالة جملةٍ ما على مستويين :

#### أ- الحالة "الماكروسكوبية" (l'état macroscopique) :

المعرفة بقيمة متغيرات الحالة "الماكروسكوبية" : الضّغط، الحجم، درجة الحرارة، التركيز، ...

#### ب- الحالة "الميكروسكوبية" (l'état microscopique) :

المعرفة بموضع و سرعة و طاقة كلّ الجسيمات المكوّنة للجملة في لحظةٍ معطاةٍ.

- الحالة "الميكروسكوبية" يمكن لها أن تتغير، فمثلاً، في حالة الغاز، تتغير مواضع، سرعات و طاقات الجزيئات دون أن يتغير الضغط أو درجة الحرارة.
- يوجد بصفة عامة عدد كبير  $(\Omega)$  للحالات "الميكروسكوبية" لأجل حالة "ماكروسكوبية" معطاة.
- انطلاقاً من هذه الاعتبارات، يمكن وضع تعريف إحصائي لدالة الأنتروبي، فالأنتروبي  $(S)$  لجملة في حالة "ماكروسكوبية" معطاة هي دالة للعدد  $(\Omega)$  للحالات "الميكروسكوبية" التي يمكن أن تتواجد فيها و هي المعرفة بالعلاقة :

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

(علاقة Boltzmann)

حيث :  $(k)$  هي ثابتة "Boltzmann" :

$$k = R/N$$

**ملاحظة :**

- تغيرات الأنتروبي خلال التحويلات تعطي معيار تلقائية هذه التحويلات، و بصفة عامة، يكون تحول ما في نظام معزول تلقائياً في الاتجاه الذي يزيد فيه الأنتروبي، باعتبار أنه الاتجاه الأكثر احتمالاً. و عوض التحدث عن تضاعف في الحالات "الميكروسكوبية"، يمكن التحدث عن حالة عدم انتظام (*désordre*) الجملة التي تكون (الفوضى) أكبر كلما كان عدد الحالات "الميكروسكوبية" أكبر.
- قيمة الأنتروبي تعطي إذن قياس درجة هذه الفوضى، و يمكن أن نقول عن التحويلات التلقائية أنها تتجه نحو حالة عدم النظام (الفوضى).

**مثال :**

تمدد غاز :

إذا قمنا بوصل نطاق يحتوي على غاز مع نطاق آخر فارغ، فإن الغاز سيحتل بسرعة كل الحجم الموقر له (لكننا لا نلاحظ أبداً عودة الغاز تلقائياً إلى النطاق الذي كان متواجداً فيه تاريخاً آخر فارغاً). الأنتروبي خلال هذا التحول التلقائي تزداد.

- عندما تنخفض درجة الحرارة  $(T)$ ، تكون الحالات "الميكروسكوبية" قليلة (حالة صلبة : حالة منتظمة).

- عندما ترتفع درجة الحرارة ( $T$ )، تزداد الحالات "الميكروسكوبية" (سائل ← غاز :  $\Delta S$ ) ترتفع).

(الخاصية "الماكروسكوبية" الملاحظة توافق عددًا كبيرًا من الحالات "الميكروسكوبية").

### 5-6- الأنتروبي و المبدأ الثاني :

أدخل "Clausius" (عالم ألماني : 1822 - 1888) عام 1854 دالة الحالة المسماة "الأنتروبي" ( $S$ ) في الديناميكا الحرارية. تغيّر هذه الدالة يُعرّف خلال تحوّل يقودها من الحالة ( $A$ ) إلى الحالة ( $B$ ) كما يلي :

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_{(A)}^{(B)} \frac{\delta Q_{rev.}}{T} \dots \dots \dots (1)$$

حيث ( $T$ ) هي : درجة الحرارة التي يتبادل عندها النظام مع الوسط الخارجي كميّة من الحرارة متناهية في الصغر ( $\delta Q_{rev.}$ ) على طول المسار العكوس الممتد من ( $A$ ) إلى ( $B$ ).

- تقاس الأنتروبي بـ "الجول / الكالفن" ( $J/K$ ) و هي مقدار امتدادية.

$$(1 \text{ cal/K} = 1 \text{ Claus} ; \text{ cal/K ou Clausius})$$

### ملاحظة :

باعتبار أنّ الأنتروبي هي دالة حالة، فإنّ تغيّرها هو نفسه خلال تحوّل مُعطى، و ذلك مهما كانت الطريقة التي يتمّ بها التحوّل (بشرط أن تكون الحالتان (1) و (2) هما نفسهما). هذا التغيّر لا يُطبّق إلا في حالة التحوّل العكوس. و لحساب تغيّر الأنتروبي المرافق لتحوّل تمّ بطريقة غير عكوسة، نتصوّر طريقًا عكوسًا له نفس الحالتين الابتدائية و النهائية، و نحسب قيمة ( $\Delta S$ ) في العبارة (1).

### ➤ نصّ المبدأ الثاني :

المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية في صيغته العامة يؤكّد على أنّه :

"خلال تحوّل تلقائيّ (*spontané*)، أنتروبي الكون (*l'entropie de l'univers*) (أو الأنتروبي الكلية للجملّة "نظام + وسط خارجي") لا تنخفض أبدًا. و هي تبقى ثابتة إذا كان التحوّل عكوسًا".

و نستطيع تلخيص هذا بالعبارة :

$$\Delta S_{univ.} = \Delta S_{syst.} + \Delta S_{ext.} \geq 0$$

و باعتبار أنّ التحوّلات الطّبيعيّة (التلقائيّة) لا تتحقّق أبداً في ظروفٍ عكوسيةٍ، فإنّ أنتروبي الكون لا يمكن لها إلا أن تزيد.

### 7-5- تغيرات الأنتروبي :

#### 7-5-1- التحوّلات العكوسة :

مثال :

تمدّد حروريّ عكوسٍ لغازٍ مثاليّ :  
خلال هذا التحوّل :

$$\Delta U = 0 \quad (U \text{ لا تعتمد إلا على } T).$$

$$\rightarrow Q = -W$$

$$\rightarrow Q_{rév.} = -W_{rév.} = n.R.T. \ln \frac{V_2}{V_1}$$

و تغيّر أنتروبي الغاز هو :

$$\Delta S = \frac{Q_{rév.}}{T} = n.R. \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

نلاحظ أنّ هذه النتيجة موافقةٌ للتفسير "الميكروسكوبي" للأنتروبي :

( $\Delta S > 0$ ) إذا كان ( $V_2 > V_1$ ) : الأنتروبي تزداد مع الحجم لأنّ الفوضى تزداد.

و باعتبار أنّ هذا التحوّل عكوسٍ، فإنّه في كلّ لحظةٍ، لا يختلف ضغط النظام إلا قليلاً جداً عن الضّغط الخارجيّ، و بالتالي، فإنّ العمل الذي يوفّره النظام و العمل الذي يكتسبه الوسط الخارجيّ متساويان، و بالتالي فإنّ الحرارة التي يكتسبها النظام تكون مساويةً أيضاً للحرارة التي يُحرّرها الوسط الخارجيّ، و نتيجةً لذلك، تكون أنتروبي النظام ازدادت بالمقدار :

$$n.R. \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

و أنتروبي الوسط الخارجيّ انخفضت بنفس الكميّة.

تغيّر الأنتروبي الكليّة للجملّة (نظام + وسط خارجيّ) هو إذن معدوم :

$$\Delta S_{univ.} = \Delta S_{syst.} + \Delta S_{ext.} = \left( n.R. \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \right) - \left( n.R. \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \right) = 0$$

هذه النتيجة تُعمّم على كلّ تحوّلٍ عكوسٍ :

"خلال تحوّل عكوس، أنتروبي الكون تبقى ثابتة".

2-7-5- التحوّلات غير العكوسة :

مثال 1 :

تمدّد حروريّ لغازٍ مثاليّ بطريقةٍ غير عكوسة :

خلال التحوّل غير العكوس، التغيّر في الأنتروبي للجملة هو نفسه خلال التحوّل العكوس عند نفس الحالتين الابتدائية و النهائية. إذن، فكما سبق :

$$\Delta S_{\text{sys.}} = -\frac{W_{\text{rév.}}}{T} = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

من جهةٍ أخرى، لدينا :

$$\begin{cases} \Delta U = 0 \\ Q_{\text{irr.}} = -W_{\text{irr.}} \end{cases}$$

و منه، فإنّ تغيّر أنتروبي الوسط الخارجي هو :

$$\Delta S_{\text{ext.}} = -\frac{Q_{\text{irr.}}}{T} = \frac{W_{\text{irr.}}}{T} = -\frac{P_{\text{ext.}} \cdot (V_2 - V_1)}{T}$$

و باعتبار أنّ :

$$|W_{\text{irr.}}| < |W_{\text{rév.}}|$$

نجد أنّ :

$$\Delta S_{\text{univ.}} = \Delta S_{\text{sys.}} + \Delta S_{\text{ext.}} = \left( n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \right) - \left( \frac{P_{\text{ext.}} \cdot (V_2 - V_1)}{T} \right) > 0$$

تغيّر الأنتروبي الكليّة المرافق للتحوّل هو موجب، و أنتروبي المجموع (نظام + وسط خارجي) ازدادت.

مثال 2 :

نأخذ جسمًا صلبًا سعته الحرارية (c) و درجة حرارته (T<sub>1</sub>). يُلقى الجسم داخل حوضٍ درجة حرارته (T<sub>0</sub>). نفرض أنّ :

$$(T_0 < T_1)$$

1- حساب تغيّر أنتروبي الجسم الصلب (ΔS<sub>1</sub>) :

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_0} dS = \int_{T_1}^{T_0} m.c. \frac{dT}{T} = m.c. \ln \left( \frac{T_0}{T_1} \right)$$

نستطيع كتابة :

$$\begin{aligned} T_1 &= T_0 + \Delta T \\ \rightarrow \Delta S_1 &= m.c. \ln \left( \frac{T_0}{T_1} \right) \\ &= - m.c. \ln \left( \frac{T_1}{T_0} \right) \\ &= - m.c. \ln \left( \frac{T_0 + \Delta T}{T_0} \right) \\ \rightarrow \Delta S_1 &= - m.c. \ln \left( 1 + \frac{\Delta T}{T_0} \right) \end{aligned}$$

### 2- حساب تغير أنتروبي الحوض ( $\Delta S_2$ ) :

الحوض اكتسب كمية الحرارة ( $Q$ ) التي فقدها الجسم الصلب :

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= \frac{Q}{T_0} = m.c. \frac{\Delta T}{T_0} \\ \Delta S_2 &= \frac{m.c. \Delta T}{T_0} \end{aligned}$$

### 3- حساب تغير أنتروبي المجموع (الجسم + الحوض) أي الكون ( $\Delta S$ ) :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m.c. \left[ \frac{\Delta T}{T_0} - \ln \left( 1 + \frac{\Delta T}{T_0} \right) \right]$$

هذا الإجراء هو إجراء حقيقي أي غير عكسي :

نعلم أنّ :

$$\ln \left( 1 + \frac{\Delta T}{T_0} \right) < \left( \frac{\Delta T}{T_0} \right) \rightarrow \Delta S > 0$$

(أنتروبي الجملة تزايدت)

نتيجة :



كلّ الإجراءات غير العكوسة تؤدي حتمًا إلى تزايد في أنتروبي الجملة، و المبدأ الثاني يؤكد على أنّه بصفةٍ عامّةٍ

"خلال تحوّل غير عكوس، أنتروبي الكون تزداد".

مثال 3 :

■ تحول حقيقي (غير عكوس) :

(1 ل) من الماء عند (90° م) يوضع بصفة عنيفة (*brutalement*) على اتصالٍ مع (1 جو) عند (20° م) مثلاً : هذا الماء سيتبخّر بتحرير كميةٍ معيّنة من الحرارة للوسط الخارجي (*le milieu ambiant*). هذا التبادل في الحرارة سيؤدّي إلى تغيّر في الأنثروبي معطى بالعلاقة :

$$\Delta S_e = \frac{Q}{T_{ext.}} = \frac{m.c.\Delta T}{T_{ext.}} = \frac{1000 \cdot 4,18 \cdot (293 - 363)}{293} = \frac{-292.600}{293}$$

$$\Delta S_e = -998,6 \text{ J/K}$$

■ التحول المثالي أو التحول العكوس الموافق :

نأخذ نفس المثال. لأجل هذا، نتصوّر التحوّل (*le processus*) التالي :

- عوض وضع الماء فجأةً (*brusquement*) في اتصالٍ مع الجو، نضع هذا الماء في اتصالٍ مع عددٍ غير منتهٍ من المصادر الحرارية التي تتراوح درجات حرارتها بين (90° م) و (20° م)، أي : مصدر حراريّ عند (90° م - ε) ثمّ (90° م - 2ε)، (90° م - nε)، ... حتّى الوصول إلى (20° م).

- العدد (*n*) جدّ كبير، و هذا يعني أنّ عدد العمليات العنصرية غير منتهٍ. في كلّ لحظةٍ، درجة حرارة النظام (الماء) هي نفسها درجة حرارة الوسط الخارجيّ.  
- خلال هذا التبادل العكوس، التغيّر في الأنثروبي :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = m.c. \frac{dT}{T}$$

و من أجل تحوّل منتهٍ (*une transformation finie*) يقود النظام من الدرجة (90° م) إلى (20° م)، لدينا :

$$\Delta S = \int_{363}^{293} m.c. \frac{dT}{T} = 1000 \cdot 4,18 \cdot \ln\left(\frac{293}{363}\right)$$

$$\rightarrow \Delta S = -894,5 \text{ J/K}$$

في حالة العكوسية، (لا تنتشر أيّة طاقة) (*aucune énergie n'est dissipée*)، المقدار ( $\sigma = 0$ ) و نستطيع حساب المقدار ( $\sigma$ ) (الأنثروبي المتكوّنة في الجملة) (*l'entropie créée*) لتحوّل غير عكوسٍ بمقارنة التحوّلين السابقين :

$$\begin{aligned}\sigma &= \Delta S - \Delta S_e \\ &= -894,5 - 998,6 \\ &\rightarrow \sigma = 104,1 \text{ J/K}\end{aligned}$$

الأنتروبي الناتجة (المتكوّنة في الجملة) هي موجبة : تبريد الماء هو عملية يمكن تحقّقها (*réalisable*) في الطبيعة، و هي تلقائية في شروط هذه العملية.

8-5- عبارات الأنتروبي بدلالة مختلف المتغيرات "الماكروسكوبية" :

$$\begin{cases} S = f(T, V) : dS = n \cdot c_V \cdot \frac{dT}{T} + n \cdot R \cdot \frac{dV}{V} \\ S = f(T, P) : dS = n \cdot c_P \cdot \frac{dT}{T} - n \cdot R \cdot \frac{dP}{P} \\ S = f(P, V) : dS = n \cdot c_P \cdot \frac{dV}{V} + n \cdot c_V \cdot \frac{dP}{P} \end{cases}$$

$$\rightarrow \begin{cases} V = C^{te} \rightarrow dS = n \cdot c_V \cdot \frac{dT}{T} \\ P = C^{te} \rightarrow dS = n \cdot c_P \cdot \frac{dT}{T} \\ T = C^{te} \rightarrow dS = n \cdot R \cdot \frac{dV}{V} = -n \cdot R \cdot \frac{dP}{P} \end{cases}$$

$$\rightarrow Q = 0 \quad \rightarrow dS = 0$$

تُحدّد هذه العبارات بدمج (*combinaison*) المبدأين للديناميكا الحرارية :

1-8-5- الأنتروبي بدلالة ( $T$ ) و ( $V$ ) :

المبدأ الثاني، من أجل تحوّل عكوس، يُكتب :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \delta Q = T \cdot dS$$

من المبدأ الأول لدينا :

$$\begin{cases} dU = \delta Q + \delta W \\ \delta W = -P \cdot dV \end{cases} \rightarrow dU = T \cdot dS - P \cdot dV$$

إذا كان النظام المعتبر غازيًا (غازًا مثاليًا) :

$$dU = n \cdot c_V \cdot dT$$

$$\rightarrow n.c_v.dT = T.dS - P.dV$$

$$P = \frac{n.R.T}{V} \rightarrow T.dS = n.c_v.dT + n.R.T.\frac{dV}{V}$$

$$\rightarrow dS = n.c_v.\frac{dT}{T} + n.R.\frac{dV}{V}$$

$$[S = f(T, V)]$$

$$\rightarrow \begin{cases} V = C^{te} \rightarrow dS = n.c_v.\frac{dT}{T} \\ T = C^{te} \rightarrow dS = n.R.\frac{dV}{V} \end{cases}$$

ملاحظة :

من أجل تحوّل كظوم عكوس، لدينا :

$$dS = 0 \rightarrow n.c_v.\frac{dT}{T} + n.R.\frac{dV}{V} = 0$$

$$n \neq 0 \rightarrow c_v.\frac{dT}{T} + (c_p - c_v).\frac{dV}{V} = 0$$

$$\rightarrow \frac{dT}{T} + \left(\frac{c_p}{c_v} - 1\right).\frac{dV}{V} = 0$$

$$\rightarrow \frac{dT}{T} + (\gamma - 1).\frac{dV}{V} = 0$$

$$\rightarrow \ln T + (\gamma - 1).\ln V = C^{te} \rightarrow$$

$$T.V^{\gamma-1} = C^{te}$$

2-8-5- الأنتروبي بدلالة (T) و (P) :

$$H = U + P.V$$

$$\rightarrow dH = dU + P.dV + V.dP$$

$$dU = T.dS - P.dV$$

$$\rightarrow dH = T.dS + V.dP$$

من أجل غازٍ مثاليّ :

$$dH = n.c_p.dT$$

$$\rightarrow n \cdot c_p \cdot dT = T \cdot dS + V \cdot dP$$

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P}$$

$$\rightarrow dS = n \cdot c_p \cdot \frac{dT}{T} - n \cdot R \cdot \frac{dP}{P}$$

$$[S = f(T, P)]$$

$$\rightarrow \begin{cases} T = C^{te} \rightarrow dS = -n \cdot R \cdot \frac{dP}{P} \\ P = C^{te} \rightarrow dS = n \cdot c_p \cdot \frac{dT}{T} \end{cases}$$

ملاحظة :

من أجل تحوّل كظوم عكوس، لدينا :

$$dS = 0 \rightarrow n \cdot c_p \cdot \frac{dT}{T} - n \cdot R \cdot \frac{dP}{P} = 0$$

$$n \neq 0 \rightarrow c_p \cdot \frac{dT}{T} - (c_p - c_v) \cdot \frac{dP}{P} = 0$$

$$\rightarrow \frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{dT}{T} - \left( \frac{c_p}{c_v} - 1 \right) \cdot \frac{dP}{P} = 0$$

$$\rightarrow \gamma \cdot \frac{dT}{T} - (\gamma - 1) \cdot \frac{dP}{P} = 0$$

$$\rightarrow \gamma \cdot \ln T - (\gamma - 1) \cdot \ln P = C^{te}$$

$$\rightarrow \frac{T^\gamma}{P^{\gamma-1}} = C^{te}$$

### 3-8-5- الأنتروبي بدلالة (P) و (V) :

باعتبار أنّ الأنتروبي دالة حالة، فإنّ تغييرها هو نفسه مهما كان الطّريق المختار :

الطّريق بالمتغيّرات (T) و (V) أو الطّريق بالمتغيّرات (T) و (P)، و نستطيع إذن كتابة المساواة :

$$dS = n \cdot c_v \cdot \frac{dT}{T} + n \cdot R \cdot \frac{dV}{V} = n \cdot c_p \cdot \frac{dT}{T} - n \cdot R \cdot \frac{dP}{P}$$

$$\rightarrow n \cdot (c_V - c_P) \cdot \frac{dT}{T} + n \cdot R \cdot \left( \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) = 0$$

$$\rightarrow n \cdot (-R) \cdot \frac{dT}{T} + n \cdot R \cdot \left( \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) = 0$$

$$\rightarrow n \cdot R \cdot \frac{dV}{V} + n \cdot R \cdot \frac{dP}{P} = n \cdot R \cdot \frac{dT}{T}$$

لدينا :

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

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

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$\rightarrow P \cdot dV + V \cdot dP = n \cdot R \cdot dT = P \cdot V \cdot \left( \frac{dT}{T} \right)$$

نعوض قيمة :

$$\left( \frac{dT}{T} \right)$$

في العلاقة :

$$dS = n \cdot c_P \cdot \frac{dT}{T} - n \cdot R \cdot \frac{dP}{P}$$

$$\rightarrow dS = n \cdot c_P \cdot \left( \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) - n \cdot R \cdot \frac{dP}{P}$$

$$\rightarrow dS = n \cdot c_P \cdot \left( \frac{dV}{V} \right) + n \cdot (c_P - R) \cdot \left( \frac{dP}{P} \right)$$

$$\rightarrow dS = n \cdot c_P \cdot \frac{dV}{V} + n \cdot c_V \cdot \frac{dP}{P}$$

$$[S = f(V, P)]$$

 ملاحظة :

من أجل تحوّل كظوم :

$$dS = 0$$

$$\rightarrow n \cdot c_p \cdot \frac{dV}{V} + n \cdot c_v \cdot \frac{dP}{P} = 0$$

$$\rightarrow \frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

$$\rightarrow \gamma \cdot \ln V + \ln P = C^{te}$$

$$\rightarrow P \cdot V^\gamma = C^{te}$$

4-8-5- أنتروبي تغيير الحالة :

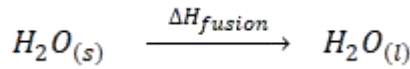
رأينا أنه خلال تغيير الحالة لجسمٍ نقيٍّ، فإن درجة حرارته تبقى ثابتةً، و هذا ما يُعرّف "الحرارة اللاطية" لتغيير الطور. في هذه الحالة، نعتبر التحوّل (تغيير الطور) كتحوّلٍ عكوسٍ، و هو إذن حالةٌ خاصةٌ لتحوّلٍ حقيقيٍّ :

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

كميّة الحرارة المتبادلة عند ضغطٍ ثابتٍ ليست إلاً أنثالي تغيير الحالة :

$$Q = \Delta H$$

مثال :



$$\Delta H_{fus.} = 6013 \text{ J/mole}$$

تغيير الأنتروبي هو :

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

$$= \frac{n \cdot \Delta H_{fus.}}{T}$$

$$\Delta S = \frac{1 \cdot 6013}{273} = 22,05 \text{ J/K}$$

$$\Delta S = 22,05 \text{ J/K}$$

هذه الأنتروبي موجبة، ما يعني أنّ الحالة السائلة هي أكثر عشوائيةً من الحالة الصلبة. فعلاً، فجزينات الماء لها حركةٌ أكبر و حرّيةٌ أكبر في الحالة السائلة عنها في الحالة الصلبة.

9-5- تغيير الأنتروبي في حالة مزيج من الغازات - مفارقة "جيبس" (paradoxe de Gibbs) :

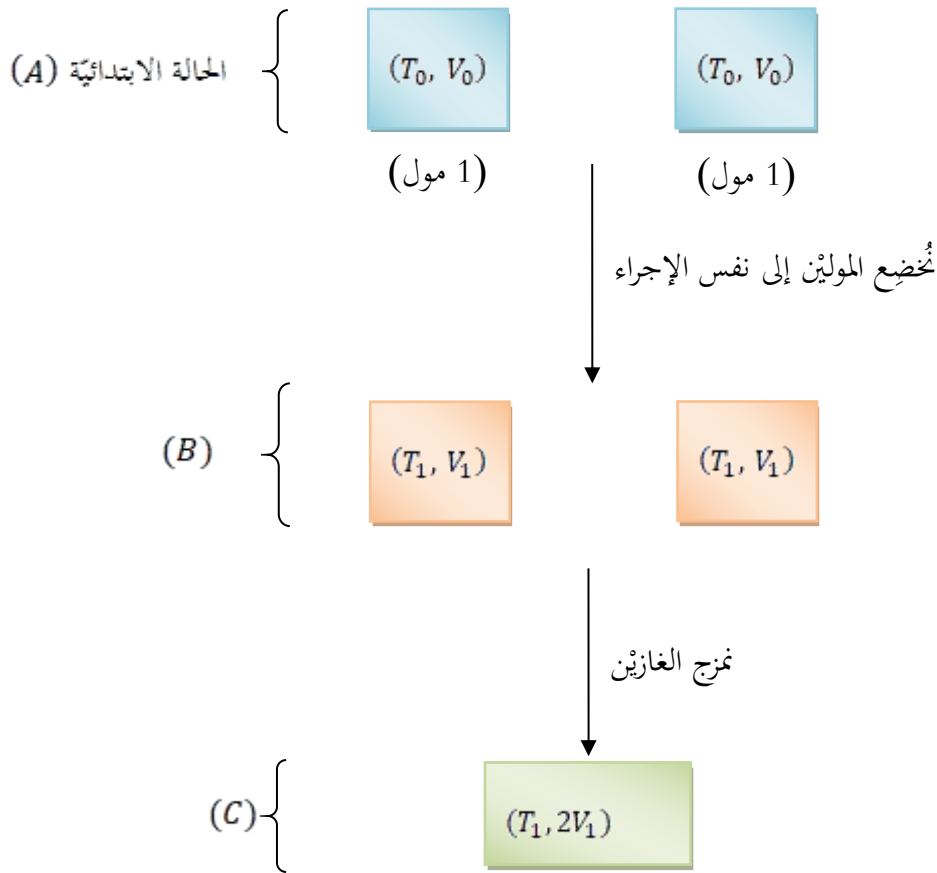
مثال :

- نأخذ مولين من غازٍ مثاليٍّ و نضع كلَّ مولٍ في إناءٍ على حدى :
- نُخضع المولين إلى نفس الإجراء و نحسب تغيّر أنثروبي المولين :

$$S_B - S_A = c_V \cdot \ln \left( \frac{T_1}{T_0} \right) + R \cdot \ln \left( \frac{V_1}{V_0} \right)$$

و تغيّر أنثروبي الجملة هو :

$$S_B - S_A = 2 \cdot \left[ c_V \cdot \ln \left( \frac{T_1}{T_0} \right) + R \cdot \ln \left( \frac{V_1}{V_0} \right) \right]$$



- بعد مزج الغازين، نحسب تغيّر الأنثروبي :

عند التحوّل من الحالة (B) إلى الحالة (C)، فإنّ درجة الحرارة لا تتغيّر (مقدارٌ غيرٌ امتداديّ)، بينما كلّ مولٍ أصبح داخل إناءٍ حجمه  $(2V_1)$ . إذن، فتغيّر أنثروبي المول الواحد من الحالة (A) إلى الحالة (C) هو :

$$S_C - S_A = c_V \cdot \ln \left( \frac{T_1}{T_0} \right) + R \cdot \ln \left( \frac{2V_1}{V_0} \right)$$

و تغيّر أنثروبي الجملة هو :

$$2. (S_C - S_A) = 2. \left[ c_V \cdot \ln \left( \frac{T_1}{T_0} \right) + R \cdot \ln \left( \frac{2V_1}{V_0} \right) \right]$$

- الفرق بين التغيرين :

$$(S_C - S_A) - (S_B - S_A) = S_C - S_B$$

$$\rightarrow S_C - S_B = 2. \left[ c_V \cdot \ln \left( \frac{T_1}{T_0} \right) + R \cdot \ln \left( \frac{2V_1}{V_0} \right) \right] - 2. \left[ c_V \cdot \ln \left( \frac{T_1}{T_0} \right) + R \cdot \ln \left( \frac{V_1}{V_0} \right) \right]$$

$$\rightarrow S_C - S_B = 2. R \cdot \ln \left( \frac{2V_1}{V_0} \right) - 2. R \cdot \ln \left( \frac{V_1}{V_0} \right)$$

$$\rightarrow S_C - S_B = 2. R \cdot \left[ \ln \left( \frac{2V_1}{V_0} \right) - \ln \left( \frac{V_1}{V_0} \right) \right]$$

$$\rightarrow S_C - S_B = 2. R \cdot \ln \left( \frac{2V_1}{V_0} \cdot \frac{V_0}{V_1} \right) = 2. R \cdot \ln 2$$

بصفة عامة :

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$\Delta S_1 = n_1 \cdot R \cdot \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S_2 = n_2 \cdot R \cdot \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)$$

$$\Delta S_{syst.} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\rightarrow \Delta S_{syst.} = n_1 \cdot R \cdot \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + n_2 \cdot R \cdot \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)$$

$$\Delta S_{syst.} = n_1 \cdot R \cdot \ln \left( 1 + \frac{V_2}{V_1} \right) + n_2 \cdot R \cdot \ln \left( 1 + \frac{V_1}{V_2} \right)$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{n_2}{n_1}$$

$$\rightarrow \Delta S_{syst.} = n_1 \cdot R \cdot \ln \left( 1 + \frac{n_2}{n_1} \right) + n_2 \cdot R \cdot \ln \left( 1 + \frac{n_1}{n_2} \right)$$

الفارق ناتج عن أنّ الجملة أصبحت مزيّجًا :

- لو كان الغازان مختلفين، فبعد مزجهما، يصبح من المستحيل الفصل بينهما مرّةً أخرى. إذن، فالعملية غير عكوسة، و وجود تغيّر في الأنتروبي بين الحالة (C) و (B) مقبول.
- بينما لو كان المولان متماثلين (نفس الغاز)، فإنّ الفصل بينهما ممكن و بالتالي، فالعملية عكوسة، و منه، فوجود تغيّر في الأنتروبي ( $\Delta S$ ) لا مُبرّر له، و هذا ما يسمّى بمفارقة "Gibbs" (جسيمات غير متمايزة)، إذ أنّه في هذه الحالة، لا يوجد تغيّر في الأنتروبي ( $\Delta S_{sys.} = 0$ ) باعتبار أنّ الأنتروبي مرتبطة بالعشوائية، و الحالة النهائية بالنسبة لنفس الغاز ليست أكثر عشوائية منها في الحالة الابتدائية.

### 10-5- الأنتروبي المطلقة - المبدأ الثالث (*l'entropie absolue-le 3<sup>eme</sup> principe*) :

تطرقنا فيما مضى إلى حساب تغيّرات الأنتروبي لجملة ما بين حالتين، يبقى أن نعرف كيف نسب قيمةً مطلقةً لأنتروبي حالة معيّنة. الإجابة يعطيها المبدأ الثالث للديناميكا الحرارية.

### 1-10-5- نصّ المبدأ الثالث (أو مبدأ "Nernst") :

"عند الدرجة (0 K) أنتروبي الأجسام النقيّة تكون معدومة".

أنتروبي بلّورة نقيّة (*un cristal parfait*) لكلّ عنصرٍ أو مركّبٍ معدومة عند الصّفر المطلق : ( $S = 0$ ) عند (0 K) و هو النّظام المثاليّ : (*l'ordre parfait*).

المنطق الترموديناميكيّ يؤدّي إلى أنّه عند (0 K)، كلّ الأجسام النقيّة لها نفس الأنتروبي و موافقةً مع التفسير "الميكروسكوبيّ" للأنتروبي : ← نعطيها (نسب إليها) قيمةً معدومة، لأنّه عند هذه الدرجة، كلّ الأجسام صلبة تحت شكل بلّورة جدّ منتظمة. ( $\Omega$ ) هو إذن مساوٍ إلى الواحد ( $\Omega = 1$ ) و الأنتروبي : ( $S = k \cdot \ln \Omega$ ) هي معدومة.

سؤال :

لماذا لا يُطبّق المبدأ الثالث إلّا على الأجسام النقيّة و لا يُطبّق على الأمزجة ؟

الجواب :

- عملية خلط جسمين نقيين يرافقها ارتفاع في أنتروبي الجملة، و بالتالي ازدياد في الفوضى لأنه في مزيج، يوجد تضاعف في الحالات "الميكروسكوبية" (يوجد أنتروبي مزيج)، كما توجد أنتروبيات تفاعل.

- إذا كان الجسمان النقيان المفصولان لهما أنتروبي معدومة، فإن أنتروبي المزيج لا يمكن إلا أن تكون أكبر من الصفر.

### 5-10-2- حساب الأنتروبي المطلقة :

من المبدأ الثالث، نصل إلى علاقة تُمكننا من حساب قيمة الأنتروبي المطلقة لمادة معينة :

$$S - S_0 = \int_0^T \frac{\delta Q_{rév.}}{T} \quad ; \quad S_0 = 0$$

فانطلاقاً من الشروط الابتدائية :  $(T = 0 K)$  و  $(S = 0)$ ، نستطيع حساب قيمة مطلقة لأنتروبي جسمٍ نقي عند درجة حرارة معينة يجمع كل الحدود المعتبرة (*à prendre en compte*) عند المرور من  $(0 K)$  إلى الدرجة المعتبرة : الحدود المرتبطة بالتسخين و الحدود المرتبطة بتغيرات الحالة الممكنة :

$$S = \int_0^{T_{fus.}} n \cdot c_{P(s)} \cdot \frac{dT}{T} + \frac{n \cdot \Delta H_{fus.}}{T_{fus.}} + \int_{T_{fus.}}^{T_{éb.}} n \cdot c_{P(l)} \cdot \frac{dT}{T} + \frac{n \cdot \Delta H_{vap.}}{T_{éb.}} + \int_{T_{éb.}}^T n \cdot c_{P(g)} \cdot \frac{dT}{T}$$

عملياً، لا نقوم أبداً بهذا الحساب كلياً، و الجداول الترموديناميكية تعطي قيمة  $(S^\circ)$  لأنتروبي الأجسام النقية في الحالة القياسية (الحالة الفيزيائية الأكثر استقراراً تحت ضغط  $(1 \text{ جو})$  و عند درجة حرارة مرجعية، عموماً هي  $(298 K)$  (sauf mention contraire).

### 5-11- تغيير الأنتروبي خلال تفاعل كيميائي :

دالة الأنتروبي هي دالة حالة تغيرها خلال تحوّل يساوي، مهما كانت الطريقة التي يتم بها التحوّل، إلى الفرق بين الأنتروبيات المطلقة للجملة في الحالة النهائية و الحالة الابتدائية :

$$\Delta S = S_B - S_A$$

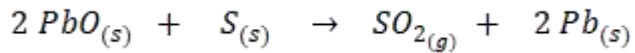
في حالة تفاعل كيميائي، تغيير أنتروبي الجملة يساوي إلى الفرق بين الأنتروبي المطلقة لمجموع النواتج (les produits) و الأنتروبي المطلقة لمجموع المتفاعلات (les réactifs).

التغيّر القياسي للأنثروبي المرافق لتفاعل (الأنثروبي القياسية للتفاعل)، يمكن إذن أن تحسب بالعلاقة :

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ(\text{النواتج}) - \sum S^\circ(\text{المتفاعلات})$$

مثال :

حساب التغيّر القياسي للأنثروبي المرافق للتفاعل التالي :



$$\Delta S^\circ = [S^\circ(SO_2) + 2 S^\circ(Pb)] - [2 S^\circ(PbO) + S^\circ(S)]$$

باستعمال القيم المعطاة في الجداول الخاصة بالأنثروبينات القياسية المطلقة، نحصل على :

$$\Delta S^\circ = (248,5 + 2 \cdot 64,9) - (2 \cdot 67,4 + 31,9)$$

$$\rightarrow \Delta S^\circ = 211,6 \text{ J/K.mole}$$

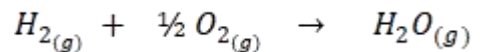
ملاحظة :

الأنثروبي المطلقة لمركب ما ليست مساويةً لتغيّر الأنثروبي أثناء تشكّله :

$$\Delta S_f^\circ = S^\circ(\text{العناصر المركبة}) - S^\circ(\text{العناصر البسيطة})$$

(corps composés) (corps simples)

مثال :



$$\Delta S_{f(H_2O)}^\circ = S^\circ_{(H_2O)} - [S^\circ_{(H_2)} + \frac{1}{2} S^\circ_{(O_2)}]$$

$$\Delta S_{f(H_2O)}^\circ = 188,7 - (13,6 + \frac{1}{2} \cdot 205,0)$$

$$\Delta S_{f(H_2O)}^\circ = -44,4 \text{ J/K.mole} = -44,4 \text{ u.e.}$$

(u.e. : unités entropiques)

الأنثروبي تنقص خلال التفاعل لأنّ الجزيئات، و بالتالي الفوضى تنقص (الانتقال من 1,5 جزيئة إلى جزيئة واحدة) :

$$\Delta S_{f(H_2O)}^{\circ} \neq S_{(H_2O)}^{\circ}$$

## الفصل السّادس :

– الأناثالي الحرّة-الطّاقة الحرّة –

*(L'Enthalpie Libre-L'Énergie Libre)*

**1-6- مقدّمة :**

المبدأ الثاني يُعطي اتجاه تطوّر الجمل المعزولة (الأنثروي التي تزداد)، و هو يحمل معيارًا عامًّا لتحديد إن كان تحوّل ما تلقائيًّا ممكنًا، فهو يجب أن يُرافق بارتفاع في الأنثروي، و الأنثروي المعتبرة هي أنثروي الكون، أي أنثروي المجموع المكوّن من الجملة التي يحدث فيها التحوّل و الوسط الخارجي.

شرط التلقائيّة يُعبّر عنه بالعبارة التّالية المطبّقة في كلّ الحالات :

$$\Delta S_{univ.} = \Delta S_{syst.} + \Delta S_{ext.} > 0 \dots \dots \dots (1)$$

لكنّه يصبح من الأحسن للتنبؤ بالتطوّر، أن لا نأخذ بعين الاعتبار فقط ما يحدث داخل النّظام دون أن نهتمّ بالخارج.

**2-6- الأنثالي الحرّة - دالة "Gibbs" :**

خلال تحوّل تلقائيّ (إذن غير عكوس) يجري تحت ضغط ثابت، كميّة الحرارة ( $\Delta H_{syst.}$ ) التي يكتسبها أو يحررها النّظام تساوي و بإشارة معاكسة إلى كميّة الحرارة التي يفقدها أو يكتسبها الوسط الخارجي :

$$\Delta H_{ext.} = - \Delta H_{syst.}$$

و إذا كانت درجة الحرارة ثابتة، فإنّ التغيّر في الأنثروي للوسط الخارجي يساوي إذن :

$$\Delta S_{ext.} = \frac{\Delta H_{ext.}}{T} = - \frac{\Delta H_{syst.}}{T}$$

و الشرط (1) يمكن أن يُكتب :

$$\Delta S_{univ.} = \Delta S_{syst.} - \frac{\Delta H_{syst.}}{T} > 0$$

$$\rightarrow T \cdot \Delta S_{syst.} - \Delta H_{syst.} > 0$$

$$\rightarrow \Delta H_{syst.} - T \cdot \Delta S_{syst.} < 0$$

نضع :

$$\Delta G_{syst.} = \Delta H_{syst.} - T \cdot \Delta S_{syst.}$$

و نعرّف بذلك دالة حالة جديدة هي "الأنثالي الحرّة" (*l'enthalpie libre*) أو دالة "جيبس" (*Gibbs*) (فيزيائيّ أمريكيّ : 1839-1903) :

$$\mathbf{G = H - T \cdot S}$$

(H) و (S) هما أنثالي و أنثروي النّظام، و (T) هي درجة الحرارة المطلقة (K).

الأنتالبي الحرّة معرّفَةٌ بحيث يكون تغيّرها خلال تحوّل تلقائيّ سالبًا، و هي بالتّالي لديها ميزة كمونٍ (*potentiel*) لا يمكن له إلا أن ينخفض تلقائيًا و يؤول إلى قيمة دنيا (*un minimum*)، و تسمى الأنتالبي الحرّة "كمونًا ترموديناميكيًا" عند ضغطٍ و درجة حرارة ثابتين. و يمكن لنا أن نضع كمبدإٍ أنّه خلال تحوّل تلقائيّ يجري تحت ضغطٍ و عند درجة حرارة ثابتين، الأنتالبي الحرّة لنظامٍ لا يمكن لها إلا أن تنخفض، و عندما نقول إلى قيمة دنيا، فإنّ النظام يصل إلى حالة اتزانٍ (*un état d'équilibre*).

■ إشارة ( $\Delta G$ ) :

لتحديد إمكانيات التطوّرات التلقائيّة لنظامٍ عند ضغطٍ و درجة حرارة ثابتين، تكفي دراسة إشارة تغيّر الأنتالبي الحرّة ( $\Delta G$ ) الذي يمكنه مرافقة التحوّل المعتر :

$\Delta G < 0$	الأنتالبي الحرّة للنظام تنخفض خلال التحوّل الذي يمكن له أن يحدث تلقائيًا.
$\Delta G > 0$	الأنتالبي الحرّة للنظام ترتفع خلال التحوّل الذي لا يمكن له أن يحدث تلقائيًا.
$\Delta G = 0$	الأنتالبي الحرّة للنظام لا تتغيّر : التحوّل عكوسٌ ( <i>inversible</i> )، و النظام في حالة توازنٍ، و لا يميل إلى التطوّر.

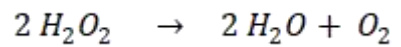
- قيمة ( $\Delta G$ ) هي في نفس الوقت معيارٌ للتطوّر، و معيارٌ لحالة الاتزان.
- إشارة ( $\Delta G$ ) هي إشارة العبارة ( $\Delta H - T.\Delta S$ )، و هي تعتمد إذن على القيمة المطلقة و على إشارة الحدّين
- ( $\Delta H$ ) و ( $\Delta S$ )، و كذلك على درجة الحرارة التي تحدّد قيمة الحدّ ( $\Delta T$ ).
- عند درجة حرارة منخفضة، إشارة ( $\Delta G$ ) هي عمومًا إشارة ( $\Delta H$ )،
- و عند درجة حرارة مرتفعة، إشارة ( $\Delta G$ ) هي عمومًا إشارة ( $\Delta S$ )،
- و يمكن أن توجد درجة حرارة يكون من أجلها ( $\Delta H = T.\Delta S$ ) و ( $\Delta G = 0$ ) : أربع حالاتٍ ممكنة :

$$(1) \quad \underline{(\Delta H < 0)} \quad \underline{\text{و}} \quad \underline{(\Delta S > 0)} :$$

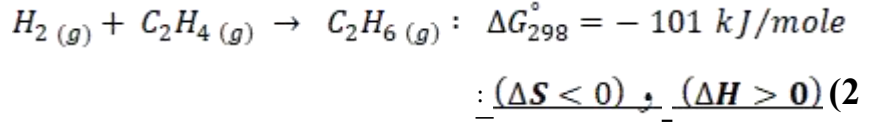
التحوّل ناشئٌ للحرارة (*exothermique*) و يحرّر حرارةً للوسط الخارجيّ الذي ترتفع "أنتروبيته" : أنتروبي النظام ترتفع أيضًا. ( $\Delta G$ ) لا يستطيع إلا أن يكون سالبًا مهما كانت درجة الحرارة.

■ أمثلة :

تفكّك الماء الأكسجينيّ (*le peroxyde d'hydrogène*) :



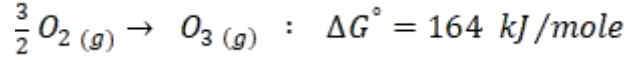
تفاعلٌ بطيءٌ في الشّروط العاديّة، لكنّه يمكن أن يكون انفجاريًا في حالاتٍ معيّنة.



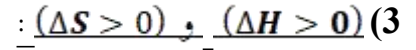
التحوّل ماصٌّ للحرارة (endothermique)، و يُرافَقُ بانخفاضٍ في أنتروبي النظام ( $\Delta G$ ) لا يستطيع إلا أن يكون موجباً في كلّ درجات الحرارة، و التحوّل لا يكون تلقائياً أبداً.

مثال :

تشكّل الأوزون (*l'ozone*) انطلاقاً من الأكسجين :

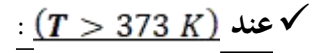


لا يمكن حدوثه دون تقديم طاقةٍ للنظام.



إشارة ( $\Delta G$ ) لا تعتمد على درجة الحرارة : لا يكون التفاعل تلقائياً إلا عند درجات الحرارة الأعلى من قيمة ( $T$ ) التي تكون العبارة ( $\Delta H - T \cdot \Delta S$ ) عندها معدومة، و التي يكون عندها النظام في توازنٍ.

مثال :



تبخّر الماء تلقائياً فقط عند ( $T > 373 \text{ K}$ ) تحت (1 جو) :

▪ الأنثالي الموليّة لتبخّر الماء عند ( $373 \text{ K}$ ) :

$$\Delta H_{vap.} = 44 \text{ kJ/mole}$$

▪ أنتروبي تبخّر الماء عند ( $373 \text{ K}$ ) :

$$\frac{\Delta H_{vap.}}{T_{éb.}} = \frac{44 \cdot 10^3}{373} = 118 \text{ J/K.mole}$$

✓ عند درجة حرارة أقلّ من ( $373 \text{ K}$ )، مثلاً ( $368 \text{ K}$ )، أي ( $95^\circ \text{C}$ )، نجد :

$$\Delta G_{vap.} = +44 - (368 \cdot 118 \cdot 10^{-3}) = 0,58 \text{ kJ/mole} > 0$$

← عند ( $368 \text{ K}$ )، التبخّر يرافقه ارتفاعٌ في الأنثالي الحرّة ( $G$ )، و هو غير تلقائياً.

✓ عند درجة حرارة أكبر من ( $373 \text{ K}$ )، مثلاً ( $378 \text{ K}$ )، أي ( $105^\circ \text{C}$ )، نجد :

$$\Delta G_{vap.} = -0,60 \text{ kJ/mole} < 0$$

← التَّبَخُّر تلقائي عند هذه الدرجة.

✓ و أخيراً، ( $\Delta G_{vap.} = 0$ ) عند ( $T = 373 K$ )، أي ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ )، حيث يكون الماء عند هذه الدرجة من الحرارة في توازن مع البخار في تحوّل عكوس.

$$(4) \quad \underline{(\Delta H < 0)} \text{ و } \underline{(\Delta S < 0)} :$$

إشارة ( $\Delta G$ ) تعتمد مرّة أخرى على درجة الحرارة، لكنّ التفاعل لا يكون تلقائياً إلا عند درجات الحرارة الأقلّ من درجات الحرارة التي يكون من أجلها ( $\Delta G = 0$ ).

مثال :

تجمّد الماء يكون تلقائياً فقط عند درجات الحرارة الأقلّ من ( $273 K$ ) (درجة حرارة اتزان الجليد مع الماء).

ملاحظة :

لا يمكن لتحوّل أن يحدث تلقائياً إذا لم يكن ( $\Delta G$ ) سالباً. هذا شرط ترموديناميكي، لكنّ هذا لا يكفي إذ يجب أن تكون سرعة التفاعل كافية، و هذا الشرط الحركي (*la condition cinétique*) ليس دوماً محققاً (مثلاً، بوضع جسم ثقيل على مستوٍ مائل، يجب أن ينزل، لكنّ قوى الاحتكاك يمكن أن تمنعه من ذلك).

فبعض التفاعلات التي يُفترض أن تحدث تلقائياً، تحتاج إلى تدخّل من الوسط الخارجي، و في هذا السياق، نذكر مثلاً فعل المحفّزات (*les catalyseurs*)، فهي لا تغيّر من الشروط الترموديناميكية، و لا يمكن لها أن تجعل ممكناً تفاعلاً غير ممكن ترموديناميكياً، لكنّها تقوم بتسريع تفاعل كان من دونها بطيئاً أو معدوماً.

أمثلة :

التفاعل تلقائي لتكوين الإيثان.	$H_2(g) + C_2H_4(g) \rightarrow C_2H_6(g) : P = 1 atm$ $\Delta G_{298}^\circ = -101 \text{ kJ/mole}$
تفاعل غير تلقائي، لا يمكن حدوثه دون تقديم طاقة للنظام.	$\frac{3}{2} O_2(g) \rightarrow O_3(g) : P = 1 atm$ $\Delta G_{298}^\circ = 164 \text{ kJ/mole}$
تحوّل تلقائي من النّاحية الترموديناميكية، لكنّ سرعته ضعيفة ← تحفيز بالبلاتين ( <i>Pt</i> ).	$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$ $\Delta G^\circ = -229 \text{ kJ/mole}$

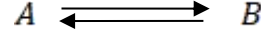
خلاصة :

معيّار التطوّر مرتبطٌ بدالة الأنتالبي الحرة من أجل تحوّل يجري عند درجة حرارة و ضغط ثابتين :

■ من أجل تحوّل عكوسٍ :

$$dG = 0$$

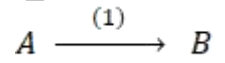
$$\Delta G = 0$$



الجملة بإمكانها الاستمرار في الحصول على تغيّراتٍ كيميائيّةٍ، لكنّها تتوازن.

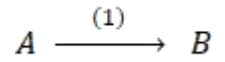
■ من أجل تحوّل غير عكوسٍ :

$$: \underline{(\Delta G < 0)} \quad \checkmark$$



التّفاعل يحدث تلقائيّاً في الاتجاه (1).

$$: \underline{(\Delta G > 0)} \quad \checkmark$$



التّفاعل لا يحدث تلقائيّاً في الاتجاه (1)، و لكي يحدث، يجب الحصول على طاقةٍ من الوسط الخارجيّ.

### 3-6- الطّاقة الحرّة - دالّة " Helmotz " (F) أو (A) :

بالنسبة للتّحوّلات التي تجري عند حجمٍ ثابتٍ و عند درجة حرارةٍ ثابتةٍ، نستطيع تعريف دالّة حالةٍ أخرى تسمّى "الطّاقة الحرّة" ("F" ou "A" : l'énergie libre)، أو دالّة " Helmotz " بالعلاقة :

$$F = U - T.S$$

■ لهذه الدالّة كذلك خصائص كموّن.

■ عند حجمٍ و درجة حرارةٍ ثابتين، لا يمكن لتفاعلٍ أن يكون تلقائيّاً إلا إذا كان  $(\Delta F < 0)$ .

■ هي أقلّ استعمالاً في الكيمياء من الأنثالي الحرّة (G)، لأنّ التّفاعلات تحدث عادةً أكثر عند ضغطٍ ثابتٍ عنها عند حجمٍ ثابتٍ.

■ بتعويض الأنثالي (H) بعبارتها :  $(U + P.V)$ ، في العبارة التي تُعرّف (G)، نحصل على :

$$G = U + P.V - T.S$$

$$\rightarrow G = F + P.V$$

و نلاحظ بذلك أنّه توجد نفس العلاقة بين دالّتي الأنثالي (H) و الطّاقة الدّاخلية (U)، و بين الدالّتين (G) و (F) (و هذا ما يُبرّر الاسمين اللّذين أُعطيا لهاتين الأخيرتين).

خلاصة :

$F = U - T.S$	$G = H - T.S$
$dF = dU - T.dS - S.dT$	$\rightarrow G = U + P.V - T.S$
$\rightarrow dF = (\delta Q + \delta W) - T.dS - S.dT$	$\rightarrow dG = dU + P.dV + V.dP - T.dS - S.dT$
$\rightarrow dF = - P.dV - S.dT$	لكن :
$F = f(T, V)$	$dU = \delta W + \delta Q = - P.dV + T.dS$
	$\rightarrow dG = V.dP - S.dT$
	$G = f(T, P)$

جدول ملخص لكل الحالات الممكنة لإشارة  $(\Delta G)$  حسب إشارتي  $(\Delta H)$  و  $(\Delta S)$  و قيمة  $(T)$  :

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

الحالة	$(\Delta S)$	$(\Delta H)$
ممكنة عند كلّ درجات الحرارة ( $\Delta G < 0$ ).	(+)	(-)
غير ممكنة ( $\Delta G > 0$ ).	(-)	(+)
ممكنة عند درجات الحرارة المنخفضة.	(-)	(-)
ممكنة عند درجات الحرارة المرتفعة.	(+)	(+)

مثال :

ليكن تفاعل احتراق الكربون (غرافيت) عند  $(298 K)$  :

هناك تفاعلان ممكنان :

واحد يُعطي أول أكسيد الكربون  $(CO)$ ، و الآخر يُعطي ثاني أكسيد الكربون  $(CO_2)$ . أي من التفاعلين

الأكثر احتمالاً؟ قيمة  $(\Delta G)$  هي التي تُحدّد ذلك :

التفاعل	$\Delta H_{298}^{\circ} (kcal)$	$\Delta S_{298}^{\circ} (kcal/K)$	$\Delta G_{298}^{\circ} (kcal)$
$C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)}$	- 24,40	$47,3 \cdot 10^{-3}$	- 40,50

$C_{(s)} + O_2 (g) \rightarrow CO_2 (g)$	- 94,10	$51,1. 10^{-3}$	- 109,30
--	---------	-----------------	----------

حسب قيمة  $(\Delta G)$ ، فإنّ التّفاعل الثّاني هو الأكثر احتمالاً، و بالتّالي يؤدّي احتراق الكربون مباشرةً إلى  $(CO_2)$ .

#### 4-6- حساب الأنتالبي الحرّة و تغيّراتها في الشّروط القياسيّة :

لا يمكن معرفة القيمة الكليّة أو المطلقة للأنتالبي الحرّة  $(G)$  باعتبار أنّنا لا نعرف قيم  $(U)$  و لا قيم  $(H)$ ، فقط تغيّراتها، أو قيمتها بالنسبة لحالة مرجعيّة تكون قابلاً للحساب.

العلاقة :

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

عبارة عن طريقة بسيطة لحساب  $(\Delta G^\circ)$  من أجل تحوّل يحدث عند درجة حرارة  $(T)$  معطاة  $(\Delta H)$  و  $(\Delta S)$  مقداران سهلّ حسابهما). لكنّ هذه الحسابات تستعمل معطيات متوفّرة في الجداول الترموديناميكية (الحرارات اللّاطيّة لتغيّر الحالة، أنثالبيات التكوين، الأنثالبيات المطلقة) التي هي قيمّ قياسيةّ تعطي إذن قيمة قياسيةّ ل  $(\Delta G)$  (نرمز لها ب  $(\Delta G^\circ)$ ).

#### ■ التّفاعلات الكيميائيّة :

- التّغيّرات القياسيّة للأنتالبي الحرّة المرافقة للتّفاعلات الكيميائيّة يمكن حسابها استعانةً

بالعلاقة :

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T. \Delta S_R^\circ$$

- كذلك، يمكن استعمال الأنثالبيات الحرّة لتشكيل المتفاعلات و النّواتج.

- نسمّي الأنتالبي الحرّة القياسيّة للتشكيل  $(\Delta G_f^\circ)$  لمركّب، التّغيّر في الأنتالبي الحرّة المرافق لتشكيل (1 مول) من هذا المركّب انطلاقاً من العناصر البسيطة في الشّروط القياسيّة.

-  $(\Delta G_f^\circ)$  تُحسب من قيم  $(\Delta H_f^\circ)$  و  $(\Delta S_f^\circ)$  للتّفاعلات الموافقة.

- بالتّعريف،  $(\Delta G_f^\circ)$  للعناصر البسيطة معدومة، و الأنتالبي الحرّة القياسيّة لتفاعلٍ كيميائيّ

تساوي :

$$\Delta G_R^\circ = \sum \Delta G_f^\circ(\text{النّواتج}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{المتفاعلات})$$

## الفصل السّابع :

- التّوازنات -

*(Les Équilibres)*

1-7- الأنتالبي الحرّة لغاز مثالي :

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT$$

$$T = C^{te} \rightarrow dG = V \cdot dP$$

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} \rightarrow dG = n \cdot R \cdot T \cdot \frac{dP}{P}$$

$$\int_{(1)}^{(2)} dG = G_2 - G_1 = \Delta G = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right)$$

إذا كانت الحالة الابتدائية (1) لواحد مول من غاز مثالي موجودة تحت الضّغط الموافق للحالة القياسية ( $P = 1 \text{ atm}$ )، وعند الدّرجة ( $T$ )، فإنّ :

$$\Delta G = G_T^{P_2} - G_T^\circ = 1 \cdot R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{P_2}{1} \right)$$

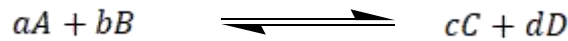
$$\rightarrow \Delta G = G_T^{P_2} - G_T^\circ = R \cdot T \cdot \ln P_2$$

$(G_T^\circ)$  هي الأنتالبي الحرّة في الشّروط القياسية ( $T, P = 1 \text{ atm}$ )، وهي لا تعتمد إلاّ على درجة الحرارة ( $T$ ). الأنتالبي الحرّة لغاز مثالي عند الضّغط ( $P$ ) و درجة الحرارة ( $T$ ) تعطى بالعلاقة :

$$G_T^P = G_T^\circ + R \cdot T \cdot \ln P$$

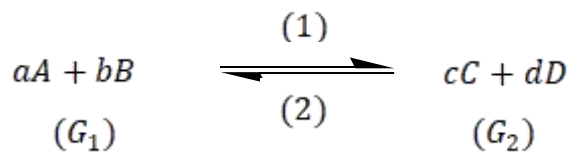
2-7- تطوّر (évolution) نظام كيميائي :

ليكن نظام كيميائي متكوّن من العناصر ( $A$ )، ( $B$ )، ( $C$ ) و ( $D$ ) المحتمل أن تتفاعل فيما بينها حسب التّفاعل الكيميائي التالي :



الرمز ( $\rightleftharpoons$ ) يُبيّن أنّ التّفاعل يمكن له أن يحدث في اتجاه أو في آخر حسب الشّروط الفيزيائية ( $T, P$ ) و تركيبة عناصر التّفاعل.

التّطوّر التلقائي عند ( $T$ ) و ( $P$ ) ثابتين، يتحكّم فيه ( $\Delta G < 0$ ). هذا يعني أنّ التّفاعل يجري (يتطوّر) في اتجاه انخفاض قيمة ( $G$ ).



إذا كان ( $G_2 < G_1$ )، فإنّ التّفاعل يتطوّر في الجهة (1) و يصل إلى حالة اتزان عندما ( $\Delta G = 0$ ).

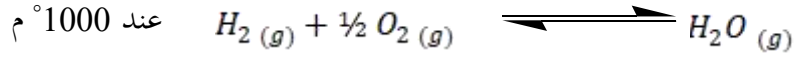
3-7- نوعا الاتزان :

3-3-7- اتزان متجانس (*équilibre homogène*):

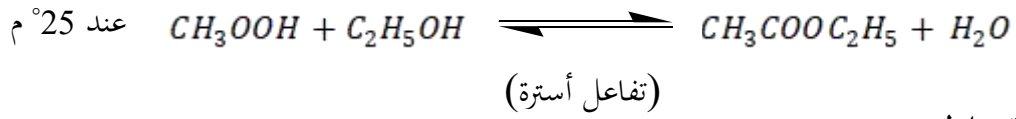
المكوّنات تكون كلّها في حالة غازية، أو كلّها في حالة سائلة قابلة للدّوبان في بعضها، أو قابلة للدّوبان في نفس المذيب.

أمثلة :

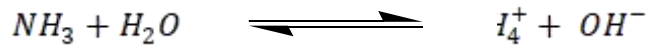
(1) حالة غازية :



(2) حالة سائلة :



(3) حالة محلول :



4-3-7- اتزان غير متجانس (*équilibre hétérogène*):

تتواجد داخل الوسط غازات و أجسام صلبة، أو أجسام صلبة و أخرى سائلة، أو سوائل غير قابلة للدّوبان في بعضها.

أمثلة :

1)	$\text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_2 (g) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 (s)$
2)	$\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
3)	$\text{C}_{(s)} (\text{graphite}) \rightleftharpoons \text{C}_{(s)} (\text{diamant})$

تغيّرات الحالة فيزيائياً (2) أو بنيوياً (3) (تأصل) تعتبر توازنات غير متجانسة.

4-7- الطّور (*la phase*) :

كلّ جملة متجانسة تُعرّف بمصطلح "الطّور" حيث يُعرف الاتزان بعدد أجزائه أو بعدد أطواره ( $\varphi$ )، و لدينا :

من أجل اتزان متجانس.	$\varphi = 1$
من أجل اتزان غير متجانس.	$\varphi \geq 2$

ملاحظة :

خليط من الغازات يشكل طورًا واحدًا :

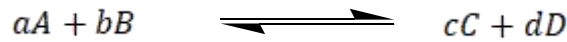
أمثلة :

1)	$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$	$\varphi = 1$
2)	$FeO(s) + H_2(g) \rightleftharpoons Fe(s) + H_2O(g)$	$\varphi = 3$ (طوران صلبان و طور غازي)

5-7- ثابتة التوازن ( $K$ ) (la constante d'équilibre) :

5-5-7 ( $K$ ) بدلالة الضغوط الجزئية ( $P_i$ ) ( $K_p$ ) :

ليكن لدينا التوازن التالي :



( $\Delta G$ ) للتفاعل هي :

$$\Delta G_{(شغل)} = \sum G_{(شروع)} - \sum G_{(نضولات)}$$

$$\rightarrow \Delta G_{(شغل)} = [c.(G_c^\circ + R.T.\ln P_C) + d.(G_D^\circ + R.T.\ln P_D)] +$$

$$- [a.(G_A^\circ + R.T.\ln P_A) + b.(G_B^\circ + R.T.\ln P_B)]$$

$$\rightarrow \Delta G_{(شغل)} = [c.R.T.\ln P_C + d.R.T.\ln P_D - a.R.T.\ln P_A - b.R.T.\ln P_B] +$$

$$+ [(c.G_c^\circ + d.G_D^\circ) - (a.G_A^\circ + b.G_B^\circ)]$$

حيث :

$$[(c.G_c^\circ + d.G_D^\circ) - (a.G_A^\circ + b.G_B^\circ)] = \Delta G^\circ$$

( $\Delta G^\circ$ ) هي التغير في الأنتالبي الحرّة المرجعية للتفاعل عند الدرجة ( $T$ ).

عند التوازن :

$$\Delta G = 0$$

$$\rightarrow 0 = [c.R.T.\ln P_C + d.R.T.\ln P_D - a.R.T.\ln P_A - b.R.T.\ln P_B] + \Delta G^\circ$$

$$\rightarrow 0 = R.T.\ln \left( \frac{P_C^c . P_D^d}{P_A^a . P_B^b} \right) + \Delta G^\circ \dots \dots \dots (1)$$

نضع بالتعريف :

$$K_P(T) = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

حيث :  $K_P(T)$  هي ثابتة الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية لمكونات التفاعل.

من العبارة (1)، نكتب أيضًا :

$$R.T. \ln K_P + \Delta G^\circ = 0$$

$$\rightarrow \ln K_P = - \frac{\Delta G^\circ}{R.T}$$

$$\rightarrow K_P = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{R.T}}$$

- من أجل توازنٍ معطًى، لا تعتمد ثابتة الاتزان إلا على درجة الحرارة (عندما تتغير درجة الحرارة، تتغير ثابتة الاتزان).

-  $(\Delta G^\circ < 0)$  يؤدي إلى  $(K_P > 1)$  و  $(\Delta G^\circ > 0)$  يؤدي إلى  $(K_P < 1)$ .

### 7-5-6- (K) بدلالة التراكيز المولية ( $K_C$ ) :

نعرف التركيز المولي للمركب  $(A_i)$  (نرمز له بالرمز  $[A_i]$ ) بأنه عدد مولات  $(A_i)$  في وحدة الحجم :

$$[A_i] = \frac{n_{A_i}}{V}$$

$$P_A \cdot V = n_A \cdot R \cdot T$$

$$\rightarrow \frac{n_A}{V} \cdot R \cdot T = P_A$$

$$\rightarrow P_A = [A] \cdot R \cdot T$$

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{[C]^c \cdot (R.T)^c \cdot [D]^d \cdot (R.T)^d}{[A]^a \cdot (R.T)^a \cdot [B]^b \cdot (R.T)^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot (R.T)^{(d+c)-(a+b)}$$

بوضع :

$$\Delta n = (d + c) - (a + b)$$

يكون لدينا :

$$\rightarrow K_P = K_C \cdot (R.T)^{\Delta n}$$

أو :

$$\rightarrow K_C = K_P \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n}$$

( $K_C$ ) لا تعتمد إلا على درجة الحرارة ( $T$ ).

أمثلة :

1)	$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$ $K_P = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}} ; K_C = K_P \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n}$ $\Delta n = 2 - 2 = 0 \rightarrow K_P = K_C$
2)	$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$ $K_P = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} ; K_C = K_P \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} = K_P \cdot (R \cdot T)^{-1}$ $(\Delta n = 2 - 1 = 1)$
3)	$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CO_2(g) + CaO(s)$ $K_P = P_{CO_2} ; K_C = K_P \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} = K_P \cdot (R \cdot T)^{-1}$

7-5-7- (K) بدلالة الكسور المولية ( $K_x$ ) :

من قانون "Dalton" :

$$P_i = x_i \cdot P_t$$

يكون لدينا :

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{x_C^c \cdot P_t^c \cdot x_D^d \cdot P_t^d}{x_A^a \cdot P_t^a \cdot x_B^b \cdot P_t^b} = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \cdot P_t^{(d+c)-(a+b)}$$

$$\rightarrow K_P = K_x \cdot P_t^{\Delta n} \rightarrow K_x = K_P \cdot P_t^{-\Delta n}$$

( $K_x$ ) لا تعتمد إلا على درجة الحرارة ( $T$ ) و على الضغظ الكلّي ( $P_t$ ).

7-5-8- (K) بدلالة عدد المولات ( $K_n$ ) :

ليكن ( $n_i$ ) عدد مولات المركب ( $i$ )، و ( $n_t$ ) العدد الكلّي للطور الغازي.

لدينا :

$$P_i = x_i \cdot P_t = \frac{n_i}{n_t} \cdot P_t$$

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{\left(\frac{n_C}{n_t}\right)^c \cdot P_t^c \cdot \left(\frac{n_D}{n_t}\right)^d \cdot P_t^d}{\left(\frac{n_A}{n_t}\right)^a \cdot P_t^a \cdot \left(\frac{n_B}{n_t}\right)^b \cdot P_t^b}$$

$$\rightarrow K_P = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \cdot \left(\frac{P_t}{n_t}\right)^{(c+d) - (a+b)} = K_n \cdot \left(\frac{P_t}{n_t}\right)^{\Delta n}$$

$$\rightarrow K_n = K_P \cdot \left(\frac{P_t}{n_t}\right)^{-\Delta n}$$

$(K_n)$  تعتمد على درجة الحرارة  $(T)$ ، على الضغط الكلي  $(P_t)$ ، و على عدد المولات الكلي  $(n_t)$ .

### 6-7- تطبيق قانون فعل الكتلة (*loi d'action de masse*) في وسط غازي :

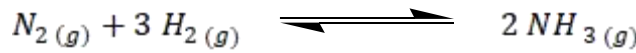
عندما يؤول تفاعل إلى الاتزان، فإن تركيبة المكونات في التوازن مرتبطة بثابتة الاتزان.

لمعرفة تركيبة كل مكون للتفاعل عند التوازن، يجب تعريف الحالة الابتدائية و حالة التوازن بأخذ بعين متغيرة هي "تقدم التفاعل" (*avancement de la réaction*) الاعتبار .

### - تقدم تفاعل (*avancement d'une réaction*) :

هو متغيرة تسمح بالتعبير عن تغير عدد مولات كل مكون خلال حدوث التفاعل.

مثال :



في هذا التفاعل، نلاحظ أنه إذا اختفت (1 مول) من  $(N_2)$ ، فإن (3 مول) من  $(H_2)$  تختفي و عدد مولات  $(NH_3)$  التي تظهر هو ضعف عدد مولات  $(N_2)$  التي تختفي، و نعبر عن هذا كما يلي :

$$|dn_{NH_3}| = 2 \cdot |dn_{N_2}|$$

أو :

$$dn_{N_2} = -\frac{dn_{NH_3}}{2}$$

أيضاً، تغير عدد مولات  $(H_2)$  هو ثلاثة أضعاف عدد مولات  $(N_2)$ ، أي أن :

$$dn_{H_2} = 3. dn_{N_2}$$

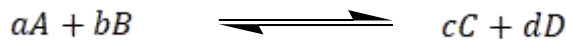
أو :

$$dn_{N_2} = -\frac{dn_{H_2}}{3}$$

من المساواتين، يمكن أن نكتب :

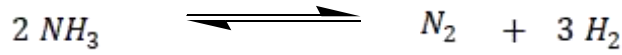
$$\frac{dn_{NH_3}}{2} = -\frac{dn_{H_2}}{3} = -\frac{dn_{N_2}}{1} = \alpha$$

( $\alpha$ ) هو "تقدم التفاعل"، ولدينا بصفة عامة من أجل التفاعل :



$$\alpha = -\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_C}{c} = \frac{dn_D}{d}$$

مثال :



الحالة الابتدائية	5	0	0	$t = 0$
حالة الاتزان	$5 - 2\alpha$	$\alpha$	$3\alpha$	$t_{\text{éq.}}$

$$\alpha = -\frac{dn_{NH_3}}{2} \rightarrow dn_{NH_3} = -2\alpha$$

### 7-7- تغيير ثابتة التوازن مع درجة الحرارة :

عُرِّفَت ثابتة الاتزان بالعلاقة الأساسية :

$$R.T. \ln K_p + \Delta G^\circ = 0 \rightarrow K_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

و نلاحظ أنّ ثابتة الاتزان ( $K_p$ ) لا تعتمد إلا على درجة الحرارة ( $T$ ).

سندرس جهة تحرك التوازن (اتجاه التفاعل) عندما تتغير درجة الحرارة ( $T$ ) :

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{R.T}$$

$$\rightarrow \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left( -\frac{\Delta G^\circ}{R.T} \right) = \frac{\Delta G^\circ}{R.T^2} - \frac{1}{R.T} \cdot \left( \frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} \right)$$

حيث :

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T}\right) = -\Delta S$$

$$\left(dG = V \cdot dP - S \cdot dT \rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \text{ à } P = C^{te}\right)$$

$$\rightarrow \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} = \frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T^2} + \frac{1}{R \cdot T} \cdot \Delta S$$

$$\rightarrow \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} = \frac{1}{R \cdot T^2} \cdot (\Delta G^\circ + T \cdot \Delta S) = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2}$$

$$\rightarrow \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2}$$

(معادلة "Van't Hoff")

( $\Delta H$ ) ليست إلا الفعل الحراري للتفاعل عند ضغط ثابت، و عند الدرجة ( $T$ ).  
قانون "Van't Hoff" يُبين لنا جهة تحرك التوازن حسب إشارة ( $\Delta H$ ) للتفاعل :

الحالة (1) :

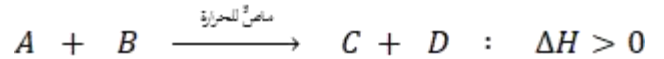
( $\Delta H > 0$ ) (تحول ماص للحرارة) :

$$\rightarrow \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} > 0$$

مشتقة موجبة ← دالة متزايدة مع درجة الحرارة (الدالة =  $K_P$ ) :

$$\rightarrow \begin{cases} T^\uparrow \rightarrow K_P^\uparrow \\ T^\downarrow \rightarrow K_P^\downarrow \end{cases}$$

مثلاً :



$$K_P = \frac{P_C \cdot P_D}{P_A \cdot P_B}$$

$$T^\uparrow \rightarrow K_P^\uparrow$$

← ( $P_A$ ) و ( $P_B$ ) سينخفضان ( $A$  و  $B$  سيتفاعلان).

( $P_C$ ) و ( $P_D$ ) سيرتفعان (تشكل  $C$  و  $D$ ).

$$K_P = \frac{P_C \cdot P_D}{P_A \cdot P_B}$$

$$T \downarrow \rightarrow K_P \downarrow$$

← ( $P_A$ ) و ( $P_B$ ) سيرتفعان (تشكل  $A$  و  $B$ ).

( $P_C$ ) و ( $P_D$ ) سينخفضان (تفاعل  $C$  و  $D$ ).

خلاصة :

إذا رفعنا درجة الحرارة، فإنّ التوازن يتحرك في جهة التفاعل الماصّ للحرارة، و عند خفض درجة الحرارة، فإنّ التوازن يتحرك في جهة التفاعل الناشر للحرارة.

الحالة (2) :

( $\Delta H < 0$ ) (تحولّ ناشر للحرارة) :

$$\rightarrow \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} < 0$$

مشتقة سالبة ← دالة متناقصة مع درجة الحرارة (الدالة  $K_P =$ ). إذا :

$$\begin{cases} T \uparrow \rightarrow K_P \downarrow \\ T \downarrow \rightarrow K_P \uparrow \end{cases}$$

مثلاً :



$$K_P = \frac{P_C \cdot P_D}{P_A \cdot P_B}$$

$$T \downarrow \rightarrow K_P \uparrow$$

← ( $P_A$ ) و ( $P_B$ ) سينخفضان ( $A$  و  $B$  يتفعلان).

( $P_C$ ) و ( $P_D$ ) يرتفعان ( $C$  و  $D$  يتشكلان).

$$T \uparrow \rightarrow K_P \downarrow$$

← ( $P_A$ ) و ( $P_B$ ) يرتفعان ( $A$  و  $B$  يتشكلان).

( $P_C$ ) و ( $P_D$ ) ينخفضان ( $D$  و  $C$  يتفاعلان).

- مكاملة معادلة "Van't Hoff" :

لنفرض مجالاً لدرجة الحرارة ( $T_1$ ) و ( $T_2$ ) صغيراً حيث يكون فيه التغير في ( $\Delta H$ ) ثابتاً. نكامل بين ( $T_1$ ) و ( $T_2$ ) :

$$\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \rightarrow \partial \ln K_P = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{\partial T}{T^2}$$

$$\rightarrow \ln K_{P_2} - \ln K_{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left[ -\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2}$$

8-7- تغيير ثابتة التوازن بدلالة الضغط الكلي :

ليكن التوازن التالي :



قيم الضغوط الجزئية عند التوازن هي حيث :

$$K_P = \frac{P_C \cdot P_D}{P_A \cdot P_B}$$

إذا كانت درجة الحرارة ثابتة، فإن ( $K_P$ ) ثابتة : نعبر عن ( $K$ ) بدلالة ( $x_i$ ) :

$$K_x = K_P \cdot P_t^{-\Delta n}$$

$$\rightarrow \ln K_x = \ln K_P - \Delta n \cdot \ln P_t \quad (\text{إذا تغير الضغط})$$

$$\rightarrow \frac{\partial \ln K_x}{\partial P} = \frac{\partial \ln K_P}{\partial P} - \Delta n \cdot \frac{\partial \ln P_t}{\partial P}$$

$$\frac{\partial \ln K_P}{\partial P} = 0 \quad (K_P \text{ لا تعتمد إلا على } T)$$

$$\rightarrow \frac{\partial \ln K_x}{\partial P} = \frac{-\Delta n}{P_t}$$

$$\Delta n = (c + d) - (a + b) \rightarrow \begin{cases} \Delta n > 0 \rightarrow (c + d) > (a + b) \\ \Delta n < 0 \rightarrow (c + d) < (a + b) \end{cases}$$

جهة التحرك :

$$1) \frac{\partial \ln K_x}{\partial P} > 0 : \text{دالة متزايدة مع } P \rightarrow \text{مشتقة موجبة}$$

$$\begin{cases} P^\uparrow, K_x^\uparrow \\ P^\downarrow, K_x^\downarrow \end{cases} ; \Delta n < 0$$

مثال :



$$\Delta n = -2 \text{ mole}$$

$$K_x = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{H_2}^3 \cdot x_{N_2}} : P^\uparrow \rightarrow K_x^\uparrow$$

←  $(x_{N_2})$  و  $(x_{H_2}^3)$  سينخفضان ( $H_2$  و  $N_2$  يتفاعلان).

$(x_{NH_3}^2)$  سيرتفع ( $NH_3$  سيتشكل).

نتيجة :

عندما نرفع من الضّغط، فإنّ التّوازن يتحرّك في جهة انخفاض عدد المولات.

$$K_x = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{H_2}^3 \cdot x_{N_2}} : P^\downarrow \rightarrow K_x^\downarrow$$

←  $(x_{N_2})$  و  $(x_{H_2}^3)$  سيرتفعان ( $H_2$  و  $N_2$  يتشكّلان).

$(x_{NH_3}^2)$  سينخفض ( $NH_3$  سيتفكّك).

نتيجة :

عندما نُخفّض من الضّغط، فإنّ التّوازن يتحرّك في جهة ارتفاع عدد المولات.

$$2) \frac{\partial \ln K_x}{\partial P} < 0 :$$

دالة متناقصة → مشتقة سالبة

$$\begin{cases} P^\uparrow, K_x^\downarrow \\ P^\downarrow, K_x^\uparrow \end{cases} ; \Delta n > 0$$

9-7- مبدأ "Le Chatelier" :

يُمكن هذا المبدأ من التنبؤ لجهة التوازن إذا قمنا بتغيير واحدٍ من عوامل الاتزان (درجة الحرارة، الضّغط أو التركيبة).

نصّ المبدأ :

"إذا قمنا بتغيير واحدٍ من العوامل، فإنّ التوازن يتحرّك في الجهة المناقضة لهذا التغيّر".

مثلا :

عندما نُسخّن، فإنّه يحدث تحرُّك في الاتجاه الذي يُبرِّد، أي في جهة التفاعل الماصّ للحرارة.









تمارين

و

حلولها المفصلة

## التمرين 01 :

1 مول من غازٍ مثاليّ تحتلّ حجمًا قدره (22,4 l) في الشّروط النّظاميّة : (T = 273 K) و (P = 1 atm).

1- ما هي قيمة ثابتة الغازات المثاليّة (R) :

أ- عندما يكون الضّغط (P) بالجوّ (atm) و الحجم (V) باللتر (l) ؟

ب- عندما يكون الضّغط (P) بالمليّميتر زئبق (mmHg) و الحجم (V) باللتر (l) ؟

ج- عندما يكون الضّغط (P) بالجوّ (atm) و الحجم (V) بالمليّليتر (ml, cm<sup>3</sup>) ؟

2- أوجد قيمة (R) بالجول (J) و بالحريرة (cal).

## الحلّ :

من معادلة الغازات المثاليّة، لدينا :

$$P.V = n.R.T \rightarrow R = \frac{P.V}{n.T}$$

1- قيمة ثابتة الغازات المثاليّة (R) :

أ- عندما يكون الضّغط (P) بالجوّ (atm) و الحجم (V) باللتر (l) :

$$\begin{cases} P = 1 \text{ atm} \\ V = 22,4 \text{ l} \\ T = 273 \text{ K} \end{cases} \rightarrow R = \frac{1 \times 22,4}{1 \times 273}$$

$$\rightarrow R = 0,082 \text{ l. atm / K. mole}$$

ب- عندما يكون الضّغط (P) بالمليّميتر زئبق (mmHg) و الحجم (V) باللتر (l) :

$$\begin{cases} P = 760 \text{ mmHg} \\ V = 22,4 \text{ l} \\ T = 273 \text{ K} \end{cases} \rightarrow R = \frac{760 \times 22,4}{1 \times 273}$$

$$\rightarrow R = 62,35 \text{ mmHg. l / K. mole}$$

ج- عندما يكون الضّغط (P) بالجوّ (atm) و الحجم (V) بالمليّليتر (ml, cm<sup>3</sup>) :

$$\begin{cases} P = 1 \text{ atm} \\ V = 22,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \\ T = 273 \text{ K} \end{cases} \rightarrow R = \frac{1 \times 22,4 \times 10^3}{1 \times 273}$$

$$\rightarrow R = 82 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm / K. mole}$$

2- قيم (R) بالجول (J) و بالحريرة (cal) :

الجول هو وحدة الطاقة (العمل شكل من أشكال الطاقة) :

$$[P]. [S.l] W = F.l = P.S.l \rightarrow [W] = [P]. [V] \rightarrow \text{Joule} = \text{Pa.m}^3$$

← لإيجاد قيمة (R) بالجول، نأخذ الضّغط بالباسكال (Pa) و الحجم بالتر المكعب (m<sup>3</sup>) :

$$\begin{cases} P = 1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} \\ V = 22,4 \text{ l} = 22,4 \text{ dm}^3 = 22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \end{cases}$$

$$\rightarrow R = \frac{1,013 \times 10^5 \times 22,4 \times 10^{-3}}{1 \times 273}$$

$$\rightarrow R = 8,31 \text{ J / K.mole}$$

$$\begin{cases} 1 \text{ cal} \rightarrow 4,18 \text{ J} \\ R \rightarrow 8,31 \text{ J / K.mole} \end{cases}$$

$$\rightarrow R \approx 2 \text{ cal / K.mole}$$

## التمرين 02 :

ليكن الغاز المثالي المعرف بمعادلة الحالة : (P.V = n.R.T) حيث :

$$\begin{cases} P = f(V, T) \\ T = f(P, V) \\ V = f(T, P) \end{cases}$$

1- ما هو الفرق بين الضّغط (P) في الحالات الثلاث ؟

2- بين أنّ الحجم (V) هو دالة حالة في الحالة (3).

3- بين، استعانةً بالنظرية الحركية للغازات المثالية، أنّ جداء الضّغط و الحجم يبقى ثابتاً عند تحوّل حروري. لمن هذا

القانون ؟

## الحل :

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

1- الفرق بين الضّغط (P) في الحالات الثلاث :

$$* P = f(V, T) \leftarrow \text{الضّغط "دالة حالة" للحجم و درجة الحرارة.}$$

$$* T = f(P, V) \text{ و } V = f(T, P) \leftarrow \text{الضّغط "متغيرة حالة" لدالتي الحالة (T) و (V) على الترتيب.}$$

2- برهان أن الحجم ( $V$ ) هو دالة حالة في الحالة (3) :

بما أن ( $V$ ) دالة حالة للمتغيرين ( $T$ ) و ( $P$ )، فإن تفاضله يمكن أن يكتب على الشكل :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot dT$$

و يكون ( $V$ ) دالة حالة إذا كان تفاضله ( $dV$ ) تامًا و دقيقًا، و يحققُ العلاقة :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$V = \frac{nRT}{P} \rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{nRT}{P}\right) = -\frac{nRT}{P^2} \rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{nRT}{P^2}\right) = -\frac{nR}{P^2} \dots \dots \dots (1) \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{P}\right) = \frac{nR}{P} \rightarrow \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{nR}{P}\right) = -\frac{nR}{P^2} \dots \dots \dots (2) \end{cases}$$

$$(1) = (2) = -\frac{nR}{P^2}$$

← التفاضل ( $dV$ ) تفاضل تام و دقيق، و الدالة ( $V$ ) دالة حالة لكل من ( $P$ ) و ( $T$ ).

3- برهان، استعانةً بالنظرية الحركية للغازات المثالية، أن جداء الضغط و الحجم يبقى ثابتًا عند تحوّل حروري :

$$T = C^{te} \overset{?}{\rightarrow} PV = C^{te}$$

يُعرّف الضغطُ بالعلاقة :

$$P = \frac{1}{3} \cdot n' \cdot m \cdot v^2$$

حيث : ( $n'$ ) عدد جزيئات الغاز، ( $m$ ) كتلة الجزيئات و ( $v$ ) سرعة الجزيئات.

$$PV = \left(\frac{1}{3} \cdot n' \cdot m \cdot v^2\right) V = \frac{1}{3} \cdot n' \cdot m \cdot v^2 \cdot V \cdot \left(2 \cdot \frac{1}{2}\right) = \frac{2}{3} \cdot n' \cdot V \cdot \left(\frac{1}{2} m \cdot v^2\right)$$

علمًا أن :

$$E_C = \frac{1}{2} m \cdot v^2 \quad ; \quad n' = \frac{N}{V} \rightarrow N = n' \cdot V$$

( $N$ ) : عدد أفوقادرو ؛ ( $V$ ) : الحجم المحتل من (1) مول من الغاز.

$$PV = \frac{2}{3} \cdot E_C \cdot n' \cdot V = \frac{2}{3} \cdot N \cdot E_C = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot RT\right)$$

بما أنّ درجة الحرارة ثابتة ( $T = C^{te}$ ) (لم تُمنَح حرارة للغاز)، فإنّ الطّاقة الحركيّة ( $E_C$ ) للجزيئات لا تتغيّر،  
و الجداء ( $PV$ ) يبقى ثابتاً.

هذا القانون لـ (Boyle – Mariotte).

### التمرين 03 :

احسب الطّاقة الحركيّة المتوسطة لواحد مول ( $1 \text{ mole}$ ) من غازٍ مثاليّ عند ( $25^\circ\text{C}$ ).

### الحلّ :

تُعطى الطّاقة الحركيّة لمولٍ من غازٍ مثاليّ بالعلاقة :

$$E_C = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T$$

$$\rightarrow E_C = \frac{3}{2} \times 8,31 \times 298$$

$$\rightarrow E_C = 3714,57 \text{ J / mole}$$

### التمرين 04 :

علماً أنّ الهواء يشتمل على الأكسجين ( $O_2$ ) بنسبة (21 %)، و على الآزوت ( $N_2$ ) بنسبة (79 %) (نسبٌ  
مئويّةٌ موليّةٌ) :

1- احسب عدد جزيئات الهواء التي تصطدم بجدار إناءٍ كرويّ نصف قطره ( $10 \text{ cm}$ ) تحت ضغط ( $1 \text{ atm}$ )  
و عند درجة الحرارة ( $0^\circ\text{C}$ ).

2- نرفع درجة الحرارة إلى ( $100^\circ\text{C}$ ). كيف يتغيّر عدد الجزيئات و الضغوط الجزيئية ؟

### الحلّ :

1- عدد جزيئات الهواء = عدد جزيئات ( $O_2$ ) + عدد جزيئات ( $N_2$ )، و لحساب عدد الجزيئات، يكفي حساب  
عدد المولات، حيث :

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$$

بافتراض غازيّ ( $O_2$ ) و ( $N_2$ ) مثاليّين :

و لأنّ الغاز يتميِّز بخاصية الانتشار، و شغل كامل الحجم الذي يوضع فيه، يكون لدينا :

$$V_{O_2} = V_{N_2} = V_{\text{الكرة}}$$

حيث :

$$V_{\text{الكرة}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 = \frac{4}{3} \times 3,14 \times 10^3 = 4186,67 \text{ cm}^3$$

$$\mathbf{V_{O_2} = V_{N_2} = V_{\text{الكرة}} = 4,19 \text{ l}}$$

$$\begin{cases} n_t \rightarrow 100 \% \\ n_{N_2} \rightarrow 79 \% \end{cases} \quad \text{و} \quad \begin{cases} n_t \rightarrow 100 \% \\ n_{O_2} \rightarrow 21 \% \end{cases} \quad \leftarrow \text{التسب المئوية موليّة}$$

$$\rightarrow \begin{cases} n_{O_2} = \frac{21}{100} \cdot n_t = x_{O_2} \cdot n_t \rightarrow x_{O_2} = 0,21 \\ n_{N_2} = \frac{79}{100} \cdot n_t = x_{N_2} \cdot n_t \rightarrow x_{N_2} = 0,79 \end{cases}$$

$$P_i = x_i \cdot P_t$$

$$\rightarrow \begin{cases} P_{O_2} = x_{O_2} \cdot P_t = 0,21 \times 1 \rightarrow P_{O_2} = 0,21 \text{ atm} \\ P_{N_2} = x_{N_2} \cdot P_t = 0,79 \times 1 \rightarrow P_{N_2} = 0,79 \text{ atm} \end{cases}$$

و منه :

$$\rightarrow \begin{cases} n_{O_2} = \frac{P_{O_2} \cdot V_{O_2}}{R \cdot T} = \frac{0,21 \times 4,19}{0,082 \times 273} \rightarrow n_{O_2} = 0,039 \text{ mole} \\ n_{N_2} = \frac{P_{N_2} \cdot V_{N_2}}{R \cdot T} = \frac{0,79 \times 4,19}{0,082 \times 273} \rightarrow n_{N_2} = 0,148 \text{ mole} \end{cases}$$

عدد الجزيئات :

$$N = 6,023 \times 10^{23} \times n$$

$$\rightarrow \begin{cases} N_{O_2} = 6,023 \times 10^{23} \times n_{O_2} = 6,023 \times 10^{23} \times 0,039 = 0,24 \times 10^{23} \text{ molécules} \\ N_{N_2} = 6,023 \times 10^{23} \times n_{N_2} = 6,023 \times 10^{23} \times 0,148 = 0,89 \times 10^{23} \text{ molécules} \end{cases}$$

$$N_{\text{air}} = N_{O_2} + N_{N_2} = 0,24 \times 10^{23} + 0,89 \times 10^{23}$$

$$\rightarrow \mathbf{N_{\text{air}} = 1,13 \text{ molécules.}}$$

-2 عند (100 °C) :

عند التسخين إلى  $(100^\circ C)$ ، لا نتوقع تغييراً في عدد المولات (و بالتالي عدد الجزيئات)، و لكن من المتوقع زيادة ا لضغوط الجزيئية لكل من  $(O_2)$  و  $(N_2)$ ، لأن زيادة الحرارة ← زيادة التصادمات ← زيادة الضغط على الجدران الـ مداخلية للكرة.

$$V = C^{te} \rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

- بالنسبة لـ  $(O_2)$  :

$$\frac{0,21}{273} = \frac{P'_{O_2}}{373}$$

$$\rightarrow P'_{O_2} = 0,28 \text{ atm}$$

- بالنسبة لـ  $(N_2)$  :

$$\frac{0,79}{273} = \frac{P'_{N_2}}{373}$$

$$\rightarrow P'_{N_2} = 1,07 \text{ atm}$$

### التمرين 05 :

طبيب أمريكي عاين مريضاً، فوجد أنّ درجة حرارته  $(98,6^\circ F)$ . إذا علمت أنّ :

$$\begin{cases} 0^\circ C = 32^\circ F \\ 100^\circ C = 212^\circ F \end{cases}$$

فهل يُعاني هذا المريض من الحمى ؟

### الحل :

لدينا النقطتان :

$$\begin{cases} 0^\circ C = 32^\circ F \\ 100^\circ C = 212^\circ F \end{cases}$$

و نعلم أنّه من نقطتين، نستطيع رسم مستقيمٍ عبارته التحليلية من الشكل :

$$y = a \times x + b \rightarrow \begin{cases} 32 = a \times 0 + b \\ 212 = a \times 100 + b \end{cases} \rightarrow \begin{cases} b = 32 \\ 212 = 100 \times a + 32 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} b = 32 \\ a = 1,8 \end{cases}$$

و منه المعادلة هي :

$$y = 1,8 \times x + 32$$

أو

$$t(^{\circ}F) = 1,8 \times t(^{\circ}C) + 32$$

$$\rightarrow 98,6 = 1,8 \times (t^{\circ}C) + 32 \rightarrow (t^{\circ}C) = \frac{98,6 - 32}{1,8}$$

$$\rightarrow t = 37^{\circ}C$$

و منه، فالمریض لا یعاني من الحمى .

### التمرین 06 :

نعتبر وعاءين غير قابلين للتمدد يحتوي أحدهما على غاز الهيدروجين ( $H_2$ )، و الآخر على غاز الميثان ( $CH_4$ ).

في البداية، كان لدينا :

$$\begin{cases} H_2 : P_{H_2} = 5 \text{ atm} & ; T_1 = 250 \text{ K} & ; V_1 = 10 \text{ l} \\ CH_4 : P_{CH_4} = 5 \text{ atm} & ; T_2 = 300 \text{ K} & ; V_2 = 40 \text{ l} \end{cases}$$

1- أحسب كتلتي كل من الهيدروجين ( $H_2$ )، و الميثان ( $CH_4$ ) المحتويين في كل وعاء.

2- نسخن الوعاءين حتى الدرجة ( $350 \text{ K}$ ). أحسب ضغط كل من ( $H_2$ ) و ( $CH_4$ ).

3- استعانةً بحنفية، نضع الوعاءين على اتصال.

أ- ماذا يحدث ؟

ب- أحسب الضغطين الجزئيين لكل غاز، و استنتج الضغظ الكلي.

4- نُغلق الحنفية. أحسب كتلتي الهيدروجين ( $H_2$ )، و الميثان ( $CH_4$ ) في كل وعاء.

$$H : 1 \quad ; \quad C : 12 \quad ; \quad \text{يُعطى}$$

### الحل :

1- بافتراض الغازين مثاليين :

$$PV = nRT \rightarrow n = \frac{PV}{RT} \rightarrow \begin{cases} m_{H_2} = \frac{M_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot V_{H_2}}{R \cdot T_{H_2}} = \frac{2 \times 5 \times 10}{0,082 \times 250} = 4,878 \text{ g} \\ m_{CH_4} = \frac{M_{CH_4} \cdot P_{CH_4} \cdot V_{CH_4}}{R \cdot T_{CH_4}} = \frac{16 \times 40 \times 400}{0,082 \times 300} = 1040,65 \text{ g} \end{cases}$$

2- حساب الضغطين الجزئيين :

$$\begin{cases} P'_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} \cdot \frac{RT'}{V_{H_2}} = \frac{4,878}{2} \times \frac{0,082 \times 350}{10} = 6,99 \approx 7 \text{ atm} \\ P'_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4}} \cdot \frac{RT'}{V_{CH_4}} = \frac{1040,65}{16} \times \frac{0,082 \times 350}{40} = 46,67 \text{ atm} \end{cases}$$

3- يختلط الهيدروجين مع الميثان، فيحتل كل غاز كامل الفضاء الموقر له :

$$\begin{cases} P''_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} \cdot \frac{R \cdot T'}{(V_{H_2} + V_{CH_4})} = \frac{4,878}{2} \times \frac{0,082 \times 350}{50} = 1,4 \text{ atm} \\ P''_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4}} \cdot \frac{R \cdot T'}{(V_{H_2} + V_{CH_4})} = \frac{1040,65}{16} \times \frac{0,082 \times 350}{50} = 37,33 \text{ atm} \\ P_t = P''_{H_2} + P''_{CH_4} = 1,4 + 37,33 = 38,73 \text{ atm} \end{cases}$$

4- حساب الكتلتين ( $m_{H_2}$ ) و ( $m_{CH_4}$ ) بعد غلق الحنفيّة :

$$\begin{cases} n''_{H_2} = \frac{P''_{H_2} \cdot V_{H_2}}{R \cdot T'} + \frac{P''_{H_2} \cdot V_{CH_4}}{R \cdot T'} = \frac{1,4 \times 10}{0,082 \times 350} + \frac{1,4 \times 40}{0,082 \times 350} = 0,49 + 1,95 = 2,44 \text{ moles} \\ \rightarrow m''_{H_2} = 2,44 \times 2 = \mathbf{4,88 \text{ g}} \\ n''_{CH_4} = \frac{P''_{CH_4} \cdot V_{CH_4}}{R \cdot T'} + \frac{P''_{CH_4} \cdot V_{H_2}}{R \cdot T'} = \frac{37,33 \times 40}{0,082 \times 350} + \frac{37,33 \times 10}{0,082 \times 350} = 52,03 + 13,01 \text{ moles} \\ \rightarrow m''_{CH_4} = 65,04 \times 16 = \mathbf{1040,64 \text{ g}} \end{cases}$$

### التمرين 07 :

لتكن عدّة غازاتٍ في الشّروط ( $P, T, V$ ) للغاز ( $i$ ). هذه الغازات موجودةٌ في خليطٍ له حجمٌ ( $V$ ) ، ضغطٌ ( $P$ ) و درجة حرارةٍ ( $T$ ).

1- برهن أنّ :

$$\frac{P \cdot V}{T} = \sum_i \frac{P_i \cdot V_i}{T_i}$$

2- تطبيقٌ عدديّ :

نقومُ بخلط ( $4 \text{ cm}^3$ ) من غازٍ أوّلٍ تحت درجة الحرارة ( $7^\circ \text{C}$ ) و ضغط ( $56 \text{ cmHg}$ ) مع غازٍ ثانٍ حجمه ( $6 \text{ cm}^3$ ) تحت ( $17^\circ \text{C}$ ) و ضغطه ( $58 \text{ cmHg}$ ). هذا الخليط موجودٌ في أنبوبٍ مقلوبٍ في حوض زئبق. ارتفاع هذا الأنبوب فوق الحوض هو ( $21 \text{ cm}$ ) و مساحته ( $S = 1 \text{ cm}^3$ ). علمًا أنّ الضّغط الخارجيّ هو ( $76 \text{ cmHg}$ ). أوجد ارتفاع الزئبق ( $h$ ) في الأنبوب إذا كانت درجة الحرارة للخليط هي ( $15^\circ \text{C}$ ).

## الحل :

1- لدينا من أجل مكوّن (i) :

$$n_i = \frac{P_i \cdot V_i}{R \cdot T_i}$$

[ $n_i$  : عدد مولات المكوّن (i) - غاز -].

و عدد المولات الكلي (المزيج) :

$$n_t = \sum_i n_i = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$$
$$\rightarrow \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \sum_i \frac{P_i \cdot V_i}{R \cdot T_i}$$

باختزال (R)، نجد :

$$\rightarrow \frac{P \cdot V}{T} = \sum_i \frac{P_i \cdot V_i}{T_i} \dots \dots (1)$$

و يعتبر قانون "Dalton" حالة خاصة من المعادلة (1) عند درجة حرارة (T) و حجم (V) ثابتين :

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_1 \cdot V}{T} + \frac{P_2 \cdot V}{T} + \dots + \frac{P_i \cdot V}{T}$$

باختزال (T) و (V) نجد :

$$\mathbf{P = P_1 + P_2 + \dots + P_i}$$

2- إيجاد ارتفاع الزئبق (h) :

لدينا مزيج به مكوّنان (غازان) :

$$\rightarrow \frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} + \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2}$$

حيث : ( $P_1, T_1, V_1$ ) و ( $P_2, T_2, V_2$ ) معروفة :

$$\rightarrow \frac{P \cdot V}{T} = \frac{4 \times 56}{(273 + 7)} + \frac{6 \times 58}{(273 + 17)}$$

نبحث عن حجم و ضغط المزيج الغازي :

$$\begin{cases} T = 273 + 15 = 288 \text{ K} \\ V = (S \times 21) = 21 \text{ cm}^3 = (21 - h) \times S = (21 - h) \times 1 = 21 - h \end{cases}$$

عند التوازن :

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

الضَّغَطُ الدَّاخِلِيّ = ضَغَطُ الرُّبُقِ دَاخِلِ الْإِنَاءِ + ضَغَطُ الْمَرْبِجِ

$$\rightarrow P_{int.} = P + h = P_{ext.}$$

علمًا أن :

$$P_{ext.} = 760 \text{ mmHg} = 76 \text{ cmHg} \rightarrow P_{int.} = P + h$$

$$\rightarrow P = 76 - h$$

يُعبَّرُ عَنِ الضَّغَطِ بَارْتِفَاعِ (هناك تناسبٌ طرديٌّ بينهما) :

$$P = \frac{m}{S} \cdot g = \rho \cdot \frac{V}{S} \cdot g = \rho \cdot h \cdot g$$

$$\rightarrow P = k \cdot h \quad (P \sim h)$$

(الضَّغَطُ يُمثَّلُ بَارْتِفَاعِ).

$$\rightarrow \frac{(76 - h) \times (21 - h)}{288} = \frac{56 \times 4}{280} + \frac{58 \times 6}{290}$$

حيث :

$$(P = 76 - h \quad ; \quad V = 21 - h)$$

$$\rightarrow h^2 - 97h + 1020 = 0$$

علمًا أنّ :

$$0 < h < 21$$

$$\Delta = (97)^2 - 4 \times 1020 = 5329$$

$$\rightarrow \sqrt{\Delta} = 73 \rightarrow \begin{cases} h_1 = \frac{97 + 73}{2} = 85 \text{ cm} \\ h_2 = \frac{97 - 73}{2} = 12 \text{ cm} \end{cases}$$

و منه الإرتفاع المطلوب هو :

$$\mathbf{h = 12 \text{ cm}}$$

## ملاحظة :

من أجل الحجم، كلّ الإرتفاع يكون مشغولاً، لكن، من أجل الضّغط، تكونُ الجزيئات و كأنّها مترابطةً على جدران الأنبوب لتطبّق قوّةً على السّطح.

## التمرين 08 :

الضّغط الذي يوجد داخل عجلةٍ مطاطيّةٍ للسيّارة في فصل الشتاء هو (2 atm) تحت الدّرجة (10 °C) - هذا الضّغط ينصحُ به صانع السيّارة).

1- ما هو الضّغط الذي يكون في فصل الصّيف حيث (30 °C) ؟

2- إذا علمنا أنّ فارق (10 %) في الضّغط بين الفصلين له انعكاساتٌ سلبيةٌ على السائق، فهل على السائق أن يأخذ بعين الاعتبار ضغط العجلات عند تغيّر الفصول ؟

## الحل :

1- حساب الضّغط الذي يكون في فصل الصّيف حيث  $(t_2 = + 30 \text{ }^\circ\text{C})$  :  $(T_2 = 303 \text{ K})$

في الشتاء، عجلة السيّارة لها ضغطُ  $(P_1 = 2 \text{ atm})$  عندما تكون درجة الحرارة  $(t_1 = - 10 \text{ }^\circ\text{C})$  :  $(T_1 = 263 \text{ K})$

باعتبار أنّ حجم العجلات لا يتغيّر :

$$(V = C^{te}) \rightarrow \begin{cases} P_1 \cdot V = n \cdot R \cdot T_1 \\ P_2 \cdot V = n \cdot R \cdot T_2 \end{cases}$$

$$\rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \rightarrow P_2 = P_1 \cdot \frac{T_2}{T_1} = 2 \times \frac{303}{263}$$

$$\rightarrow P_2 = 2,30 \text{ atm}$$

2- نعم لأنّ فارق الضّغط بين الفصلين إذا وصل إلى (10 %)، فإنّ له انعكاساتٌ سلبيةٌ على السائق :

نقوم بحساب هذا التّغيّر (تغيّر نسبي) :

$$\Delta P = P_2 - P_1 = 2,30 - 2 = 0,30 \text{ atm}$$

$$\frac{\Delta P}{P_1} = \frac{P_2 - P_1}{P_1} = \frac{0,30}{2} = 0,15$$

$$\rightarrow \frac{\Delta P}{P_1} = 15 \%$$

نلاحظ أنّ هذا الفارق يفوق (10 %) الذي يعتبر سلبياً ← يجب الأخذ بعين الاعتبار ضغط العجلات عند تغيير الفصول، لأنّ ارتفاع العجلات في الصيف يؤدي إلى هذا التباعد.

### التمرين 09 :

إناء معدنيّ وزنه (2 kg) فيه (4 kg) من الماء تحت درجة الحرارة (40 °C). نضع في هذا الإناء قطعة من نفس المعدن وزنها (1 kg) و درجة حرارتها (80 °C). بعد التوازن، أصبح الكلّ تحت درجة الحرارة النهائيّة (50 °C). ما هي السعة الحراريّة الكتليّة (أو الحرارة التوعّيّة) ( $\bar{c}$ ) للمعدن ؟

### الحل :

تحديد السعة الحراريّة الكتليّة ( $\bar{c}$ ) للمعدن :

$$\begin{cases} m_{\text{المعدن}} = 2 \text{ kg} \\ m_{H_2O} = 4 \text{ kg} \\ T_f = 40 \text{ }^\circ\text{C} \end{cases} ; \begin{cases} m'_{\text{المعدن}} = 1 \text{ kg} \\ T'_{\text{المعدن}} = 80 \text{ }^\circ\text{C} \\ T'_f = 50 \text{ }^\circ\text{C} \end{cases}$$

أثناء التبادل الحراريّ، تكون حرارة الجملة محفوظة ← كمّيّة الحرارة ( $Q$ ) التي يفقدها المعدن المضاف، تكتسبها الجملة (إناء + ماء)، و يكون المجموع الجبريّ لكمّيّات الحرارة معدومًا :

$$\sum_i m_i \cdot c_i \cdot (T_f - T_i) = \sum_i Q_i = 0 \rightarrow Q = -Q'$$

$$\left( Q_{\text{المكتسبة}} = Q_{\text{المفقودة}} \right)$$

$Q_{\text{المفقودة}}$  \* : كمّيّة الحرارة التي يفقدها المعدن المضاف :

$$* Q_{\text{المفقودة}} = -m'_{\text{المعدن}} \cdot \bar{c}_{\text{المعدن}} \cdot \Delta T = -m'_{\text{المعدن}} \cdot \bar{c}_{\text{المعدن}} \cdot (T'_f - T'_{\text{المعدن}})$$

$$\rightarrow Q_{\text{المفقودة}} = -1000 \times \bar{c}_{\text{المعدن}} \times (50 - 80) = + 30000 \times \bar{c}_{\text{المعدن}}$$

$Q_{\text{المكتسبة}}$  \* : كمّيّة الحرارة التي يكتسبها (الإناء + الماء) :

$$* Q_{\text{المكتسبة}} = m_{\text{المعدن}} \cdot \bar{c}_{\text{المعدن}} \cdot \Delta T' + m_{H_2O} \cdot \bar{c}_{H_2O} \cdot \Delta T'$$

كمّيّة الحرارة التي يكتسبها المعدن (الإناء)      كمّيّة الحرارة التي يكتسبها الماء

$$\rightarrow Q_{\text{المكتسبة}} = m_{\text{المعدن}} \cdot \overline{c}_{\text{المعدن}} \cdot (T'_f - T_f) + m_{H_2O} \cdot \overline{c}_{H_2O} \cdot (T'_f - T_f)$$

$$\rightarrow Q_{\text{المكتسبة}} = 2000 \cdot \overline{c}_{\text{المعدن}} \times (50 - 40) + 4000 \times 1 \times (50 - 40) = 20000 \cdot \overline{c}_{\text{المعدن}} + 40000$$

$$Q_{\text{المفقودة}} = Q_{\text{المكتسبة}} \rightarrow 30000 \times \overline{c}_{\text{المعدن}} = 20000 \times \overline{c}_{\text{المعدن}} + 40000$$

$$\rightarrow 3 \times \overline{c}_{\text{المعدن}} - 2 \times \overline{c}_{\text{المعدن}} = 4$$

$$\rightarrow \overline{c}_{\text{المعدن}} = 4 \text{ cal. / } ^\circ\text{C. g}$$

ملاحظة :

انطلاقاً من هذه التجربة، و بمعرفة الحرارة النوعية للماء، يمكن التعرف و تعيين الحرارة النوعية لمختلف المعادن أو المواد، و هذا ما يهدفُ إليه هذا التمرين.

### التمرين 10 :

1- إناءً به (2 kg) من الماء عند (25 °C) نضيف إليه (1 kg) من الماء عند (10 °C). ما هي درجة حرارة الخليط عند الإتزان ؟

2- ما هي كمية الحرارة (بالجول و بالحريرة) اللازمة لتسخين الخليط إلى درجة الحرارة (40 °C) علماً بأن الحرارة النوعية للماء هي : (c<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 4,18 J /K. g) ؟

3- نضعُ في الخليط الساخن سابقاً قطعة حديدٍ ساخنةً وزئماً (200 g) و درجة حرارتها (300 °C). إذا كانت الحرارة النوعية للحديد هي : (c<sub>Fe</sub> = 20 J /K. g)، فماذا يحدث للماء بعد إضافة قطعة الحديد ؟

### الحل :

1- حساب درجة حرارة الخليط عند الإتزان :

الجسمان من نفس الطبيعة و كتلتاهما مختلفتان :

$$\rightarrow T_f = \frac{m_1 \cdot T_1 + m_2 \cdot T_2}{m_1 + m_2}$$

$$\rightarrow T_f = \frac{2 \times 298 + 1 \times 283}{2 + 1}$$

$$\rightarrow T_f = 293 K = 20^\circ C$$

2- حساب كمية الحرارة اللازمة لتسخين الخليط إلى درجة الحرارة ( $40^\circ C$ ):

$$\begin{cases} T_1' = 20^\circ C = 293 K \\ T_2' = 40^\circ C = 313 K \\ c_{H_2O} = 4,18 J / K. g \end{cases}$$

$$\rightarrow Q = m. c. \Delta T$$

(لأن الحرارة النوعية للماء سعة حرارية كتلية).

$$\rightarrow Q = (m_1 + m_2). c_{H_2O}. (T_2' - T_1')$$

$$\rightarrow Q = (2 + 1) \times 4,18 \times (313 - 293)$$

$$\rightarrow Q = 250800 J = 250,8 kJ = \frac{250,8}{4,18} kcal = 60 kcal$$

$$\rightarrow Q = 250,8 kJ = 60 kcal$$

3- بعد وضع قطعة حديد ساخنة في الخليط الساخن سابقًا :

$$\begin{cases} m_{Fe} = 200 g \\ T = 300^\circ C \\ c_{Fe} = 20 J / K. g \end{cases}$$

الجسمان مختلفان في الكتلة و في الطبيعة :

$$\rightarrow T_f' = \frac{m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot T_{H_2O} + m_{Fe} \cdot c_{Fe} \cdot T_{Fe}}{m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} + m_{Fe} \cdot c_{Fe}}$$

$$\rightarrow T_f' = \frac{(3 \times 10^3 \times 4,18 \times 313) + (200 \times 20 \times 573)}{(3 \times 10^3 \times 4,18) + (200 + 20)}$$

$$\rightarrow T_f' = 375,88 K = 102,88^\circ C$$

$102,88^\circ C > 100^\circ C (T_{vap. (H_2O)})$  ← بإضافة قطعة الحديد الساخنة إلى الماء الساخن سابقًا، الماء يتبخّر.

### التمرين 11 :

نريد أن نبرد حجرة حجمها ( $40 m^3$ ) من ( $40^\circ C$ ) إلى ( $35^\circ C$ ) باستعمال كمية من الثلج. إذا علمت أن

الحرارة اللاطية لدوبان الثلج هي ( $L_f = 80 cal. / g$ )، و الكتلة الحجمية للثلج هي ( $\rho = 1 g / cm^3$ )،

و باعتبار الهواء غازًا مثاليًا كتلته المولية ( $M = 29 g / mole$ )، فما هو حجم هذه الكمية من الثلج اللازمة

لتبريد هذه الحجرة ؟

يُعطى :

$$\gamma = \left(\frac{c_P}{c_V}\right) = 4,1 \quad ; \quad c_P - c_V = R = 2 \text{ cal. / K. mole}$$

الحل :

الحرارة التي تفقدها الغرفة (ذات الحجم الثابت) تكتسبها قطعة الثلج الموجودة عند (0 °C) كئي تذوب (تنصهر)، و هذا من معطيات التمرين :

$$(0 \text{ °C})_{\text{ثلج}} \xrightarrow{L_f = 80 \text{ cal. / g}} (0 \text{ °C})_{\text{ماء}}$$

$$\begin{cases} c_P - c_V = 2 \text{ cal. / mole} \\ \frac{c_P}{c_V} = 1,4 \rightarrow c_P = 1,4 \times c_V \rightarrow 1,4 \times c_V - c_V = 2 \end{cases}$$

$$\rightarrow (1,4 - 1) \times c_V = 2 \rightarrow c_V = \frac{2}{0,4}$$

$$\rightarrow c_V = 5 \text{ cal. / K. mole}$$

\* كمية الحرارة التي تفقدها الغرفة :

$$Q_{\text{المفقودة}} = -n \cdot c_V \cdot \Delta T = -\frac{m}{M} \cdot c_V \cdot \Delta T = -\frac{V}{V_M} \cdot c_V \cdot \Delta T$$

$$\left( n = \frac{m \text{ (الكتلة)}}{M \text{ (الكتلة المولية)}} \quad ; \quad n = \frac{V \text{ (الحجم)}}{V_M \text{ (الحجم المولي)}} \quad ; \quad n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad ; \dots \right)$$

$$\rightarrow Q_{\text{المفقودة}} = \frac{40 \times 10^3}{22,4} \times 5 \times (35 - 40) = -44,65 \times 10^3 \text{ cal.}$$

$$\rightarrow Q_{\text{المفقودة}} \approx 45 \times 10^3 \text{ cal.}$$

\* كمية الحرارة التي تستقبلها قطعة الثلج :

$$Q' = m \cdot L_f = 80 \cdot m$$

ملاحظة :

عند التوازن الحراري، يكون المجموع الجبري لكميات الحرارة المتبادلة معدومًا، و نحصلُ على نفس درجة الحرارة

للجسمين المتلامسين.

هذه ليست الحالة في هذا التمرين، إذ الثلج لا ينصهر ثم يسخن إلى (35 °C)، و إلا لكان :

$$Q' = 80 \times m + 0,5 \times m \times (35 - 0) = 97,5 \times m$$

و إنما :

$$Q = Q'$$

$$\left( Q_{\text{المكتسبة}} = Q_{\text{المفقودة}} \right)$$

$$\rightarrow 45 \times 10^3 = 80 \times m$$

$$\rightarrow m = \frac{45 \times 10^3}{80} = 562,5 \text{ g}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{562,5 \text{ (g)}}{1 \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}}$$

$$\rightarrow V = 562,5 \text{ cm}^3$$

## التمرين 12 :

أحسب العمل خلال تمدد (1 mole) من غاز مثالي من (0,010 m<sup>3</sup>) إلى (0,100 m<sup>3</sup>) عند (1 atm) في الحالات التالية :

1- تحت ضغط ثابت و مساوٍ إلى (0,100 atm).

2- من (0,010 m<sup>3</sup>) إلى (0,025 m<sup>3</sup>) تحت ضغط ثابت و مساوٍ إلى (0,333 atm) ؛

من (0,025 m<sup>3</sup>) إلى (0,050 m<sup>3</sup>) تحت ضغط ثابت و مساوٍ إلى (0,200 atm) ؛

و أخيرا من (0,050 m<sup>3</sup>) إلى (0,100 m<sup>3</sup>) تحت ضغط ثابت و مساوٍ إلى (0,100 atm).

3- وفق طريق عكوس.

## الحل :

$$\begin{cases} n = 1 \text{ mole} ; P = 1 \text{ atm} \\ T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K} \\ V_1 = 0,01 \text{ m}^3 ; V_2 = 0,1 \text{ m}^3 \end{cases}$$

1- حساب العمل ( $W$ ) عندما ( $P = 0,1 \text{ atm}$ ) :

$$\delta W = -P \cdot dV \rightarrow W_1 = - \int_1^2 P \cdot dV$$

$$P = C^{te} \rightarrow W_1 = - P \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV = - P \cdot [V]_{V_1}^{V_2} = - P \cdot (V_2 - V_1)$$

$$\rightarrow W_1 = - 0,100 \times (1,013 \times 10^5) (Pa) \times (0,100 - 0,010) (m^3) = - 911,7 Pa \cdot m^3$$

$$\rightarrow W_1 = - 911,7 J$$

$$W_2 = W_A + W_B + W_C$$

2- بنفس الطريقة، حساب العمل ( $W$ ) في الحالات الثلاث بتطبيق العلاقة ( $\delta W = -P \cdot dV$ ). نجد :

$$* W_A = - \int_{V_2}^{V_3} P' \cdot dV = - P' \cdot \int_{V_2}^{V_3} dV = - P' \cdot (V_3 - V_2)$$

$$* W_A = - 0,333 \times 1,013 \times 10^5 \times (0,025 - 0,010) = - 505,99 Pa \cdot m^3 \approx - 506 J$$

$$* W_B = - \int_{V_3}^{V_4} P'' \cdot dV = - P'' \cdot \int_{V_3}^{V_4} dV = - P'' \cdot (V_4 - V_3)$$

$$\rightarrow W_B = - 0,200 \times 1,013 \times 10^5 \times (0,050 - 0,025) = - 506,5 Pa \cdot m^3 \approx - 506 J$$

$$* W_C = - \int_{V_4}^{V_1} P \cdot dV = - P \cdot \int_{V_4}^{V_1} dV = - P \cdot (V_1 - V_4), 5$$

$$\rightarrow W_C = - 0,100 \times 1,013 \times 10^5 \times (0,100 - 0,050) = - 506,5 Pa \cdot m^3 \approx - 506 J$$

$$W_2 = W_A + W_B + W_C = - 506 - 506 - 506$$

$$\rightarrow W_2 = - 1518 J$$

3- حساب العمل وفق طريق عكوس :

خلال تحوّل عكوس، تكون متغيّرات الحالة للنظام (هنا الغاز المثاليّ) مساويةً لمتغيّرات الحالة للوسط الخارجي،

أي أنّه بالنسبة للضغط :

$$P_{ext.} = P_{gaz} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

$$W_3 = W_{rév.} = - \int_1^2 P \cdot dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV$$

$$T = 298 \text{ K} = C^{te}$$

$$\rightarrow W_3 = - n \cdot R \cdot T \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = - n \cdot R \cdot T \cdot [\ln V]_{V_1}^{V_2} = - n \cdot R \cdot T \cdot (\ln V_2 - \ln V_1) = - n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

بالتعويض :

$$W_3 = - 1 \times 8,31 \times 298 \times \ln \frac{0,1}{0,01}$$

(اخترنا القيمة :  $R = 8,31 \text{ J / K} \cdot \text{mole}$ ) بالجول للحصول على العمل بالجول).

$$\rightarrow W_3 = - 671,2 \text{ J}$$

ملاحظة :

التمرين هو تطبيق عبارة العمل ( $W$ ) عند ضغط ثابت، و عند درجة حرارة ثابتة، لاستنتاج أنّ العمل ( $W$ ) يتعلّق بطبيعة مسار التحوّل. (العمل ليس دالة حالة، بل دالة تحوّل).

### التمرين 13 :

نقوم بتسخين إناءٍ يحتوي على ( $6 \text{ g}$ ) من غاز الهيدروجين ( $H_2$ ) الذي نعتبره مثاليًا، فترتفع درجة الحرارة من ( $15^\circ \text{C}$ ) إلى ( $30^\circ \text{C}$ ). أحسب :

1- التغيّر في الطاقة الداخليّة للغاز أثناء هذا التسخين.

2- كميّة الحرارة التي يكتسبها الغاز إذا كان قد وفّر عملاً قدره ( $264 \text{ J}$ ) ؟

يُعطى :  $H : 1$  ;  $\gamma = 1,4$

الحل :

$$\begin{cases} m_{H_2} = 6 \text{ g} \\ T_1 = 15^\circ \text{C} = 288 \text{ K} \\ T_2 = 30^\circ \text{C} = 303 \text{ K} \end{cases}$$

$$1) \Delta U = n \cdot c_V \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT = n \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1) = \frac{m}{M} \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1) = \frac{m}{M} \cdot \frac{R}{(\gamma - 1)} \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\rightarrow \Delta U = \frac{6}{2} \times \frac{8,31}{1,4 - 1} \times (303 - 288) = 3 \times \frac{8,31}{0,4} \times 15$$

$$\rightarrow \Delta U = + 934,87 J$$

$$2) Q = \Delta U - W$$

حيث :  $W = - 264 J$  لأنّه عملٌ مفقود.

$$\rightarrow Q = 934,87 - (-264 J)$$

$$\rightarrow Q = + 1198,87 J$$

### التمرين 14 :

نعتبر غاز الهيدروجين الموجود في الحالة (1) المعرّفة كما يلي :

$$(V_1 = 50 l \quad ; \quad P_1 = 1 atm \quad ; \quad T_1 = 25^\circ C)$$

نجري على هذا الغاز عدّة تحولاتٍ عكوسةٍ متتاليةٍ :

أ- تحوّل كظوم (*adiabatique*) حتّى تُصبح ( $T_2 = 125^\circ C$ ) ؛

ب- تحوّل ثابت الضّغط (*isobare*) حتّى تُصبح ( $T_3 = 75^\circ C$ ) ؛

ج- تحوّل ثابت الحجم (*isochore*) حتّى تُصبح ( $T_4 = T_1$ ) ؛

د- تحوّل حُروريّ (متساوي درجة الحرارة) (*isotherme*) حتّى ترجع الجملة إلى الحالة (1).

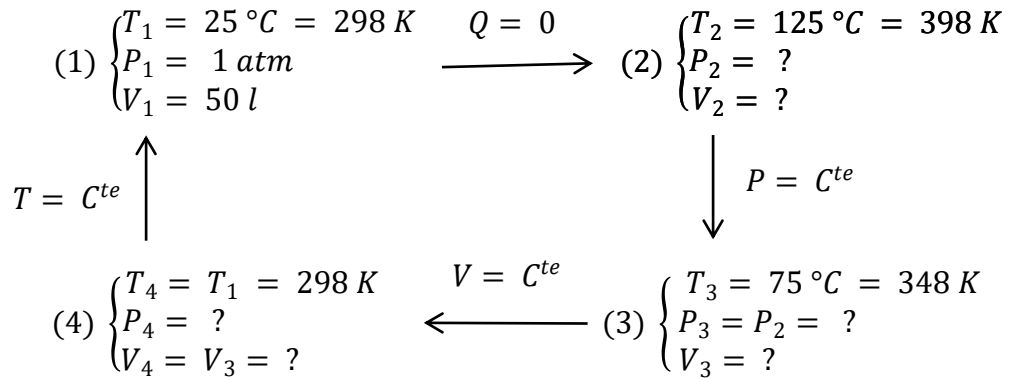
1- ما هو عدد مولات هذا الغاز ؟

2- أرسم مخطّط (*Clapeyron*) ( $P, V$ ) للتحوّلات الأربعة المتتالية.

3- أحسب، لكلّ تحوّل، العمل ( $W$ )، كمّيّة الحرارة ( $Q$ ) و التّغيّر في الطّاقة الدّاخلية ( $\Delta U$ ).

يُعطى :  $\gamma = 1,4$ .

الحل :



1- حساب عدد مولات الهيدروجين ( $n_{H_2}$ ):

باعتبار الغاز مثاليًا :

$$\begin{aligned}
 P_1 \cdot V_1 &= n_{H_2} \cdot R \cdot T_1 \\
 \rightarrow n_{H_2} &= \frac{P_1 \cdot V_1}{R \cdot T} = \frac{1 \times 50}{0,082 \times 298}
 \end{aligned}$$

$$\rightarrow n_{H_2} = 2,05 \text{ moles}$$

2- تمثيل التحوّلات الأربعة في مخطط (Clapeyron):

نُعيّن أولاً الإحداثيات ( $P, V$ ) لكل تحويل :

(1) → (2) :

$$* Q = 0 \rightarrow T \cdot V^{\gamma-1} = C^{te} \rightarrow T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_2^{\gamma-1}$$

$$\rightarrow V_2^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2} \cdot V_1^{\gamma-1} \rightarrow V_2 = \sqrt[\gamma-1]{\frac{T_1}{T_2} \cdot V_1^{\gamma-1}} = \sqrt[1,4-1]{\frac{298}{398} \times 50^{(1,4-1)}}$$

$$\rightarrow V_2 = 24,25 \text{ l}$$

$$* P_2 \cdot V_2 = n_{H_2} \cdot R \cdot T_2$$

$$\rightarrow P_2 = \frac{n_{H_2} \cdot R \cdot T_2}{V_2} = \frac{2 \times 0,082 \times 398}{24,25}$$

$$\rightarrow P_2 = 2,69 \text{ atm}$$

(2) → (3) :

$$* P = C^{te} \rightarrow P_3 = P_2 = 2,69 \text{ atm}$$

$$* P_3 \cdot V_3 = n_{H_2} \cdot R \cdot T_3$$

$$\rightarrow V_3 = \frac{n_{H_2} \cdot R \cdot T_2}{P_2} = \frac{2 \times 0,082 \times 348}{2,69}$$

$$\rightarrow V_3 = 21,22 \text{ l}$$

(3) → (4) :

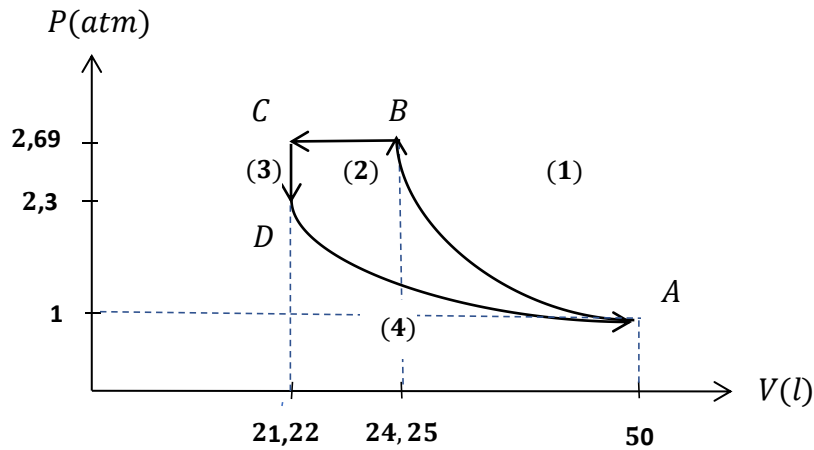
$$* V = C^{te} \rightarrow V_4 = V_3 = 21,22 \text{ l}$$

$$* P_4 \cdot V_4 = n_{H_2} \cdot R \cdot T_4$$

$$\rightarrow P_4 = \frac{n_{H_2} \cdot R \cdot T_4}{V_4} = \frac{2 \times 0,082 \times 298}{21,22}$$

$$\rightarrow P_4 = 2,30 \text{ atm}$$

رسم المخطط :



3- حساب العمل ( $W$ )، كمية الحرارة ( $Q$ ) و التغير في الطاقة الداخلية ( $\Delta U$ ):

(1) → (2) :  $Q = 0 \rightarrow$

$$* Q_{1 \rightarrow 2} = 0$$

$$* \Delta U_{1 \rightarrow 2} = Q_{1 \rightarrow 2} + W_{1 \rightarrow 2} = 0 + W_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 2}$$

$$\rightarrow \Delta U_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 2} = n \cdot c_V \cdot \Delta T$$

$$\rightarrow \Delta U_{1 \rightarrow 2} = n \cdot \frac{R}{\gamma - 1} \cdot (T_2 - T_1) = 2 \times \frac{8,31}{1,4 - 1} \times (398 - 298)$$

$$\rightarrow \Delta U_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 2} = 4155 \text{ J}$$

(2) → (3) :  $P = C^{te} \rightarrow$

$$* W_{2 \rightarrow 3} = - \int_{V_3}^{V_2} P_2 \cdot dV = - P_2 \cdot (V_3 - V_2) = - 2,69 \times (21,22 - 24,25) = + 8,15 \text{ l. atm}$$

$$\rightarrow W_{2 \rightarrow 3} = 8,15 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \times 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} = + 825,67 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = + 825,67 \text{ J}$$

$$\rightarrow W_{2 \rightarrow 3} = + 825,67 \text{ J}$$

$$* Q_{2 \rightarrow 3} = Q_P = n \cdot c_p \cdot \Delta T' = n \cdot \frac{\gamma \cdot R}{\gamma - 1} \cdot (T_3 - T_2) = 2 \times \frac{1,4 - 8,31}{1,4 - 1} \times (348 - 398)$$

$$\rightarrow Q_{2 \rightarrow 3} = - 2908 \text{ J}$$

$$* \Delta U_{2 \rightarrow 3} = W_{2 \rightarrow 3} + Q_{2 \rightarrow 3} = + 825,67 - 2908 = - 2082,33 \text{ J}$$

$$\rightarrow \Delta U_{2 \rightarrow 3} = - 2082,33 \text{ J}$$

$$(3) \rightarrow (4) : V = C^{te} \rightarrow$$

$$* W_{3 \rightarrow 4} = - \int P \cdot dV = 0$$

$$* Q_{3 \rightarrow 4} = Q_V = n \cdot c_v \cdot \Delta T'' = n \cdot \frac{R}{\gamma - 1} \cdot (T_4 - T_3) = 2 \times \frac{8,31}{1,4 - 1} \times (298 - 348)$$

$$\rightarrow Q_{3 \rightarrow 4} = - 2077,5 \text{ J}$$

$$* \Delta U_{3 \rightarrow 4} = W_{3 \rightarrow 4} + Q_{3 \rightarrow 4} = 0 + Q_{3 \rightarrow 4} = Q_{3 \rightarrow 4} = - 2077,5 \text{ J}$$

$$\rightarrow \Delta U_{3 \rightarrow 4} = - 2077,5 \text{ J}$$

$$(4) \rightarrow (1) : T = C^{te} \rightarrow$$

$$* W_{4 \rightarrow 1} = - \int_{V_4}^{V_1} P \cdot dV$$

$$\rightarrow W_{4 \rightarrow 1} = - \int_{V_4}^{V_1} \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV = - n \cdot R \cdot T_1 \int_{V_4}^{V_1} \frac{dV}{V} = - n \cdot R \cdot T_1 \int_{V_4}^{V_1} \frac{dV}{V} = - n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln[V]_{V_4}^{V_1}$$

$$\rightarrow W_{4 \rightarrow 1} = - n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln(V_1 - V_4) = - n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_1}{V_4} = - 2 \times 8,31 \times 298 \times \ln \frac{50}{21,22}$$

$$\rightarrow W_{4 \rightarrow 1} = - 4247,26 \text{ J}$$

$$* T = C^{te} \rightarrow \Delta U_{4 \rightarrow 1} = 0 \text{ (مفعول جول)}$$

$$* Q_{4 \rightarrow 1} = ?$$

$$\Delta U_{4 \rightarrow 1} = W_{4 \rightarrow 1} + Q_{4 \rightarrow 1} = 0 \rightarrow Q_{4 \rightarrow 1} = - W_{4 \rightarrow 1}$$

$$\rightarrow Q_{4 \rightarrow 1} = + 4247,26 \text{ J}$$

## ملاحظة :

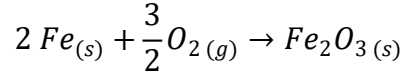
يجب الإنتباه إلى الوحدات و التحويل من وحدة إلى أخرى، و معرفة متى نلجأ إلى قيمة :

$$(R = 0,082 \text{ l. atm. /K. mole})$$

و متى نستعمل :  $(R = 8,31 \text{ J/K. mole})$  أو  $(R = 2 \text{ cal. /K. mol e})$ .

## التمرين 15 :

نضع بُرادة الحديد الصلبة مع غاز الأكسجين داخل أسطوانة بها مكبس ليثبت ضغط الأكسجين عند الضَّغَط (1 atm). يتفاعل الحديد مع الأكسجين ببطءٍ عند درجة الحرارة (25 °C) ليعطي أكسيد الحديد الصلب وفقاً للتفاعل التالي :



احسب العمل ( $W$ ) و تغيّر الطاقة الداخليّة ( $\Delta U$ ) للجسمه علمًا بأنّه كلّما تفاعلت (2 moles) من الحديد، انتشرت حرارة قدرها (831,08 kJ).

## الحل :

- حساب العمل ( $W$ ) :

$$W = - \int_{(1)}^{(2)} P. dV$$

$$P = C^{te} \rightarrow W = - P. \int_{V_1}^{V_2} dV = - P. \Delta V$$

حيث (بالنسبة لغاز مثالي) :

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

مع ( $T$ ) و ( $P$ ) ثابتان :

$$\rightarrow \Delta V = \frac{R. T}{P} . \Delta n_{(g)}$$

حيث :

$$\Delta n_{(g)} = \sum n_{\text{(التواتج الغازية)}} - \sum n_{\text{(المتفاعلات الغازية)}}$$

$$\rightarrow \Delta n_{(g)} = -n_{O_2} = -\frac{3}{2} = -1,5 \text{ mole}$$

$$\rightarrow W = -P \cdot \Delta V = -R \cdot T \cdot \Delta n_{(g)} = -8,31 \times 298 \times (-1,5)$$

$$\rightarrow W = + 3714,57 J$$

- حساب التغير في الطاقة الداخلية ( $\Delta U$ ):

$$\Delta U = Q + W$$

حيث:  $Q = -831080 J$  (كمية حرارة منتشرة).

$$\rightarrow \Delta U = -831080 + 3714,57$$

$$\rightarrow \Delta U = -827365,43 J$$

### التمرين 16 :

تتمدد (1 مول) من غاز مثالي موجود عند درجة حرارة أولية (298 K) من ( $P_1 = 5 \text{ atm}$ ) إلى

( $P_2 = 1 \text{ atm}$ ). أحسب في كل حالة درجة الحرارة النهائية ( $T_2$ ), العمل ( $W$ ), كمية الحرارة ( $Q$ ), التغير في

الطاقة الداخلية ( $\Delta U$ ), و التغير في الأنثالي ( $\Delta H$ ) في الحالات الأربع التالية :

1- تمدد حروري عكوس (détente isotherme réversible).

2- تمدد حروري غير عكوس (détente isotherme irréversible).

3- تمدد كظوم عكوس (détente adiabatique réversible).

4- تمدد كظوم غير عكوس (détente adiabatique irréversible).

المعطيات :  $c_P = \frac{5}{2} \cdot R$  ;  $c_V = \frac{3}{2} \cdot R$

### الحل :

$$\begin{cases} P_1 = 5 \text{ atm} \\ T_1 = 298 \text{ K} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} P_2 = 1 \text{ atm} \\ T_2 = ? \end{cases}$$

1- حالة التمدد الحروري العكوس (la détente isotherme réversible) :

$$* T = C^{te} \rightarrow T_2 = T_1 = 298 \text{ K}$$

$$* T = C^{te} \rightarrow \Delta U_{rév.} = 0 \quad (\text{حسب مفعول جول الأول})$$

$$* T = C^{te} \rightarrow \Delta H_{rév.} = 0 \quad (\text{حسب مفعول جول الثاني})$$

$$* W_{rév.} = ?$$

$$W_{rév.} = \int_1^2 -P_{ext.} dV$$

التحوّل العكوس تحوّل بطيء ← الضغظ الخارجي ( $P_{ext.}$ ) يساوي ضغظ الغاز ( $P_g$ )، أي :

$$P_{ext.} = P_g = \frac{n.R.T}{V}$$

$$\rightarrow W_{rév.} = \int_1^2 -P_g \cdot dV = \int_1^2 -\frac{n.R.T}{V} \cdot dV = -n.R.T. \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -n.R.T. [\ln V]_{V_1}^{V_2}$$

$$\rightarrow W_{rév.} = -n.R.T. (\ln V_2 - \ln V_1) = -n.R.T. \ln \frac{V_2}{V_1}$$

حسب قانون Boyle-Mariotte :

$$T = C^{te} \rightarrow PV = C^{te} \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$\rightarrow W_{rév.} = -n.R.T. \ln \frac{P_1}{P_2} = +n.R.T. \ln \frac{P_2}{P_1} = 1 \times 8,31 \times 298 \times \ln \frac{1}{5}$$

$$\rightarrow W_{rév.} = - 3985,58 J$$

ملاحظة : العمل سالب (طاقة سالبة) لأنّه عمل تمدّد (عمل مفقود).

$$* Q_{rév.} = ?$$

لدينا من معادلة المبداء الأول للديناميكا الحرارية :

$$\Delta U_{rév.} = Q_{rév.} + W_{rév.} = 0 \rightarrow Q_{rév.} = - W_{rév.}$$

$$\rightarrow Q_{rév.} = + 3985,58 J$$

2- حالة التمدّد الحروري غير العكوس (la détente isotherme irréversible) :

$$* T = C^{te} \rightarrow T_2 = T_1 = 298 K$$

$$* T = C^{te} \rightarrow \Delta U_{irr.} = 0 \quad (\text{حسب مفعول جول الأول})$$

$$* T = C^{te} \rightarrow \Delta H_{irr.} = 0 \quad (\text{حسب مفعول جول الثاني})$$

$$* W_{irr.} = ?$$

$$W_{irr.} = \int_1^2 -P_{ext.} \cdot dV$$

التحوّل غير العكوس تحوّل سريع، فجائيّ و عنيف ← الضّغط الخارجيّ ( $P_{ext.}$ ) يساوي الضّغط النهائيّ ( $P_f$ )،  
أي :

$$P_{ext.} = P_f = P_2 = C^{te}$$

$$\rightarrow W_{irr.} = \int_1^2 -P_f \cdot dV = \int_1^2 -P_2 \cdot dV = -P_2 \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_2 \cdot [V]_{V_1}^{V_2}$$

$$\rightarrow W_{irr.} = -P_2 \cdot (V_2 - V_1)$$

باعتبار الغاز مثاليّاً، لدينا من معادلة الغازات المثاليّة :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P}$$

$$\rightarrow W_{irr.} = -P_2 \cdot \left( \frac{n \cdot R \cdot T_2}{P_2} - \frac{n \cdot R \cdot T_1}{P_1} \right)$$

$$T_1 = T_2 = T$$

$$\rightarrow W_{irr.} = -n \cdot R \cdot T \cdot \left( 1 - \frac{P_2}{P_1} \right) = -1 \times 8,31 \times 298 \times \left( 1 - \frac{1}{5} \right)$$

$$\rightarrow W_{irr.} = -1981,104 J$$

ملاحظة :

(1) العمل سالب (طاقة سالبة) لأنّه عمل تمدّد (عمل مفقود).

$$W_{irr.} = -1981,104 J > W_{rév.} = -3985,58 J \quad (2)$$

$$* Q_{irr.} = ?$$

لدينا من معادلة المبدئيّ الأوّل للديناميكا الحراريّة :

$$\Delta U_{irr.} = Q_{irr.} + W_{irr.} = 0 \rightarrow Q_{irr.} = -W_{irr.}$$

$$\rightarrow Q_{irr.} = +1981,104 J$$

3- حالة التمدد الكظوم العكوس (la détente adiabatique réversible) :

$$* Q_{rév.} = 0 \rightarrow \delta Q_{rév.} = 0$$

حساب درجة الحرارة ( $T_2$ ) :

$$dU_{rév.} = \delta Q_{rév.} + \delta W_{rév.} \rightarrow dU_{rév.} = \delta W_{rév.}$$

$$\rightarrow n \cdot c_V \cdot dT = -P_{ext.} \cdot dV$$

التحوّل عكوس ← الضّغط الخارجيّ ( $P_{ext.}$ ) يساوي ضغط الغاز ( $P_g$ )، أي :

$$P_{ext.} = P_g = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

$$\rightarrow n \cdot c_V \cdot dT = -\frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV$$

نقسم الطرفين على ( $n$ )، ( $c_V$ ) و ( $T$ )، فنجد :

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_V} \cdot \frac{dV}{V}$$

علماً أنّ :

$$\begin{cases} R = c_P - c_V \\ \gamma = \frac{c_P}{c_V} \end{cases}$$

نجد :

$$\frac{dT}{T} = -\frac{c_P - c_V}{c_V} \cdot \frac{dV}{V}$$

$$\rightarrow \frac{dT}{T} + \frac{c_P - c_V}{c_V} \cdot \frac{dV}{V} = 0$$

$$\rightarrow \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \cdot \frac{dV}{V} = 0$$

$$\rightarrow \int \frac{dT}{T} + \int (\gamma - 1) \cdot \frac{dV}{V} = C^{te}$$

$$\rightarrow \int \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \cdot \int \frac{dV}{V} = C^{te}$$

$$\rightarrow \ln T + (\gamma - 1) \cdot \ln V = C^{te}$$

$$\rightarrow \ln T + \ln V^{\gamma-1} = C^{te}$$

$$\rightarrow \ln T \cdot V^{\gamma-1} = C^{te}$$

$$\rightarrow T.V^{\gamma-1} = C^{te} \quad ; \quad V = \frac{n.R.T}{P}$$

$$\rightarrow T.\left(\frac{n.R.T}{P}\right)^{\gamma-1} = C^{te}$$

$$\rightarrow T^{\gamma}.\left(\frac{1}{P}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{C^{te}}{nRT}\right)^{\gamma-1} = C^{te}$$

$$\rightarrow T^{\gamma}.P^{1-\gamma} = \left(\frac{C^{te}}{nRT}\right)^{\gamma-1} = C^{te}$$

$$\rightarrow T.P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \left(\frac{C^{te}}{nRT}\right)^{\gamma-1} = C^{te}$$

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

$$\rightarrow T_2 = T_1.\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V}$$

$$\gamma = \frac{5/2}{3/2} = \frac{5}{3}$$

$$\rightarrow T_2 = 298 \times \left(\frac{5}{1}\right)^{\frac{1-\frac{5}{3}}{\frac{5}{3}}}$$

$$\rightarrow T_2 = 156,57 \text{ K}$$

$$* \Delta U_{\text{rév.}} = n.c_V.(T_2 - T_1)$$

$$\rightarrow \Delta U_{\text{rév.}} = n.\frac{3}{2}R.(T_2 - T_1)$$

$$\rightarrow \Delta U_{\text{rév.}} = 1 \times \frac{3}{2} \times 8,31 \times (156,57 - 298)$$

$$\rightarrow \Delta U_{\text{rév.}} = - 1762,92 \text{ J}$$

$$* W_{\text{rév.}} = ?$$

$$\Delta U_{\text{rév.}} = n.c_V.(T_2 - T_1) = Q_{\text{rév.}} + W_{\text{rév.}} = 0 + W_{\text{rév.}} = W_{\text{rév.}}$$

$$\rightarrow W_{\text{rév.}} = \Delta U_{\text{rév.}} = - 1762,92 \text{ J}$$

ملاحظة :

يمكن حساب العمل انطلاقاً من العبارة :

$$W_{rév.} = \int_1^2 -P_{ext.} \cdot dV$$

التحوّل عكوس ← الضّغط الخارجيّ ( $P_{ext.}$ ) يساوي ضغط الغاز ( $P_g$ )، حيث :

$$P_{ext.} = P_g$$

التحوّل كظوم ← من علاقات التحوّل الكظوم :

$$P \cdot V^\gamma = C^{te} = K \rightarrow P = \frac{K}{V^\gamma}$$

بالتعويض في عبارة العمل، نجد :

$$W_{rév.} = \int_1^2 -\frac{K}{V^\gamma} \cdot dV = -K \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V^\gamma} \cdot dV = -K \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma}$$

$$W_{rév.} = -K \cdot \left[ \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]_{V_1}^{V_2}$$

$$W_{rév.} = -K \cdot \left[ \frac{V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]$$

$$W_{rév.} = +K \cdot \left[ \frac{V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}}{\gamma-1} \right]$$

علماً أنّ :

$$K = P \cdot V^\gamma = P_1 \cdot V_1^\gamma = P_2 \cdot V_2^\gamma$$

$$\rightarrow W_{rév.} = \left[ \frac{P_2 \cdot V_2^\gamma \cdot V_2^{1-\gamma} - P_1 \cdot V_1^\gamma \cdot V_1^{1-\gamma}}{\gamma-1} \right] = \frac{P_2 \cdot V_2 - P_1 \cdot V_1}{\gamma-1}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow \begin{cases} P_1 \cdot V_1 = n \cdot R \cdot T_1 \\ P_2 \cdot V_2 = n \cdot R \cdot T_2 \end{cases}$$

$$\rightarrow W_{rév.} = \frac{n \cdot R \cdot T_2 - n \cdot R \cdot T_1}{\gamma-1}$$

$$\rightarrow W_{rév.} = n \cdot \frac{R}{\gamma-1} \cdot (T_2 - T_1) = n \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\rightarrow W_{rév.} = n \cdot c_v \cdot \Delta T = \Delta U_{rév.}$$

$$* \Delta H_{rév.} = n \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\rightarrow \Delta H_{rév.} = n \cdot \frac{5}{2} \cdot R \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\rightarrow \Delta H_{rév.} = 1 \times \frac{5}{2} \times 8,31 \times (156,57 - 298)$$

$$\rightarrow \Delta H_{rév.} = - 2938,21 \text{ J}$$

4- حالة التمدد الكظوم غير العكوس (la détente adiabatique irréversible) :

$$* Q_{irr.} = 0 \rightarrow \delta Q_{irr.} = 0$$

حساب درجة الحرارة ( $T_2$ ) :

$$dU_{irr.} = \delta Q_{irr.} + \delta W_{irr.} \rightarrow dU_{irr.} = \delta W_{irr.}$$

$$\rightarrow n \cdot c_V \cdot dT = - P_{ext.} \cdot dV$$

التحوّل غير عكوس ← الضّغط الخارجيّ ( $P_{ext.}$ ) يساوي الضّغط النّهائيّ ( $P_f$ )، أي ( $P_2$ ) :

$$P_{ext.} = P_f = P_2 = C^{te}$$

$$\rightarrow n \cdot c_V \cdot dT = - P_2 \cdot dV$$

$$\rightarrow n \cdot c_V \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT = - P_2 \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$\rightarrow n \cdot c_V \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT = - P_2 \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$\rightarrow n \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1) = - P_2 \cdot (V_2 - V_1)$$

$$\rightarrow n \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1) = - P_2 \cdot \left( \frac{n \cdot R \cdot T_2}{P_2} - \frac{n \cdot R \cdot T_1}{P_1} \right)$$

$$\rightarrow n \cdot c_V \cdot T_2 - n \cdot c_V \cdot T_1 = - n \cdot R \cdot T_2 + P_2 \cdot \left( \frac{n \cdot R \cdot T_1}{P_1} \right)$$

$$\rightarrow (n \cdot c_V + n \cdot R) \cdot T_2 = (n \cdot c_V + n \cdot R \cdot \frac{P_2}{P_1}) \cdot T_1$$

نختزل ( $n$ ) من طرفي المعادلة :

$$\rightarrow (c_V + R) \cdot T_2 = (c_V + R \cdot \frac{P_2}{P_1}) \cdot T_1$$

$$\rightarrow (c_V + R) \cdot T_2 = (c_V + R \cdot \frac{P_2}{P_1}) \cdot T_1$$

$$\rightarrow T_2 = \frac{(c_V + R \cdot \frac{P_2}{P_1})}{(c_V + R)} \cdot T_1 = \frac{\frac{3}{2} \cdot R + \frac{P_2}{P_1} \cdot R}{\frac{3}{2} \cdot R + R} \cdot T_1 = \frac{\frac{3}{2} + \frac{P_2}{P_1}}{\frac{3}{2} + 1} \cdot T_1$$

$$\rightarrow T_2 = \frac{\frac{3}{2} + \frac{1}{5}}{\frac{3}{2} + 1} \cdot T_1 = \frac{\frac{17}{10}}{\frac{5}{2}} \times 298$$

$$\rightarrow T_2 = 202,64 \text{ K}$$

$$* \Delta U_{irr.} = n \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\rightarrow \Delta U_{irr.} = n \cdot \frac{3}{2} R \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\rightarrow \Delta U_{irr.} = 1 \times \frac{3}{2} \cdot 8,31 \cdot (202,64 - 298)$$

$$\rightarrow \Delta U_{irr.} = - 1188,66 \text{ J}$$

$$* W_{irr.} = ?$$

$$\Delta U_{irr.} = n \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1) = Q_{irr.} + W_{irr.} = 0 + W_{irr.} = W_{irr.}$$

$$\rightarrow W_{irr.} = \Delta U_{irr.} = - 1188,66 \text{ J}$$

$$* \Delta H_{irr.} = n \cdot c_P \cdot (T_2 - T_1)$$

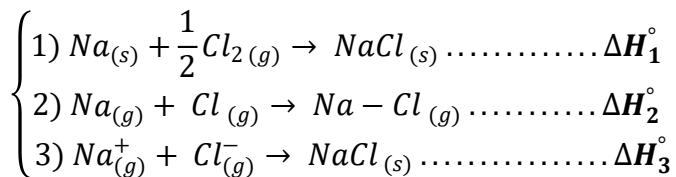
$$\rightarrow \Delta H_{irr.} = n \cdot \frac{5}{2} R \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\rightarrow \Delta H_{irr.} = 1 \times \frac{5}{2} \times 8,31 \times (202,64 - 298)$$

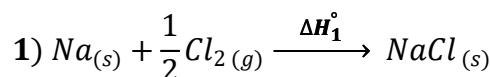
$$\rightarrow \Delta H_{irr.} = - 1981,104 \text{ J}$$

### التمرين 17 :

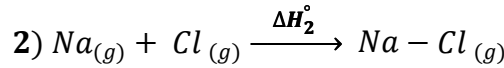
قارن بين الأنتالبيات الثلاث في كلٍّ من هذه التفاعلات (سمِّ كلِّ تفاعل) :



الحل :

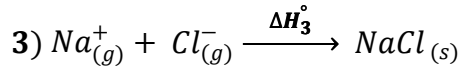


التفاعل (1) تفاعل تشكيل المركب ( $NaCl_{(s)}$ ) انطلاقاً من عناصره البسيطة ( $Na_{(s)}$ ) و ( $Cl_{2(g)}$ ).



التفاعل (2) تفاعل تشكيل الرابطة ( $Na - Cl$ ) في المركب ( $NaCl$ ) انطلاقاً من الذرات الموجودة في الحالة

الغازية ( $Cl_{(g)}$ ) و ( $Na_{(g)}$ ).

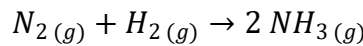


التفاعل (3) تفاعل تشكيل بلورة نقية من ( $NaCl_{(s)}$ ) انطلاقاً من الشوارد الموجودة في الحالة الغازية

( $Na_{(g)}^+$ ) و ( $Cl_{(g)}^-$ ). و الطاقة ( $\Delta H_3$ ) تسمى الطاقة الشبكية.

### التمرين 18 :

ليكن تفاعل تحضير النشادر ( $NH_3$ ) عند ( $298 K$ ) كما يلي :



علمًا بالمعطيات التالية :

	$N_2(g)$	$H_2(g)$	$NH_3(g)$
$\Delta H_f^\circ, 298 K (kJ / mole)$	0	0	- 46,2
$S^\circ_{298 K} (J / K. mole)$	191	130	193
$c_p (J / K. mole)$	29,1	28,9	36,2

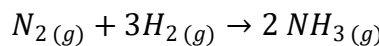
(1) أحسب كلاً من التغير في الأنثالي ( $\Delta H_r^\circ, 298 K$ ) و التغير في الأنتروبي ( $\Delta S_r^\circ, 298 K$ ) لهذا التفاعل.

(2) أحسب التغير في الأنثالي الحرة القياسية ( $\Delta G_r^\circ, 298 K$ ) لهذا التفاعل. ماذا تستنتج ؟

(3) حدّد درجة الحرارة التي يكون عندها التفاعل في حالة اتزان.

(4) أحسب التغير في أنثالي هذا التفاعل عند درجة الحرارة ( $340 K$ ) ( $\Delta H_r^\circ, 340 K$ ).

### الحل :



(1) حساب التغير في الأنثالي ( $\Delta H_r^\circ, 298 K$ ) و التغير في الأنتروبي ( $\Delta S_r^\circ, 298 K$ ) :

لدينا حسب قانون (HESS) :

$$\begin{aligned}
 * \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} &= \sum \Delta H_f^{\circ}(\text{النواتج}) - \sum \Delta H_f^{\circ}(\text{المتفاعلات}) \\
 \rightarrow \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} &= 2. \Delta H_f^{\circ}[\text{NH}_3(g)] - \left[ \Delta H_f^{\circ}[\text{N}_2(g)] + 3. \Delta H_f^{\circ}[\text{H}_2(g)] \right] \\
 \rightarrow \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} &= 2. (-46,2) - (0 + 0) \\
 \rightarrow \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} &= -92,4 \text{ kJ / mole}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 * \Delta S_{r, 298 K}^{\circ} &= \sum S_{298}^{\circ}(\text{النواتج}) - \sum S_{298}^{\circ}(\text{المتفاعلات}) \\
 \rightarrow \Delta S_{r, 298 K}^{\circ} &= 2. S_{f, 298 K}^{\circ}[\text{NH}_3(g)] - \left[ S_{f, 298 K}^{\circ}[\text{N}_2(g)] + 3. S_{f, 298 K}^{\circ}[\text{H}_2(g)] \right] \\
 \rightarrow \Delta S_{r, 298 K}^{\circ} &= 2 \times (193) - [191 + 3 \times (130)] \\
 \rightarrow \Delta S_{r, 298 K}^{\circ} &= -195 \text{ J / K. mole}
 \end{aligned}$$

(2) حساب التغير في الأنتالبي الحرّة القياسيّة ( $\Delta G_{r, 298 K}^{\circ}$ ) لهذا التفاعل :

لدينا القانون :

$$\begin{aligned}
 G &= H - T.S \\
 \rightarrow \Delta G &= \Delta H - T. \Delta S \\
 \rightarrow \Delta G_{r, 298 K}^{\circ} &= \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} - T. \Delta S_{r, 298 K}^{\circ} \\
 \rightarrow \Delta G_{r, 298 K}^{\circ} &= -92,4 - 298 \times (-195. 10^{-3}) \\
 \rightarrow \Delta G_{r, 298 K}^{\circ} &= -34,29 \text{ kJ / mole}
 \end{aligned}$$

( $\Delta G_{r, 298 K}^{\circ} < 0$ ) ← نستنتج أنّ التفاعل ممكنٌ (تلقائيٌّ) في الاتجاه المعطى (المباشر).

(3) تحديد درجة الحرارة التي يكون عندها التفاعل في حالة اتزان :

يكون التفاعل في حالة اتزان إذا كان :

$$\begin{aligned}
 (\Delta G_{r, 298 K}^{\circ} &= 0) \\
 \rightarrow \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} - T. \Delta S_{r, 298 K}^{\circ} &= 0 \\
 \rightarrow T &= \frac{\Delta H_{r, 298 K}^{\circ}}{\Delta S_{r, 298 K}^{\circ}} = \frac{-92,4}{-195. 10^{-3}} \\
 \rightarrow T &= 473,85 \text{ K}
 \end{aligned}$$

4) حساب التغير في أنثالي هذا التفاعل عند درجة الحرارة (340 K) ( $\Delta H_{r,340 K}^\circ$ ):

حسب قانون (Kirchhoff)، لدينا :

$$\Delta H_{r,340 K}^\circ = \Delta H_{r,298 K}^\circ + \int_{298}^{340} \Delta c_p \cdot dT$$

حيث :

$$\Delta c_p = \sum c_{p(\text{التواتج})} - \sum c_{p(\text{المتفاعلات})}$$

$$\rightarrow \Delta c_p = 2c_{p[NH_3(g)]} - [c_{p[N_2(g)]} + 3c_{p[H_2(g)]}]$$

$$\rightarrow \Delta c_p = 2 \times (36,2) - [(29,1) + 3 \times (28,9)] = -43,4 J / K$$

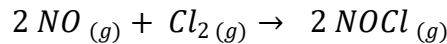
$$\rightarrow \Delta H_{r,340 K}^\circ = \Delta H_{r,298 K}^\circ + \Delta c_p \cdot \int_{298}^{340} dT$$

$$\rightarrow \Delta H_{r,340 K}^\circ = -92,4 - 43,4 \times 10^{-3} \times (340 - 298)$$

$$\rightarrow \Delta H_{r,340 K}^\circ = -94,22 kJ$$

### التمرين 19 :

ليكن التفاعل التالي تحت ضغط (1 atm) و عند (298 K) :



1- أحسب أنثالي هذا التفاعل علمًا بأن :

$$\Delta H_f^\circ [NO (g)] = +90,40 kJ / mole \quad ; \quad \Delta H_f^\circ [NOCl (g)] = +52,61 kJ / mole$$

2- استنتج حرارة هذا التفاعل عند حجم ثابت.

3- احسب طاقة الرابطة بين ذرتي الآزوت (N) و الكلور (Cl) علمًا بأن :

$$\Delta H_f^\circ (Cl-Cl) = -242,7 kJ / mole$$

4- أحسب الأنثالي الحرزة لهذا التفاعل في الحالة القياسية.

5- أحسب الأنثالي الحرزة للكلور ( $Cl_2$ ) في الحالة القياسية و عند الدرجة (298 K).

يُعطى :

$$S_{(NO)}^{\circ} = + 210,67 \text{ J / K. mole} \quad ; \quad S_{(NOCl)}^{\circ} = + 263,66 \text{ J / K. mole}$$

$$\Delta G_f^{\circ} [NO_{(g)}] = + 86,71 \text{ kJ / mole} \quad ; \quad \Delta G_f^{\circ} [NOCl_{(g)}] = + 66,37 \text{ kJ / mole}$$

الحل:

1- حساب أنثالي التفاعل :

لدينا حسب قانون (HESS) :

$$\Delta H_{r, 298 K}^{\circ} = \sum \Delta H_f^{\circ}(\text{التواتج}) - \sum \Delta H_f^{\circ}(\text{المتفاعلات})$$

$$\rightarrow \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} = 2\Delta H_f^{\circ}(NOCl) - [2\Delta H_f^{\circ}(NO) + \Delta H_f^{\circ}(Cl_2)] = 2\Delta H_f^{\circ}(NOCl) - 2\Delta H_f^{\circ}(NO)$$

اصطلاحًا :  $(\Delta H_f^{\circ}(Cl_2) = 0)$  لأن  $(Cl_2)$  عنصرٌ بسيط.

$$\rightarrow \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} = 2. (+52,61) - 2. (+90,40)$$

$$\rightarrow \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} = - 75,58 \text{ kJ / mole}$$

2- استنتاج حرارة التفاعل عند حجم ثابت :

لدينا العلاقة :

$$H = U + PV$$

$$\rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

حيث :  $(PV = nRT)$  بالنسبة لغازٍ مثاليٍّ ←

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(n. R. T)$$

عند درجة حرارة ثابتة :

$$\Delta H = \Delta U + R. T. (\Delta n_{(g)})$$

حيث :

$$\Delta n_{(g)} = \sum n_{(الغازية)}(\text{التواتج}) - \sum n_{(الغازية)}(\text{المتفاعلات})$$

$$\rightarrow \Delta n_{(g)} = n_{(NOCl)} - [n_{(NO)} + n_{(Cl_2)}] = 2 - (2 + 1) = 2 - 3$$

$$\rightarrow \Delta n_{(g)} = - 1 \text{ mole}$$

$$\Delta H_{r, 298 K}^{\circ} = \Delta U_{r, 298 K}^{\circ} + RT(\Delta n_{(g)})$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta U_{r, 298 K}^{\circ} &= \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} - RT(\Delta n_{(g)}) \\ \rightarrow \Delta U_{r, 298 K}^{\circ} &= -75,58 - 8,31 \times 10^{-3} \times 298 \times (-1) \\ \rightarrow \Delta U_{r, 298 K}^{\circ} &= -73,10 \text{ kJ / mole} \end{aligned}$$

### 3- حساب طاقة الرابطة بين ذرتي الآزوت (N) و الكلور (Cl) :

لدينا حسب قانون "HESS" :

$$\begin{aligned} \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} &= \sum \Delta H_f^{\circ}(\text{النواتج في التواتج}) - \sum \Delta H_f^{\circ}(\text{المتفاعلات في المتفاعلات}) \\ \rightarrow \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} &= [2\Delta H_{f(N=O)}^{\circ} + 2\Delta H_{f(N-Cl)}^{\circ}] - [2\Delta H_{f(N=O)}^{\circ} + \Delta H_{f(Cl-Cl)}^{\circ}] \\ \rightarrow \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} &= 2\Delta H_{f(N-Cl)}^{\circ} - \Delta H_{f(Cl-Cl)}^{\circ} \\ \rightarrow \Delta H_{f(N-Cl)}^{\circ} &= \frac{1}{2} \cdot (\Delta H_{r, 298 K}^{\circ} + \Delta H_{f(Cl-Cl)}^{\circ}) \\ \rightarrow \Delta H_{f(N-Cl)}^{\circ} &= \frac{1}{2} \times (-75,58 - 242,7) = -\frac{318,28}{2} \\ \rightarrow \Delta H_{f(N-Cl)}^{\circ} &= -159,14 \text{ kJ / mole} \end{aligned}$$

### 4- حساب الأنتالبي الحرة لهذا التفاعل في الحالة القياسية $[\Delta G_{r, 298 K}^{\circ}]$ :

بتطبيق قانون "HESS" :

$$\begin{aligned} \Delta G_{r, 298 K}^{\circ} &= \sum \Delta G_f^{\circ}(\text{النواتج}) - \sum \Delta G_f^{\circ}(\text{المتفاعلات}) \\ \rightarrow \Delta G_{r, 298 K}^{\circ} &= 2\Delta G_{f(NOCl)}^{\circ} - [2\Delta G_{f(NO)}^{\circ} + \Delta G_{f(Cl_2)}^{\circ}] = 2[\Delta G_{f(NOCl)}^{\circ} - \Delta G_{f(NO)}^{\circ}] \\ \text{حيث : } (\Delta G_{f(Cl_2)}^{\circ} &= 0) \text{ لأن } (Cl_2) \text{ عنصر بسيط.} \\ \rightarrow \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} &= 2 \times (66,37 - 86,71) \\ \rightarrow \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} &= -40,68 \text{ kJ/mole} \end{aligned}$$

### 5- حساب الأنتروبي لجزيئة الكلور $(Cl_2)$ في الحالة القياسية و عند الدرجة $(298 K)$ :

لدينا القانون :

$$\begin{aligned} \Delta G_{r, 298 K}^{\circ} &= \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} - T\Delta S_{r, 298 K}^{\circ} \\ \rightarrow \Delta S_{r, 298 K}^{\circ} &= \frac{\Delta H_{r, 298 K}^{\circ} - \Delta G_{r, 298 K}^{\circ}}{T} \end{aligned}$$

$$\rightarrow \Delta S_{r, 298 K}^{\circ} = \frac{-75,58 - (-40,68)}{298}$$

$$\rightarrow \Delta S_{r, 298 K}^{\circ} = -0,117 \text{ kJ / mole}$$

و حسب "HESS" :

$$\Delta S_{r, 298 K}^{\circ} = \sum S_{(\text{التوايح})}^{\circ} - \sum S_{(\text{المتفاعلات})}^{\circ}$$

$$\rightarrow \Delta S_{r, 298 K}^{\circ} = 2S_{(NOCl)}^{\circ} - [S_{(Cl_2)}^{\circ} + 2S_{(NO)}^{\circ}]$$

$$\rightarrow S_{(Cl_2)}^{\circ} = 2[S_{(NOCl)}^{\circ} - S_{(NO)}^{\circ}] - \Delta S_{r, 298 K}^{\circ}$$

$$\rightarrow S_{(Cl_2)}^{\circ} = 2(263,66 - 210,67) - (-0,117 \cdot 10^3)$$

$$\rightarrow S_{(Cl_2)}^{\circ} = +223,09 \text{ J / K. mole}$$

### التمرين 20 :

احسب التغيرات في أنثروبي المحيط ( $\Delta S_{ext.}$ )، أنثروبي النظام ( $\Delta S_{syst.}$ ) و الأنثروبي الكليّة (أنثروبي الكون) ( $\Delta S_{tot.}$ ) المرافقة لتسخين (1 مول) من الفضة ( $Ag$ ) عند ضغط ثابت من (298 K) إلى (1500 K) في الحالتين التاليتين :

1- إذا كان التحوّل عكوسًا.

2- إذا كان التحوّل غير عكوسٍ بالتسخين في فرنٍ عند (1500 K).

### الحل :

1- حساب التغير في الأنثروبي في حالة تحوّل عكوس :

$$\Delta S_{tot.} = \Delta S_{syst.} + \Delta S_{ext.}$$

حيث :

$$* \Delta S_{syst.} = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{rev.}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n \cdot c_p \cdot dT}{T} = n \cdot c_p \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = n \cdot c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\rightarrow \Delta S_{syst.} = 1 \times 29,5 \times \ln \frac{1500}{298}$$

$$\rightarrow \Delta S_{syst.} = +52,71 \text{ J / K}$$

$$* \Delta S_{ext.} = - \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{rév.}}{T} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{n \cdot c_p \cdot dT}{T} = - n \cdot c_p \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = - n \cdot c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_{ext.} = - 1 \times 29,5 \times \ln \frac{1500}{298}$$

$$\rightarrow \Delta S_{ext.} = - 52,71 \text{ J / K}$$

$$\Delta S_{tot. (rév.)} = \Delta S_{syst.} + \Delta S_{ext.} = + 52,71 - 52,71$$

$$\Delta S_{tot. rév.} = 0$$

2- حساب التغيّر في الأنثروبي في حالة تحوّل غير عكوس :

$$* \Delta S_{syst.} = - \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{irr.}}{T} + \sigma$$

باعتبار أنّ الأنثروبي هي دالة حالة، فإنّ  $(\Delta S_{syst.})$  في التحوّل العكوس هي نفسها في التحوّل غير العكوس

$$\rightarrow \Delta S_{syst.} = + 52,71 \text{ J / K}$$

$$* \Delta S_{ext.} = - \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q}{T_{ext.}}$$

$(T_{ext.})$  : تمثّل درجة حرارة الوسط الخارجيّ، وهو الفرن.

$$\rightarrow \Delta S_{ext.} = - \int_{(1)}^{(2)} \frac{n \cdot c_p \cdot dT}{T_{four.}} = - \frac{n \cdot c_p}{T_{four.}} \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT = - \frac{n \cdot c_p}{T_{four.}} \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\rightarrow \Delta S_{ext.} = - \frac{1 \times 29,5}{1500} \times (1500 - 298)$$

$$\rightarrow \Delta S_{ext.} = - 23,63 \text{ J / K}$$

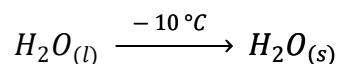
$$\Delta S_{tot. (irr.)} = \Delta S_{syst.} + \Delta S_{ext.} = + 52,71 - 23,63$$

$$\rightarrow \Delta S_{tot. (irr.)} = + 29,07 \text{ J / K} > 0$$

**التمرين 21 :**

أحسب التغيّر في الأنثروبي الحرّة لواحد مول من الماء خلال تحوّله عند الضّغط الجوّيّ من الحالة السائلة إلى الحالة

الصّلبة :



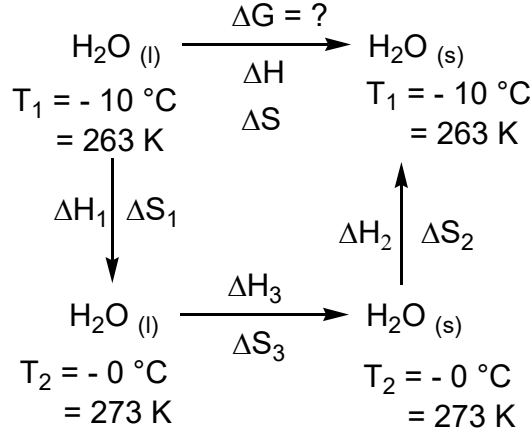
و ذلك بعد حساب كلٍّ من الأنتالبي ( $\Delta H$ ) و الأنتروبي ( $\Delta S$ ).

يُعطى :

$$\Delta H_{fusion (glace)} = + 1438 \text{ cal / mole } ;$$

$$c_{P(s)} = + 9 \text{ cal / K.mole } ; \quad c_{P(l)} = + 18 \text{ cal / K.mole}$$

الحلّ :



1- حساب الأنتالبي ( $\Delta H$ ) :

من الحلقة :

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

حيث :

$$* \Delta H_1 = n \cdot c_{P(l)} \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT = n \cdot c_{P(l)} \cdot (T_2 - T_1) = 1.18 \times (273 - 263) = 180 \text{ cal.}$$

$$* \Delta H_2 = -n \cdot \Delta H_{fusion} = -1.1438 = -1438 \text{ cal.}$$

$$* \Delta H_3 = n \cdot c_{P(s)} \cdot \int_{T_2}^{T_1} dT = n \cdot c_{P(s)} \cdot (T_1 - T_2) = 1.9 \times (263 - 273) = -90 \text{ cal.}$$

$$\rightarrow \Delta H = 180 + (-1438) + (-90)$$

$$\rightarrow \Delta H = -1348 \text{ cal}$$

2- حساب الأنتروبي ( $\Delta S$ ) :

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

حيث :

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

التحوّل ثابت الضّغط :

$$\rightarrow \Delta S = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_P}{T} = n \cdot c_P \cdot \int_{(1)}^{(2)} \frac{dT}{T}$$

و منه :

$$* \Delta S_1 = n \cdot c_{P(l)} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = n \cdot c_{P(l)} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \times 18 \times \ln \frac{273}{263} = 0,672 \text{ cal / K}$$

$$* \Delta S_1 = \frac{-n \cdot \Delta H_{fusion}}{T_{fusion}} = \frac{-1 \times 1438}{273} = -5,27 \text{ cal / K}$$

$$* \Delta S_3 = n \cdot c_{P(s)} \cdot \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{T} = n \cdot c_{P(s)} \cdot \ln \frac{T_1}{T_2} = 1 \times 9 \times \ln \frac{263}{273} = -0,336 \text{ cal / K}$$

$$\rightarrow \Delta S = 0,672 + (-5,27) + (-0,336)$$

$$\rightarrow \Delta S = -4,934 \text{ cal / K}$$

3- حساب الأنتالبي الحرّة ( $\Delta G$ ) :

لدينا القانون :

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

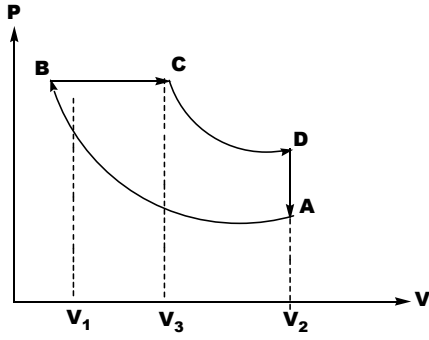
حيث :

$$\begin{cases} \Delta H = -1348 \text{ cal} \\ \Delta S = -4,934 \text{ cal / K} \\ T = 263 \text{ K} \end{cases}$$

$$\rightarrow \Delta G = -1348 - 263 \cdot (-4,934)$$

$$\rightarrow \Delta G = -50,36 \text{ cal}$$

التمرين 22 :



محرك "Diesel" يعمل حسب الحلقة الممثلة في الشكل المقابل حيث

تقوم واحد مول من غازٍ مثاليٍّ بحلقةٍ متكوّنةٍ من الفروع التالية :

انضغاط كظوم (A - B) متبوع بتمددٍ متساوي الضّغط (B - C)،  
ثمّ تمدد كظوم (C - D) متبوع بتحوّلٍ متساوي الحجم (D - A).

1- عبّر عن درجات الحرارة عند كلّ نقطةٍ من الحلقة بدلالة الحجم (V<sub>1</sub>)، (V<sub>2</sub>)، و (V<sub>3</sub>).

2- عبّر عن كمّيّات الحرارة في كلّ مرحلةٍ، و في الحلقة.

3- أوجد العمل المبذول خلال الحلقة.

4- برهن أنّ المردود :

$$\rho = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\left(\frac{1}{r_e}\right)^\gamma - \left(\frac{1}{r_c}\right)^\gamma}{\left(\frac{1}{r_e}\right) - \left(\frac{1}{r_c}\right)}$$

علماً أنّ :

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} ; r_c = \frac{V_2}{V_1} ; r_e = \frac{V_3}{V_1}$$

5- تطبيقٌ عدديّ : r<sub>c</sub> = 15، r<sub>e</sub> = 5 و γ = 1,5

الحلّ :

1- التّعبير عن درجات الحرارة عند كلّ نقطةٍ من الحلقة بدلالة الحجم (V<sub>1</sub>)، (V<sub>2</sub>)، و (V<sub>3</sub>) :

- التحوّل (A - B) تحوّل كظوم :

$$\rightarrow T_A \cdot V_A^{\gamma-1} = T_B \cdot V_B^{\gamma-1}$$

$$\begin{cases} V_A = V_2 \\ V_B = V_1 \end{cases} \rightarrow T_A \cdot V_2^{\gamma-1} = T_B \cdot V_1^{\gamma-1}$$

$$\rightarrow \frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

- التحوّل (B - C) تحوّل الضّغط فيه ثابت ( $P_B = P_C$ ) :

$$\rightarrow \begin{cases} P_B V_B = RT_B \rightarrow \frac{V_B}{V_C} = \frac{T_B}{T_C} = \frac{V_1}{V_3} \\ P_C V_C = RT_C \end{cases}$$

$$\rightarrow \frac{T_B}{T_C} = \frac{V_1}{V_3}$$

- التحوّل (C - D) تحوّل كظوم :

$$\rightarrow T_C \cdot V_C^{\gamma-1} = T_D \cdot V_D^{\gamma-1}$$

$$\begin{cases} V_C = V_3 \\ V_D = V_2 \end{cases} \rightarrow T_C \cdot V_3^{\gamma-1} = T_D \cdot V_2^{\gamma-1}$$

$$\rightarrow \frac{T_C}{T_D} = \left( \frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1}$$

2- التّعير عن كمّيات الحرارة ( $Q_i$ ) في كلّ مرحلة، و في الحلقة :

$$* Q_{AB} = 0$$

$$* Q_{BC} = n \cdot c_p \cdot (T_C - T_B) = c_p \cdot (T_C - T_B)$$

$$* Q_{CD} = 0$$

$$* Q_{DA} = n \cdot c_v \cdot (T_A - T_D) = c_v \cdot (T_A - T_D)$$

$$* Q_{tot.} = c_p \cdot (T_C - T_B) + c_v \cdot (T_A - T_D)$$

3- إيجاد العمل المبذول ( $W$ ) خلال الحلقة :

$$\Delta U = 0 = W + Q_{tot.}$$

$$\rightarrow W = c_p \cdot (T_B - T_C) + c_v \cdot (T_D - T_A)$$

4- برهان علاقة المردود ( $\rho$ ) :

يعرّف المردود بالعلاقة ( $\rho$ ) :

$$\rho = \left| \frac{W}{Q_1} \right|$$

حيث :

$$\begin{cases} W = c_p \cdot (T_B - T_C) + c_v \cdot (T_D - T_A) \\ Q_1 = Q_{AB} = c_p \cdot (T_C - T_B) \end{cases}$$

$$\rightarrow \rho = \left| \frac{c_p \cdot (T_B - T_C) + c_v \cdot (T_D - T_A)}{c_p \cdot (T_C - T_B)} \right| = \left| \frac{c_p \cdot (T_B - T_C)}{c_p \cdot (T_C - T_B)} + \frac{c_v \cdot (T_D - T_A)}{c_p \cdot (T_C - T_B)} \right|$$

$$\rightarrow \rho = \left| -1 + \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{(T_D - T_A)}{(T_C - T_B)} \right| = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{(T_D - T_A)}{(T_C - T_B)}$$

نكتب  $(T_D)$  و  $(T_A)$  بدلالة  $(T_C)$  و  $(T_B)$ ، فنجد :

$$T_D = T_C \cdot \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad ; \quad T_A = T_B \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$\rightarrow \rho = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\left[ T_C \cdot \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} - T_B \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \right]}{(T_C - T_B)}$$

نُخرج  $(T_B)$  عاملاً مشتركاً، فنجد :

$$\rho = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{T_B \cdot \left[ \frac{T_C}{T_B} \cdot \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \right]}{T_B \cdot \left(\frac{T_C}{T_B} - 1\right)}$$

$$\rightarrow \rho = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\left[ \frac{T_C}{T_B} \cdot \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \right]}{\left(\frac{T_C}{T_B} - 1\right)} \quad ; \quad \frac{T_C}{T_B} = \frac{V_3}{V_1}$$

$$\rightarrow \rho = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\left[ \frac{V_3}{V_1} \cdot \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \right]}{\frac{V_3}{V_1} - 1}$$

نضرب في :

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$\rightarrow \rho = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\left[ \frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{V_3}{V_1} \cdot \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} - \frac{V_1}{V_2} \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \right]}{\frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{V_3}{V_1} - \frac{V_1}{V_2}}$$

حيث :

$$\frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{V_3}{V_1} \cdot \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma} \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{-1} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma}$$

$$\rightarrow \rho = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\left[ \left( \frac{V_3}{V_2} \right)^\gamma - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma \right]}{\frac{V_3}{V_2} - \frac{V_1}{V_2}}$$

علمًا أنّ :

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{1}{r_e} \quad ; \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{r_c}$$

$$\rightarrow \rho = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\left[ \left( \frac{1}{r_e} \right)^\gamma - \left( \frac{1}{r_c} \right)^\gamma \right]}{\frac{1}{r_e} - \frac{1}{r_c}}$$

5- تطبيق عددي :

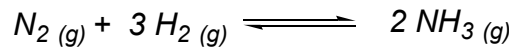
$$\rho = 1 - \frac{1}{1,5} \times \left[ \frac{\left( \frac{1}{5} \right)^{1,5} - \left( \frac{1}{15} \right)^{1,5}}{\frac{1}{5} - \frac{1}{15}} \right] = 1 - \frac{1}{1,5} \times \frac{0,072}{0,133}$$

$$\rightarrow \rho = 0,75$$

**التمرين 23 :**

1- أعط عبارتيّ تغيّريّ كلّ من الأنتالبي الحرّة ( $\Delta G$ ) و الطّاقة الحرّة ( $\Delta F$ ) بدلالة الضّغط ( $P$ ) و الحجم ( $V$ ).

2- أ- أعط العبارتيّ الحرفيتيّين لثابتة الاتّزان [ $K_p(T)$ ] للتّوازن التّالي :



ب- كم هو عدد أطوار هذا الاتّزان ؟

ج- ما هي العوامل الثلاثة التي تتحكّم في تغيير اتّجاه هذا الاتّزان ؟

3- أعط باختصارٍ نصّ مبدأ "Le Chatelier" مع مثالٍ بسيطٍ للتّوضيح.

**الحلّ :**

1- عبارتا تغيّريّ كلّ من الأنتالبي الحرّة ( $\Delta G$ ) و الطّاقة الحرّة ( $\Delta F$ ) بدلالة الضّغط ( $P$ ) و الحجم ( $V$ ) :

$$* G = H - T.S$$

$$\rightarrow dG = dH - TdS - SdT$$

حيث :

$$H = U + P.V$$

$$\rightarrow dH = dU + P.dV + V.dP$$

$$\rightarrow dG = dU + P.dV + V.dP - T.dS - S.dT$$

حيث :

$$\begin{cases} dU = \delta Q + \delta W \\ \delta Q = T.dS \\ \delta W = -P.dV \end{cases}$$

$$\rightarrow dG = T.dS - P.dV + P.dV + V.dP - T.dS - S.dT$$

$$\rightarrow dG = V.dP - S.dT$$

$$T = C^{te} \rightarrow dG = V.dP$$

$$* F = U - T.S$$

$$\rightarrow dF = dU - T.dS - S.dT$$

$$\rightarrow dF = \delta Q + \delta W - T.dS - S.dT$$

$$\rightarrow dF = T.dS - P.dV - T.dS - S.dT$$

$$\rightarrow dF = -P.dV - S.dT$$

$$T = C^{te} \rightarrow dF = -P.dV$$

2- أ- العبارتان الحرفيتان لثابتة الاتزان :

$$\begin{cases} K_p(T) = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 \cdot P_{N_2}} \\ K_p(T) = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{R.T}} \end{cases}$$

ب- عدد الأطوار :  $\varphi = 1$

ج- العوامل المتحكّمة في اتجاه الاتزان هي : درجة الحرارة، الضّغط و التّركيبة.

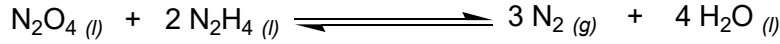
3- نصّ "Le Chatelier" :

“يتّجه اتزان ما نحو الجهة المناقضة للتّغيير الذي خضع له”

مثال : في حالة التّسخين، يتّجه التّوازن نحو التّبريد، أي إلى الجهة الماصّة للحرارة.

## التمرين 24 :

ليكن الاتزان التالي عند درجة الحرارة (25 °C) و تحت ضغط (1 atm) :



قبل التفاعل، كان عدد مولات المتفاعلات يساوي (5 moles)، و عند الاتزان أصبح لدينا (1,66 moles) من  $(\text{N}_2\text{O}_4)$  و (2,34 moles) من  $(\text{N}_2\text{H}_4)$ .

1- أوجد، عند الاتزان، عدد مولات  $(\text{N}_2)$  و عدد مولات  $(\text{H}_2\text{O})$ .

2- أحسب ثابتة الاتزان  $(K_p)$ .

3- أحسب التغير في الأنثالي الحرّة القياسيّة  $(\Delta G_{298}^\circ)$ .

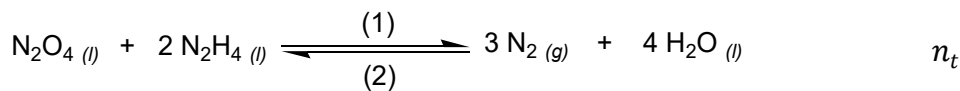
4- إذا كان  $(\Delta S > 0)$ ، فما هو التأثير على الاتزان :

أ- عند رفع درجة الحرارة ؟

ب- عند رفع الضّغط ؟

ج- عند إضافة الماء ؟

الحلّ :



$t = 0$	$a$	$b$	$0$	$0$	$a + b$
$t_{\text{éq.}}$	1,66	2,34	$3x$	$4x$	$4 + 7x$
	$a - x$	$b - 2x$	$3x$	$4x$	$a + b + 4x$

$$1) \begin{cases} a - x = 1,66 \\ b - 2x = 2,34 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} a + b - 3x = 4 \\ a + b = 5 \end{cases} \rightarrow 5 - 3x = 4 \rightarrow x = \frac{1}{3} \rightarrow \mathbf{x = 0,33 \text{ mole}}$$

$$\rightarrow \begin{cases} n_{\text{N}_2} = 1 \text{ mole} \\ n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{4}{3} = 1,33 \text{ mole} \end{cases}$$

$$2) \begin{cases} K_p = P_{N_2}^3 \\ P_{N_2} = x_{N_2} \cdot P = \frac{n_{N_2}}{n_t} \cdot P \\ n_t = 1,66 + 2,34 + 1 + 1,33 \rightarrow n_t = \mathbf{6,33 \text{ moles}} \end{cases}$$

$$P_{N_2} = \frac{1}{6,33} \cdot 1 \rightarrow K_p = \left(\frac{1}{6,33}\right)^3$$

$$\rightarrow K_p = \mathbf{3,94 \cdot 10^{-3}}$$

$$P = 1 \text{ atm} \rightarrow K_p = K_c$$

$$3) K_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T}} \rightarrow \Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$

$$\rightarrow \Delta G^\circ = \mathbf{13727 \text{ J / mole} > 0}$$

$$4) \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \rightarrow \Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T \cdot \Delta S^\circ$$

$$\begin{cases} \Delta G^\circ > 0 \\ \Delta S^\circ > 0 \end{cases} \rightarrow \Delta H^\circ > 0$$

← الاتجاه (1) هو الاتجاه الماص للحرارة (endothermique).

أ- عند رفع درجة الحرارة ( $T^\uparrow$ )، التوازن يتحرك في الجهة (1) (الماصة للحرارة).

ب- عند رفع درجة الضغط ( $P^\uparrow$ )، التوازن يتحرك في اتجاه انخفاض عدد المولات الغازية، أي في الاتجاه (2).

ج- بإضافة الماء، التوازن يتحرك في الاتجاه (2).

تمارين

و

حلولها المفصلة

## التمرين 01 :

1 مول من غازٍ مثاليّ تحتلّ حجمًا قدره (22,4 l) في الشّروط النّظاميّة : (T = 273 K) و (P = 1 atm).

1- ما هي قيمة ثابتة الغازات المثاليّة (R) :

أ- عندما يكون الضّغط (P) بالجوّ (atm) و الحجم (V) باللتر (l) ؟

ب- عندما يكون الضّغط (P) بالمليّميتر زئبق (mmHg) و الحجم (V) باللتر (l) ؟

ج- عندما يكون الضّغط (P) بالجوّ (atm) و الحجم (V) بالمليّليتر (ml, cm<sup>3</sup>) ؟

2- أوجد قيمة (R) بالجول (J) و بالحريرة (cal).

## الحلّ :

من معادلة الغازات المثاليّة، لدينا :

$$P.V = n.R.T \rightarrow R = \frac{P.V}{n.T}$$

1- قيمة ثابتة الغازات المثاليّة (R) :

أ- عندما يكون الضّغط (P) بالجوّ (atm) و الحجم (V) باللتر (l) :

$$\begin{cases} P = 1 \text{ atm} \\ V = 22,4 \text{ l} \\ T = 273 \text{ K} \end{cases} \rightarrow R = \frac{1 \times 22,4}{1 \times 273}$$

$$\rightarrow R = 0,082 \text{ l. atm / K. mole}$$

ب- عندما يكون الضّغط (P) بالمليّميتر زئبق (mmHg) و الحجم (V) باللتر (l) :

$$\begin{cases} P = 760 \text{ mmHg} \\ V = 22,4 \text{ l} \\ T = 273 \text{ K} \end{cases} \rightarrow R = \frac{760 \times 22,4}{1 \times 273}$$

$$\rightarrow R = 62,35 \text{ mmHg. l / K. mole}$$

ج- عندما يكون الضّغط (P) بالجوّ (atm) و الحجم (V) بالمليّليتر (ml, cm<sup>3</sup>) :

$$\begin{cases} P = 1 \text{ atm} \\ V = 22,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \\ T = 273 \text{ K} \end{cases} \rightarrow R = \frac{1 \times 22,4 \times 10^3}{1 \times 273}$$

$$\rightarrow R = 82 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm / K. mole}$$

2- قيم (R) بالجول (J) و بالحريرة (cal) :

الجول هو وحدة الطاقة (العمل شكل من أشكال الطاقة) :

$$[P]. [S.l] W = F.l = P.S.l \rightarrow [W] = [P]. [V] \rightarrow \text{Joule} = \text{Pa.m}^3$$

← لإيجاد قيمة (R) بالجول، نأخذ الضّغط بالباسكال (Pa) و الحجم بالتر المكعب (m<sup>3</sup>) :

$$\begin{cases} P = 1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} \\ V = 22,4 \text{ l} = 22,4 \text{ dm}^3 = 22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \end{cases}$$

$$\rightarrow R = \frac{1,013 \times 10^5 \times 22,4 \times 10^{-3}}{1 \times 273}$$

$$\rightarrow R = 8,31 \text{ J / K.mole}$$

$$\begin{cases} 1 \text{ cal} \rightarrow 4,18 \text{ J} \\ R \rightarrow 8,31 \text{ J / K.mole} \end{cases}$$

$$\rightarrow R \approx 2 \text{ cal / K.mole}$$

## التمرين 02 :

ليكن الغاز المثالي المعرف بمعادلة الحالة : (P.V = n.R.T) حيث :

$$\begin{cases} P = f(V, T) \\ T = f(P, V) \\ V = f(T, P) \end{cases}$$

1- ما هو الفرق بين الضّغط (P) في الحالات الثلاث ؟

2- بين أنّ الحجم (V) هو دالة حالة في الحالة (3).

3- بين، استعانةً بالنظرية الحركية للغازات المثالية، أنّ جداء الضّغط و الحجم يبقى ثابتاً عند تحوّل حروري. لمن هذا

القانون ؟

## الحل :

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

1- الفرق بين الضّغط (P) في الحالات الثلاث :

$$* P = f(V, T) \leftarrow \text{الضّغط "دالة حالة" للحجم و درجة الحرارة.}$$

$$* T = f(P, V) \text{ و } V = f(T, P) \leftarrow \text{الضّغط "متغيرة حالة" لدالتي الحالة (T) و (V) على الترتيب.}$$

2- برهان أن الحجم ( $V$ ) هو دالة حالة في الحالة (3) :

بما أن ( $V$ ) دالة حالة للمتغيرين ( $T$ ) و ( $P$ )، فإن تفاضله يمكن أن يكتب على الشكل :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot dT$$

و يكون ( $V$ ) دالة حالة إذا كان تفاضله ( $dV$ ) تامًا و دقيقًا، و يحققُ العلاقة :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$V = \frac{nRT}{P} \rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{nRT}{P}\right) = -\frac{nRT}{P^2} \rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{nRT}{P^2}\right) = -\frac{nR}{P^2} \dots\dots\dots (1) \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{P}\right) = \frac{nR}{P} \rightarrow \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{nR}{P}\right) = -\frac{nR}{P^2} \dots\dots\dots (2) \end{cases}$$

$$(1) = (2) = -\frac{nR}{P^2}$$

← التفاضل ( $dV$ ) تفاضل تام و دقيق، و الدالة ( $V$ ) دالة حالة لكل من ( $P$ ) و ( $T$ ).

3- برهان، استعانةً بالنظرية الحركية للغازات المثالية، أن جداء الضغط و الحجم يبقى ثابتًا عند تحوّل حروري :

$$T = C^{te} \overset{?}{\rightarrow} PV = C^{te}$$

يُعرّف الضغطُ بالعلاقة :

$$P = \frac{1}{3} \cdot n' \cdot m \cdot v^2$$

حيث : ( $n'$ ) عدد جزيئات الغاز، ( $m$ ) كتلة الجزيئات و ( $v$ ) سرعة الجزيئات.

$$PV = \left(\frac{1}{3} \cdot n' \cdot m \cdot v^2\right) V = \frac{1}{3} \cdot n' \cdot m \cdot v^2 \cdot V \cdot \left(2 \cdot \frac{1}{2}\right) = \frac{2}{3} \cdot n' \cdot V \cdot \left(\frac{1}{2} m \cdot v^2\right)$$

علمًا أن :

$$E_C = \frac{1}{2} m \cdot v^2 \quad ; \quad n' = \frac{N}{V} \rightarrow N = n' \cdot V$$

( $N$ ) : عدد أفوقادرو ؛ ( $V$ ) : الحجم المحتل من (1) مول من الغاز.

$$PV = \frac{2}{3} \cdot E_C \cdot n' \cdot V = \frac{2}{3} \cdot N \cdot E_C = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot RT\right)$$

بما أنّ درجة الحرارة ثابتة ( $T = C^{te}$ ) (لم تُمنَح حرارة للغاز)، فإنّ الطّاقة الحركيّة ( $E_C$ ) للجزيئات لا تتغيّر،  
و الجداء ( $PV$ ) يبقى ثابتاً.

هذا القانون لـ (Boyle – Mariotte).

### التمرين 03 :

احسب الطّاقة الحركيّة المتوسطة لواحد مول ( $1 \text{ mole}$ ) من غازٍ مثاليّ عند ( $25^\circ\text{C}$ ).

### الحلّ :

تُعطى الطّاقة الحركيّة لمولٍ من غازٍ مثاليّ بالعلاقة :

$$E_C = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T$$

$$\rightarrow E_C = \frac{3}{2} \times 8,31 \times 298$$

$$\rightarrow E_C = 3714,57 \text{ J / mole}$$

### التمرين 04 :

علماً أنّ الهواء يشتمل على الأكسجين ( $O_2$ ) بنسبة (21%)، و على الآزوت ( $N_2$ ) بنسبة (79%) (نسبٌ  
مئويّةٌ موليّةٌ) :

1- احسب عدد جزيئات الهواء التي تصطدم بجدار إناءٍ كرويّ نصف قطره ( $10 \text{ cm}$ ) تحت ضغط ( $1 \text{ atm}$ )  
و عند درجة الحرارة ( $0^\circ\text{C}$ ).

2- نرفع درجة الحرارة إلى ( $100^\circ\text{C}$ ). كيف يتغيّر عدد الجزيئات و الضغوط الجزيئية ؟

### الحلّ :

1- عدد جزيئات الهواء = عدد جزيئات ( $O_2$ ) + عدد جزيئات ( $N_2$ )، و لحساب عدد الجزيئات، يكفي حساب  
عدد المولات، حيث :

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$$

بافتراض غازيّ ( $O_2$ ) و ( $N_2$ ) مثاليّين :

و لأنّ الغاز يتميِّز بخاصية الانتشار، و شغل كامل الحجم الذي يوضع فيه، يكون لدينا :

$$V_{O_2} = V_{N_2} = V_{\text{الكرة}}$$

حيث :

$$V_{\text{الكرة}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 = \frac{4}{3} \times 3,14 \times 10^3 = 4186,67 \text{ cm}^3$$

$$\mathbf{V_{O_2} = V_{N_2} = V_{\text{الكرة}} = 4,19 \text{ l}}$$

$$\begin{cases} n_t \rightarrow 100 \% \\ n_{N_2} \rightarrow 79 \% \end{cases} \quad \text{و} \quad \begin{cases} n_t \rightarrow 100 \% \\ n_{O_2} \rightarrow 21 \% \end{cases} \quad \leftarrow \text{التسبب المئوية موليّة}$$

$$\rightarrow \begin{cases} n_{O_2} = \frac{21}{100} \cdot n_t = x_{O_2} \cdot n_t \rightarrow x_{O_2} = 0,21 \\ n_{N_2} = \frac{79}{100} \cdot n_t = x_{N_2} \cdot n_t \rightarrow x_{N_2} = 0,79 \end{cases}$$

$$P_i = x_i \cdot P_t$$

$$\rightarrow \begin{cases} P_{O_2} = x_{O_2} \cdot P_t = 0,21 \times 1 \rightarrow P_{O_2} = 0,21 \text{ atm} \\ P_{N_2} = x_{N_2} \cdot P_t = 0,79 \times 1 \rightarrow P_{N_2} = 0,79 \text{ atm} \end{cases}$$

و منه :

$$\rightarrow \begin{cases} n_{O_2} = \frac{P_{O_2} \cdot V_{O_2}}{R \cdot T} = \frac{0,21 \times 4,19}{0,082 \times 273} \rightarrow n_{O_2} = 0,039 \text{ mole} \\ n_{N_2} = \frac{P_{N_2} \cdot V_{N_2}}{R \cdot T} = \frac{0,79 \times 4,19}{0,082 \times 273} \rightarrow n_{N_2} = 0,148 \text{ mole} \end{cases}$$

عدد الجزيئات :

$$N = 6,023 \times 10^{23} \times n$$

$$\rightarrow \begin{cases} N_{O_2} = 6,023 \times 10^{23} \times n_{O_2} = 6,023 \times 10^{23} \times 0,039 = 0,24 \times 10^{23} \text{ moléculés} \\ N_{N_2} = 6,023 \times 10^{23} \times n_{N_2} = 6,023 \times 10^{23} \times 0,148 = 0,89 \times 10^{23} \text{ moléculés} \end{cases}$$

$$N_{\text{air}} = N_{O_2} + N_{N_2} = 0,24 \times 10^{23} + 0,89 \times 10^{23}$$

$$\rightarrow \mathbf{N_{\text{air}} = 1,13 \text{ moléculés.}}$$

-2 عند (100 °C) :

عند التسخين إلى  $(100^\circ C)$ ، لا نتوقع تغييراً في عدد المولات (و بالتالي عدد الجزيئات)، و لكن من المتوقع زيادة ا لضغوط الجزيئية لكل من  $(O_2)$  و  $(N_2)$ ، لأن زيادة الحرارة ← زيادة التصادمات ← زيادة الضغط على الجدران الـ مداخلية للكرة.

$$V = C^{te} \rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

- بالنسبة لـ  $(O_2)$  :

$$\frac{0,21}{273} = \frac{P'_{O_2}}{373}$$

$$\rightarrow P'_{O_2} = 0,28 \text{ atm}$$

- بالنسبة لـ  $(N_2)$  :

$$\frac{0,79}{273} = \frac{P'_{N_2}}{373}$$

$$\rightarrow P'_{N_2} = 1,07 \text{ atm}$$

### التمرين 05 :

طبيب أمريكي عاين مريضاً، فوجد أنّ درجة حرارته  $(98,6^\circ F)$ . إذا علمت أنّ :

$$\begin{cases} 0^\circ C = 32^\circ F \\ 100^\circ C = 212^\circ F \end{cases}$$

فهل يُعاني هذا المريض من الحمى ؟

### الحل :

لدينا النقطتان :

$$\begin{cases} 0^\circ C = 32^\circ F \\ 100^\circ C = 212^\circ F \end{cases}$$

و نعلم أنّه من نقطتين، نستطيع رسم مستقيمٍ عبارته التحليلية من الشكل :

$$y = a \times x + b \rightarrow \begin{cases} 32 = a \times 0 + b \\ 212 = a \times 100 + b \end{cases} \rightarrow \begin{cases} b = 32 \\ 212 = 100 \times a + 32 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} b = 32 \\ a = 1,8 \end{cases}$$

و منه المعادلة هي :

$$y = 1,8 \times x + 32$$

أو

$$t(^{\circ}F) = 1,8 \times t(^{\circ}C) + 32$$

$$\rightarrow 98,6 = 1,8 \times (t^{\circ}C) + 32 \rightarrow (t^{\circ}C) = \frac{98,6 - 32}{1,8}$$

$$\rightarrow t = 37^{\circ}C$$

و منه، فالمریض لا یعاني من الحمى .

### التمرین 06 :

نعتبر وعاءين غير قابلين للتمدد يحتوي أحدهما على غاز الهيدروجين ( $H_2$ )، و الآخر على غاز الميثان ( $CH_4$ ).

في البداية، كان لدينا :

$$\begin{cases} H_2 : P_{H_2} = 5 \text{ atm} ; T_1 = 250 \text{ K} ; V_1 = 10 \text{ l} \\ CH_4 : P_{CH_4} = 5 \text{ atm} ; T_2 = 300 \text{ K} ; V_2 = 40 \text{ l} \end{cases}$$

1- أحسب كتلتي كل من الهيدروجين ( $H_2$ )، و الميثان ( $CH_4$ ) المحتويين في كل وعاء.

2- نسخن الوعاءين حتى الدرجة ( $350 \text{ K}$ ). أحسب ضغط كل من ( $H_2$ ) و ( $CH_4$ ).

3- استعانةً بحنفية، نضع الوعاءين على اتصال.

أ- ماذا يحدث ؟

ب- أحسب الضغطين الجزئيين لكل غاز، و استنتج الضغظ الكلي.

4- نُغلق الحنفية. أحسب كتلتي الهيدروجين ( $H_2$ )، و الميثان ( $CH_4$ ) في كل وعاء.

$$H : 1 ; C : 12 \quad \text{يُعطى :}$$

### الحل :

1- بافتراض الغازين مثاليين :

$$PV = nRT \rightarrow n = \frac{PV}{RT} \rightarrow \begin{cases} m_{H_2} = \frac{M_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot V_{H_2}}{R \cdot T_{H_2}} = \frac{2 \times 5 \times 10}{0,082 \times 250} = 4,878 \text{ g} \\ m_{CH_4} = \frac{M_{CH_4} \cdot P_{CH_4} \cdot V_{CH_4}}{R \cdot T_{CH_4}} = \frac{16 \times 40 \times 400}{0,082 \times 300} = 1040,65 \text{ g} \end{cases}$$

2- حساب الضغطين الجزئيين :

$$\begin{cases} P'_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} \cdot \frac{RT'}{V_{H_2}} = \frac{4,878}{2} \times \frac{0,082 \times 350}{10} = 6,99 \approx 7 \text{ atm} \\ P'_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4}} \cdot \frac{RT'}{V_{CH_4}} = \frac{1040,65}{16} \times \frac{0,082 \times 350}{40} = 46,67 \text{ atm} \end{cases}$$

3- يختلط الهيدروجين مع الميثان، فيحتل كل غاز كامل الفضاء الموقر له :

$$\begin{cases} P''_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} \cdot \frac{R \cdot T'}{(V_{H_2} + V_{CH_4})} = \frac{4,878}{2} \times \frac{0,082 \times 350}{50} = 1,4 \text{ atm} \\ P''_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4}} \cdot \frac{R \cdot T'}{(V_{H_2} + V_{CH_4})} = \frac{1040,65}{16} \times \frac{0,082 \times 350}{50} = 37,33 \text{ atm} \\ P_t = P''_{H_2} + P''_{CH_4} = 1,4 + 37,33 = 38,73 \text{ atm} \end{cases}$$

4- حساب الكتلتين ( $m_{H_2}$ ) و ( $m_{CH_4}$ ) بعد غلق الحنفيّة :

$$\begin{cases} n''_{H_2} = \frac{P''_{H_2} \cdot V_{H_2}}{R \cdot T'} + \frac{P''_{H_2} \cdot V_{CH_4}}{R \cdot T'} = \frac{1,4 \times 10}{0,082 \times 350} + \frac{1,4 \times 40}{0,082 \times 350} = 0,49 + 1,95 = 2,44 \text{ moles} \\ \rightarrow m''_{H_2} = 2,44 \times 2 = \mathbf{4,88 \text{ g}} \\ n''_{CH_4} = \frac{P''_{CH_4} \cdot V_{CH_4}}{R \cdot T'} + \frac{P''_{CH_4} \cdot V_{H_2}}{R \cdot T'} = \frac{37,33 \times 40}{0,082 \times 350} + \frac{37,33 \times 10}{0,082 \times 350} = 52,03 + 13,01 \text{ moles} \\ \rightarrow m''_{CH_4} = 65,04 \times 16 = \mathbf{1040,64 \text{ g}} \end{cases}$$

### التمرين 07 :

لتكن عدّة غازات في الشّروط ( $P, T, V$ ) للغاز ( $i$ ). هذه الغازات موجودة في خليط له حجم ( $V$ ) ، ضغط ( $P$ ) و درجة حرارة ( $T$ ).

1- برهن أنّ :

$$\frac{P \cdot V}{T} = \sum_i \frac{P_i \cdot V_i}{T_i}$$

2- تطبيق عدديّ :

نقومُ بخلط ( $4 \text{ cm}^3$ ) من غازٍ أوّلٍ تحت درجة الحرارة ( $7^\circ \text{C}$ ) و ضغط ( $56 \text{ cmHg}$ ) مع غازٍ ثانٍ حجمه ( $6 \text{ cm}^3$ ) تحت ( $17^\circ \text{C}$ ) و ضغطه ( $58 \text{ cmHg}$ ). هذا الخليط موجودٌ في أنبوبٍ مقلوبٍ في حوض زئبق. ارتفاع هذا الأنبوب فوق الحوض هو ( $21 \text{ cm}$ ) و مساحته ( $S = 1 \text{ cm}^3$ ). علمًا أنّ الضّغط الخارجيّ هو ( $76 \text{ cmHg}$ ). أوجد ارتفاع الزئبق ( $h$ ) في الأنبوب إذا كانت درجة الحرارة للخليط هي ( $15^\circ \text{C}$ ).

## الحل :

1- لدينا من أجل مكوّن (i) :

$$n_i = \frac{P_i \cdot V_i}{R \cdot T_i}$$

[ $n_i$  : عدد مولات المكوّن (i) - غاز -].

و عدد المولات الكلي (المزيج) :

$$n_t = \sum_i n_i = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$$
$$\rightarrow \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \sum_i \frac{P_i \cdot V_i}{R \cdot T_i}$$

باختزال (R)، نجد :

$$\rightarrow \frac{P \cdot V}{T} = \sum_i \frac{P_i \cdot V_i}{T_i} \dots \dots (1)$$

و يعتبر قانون "Dalton" حالة خاصة من المعادلة (1) عند درجة حرارة (T) و حجم (V) ثابتين :

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_1 \cdot V}{T} + \frac{P_2 \cdot V}{T} + \dots + \frac{P_i \cdot V}{T}$$

باختزال (T) و (V) نجد :

$$\mathbf{P = P_1 + P_2 + \dots + P_i}$$

2- إيجاد ارتفاع الزئبق (h) :

لدينا مزيج به مكوّنان (غازان) :

$$\rightarrow \frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} + \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2}$$

حيث : ( $P_1, T_1, V_1$ ) و ( $P_2, T_2, V_2$ ) معروفة :

$$\rightarrow \frac{P \cdot V}{T} = \frac{4 \times 56}{(273 + 7)} + \frac{6 \times 58}{(273 + 17)}$$

نبحث عن حجم و ضغط المزيج الغازي :

$$\begin{cases} T = 273 + 15 = 288 \text{ K} \\ V = (S \times 21) = 21 \text{ cm}^3 = (21 - h) \times S = (21 - h) \times 1 = 21 - h \end{cases}$$

عند التوازن :

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

الضَّغَطُ الدَّاخِلِيّ = ضَغَطُ الرُّبُقِ دَاخِلِ الْإِنَاءِ + ضَغَطُ الْمَرْبِجِ

$$\rightarrow P_{int.} = P + h = P_{ext.}$$

علمًا أن :

$$P_{ext.} = 760 \text{ mmHg} = 76 \text{ cmHg} \rightarrow P_{int.} = P + h$$

$$\rightarrow P = 76 - h$$

يُعبَّرُ عَنِ الضَّغَطِ بَارْتِفَاعِ (هَنَّاكَ تَنَاسَبُ طَرْدِيٌّ بَيْنَهُمَا) :

$$P = \frac{m}{S} \cdot g = \rho \cdot \frac{V}{S} \cdot g = \rho \cdot h \cdot g$$

$$\rightarrow P = k \cdot h \quad (P \sim h)$$

(الضَّغَطُ يُمَثَّلُ بَارْتِفَاعِ).

$$\rightarrow \frac{(76 - h) \times (21 - h)}{288} = \frac{56 \times 4}{280} + \frac{58 \times 6}{290}$$

حيث :

$$(P = 76 - h \quad ; \quad V = 21 - h)$$

$$\rightarrow h^2 - 97h + 1020 = 0$$

علمًا أنّ :

$$0 < h < 21$$

$$\Delta = (97)^2 - 4 \times 1020 = 5329$$

$$\rightarrow \sqrt{\Delta} = 73 \rightarrow \begin{cases} h_1 = \frac{97 + 73}{2} = 85 \text{ cm} \\ h_2 = \frac{97 - 73}{2} = 12 \text{ cm} \end{cases}$$

و منه الإرتفاع المطلوب هو :

$$\mathbf{h = 12 \text{ cm}}$$

## ملاحظة :

من أجل الحجم، كلّ الإرتفاع يكون مشغولاً، لكن، من أجل الضّغط، تكونُ الجزيئات و كأنّها مترابطةً على جدران الأنبوب لتطبّق قوّةً على السّطح.

## التمرين 08 :

الضّغط الذي يوجد داخل عجلةٍ مطاطيّةٍ للسيّارة في فصل الشتاء هو (2 atm) تحت الدّرجة (10 °C) (هذا الضّغط ينصحُ به صانع السيّارة).

1- ما هو الضّغط الذي يكون في فصل الصّيف حيث (30 °C) ؟

2- إذا علمنا أنّ فارق (10 %) في الضّغط بين الفصلين له انعكاساتٌ سلبيةٌ على السّائق، فهل على السّائق أن يأخذ بعين الاعتبار ضغط العجلات عند تغيّر الفصول ؟

## الحل :

1- حساب الضّغط الذي يكون في فصل الصّيف حيث  $(t_2 = + 30 \text{ }^\circ\text{C})$  :  $(T_2 = 303 \text{ K})$

في الشتاء، عجلة السيّارة لها ضغطُ  $(P_1 = 2 \text{ atm})$  عندما تكون درجة الحرارة  $(t_1 = - 10 \text{ }^\circ\text{C})$  :  $(T_1 = 263 \text{ K})$

باعتبار أنّ حجم العجلات لا يتغيّر :

$$(V = C^{te}) \rightarrow \begin{cases} P_1 \cdot V = n \cdot R \cdot T_1 \\ P_2 \cdot V = n \cdot R \cdot T_2 \end{cases}$$
$$\rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \rightarrow P_2 = P_1 \cdot \frac{T_1}{T_2} = 2 \times \frac{303}{263}$$

$$\rightarrow P_2 = 2,30 \text{ atm}$$

2- نعم لأنّ فارق الضّغط بين الفصلين إذا وصل إلى (10 %)، فإنّ له انعكاساتٍ سلبيةً على السّائق :

نقوم بحساب هذا التّغيّر (تغيّر نسبي) :

$$\Delta P = P_2 - P_1 = 2,30 - 2 = 0,30 \text{ atm}$$

$$\frac{\Delta P}{P_1} = \frac{P_2 - P_1}{P_1} = \frac{0,30}{2} = 0,15$$

$$\rightarrow \frac{\Delta P}{P_1} = 15 \%$$

نلاحظ أنّ هذا الفارق يفوق (10 %) الذي يعتبر سلبياً ← يجب الأخذ بعين الاعتبار ضغط العجلات عند تغيير الفصول، لأنّ ارتفاع العجلات في الصيف يؤدي إلى هذا التباعد.

### التمرين 09 :

إناء معدنيّ وزنه (2 kg) فيه (4 kg) من الماء تحت درجة الحرارة (40 °C). نضع في هذا الإناء قطعة من نفس المعدن وزنها (1 kg) و درجة حرارتها (80 °C). بعد التوازن، أصبح الكلّ تحت درجة الحرارة النهائيّة (50 °C). ما هي السعة الحراريّة الكتليّة (أو الحرارة التوعيّة) ( $\bar{c}$ ) للمعدن ؟

### الحل :

تحديد السعة الحراريّة الكتليّة ( $\bar{c}$ ) للمعدن :

$$\left\{ \begin{array}{l} m_{\text{المعدن}} = 2 \text{ kg} \\ m_{H_2O} = 4 \text{ kg} \\ T_f = 40 \text{ }^\circ\text{C} \end{array} \right. ; \left\{ \begin{array}{l} m'_{\text{المعدن}} = 1 \text{ kg} \\ T'_{\text{المعدن}} = 80 \text{ }^\circ\text{C} \\ T'_f = 50 \text{ }^\circ\text{C} \end{array} \right.$$

أثناء التبادل الحراريّ، تكون حرارة الجملة محفوظة ← كمّيّة الحرارة ( $Q$ ) التي يفقدها المعدن المضاف، تكتسبها الجملة (إناء + ماء)، و يكون المجموع الجبريّ لكمّيّات الحرارة معدومًا :

$$\sum_i m_i \cdot c_i \cdot (T_f - T_i) = \sum_i Q_i = 0 \rightarrow Q = -Q'$$

$$\left( Q_{\text{المكتسبة}} = Q_{\text{المفقودة}} \right)$$

$Q_{\text{المفقودة}}$  \* : كمّيّة الحرارة التي يفقدها المعدن المضاف :

$$* Q_{\text{المفقودة}} = -m'_{\text{المعدن}} \cdot \bar{c}_{\text{المعدن}} \cdot \Delta T = -m'_{\text{المعدن}} \cdot \bar{c}_{\text{المعدن}} \cdot (T'_f - T'_{\text{المعدن}})$$

$$\rightarrow Q_{\text{المفقودة}} = -1000 \times \bar{c}_{\text{المعدن}} \times (50 - 80) = + 30000 \times \bar{c}_{\text{المعدن}}$$

$Q_{\text{المكتسبة}}$  \* : كمّيّة الحرارة التي يكتسبها (الإناء + الماء) :

$$* Q_{\text{المكتسبة}} = m_{\text{المعدن}} \cdot \bar{c}_{\text{المعدن}} \cdot \Delta T' + m_{H_2O} \cdot \bar{c}_{H_2O} \cdot \Delta T'$$

كمّيّة الحرارة التي يكتسبها المعدن (الإناء)      كمّيّة الحرارة التي يكتسبها الماء

$$\rightarrow Q_{\text{المكتسبة}} = m_{\text{المعدن}} \cdot \overline{c}_{\text{المعدن}} \cdot (T'_f - T_f) + m_{H_2O} \cdot \overline{c}_{H_2O} \cdot (T'_f - T_f)$$

$$\rightarrow Q_{\text{المكتسبة}} = 2000 \cdot \overline{c}_{\text{المعدن}} \times (50 - 40) + 4000 \times 1 \times (50 - 40) = 20000 \cdot \overline{c}_{\text{المعدن}} + 40000$$

$$Q_{\text{المفقودة}} = Q_{\text{المكتسبة}} \rightarrow 30000 \times \overline{c}_{\text{المعدن}} = 20000 \times \overline{c}_{\text{المعدن}} + 40000$$

$$\rightarrow 3 \times \overline{c}_{\text{المعدن}} - 2 \times \overline{c}_{\text{المعدن}} = 4$$

$$\rightarrow \overline{c}_{\text{المعدن}} = 4 \text{ cal. / } ^\circ\text{C. g}$$

ملاحظة :

انطلاقاً من هذه التجربة، و بمعرفة الحرارة النوعية للماء، يمكن التعرف و تعيين الحرارة النوعية لمختلف المعادن أو المواد، و هذا ما يهدفُ إليه هذا التمرين.

### التمرين 10 :

1- إناءً به (2 kg) من الماء عند (25 °C) نضيف إليه (1 kg) من الماء عند (10 °C). ما هي درجة حرارة الخليط عند الإتزان ؟

2- ما هي كمية الحرارة (بالجول و بالحريرة) اللازمة لتسخين الخليط إلى درجة الحرارة (40 °C) علماً بأن الحرارة النوعية للماء هي : (c<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 4,18 J /K. g) ؟

3- نضعُ في الخليط الساخن سابقاً قطعة حديدٍ ساخنةً وزئماً (200 g) و درجة حرارتها (300 °C). إذا كانت الحرارة النوعية للحديد هي : (c<sub>Fe</sub> = 20 J /K. g)، فماذا يحدث للماء بعد إضافة قطعة الحديد ؟

### الحل :

1- حساب درجة حرارة الخليط عند الإتزان :

الجسمان من نفس الطبيعة و كتلتاهما مختلفتان :

$$\rightarrow T_f = \frac{m_1 \cdot T_1 + m_2 \cdot T_2}{m_1 + m_2}$$

$$\rightarrow T_f = \frac{2 \times 298 + 1 \times 283}{2 + 1}$$

$$\rightarrow T_f = 293 \text{ K} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

2- حساب كمية الحرارة اللازمة لتسخين الخليط إلى درجة الحرارة ( $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ):

$$\begin{cases} T_1' = 20 \text{ }^\circ\text{C} = 293 \text{ K} \\ T_2' = 40 \text{ }^\circ\text{C} = 313 \text{ K} \\ c_{H_2O} = 4,18 \text{ J/K.g} \end{cases}$$

$$\rightarrow Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

(لأن الحرارة النوعية للماء سعة حرارية كتلية).

$$\rightarrow Q = (m_1 + m_2) \cdot c_{H_2O} \cdot (T_2' - T_1')$$

$$\rightarrow Q = (2 + 1) \times 4,18 \times (313 - 293)$$

$$\rightarrow Q = 250800 \text{ J} = 250,8 \text{ kJ} = \frac{250,8}{4,18} \text{ kcal} = 60 \text{ kcal}$$

$$\rightarrow Q = 250,8 \text{ kJ} = 60 \text{ kcal}$$

3- بعد وضع قطعة حديد ساخنة في الخليط الساخن سابقًا:

$$\begin{cases} m_{Fe} = 200 \text{ g} \\ T = 300 \text{ }^\circ\text{C} \\ c_{Fe} = 20 \text{ J/K.g} \end{cases}$$

الجسمان مختلفان في الكتلة و في الطبيعة:

$$\rightarrow T_f' = \frac{m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot T_{H_2O} + m_{Fe} \cdot c_{Fe} \cdot T_{Fe}}{m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} + m_{Fe} \cdot c_{Fe}}$$

$$\rightarrow T_f' = \frac{(3 \times 10^3 \times 4,18 \times 313) + (200 \times 20 \times 573)}{(3 \times 10^3 \times 4,18) + (200 + 20)}$$

$$\rightarrow T_f' = 375,88 \text{ K} = 102,88 \text{ }^\circ\text{C}$$

( $T_{vap.}(H_2O) = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ )  $102,88 \text{ }^\circ\text{C} > 100 \text{ }^\circ\text{C}$  ← بإضافة قطعة الحديد الساخنة إلى الماء الساخن سابقًا، الماء يتبخّر.

### التمرين 11 :

نريد أن نبرد حجرة حجمها ( $40 \text{ m}^3$ ) من ( $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) إلى ( $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ) باستعمال كمية من الثلج. إذا علمت أن

الحرارة اللاطية لدوبان الثلج هي ( $L_f = 80 \text{ cal. / g}$ )، و الكتلة الحجمية للثلج هي ( $\rho = 1 \text{ g / cm}^3$ )،

و باعتبار الهواء غازًا مثاليًا كتلته المولية ( $M = 29 \text{ g / mole}$ )، فما هو حجم هذه الكمية من الثلج اللازمة

لتبريد هذه الحجرة ؟

يُعطى :

$$\gamma = \left(\frac{c_P}{c_V}\right) = 4,1 \quad ; \quad c_P - c_V = R = 2 \text{ cal. / K. mole}$$

الحل :

الحرارة التي تفقدها الغرفة (ذات الحجم الثابت) تكتسبها قطعة الثلج الموجودة عند (0 °C) كئي تذوب (تنصهر)، و هذا من معطيات التمرين :

$$(0 \text{ °C})_{\text{ثلج}} \xrightarrow{L_f = 80 \text{ cal. / g}} (0 \text{ °C})_{\text{ماء}}$$

$$\begin{cases} c_P - c_V = 2 \text{ cal. / mole} \\ \frac{c_P}{c_V} = 1,4 \rightarrow c_P = 1,4 \times c_V \rightarrow 1,4 \times c_V - c_V = 2 \end{cases}$$

$$\rightarrow (1,4 - 1) \times c_V = 2 \rightarrow c_V = \frac{2}{0,4}$$

$$\rightarrow c_V = 5 \text{ cal. / K. mole}$$

\* كميّة الحرارة التي تفقدها الغرفة :

$$Q_{\text{المفقودة}} = -n \cdot c_V \cdot \Delta T = -\frac{m}{M} \cdot c_V \cdot \Delta T = -\frac{V}{V_M} \cdot c_V \cdot \Delta T$$

$$\left( n = \frac{m \text{ (الكتلة)}}{M \text{ (الكتلة الموليّة)}} \quad ; \quad n = \frac{V \text{ (الحجم)}}{V_M \text{ (الحجم المولي)}} \quad ; \quad n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad ; \dots \right)$$

$$\rightarrow Q_{\text{المفقودة}} = \frac{40 \times 10^3}{22,4} \times 5 \times (35 - 40) = -44,65 \times 10^3 \text{ cal.}$$

$$\rightarrow Q_{\text{المفقودة}} \approx 45 \times 10^3 \text{ cal.}$$

\* كميّة الحرارة التي تستقبلها قطعة الثلج :

$$Q' = m \cdot L_f = 80 \cdot m$$

ملاحظة :

عند التوازن الحراريّ، يكونُ المجموعُ الجبريُّ لكميّات الحرارة المتبادلة معدومًا، و نحصلُ على نفس درجة الحرارة

للجسمين المتلامسين.

هذه ليست الحالة في هذا التمرين، إذ الثلج لا ينصهر ثم يسخن إلى (35 °C)، و إلا لكان :

$$Q' = 80 \times m + 0,5 \times m \times (35 - 0) = 97,5 \times m$$

و إنما :

$$Q = Q'$$

$$\left( Q_{\text{المكتسبة}} = Q_{\text{المفقودة}} \right)$$

$$\rightarrow 45 \times 10^3 = 80 \times m$$

$$\rightarrow m = \frac{45 \times 10^3}{80} = 562,5 \text{ g}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{562,5 \text{ (g)}}{1 \text{ (g. cm}^{-3}\text{)}}$$

$$\rightarrow V = 562,5 \text{ cm}^3$$

## التمرين 12 :

أحسب العمل خلال تمدد (1 mole) من غاز مثالي من (0,010 m<sup>3</sup>) إلى (0,100 m<sup>3</sup>) عند (1 atm) في الحالات التالية :

1- تحت ضغط ثابت و مساوٍ إلى (0,100 atm).

2- من (0,010 m<sup>3</sup>) إلى (0,025 m<sup>3</sup>) تحت ضغط ثابت و مساوٍ إلى (0,333 atm) ؛

من (0,025 m<sup>3</sup>) إلى (0,050 m<sup>3</sup>) تحت ضغط ثابت و مساوٍ إلى (0,200 atm) ؛

و أخيرا من (0,050 m<sup>3</sup>) إلى (0,100 m<sup>3</sup>) تحت ضغط ثابت و مساوٍ إلى (0,100 atm).

3- وفق طريق عكوس.

## الحل :

$$\begin{cases} n = 1 \text{ mole} ; P = 1 \text{ atm} \\ T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K} \\ V_1 = 0,01 \text{ m}^3 ; V_2 = 0,1 \text{ m}^3 \end{cases}$$

1- حساب العمل ( $W$ ) عندما ( $P = 0,1 \text{ atm}$ ) :

$$\delta W = -P \cdot dV \rightarrow W_1 = - \int_1^2 P \cdot dV$$

$$P = C^{te} \rightarrow W_1 = - P \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV = - P \cdot [V]_{V_1}^{V_2} = - P \cdot (V_2 - V_1)$$

$$\rightarrow W_1 = - 0,100 \times (1,013 \times 10^5) (Pa) \times (0,100 - 0,010) (m^3) = - 911,7 Pa \cdot m^3$$

$$\rightarrow W_1 = - 911,7 J$$

$$W_2 = W_A + W_B + W_C$$

2- بنفس الطريقة، حساب العمل ( $W$ ) في الحالات الثلاث بتطبيق العلاقة ( $\delta W = -P \cdot dV$ ). نجد :

$$* W_A = - \int_{V_2}^{V_3} P' \cdot dV = - P' \cdot \int_{V_2}^{V_3} dV = - P' \cdot (V_3 - V_2)$$

$$* W_A = - 0,333 \times 1,013 \times 10^5 \times (0,025 - 0,010) = - 505,99 Pa \cdot m^3 \approx - 506 J$$

$$* W_B = - \int_{V_3}^{V_4} P'' \cdot dV = - P'' \cdot \int_{V_3}^{V_4} dV = - P'' \cdot (V_4 - V_3)$$

$$\rightarrow W_B = - 0,200 \times 1,013 \times 10^5 \times (0,050 - 0,025) = - 506,5 Pa \cdot m^3 \approx - 506 J$$

$$* W_C = - \int_{V_4}^{V_1} P \cdot dV = - P \cdot \int_{V_4}^{V_1} dV = - P \cdot (V_1 - V_4), 5$$

$$\rightarrow W_C = - 0,100 \times 1,013 \times 10^5 \times (0,100 - 0,050) = - 506,5 Pa \cdot m^3 \approx - 506 J$$

$$W_2 = W_A + W_B + W_C = - 506 - 506 - 506$$

$$\rightarrow W_2 = - 1518 J$$

3- حساب العمل وفق طريق عكوس :

خلال تحوّل عكوس، تكون متغيّرات الحالة للنظام (هنا الغاز المثاليّ) مساويةً لمتغيّرات الحالة للوسط الخارجي،

أي أنّه بالنسبة للضغط :

$$P_{ext.} = P_{gaz} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

$$W_3 = W_{rév.} = - \int_1^2 P \cdot dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV$$

$$T = 298 \text{ K} = C^{te}$$

$$\rightarrow W_3 = - n \cdot R \cdot T \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = - n \cdot R \cdot T \cdot [\ln V]_{V_1}^{V_2} = - n \cdot R \cdot T \cdot (\ln V_2 - \ln V_1) = - n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

بالتعويض :

$$W_3 = - 1 \times 8,31 \times 298 \times \ln \frac{0,1}{0,01}$$

(اخترنا القيمة :  $R = 8,31 \text{ J / K} \cdot \text{mole}$ ) بالجول للحصول على العمل بالجول).

$$\rightarrow W_3 = - 671,2 \text{ J}$$

ملاحظة :

التمرين هو تطبيق عبارة العمل ( $W$ ) عند ضغط ثابت، و عند درجة حرارة ثابتة، لاستنتاج أنّ العمل ( $W$ ) يتعلّق بطبيعة مسار التحوّل. (العمل ليس دالة حالة، بل دالة تحوّل).

### التمرين 13 :

نقوم بتسخين إناءٍ يحتوي على ( $6 \text{ g}$ ) من غاز الهيدروجين ( $H_2$ ) الذي نعتبره مثاليًا، فترتفع درجة الحرارة من ( $15^\circ \text{C}$ ) إلى ( $30^\circ \text{C}$ ). أحسب :

1- التغيّر في الطاقة الداخليّة للغاز أثناء هذا التسخين.

2- كميّة الحرارة التي يكتسبها الغاز إذا كان قد وفّر عملاً قدره ( $264 \text{ J}$ ) ؟

يُعطى :  $H : 1$  ;  $\gamma = 1,4$

الحل :

$$\begin{cases} m_{H_2} = 6 \text{ g} \\ T_1 = 15^\circ \text{C} = 288 \text{ K} \\ T_2 = 30^\circ \text{C} = 303 \text{ K} \end{cases}$$

$$1) \Delta U = n \cdot c_V \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT = n \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1) = \frac{m}{M} \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1) = \frac{m}{M} \cdot \frac{R}{(\gamma - 1)} \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\rightarrow \Delta U = \frac{6}{2} \times \frac{8,31}{1,4 - 1} \times (303 - 288) = 3 \times \frac{8,31}{0,4} \times 15$$

$$\rightarrow \Delta U = + 934,87 J$$

$$2) Q = \Delta U - W$$

حيث :  $W = - 264 J$  لأنّه عمل مفقود.

$$\rightarrow Q = 934,87 - (-264 J)$$

$$\rightarrow Q = + 1198,87 J$$

### التمرين 14 :

نعتبر غاز الهيدروجين الموجود في الحالة (1) المعرّفة كما يلي :

$$(V_1 = 50 l \quad ; \quad P_1 = 1 atm \quad ; \quad T_1 = 25^\circ C)$$

نجري على هذا الغاز عدّة تحولاتٍ عكوسةٍ متتاليةٍ :

أ- تحوّل كظوم (*adiabatique*) حتّى تُصبح ( $T_2 = 125^\circ C$ ) ؛

ب- تحوّل ثابت الضّغط (*isobare*) حتّى تُصبح ( $T_3 = 75^\circ C$ ) ؛

ج- تحوّل ثابت الحجم (*isochore*) حتّى تُصبح ( $T_4 = T_1$ ) ؛

د- تحوّل حروريّ (متساوي درجة الحرارة) (*isotherme*) حتّى ترجع الجملة إلى الحالة (1).

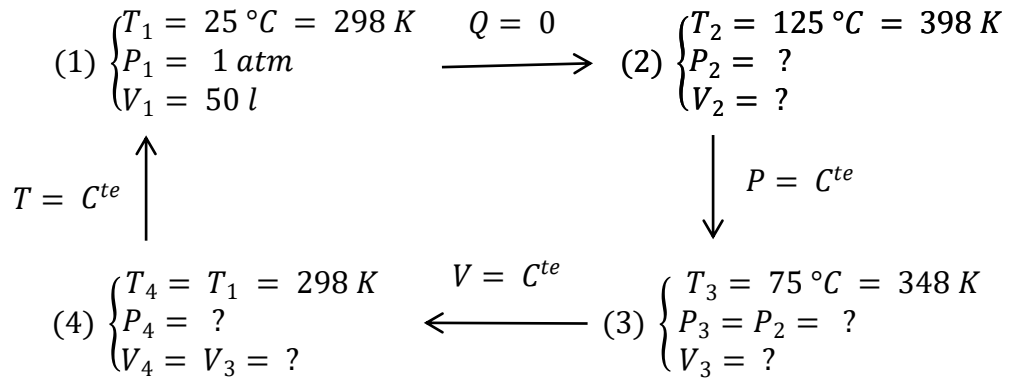
1- ما هو عدد مولات هذا الغاز ؟

2- أرسم مخطّط (*Clapeyron*) ( $P, V$ ) للتحوّلات الأربعة المتتالية.

3- أحسب، لكلّ تحوّل، العمل ( $W$ )، كمّيّة الحرارة ( $Q$ ) و التّعير في الطّاقة الداخليّة ( $\Delta U$ ).

يُعطى :  $\gamma = 1,4$ .

الحل :



1- حساب عدد مولات الهيدروجين ( $n_{H_2}$ ):

باعتبار الغاز مثاليًا :

$$\begin{aligned}
 P_1 \cdot V_1 &= n_{H_2} \cdot R \cdot T_1 \\
 \rightarrow n_{H_2} &= \frac{P_1 \cdot V_1}{R \cdot T} = \frac{1 \times 50}{0,082 \times 298}
 \end{aligned}$$

$$\rightarrow n_{H_2} = 2,05 \text{ moles}$$

2- تمثيل التحوّلات الأربعة في مخطط (Clapeyron):

نُعيّن أولاً الإحداثيات ( $P, V$ ) لكل تحويل :

(1) → (2) :

$$* Q = 0 \rightarrow T \cdot V^{\gamma-1} = C^{te} \rightarrow T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_2^{\gamma-1}$$

$$\rightarrow V_2^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2} \cdot V_1^{\gamma-1} \rightarrow V_2 = \sqrt[\gamma-1]{\frac{T_1}{T_2} \cdot V_1^{\gamma-1}} = \sqrt[1,4-1]{\frac{298}{398} \times 50^{(1,4-1)}}$$

$$\rightarrow V_2 = 24,25 \text{ l}$$

$$* P_2 \cdot V_2 = n_{H_2} \cdot R \cdot T_2$$

$$\rightarrow P_2 = \frac{n_{H_2} \cdot R \cdot T_2}{V_2} = \frac{2 \times 0,082 \times 398}{24,25}$$

$$\rightarrow P_2 = 2,69 \text{ atm}$$

(2) → (3) :

$$* P = C^{te} \rightarrow P_3 = P_2 = 2,69 \text{ atm}$$

$$* P_3 \cdot V_3 = n_{H_2} \cdot R \cdot T_3$$

$$\rightarrow V_3 = \frac{n_{H_2} \cdot R \cdot T_2}{P_2} = \frac{2 \times 0,082 \times 348}{2,69}$$

$$\rightarrow V_3 = 21,22 \text{ l}$$

(3) → (4) :

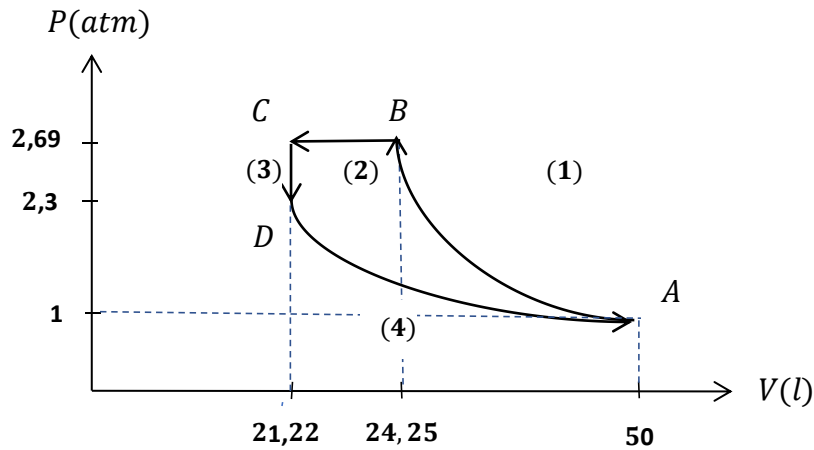
$$* V = C^{te} \rightarrow V_4 = V_3 = 21,22 \text{ l}$$

$$* P_4 \cdot V_4 = n_{H_2} \cdot R \cdot T_4$$

$$\rightarrow P_4 = \frac{n_{H_2} \cdot R \cdot T_4}{V_4} = \frac{2 \times 0,082 \times 298}{21,22}$$

$$\rightarrow P_4 = 2,30 \text{ atm}$$

رسم المخطط :



3- حساب العمل ( $W$ )، كمية الحرارة ( $Q$ ) و التغير في الطاقة الداخلية ( $\Delta U$ ) :

(1) → (2) :  $Q = 0 \rightarrow$

$$* Q_{1 \rightarrow 2} = 0$$

$$* \Delta U_{1 \rightarrow 2} = Q_{1 \rightarrow 2} + W_{1 \rightarrow 2} = 0 + W_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 2}$$

$$\rightarrow \Delta U_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 2} = n \cdot c_V \cdot \Delta T$$

$$\rightarrow \Delta U_{1 \rightarrow 2} = n \cdot \frac{R}{\gamma - 1} \cdot (T_2 - T_1) = 2 \times \frac{8,31}{1,4 - 1} \times (398 - 298)$$

$$\rightarrow \Delta U_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 2} = 4155 \text{ J}$$

(2) → (3) :  $P = C^{te} \rightarrow$

$$* W_{2 \rightarrow 3} = - \int_{V_3}^{V_2} P_2 \cdot dV = - P_2 \cdot (V_3 - V_2) = - 2,69 \times (21,22 - 24,25) = + 8,15 \text{ l. atm}$$

$$\rightarrow W_{2 \rightarrow 3} = 8,15 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \times 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} = + 825,67 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = + 825,67 \text{ J}$$

$$\rightarrow W_{2 \rightarrow 3} = + 825,67 \text{ J}$$

$$* Q_{2 \rightarrow 3} = Q_P = n \cdot c_p \cdot \Delta T' = n \cdot \frac{\gamma \cdot R}{\gamma - 1} \cdot (T_3 - T_2) = 2 \times \frac{1,4 - 8,31}{1,4 - 1} \times (348 - 398)$$

$$\rightarrow Q_{2 \rightarrow 3} = - 2908 \text{ J}$$

$$* \Delta U_{2 \rightarrow 3} = W_{2 \rightarrow 3} + Q_{2 \rightarrow 3} = + 825,67 - 2908 = - 2082,33 \text{ J}$$

$$\rightarrow \Delta U_{2 \rightarrow 3} = - 2082,33 \text{ J}$$

$$(3) \rightarrow (4) : V = C^{te} \rightarrow$$

$$* W_{3 \rightarrow 4} = - \int P \cdot dV = 0$$

$$* Q_{3 \rightarrow 4} = Q_V = n \cdot c_v \cdot \Delta T'' = n \cdot \frac{R}{\gamma - 1} \cdot (T_4 - T_3) = 2 \times \frac{8,31}{1,4 - 1} \times (298 - 348)$$

$$\rightarrow Q_{3 \rightarrow 4} = - 2077,5 \text{ J}$$

$$* \Delta U_{3 \rightarrow 4} = W_{3 \rightarrow 4} + Q_{3 \rightarrow 4} = 0 + Q_{3 \rightarrow 4} = Q_{3 \rightarrow 4} = - 2077,5 \text{ J}$$

$$\rightarrow \Delta U_{3 \rightarrow 4} = - 2077,5 \text{ J}$$

$$(4) \rightarrow (1) : T = C^{te} \rightarrow$$

$$* W_{4 \rightarrow 1} = - \int_{V_4}^{V_1} P \cdot dV$$

$$\rightarrow W_{4 \rightarrow 1} = - \int_{V_4}^{V_1} \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV = - n \cdot R \cdot T_1 \int_{V_4}^{V_1} \frac{dV}{V} = - n \cdot R \cdot T_1 \int_{V_4}^{V_1} \frac{dV}{V} = - n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln[V]_{V_4}^{V_1}$$

$$\rightarrow W_{4 \rightarrow 1} = - n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln(V_1 - V_4) = - n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_1}{V_4} = - 2 \times 8,31 \times 298 \times \ln \frac{50}{21,22}$$

$$\rightarrow W_{4 \rightarrow 1} = - 4247,26 \text{ J}$$

$$* T = C^{te} \rightarrow \Delta U_{4 \rightarrow 1} = 0 \text{ (مفعول جول)}$$

$$* Q_{4 \rightarrow 1} = ?$$

$$\Delta U_{4 \rightarrow 1} = W_{4 \rightarrow 1} + Q_{4 \rightarrow 1} = 0 \rightarrow Q_{4 \rightarrow 1} = - W_{4 \rightarrow 1}$$

$$\rightarrow Q_{4 \rightarrow 1} = + 4247,26 \text{ J}$$

## ملاحظة :

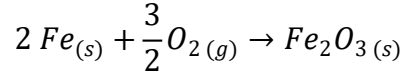
يجب الإنتباه إلى الوحدات و التحويل من وحدة إلى أخرى، و معرفة متى نلجأ إلى قيمة :

$$(R = 0,082 \text{ l. atm. /K. mole})$$

و متى نستعمل :  $(R = 8,31 \text{ J/K. mole})$  أو  $(R = 2 \text{ cal. /K. mol e})$ .

## التمرين 15 :

نضع بُرادة الحديد الصلبة مع غاز الأكسجين داخل أسطوانة بها مكبس ليثبت ضغط الأكسجين عند الضَّغَط (1 atm). يتفاعل الحديد مع الأكسجين ببطءٍ عند درجة الحرارة (25 °C) ليعطي أكسيد الحديد الصلب وفقاً للتفاعل التالي :



احسب العمل ( $W$ ) و تغيّر الطاقة الداخليّة ( $\Delta U$ ) للجسمه علمًا بأنّه كلّما تفاعلت ( $2 \text{ moles}$ ) من الحديد، انتشرت حرارة قدرها ( $831,08 \text{ kJ}$ ).

## الحل :

- حساب العمل ( $W$ ) :

$$W = - \int_{(1)}^{(2)} P. dV$$

$$P = C^{te} \rightarrow W = - P. \int_{V_1}^{V_2} dV = - P. \Delta V$$

حيث (بالنسبة لغاز مثالي) :

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

مع ( $T$ ) و ( $P$ ) ثابتان :

$$\rightarrow \Delta V = \frac{R. T}{P} . \Delta n_{(g)}$$

حيث :

$$\Delta n_{(g)} = \sum n_{\text{(التواتج الغازية)}} - \sum n_{\text{(المتفاعلات الغازية)}}$$

$$\rightarrow \Delta n_{(g)} = -n_{O_2} = -\frac{3}{2} = -1,5 \text{ mole}$$

$$\rightarrow W = -P \cdot \Delta V = -R \cdot T \cdot \Delta n_{(g)} = -8,31 \times 298 \times (-1,5)$$

$$\rightarrow W = + 3714,57 J$$

- حساب التغير في الطاقة الداخلية ( $\Delta U$ ):

$$\Delta U = Q + W$$

حيث:  $Q = -831080 J$  (كمية حرارة منتشرة).

$$\rightarrow \Delta U = -831080 + 3714,57$$

$$\rightarrow \Delta U = -827365,43 J$$

### التمرين 16 :

تتمدد (1 مول) من غاز مثالي موجود عند درجة حرارة أولية (298 K) من ( $P_1 = 5 \text{ atm}$ ) إلى

( $P_2 = 1 \text{ atm}$ ). أحسب في كل حالة درجة الحرارة النهائية ( $T_2$ ), العمل ( $W$ ), كمية الحرارة ( $Q$ ), التغير في

الطاقة الداخلية ( $\Delta U$ ), و التغير في الأنثالي ( $\Delta H$ ) في الحالات الأربع التالية :

1- تمدد حروري عكوس (détente isotherme réversible).

2- تمدد حروري غير عكوس (détente isotherme irréversible).

3- تمدد كظوم عكوس (détente adiabatique réversible).

4- تمدد كظوم غير عكوس (détente adiabatique irréversible).

المعطيات : ( $c_P = 5/2 \cdot R$  ;  $c_V = 3/2 \cdot R$ )

### الحل :

$$\begin{cases} P_1 = 5 \text{ atm} \\ T_1 = 298 \text{ K} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} P_2 = 1 \text{ atm} \\ T_2 = ? \end{cases}$$

1- حالة التمدد الحروري العكوس (la détente isotherme réversible) :

$$* T = C^{te} \rightarrow T_2 = T_1 = 298 \text{ K}$$

$$* T = C^{te} \rightarrow \Delta U_{rév.} = 0 \quad (\text{حسب مفعول جول الأول})$$

$$* T = C^{te} \rightarrow \Delta H_{rév.} = 0 \quad (\text{حسب مفعول جول الثاني})$$

$$* W_{rév.} = ?$$

$$W_{rév.} = \int_1^2 -P_{ext.} dV$$

التحوّل العكوس تحوّل بطيء ← الضّغط الخارجيّ ( $P_{ext.}$ ) يساوي ضغط الغاز ( $P_g$ )، أي :

$$P_{ext.} = P_g = \frac{n.R.T}{V}$$

$$\rightarrow W_{rév.} = \int_1^2 -P_g \cdot dV = \int_1^2 -\frac{n.R.T}{V} \cdot dV = -n.R.T. \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -n.R.T. [\ln V]_{V_1}^{V_2}$$

$$\rightarrow W_{rév.} = -n.R.T. (\ln V_2 - \ln V_1) = -n.R.T. \ln \frac{V_2}{V_1}$$

حسب قانون Boyle-Mariotte :

$$T = C^{te} \rightarrow PV = C^{te} \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$\rightarrow W_{rév.} = -n.R.T. \ln \frac{P_1}{P_2} = +n.R.T. \ln \frac{P_2}{P_1} = 1 \times 8,31 \times 298 \times \ln \frac{1}{5}$$

$$\rightarrow W_{rév.} = - 3985,58 J$$

ملاحظة : العمل سالب (طاقة سالبة) لأنّه عمل تمدّد (عمل مفقود).

$$* Q_{rév.} = ?$$

لدينا من معادلة المبداء الأول للديناميكا الحرارية :

$$\Delta U_{rév.} = Q_{rév.} + W_{rév.} = 0 \rightarrow Q_{rév.} = - W_{rév.}$$

$$\rightarrow Q_{rév.} = + 3985,58 J$$

2- حالة التمدّد الحروري غير العكوس (la détente isotherme irréversible) :

$$* T = C^{te} \rightarrow T_2 = T_1 = 298 K$$

$$* T = C^{te} \rightarrow \Delta U_{irr.} = 0 \quad (\text{حسب مفعول جول الأول})$$

$$* T = C^{te} \rightarrow \Delta H_{irr.} = 0 \quad (\text{حسب مفعول جول الثاني})$$

$$* W_{irr.} = ?$$

$$W_{irr.} = \int_1^2 -P_{ext.} \cdot dV$$

التحوّل غير العكوس تحوّل سريع، فجائيّ و عنيف ← الضّغط الخارجيّ ( $P_{ext.}$ ) يساوي الضّغط النهائيّ ( $P_f$ )،  
أي :

$$P_{ext.} = P_f = P_2 = C^{te}$$

$$\rightarrow W_{irr.} = \int_1^2 -P_f \cdot dV = \int_1^2 -P_2 \cdot dV = -P_2 \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_2 \cdot [V]_{V_1}^{V_2}$$

$$\rightarrow W_{irr.} = -P_2 \cdot (V_2 - V_1)$$

باعتبار الغاز مثاليّاً، لدينا من معادلة الغازات المثاليّة :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P}$$

$$\rightarrow W_{irr.} = -P_2 \cdot \left( \frac{n \cdot R \cdot T_2}{P_2} - \frac{n \cdot R \cdot T_1}{P_1} \right)$$

$$T_1 = T_2 = T$$

$$\rightarrow W_{irr.} = -n \cdot R \cdot T \cdot \left( 1 - \frac{P_2}{P_1} \right) = -1 \times 8,31 \times 298 \times \left( 1 - \frac{1}{5} \right)$$

$$\rightarrow W_{irr.} = -1981,104 \text{ J}$$

ملاحظة :

(1) العمل سالب (طاقة سالبة) لأنّه عمل تمدّد (عمل مفقود).

$$W_{irr.} = -1981,104 \text{ J} > W_{rév.} = -3985,58 \text{ J} \quad (2)$$

$$* Q_{irr.} = ?$$

لدينا من معادلة المبدئيّ الأوّل للديناميكا الحراريّة :

$$\Delta U_{irr.} = Q_{irr.} + W_{irr.} = 0 \rightarrow Q_{irr.} = -W_{irr.}$$

$$\rightarrow Q_{irr.} = +1981,104 \text{ J}$$

3- حالة التمدد الكظوم العكوس (la détente adiabatique réversible) :

$$* Q_{rév.} = 0 \rightarrow \delta Q_{rév.} = 0$$

حساب درجة الحرارة ( $T_2$ ) :

$$dU_{rév.} = \delta Q_{rév.} + \delta W_{rév.} \rightarrow dU_{rév.} = \delta W_{rév.}$$

$$\rightarrow n \cdot c_V \cdot dT = -P_{ext.} \cdot dV$$

التحوّل عكوس ← الضّغط الخارجيّ ( $P_{ext.}$ ) يساوي ضغط الغاز ( $P_g$ )، أي :

$$P_{ext.} = P_g = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

$$\rightarrow n \cdot c_V \cdot dT = -\frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV$$

نقسم الطرفين على ( $n$ )، ( $c_V$ ) و ( $T$ )، فنجد :

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_V} \cdot \frac{dV}{V}$$

علماً أنّ :

$$\begin{cases} R = c_P - c_V \\ \gamma = \frac{c_P}{c_V} \end{cases}$$

نجد :

$$\frac{dT}{T} = -\frac{c_P - c_V}{c_V} \cdot \frac{dV}{V}$$

$$\rightarrow \frac{dT}{T} + \frac{c_P - c_V}{c_V} \cdot \frac{dV}{V} = 0$$

$$\rightarrow \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \cdot \frac{dV}{V} = 0$$

$$\rightarrow \int \frac{dT}{T} + \int (\gamma - 1) \cdot \frac{dV}{V} = C^{te}$$

$$\rightarrow \int \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \cdot \int \frac{dV}{V} = C^{te}$$

$$\rightarrow \ln T + (\gamma - 1) \cdot \ln V = C^{te}$$

$$\rightarrow \ln T + \ln V^{\gamma-1} = C^{te}$$

$$\rightarrow \ln T \cdot V^{\gamma-1} = C^{te}$$

$$\rightarrow T.V^{\gamma-1} = C^{te} \quad ; \quad V = \frac{n.R.T}{P}$$

$$\rightarrow T.\left(\frac{n.R.T}{P}\right)^{\gamma-1} = C^{te}$$

$$\rightarrow T^{\gamma}.\left(\frac{1}{P}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{C^{te}}{nRT}\right)^{\gamma-1} = C^{te}$$

$$\rightarrow T^{\gamma}.P^{1-\gamma} = \left(\frac{C^{te}}{nRT}\right)^{\gamma-1} = C^{te}$$

$$\rightarrow T.P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \left(\frac{C^{te}}{nRT}\right)^{\gamma-1} = C^{te}$$

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

$$\rightarrow T_2 = T_1.\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V}$$

$$\gamma = \frac{5/2}{3/2} = \frac{5}{3}$$

$$\rightarrow T_2 = 298 \times \left(\frac{5}{1}\right)^{\frac{1-\frac{5}{3}}{\frac{5}{3}}}$$

$$\rightarrow T_2 = 156,57 \text{ K}$$

$$* \Delta U_{\text{rév.}} = n.c_V.(T_2 - T_1)$$

$$\rightarrow \Delta U_{\text{rév.}} = n.\frac{3}{2}R.(T_2 - T_1)$$

$$\rightarrow \Delta U_{\text{rév.}} = 1 \times \frac{3}{2} \times 8,31 \times (156,57 - 298)$$

$$\rightarrow \Delta U_{\text{rév.}} = - 1762,92 \text{ J}$$

$$* W_{\text{rév.}} = ?$$

$$\Delta U_{\text{rév.}} = n.c_V.(T_2 - T_1) = Q_{\text{rév.}} + W_{\text{rév.}} = 0 + W_{\text{rév.}} = W_{\text{rév.}}$$

$$\rightarrow W_{\text{rév.}} = \Delta U_{\text{rév.}} = - 1762,92 \text{ J}$$

ملاحظة :

يمكن حساب العمل انطلاقاً من العبارة :

$$W_{rév.} = \int_1^2 -P_{ext.} \cdot dV$$

التحوّل عكوس ← الضّغط الخارجيّ ( $P_{ext.}$ ) يساوي ضغط الغاز ( $P_g$ )، حيث :

$$P_{ext.} = P_g$$

التحوّل كظوم ← من علاقات التحوّل الكظوم :

$$P \cdot V^\gamma = C^{te} = K \rightarrow P = \frac{K}{V^\gamma}$$

بالتعويض في عبارة العمل، نجد :

$$W_{rév.} = \int_1^2 -\frac{K}{V^\gamma} \cdot dV = -K \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V^\gamma} \cdot dV = -K \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma}$$

$$W_{rév.} = -K \cdot \left[ \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]_{V_1}^{V_2}$$

$$W_{rév.} = -K \cdot \left[ \frac{V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]$$

$$W_{rév.} = +K \cdot \left[ \frac{V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}}{\gamma-1} \right]$$

علماً أنّ :

$$K = P \cdot V^\gamma = P_1 \cdot V_1^\gamma = P_2 \cdot V_2^\gamma$$

$$\rightarrow W_{rév.} = \left[ \frac{P_2 \cdot V_2^\gamma \cdot V_2^{1-\gamma} - P_1 \cdot V_1^\gamma \cdot V_1^{1-\gamma}}{\gamma-1} \right] = \frac{P_2 \cdot V_2 - P_1 \cdot V_1}{\gamma-1}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow \begin{cases} P_1 \cdot V_1 = n \cdot R \cdot T_1 \\ P_2 \cdot V_2 = n \cdot R \cdot T_2 \end{cases}$$

$$\rightarrow W_{rév.} = \frac{n \cdot R \cdot T_2 - n \cdot R \cdot T_1}{\gamma-1}$$

$$\rightarrow W_{rév.} = n \cdot \frac{R}{\gamma-1} \cdot (T_2 - T_1) = n \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\rightarrow W_{rév.} = n \cdot c_V \cdot \Delta T = \Delta U_{rév.}$$

$$* \Delta H_{rév.} = n \cdot c_P \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\rightarrow \Delta H_{rév.} = n \cdot \frac{5}{2} \cdot R \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\rightarrow \Delta H_{rév.} = 1 \times \frac{5}{2} \times 8,31 \times (156,57 - 298)$$

$$\rightarrow \Delta H_{rév.} = - 2938,21 \text{ J}$$

4- حالة التمدد الكظوم غير العكوس (la détente adiabatique irréversible) :

$$* Q_{irr.} = 0 \rightarrow \delta Q_{irr.} = 0$$

حساب درجة الحرارة ( $T_2$ ) :

$$dU_{irr.} = \delta Q_{irr.} + \delta W_{irr.} \rightarrow dU_{irr.} = \delta W_{irr.}$$

$$\rightarrow n \cdot c_V \cdot dT = - P_{ext.} \cdot dV$$

التحوّل غير عكوس ← الضّغط الخارجيّ ( $P_{ext.}$ ) يساوي الضّغط النّهائيّ ( $P_f$ )، أي ( $P_2$ ) :

$$P_{ext.} = P_f = P_2 = C^{te}$$

$$\rightarrow n \cdot c_V \cdot dT = - P_2 \cdot dV$$

$$\rightarrow n \cdot c_V \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT = - P_2 \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$\rightarrow n \cdot c_V \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT = - P_2 \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$\rightarrow n \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1) = - P_2 \cdot (V_2 - V_1)$$

$$\rightarrow n \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1) = - P_2 \cdot \left( \frac{n \cdot R \cdot T_2}{P_2} - \frac{n \cdot R \cdot T_1}{P_1} \right)$$

$$\rightarrow n \cdot c_V \cdot T_2 - n \cdot c_V \cdot T_1 = - n \cdot R \cdot T_2 + P_2 \cdot \left( \frac{n \cdot R \cdot T_1}{P_1} \right)$$

$$\rightarrow (n \cdot c_V + n \cdot R) \cdot T_2 = (n \cdot c_V + n \cdot R \cdot \frac{P_2}{P_1}) \cdot T_1$$

نختزل ( $n$ ) من طرفي المعادلة :

$$\rightarrow (c_V + R) \cdot T_2 = (c_V + R \cdot \frac{P_2}{P_1}) \cdot T_1$$

$$\rightarrow (c_V + R) \cdot T_2 = (c_V + R \cdot \frac{P_2}{P_1}) \cdot T_1$$

$$\rightarrow T_2 = \frac{(c_V + R \cdot \frac{P_2}{P_1})}{(c_V + R)} \cdot T_1 = \frac{\frac{3}{2} \cdot R + \frac{P_2}{P_1} \cdot R}{\frac{3}{2} \cdot R + R} \cdot T_1 = \frac{\frac{3}{2} + \frac{P_2}{P_1}}{\frac{3}{2} + 1} \cdot T_1$$

$$\rightarrow T_2 = \frac{\frac{3}{2} + \frac{1}{5}}{\frac{3}{2} + 1} \cdot T_1 = \frac{\frac{17}{5}}{\frac{7}{2}} \times 298$$

$$\rightarrow T_2 = 202,64 \text{ K}$$

$$* \Delta U_{irr.} = n \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\rightarrow \Delta U_{irr.} = n \cdot \frac{3}{2} R \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\rightarrow \Delta U_{irr.} = 1 \times \frac{3}{2} \cdot 8,31 \cdot (202,64 - 298)$$

$$\rightarrow \Delta U_{irr.} = - 1188,66 \text{ J}$$

$$* W_{irr.} = ?$$

$$\Delta U_{irr.} = n \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1) = Q_{irr.} + W_{irr.} = 0 + W_{irr.} = W_{irr.}$$

$$\rightarrow W_{irr.} = \Delta U_{irr.} = - 1188,66 \text{ J}$$

$$* \Delta H_{irr.} = n \cdot c_P \cdot (T_2 - T_1)$$

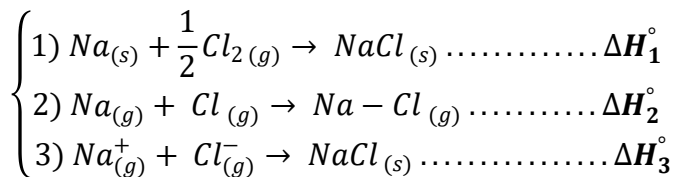
$$\rightarrow \Delta H_{irr.} = n \cdot \frac{5}{2} R \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\rightarrow \Delta H_{irr.} = 1 \times \frac{5}{2} \times 8,31 \times (202,64 - 298)$$

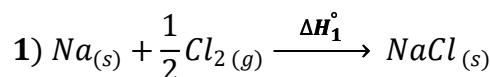
$$\rightarrow \Delta H_{irr.} = - 1981,104 \text{ J}$$

### التمرين 17 :

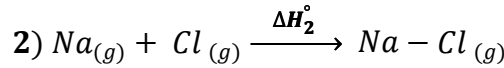
قارن بين الأنتالبيات الثلاث في كلٍّ من هذه التفاعلات (سمِّ كلِّ تفاعل) :



### الحلّ :

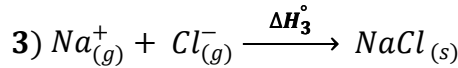


التفاعل (1) تفاعل تشكيل المركب ( $NaCl_{(s)}$ ) انطلاقاً من عناصره البسيطة ( $Na_{(s)}$ ) و ( $Cl_{2(g)}$ ).



التفاعل (2) تفاعل تشكيل الرابطة ( $Na - Cl$ ) في المركب ( $NaCl$ ) انطلاقاً من الذرات الموجودة في الحالة

الغازية ( $Cl_{(g)}$ ) و ( $Na_{(g)}$ ).

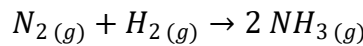


التفاعل (3) تفاعل تشكيل بلورة نقية من ( $NaCl_{(s)}$ ) انطلاقاً من الشوارد الموجودة في الحالة الغازية

( $Na_{(g)}^+$ ) و ( $Cl_{(g)}^-$ ). و الطاقة ( $\Delta H_3$ ) تسمى الطاقة الشبكية.

### التمرين 18 :

ليكن تفاعل تحضير النشادر ( $NH_3$ ) عند ( $298 K$ ) كما يلي :



علمًا بالمعطيات التالية :

	$N_2(g)$	$H_2(g)$	$NH_3(g)$
$\Delta H_f^\circ, 298 K (kJ / mole)$	0	0	- 46,2
$S^\circ_{298 K} (J / K. mole)$	191	130	193
$c_p (J / K. mole)$	29,1	28,9	36,2

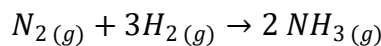
(1) أحسب كلاً من التغير في الأنتالبي ( $\Delta H_r^\circ, 298 K$ ) و التغير في الأنتروبي ( $\Delta S_r^\circ, 298 K$ ) لهذا التفاعل.

(2) أحسب التغير في الأنتالبي الحرة القياسية ( $\Delta G_r^\circ, 298 K$ ) لهذا التفاعل. ماذا تستنتج ؟

(3) حدّد درجة الحرارة التي يكون عندها التفاعل في حالة اتزان.

(4) أحسب التغير في أنتالبي هذا التفاعل عند درجة الحرارة ( $340 K$ ) ( $\Delta H_r^\circ, 340 K$ ).

### الحل :



(1) حساب التغير في الأنتالبي ( $\Delta H_r^\circ, 298 K$ ) و التغير في الأنتروبي ( $\Delta S_r^\circ, 298 K$ ) :

لدينا حسب قانون (HESS) :

$$* \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} = \sum \Delta H_f^{\circ}(\text{النواتج}) - \sum \Delta H_f^{\circ}(\text{المتفاعلات})$$

$$\rightarrow \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} = 2. \Delta H_f^{\circ}[\text{NH}_3(g)] - \left[ \Delta H_f^{\circ}[\text{N}_2(g)] + 3. \Delta H_f^{\circ}[\text{H}_2(g)] \right]$$

$$\rightarrow \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} = 2. (-46,2) - (0 + 0)$$

$$\rightarrow \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} = -92,4 \text{ kJ / mole}$$

$$* \Delta S_{r, 298 K}^{\circ} = \sum S_{298}^{\circ}(\text{النواتج}) - \sum S_{298}^{\circ}(\text{المتفاعلات})$$

$$\rightarrow \Delta S_{r, 298 K}^{\circ} = 2. S_{f, 298 K}^{\circ}[\text{NH}_3(g)] - \left[ S^{\circ}[\text{N}_2(g)] + 3. S^{\circ}[\text{H}_2(g)] \right]$$

$$\rightarrow \Delta S_{r, 298 K}^{\circ} = 2 \times (193) - [191 + 3 \times (130)]$$

$$\rightarrow \Delta S_{r, 298 K}^{\circ} = -195 \text{ J / K. mole}$$

(2) حساب التغير في الأنتالبي الحرّة القياسية ( $\Delta G_{r, 298 K}^{\circ}$ ) لهذا التفاعل :

لدينا القانون :

$$G = H - T.S$$

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

$$\rightarrow \Delta G_{r, 298 K}^{\circ} = \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} - T. \Delta S_{r, 298 K}^{\circ}$$

$$\rightarrow \Delta G_{r, 298 K}^{\circ} = -92,4 - 298 \times (-195. 10^{-3})$$

$$\rightarrow \Delta G_{r, 298 K}^{\circ} = -34,29 \text{ kJ / mole}$$

( $\Delta G_{r, 298 K}^{\circ} < 0$ ) ← نستنتج أنّ التفاعل ممكنٌ (تلقائيٌ) في الاتجاه المعطى (المباشر).

(3) تحديد درجة الحرارة التي يكون عندها التفاعل في حالة اتزان :

يكون التفاعل في حالة اتزان إذا كان :

$$(\Delta G_{r, 298 K}^{\circ} = 0)$$

$$\rightarrow \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} - T. \Delta S_{r, 298 K}^{\circ} = 0$$

$$\rightarrow T = \frac{\Delta H_{r, 298 K}^{\circ}}{\Delta S_{r, 298 K}^{\circ}} = \frac{-92,4}{-195. 10^{-3}}$$

$$\rightarrow T = 473,85 \text{ K}$$

4) حساب التغير في أنثالي هذا التفاعل عند درجة الحرارة (340 K) ( $\Delta H_{r,340 K}^\circ$ ):

حسب قانون (Kirchhoff)، لدينا :

$$\Delta H_{r,340 K}^\circ = \Delta H_{r,298 K}^\circ + \int_{298}^{340} \Delta c_p \cdot dT$$

حيث :

$$\Delta c_p = \sum c_{p(\text{التواتج})} - \sum c_{p(\text{المتفاعلات})}$$

$$\rightarrow \Delta c_p = 2c_{p[NH_3(g)]} - [c_{p[N_2(g)]} + 3c_{p[H_2(g)]}]$$

$$\rightarrow \Delta c_p = 2 \times (36,2) - [(29,1) + 3 \times (28,9)] = -43,4 J / K$$

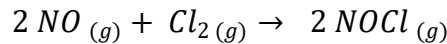
$$\rightarrow \Delta H_{r,340 K}^\circ = \Delta H_{r,298 K}^\circ + \Delta c_p \cdot \int_{298}^{340} dT$$

$$\rightarrow \Delta H_{r,340 K}^\circ = -92,4 - 43,4 \times 10^{-3} \times (340 - 298)$$

$$\rightarrow \Delta H_{r,340 K}^\circ = -94,22 kJ$$

### التمرين 19 :

ليكن التفاعل التالي تحت ضغط (1 atm) و عند (298 K) :



1- أحسب أنثالي هذا التفاعل علمًا بأن :

$$\Delta H_f^\circ [NO (g)] = +90,40 kJ / mole \quad ; \quad \Delta H_f^\circ [NOCl (g)] = +52,61 kJ / mole$$

2- استنتج حرارة هذا التفاعل عند حجم ثابت.

3- احسب طاقة الرابطة بين ذرتي الآزوت (N) و الكلور (Cl) علمًا بأن :

$$\Delta H_f^\circ (Cl-Cl) = -242,7 kJ / mole$$

4- أحسب الأنثالي الحرزة لهذا التفاعل في الحالة القياسية.

5- أحسب الأنثالي الحرزة للكلور ( $Cl_2$ ) في الحالة القياسية و عند الدرجة (298 K).

يُعطى :

$$S_{(NO)}^{\circ} = + 210,67 \text{ J / K. mole} \quad ; \quad S_{(NOCl)}^{\circ} = + 263,66 \text{ J / K. mole}$$

$$\Delta G_f^{\circ} [NO_{(g)}] = + 86,71 \text{ kJ / mole} \quad ; \quad \Delta G_f^{\circ} [NOCl_{(g)}] = + 66,37 \text{ kJ / mole}$$

الحل:

1- حساب أنثالي التفاعل :

لدينا حسب قانون (HESS) :

$$\Delta H_{r, 298 K}^{\circ} = \sum \Delta H_f^{\circ}(\text{التواتج}) - \sum \Delta H_f^{\circ}(\text{المتفاعلات})$$

$$\rightarrow \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} = 2\Delta H_f^{\circ}(NOCl) - [2\Delta H_f^{\circ}(NO) + \Delta H_f^{\circ}(Cl_2)] = 2\Delta H_f^{\circ}(NOCl) - 2\Delta H_f^{\circ}(NO)$$

اصطلاحًا :  $(\Delta H_f^{\circ}(Cl_2) = 0)$  لأن  $(Cl_2)$  عنصرٌ بسيط.

$$\rightarrow \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} = 2. (+52,61) - 2. (+90,40)$$

$$\rightarrow \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} = - 75, 58 \text{ kJ / mole}$$

2- استنتاج حرارة التفاعل عند حجم ثابت :

لدينا العلاقة :

$$H = U + PV$$

$$\rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

حيث :  $(PV = nRT)$  بالنسبة لغازٍ مثاليٍّ ←

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(n. R. T)$$

عند درجة حرارة ثابتة :

$$\Delta H = \Delta U + R. T. (\Delta n_{(g)})$$

حيث :

$$\Delta n_{(g)} = \sum n_{(الغازية)}(\text{التواتج}) - \sum n_{(الغازية)}(\text{المتفاعلات})$$

$$\rightarrow \Delta n_{(g)} = n_{(NOCl)} - [n_{(NO)} + n_{(Cl_2)}] = 2 - (2 + 1) = 2 - 3$$

$$\rightarrow \Delta n_{(g)} = - 1 \text{ mole}$$

$$\Delta H_{r, 298 K}^{\circ} = \Delta U_{r, 298 K}^{\circ} + RT(\Delta n_{(g)})$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta U_{r, 298 K}^{\circ} &= \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} - RT(\Delta n_{(g)}) \\ \rightarrow \Delta U_{r, 298 K}^{\circ} &= -75,58 - 8,31 \times 10^{-3} \times 298 \times (-1) \\ \rightarrow \Delta U_{r, 298 K}^{\circ} &= -73,10 \text{ kJ / mole} \end{aligned}$$

### 3- حساب طاقة الرابطة بين ذرتي الآزوت (N) و الكلور (Cl) :

لدينا حسب قانون "HESS" :

$$\begin{aligned} \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} &= \sum \Delta H_f^{\circ}(\text{النواتج في التواتج}) - \sum \Delta H_f^{\circ}(\text{المتفاعلات في التفاعلات}) \\ \rightarrow \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} &= [2\Delta H_{f(N=O)}^{\circ} + 2\Delta H_{f(N-Cl)}^{\circ}] - [2\Delta H_{f(N=O)}^{\circ} + \Delta H_{f(Cl-Cl)}^{\circ}] \\ \rightarrow \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} &= 2\Delta H_{f(N-Cl)}^{\circ} - \Delta H_{f(Cl-Cl)}^{\circ} \\ \rightarrow \Delta H_{f(N-Cl)}^{\circ} &= \frac{1}{2} \cdot (\Delta H_{r, 298 K}^{\circ} + \Delta H_{f(Cl-Cl)}^{\circ}) \\ \rightarrow \Delta H_{f(N-Cl)}^{\circ} &= \frac{1}{2} \times (-75,58 - 242,7) = -\frac{318,28}{2} \\ \rightarrow \Delta H_{f(N-Cl)}^{\circ} &= -159,14 \text{ kJ / mole} \end{aligned}$$

### 4- حساب الأنتالبي الحرة لهذا التفاعل في الحالة القياسية $[\Delta G_{r, 298 K}^{\circ}]$ :

بتطبيق قانون "HESS" :

$$\begin{aligned} \Delta G_{r, 298 K}^{\circ} &= \sum \Delta G_f^{\circ}(\text{النواتج}) - \sum \Delta G_f^{\circ}(\text{المتفاعلات}) \\ \rightarrow \Delta G_{r, 298 K}^{\circ} &= 2\Delta G_{f(NOCl)}^{\circ} - [2\Delta G_{f(NO)}^{\circ} + \Delta G_{f(Cl_2)}^{\circ}] = 2[\Delta G_{f(NOCl)}^{\circ} - \Delta G_{f(NO)}^{\circ}] \\ \text{حيث : } (\Delta G_{f(Cl_2)}^{\circ} &= 0) \text{ لأن } (Cl_2) \text{ عنصر بسيط.} \\ \rightarrow \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} &= 2 \times (66,37 - 86,71) \\ \rightarrow \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} &= -40,68 \text{ kJ/mole} \end{aligned}$$

### 5- حساب الأنتروبي لجزيئة الكلور $(Cl_2)$ في الحالة القياسية و عند الدرجة $(298 K)$ :

لدينا القانون :

$$\begin{aligned} \Delta G_{r, 298 K}^{\circ} &= \Delta H_{r, 298 K}^{\circ} - T\Delta S_{r, 298 K}^{\circ} \\ \rightarrow \Delta S_{r, 298 K}^{\circ} &= \frac{\Delta H_{r, 298 K}^{\circ} - \Delta G_{r, 298 K}^{\circ}}{T} \end{aligned}$$

$$\rightarrow \Delta S_{r, 298 K}^{\circ} = \frac{-75,58 - (-40,68)}{298}$$

$$\rightarrow \Delta S_{r, 298 K}^{\circ} = -0,117 \text{ kJ / mole}$$

و حسب "HESS" :

$$\Delta S_{r, 298 K}^{\circ} = \sum S_{(\text{التوايح})}^{\circ} - \sum S_{(\text{المتفاعلات})}^{\circ}$$

$$\rightarrow \Delta S_{r, 298 K}^{\circ} = 2S_{(NOCl)}^{\circ} - [S_{(Cl_2)}^{\circ} + 2S_{(NO)}^{\circ}]$$

$$\rightarrow S_{(Cl_2)}^{\circ} = 2[S_{(NOCl)}^{\circ} - S_{(NO)}^{\circ}] - \Delta S_{r, 298 K}^{\circ}$$

$$\rightarrow S_{(Cl_2)}^{\circ} = 2(263,66 - 210,67) - (-0,117 \cdot 10^3)$$

$$\rightarrow S_{(Cl_2)}^{\circ} = +223,09 \text{ J / K. mole}$$

### التمرين 20 :

احسب التغيرات في أنثروبي المحيط ( $\Delta S_{ext.}$ )، أنثروبي النظام ( $\Delta S_{syst.}$ ) و الأنثروبي الكليّة (أنثروبي الكون) ( $\Delta S_{tot.}$ ) المرافقة لتسخين (1 مول) من الفضة ( $Ag$ ) عند ضغط ثابت من (298 K) إلى (1500 K) في الحالتين التاليتين :

1- إذا كان التحوّل عكوسًا.

2- إذا كان التحوّل غير عكوسٍ بالتسخين في فرنٍ عند (1500 K).

### الحل :

1- حساب التغير في الأنثروبي في حالة تحوّل عكوس :

$$\Delta S_{tot.} = \Delta S_{syst.} + \Delta S_{ext.}$$

حيث :

$$* \Delta S_{syst.} = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{rev.}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n \cdot c_p \cdot dT}{T} = n \cdot c_p \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = n \cdot c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\rightarrow \Delta S_{syst.} = 1 \times 29,5 \times \ln \frac{1500}{298}$$

$$\rightarrow \Delta S_{syst.} = +52,71 \text{ J / K}$$

$$* \Delta S_{ext.} = - \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{rév.}}{T} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{n \cdot c_p \cdot dT}{T} = - n \cdot c_p \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = - n \cdot c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_{ext.} = - 1 \times 29,5 \times \ln \frac{1500}{298}$$

$$\rightarrow \Delta S_{ext.} = - 52,71 \text{ J / K}$$

$$\Delta S_{tot. (rév.)} = \Delta S_{syst.} + \Delta S_{ext.} = + 52,71 - 52,71$$

$$\Delta S_{tot. rév.} = 0$$

2- حساب التغيّر في الأنثروبي في حالة تحوّل غير عكوس :

$$* \Delta S_{syst.} = - \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{irr.}}{T} + \sigma$$

باعتبار أنّ الأنثروبي هي دالة حالة، فإنّ  $(\Delta S_{syst.})$  في التحوّل العكوس هي نفسها في التحوّل غير العكوس

$$\rightarrow \Delta S_{syst.} = + 52,71 \text{ J / K}$$

$$* \Delta S_{ext.} = - \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q}{T_{ext.}}$$

$(T_{ext.})$  : تمثّل درجة حرارة الوسط الخارجيّ، وهو الفرن.

$$\rightarrow \Delta S_{ext.} = - \int_{(1)}^{(2)} \frac{n \cdot c_p \cdot dT}{T_{four.}} = - \frac{n \cdot c_p}{T_{four.}} \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT = - \frac{n \cdot c_p}{T_{four.}} \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\rightarrow \Delta S_{ext.} = - \frac{1 \times 29,5}{1500} \times (1500 - 298)$$

$$\rightarrow \Delta S_{ext.} = - 23,63 \text{ J / K}$$

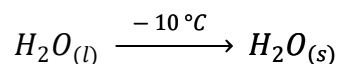
$$\Delta S_{tot. (irr.)} = \Delta S_{syst.} + \Delta S_{ext.} = + 52,71 - 23,63$$

$$\rightarrow \Delta S_{tot. (irr.)} = + 29,07 \text{ J / K} > 0$$

**التمرين 21 :**

أحسب التغيّر في الأنثروبي الحرّة لواحد مول من الماء خلال تحوّلّه عند الضّغط الجوّيّ من الحالة السائلة إلى الحالة

الصّلبة :



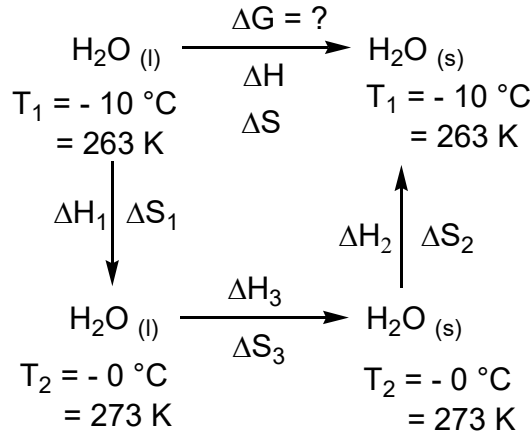
و ذلك بعد حساب كلٍّ من الأنتالبي ( $\Delta H$ ) و الأنتروبي ( $\Delta S$ ).

يُعطى :

$$\Delta H_{fusion (glace)} = + 1438 \text{ cal / mole } ;$$

$$c_{P(s)} = + 9 \text{ cal / K.mole } ; \quad c_{P(l)} = + 18 \text{ cal / K.mole}$$

الحلّ :



1- حساب الأنتالبي ( $\Delta H$ ) :

من الحلقة :

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

حيث :

$$* \Delta H_1 = n \cdot c_{P(l)} \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT = n \cdot c_{P(l)} \cdot (T_2 - T_1) = 1.18 \times (273 - 263) = 180 \text{ cal.}$$

$$* \Delta H_2 = -n \cdot \Delta H_{fusion} = -1.1438 = -1438 \text{ cal.}$$

$$* \Delta H_3 = n \cdot c_{P(s)} \cdot \int_{T_2}^{T_1} dT = n \cdot c_{P(s)} \cdot (T_1 - T_2) = 1.9 \times (263 - 273) = -90 \text{ cal.}$$

$$\rightarrow \Delta H = 180 + (-1438) + (-90)$$

$$\rightarrow \Delta H = -1348 \text{ cal}$$

2- حساب الأنتروبي ( $\Delta S$ ) :

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

حيث :

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

التحوّل ثابت الضّغط :

$$\rightarrow \Delta S = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_P}{T} = n \cdot c_P \cdot \int_{(1)}^{(2)} \frac{dT}{T}$$

و منه :

$$* \Delta S_1 = n \cdot c_{P(l)} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = n \cdot c_{P(l)} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \times 18 \times \ln \frac{273}{263} = 0,672 \text{ cal / K}$$

$$* \Delta S_1 = \frac{-n \cdot \Delta H_{fusion}}{T_{fusion}} = \frac{-1 \times 1438}{273} = -5,27 \text{ cal / K}$$

$$* \Delta S_3 = n \cdot c_{P(s)} \cdot \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{T} = n \cdot c_{P(s)} \cdot \ln \frac{T_1}{T_2} = 1 \times 9 \times \ln \frac{263}{273} = -0,336 \text{ cal / K}$$

$$\rightarrow \Delta S = 0,672 + (-5,27) + (-0,336)$$

$$\rightarrow \Delta S = -4,934 \text{ cal / K}$$

3- حساب الأنتالبي الحرّة ( $\Delta G$ ) :

لدينا القانون :

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

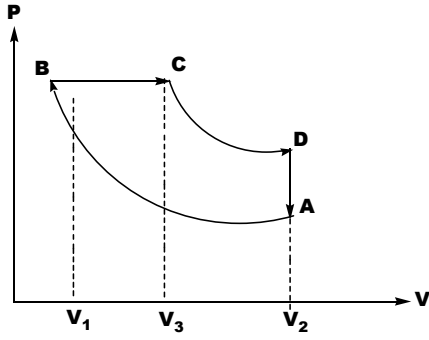
حيث :

$$\begin{cases} \Delta H = -1348 \text{ cal} \\ \Delta S = -4,934 \text{ cal / K} \\ T = 263 \text{ K} \end{cases}$$

$$\rightarrow \Delta G = -1348 - 263 \cdot (-4,934)$$

$$\rightarrow \Delta G = -50,36 \text{ cal}$$

التمرين 22 :



محرك "Diesel" يعمل حسب الحلقة الممثلة في الشكل المقابل حيث

تقوم واحد مول من غازٍ مثاليٍّ بحلقةٍ متكوّنةٍ من الفروع التالية :

انضغاط كظوم (A - B) متبوع بتمددٍ متساوي الضّغط (B - C)،  
ثمّ تمدد كظوم (C - D) متبوع بتحوّلٍ متساوي الحجم (D - A).

1- عبّر عن درجات الحرارة عند كلّ نقطةٍ من الحلقة بدلالة الحجم  
(V<sub>1</sub>)، (V<sub>2</sub>)، و (V<sub>3</sub>).

2- عبّر عن كمّيّات الحرارة في كلّ مرحلةٍ، و في الحلقة.

3- أوجد العمل المبذول خلال الحلقة.

4- برهن أنّ المردود :

$$\rho = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\left(\frac{1}{r_e}\right)^\gamma - \left(\frac{1}{r_c}\right)^\gamma}{\left(\frac{1}{r_e}\right) - \left(\frac{1}{r_c}\right)}$$

علماً أنّ :

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} ; r_c = \frac{V_2}{V_1} ; r_e = \frac{V_3}{V_1}$$

5- تطبيقٌ عدديّ : r<sub>c</sub> = 15، r<sub>e</sub> = 5 و γ = 1,5

الحلّ :

1- التّعبير عن درجات الحرارة عند كلّ نقطةٍ من الحلقة بدلالة الحجم (V<sub>1</sub>)، (V<sub>2</sub>) و (V<sub>3</sub>) :

- التحوّل (A - B) تحوّل كظوم :

$$\rightarrow T_A \cdot V_A^{\gamma-1} = T_B \cdot V_B^{\gamma-1}$$

$$\begin{cases} V_A = V_2 \\ V_B = V_1 \end{cases} \rightarrow T_A \cdot V_2^{\gamma-1} = T_B \cdot V_1^{\gamma-1}$$

$$\rightarrow \frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

– التحوّل (B – C) تحوّل الضّغط فيه ثابت ( $P_B = P_C$ ) :

$$\rightarrow \begin{cases} P_B V_B = RT_B \rightarrow \frac{V_B}{V_C} = \frac{T_B}{T_C} = \frac{V_1}{V_3} \\ P_C V_C = RT_C \end{cases}$$

$$\rightarrow \frac{T_B}{T_C} = \frac{V_1}{V_3}$$

– التحوّل (C – D) تحوّل كظوم :

$$\rightarrow T_C \cdot V_C^{\gamma-1} = T_D \cdot V_D^{\gamma-1}$$

$$\begin{cases} V_C = V_3 \\ V_D = V_2 \end{cases} \rightarrow T_C \cdot V_3^{\gamma-1} = T_D \cdot V_2^{\gamma-1}$$

$$\rightarrow \frac{T_C}{T_D} = \left( \frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1}$$

2– التّعير عن كمّيات الحرارة ( $Q_i$ ) في كلّ مرحلة، و في الحلقة :

$$* Q_{AB} = 0$$

$$* Q_{BC} = n \cdot c_p \cdot (T_C - T_B) = c_p \cdot (T_C - T_B)$$

$$* Q_{CD} = 0$$

$$* Q_{DA} = n \cdot c_v \cdot (T_A - T_D) = c_v \cdot (T_A - T_D)$$

$$* Q_{tot.} = c_p \cdot (T_C - T_B) + c_v \cdot (T_A - T_D)$$

3– إيجاد العمل المبذول ( $W$ ) خلال الحلقة :

$$\Delta U = 0 = W + Q_{tot.}$$

$$\rightarrow W = c_p \cdot (T_B - T_C) + c_v \cdot (T_D - T_A)$$

4– برهان علاقة المردود ( $\rho$ ) :

يعرّف المردود بالعلاقة ( $\rho$ ) :

$$\rho = \left| \frac{W}{Q_1} \right|$$

حيث :

$$\begin{cases} W = c_p \cdot (T_B - T_C) + c_v \cdot (T_D - T_A) \\ Q_1 = Q_{AB} = c_p \cdot (T_C - T_B) \end{cases}$$

$$\rightarrow \rho = \left| \frac{c_p \cdot (T_B - T_C) + c_v \cdot (T_D - T_A)}{c_p \cdot (T_C - T_B)} \right| = \left| \frac{c_p \cdot (T_B - T_C)}{c_p \cdot (T_C - T_B)} + \frac{c_v}{c_p} \cdot \frac{(T_D - T_A)}{(T_C - T_B)} \right|$$

$$\rightarrow \rho = \left| -1 + \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{(T_D - T_A)}{(T_C - T_B)} \right| = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{(T_D - T_A)}{(T_C - T_B)}$$

نكتب  $(T_D)$  و  $(T_A)$  بدلالة  $(T_C)$  و  $(T_B)$ ، فنجد :

$$T_D = T_C \cdot \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad ; \quad T_A = T_B \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$\rightarrow \rho = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\left[ T_C \cdot \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} - T_B \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \right]}{(T_C - T_B)}$$

نُخرج  $(T_B)$  عاملاً مشتركاً، فنجد :

$$\rho = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{T_B \cdot \left[ \frac{T_C}{T_B} \cdot \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \right]}{T_B \cdot \left(\frac{T_C}{T_B} - 1\right)}$$

$$\rightarrow \rho = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\left[ \frac{T_C}{T_B} \cdot \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \right]}{\left(\frac{T_C}{T_B} - 1\right)} \quad ; \quad \frac{T_C}{T_B} = \frac{V_3}{V_1}$$

$$\rightarrow \rho = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\left[ \frac{V_3}{V_1} \cdot \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \right]}{\frac{V_3}{V_1} - 1}$$

نضرب في :

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$\rightarrow \rho = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\left[ \frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{V_3}{V_1} \cdot \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} - \frac{V_1}{V_2} \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \right]}{\frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{V_3}{V_1} - \frac{V_1}{V_2}}$$

حيث :

$$\frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{V_3}{V_1} \cdot \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma} \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{-1} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma}$$

$$\rightarrow \rho = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\left[ \left( \frac{V_3}{V_2} \right)^\gamma - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma \right]}{\frac{V_3}{V_2} - \frac{V_1}{V_2}}$$

علمًا أنّ :

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{1}{r_e} \quad ; \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{r_c}$$

$$\rightarrow \rho = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\left[ \left( \frac{1}{r_e} \right)^\gamma - \left( \frac{1}{r_c} \right)^\gamma \right]}{\frac{1}{r_e} - \frac{1}{r_c}}$$

5- تطبيق عددي :

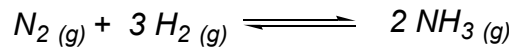
$$\rho = 1 - \frac{1}{1,5} \times \left[ \frac{\left( \frac{1}{5} \right)^{1,5} - \left( \frac{1}{15} \right)^{1,5}}{\frac{1}{5} - \frac{1}{15}} \right] = 1 - \frac{1}{1,5} \times \frac{0,072}{0,133}$$

$$\rightarrow \rho = 0,75$$

التمرين 23 :

1- أعط عبارتيّ تغيّريّ كلّ من الأنتالبي الحرّة ( $\Delta G$ ) و الطّاقة الحرّة ( $\Delta F$ ) بدلالة الضّغط ( $P$ ) و الحجم ( $V$ ).

2- أ- أعط العبارتيّن الحرفيتيّن لثابتة الاتّزان [ $K_p(T)$ ] للتّوازن التّالي :



ب- كم هو عدد أطوار هذا الاتّزان ؟

ج- ما هي العوامل الثلاثة التي تتحكّم في تغيير اتّجاه هذا الاتّزان ؟

3- أعط باختصارٍ نصّ مبدأ "Le Chatelier" مع مثالٍ بسيطٍ للتّوضيح.

الحلّ :

1- عبارتا تغيّريّ كلّ من الأنتالبي الحرّة ( $\Delta G$ ) و الطّاقة الحرّة ( $\Delta F$ ) بدلالة الضّغط ( $P$ ) و الحجم ( $V$ ) :

$$* G = H - T.S$$

$$\rightarrow dG = dH - TdS - SdT$$

حيث :

$$H = U + P.V$$

$$\rightarrow dH = dU + P.dV + V.dP$$

$$\rightarrow dG = dU + P.dV + V.dP - T.dS - S.dT$$

حيث :

$$\begin{cases} dU = \delta Q + \delta W \\ \delta Q = T.dS \\ \delta W = -P.dV \end{cases}$$

$$\rightarrow dG = T.dS - P.dV + P.dV + V.dP - T.dS - S.dT$$

$$\rightarrow dG = V.dP - S.dT$$

$$T = C^{te} \rightarrow dG = V.dP$$

$$* F = U - T.S$$

$$\rightarrow dF = dU - T.dS - S.dT$$

$$\rightarrow dF = \delta Q + \delta W - T.dS - S.dT$$

$$\rightarrow dF = T.dS - P.dV - T.dS - S.dT$$

$$\rightarrow dF = -P.dV - S.dT$$

$$T = C^{te} \rightarrow dF = -P.dV$$

2- أ- العبارتان الحرفيتان لثابتة الاتزان :

$$\begin{cases} K_p(T) = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 \cdot P_{N_2}} \\ K_p(T) = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{R.T}} \end{cases}$$

ب- عدد الأطوار :  $\varphi = 1$

ج- العوامل المتحكّمة في اتجاه الاتزان هي : درجة الحرارة، الضّغط و التّركيبة.

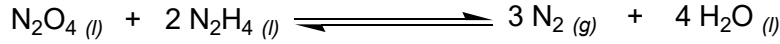
3- نصّ "Le Chatelier" :

“يتّجه اتزان ما نحو الجهة المناقضة للتّغيير الذي خضع له”

مثال : في حالة التّسخين، يتّجه التّوازن نحو التبريد، أي إلى الجهة الماصّة للحرارة.

## التمرين 24 :

ليكن الاتزان التالي عند درجة الحرارة (25 °C) و تحت ضغط (1 atm) :



قبل التفاعل، كان عدد مولات المتفاعلات يساوي (5 moles)، و عند الاتزان أصبح لدينا (1,66 moles) من  $(\text{N}_2\text{O}_4)$  و (2,34 moles) من  $(\text{N}_2\text{H}_4)$ .

1- أوجد، عند الاتزان، عدد مولات  $(\text{N}_2)$  و عدد مولات  $(\text{H}_2\text{O})$ .

2- أحسب ثابتة الاتزان  $(K_p)$ .

3- أحسب التغير في الأنثالي الحرّة القياسيّة  $(\Delta G_{298}^\circ)$ .

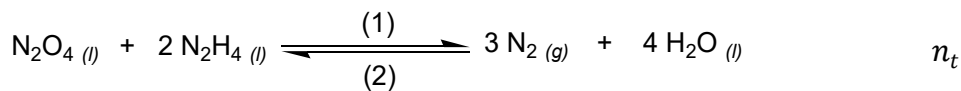
4- إذا كان  $(\Delta S > 0)$ ، فما هو التأثير على الاتزان :

أ- عند رفع درجة الحرارة ؟

ب- عند رفع الضّغط ؟

ج- عند إضافة الماء ؟

الحلّ :



$t = 0$	$a$	$b$	$0$	$0$	$a + b$
$t_{\text{éq.}}$	1,66	2,34	$3x$	$4x$	$4 + 7x$
	$a - x$	$b - 2x$	$3x$	$4x$	$a + b + 4x$

$$1) \begin{cases} a - x = 1,66 \\ b - 2x = 2,34 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} a + b - 3x = 4 \\ a + b = 5 \end{cases} \rightarrow 5 - 3x = 4 \rightarrow x = \frac{1}{3} \rightarrow \mathbf{x = 0,33 \text{ mole}}$$

$$\rightarrow \begin{cases} n_{\text{N}_2} = 1 \text{ mole} \\ n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{4}{3} = 1,33 \text{ mole} \end{cases}$$

$$2) \begin{cases} K_p = P_{N_2}^3 \\ P_{N_2} = x_{N_2} \cdot P = \frac{n_{N_2}}{n_t} \cdot P \\ n_t = 1,66 + 2,34 + 1 + 1,33 \rightarrow n_t = \mathbf{6,33 \text{ moles}} \end{cases}$$

$$P_{N_2} = \frac{1}{6,33} \cdot 1 \rightarrow K_p = \left(\frac{1}{6,33}\right)^3$$

$$\rightarrow K_p = \mathbf{3,94 \cdot 10^{-3}}$$

$$P = 1 \text{ atm} \rightarrow K_p = K_c$$

$$3) K_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T}} \rightarrow \Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$

$$\rightarrow \Delta G^\circ = \mathbf{13727 \text{ J / mole} > 0}$$

$$4) \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \rightarrow \Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T \cdot \Delta S^\circ$$

$$\begin{cases} \Delta G^\circ > 0 \\ \Delta S^\circ > 0 \end{cases} \rightarrow \Delta H^\circ > 0$$

← الاتجاه (1) هو الاتجاه الماص للحرارة (endothermique).

أ- عند رفع درجة الحرارة ( $T^\uparrow$ )، التوازن يتحرك في الجهة (1) (الماصة للحرارة).

ب- عند رفع درجة الضغط ( $P^\uparrow$ )، التوازن يتحرك في اتجاه انخفاض عدد المولات الغازية، أي في الاتجاه (2).

ج- بإضافة الماء، التوازن يتحرك في الاتجاه (2).

## ملخص :

هذه المطبوعة التي تحمل عنوان "دروس و تمارين محلولة في الديناميكا الحرارية" موجهة لطلاب السنوات الأولى "علوم و تقنيات" و "علوم المادة"، و كذا كل شعبة أو تخصص يستدعي أساسيات الديناميكا الحرارية. تنقسم إلى 7 فصول تم التطرق إلى كل منها بالتفصيل، و إتباع الكل بتمارين مع حلولها المفصلة.

1- مقدمة في الديناميكا الحرارية،

2- المسعرية،

3- المبدأ الأول للديناميكا الحرارية،

4- تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية-الكيمياء الحرارية،

5- المبدأ الأول للديناميكا الحرارية-الأنثروبي،

6- الأنثالبي الحرة-الطاقة الحرة،

7- التوازنات.

الكلمات الدالة : ديناميكا حرارية، حرارة، درجة حرارة، عمل، طاقة داخلية، أنثالبي، أنثروبي، طاقة حرة.

## Résumé :

Ce polycopié intitulé « *Cours et exercices résolus en thermodynamique* » est conçu pour les étudiants des 1<sup>ères</sup> années « Sciences Techniques (ST) » et « Sciences de la Matière (SM) », ainsi que pour toute filière incluant la thermodynamique dans ses enseignements. Il est réparti en 7 chapitres abordés chacun en détails, le tout suivi d'une série d'exercices avec leurs solutions détaillées :

- 1- Introduction à la thermodynamique,
- 2- La calorimétrie,
- 3- Le 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique,
- 4- La thermochimie,
- 5- L'entropie,
- 6- L'enthalpie libre-l'énergie libre,
- 7- Les équilibres.

Mots-clés : thermodynamique, chaleur, température, travail, énergie interne, enthalpie, entropie, énergie libre.