



كيمياء 2

لطلبة السنة أولى جذع مشترك علوم وتكنولوجيا

اعداد:

الأستاذة عجال فطيمة

2022-2021

Semestre: 2

Unité d'enseignement: UEF 1.2

Matière 3: Thermodynamique

VHS: 67h30 (Cours: 3h00, TD: 1h30)

Crédits: 6

Coefficient: 3

Contenu de la matière:

CHAPITRE I : Généralités sur la thermodynamique (2 Semaines)

- 1- Propriétés fondamentales des fonctions d'état
- 2- Définitions des systèmes thermodynamiques et le milieu extérieur
- 3- Description d'un système thermodynamique
- 4- Evolution et états d'équilibre thermodynamique d'un système
- 5- Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur
- 6- Transformations de l'état d'un système (opération, évolution)
- 7- Rappel des lois des gaz parfaits

CHAPITRE II (2,5 semaines)

- 1- Notion de température
- 2- Notion de chaleur ou de quantité de chaleur Q
- 3- Calorimétrie
- 4- Le travail

CHAPITRE III : Le premier principe de la thermodynamique (2,5 semaines)

- 1) Equivalence entre chaleur et travail
- 2) Enonce du premier principe
- 3) Expression générale du premier principe
- 4) Définition de l'énergie interne U
- 5) Expression différentielle de l'énergie interne
- 6) Expression différentielle du premier principe
- 7) Calcul de la variation de l'énergie interne ΔU
- 8) Notion de l'enthalpie H

CHAPITRE IV : Applications du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie
Chaleurs de réaction, l'état standard, l'enthalpie standard de formation, l'enthalpie de dissociation, l'enthalpie de changement d'état physique, l'enthalpie d'une réaction chimique (1,5 semaine)

CHAPITRE V : 2ème principe de la thermodynamique (03 semaines)

- 1- Introduction
- 2- Notion d'entropie
- 3- Machines thermiques

CHAPITRE VI : 3ème Principe et entropie absolue (01 semaine)

- 1) Enonce du 3eme Principe, l'entropie absolue a zero Kelvin ($^{\circ}\text{K}$)
- 2) L'entropie absolue molaire standard d'un corps pur
- 3) L'entropie absolue molaire standard a T Kelvin (TK)
- 4) L'entropie absolue molaire standard ST d'un (solide, liquide, gaz) pur
- 5) La variation d'entropie d'une réaction chimique ΔS_R
- 6) La variation d'entropie d'une réaction chimique a une temperature T ; $\Delta S_R (T)$

CHAPITRE VII : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système (02,5 semaines)

- 1- Introduction,
- 2- Energie et enthalpie libre
- 3- Les équilibres chimiques

Mode d'évaluation:

Contrôle continu: 40% ; Examen: 60%.

1- مقدمة: علم الديناميك الحرارية هو علم تجريبي يهتم بدراسة كل ما هو متعلق بدرجة الحرارة و الطاقة الحرارية ، حيث يدرس التبادلات الطاقوية خاصة تحويلات الطاقة الحرارية إلى عدة أشكال من الطاقة . يستخدم علم الديناميك الحرارية في التطبيقات الهندسية في تصميم المحركات ومولدات الطاقة الكهربائية وأجهزة التبريد والتكييف ، ويدخل هذا العلم في التطبيقات الصناعية المختلفة .

2- حالات المادة :

- أ- **الحالة الصلبة :** وهي حالة ذات شكل وحجم ثابتين بمعنى غير قابلة للانضغاط.
- ب- **الحالة السائلة :** هي حالة ذات حجم معين يمكن تغيير شكله ، فهو إذن غير ثابت ويأخذ شكل الوعاء الموضوع فيه.
- ج- **الحالة الغازية :** هي حالة ذات شكل وحجم متغيرين (غير ثابتين).

3- تعريف تمهيدية :

1)النظام: هو الجزء المحدد من المادة والتي توجه إليه الدراسة

- أنماط الأنظمة :

- أ- **النظام المغلق :** هو نظام لا يستطيع تبادل المادة مع الوسط الخارجي.
- ب- **النظام المفتوح:** هو نظام يتطور بتبادل الطاقة والمادة مع الوسط الخارجي في نفس الوقت.
مثال: الكائنات الحية (تتنفس بامتصاصها الـ O_2 وطرحها CO_2) .
- ج- **النظام المعزول:** هو نظام لا يستطيع تبادل لا المادة ولا الطاقة مع الوسط الخارجي.

2) المحيط: هو الجزء الذي يحيط بالنظام ويتبادل معه الطاقة و الحد الفاصل الذي يحد هذين الجزئين (النظام و المحيط) يمكن أن يكون حقيقي أو وهمي.

3 الكون: هو كلا من النظام والمحيط.

4) حالة توازن الجملة : يقال عن جملة أنها متوازنة إذا حافظت كل متحولاتها أو متغيراتها على قيم ثابتة بدلالة الزمن في كل نقطة من الجملة والوسط الخارجي.

ملاحظة: يمكن للجملة ان تكون في حالة توازن داخلي دون ان تكون في توازن مع الوسط الخارجي .

1-4)التوازن المستقر: عند اخضاع الجملة (النظام) لاضطراب لفترة زمنية قصيرة جدا، يمكن لهذه الجملة العودة لحالة التوازن الابتدائية

الفصل 1 الترموديناميك (الديناميكا الحرارية)

2-4) التوازن غير المستقر: عند إخضاع النظام لاضطراب لمدة زمنية قصيرة جدا فإن الجملة تأخذ

حالة توازن جديدة، عادة ما تكون حالة توازن مستقرة.

5) المتغيرات وتوابع الحالة (دوال) (Les variables et Fonction D'état)

1-5) المتغيرات: هي عبارة عن مقادير فيزيائية تدخل في وصف حالة النظام المتوازن (الضغط (P)،

الحجم (V) درجة الحرارة (T)، كمية المادة (n).....إلخ).

وللمرور من حالة إلى أخرى يجب تغيير أحد هذه المتغيرات ويسمى هذا بالتحول



أ- المتغيرات الممتدة (Variables Extensives): هو كل مقدار ينتج تمدد، وهي كل المتغيرات

المتناسبة مع كمية المادة لنظام معين: الكتلة، عدد المولات، الحجم،.....إلخ.

ب- المتغيرات المكثفة (Intensive): هي كل المقادير الغير متناسبة مع كمية المادة لنظام ما وتقيس

خاصية لهذا النظام مستقلة عن الشكل والتمدد (درجة الحرارة، الضغط،.....إلخ)

مثال: إذا وضعنا في إناء 1ل من ماء درجة حرارته 20°C مع لتر آخر من الماء درجة حرارته 20°C ،

نتحصل على 2ل من الماء (الحجم متغير متمد) ولكن درجة الحرارة هنا لا تكون 40°C (درجة الحرارة

هي متغير مكثف).

2-5) توابع الحالة (دوال الحالة): هي عبارة عن دوال رياضية وجدت لتعريف حالة نظام بحيث تكوّن

معادلة تفاضلية تامة و صحيحة.

$$\text{مثال: } f(x, y) = x^2y^2$$

$$\text{أ) اشتقاق الدالة } f(x, y)$$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \quad \text{معادلة تفاضلية}$$

$$df = (2xy^2)dx + (2x^2y)dy$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 2xy^2 \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 2x^2y$$

ب) حساب المشتقات المتبادلة:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}{\partial y}\right]_x = 4xy = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \quad \text{و} \quad \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}{\partial x}\right]_y = 4xy = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

الفصل 1 الترموديناميك (الديناميكا الحرارية)

إذن المشتقات المتبادلة متساوية فيما بينها، وبالتالي المعادلة التفاضلية df تامة وصحيحة \leftarrow
 $f(x, y)$ دالة للحالة.

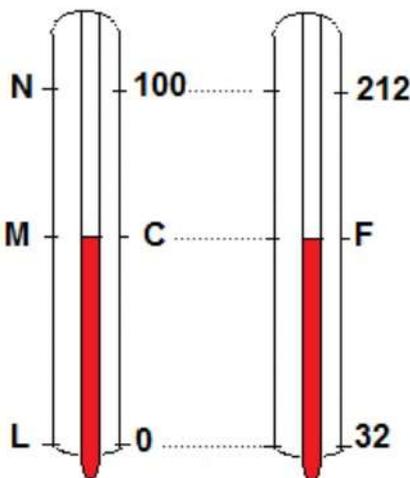
6- الترمومتر أو مقياس درجة الحرارة: الترمومتر هو أداة تستخدم لقياس درجات الحرارة ، والترمومتر يعمل من خلال تغير أحد الخصائص الفيزيائية بتغير درجة الحرارة مثل خاصية تمدد الأجسام مع زيادة درجة الحرارة وتغير الضغط أو مقاومة السلك الكهربائي بتغير درجات الحرارة.

نوع الترمومتر	المادة المستخدمة	الخواص الفيزيائية
الترمومتر السائلي	الزئبق أو الكحول	التغير في الطول (التمدد)
الترمومتر الغازي	الهيدروجين	التغير في الضغط
ترمومتر المقاومة	البلاتين	التغير في المقاومة

1-6 المقياس المنوي (Celsius): يعتمد هذا التدرج لقياس درجة الحرارة على نقطة تحول الماء من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية وهي درجة الغليان الماء وهي درجة 100° .

2-6 المقياس الفهرنهايتي (Fahrenheit): يعتمد هذا التدرج لقياس درجة الحرارة على نقطة تحول الماء أيضا ولكن تم اعتبار درجة الانصهار هي درجة 32° بدلا من الصفر، ودرجة الغليان للماء هي درجة 212 بدلا من 100° .

3-6 العلاقة بين التدرج المنوي والتدرج الفهرنهايتي: لتوضيح هذه العلاقة نستعين بالشكل التالي :



$$\frac{ML}{NL} = \frac{C - 0}{100 - 0} = \frac{F - 32}{212 - 32}$$

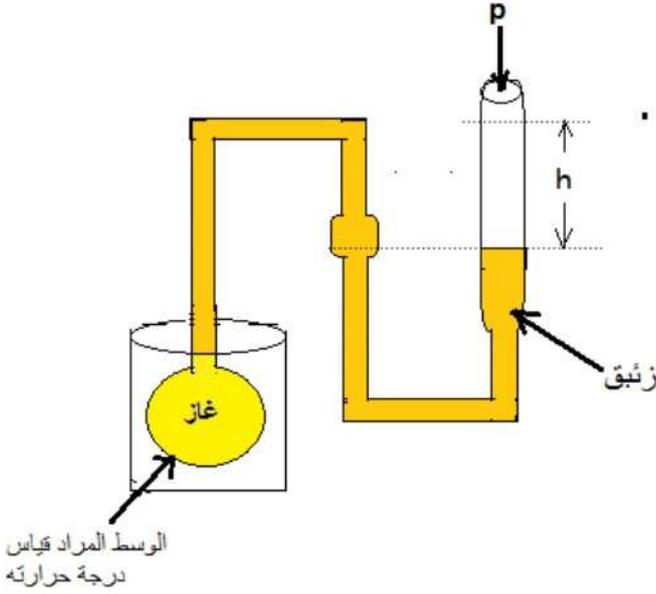
$$\frac{C}{100} = \frac{F - 32}{180}$$

$$F = \frac{9}{5}C + 32$$

الفصل 1 الترموديناميك (الديناميكا الحرارية)

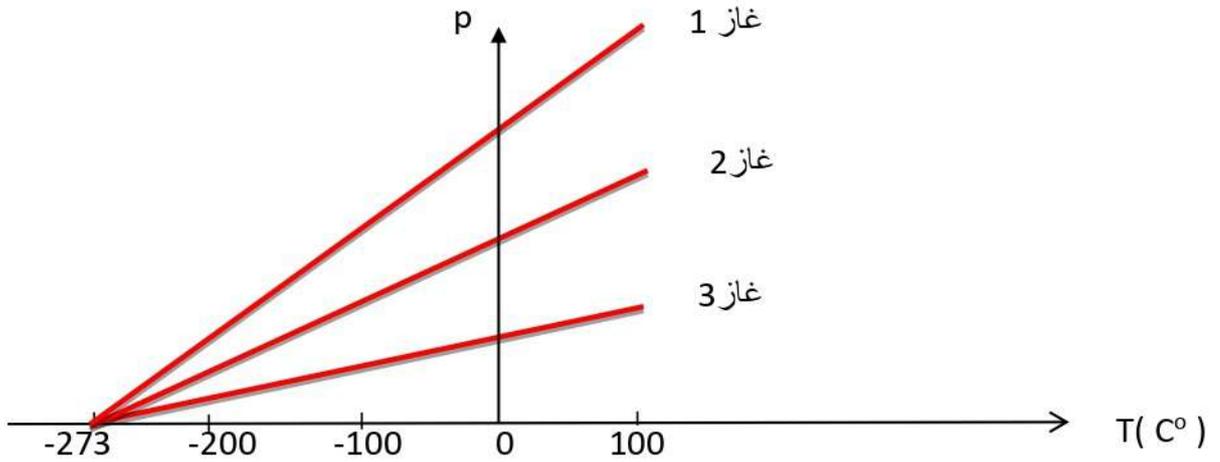
4-6)المقياس المطلق (Kelvin):

مما سبق نجد كلا التدرجين اعتمدا على نوع مادة السائل وهو الماء حيث تم اعتبار نقطة الانصهار ونقطة الغليان كأساس للتدرج، وحيث أن هاتين النقطتين تعتمدان على الضغط وعدد من العوامل الأخرى لذا فإننا بحاجة إلى تدرج مطلق لدرجة الحرارة .



-قام العالم **كلفن** باستخدام الترمومتر المعتمد على التغيير في الضغط ودرس العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة، وذلك لأكثر من غاز ووجد أن جميع الغازات يقل ضغطها بنقصان درجة الحرارة (والعكس صحيح)، و أن الضغط يصبح صفر نظريا (أي عند مد المنحنيات كما في الشكل على استقامتها) عند درجة حرارة وقدرها (-273).

وقد تم اعتبار هذه الدرجة هي الصفر المطلق وأنها لا تتغير بتغير نوع الغاز وعليه تم معايرة باقي التدرجات الأخرى بالنسبة للصفر المطلق.



وعليه فإن العلاقة بين التدرج المئوي والتدرج المطلق هي:

$$T (^{\circ}\text{K}) - 273 = T_c$$

الفصل 1 الترموديناميك (الديناميكا الحرارية)

تمرين: ماهي درجة الحرارة التي عندها يتساوى التدرج المئوي والتدرج الفهرنهايتي؟

الحل:

$$F = C \implies \frac{9}{5}C + 32 = C$$

$$C = -40^{\circ}\text{C}$$

(7) معادلة الغازات المثالية :

(1-7) الغاز المثالي (Gaz Parfait): الغاز المثالي هو الغاز الذي تنطبق عليه الشروط التالية :

(1)- حجم جزيئات الغاز مهمل بالنسبة للوعاء الذي يحتويه أي تحت ضغط منخفض (المسافة بين الجزيئات كبيرة جدا مقارنة بحجمها) (Ar , Ne).

(2)- التصادمات بين جزيئات الغاز تصادمات مرنة (تنعدم التفاعلات المتبادلة بين جزيئاته)

(3)- حركة جزيئات الغاز حركة عشوائية دون مؤثرات خارجية ، لهذا فإن الغازات الموجودة عند درجة حرارة الغرفة وتحت ضغط يساوي الضغط الجوي (1atm) تعتبر غازات تتصرف كغاز مثالي.

متغيرات الغازات: - الضغط P

- درجة الحرارة T

- الحجم V

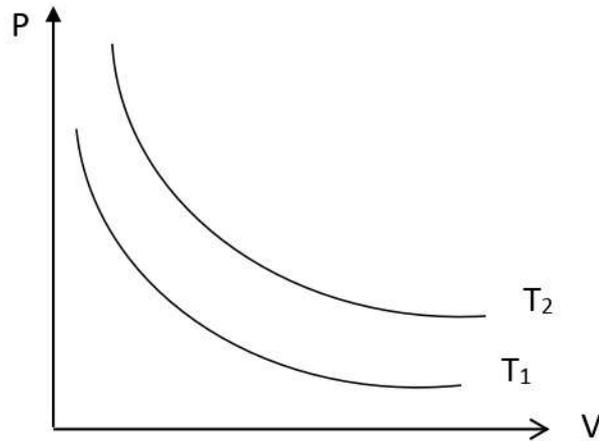
- كمية المادة (كتلة m) أو عدد المولات n

(2-9) العلاقة بين الضغط والحجم :

قانون بويل - ماريوت (Boyle- MARIOTT):

لقد وجد العالم روبرت بويل (1660م) عند دراسته لكمية من الغاز عند درجة حرارة ثابتة أن هناك علاقة بين حجم الغاز وضغطه.

ويمكن تمثيل العلاقة الموجودة بين الحجم والضغط في المخطط P، V بقطع زائد



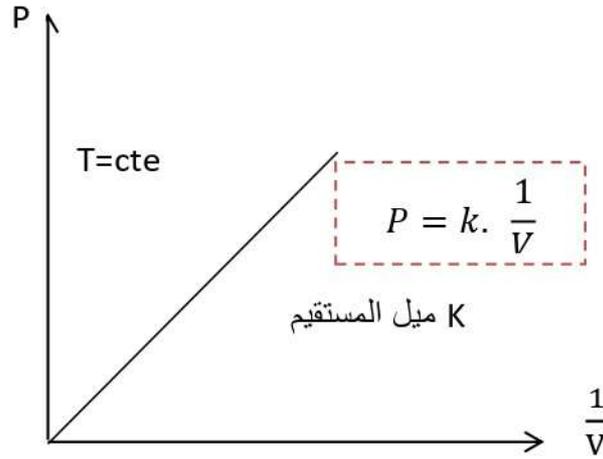
الفصل 1 الترموديناميك (الديناميكا الحرارية)

وبناء على هذه النتائج يمكن تلخيص ملاحظات بويل التجريبية بما يعرف بقانون بويل- ماريوت : « عند درجة حرارة معينة فإن ضغط كمية من غاز ما يتناسب عكسيا مع حجم تلك الكمية » .

ونعبر عن ذلك رياضيا على النحو التالي:

$$P_1V_1 = P_2V_2 = \dots = P_iV_i = PV = K = \text{ثابت} \quad \text{أو} \quad P = \frac{K}{V}$$

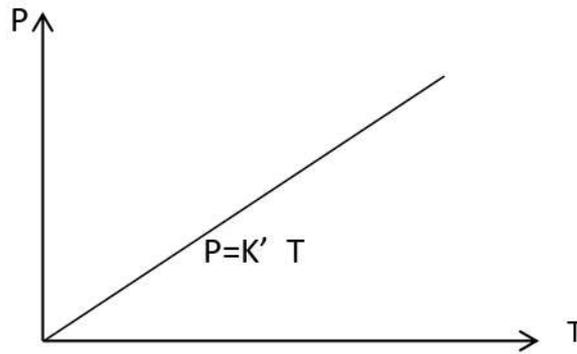
K: يسمى ثابت التناسب



(3-7) العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة :

قانون غاي لوساك (Gay-Lussac):

درس العالم غاي لوساك العلاقة بين الضغط لكمية معينة من الغاز مع درجة حرارته عند حجم ثابت ، ووجد أنه كلما زادت درجة حرارة الغاز فإن ضغطه يزداد.



وبناء على ذلك فقد توصل إلى القانون التالي: «إذا وضعت كمية من الغاز في وعاء مغلق ذي حجم ثابت فإن ضغط الغاز يتناسب طرديا مع درجة الحرارة ».

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \dots = \frac{P_i}{T_i} = \frac{P}{T} = K \quad \text{أو ثابت} \quad P = K'T$$

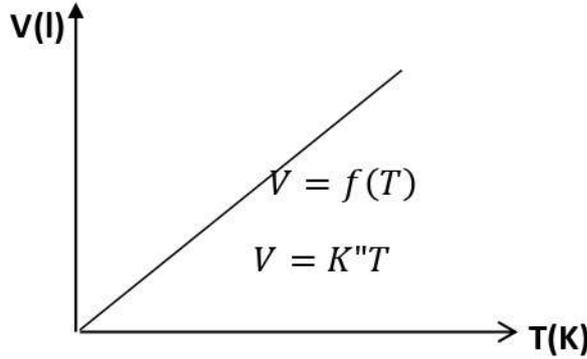
الفصل 1 الترموديناميك (الديناميكا الحرارية)

(4-7) العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة :

قانون شارل و غاي لوساك (Charles, Gay Lussac):

لقد درس العالم جاك شارل عام 1787م العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة لكمية معينة من الغاز عند ضغط ثابت ووجد أن هناك علاقة بين الحجم ودرجة الحرارة، ولقد تم إثبات ذلك من قبل العالم غاي لوساك عام 1802م ووصل إلى مايلي:

« ان حجم كمية معينة من الغاز تحت ضغط ثابت تتغير طرديا مع درجة الحرارة.»



$$V = K'' T \Rightarrow \frac{V}{T} = K''$$

$$\text{à } P_1 : \frac{V_1}{T_1} = K''$$

$$P_2 : \frac{V_2}{T_2} = K''$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots \dots \frac{V}{T} = K'' = \text{ثابت}$$

(5-7) العلاقة بين الحجم وكمية المادة للغاز:

قانون أفوقادرو:

في عام 1811م وضع العالم أميدو أفوقادرو (Amedeo Avogadro) قانونا جديدا للغازات المثالية : « تحتوي أحجام متساوية من غازات مختلفة عند نفس درجة الحرارة والضغط عدد متساو من الجزيئات.»

و بمعنى آخر «يتناسب حجم الغاز تناسبا طرديا مع كميته عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة.»

الفصل 1 الترموديناميك (الديناميكا الحرارية)

ويمكن صياغة القانون رياضيا كمايلي:

$$V = K''' n \quad \Leftrightarrow \quad V \propto n$$

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} = \dots \dots \dots \frac{V}{n} = K'''$$

قانون الغازات المثالية:

يمكن استنتاج القانون العام للغازات المثالية من القوانين السابقة كمايلي:

من قانون بويل : $V \propto \frac{1}{P}$ (V يتناسب مع $\frac{1}{P}$)

شارل: $V \propto T$

غاي لوساك: $P \propto T$

أفوقادرو: $V \propto n$

ومنه: $V = Cte \frac{T.n}{P}$

$$\Rightarrow PV = Cte \ T \ n$$

$$\Rightarrow PV = nR \ T$$

حيث R : ثابت الغازات المثالية $\Leftrightarrow R = \frac{PV}{nT}$

قيم الثابت R في الشروط العادية من درجة الحرارة والضغط:

$$R = 8,31 \text{ J /K.mole} \quad \left\{ \begin{array}{l} P(\text{Pa}) : 1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ m mHg} \\ V : \text{en m}^3 \end{array} \right.$$

$$R = 8,31 \cdot 10^7 \text{ ergs / k.mole} \quad \left\{ \begin{array}{l} P: \text{dynes /cm}^3 \\ V: \text{cm}^3 \\ 1\text{Pa} = 10^6 \text{ dynes/cm}^3 \end{array} \right.$$

$$R = 0,082 \text{ .l .atm / k .mole} \quad \left\{ \begin{array}{l} P : \text{atm} \\ V: \text{l} \end{array} \right.$$

$$R = 6,23 \text{ cm Hg.l / K mole} \quad \left\{ \begin{array}{l} P: \text{ cm Hg} \\ V: \text{ l} \end{array} \right.$$

$$R = 1,987 \text{ Cal / K . mole} \quad \left\{ \begin{array}{l} 1\text{Cal} = 4.18 \text{ Joule} \end{array} \right.$$

قانون الضغوط الجزئية (Dalton) لدالتون :

إذا كان لدينا وعاء ذو حجم V يحوي خليط من الغازات والتي نعتبرها مثالية عند درجة حرارة T ، فإن عدد المولات الكلي للخليط هو:

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_i = \sum_{i=1} n_i$$

$$P_t \cdot V = nRT$$

حيث

$$P_t \cdot V = (n_1 + n_2 + \dots + n_i)R \cdot T$$

$$\textcircled{1} \longleftarrow P_t \cdot V = \sum_i n_i RT$$

ومنه :

و بالنسبة لكل غاز من هذه الغازات يمكن أن نكتب :

$$\textcircled{2} \longleftarrow P_i V = n_i RT$$

حيث P_i : يمثل الضغط الجزئي للغاز i .

من $\textcircled{1}$ و $\textcircled{2}$ نجد:

$$\frac{P_i \cdot V}{P_t \cdot V} = \frac{n_i \cdot RT}{\sum n_i \cdot RT} \Rightarrow \frac{P_i}{P_t} = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

حيث تمثل النسبة $X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ الكسر المولي للغاز i .

$$\boxed{P_i = X_i P_{totale}}$$

إذن الضغط الجزئي لغاز i موجود في خليط مرتبط بالضغط الكلي :

$$\sum X_i = 1 \quad \text{حيث } 0 < X_i < 1$$

قانون دالتون:

الضغط الجزئي لمركب i (غاز i) هو عبارة عن جداء الضغط الاجمالي في الكسر المولي لنفس المركب i

الفصل 1 الترموديناميك (الديناميكا الحرارية)

مثال : ليكن لدينا خليط غازي مكون من :

0,15g من الهيدروجين (H_2)

0,7g من الأزوت (N_2)

0,34g من النشادر NH_3

تحت ضغط كلي يساوي 1atm ودرجة حرارة $T = 27^\circ C$.

- أحسب الكسر المولي لكل غاز؟.
- أحسب الضغط الجزئي لكل غاز؟.

الحل:

- حساب الكسر المولي لكل غاز

$$X_i = \frac{n_i}{n_T} \text{ لدينا}$$

$$n_{H_2} = \frac{0,15}{2} = 0,075 \text{ mole}$$

$$n_{N_2} = \frac{0,7}{28} = 0,025 \text{ mole}$$

$$n_{NH_3} = \frac{0,34}{17} = 0,02 \text{ mole}$$

$$n_T = 0,075 + 0,025 + 0,02 = 0,12 \text{ mole}$$

$$X_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_T} = \frac{0,075}{0,12} = 0,625$$

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_T} = \frac{0,025}{0,12} = 0,208$$

$$X_{NH_3} = \frac{0,02}{0,12} = 0,167$$

2- حساب الضغوط الجزئية :

$$P_i = X_i P_T$$

$$P_{H_2} = X_{H_2} \cdot P_T = 0,625 \cdot 1 = 0,625 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = X_{N_2} \cdot P_T = 0,208 \cdot 1 = 0,208 \text{ atm}$$

$$P_{NH_3} = X_{NH_3} \cdot P_T = 0,167 \cdot 1 = 0,167 \text{ atm}$$

المبدأ الصفري للديناميكا الحرارية

1 - نص مبدأ الصفري:

إذا وجد جسمين في حالة إتزان حراري مع جسم ثالث فإن ذلك يؤدي إلى أن الجسمين، أيضا في حالة إتزان حراري مع بعضهما البعض، وسمي القانون الصفري للديناميكا الحرارية لأنه من المسلمات البديهية ويعتبر هذا القانون الأساسي لفكرة الترمومتر المستخدم لقياس درجات الحرارة .

2- مفهوم كمية الحرارة:

ليكن لدينا جسم يتبادل حرارة مع الوسط الخارجي (جسم آخر) دون تغيير في حالته، فإن كمية الحرارة المتبادلة تتناسب مع:

- كتلة الجسم m
- الحرارة النوعية (الحرارة الكتلية) C
- التغير في درجة الحرارة

$$dQ = mc dT \Rightarrow Q = \int mc dT$$

- الحرارة النوعية الكتلية (Chaleur Spécifique massique): (الحرارة الكتلية)

كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة , و وحدتها :

$$J/g \cdot K \text{ او } (J/g \cdot ^\circ C) \text{ او } cal/g \cdot K$$

- الحرارة النوعية المولية (Chaleur Spécifique molaire):

هي كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من المادة درجة مئوية واحدة، ووحدتها :

$$J/mole \cdot K \text{ او } (J/mole \cdot ^\circ C)$$

- السعة الحرارية : Capacité Calorifique

تعرف بأنها مقدار الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة جسم معين أو كمية معينة من المادة كتلتها (m) درجة مئوية واحدة .

$$وحدة السعة الحرارية : J/K \text{ أو } (J/^\circ C)$$

$$C = m \cdot c$$

حيث:

C : السعة الحرارية

c : الحرارة الكتلية ; m : الكتلة

الفصل 2 الترموديناميك (الديناميكا الحرارية)

مثال: عند وضع جنبا الى جنب جملتان أو عدة جمل فإن كمية الحرارة المتبادلة بين جسم ما وباقي الاجسام تكون معدومة ($\sum Q_i = 0$) لان كمية الحرارة الممتصة من طرف أحد الاجسام تكتسب حتما من طرف الجسم الثاني .

ولحساب درجة حرارة التوازن لدينا ثلاث حالات :

الحالة الاولى: الجملتان من نفس الطبيعة وبكميات مختلفة

$$\sum Q_i = 0 \Rightarrow m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_1 (T_f - T_2) = 0$$
$$m_1 T_1 + m_2 T_2 = (m_1 + m_2) T_f$$

$$T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$$

الحالة الثانية: الجملتان من نفس الطبيعة وبنفس الكمية

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

الحالة الثالثة: الجملتان مختلفتان في الطبيعة والكمية

$$T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

$$T_f = \frac{\sum m_i c_i T_i}{\sum m_i c_i}$$

ملاحظات:

(1) إشارة كمية الحرارة

الإشارة (+) = < النظام أو الجملة إكتسب حرارة $Q > 0$ (ماص للحرارة)

الإشارة (-) = < النظام أو الجملة فقد حرارة $Q < 0$ (ناشر للحرارة)

(2) الحرارة النوعية يمكن أن تكون ثابتة أو متغيرة بتغير درجة الحرارة ويمكن كتابتها بالشكل التالي :

$$C = a + bT + cT^2 \dots\dots\dots$$

$$C = f(T) \quad \text{أي}$$

إذا كانت $C = a + bT$ يمكن حساب كمية الحرارة بالطريقة التالية :

$$dQ = mc \cdot dT \Rightarrow Q = \int_{T_i}^{T_f} mc dT$$

الفصل 2 الترموديناميك (الديناميكا الحرارية)

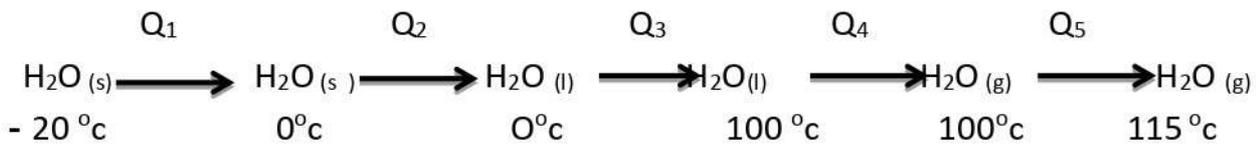
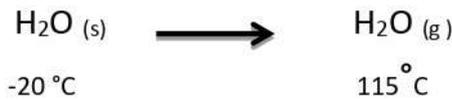
$$Q = m \int_{T_1}^{T_f} (a + bT) dT = m \left(aT + \frac{b}{2} T^2 \right) \Big|_{T_1}^{T_f}$$

- (3) بالنسبة للغازات الحرارة النوعية تتعلق بطبيعة التحويل:
- تحول بثبوت الحجم C_V (السعة الحرارية عند حجم ثابت).
 - تحول بثبوت الضغط C_P (السعة الحرارية عند ضغط ثابت).
- بالنسبة لـ 1 مول من غاز مثالي يمكن أن نثبت:

الغاز	C_P	C_V
أحادي الذرة	$\frac{5}{2}R$	$\frac{3}{2}R$
ثنائي الذرة	$\frac{7}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
متعدد الذرات	$\frac{9}{2}R$	$\frac{7}{2}R$

- مهما كان عدد ذرات الغاز فإن $C_p - C_v = R$ (علاقة ماير Relation de Mayer)
- الحرارة اللاطية (Chaleur latente) L :**
- هي الحرارة اللازمة لتغيير الطور (الحالة) لوحدة واحدة أي بكمية 1 مول أو 1g وذلك بثبوت درجة الحرارة والضغط ووحدتها Cal/mol أو Cal/g L
- وكمية الحرارة خلال هذا التحويل هي: $Q = m L$
- L_f : تمثل الحرارة اللاطية للذوبان خلال تحول الحالة من صلب - سائل.
 - L_v : تمثل الحرارة اللاطية للتبخر خلال تحول الحالة من سائل - بخار .

مثال 1 :



$$Q_{tot} = \sum Q_i = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5$$

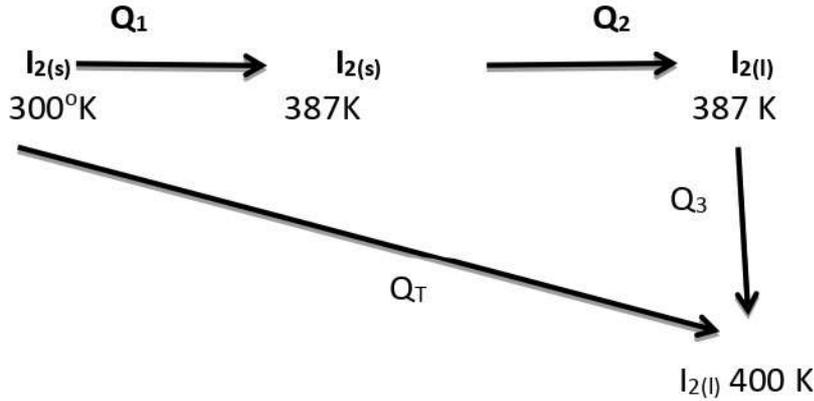
مثال 2: احسب كمية الحرارة اللازمة لتحول 1mole من اليود الصلب عند $300K^\circ$ الى اليود السائل عند الدرجة $400^\circ K$ وذلك تحت ضغط ثابت 1 atm.

المعطيات:

$$C_p(I_{2,s}) = 5,4 \text{ cal/K} \cdot \text{mole}, \quad C_{P_{I_2(l)}} = 19,5 \text{ cal / K.mole}$$

$$L_f(387^\circ K) = 3,74 \text{ K} \frac{\text{cal}}{\text{mole}}, \quad T_{vap(I_2(l))} 475^\circ K$$

الحل:



$$Q_1 = \int_{300}^{387} n c_{P(I_{2,s})} dT = C_{P(I_{2,s})} (387 - 300)$$

$$= 5,4 (387 - 300) = 469,8 \text{ cal}$$

$$Q_2 = n L_f = 1 \times 3,74 = 3,74 \text{ Kcal}$$

$$Q_3 = \int_{387}^{400} n c_{P(I_{2,l})} dT = 1 \times 19,5 (400 - 387) = 253,5 \text{ cal}$$

$$Q_T = 469,8 + 3,74 \times 10^3 + 257,5 = 4463,3 \text{ cal}$$

10- قياس كمية الحرارة :

عمليا لحساب كمية الحرارة نستعمل المسعر الحراري والذي يعتمد على تطبيق مبدأ الصفر للجoule المعزولة

$$Q_{\text{المسعر}} + Q_{\text{الجoule}} = 0 \Leftrightarrow \sum Q_i = 0$$

الفصل 2 الترموديناميك (الديناميكا الحرارية)

- حساب السعة الحرارية للمسعر :

لحساب السعة الحرارية للمسعر، نضع كتلة m_1 من الماء داخل المسعر ثم نقرأ درجة الحرارة و لتكن T_1 بعد ذلك نضيف كتلة ثانية m_2 من الماء ذات درجة حرارة T_2 داخل نفس المسعر بعد التوازن الحراري نسجل درجة حرارة التوازن النهائي.

- بتطبيق مبدأ الصفر للجملعة المعزولة :

$$\sum Q_i = 0$$

$$Q_{\text{المسعر}} + Q_1 + Q_2 = 0$$

حيث

$$Q_{\text{المسعر}} = m_{\text{المسعر}} \cdot c_{\text{المسعر}} (T_f - T_1)$$

والسعة الحرارية للمسعر:

$$C_{\text{المسعر}} = m_{\text{المسعر}} \cdot c_{\text{المسعر}}$$

$$Q_{\text{cal}} = C_{\text{cal}} (T_f - T_1)$$

↓
مسعر

$$Q_1 = m_1 c_1 (T_f - T_1)$$

$$Q_2 = m_2 c (T_f - T_2)$$

$$C_{\text{cal}} (T_f - T_1) + m_1 c (T_f - T_1) + m_2 c (T_f - T_2) = 0$$

إذن :

$$\Rightarrow C_{\text{cal}} = - \frac{m_1 c (T_f - T_1) + m_2 c (T_f + T_2)}{(T_f - T_1)}$$

$$C_{\text{cal}} = m_{\text{cal}} \cdot c_{\text{cal}} = \mu_{\text{eq}} \cdot c_{\text{الماء}}$$

وبما أن $C_{\text{ماء}} = 1 \text{ cal/g.K}$

$$\Rightarrow \mu_{\text{eq}} = C_{\text{cal}} \quad (\text{cal/K})$$

حيث

μ_{eq} : كتلة الماء التي تمتص نفس كمية الحرارة الممتصة من طرف المسعر ، اي هي الكتلة المكافئة للمسعر بالماء.

الفصل 2 الترموديناميك (الديناميكا الحرارية)

مثال 1: يحتوي مسعر على كمية من الماء كتلتها 50g، حيث درجة حرارة المجموعة (مسعر + ماء) هي 20°C نضيف لهذه المجموعة كمية ماء كتلتها 50g ودرجة حرارتها 30°C، بعد الاتزان الحراري تكون درجة الحرارة هي 24°C.

- أحسب السعة الحرارية للمسعر وكذلك الكتلة المكافئة للمسعر بالماء؟.

الحل: بتطبيق المبدأ الصفري للجملة معزولة $\sum Q_i = 0$

$$Q_{cal} + Q_1 + Q_2 = 0$$

$$C_{cal} (T_f - T_1) + m_1 c (T_f - T_1) + m_2 (T_f - T_2) = 0$$

$$C_{cal} = - \frac{m_1 c (T_f - T_1) + m_2 c (T_f - T_2)}{(T_f - T_1)}$$

$$C_{cal} = - \frac{50 \times 1 (24 - 20) + 50 \times 1 (24 - 30)}{24 - 20}$$

$$C_{cal} = 25 \text{ cal /K}$$

$$\Rightarrow \mu_{eq} = 25 \text{ g}$$

مثال 2: في جملة معزولة قمنا بوضع 100 g من الزنك حرارته هي 95°C في 50g من الماء عند درجة حرارة 15°C، إذا علمت أن الحرارة النوعية لكل من الزنك والماء هي على التوالي

$$:C_{zn} = 6,06 \text{ cal /mole}$$

$$C_{\text{ماء}} = 1 \text{ cal/g} \cdot K$$

فماهي درجة حرارة الجملة النهائية؟.

$$M_{zn} = 63,37 \text{ g/ mole}$$

الحل: حسب المبدأ الصفري لجملة معزولة $\sum Q_i = 0$

$$Q_{zn} + Q_{\text{ماء}} = 0$$

$$Q_{zn} = n C_{zn} \Delta T = \frac{100}{63,37} \cdot 6,06 (T_f - 95)$$

$$Q_{\text{ماء}} = m C_{\text{ماء}} \Delta T = 50 \times 1 (T_f - 15)$$

$$\Rightarrow \frac{100}{63,37} \cdot 6,06 (T_f - 95) + 50 (T_f - 15) = 0$$

$$\Rightarrow T_f = 300,77$$

مثال 3 : 1- ماهي كمية الحرارة بـ cal اللازمة لرفع درجة حرارة 100g من النحاس من 10°C الى

$$100^\circ\text{C} ، مع العلم أن الحرارة النوعية للنحاس هي $C_{cu} = 0,093 \text{ cal / g} \cdot \text{K}$$$

2- نفس الكمية من الحرارة تستعمل في تسخين 100g من الالمنيوم انطلاقا من 10°C .

$$\text{أيهما أسخن الالمنيوم أو النحاس مع العلم } C_{Al} = 0,217 \text{ cal / g} \cdot \text{K}$$

$$Q_{cu} = m_{cu} \cdot c_{cu} \Delta T \quad (\text{الحل : 1})$$

$$= 100 \times 0,093 (100 - 10)$$

$$Q_{cu} = 837 \text{ cal}$$

$$Q_{cu} = Q_{Al} = m_{Al} \cdot C_{Al} (T_f - T_i) \quad (2)$$

$$T_f - 10 = \frac{Q_{cu}}{m_{Al} \cdot C_{Al}}$$

$$\Rightarrow T_f = \frac{Q_{cu}}{m_{Al} \cdot C_{Al}} + 10 = \frac{837}{100 \times 0,217} + 10$$

$$T_f = 48.57^\circ\text{C} = 321,57^\circ\text{K}$$

إذن النحاس أسخن

مثال 4: داخل مسعر حراري ذو سعة حرارية $C_{cal} = 150 \text{ J/K}$ نضع كتلة ($m_1 = 200 \text{ g}$) من الماء

ونقيس درجة الحرارة فنجدها 70°C ثم نضيف كتلة m_2 من الجليد كتلتها 80g ذو درجة حرارة $T_2 = -23^\circ\text{C}$

- ماهي درجة الحرارة عند الاتزان فرضا أن كل الجليد تحول إلى ماء على شكل سائل؟.

$$L_{f(H_2O(s))} = 3,34 \times 10^5 \text{ J/Kg} \quad \text{المعطيات :}$$

$$C_{p(H_2O,l)} = 4200 \text{ J/Kg} \cdot \text{K}$$

$$C_{pH_2O(s)} = 2100 \text{ J/Kg} \cdot \text{K}$$

$$T = 0^\circ\text{C} \quad , \quad P = 1 \text{ atm}$$

الحل: بتطبيق المبدأ الصفري لجملة معزولة

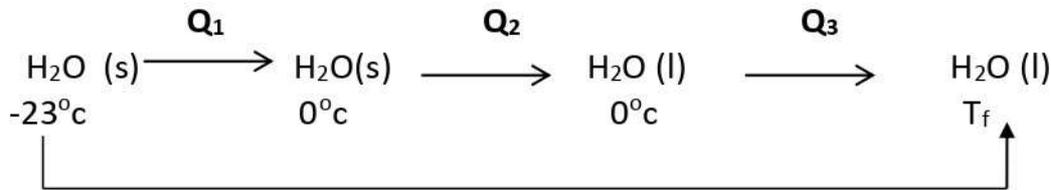
$$\sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_{\text{eau chaude}} + Q_{H_2O(s)} + Q_{\text{cal}} = 0$$

$$Q_{H_2O(\text{chaude})} = m_1 C_{P_{H_2O(l)}} (T_f - 70)$$

$$= 200 \times 10^{-3} \times 4200 (T_f - 70) = 840 (T_f - 70)$$

$$Q_{H_2O(\text{glace})} = ?$$

تحولات الجليد ← ماء



$$Q_T = Q_{H_2O(g)}$$

$$Q_1 = m_2 c_{P_{H_2O(s)}} \Delta T = m_2 c_{P_{H_2O(s)}} (0 - (-23))$$

$$Q_1 = 80 \times 10^{-3} \cdot 2100 \times 23$$

$$Q_1 = 3864 \text{ J}$$

$$Q_2 = m_2 L_{f_{H_2O(s)}} = 80 \times 10^{-3} \times 3,34 \times 10^5$$

$$Q_2 = 26720 \text{ J}$$

$$Q_3 = m_2 c_{P_{H_2O(l)}} \Delta T = m_2 c_{P_{H_2O(l)}} (T_f - 0)$$

$$Q_3 = 80 \times 10^{-3} \times 4200 T_f = 336 T_f$$

$$Q_{H_2O(\text{glace})} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 3864 + 26720 + 336 T_f$$

$$Q_{H_2O(\text{glace})} = 30584 + 336 T_f$$

$$Q_{\text{مسعر}} = C_{\text{cal}} \cdot \Delta T = C_{\text{cal}} (T_f - 70) = 150 (T_f - 70)$$

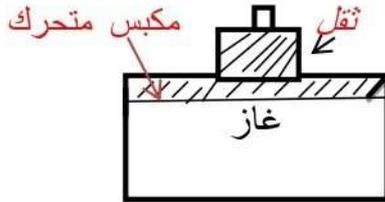
$$Q_{\text{مسعر}} + Q_{\text{ساخن ماء}} + Q_{\text{ماء(جليد)}} = 0$$

$$150 (T_f - 70) + 840 (T_f - 70) + 30584 + 336T_f = 0$$

$$T_f(150 + 840 + 336) - (70 \times 150 + 70 \times 840) + 30584 = 0$$

$$T_f = 29,19$$

3/ العمل الميكانيكي (قوى الضغط): هو أحد صور الطاقة التي يتبادلها النظام مع الوسط الخارجي، وهو حاصل ضرب القوة في الإزاحة أو الضغط في التغيير في الحجم ويرمز له بالرمز w



$$dw = FdL \Rightarrow w = F\Delta L$$

$$dw = FdL \Rightarrow w = F\Delta L$$

$$P_{\text{ext}} = \frac{F}{S} \Rightarrow F = P_{\text{ext}} \cdot S \quad \text{لدينا:}$$

$$dw = FdL = P_{\text{ext}} \cdot S \cdot dL = -P_{\text{ext}} \cdot dv$$

-dv

$$W = \int -P_{\text{ext}} dv$$

ملاحظة: إذا كانت قيمة P_{ext} أصغر من ضغط الغاز فإن الغاز يتمدد ضد المحيط وتكون ($V_2 > V_1$) ، وعليه تكون قيمة العمل سالبة ($W < 0$) أي أن النظام أنجز شغلا على المحيط.

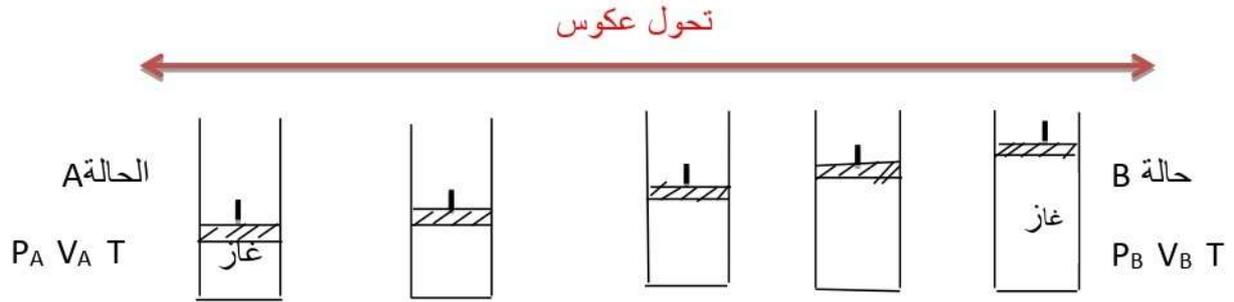
- إذا كان ضغط المحيط P_{ext} أكبر من ضغط الغاز فإن $V_2 < V_1$ وتكون قيمة العمل موجبة ($W > 0$) أي أن المحيط أعطى عملا للنظام .
- **العمل العكوس:** هو سلسلة من التحولات المتناهية في الصغر ويمكننا تحديد حالة التوازن في كل لحظة زمنية

ومن مميزاته أنه :

- بطيء جدا .

الفصل 2 الترموديناميك (الديناميكا الحرارية)

- عند إزالة القوة التي أدت إلى هذا التحول فإن النظام يعود إلى حالته الابتدائية .



في التحول العكوس يكون الضغط الخارجي يساوي الضغط الداخلي للجملة أي :

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{Sys}} = P = \frac{nRT}{V}$$

$$dw = -\frac{nRT}{V} dv$$

في هذه الحالة يكون العمل :

$$\Rightarrow w = -\int \frac{nRT}{V} dV$$

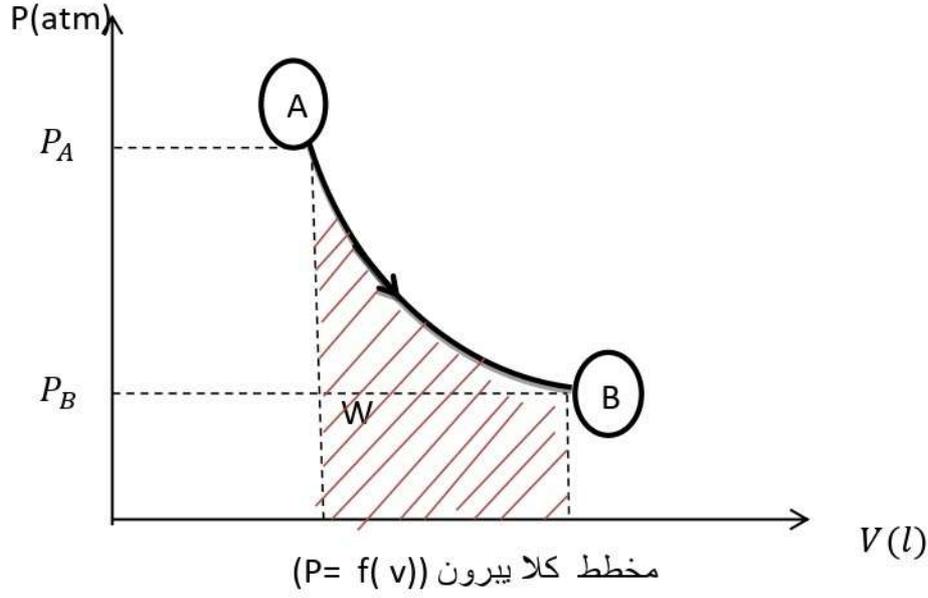
$$W = -nRT \int \frac{dV}{V}$$

$$W_{A \rightarrow B} = -nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dv}{v} = -nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

بما أن : $T = \text{Cte}$

$$P_A V_A = P_B \cdot V_B \quad \Rightarrow \frac{P_A}{P_B} = \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Rightarrow W_{A \rightarrow B} = nRT \ln \frac{V_A}{V_B} = nRT \ln \frac{P_B}{P_A} \quad \rightarrow (T = \text{Cte})$$



- العمل اللاعكوس: هو تحول طبيعي ومن مميزاته أنه:

- سريع جدا .
- عند إزالة القوة التي أدت إلى هذا التحول فإن النظام لا يعود إلى حالته الابتدائية .

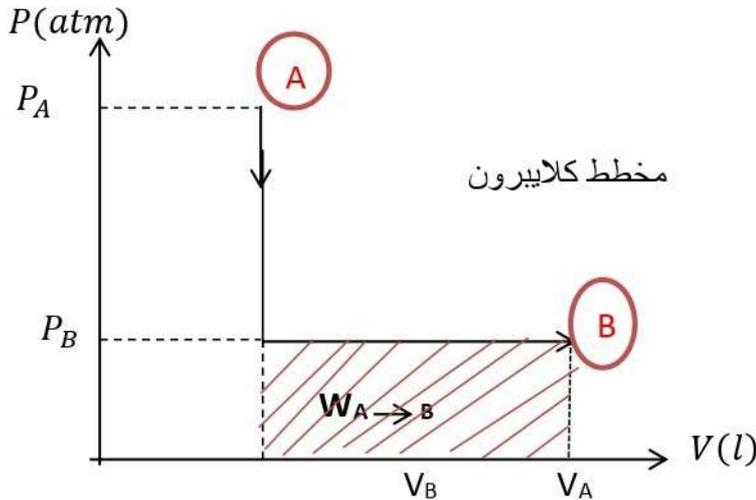
عبارة العمل (تحول لاعكوس):

$$W_{A \rightarrow B} = -P_{ext} dv$$

$$P_{ext} = P_f = P_B = Cte$$

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_A^B P_{ext} dV = - \int_A^B P_B dV$$

$$W_{A \rightarrow B} = -P_B \int_{V_A}^{V_B} dV = P_B (V_B - V_A)$$



مثال 1:

أحسب العمل المنجز من طرف غاز حجمه 2l عند درجة حرارة 25°C وضغط 5atm يتمدد بثبوت درجة حرارة ليحجز حجم قدرة 10l بطريقة :

- 1- عكوسة .
- 2- بطريقة لاعكوسة .
- 3- أرسم مخطط كلايرون في كلتا الحالتين .

الحل:

الحالة الابتدائية (A) $\leftarrow T = Cte$ الحالة النهائية (B)

$$T = 25^\circ c$$

$$T = 25^\circ c$$

$$V_B = 10l$$

$$V_A = 2l$$

$$P_B = ?$$

$$P_A = 5atm$$

تحول بثبوت درجة حرارة $P = C$

$$P_A V_A = P_B V_B$$

$$\Rightarrow P_B = \frac{P_A \cdot V_A}{V_B} = \frac{5 \times 2}{10} = 1 atm$$

حساب العمل :

$$W_{A \rightarrow B} = - \int P_{ext} dv \text{ تحول عكوس}$$

$$P_{ext} = P_{int} = P_{Sys} = P_{gaz} \leftarrow \text{تحول عكوس}$$

$$P_V = nRT \text{ غاز مثالي}$$

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dv = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$n = \frac{PV}{RT} \text{ لدينا}$$

$$\Rightarrow n \frac{P_A \cdot V_A}{RT} = \frac{P_2 \cdot V_2}{RT}$$

$$\Rightarrow W_{A \rightarrow B} = - \frac{P_A \cdot V_A}{RT} \cdot RT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

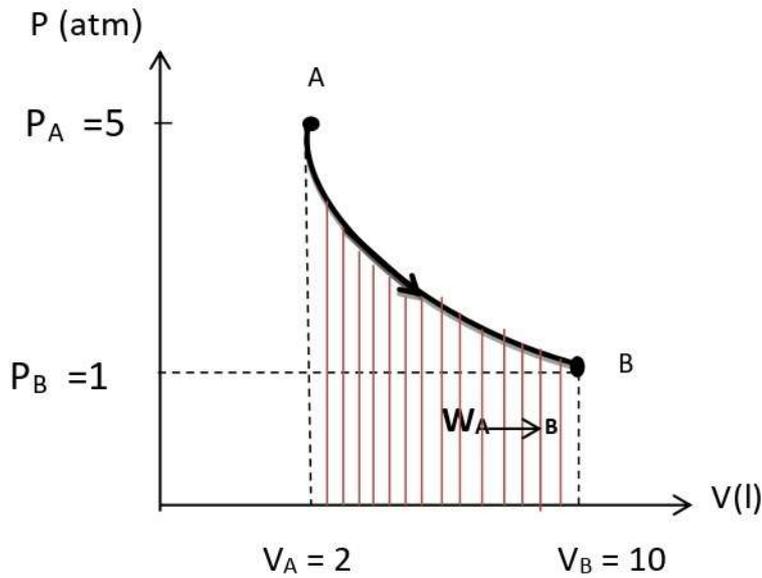
$$W_{A \rightarrow B} = -P_A V_A \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$W_{A \rightarrow B} = -5 \times 2 \ln \frac{10}{2} = -16,09 \text{ l. atm}$$

$$1 \text{ l. atm} = 101,325 \text{ J} = 24,240 \text{ Cal}$$

$$\Rightarrow W_{A \rightarrow B} = -1630,32 \text{ J} = -390,02 \text{ Cal}$$

عكس

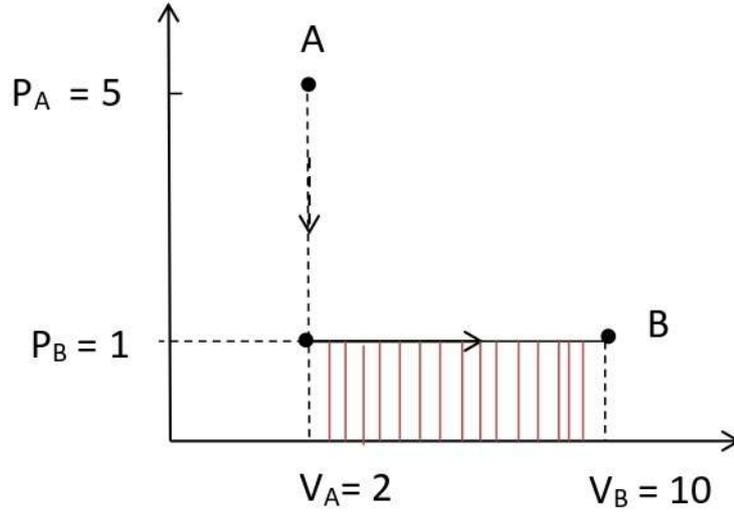


• تحول لاعكوس :

$$W_{A \rightarrow B} = - \int P_{ext} dv$$

$$P_{ext} = P_f = P_B = Ste$$

$$\begin{aligned} W_{A \rightarrow B} &= - \int P_B dv = -P_B dv = P_B(V_B - V_A) \\ &= -1[10 - 2] = 8 \text{ l. atm} \\ &= -810,6 \text{ J} = -193,92 \text{ cal} \end{aligned}$$



مثال: أحسب العمل 1mole من غاز مثالي خلال تمدده من الضغط 10 atm إلى الضغط 1atm وذلك بثبوت درجة حرارة $(T = 25^\circ\text{c})$ المنجز من في الحالات التالية :

1- تحول عكوس .

2- تحول لاعكوس .

ومثل في كلتا الحالتين مخطط كلايرون.

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

الفصل 3: المبدأ الأول للديناميكا الحرارية

1. نص المبدأ الأول :

يسمى المبدأ الأول للديناميكا الحرارية بمبدأ انخفاض الطاقة « الطاقة لا تبنى ولا تخلق من عدم ولكن تتحول من شكل إلى آخر »، وينص هذا المبدأ على أن التغيير في الطاقة الداخلية لنظام معزول هي كمية ثابتة اي محفوظة وهو نفسه من أجل كل التحولات الترموديناميكية التي تربط بين نفس الحالة الابتدائية ونفس الحالة النهائية. كما يمكن صياغة القانون الأول في الديناميكا الحرارية كما يلي : " التغيير في الطاقة الداخلية يساوي الطاقة المتبادلة (على شكل حرارة وعمل) بين النظام والوسط الخارجي " ويعبر عنه رياضيا بالعلاقة التالية:

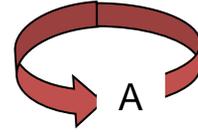
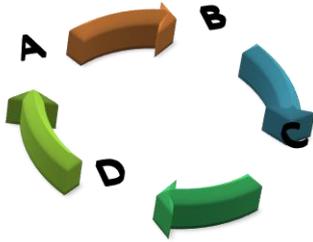
$$\Delta U = Q + W$$

حيث : W يمثل العمل

Q كمية الحرارة

ملاحظات:

- 1- التغيير في الطاقة الداخلة لتحول حلقي يكون معدوم ($\Delta U = 0$)
- في التحول الحلقي تكون الحالة النهائية هي نفسها الحالة الابتدائية عبر سلسلة من التحولات



2- الطاقة الداخلة لنظام معزول تبقى ثابتة أي أن $\Delta U=0$, فالنظام المعزول لا يسمح بتبادل الطاقة

سواء على شكل حرارة أو عمل أي $Q = 0$ و $W = 0$

3- الدالة U هي دالة حالة لا تتعلق بالمسار المسلك بل تتعلق بالحالة الابتدائية والحالة النهائية .

II حالات خاصة للتحويلات الترموديناميكية :

II-1- التحويل عند ثبوت الحجم (Transformation isochore)

$$v = Ste \Rightarrow dv = 0 \Rightarrow dw = -p dv = 0$$

$$d u = dW + dQ$$

ولدينا: 0

$$d U = dQ \Rightarrow \Delta U = \int dQ = Q_v$$

$$d Q_v = n c_v dT = m c_v dT$$

$$c_v = cste$$

$$Q_v = \int n c_v dT = n c_v (T_f - T_i)$$

إذا كانت c_v متغيرة بتغير درجة الحرارة .

$$C_v = f(T)$$

$$\Rightarrow C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad \text{من أجل } (n \text{ mole})$$

II-2- تحول بثبوت الضغط (Transformation isobare):

$$\textcircled{1} (P_i, V_i, T_i) \longrightarrow \textcircled{2} (P_f, V_f, T_f)$$

$$P_i = P_f = p$$

$$\Delta U = W + Q_p$$

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dv = -P(V_f - V_i)$$

$$d U = dW + dQ_p$$

$$\Rightarrow dQ_p = dU - dw$$

$$= dU + p dv$$

$$\Rightarrow Q_p = \Delta U + P(V_f - V_i)$$

$$= (U_f - U_i) + P(V_f - V_i)$$

$$= \underbrace{(U_f + P v_f)}_{H_f} - \underbrace{(U_i + P v_i)}_{H_i}$$

$$Q_p = \Delta H \quad (\text{التغير في الأنتالبي})$$

ومنه من أجل تحول يحدث عند ضغط ثابت تكون كمية الحرارة المتبادلة مع الوسط الخارجي مساوية إلى التغير في الأنتالبي

$$\Rightarrow \Delta H = Q_p = \int_{T_i}^{T_f} n C_p dT$$

$$C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

- إذا كان التحول يجري في طور سائل أو صلب فإن تغير الحجم يكاد يكون معدوم وبالتالي:

$$\Delta H = \Delta U$$

ملاحظات:

- التغير في الأنتالبي ΔH مرتبط بدرجة الحرارة .
- الأنتالبي (H) هي دالة حالة ولا تتغير الا بتغير درجة الحرارة .
- Δu هي كمية الحرارة بثبوت الحجم (V=cste) .
- ΔH هي كمية الحرارة بثبوت الضغط (P= cste) .
- تعرف الطاقة الداخلية لعينة من المادة في حالة اتزان حراري من خلال دالة في الضغط و الحجم ودرجة الحرارة ، وتعرف هذه الدالة بمعادلة الطاقة الداخلية

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

$$U = f(P, V, T) \text{ : أي ان}$$

وحيث أن هناك علاقة رياضية تربط بين كل من الضغط والحجم ودرجة الحرارة , فإن معادلة الطاقة الداخلية يمكن أن تكون دالة من متغيرين فقط مثل :

$$U = f(T, P) \quad , U = f(V, T) \text{ أو } U = f(P, V)$$

مثال: نعتبر دالة الطاقة U كدالة في المتغيرين T و V أي أن:

$$U = f(V, T)$$

وبإجراء المعادلة التفاضلية نحصل:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dQ = dU - dw \quad \text{ولدينا}$$

$$dW = -P dV$$

$$\implies dQ = dU + PdV$$

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dv + Pdv \quad \text{ومنه:}$$

3-II تطبيقات المبدأ الأول : تحول الغازات المثالية :

3-II-1- تحول عكوس بثبوت الضغط (isobare) :

$$(P_i, V_i, T_i) \xrightarrow{p=cste} (P_f, V_f, T_f)$$

$$P_i = P_f = P$$

بما أن التحول عكوس ($P_{Syst} = P_{ext}$) فإنه يمكننا تطبيق قانون الغازات المثالية في كل نقطة من التحول

$$PV = nRT \xrightarrow{p=cste} \frac{T}{V} = \frac{T_i}{V_i} = \frac{T_f}{V_f} = \frac{P}{nR}$$

- العمل

$$W = \int -P dv = P(V_i - V_f) = nR (T_i - T_f)$$

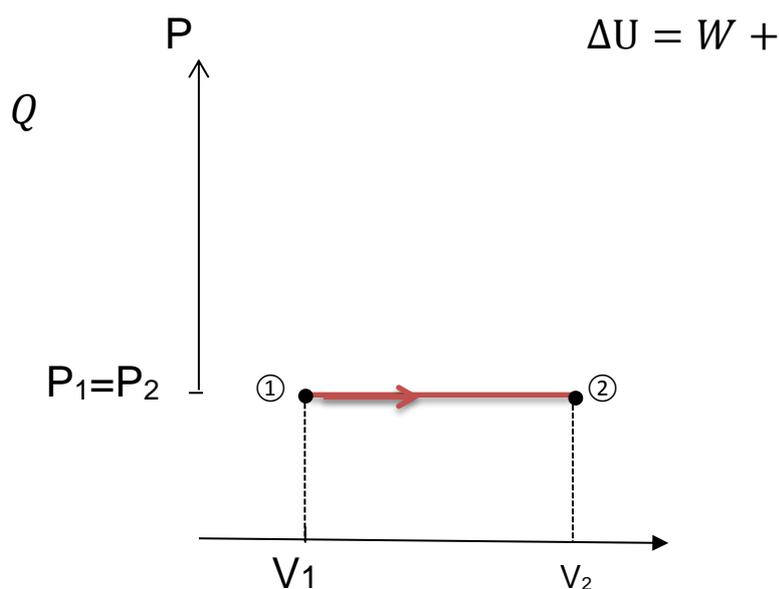
$$= nR \Delta T$$

- كمية الحرارة:

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} n c_p dT$$

$$Q = n C_p (T_f - T_i)$$

- التغير في الطاقة الداخلية:



التغير في الانتالبي (ΔH)

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

$$\Delta H = nc_p(T_f - T_i)$$

II-3-2 تحول عكوس بثبوت الحجم (isochore):

$$\textcircled{1} (P_i, V_i, T_i) \xrightarrow{V = \text{Ste}} \textcircled{2} (P_f, V_f, T_f)$$
$$V_i = V_f = V = \text{Ste}$$

يمكن تطبيق قانون غاي لوساك (Gay-Lussac):

$$\frac{P_i}{T_i} = \frac{P_f}{T_f} = \frac{P}{T}$$

- تحول لا عكوس: $P_{ext} = P_{sys} + dp = P_f$

- تحول عكوس: $P_{sys} = P_{ext}$

- العمل:

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV \stackrel{0}{=} 0 \quad (V = \text{cste})$$

- كمية الحرارة Q:

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} nc_V dT$$

$$Q = nc_V(T_f - T_i) \quad (c_V = \text{cste})$$

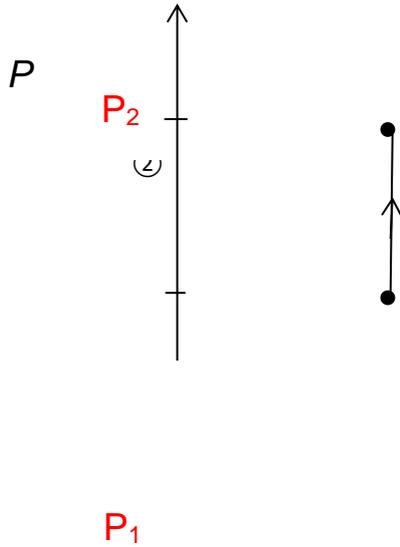
- التغير في الطاقة الداخلية ΔU :

$$\Delta U = \cancel{W} + Q = Q$$

$$\Delta U = n C_V (T_f - T_i)$$

- التغير في الانتالبي ΔH :

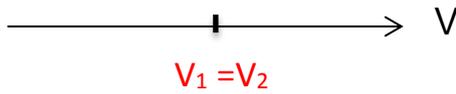
الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية



$$\Delta H = Q_p = \int_{T_i}^{T_f} n c_f dT$$

$$= n c_p (T_f - T_i)$$

①



3-3-II تحول عكوس بثبوت الحرارة (isotherme):

$$(P_i, V_i, T_i) \xrightarrow{T = Ste} (P_f, V_f, T_f)$$

$$\begin{cases} P_1 V_1 = nRT \\ P_2 V_2 = nRT \end{cases}$$



$$P_i V_i = P_f V_f = PV$$

قانون بويل

- العمل

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dv$$

$$P_{ext} = P_{Sys}$$

تحول عكوس

$$PV = nRT \quad \text{لدينا:}$$

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

$$W = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dv}{V}$$

ومنه:

$$\Rightarrow W = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = nRT \ln \frac{V_i}{V_f}$$

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

$$\frac{V_i}{V_f} = \frac{P_f}{P_i} \quad P \quad \Leftarrow \quad P_i V_i = P_f V_f \quad \text{ولدينا:}$$

$$W = nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

ومنه:

- كمية الحرارة:

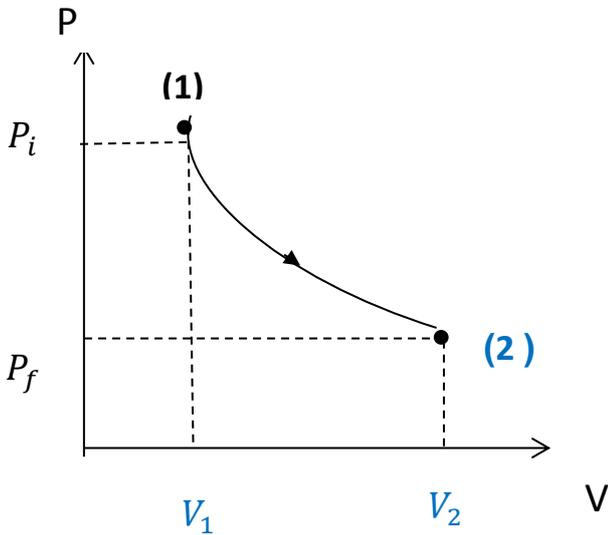
$$\Delta U = Q + W = 0 \quad (T = \text{cste})$$

بما أن T ثابت فإن التغير في الطاقة الداخلية و الانتالبي يساوي الصفر (قانون جول)

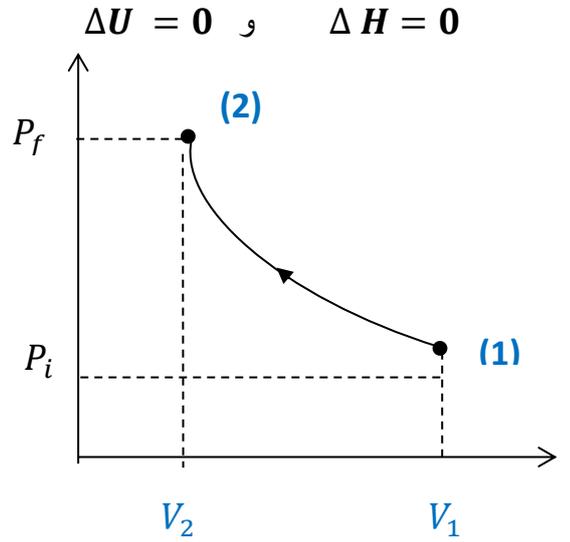
$$Q = -W = *$$

$$\Rightarrow Q = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$Q = -nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$



تمدد بثبوت درجة الحرارة



انضغاط بثبوت درجة الحرارة

العلاقة التي تربط C_V بـ C_P (علاقة ماير):

$$dU = n c_v dT \quad \text{لدينا:}$$

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

$$dH = dU + nR dT \quad / (H = U + PV)$$

$$dH = nC_p dT$$

$$n C_p dT = dU + nR dT$$

$$= n C_v dT + nR dT$$

$$n C_p dT = n (C_v + R) dT$$

$$\implies C_p = (C_v + R)$$

علاقة ماير

$$C_p - C_v = R$$

ومنه :

$$\frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{R}{C_v}$$

$$\frac{C_p}{C_v} - 1 = \frac{R}{C_v}$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma$$

→

①

نضع

$$\gamma - 1 = \frac{R}{C_v} \iff$$

إذن

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

→

②

من ① و ② نجد :

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

ملاحظة:

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

إن النسبة γ لها أهمية كبيرة وقد دلت النتائج التجريبية على أن قيمة (γ) تعتمد على عدد الذرات في الجزيء الواحد، ووجد ان لـ (γ) نفس القيمة تقريباً لجميع الغازات التي تحتوي جزيئاتها على نفس العدد من الذرات.

فمثلاً للغازات الأحادية الذرة، وجد أن القيمة النظرية المحسوبة لـ γ تساوي 1.67 أما بالنسبة للغازات الثنائية الذرة فان القيمة النظرية لـ γ تساوي 1.4 وللغازات الثلاثية الذرة تكون قيمة γ مساوية لـ 1.33 .

II-3-4 – تحول عكوس وكظوم (adiabatique) :

هو تحول لا يتبادل كمية الحرارة $\leftarrow dQ=0$ في كل زمن
 الحالة ① (P_1, V_1, T_1) $\xleftarrow[انضغاط\ كظوم]{Q=0}$ الحالة ② (P_2, V_2, T_2)

$$dU = dW + dQ \quad \text{حسب المبدأ الأول}$$

$$\Rightarrow dU = dw \quad (dQ = 0)$$

$$dw = -P dV \quad \text{لدينا:}$$

$$dU = n C_V dT$$

$$nC_V dT = -pdv \longrightarrow \text{ومنه}$$

①

من قانون الغازات المثالية لدينا:

$$P_i V_i = nRT_i$$

$$P_f V_f = nRT_f$$

$$PV = nRT \quad \Rightarrow \quad d(PV) = d(nRT)$$

$$\Rightarrow Pdv + Vdp = nR dT \longrightarrow$$

②

• بطرح العلاقة ② من ① نجد :

$$n(R + c_v) dT = VdP$$

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

$$c_p = R + c_v \quad \text{لدينا من علاقة ماير}$$

$$n C_p dT = V dP \longrightarrow \textcircled{3} \quad \text{ومنه}$$

بقسمة $\textcircled{3}$ على $\textcircled{1}$ نجد:

$$\frac{C_p}{C_v} = -\frac{V dP}{P dV} = \gamma \left(\gamma = \frac{C_p}{C_v} \right) \quad \text{المعامل الأديباتيكي (Coefficient adiabatique)}$$

$$\gamma P dV + V dP = 0 \longrightarrow \textcircled{4} \quad \text{حيث}$$

بقسمة العلاقة $\textcircled{4}$ على PV نجد:

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

بإجراء التكامل نجد:

$$\gamma \ln V + \ln P = cste$$

$$\Rightarrow PV^\gamma = cste$$

$$\Rightarrow P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = PV^\gamma = Ste$$

$$PV = nRT \quad \text{من جهة أخرى لدينا :}$$

$$(PV) \cdot V^{\gamma-1} = cste \quad \text{بالتعويض نجد:}$$

$$nRT V^{\gamma-1} = cste$$

$$TV^{\gamma-1} = cste$$

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

$$PV^\gamma = cste \quad \text{وبتعويض عبارة } V = \frac{nRT}{P} \text{ في العلاقة}$$

$$P \cdot \left(\frac{nRT}{P}\right)^\gamma = cste \quad \text{نجد:}$$

$$P^{(1-\gamma)} \cdot T^\gamma = cste$$

$$T \cdot P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = cste$$

$$\Rightarrow T_1 P_1^{\frac{(1-\gamma)}{\gamma}} = T_2 P_2^{\frac{(1-\gamma)}{\gamma}} = TP^{\frac{(1-\gamma)}{\gamma}} = cste$$

ملاحظة: تحول كظوم $(Q = 0) \quad dQ = 0 \quad \Leftarrow$

$$\left. \begin{array}{l} \text{وعكوس} \quad P V^\gamma = cste \\ T V^{\gamma-1} = cste \\ T P^{\frac{(1-\gamma)}{\gamma}} = cste \end{array} \right\} \begin{array}{l} (P, V) \\ (T, V) \\ (T, P) \end{array} \quad \text{معادلات لابلاس}$$

تنبيه: علاقات لابلاس صالحة فقط في حالة التحولات العكوسة الكظومة لغاز مثالي

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P \, dV \quad \text{- العمل:}$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = P V^\gamma \quad \Leftarrow \quad \text{لدينا: تحول كظوم و عكوس}$$

$$\Rightarrow P = \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} = \frac{P_2 V_2^\gamma}{V^\gamma}$$

$$W = -P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = -P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} \, dV \quad \text{ومنه:}$$

$$\Rightarrow W = -P_1 V_1^\gamma \left[\frac{1}{1-\gamma} V^{1-\gamma} \right]_{V_1}^{V_2}$$

$$\Rightarrow W = \frac{-P_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{-P_1 V_1^\gamma V_2^{1-\gamma} + P_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{-P_2 V_2^\gamma V_2^{1-\gamma} + P_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

- كمية الحرارة : خلال تحول كظوم وعكوس

- التغير في الطاقة الداخلية : $Q = 0$

$$dU = dW + dQ^0$$

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

التغير في الإنتالبي :

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

$$\Delta H = n c_p \Delta T = n c_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = n c_v \Delta T$$

لدينا:

$$\frac{\Delta H}{\Delta U} = \frac{c_p}{c_v} = \gamma$$

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

مثال 1:

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

الحالة (1 atm , T₂)

■ أحسب درجة الحرارة النهائية T₂

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

- التغير في الطاقة الداخلية ΔU
- العمل المنجز من طرف الغاز W
- كمية الحرارة خلال التفاعل Q
- التغير في الانتالبي ΔH

الحل:

1) $T = \text{Cste} \Rightarrow T_2 = T_1 = 298 \text{ K}$

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

$\Delta U = 0$ (حسب قانون جول الأول)

3) $W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$. et $T = \text{Cste} \Rightarrow W = - nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = nRT \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$

$\Rightarrow W = 1 \times 8,31 \times 298 \cdot \ln\left(\frac{1}{5}\right) = -3985,6 \text{ J}$

4) $Q = -W = 3985,6 \text{ J}$

5) $\Delta H = n c_p \Delta T = n c_p (T_2 - T_1)$

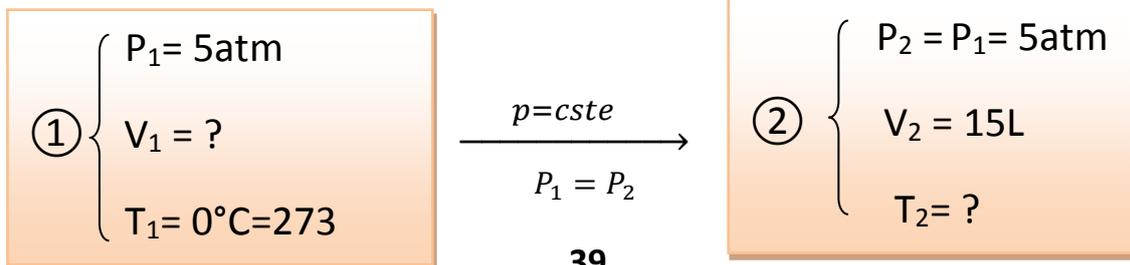
$\Delta H = 0$ ($T = \text{Cste}$ قانون جول الثاني)

مثال 2: تخضع كتلة قدرها 3g من غاز الهيدروجين الموجود تحت ضغط 5atm و درجة حرارة 0°C الى عملية تمدد عكوس تحت ضغط ثابت ليشغل بعد العملية حجما قدره 15 L إذا افترضنا أنه غاز مثالي أحسب:

- عمل تمدد هذا الغاز.
- كمية الحرارة الممتصة.
- استنتج قيمة الطاقة الداخلية للغاز وكذا التغير في الأنتالبي

. تعطى: $C_p = 27.28 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

الحل:



حساب عدد المولات

$$n = \frac{m}{M} = \frac{3}{2} = 1.5 \text{ mol}$$

حساب V_1

$$P_1 V_1 = nRT_1 \quad \text{من قانون الغازات المثالية:}$$

$$\Rightarrow V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{1.5 \times 0.082 \times 273}{5} = 6.716 \text{ L}$$

حساب T_2

بما أن التحول ثابت الضغط فإنه يمكننا تطبيق قانون شارل و غاي لوساك للغازات المثالية

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = T_1 \frac{V_2}{V_1} = 273 \times \frac{15}{6.716} = 609.74^\circ K$$

- حساب العمل

بما أن التحول عكوس ثابت الضغط فإن $P_{\text{ext}} = P_2 = P_1 = 5 \text{ atm}$

$$W = \int -P dv = -P(V_2 - V_1) = -5 (15 - 6.716)$$

$$= -41.42 \text{ l. atm}$$

$$= -4196.88 \text{ J} = -1004 \text{ cal}$$

- كمية الحرارة: بما أن التحول بثبوت الضغط فإن

$$Q = Q_P = \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT$$

$$Q = n c_p (T_2 - T_1) = 1.5 \times 26.28 \times (609.74 - 273)$$

$$= 13274.29 \text{ J}$$

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

- التغير في الطاقة الداخلية:

$$\Delta U = W + Q$$

$$= -4196.88 + 13274.29 = 9077.41 J$$

التغير في الانتالبي (ΔH)

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

مثال 3:

يخضع غاز من حالته الابتدائية ($V_1 = 0.336 \text{ m}^3$, $P_1 = 1.03 \text{ bar}$, $T_1 = 38^\circ\text{C}$) الى انضغاط عكوس الى الحالة $P_2 = 16.5 \text{ bar}$ وذلك حسب العلاقة ($PV^{1.3} = \text{Cste}$). ومن النقطة الابتدائية نفسها ضغط انعكاسياً ادياباتياً الى الحجم النهائي نفسه. اوجد:

(1) الحجم ودرجة الحرارة والعمل المتبادلين في التحول الاول
(2) الضغط ودرجة الحرارة والعمل المتبادل في التحول الثاني. علماً ان:

$$C_v = 0.718 \text{ kJ/kg.K}, R = 0.287 \text{ kJ/kg.K}$$

الحل:

(1) - الاجراء الأول ($PV^{1.3} = \text{cste}$)

- حساب V_2

$$V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \Rightarrow V_2 = 0.336 \left(\frac{1.03}{16.5} \right)^{\frac{1}{1.3}} = 0.0398 \text{ m}^3$$

- حساب T_2

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{mR}$$

حيث

$$m = \frac{P_1 V_1}{RT_1} / R(\text{KJ/Kg. K})$$

بتعويض عبارة m في T_2 نجد

$$T_2 = T_1 \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = 311 \times \frac{16.5 \times 0.0398}{1.03 \times 0.336} = 590.13^\circ K$$

- حساب العمل

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

بما أن التحول عكوس وفق الاجراء $PV^{1.3} = \text{Cste}$

أي أن

$$PV^{1.3} = P_1 V_1^{1.3} = P_2 V_2^{1.3}$$

$$P = \frac{P_1 V_1^{1.3}}{V^{1.3}} = \frac{P_2 V_2^{1.3}}{V^{1.3}}$$

ومنه:

$$W = -P_1 V_1^{1.3} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^{1.3}} = -P_1 V_1^{1.3} \int_{V_1}^{V_2} V^{-1.3} \, dV$$

$$\Rightarrow W = -P_1 V_1^{1.3} \left[\frac{1}{1-1.3} V^{1-1.3} \right]_{V_1}^{V_2}$$

$$\Rightarrow W = \frac{-P_1 V_1^{1.3}}{1-1.3} (V_2^{1-1.3} - V_1^{1-1.3})$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{-P_1 V_1^{1.3} V_2^{1-1.3} + P_1 V_1^{1.3} V_1^{1-1.3}}{1-1.3}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{-P_2 V_2^{1.3} V_2^{1-1.3} + P_1 V_1^{1.3} V_1^{1-1.3}}{1-1.3}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -\frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1.3-1} = -\frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{0.3}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1.3 - 1}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \frac{1650 \times 0.0398 - 103 \times 0.336}{0.3} = 103.54 \text{ KJ}$$

- حساب التغير في الطاقة الداخلية:

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

حيث

$$m = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{103 \times 0.336}{0.287 \times 311} = 0.388 \text{ Kg}$$

$$\Delta U = 0.388 \times 0.718 (590.13 - 311) = 77.76 \text{ KJ}$$

- حساب كمية الحرارة:

$$Q = \Delta U - W = 77.76 - 103.54 = -25.78 \text{ KJ}$$

(2) الاجراء الثاني (كظوم)

- حساب V_2

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma / \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = \frac{0.718 + 0.287}{0.718} = 1.4$$

$$\Rightarrow P_2 = 1.03 \left(\frac{0.336}{0.0398} \right)^{\frac{1}{1.4}} = 20.41 \text{ bar}$$

- حساب T_2

$$T_2 = T_1 \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = 311 \times \frac{20.41 \times 0.0398}{1.03 \times 0.336} = 729.98^\circ \text{K}$$

كما يمكن حساب T_2 من العلاقة التالية:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

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

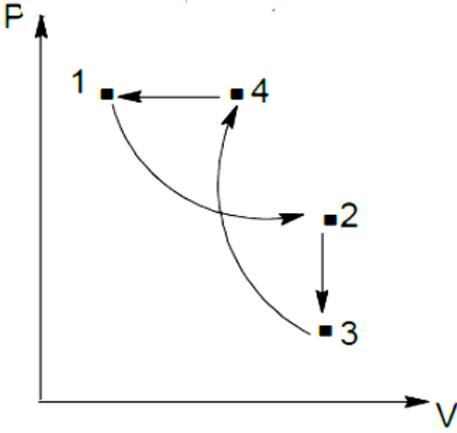
بما أن التحول عكوس كظوم

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \frac{2041 \times 0.0398 - 103 \times 0.336}{1.4 - 1} = 116.56 \text{ KJ}$$

حساب التغير في الطاقة الداخلية:

$$\Delta U = Q + W$$



الحالة	P (atm)	V (litre)	T (°K)
1	10	1	600
2	2	5	600
3	1	5	300
4	10	1.25	750

في التحول الكظوم $Q=0$

ومنه

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

$$\Delta U = 0.388 \times 0.718 (729.98 - 311) = 116.72 \text{ KJ}$$

مثال 4:

ليكن مخطط كلايبيرون التالي الممثل لسلسلة من التحولات لواحد مول من غاز مثالي و التي نعتبرها عكوسة. مع المعطيات المدونة بالجدول

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

$$R = 2 \text{ cal/mol.}^\circ\text{K}, C_V = 3.03 \text{ cal/mol.}^\circ\text{K}, C_P = 5.03 \text{ Cal/mol.}^\circ\text{K}$$

الحل:

-التحول من 1 إلى 2: عند $T = \text{Constant}$.

$$W_{1 \rightarrow 2} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -1 \times 2 \times 600 \ln \frac{5}{1} = -1931,32 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = 0 (T = \text{Cste})$$

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

$$Q_{1 \rightarrow 2} = -W_{1 \rightarrow 2} = 1931.32 \text{ cal} \quad (\Delta U_{1 \rightarrow 2} = Q_{1 \rightarrow 2} + W_{1 \rightarrow 2})$$

-التحول من 2 إلى 3 عند $V = \text{Constant}$

$$W_{2 \rightarrow 3} = 0$$

$$\Delta U_{2 \rightarrow 3} = Q_{2 \rightarrow 3} = nc_v(T_3 - T_2) = 1 \times 3.03(300 - 600) = -909 \text{ cal}$$

-التحول من 3 إلى 4: كظومي

$$Q_{3 \rightarrow 4} = 0$$

$$\Delta U_{3 \rightarrow 4} = W_{3 \rightarrow 4} = nc_v(T_4 - T_3) = 1 \times 3.03(750 - 300) = 1363.5 \text{ cal}$$

-التحول من 4 إلى 1: $P = \text{Constant}$

$$W_{4 \rightarrow 1} = -P(V_1 - V_4) = -nR(T_1 - T_4) = -1 \times 2(600 - 750) = 300 \text{ cal}$$

$$Q_{4 \rightarrow 1} = ncp(T_1 - T_4) = 1 \times 5.03(600 - 750) = -754.5 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{4 \rightarrow 1} = Q_{4 \rightarrow 1} + W_{4 \rightarrow 1} = 300 - 754.5 = -454.5 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{41} = nc_v(T_1 - T_4) = 1 \times 3.03(600 - 750) = -454.5 \text{ cal}$$

-حساب العمل و كمية الحرارة و الطاقة الداخلية لدورة كاملة:

$$W_{\text{cycle}} = W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 4} + W_{4 \rightarrow 1}$$

$$= -1931.32 + 0 + 1363.5 + 300 = -267.82 \text{ cal}$$

$$Q_{\text{cycle}} = Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{3 \rightarrow 4} + Q_{4 \rightarrow 1}$$

$$= 1931.32 - 909 + 0 - 754.5 = 267.82 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{\text{cycle}} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} + \Delta U_{2 \rightarrow 3} + \Delta U_{3 \rightarrow 4} + \Delta U_{4 \rightarrow 1}$$

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

$$= 0 - 909 + 1363.5 - 454.5 = 0$$

مثال 4: نعتبر 2mol من غاز مثالي ثنائي الذرة مضغوطة من 1bar الى 4bar داخل اسطوانة معزولة ترموديناميكيا عند درجة حرارة ابتدائية 300K .

1- احسب العمل و كمية الحرارة المتبادلة مع الوسط الخارجي و كذا التغير في الطاقة الداخلية و التغير في الأنتالبي للغاز اثناء هذا التحول الذي جرى وفق التحولين التاليين:

أ- تحول عكوس

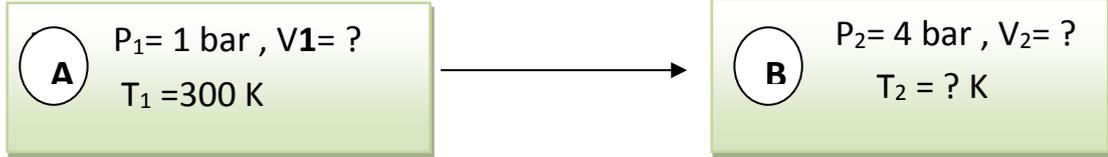
ب- تحول غير عكوس

2- حدد قيم متغيرات الحالة.

المعطيات

$$. R= 8.32\text{j/mol.k}, 1\text{bar} = 10^5 \text{ Pa}, , C_v = 2,5R , C_p = 3,5R$$

الحل:



النظام معزول اذن فالتحول كظوم (أدياباتيك) أي ان $Q=0$ و $\Delta U=W$

حرارة الانضغاط تعمل على رفع درجة الحرارة النهائية التي تعتمد أساسا على طبيعة التحول (عكوس أو غير عكوس)

حساب V_1

لدينا من قانون الغازات المثالية:

$$V_1 = \frac{nR T_1}{P_1} = \frac{2 \times 8.32 \times 300}{10^5} = 49.2 \text{ l}$$

حساب المتغيرات المجهولة V_2, T_2

(1) حالة تحول عكوس

حساب V_2 لحساب V_2 نستعمل علاقة لابلاس لان التحول كظوم عكوس

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{3.5R}{2.5R} = 1.4 \quad \text{لدينا}$$

$$V_2 = 49.2 \left(\frac{1}{4} \right)^{\frac{1}{1.4}} = \mathbf{18.52 \text{ l}}$$

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{4 \times 18.52}{2 \times 0.082} = \mathbf{451.7^\circ K}$$

العمل و كمية الحرارة المتبادلة

$$dU = \int_{T_1}^{T_2} n C_v dT$$

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = n c_v (T_2 - T_1) = 2 \times 2.5 \times 8.32 (451.7 - 300) = 6310.72 J$$

بما أن التحول كظوم وعكوس $Q=0 \iff$

ومنه

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = W_{A \rightarrow B} = 6310.72 J$$

$$dH = n c_p dT \Rightarrow \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT = n c_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = 2 \times 3.5 \times 8.32 (451.7 - 300) = 8835 J$$

(2) حالة تحول غير عكوس

$$W_{A \rightarrow B} = - \int P_B dv = - \int_{V_1}^{V_2} P_2 dv = P_2 (V_2 - V_1)$$

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = n c_v (T_2 - T_1)$$

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} \text{ و } T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR}$$

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = n c_v \frac{(P_2 V_2 - P_1 V_1)}{nR} = \frac{(P_2 V_2 - P_1 V_1)}{\gamma - 1}$$

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

من العلاقة $\Delta U_{A \rightarrow B} = W_{A \rightarrow B}$ يمكن حساب المتغيرات

$$V_2 = \frac{V_1}{\gamma} \left(\frac{P_1}{P_2} + \gamma - 1 \right) = \frac{49.2}{1.4} \left(\frac{1}{4} + 1.4 - 1 \right) = 22.84 \text{ J}$$

و

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{4 \times 22.84}{2 \times 8.32} = 557^\circ \text{K}$$

اذن

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = n c_v (T_2 - T_1) = 2 \times 2.5 \times 8.32 (557 - 300) = 10694.24 \text{ J}$$

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = W_{A \rightarrow B} = 6310.72 \text{ J}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT = n c_p (T_2 - T_1) = 2 \times 3.5 \times 8.32 (557 - 300) = 14967.68 \text{ J}$$

الفصل 4

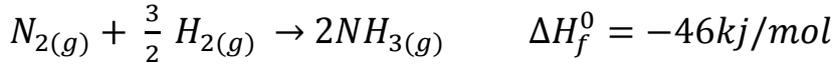
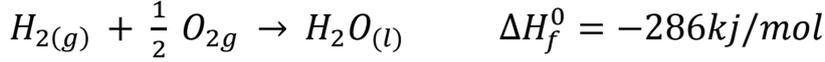
تطبيقات المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

II-4- تطبيق المبدأ الأول على التفاعل الكيميائي

II-4-1- أنتالبي التشكل (Enthalpie de formation)

أنتالبي تشكل جسم مركب هو أنتالبي تفاعل تحضير هذا الجسم انطلاقاً من عناصره المأخوذة في الحالة الأساسية أو المعيارية تحت ضغط ثابت.



ملاحظات:

1- في الشروط القياسية (P=1atm, T=25°C) فإن ΔH_f تسمى التغير في أنتالبي التشكل القياسية

$$\Delta H_f^\circ \text{ أو } \Delta H_f^\circ(298)$$

2- أنتالبي التكوين القياسي لأي عنصر في حالته القياسية يساوي صفر

$$\Delta H_f^\circ(H_2^\circ) = \Delta H_f^\circ(C_s) = 0 \quad \text{مثال:}$$

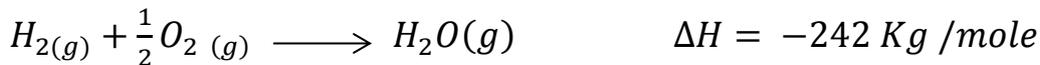
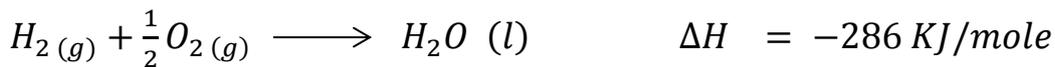
$$\Delta H_f^\circ(O_2) = \Delta H_f^\circ(Ag_s) = 0$$

3- يمكن أن تكون قيمة أنتالبي التشكل موجبة أو سالبة و يطلب تحديد الإشارة :

- إذا كان $\Delta H < 0$ نقول ان التفاعل ناشر للحرارة Exothermique

- إذا كان $\Delta H > 0$ نقول ان التفاعل ماص للحرارة (endothermique)

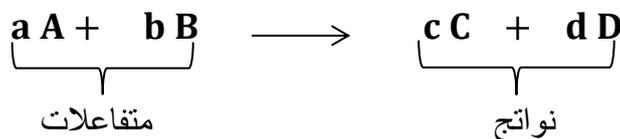
4- لا بد من تمييز الحالة الفيزيائية للمواد، لأن قيمة ΔH تعتمد على الحالة الفيزيائية لها، فمثلاً لتفاعل تكوين الماء :



الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

II-5-2- التغير في أنثالي التفاعل:

انثالي التفاعل القياسي ΔH_R° هي الحرارة المنبعثة أو الممتصة عند اكتمال تفاعل كيميائي أو تغير فيزيائي مقاسة عند ظروف قياسية والتي هي : 25°C وضغط 1 atm



$$\Delta H_R^\circ = (d\Delta H_{fD}^\circ + c\Delta H_{fC}^\circ) - (a\Delta H_{fA}^\circ + b\Delta H_{fB}^\circ)$$

قانون هاس (loi de Hess)

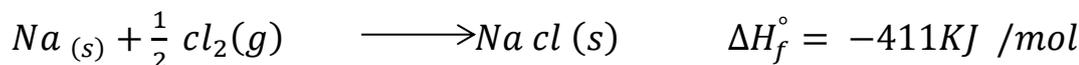
$$\Delta H_R^\circ = \sum n_i \Delta H_{fi}^\circ (\text{Produit}) - \sum n_i \Delta H_{fi}^\circ (\text{Réactif})$$

قانون هاس:

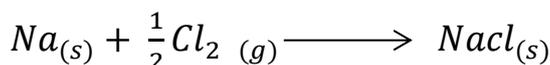
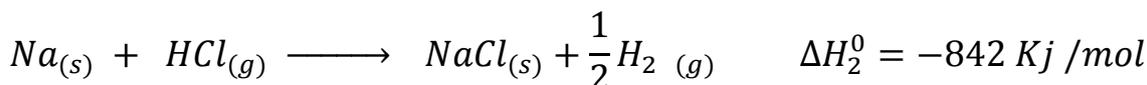
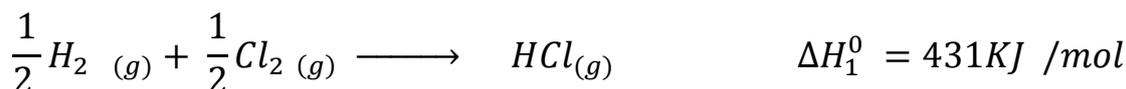
التغير في الانثالي لتفاعل كيميائي يساوي قيمة ثابتة سواء حدث التفاعل مباشرة بخطوة واحدة أو من خلال عدة خطوات ، ويساوي مجموع أنثالي التشكل للنواتج مطروح منه مجموع أنثالي التشكل للمتفاعلات .
 n_i - عدد مولات كل مادة في معادلة التفاعل الموزونة (المعاملات الستوكيومترية).
 ΔH_f° - أنثالي التكوين القياسي لمول واحد من المادة.

مثال : تفاعل تكوين مول واحد من Na Cl

(1) بمعادلة الخطوة المباشرة :



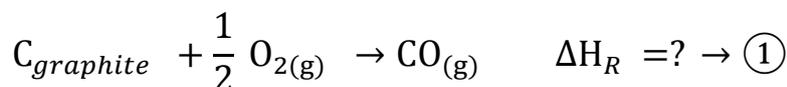
(2) بواسطة المعادلتين التاليتين :



الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

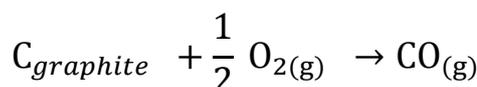
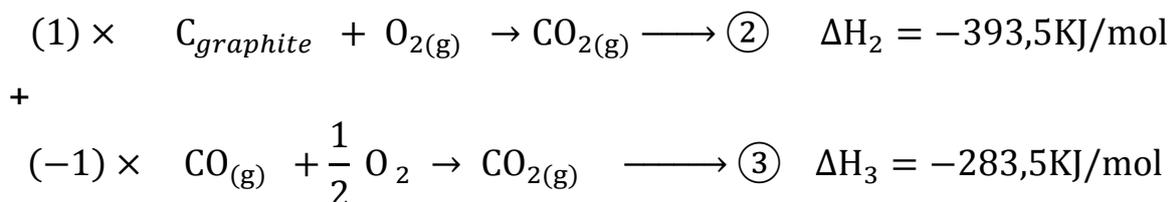
$$\Delta H_f^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 = 431 - 842 = -411 \text{Kj /mol}$$

مثال 2:



لا يمكن قياس انتالبي هذا التفاعل تجريبيا بالطريقة المباشرة من عناصره الأولية وذلك راجع الى تشكل (CO_2) بالإضافة الى الـ CO .

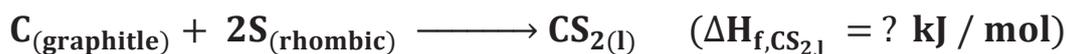
إذا يمكن حساب التغير في الإنتالبي لتكوين CO من عناصره الأولية وذلك بتطبيق الطريقة الجبرية بدمج معادلاتي تفاعل الاحتراق (2) و (3) بطريقة مناسبة للحصول على التفاعل الاول:



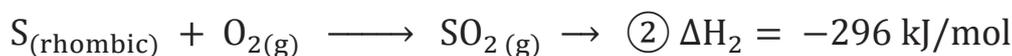
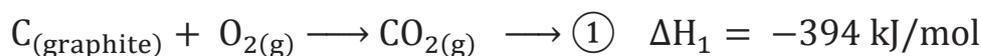
$$\begin{aligned} \Delta H_R &= \Delta H_2 + (-1) \times \Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_3 = -393,5 + (-1) \times (-283) \\ &= -110.5 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

مثال 3:

احسب أنتالبي التكوين القياسية للمركب (CS_2) من عناصره الأساسية بأثبت صورها.



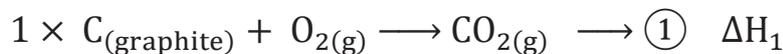
إذا اعطيت المعادلات الحرارية الآتية:



الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية



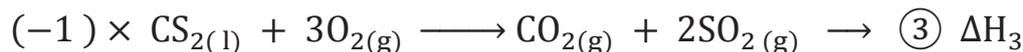
الحل:



+



+



$$\begin{aligned} \Delta H_R &= \Delta H_1 + (2) \times \Delta H_2 + (-1) \times \Delta H_3 = -394 + -296 - (-1072) \\ &= 86 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

ملاحظات:

(1) الظروف القياسية الحرارية هي في الكيمياء 25°C وضغط 1 atm . وتختلف عن الظروف القياسية التي تستخدم في الغازات والتي هي 0°C (273 K) وضغط 1 atm

(2) عندما يطلب انثالي التكوين القياسي فإنه يعني حرارة التكوين التي تصاحب تكوين مول واحد من المادة

(3) العلاقة بين انثالي التفاعل القياسي لتكوين مركب من عناصره الأولية وانثالي التكوين القياسي للمركب:

$$\Delta H^\circ_f = \Delta H^\circ_R \times \text{عدد المولات المتكونة من المركب}$$

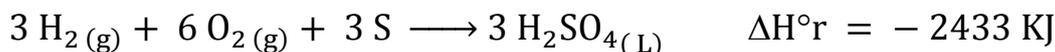
مثال 1: إذا علمت أن انثالي التكوين القياسي لحمض الكبريتيك تساوي (-811 kJ/mol) اكتب

المعادلة الحرارية للتفاعل بحيث تكون $\Delta H^\circ_f = -2433 \text{ kJ}$

الحل:

$$\Delta H^\circ_f = \Delta H^\circ_r \times \text{عدد المولات المتكونة}$$

$$\text{عدد المولات المتكونة} = \frac{-2433}{-811} = 3 \text{ mol}$$



الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

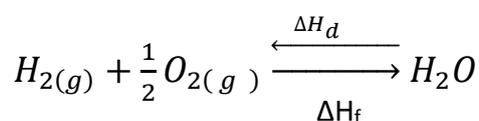
(4) يكون المركب أكثر استقرار إذا كانت القيمة المطلقة ΔH_f^0 كبيرة.

مثال : عند $298^0 K$

$$\Delta H_f^0 (CO(g)) = -26,42 K \frac{cal}{mol}$$
$$\Delta H_f^0 (CO_2(g)) = -94,05 K cal / mol$$

إذن : $CO_2(g)$ أكثر استقرارا من $CO(g)$

II-5-3- أنثالبي التفكك ΔH_d (Enthalpie de dissociation)



$$\Delta H_{cycle} = \Delta H_f + \Delta H_d = 0$$

$$\Rightarrow H_f = -\Delta H_d$$

أنثالبي التفكك هو الانثالبي المعاكس لتفاعل التشكل ويساوي بالقيمة المطلقة أنثالبي التشكل أي :

$$|\Delta H_f| = |\Delta H_d|$$

ملاحظة:

- معظم انثالبي التكوين تكون سالبة ($\Delta H_f < 0$) (لأن العناصر في حالة ذرات تحتاج إلى طاقة كبيرة لتحضير جسم (تشكيل روابط))

$\Delta H_d > 0$ (المرور من المركب إلى عناصر لا يحتاج إلى طاقة كبيرة)

مثال 1 : أحسب أنثالبي التفاعلات الآتية عند $25^0 C$

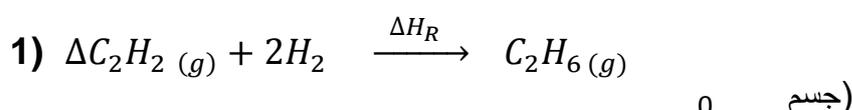


الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

CH_4	$C_2H_2(g)$	$C_2H_6(g)$	$H_2O(l)$	$CO_2(g)$	المركب
-17,89	+54,19	-24,86	-68,32	-94,05	$\Delta H_f^\circ (K cal /mole)$

الحل: حسب قانون هاس

$$\Delta H_R = \sum n_i \Delta H_{fi}(\text{Produit}) - \sum n_i \Delta H_{fi}(\text{Réactif})$$



$$\Delta H_R = \Delta H_{f(C_2H_6(g))} - (\Delta H_{f(C_2H_2(g))} + 2\Delta H_{fH_2})$$

$$\implies \Delta H_R = \Delta H_{fC_2H_6(g)} - \Delta H_{fC_2H_2(g)}$$

$$= -24,86 - (+54,19) = -79,05 K Cal$$

$\Delta H_R < 0$ التفاعل ناشر للحرارة



$$\Delta H_R = (\Delta H_{fCO_2(g)} + 2\Delta H_{fK_2O(l)}) - (\Delta H_{fCH_4(g)} + 2\Delta H_{fO_2(g)})$$

(جسم بسيط) 0

$$= -94,05 + 2(-68,32) - (-17,89)$$

$$= -212,8 K Cal mole \implies \text{التفاعل للحرارة ناشر}$$

مثال 2: يحترق الكحول الإيثيلي (C_2H_5OH) عند درجة حرارة 298K كمية من الحرارة قدرها 1367 kJ

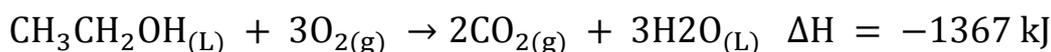
- احسب انتالبي تشكل الكحول الإيثيلي من عناصره الأولية عند هذه الدرجة

يعطى

$$\Delta H_f^\circ (CO_2) = -393.5 kJ/mol, \Delta H_f^\circ (H_2O) = -285.8 kJ/mol$$

الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

الحل:



$$\Delta H_R^\circ = \sum n_i \Delta H_{F(\text{Produits})}^\circ - \sum n_i \Delta H_{F(\text{réactif})}^\circ$$

$$\Delta H_R = 2x \Delta H_{F(\text{CO}_2(g))} + 3x \Delta H_{F(\text{H}_2\text{O}(L))} - 1x \Delta H_{F(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(L))} + 3x \Delta H_{F(\text{O}_2(g))}$$

$$\Delta H_R^\circ = 2x (-393.5 \text{ kJ/mol}) + 3x (-285.8 \text{ kJ/mol}) - 1x \Delta H_{f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(L))} = -1367 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_R^\circ = 2x (-393.5 \text{ kJ/mol}) + 3x (-285.8 \text{ kJ/mol}) - 1x \Delta H_{f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(L))} = -1367 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_R = 2x \Delta H_{f(\text{CO}_2(g))} + 3x \Delta H_{f(\text{H}_2\text{O}(L))} - 1x \Delta H_{f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(L))} + 0$$

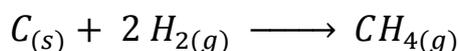
$$\Delta H_R^\circ = 2x (-393.5) + 3x (-285.8) - 1x \Delta H_{f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(L))} = -1367 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(L))} = 2x (-393.5) + 3x (-285.8) - \Delta H_R^\circ$$

$$\Delta H_{f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(L))} = 2x (-393.5) + 3x (-285.8) + 1367 = -277.4 \text{ kJ/mol}$$

مثال 2 : عند تكون 1g من CH_4 من عناصره الأولية عند الظروف القياسية ينطلق 4.675Kj

فاحسب حرارة التكوين القياسية للميثان بوحدة KJ



الحل: حينما يطلب في المسألة حساب حرارة التكوين القياسية فإنه يعني حرارة التكوين لـ 1mol من

المادة. وفي المسألة أعطينا حرارة التكوين لـ 1 g من الميثان ، وبالتالي نحولها إلى مولات:

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{m_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4}}$$

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{1}{16} = 0.0625 \text{ mol}$$

ومنه

$$0.0625 \text{ mol } (\text{CH}_4) \longrightarrow -4.675 \text{ KJ}$$

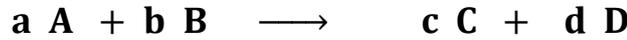
$$1 \text{ mol } (\text{CH}_4) \longrightarrow \Delta H_f^\circ (\text{CH}_4)$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{CH}_4) = \frac{-4.675}{0.0625} = -74.8 \text{ KJ}$$

الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

- العلاقة بين ΔH و ΔU في التفاعلات الكيميائية:

ليكن التفاعل التالي الذي يجري عند درجة حرارة T:



إذا كان هذا التحول يجري عند ضغط ثابت فان:

$$H = U + PV$$

$$\Delta H_R = \Delta U_R + \Delta(PV)$$

$$\Delta H_R = \Delta U_R + P \Delta V$$

- إذا كان هذا التحول يجري بين الاجسام الصلبة أو السائلة ، الحجم لا يتغير الحجم النهائي ويساوي تقريبا الحجم الابتدائي .

$$V_i = V_f \quad \Rightarrow \quad \Delta V = 0$$

$$\Delta H_R = \Delta U_R \quad \Rightarrow \quad Q_P = Q_V$$

- إذا تواجدت غازات ضمن المتفاعلات أو النواتج فلدينا من قانون الغازات المثالية:

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

$$\Rightarrow \quad \Delta(PV) = \Delta(n R T) = R T \Delta n$$

و بالتالي :

$$\Delta H_R = \Delta U_R + R T \Delta n_{(g)}$$

ففي هذه الحالة , فان المعاملات الستوكيومترية للعناصر الغازية هي فقط التي تدخل في حساب

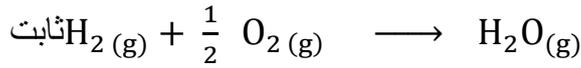
Δn

حيث

$$\Delta n_g = \sum n_{ig(\text{produits})} - \sum n_{ig(\text{réactifs})}$$

الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

مثال: عند ضغط $P = cste$ و $T = 298 K$



$$\Delta H = Q_P = -57,8 \text{ K Cal /mole}$$

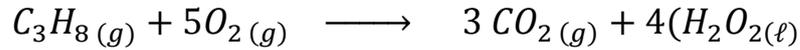
- أحسب كمية الحرارة عند حجم ثابت Q_V لهذا التفاعل
الحل:

$$\begin{aligned} Q_V = \Delta U &= Q_P - \Delta n RT \quad \text{لدينا} \\ &= Q_P - RT \Delta n \end{aligned}$$

$$\Delta n_g = \sum n_{i(\text{g})\text{produits}} - \sum n_{i(\text{g})\text{Réactifs}} \quad \text{حيث}$$

$$\Delta n_g = 1 - \left(\frac{1}{2} + 1\right) = -\frac{1}{2} \text{ mole}$$

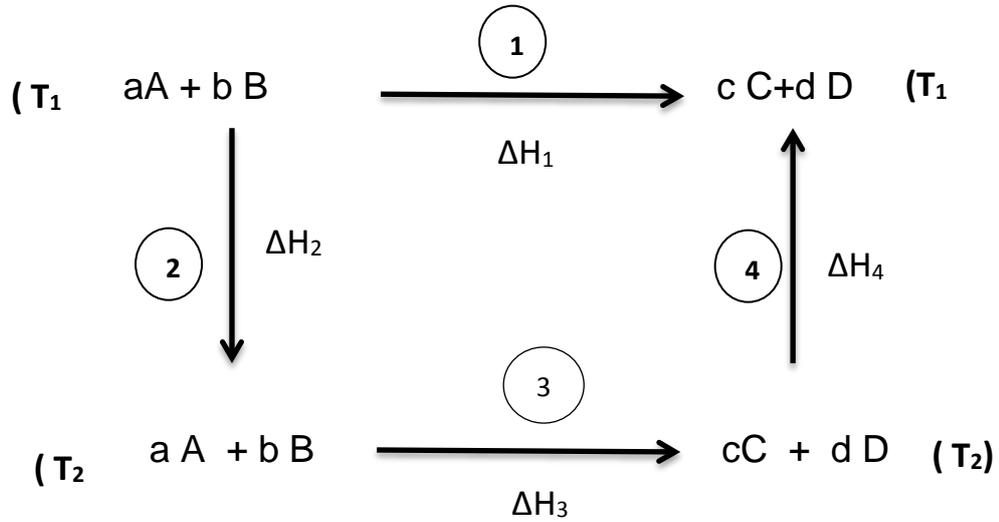
$$\Rightarrow \Delta U = Q_V = -57,8 - \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot 2.298 \times 10^3 = -57,$$



$$\begin{aligned} \Delta n_g &= \sum n_{i(\text{g})\text{produits}} - \sum n_{i(\text{g})\text{Réactifs}} \\ &= 3 - (5 + 1) = -3 \text{ mole} \end{aligned}$$

الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

- قانون كيرشوف (loi de kirchoff) :



التفاعل (2) : تحول بثبوت الضغط

$$\Delta H_2 = \int_T^{T'} (a C_{P_A} + b C_{P_B}) dT$$

$$= (a C_{P_A} + b C_{P_B}) \Delta T = (a C_{P_A} + b C_{P_B})(T' - T)$$

ΔH_2 توافق تسخين الخليط (a A+ b B) من T_1 الى T_2

التفاعل (4): تحول بثبوت الضغط وهو تحول يوافق تسخين الخليط (c C+ d D)

$$\Delta H_4 = \int_{T'}^T (c C_{P_C} + d C_{P_D}) dT = (c C_{P_C} + d C_{P_D})(T - T')$$

حسب المبدأ الاول :

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

ΔH_1 : انثالي التفاعل عند $T_1=298^\circ K$

ΔH_3 : انثالي التفاعل عند T_2

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 + \int_{T_1}^{T_2} (a C_{P_A} + b C_{P_B}) dT + \int_{T_2}^{T_1} (c C_{P_C} + d C_{P_D}) dT$$

الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

$$\Rightarrow \Delta H_3 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} [(cC_{P_C} + dC_{P_B}) - (aC_{P_A} + bC_{P_B})] dT$$

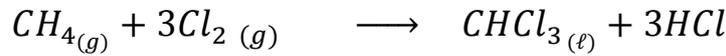
$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

قانون كيرشوف

$$\Delta C_p = \sum n_i C_{P_i(\text{Produits})} - \sum n_i C_{P_i(\text{Réactifs})}$$

حيث

مثال 1: ليكن التفاعل التالي :



والذي يتم عند درجة الحرارة $T = 298 K$ وينشر حرارة قدرها $302,3 KJ$.

- أحسب أنثالي هذا التفاعل عند $T = 359,2 K$ ثم الحرارة بثبوت الحجم.

المعطيات:

المركب	$CH_4(g)$	$Cl_2(g)$	$CHCl_3(\ell)$	$HCl(g)$
$C_p (J.mole/K)$	35,7	33,9	112,2	-29,1

الحل:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \text{لدينا من قانون كيرشوف}$$

$$\Delta C_p = \sum n_i C_{P_{i\text{produits}}} - \sum n_i C_{P_{i\text{réactifs}}} \quad \text{حيث}$$

$$\Delta C_p = (3C_{P_{HCl(g)}} + C_{P_{CHCl_3(\ell)}}) - (C_{P_{CH_4(g)}} + 3C_{P_{Cl_2(g)}})$$

$$= (3 \times 29,1 + 112,2) - (35,7 + 3 \times 33,9)$$

$$\Delta C_p = 62,1 J/K$$

الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta H_{359,2} &= 302,3 + \int_{T_1}^{T_2} 62,1 \times 10^{-3} dT \\ &= 302,3 + 62,1 \times 10^{-3}(T_2 - T_1) \\ &= 302,3 + 62,1 \times 10^{-3}(359,2 - 298) \end{aligned}$$

$$\Delta H_{359,2} = -298,499 \text{ KJ}$$

- حساب ΔU عند $T = 359,2 \text{ K}$

لدينا : $\Delta H - \Delta U = \Delta nRT$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

$$\Delta n_g = \sum n_{i(g) \text{ produits}} - \sum n_{i(g) \text{ Réactifs}}$$

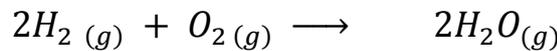
$$= 3 - (3 + 1) = -1$$

$$\Rightarrow \Delta U = \Delta H + RT$$

$$\Delta U = -298,499 + 8,31 \times 10^{-3} \times 359,2$$

$$\Delta U = -295,5158 \text{ KJ}$$

مثال 2: أحسب التغير في الأنتالبي للتفاعل التالي عند $T_2 = 120 \text{ }^\circ\text{C}$



علما أن التغير في الأنتالبي لهذا التفاعل عند $T_1 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

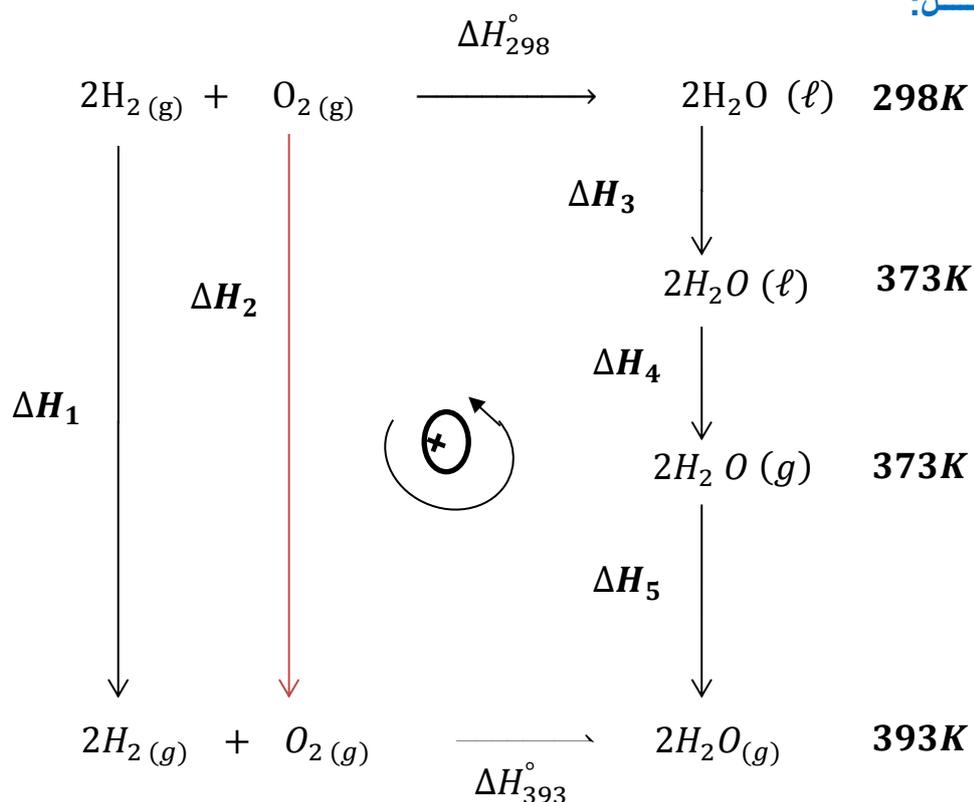


$$\Delta H_{\text{vap}}(H_2O)_l = 9702 \text{ Cal/mol} \text{ و}$$

الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

$H_2O_{(g)}$	$H_2O_{(\ell)}$	$O_2(g)$	$H_2(g)$	المركب
8	18	8,29	6,86	C_p Cal/mol. K

الحل:



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

$$\Delta H_{cycle} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{393} - \Delta H_5 - \Delta H_4 - \Delta H_3 - \Delta H_{298} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H_{393} = \Delta H_{298} + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 - \Delta H_1 - \Delta H_2$$

حيث

$$\Delta H_1 = \int_{298}^{393} n c_{p(H_2)} dT = n c_{p(H_2)} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_1 = 2 \times 6.86(393 - 298)$$

$$\Delta H_2 = \int_{298}^{393} n c_{p(O_2)} dT$$

$$\Delta H_2 = 8.29(393 - 298)$$

$$\Delta H_3 = \int_{298}^{373} n c_{p(H_2O)_l} dT$$

$$\Delta H_3 = 2 \times 18(373 - 298)$$

$$\Delta H_4 = n \Delta H_{vap}$$

$$\Delta H_4 = 2 \times 2702$$

$$\Delta H_4 = 5404$$

$$\Delta H_5 = \int_{373}^{393} n c_{p(H_2O)_g} dT$$

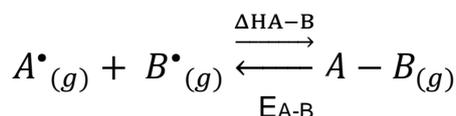
$$\Delta H_5 = 2 \times 8(373 - 298)$$

$$\Rightarrow \Delta H_{393} = \Delta H_{298} + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 - \Delta H_1 - \Delta H_2$$

الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

طاقة الرابطة:

طاقة الرابطة المشتركة A-B هي كمية الطاقة اللازمة لكسر هذه الرابطة أو هي الطاقة المحررة عند تكوين هذه الرابطة انطلاقاً من الذرتين A^\bullet و B^\bullet والمفترض أنهما حرتان وفي الحالة الغازية ووحدتها KJ/mol أو $Kcal/mol$. وبالتعريف تساوي التغير في الأنتالبي ΔH_{A-B} اللازمة لإجراء التفاعل



ΔH_{A-B} : تمثل الطاقة اللازمة لتشكيل الرابطة A-B

E_{A-B} : هي الطاقة اللازمة لتكسر الرابطة A-B

ملاحظة: طاقة تشكل الرابطة تكون دائماً سالبة وهذا يعني أن الذرات المأخوذة في الحالة الغازية ترتبط فيما بينها محررة دائماً كميات كبيرة من الطاقة أي أن تفاعل تشكل الرابطة ناشر للحرارة ($\Delta H < 0$). وكلما كانت الطاقة المحررة نتيجة لتكون الرابطة كبيرة، والطاقة اللازمة لتكسير الرابطة أيضاً كبيرة فإن هذا يدل على أن تكوين الرابطة يؤدي إلى استقرار أكثر.

مثال:

إذا علمت طاقة الرابطة بين ذرتي الهيدروجين، وذرتي الفلور هي كالتالي:

$$(E_{(F-F)} = 158 \text{ kJ/mol}, E_{(H-H)} = 436 \text{ kJ/mol})$$

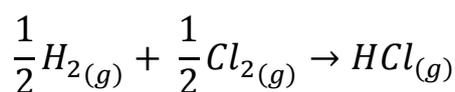
فأي الجزيئين (H_2 , F_2) أكثر استقراراً؟

الحل

بما أن طاقة الرابطة بين ذرتي الهيدروجين أكبر من طاقة الرابطة بين ذرتي الفلور، فإن الجزيء

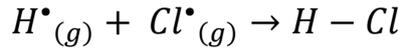
(H-H) (أكثر استقراراً من الجزيء F-F)

ملاحظة: ان انتالبي تشكل الرابطة H-Cl لا يكون مساوياً لانتالبي التشكل للجزيء HCl

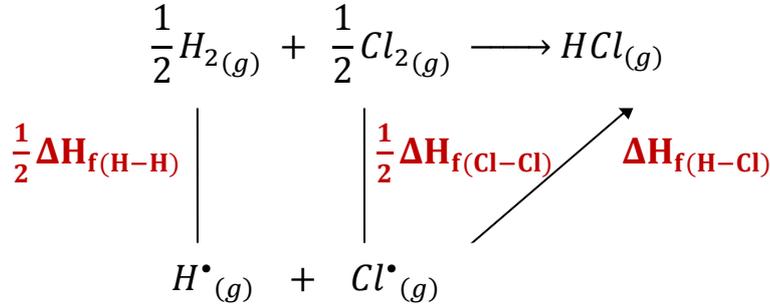


$$\Delta H_{f(HCl)} = -22 \text{ kcal/mol}$$

الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية



$$\Delta H_{f(H-Cl)} = -103.15 \text{ kcal}$$

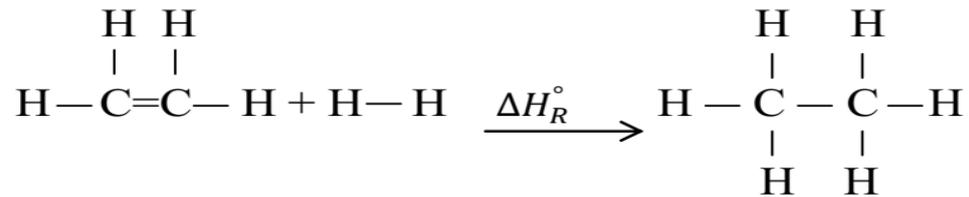
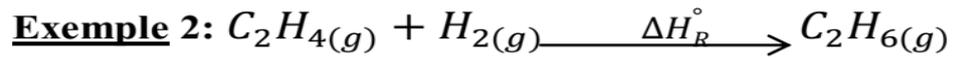


حساب طاقة التفاعل باستخدام طاقة الرابطة:

يمكن حساب حرارة التفاعل أو التغير في الإنثالبي (ΔH_R) لتفاعل معين باستخدام طاقة الرابطة إذا كانت المواد المتفاعلة والنواتجة في الحالة الغازية فقط. حيث أن التغير في الإنثالبي (ΔH_R) يساوي الطاقة اللازمة لتكسير جميع الروابط في جزيئات المواد المتفاعلة مطروحاً منه الطاقة اللازمة لتكسير جميع الروابط في جزيئات المواد الناتجة أي أن :

$$\Delta H = \sum n \Delta H_{f(A-B)_{\text{produits}}} - \sum n \Delta H_{f(A-B)_{\text{Réactifs}}}$$

n : تمثل عدد الروابط A-B المتشكلة في المتفاعلات وفي النواتج



$$\Delta H_R^\circ = \sum n\Delta H_{liaison(p)}^\circ - \sum n\Delta H_{liaison(R)}^\circ$$

$$\sum n\Delta H_{(p)}^\circ = \Delta H_{(C-C)}^\circ + 6\Delta H_{(C-H)}^\circ$$

$$\sum n\Delta H_{(R)}^\circ = \Delta H_{(C=C)}^\circ + 4\Delta H_{(C-H)}^\circ + \Delta H_{(H-H)}^\circ$$

Données :

$$\Delta H_{(C-C)}^\circ = -263.3 \text{ kJ. mol}^{-1}; \quad \Delta H_{(C=C)}^\circ = -611.8 \text{ kJ. mol}^{-1}; \quad \Delta H_{(C-H)}^\circ = -413.8 \text{ kJ. mol}^{-1};$$

$$\Delta H_{(H-H)}^\circ = -436 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

$$\underline{\underline{AN}} : \Delta H_R^\circ = -43.1 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

التمرين الاول

احسب التغير في الطاقة الداخلية لتفاعل تحضير النشادر عند 298°K مع العلم ان انتالبي التشكل لغاز النشادر

$$(\text{NH}_3) \text{ عند } 298^{\circ}\text{K} \text{ يساوي } -46.19 \text{ kJ/mole}$$

2- احسب التغير في الانتالبي لتشكيل النشادر عند 350°K

المعطيات:

$$C_p(\text{H}_2)=28.6+1.2 \times 10^{-3}T, \quad C_p(\text{N}_2)= 27.8+4.2 \times 10^{-3}T, \quad C_p(\text{NH}_3)=24.7-$$

$$37.4 \times 10^{-3}T$$

$$C_p(\text{J/K. mole}), \quad R=8.31 \text{ J/K. mole. } C_v(\text{H}_2) = C_v(\text{N}_2)= 5R$$

3- بافتراض ان الحرارة النوعية C_v ثابتة في مجال درجات الحرارة المدروسة , احسب قيمة C_v للنشادر.

التمرين الثاني: لتكن التفاعلات التالية في درجة الحرارة 298°K



$$\Delta H_2^{\circ} = 74.9 \text{ kJ/mole}$$



$$804.2 \text{ KJ/mole}$$



$$\text{KJ/mole}$$

- احسب حرارة التفاعل (1) عند الدرجة 500°K

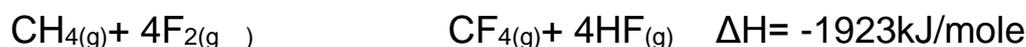
$$\text{المعطيات: } C_p(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 3.54 + 1.29 \times 10^{-3}T \text{ (J/K. mole)}$$

$$C_p(\text{O}_{(s)}) = 16.84 + 4.77 \times 10^{-3}T, \quad C_p(\text{CO}_{2(g)}) = 44.22 + 8.79 \times$$

$$C_p(\text{H}_2_{(g)}) = 27.28 + 3.26 \times 10^{-3}T, \quad C_p(\text{CO}_{2(g)}) = 44.22 + 8.79 \times$$

$$10^{-3}T \text{ (J/K. mole)}$$

التمرين الثالث: احسب طاقة الرابطة $\text{C}-\text{F}$ مستعينا بالمعطيات التالية



$$E_{\text{C-H}} = 412.6 \text{ kJ/mole}, \quad E_{\text{H-F}} = 562.6 \text{ kJ/mole}, \quad E_{\text{F-F}} = 153.0 \text{ kJ/mole.}$$

الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

التمرين الرابع: يحرق الاحتراق الكلي لمول واحد من الميثانول السائل في الشروط المعيارية من الضغط ودرجة 725.2kJ حسب المعادلة التالية :



- 1- احسب الانتالبي المولي المعياري لتشكل الميثانول السائل
- 2- احسب انتالبي هذا التفاعل في الدرجة 60°C
- 3- احسب انتالبي هذا التفاعل في الدرجة 127°C وتحت ضغط 1atm علما انه تحت هذا الضغط يغلي الميثانول عند 64.5°C والماء عند الدرجة 100°C وان حرارة التبخر هي:

$$\Delta H_{\text{vap}}(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{l}} = 35.4 \text{Kj/mole}, \quad \Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O})_{\text{l}} = 44 \text{Kj/mole}$$

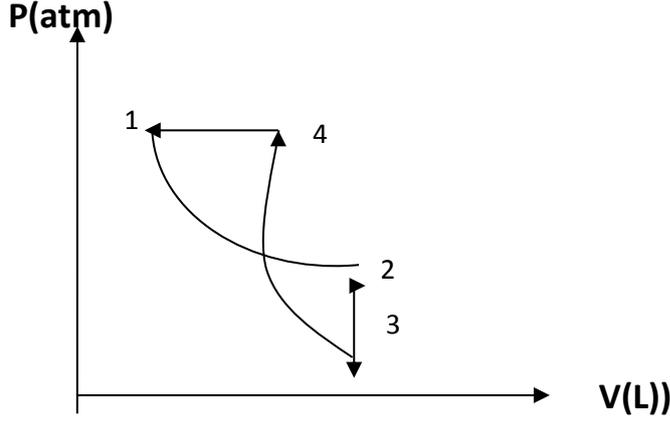
المعطيات عند T=298°K

$$\Delta H_{\text{f}}(\text{CO}_2)_{\text{g}} = -393.5 \text{Kj/mole}, \quad \Delta H_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O})_{\text{l}} = -285.2 \text{Kj/mole},$$

CH ₃ OH(g)	H ₂ O(g)	CH ₃ OH(l)	H ₂ O(l)	CO ₂ (g)	O ₂)	
53.5	38..2	81.6	75.2	36.4	74.7	C _P (j/K.mol e
					0	

التمرين الخامس: ليكن مخطط كلايرون الممثل لسلسلة من التحولات العكوسة لواحد مول من غاز مثالي مع المعطيات المدونة بالجدول

الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية



	P(atm)	V(L)	T(K°)
1	10	4.92	600
2	2	24.6	600
3	1	24.6	300
4	10	6.15	750

- احسب ΔS من اجل كل تحول

ثم للحلقة

المعطيات : $C_v = 3.03 \text{ cal/K. mole}$;

$C_p = 5.03 \text{ cal/K. mole}$;

$R = 2 \text{ cal/K. mole}$

التمرين السادس: احسب التغير في الانتروبي (ΔS) خلال تفاعل تحول 1 مول من اليود الصلب عند الدرجة 25°C الى اليود الغازي في الدرجة 180°C وذلك تحت الضغط الجوي باستخدام المعطيات التالية

المعطيات:

$$C_p(I_{2,s}) = 54.6 \text{ J/K. mole}, \quad C_{P_{I_{2(l)}}} = 81.5 \text{ J/K. mole}$$

$$\Delta H_{fus} = 15633 \text{ J/mol}, \quad T_{fus(I_{2(s)})} = 113.6^\circ\text{C}$$

$$\Delta H_{fus} = 15633 \text{ J/mol}, \quad T_{vap(I_{2(l)})} = 184^\circ\text{C}$$

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

1. **مقدمة:** ان القانون الاول للديناميكا الحرارية (قانون انحفاظ الطاقة) يدرس تبادلات الطاقة على شكل حرارة وعمل بين الوسط الخارجي والنظام أثناء التحولات دون النظر إلى امكانية هذا التحول أو اتجاهه، بمعنى آخر أن القانون الأول لا يجيب على السؤال التالي :

« هل يتم انتقال الحرارة من الجسم الساخن إلى البارد أم العكس »

بينما يبين الواقع أن الحرارة تنتقل تلقائياً فقط من الجسم الساخن إلى الوسط الأكثر برودة ويبقى الانتقال مستمر بينهما حتى يتم التوازن الحراري بينهما .
و لتغيير إتجاه انتقال الحرارة أي من الجسم البارد الى الجسم الساخن لا بد من بذل شغل أو طاقة ليتحول الى حرارة.
من هنا نجد أن القانون الثاني للديناميكا الحرارية قد حظي باهتمام علماء كثيرين بحيث توجد لهذا القانون عدة صيغ :

1- **الصيغة الاولى (كلاوسيوس):** « من المستحيل أن تنتقل كمية من الحرارة من الجسم عند

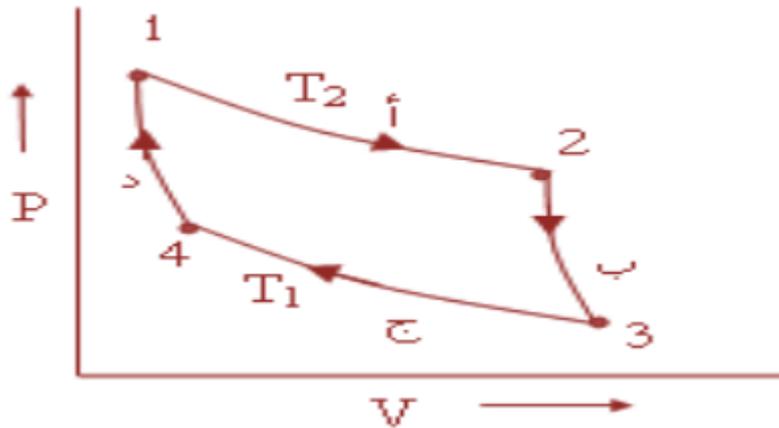
درجة حرارة منخفضة إلى جسم عند درجة حرارة مرتفعة إلا ببذل شغل من الخارج »

2- **الصيغة الثانية (كلفن - كلاوسيوس):** « من المستحيل تحويل الطاقة الحرارية بأكملها إلى شغل

بوساطة عملية دورية »

II - آلة كارنوت الحرارية

في هذه الآلة تعود المادة الشغالة (والتي يمكن اعتبارها واحد مول من غاز مثالي) في نهاية قيامها بمهامها إلى حالتها الأولية بحيث تمثل العملية دورة كاملة، وتتم خطوات الدورة بصورة انعكاسية ويمكن تمثيلها في الرسم التالي:



الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

وتتم دورة ماكينة الحرارة في أربع خطوات :

أ) تمدد عكوس ثابت درجة الحرارة

يتم خلاله تمدد الغاز من حالة (1) إلى حالة (2) وامتصاصه حرارة (+q_{chaude}) من المستودع الساخن عند (T₂) والقيام بعمل شغل (W₁₂) على محيطه وقيمة هذا الشغل سالبة.

$$W_{1 \rightarrow 2} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = 0 \quad (T = \text{Cste})$$

$$Q_{1 \rightarrow 2} = -W_{1 \rightarrow 2}$$

ب) تمدد عكوس كظومي:

يتم خلاله تمدد الغاز من الحالة (2) إلى الحالة (3) دون أن يفقد النظام أو يكتسب حرارة (q=0) بينما يقوم الغاز بعمل شغل (W₂₃) على الوسط المحيط وقيمة هذا الشغل سالبة.

$$Q_2 = 0, \quad W_{2 \rightarrow 3} = - \int_{T_1}^{T_2} n c_v dT$$

$$Q_{2 \rightarrow 3} = 0$$

$$\Delta U_{2 \rightarrow 3} = W_{2 \rightarrow 3} = n c_v (T_3 - T_2)$$

ج) انضغاط عكوس ثابت درجة الحرارة:

وفيه يتحول الغاز من حالة (3) إلى حالة (4) والحرارة الممتصة (q_{froide}) لها قيمة سالبة حيث تسري الحرارة من الغاز إلى المستودع البارد عند (T₁) والشغل على الغاز (W₃₄) قيمته موجبة, حيث يقوم الوسط المحيط بالشغل على الغاز.

$$W_{3 \rightarrow 4} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta U_{3 \rightarrow 4} = 0 \quad (T = \text{Cste})$$

د) انضغاط عكوس كظومي:

وفيه يتحول الغاز من حالة (4) إلى الحالة الابتدائية (1) عند (T_{froide}) وحيث أن النظام معزول حراريا فإن (q=0) والشغل على الغاز (W₄₁) قيمته موجبة, حيث يقوم الوسط المحيط بالشغل على الغاز.

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

$$Q_1 = 0 ,$$

$$W_{41} = - \int_{T_2}^{T_1} n c_v dT$$

وحيث أن الغاز قد عاد في نهاية الدورة لحالته الابتدائية , فإنه تبعا للقانون الأول في التيرموديناميك

$$\begin{aligned} \Delta U_{Cycle} = 0 &= Q_{chaude} + Q_{froide} + w_{12} + w_{23} + w_{34} + w_{41} \\ &= Q_1 + Q_2 + w \end{aligned}$$

حيث w ترمز إلى محصلة الشغل المبذول على الغاز. أي أن

$$W_{cycle} = w_{12} + w_{23} + w_{34} + w_{41}$$

مردود دورة كارنو

-II- الانتروبي (العشوائية) S (مبدأ كارنو- كلاوسيوس):

لدينا من العلاقة السابقة لحلقة كارنو لدينا :

$$\frac{Q_f}{Q_{ch}} = - \frac{T_f}{T_{ch}} \Rightarrow \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_{ch}}{T_{ch}} = 0$$

يمكن تعميم هذه النتيجة على أي حلقة عكوسة لأي غاز مثالي، حيث نعرف دالة جديدة تسمى **الانتروبي** بالرمز **(s)** ويرمز لها ونعبر عنها رياضيا بالعلاقة التالية :

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

الانتروبي هي مقياس مباشر لخاصية عدم الانتظام (درجة الفوضى أو العشوائية) بين الجسيمات (أيونات، ذرات أو جزيئات) المكونة للنظام

فالانتروبي تعتمد على حالة النظام الابتدائية والنهائية، لذلك فالتغيير في الانتروبي لا يرتبط بالمسلك المتبع حيث:

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_f - S_i \\ &= \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T} \end{aligned}$$

وحدتها هي:

$$cal / K \quad , \quad J / K$$

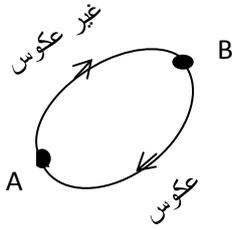
- الانتروبي هو مقياس مباشر لخاصية عدم الانتظام (درجة الفوضى - العشوائية).

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

في حالة حلقة غير عكوسة يكون لدينا:

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad \Rightarrow \quad \int \frac{dQ_{rev}}{T} + \frac{dQ_{irr}}{T} < 0$$

$$\Rightarrow \int ds > \int \frac{dQ_{irr}}{T}$$



الاستنتاج:

- خلال تحول حقيقي (غير عكوس) أنتروبي النظام المعزول يزداد.
- خلال تحول عكوس أنتروبي النظام المعزول ثابت.
- الكون هو مثال لنظام معزول ومنه فإن أنتروبي الكون يبقى ثابتا عندما يكون تحول عكوس ويزداد بالنسبة للتحول غير العكوس ولا يمكن أن يتناقص أنتروبي الكون:

$$\Delta S_{univers} \geq 0$$

(الكون)

أنتروبي النظام أو الجملة:

تعطي عبارة الانتروبي لنظام أو جملة بالعلاقة التالية:

علاقة Jouguet \longrightarrow
$$\Delta S = \Delta e S + \Delta \sigma$$

إن فالأنتروبي هي عامل ممدد (extensive) حيث

ΔS :

التغير في الأنتروبي لنظام في حالة تطور.

$\Delta e S$

: التغير في الأنتروبي المكتسب من الوسط الخارجي والذي يسمى «يحد التبادل» أو جزئي التبادل .

$\Delta \delta$ الأنتروبي المتكون داخل الجملة أو النظام ويسمى «بحد المنبع» أو جزئي المنبع.

- بما أن الانتروبي دالة حالة فإن تغييرها أثناء حلقة يساوي الصفر ΔS_{cycle}

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

$$\Delta e S = \frac{Q}{T_{ext}} \text{ : إذن}$$

$$\Delta e S = \frac{\text{كمية الحرارة الممتصة من طرف الجملة}}{\text{حرارة المنبع الحراري المتصل بالجملة}}$$

يمكن تعيين قيمة Δ وذلك بمعرفة قيمتي $\Delta\sigma$ و $\Delta e S$ حيث :

$$\Delta\sigma = \Delta S_{Syst} - \Delta e S$$

$$\Delta e S = \frac{Q_{Syst}}{T_{Source}} \text{ و } \Delta S_{Syst} = \int \frac{d Q_{rev}}{T}$$

ومن خلال قيمة $\Delta\sigma$ يمكننا معرفة طبيعة أو نوع التحول:

$$\Delta\sigma = 0 \text{ : التحول عكوس}$$

$$\Delta\sigma > 0 \text{ : التحول تلقائي (لا عكوس)}$$

$$\Delta\sigma < 0 \text{ : التحول مستحيل}$$

أنتروبي الكون:

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{Syst} + \Delta S_{ext}$$

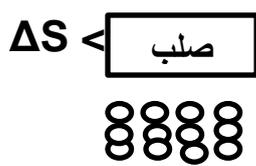


$$\Delta S_{univers} < 0 \text{ : تحول مستحيل}$$

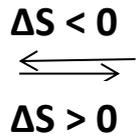
$$\Delta S_{univers} > 0 \text{ : تحول لا عكوس تلقائي}$$

$$\Delta S_{univers} = 0 \text{ : تحول عكوس}$$

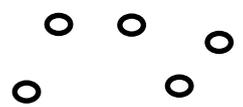
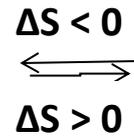
ΔS للتغيرات الفيزيائية:



أكثر إنتظام



تزداد المسافة
بين الجزيئات



تباعد الجزيئات
(لا انتظام)
فوضى

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

- كلما كان الانتظام قليلاً في جزيئات النظام (العشوائية أكبر) كلما كانت قيمة الأنتروبي كبيرة.
- كلما كانت جزيئات النظام أكثر انتظاماً (أقل عشوائية) كلما كانت قيمة الأنتروبي صغيرة.

ما فائدة قيمة الأنتروبي؟

يستفيد منه الكيميائيون في معرفة ما إذا كان تفاعل كيميائي يمكن أن يحدث تلقائياً أم لا عند ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة. *فإذا زادت العشوائية يمكن ان تكون العملية الفيزيائية أو الكيميائية تلقائية*

II. تطبيق المبدأ الثاني على غاز مثالي:

II- 1 عبارة التغير في الأنتروبي بدلالة T و V :

ليكن لدينا n mole من غاز مثالي يخضع إلى تحول عكوس:
من المبدأ الأول :

$$du = dW + dQ \rightarrow \textcircled{1}$$

المبدأ الثاني :

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \rightarrow \textcircled{2}$$

من $\textcircled{1}$ نجد :

$$dQ = du - dW \rightarrow \textcircled{3}$$

نعوض $\textcircled{3}$ في $\textcircled{2}$ نجد:

$$dS = \frac{du - dw}{T} \rightarrow \textcircled{4}$$

لدينا :

$$du = nC_V dT$$

$$dw = -PdV = -nRT \frac{dV}{V}$$

إذن :

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \rightarrow \textcircled{5}$$

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} nC_V \frac{dT}{T} + \int_{V_i}^{V_f} nR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

- من أجل تحول isotherme (T = cte)

$$\Delta S = n R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

- تحول بثبوت الحجم (isocho)

$$\Delta S = n R \ln \frac{T_f}{T_i}$$

2- عبارة التغير في الأنتروبي بدلالة T , P :

لدينا :

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(PV) \\ &= dU + P dV + V dP \end{aligned}$$

ولدينا من (4) :

$$\begin{aligned} dU &= T dS + dW \\ &= T dS - P dV \end{aligned}$$

إذن :

$$dH = T dS - \cancel{P dV} + \cancel{V dP} + P dV$$

$$dH = T ds + V dP$$

$$dS = \frac{dH}{T} - V \frac{dP}{T}$$

لدينا من قانون الغازات المثالية

$$V = n \frac{RT}{P}$$

ومنه

$$dS = \frac{dH}{T} - nR \frac{dP}{p}$$

لدينا :

$$dH = nc_p dT$$

ومنه:

$$dS = nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \longrightarrow 6$$

$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_f}{T_i} - n R \ln \frac{P_f}{P_i} \quad \text{إذن :}$$

• تحول بثبوت الضغط :

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

• تحول عكوس كظومي : $\Delta S = 0$

لاثبت ذلك نستخدم العلاقة التالية :

$$T_2 - V_i^{\gamma-1} = T_f \cdot V_f^{\gamma-1}$$

$$\rightarrow \frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{v_i}{v_f}\right)^{\gamma-1}$$

ولدينا :

$$\Delta S = n C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + n R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = n C_V \ln \left(\frac{v_i}{v_f}\right)^{\gamma-1} + n R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = n C_V (\gamma - 1) \ln \left(\frac{v_i}{v_f}\right) - n R \ln \frac{V_i}{V_f}$$

$$\Delta S = n [C_V (\gamma - 1) - R] \ln \left(\frac{v_i}{v_f}\right) = 0$$

لان

$$C_V = \frac{R}{\gamma-1} \implies C_V (\gamma - 1) = R$$

عبارة الانتروبي بدلالة p و v

من 5 و 6

$$nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

$$n(C_p - C_v) \frac{dT}{T} = nR \frac{dP}{P} + nR \frac{dV}{V}$$

$$nR \frac{dT}{T} = nR \left(\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \right)$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \quad \longrightarrow \quad 7$$

بتعويض 7 في 5 نجد

$$dS = nC_v \left(\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \right) + nR \frac{dV}{V}$$

$$dS = nC_v \frac{dP}{P} + n(R + C_v) \frac{dV}{V}$$

$$C_p = R + C_v \quad \text{لكن}$$

$$dS = nC_v \frac{dP}{P} + nC_p \frac{dV}{V} \quad \longrightarrow \quad 8$$

$$\Delta S = n c_v \ln \frac{p_f}{p_i} + n C_p \ln \frac{V_f}{V_i}$$

التغير في الانتروبي بتغير الحالة الفيزيائية

أثناء تغير حالة جسم نقي يمكن أن يبقى الضغط و درجة الحرارة ثابتين و هما نفسهما حرارة و ضغط الوسط الخارجي (مثل ذوبان الجليد و تبخر الماء)، إذن في هذه الحالة يمكن اعتبار هذا التحول عكوس، و هي حالة خاصة لتحول حقيقي (غير عكوس) له خاصية عكوس

$$\sigma \Delta = 0 \quad \longleftarrow \quad \text{تحول عكوس}$$

$$\Delta S = \Delta eS = Q/T \quad \text{ومنه}$$

$$\Delta S = \Delta eS = \frac{mL}{T}$$

حيث L تمثل الحرارة اللاتية

مثال: حرارة ذوبان 1مول من الجليد $H_2O(s)$ عند $T = 273^\circ K$ و $p = 1 \text{atm}$ هي

$$\Delta H_{fus} = 1440 \text{cal}$$

احسب التغير في انتروبي تحول الجليد عند $273^\circ K$

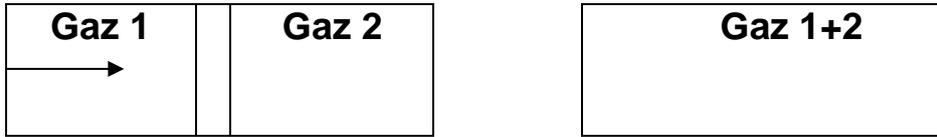
الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

الحل

$$\Delta S = \Delta eS = \frac{nL_{fus}}{T} = \frac{\Delta H_{fus}}{T} = \frac{1440}{273} = 5.27 \text{ cal/K}$$

انتروبي الخليط

حالة غازين من نفس الطبيعة وعند ضغط ثابت و درجة حرارة مختلفة



$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_f}{T_i} - n R \ln \frac{P_f}{P_i}$$

لدينا

بما ان P=Cte فان

$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = n c_p \ln \frac{T_f}{T_1}$$

$$\Delta S_2 = n c_p \ln \frac{T_f}{T_2}$$

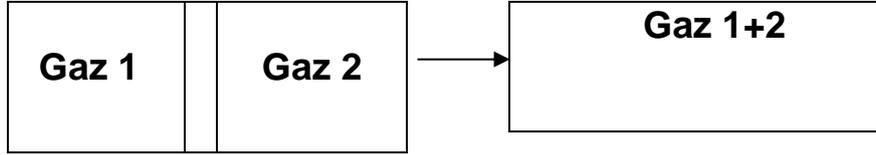
$$\Delta S_{tot} = n c_p \ln \frac{T_f}{T_1} + n c_p \ln \frac{T_f}{T_2}$$

$$\Delta S_{tot} = n c_p \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2}$$

فان $T_F = \frac{T_1 + T_2}{2}$ بما ان

$$\Delta S_{tot} = n c_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}$$

حالة غازين مختلفين وعند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت



$$dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$T = \text{cte} \implies dS = nR \frac{dV}{V} \implies \Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

$$\Delta S_{tot} = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

$$\Delta S_{tot} = R \left[n_1 \ln \left(1 + \frac{V_2}{V_1} \right) + n_2 \ln \left(1 + \frac{V_1}{V_2} \right) \right]$$

$$P_1 V_1 = n_1 RT$$

$$P_2 V_2 = n_2 RT$$

و لدينا

$$\implies \frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad / \quad P_1 = P_2 = P_{tot}$$

$$\implies \frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

$$\Delta S_{tot} = R \left[n_1 \ln \left(1 + \frac{n_2}{n_1} \right) + n_2 \ln \left(1 + \frac{n_1}{n_2} \right) \right]$$

$$\Delta S_{tot} = R \left(n_1 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2} \right)$$

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

$$\Delta S_{tot} = -R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

$$\Delta S_{tot} = -R \sum n_i \ln x_i$$

حلقة كارنو

لدينا في حلقة كارنو تحولان بثبوت درجة الحرارة (AB, CD) وتحولان كظومان (BC, DA)

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{AB} + \underset{\substack{\downarrow \\ 0}}{\Delta S_{BC}} + \Delta S_{CD} + \underset{\substack{\downarrow \\ 0 \text{ كظوم}}}{\Delta S_{DA}}$$

كظوم

$$\Delta S_{tot} = nR \ln \frac{V_B}{V_A} + nR \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$\Delta S_{tot} = nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \times \frac{V_D}{V_C} \right)$$

$$\frac{V_B}{V_A} \times \frac{V_D}{V_C} = 1$$

اي ان

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

لدينا

$$\Delta S_{tot} = nR \ln 1 = 0 \Rightarrow \Delta S_{cycle} = 0 \text{ ومنه}$$

الفصل الخامس: المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

1. **مقدمة:** ان القانون الاول للديناميكا الحرارية (قانون انحفاظ الطاقة) يدرس تبادلات الطاقة على شكل حرارة وعمل بين الوسط الخارجي والنظام أثناء التحولات دون النظر إلى امكانية هذا التحول أو اتجاهه، بمعنى آخر أن القانون الأول لا يجيب على السؤال التالي :

« هل يتم انتقال الحرارة من الجسم الساخن إلى البارد أم العكس »

بينما يبين الواقع أن الحرارة تنتقل تلقائياً فقط من الجسم الساخن إلى الوسط الأكثر برودة ويبقى الانتقال مستمر بينهما حتى يتم التوازن الحراري بينهما .
و لتغيير إتجاه انتقال الحرارة أي من الجسم البارد الى الجسم الساخن لا بد من بذل شغل أو طاقة ليتحول الى حرارة.
من هنا نجد أن القانون الثاني للديناميكا الحرارية قد حظي باهتمام علماء كثيرين بحيث توجد لهذا القانون عدة صيغ :

1- **الصيغة الاولى (كلاوسيوس):** « من المستحيل أن تنتقل كمية من الحرارة من الجسم عند

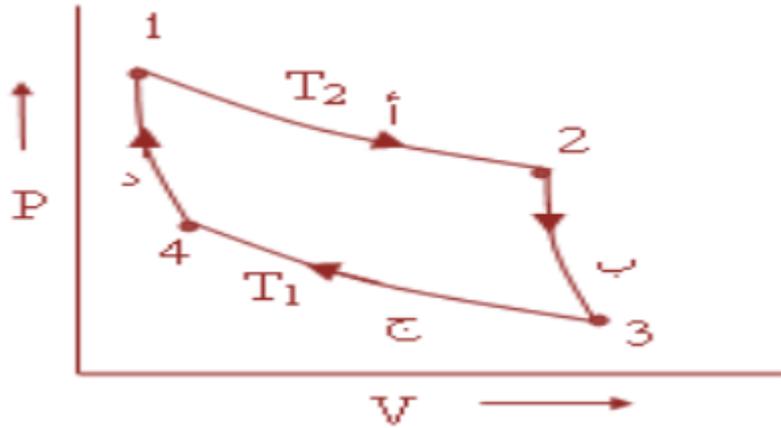
درجة حرارة منخفضة إلى جسم عند درجة حرارة مرتفعة إلا ببذل شغل من الخارج»

2- **الصيغة الثانية (كلفن - كلاوسيوس):** « من المستحيل تحويل الطاقة الحرارية بأكملها إلى شغل

بوساطة عملية دورية »

II - آلة كارنوت الحرارية

في هذه الآلة تعود المادة الشغالة (والتي يمكن اعتبارها واحد مول من غاز مثالي) في نهاية قيامها بمهامها إلى حالتها الأولية بحيث تمثل العملية دورة كاملة، وتتم خطوات الدورة بصورة انعكاسية ويمكن تمثيلها في الرسم التالي:



الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

وتتم دورة ماكينة الحرارة في أربع خطوات :

أ) تمدد عكوس ثابت درجة الحرارة

يتم خلاله تمدد الغاز من حالة (1) إلى حالة (2) وامتصاصه حرارة (+q_{chaude}) من المستودع الساخن عند (T₂) والقيام بعمل شغل (W₁₂) على محيطه وقيمة هذا الشغل سالبة.

$$W_{1 \rightarrow 2} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = 0 \quad (T = \text{Cste})$$

$$Q_{1 \rightarrow 2} = -W_{1 \rightarrow 2}$$

ب) تمدد عكوس كظومي:

يتم خلاله تمدد الغاز من الحالة (2) إلى الحالة (3) دون أن يفقد النظام أو يكتسب حرارة (q=0) بينما يقوم الغاز بعمل شغل (W₂₃) على الوسط المحيط وقيمة هذا الشغل سالبة.

$$Q_2 = 0, \quad W_{2 \rightarrow 3} = - \int_{T_1}^{T_2} n c_v dT$$

$$Q_{2 \rightarrow 3} = 0$$

$$\Delta U_{2 \rightarrow 3} = W_{2 \rightarrow 3} = n c_v (T_3 - T_2)$$

ج) انضغاط عكوس ثابت درجة الحرارة:

وفيه يتحول الغاز من حالة (3) إلى حالة (4) والحرارة الممتصة (q_{froide}) لها قيمة سالبة حيث تسري الحرارة من الغاز إلى المستودع البارد عند (T₁) والشغل على الغاز (W₃₄) قيمته موجبة, حيث يقوم الوسط المحيط بالشغل على الغاز.

$$W_{3 \rightarrow 4} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta U_{3 \rightarrow 4} = 0 \quad (T = \text{Cste})$$

د) انضغاط عكوس كظومي:

وفيه يتحول الغاز من حالة (4) إلى الحالة الابتدائية (1) عند (T_{froide}) وحيث أن النظام معزول حراريا فإن (q=0) والشغل على الغاز (W₄₁) قيمته موجبة, حيث يقوم الوسط المحيط بالشغل على الغاز.

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

$$Q_1 = 0 ,$$

$$W_{41} = - \int_{T_2}^{T_1} n c_v dT$$

وحيث أن الغاز قد عاد في نهاية الدورة لحالته الابتدائية , فإنه تبعا للقانون الأول في التيرموديناميك

$$\begin{aligned} \Delta U_{Cycle} = 0 &= Q_{chaude} + Q_{froide} + w_{12} + w_{23} + w_{34} + w_{41} \\ &= Q_1 + Q_2 + w \end{aligned}$$

حيث w ترمز إلى محصلة الشغل المبذول على الغاز. أي أن

$$W_{cycle} = w_{12} + w_{23} + w_{34} + w_{41}$$

مردود دورة كارنو

II- الانتروبي (العشوائية) S (مبدأ كارنو- كلاوسيوس):

لدينا من العلاقة السابقة لحلقة كارنو لدينا :

$$\frac{Q_f}{Q_{ch}} = - \frac{T_f}{T_{ch}} \Rightarrow \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_{ch}}{T_{ch}} = 0$$

يمكن تعميم هذه النتيجة على أي حلقة عكوسة لأي غاز مثالي، حيث نعرف دالة جديدة تسمى **الانتروبي** بالرمز **(s)** ويرمز لها ونعبر عنها رياضيا بالعلاقة التالية :

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

الانتروبي هي مقياس مباشر لخاصية عدم الانتظام (درجة الفوضى أو العشوائية) بين الجسيمات (أيونات، ذرات أو جزيئات) المكونة للنظام

فالانتروبي تعتمد على حالة النظام الابتدائية والنهائية، لذلك فالتغيير في الانتروبي لا يرتبط بالمسلك المتبع حيث:

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_f - S_i \\ &= \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T} \end{aligned}$$

وحدتها هي:

$$cal / K , J / K$$

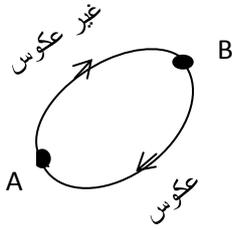
- الانتروبي هو مقياس مباشر لخاصية عدم الانتظام (درجة الفوضى - العشوائية).

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

في حالة حلقة غير عكوسة يكون لدينا:

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad \Rightarrow \quad \int \frac{dQ_{rev}}{T} + \frac{dQ_{irr}}{T} < 0$$

$$\Rightarrow \int ds > \int \frac{dQ_{irr}}{T}$$



الاستنتاج:

- خلال تحول حقيقي (غير عكوس) أنتروبي النظام المعزول يزداد.
- خلال تحول عكوس أنتروبي النظام المعزول ثابت.
- الكون هو مثال لنظام معزول ومنه فإن أنتروبي الكون يبقى ثابتا عندما يكون تحول عكوس ويزداد بالنسبة للتحول غير العكوس ولا يمكن أن يتناقص أنتروبي الكون:

$$\Delta S_{univers} \geq 0$$

(الكون)

أنتروبي النظام أو الجملة:

تعطي عبارة الانتروبي لنظام أو جملة بالعلاقة التالية:

علاقة Jouguet \rightarrow $\left[\Delta S = \Delta e S + \Delta \sigma \right]$

إنذن فالأنتروبي هي عامل ممدد (extensive) حيث

ΔS :

التغير في الأنتروبي لنظام في حالة تطور.

$\Delta e S$

: التغير في الأنتروبي المكتسب من الوسط الخارجي والذي يسمى «يحد التبادل» أو جزئي التبادل .

$\Delta \delta$ الأنتروبي المتكون داخل الجملة أو النظام ويسمى «بحد المنبع» أو جزئي المنبع.

- بما أن الانتروبي دالة حالة فإن تغييرها أثناء حلقة يساوي الصفر ΔS_{cycle}

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

$$\Delta e S = \frac{Q}{T_{\text{ext}}} \text{ إذن}$$

$$\Delta e S = \frac{\text{كمية الحرارة الممتصة من طرف الجملة}}{\text{حرارة المنبع الحراري المتصل بالجملة}}$$

يمكن تعيين قيمة Δ وذلك بمعرفة قيمتي ΔS و $\Delta e S$ حيث :

$$\Delta \sigma = \Delta S_{\text{Syst}} - \Delta e S$$

$$\Delta e S = \frac{Q_{\text{Syst}}}{T_{\text{Source}}} \text{ و } \Delta S_{\text{Syst}} = \int \frac{d Q_{\text{rev}}}{T}$$

ومن خلال قيمة $\Delta \sigma$ يمكننا معرفة طبيعة أو نوع التحول:

$$\Delta \sigma = 0 \text{ : التحول عكوس}$$

$$\Delta \sigma > 0 \text{ : التحول تلقائي (لا عكوس)}$$

$$\Delta \sigma < 0 \text{ : التحول مستحيل}$$

أنتروبي الكون:

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{Syst}} + \Delta S_{\text{ext}}$$

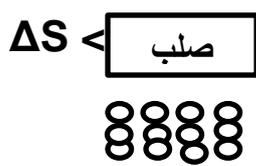


$$\Delta S_{\text{univers}} < 0 \text{ : تحول مستحيل}$$

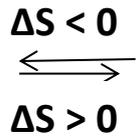
$$\Delta S_{\text{univers}} > 0 \text{ : تحول لا عكوس تلقائي}$$

$$\Delta S_{\text{univers}} = 0 \text{ : تحول عكوس}$$

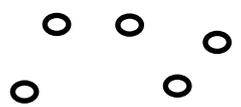
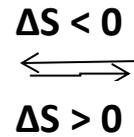
ΔS للتغيرات الفيزيائية:



أكثر إنتظام



تزداد المسافة
بين الجزيئات



تباعد الجزيئات
(لا انتظام)

فوضى

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

- كلما كان الانتظام قليلاً في جزيئات النظام (العشوائية أكبر) كلما كانت قيمة الأنتروبي كبيرة.
- كلما كانت جزيئات النظام أكثر انتظاماً (أقل عشوائية) كلما كانت قيمة الأنتروبي صغيرة.

ما فائدة قيمة الأنتروبي؟

يستفيد منه الكيميائيون في معرفة ما إذا كان تفاعل كيميائي يمكن أن يحدث تلقائياً أم لا عند ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة. *فإذا زادت العشوائية يمكن ان تكون العملية الفيزيائية أو الكيميائية تلقائية*

II. تطبيق المبدأ الثاني على غاز مثالي:

II- 1 عبارة التغير في الأنتروبي بدلالة T و V :

ليكن لدينا n mole من غاز مثالي يخضع إلى تحول عكوس:
من المبدأ الأول :

$$du = dW + dQ \rightarrow \textcircled{1}$$

المبدأ الثاني :

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \rightarrow \textcircled{2}$$

من $\textcircled{1}$ نجد :

$$dQ = du - dW \rightarrow \textcircled{3}$$

نعوض $\textcircled{3}$ في $\textcircled{2}$ نجد:

$$dS = \frac{du - dw}{T} \rightarrow \textcircled{4}$$

لدينا :

$$du = nC_V dT$$

$$dw = -PdV = -nRT \frac{dV}{V}$$

إذن :

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \rightarrow \textcircled{5}$$

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} nC_V \frac{dT}{T} + \int_{V_i}^{V_f} nR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

- من أجل تحول isotherme (T = cte)

$$\Delta S = n R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

- تحول بثبوت الحجم (isocho)

$$\Delta S = n R \ln \frac{T_f}{T_i}$$

2- عبارة التغير في الأنتروبي بدلالة T , P :

لدينا :

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(PV) \\ &= dU + P dV + V dP \end{aligned}$$

ولدينا من (4) :

$$\begin{aligned} dU &= T dS + dW \\ &= T dS - P dV \end{aligned}$$

إذن :

$$dH = T dS - \cancel{P dV} + \cancel{V dP} + P dV$$

$$dH = T ds + V dP$$

$$dS = \frac{dH}{T} - V \frac{dP}{T}$$

لدينا من قانون الغازات المثالية

$$V = n \frac{RT}{P}$$

ومنه

$$dS = \frac{dH}{T} - nR \frac{dP}{p}$$

لدينا :

$$dH = nc_p dT$$

ومنه:

$$dS = nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \longrightarrow 6$$

$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_f}{T_i} - n R \ln \frac{P_f}{P_i} \quad \text{إذن :}$$

• تحول بثبوت الضغط :

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

• تحول عكوس كظومي : $\Delta S = 0$

لاثبت ذلك نستخدم العلاقة التالية :

$$T_2 - V_i^{\gamma-1} = T_f \cdot V_f^{\gamma-1}$$

$$\rightarrow \frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{v_i}{v_f}\right)^{\gamma-1}$$

ولدينا :

$$\Delta S = n C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + n R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = n C_V \ln \left(\frac{v_i}{v_f}\right)^{\gamma-1} + n R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = n C_V (\gamma - 1) \ln \left(\frac{v_i}{v_f}\right) - n R \ln \frac{V_i}{V_f}$$

$$\Delta S = n [C_V (\gamma - 1) - R] \ln \left(\frac{v_i}{v_f}\right) = 0$$

لان

$$C_V = \frac{R}{\gamma-1} \implies C_V (\gamma - 1) = R$$

عبارة الانتروبي بدلالة p و v

من 5 و 6

$$nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

$$n(C_p - C_v) \frac{dT}{T} = nR \frac{dP}{P} + nR \frac{dV}{V}$$

$$nR \frac{dT}{T} = nR \left(\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \right)$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \quad \longrightarrow \quad 7$$

بتعويض 7 في 5 نجد

$$dS = nC_v \left(\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \right) + nR \frac{dV}{V}$$

$$dS = nC_v \frac{dP}{P} + n(R + C_v) \frac{dV}{V}$$

لكن $C_p = R + C_v$

$$dS = nC_v \frac{dP}{P} + nC_p \frac{dV}{V} \quad \longrightarrow \quad 8$$

$$\Delta S = n c_v \ln \frac{p_f}{p_i} + n C_p \ln \frac{V_f}{V_i}$$

التغير في الانتروبي بتغير الحالة الفيزيائية

أثناء تغير حالة جسم نقي يمكن أن يبقى الضغط و درجة الحرارة ثابتين و هما نفسهما حرارة و ضغط الوسط الخارجي (مثل ذوبان الجليد و تبخر الماء)، إذن في هذه الحالة يمكن اعتبار هذا التحول عكوس، و هي حالة خاصة لتحول حقيقي (غير عكوس) له خاصية عكوس

تحول عكوس $\sigma \Delta = 0$

$$\Delta S = \Delta eS = Q/T \quad \text{ومنه}$$

$$\Delta S = \Delta eS = \frac{mL}{T}$$

حيث L تمثل الحرارة اللاطية

مثال: حرارة ذوبان 1مول من الجليد $H_2O(s)$ عند $T = 273^\circ K$ و $p = 1 \text{atm}$ هي

$$\Delta H_{fus} = 1440 \text{cal}$$

احسب التغير في انتروبي تحول الجليد عند $273^\circ K$

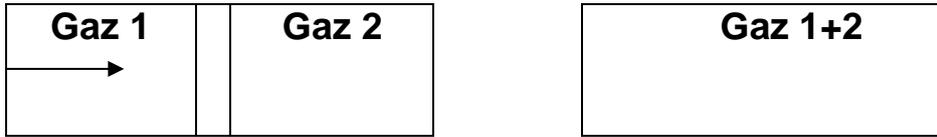
الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

الحل

$$\Delta S = \Delta eS = \frac{nL_{fus}}{T} = \frac{\Delta H_{fus}}{T} = \frac{1440}{273} = 5.27 \text{ cal/K}$$

انتروبي الخليط

حالة غازين من نفس الطبيعة وعند ضغط ثابت و درجة حرارة مختلفة



$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_f}{T_i} - n R \ln \frac{P_f}{P_i}$$

لدينا

بما ان P=Cte فان

$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = n c_p \ln \frac{T_f}{T_1}$$

$$\Delta S_2 = n c_p \ln \frac{T_f}{T_2}$$

$$\Delta S_{tot} = n c_p \ln \frac{T_f}{T_1} + n c_p \ln \frac{T_f}{T_2}$$

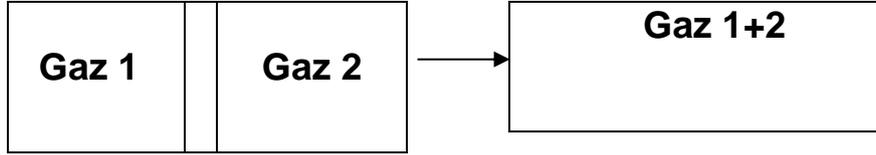
$$\Delta S_{tot} = n c_p \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2}$$

فان $T_F = \frac{T_1 + T_2}{2}$ بما ان

$$\Delta S_{tot} = n c_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}$$

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

حالة غازين مختلفين وعند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت



$$dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$T = \text{cte} \implies dS = nR \frac{dV}{V} \implies \Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

$$\Delta S_{tot} = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

$$\Delta S_{tot} = R \left[n_1 \ln \left(1 + \frac{V_2}{V_1} \right) + n_2 \ln \left(1 + \frac{V_1}{V_2} \right) \right]$$

$$P_1 V_1 = n_1 RT$$

$$P_2 V_2 = n_2 RT$$

و لدينا

$$\implies \frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad / \quad P_1 = P_2 = P_{tot}$$

$$\implies \frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

$$\Delta S_{tot} = R \left[n_1 \ln \left(1 + \frac{n_2}{n_1} \right) + n_2 \ln \left(1 + \frac{n_1}{n_2} \right) \right]$$

$$\Delta S_{tot} = R \left(n_1 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2} \right)$$

$$\Delta S_{tot} = -R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

$$\Delta S_{tot} = -R \sum n_i \ln x_i$$

حلقة كارنو

لدينا في حلقة كارنو تحولان بثبوت درجة الحرارة (AB, CD) وتحولان كظومان (BC, DA)

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{AB} + \underset{\substack{\downarrow \\ 0}}{\Delta S_{BC}} + \Delta S_{CD} + \underset{\substack{\downarrow \\ 0 \text{ كظوم}}}{\Delta S_{DA}}$$

كظوم

$$\Delta S_{tot} = nR \ln \frac{V_B}{V_A} + nR \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$\Delta S_{tot} = nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \times \frac{V_D}{V_C} \right)$$

$$\frac{V_B}{V_A} \times \frac{V_D}{V_C} = 1$$

اي ان

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

لدينا

$$\Delta S_{tot} = nR \ln 1 = 0 \Rightarrow \Delta S_{cycle} = 0 \text{ ومنه}$$

الفصل السادس : المبدأ الثالث للديناميكا الحرارية

الفصل السادس : المبدأ الثالث للديناميكا الحرارية

:

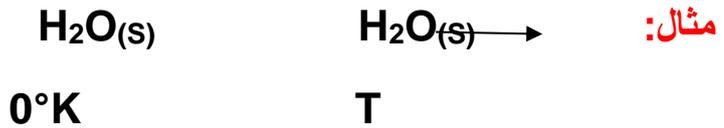
- نص المبدأ الثالث : "الانتروبي لأي مادة نقية متبلورة عند درجة الصفر المطلق يساوي صفراً".

وهذا افتراض مبني على أن الجزيئات تكون منتظمة تماما عند درجة الصفر المطلق وليس لديها أي حركة حرارية.

ويمكن أن يصاغ القانون الثالث كما يلي: " لا يمكن خفض درجة الحرارة لأي نظام الى درجة الصفر المطلق في عدد محدود من الخطوات". وعندما ترتفع درجة الحرارة عن الصفر المطلق فسوف يختل النظام بسبب الاثارة الحرارية للجسيمات الكلية. ويعرف أنتروبي المادة عند هذه الدرجة بالانتروبي المطلق (S°) ويعني ذلك أن الانتروبي المطلق (S°) لأي مادة في درجة حرارة أعلى من الصفر المطلق ذات قيمة موجبة بسبب فقدان حالة النظام التي تسود فقط عند الصفر المطلق. إذ أنه كلما ارتفعت درجة الحرارة ازداد معها الانتروبي المطلق للمادة.

ان هذا المبدأ يسمح لنا بحساب الانتروبي المطلق وذلك باستعمال العلاقات السابقة .

عند الصفر المطلق فان حركة الداخلية تكون معدومة وبالتالي يكون الجسم البلوري في حالة انتظام اعظمي و الانتروبي الموافق له يكون معدوم , بعد رفع درجة حرارته تبدأ الدقائق بحركة عشوائية وبالتالي فان حالة عدم الانتظام تزداد والانتروبي يزداد.



عند الصفر المطلق ($H_2O(0^\circ K)$) موجود في الحالة الصلبة

$$\Delta S^\circ = S^\circ_f - S^\circ_i = S^\circ_T - S^\circ_{0^\circ K} = S^\circ_T$$

S°_T : الانتروبي المطلق المولي عند $T^\circ K$

$S^\circ_{0^\circ K}$: الانتروبي المطلق المولي عند $0^\circ K$

الانتروبي المطلق لجسم نقي عند درجة حرارة $T^\circ K$

نعتبر 1mole من جسم نقي نرفع درجة حرارته من $0^\circ K$ الى $T^\circ K$ عند ضغط ثابت

ΔS_1

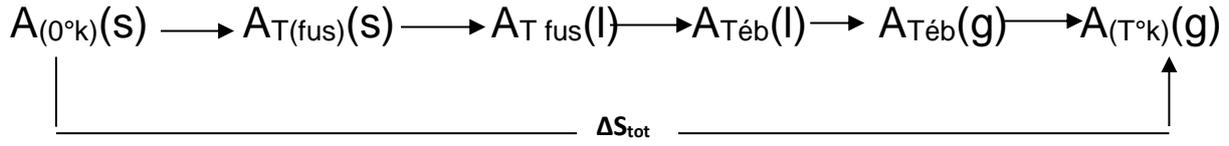
ΔS_2

ΔS_3

ΔS_4

ΔS_5

الفصل السادس : المبدأ الثالث للديناميكا الحرارية



$$\Delta S_{tot} = S_f - S_i = S_{T^{\circ}K}^0 - S_{0^{\circ}K}^0 = S_{T^{\circ}K}^0$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5$$

لدينا

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

$$\Delta S_1 = \int_0^{T_{fus}} nC_{p(A(s))} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_2 = n \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_{fus}}^{T_{\acute{e}b}} nC_{p(A(l))} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_4 = n \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}}$$

$$\Delta S_5 = \int_{T_{\acute{e}b}}^T nC_{p(A(g))} \frac{dT}{T}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{tot} &= S_{T^{\circ}K}^0 \\ &= \int_0^{T_{fus}} nC_{p(A(s))} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{\acute{e}b}} nC_{p(A(l))} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} \\ &\quad + n \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} \end{aligned}$$

الفصل السادس : المبدأ الثالث للديناميكا الحرارية

حالة خاصة

1- حساب الانتروبي المطلق عند الشروط المعيارية S_{298}^0

إذا كان الجسم الصلب يبقى صلباً في الشروط المعيارية



$$\begin{aligned} \Delta S &= S_f - S_i = S_{298}^0 - S_0^0 \\ &= S_{298}^0 = \int_0^{298} n C_{p(A(s))} \frac{dT}{T} \end{aligned}$$

جدول: قيم الانتروبي لبعض المواد عند $25^{\circ}C$ وتحت 1bar

الانتروبي $s^{\circ}(j/mole.k)$	الحالة	المادة
5.74	صلب (الكرافيت)	الكاربون
130.68	غاز	الهيدروجين
205.14	غاز	الايوكسجين
191.61	غاز	النتروجين
213.60	غاز	ثاني أكسيد الكاربون
69.91	سائل	الماء
192.45	غاز	الامونيا

2- حساب الانتروبي المطلق عند $T^{\circ}K$:

$$S^0(T) = S^0(298) + \int_{298}^T n C_p \frac{dT}{T}$$

* في حالة عدم وجود تحول في الحالة الفيزيائية خلال عملية الرفع في درجة الحرارة عند $298^{\circ}K$ الى

T



الفصل السادس : المبدأ الثالث للديناميكا الحرارية

$$\Delta S = S_f - S_i = S_T^0 - S_{298^\circ K}^0$$

$$S_T = S_T^0 = S_{298^\circ K}^0 + \int_0^{298} n C_{p(A(s))} \frac{dT}{T}$$

$$S_T^0 = S_{298^\circ K}^0 + \int_0^{298} n C_{p(A(s))} \frac{dT}{T}$$

تغير الأنتروبي في التفاعلات الكيميائية:

التغير في الأنتروبي القياسي: هو الفرق بين مجموع قيم الأنتروبي القياسي لجميع المواد الناتجة ومجموع قيم الأنتروبي القياسي لجميع المواد المتفاعلة:

$$\Delta S^\circ_R = \sum n_i S^\circ_{i(\text{produits})} - \sum n_i S^\circ_{i(\text{réactifs})}$$

n_i : يمثل المعاملات الستوكيومترية للمركبات في المتفاعلات وفي النواتج

S°_i : الأنتروبي المولي القياسي للمركب i في المتفاعلات والنواتج

ΔS°_R : التغير في الأنتروبي القياسي للتفاعل

في حالة تغير في درجة الحرارة فان التغير في الأنتروبي يحسب باستعمال قانون كيرشوف وهذا في حالة عدم وجود تغير في الحالة الفيزيائية بالنسبة للنواتج والمتفاعلات خلال التغير في درجة الحرارة:

$$\Delta S^\circ_{R,T} = \Delta S^\circ_{R,298} + \int_{298}^T \Delta C_{p(A(s))} \frac{dT}{T}$$

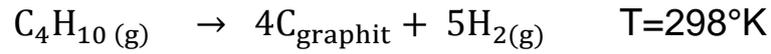
حيث

$$\Delta C_p = \sum \alpha_i C_{p_i} \text{نواتج} - \sum \beta_i C_{p_i} \text{المتفاعلات}$$

α_i و β_i تمثل المعاملات الستوكيومترية

الفصل السادس : المبدأ الثالث للديناميكا الحرارية

مثال: ليكن التفاعل التالي



$$S^0_{298}(\text{graphit}) = 5.74 \text{ j/Kmole}$$

$$S^0_{298}(\text{H}_{2,\text{g}}) = 130.68 \text{ j/Kmole}$$

$$S^0_{298}(\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})) = 320.23 \text{ j/Kmole}$$

التغير في الانتروبي لهذا التفاعل

$$\Delta S_{R,298} = 4S^0_{298}(\text{graphit}) + 5S^0_{298}(\text{H}_{2,\text{g}}) - S^0_{298}(\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}))$$

$$\Delta S = 4 \times 5.74 + 5 \times 130.68 - 320.23 = 356.13 \text{ j/k}$$

الفصل السابع: الانتالبي الحر

المبدأ الأول للديناميكا الحرارية لا يعطي إلا الحصيلة الطاقوية لكل التبادلات الطاقوية .
أما المبدأ الثاني فيتنبأ باتجاه التحول ، لكن تطبيقه ليس سهلاً لذلك نعرف دالتين جديدتين هما:

الطاقة الحرة لهلموتز (Helmotz) F

والانتالبي الحر G أو الطاقة الحرة لجيبس (énergie libre de Gibbs) ، حيث F و G هما دوال حالة معرفة كالتالي :

$$dF = du - Tds - s dT \quad F = u - TS$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} dG = dH - Tds - s dT \\ G = H - TS \end{array} \right.$$

من أجل تفاعل كيميائي يجرى عند T و P ثابتين فإن :

$$dF = du - Tds$$

$$dG = dH - Tds$$

وطاقة جيبس الحرة هي خاصية ثيرموديناميكية تجمع بين أنتروبي و إنتالبي النظام من أجل تحديد ما إذا كان تفاعل ما تلقائي. ووحدات الطاقة الحرة G هي وحدات الطاقة أي الجول .

ويمكن كتابة التغير في طاقة جيبس الحرة (التغير في الطاقة الحرة):

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

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

$$\Delta G = G_f - G_i$$

ولكي يكون تفاعل ما تلقائياً يجب أن تكون قيمة (G_f) أصغر من قيمة (G_i) أي أن قيمة (ΔG) سالبة

أي أن

ΔG يمكننا من التنبؤ باتجاه التفاعل أي :

ΔG < 0 تحول تلقائي (لا عكوس)

ΔG = 0 تحول عكوس (حالة توازن)

ΔG > 0 تحول مستحيل (غير تلقائي)

الفصل السابع: الانتالبي الحر

الخلاصة	إشارة ΔG	إشارة ΔS	إشارة ΔH
تحويل تلقائي	-	-	-
تحويل مستحيل	+	-	+
$\Delta G > 0 \iff T \Delta S > \Delta H$ (غير تلقائي) ①	?	-	-
$\Delta G < 0 \iff T \Delta S < \Delta H$ (تلقائي) ②	?	+	+
$\Delta G < 0 \iff T \Delta S > \Delta H$ (تلقائي) ①			
$\Delta G > 0 \iff T \Delta S < \Delta H$ (غير تلقائي) ②			

الانتالبي الحر بدلالة T و P

$$G = u + PV - TS \iff \left\{ \begin{array}{l} G = H - TS \text{ لدينا} \\ \text{و} \\ H = u + PV \end{array} \right.$$

إذن

$$dG = du + PdV + Vdp - TdS - SdT$$

من جهة أخرى لدينا

$$u = Q + W \implies du = dQ + dW = dQ - PdV$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \implies dQ = TdS$$

$$\implies dG = \cancel{T}dS - p\cancel{dV} + p\cancel{dV} + vdp - \cancel{T}dS - sdT$$

$$\boxed{dG = VdP - SdT}$$

ملاحظات:

$$\Delta G = \int VdP \iff dG = VdP \iff T = Cte \quad (1)$$

$$V = \frac{nRT}{P} \text{ بالنسبة للغازات المثالية}$$

$$\implies \Delta G = \int nRT \frac{dP}{P} \implies$$

$$\boxed{\Delta G = nRT \ln \frac{P_f}{P_i}}$$

الفصل السابع: الانتالبي الحر

$$\Delta G = G_f - G_i \Rightarrow$$

$$G_f = G_i + nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

② في حالة خليط غازي لدينا : $G = H - TS$

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

حسب قانون جول الثاني $\Delta H = 0, T = Cte$

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

لدينا : $\Delta S = -R \sum n_i \ln x_i$

حيث

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \text{ (الكسر المولي)}$$

$$\Delta G = G_f - G_i \text{ إذن}$$

خليط خليط خليط

$$\Delta G = RT \sum n_i \ln x_i$$

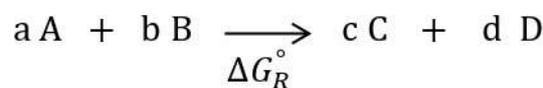
n_i : عدد مولات الغاز

$$\Delta G = \int -s dT \quad \Leftarrow \quad dG = -S dT \quad \Leftarrow \quad P = Cte \text{ ②}$$

- تطبيق الأنطالبي الحرة على التفاعلات الكيميائية

- الانطالبي الحرة للتشكل ΔG_f°

ليكن التفاعل الكيميائي التالي :



الفصل السابع: الانتالبي الحر

$$\Delta G_R^\circ = \sum_{\text{نواتج}} \alpha_i \Delta G_{fi}^\circ - \sum_{\text{متفاعلات}} B_i \Delta G_{fi}^\circ : \text{حسب هاس Hess}$$

$$\Delta G_R = G_f - G_i = c \Delta G_{f(c)}^\circ + d \Delta G_{f(D)}^\circ - a \Delta G_{f(A)}^\circ - b \Delta G_{f(B)}^\circ$$

في الشروط القياسي: $T = 298^\circ \text{K}$ و $P = 1 \text{ atm}$

$$\Delta G_{R,298}^\circ = \sum_{\text{نواتج}} \alpha_i \Delta G_{f(298)}^\circ - \sum_{\text{متفاعلات}} B_i \Delta G_{f,298}^\circ$$

ملاحظات:

①- $\Delta G_{f,298}^\circ$ للمركبات البسيطة و النقية في الشروط المعيارية معدوم.

$$\Delta G_{f,298}^\circ (\text{C}_s)_{\text{graphit}} = 0$$

$$\Delta G_{f,298}^\circ (\text{H}_2)_g = 0 \quad , \quad \Delta G_{f,298}^\circ (\text{N}_2)_g = 0$$

$$\Delta G_{f,298}^\circ (\text{Na})_s = 0$$

②- إذا كان التفاعل يجري في درجة حرارة تختلف عن 298°K فإن :

$$\Delta G_{R,T}^\circ = \Delta H_{R,T}^\circ - T \Delta S_{R,T}$$

حيث

$$\Delta H_{R,T} = \Delta H_{R,298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_P dT$$

$$\Delta S_{R,T} = \Delta S_{R,298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_P \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{R,298}^\circ = \sum_{\text{نواتج}} \alpha_i S_i^\circ - \sum_{\text{متفاعلات}} B_i S_i^\circ$$