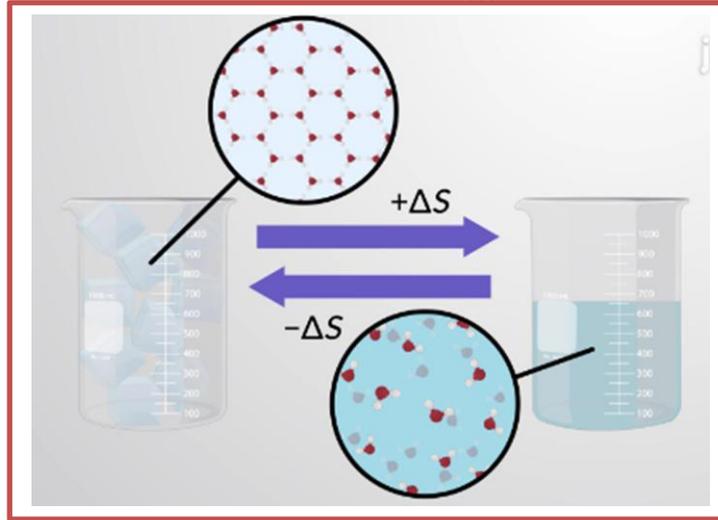




جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم والتكنولوجيا
الجدع المشترك

سنة اولى جذع مشترك

الديناميكا الحرارية



من اعداد :

اد. علمي سناء

الفهرس

الفصل الأول: عموميات عن الديناميكا الحرارية

- 1- الخصائص الأساسية للدوال الحالية
- 2- تعريف للأنظمة الدينامية والبيئة الخارجية
- 3- وصف لنظام حراري
- 4- تطور وحالات التوازن الحراري لنظام ما
- 5- انتقالات ممكنة بين النظام والبيئة الخارجية
- 6- تحولات حالة النظام (عملية، تطور)
- 7- تذكير بقوانين الغازات الكمالية

الفصل الثاني :

- 1- مفهوم درجة الحرارة
- 2- مفهوم الحرارة أو كمية الحرارة-3 Q
- 3- علم الكالوريمتريا 4
- 4- العمل

الفصل الثالث: المبدأ الأول للديناميكا الحرارية

1. المكافئ بين الحرارة والعمل
2. صياغة المبدأ الأول
3. التعبير العام عن المبدأ الأول
4. تعريف الطاقة الداخلية U
5. التعبير التفاضلي للطاقة الداخلية
6. التعبير التفاضلي للمبدأ الأول
7. حساب تغيير الطاقة الداخلية ΔU

الفصل الرابع: تطبيقات المبدأ الأول للديناميكا الحرارية على الحرارة الكيميائية

- 1- حرارات التفاعل،
- 2- الحالة القياسية،
- 3- الانتالبي القياسي للتكوين
- 4- الانتالبي للاستقلاب
- 5- الانتالبي لتغيير حالة المادة
- 6- الانتالبي لتفاعل كيميائي

الفصل الخامس: المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

- 1- مقدمة
- 2- مفهوم الانتروبي
- 3- الآلات الحرارية

الفصل السادس: المبدأ الثالث و الانتروبي المطلقة

1. صياغة المبدأ الثالث، الانتروبي المطلقة عند صفر كلفن ($^{\circ}\text{K}$)
2. الانتروبي المطلقة المولية القياسية لمادة نقية
3. الانتروبي المطلقة المولية القياسية عند درجة حرارة T كلفن (TK)
4. الانتروبي المطلقة المولية القياسية ST لمادة نقية (صلبة، سائلة، غاز)
5. تغيير الانتروبي لتفاعل كيميائي ΔSR
6. تغيير الانتروبي لتفاعل كيميائي عند درجة حرارة T؛ $\Delta\text{SR}(T)$

الفصل السابع: الطاقة والانتالبي الحرة - معايير تطور النظام -

- 1- مقدمة
- 2- الطاقة والانتالبي الحرة 3
- 3- التوازنات الكيميائية

الفصل 1

الترموديناميك (الديناميك الحرارية)

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
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 و المحيط.

4) 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 وطرحتها CO_2) .

ج- النظام المعزول: هو نظام لا يستطيع تبادل لا المادة ولا الطاقة مع الوسط الخارجي.

5- المتغيرات (Variables) : يعرف النظام بحالة معينة والتي تعرف بدورها بمقادير فيزيائية (الضغط (P)،الحجم (V) درجة الحرارة (T)، كمية المادة (n).....إلخ).

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

حالة (1) ← تحول حالة (2)

6-حالة توازن الجملة: يقال عن جملة أنها متوازية 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 .

1-6) التوازن المستقرة: عند اخضاع الجملة (النظام) لاضطراب لفترة زمنية قصيرة جدا، يمكن لهذه الجملة العودة لحالة التوازن الابتدائية (مثل -----

2-6) التوازن الغير المستقرة: عند إخضاع النظام لاضطراب لمدة زمنية قصيرة جدا فإن الجملة تأخذ حالة توازن جديدة، عادة ما تكون حالة توازن مستقرة.

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

1-7) المتغيرات : هي عبارة عن مقادير فيزيائية تدخل في وصف حالة النظام المتوازن.

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°م مع لتر آخر من الماء درجة حرارته 20°م ، نتحصل على 2ل من الماء(الحجم متغير متمد) ولكن درجة الحرارة هنا لا تكون 40°م (درجة الحرارة هي متغير مكثف).

2-7) توابع الحالة (دوال الحالة): هي عبارة عن دوال رياضية وجدت لتعريف حالة نظام بحيث تكون معادلة تفاضلية تامة و صحيحة.

مثال: $f(x, y) = x^2y^2$

(p) اشتقاق الدالة $f(x, y)$

$$df = \left(\frac{df}{dx}\right)_y dx + \left(\frac{df}{dy}\right)_x dy$$

معادلة تفاضلية

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

$$\left(\frac{df}{dx}\right)_y = 2xy^2$$

$$\left(\frac{jf}{jy}\right)_x = 2x^2y$$

(ب) حساب المشتقات المتبادلة:

$$\left[\frac{j\left(\frac{jf}{jx}\right)_y}{jy}\right]_x = 4xy = \frac{j^2f}{jxjy}$$

$$\left[\frac{j\left(\frac{jf}{jy}\right)_x}{jx}\right]_y = 4xy = \frac{j^2f}{jyjx}$$

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

8- الترمومتر ومقياس 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.

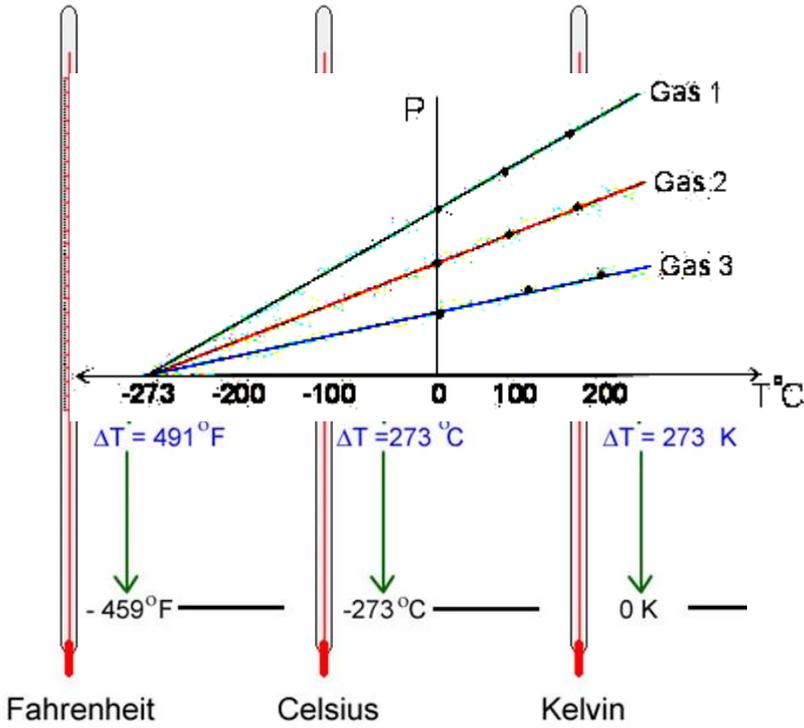
نوع الترمومتر	المادة المستخدمة	الخواص الفيزيائية
الترمومتر السائلي	الزئبق او الكحول	التغير في الطول(التمدد)
الترمومتر الغازي	الهيدروجين	التغير في الضغط
ترمومتر المقاومة	البلاتين	التغير في المقاومة

1-8) المقياس المئوي (Celsius): يعتمد هذا التدرج لقياس درجة الحرارة على نقطة تحول الماء من
 الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية وهي درجة الغليان الماء وهي درجة 100°.

2-8) 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°

3-8) العلاقة بين التدرج المئوي والتدرج الفهرنهايتي: لتوضيح هذه العلاقة نستعين بالشكل التالي

:



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

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

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

4-8) المقياس المطلق (Kelvin):

مما سبق نجد كلا التدرجيين اعتمدا على نوع مادة السائل وهو

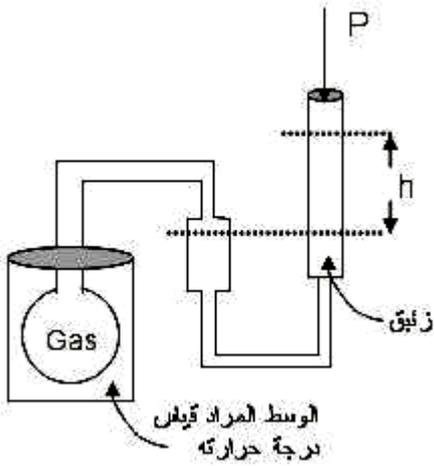
الماء حيث تم اعتبار نقطة الانصهار ونقطة الغليان كأساس للتدرج، وحيث

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)، وأن الضغط يصبح صفرًا نظريًا (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:

$$T - 273 = T_c$$

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

الحل:

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

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

ومنه:

9) معادلة الغازات المثالية :

1-9) **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) (Ne , Ar).

(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

درس العديد من العلماء العلاقة بين الضغط والحجم ودرجة الحرارة ووضعت قوانين عديدة تحدد طبيعة العلاقة بين هذه الخواص, واهم هذه القوانين هي :

1- **قانون بويل Boyle:** يتناسب ضغط الغاز عكسيا مع الحجم عند ثبوت درجة الحرارة.

$$P \propto \frac{1}{V} \Rightarrow PV = constant \quad , \quad T = constant \quad \dots\dots\dots(1)$$

ويمكن ان يكتب بصيغة اخرى وهي:

$$P_1V_1 = P_2V_2 \dots\dots\dots(2)$$

2- قانون شارل **Charle**: يتناسب حجم الغاز طرديا مع درجة حرارته المطلقة عند ثبوت الضغط.

$$V \propto T \Rightarrow \frac{V}{T} = constant, P = constant \dots\dots\dots(3)$$

ويمكن ان يكتب بصيغة اخرى وهي:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$\dots\dots\dots(4)$$

3- قانون كاي لوساك **Gay-Lussacs**: يتناسب ضغط الغاز طرديا مع درجة حرارته المطلقة بثبوت الحجم.

$$P \propto T \Rightarrow \frac{P}{T} = constant, V = constant \dots\dots\dots(5)$$

ويمكن ان يكتب بصيغة اخرى وهي:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$\dots\dots\dots(6)$$

ومن العلاقة بين P, V, T نجد ان:

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\dots\dots\dots(7)$$

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: $V = Ste \frac{T.n}{P}$

$$\Rightarrow PV = Ste T n$$

$$\Rightarrow PV = nR T$$

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

قيم الثابت R في الشروط العادية من درجة الحرارة والضغط:

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

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

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

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

$$R = 1,987 \text{ Cal} / \text{K} \cdot \text{mole}$$

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

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

ومنه :

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

و بالنسبة لكل غاز من هذه الغازات يمكن أن نكتب :

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

حيث P_i : يمثل الضغط الجزئي للغاز i .

و 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 .

$$P_i = X_i P_{totale}$$

إذن الضغط الجزئي لغاز i موجود في خليط مرتبط بالضغط الكلي P_{totale} حيث $0 < X_i < 1$ حيث $\sum X_i = 1$

قانون دالتون:

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

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 1 atm ودرجة حرارة $T = 27^\circ C$.

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

الحل:

- حساب الكسر المولي لكل غاز

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

: 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 :

$$P_i = X_i P_T$$

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

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

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

مبدأ الصفر للديناميكا الحرارية

1 – نص مبدأ الصفر:

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): (الحرارة الكتلية)

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

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

الحرارة النوعية المولية (Chaleur Spécifique molaire):

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

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

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 أو $(J/^\circ C)$

$$mc = C$$

$$السعة الحرارية = الحرارة الكتلية \times m$$

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

الفصل 3 مبدأ الصفر في الديناميكا الحرارية

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 :

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

$$C = f(T)$$

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

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

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

الفصل 3 مبدأ الصفر في الديناميكا الحرارية

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

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

المعطيات:

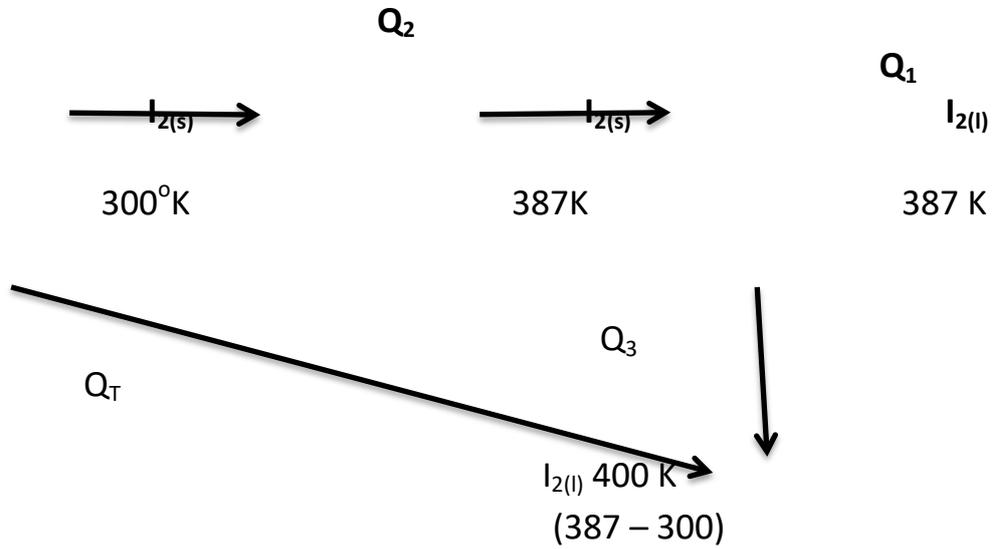
$$C_p (I_{2,5}) = 5,4 \text{ Cal/K} \cdot \text{mole}$$

$$C_{P_{I_2(l)}} = 19,5 \text{ Cal / K} \cdot \text{mole}$$

$$L_f(387^{\circ}K) = 3,74 \text{ K cal/mole}$$

$$T_{VaPI_2(l)} = 475^{\circ}K$$

الحل:



$$Q_1 = \int_{300}^{387} n c_{P(I_{2,5})} dT = C_{P(I_{2,5})}$$

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

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

الفصل 3 مبدأ الصفر في الديناميكا الحرارية

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

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

10 قياس كمية الحرارة :

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

$$Q + Q = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \sum Q_i = 0$$

المسعر الجملة

-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 للجملة المعزولة :

$$\sum Q_i = 0$$

$$Q + Q_1 + Q_2 = 0$$

مسعر

$$Q = m \cdot c (T_f - T_1)$$

مسعر مسعر مسعر

السعة الحرارية للمسعر:

$$C_{cal} = m \cdot c$$

مسعر مسعر

$$Q = C_{cal} (T_f - T_1)$$

مسعر

الفصل 3 مبدأ الصفر في الديناميكا الحرارية

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

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

$$C_{cal} (T_f - T_1) + m_1 c (T_f - T_1) + :$$

$$m_2 c (T_f - T_2) = 0$$

$$\Rightarrow C_{cal} 5 = - \frac{m_1 c (T_f - T_1) + m_2 c (T_f + T_2)}{(T_f - T_1)}$$

$$C_{cal} = m \cdot c = \mu_{eq} \cdot c$$

مسعر

ماء

مسعر

$$C = 1 \text{ cal /g.K}$$

وبما أن

ماء

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

حيث

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

مثال: 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 $\sum Q_i = 0$

$$Q + Q_1 + Q_2 = 0$$

مسعر

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

الفصل 3 مبدأ الصفر في الديناميكا الحرارية

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

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

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

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

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:

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

$$C_{ماء} = 1 \text{ cal/g} \cdot K$$

فماهي درجة حرارة الجملة النهائية؟

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

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

$$Q_{zn} + Q_{ماء} = 0$$

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

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

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

$$\Rightarrow T_f = 300,77$$

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

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

الفصل 3 مبدأ الصفر في الديناميكا الحرارية

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 نو درجة حرارة $T_2 = -23^\circ\text{C}$.

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

$$L_{f(H_2O_{(s)})} = 3,34 \times 10^5 \text{ J/Kg} \quad (\text{المعطيات:})$$

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

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

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

الفصل 3 مبدأ الصفر في الديناميكا الحرارية

الحل: بتطبيق المبدأ الصفري لجملة معزولة

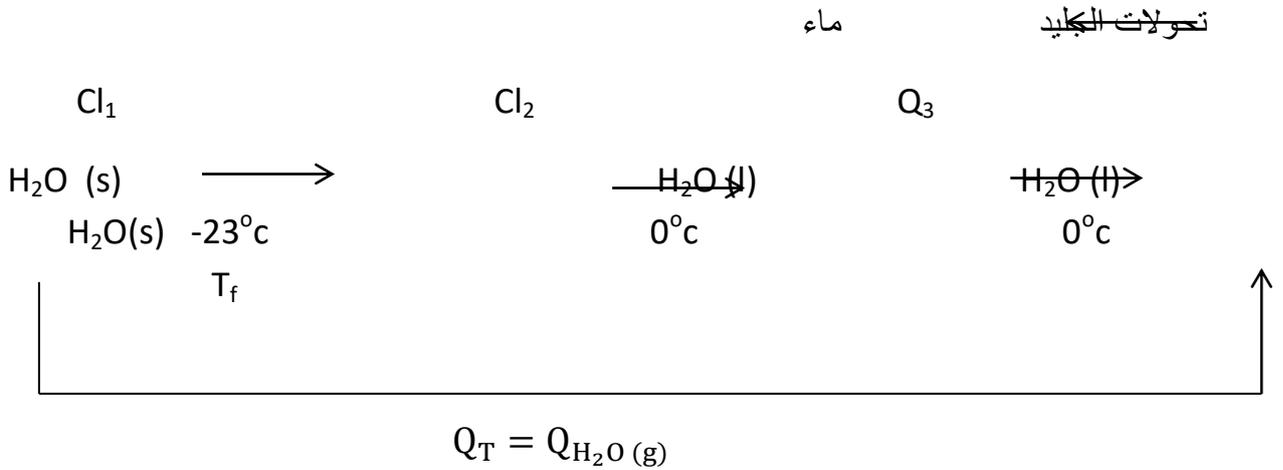
$$\sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_{\text{ساخن ماء}} +$$

$$Q_{H_2O_f} + Q_{cal} = 0$$

$$Q_{H_2O_{(chaude)}} = m_1 C_{P_{H_2O_{(p)}}} (T_f - 70)$$

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$= 150(T_f - 70)$$

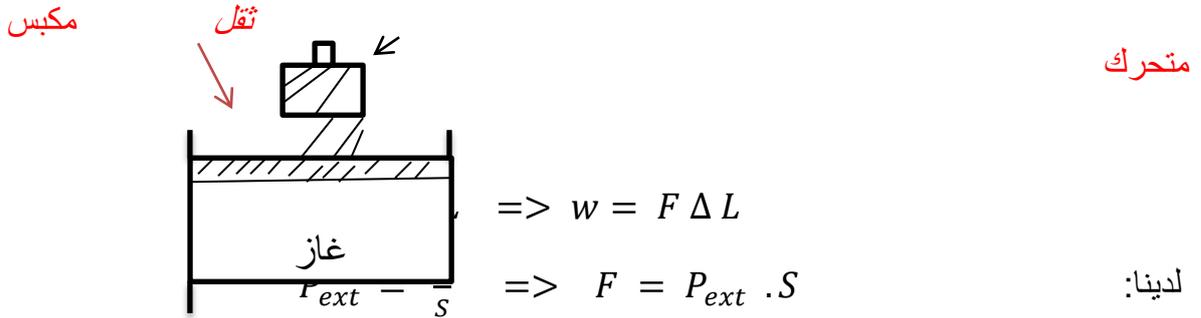
$$Q_{\text{مسعر}} + Q_{\text{ساخن ماء}} + Q_{\text{ماء (جليد)}} = 0$$

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

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

$$T_f = 29,19$$

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



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

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

الفصل 3 مبدأ الصفر في الديناميكا الحرارية

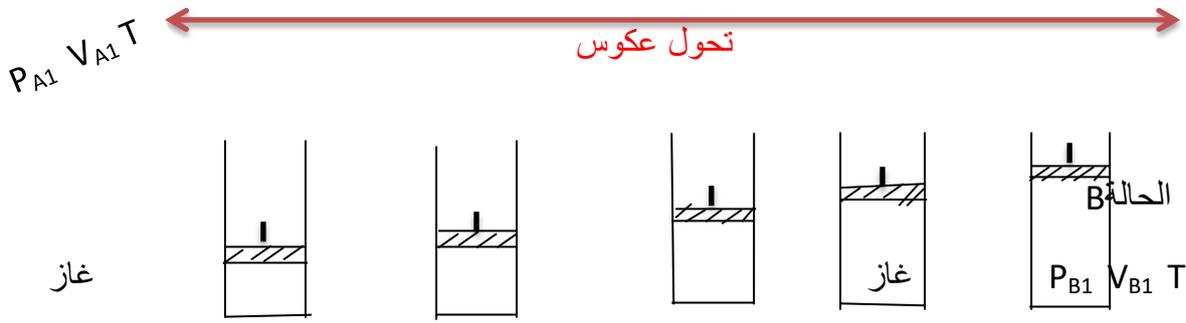
ملاحظة: إذا كانت قيمة P_{ext} أصغر من ضغط الغاز فإن الغاز يتمدد ضد المحيط وتكون ($V_2 > V_1$) ، وعليه تكون قيمة العمل سالبة ($W < 0$) أي أن النظام أنجز شغلا على المحيط.

- 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 .
- 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 : $P_{ext} = P_{sys} = P$

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

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

في هذه الحالة يكون العمل :

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

$$W = -nRT \int \frac{dv}{v}$$

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

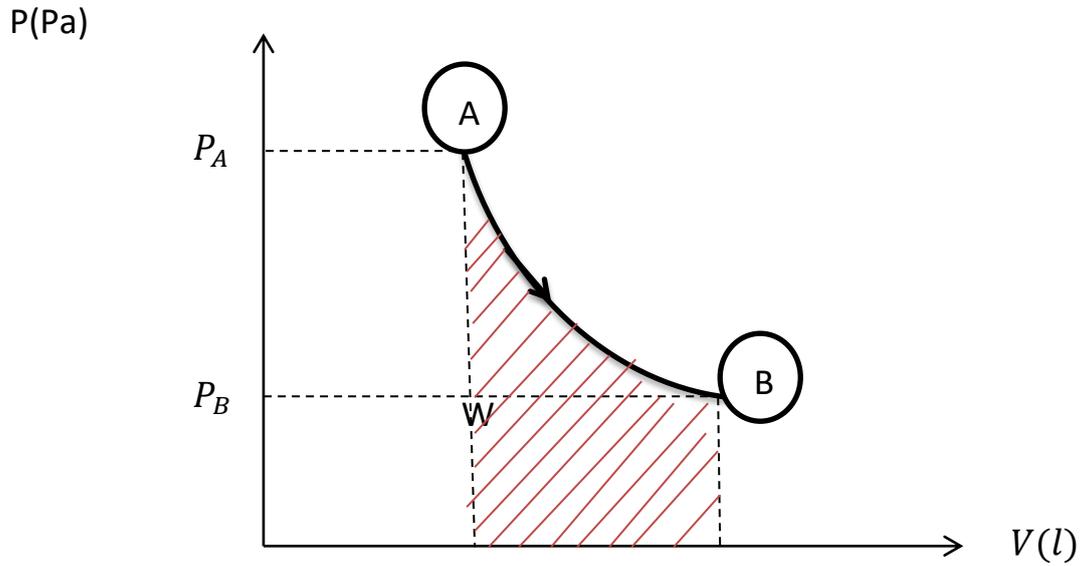
الفصل 3 مبدأ الصفر في الديناميكا الحرارية

بما أن : $T = Ste$ <=

$$P_A V_A = P_B \cdot V_B$$

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

$$\Rightarrow W_{A \rightarrow B} = nRT \ln \frac{V_A}{V_B} = nRT \ln \frac{P_B}{P_A} \quad T = Ste \rightarrow$$



مخطط كلايرون ($P = f v$)

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 .

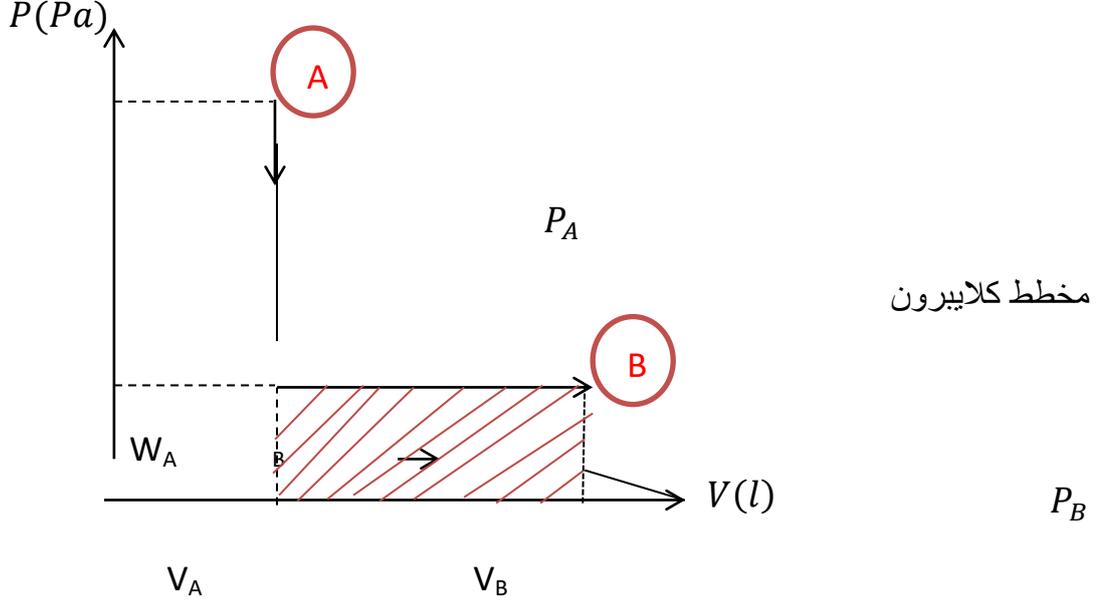
عبارة العمل (تحول لاعكوس):

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

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

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

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



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) ← T= Ste الحالة النهائية (B)

$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$V_B = 10\text{ l}$$

$$V_A = 2\text{ l}$$

$$P_B = ?$$

$$P_A = 5\text{ atm}$$

$$P \leq$$

تحول بثبوت درجة حرارة

$$P_A V_A = P_B V_B$$

الفصل 3 مبدأ الصفر في الديناميكا الحرارية

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

حساب العمل

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

$$P_{ext} = P_{int} = P_{Sys} = P_{gaz} \leq \text{تحويل عكوس}$$

$$P_V = nRT \quad \text{غاز مثالي:}$$

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

$$n = \frac{PV}{RT} \quad \text{لدينا:}$$

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

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

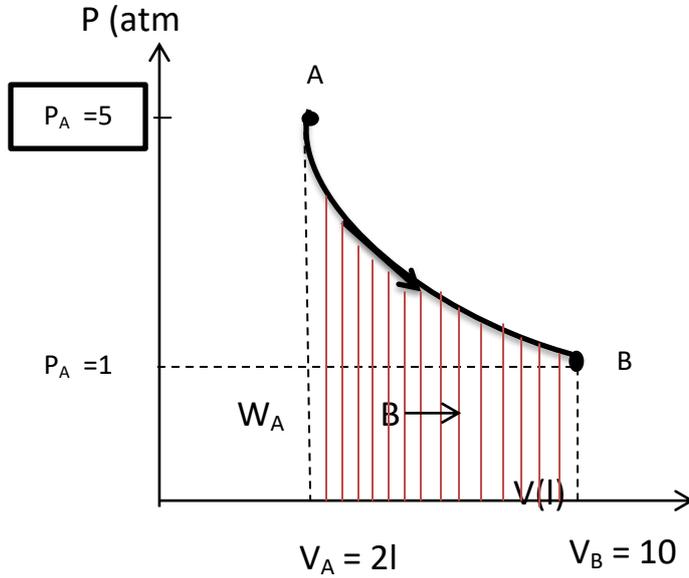
$$W_{A \rightarrow B} = -P_A V_A \ln \frac{V_B}{V_A}$$

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

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

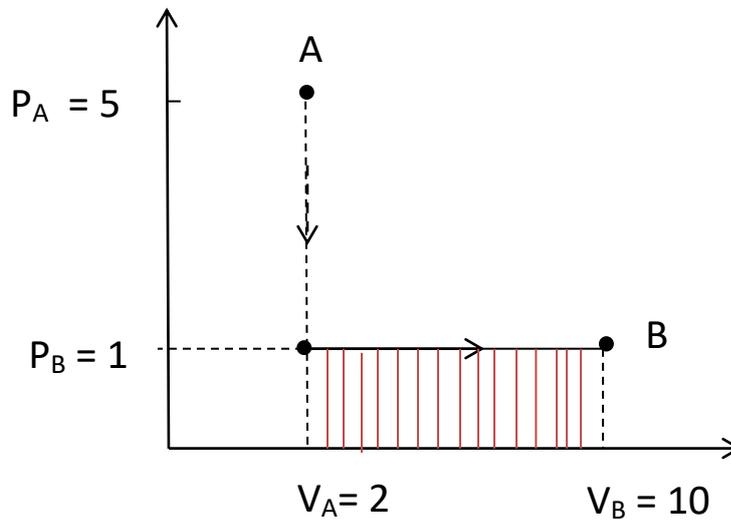
$$\Rightarrow W_{A \rightarrow B} = -1630,32 \text{ J} = -390,02 \text{ Cal}$$

عكوس



• تحول لاعكوس :

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



مثال : أحسب 1mole من غاز مثالي خلال تمدده من الضغط 10 atm إلى الضغط 1atm وذلك بثبوت درجة حرارة (T = 25° c) في الحالات التالية : العمل المنجز من

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:

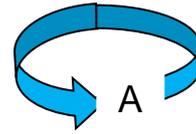
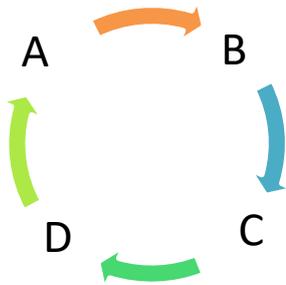
$$\Delta U = Q + W$$

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- التحول عند ثبوت الحجم (Transformation isochore)

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

$$d u = dW + dQ \quad \text{ولدينا:}$$

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

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

$$c_v = cste$$

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

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) .

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

- 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

$$U = f(P, V, T) \text{ : أي ان}$$

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:

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

$$dQ = dU - dw \quad \text{ولدينا}$$

$$dW = -P dV$$

$$\implies dQ = dU + PdV$$

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

II-3 تطبيقات المبدأ الأول : تحول الغازات المثالية :

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

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

$$P_i = P_f = P$$

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

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

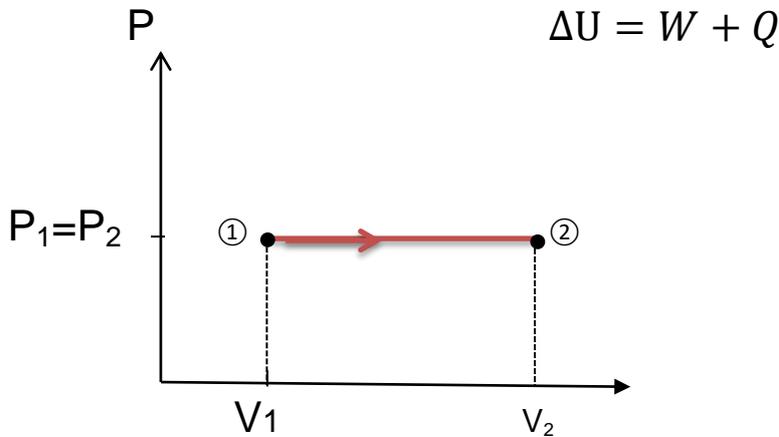
$$W = \int -P dv = P(V_i - V_f) = nR (T_i - T_f)$$
$$= nR \Delta T$$

- كمية الحرارة:

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

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

- التغير في الطاقة الداخلية:



الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

التغير في الانتالبي (ΔH)

$$\Delta H = n c_p (T_f - T_i)$$

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:

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

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

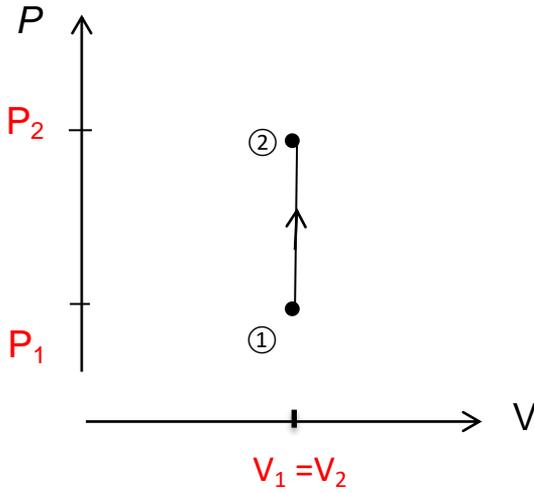
- التغير في الطاقة الداخلية ΔU :

$$\Delta U = \cancel{W}^0 + Q = Q$$

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

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

- التغير في الانتالبي ΔH :



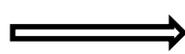
$$\Delta H = Q_p = \int_{T_i}^{T_f} n c_p dT$$

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

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:

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

$$\frac{V_i}{V_f} = \frac{P_f}{P_i}$$

<=

$$P_i V_i = P_f V_f$$

ولدينا:

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

ومنه :

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

- كمية الحرارة :

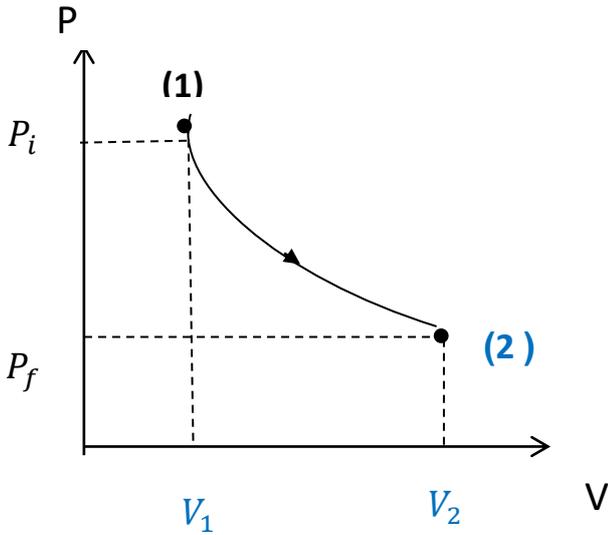
$$\Delta U = Q + W = 0 \quad (T = cste)$$

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

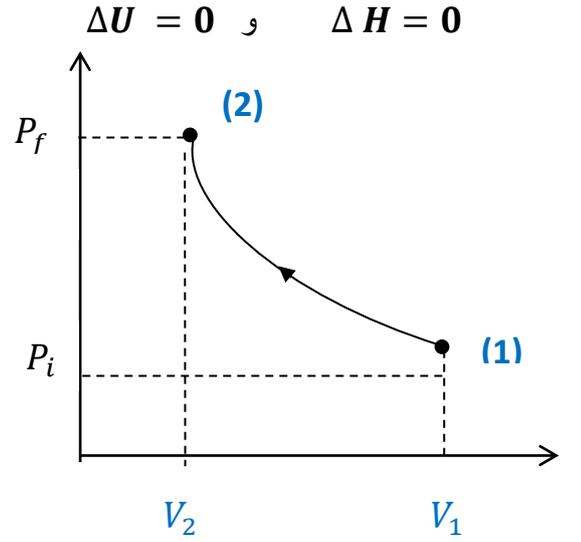
$$Q = -W = *$$

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

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



تمدد بثبوت درجة الحرارة



انضغاط بثبوت درجة الحرارة

العلاقة التي تربط C_V بـ C_P (علاقة ماير):

$$dU = nc_v dT \quad \text{لدينا :}$$

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

$$dH = nC_p dT$$

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

$$n C_P dT = dU + nR dT$$

$$= n C_V dT + nR dT$$

$$n C_P dT = n (C_V + R) dT$$

$$\Rightarrow C_P = (C_V + R)$$

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

$$\gamma - 1 = \frac{R}{C_V} \Leftrightarrow$$

إذن

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

→

②

من ① و ② نجد :

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

ملاحظة:

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

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

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

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

هو تحول لا يتبادل كمية الحرارة $\leftarrow dQ=0$ في كل زمن

$$\text{الحالة ① } (P_1, V_1, T_1) \xleftarrow[انضغاط كظوم]{Q=0} \text{الحالة ② } (P_2, V_2, T_2)$$

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

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

$$dw = -P dV \quad \text{لدينا:}$$

$$dU = n C_V dT$$

$$nC_V dT = -pdv \longrightarrow \text{①} \quad \text{ومنه}$$

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:

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

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

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

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

بقسمة ③ على ① نجد:

$$\frac{C_P}{C_V} = -\frac{V dP}{P dV} = \gamma \left(\gamma = \frac{C_P}{C_V} \right) \quad (\text{Coefficient adiabatique})$$

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

بقسمة العلاقة ④ على PV نجد:

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

بإجراء التكامل نجد:

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

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

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

$$PV = nRT$$

من جهة أخرى لدينا :

$$(PV) \cdot V^{\gamma-1} = cste$$

بالتعويض نجد:

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

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

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

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

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

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 وعكوس $(Q = 0) \quad dQ = 0 \Leftrightarrow$

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

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

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

لدينا : تحول كظوم و عكوس $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = PV^\gamma \Leftrightarrow$

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

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

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

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

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

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

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

- 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 الانتالبي :

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

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

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

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

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

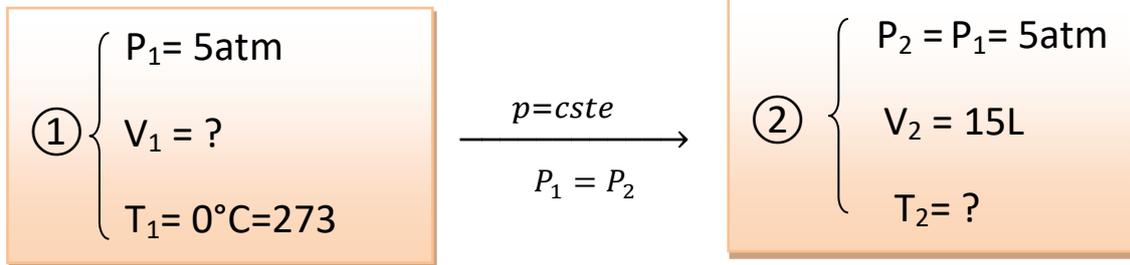
$\Delta H = 0$ ($T = \text{Cste}$ قانون جول الثاني)

مثال 2: تخضع كتلة قدرها 3g من غاز الهيدروجين الموجود تحت ضغط 5atm ودرجة 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

من قانون الغازات المثالية: $P_1 V_1 = nRT_1$

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

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 $P_{\text{ext}} = P_2 = P_1 = 5 \text{ atm}$

$$\begin{aligned} W &= \int -P \, dv = -P(V_2 - V_1) = -5 (15 - 6.716) \\ &= -41.42 \text{ l. atm} \\ &= -4196.88 \text{ J} = -1004 \text{ cal} \end{aligned}$$

- كمية الحرارة: بما أن التحول بثبوت الضغط فإن

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

$$\begin{aligned} Q &= n C_p (T_2 - T_1) = 1.5 \times 26.28 \times (609.74 - 273) \\ &= 13274.29 \text{ J} \end{aligned}$$

- التغير في الطاقة الداخلية:

$$\Delta U = W + Q$$

$$= -4196.88 + 13274.29 = 9077.41 \text{ J}$$

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

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 والحرارة 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

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{m R}$$

حيث

$$m = \frac{P_1 V_1}{R T_1} / R (\text{KJ/Kg. K})$$

بتعويض عبارة m في T_2 نجد

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

- حساب العمل

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

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

أي أن

$$PV^{1.3} = P_1V_1^{1.3} = P_2V_2^{1.3}$$

$$P = \frac{P_1V_1^{1.3}}{V^{1.3}} = \frac{P_2V_2^{1.3}}{V^{1.3}}$$

ومنه:

$$W = -P_1V_1^{1.3} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^{1.3}} = -P_1V_1^{1.3} \int_{V_1}^{V_2} V^{-1.3} \, dV$$

$$\Rightarrow W = -P_1V_1^\gamma \left[\frac{1}{1-\gamma} V^{1-\gamma} \right]_{V_1}^{V_2}$$

$$\Rightarrow W = \frac{-P_1V_1^{1.3}}{1-1.3} (V_2^{1-1.3} - V_1^{1-1.3})$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{-P_1V_1^{1.3}V_2^{1-1.3} + P_1V_1^{1.3}V_1^{1-1.3}}{1-\gamma}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{-P_2V_2^{1.3}V_2^{1-1.3} + P_1V_1^{1.3}V_1^{1-1.3}}{1-1.3}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -\frac{P_2V_2 - P_1V_1}{1.3-1} = -\frac{P_2V_2 - P_1V_1}{0.3}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -\frac{P_2V_2 - P_1V_1}{1.3-1}$$

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

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

- حساب التغير في الطاقة الداخلية:

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

حيث

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

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

- حساب كمية الحرارة:

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

(2) الاجراء الثاني (كظوم)

- حساب V_2

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

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

- حساب T_2

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

كما يمكن حساب T_2 من العلاقة التالية:

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

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

بما أن التحول عكوس كظوم

أي أن

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

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

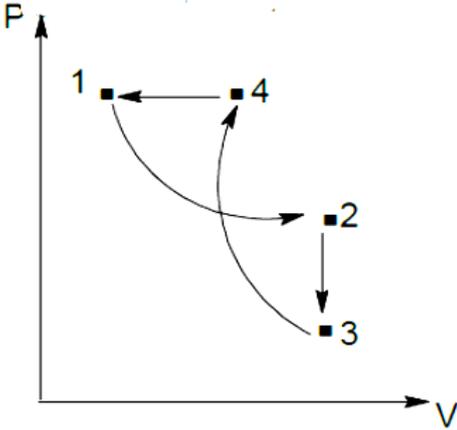
$$W_{1 \rightarrow 2} = - \frac{2041 \times 0.0398 - 103 \times 0.336}{1.4 - 1} = 116.56 \text{ KJ}$$

حساب التغير في الطاقة الداخلية:

$$\Delta U = Q + W$$

في التحول الكظوم $Q=0$

ومنه



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

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

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

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 $T = \text{Constant}$.

$$W_{1 \rightarrow 2} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -1 \times 2 \times 600 \ln \frac{5}{1} = -1931.32 \text{ cal}$$

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

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

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

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

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

-التحول من 3 إلى 4: كظومي

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

$$\Delta U_{3 \rightarrow 4} = W_{3 \rightarrow 4} = n c_v (T_4 - T_3) = 1 \times 3.03(750 - 300) = 1363,5 \text{ cal}$$

-التحول من 4 إلى 1: P= Constant

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

$$Q_{4 \rightarrow 1} = n c_p (T_1 - T_4) = 1 \times 5.03(600 - 750) = -754,5 \text{ cal.}$$

$$\Delta U_{4 \rightarrow 1} = Q_{4 \rightarrow 1} + W_{4 \rightarrow 1} = 300 - 754.5 = -454,5 \text{ cal.}$$

$$\Delta U_{41} = n c_v (T_1 - T_4) = 1 \times 3.03(600 - 750) = -454,5 \text{ cal}$$

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

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

$$= -1931.32 + 0 + 1363.5 + 300 = -267,82 \text{ cal}$$

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

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

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

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

الفصل 3 المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية

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

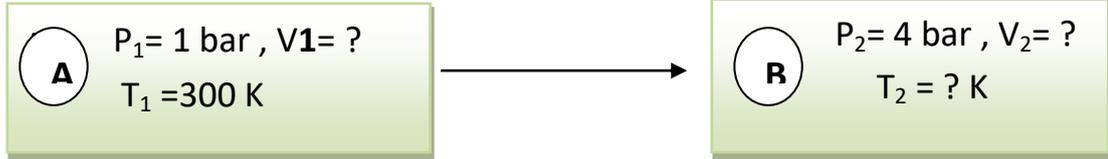
-ب- تحول غير عكوس

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 (أديباتيكي) 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:

$$V_1 = \frac{nR T_1}{P_1} = \frac{2 \times 0.082 \times 300}{1} = 49.2 \text{ l}$$

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

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

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

بما أن التحول كظوم وعكوس $Q=0 \iff$ ومنه

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

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

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

(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

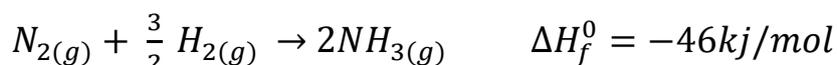
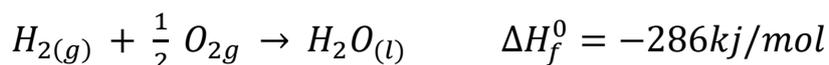
تطبيقات المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

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

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

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

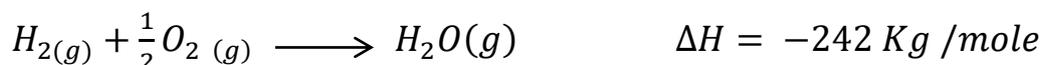
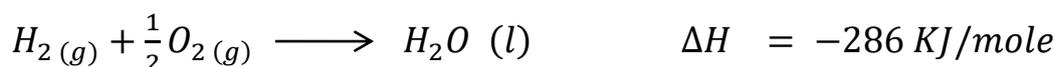
3- يمكن أن تكون قيمة أنتالبي التشكل موجبة أو سالبة و يطلب تحديد الإشارة :

- 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

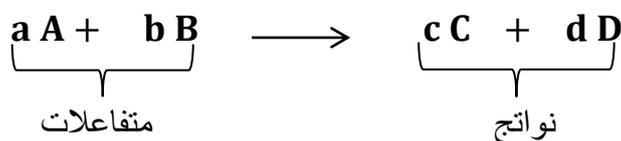
تكوين الماء :



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



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

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

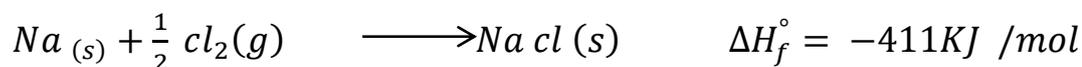
قانون هاس (loi de Hess)

قانون هاس:

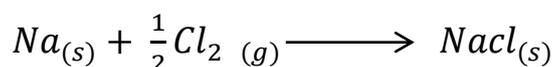
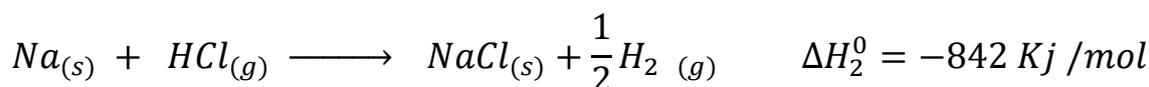
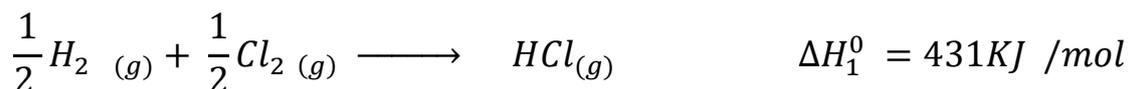
التغير في الانثالي لتفاعل كيميائي يساوي قيمة ثابتة سواء حدث التفاعل مباشرة بخطوة واحدة أو من خلال عدة خطوات ، ويساوي مجموع أنثالي التشكل للنواتج مطروح منه مجموع أنثالي التشكل للمتفاعلات .
 n_i - عدد مولات كل مادة في معادلة التفاعل الموزونة (المعاملات الستوكيومترية).
 ΔH_f° - أنثالي التكوين القياسي لمول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

مثال : تفاعل تكوين مول واحد من Na Cl

(1) بمعادلة الخطوة المباشرة :



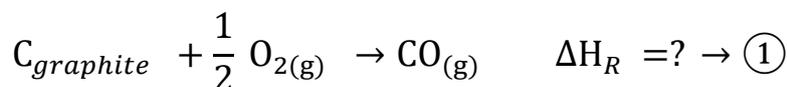
(2) بواسطة المعادلتين التاليتين :



الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

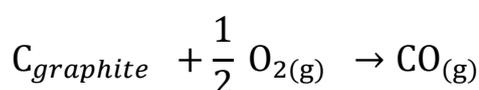
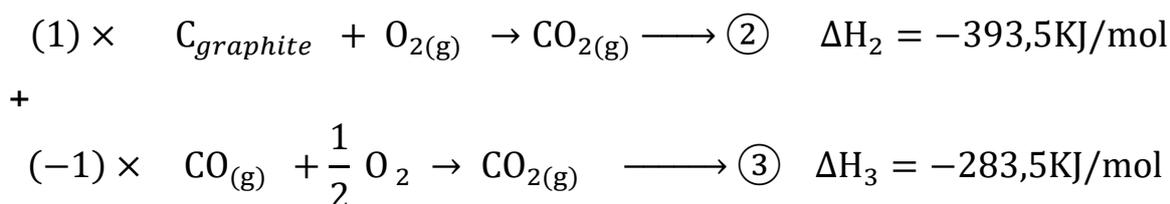
$$\Delta H_f^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 = 431 - 842 = -411 \text{Kj /mol}$$

مثال 2:



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

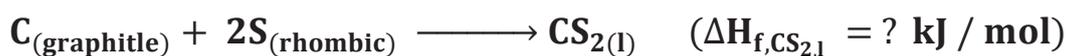
إذا يمكن حساب التغير في الإنتالبي لتكوين CO من عناصره الأولية وذلك بتطبيق الطريقة الجبرية بدمج معادلاتي تفاعل الاحتراق (2) و (3) بطريقة مناسبة للحصول على التفاعل الاول:



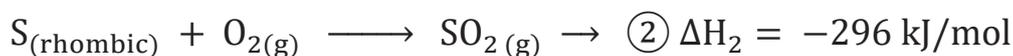
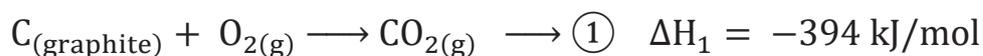
$$\begin{aligned} \Delta H_R &= \Delta H_2 + (-1) \times \Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_3 = -393,5 + (-1) \times (-283) \\ &= -110.5 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

مثال 3:

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



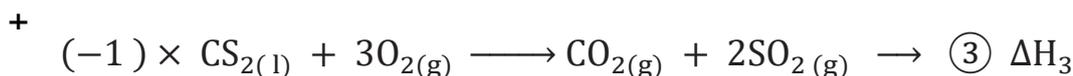
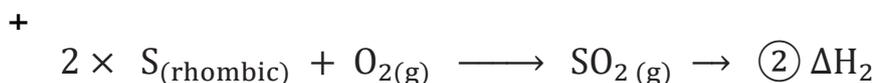
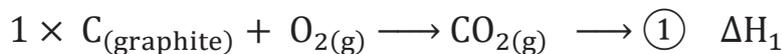
إذا اعطيت المعادلات الحرارية الآتية:



الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية



الحل:



$$\Delta H_R = \Delta H_1 + (2) \times \Delta H_2 + (-1) \times \Delta H_3 = -394 + -296 - (-1072)$$

$$= 86 \text{ kJ/mol}$$

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:

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

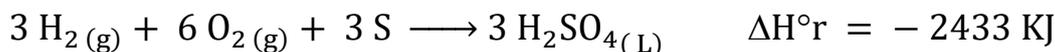
مثال 1: إذا علمت أن انثالي التكوين القياسي لحمض الكبريتيك تساوي (-811 kJ/mol) اكتب

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.

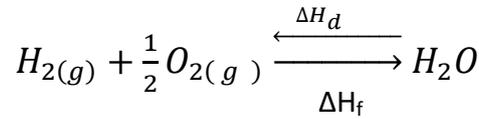
مثال : عند $298^0 K$

$$\Delta H_f^0 (CO_{(g)}) = -26,42 K \frac{cal}{mol}$$

$$\Delta H_f^0 (CO_{2(g)}) = -94,05 K cal / mol$$

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 :

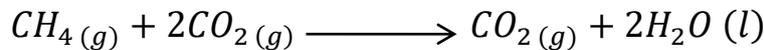
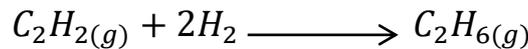
$$|\Delta H_f| = |\Delta H_d|$$

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 $25^0 C$

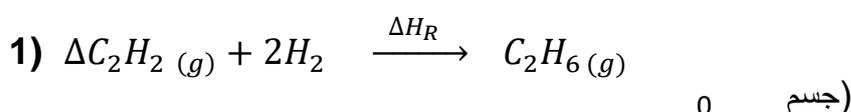


الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

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

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



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

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

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

$\Delta H_R < 0$ التفاعل ناشر للحرارة



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

(جسم بسيط 0)

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

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

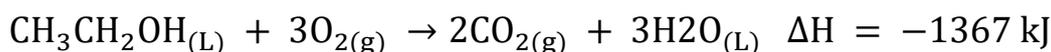
مثال 2: يحترق الكحول الإيثيلي (C_2H_5OH) عند درجة حرارة 298K كمية من الحرارة قدرها 1367 kJ

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

يعطى

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

الحل:



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

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

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

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

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

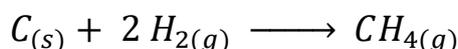
$$\Delta H_R^\circ = 2x (-393.5) + 3x (-285.8) - 1x \Delta H_{f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(L))} = -1367 \text{ kJ}$$

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

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

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

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

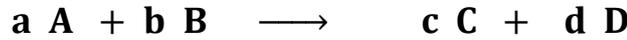
$$1 \text{ mol } (\text{CH}_4) \longrightarrow \Delta H_f^\circ (\text{CH}_4)$$

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

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

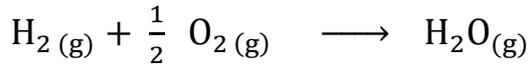
Δn

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

حيث

الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

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



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

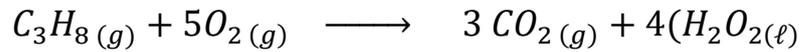
- أحسب كمية الحرارة عند حجم ثابت Q_V لهذا التفاعل
الحل:

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

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

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

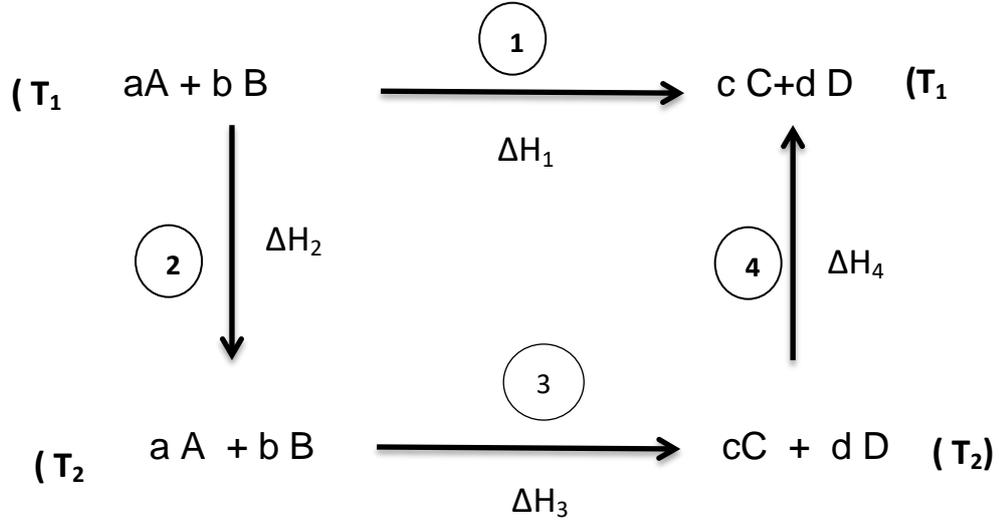
$$\Rightarrow \Delta U = Q_V = -57,8 - \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot 2 \cdot 298 \times 10^3 = -57,$$



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

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

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

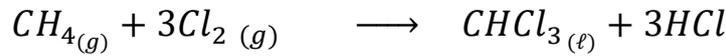
$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

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:

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

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

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

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

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

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

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

- حساب ΔU عند $T = 359,2 \text{ K}$

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT \quad \text{لدينا :}$$

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

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

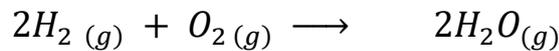
$$= 3 - (3 + 1) = -1$$

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

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

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

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



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

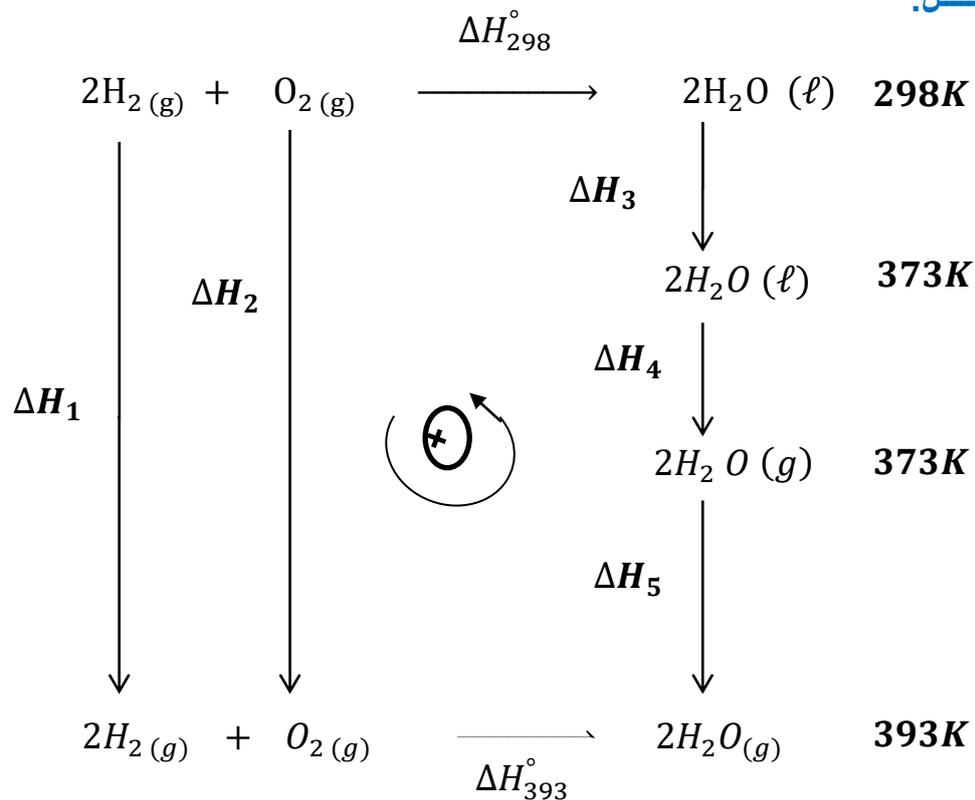


$$\Delta H_{\text{vap}} (H_2O)_l = 9702 \text{ Cal/mol} \quad \text{و}$$

الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

H ₂ O(g)	H ₂ O(l)	O ₂ (g)	H ₂ (g)	المركب
8	18	8,29	6,86	C _p Cal/mol. K

الحل:



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

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

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

حيث

$$\Delta H_1 = \int_{298}^{393} n c_{p(\text{H}_2)} dT = n c_{p(\text{H}_2)} (T_2 - T_1)$$

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

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

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

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

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

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

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

$$\Delta H_4 = 5404$$

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

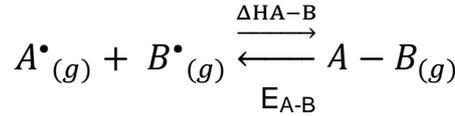
$$\Delta H_5 = 2 \times 8(373 - 298)$$

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

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:

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

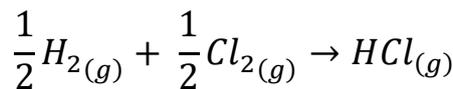
فأي الجزيئين (H_2 , F_2) أكثر استقراراً؟

الحل

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

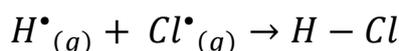
(H-H) (أكثر استقراراً من الجزيء F-F)

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

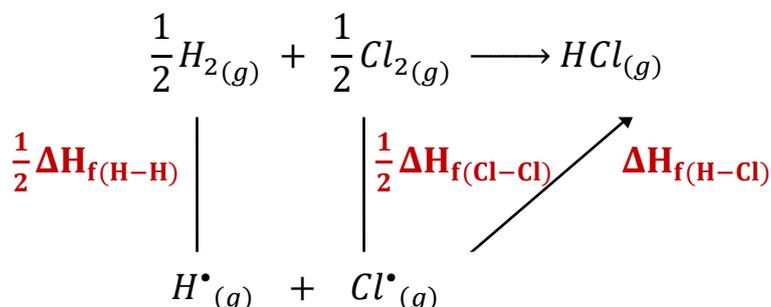


$$\Delta H_{f(HCl)} = -22 \text{ kcal/mol}$$

الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية



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



حساب إنتالبي التفاعل باستخدام طاقة الرابطة

يمكن حساب حرارة التفاعل أو التغير في الإنتالبي (ΔH_R) لتفاعل معين باستخدام طاقة الرابطة إذا كانت المواد المتفاعلة والنتيجة في الحالة الغازية فقط. حيث أن التغير في الإنتالبي (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 :

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

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

كما يمكن كتابة هذه العلاقة بدلالة طاقة الروابط كما يلي :

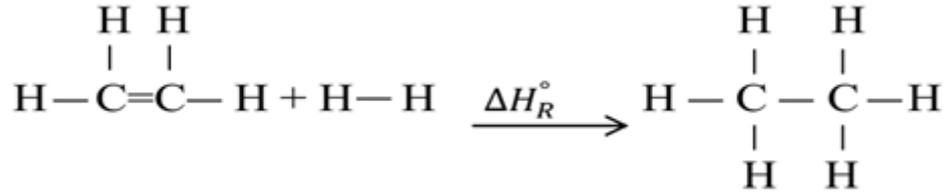
$$\Delta H = \sum n E_{\text{الروابط المكسورة}} - \sum n E_{\text{الروابط المتشكلة}}$$

حيث ΔH هو التغير في إنتالبي التفاعل و $\sum nE$ هو مجموع طاقات الروابط

مثال :



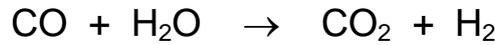
الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية



$$\Delta H_{(C-C)}^\circ = -263.3 \text{ kJ. mol}^{-1}; \quad \Delta H_{(C=C)}^\circ = -611.8 \text{ kJ. mol}^{-1}; \quad \Delta H_{(C-H)}^\circ = -413.8 \text{ kJ. mol}^{-1}; \\
 \Delta H_{(H-H)}^\circ = -436 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

مثال 2

ليكن التفاعل التالي بين الماء و غاز اول اكسيد الكربون لانتاج غاز الهيدروجين



بالاعتماد على المعطيات في الجدول . احسب التغير الكلي في انتالي هذا التفاعل لكل مول من غاز الهيدروجين الناتج.

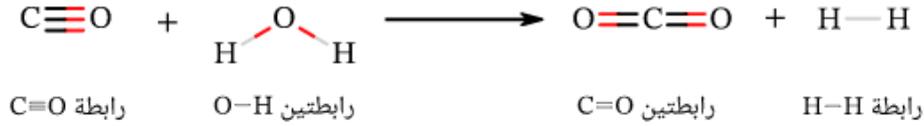
يُعدُّ تفاعل الإزاحة بين الماء والغاز مصدرًا أساسيًا لغاز الهيدروجين المُستخدَم في العمليات الصناعية. في هذا التفاعل، يتفاعل أول أكسيد الكربون مع البخار لينتج الهيدروجين وثاني أكسيد الكربون:



يوضح الجدول طاقات بعض الروابط. احسب التغيّر الكلي في طاقة الروابط لهذا التفاعل، لكل مول من غاز الهيدروجين الناتج.

C≡O	C=O	C-O	O-H	C-H	H-H	الرابطة
1 072	799	358	459	411	432	طاقة الرابطة (kJ/mol)

الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية



لحساب التغير الكلي في طاقة الرابطة أو التغير في إنثالبي التفاعل (ΔH)، يمكننا استخدام المعادلة التالية:

$$\Delta H = \sum \text{BE}_{(\text{الروابط المكسورة})} - \sum \text{BE}_{(\text{الروابط المتكونة})}$$

حيث ΔH هو التغير في إنثالبي التفاعل و $\sum \text{BE}$ هو مجموع طاقات الروابط. تحتوي المتفاعلات على روابط سيتم كسرها، وتحتوي النواتج على روابط سيتم تكوينها. وفي هذا التفاعل، سيتم كسر رابطة C=O واحدة ورابطتي O-H :

$$\Delta H = (\text{BE}_{\text{C=O}} + (2 \times \text{BE}_{\text{O-H}})) - \sum \text{BE}_{(\text{الروابط المتكونة})}$$

وسيتم تكوين رابطتي C=O ورابطة H-H:

$$\Delta H = (\text{BE}_{\text{C=O}} + (2 \times \text{BE}_{\text{O-H}})) - ((2 \times \text{BE}_{\text{C=O}}) + \text{BE}_{\text{H-H}})$$

يمكننا التعويض بطاقات الروابط المناسبة في المعادلة:

$$\Delta H = (1072 \text{ kJ/mol} + (2 \times 459 \text{ kJ/mol})) - ((2 \times 799 \text{ kJ/mol}) + 432 \text{ kJ/mol})$$

وحلها لإيجاد التغير في إنثالبي التفاعل:

$$\Delta H = -40 \text{ kJ/mol.}$$

تشير الإشارة السالبة إلى أن التفاعل الكلي طارد للحرارة. يطلب منا السؤال إيجاد التغير الكلي في طاقة الروابط لكل مول من غاز الهيدروجين. بالنظر إلى المعادلة الكيميائية الموزونة، يمكننا ملاحظة أنه ينتج مول واحد فقط من غاز الهيدروجين خلال هذا التفاعل. ومن ثم، فإن -40 kJ/mol هو التغير الكلي في طاقة الرابطة لهذا التفاعل، لكل مول من غاز الهيدروجين.

طاقة الشبكة البلورية

الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

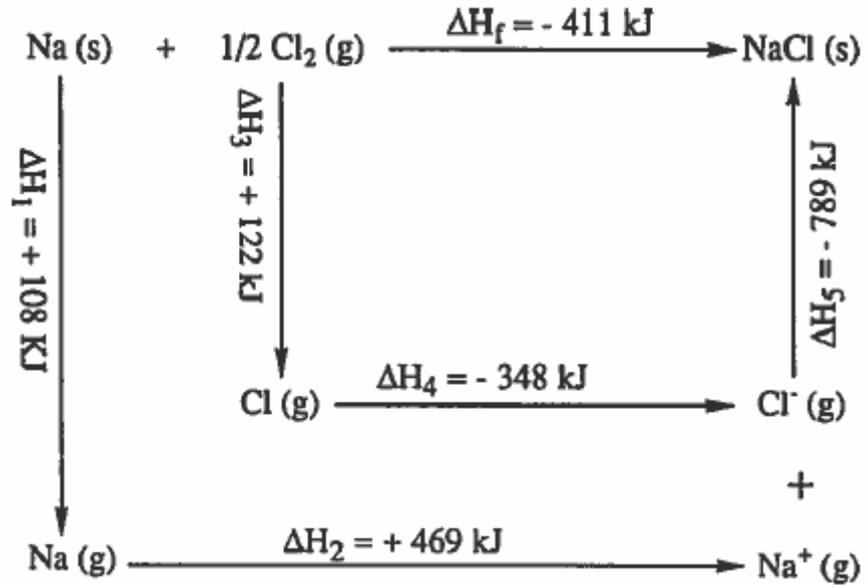
دورة بورن هابر Born - Haber Cycle

- يصاحب تكوين المركبات الأيونية ظهور طاقة ، وكلما زادت هذه الطاقة يزداد المركب الأيوني ثباتاً واستقراراً.
- ويمكن حساب طاقة تكوين المركب الأيوني وذلك بجمع التغيرات في الطاقة لجميع الخطوات اللازمة لتكوين المركب الأيوني من عناصره باستخدام قانون هس.

مثال توضيحي: حساب طاقة تكوين مركب كلوريد الصوديوم من عناصره:



تكوين مركب كلوريد الصوديوم من عناصره يمر بالخطوات التالية:



يمكن حساب قيمة طاقة التكوين ΔH_f بجمع التغيرات في الطاقة كما يلي:

$$\Delta H_f = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

$$\Delta H_f = (+108) + (+469) + (+122) + (-348) + (-789) = -411 \text{ kJ}$$

الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

ملاحظات هامة

(1) لوجمعنا طاقات جميع الخطوات باستثناء الخطوة الخامسة نجد أنها ماصة للحرارة (+378) ولا تؤدي إلى الاستقرار . لكن عند إضافة الخطوة الخامسة أي طاقة الشبكة البلورية (-789) نجد ان التفاعل الكلي أصبح طارداً للحرارة (-411) أي أن المركب الأيوني صاحبه استقرار . لذلك يمكن الاستنتاج أن طاقة الشبكة البلورية هي المسئولة الرئيسية عن تكون وثبات المركب الأيوني.

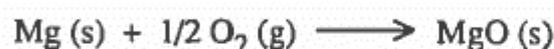
ملاحظة: طاقة التفاعل لو كانت بالموجب لما تكونت الرابطة الأيونية مطلقاً.

(2) نلاحظ أن الطاقة الناتجة (المنطلقة) تساوي (411kJ) وهذا يعني أن طاقة الوضع (الداخلية) انخفضت نتيجة للتفاعل بمقدار (411kJ) وهذا يعني أن طاقة النواتج أقل من طاقة المتفاعلات ، أي أن النواتج أكثر استقراراً من العناصر المتفاعلة.

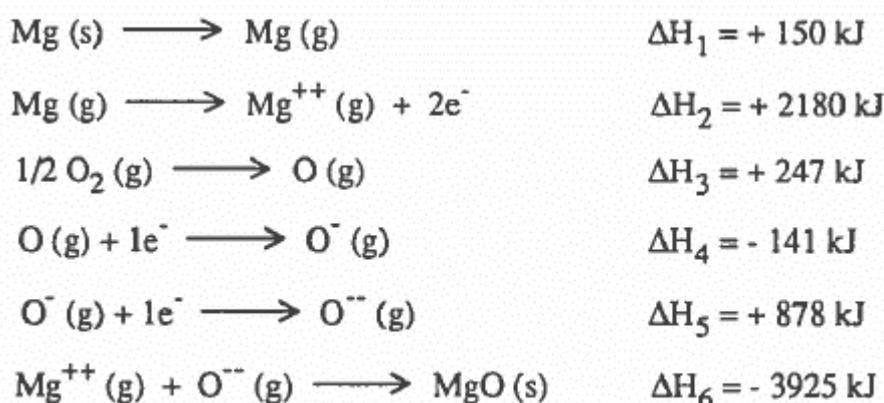
$$\text{طاقة نواتج} + 411 \text{ كيلو جول} = \text{طاقة المتفاعلات}$$

$$\text{طاقة النواتج} > \text{طاقة المتفاعلات}$$

مثال (1): أحسب طاقة تكوين مركب اكسيد الماغنسيوم من عناصره



علماً بأن تكوين مركب المغنيسيوم من عناصره يمر بالخطوات التالية:



الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

الحل:

يمكن حساب قيمة طاقة التكوين ΔH_f بجمع التغيرات في الطاقة كما يلي:

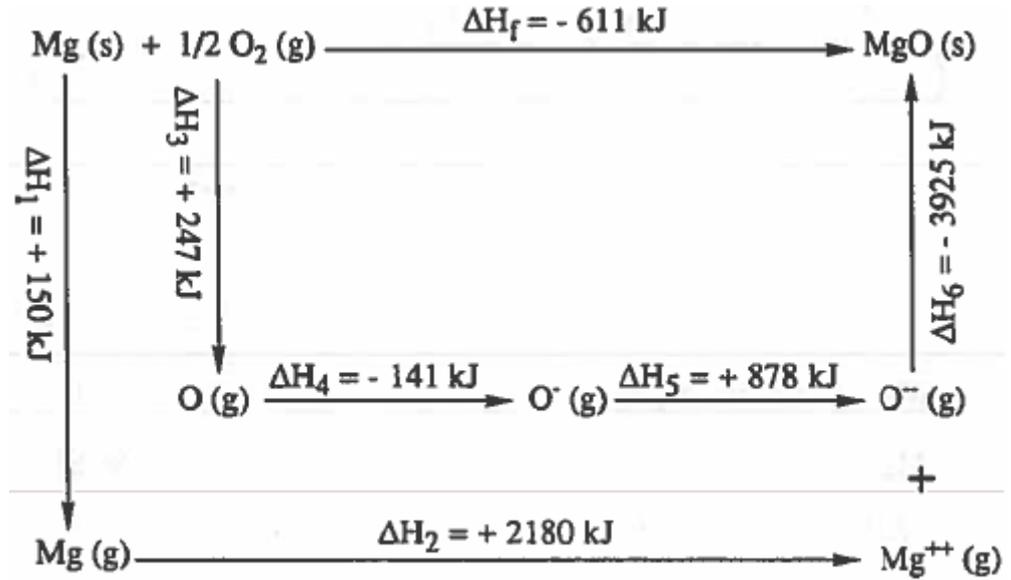
$$\Delta H_f = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

$$\Delta H_f = (+ 150) + (+ 2180) + (+ 247) + (- 141) + (+ 878) + (- 3925)$$

$$= - 611 \text{ kJ}$$

وهذا يعني أن طاقة الوضع (الداخلية) انخفضت نتيجة للتفاعل بحقدار (611KJ) وهذا يعني أن طاقة النواتج أقل من طاقة المتفاعلات ، اي أن النواتج أكثر استقراراً من العناصر المتفاعلة.

$$411\text{KJ} + \text{طاقة النواتج} = \text{طاقة المتفاعلات}$$



الفصل 4 تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

مثال (2): احسب طاقة التكوين لمركب NaCl_2 حسب التفاعل التالي:



وفق المعلومات التالية:

طاقة التسامي للصوديوم = 109KJ/mol

طاقة تأين الصوديوم الأولى = 496KJ/mol

طاقة تأين الصوديوم الثانية = 4565KJ/mol

طاقة الرابطة للكلور = 238KJ/mol

طاقة الألفة الإلكترونية للكلور = -348KJ/mol

طاقة الشبكة البلورية لمركب NaCl_2 تساوي -2155KJ/mol

الحل:

ملاحظة: هناك ذرتين من الكلور (NaCl_2) ، وكل ذرة سوف تكتسب إلكترونات ، وبذلك سوف تضرب الألفة الإلكترونية في العدد (2)

$$\Delta H_f = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

$$\Delta H_f = (+ 109) + (+ 496) + (+ 4565) + (+ 238) + 2 (- 348) + (- 2155)$$
$$= + 2557 \text{ kJ}$$

نلاحظ أن طاقة التفاعل موجبة ($+ 2557\text{kJ/mol}$) وهذا يعني أن التفاعل ماصاً للحرارة أي أن طاقة النواتج سوف تزداد وهذا يقلل ثباتها، أي أن المركب NaCl_2 غير ثابت ولا يتكون إطلاقاً.

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 اتجاه 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 بواسطة عملية دورية »

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

ان عبارة الانتروبي مرتبطة بكمية الحركة الممكنة للجزيئات على السلم المجهرى للمادة (حركة دورانية او اهتزازية او حركة انتقالية) اي ان الأنتروبي هي مقياس مباشر لخاصية عدم الانتظام (درجة الفوضى أو العشوائية) بين الجسيمات (أيونات، ذرات أو جزيئات) المكونة للنظام.
يمكن ان نعبر رياضيا عن دالة جديدة لحلقة عكوسة لأي غاز مثالي و التي تسمى **الانتروبي** ويرمز لها بالرمز S ، بالعلاقة التالية :

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

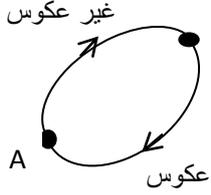
فالأنتروبي تعتمد على حالة النظام الإبتدائية والنهائية، لذلك فالتغيير في الانتروبي لا يرتبط بالمسلك المتبع حيث:

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

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

وحداتها هي: cal /K , J /K

في حالة حلقة غير عكوسة يكون لدينا:



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

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 ثابتاً عندما يكون تحول عكوس ويزداد بالنسبة للتحول غير العكوس ولا يمكن أن يتناقص أنتروبي الكون:

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

(الكون)

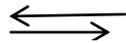
- حساب الانتروبي يسمح لنا بمعرفة ما إذا كان تفاعل كيميائي يمكن أن يحدث تلقائياً أم لا عند ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة. **فاذا زادت العشوائية يمكن ان تكون العملية الفيزيائية أو الكيميائية تلقائية**
- كلما كان الانتظام قليلاً في جزيئات النظام (العشوائية أكبر) كلما كانت قيمة الأنتروبي كبيرة. و كلما كانت جزيئات النظام أكثر انتظاماً (أقل عشوائية) كلما كانت قيمة الأنتروبي صغيرة.

صلب



أكثر إنتظام

$$\Delta S < 0$$



$$\Delta S > 0$$

سائل



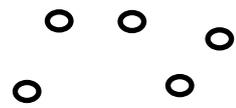
تزداد المسافة
بين الجزيئات

$$\Delta S < 0$$



$$\Delta S > 0$$

غاز



تباعد الجزيئات
(لا انتظام)
فوضى

أنتروبي النظام أو الجملة

تعطي عبارة الانتروبي لنظام أو جملة بالعلاقة التالية:

علاقة
Jouguet



$$\Delta S = \Delta e S + \Delta \sigma$$

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

إنّ 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 «بحد التبادل» أو جزئي التبادل .

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

- بما أن الأنتروبي دالة حالة فإن تغيرها أثناء حلقة يساوي الصفر ΔS_{cycle}

$$\Delta e S = \frac{\text{كمية الحرارة الممتصة من طرف الجملة}}{\text{حرارة المنبع الحراري المتصل بالجملة}} \Leftarrow \Delta e S = \frac{Q}{T_{\text{ext}}} \text{ إن:}$$

يمكن تعيين قيمة ΔS وذلك بمعرفة قيمتي $\Delta \sigma$ 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:

$\Delta \sigma = 0$: التحول عكوس

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

$\Delta \sigma < 0$: التحول مستحيل

- أنتروبي الكون

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



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

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

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

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

1- تطبيق المبدأ الثاني على غاز مثالي

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

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

$$du = dW + dQ \rightarrow \textcircled{1} \quad \text{من المبدأ الأول :}$$

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \rightarrow \textcircled{2} \quad \text{المبدأ الثاني :}$$

$$dQ = du - dW \rightarrow \textcircled{3} \quad \text{من } \textcircled{1} \text{ نجد :}$$

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

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

$$dw = -PdV = -nRT \frac{dV}{V} \quad \text{و} \quad du = nc_v dT \quad \text{لدينا :}$$

$$dS = nc_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \rightarrow \textcircled{5} \quad \text{إذن :}$$

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

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

• من أجل تحول isotherme (T = cte) ←

$$\Delta S = nR \ln \frac{T_f}{T_i}$$

• تحول بثبوت الحجم (v = cte) isocho ←

1-2-2- عبارة التغير في الأنتروبي بدلالة T, P

$$dH = dU + d(PV) = dU + P dV + V dP \quad \text{لدينا :}$$

$$dU = T dS + dW = T dS - P dV \quad \text{ولدينا من } \textcircled{4} :$$

$$dH = T dS - P dV + V dP + P dV$$

$$dH = T ds + V dP$$

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

$$dS = \frac{dH}{T} - V \frac{dP}{T} \quad \text{إذن :}$$

$$dS = \frac{dH}{T} - nR \frac{dP}{p} \quad \text{لدينا من قانون الغازات المثالية } V = n \frac{RT}{P} \text{ ومنه}$$

$$dH = n c_p dT \quad \text{لدينا :}$$

$$dS = n C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \rightarrow \textcircled{6} \quad \text{ومنه:}$$

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

• تحول بثبوت الضغط : $\Delta S = n C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$

• تحول عكوس كظومي : $\Delta S = 0$

لاثبات ذلك نستخدم العلاقة التالية : $T_2 - V_i^{\gamma-1} = T_f \cdot V_f^{\gamma-1} \Leftrightarrow \frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{v_i}{v_f}\right)^{\gamma-1}$

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

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

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

$$C_V = \frac{R}{\gamma-1} \Rightarrow C_V (\gamma - 1) = R \quad \text{لان}$$

3-1-عبارة الانتروبي بدلالة p و v

$$n C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} = n C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad \text{من } \textcircled{5} \text{ و } \textcircled{6}$$

$$nR \frac{dT}{T} = nR \left(\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \right) \Rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \rightarrow \textcircled{7}$$

بتعويض $\textcircled{7}$ في $\textcircled{5}$ نجد

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

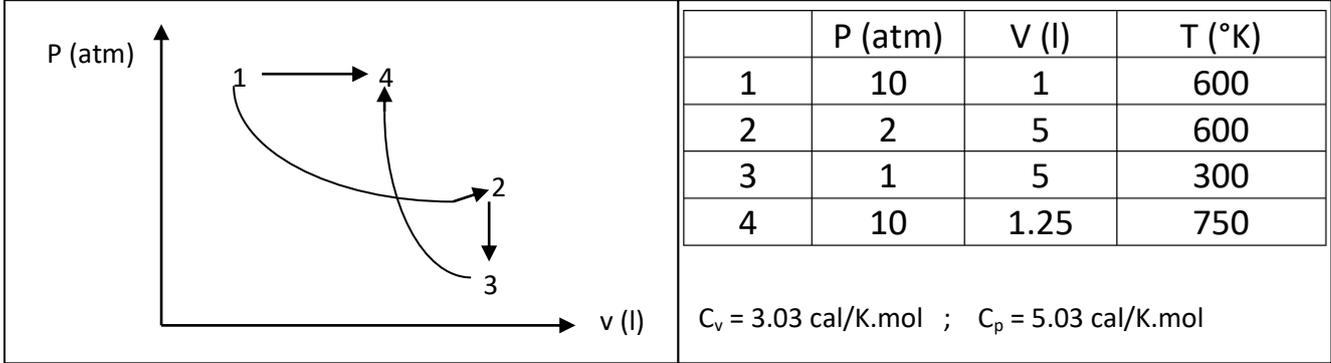
$$dS = n C_v \frac{dP}{P} + n C_p \frac{dV}{V} \quad \text{مع } C_p = R + C_v \text{ يصبح لدينا}$$

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

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

مثال :

ليكن مخطط كلايرون الممثل لسلسلة التحولات العكوسة لواحد مول من غاز مثالي مع معطيات الجدول التالي :



- احسب من اجل كل تحول ثم للحلقة.

2- التغير في الانتروبي بتغير الحالة الفيزيائية

أثناء تغير حالة جسم نقي يمكن أن يبقى الضغط و درجة الحرارة ثابتين و هما نفسيهما 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

$$\Delta S = \Delta eS = Q/T \quad \text{ومنه} \quad \sigma\Delta = 0 \leftarrow \text{تحول عكوس}$$

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

حيث L تمثل الحرارة اللاتية

مثال 1: حرارة ذوبان 1 مول 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 $273^\circ K$

الحل

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

مثال 2:

- احسب التغير في الانتروبي ΔS خلال تفاعل 1 مول من اليود الصلب عند درجة حرارة $25^\circ C$ الى اليود الغازي في الدرجة $180^\circ C$ و ذلك تحت الضغط الجوي.

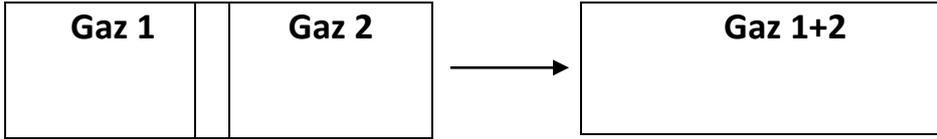
الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

$$C_p (I_{2,s}) = 54.6 \text{ J/K.mol} ; C_p (I_{2,l}) = 81.5 \text{ J/K.mol} ; \Delta H_{fus} = 15.633 \text{ J/mol} ; T_{fus} = 113.6^\circ\text{C} ;$$

$$\Delta H_{vap} = 25.498 \text{ J/mol} ; T_{vap} = 184^\circ\text{C}$$

3 - انتروبي الخليط

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



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

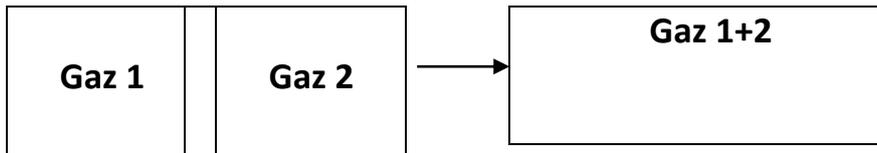
$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_f}{T_i} \quad \text{فان } P=Cte \quad \text{بما ان}$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta S_1 = n c_p \ln \frac{T_f}{T_1} \\ \Delta S_2 = n c_p \ln \frac{T_f}{T_2} \end{array} \right.$$

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

$$\Delta S_{tot} = n c_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} \quad \text{فان } T_F = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad \text{بما ان}$$

➤ حالة غازين مختلفين وعند درجة حرارة ثابتة و ضغط ثابت



$$dS = n C_v \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V}$$

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

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

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} \\ \Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \end{array} \right.$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} P_1 V_1 = n_1 R T \\ P_2 V_2 = n_2 R T \end{array} \right. \Rightarrow \frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad / P_1 = P_2 = \text{و لدينا } n_1 R T$$

$$P_2 V_2 = n_2 R T$$

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

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

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

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

حيث $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ (الكسر المولي)

مثال :

لدينا وعائين A و B معزولان حرارياً و موصولان بواسطة صنبور. في الحالة الابتدائية يحتوي الوعاء A على 1 مول من الكسجين (غاز مثالي) في درجة حرارة 25°C و ضغط 1 atm و الوعاء B يحتوي على 1 مول من نفس الغاز تحت ضغط 4 atm. نفتح الصنبور و نوصل الوعائين فيما بينهما.

- احسب درجة الحرارة في الحالة النهائية.
- احسب التغير في الانتروبي لهذا الغاز

II- الانتالبي الحر ΔG

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

غالبًا ما يكون من الصعب الوصول إلى التغيير في الانتروبي للوسط الخارجي وبالتالي في الكون. ولذلك تم ادخال دالة ترموداينمكية جديدة تسمى بالانتالبي الحر او المحتوى الحراري الحر ويرمز لها بالرمز G وتعرف بالعلاقة التالية:

$$G = H - TS$$

ويعرف التغيير في الانتالبي الحر بعلاقة جيبس وهي خاصية ترموداينمكية تربط بين التغيير في الانتالبي والتغيير في الانتروبي عند درجة حرارة وضغط ثابتين وبما أن S و H هي دوال حالة فان G هي دالة حالة أيضا أي أنها تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية ويمكن كتابة التغيير في طاقة جيبس الحر بثبوت درجة الحرارة والضغط كما يلي

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

تسمح لنا طاقة جيبس امكانية حدوث التحول من عدمه أو ان كان التحول تلقائي أو غير تلقائي وذلك من خلال اشارة ΔG بحيث :

$$\begin{aligned} \Delta G < 0 & \text{ تحول تلقائي (لا عكوس)} \\ \Delta G = 0 & \text{ تحول عكوس (حالة توازن)} \\ \Delta G > 0 & \text{ تحول مستحيل (غير تلقائي)} \end{aligned}$$

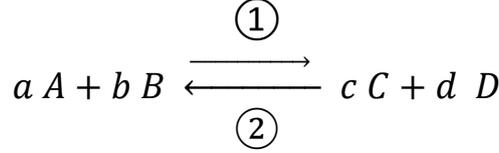
إشارة ΔH	إشارة ΔS	إشارة ΔG	الخلاصة
-	+	-	تحول تلقائي في جميع درجات الحرارة
+	-	+	تحول مستحيل (غير تلقائي) في جميع درجات الحرارة
-	-	-	في هذه الحالة فإن قيمة درجة الحرارة تلعب دورا في تحديد ما إذا كان التفاعل تلقائيا أم لا
			① $\Delta G > 0 \leq T \Delta S < \Delta H$ غير تلقائي
			② $\Delta G < 0 \leq T \Delta S < \Delta H$ تلقائي

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

$\Delta G < 0 \Leftrightarrow T \Delta S > \Delta H \quad (1)$ <p style="text-align: center;">(تلقائي)</p> $\Delta G > 0 \Leftrightarrow T \Delta S < \Delta H \quad (2)$ <p style="text-align: center;">(غير تلقائي)</p>	إشارة ΔG تتعلق بقيمة درجة الحرارة	+	+
---	--	---	---

➤ في حالة التفاعلات الكيميائية

ΔG يمكننا من التنبؤ باتجاه التفاعل أي :



$\Delta G < 0$: يحدث التفاعل في الاتجاه الأمامي (الاتجاه (1)) ؛ فهو تلقائي

إذا $\Delta G > 0$: يحدث التفاعل في الاتجاه المعاكس (الاتجاه (2))

إذا $\Delta G = 0$: كان النظام في حالة توازن ، يحدث التفاعل في كلا الاتجاهين.

مثال: التفاعل الماص للحرارة



غير تلقائي عند درجة 25°C

باستخدام علاقة جيبس علل كيف يمكنك تحويل هذا التفاعل إلى تلقائي ؟

1 - الانتالبي الحر بدلالة T و P

$$G = u + PV - TS \quad \Leftrightarrow \quad \left\{ \begin{array}{l} G = H - TS \quad \text{لدينا} \\ H = u + PV \quad \text{و} \end{array} \right. \quad \text{إذن}$$

$$dG = du + P dV + V dp - T dS - S dT$$

من جهة أخرى لدينا

$$u = Q + W \Rightarrow du = dQ + dW = dQ - P dV$$

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow dQ = T dS$$

$$\Rightarrow dG = T ds - p dv + p dv + v dp - T ds - s dT$$

$$\mathbf{dG = V dP - S dT}$$

ملاحظات :

$$\Delta G = \int V dP \quad \Leftarrow \quad dG = V dP \quad \Leftarrow \quad T = Cte \quad (1)$$

$$V = \frac{nRT}{P} \quad \text{بالنسبة للغازات المثالية}$$

$$\Rightarrow \Delta G = \int nRT \frac{dP}{P} \Rightarrow$$

$$\mathbf{\Delta G = nRT \ln \frac{P_f}{P_i}}$$

$$\Delta G = G_f - G_i \Rightarrow$$

$$\mathbf{G_f}$$

❖ في حالة خليط غازي لدينا : $\Delta G = \Delta H - T \Delta S \Leftarrow G = H - TS$

و حسب قانون جول الثاني $\Delta G = -T \Delta S \Leftarrow \Delta H = 0, T = Cste$

$$\Delta S = -R \sum n_i \ln x_i \quad \text{من جهة اخرى لدينا :}$$

$$\text{حيث } x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (\text{الكسر المولي}) \quad \text{و } n_i : \text{ عدد مولات الغاز}$$

$$\Delta G_{\text{خليط}} = G_{f, \text{خليط}} - G_{i, \text{خليط}} \quad \text{إذن:}$$

$$\mathbf{\Delta G_{\text{خليط}} = RT \sum n_i \ln x_i}$$

$$\Delta G = \int -s dT \quad \Leftarrow \quad dG = -S dT \quad \Leftarrow \quad P = Cte \quad (2)$$

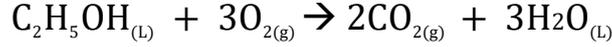
الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

بين هل هذا التفاعل يحدث تلقائيا ام لا يحدث

$$\Delta G^{\circ}_f \text{NO} = 87\text{KJ/mol}, \quad \Delta G^{\circ}_f \text{NO}_2 = 52\text{KJ/mol}$$

مثال 2 :

ليكن التفاعل التالي



احسب ΔH°_R و ΔS°_R و ΔG°_R لهذا التفاعل يعطى:

المادة	ΔH°_f (kJ/mol)	S° (J / K .mol)
C ₂ H ₅ OH	-278	161
O ₂	0	205
CO ₂	- 394	214
H ₂ O	- 286	70

2- الانطالبي الحرة خلال تفاعل كيميائي تحت ضغط معين

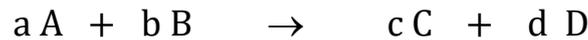
تعطى علاقة الانتالبي الحر الذي يرافق تحول من غاز مثالي حيث يتغير الضغط من P1 الى P2 تحت درجة حرارة ثابتة , كمايلي:

$$\Delta G = n RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

اذا كان الضغط الانتدائي 1atm فتصبح العلاقة :

$$\Delta G = G_T^P - G_T^{\circ} = n RT \ln P \Rightarrow \mathbf{G_T^P = G_T^{\circ} + n RT \ln P}$$

ليكن التفاعل العام التالي :



تعطى علاقة الانتالبي الحر للحالة الابتدائية و الحالة النهائية كما يلي :

$$\text{الحالة الابتدائية : } G_A^P + G_B^P = G_A^{\circ} + G_B^{\circ} + RT \ln (P_A^a) \ln (p_B^b)$$

$$\text{الحالة النهائية : } G_D^P + G_C^P = G_D^{\circ} + G_C^{\circ} + RT \ln (P_D^d) \ln (p_C^c)$$

$$\Delta G_R = G_f - G_i \quad \text{و بما ان :}$$

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

و منه :

$$\Delta G_R = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

❖ في حالة التوازن $\Delta G_R = 0$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

يسمى $K_{P(T)} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$ ثابت التوازن الديناميكي الحراري و يتغير فقط بتغير درجة الحرارة.

و منه تصبح علاقة الانتالبي الحر الذي يرافق تحول كيميائي لغاز مثالي كما يلي :

$$\Delta G_R = \Delta G^\circ + RT \ln K_{P(T)}$$

مثال :

وعاء ذو حجم 0.5 l يحتوي على 0.003 مول غاز PCl_5 في درجة حرارة قدرها $45^\circ C$. الضغط الكلي عند التوازن يساوي 194 mmHg .



احسب :

- النسب المولية لكل مركب عند التوازن.
 - الضغوط الجزئية لكل مركب في الخليط عند التوازن.
 - ثابت التوازن
 - الانتالبي الحر القياسي للتفاعل عند 1 atm
 - في اي اتجاه يتحول التوازن
- || **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 »

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

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 اتجاه 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 :

3- الصيغة الأولى (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»

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

بوساطة عملية دورية »

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

ان عبارة الانتروبي مرتبطة بكمية الحركة الممكنة للجزيئات على السلم المجهري للمادة (حركة دورانية او اهتزازية او حركة انتقالية) اي ان الأنتروبي هي مقياس مباشر لخاصية عدم الانتظام (درجة الفوضى أو العشوائية) بين الجسيمات (أيونات، ذرات أو جزيئات) المكونة للنظام.

يمكن ان نعبر رياضياً عن دالة جديدة لحلقة عكوسة لأي غاز مثالي و التي تسمى **الانتروبي** ويرمز لها بالرمز S ، بالعلاقة التالية :

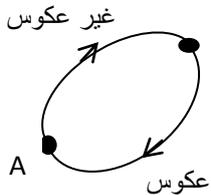
$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

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

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

وحدتها هي: cal /K , J /K

في حالة حلقة غير عكوسة يكون لدينا:



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

الاستنتاج:

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

- 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 ثابتاً عندما يكون تحول عكوس ويزداد بالنسبة للتحول غير العكوس ولا يمكن أن يتناقص أنتروبي الكون:

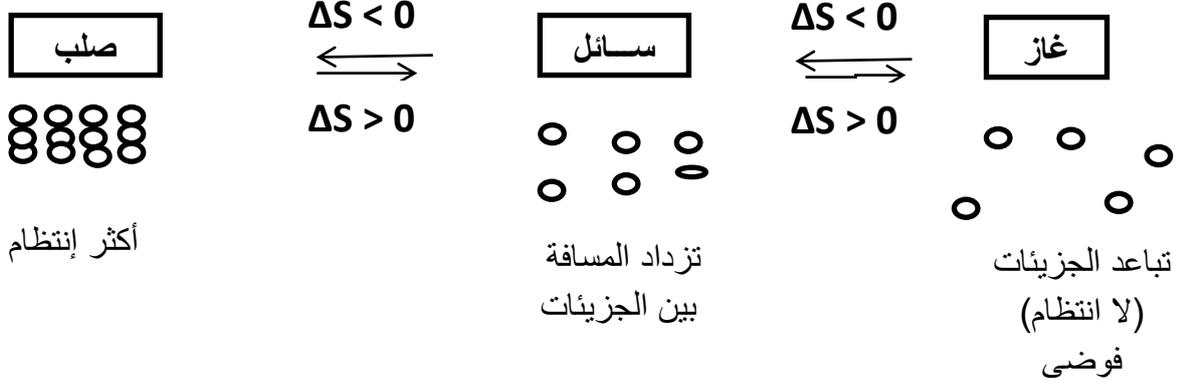
$$\Delta S_{univers} \geq 0$$

(الكون)

- حساب الانتروبي يسمح لن بمعرفة ما إذا كان تفاعل كيميائي يمكن أن يحدث تلقائياً أم لا عند ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة. **فاذا زادت العشوائية يمكن ان تكون العملية**

الفيزيائية أو الكيميائية تلقائية

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



أنتروبي النظام أو الجملة

تعطي عبارة الانتروبي لنظام أو جملة بالعلاقة التالية:

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

إذن 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 «بحد التبادل» أو جزئي التبادل.

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

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

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

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

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

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

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

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

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



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

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

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

1-تطبيق المبدأ الثاني على غاز مثالي

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

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

$$du = dW + dQ \quad \rightarrow \quad \textcircled{1} \quad \text{من المبدأ الأول} :$$

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad \rightarrow \quad \textcircled{2} \quad \text{المبدأ الثاني} :$$

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

من ① نجد : $dQ = du - dW \rightarrow$ ③

نعوض ③ في ② نجد :

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

لدينا : $du = n c_v dT$ و $dw = -PdV = -n RT \frac{dV}{V}$

إذن : $dS = n c_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \rightarrow$ ⑤

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

$$\leftarrow \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} n c_v \frac{dT}{T} + \int_{V_i}^{V_f} n R \frac{dV}{V}$$

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

• من أجل تحول isotherme (T = cte) ←

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

• تحول بثبوت الحجم (v = cte) isocho ←

2-1- عبارة التغير في الأنثروبي بدلالة T, P

لدينا : $dH = dU + d(PV) = dU + P dV + V dP$

ولدينا من ④ : $dU = T dS + dW = T dS - P dV$

$$dH = T dS - P dV + V dP + P dV$$

$$dH = T ds + V dP$$

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

لدينا من قانون الغازات المثالية $V = n \frac{RT}{P}$ ومنه $dS = \frac{dH}{T} - nR \frac{dP}{P}$

لدينا : $dH = n c_p dT$

ومنه : $dS = n c_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \rightarrow$ ⑥

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

إذن :

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

• تحول بثبوت الضغط : $\Delta S = n C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$

• تحول عكوس كظومي : $\Delta S = 0$

لاثبات ذلك نستخدم العلاقة التالية : $T_2 - V_i^{\gamma-1} = T_f \cdot V_f^{\gamma-1} \Leftrightarrow \frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{v_i}{v_f}\right)^{\gamma-1}$

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

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

$\Delta S = n [C_V (\gamma - 1) - R] \ln \frac{V_i}{V_f} = 0$

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

1-3-3- عبارة الانتروبي بدلالة p و v

من (5) و (6) $n C_p \frac{dT}{T} - n R \frac{dP}{P} = n C_v \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V}$

$n R \frac{dT}{T} = n R \left(\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \right) \Rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \rightarrow (7)$

بتعويض (7) في (5) نجد

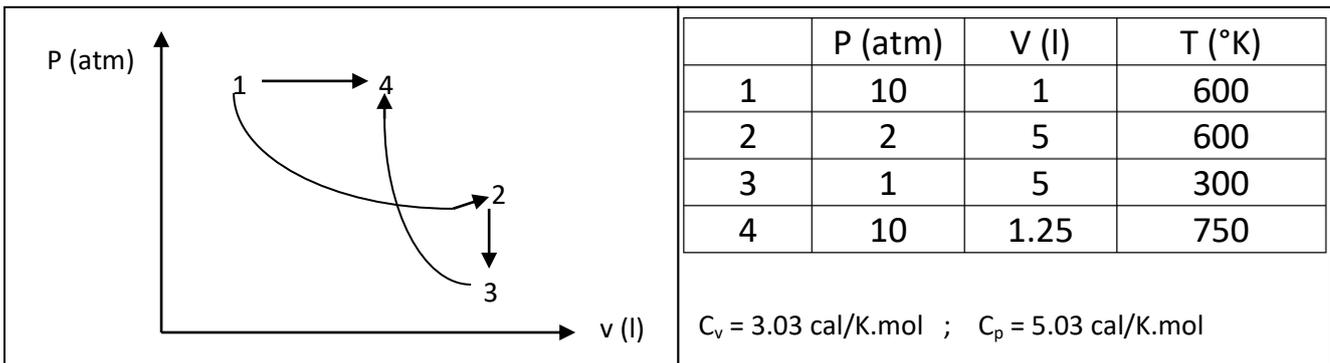
$dS = n C_v \frac{dP}{P} + n (R + C_v) \frac{dV}{V}$

مع $C_p = R + C_v$ يصبح لدينا $dS = n C_v \frac{dP}{P} + n C_p \frac{dV}{V}$

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

مثال :

ليكن مخطط كلايرون الممثل لسلسلة التحولات العكوسة لواحد مول من غاز مثالي مع معطيات الجدول التالي :



الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

- احسب من اجل كل تحول ثم للحلقة.

2- التغير في الانتروبي بتغير الحالة الفيزيائية

أثناء تغير حالة جسم نقي يمكن أن يبقى الضغط و درجة الحرارة ثابتين و هما نفسيهما 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

$$\Delta S = \Delta eS = Q/T \quad \text{وتحول عكوس} \quad \sigma\Delta=0 \leftarrow$$

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

حيث L تمثل الحرارة اللاطية

مثال 1: 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 $273^\circ K$

الحل

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

مثال 2:

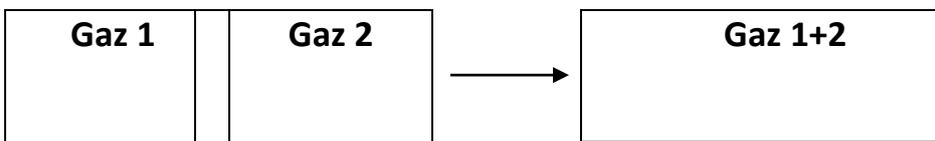
- احسب التغير في الانتروبي ΔS خلال تفاعل 1 مول من اليود الصلب عند درجة حرارة $25^\circ C$ الى اليود الغازي في الدرجة $180^\circ C$ و ذلك تحت الضغط الجوي.

$$C_p (I_{2,s}) = 54.6 \text{ J/K.mol} ; C_p (I_{2,l}) = 81.5 \text{ J/K.mol} ; \Delta H_{fus} = 15.633 \text{ J/mol} ; T_{fus} = 113.6^\circ C ;$$

$$\Delta H_{vap} = 25.498 \text{ J/mol} ; T_{vap} = 184^\circ C$$

3 - انتروبي الخليط

➤ حالة غازين من نفس الطبيعة و عند ضغط ثابت و درجة حرارة مختلفة



الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

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

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

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

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

حيث $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ (الكسر المولي)

مثال :

لدينا وعائين A و B معزولان حراريا و موصولان بواسطة صنبور. في الحالة الابتدائية يحتوي الوعاء A على 1 مول من الكسجين (غاز مثالي) في درجة حرارة 25°C و ضغط 1 atm و الوعاء B يحتوي على 1 مول من نفس الغاز تحت ضغط 4 atm. نفتح الصنبور و نوصل الوعائين فيما بينهما.

- احسب درجة الحرارة في الحالة النهائية.
- احسب التغير في الانتروبي لهذا الغاز

II- الانتالبي الحر ΔG

غالبا ما يكون من الصعب الوصول إلى التغير في الانتروبي للوسط الخارجي وبالتالي في الكون. ولذلك تم ادخال دالة ترموديناميكية جديدة تسمى **بالانتالبي الحر** او **المحتوى الحراري الحر** ويرمز لها بالرمز G وتعرف بالعلاقة التالية:

$$G = H - TS$$

ويعرف التغير في الانتالبي الحر **بعلاقة جيبس** وهي خاصية ترموديناميكية تربط بين التغير في الانتالبي والتغير في الانتروبي عند درجة حرارة وضغط ثابتين وبما أن S و H هي دوال حالة فان G هي دالة حالة أيضا أي أنها تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية ويمكن كتابة التغير في طاقة جيبس الحر **بثبوت درجة الحرارة والضغط** كما يلي

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

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

تسمح لنا طاقة جيبس امكانية حدوث التحول من عدمه أو ان كان التحول تلقائي أو غير تلقائي وذلك من خلال اشارة ΔG بحيث :

- $\Delta G < 0$ تحول تلقائي (لا عكوس)
- $\Delta G = 0$ تحول عكوس (حالة توازن)
- $\Delta G > 0$ تحول مستحيل (غير تلقائي)

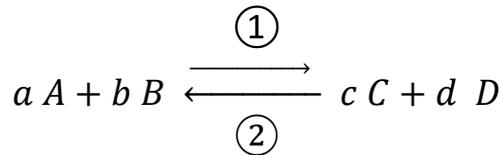
الخلاصة	إشارة ΔG	إشارة ΔS	إشارة ΔH
تحول تلقائي في جميع درجات الحرارة	-	+	-
تحول مستحيل (غير تلقائي) في جميع درجات الحرارة	+	-	+
$\Delta G > 0 \leq T \Delta S < \Delta H$ (غير تلقائي) ① $\Delta G < 0 \leq T \Delta S < \Delta H$ (تلقائي) ②		-	-
$\Delta G < 0 \leq T \Delta S > \Delta H$ (تلقائي) ① $\Delta G > 0 \leq T \Delta S < \Delta H$ (غير تلقائي) ②		+	+

في هذه الحالة فإن قيمة درجة الحرارة تلعب دورا في تحديد ما إذا كان التفاعل تلقائيا أم لا

إشارة ΔG تتعلق بقيمة درجة الحرارة

➤ في حالة التفاعلات الكيميائية

ΔG يمكننا من التنبؤ باتجاه التفاعل أي :



الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

$\Delta G < 0$: يحدث التفاعل في الاتجاه الأمامي (الاتجاه (1)) ؛ فهو تلقائي

إذا $\Delta G > 0$: يحدث التفاعل في الاتجاه المعاكس (الاتجاه (2))

إذا $\Delta G = 0$: كان النظام في حالة توازن ، يحدث التفاعل في كلا الاتجاهين.

مثال: التفاعل الماص للحرارة



غير تلقائي عند درجة 25°C

باستخدام علاقة جيبس علل كيف يمكنك تحويل هذا التفاعل إلى تلقائي ؟

1 - الانتالبي الحر بدلالة T و P

$$G = u + PV - TS \quad \Leftrightarrow \quad \begin{cases} G = H - TS & \text{لدينا} \\ H = u + PV & \text{و} \end{cases} \quad \text{إذن}$$

$$dG = du + PdV + Vdp - TdS - SdT$$

من جهة أخرى لدينا

$$u = Q + W \Rightarrow du = dQ + dW = dQ - PdV$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow dQ = TdS$$

$$\Rightarrow dG = Tds - pdv + pdv + vdp - Tds - sdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

ملاحظات:

$$\Delta G = \int VdP \quad \Leftrightarrow \quad dG = VdP \quad \Leftrightarrow \quad T = \text{Cte} \quad (1)$$

$$V = \frac{nRT}{P} \quad \text{بالنسبة للغازات المثالية}$$

$$\Rightarrow \Delta G = \int nRT \frac{dP}{P} \Rightarrow$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

$$\Delta G = G_f - G_i \Rightarrow$$

G_f

❖ في حالة خليط غازي لدينا : $\Delta G = \Delta H - T \Delta S \Leftarrow G = H - TS$

و حسب قانون جول الثاني $\Delta G = -T \Delta S \Leftarrow \Delta H = 0, T = Cste$

من جهة اخرى لدينا : $\Delta S = -R \sum n_i \ln x_i$

حيث $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ (الكسر المولي) و n_i : عدد مولات الغاز

إذن: $\Delta G_{\text{خليط}} = G_{f, \text{خليط}} - G_{i, \text{خليط}}$

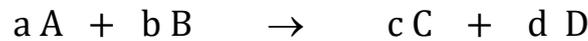
$$\Delta G_{\text{خليط}} = RT \sum n_i \ln x_i$$

$$\Delta G = \int -s dT \quad \Leftarrow \quad dG = -S dT \quad \Leftarrow \quad P = Cte \quad (2)$$

2-تطبيق الأنطالبي الحرة على التفاعلات الكيميائية

1- الانطالبي الحرة للتشكل ΔG_f°

ليكن التفاعل الكيميائي التالي :



يمكننا حساب طاقة جيبس الحرة القياسية باستخدام قيم طاقة جيبس الحرة للتكوين القياسية باستخدام و

ذلك بتطبيق علاقة Hess :

$$\Delta G_R^\circ = \sum \alpha_i \Delta G_{f,i}^\circ (\text{Products}) - \sum \beta_i \Delta G_{f,i}^\circ (\text{Reactant})$$

حيث : α_i و β_i تمثل المعاملات الستوكيومترية في التفاعل .

$$\Delta G_R = G_f - G_i = c \Delta G_{f(c)}^\circ + d \Delta G_{f(D)}^\circ - a \Delta G_{f(A)}^\circ - b \Delta G_{f(B)}^\circ$$

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

في الشروط القياسية: $T = 298^\circ\text{K}$ 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.

$$\Delta G_{f,298}^\circ (\text{C}_s)_{\text{graphit}} = 0; \quad \Delta G_{f,298}^\circ (\text{H}_2)_g = 0; \quad , \quad \Delta G_{f,298}^\circ (\text{Na})_s = 0$$

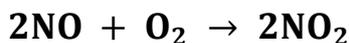
②- إذا كان التفاعل يجري في درجة حرارة تختلف عن 298°K فإن :

$$\Delta G_{R,T}^\circ = \Delta H_{R,T}^\circ - T \Delta S_{R,T} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta H_{R,T} = \Delta H_{R,298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT \\ \Delta S_{R,T} = \Delta S_{R,298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} \end{array} \right.$$

$$\Delta S_{R,298}^\circ = \sum_{\text{نواتج}} \alpha_i S_i^\circ - \sum_{\text{متفاعلات}} B_i S_i^\circ \quad \text{و}$$

مثال 1

أحسب التغير في الانتالبي الحرة ΔG°_r للتفاعل التالي وذلك عند الظروف القياسية

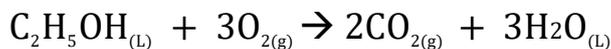


بين هل هذا التفاعل يحدث تلقائيا ام لا يحدث

$$\Delta G_{f\text{NO}}^\circ = 87\text{KJ/mol}, \quad \Delta G_{f\text{NO}_2}^\circ = 52\text{KJ/mol}$$

مثال 2 :

ليكن التفاعل التالي



احسب ΔG°_R و ΔS°_R و ΔH°_R لهذا التفاعل يعطى:

المادة	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J / K .mol)
C ₂ H ₅ OH	-278	161
O ₂	0	205
CO ₂	- 394	214

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

H ₂ O	- 286	70
------------------	-------	----

2- الانطالي الحررة خلال تفاعل كيميائي تحت ضغط معين

تعطى علاقة الانتالبي الحر الذي يرافق تحول من غاز مثالي حيث يتغير الضغط من P₁ الى P₂ تحت درجة حرارة ثابتة , كمايلي:

$$\Delta G = n RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

إذا كان الضغط الانتدائي 1atm فتصبح العلاقة :

$$\Delta G = G_T^P - G_T^\circ = n RT \ln P \Rightarrow G_T^P = G_T^\circ + n RT \ln P$$

ليكن التفاعل العام التالي :



تعطى علاقة الانتالبي الحر للحالة الابتدائية و الحالة النهائية كما يلي :

$$G_A^P + G_B^P = G_A^\circ + G_B^\circ + RT \ln (P_A^a) \ln (p_B^b) \quad \text{الحالة الابتدائية :}$$

$$G_D^P + G_C^P = G_D^\circ + G_C^\circ + RT \ln (P_D^d) \ln (p_C^c) \quad \text{الحالة النهائية :}$$

$$\Delta G_R = G_f - G_i \quad \text{و بما ان :}$$

و منه :

$$\Delta G_R = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

❖ في حالة التوازن $\Delta G_R = 0$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

يسمى $K_{P(T)} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$ ثابت التوازن الديناميكي الحراري و يتغير فقط بتغير درجة الحرارة.

و منه تصبح علاقة الانتالبي الحر الذي يرافق تحول كيميائي لغاز مثالي كما يلي :

$$\Delta G_R = \Delta G^\circ + RT \ln K_{P(T)}$$

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

مثال :

وعاء ذو حجم 0.5 l يحتوي على 0.003 مول غاز PCl_5 في درجة حرارة قدرها 45°C . الضغط الكلي عند التوازن يساوي 194 mmHg .



احسب :

- النسب المولية لكل مركب عند التوازن.
- الضغوط الجزئية لكل مركب في الخليط عند التوازن.
- ثابت التوازن
- الانتالبي الحر القياسي للتفاعل عند 1 atm
- في اي اتجاه يتحول التوازن

الفصل الخامس : المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية

المصادر

الدينامية الحرارية. د. محمد احمد سعد الله, نوثيل يوسف قمبر
الثرموداينميك د. سامي مظلوم صالح