

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم الهندسة الكهربائية  
الشعبة: إلكتروني  
تخصص: طاقات متجددة

# ديناميكا حرارية

## <<دروس وتمارين محلولة>>

من إعداد وتقديم الدكتور:

الهاشمي قطاف تمام



@dr.elhachmiguettaf

في هذه السلسلة من الدروس، نستكشف مجالاً محورياً في الفيزياء والهندسة: الديناميكا الحرارية. من خلال فهم كيفية تفاعل الطاقة مع المادة، يمكننا تحليل وتصميم الأنظمة الفيزيائية والكيميائية التي تشكل الأساس للتكنولوجيا الحديثة. سنبدأ رحلتنا بمدخل إلى الديناميكا الحرارية، ونستعرض الأسس النظرية والفلسفية التي تبني عليها.

في الوحدة الأولى، نعرف "مدخل إلى الديناميكا الحرارية"، ونستكشف المفاهيم الأساسية مثل النظام والمحيط والحالة الحرارية. الوحدة الثانية تتناول "مبدأ الصفر للديناميكا الحرارية"، وتفسر أهمية التوازن الحراري وتعريف درجة الحرارة.

بالتقدم إلى الوحدة الثالثة، نتعمق في "المبدأ الأول للديناميكا الحرارية وتطبيقاته"، حيث نستكشف العلاقة بين الطاقة الداخلية، الحرارة، والشغل. هذه الوحدة تؤسس لفهم كيف يمكن للطاقة أن تتحول من شكل إلى آخر.

في الوحدة الرابعة، نناقش "المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية"، مستكشفين المفاهيم الأساسية مثل الانتروبيا واتجاه العمليات الطبيعية، وكيف تحد هذه القوانين من الكفاءة في الأنظمة الحرارية.

"المبدأ الثالث للديناميكا الحرارية" يتم تناوله في الوحدة الخامسة، حيث نتعمق في أسس السلوك الحراري للمواد في درجات الحرارة القريبة من الصفر المطلق.

وأخيراً، في الوحدة السادسة، ندرس "التوازنات الكيميائية"، موضحين كيف تؤثر الديناميكا الحرارية على التفاعلات الكيميائية وكيف يمكن استخدامها لتوقع اتجاه ومدى هذه التفاعلات.

من خلال هذه الدروس، نهدف إلى بناء فهم شامل للديناميكا الحرارية، موضحين كيف تعمل هذه المبادئ في العالم الحقيقي وكيف يمكن تطبيقها لتصميم أنظمة فعالة ومبتكرة.

**د. الهاشمي قطاف تمام**

## أهداف المطبوعة

أهداف تحضير وتقديم هذه المطبوعة الخاصة بالديناميكا الحرارية يمكن أن تشمل النقاط التالية:

تعزيز فهم المفاهيم الأساسية: تهدف المطبوعة إلى تقديم شرح وافٍ ومفهوم للمفاهيم الأساسية في الديناميكا الحرارية، مما يساعد الطلاب على بناء أساس متين في هذا المجال.

تسهيل التعلم الذاتي: من خلال توفير شروحات واضحة ومدعمة بمواد فيديو عبر قنواتي (@dr.elhachmiguettaf)، تهدف المطبوعة إلى تسهيل التعلم الذاتي للطلاب، مما يمكنهم من مراجعة المواد التعليمية بمرونة وفقاً لاحتياجاتهم.

دمج التطبيق العملي: الهدف من المطبوعة هو ليس فقط تقديم المعرفة النظرية، بل أي ضاً تو ضيح كيفية تطبيق هذه المعرفة في مواقف ومشكلات هندسية واقعية.

تدسين مهارات التحليل والنقد: تسعى المطبوعة لتطوير مهارات الطلاب التحليلية والنقدية من خلال تقديم مشكلات وحالات دراسية تتطلب التفكير العميق والتحليل.

إعداد الطلاب للتقدم الأكاديمي والمهني: من خلال توفير فهم شامل وعميق للديناميكا الحرارية، تهدف المطبوعة إلى إعداد الطلاب بشكل جيد للتقدم في دراستهم ومهنتهم المستقبلية في مجالات مرتبطة بالهندسة.

المساهمة في المجتمع الأكاديمي: تحضير المطبوعة يمكن أن يكون وسيلة للمساهمة في المجتمع الأكاديمي من خلال توفير مصدر موثوق وعالي الجودة للمعرفة والتعليم.

د. الهاشمي قطاف تمام

# الفهرس

I	.....	مقدمة
II	.....	أهداف المطبوعة

## الفصل الأول: الفصل الأول مدخل إلى الديناميكا الحرارية

1	.....	1. مقدمة
1	.....	2. حالات المادة
1	.....	1.2. الحالة الصلبة
1	.....	2.2. الحالة السائلة
1	.....	3.2. الحالة الغازية
1	.....	3. تعاريف تمهيدية
1	.....	1.3. النظام (الجملة)
1	.....	2.3. الوسط الخارجي
1	.....	3.3. أنماط الأنظمة
1	.....	أ) النظام المغلق
1	.....	ب) النظام المفتوح
1	.....	ج) النظام المعزول
2	.....	4. المتغيرات
2	.....	5. حالات التوازن (الجملة)
2	.....	1.5. حالة التوازن المستقر
2	.....	2.5. حالة التوازن الغير المستقر
2	.....	6. أطوار المادة
2	.....	7. المتغيرات وتوابع دوال الحالة
2	.....	1.7. المتغيرات
2	.....	أ) المتغيرات الممتدة
2	.....	ب) المتغيرات المكثفة
2	.....	2.7. توابع (دوال) الحالة
3	.....	8. المتغيرات وتوابع دوال الحالة
3	.....	1.8. الغاز المثالي (Gaz parfait)
3	.....	2.8. العلاقة بين الضغط والحجم
4	.....	3.8. العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة
5	.....	4.8. العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة
6	.....	5.8. العلاقة بين الضغط وكمية المادة
7	.....	6.8. العلاقة العامة للغازات المثالية
8	.....	7.8. قانون الضغوط الجزئية (Loi de DALTON)
9	.....	• سلسلة تمارين
10	.....	• الحل النموذجي

## الفصل الثاني: مبدأ الصفـر للديناميكا الحرارية

14	.....	1. نص مبدأ الصفـر
14	.....	2. مفهوم الحرارة (درجة الحرارة)
14	.....	1.2. سلم درجات الحرارة
18	.....	2.2. مفهوم كمية الحرارة
19	.....	3.2. الحرارة اللاطية L (Chaleur latente)
20	.....	4.2. قياس كمية الحرارة
22	.....	• سلسلة تمارين

23 ..... الحل النموذجي •

**الفصل الثالث: المبدأ الأول للديناميكا الحرارية وتطبيقاته**

25	..... 1. التحول
25	..... 1.1. التحول الحلقي (cycle)
25	..... 2.1. التحول العكوس
25	..... 3.1. التحول اللاعكوس
27	..... 2. نص المبدأ الأول
28	..... 1.2. حساب $\Delta U$ للتحول
30	..... 3. تغير $C_p$ و $C_v$ بدلالة درجة الحرارة
30	..... 4. تطبيق المبدأ الأول على الغازات المثالية
30	..... 1.4. تسخين بثبوت الضغط (isobare)
31	..... 2.4. تسخين بثبوت الحجم (isochore)
32	..... 3.4. انضغاط بثبوت درجة الحرارة (isothorme)
33	..... 4.4. تحول عكوس بثبوت درجة الحرارة لغاز مثالي ( $\Delta T = 0$ )
33	..... 5.4. العلاقة التي تربط $C_p$ ب $C_v$
33	..... 6.4. تحول كظوم وعكوس لغاز مثالي (adiabatique)
36	..... 5. تطبيق المبدأ الأول على التفاعل الكيميائي
36	..... 1.5. أنطالبي التشكل ( $\Delta H_f$ )
37	..... 2.5. التغير في أنطالبي التفاعل (نص قانون هاس Hess)
38	..... 3.5. أنطالبي التفكك ( $\Delta H_a$ ) (Dissociation)
39	..... 4.5. العلاقة بين الغازات
41	..... 5.5. قانون Kirchoff
43	..... 6.5. أنطالبي الرابطة الكيميائية
44	..... 6. دورة كارنول (cycle de carnot)
46	..... • سلسلة تمارين
50	..... • الحل النموذجي

**الفصل الرابع: المبدأ الثاني في الديناميكا الحرارية**

62	..... 1. مقدمة
62	..... 1.2. النص / المبدأ الثاني
62	..... 1.1.2. الأنتروبي
63	..... 2.2. النص // للمبدأ الثاني
65	..... 3. حساب التغير في الأنتروبي $\Delta S$
65	..... 1.3. تطبيق المبدأ الثاني على غاز مثالي
66	..... 2.3. عبارة الأنتروبي بدلالة $T$ و $V$
67	..... 3.3. عبارة الأنتروبي بدلالة $T$ و $P$
67	..... 4.3. علاقة الأنتروبي بدلالة $P$ و $V$
68	..... 4. أنماط الأنتروبي
68	..... 1.4. التغير في الأنتروبي بتغير الطور
69	..... 2.4. التغير في الأنتروبي بتغير $P$ وبثبوت $T$
70	..... 5. أنتروبي الخليط
70	..... 1.5. حالة غازين مختلفين
70	..... 2.5. حالة غازين من نفس الطبيعة وعند درجات حرارة مختلفة
71	..... 3.5. حلقة كارنو (cycle de carnot)
72	..... 6. التفسير الفيزيائي للأنتروبي (S)
72	..... 1.6. تغير الأنتروبي بتغير درجة الحرارة
73	..... • سلسلة تمارين
74	..... • الحل النموذجي

## الفصل الخامس: المبدأ الثالث في الديناميكا الحرارية

76	1. مقدمة
76	2. نص المبدأ
76	1.2. نتائج هذا المبدأ
76	2.2. أنتروبي المطلق لجسم عند $TK$
76	3.2. التغيير في الأنتروبي أثناء تفاعل كيميائي
77	3. الانطالبي الحرة (G) ENTHALPIE LIBRE
77	1.3. تعريف
77	2.3. تحول بثبوت درجة الحرارة لجملة مغلقة (غير معزولة)
78	4. تطبيق على التفاعلات الكيميائية
78	1.4. التغيير في الأنطالبي الحرة لتفاعل كيميائي
81	5. التنبأ بتطور تفاعل
83	• سلسلة تمارين
84	• الحل النموذجي

## الفصل السادس: التوازنات الكيميائية

86	1. تعريف التوازنات الكيميائية
87	2. قوانين التفاعلات الكيميائية بين الغازات المثالية
87	1.2. قانون $LOI DE GULDBERG et WAAGE$ (قانون تأثير فعل الكتلة)
88	2.2. عبارة أخرى لقانون $GULDBERG et WAAG$
89	3.2. حساب ثابت التوازن بدلالة الكسور المولية
90	3. تغيير ثابت التوازن بدلالة درجة الحرارة
91	1.3. تغيير $K_c$ بدلالة درجة الحرارة
92	2.3. انتقال (انزياح) التوازن بدلالة التغيير في الضغط الكلي
93	4. تأثير تغيير درجة الحرارة على التوازن
93	5. تأثير إضافة مركب من المركبات على التوازن
94	6. نص المبدأ (Le chatelier)
98	• سلسلة تمارين
99	• الحل النموذجي
101	الخاتمة
102	قائمة المراجع

الفصل الأول : مدخل إلى

الديناميكا الحرارية

## الفصل الأول مدخل إلى الديناميكا الحرارية

## 1. مقدمة:

تعتبر الديناميكا الحرارية جزءا مهما من الفيزياء ويهدف أساسا إلى دراسة العلاقات بين الميكانيك والحرارة، حيث يدرس قوانين التبادلات الطاقوية خاصة تحولات الطاقة الحرارية إلى عدة أشكال من الطاقة.

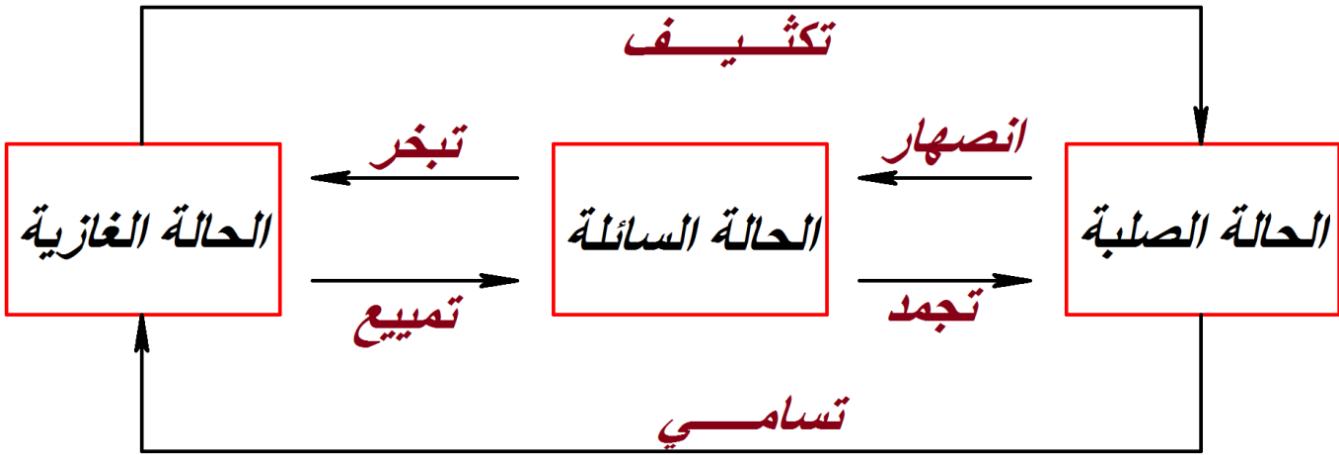
تتركز دراستنا في هذا المقياس على المبادئ الثلاث الديناميكا الحرارية وتطبيقاتها في المجال الكيميائي.

## 2. حالات المادة:

1.2. الحالة الصلبة: وهي حالة أو نمط ذات شكل وحجم ثابتين بمعنى غير قابلة للانضغاط.

2.2. الحالة السائلة: هي نمط ذات حجم معين أو مميز يمكن تغييره، فهو إذن غير ثابت ويأخذ شكل الوعاء الموضوع فيه.

3.2. الحالة الغازية: هي حالة ذات شكل وحجم متغيرين (غير ثابتين).



## 3. تعريف تمهيدية:

1.3. النظام (الجملة): عبارة عن جسم أو عدة أجسام مهما كانت حالتها الطبيعية.

1- كتلة وحجم معين من المادة؛

2- محدود في الفضاء بحدودان يتم تعريفها في التمارين والمسائل؛

3- قابل للتطور من حالة إلى حالة أخرى أو على شكل تفاعل كيميائي.

2.3. الوسط الخارجي: باقي الفضاء.

## 3.3. أنماط الأنظمة:

(أ) النظام المغلق: هو نظام لا يستطيع تبادل المادة مع الوسط الخارجي.

(ب) النظام المفتوح: هو عبارة عن نظام يتطور بتبادل الطاقة والمادة مع الوسط الخارجي في نفس الوقت.

مثال: تنفس الكائنات الحية بامتصاصها  $O_2$  و طرحها  $CO_2$ .

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



4. المتغيرات: يعرف النظام بحالة معينة، هذه الأخيرة تعرف بدورها بمقادير فيزيائية (الكتلة، الحجم، الضغط، درجة الحرارة، كمية

المادة... إلخ)، حيث يسمى المرور من حالة إلى حالة أخرى بالتحويل. الحالة (1)  $\xrightarrow{\text{التحول}}$  الحالة (2)

5. حالات التوازن (للجملة): تكون الجملة أو النظام في حالة توازن إذا حافظت كل متغيراتها على قيم ثابتة بدلالة الزمن في كل نقطة من الجملة و الوسط الخارجي.

1.5. حالة التوازن المستقر: عند إخضاع النظام لإضطراب لمدة زمنية قصيرة جدا فإن النظام يعود إلى حالته الابتدائية.

2.5. حالة التوازن الغير المستقر: عند إخضاع النظام لإضطراب لمدة زمنية طويلة، فإن الجملة تأخذ حالة توازن جديدة، عادة ما تكون حالة توازن مستقرة.

6. أطوار المادة: طور النظام (المادة) هو كل جزء متجانس تتألف منه الجملة أو النظام.

مثال: \* خليط غازي: خليط متجانس، إذن عدد الأطوار = 1 = أحادي الطور.

\* خليط سائل: حالتين، متجانس وغير متجانس: ماء + زيت = طورين.

\* خليط صلب: عدد الأطوار هو عدد النواتج إلا إذا تشكلت بلورات مختلطة أو محاليل صلبة.

مثال:  $\text{FeC} \rightleftharpoons \text{C} + \text{Fe}$

7. المتغيرات و توابع دوال الحالة:

1. المتغيرات: هي عبارة عن مقادير فيزيائية تدخل في وصف حالة نظام المتوازن. المتغيرات الممتدة (Extensif) ، المتغيرات المكثفة (Intensif) .

1.1. المتغيرات الممتدة: هو كل مقدار ينتج تمدد، وهو كل المتغيرات المتناسبة مع كمية المادة لنظام معين إذا كان متجانسا، وأنها تقيس كمية المادة لنظام ما (الكتلة، الحجم، السعة الحرارية)،

2.1. المتغيرات المكثفة: هو المقدار الذي يمكن التمييز بين درجات شدته ولكن لا يمكننا قياسه، وهي كل المقادير الغير متناسبة مع كمية المادة، وتقيس خاصية لنظام ما مستقلة عن الشكل والتمدد (درجة الحرارة، الضغط.....).

2. توابع (دوال) الحالة: هي عبارة عن دوال رياضية وجدت لتعريف حالة نظام ما بحيث تكون معادلة تفاضلية تامة (كاملة) وصحيحة.

مثال: لتكن الدالة التالية:  $f(x,y) = x^2y + y^3$

أ- اشتقاق الدالة  $f(x,y)$  معادلة تفاضلية

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = (2xy)dx + (x^2 + 2y^2)dy$$

ب- حساب المشتقات المتبادلة:

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

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

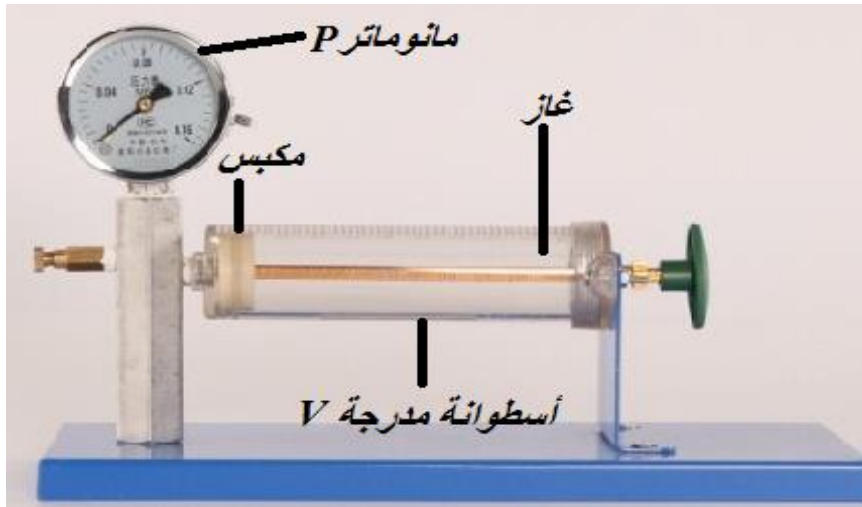
8. المتغيرات وتوابع دوال الحالة:

1. الغاز المثالي (*Gaz parfait*): هو كل غاز تتعدم فيه التفاعلات المتبادلة بين مكوناته (جزئياته)، حيث المسافة بين الجزيئات كبيرة جدا مقارنة بحجمها مثل: غاز الأرغون- النيون....

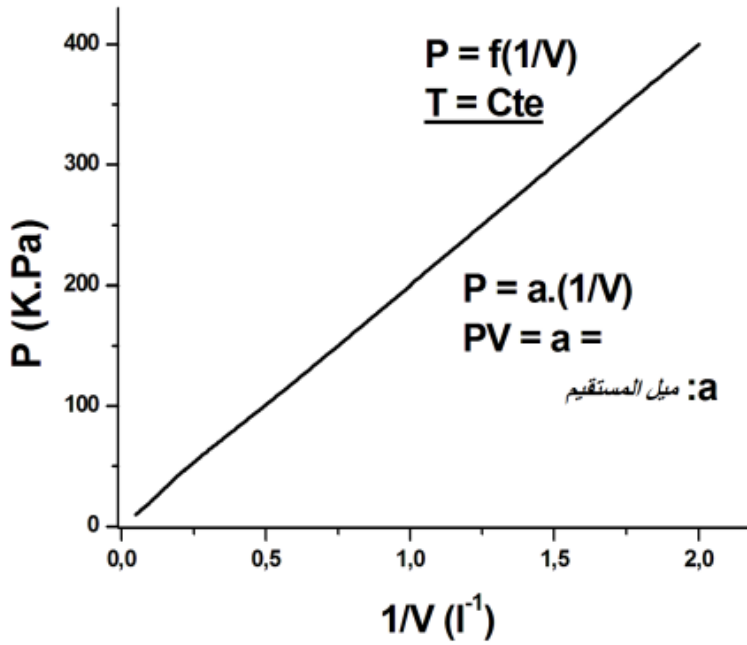
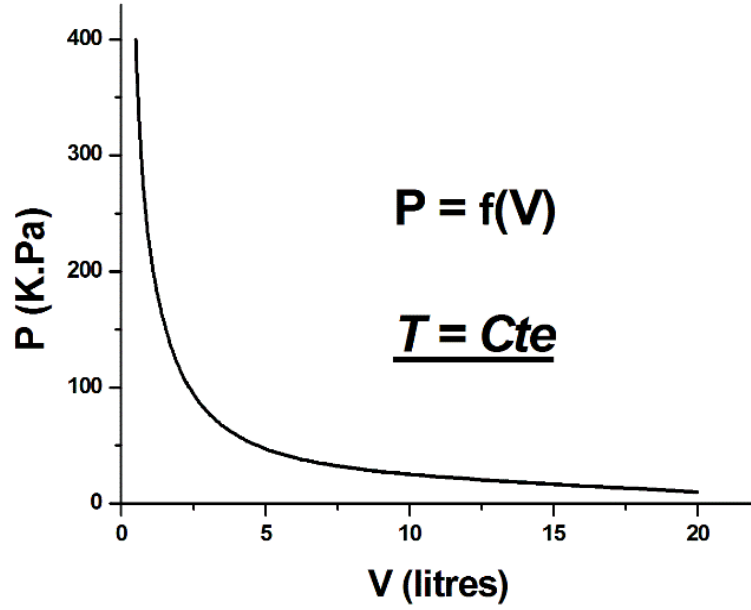
\* متغيرات الغازات: -الضغط P. - درجة الحرارة T. - الحجم V. - كمية المادة (كتلة m أو عدد المولات n).

2. العلاقة بين الضغط والحجم:

تجربة: تهدف التجربة إلى وضع غاز داخل أسطوانة مزودة بمكبس، ثم نقوم بتسجيل قيمتي الضغط والحجم بعد كل إنضغط وذلك بثبوت درجة الحرارة و كمية المادة.



P (KPa)	V (l)	(1/V) (l <sup>-1</sup> )	PV (KPa.l)
10	20.0	0.05	200
25	8.0	0.125	200
50	4.0	0.225	200
100	2.0	0.500	200
200	1.0	1.00	200
300	0.66	1.50	200
400	0.50	2.00	200

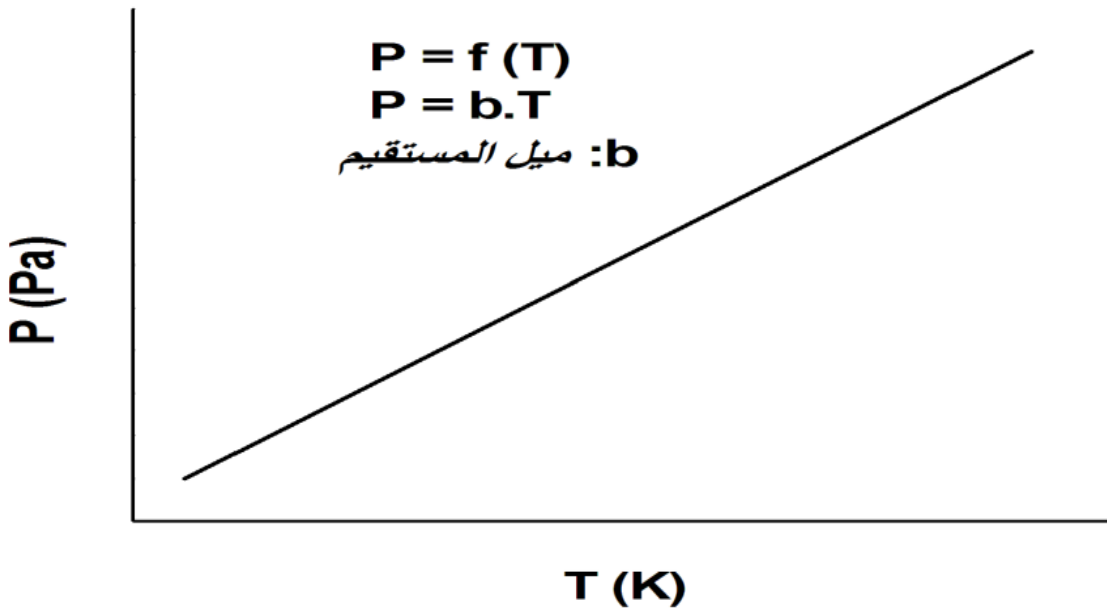
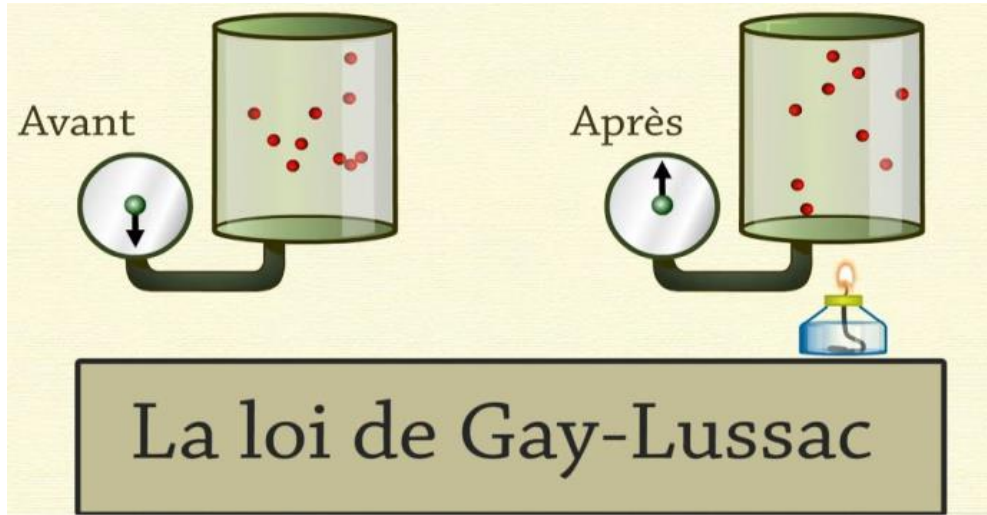


من خلال قيم التجربة نلاحظ أنه كلما زاد الضغط تناقص الحجم. إذن: بثبوت درجة الحرارة، فإن الجداء  $P.V$  لنفس الكمية من الغاز يبقى ثابتاً.

$$P_1V_1 = P_2V_2 = \dots = P_nV_n = PV = \text{ثابت}$$

تسمى هذه العلاقة بـ: علاقة BOYLE-MARIOTTE

**3. العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة:** في هذه التجربة نثبت كمية المادة والحجم. نضع غاز مثالي داخل وعاء ذو حجم ثابت، نقوم بتغيير درجة الحرارة ونقرأ قيمة الضغط عند كل تغيير.

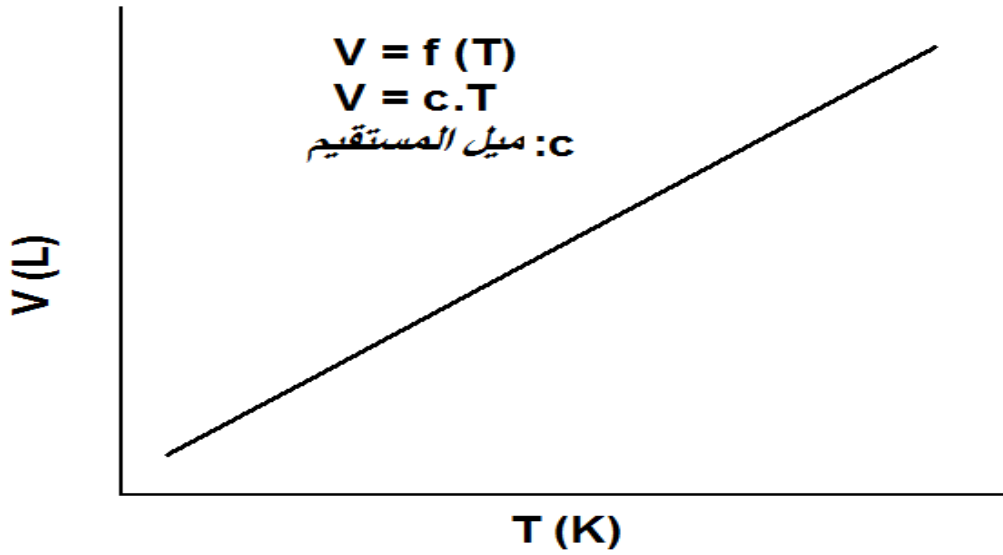
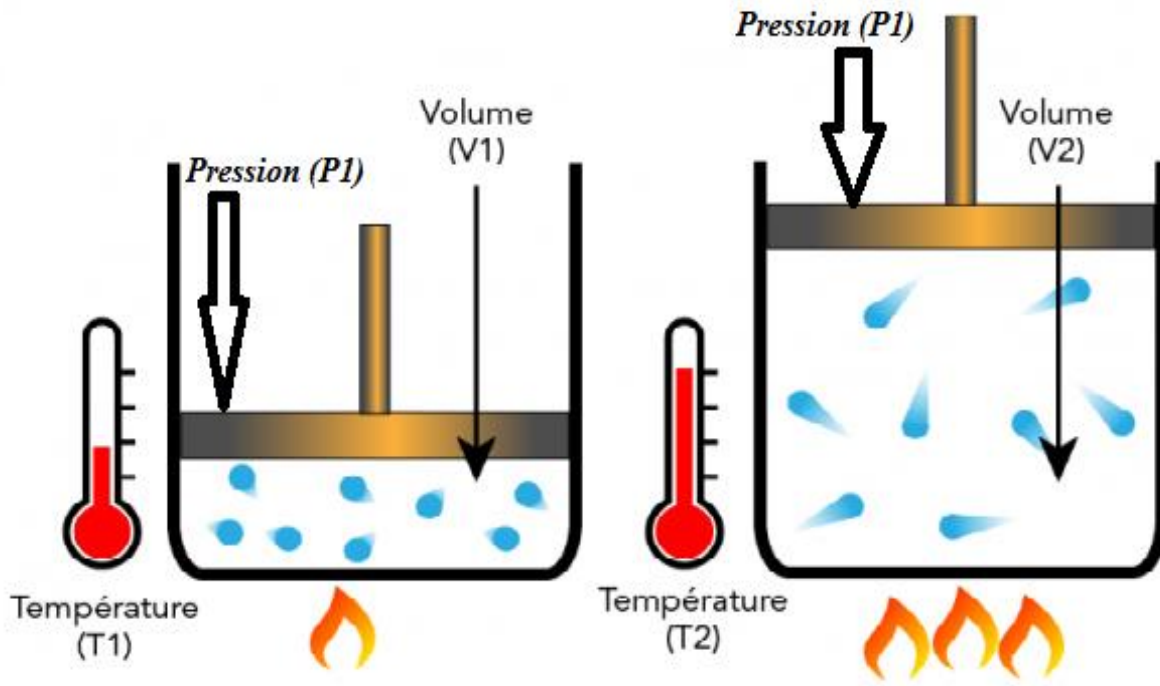


بارتفاع درجة الحرارة أي أن الطاقة الحركية تزداد ومنه تزايد احتمال إصطدام الدقائق فيما بينها. بما أن الحجم ثابت فإنه ينتج العلاقة التالية بين كل من الضغط ودرجة الحرارة:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \dots = \frac{P_n}{T_n} = \text{ثابت}$$

تسمى هذه العلاقة بقانون **GAY-LUSSAC**.

4. **العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة:** في هذه التجربة نثبت الضغط وكمية المادة. بنفس الطريقة نقوم بتثبيت الضغط وتغيير درجة الحرارة، هذا التغيير في درجة الحرارة يؤدي إلى التغيير في الحجم.

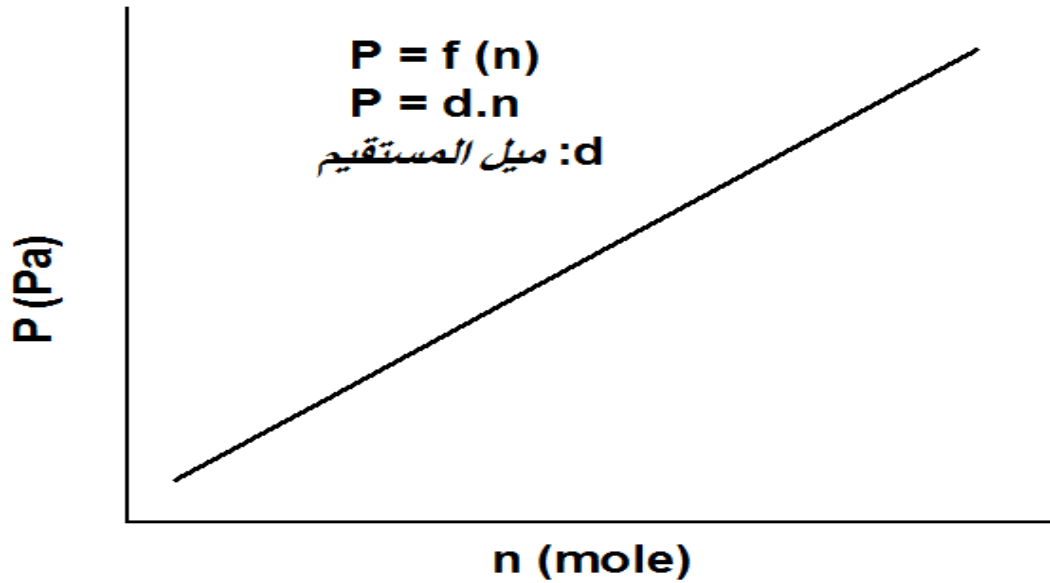


بثبوت الضغط نجد:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = \frac{V_n}{T_n} = \text{ثابت}$$

تسمى هذه العلاقة بقانون CHARLES.

5. العلاقة بين الضغط وكمية المادة: في هذه المرة نقوم بتهيئة الحجم ودرجة الحرارة ثم نقوم بتغيير عدد مولات الغاز ونقرأ في كل مرة قيمة الضغط.



إذن يمكن إستنتاج العلاقة التالية:

$$\frac{P_1}{n_1} = \frac{P_2}{n_2} = \dots = \frac{P_n}{n_n} = \text{ثابت}$$

من خلال العلاقات السابقة نجد أن:

$$PV = a \Rightarrow P = a * \left(\frac{1}{V}\right)$$

$$\frac{P}{T} = b \Rightarrow P = b * T$$

$$\frac{V}{T} = c \Rightarrow V = c * T$$

$$\frac{P}{n} = d \Rightarrow P = d * n$$

6.العلاقة العامة للغازات المثالية: من العلاقات السابقة لاحظنا أن الضغط P يتناسب طرذا مع درجة الحرارة T و كمية المادة n وعكسا مع الحجم V و منه:

$$P = \frac{C^{te} \cdot T \cdot n}{V} \Rightarrow P \cdot V = C^{te} \cdot T \cdot n = R \cdot n \cdot T \Rightarrow R = \frac{P \cdot V}{n \cdot T}$$

حيث **R**: ثابت الغازات المثالية.

قيم ثابت الغازات المثالية في الشروط النظامية من درجة الحرارة والضغط:

$$R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 1,987 \approx 2 \text{ Cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0,082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

حيث  $T = 0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$  ومنه يمكن الإستنتاج أن  $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15$

7. قانون الضغوط الجزئية (Loi de DALTON): ليكن  $V$  حجم الخليط الغازي الذي نعتبره مثاليا و المتواجد عند درجة الحرارة  $T$ . الضغط المقاس  $P$  هو ضغط الخليط، وكمية المادة لهذا النظام هو مجموع عدد مولات كل مكونات هذا الخليط.

$$PV = nRT \iff \text{لدينا غاز مثالي}$$

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

$$\begin{cases} P_1V = n_1RT \\ P_2V = n_2RT \\ P_iV = n_iRT \end{cases} \quad \begin{cases} P_TV = n_TRT \\ P_T = \sum P_i \end{cases}$$

الضغط الكلي للخليط الغازي:  $P_T$

ولحساب ضغط كل غاز من هذا الخليط، نقوم بعزل هذا الغاز في وعاء له نفس الحجم  $V$  وتحت نفس درجة الحرارة.

\*الضغط الجزئي  $P_i$  للمركب  $i$ .

$$\chi_i = \frac{n_i}{n_T} = \frac{P_i}{P_T} \iff \frac{P_iV}{P_TV} = \frac{n_iRT}{n_TRT} \iff \begin{cases} (2) P_TV = n_TRT & \text{للخليط} \\ (1) P_iV = n_iRT & \text{للمركب } (i) \end{cases}$$

$\chi_i$ : الكسر المولي للمركب  $i$ .

$$\sum \chi_i = 1 \quad \text{و} \quad 0 \leq \chi_i \leq 1 \quad \text{حيث} \quad \frac{\text{عدد المولات للمركب } i}{\text{عدد المولات للخليط الغازي}} = \chi_i$$

قانون دالتون: الضغط الجزئي لمركب هو عبارة عن جداء الضغط الإجمالي في الكسر المولي لنفس المركب  $i$ .

$$P_i = P_T \cdot \chi_i$$

سلسلة

تمارين



التمرين الأول:

- 1- لتكن المعادلة التفاضلية التالية:  $df = (2x + 3y^2)dx + (2xy)dy$ . هل  $f(x,y)$  دالة حالة؟  
 2- تكتب المعادلة التفاضلية لكمية الحرارة (Q) بدلالة الضغط (P) و درجة الحرارة (T) على الشكل التالي:

$$dQ = \left( \frac{-RT}{P} \right) dP + C_p(T) dT$$

- بحيث،  $C_p(T)$ : الحرارة النوعية المولية لغاز ما بدلالة درجة الحرارة فقط و R: ثابت الغازات المثالية.  
 • هل كمية الحرارة دالة حالة؟

التمرين الثاني:

1- ما مفهوم متغيرات الحالة الممتدة و المكثفة (وضح ذلك بمثال).

2- حول درجات الحرارة التالية إلى درجة Fahrenheit و Kelvin.

- درجة غليان غاز البروبان ( $-42,09^\circ\text{C}$ )
- درجة إنصهار معدن الصوديوم ( $97,72^\circ\text{C}$ ) و غليانه ( $883^\circ\text{C}$ ) .
- درجة تجمد و تبخر الماء النقي.

معطيات:  $T(\text{F}) = 1,8T(\text{C}) + 32$ ,  $T(\text{K}) = T(\text{C}) + 273,15$

3- أوجد القيم المتساوية لدرجة الحرارة في السلمين Fahrenheit و Celsius.

4- حول الضغوط التالية لـ: bar, Pa, atm, torr.

- الضغط الجوي على المريخ: 610 Pa.
- الضغط الجوي في مدينة مكسيكو: 580 torr.

5- في الشروط النظامية (العادية) من الضغط ودرجة الحرارة، يحجز واحد مول من غاز مثالي ذو حجم 22,4 لتر.

- أحسب ثابت الغازات المثالية R في الحالات التالية:  $(\text{bar} \cdot \text{m}^3)$ ,  $(\text{l} \cdot \text{mmHg})$ ,  $(\text{l} \cdot \text{atm})$ ,  $(\text{Pa} \cdot \text{m}^3)$ .
- أعط النتائج بـ:  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ ,  $\text{Cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ ,  $\text{l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ .
- ما هو المكافئ الطاقوي لـ: 1 l.atm بالجول (J) و الحرارة (Cal).

التمرين الثالث:

1- وعاء زجاجي حجمه 5 لتر يحتوي على الهيدروجين عند درجة حرارة  $40^\circ\text{C}$  و ضغط 2,57 atm. برد هذا الوعاء إلى حالة ثانية، حيث تصبح درجة حرارته  $25^\circ\text{C}$ . إذا اعتبرنا أن الهيدروجين غازا مثاليا. أحسب الضغط الجديد.

2- نوصل الوعاء السابق في حالته الثانية بوعاء آخر حجمه 5 لتر يحتوي على 20 g من الهواء عند الدرجة  $25^\circ\text{C}$ . أحسب:

- الضغط الكلي للخليط الغازي.
- الكسور المولية و الضغوط الجزئية لمكونات الخليط.

معطيات: تركيب الهواء (نسب كتلية):  $(\text{N}_2: 80\%, \text{O}_2: 20\%)$  O:16, H:1, N:14,

التمرين الرابع:

1. اسطوانة تحتوي على 765 ml من غاز البروبان عند ضغط  $1,25 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . ما هو الحجم الذي يشغله هذا الغاز إذا تم تقليل الضغط إلى  $10^5 \text{ Pa}$ ؟

2. كتلة من ثاني أكسيد الأكسجين مخزنة في حاوية صلبة بضغط  $1,63 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  ودرجة حرارة  $-50^\circ\text{C}$ . درجة مئوية. إلى أي درجة يجب تسخين الحاوية لجعل الضغط ضعف القيمة الحالية؟

3. كمية من الهيليوم الغازي تحتل حجماً قدره 22.4 لتر عند 0 درجة مئوية. ما هو حجم هذا الغاز إذا كانت درجة الحرارة 25 درجة مئوية وظل الضغط ثابتاً؟

## الحل النموذجي

التمرين الأول:

1- لتكون  $f(x,y)$  دالة حالة يجب ان تكون  $df$  معادلة تفاضلية تامة وصحيحة، بمعنى ان المشتقات المتبادلة فيما بينها متساوية (انظر المثال في الدرس)، ومنه لدينا:  $df = (2x + 3y^2)dx + (2xy)dy$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 2x + 3y^2, \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 2xy$$

$$\Rightarrow \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}{\partial y}\right]_x = 6y = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right), \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}{\partial x}\right]_y = 2y = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}\right)$$

$$\Rightarrow \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}{\partial y}\right]_x \neq \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}{\partial x}\right]_y \text{ أو بتعبير آخر } \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right) \neq \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}\right)$$

نستنتج ان المشتقات المتبادلة فيما بينها غير متساوية، ومنه  $df$  ليست معادلة تفاضلية تامة وصحيحة، إذن  $f(x,y)$  ليست دالة حالة.

2- هل كمية الحرارة  $Q(P,T)$  دالة حالة.

$$dQ = \left(\frac{-RT}{P}\right) dP + Cp(T) dT$$

بنفس طريقة السؤال السابق نجد أن:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{-RT}{P}\right), \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = Cp(T)$$

$$\Rightarrow \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T}{\partial T}\right]_P = \frac{-R}{P} = \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial P \partial T}\right), \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P}{\partial P}\right]_T = 0 = \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial P \partial T}\right)$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T}{\partial T}\right]_P \neq \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P}{\partial P}\right]_T \text{ أو بتعبير آخر } \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial P \partial T}\right) \neq \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial P \partial T}\right)$$

نستنتج ان المشتقات المتبادلة فيما بينها غير متساوية، ومنه  $dQ$  ليست معادلة تفاضلية تامة وصحيحة، إذن  $Q(P,T)$  ليست دالة حالة.

التمرين الثاني:

- 1- مفهوم متغيرات الحالة الممتدة والمكثفة (وضح ذلك بمثال).
- الممتدة: هي المتغيرات المتناسبة مع كمية المادة.
  - المكثفة: هي المتغيرات المتناسبة مع كمية المادة (أنظر الدرس).



قطعة حديد

m: الكتلة  
V: الحجم  
P: الضغط  
T: درجة الحرارة

مثال:

(1)  
 $m_1 = 20g$   
 $V_1 = 20 cm^3$   
 $T_1 = 20 °C$   
 $P_1 = 1 atm$

+

(2)  
 $m_2 = 20g$   
 $V_2 = 20 cm^3$   
 $T_2 = 20 °C$   
 $P_2 = 1 atm$



$m_{Tot} = m_1 + m_2 = 40g$   
 $V_{Tot} = V_1 + V_2 = 40 cm^3$

} ممتدة

$T_{Tot} = T_1 = T_2 = 20 °C$   
 $P_{Tot} = P_1 = P_2 = 1 atm$

} ممتدة

3- تحويل قيم درجات الحرارة:

°F	°K	°C	درجة الحرارة
-43.6	231.06	<b>-42.09</b>	غليان غاز البروبان
206.6	370.87	<b>97.72</b>	إنصهار معدن الصوديوم
1621.4	1156.15	<b>883</b>	غليان معدن الصوديوم
32	273.15	<b>0</b>	تجمد الماء النقي
212	373.15	<b>100</b>	تبخير الماء النقي

4- تحويل قيم الضغوط

torr	mmHg	atm	bar	Pa	الوحدة
4.57	4.57	0.006	0.0061	<b>610</b>	الضغط على المريخ
<b>580</b>	580	0.763	0.77327	77327	الضغط في ميكسيكو

$$1 atm = 1.01325 bar = 1.01325 \cdot 10^5 Pa = 760 mmHg = 760 torr.$$

5- حساب R ثابت الغازات المثالية بمختلف الوحدات

في الشروط النظامية أي أن:  $P = 1 atm = 1.01325 bar = 1.01325 \cdot 10^5 Pa$ ,  $T = 0 °C = 273.15 °K$

لدينا غاز مثالي:

$$PV = nRT \Rightarrow R = \frac{PV}{nT}$$

الجدول التالي يلخص قيم ثابت الغازات المثالية بالوحدات المطلوبة:

V	P	T (°kelvin)	n (mole)	R	الوحدة
22.4	1	273.15	1	0.082	$L \cdot atm \cdot mole^{-1} \cdot K^{-1}$
22.4	760	273.15	1	62.3637	$L \cdot mmHg \cdot mole^{-1} \cdot K^{-1}$
0.0224	1.01325	273.15	1	$8.314 \cdot 10^{-5}$	$bar \cdot m^3 \cdot mole^{-1} \cdot K^{-1}$
0.0224	$1.01325 \cdot 10^5$	273.15	1	8.314	$Pa \cdot m^3 \cdot mole^{-1} \cdot K^{-1}$
0.0224	$1.01325 \cdot 10^5$	273.15	1	8.314	$J \cdot mole^{-1} \cdot K^{-1}$
/	/	273.15	1	$1.987 \approx 2$	$Cal \cdot mole^{-1} \cdot K^{-1}$

$$1 Cal = 4.18 J = 4.18 Pa \cdot m^3$$

• المكافئ الطاقي لـ: 1 L.atm بالجول.

لدينا: 1 Joule = 1 Pa.m<sup>3</sup> و منه:  $1 L \cdot atm = 1 \cdot 10^{-3} (m^3) \cdot 1.01325 \cdot 10^5 (Pa) = 1.01325 \cdot 10^2 = 101.325 Pa \cdot m^3$

ومنه: 1 L.atm = 101.325 Joule.

التمرين الثالث:

1- حساب الضغط الجديد: بما أن الحجم ثابت خلال التحول فيمكن بذلك تطبيق قانون Gay-Lussac: أنظر الدرس.

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow P_2 = P_1 \frac{T_2}{T_1} = 2.57 * \frac{298}{313} = 2.44 \text{ atm}$$

2- حساب الضغط الكلي للخليط الغازي: عند وصل الوعاء السابق بوعاء جديد يتغير الحجم ومنه الحجم الكلي يصبح مجموع حجم غاز الهيدروجين والهواء معا. إذن:

$$P_{Tot} = \frac{n_{Tot}RT}{V_{Tot}} \dots \dots (1), R = 0.082 \text{ L. atm. mole}^{-1}. K^{-1}, T = 298^\circ K, V_{Tot} = 10L, n_{Tot} = ?$$

$$n_{Tot} = n_{H_2} + n_{N_2} + n_{O_2} \dots \dots \dots (2)$$

من السؤال السابق:

$$n_{H_2} = \frac{P_1 V}{RT_1} = \frac{2.57 * 5}{0.082 * 313} = 0.5 \text{ mole}$$

من نسبة الغازات في الهواء نجد:

$$\left( \begin{array}{l} 20g \text{ هواء} \rightarrow 100\% \\ m_{O_2} \rightarrow 20\% \end{array} \right) \Rightarrow m_{O_2} = 4g \Rightarrow n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}} = \frac{4}{32} = 0.125 \text{ mole}$$

$$m_{N_2} = m_{Tot} - m_{O_2} = 20 - 4 = 16g \Rightarrow n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}} = \frac{16}{28} = 0.571 \text{ mole}$$

$$(2) \Leftrightarrow n_{Tot} = 0.5 + 0.125 + 0.571 = 1.196 \text{ mole}$$

$$(1) \Leftrightarrow P_{Tot} = \frac{1.196 * 0.082 * 298}{10} = 2.922 \text{ atm}$$

• حساب الكسور المولية والضغط الجزئية: بتطبيق قانون دالتون:

$$x_i = \frac{P_i}{P_T} = \frac{n_i}{n_T}$$

باستعمال قيم كميات المادة نحسب الكسور الجزئية ثم نستنتج من خلالها الضغوط الجزئية.

O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	الكسر المولي
0.1	0.47	0.42	x <sub>i</sub>
0.2922	1.373	1.168	P <sub>i</sub> (atm)

التمرين الرابع:

1- حساب الحجم الجديد: بتطبيق قانون Boyle-Mariotte نجد:  $P_1V_1 = P_2V_2$

$$V_2 = V_1 \frac{P_1}{P_2} = \frac{1.25 * 10^5 * 765}{10^5} = 959ml$$

2- حساب درجة الحرارة النهائية: بتطبيق قانون Charles نجد:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow T_2 = T_1 \frac{P_2}{P_1}, P_2 = 2 * P_1$$

$$\Rightarrow T_2 = 2 * T_1 = 2 * (273.15 - 50) = 446.3^{\circ}K = 173.15^{\circ}C$$

3- حساب الحجم الجديد: بتطبيق قانون Gay-Lussac نجد:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow V_2 = V_1 \frac{T_2}{T_1} = 22.4 \frac{298}{273} = 24.5L$$

الفصل الثاني : مبدأ

الصفـر

للديناميكا الحرارية

## مبدأ الصفـر للديناميكا الحرارية

## 1. نص مبدأ الصفـر:

إذا توازنت جملتان حراريا مع جملة ثالثة، فإن الجمل الثالث متوازنة حراريا فيما بينها. كل الجمل المتوازنة حراريا فيما بينها تكون لها نفس مقدار الحالة والتي تسمى الحرارة.

2. مفهوم الحرارة (درجة الحرارة): عند وضع جملتين جنباً إلى جنب، الأولى ساخنة و الثانية باردة، نلاحظ أن الجسم الساخن يتقلص بمعنى تتناقص حرارته في حين أن الجسم البارد يتمدد و بالتالي تزداد حرارته، و هذا حسب مبدأ الصفـر.

إذا كانت الجملة الأولى كبيرة جدا بالنسبة للثانية فإن حرارة الجملة الأولى تتغير بمقدار صغير جدا، عكس درجة حرارة الجملة الثانية التي تتغير بمقدار كبير.

أ- الجملة الأولى: تفرض حرارتها على الجملة الثانية وتسمى مثبت للحرارة (Thermostat).

ب- الجملة الثانية: يمكنها الحصول على معلومات كمية عن درجة حرارة الجملة الكبيرة بمقياس خاصة ما تتغير بتغير درجة الحرارة تسمى محرار (Thermomètre).

1. سلم درجات الحرارة: كل ظاهرة فيزيائية قابلة للقياس و مرتبطة مباشرة بدرجة حرارة الجسم يمكن إستعمالها كمعلم للحرارة. بما أن هناك عدد لا متناهي من المحارير فإن هناك عدد لا متناهي من سلالم درجة الحرارة. أبسط محرار هو الميزان الذي يعتمد على تمدد الأجسام، و الميزان الأكثر إستعمالا هو الميزان الزئبقي.

- تمدد الأجسام (صلب، سائل)؛
- تغير الضغط (غاز)؛
- المقاومة الكهربائية؛
- القوة الكهروحرارية.

لتأسيس سلم درجات الحرارة يجب اتباع المراحل الأربعة التالية:

أ- إختبار الجسم الترمومتري (زئبق، غاز، كحول.... إلخ).

ب- إختبار الخاصية الفيزيائية X (الضغط، الحجم، المقاومة الكهربائية... إلخ) التي تتغير خطيا مع درجة الحرارة.

- الخاصية X لا تتغير إلا بتغير درجة الحرارة؛
- المحرار الذي يستعمل الخاصية X لا يغير في درجة حرارة الحمام المتواجد فيه.
- المحارير المماثلة تعطي نفس درجة الحرارة عند نفس الشروط.

ج- إختبار نقاط ثابتة في هذا السلم أي إختيار درجات حرارة ثابتة  $\theta_1$  و  $\theta_2$  تقيس خاصية الجسم الترمومتري  $X_1$  و  $X_2$ .

د- إختبار مقدار درجة الحرارة وذلك بتجزئة المجال  $(\theta_1 - \theta_2)$  إلى N جزء (أجزاء متساوية) حيث N جزء  $\theta_1 - \theta_2$ . إذا كانت الخاصية تتغير خطيا مع  $\theta$ ، فإن المجال  $(X_2 - X_1)$  يمكن تجزئته إلى N جزء. و منه :

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \theta_1 & X_1 \\ \hline \theta_2 & X_2 \\ \hline \end{array} \quad \theta = \theta_1 + \frac{X - X_1}{X_2 - X_1} \cdot N$$

مثال: درجة ذوبان الجليد تحت الضغط الجوي هي 0 درجة مئوية. و درجة غليان الماء في نفس الشروط هي 100 درجة مئوية. إذن

$$N = 100 - 0 = 100$$

$$\begin{cases} 1^\circ C \rightarrow \frac{V_{100} - V_0}{100} \\ \theta^\circ C \rightarrow V - V_0 \end{cases} \quad \theta = \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0} \cdot 100, \theta = \frac{X - X_1}{X_2 - X_1} \cdot 100 + 0$$

1.1. سلم سلسيس: يعرف السلم المئوي لدرجات الحرارة بالعلاقة الرياضية التالية:  $t = a \cdot x + b$  حيث:

t: درجة الحرارة؛

x: الخاصية الفيزيائية؛

a و b: قيم ثابتة تحسب من النقاط الثابتة.

• حساب a و b في السلم المئوي:  $\theta_2 = 100^\circ C$   $\theta_1 = 0^\circ C$ ,

$$t = \frac{X - X_1}{X_2 - X_1} \cdot 100 \Leftrightarrow b = \frac{-100X_0}{X_{100} - X_0}, b = \frac{100}{X_{100} - X_0} \Leftrightarrow \begin{cases} t_1 = 0 \Rightarrow ax_0 + b = 0 \\ t_{100} = 100 \Rightarrow ax_{100} + b = 100 \end{cases}$$

$$\beta = \left( \frac{X_{100} - X_0}{100 \cdot X_0} \right) \text{ حيث } X = X_0(1 + \beta \cdot t) \Leftrightarrow X = X_0 + t \left( \frac{X_{100} - X_0}{100} \right) \Leftrightarrow t = \frac{X - X_0}{X_{100} - X_0}$$

2.1. سلم فهرنهايت: هذا السلم يختلف عن السابق في النقاط الثابتة أي:  $\theta_1 = 32 F$ ,  $\theta_2 = 212 F$  حيث  $\theta_1$  تمثل درجة ذوبان الجليد و  $\theta_2$  تمثل درجة غليان الماء عند نفس الشروط السابقة.

\* ملاحظة: من بين نقائص سلم سلسيس فإنه يعطي درجات حرارة سالبة.

- بتغيير المادة الترمومترية و باحتفاظ نفس النقاط الثابتة، فإننا نتحصل على نفس قيم درجة الحرارة.

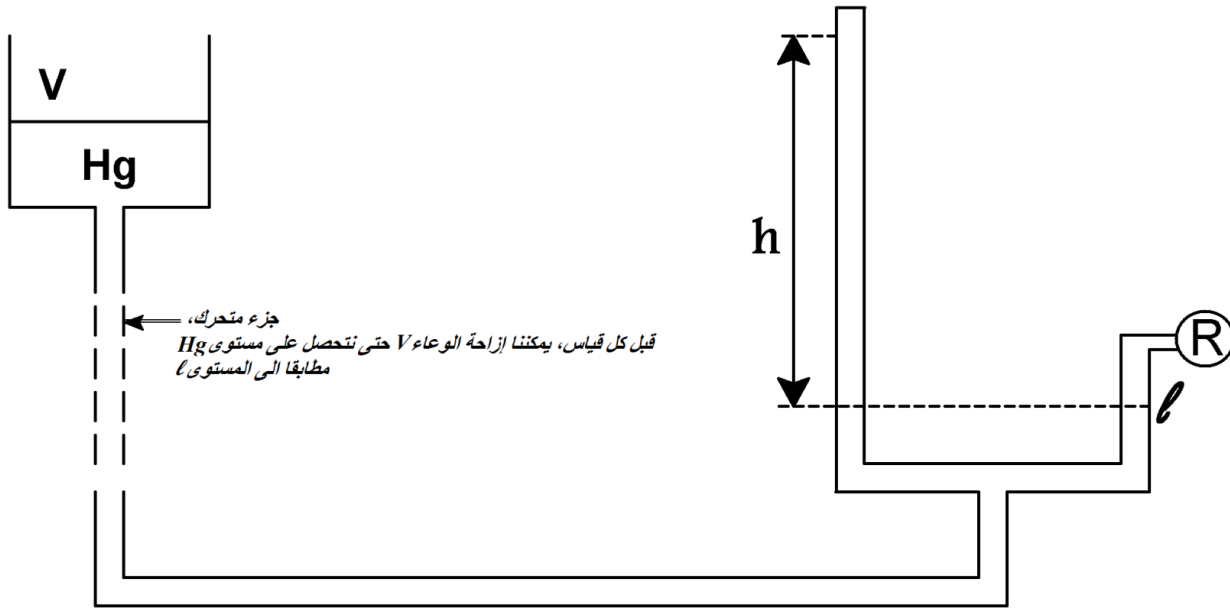
- المحرات الغازية (استعمال الأرغون او الهيدروجين) هي كذلك تختلف درجة حرارتها باختلاف المادة إلا عند النقاط الثابتة، و هذا يعني أن درجة الحرارة مرتبطة بطبيعة المادة الموجودة داخل المحرار. أما عندما يؤول الضغط إلى الصفر فإن درجة الحرارة تبقى ثابتة (نتحصل على نفس درجة الحرارة).

$$\theta = \lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{P - P_0}{P_{100} - P} \right) \cdot 100$$
 غير مرتبطة بطبيعة الغاز المستعمل:

3.1. أمثلة على المحارير الغازية: يتكون هذا المحر من الخزان (R) الذي يحتوي على كمية معينة من الغاز. ينغمس هذا الخزان في الحمام الذي نريد قياس درجة حرارته. إن قياس الطول h يكون بعد الحصول على التوازن الحراري.

$$\theta = \theta_1 + \left( \frac{P - P_0}{P_{100} - P_0} \right) \cdot N = \theta_1 + \left( \frac{h - h_0}{h_{100} - h_0} \right) \cdot N$$
 إذا كان الضغط يتغير خطيا بدلالة درجة الحرارة فإن:





4.1. السلم العالمي: للحصول على سلم عالمي (محر عالمي)، يمكننا استعمال غاز له خواص الغازات المثالية. و بما أن الغاز المثالي ليس له وجود في الطبيعة، فإنه يمكننا استعمال الغازات الحقيقية لأنها تسلك نفس الخواص الغازات المثالية عند ضغوط منخفضة. إذن

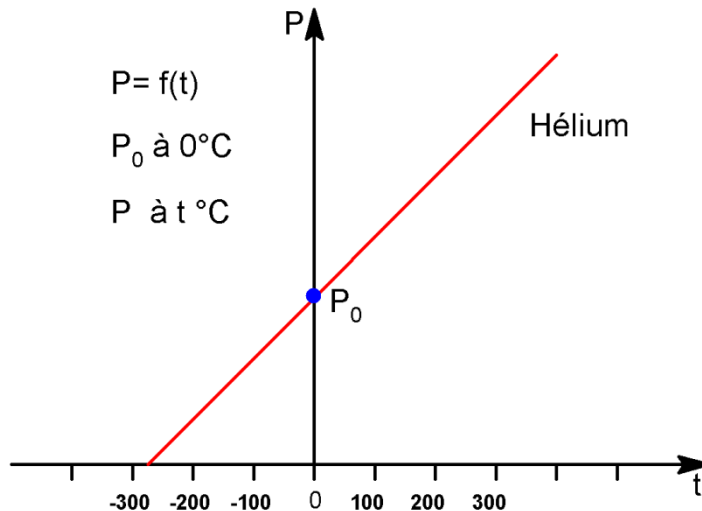
$$\text{عندما نؤول } P \text{ إلى الصفر فإن: } t = \left( \frac{P - P_0}{P_{100} - P_0} \right) \cdot 100$$

$$P = P_0(1 + \beta t), \quad t = \frac{-P_0}{P_{100} - P_0} \cdot 100 \leftarrow 0 \leftarrow P \quad \text{حيث } \beta = \frac{P - P_0}{P_{100} \cdot P_0}$$

5.1. السلم المطلق: من أجل حجم ثابت، فإن ضغط الغاز يتغير بدلالة درجة الحرارة المئوية وفق العبارة  $P = P_0(1 + \beta t)$ . إن رسم الدالة  $P = f(t)$  يعطي مستقيما ميله مرتبط بقيمة المعامل  $\beta$ .

بالنسبة لغاز الهيليوم فإن المستقيم يمتد الى الفاصلة -273 درجة مئوية. اما بالنسبة للغازات الأخرى فإن إمتداد المستقيم يقطع محور  $t$  في الفواصل القريبة من الفاصلة  $t = -273 \text{ °C}$ .

القيمة المتوسطة لهذه القيم تعطينا قيمة درجة الحرارة  $t = -273,15 \text{ °C}$ .



يمكننا كتابة معادلة المستقيم (متوسط المستقيمات) بالشكل التالي:

$$P = P_0 \left( 1 + \frac{1}{273,15} \cdot t \right), \Rightarrow \beta = \frac{1}{273,15}$$

نفترض أن  $T = t + 273,15$  ومنه:

$$P = P_0 \left( 1 + \frac{1}{273,15} \cdot t \right) = P_0 \left( \frac{273,15 + T - 273,15}{273,15} \right)$$

$$P = P_0 \left( \frac{1}{273,15} \cdot T \right) = P_0 \beta T$$

تعرف درجة الحرارة المطلقة (الكلفن) بالعلاقة التالية:  $T = t + 273.15$

حيث  $T$  درجة الحرارة المطلقة بالـ (K) ، و  $t$  درجة الحرارة المئوية بالـ (°C).

- **طريقة ثانية لتعيين السلم المطلق:** يمكننا ملاحظة وجود درجة حرارة دنيا  $\theta_{\min}$  والتي توافق ( $P_{\min}$ ) (لا يمكن أن تكون قيمة الضغط سالبة) والتي لا يمكن إعطاء درجة حرارة أصغر من  $\theta_{\min}$ .  $\theta_{\min} = 0 \text{ K}$  وتعرف بالـ صفر المطلق. الصفر المطلق هي درجة حرارة دنيا والتي لا يمكن تخفيض درجة حرارة جسم ما بعدها.

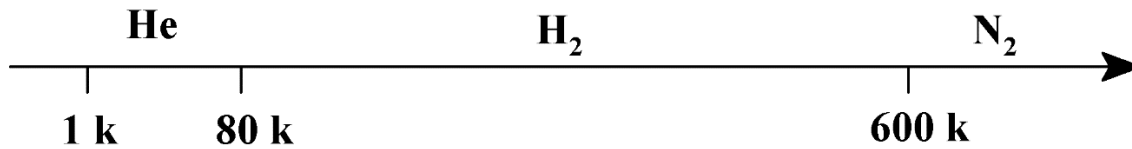
$$\theta = \theta_1 + \frac{P - P_0}{P_{100} - P_0} \cdot 100$$

$$\theta = \frac{P - P_0}{P_{100} - P_0} \cdot 100$$

$$\theta_{\min} = \frac{-P_0}{P_{100} - P_0} \cdot 100 = -273.15 \text{ °C} \Rightarrow \theta_{\min} = 0 \text{ K} = -273,15 \text{ °C}$$

$$T = t(\text{°C}) + 273,15 \text{ إذن}$$

بهذه الطريقة يمكن اعتبار درجة الحرارة مقدار مقاس، و الغاز الأكثر استعمالا هو غاز الهيدروجين. غير أنه في جوار القيمة  $80 \text{ K}$  يعوض غاز الهيدروجين بغاز الهيليوم لأن درجة  $80 \text{ K}$  هي درجة تكثيف غاز الهيدروجين، و باستعمال الهيليوم يمكننا النزول إلى  $1 \text{ K}$ . أما لقياس درجة حرارة أعلى من  $600 \text{ K}$  فإنه يعوض غاز الهيدروجين بغاز الأروت.



هناك محرات عالمية أخرى.

**6.1. المقاومة الكهربائية R:** المحرات الغازية هي الأكثر استعمالا، لكن يمكننا استعمال محرات عالمية أخرى ذات خواص فيزيائية كالمقاومة الكهربائية، هذه المحرات تستعمل لقياس درجات حرارة مرتفعة.

مثال: ليكن سلك من البلاتين حيث يمكننا قياس درجة مقاومته عند درجة الحرارة المحصورة في المجال التالي:

$$0 \text{ °C} < t < 650 \text{ °C}, \mathbf{R = R_0 (1 + at + bt^2)}$$

حيث:  $R_0$  ثابت،  $a$  و  $b$  ثابت تستنتج من النقاط الثابتة.

## 2-2. مفهوم كمية الحرارة:

لتكن لدينا جملتين موضوعتين مع بعضهما البعض و بدرجات حرارة مختلفة، فإنه يحدث إنتقال حراري بينهما (حسب مبدأ الصفر) حتى نتحصل على حالة توازن و التي يعبر عنها بدرجة حرارة التوازن  $T_f$ .

لحساب درجة حرارة التوازن لدينا ثلاث حالات:

أ- الحالة الأولى: الجملتان من نفس الطبيعة و الكمية فإن :  $T_f = \frac{T_1+T_2}{2}$

ب- الحالة الثانية: الجملتان من نفس الطبيعة و بكميات مختلفة فإن:  $T_f = \frac{m_1T_1+m_2T_2}{m_1+m_2}$

حيث :  $m_1, m_2$  كتلة الجملة الأولى و الثانية على الترتيب.

$T_1, T_2$  درجة حرارة الجملة الأولى و الثانية على الترتيب.

مثال : الجملة 1: 10g من الماء عند الدرجة  $50^\circ\text{C}$

الجملة 2: 20g من الماء عند الدرجة  $35^\circ\text{C}$

و منه:  $T_f = \frac{10*50+20*35}{10+20} = 40^\circ\text{C}$

$$m_1(T_f - T_1) + m_2(T_f - T_2) = 0$$

لعدة جمل:  $\sum_{i=1}^n m_i(T_f - T_i) = 0 \Leftrightarrow T_f = \frac{\sum m_i T_i}{\sum m_i}$

ج- الحالة الثالثة: الجملتان مختلفتان في الطبيعة و الكمية فإن:

$$T_f = \frac{m_1 cp_1 T_1 + m_2 cp_2 T_2}{m_1 cp_1 + m_2 cp_2}$$

$$\Rightarrow m_1 cp_1 (T_f - T_1) + m_2 cp_2 (T_f - T_2) = 0$$

إذن :  $\sum_{i=1}^n m_i cp_i (T_f - T_i) = 0 \Leftrightarrow T_f = \frac{\sum m_i cp_i T_i}{\sum m_i cp_i}$

حيث  $cp_i$  معامل مرتبط بطبيعة المادة يسمى الحرارة النوعية.

و الجداء  $m_i cp_i$  يسمى السعة الحرارية وحدتها  $\text{J.k}^{-1}$ .

2-1-1. الحرارة النوعية الكتلية : هي الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جسم كتلته 1 غرام بدرجة واحدة.

وحدها:  $\text{Cal.g}^{-1}.\text{k}^{-1}$  أو  $\text{J.g}^{-1}.\text{k}^{-1}$

2-1-2. الحرارة النوعية المولية  $cp_i$  : هي الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جسم كميته 1 مول بدرجة واحدة.

وحدها:  $\text{Cal.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$  أو  $\text{J.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$

ملاحظة: الحرارة النوعية ل 1 غرام من الماء هي  $1 \text{ Cal.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$  و هي الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة 1 غرام من الماء من  $14.5^\circ\text{C}$  الى  $15.5^\circ\text{C}$  تحت الضغط الجوي.

إن كمية الحرارة لجمل مختلفة في الطبيعة و الكمية تكتب على شكل جداء ثلاث عوامل، هذه العوامل هي: الكتلة، الحرارة النوعية  $cp_i$ ، الفرق في درجة الحرارة.

$$\sum_{i=1}^n Q_i = \sum_{i=1}^n m_i cp_i (T_f - T_i) = 0$$

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0 \iff n = 3 \text{ إذا كان}$$

حيث:  $Q_1$  كمية حرارة الجملة (1)،  $Q_2$  كمية حرارة الجملة (2)،  $Q_3$  كمية حرارة الجملة (3).

إنطلاقا من المعادلة:  $\sum_{i=1}^n Q_i = 0$  نلاحظ أنه عند وضع جنب الى جنب جملتان، فإن كمية الحرارة المتبادلة بين جسم ما و باقي الاجسام معدومة. لأنه كمية الحرارة الممنوحة من طرف أحد الأجسام تكتسب حتما من طرف الجسم الثاني.

#### ملاحظة:

(1) إشارة كمية الحرارة:

- الإشارة + إذا كان النظام او الجملة إكتسب كمية حرارة  $Q > 0$ .

- الإشارة - إذا كان النظام او الجملة فقد كمية حرارة  $Q < 0$ .

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

$$c_p = a + bT + cT^2 + \dots, c_p = f(t)$$

إذا كانت:  $C_p = a + b \cdot T$ ، يمكن حساب كمية الحرارة بالطريقة التالية:

$$dQ = mcpdT \Rightarrow Q = \int_{T_i}^{T_f} mcpdT = \int_{T_i}^{T_f} m(a + bT)dT$$

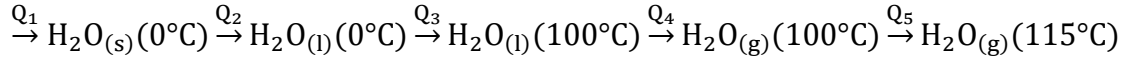
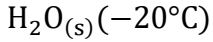
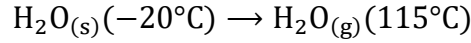
بما ان  $m$  ثابت فإن:

$$Q = m \int_{T_i}^{T_f} (a + bT)dT$$

**3-2. الحرارة اللاتية:  $L$  (Chaleur latente):** هي الحرارة اللازمة لتغير الطور لوحدة واحدة أي بكمية 1 مول أو 1 غرام و ذلك بثبوت درجة الحرارة و الضغط.  $(\text{Cal.mol}^{-1})$  او  $(\text{Cal.g}^{-1})$ .

عند درجة الحرارة  $273\text{K}$  نسمي  $(L)$  بالحرارة اللاتية لنوبان الجليد  $L_f$ . أما عند درجة الحرارة  $373\text{K}$  فإنها تسمى الحرارة اللاتية لتبخير الماء  $L_{vap}$ .

مثال:



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

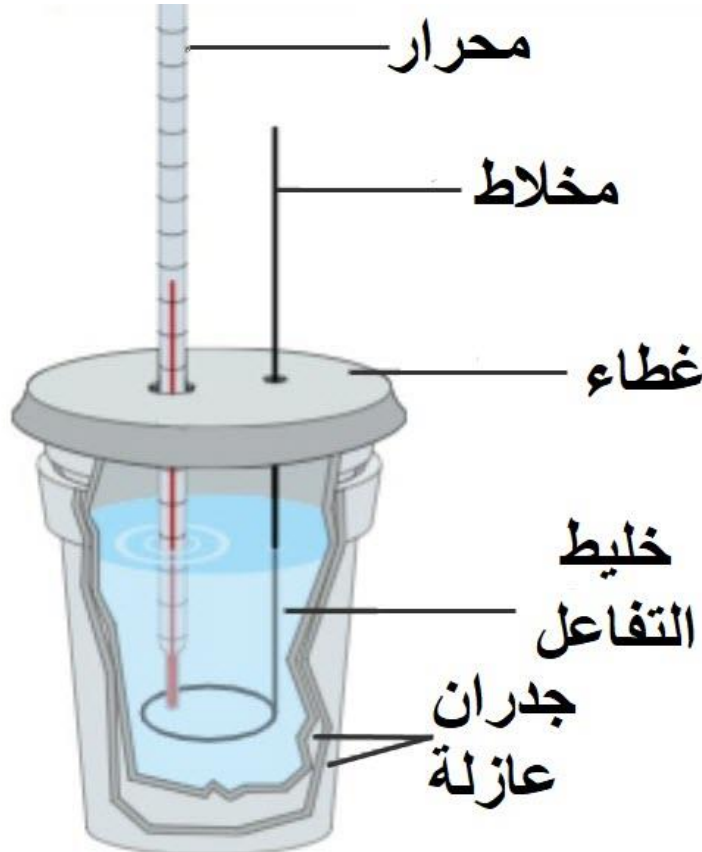
$$Q_1 = m \int_{253}^{273} c_{p(s)} dT, Q_2 = Q_f = mL_f,$$

$$Q_3 = m \int_{273}^{373} c_{p(l)} dT, Q_4 = Q_{vap} = mL_{vap}, Q_5 = m \int_{373}^{388} c_{p(g)} dT$$

4-2. قياس كمية الحرارة : لقياس كمية الحرارة نستعمل المسعر الحراري (Calorimètre) و الذي يعتمد على تطبيق مبدأ الصفر. يتكون هذا الجهاز من وعاء فولاذي، معزول على الوسط الخارجي و ذلك بوضعه داخل غلاف عازل.

نضع داخل الوعاء كتلة من الماء  $m$  حرارتها النوعية  $c_p$ . حسب مبدأ الصفر فإن مجموع كميات الحرارة معدوم. لقياس درجة الحرارة داخل الوعاء نستعمل محرار و مخلاط حتى نتحصل على درجة حرارة متجانسة داخل الوعاء. إذن الجملة تتكون من (إناء مسعري + محرار + مخلاط + ماء)، حيث المحرار والمخلاط يدعيان من لواحق الإناء.

ملاحظة : المسعر الحراري = الإناء + لواحقه.



$$\sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_{\text{المسعر}} + Q_{\text{الجملة}} = 0 \Rightarrow Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow |Q_1| = |Q_2|$$

• حساب السعة الحرارية للمسعر: (القيمة بالماء او بالكتلة المائية)

لحساب السعة الحرارية للمسعر  $C_{\text{cal}}$ ، نضع  $m_1$  من الماء داخل مسعر حراري، ثم نقرأ درجة الحرارة ولتكن  $T_0$ ، ثم نضيف  $m_2$  من الماء ذو دلرجة حرارة  $T_1$  داخل المسعر. بعد التوازن الحراري نسجل درجة الحرارة النهائية ولتكن  $T_f$ . من خلال مبدأ الصفر:

$$\begin{aligned} \sum_i^{i=n} Q_i = 0 &\Rightarrow (m_1 c p_1 + C_{\text{cal}})(T_f - T_0) + m_2 c p_2 (T_f - T_1) = 0 \\ &\Rightarrow m_1 c p_1 (T_f - T_0) + C_{\text{cal}}(T_f - T_0) + m_2 c p_2 (T_f - T_1) = 0 \\ &\Rightarrow C_{\text{cal}} = \frac{- [m_1 c p_1 (T_f - T_0) + m_2 c p_2 (T_f - T_1)]}{(T_f - T_0)} \end{aligned}$$

وحدة  $C_{\text{cal}}$  هي:  $[C_{\text{cal}}] \equiv [\text{Cal}][\text{K}^{-1}]$

الثابت:  $M_{\text{eau.eq}} = C_{\text{cal}}$  للمسعر الحراري يعطينا كمية الماء بالغرام التي تمتص نفس كمية الحرارة الممتصة من طرف المحر و المخلاط و الجدران العازلة.

• ملاحظة:

- ✓ تقاس درجة الحرارة في المسعر باستعمال المحر الزئبقي و الذي يستعمل في المجال  $0-100^\circ\text{C}$ .
- ✓ من أجل قياس درجة حرارة اقل من الصفر او اكبر من 100 يعوض الماء بالانحاس ذو الكتلة  $m$ .
- استعمال المسعر ذو الضغط الثابت: لقياس درجة الحرارة تحت ضغط ثابت، نستعمل نفس المسعر السابق لكنه مفتوح من الأعلى و بالتالي يكون تحت ضغط جوي (ضغط ثابت)، ثم نحسب كمية الحرارة بنفس الطريقة السابقة.

سلسلة

تمارين

التمرين الأول:

نضع 50 g من الماء في مسعر حراري ثم نقيس درجة حرارة الجملة فنجدها  $20^{\circ}\text{C}$  ، نضيف لهذه الكمية 50 g من الماء ذو الدرجة  $30^{\circ}\text{C}$  فنلاحظ توازن الجملة عند  $24^{\circ}\text{C}$ .

- استنتج السعة الحرارية للمسعر.

في نفس المسعر السابق، نضع 100 g من الماء ذو الدرجة  $20^{\circ}\text{C}$  و 100 g من الزيت ذو الدرجة  $100^{\circ}\text{C}$  فنتوازن الجملة عند الدرجة  $45^{\circ}\text{C}$ .

- أحسب الحرارة النوعية للزيت  $C_p$ .

في نفس المسعر السابق، كم ستصبح درجة الحرارة النهائية إذا أضفنا 10 g من الجليد عند الدرجة  $0^{\circ}\text{C}$  لـ 100 ml من الماء ذو الدرجة  $40^{\circ}\text{C}$ .

معطيات:  $L_{\text{fusion}} ; 273^{\circ}\text{K} = 334,4 \text{ J/g}$  ;  $C_p(\text{H}_2\text{O-liquid})=4180 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

التمرين الثاني:

1- نضع كتلة  $m$  من الماء والمتواجدة عند درجة حرارة  $T_1$  في مسعر حراري عند درجة حرارة  $T_2$  فكانت درجة حرارة توازن الجملة هي  $T_f$ .

• لتكن  $C_{\text{cal}}$  السعة الحرارية للمسعر. أعط عبارة السعة الحرارية للمسعر بدلالة:  $T_1, m, C_{p\text{H}_2\text{O}}, T_f, T_2$ .

معطيات:  $m = 200 \text{ g}$ ,  $C_{p\text{H}_2\text{O}} = 4.18 \text{ j/g.K}$ ,  $T_1 = 27.4^{\circ}\text{C}$ ,  $T_2 = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $T_f = 26.7^{\circ}\text{C}$ .

2- نضع كتلة من الالمنيوم ذات درجة حرارة  $T_1$  داخل المسعر يحتوي على 250 g من الماء عند الدرجة  $T_2$ .

• أحسب الحرارة النوعية الكتلية للالمنيوم  $C_{p\text{Al}}$ .

معطيات:  $m_{\text{Al}} = 87 \text{ g}$ ,  $C_{p\text{H}_2\text{O}} = 4.18 \text{ j/g.K}$ ,  $T_1 = 87^{\circ}\text{C}$ ,  $T_2 = 18.5^{\circ}\text{C}$ ,  $T_f = 22.9^{\circ}\text{C}$ .

التمرين الثالث:

ما هي كمية الحرارة اللازمة لتحويل قطعة من الجليد كتلتها 10 g عند الدرجة  $10^{\circ}\text{C}$  إلى بخار ماء عند الدرجة  $120^{\circ}\text{C}$ .

معطيات:

- الحرارة اللاطية لذوبان الجليد:  $L_f = 335 \text{ J/g}$
- الحرارة اللاطية لتبخر الماء:  $L_v = 2263 \text{ J/g}$
- الحرارة النوعية الكتلية للجليد:  $C_p(\text{solide}) = 2.14 \text{ J/g.C}$
- الحرارة النوعية الكتلية للماء السائل:  $C_p(\text{liquide}) = 4.18 \text{ J/g.C}$
- الحرارة النوعية الكتلية لبخار الماء:  $C_p(\text{gaz}) = 2.02 \text{ J/g.C}$



## الحل النموذجي

التمرين الأول:1- حساب السعة الحرارية للمسعر  $C_{cal}$ .

بما ان المسعر عازل فإن:

$$\sum_i^{i=n} Q_i = 0 \Rightarrow Q_{\text{ماء(ساخن)}} + Q_{\text{ماء(بارد)}} + Q_{\text{مسعر}} = 0$$

$$\Rightarrow m_{\text{ماء(ساخن)}} C_{p_{\text{ماء}}}(24 - 30) + m_{\text{ماء(بارد)}} C_{p_{\text{ماء}}}(24 - 20) + C_{cal}(24 - 30) = 0$$

$$\Rightarrow 50 * 4.18 * 6 + 50 * 4.18 * 4 + 6 * C_{cal} = 0$$

$$\Rightarrow C_{cal} = 105 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

2- حساب الحرارة النوعية للزيت  $C_{p_{\text{زيت}}}$ :

بنفس الطريقة السابقة لدينا:

$$\sum_i^{i=n} Q_i = 0 \Rightarrow Q_{\text{ماء}} + Q_{\text{زيت}} + Q_{\text{مسعر}} = 0$$

$$\Rightarrow m_{\text{ماء}} C_{p_{\text{ماء}}}(45 - 20) + m_{\text{زيت}} C_{p_{\text{زيت}}}(45 - 100) + C_{cal}(45 - 20) = 0$$

$$\Rightarrow C_{p_{\text{زيت}}} = 238.6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

3- حساب درجة الحرارة النهائية:

$$\sum_i^{i=n} Q_i = 0 \Rightarrow Q_{\text{ماء}} + Q_{\text{جليد ذائب}} + Q_{\text{مسعر}} = 0$$

$$Q_{\text{ماء}} = m C_p (T_f - 40) = 100 * 4.18 * (T_f - 40)$$

$$Q_{\text{fusion}} = m * L_{\text{fusion}} = 10 * 334.4 = 3344 \text{ J}$$

$$Q_{\text{جليد ذائب}} = m C_p (T_f - 0) = 10 * 4.18 * T_f$$

$$Q_{\text{مسعر}} = C_{cal} (T_f - 40) = 105 * (T_f - 40)$$

و بذلك نجد:  $T_f = 31.4 \text{ } ^\circ\text{C}$

التمرين الثاني:

1- إيجاد عبارة السعة الحرارية وحساب قيمتها:

$$\sum_i^{i=n} Q_i = 0 \Rightarrow Q_{\text{ماء}} + Q_{\text{مسعر}} = 0 \Rightarrow mCp(T_f - T_1) + C_{\text{Cal}}(T_f - T_2)$$

$$\Rightarrow C_{\text{Cal}} = \frac{-mCp(T_f - T_1)}{(T_f - T_2)} = \frac{-200 * 4.18 * (26.7 - 27.4)}{26.7 - 20} = 87.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

2- حساب الحرارة النوعية للزيت زيت Cp:

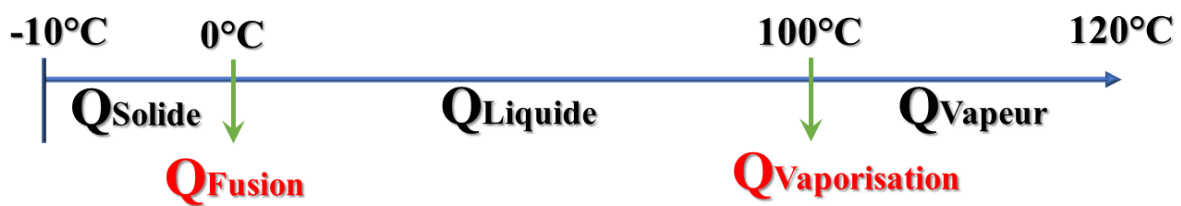
بنفس الطريقة السابقة لدينا:

$$\sum_i^{i=n} Q_i = 0 \Rightarrow Q_{\text{ماء}} + Q_{\text{Al}} + Q_{\text{مسعر}} = 0$$

$$\Rightarrow m_{\text{ماء}} Cp_{\text{ماء}}(22.9 - 18.5) + m_{\text{Al}} Cp_{\text{Al}}(22.9 - 87) + C_{\text{Cal}}(22.9 - 18.5) = 0$$

$$\Rightarrow Cp_{\text{Al}} = \frac{-(m_{\text{ماء}} Cp_{\text{ماء}} + C_{\text{Cal}})(22.9 - 18.5)}{m_{\text{Al}}(22.9 - 87)} = \frac{-(250 * 4.18 + 87.3) * 4.4}{87 * (-64.1)}$$

$$\Rightarrow Cp_{\text{Al}} = 0.89 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

التمرين الثالث:

$$Q_{\text{Tot}} = Q_{\text{Solide}} + Q_{\text{fusion}} + Q_{\text{Liquide}} + Q_{\text{Vaporisation}} + Q_{\text{Vapeur}}$$

$$\Rightarrow Q_{\text{Tot}} = mCp_{\text{Solide}}\Delta T + mL_{\text{fusion}} + mCp_{\text{Liquide}}\Delta T + mL_{\text{Vaporisation}} + mCp_{\text{Vapeur}}\Delta T$$

$$\Rightarrow Q_{\text{Tot}} = 10 * [2.14 * (0 - (-10)) + 335 + 4.18 * (100 - 0) + 2263 + 2.02 * (120 - 100)]$$

$$\Rightarrow Q_{\text{Tot}} = 30778 \text{ Joule}$$

الفصل الثالث : المبدأ

الأول للديناميكا

الحرارية وتطبيقاته

## الفصل الثالث: المبدأ الأول للديناميكا الحرارية وتطبيقاته

1. التحول: نقول أن هناك تطور أو تحول للنظام إذا كان أحد المتغيرات الحالة الابتدائية (A) تختلف عن الحالة النهائية (B).

الحالة A ←	الحالة B
P	P
V	V
T	T
n	n

1.1. التحول الحلقي (cycle): هو تحول بحيث تكون الحالة الابتدائية هي نفسها الحالة النهائية عبر سلسلة من التحولات.

$$A \leftarrow B \leftarrow C \leftarrow D \leftarrow A$$

2.1. التحول العكوس: هو سلسلة من التحولات المتناهية في الصغر، ويمكننا تحديد حالة التوازن في كل زمن. من مميزاته:

أ- بطيء جدا.

ب- عند إزالة القوة التي أدت إلى هذا التحول فإن النظام يعود إلى حالته الابتدائية عبر نفس المسلك السابق.

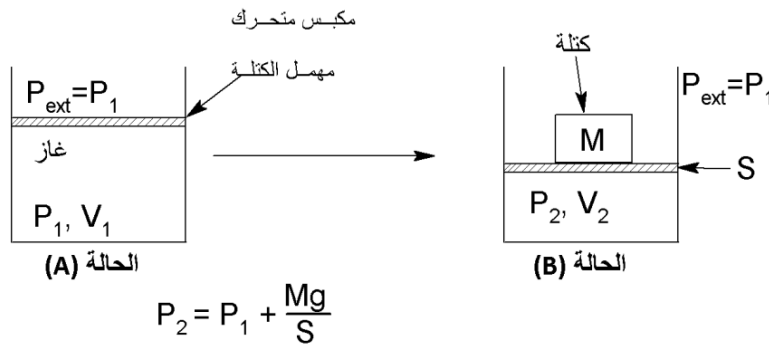
ج- تحول تخيلي ويهدف إلى تبسيط العمليات الرياضية.

3.1. التحول اللاعكوس: وهو تحول طبيعي ومن مميزاته أنه:

أ- سريع جدا.

ب- يحدث بسرعة معينة وعند إزالة القوة التي أدت إلى التحول، فإن النظام لايعود إلى حالته الإبتدائية.

مثال: ليكن لدينا نظام مكون من n مول من غاز ما موجود داخل جملعة إسطوانة مكبس متحرك. هذا النظام يمكن له أن يمر من الحالة A إلى الحالة B. لتحديد هذا التحول يمكننا ملاحظة حالتين مختلفتين.



لتحديد هذا التحول يمكننا ملاحظة حالتين مختلفتين:

## الحالة الأولى من التحول

الكتلة M توضع دفعة واحدة فوق المكبس، والضغط الخارجي يأخذ القيمة  $P_2$  ابتداء من اللحظة الأولى للتحول

$$W_{AB} = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = -P_2(V_2 - V_1)$$

التحول يكون سريع وضغط الغاز يكون متجانسا. نقول عن هذا التحول أنه غير عكوس.

الحالة الثانية من التحول

الكتلة  $M$  تقسم إلى عدد كبير من الأجزاء  $dM$  وتوضع بالترتيب فوق المكبس، فإن الضغط الداخلي يتوازن مع الضغط الخارجي بعد كل وضع ل  $dM$ ، إذن نحصل على تحول بطيء جدا، ويصبح عبارة عن مجموعة من الحالات المتوازنة، ويمكن للمكبس أن يعود إلى الوراء في كل مرة. نقول عن هذا التحول أنه عكوس.

ملاحظة: نقول عن التحول العكوس أنه مثالي.

العمل: ضغط غاز داخل إسطوانة

$$d\vec{W} = \vec{F} \cdot d\vec{L} \Rightarrow W = F \cdot L$$

$$F = P \cdot S \Rightarrow P = \frac{F}{S}$$

$$W = F \cdot L = P_{ext} \cdot S \cdot L$$

$$\Rightarrow dW = F \cdot dL = P_{ext} \cdot \underbrace{(S \cdot dL)}_{dV}$$

$$dW = -P_{ext} \cdot dV$$

• إذا كان التحول عكوس فإن:  $P_{ext} = P_{Systeme}$

$$W_{AB} = \int_A^B dW = - \int_A^B P_{ext} dV \Rightarrow W_{A-B} = - P_{ext} (V_B - V_A) \text{ حيث}$$

• إذا كان التحول غير عكوس فإن:

$$dW = -P_{ext} \cdot dV$$

$$dW = -(P_{ext} + dP) \cdot dV$$

$$dW = - \int_A^B (P_{ext} + dP) \cdot dV$$

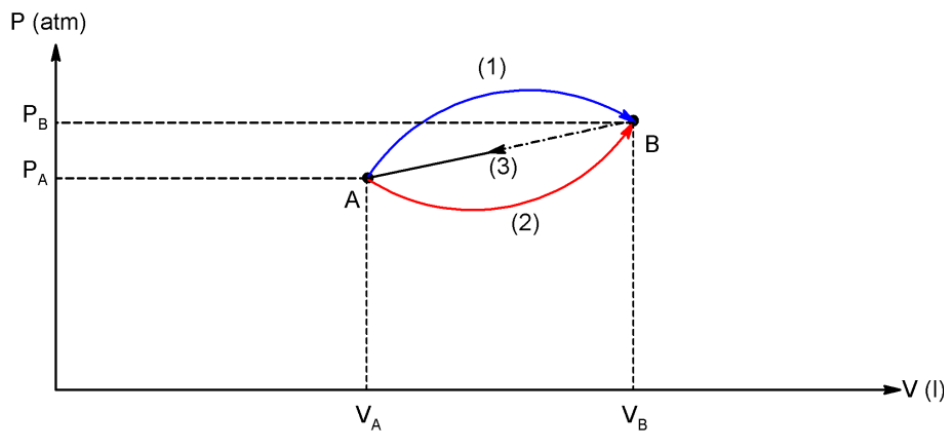
لدينا  $dV > 0$  موجب هذا يستلزم  $dW > 0$  والنظام يعطي عملا للوسط الخارجي لبلوغ هذا العمل يجب أن يكون  $dW$  سالبا أي:

$$dW = -P_{ext} \cdot dV$$

هل العمل (W) دالة للحالة؟

1- الطريقة الأولى: حساب المعادلة التفاضلية.

2- الطريقة الثانية:



لدينا:

$$W = \int dW = - \int P_{ext} dV$$

المسلك (1):

$$W_1 = \int_A^B dW = - \int_A^B P_{\text{ext}} dV$$

$$W_1 = - P_{\text{ext}} (V_B - V_A)$$

المسلك (2):

$$W_2 = \int_A^B dW = - \int_A^B P_{\text{ext}} dV$$

$$W_2 = - P_{\text{ext}} (V_B - V_A)$$

المسلك (3) من B ← A

$$W_3 = \int_B^A dW = - \int_B^A P_{\text{ext}} dV$$

المسلك (1) + (3):

$$W = W_1 + W_3 \neq 0$$

ومن خلال الرسم يتضح لنا أن  $W_1 \neq W_2$  ومنه أن العمل ليس دالة للحالة.

$$E_{\text{Tot}} = E_c + E_p \quad \text{-1 الطاقة الكلية: نظام ميكانيكي}$$

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 \quad \text{حيث: - الطاقة حرك}$$

$$E_p = m g h \quad \text{- الطاقة كامنة}$$

$$\text{-2 الطاقة الداخلية: لكل نظام معزول طاقة داخلية } U$$

-1 القوة التي تؤثر بها الجزيئات أو مكونات النظام فيما بينها.

-2 حركة هذه الجزيئات أو المكونات مهما كانت نوعها (دوران، اهتزاز، ذبذبات) مستقلة عن العوامل الخارجية، خاصية نظام ما.

$$\Delta E_{\text{Tot}} = \Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U \Rightarrow E_{\text{Tot}} = E_c + E_p + U$$

2. نص المبدأ الأول:

التغير في الطاقة الداخلية يساوي الطاقة المتبادلة (على شكل حرارة و عمل) بين نظام ما والوسط الخارجي.

$$\Delta U = W + Q$$

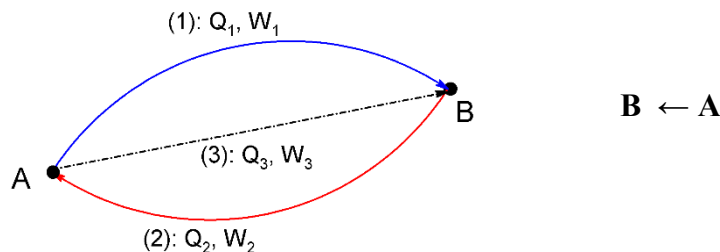
حيث: العمل: W

Q: كمية الحرارة

$$\Delta E_{\text{Tot}} = \Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U$$

إذن:

$$\Delta E_{\text{Tot}} = \Delta U$$

✓ ملاحظة: خلال التحول فإن  $\Delta E_c$  و  $\Delta E_p$  يؤولان إلى الصفر.هل U دالة للحالة؟

$$\Delta U_{AB} = W_1 + Q_1 \quad \text{المسلك (1) :}$$

$$A \leftarrow B \quad \text{المسلك (2) :}$$

$$\Delta U_{BA} = W_2 + Q_2$$

$$A \leftarrow A \quad \text{الحلقة}$$

$$\Delta U_{AB} + \Delta U_{BA} = U_f - U_i$$

$$U \text{ دالة للحالة.} \Rightarrow U_A - U_A = 0$$

$$\Delta U_{AB} = W_3 + Q_3$$

$$B \leftarrow A \quad \text{المسلك (3)}$$

$$A \leftarrow A \quad \text{الحلقة (1)}$$

$$\Delta U_{(1)} = (W_1 + Q_1) + (W_2 + Q_2) = 0$$

$$\Leftarrow \text{المسلك (1) + المسلك (2)}$$

$$\Leftarrow \text{المسلك (2) + المسلك (3)} \quad A \leftarrow A \quad \text{الحلقة (2)}$$

$$\Delta U = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BA}$$

$$\Delta U_{(2)} = (W_3 + Q_3) + (W_2 + Q_2) = 0$$

$$\Delta U_{(2)} = \Delta U_{(1)} = 0 \Rightarrow (W_1 + Q_1) = (W_3 + Q_3)$$

$$\underbrace{\Delta U_{AB}}_{\text{المسلك (1)}} = \underbrace{\Delta U_{AB}}_{\text{المسلك (2)}}$$

الخلاصة: التغير في الطاقة الداخلية لتحول حلقي معدوم

$$\Delta U_{\text{cycle}} = U_f - U_i = U_i - U_i = 0$$

$$\Delta U = W + Q$$

$$\Delta U = 0 \Leftarrow Q = 0 \text{ و } W = 0$$

**النظام المعزول:**

بما أن النظام معزول:

إذن: التغير في الطاقة الداخلية لنظام معزول معدوم (حسب تعريف هذا النظام).

- من خلال تعريف نص المبدأ الأول نلاحظ أن الطاقة المتبادلة هي على شكل حرارة وعمل وتساوي التغير في الطاقة الداخلية

$\Delta U$  حيث  $\Delta U = U_f - U_i$  ، وبما ان الطاقة الداخلية هي دالة للحالة فإن المبدأ الأول للترموديناميك يعرف باسم: مبدأ الحالة

الابتدائية والحالة النهائية.

**1.2 حساب  $\Delta U$  للتحويل**

$$V = C^{\text{ste}} \Rightarrow \left. \begin{matrix} dV = 0 \\ dW = -P dV \end{matrix} \right\} \Rightarrow dW = 0$$

**1- تحول بثبوت الحجم (Isochore)**

$$dU = dW + dQ$$

$$dU = dQ \Rightarrow \Delta U = \int dQ = Q_V \quad (\text{تحويل بثبوت الحجم})$$

$$\Rightarrow \Delta U = Q_V = U_2 - U_1$$

$Q_V$ : الحرارة المتبادلة أثناء تحويل بثبوت الحجم.

$$dQ = mc_v dT$$

$$dQ = nc_v dT$$

الحرارة النوعية المولية

$$\Delta U = \int_i^f dU = \int_i^f dQ = \int_i^f n c_v dT$$

$$\Delta U = \int_i^f n c_v dT \Rightarrow \Delta U = n c_v (T_f - T_i)$$

$C_v =$  ثابت

يمكن أن تكون الحرارة النوعية  $C_v$  متغيرة بدلالة درجة الحرارة  $C_v = f(T)$

$$C_v = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

## 2- تحول بثبوت الضغط (isobare)، دالة الانطالبي



$$\Delta U = W + Q_p$$

الحرارة المتبادلة أثناء تحول بثبوت الضغط  $Q_p$ :

$$dW = -P dV \Rightarrow \int_i^f dW = -P \int_i^f dV$$

$$W = -P (V_f - V_i)$$

تحول بثبوت الضغط  $P$ :

$$dQ_p = dU - dW = dU + P dV$$

$$dQ_p = dU + d(P.V)$$

$$W = -P (V_2 - V_1)$$

بطريقة ثانية: لدينا

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -PV_2 + PV_1 + Q_p$$

حساب  $Q_p$ :

$$Q_p = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1$$

$$Q_p = \underbrace{(U_2 + PV_2)}_{H_2} - \underbrace{(U_1 + PV_1)}_{H_1} \dots \dots (1)$$

نعرف الدالة للحالة الانطالبي  $H$  كمايلي:

$$H = U + PV$$

$$H_1 = U_1 + PV_1, (P_1 = P_2 = P) \quad \text{الحالة 1:}$$

$$H_2 = U_2 + PV_2, (P_1 = P_2 = P) \quad \text{الحالة 2:}$$

$$dH = dU + P dV + V dP$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int dH$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad \Leftarrow$$

من العلاقة (1)

تحول بصفة ما

الحرارة النوعية بثبوت الضغط

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

$C_p$ : الحرارة النوعية بثبوت الضغط

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



3- تغير  $C_p$  و  $C_v$  بدلالة درجة الحرارة

$$C_p = a + bT + cT^2$$

$$C_v = a' + b'T + c'T^2$$

$$\Rightarrow Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} a dT + \int_{T_1}^{T_2} bT dT + \int_{T_1}^{T_2} cT^2 dT$$

$$Q_p = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3)$$

مثال: بالنسبة لغاز الهيدروجين  $H_2$  عند ضغط ثابت

$$H_2 \text{ à } P = C^{ste} = \begin{cases} a = 6,52 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ b = 0,78 \cdot 10^{-3} \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ c = 0,12 \cdot 10^{-5} \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{cases}$$

-  $H$  : هي دالة للحالة ولا تتغير إلا بتغير درجة الحرارة.

- التغير في الانطالبي ( $\Delta H$ ) مرتبط بدرجة الحرارة

-  $\Delta U$  : كمية الحرارة بثبوت الحجم ( $V = C^{ste}$ )

-  $\Delta H$  : كمية الحرارة بثبوت الضغط ( $P = C^{ste}$ )

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

$$H(T,P) \Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

## 4- تطبيق المبدأ الأول على الغازات الميثالية

عندما يتطور نظام ما من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية، فإن تطبيق المبدأ الأول على الغازات الميثالية يتطلب منا حساب:  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$  et  $\Delta H$

1-4- تسخين بثبوت الضغط (**isobare**): ليكن لدينا غاز ميثالي يتطور من الحالة (1) إلى (2):

$$P_1 = P_2, V_2, T_2 \leftarrow V_1, P_1, T_1 \quad n: \text{ ثابت (عدد المولات)}$$

$$\left. \begin{array}{l} PV_1 = nRT_1 \\ PV_2 = nRT_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \rightarrow \text{قانون Charter}$$

$$dW = - P_{ext} \cdot dV$$

حساب العمل (W)

$$P_{ext} = P_{syst} + dP$$

تحول عكوس:  $P_{syst} = P_{ext}$

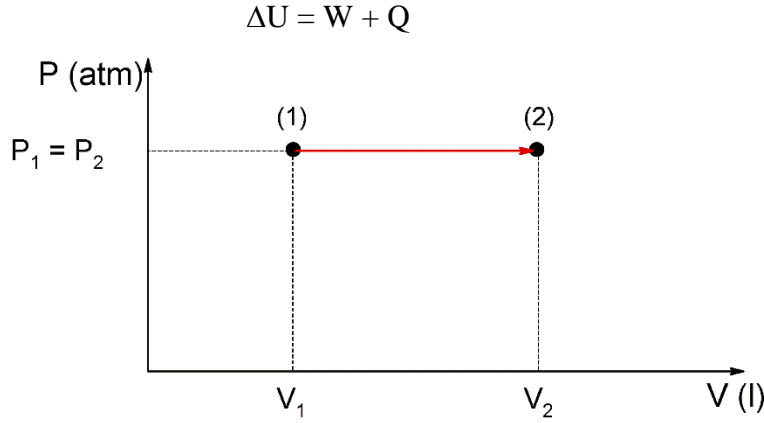
$$dW = - P dV$$

$$\Rightarrow \int_1^2 dW = - \int_1^2 P dV \Rightarrow W = - P (V_2 - V_1)$$

حساب كمية الحرارة (Q)،  $C_p$  ثابت:

$$\Delta Q = n c_p dT \Rightarrow Q = \int_1^2 n c_p dT$$

$$\Rightarrow Q = n c_p (T_2 - T_1)$$

حساب التغير في الطاقة الداخلية ( $\Delta U$ )

مخطط كلايرون

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

التغير في الانطالبي ( $\Delta H$ )

$$\left. \begin{aligned} \frac{V_2}{T_2} &= \frac{V_1}{T_1} \\ V_2 &= V_1 \cdot \frac{T_2}{T_1} \end{aligned} \right\} \Leftarrow \text{بعد التسخين}$$

$$\Rightarrow V_2 > V_1$$

2-4- تسخين بثبوت الحجم (isochore)

$$V_1 = V_2, P_2, T_2 \leftarrow V_1, P_1, T_1$$

الحالة (2)

الحالة (1)

العمل (W)

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \left\{ \begin{aligned} P_1 V &= nRT_1 \\ P_2 V &= nRT_2 \end{aligned} \right. \text{ قانون Gay-lussac}$$

$$dW = -P_{\text{ext}} \cdot dV \Rightarrow P_{\text{ext}} = P_{\text{sys}} + dP$$

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{sys}} \Leftarrow \text{تحول عكوس}$$

$$= Q = \int_1^2 nc_v dT \quad 0$$

كمية الحرارة (Q)

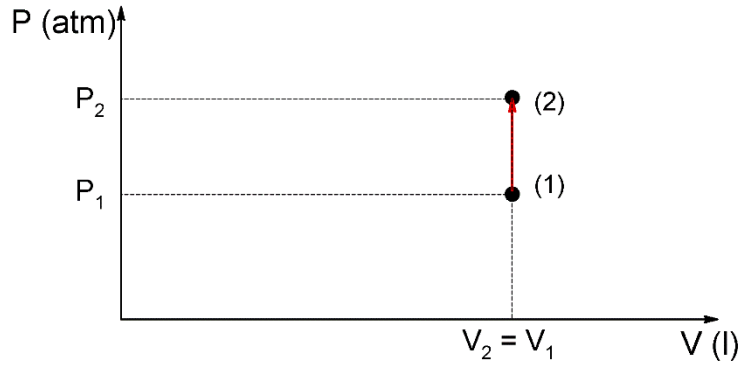
ثابت:  $C_v$ 

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

 $\Delta U$  التغير في الطاقة الداخلية

$$\Delta U = \int nc_v dT$$

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



## مخطط كلايرون

$$\Delta H = Q_p = \int_1^2 n c_p dT$$

التغير في الانطالبي ( $\Delta H$ )

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

$$\left. \begin{array}{l} \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \\ P_2 = P_1 \cdot \frac{T_2}{T_1} \end{array} \right\} \leftarrow \begin{array}{l} T_2 > T_1 \\ \frac{T_2}{T_1} > 0 \end{array} \leftarrow \text{بعد التسخين}$$

$$\Rightarrow P_2 > P_1$$

3-4- انضغاط بثبوت درجة الحرارة (isothorme)

$$T_1 = T_2, P_2, V_2 \leftarrow V_1, P_1, T_1$$

(2) الحالة (1) الحالة

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \leftarrow \begin{cases} P_1 V_1 = nRT \\ P_2 V_2 = nRT \end{cases} \text{ قانون بويل ماريوت Boyle-mariotte}$$

حساب العمل (W)

$$dW = - P_{\text{ext}} \cdot dV$$

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{syst}} \leftarrow \text{تحول عكوس}$$

$$\Rightarrow W = - \int_1^2 P dV$$

$$\Rightarrow W = - nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = - nRT (\ln V_2 - \ln V_1)$$

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

$$Q_{1-2} = + nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \leftarrow Q_{1-2} = - W_{1-2}$$

كمية الحرارة (Q)

$$Q_{1-2} = + nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

التغير في الطاقة الداخلية ( $\Delta U$ )

$$\Delta U = W + Q = 0, (W - W = 0)$$

$$\Delta U = 0$$

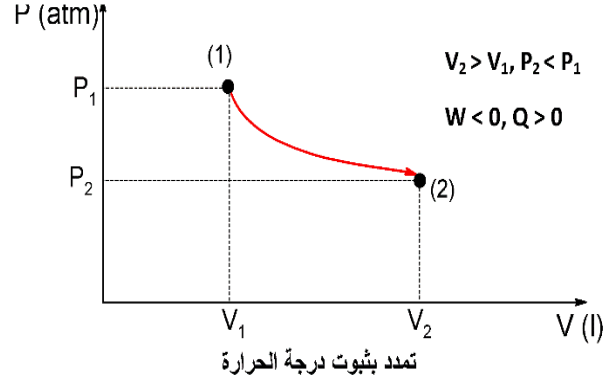
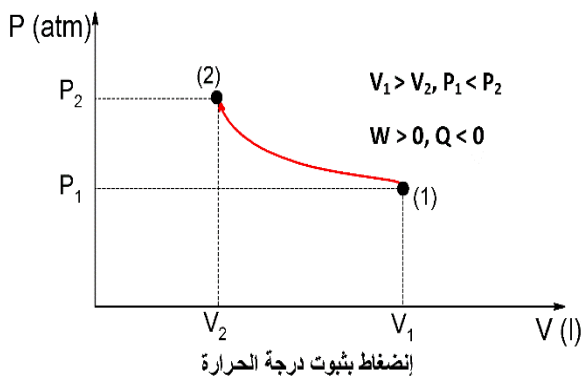
4-4- تحول عكوس بثبوت درجة الحرارة لغاز مثالي ( $\Delta T = 0$ )

ثبت تجريبيا أن التغير في الطاقة الداخلية والتغير في الانطالي لغاز مثالي بثبوت درجة الحرارة معدوم:

$$\Delta U = 0 \quad \text{قانون جول الأول:}$$

$$\Delta H = 0 \quad \text{قانون جول الثاني:}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P \neq 0, \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \neq 0, \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$$



كمية الحرارة الممنوحة من طرف الجملة (النظام) تمتص من طرف مثبت الحرارة (thermostat)

5-4- العلاقة التي تربط  $C_p$  ب  $C_v$ :

$$\Delta U = Q_v = \int n c_v dT$$

$$\frac{c_p - c_v}{c_v} = \frac{R}{c_v} \Rightarrow \frac{c_p}{c_v} - 1 = \frac{R}{c_v}$$

$$\Delta H = Q_p = \int n c_p dT$$

$$\frac{c_p}{c_v} = \gamma \quad \text{نضع}$$

$$H = U + PV \quad \text{لدينا}$$

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

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT} \quad \text{إذن}$$

$$Et \quad C_p - C_v = R$$

$$PV = nRT, n = 1$$

$$\Rightarrow C_p = C_v + R$$

$$\Rightarrow \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d}{dT}(RT)$$

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

$$C_p = C_v + R \Rightarrow C_p - C_v = R \quad \text{علاقة Mayer}$$

## 6-4- تحول كظوم وعكوس لغاز مثالي (adiabatique)

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

$$V_2, P_2, T_2 \leftarrow V_1, P_1, T_1$$

$$\text{الحالة (2)} \quad \text{الحالة (1)}$$

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

$$\Rightarrow dQ = dU - dW, \quad dW = - P_{\text{ext}} dV$$

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{sys}} + dP$$

$$\Rightarrow n c_v dT = - P dV$$

$$\Rightarrow dW = - P dV$$

$$dQ = dU - (- P dV)$$

$$dQ = dU + P dV$$

$$dQ = 0 \Rightarrow dU + P dV = 0$$

$$PV = nRT \quad \text{بالنسبة للغازات المثالية}$$

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

$$\Rightarrow n c_v dT = - nRT \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} = - \frac{R}{C_v} \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = - \frac{R}{C_v} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_v} \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_v} \ln \frac{V_1}{V_2} \quad , C_p - C_v = R \quad \text{ومنهن:}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{C_p - C_v}{C_v} \ln \frac{V_1}{V_2} \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1) \ln \frac{V_1}{V_2} \dots\dots\dots(1)$$

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

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

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} = TV^{\gamma-1} = C^{\text{ste}}$$

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

$$TV^{\gamma-1} = C^{\text{ste}} \quad \text{إذن}$$

$$\ln \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = (\gamma - 1) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} + \ln \frac{V_2}{V_1} = \gamma \ln \frac{V_1}{V_2} + \ln \frac{V_2}{V_1}$$

نعوض قيمة  $\frac{T_2}{T_1}$  في المعادلة (1) نحصل على: من جهة أخرى لدينا

$$\left. \begin{array}{l} P_1 V_1 = nRT_1 \\ P_2 V_2 = nRT_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}$$

$$\ln \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = (\gamma - 1) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} + \ln \frac{V_2}{V_1} = \gamma \ln \frac{V_1}{V_2} + \ln \frac{V_2}{V_1}$$

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

$$\Rightarrow PV^\gamma = C^{ste}$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = \left( \frac{nRT_1/P_1}{nRT_2/P_2} \right)^\gamma = \left( \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{P_2}{P_1} \right)^\gamma = \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^\gamma \cdot \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^\gamma$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^\gamma \cdot \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^\gamma \Rightarrow \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^\gamma = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{1-\gamma} \Rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$\Rightarrow T_1 P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = C^{ste}$$

$$PV^\gamma = C^{ste}$$

$$TV^{\gamma-1} = C^{ste}$$

$$TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = C^{ste}$$

خلاصة: تحول كظوم وعكوس  $Q = 0$

حساب العمل (W)

$$dW = -P dV \Leftarrow \text{تحول عكوس}$$

$$\Rightarrow W = - \int_1^2 P dV$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = PV^\gamma \Leftarrow \text{لدينا تحول كظوم}$$

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

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

$$W_{1-2} = \frac{P_1 V_1^\gamma}{\gamma-1} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})$$

$$W = \frac{P_1 V_1^\gamma V_2^{1-\gamma} - P_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma}}{\gamma-1}, \quad P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad \text{نعوض}$$

$$W = \frac{P_2 V_2^\gamma V_2^{1-\gamma} - P_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma}}{\gamma-1}$$

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

$$Q = 0$$

كمية الحرارة:

التغير في الطاقة الداخلية:

$$dU = dW + dQ$$

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

التغير في الانطالبي ( $\Delta H$ )

$$dH = n c_p dT \Rightarrow \Delta H = \int n c_p dT$$

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

$$\Delta U = \int n c_v dT = n c_v \Delta T \quad \Leftarrow \text{في التحول الكظوم}$$

$$\Delta H = \int n c_p dT = n c_p \Delta T$$

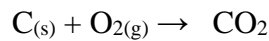
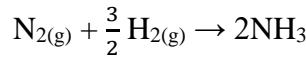
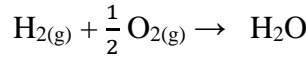
$$\Rightarrow \Delta U \cdot \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_p}{c_v} \cdot n c_v \Delta T \Rightarrow \gamma \Delta U = \Delta H$$

$$\Rightarrow \Delta U = \frac{1}{\gamma} \Delta H$$

5- تطبيق المبدأ الأول على التفاعل الكيميائي

1-5- أنطالبي التشكل ( $\Delta H_f$ ) (enthalpie de formation)

أنطالبي التشكل جسم مركب هو أنطالبي تفاعل تحضر هذا الجسم إنطلاقاً من عناصره المأخوذة في الحالة القياسية أو المعيارية تحت ضغط ثابت



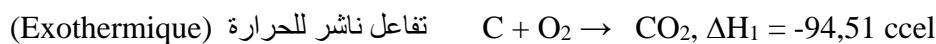
الحالة الابتدائية                      الحالة النهائية

ملاحظة:

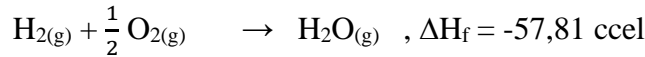
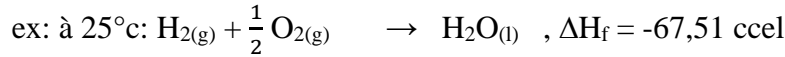
- عند الشروط القياسية أو المعيارية ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 25^\circ \text{C}$ ) فإن  $\Delta H_f$  تسمى التغير في أنطالبي التشكل القياسية أو المعيارية  $\Delta H_f^\circ$ .
- أنطالبي التشكل للعناصر البسيطة عند الشروط القياسية معدوم

$$\Delta H_{f(C_s)} = \Delta H_{f(H_2)} = \Delta H_{f(O_2)} = 0$$

- حرارة التفاعل (أنطالبي التشكل) مرتبطة بدرجة الحرارة  $T$  ويطلب تحديدها في كل مرة
- يمكن أن تكون قيمة أنطالبي التشكل موجبة أو سالبة ويطلب تحديد الإشارة



التفاعل يمكن أن يحدث تغيرات في الحالة الفيزيائية:

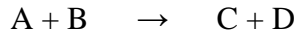


Ex : L<sub>v</sub> : (الحرارة اللاطية لتغير الماء (1 مول))

$$L_v = 540 \text{ cal/g} \Rightarrow Q_v = L_v \cdot 18 = 9,72 \text{ kcal}, n = 1 \text{ mole}$$

ولهذا يجب تحديد الحالة الفيزيائية للمتفاعلات والنواتج.

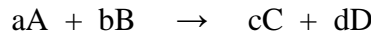
### 2-5- التغير في أنطالبي التفاعل:



متفاعلات                      نواتج

$$\Delta H_R = (\Delta H_D + \Delta H_C) - (\Delta H_A + \Delta H_B)$$

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_{\text{نواتج}} - \sum \Delta H_{\text{متفاعلات}}$$



$$\Rightarrow \Delta H_R = (c\Delta H_C + d\Delta H_D) - (a\Delta H_A + b\Delta H_B)$$

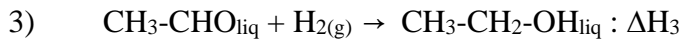
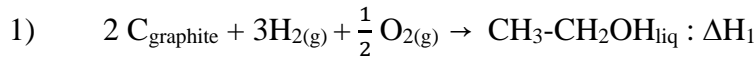
$$\Delta H_R = \sum \alpha_i \Delta H_f - \sum \beta_i \Delta H_f \quad \text{قانون هاس (Loi de Hess)}$$

النواتج                      المتفاعلات

### نص قانون هاس (Hess):

إن التغير الأنطالبي المرافق لتفاعل ما، مستقل عن عدد المراحل الوسيطة وطبيعتها، وتساوي إلى مجموع أنطالبي تشكل مركبات النواتج منقوص منه مجموع أنطالبي تشكل مركبات المتفاعلات.

مثال:



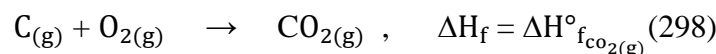
$$\Delta H_1 = \Delta H_{f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{\text{liq}})} \neq \Delta H_2 = \Delta H_{f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{\text{liq}})} \neq \Delta H_3 = \Delta H_{f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{\text{liq}})}$$

- التفاعل الأول (1) هو الوحيد تفاعل تشكل مول واحد من الإيثانول السائل إنطلاقاً من عناصره.
- تعريف الشروط القياسية عند (Tk).
- تكون الأجسام التي تشكل الجملة في الحالة الفيزيائية أكثر إستقراراً عند الشروط (1 atm Tk).

أنطالبي التشكل القياسي (Tk) :  $\Delta H_f^\circ$

هو أنطالبي تشكل مركب عندما تجري تفاعلات التشكل في الشروط القياسية:

$$\Delta H_{f_{\text{CO}_2(\text{g})}}^\circ (298) = -94,05 \text{ kcal/mol}$$



ملاحظة: يكون المركب أكثر إستقراراً إذا كانت القيمة المطلقة ل  $\Delta H_f^\circ$  كبيرة.



مثال: عند 298/c :

$$\Delta H^{\circ}_{f(\text{CO}_g)} = -26,42 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_{f\text{CO}_2(\text{g})} = -94,05 \text{ kcal/mol}$$

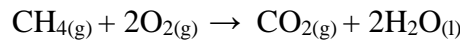
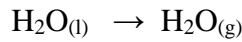
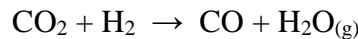
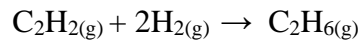
إذن:  $\text{CO}_2(\text{g})$  أكثر إستقرارا من  $\text{CO}(\text{g})$ 3-5- أنطالبي التفكك  $\Delta H_d$  (Dissociation)

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

أنطالبي التفكك وهو أنطالبي المعاكس لتفاعل التشكل ويساوي بالقيمة المطلقة لأنطالبي التشكل أي:

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

ملاحظة:

-  $\Delta H_f < 0$  (لأن العناصر في حالة ذرات تحتاج إلى طاقة كبيرة لتحضير جسم).-  $\Delta H_d > 0$  (المرو من المركب إلى العناصر لا يحتاج إلى طاقة كبيرة).أمثلة: لتكن التفاعلات التالية عند  $25^{\circ}\text{C}$ 

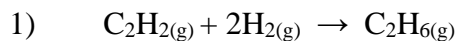
المعطيات:

المركب	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$
$\Delta H_f$ (kcal/mol)	-94,05	-24,86	-26,42	-17,89	-68,32	-57,80	+54,19

أحسب أنطالبي التفاعلات السابقة عند نفس درجة الحرارة.

الحل:

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_f \text{ réact} - \sum \Delta H_f \text{ produit} \leftarrow \text{حسب قانون Hess}$$

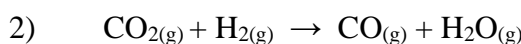


$$\Delta H_R = \Delta H_{f(\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}))} - (\Delta H_{f(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}))} + 2\Delta H_{f(\text{H}_2(\text{g}))})$$

$$\Rightarrow \Delta H_R = \Delta H_{f(\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}))} - \Delta H_{f(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}))}$$

$$= -24,86 - (+54,19)$$

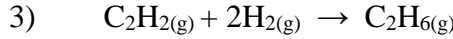
$$\Delta H_R = -79,05 \text{ kcal} < 0 \Rightarrow \text{التفاعل ناشر للحرارة}$$



$$\Delta H_R = (\Delta H_{f(\text{CO}_{(g)})} + \Delta H_{f(\text{H}_2\text{O}_{(g)})}) - (\Delta H_{f(\text{CO}_2_{(g)})} + \Delta H_{f(\text{H}_2_{(g)})})$$

$$= -26,42 - 57,80 - (-94,05)$$

$$\Delta H_R = +9,83 \text{ kcal} > 0 \Rightarrow \text{التفاعل ماص للحرارة}$$

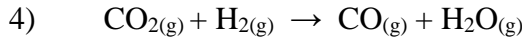


$$\Delta H_R = \Delta H_{f(\text{C}_2\text{H}_6_{(g)})} - (\Delta H_{f(\text{C}_2\text{H}_2_{(g)})} + 2\Delta H_{f(\text{H}_2_{(g)})})$$

$$\Rightarrow \Delta H_R = \Delta H_{f(\text{C}_2\text{H}_6_{(g)})} - \Delta H_{f(\text{C}_2\text{H}_2_{(g)})}$$

$$= -24,86 - (+54,19)$$

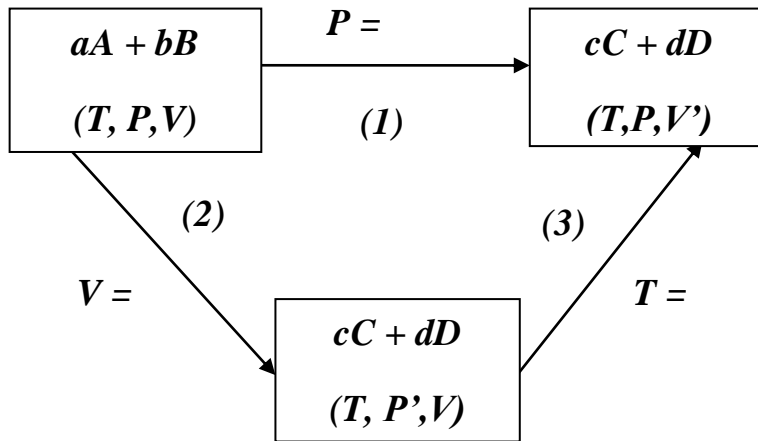
$$4) \quad \Delta H_R = -79,05 \text{ kcal} < 0 \Rightarrow \text{التفاعل ناشر للحرارة}$$



$$\Delta H_R = (\Delta H_{f(\text{CO}_{(g)})} + \Delta H_{f(\text{H}_2\text{O}_{(g)})}) - (\Delta H_{f(\text{CO}_2_{(g)})} + \Delta H_{f(\text{H}_2_{(g)})})$$

## 4-5- العلاقة بين الغازات:

نعتبر المتفاعلات والنواتج غازات مثالية



(1) التحول (1) تفاعل كيميائي عند  $P = C^{ste}$  و  $T = C^{ste}$

(2) التحول (2) تفاعل كيميائي عند  $V = C^{st}$  و  $T = C^{ste}$

(3) التحول (3) تفاعل فيزيائي بثبوت درجة الحرارة (isotherme) لخليط من الغازات المثالية

$$\Delta U_1 = Q_p - P(V' - V)$$

$$\Delta U_2 = Q_v$$

$$\Delta U_3 = 0 \quad \text{قانون جول}$$

حسب المبدأ الأول للترموديناميك.

$$\Delta U_1 = \Delta U_2 + \Delta U_3$$

$$Q_p - P(V' - V) = Q_v \dots\dots\dots(1)$$

بما أن لدينا غاز مثالي ,  $PV = nRT$

إذن:  $PV = (a+b)RT$  للمتفاعلات

$$PV' = (c+d)RT \quad \text{للنواتج}$$

$$P(V' - V) = RT \underbrace{[(c + d) - (a + b)]}_{\Delta n}$$

$$\Delta n = \sum n_i - \sum n_i \quad \text{حيث}$$

متفاعلات    نواتج

$$P(V' - V) = RT [(c + d) - (a + b)] = \Delta n RT \quad \text{إذن:}$$

$$Q_p - \Delta n RT = Q_v \quad (1) \quad \text{حسب العلاقة}$$

$$\Rightarrow Q_p - Q_v = \Delta n RT$$

$$\Delta U = Q_v \quad \leftarrow \quad \text{من جهة ثانية: عند ثبوت الحجم}$$

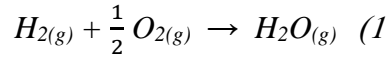
$$\Delta H = Q_p \quad \leftarrow \quad \text{وعند ثبوت الضغط}$$

$$\Delta H - \Delta U = \Delta n RT \quad \leftarrow$$

**ملاحظة:** إذا كان التفاعل الكيميائي بين سائل وغاز أو بين صلب وغاز فإن معاملات المركب أو العنصر الغازي هي فقط التي تدخل في حساب  $\Delta n$ .

$$\begin{cases} \Delta H = \Delta U \\ Q_p = Q_v \end{cases} \quad \text{أما إذا كانت المتفاعلات والنواتج في الحالة الصلبة أو السائلة (} P = C^{\text{ste}}, V = C^{\text{st}} \text{) فإن}$$

**مثال: (1)** عند ضغط ثابت  $P = C^{\text{st}}$  و  $T = 298\text{k}$



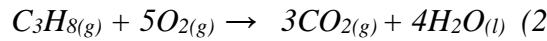
$$\Delta H = Q_p = -57,8 \text{ kcal}$$

$$\Rightarrow Q_p - Q_v = \Delta n RT$$

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

$$\Rightarrow Q_v = Q_p - \Delta n RT$$

$$\Delta U = Q_v = -57,8 - \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot 2.298$$



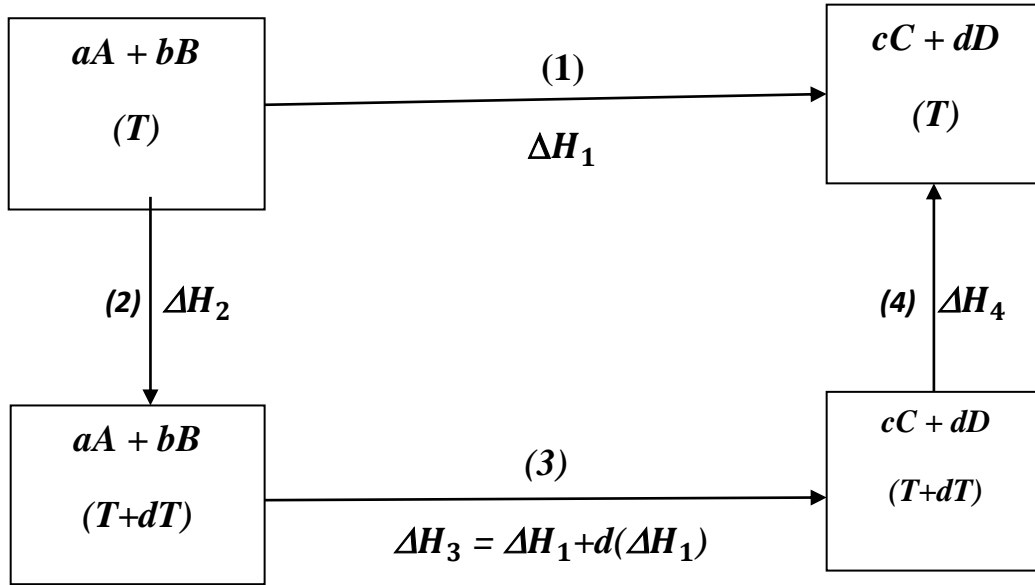
$$\Delta n = \sum n_i - \sum n_i$$

متفاعلات    نواتج

$$\Delta n = 3 - (1 + 5) = -3 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \Delta H - \Delta U = -3 RT$$

## 5-5- قانون kirchoff :

تغير  $Q_p = \Delta H$  بدلالة درجة الحرارة وبتبوت الضغط ( $P = C^{ste}$ )الحرارة النوعية بتبوت الضغط:  $A \cup C_{pA}$  ،  $B \cup C_{pB}$  ،  $C \cup C_{pC}$  ،  $D \cup C_{pD}$ .

التفاعل (2):

$$\Delta H_2 = \int_T^{T+dT} (aC_{pA} + bC_{pB}) dT = (aC_{pA} + bC_{pB})(T+dT-T)$$

$$\Delta H_2 = (aC_{pA} + bC_{pB})dT$$

 $\Delta H_2$  توافق تسخين الخليط ( $aA+bB$ ) من  $T$  إلى  $(T+dT)$ التفاعل (4) عبارة عن تبريد الخليط ( $cC+dD$ ) من  $(T+dT)$  إلى  $T$ 

$$\Rightarrow \Delta H_4 = \int_{T+dT}^T (cC_{pC} + dC_{pD}) dT = (cC_{pC} + dC_{pD})(T-T-dT)$$

$$\Delta H_4 = - (cC_{pC} + dC_{pD})dT$$

حسب المبدأ الأول  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$ 

$$\Delta H_1 = (aC_{pA} + bC_{pB})dT + \Delta H_1 + d(\Delta H_1) - (cC_{pC} + dC_{pD})dT$$

$$\Rightarrow d(\Delta H_1) = \left[ \underbrace{(cC_{pC} + dC_{pD})}_{\text{نواتج}} - \underbrace{(aC_{pA} + bC_{pB})}_{\text{متفاعلات}} \right] dT$$

$$\Rightarrow \frac{d(\Delta H_1)}{dT} = \sum n_i C_{pi} - \sum n_i C_{pi}$$

من تغيير في درجة الحرارة من  $T_1$  إلى  $T_2$  فإن

$$\int_1^2 d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} (\sum n_i C_{pi} - \sum n_i C_{pi}) dT$$

متفاعلات      نواتج

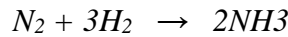
$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} (\sum n_i C_{pi} - \sum n_i C_{pi}) dT$$

متفاعلات      نواتج

إذا وضعنا  $\Delta C_p = (\sum n_i C_{pi} - \sum n_i C_{pi})$  مع الأخذ بعين الاعتبار المعاملات

فإن:  $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$  قانون Kirchoff

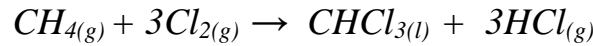
مثال لحساب:  $\Delta C_p$



$$\Rightarrow \Delta C_p = 2C_{pNH_3} - (C_{pN_2} + 3C_{pH_2})$$

إن علاقة kirchoff تسمح لنا بحساب التغير في الأنطالبي لتفاعل ما عند أي درجة حرارة إذا علمنا  $\Delta H_{298/c}^\circ$  لهذا التفاعل.

تمرين: ليكن التفاعل التالي:



والذي يجري عند درجة الحرارة  $T = 298/c$  وينشر درجة حرارة قدرها  $302,3 \text{ kJ}$

- أحسب أنطالبي هذا التفاعل عند  $T = 359,2 \text{ k}$  ثم الحرارة بثبوت الحجم.

المعطيات:

المركب	$CH_4(g)$	$Cl_2(g)$	$CHCl_3(l)$	$HCl(g)$
$C_p \text{ (j.mol.k}^{-1}\text{)}$	35,7	33,9	112,2	29,1

الحل:

حسب علاقة kirchoff فإن:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} (\sum n_i C_{pi} - \sum n_i C_{pi}) dT$$

متفاعلات      نواتج

$$\Delta H_1 = - 302,3 \text{ KJ}$$

$$\Delta C_p = (C_{p_{\text{CHCl}_3}} + 3C_{p_{\text{HCl}}}) - (C_{p_{\text{CH}_4}} + 3C_{p_{\text{Cl}_2}}) \quad \text{حساب } \Delta C_p$$

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

$$\Delta C_p = 62,1 \text{ J.k}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_2 = -302,3 + \int_{T_1}^{T_2} 62,1 \times 10^{-3} dT$$

$$\Delta H_2 = -302,3 + 62,1 \times 10^{-3} (359,2 - 298)$$

$$\Delta H_2 = -298,499 \text{ KJ}$$

$$\Delta H_2 \approx -298,5 \text{ KJ}$$

حساب  $\Delta U = ?$  عند  $T = 359,2 \text{ k}$  لدينا العلاقة

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

$$\Delta n = \sum n_i - \sum n_i \quad \text{حساب } \Delta n$$

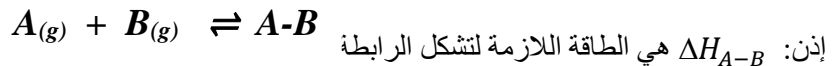
متفاعلات نواتج

$$\Delta n = 3 - (1+3) = -1 \Rightarrow \Delta U = \Delta H + RT$$

$$\Delta U = -298,5 + 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 359,2 \Rightarrow \Delta U = -295,5 \text{ KJ}$$

### 6-5- أنطالبي الرابطة الكيميائية:

إن أنطالبي تشكل الرابطة هي الطاقة التي ترافق تشكل الرابطة بين ذرتين في الطور الغازي



$E_{A-B}$  هي الطاقة اللازمة لتكسير الرابطة

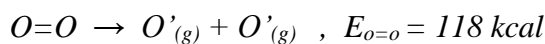
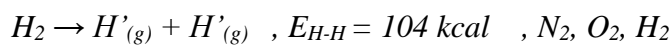
ومنه:

$$\Delta H_{f_{A-B}} + E_{A-B} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H_{f_{A-B}} = -E_{A-B} \quad , \quad E_{A-B} > 0 \quad , \quad \Delta H_{f_{A-B}} < 0 \quad \text{لحساب طاقات الروابط، لـ}$$

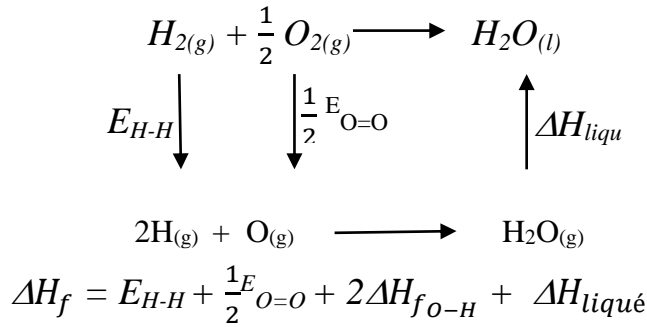
1- الطريقة الطيفية: ويمكن هذه الطريقة حساب طاقات الروابط في الجزيئات البسيطة.

مثال:

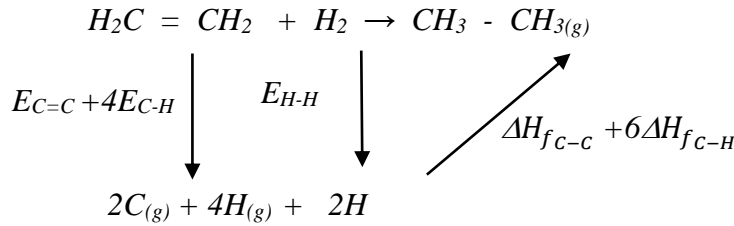


2- الطريقة الترموديناميكية: ويمكن هذه الطريقة حساب طاقات الروابط في الجزيئات المعقدة.

مثال: (أ)



(ب)



$$\Delta H_R = E_{C=C} + 4E_{C-H} + E_{H-H} + \Delta H_{f_{C-C}} + 6\Delta H_{f_{C-H}}$$

$$E_{C-H} = -\Delta H_{f_{C-H}}$$

$$\Rightarrow \Delta H_R = E_{(C=C)} + 2\Delta H_{f_{C-H}} + E_{H-H} + \Delta H_{f_{C-C}}$$

$$\Delta H_R = -\Delta H_{f_{C=C}} + 2\Delta H_{f_{C-H}} - \Delta H_{f_{H-H}} + \Delta H_{f_{C-C}}$$

الطريقة الثانية لحساب  $\Delta H_R$  هي حسب قانون Hess

$$\Delta H_R = \Delta H_{f_{C_3H_6}} - (\Delta H_{f_{C_2H_4}} + \Delta H_{f_{H_2}})$$

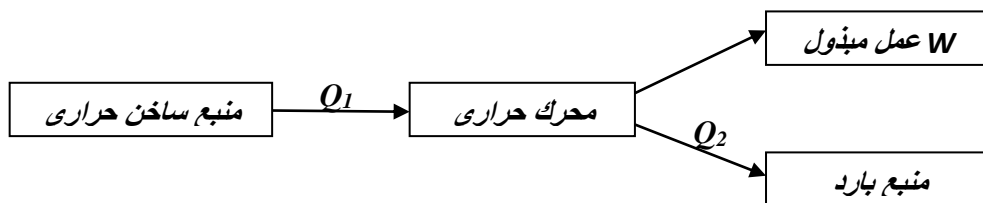
$$\Delta H_R = \Delta H_{f_{C_3H_6}} - \Delta H_{f_{C_2H_4}}$$

## 6- دورة كارنول (cycle de carnot)

هي عبارة عن مجموعة من التحولات بحيث تكون الحالة الابتدائية هي نفسها الحالة النهائية، وتتكون من أربعة تحولات عكوسة.

1- تحولات بثبوت درجة الحرارة

2- تحولات كظومان



المحرك الحراري يأخذ كمية الحرارة من المنبع الساخن، هذه الحرارة تعطى على شكل عمل مبذول وكمية حرارة إلى المنبع البارد. في خلال مدة من الزمن يعود النظام إلى حالته الابتدائية ويكون بذلك المحرك الحراري قد أنجز دورة أو حلقة مغلقة. تعرف الحلقة العكوسة الميثالية والمكونة من تحولين عكوسين بثبوت درجة الحرارة وتحولين عكوسين كظومين.

التحول A ← B : تمدد عكوس بثبوت درجة الحرارة (T<sub>1</sub>)

$$\Delta U_{A-B} = 0 \Rightarrow Q_1 + W_{AB} = 0 \Rightarrow Q_1 = -W_{AB}$$

$$\Rightarrow Q_1 = \int_A^B P dV = nRT_1 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = Q_{AB}$$

التحول B ← C : تمدد عكوس

$$Q_{BC} = 0$$

$$P_C V_C^\gamma = P_B V_B^\gamma$$

$$T_C V_C^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$$

التحول C ← D : إنضغاط عكوس بثبوت درجة ا

$$T_2 V_C^{\gamma-1} = T_1 V_B^{\gamma-1} \dots\dots\dots(2)$$

$$\Delta U_{CD} = 0 \Rightarrow Q_{CD} + W_{CD} = 0$$

$$\Rightarrow Q_{CD} = Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} \dots\dots\dots(3)$$

$$Q_{DA} = 0$$

التحول D ← A : إنضغاط عكوس كظوم

$$T_D V_D^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1}$$

من العلاقتين (2) و (4) ⇔

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_B^{\gamma-1}}{V_C^{\gamma-1}} = \frac{V_A^{\gamma-1}}{V_D^{\gamma-1}} \Rightarrow \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_A}{V_D}\right)^{\gamma-1}$$

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

مردود المحرك η

$$\eta = -\frac{W}{Q_1}$$

الطاقة الداخلية للجلمة تبقى ثابتة خلال حلقة مغلقة:

$$\Delta U_{cycle} = W + Q_1 + Q_2 = 0$$

$$Q_1 + Q_2 = -W$$

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad : \quad \text{نعوض قيمة } \frac{Q_2}{Q_1} \text{ (العلاقة (5))}$$

حيث: T<sub>1</sub>: حرارة المنبع الساخن

T<sub>2</sub>: حرارة المنبع البارد

مردود المحرك الحراري يعمل وفق دورة كارنو ويرتبط فقط بدرجتتي حرارتي المنبع البارد والساخن.



سلسلة

تمارين

التمرين الأول:

- 1- نضغط بطريقة عكوسة بثبوت درجة الحرارة (25°C) من غاز الأزوت (N<sub>2</sub>) تحت الضغط الجوي إلى غاية 8 atm. – أحسب العمل المقدم للنظام بالحريرة والجول.
- 2- يعود النظام إلى حالته الابتدائية تحت الضغط الجوي (25°C). – أحسب العمل المقدم من طرف الغاز.
- 3- مثل على مخطط كلايرون P=f(V) العمل في كلتا الحالتين.

التمرين الثاني:

تعتبر 2 mole من غاز مثالي ثنائي الذرة مضغوطة من 1 bar إلى 4 bar داخل أسطوانة معزولة ترموديناميكا عند درجة حرارة ابتدائية قدرها 300°K.

1- أحسب العمل و كمية الحرارة المتبادلة مع الوسط الخارجي و كذا التغير في الطاقة الداخلية و التغير في الأنطالبي للغاز أثناء هذا التحول الذي جرى وفق النمطين التاليين:

أ- تحول عكوس.

ب- تحول غير عكوس.

2- حدد قيم متغيرات الحالة.

المعطيات: R = 8.314 J/mol.K, C<sub>v</sub> = 2.5R, C<sub>p</sub> = 3.5R

التمرين الثالث:

نخضع 1 مول من غاز نعتبره مثالي إلى التحولات التالية:

(1)——(2): تحول بثبوت درجة الحرارة (isotherme).

(2)——(3): تحول بثبوت الضغط (isobare).

(3)——(1): تحول بثبوت الحجم (isochore).

1- أحسب متغيرات الحالة.

2- أحسب بالجول كل من العمل و كمية الحرارة لكل تحول.

معطيات: T<sub>1</sub> = 301°K, P<sub>1</sub> = 1 bar, P<sub>2</sub> = 5 bar, R = 8.314 J/mol.K, C<sub>v</sub> = 3R

التمرين الرابع:

يستعمل جهاز يعمل وفقا لحلقة Sterling

يحتوي على واحد مول من غاز نعتبره مثالي

ويخضع لأربع تحولات عكوسة كما هو

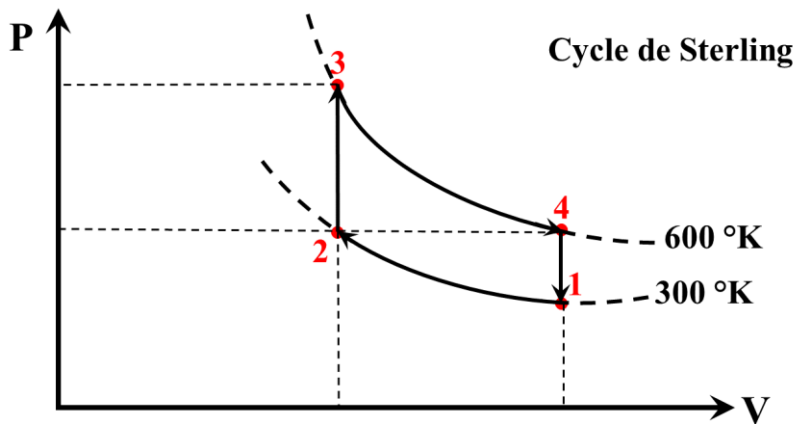
موضح على مخطط كلايرون.

1- أحسب كمية الحرارة والعمل لكل تحول.

2- أحسب الطاقة الداخلية للحلقة، ماذا تستنتج؟

معطيات: C<sub>v</sub> = 2.5R, P<sub>1</sub> = 105 Pa,

P<sub>3</sub> = 4.10<sup>5</sup> Pa



التمرين الخامس:

غاز مثالي خضع لتحول من حالته الابتدائية ( $T_i = 15^\circ\text{C}$ ,  $P_i = 1 \text{ atm}$ ,  $V_i = 10.7 \text{ L}$ ) إلى الحالة النهائية ( $T_f = 15^\circ\text{C}$ ,  $P_f = 5 \text{ atm}$ ) بعدة طرق مختلفة:

1- تسخين بثبوت الحجم ثم تبريد بثبوت الضغط.

2- إنضغاط متساوي درجة الحرارة.

3- إنضغاط كظومي (أدياباتيكي) يتبعه تبريد بثبوت الحجم.

أحسب كل من  $U$ ,  $\Delta H$ ,  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta$  في كل حالة.

معطيات:  $C_v = 0.21 \text{ KJ/mol.K}$ ,  $C_p = 0.294 \text{ KJ/mol.K}$

التمرين السادس:

يخضع واحد مول من غاز نعتبره مثاليا إلى أربع تحولات عكوسة.

(1)————(2): إنضغاط كظومي.

(2)————(3): تمدد عند ضغط ثابت.

(3)————(4): تمدد كظومي.

(4)————(1): تبريد تحت حجم ثابت.

1- مثل هذه التحولات على مخطط كلايرون.

2- اكتب عبارة متغيرات الحالة في كل حالة بدلالة  $a$ ,  $b$ ,  $T_1$ ,  $P_1$ ,  $V_1$  علما أن:  $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = b$ ,  $\frac{V_1}{V_2} = a$ ,  $\frac{V_4}{V_3} = b$

أحسب قيم متغيرات الحالة.

أحسب العمل و كمية الحرارة لكل تحول.

المعطيات:  $\gamma = 1.4$ ,  $P_1 = 1 \text{ atm}$ ,  $T_1 = 300 \text{ }^\circ\text{K}$ ,  $a = 9$ ,  $b = 3$ ,  $C_v = 20.8 \text{ J/mol.K}$

التمرين السابع:

أي من التفاعلات التالية يكون فيها ( $\Delta H = \Delta U$ ) عند ( $25^\circ\text{C}$ )

- $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- $1/2\text{Cl}_2(\text{g}) + 1/2\text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{ClF}(\text{g})$
- $4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$
- $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$
- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 6\text{CO}_2(\text{g})$

التمرين الثامن: لدينا التفاعلات التاليان عند الدرجة  $25^\circ\text{C}$ .



(1) أحسب أنطالبي تشكل غاز النشادر ( $\Delta H^\circ_f(\text{NH}_3(\text{g}))$ )

(2) أحسب انطالبي للتفاعل 1:  $\Delta H_1$  يعطى:  $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}(\text{liq})) = -286 \text{ KJ}$

(3) أحسب الفرق ( $\Delta H - \Delta U$ ) بالنسبة للتفاعل (1) في الحالتين التاليتين: يعطى:  $R = 8.31 \text{ J/mol.K}$

أ- إذا كان الماء الناتج في الحالة السائلة:  $\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$

ب- إذا كان الماء الناتج في الحالة الغازية:  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

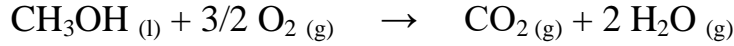
(1) أحسب طاقة تشكل الرابطة (N-H) في  $\text{NH}_3(\text{g})$ :

يعطى :  $\Delta H^{\circ}_f(\text{H-H}) = 436 \text{ KJ/mol}$  ,  $\Delta H^{\circ}_f(\text{N}\equiv\text{N}) = 945 \text{ KJ/mol}$

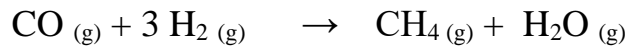
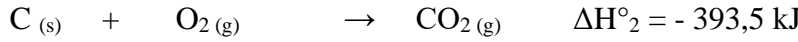
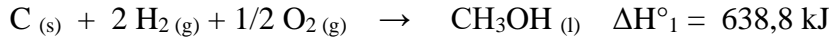
(5) أحسب  $\Delta H_2$  للتفاعل (2) عند الدرجة  $550^{\circ}\text{C}$  يعطى :  $\text{J/K.mol}$

$$\text{Cp}(\text{H}_2) = 27,25 + 3,2 \times 10^{-3}\text{T}, \quad \text{Cp}(\text{N}_2) = 27,84 + 4,2 \times 10^{-3}\text{T}, \quad \text{Cp}(\text{NH}_3) = 29,72 + 2,5 \times 10^{-3}\text{T}$$

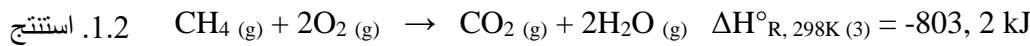
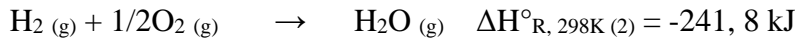
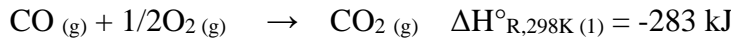
**التمرين التاسع:** 1- تمثل المعادلة التالية احتراق الميثانول:



أحسب أنطالبي الاحتراق للميثانول باستعمال المعادلات الثلاثة التالية:



تعطى الأنطالبي القياسية لتفاعل احتراق  $\text{CO}$  و  $\text{H}_2$  و  $\text{CH}_4$ .



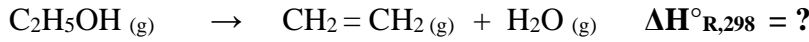
قيمة الطاقة الداخلية  $\Delta U$  للتفاعل.

2.2. هل هذا التفاعل ماص للحرارة أم ناشر للحرارة.

**التمرين العاشر:**

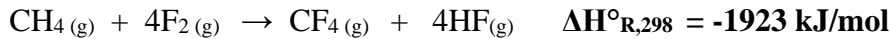
1. الجدول التالي يبين طاقات الربط عند درجة حرارة  $298^{\circ}\text{K}$

• أحسب الأنطالبي القياسي للتفاعل التالي:



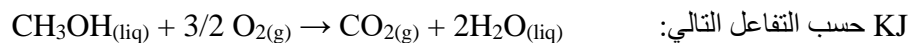
الرابطة	$E_{\text{C-H}}$	$E_{\text{C=C}}$	$E_{\text{C-O}}$	$E_{\text{O-H}}$
<b>E (kJ/mol)</b>	- 412,3	- 612,8	- 356,0	- 426,6

2. أحسب طاقة الرابطة C-F للتفاعل التالي:



الرابطة	$E_{\text{C-H}}$	$E_{\text{H-F}}$	$E_{\text{F-F}}$
<b>E (kJ/mol)</b>	412,6	562,6	153,0

**التمرين الحادي عشر:** يحرر الاحتراق الكلي لمول من الميثانول السائل في الشروط المعيارية من الضغط و درجة الحرارة  $725,2$



1. أحسب الانتالبي المولي المعياري لتشكل الميثانول السائل.

2. أحسب انتالبي هذا التفاعل عند الدرجة  $60^{\circ}\text{C}$ .

3. أحسب انتالبي هذا التفاعل عند الدرجة  $127^{\circ}\text{C}$  وتحت الضغط الجوي علما انه تحت نفس الضغط يغلي الميثانول عند الدرجة

$64,5^{\circ}\text{C}$  والماء عند الدرجة  $100^{\circ}\text{C}$  وأن حرارة التبخر هي:

$$\Delta H_{\text{vap}}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{liq}) = 35,4 \text{ KJ.mole}^{-1}, \quad \Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O})(\text{liq}) = 44 \text{ KJ.mole}^{-1}$$

يعطى عند  $298^{\circ}\text{K}$ :  $\Delta H_f(\text{CO}_2)(g) = -393,5 \text{ KJ.mole}^{-1}$ ,  $\Delta H_f(\text{H}_2\text{O})(\text{liq}) = -285,2 \text{ KJ.mole}^{-1}$

المركب	$\text{O}_2$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{liq})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$
$\text{Cp} (\text{J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1})$	74.7	36.4	75.2	81.6	38.2	53.5

**التمرين الثاني عشر:** في محطة لتوليد الطاقة، يستخدم محرك كارنو الذي يعمل بين مصدرين حراريين، حيث درجة حرارة المصدر الساخن هي  $500^{\circ}\text{K}$  ودرجة حرارة المصدر البارد هي  $300^{\circ}\text{K}$ . خلال دورة واحدة، يمتص المحرك كمية من الحرارة تساوي  $Q_1 = 2500\text{J}$  من المصدر الساخن.

- ما هو مردود هذا المحرك  $\eta$ .
- أحسب العمل المنجز  $W$  من طرف المحرك خلال حلقة واحدة.
- ما هي كمية الحرارة المنتقلة الى المصدر البارد  $Q_2$  (الضائعة).
- إذا كان هذا المحرك ينجز دورة كل ثانية ويشغل مدة 8 ساعات كل يوم، أحسب العمل الكلي المنجز من طرف هذا المحرك.

## الحل النموذجي

## التمرين الأول:

1- حساب العمل المقدم للنظام بالحريرة والجول:

$$W_1^2 = -P_{ext}dV, P_{ext} = P_{syst} = \frac{nRT}{V}$$

$$\Rightarrow W_1^2 = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}, n_{N_2} = \frac{m}{M} = \frac{50}{28} = 1.785 \text{ mole}$$

حسب قانون Boyle-Mariotte لدينا:  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$  و منه:

$$W_1^2 = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = -1.785 * 2 * 298 * \ln \frac{1}{8} = 2212.2 \text{ Cal} = 9247.14 \text{ J}, 1 \text{ Cal} = 4.18 \text{ J}$$

 $W_1^2 > 0 \Leftarrow$  النظام قدم إمتص حرارة من الوسط الخارجي.

2- حساب العمل المقدم من طرف الغاز (تحول تحت الضغط الجوي): في هذه الحالة العمل لا عكوس بمعنى ان الضغط النهائي

يساوي الى الضغط الخارجي.  $P_{ext} = P_f = P_1, P_{ext} \neq P_{syst}$  و منه:

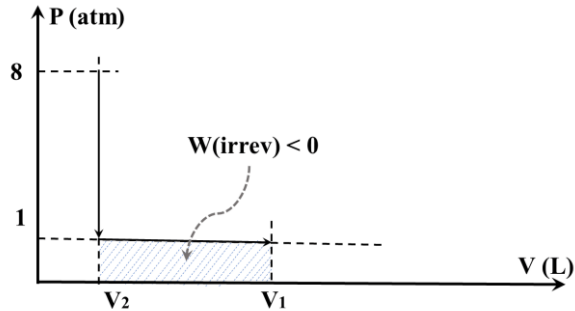
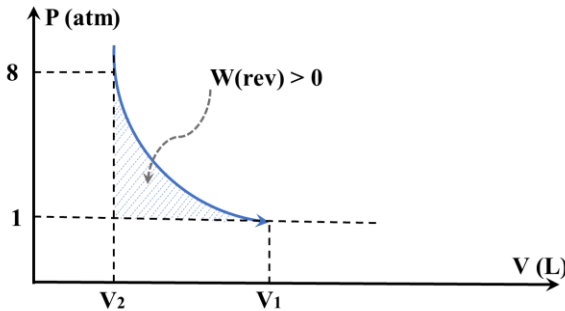
$$W_2^1 = -P_{ext}dV \Rightarrow W_2^1 = -P_f dV = -P_1 \int_{V_2}^{V_1} dV = -P_1 (V_1 - V_2), V = \frac{nRT}{P}$$

$$\Rightarrow W_2^1 = -nRT \left( \frac{P_1}{P_1} - \frac{P_1}{P_2} \right) = -nRT \left( 1 - \frac{P_1}{P_2} \right)$$

$$\Rightarrow W_2^1 = -1.785 * 2 * 298 \left( 1 - \frac{1}{8} \right) = -931.25 \text{ Cal} = -3892.65 \text{ J} < 0$$

النظام أعطى عملا للوسط الخارجي.

3- تمثيل العمل على مخطط كلايرون:

التمرين الثاني: حساب  $\Delta H, \Delta U, W, Q$  في كلتا الحالتين:

1- تحول عكوس:

$$W_1^2 = -P_{ext}dV, P_{ext} = P_{syst} = \frac{nRT}{V}$$

$$\Rightarrow W_1^2 = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

حسب قانون Boyle-Mariotte لدينا:  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$  و منه:

$$W_1^2 = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = -2 * 2 * 300 * \ln \frac{1}{4} = 1663.5 \text{ Cal} = 6953.6 \text{ J}, 1 \text{ Cal} = 4.18 \text{ J}$$

2- تحول لا عكوس:  $P_{ext} \neq P_{syst}, P_{ext} = P_f = P_1$  و منه:

$$W_1^2 = -P_{ext}dV \Rightarrow W_1^2 = -P_f dV = -P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_2(V_2 - V_1), V = \frac{nRT}{P}$$

$$\Rightarrow W_1^2 = -nRT \left( \frac{P_2}{P_2} - \frac{P_2}{P_1} \right) = -nRT \left( 1 - \frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$\Rightarrow W_1^2 = -2 * 2 * 300 \left( 1 - \frac{1}{4} \right) = -900 \text{ Cal} = -3762 \text{ J}$$

3- حساب قيم متغيرات الحالة

الحالة	n (mole)	T (°K)	P (Pa)	V (m <sup>3</sup> )
(1)	2	300	10 <sup>5</sup>	49.9*10 <sup>-3</sup>
(2)	2	300	4. 10 <sup>5</sup>	12.5*10 <sup>-3</sup>

بتطبيق قانون الغازات المثالية يمكن حساب الحجم حيث: R = 8.314 J/mole.K = 8.314 Pa.m<sup>3</sup>/mole.K

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} = \frac{2 * 8.314 * 300}{10^5} = 49.9 * 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_2 = \frac{nRT}{P_2} = \frac{2 * 8.314 * 300}{4 * 10^5} = 12.5 * 10^{-3} \text{ m}^3$$

### التمرين الثالث:

1- حساب متغيرات الحالة: بتطبيق قانون الغازات المثالية يمكن ملئ الجدول التالي:

الحالة	n (mole)	T (°K)	P (Pa)	V (m <sup>3</sup> )
(1)	1	301	10 <sup>5</sup>	25*10 <sup>-3</sup>
(2)	1	T <sub>1</sub> =T <sub>2</sub> =301	5. 10 <sup>5</sup>	5*10 <sup>-3</sup>
(3)	1	150.35	P <sub>3</sub> =P <sub>2</sub> =5. 10 <sup>5</sup>	V <sub>3</sub> =V <sub>1</sub> =25. 10 <sup>-3</sup>

2- حساب العمل وكمية الحرارة لكل تحول:

(1)——(2): تحول بثبوت درجة الحرارة (isotherme):

$$\Delta U = Q + W = nC_v \Delta T = 0 \implies Q = -W$$

العمل عكوس و منه:

$$\Rightarrow W_1^2 = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -1 * 8.314 * 301 * \ln \frac{5}{25} = 4027.6 \text{ J}$$

$$\Rightarrow Q_1^2 = -4027.6 \text{ J}$$

(2)——(3): تحول بثبوت الضغط (isobare):

العمل لا عكوس:

$$W_2^3 = -P_{ext}dV \Rightarrow W_2^3 = -P_f dV = -P_3 \int_{V_2}^{V_3} dV = -P_3(V_3 - V_2) = -5 * 10^5 (25 - 5) * 10^{-3}$$

$$W_2^3 = -10000 \text{ J}$$

$$\Delta U_2^3 = nC_v(T_3 - T_2) = 1 * 3 * 8.314(150.35 - 301) = -3757.5 \text{ J}$$

$$Q_2^3 = \Delta U_2^3 - W_2^3 = -3757.5 \text{ J} + 10000 = 6242.5 \text{ J}$$

(3)——(1): تحول بثبوت الحجم (isochore):

$$W_3^1 = -P_{ext}dV = 0 \Rightarrow Q_2^3 = \Delta U_2^3 = nC_v(T_1 - T_3) = 1 * 3 * 8.314(301 - 150.35) = -3757.5 \text{ J}$$

التمرين الرابع:

تحتوي حلقة Sterling على أربع تحولات عكوسة: تحولان بثبوت T وتحولان بثبوت V. لدينا من قانون الغازات المثالية:

$$V_4 = V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{1 * 8.314 * 300}{10^5} = 0,024942 \text{ m}^3$$

$$V_3 = V_2 = \frac{nRT_3}{P_3} = \frac{1 * 8.314 * 600}{4 * 10^5} = 0,012471 \text{ m}^3$$

1- حساب العمل وكمية الحرارة لكل تحول:

(1) ————— (2): تحول بثبوت درجة الحرارة:  $T_1 = T_2 = 300^\circ\text{K}$  و منه فإن العمل عكوس:

$$W_1^2 = -P_{ext} \cdot dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_1^2 = -1 * 8.314 * 300 * \ln \frac{0,012471}{0,024942} = 1728.8 \text{ J}$$

$$T_1 = T_2 \Rightarrow \Delta U_1^2 = 0 \Rightarrow Q_1^2 + W_1^2 = 0 \Rightarrow Q_1^2 = -W_1^2 = -1728.8 \text{ J}$$

(2) ————— (3): تحول بثبوت الحجم:  $V_2 = V_3$  و منه فإن العمل معدوم

$$W_2^3 = -P_{ext} \cdot dV = 0$$

$$\Rightarrow \Delta U_2^3 = Q_2^3 = nCv(T_3 - T_2) = 1 * 2.5 * 8.314 * (600 - 300) = 6235.5 \text{ J}$$

(3) ————— (4): تحول بثبوت درجة الحرارة:  $T_3 = T_4 = 600^\circ\text{K}$  و منه فإن العمل عكوس:

$$W_3^4 = -P_{ext} \cdot dV = nRT \int_{V_3}^{V_4} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$W_3^4 = -1 * 8.314 * 300 * \ln \frac{0,024942}{0,012471} = -3457.7 \text{ J}$$

$$T_3 = T_4 \Rightarrow \Delta U_3^4 = 0 \Rightarrow Q_3^4 + W_3^4 = 0 \Rightarrow Q_3^4 = -W_3^4 = 3457.7 \text{ J}$$

(4) ————— (1): تحول بثبوت الحجم:  $V_4 = V_1$  و منه فإن العمل معدوم

$$W_4^1 = -P_{ext} \cdot dV = 0$$

$$\Rightarrow \Delta U_4^1 = Q_4^1 = nCv(T_4 - T_1) = 1 * 2.5 * 8.314 * (300 - 600) = -6235.5 \text{ J}$$

2- حساب الطاقة الداخلية للحلقة:

$$\Delta U_{Cycle} = Q_{Cycle} + W_{Cycle}$$

$$W_{Cycle} = W_1^2 + W_2^3 + W_3^4 + W_4^1 = 1728.8 + 0 - 3457.7 + 0 = -1728.9 \text{ J}$$

$$Q_{Cycle} = Q_1^2 + Q_2^3 + Q_3^4 + Q_4^1 = -1728.8 + 6235.5 + 3457.7 - 6235.5 = 1728.9 \text{ J}$$

$$\Delta U_{Cycle} = 1728.9 - 1728.9 = 0$$

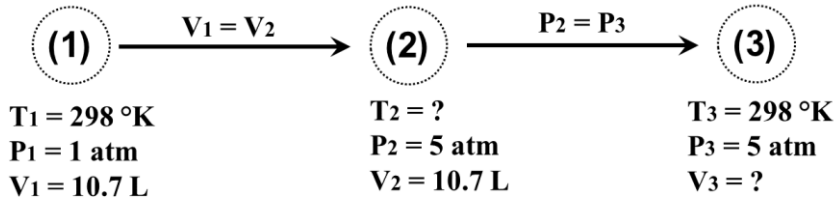
الاستنتاج: العمل و كمية الحرارة ليسا دالتي حالة كونهما يهتمان بالمسار المتبع، أما الطاقة الداخلية للحلقة فهي دالة حالة لانها تهتم فقط بالحالة الابتدائية والنهائية للتحول.



## التمرين الخامس:

- الطريقة الأولى تحتوي على تحويلين:

أولاً: نحسب متغيرات الحالة.



بتطبيق قانون الغازات المثالية ( $R = 0.082 \text{ L.atm/mole.K}$ ) نجد أن:  $T_2 = 652.44 \text{ °K}$ ,  $V_3 = 4.89 \text{ L}$

(1) ————— (2): تسخين بثبوت الحجم:  $V_1 = V_2$

$$W_1^2 = -P_{ext} \cdot dV = 0$$

$$\Rightarrow \Delta U_1^2 = Q_1^2 = nCv(T_2 - T_1) = 1 * 0.21 * (652.44 - 298) = 74.43 \text{ KJ}$$

$$\Rightarrow \Delta H_1^2 = nCp(T_2 - T_1) = 1 * 0.294 * (652.44 - 298) = 104.2 \text{ KJ}$$

(2) ————— (3): تبريد بثبوت الضغط:  $P_2 = P_3$  ومنه فإن العمل لا عكوس

$$W_1^2 = -P_{ext} \cdot dV = 0, P_{ext} = P_f = P_3$$

$$W_1^2 = -P_3(V_3 - V_2) = -5 * (4.89 - 10.7) = 29.5 \text{ L.atm}$$

$$1 \text{ L.atm} = 101.325 \text{ J} \Rightarrow 29.5 \text{ L.atm} = 2943.5 \text{ J}$$

$$\Delta U_2^3 = nCv(T_3 - T_2) = 1 * 0.21 * (298 - 652.44) = -74.43 \text{ KJ}$$

$$\Delta U_2^3 = Q_2^3 + W_2^3 \Rightarrow Q_2^3 = \Delta U_2^3 - W_2^3 = -74.43 - 2.9435 = -77.37 \text{ KJ}$$

$$\Delta H_2^3 = nCp(T_3 - T_2) = 1 * 0.294 * (298 - 652.44) = -104.2 \text{ KJ}$$

2- الطريقة الثانية تحتوي على تحول واحد بثبوت درجة الحرارة ومنه فإن العمل عكوس

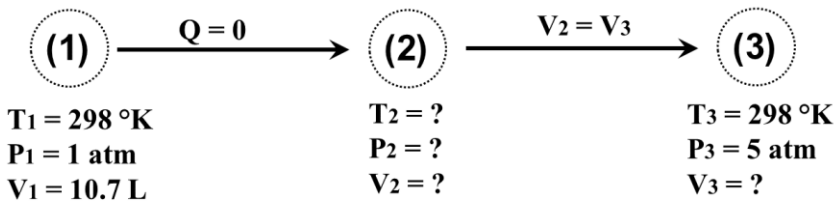
$$W_1^2 = -P_{ext} \cdot dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$W_1^2 = 1 * 8.314 * 298 * \ln \frac{5}{1} = 2270.18 \text{ J}$$

$$T_1 = T_2 \Rightarrow \Delta U_1^2 = 0 \Rightarrow Q_1^2 + W_1^2 = 0 \Rightarrow Q_1^2 = -W_1^2 = -2270.18 \text{ J}$$

$$\begin{cases} \Delta U_1^2 = 0, & \text{قانون جول الأول} \\ \Delta H_1^2 = 0, & \text{قانون جول الثاني} \end{cases}$$

3- الطريقة الثالثة تحتوي على تحويلين:



من أجل التمكن من حساب العمل، كمية الحرارة، الطاقة الداخلية و كذا التغير في الأنطالبي يجب حساب متغيرات الحالة.

V<sub>3</sub>: ?

$$V_3 = \frac{nRT_3}{P_3} = \frac{1 * 0.082 * 298}{5} = 4.89 \text{ L} = V_2$$

P<sub>2</sub>: ? (1) ——— (2) Q = 0

$$PV^\gamma = C^{te} \Rightarrow P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow P_2 = P_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma, \gamma = \frac{Cp}{Cv} = \frac{0.294}{0.21} = 0.4$$

$$P_2 = 1 * \left( \frac{10.7}{4.89} \right)^{1.4} = 3.65 \text{ atm}$$

T<sub>2</sub>: ?

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{3.65 * 4.89}{1 * 0.082} = 199.86 \text{ }^\circ\text{K}$$

(1) ——— (2): إنضغاط كظومي : Q = 0

$$\Rightarrow \Delta U_1^2 = W_1^2 = nCv(T_2 - T_1) = 1 * 0.21 * (199.86 - 298) = -20.61 \text{ KJ}$$

$$\Rightarrow \Delta H_1^2 = \gamma \Delta U_1^2 = 1.4 * (-20.61) = -28.85 \text{ KJ}$$

(2) ——— (3): تسخين بثبوت الحجم: V<sub>2</sub> = V<sub>3</sub>

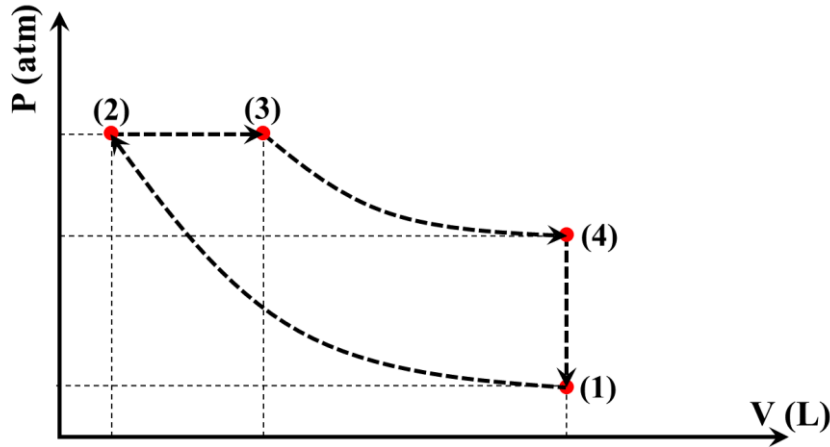
$$W_2^3 = -P_{ext} \cdot dV = 0$$

$$\Rightarrow \Delta U_2^3 = Q_2^3 = nCv(T_3 - T_2) = 1 * 0.21 * (298 - 199.86) = 20.61 \text{ KJ}$$

$$\Delta H_2^3 = nCp(T_3 - T_2) = 1 * 0.294 * (298 - 199.86) = 28.85 \text{ KJ}$$

التمرين السادس:

1- تمثيل التحولات على مخطط كلايرون:

2- كتابة عبارة متغيرات الحالة بدلالة كل من V<sub>1</sub>, P<sub>1</sub>, T<sub>1</sub>, a, b.V:

$$V_1 = V_4 = \frac{nRT_1}{P_1}$$

$$V_2 = \frac{V_1}{a} = \frac{nRT_1}{aP_1}$$

$$V_3 = \frac{V_4}{b} = \frac{nRT_1}{bP_1}$$

P:

$$P_1 = 1 \text{ atm}$$

$$P_2 = P_3, PV^\gamma = C^{te}$$

$$\Rightarrow P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = P_3 V_2^\gamma \Rightarrow P_2 = P_3 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma$$

$$\Rightarrow P_2 = P_3 = P_1 (a)^\gamma$$

$$P_4 V_4^\gamma = P_3 V_3^\gamma = P_4 V_4^\gamma \Rightarrow P_4 = P_3 \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^\gamma = P_3 \left(\frac{1}{b}\right)^\gamma = P_1 (a)^\gamma \left(\frac{1}{b}\right)^\gamma = P_1 \left(\frac{a}{b}\right)^\gamma$$

T:

$$T_1 = 300 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{P_1 (a)^\gamma \frac{nRT_1}{a P_1}}{nR} = \frac{(a)^\gamma T_1}{a} = (a)^{(\gamma-1)} T_1$$

$$T_3 = \frac{P_3 V_3}{nR} = \frac{P_1 (a)^\gamma \frac{nRT_1}{b P_1}}{nR} = \frac{(a)^\gamma T_1}{b}$$

$$T_4 = \frac{P_4 V_4}{nR} = \frac{P_1 \left(\frac{a}{b}\right)^\gamma \frac{nRT_1}{P_1}}{nR} = \left(\frac{a}{b}\right)^\gamma T_1$$

2- حساب القيم:

$$V_1 = V_4 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{1 * 0.082 * 300}{1} = 24.6 \text{ L}$$

$$V_2 = \frac{V_1}{a} = \frac{24.6}{9} = 2.73 \text{ L}$$

$$V_3 = \frac{V_4}{b} = \frac{24.6}{3} = 8.2 \text{ L}$$

$$P_2 = P_3 = P_1 (a)^\gamma = 1 * (9)^{1.4} = 21.67 \text{ atm}$$

$$P_4 = P_1 \left(\frac{a}{b}\right)^\gamma = 1 * \left(\frac{9}{3}\right)^{1.4} = 4.65 \text{ atm}$$

$$T_2 = (a)^{(\gamma-1)} T_1 = (9)^{(1.4-1)} * 300 = 722.48 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$T_3 = \frac{(a)^\gamma T_1}{b} = \frac{(9)^{1.4} * 300}{3} = 2167.4 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$T_4 = \left(\frac{a}{b}\right)^\gamma T_1 = \left(\frac{9}{3}\right)^{1.4} * 300 = 1396.66 \text{ }^\circ\text{K}$$

3- حساب العمل و كمية الحرارة لكل تحول:

$$(1) \text{—————} (2): \text{إنضغاط كظومي : } Q = 0$$

$$\Rightarrow \Delta U_1^2 = W_1^2 = nCv(T_2 - T_1) = 1 * 20.8 * (722.48 - 300) = 8787.58 \text{ J}$$

$$(2) \text{—————} (3): \text{تمدد عند ضغط ثابت: } P_2 = P_3 \text{ و منه فإن العمل لا عكوس}$$

$$W_2^3 = -P_{ext}dV \Rightarrow W_2^3 = -P_f dV = -P_3 \int_{V_2}^{V_3} dV = -P_3(V_3 - V_2)$$

$$= -21.67 * (8.2 - 2.73) * 101.325$$

$$W_2^3 = -12 010,55 J$$

$$\Delta U_2^3 = nC_v(T_3 - T_2) = 1 * 20.8 * (2167.4 - 722.48) = 30 054,3 J$$

$$Q_2^3 = \Delta U_2^3 - W_2^3 = -3757.5 J + 10000 = 42 064,886 J$$

$$Q = 0 : (4) \text{---} (3) \text{ : إنضغاط كظومي}$$

$$\Rightarrow \Delta U_3^4 = W_3^4 = nC_v(T_4 - T_3) = 1 * 20.8 * (1396.66 - 2167.4) = -16 031,39 J$$

$$V_2 = V_3: (1) \text{---} (4) \text{ : بثبوت الحجم}$$

$$W_4^1 = -P_{ext} \cdot dV = 0$$

$$\Rightarrow \Delta U_4^1 = Q_4^1 = nC_v(T_1 - T_4) = 1 * 0.21 * (300 - 1396.66) = -22 810,528 KJ$$

### التمرين السابع:

المعادلة التي تكون فيها ( $\Delta n = 0$ ) هي التي تحقق المعادلة ( $\Delta H = \Delta U$ ) وفقا للقانون ( $\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$ ) لذلك نحسب قيمة التغير في عدد المولات كما يلي:

### المعادلة الأولى:

$$\Delta n = 2 - 3 = -1$$

وبالتالي لا تحقق هذه المعادلة المساواة ( $\Delta H = \Delta U$ ) لأن التغير في عدد المولات لا يساوي الصفر

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

$$\Delta H = \Delta U + (- RT)$$

$$\Delta H = \Delta U - RT$$

$$\Rightarrow \Delta H \neq \Delta U$$

### المعادلة الثانية:

$$\Delta n = 1 - 1 = 0$$

وبالتالي تتحقق في هذه المعادلة المساواة ( $\Delta H = \Delta U$ ) لأن التغير في عدد المولات يساوي صفرا.

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

$$\Delta H = \Delta U + (0 \times RT)$$

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

### المعادلة الثالثة:

$$\Delta n = 8 - 7 = 1$$

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

$$\Delta H = \Delta U + ( RT)$$

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

$$\Rightarrow \Delta H \neq \Delta U$$

### المعادلة الرابعة:

$$\Delta n = 2 - 4 = -2$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT \quad \Delta H = \Delta U + (- 2 RT)$$

$$\Delta H = \Delta U - 2 RT$$

$$\Rightarrow \Delta H \neq \Delta U$$

المعادلة الخامسة:

$$\Delta n = 2 - 2 = 0$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\Delta H = \Delta U + (0 * RT)$$

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

المعادلة السادسة:

$$\Delta n = 12 - 6 = 6$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\Delta H = \Delta U + (6RT)$$

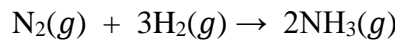
$$\Delta H = \Delta U + 6RT$$

$$\Rightarrow \Delta H \neq \Delta U$$

التمرين الثامن:

**السؤال 1:** أحسب أنطالبي تشكل غاز النشادر  $\Delta H^\circ_f(\text{NH}_3(g))$

يمكن حساب أنطالبي تشكل النشادر من المعادلة:



حيث:  $\Delta H_2 = -92 \text{ KJ}$  ومنه حسب قانون هاس (Hess):

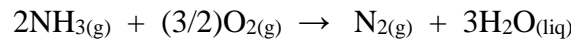
$$\Delta H_R = \Delta H_2 = \sum \Delta H^\circ_f(\text{نواتج}) - \sum \Delta H^\circ_f(\text{متفاعلات})$$

$$\Rightarrow \Delta H_2 = 2\Delta H^\circ_f(\text{NH}_3(g)) - (3\Delta H^\circ_f(\text{H}_2(g)) + \Delta H^\circ_f(\text{N}_2(g)))$$

$\text{N}_2, \text{H}_2$ : اجسام نقية و بسيطة و منه:  $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2(g)) = 0, \Delta H^\circ_f(\text{N}_2(g)) = 0$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_f(\text{NH}_3(g)) = \frac{\Delta H_2}{2} = \frac{-92}{2} = -46 \text{ KJ}$$

**السؤال 2:** حساب  $\Delta H_1$



حسب قانون هاس (Hess):

$$\Delta H_R = \Delta H_1 = \sum \Delta H^\circ_f(\text{produits}) - \sum \Delta H^\circ_f(\text{réactifs})$$

$$\Rightarrow \Delta H_1 = (3\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}(liq)) + \Delta H^\circ_f(\text{N}_2(g))) - (2\Delta H^\circ_f(\text{NH}_3(g)) + \frac{3}{2}\Delta H^\circ_f(\text{O}_2(g)))$$

$\text{N}_2, \text{H}_2, \text{O}_2$ : اجسام نقية و بسيطة و منه:  $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2(g)) = 0, \Delta H^\circ_f(\text{N}_2(g)) = 0, \Delta H^\circ_f(\text{O}_2(g)) = 0$

$$\Rightarrow \Delta H_1 = 3\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}(liq)) - 2\Delta H^\circ_f(\text{NH}_3(g))$$

$$\Rightarrow \Delta H_1 = 3(-286) - 2(-46) = -766 \text{ KJ}$$

**السؤال 3:** حساب الفرق  $(\Delta H - \Delta U)$  للتفاعل 1 في الحالتين السائلة والغازية للماء:

بما أن:  $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$  و  $\Delta(pV) = \Delta nRT$  ، حيث  $R = 8.31 \text{ J/mol.K}$  و  $T = 298 \text{ K}$

إذن:

أ- للماء السائل (لا تغيير في حالة الغاز):

$$\Delta n = 1.5 - 2 = -0.5 \text{ mole}$$

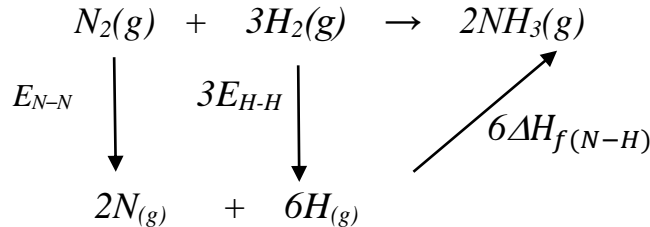
$$\Rightarrow \Delta H - \Delta U = -0.5 \times 8.31 \times 298 = -1235.69 \text{ J} = -1.24 \text{ KJ}$$

ب- للماء الغازي:

$$\Delta n = 1.5 + 3 - 2 = 2.5 \text{ mole}$$

$$\Rightarrow \Delta H - \Delta U = 2.5 \times 8.31 \times 298 = 6178.45 \text{ J} = 6.18 \text{ KJ}$$

**السؤال 4:** أحسب طاقة تشكل الرابطة (N-H) في  $\text{NH}_3(\text{g})$  من التفاعل:



$$\Rightarrow \Delta H_2 = E_{\text{N}\equiv\text{N}} + 3E_{\text{H-H}} + 6\Delta H_{f(\text{N-H})} = \sum \Delta H_{f(\text{روابط متشكلة})} - \sum \Delta H_{f(\text{روابط متفككة})}$$

من جهة أخرى لدينا:  $\Delta H_{f(\text{رابطة})} = -E_{(\text{رابطة})}$  إذن:

$$\Delta H_2 = -\Delta H_{f(\text{N}\equiv\text{N})} - 3\Delta H_{f(\text{H-H})} + 6\Delta H_{f(\text{N-H})}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{f(\text{N-H})} = \frac{\Delta H_2 + \Delta H_{f(\text{N}\equiv\text{N})} + 3\Delta H_{f(\text{H-H})}}{6}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{f(\text{N-H})} = \frac{-92 + 945 + 3(436)}{6} = 360.17 \text{ KJ}$$

**السؤال 5:** حساب  $\Delta H_2$  عند  $823^\circ\text{K}$  ( $550^\circ\text{C}$ ) درجة مئوية.

لدينا عند  $298^\circ\text{K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ):  $\Delta H_2 = \Delta H_2^{298} = -92 \text{ KJ}$ ، بتطبيق قانون كيرشوف نجد:

$$\Delta H_2^{823} = \Delta H_2^{298} + \int_{298}^{823} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = \sum_{i=0}^n [(n_i C_{p_i})_{\text{نواتج}} - (n_i C_{p_i})_{\text{متفاعلات}}] = 2C_{p(\text{NH}_3)} - C_{p(\text{N}_2)} - 3C_{p(\text{H}_2)}$$

$$\Rightarrow \Delta C_p = 2(29.72 + 2.5 \times 10^{-3}T) - (27.84 + 4.2 \times 10^{-3}T) - 3(27.25 + 3.2 \times 10^{-3}T)$$

بعد التبسيط نجد:  $\Delta C_p = -50.15 - 8.8 \times 10^{-3}T$  و منه:

$$\Delta H_2^{823} = \Delta H_2^{298} + \int_{298}^{823} -(50.15) dT - (8.8 \times 10^{-3}T) dT$$

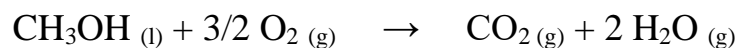
$$\Rightarrow \Delta H_2^{823} = \Delta H_2^{298} - 50.15(823 - 298) - 8.8 \times 10^{-3} \left[ \frac{T^2}{2} \right]_{298}^{823}$$

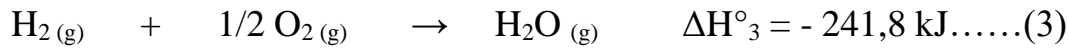
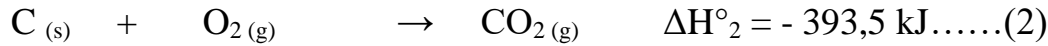
$$\Rightarrow \Delta H_2^{823} = -92 - 50.15(823 - 298) - 8.8 \times 10^{-3} \left[ \frac{823^2}{2} - \frac{298^2}{2} \right]$$

$$\Rightarrow \Delta H_2^{823} = 28961.81 \text{ KJ}$$

**التمرين التاسع:**

**السؤال 1:** للحصول على تفاعل احتراق الميثانول انطلاقاً من التفاعلات الثلاث المقدمة يجب اتباع الخطوات التالية:





- الميثانول موجود في المتفاعلات اما في المعادلة الأولى فهو في النواتج بنفس كمية المادة لذلك يجب ضرب التفاعل الأول في (-1).
- $CO_{2(g)}$  متواجد في النواتج في التفاعل 2 و احتراق الميثانول و بنفس كمية المادة وبذلك يبقى كما هو.
- $H_2O_{(g)}$  متواجد في النواتج في التفاعل 3 و احتراق الميثانول و بكمية مادة مختلفة وبذلك نضرب التفاعل 3 في (2). إذن:

$$\Delta H_R^\circ = -\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + 2\Delta H_3^\circ = -638.8 - 393.5 + 2(-241.8) = -1515.9 \text{ KJ}$$

بطريقة أخرى: من تفاعل احتراق الميثانول نجد:

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(CO_2) + 2\Delta H_f^\circ(H_2O) - \Delta H_f^\circ(CH_3OH) - \frac{3}{2}\Delta H_f^\circ(O_2)$$

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_2^\circ + 2\Delta H_3^\circ - \Delta H_1^\circ = -1515,9 \text{ kJ}$$

السؤال 2: بنفس الطريقة الأولى في السؤال السابق نجد:

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_1^\circ + 3\Delta H_2^\circ - \Delta H_3^\circ = -205,2 \text{ kJ}$$

1. استنتاج قيمة الطاقة الداخلية  $\Delta U$  للتفاعل:

$$\Delta U_R^{298} = \Delta H_R^{298} - \Delta nRT, \Delta n = (1 + 1) - (3 + 1) = -2 \text{ mole}$$

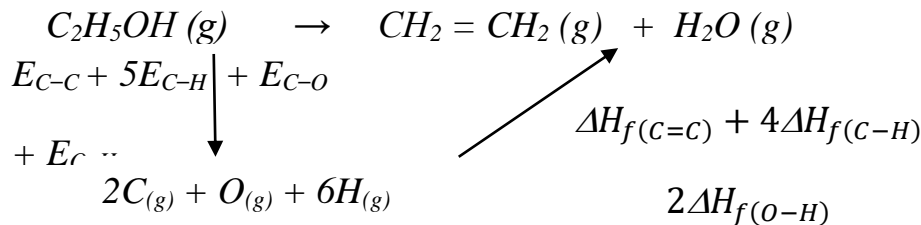
$$\Rightarrow \Delta U_R^{298} = -205,2 * 10^3 \text{ (J)} - (-2) * 8.314 * 298$$

$$\Rightarrow \Delta U_R^{298} = -200.2 \text{ KJ}$$

2. التفاعل ماص للحرارة:  $\Delta H_R^{298} < 0$

التمرين العاشر:

السؤال 1:



$$\Delta H_R^{298} = E_{C-C} + 5E_{C-H} + E_{C-O} + E_{O-H} + \Delta H_{f(C=C)} + 4\Delta H_{f(C-H)} + 2\Delta H_{f(O-H)}$$

من جهة أخرى لدينا:  $\Delta H_{f(رابطة)} = -E_{(رابطة)}$  إذن:

$$\Delta H_R^{298} = E_{C-C} + 5E_{C-H} + E_{C-O} + E_{O-H} - E_{C=C} - 4E_{C-H} - 2E_{O-H}$$

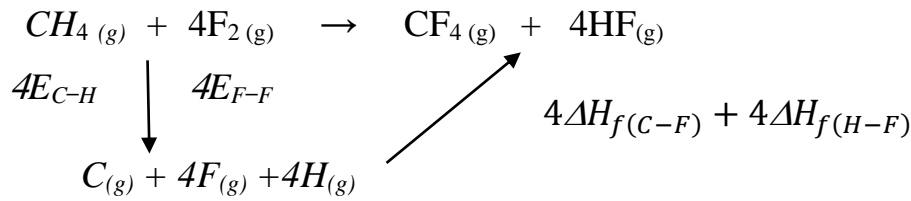
$$\Rightarrow \Delta H_R^{298} = E_{C-C} + E_{C-H} + E_{C-O} - E_{C=C} - E_{O-H}$$

$$\Rightarrow \Delta H_R^{298} = -342.5 - 412.3 - 360 - (-612.8) - (-426.6)$$

$$\Rightarrow \Delta H_R^{298} = -75.4 \text{ KJ}$$

السؤال 2: حساب طاقة الرابطة C-F للتفاعل التالي:

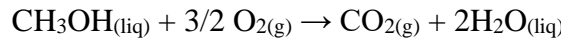




بنفس طريقة السؤال السابق و باعتبار أن :  $\Delta H_{f(\text{رابطة})} = -E_{(\text{رابطة})}$

$$\begin{aligned}
 \Delta H_R^{298} &= 4E_{C-H} + 4E_{F-F} - 4E_{C-F} - 4E_{H-F} \\
 \Rightarrow E_{C-F} &= -\frac{\Delta H_R^{298}}{4} - (E_{H-F} - E_{C-H} - E_{F-F}) \\
 \Rightarrow E_{C-F} &= -\frac{-1923}{4} - (562.6 - 412.6 - 153) = 483.75 \text{ KJ}
 \end{aligned}$$

### التمرين الحادي عشر:



1. حساب الانتالبي المولي المعياري لتشكل الميثانول السائل:

حسب قانون هاس لدينا:  $\Delta H_R^\circ = \sum \alpha_i \Delta H_{f(\text{نواتج})}^\circ - \sum \beta_i \Delta H_{f(\text{متفاعلات})}^\circ$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \Delta H_R^\circ &= \Delta H_{f(CO_2)(g)}^\circ + 2\Delta H_{f(H_2O)(liq)}^\circ - \Delta H_{f(CH_3OH)(liq)}^\circ - \frac{3}{2}\Delta H_{f(O_2)(g)}^\circ \\
 \Rightarrow \Delta H_{f(CH_3OH)(liq)}^\circ &= \Delta H_{f(CO_2)(g)}^\circ + 2\Delta H_{f(H_2O)(liq)}^\circ - \Delta H_R^\circ \\
 \Rightarrow \Delta H_{f(CH_3OH)(liq)}^\circ &= -393.5 + 2 * (-285.2) - (-725.2) \\
 \Rightarrow \Delta H_{f(CH_3OH)(liq)}^\circ &= -238.7 \text{ KJ.mole}^{-1}
 \end{aligned}$$

2. حساب انتالبي هذا التفاعل عند الدرجة  $60^\circ\text{C}$ :

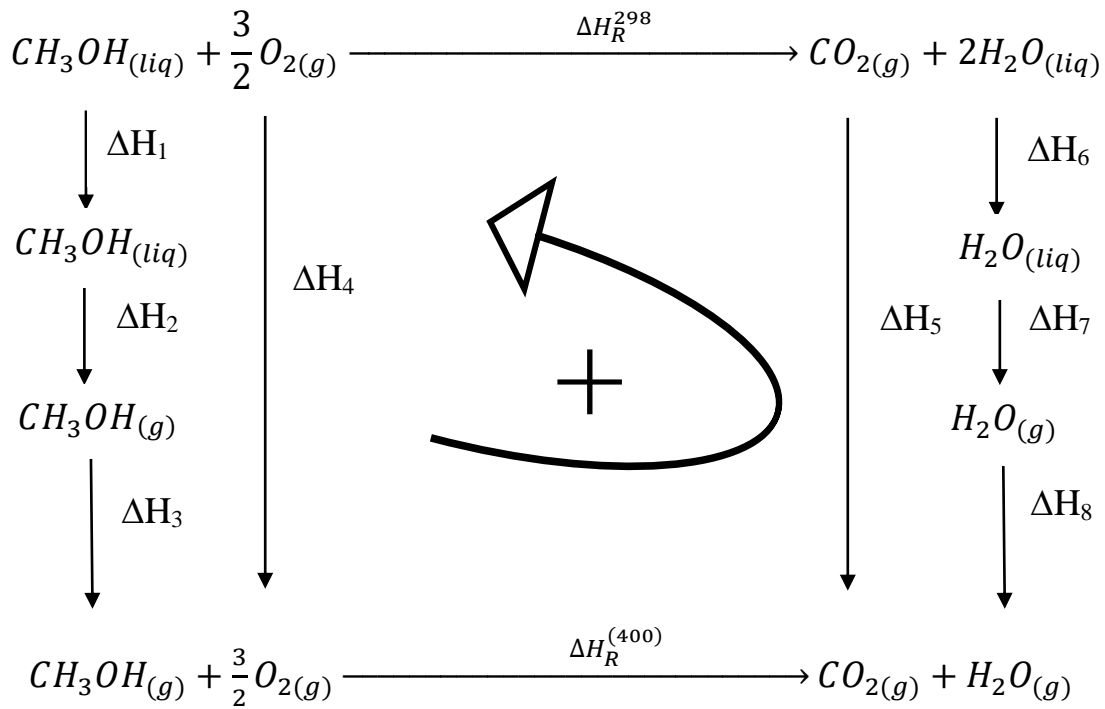
حسب قانون كيرشوف لدينا:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_R^{T_2} &= \Delta H_R^{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta Cp dT \Rightarrow \Delta H_R^{333} = \Delta H_R^{298} + \int_{298}^{333} \Delta Cp dT \\
 \Delta Cp &= \sum_{i=0}^n [(n_i Cp_i)_{\text{نواتج}} - (n_i Cp_i)_{\text{متفاعلات}}] = 2Cp_{(CO_2)} + Cp_{(H_2O)} - \frac{3}{2}Cp_{(O_2)} - Cp_{(CH_3OH)} \\
 \Rightarrow \Delta Cp &= 36.4 + 2 * (75.2) - \frac{3}{2} * (34.7) - 81.6 = 53.15 \text{ J.mole}^{-1}.K^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H_R^{333} &= -725.2 * 10^3 + \int_{298}^{333} (53.15) dT = -725.2 * 10^3 + 53.15 * (333 - 298) \\
 \Rightarrow \Delta H_R^{333} &= -723.34 \text{ KJ.mole}^{-1}
 \end{aligned}$$

3. حساب انتالبي هذا التفاعل عند الدرجة  $127^\circ\text{C}$ :





$$\Delta H_R^{400} = \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7 + \Delta H_8 + \Delta H_R^{298} - \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4$$

- $\Delta H_1 = nC_{p(\text{CH}_3\text{OH})}(\text{liq})(T_f - T_i) = 1 * 81.6 * (337.5 - 298) = 3223.2 \text{ J.mole}^{-1}$ .
- $\Delta H_2 = n\Delta H_{\text{vap}}(\text{CH}_3\text{OH}) = 1 * 35.4 * 10^3 = 35400 \text{ J.mole}^{-1}$ .
- $\Delta H_3 = nC_{p(\text{CH}_3\text{OH})}(\text{g})(T_f - T_i) = 1 * 53.5 * (400 - 337.5) = 3343.75 \text{ J.mole}^{-1}$ .
- $\Delta H_4 = nC_{p(\text{O}_2)}(\text{g})(T_f - T_i) = (3/2) * 74.7 * (400 - 298) = 8185.5 \text{ J.mole}^{-1}$ .
- $\Delta H_5 = nC_{p(\text{CO}_2)}(\text{g})(T_f - T_i) = 1 * 36.4 * (400 - 298) = 3712.8 \text{ J.mole}^{-1}$ .
- $\Delta H_6 = nC_{p(\text{H}_2\text{O})}(\text{liq})(T_f - T_i) = 2 * 75.2 * (373 - 298) = 11280 \text{ J.mole}^{-1}$ .
- $\Delta H_7 = n\Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) = 2 * 44 * 10^3 = 88000 \text{ J.mole}^{-1}$ .
- $\Delta H_8 = nC_{p(\text{H}_2\text{O})}(\text{g})(T_f - T_i) = 2 * 38.2 * (400 - 373) = 2062.8 \text{ J.mole}^{-1}$ .

$$\Delta H_R^{400} = 3712.8 + 11280 + 88000 + 2062.8 + 725.2 * 10^3 - 3223.2 - 35400 - 3343.75 - 8185.5$$

$$\Delta H_R^{400} = 780 \text{ KJ}$$

### التمرين الثاني عشر

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{300}{500} = 0.4 \quad \text{1. مردود المحرك } \eta$$

2. حساب العمل المنجز W :

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} \Rightarrow W = -\eta * Q_1 = -0.4 * 2500 = -1000 \text{ J}$$

3. حساب كمية الحرارة المنتقلة الى المصدر البارد  $Q_2$ :

$$\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow Q_2 = -\frac{T_2 * Q_1}{T_1} = \frac{300 * 2500}{500} = 1500 \text{ J}$$

4. حساب العمل الكلي المنجز خلال 8 ساعات  $W_{\text{tot}}$ :

لدينا العمل المنجز خلال دورة واحدة هو -1000 Joule ، حيث الدورة تنجز خلال ثانية واحدة، و منه:

$$1 \text{ h} = 3600 \text{ s} \Rightarrow 8 \text{ h} = 28800 \text{ s}$$

$$W_{\text{tot}} = W * 28800 = -28.8 * 10^6 \text{ Joule}$$

الفصل الرابع : المبدأ

الثاني في الديناميكا

الحرارية

## الفصل الرابع: المبدأ الثاني في الديناميكا الحرارية

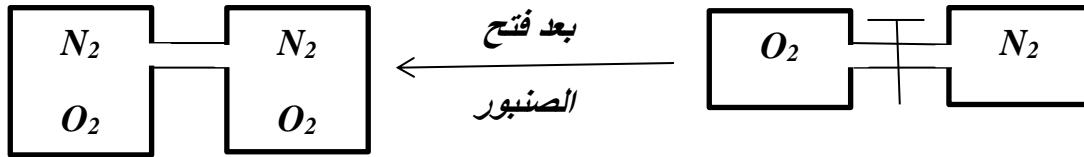
## 1- مقدمة:

1- عندما نضع جسم درجة حرارته  $T_1$  مع جسم ثاني درجة حرارته  $T_2$ ، فالنظام يستقر بعد مدة زمنية عند الدرجة  $T$  وذلك بعد الحصول على التوازن الحراري.



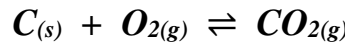
التحول تم بطريقة تلقائية ولا يمكن أن يعود إلى حالته الابتدائية بدون تأثير الوسط الخارجي، إذن فهو تحول غير عكوس.

2- عند وضع غازين الأول في الوعاء الزجاجي A والثاني داخل الوعاء B، بعد فتح الصنبور فإن الغازان ينتشران داخل الوعاءين تلقائياً بدون تدخل الوسط الخارجي.



الفصل بين الغازين لا يمكن أن يحدث بدون تدخل الوسط الخارجي (تكتيف أحد الغازين مثلاً). فهو تحول إذن غير عكوس.

3- ليكن النظام المعزول عند درجة الحرارة  $100^\circ\text{C}$ ، فإن التفاعل (1) يجري بطريقة تلقائية



التفاعل (2) لا يمكن أن يحدث إلا إذا رفعنا درجة الحرارة لتفكك  $CO_{2(g)}$  ثم نخفضها دفعة واحدة إلى غاية  $100^\circ\text{C}$  (إلا بتأثير الوسط الخارجي)، إذن التفاعل (1) هو تفاعل غير عكوس.

من خلال الأمثلة الثلاثة السابقة فإن الرجوع إلى الحالة الابتدائية لا يمكن الحصول عليه إلا بتأثير الوسط الخارجي.

## 2-2. النص | المبدأ الثاني:

دورة كارنو (cycle de carnot) لا يمكن لتطور جملة معزولة العودة إلى الحالة الابتدائية.

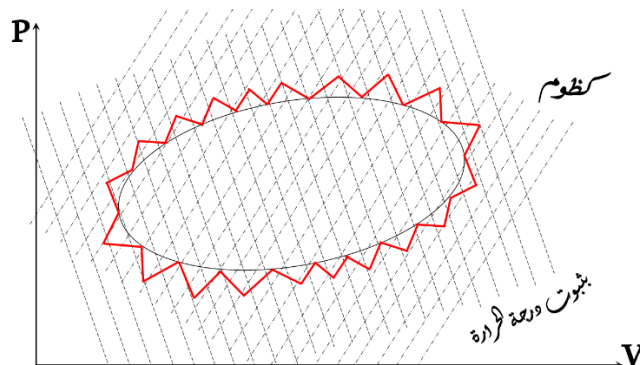
## 1-1-2 الأنتروبي:

من العلاقة السابقة  $\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}$  المبرهن عليها في حلقة كارنو  $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$  يمكن تعميم هذه النتيجة على حلقة عكوسة

كيفية غاز مثالي، إن سطح الحلقة يمكن أن ينقسم إلى عدد  $n$  من حلقات كارنو (تحولات كظومة وتحولات بثبوت درجة الحرارة)، إذن

$\sum \frac{Q_i}{T} = 0$ . إذا قاربنا التحولات الكظومة من التحولات بثبوت درجة الحرارة، فإننا نقرب من الحلقة الحقيقية، وكل تحول يصبح

تحول عنصري.  $\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$  هذه العلاقة صالحة لكل جملة تجري حلقة عكوسة.



إن الكمية  $\frac{dQ_{rev}}{T}$  هي تفاضل تام (تكامل هذه الكمية خلال حلقة معدوم). تعرف دالة حالة جديدة الأنتروبي  $S$  بالشكل التالي:  $\frac{dQ_{rev}}{T}$   
 $dS =$  هذه العلاقة هي العبارة التفاضلية للمبدأ الثاني.

إن تحول جملة من الحالة الابتدائية  $A$  إلى الحالة النهائية  $B$ ، فإن التغير في الأنتروبي لا يرتبط بالمسلك المتبع.

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$

تعتبر تطور جملة من الحالة الابتدائية  $A$  إلى الحالة النهائية  $B$  عبر مسلك لا عكوس (حقيقي)، نرض أنه يوجد مسلك عكوس يعود بالجملة من الحالة  $B$  إلى الحالة الابتدائية  $A$ .

إن الحلقة  $ABA$  غير عكوسة، ويمكن تطبيق مترابحة GLASIUS.

$$\oint_{ABA} \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T} < 0 \quad \text{ومنه:}$$

$$\int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_B^A dS = S_A - S_B \quad \text{مع العلم أن:}$$

$$\Rightarrow \int_A^B \frac{dQ}{T} < (S_B - S_A) \dots\dots\dots(1)$$

إذا كانت الجملة معزولة خلال المسلك الغير عكوس (من  $A$  إلى  $B$ )، فإنه لا يوجد تبادل حراري مع الوسط الخارجي ومنه :

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = 0$$

$$(S_B - S_A) > 0 \quad \Leftarrow \quad \text{من العلاقة (1)}$$

خلاصة: خلال تحول غير عكوس فإن الأنتروبي الجملة يزداد ومنه النص الثاني للمبدأ الثاني.

## 2-2- النص || للمبدأ الثاني:

أنتروبي جملة معزولة خلال تحول حقيقي (غير عكوس) يزداد.

$$\text{من العلاقة (1)} \quad \int_A^B \frac{dQ}{T} < (S_B - S_A) \quad \Leftarrow \quad \int_A^B \frac{dQ}{T} < \int_A^B ds \quad \text{تحول لا عكوس}$$

$$\int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_A^B ds \quad \Leftarrow \quad \text{أما بالنسبة لتحول عكوس}$$

$$\Rightarrow \frac{dQ_{rev}}{T} \leq ds \Rightarrow dQ_{rev} \leq T \cdot ds$$

$$\Delta S = S_f - S_i \quad \text{عبارة التغير في الأنتروبي حيث:}$$

$$\Delta S = \Delta_e S + \Delta \sigma \quad \text{مسألة Jouquet}$$



حيث  $\Delta S$  : التغير في الأنثروبي (دالة للحالة) لنظام يتطور وهو نفسه بالنسبة لتحول عكوس أو غير عكوس.

$\Delta_e S$  : التغير الأنثروبي المكتسب من الوسط الخارجي والذي يعرف أيضا ب جزئي التبادل Terme d'échange وهو ليس بدلالة للحالة عموما.

$\Delta\sigma$  : الأنثروبي الناتج داخل النظام أو الجملة ويعرف أيضا ب جزئي المنبع terme de source

$$\Delta S_{\text{cycle}} = S_f - S_i = S_i - S_i = 0 \quad \text{ملاحظة:}$$

$\Delta_e S$ : إن جزئي التبادل يساوي إلى نسبة كمية الحرارة المكتسبة من طرف الجملة إلى درجة حرارة المنبع (درجة حرارة الوسط

$$\Delta_e S = \frac{Q}{T_{\text{source}}} \quad \text{(الخارجي).}$$

إشارة  $\Delta_e S$  مرتبطة بإشارة كمية الحرارة المتبادلة

$\Delta\sigma$  : يكون موجبا أو سالبا حسب نوع التحول (عكوس أو غير عكوس).

-  $\Delta\sigma < 0$  : التحول مستحيل.

-  $\Delta\sigma = 0$  : التحول عكوس.

-  $\Delta\sigma > 0$  : التحول غير عكوس.

$$\Delta S = \Delta_e S = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad \text{بالنسبة لتحول عكوس.}$$

لتعيين قيمة  $\Delta\sigma$  يجب معرفة قيمتي  $\Delta S$  و  $\Delta_e S$  حيث:  $\Delta\sigma = \Delta S - \Delta_e S$

حالة جملة معزولة:

$$\Delta_e S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T_{\text{ext}}} = 0 \Leftrightarrow \text{في هذه الحالة لا يوجد تبادل حراري}$$

$$\Delta S = \Delta_e S + \Delta\sigma \Rightarrow \Delta S = \Delta\sigma \geq 0$$

$$\Delta S > 0 \Rightarrow \text{تفاعل (أو تحول) تلقائي (غير عكوس)}$$

$$\Delta S = 0 \Rightarrow \text{تحول عكوس}$$

الكون هو مثال على نظام معزول ومنه، فإن أنتروبي الكون يبقى ثابتا عندما يكون التحول عكوس ويزداد بالنسبة لتحول غير عكوس، ولا يمكن أن يتناقص أنتروبي الكون بالنسبة لجملة غير معزولة، فإن الأنثروبي يمكن أن يكون سالبا، في هذه الحالة أنتروبي الوسط الخارجي يزداد.

يمكن اعتبار نظام غير معزول + الوسط الخارجي نظاما معزولا ومنه

نظام معزول = نظام غير معزول + الوسط الخارجي

أنتروبي الكلي لنظام معزول = أنتروبي النظام الغير معزول + أنتروبي الوسط الخارجي

$$\Delta S_{\text{Tot}} \geq 0 \quad \text{نظام معزول}$$

$$\Delta S < 0 \Rightarrow -\Delta S > 0$$

إذا تناقص أنتروبي النظام الغير معزول فإن:

ن غ م : نظام غير معزول.

$$\Delta S_{\text{Tot}} = \Delta S + \Delta S \geq 0 \Rightarrow \Delta S \geq -\Delta S \geq 0$$

$$\text{ن غ م} \quad \text{و خ} \quad \text{و خ} \quad \text{ن غ م}$$

و خ : وسط خارجي.

$$\Rightarrow -\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta S > 0$$

$$\text{ن غ م} \quad \text{و خ}$$

ومنه تناقص أنتروبي النظام الغير معزول يعوض بالزيادة في أنتروبي الوسط الخارجي.

### 3. حساب التغير في الأنتروبي $\Delta S$ :

نضع كمية من الماء (1kg) درجة حرارتها  $90^\circ\text{C}$  بجوار منبع درجة حرارته  $T = 20^\circ\text{C}$  ، هل هذا التطور تلقائي؟

$$\Delta S = \Delta_e S + \Delta\sigma \quad \text{حساب } \Delta\sigma$$

$$\Delta\sigma = \Delta S - \Delta_e S$$

$$\Delta_e S = \frac{Q}{T_{\text{source}}} = \frac{mc\Delta T}{T_{\text{source}}}$$

$$\Delta_e S = \frac{mc(T_f - T_i)}{T_{\text{source}}} \leftarrow \begin{cases} \text{الحالة (2)} & T_f = 293 \\ \text{الحالة (1)} & T_i = 363 \text{K} \end{cases}$$

$$\Delta_e S = \frac{10^3 \cdot 1 \cdot (293 - 363)}{293}$$

$$\Delta_e S = -238,9 \text{ cal.k}^{-1}$$

نفرض في هذه الحالة أن التحول عكوس  $\Delta\sigma = 0$

$$\Rightarrow \Delta S = \Delta_e S = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mcdT}{T}$$

$$\Delta S = \Delta_e S = mc \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= 1000 \cdot 1 \cdot \ln \frac{293}{363} = -214,23 \text{ cal.k}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta\sigma = -214,23 - (-238,9)$$

$$\Delta\sigma > 0 \quad \leftarrow \text{التطور تلقائي (ممكن)} \quad \Delta\sigma = 24,67 \text{ cal.k}^{-1}$$

### 3-1- تطبيق المبدأ الثاني على غاز مثالي:

#### 1- تحول بثبوت درجة الحرارة

$$\Delta S = \Delta_e S + \Delta\sigma$$

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

$$\Delta U = 0 \quad \text{حسب قانون جول الأول}$$

$$\Rightarrow dQ = -dW \Rightarrow Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad \text{أو}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = 0 \quad \leftarrow \quad Q = 0$$

2- تحول كظوم عكوس:

## 3- نظام معزول ⇐

$$\Delta S = \Delta_e S + \Delta \sigma$$

$$\Delta_e S = \frac{Q}{T_{\text{source}}} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta S = \Delta \sigma$$

## 4- نظام غير معزول:

النظام + الوسط الخارجي = نظام معزول (الكون).

## 3-2- عبارة الأنتروبي بدلالة T و V :

$$\Delta S = \Delta_e S + \Delta \sigma$$

تحول عكوس:  $dU = dW + dQ$  حسب المبدأ الأول

$$\text{حسب المبدأ الثاني } d_e S = \frac{dQ}{T}$$

$$dU = dW + T.dS$$

$$dW = -P_{\text{ext}}.dV = -P.dV$$

$$\text{et } dU = nc_v.dT, n = 1 \text{ mole}$$

$$\Rightarrow c_v.dT = -P.dV + TdS$$

$$\Rightarrow TdS = c_v.dT + PdV$$

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T}$$

$$PV = RT \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{R}{V} \text{ لدينا:}$$

$$\Rightarrow dS = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 c_v \frac{dT}{T} + \int_1^2 R \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}, n = 1 \text{ mole}$$

$$\Delta S = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ملاحظة:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \Leftarrow T = \text{cte} \text{ عندما تكون}$$

$$\Delta S = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} \Leftarrow V = \text{cte} \text{ عندما تكون}$$

## 3-3- عبارة الأنتروبي بدلالة T و P:

$$Q_p = \Delta H = \int n c_p dT$$

$$Q_p = \Delta U - W$$

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + d(P.V)$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dU = dQ + dW \quad \text{لدينا:}$$

$$dU = dQ - P dV$$

$$dU = TdS - PdV$$

تعوض قيمة dU في العبارة  $\Leftrightarrow dH = n c_p dT$

$$n c_p dT = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$n c_p dT = TdS + VdP$$

$$\Rightarrow TdS = n c_p dT - VdP$$

$$dS = n c_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP$$

$$\frac{V}{T} = \frac{nR}{P} \Leftrightarrow PV = nRT \quad \text{لدينا:}$$

$$\Rightarrow dS = n c_p \cdot \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = n c_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} - nR \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

ملاحظة:

$$\Delta S = - nR \ln \frac{P_2}{P_1} \Leftrightarrow T = c s^{te} \quad \text{عندما تكون}$$

$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \Leftrightarrow P = c s^{te} \quad \text{عندما تكون}$$

## 4-3- علاقة الأنتروبي بدلالة P و V:

$$\left\{ \begin{array}{l} dS = n c_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \dots (1) \\ dS = n c_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \dots (2) \end{array} \right. \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Delta S = n c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ \Delta S = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} \end{array} \right. \quad \text{لدينا:}$$

$$\Rightarrow n c_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = n c_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow n(c_p - c_v) \frac{dT}{T} = nR \left( \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right)$$

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



$$\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \dots(3)$$

$$dS = nc_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \Leftrightarrow \text{نعوض قيمة } \frac{dT}{T} \text{ في (1)}$$

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

$$= nc_v \frac{dV}{V} + nc_v \frac{dP}{P} + nR \frac{dV}{V}$$

$$= n \frac{dV}{V} (c_v + R) + nc_v \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow dS = nc_p \frac{dV}{V} + nc_v \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S = \int_1^2 dS = nc_p \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} + nc_v \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S = nc_p \ln \frac{V_2}{V_1} + nc_v \ln \frac{P_2}{P_1}$$

#### 4- أنماط الأنتروبي:

##### 1-4- التغير في الأنتروبي بتغير الطور:

أثناء تغير الطور لجسم نقي فإن الضغط يمكن أن يبقى ثابتاً ومساوي إلى الضغط الخارجي ( $P_{ext}$ )، كذلك درجة حرارة تغير الطور يمكن أن تبقى ثابتة وتساوي درجة الحرارة للوسط الخارجي، في هذه الحالة يمكن اعتبار هذا التحول (تغير الطور) عكوس، وهي حالة خاصة لتحول حقيقي (غير عكوس) ذو صبغة عكوسة.

$$\Delta S = \Delta_e S = \frac{Q}{T} = \frac{L}{T} \text{ في هذه الحالة الأنتروبي يساوي إلى الأنتروبي المكتسب}$$

حيث: L: الحرارة اللاطية.

مثال: (1) حرارة ذوبان 1 مول من  $H_2O$  عند 273 k ،  $\Delta H_f = 6019 \text{ j/mole}$  ، ( $P = 1 \text{ atm}$ )

أحسب  $\Delta S$  المرافق لهذا التحول:  $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$

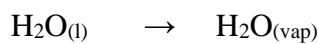
الحل:

$$\Delta S = \Delta_e S \neq \Delta \sigma$$

$$\Delta S = \Delta_e S = \frac{\Delta H_f}{T} \Leftrightarrow \Delta \sigma = 0 \Leftrightarrow \text{تحول عكوس}$$

$$\Delta S = \frac{6019}{273} = 22,047 \text{ j.mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$$

(2) حرارة تبخر 1 مول من  $H_2O$  عند نفس الشروط (1 atm, 373k) ،  $\Delta H_{vap} = 40404 \text{ j.mol}^{-1}$



$$\Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H_{vap}}{T} = \frac{40404}{373} \Rightarrow \Delta S = 108,32 \text{ j.mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$$

## 2-4- التغير في الأنثروبي بتغير P وبثبوت T:

ليكن لدينا غاز مثالي عند الضغط  $P_1$  ويتمدد بطريقة سريعة إلى الحالة النهائية عند  $P_2$ .

الحالة الابتدائية ← الحالة النهائية

$$P_1, T_1 \quad \leftarrow \quad P_2, T_2 = T_1 \text{ (الضغط الجوي)}$$

$$\Delta S = \Delta_e S + \Delta \sigma \quad , \quad \Delta_e S = \frac{Q}{T}$$

$$\Delta U = W + Q \quad \text{حسب المبدأ الأول}$$

$$Q = -W \leftarrow \Delta U = 0 \quad \text{حسب قانون جول} \quad \leftarrow T = c^{ste}$$

$$dW = -P_{ext} dV \Rightarrow W = -P_{ext} (V_2 - V_1)$$

$$\Rightarrow Q = +P_{ext} (V_2 - V_1) \Rightarrow \Delta_e S = \frac{P_{ext} (V_2 - V_1)}{T_{ext}}$$

$$P_{ext} = P_2 \Rightarrow \Delta_e S = \frac{P_2 (V_2 - V_1)}{T_{ext}}$$

نفرض أن الجملة تعود إلى حالتها الابتدائية بنفس الطريقة السابقة (السريعة)

الحالة (2) ← الحالة (1)

$$P_1, T \quad \leftarrow \quad P_2, T$$

$$\Delta_e S = \frac{Q}{T_{ext}} = \frac{-W_{2 \rightarrow 1}}{T_{ext}} = \frac{P_1 (V_1 - V_2)}{T_{ext}}$$

$$\Delta S_{cycle} = \Delta_e S_{1 \rightarrow 2} + \Delta_e S_{2 \rightarrow 1} + \Delta \sigma_{1 \rightarrow 2} + \Delta \sigma_{2 \rightarrow 1} = 0$$

$$= \Delta_e S_{1 \rightarrow 2} + \Delta_e S_{2 \rightarrow 1} + \Delta \sigma_{cycle} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta \sigma_{cycle} = -(\Delta_e S_{1 \rightarrow 2} + \Delta_e S_{2 \rightarrow 1})$$

$$\Delta \sigma_{cycle} = -\frac{P_2 (V_2 - V_1) - P_1 (V_1 - V_2)}{T_{ext}}$$

$$\Delta \sigma_{cycle} = \frac{(V_1 - V_2)(P_2 - P_1)}{T_{ext}}$$

$$(1) \quad \text{إذا كان: } P_1 < P_2 \leftarrow V_2 < V_1 \text{ ومنه: } (P_2 - P_1) > 0, (V_1 - V_2) > 0$$

في هذه الحالة  $\Delta \sigma_{cycle} > 0 \leftarrow$  التحول ممكن

$$(2) \quad \text{إذا كان: } P_1 > P_2 \leftarrow V_2 > V_1 \leftarrow (P_2 - P_1) < 0, (V_1 - V_2) < 0$$

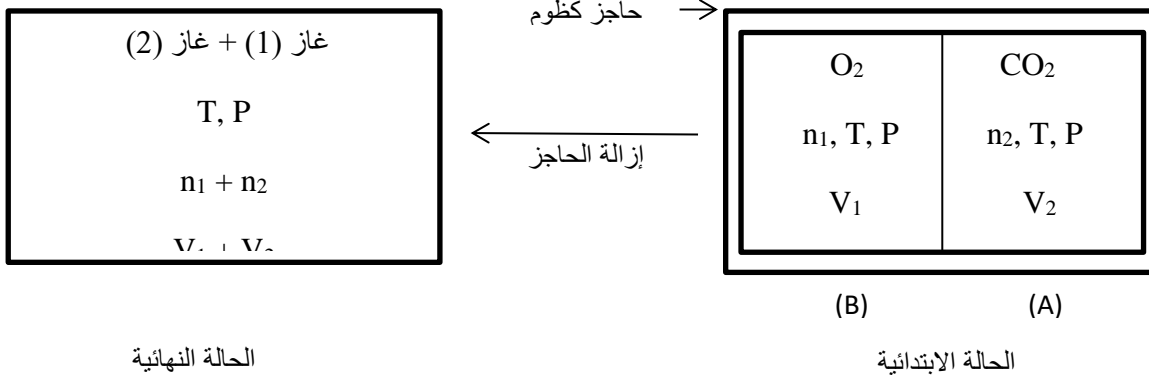
$\Delta \sigma_{cycle} > 0 \leftarrow$  التحول ممكن

في كلتا الحالتين ومهما تكن  $P_1$  و  $P_2 \leftarrow \Delta \sigma > 0 \leftarrow$  التحول غير عكوس وممكن.

## 5. أنتروبي الخليط:

## 1-5- حالة غازين مختلفين:

ليكن لدينا غازين موجودين داخل وعائين منفصلين عن بعضهما البعض بواسطة جدار عازل (كظوم) وتحت نفس الضغط ودرجة الحرارة.



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

$$dS = nR \frac{dV}{V}$$

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

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

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

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

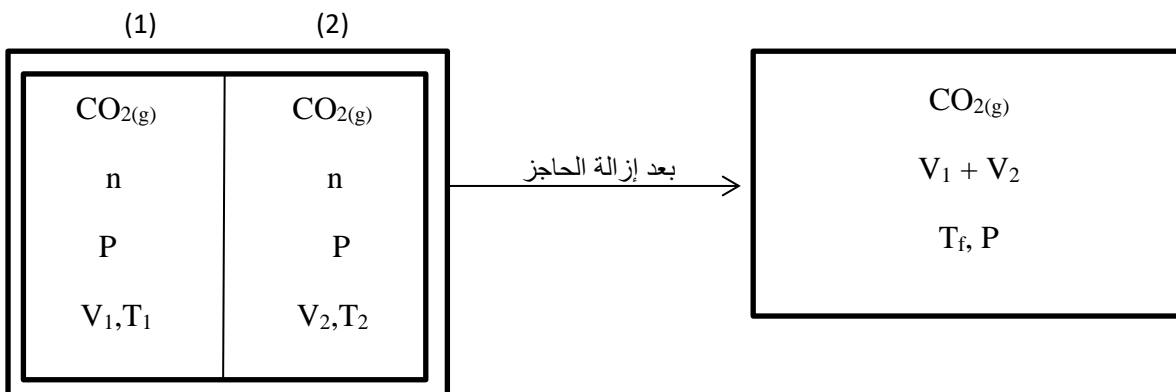
$$\Rightarrow \Delta S_{tot} = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

$$= n_1 R \ln \left(1 + \frac{V_2}{V_1}\right) + n_2 R \ln \left(1 + \frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$\left. \begin{array}{l} PV_1 = n_1 RT \\ PV_2 = n_2 RT \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{n_2}{n_1} \text{ et } \frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2} \text{ لدينا:}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{Tot} = n_1 R \ln \left(1 + \frac{n_2}{n_1}\right) + n_2 R \ln \left(1 + \frac{n_1}{n_2}\right)$$

## 2-5- حالة غازين من نفس الطبيعة وعند درجات حرارة مختلفة:



بعد إزالة الحاجز وعند التوازن الحراري فإن:  $T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$   
إذن :

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

$$dS_1 = n c_p \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_1 = n c_p \ln \frac{T_f}{T_1}$$

$$dS_2 = n c_p \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_2 = n c_p \ln \frac{T_f}{T_2}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{tot}} = n c_p \ln \frac{T_f}{T_1} + n c_p \ln \frac{T_f}{T_2} \Rightarrow \Delta S_{\text{tot}} = n c_p \left[ \ln \frac{T_f}{T_1} + \ln \frac{T_f}{T_2} \right]$$

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

$$\Delta S_{\text{tot}} = n c_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4(T_1 \cdot T_2)} \quad \Leftarrow \quad T_f = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad \text{بما أن:}$$

### 3-5- حلقة كارنو (cycle de carnot)

لدينا تحولات بثبوت درجة الحرارة (1 و 3) وتحولات كظومان (2 و 4).

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{cycle}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = 0$$

1- تحول بثبوت درجة الحرارة:

$$\Delta S_{1-2} = \Delta e S_{1-2} + \Delta \sigma$$

$$\Delta S_{1-2} = \Delta e S \quad \Leftarrow \quad \Delta \sigma = 0 \quad \Leftarrow \quad \text{تحول عكوس}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \Rightarrow \Delta S = \int \frac{dQ}{T}, \quad \Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$$

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{1-2} = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{2-3} = 0 \quad \Leftarrow \quad Q = 0 \quad \Leftarrow$$

2- تحول كظوم:

3- تحول بثبوت درجة الحرارة بنفس الطريقة (1)

$$\Delta S_{3-4} = nR \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$\Delta S_{4-1} = 0 \quad \Leftarrow \quad Q = 0 \quad \Leftarrow$$

4- تحول كظوم

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{Tot}} = \Delta S_{1-2} + \Delta S_{2-3} + \Delta S_{3-4} + \Delta S_{4-1}$$

$$\Delta S_{\text{cycle}} = \Delta S_{1-2} + \Delta S_{3-4} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{V_4}{V_3}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_4}{V_3} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{V_4}{V_3} = 1 \Rightarrow \Delta S_{\text{cycle}} = 0$$

## 6- التفسير الفيزيائي للأنثروبي (S)

إذن الأنثروبي يقيس عدم الانتظام المتواجد في المادة على مستوى الدقائق  $S < S' \Leftrightarrow \Delta S < \Delta S'$

$\Omega$  : عدم الحالة الميكروسكوبية: ( $\Omega$  : omega)

الذوبان تم تلقائيا، إذا كانت الجملة معزولة فإن الأنثروبي يزداد.

## 1-6- تغير الأنثروبي بتغير درجة الحرارة:

عند الصفر المطلق (0 k) فإن الحركة الداخلية للدقائق تكون معدومة، وبالتالي فإن الجسم البلوري يكون في حالة إنتظام أعظمي والأنثروبي المرافق يكون معدوما. بعد رفع درجة الحرارة، تبدأ الدقائق في الحركة بطريقة عشوائية وبالتالي فإن حالة عدم الانتظام تزداد، والأنثروبي يزداد أيضا.

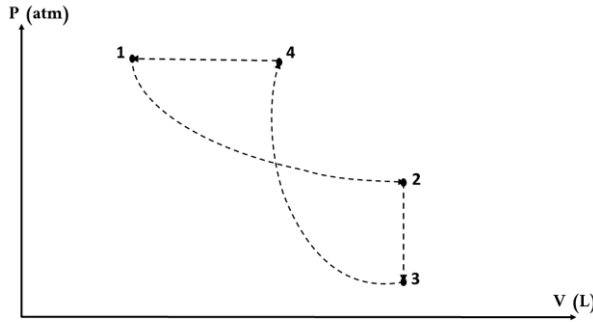
مثال:

- 1) عند مزج غازين مع بعضهما البعض فإن عدد الحالات الميكروسكوبية يزداد (تحول تلقائي لجملة معزولة) فالأنثروبي يزداد كذلك.
- 2) الطور السائل أقل انتظاما من الطور البلوري (الصلب) وبالتالي فالأنثروبي يزداد عند الذوبان، وعند المرور إلى الحالة (الطور) الغازي فإنه يؤدي إلى الزيادة في عدم الانتظام (القوض) ويرافقه تزايد في الأنثروبي، وعدم الانتظام يعود إلى الانتشار الأكبر للدقائق.

سلسلة

تمارين

**التمرين الأول:** يخضع واحد مول لغاز مثالي لسلسلة من التحولات العكوسة الممثلة على مخطط كلايرون.

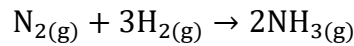


P(atm)	V(L)	T(°K)	الحالة
10	1	600	(1)
2	5	600	(2)
1	5	300	(3)
10	1.25	750	(4)

• أحسب  $\Delta S$  لكل تحول ثم للحلقة.

يعطى:  $C_v = 3.03 \text{ Cal.K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$ ;  $C_p = 5.03 \text{ Cal.K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$ ;  $R = 2 \text{ Cal.K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$

**التمرين الثاني:** نعتبر التفاعل التالي الذي يتم عند درجة حرارة ثابتة.



اوجد التغير في الانتروبي لهذا التفاعل حيث:

$$S(\text{N}_2(\text{g})) = 192.45 \text{ J/K}, S(\text{H}_2(\text{g})) = 130.68 \text{ J/K}, S(\text{NH}_3(\text{g})) = 192.77 \text{ J/K}$$

**التمرين الثالث:**

1- ما هو الانتروبي المولي القياسي للماء عند 25 درجة مئوية مع العلم أن:

$$S^{\circ}_{273}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 10.26 \text{ Cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{fusion},273}(\text{H}_2\text{O}, \text{s} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 1440 \text{ cal.mol}^{-1},$$

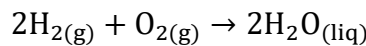
$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 11.2 + 7.17 \cdot 10^{-3} T \text{ Cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

2- ما هو الانتروبي المولي القياسي لتشكل الماء عند 25 درجة مئوية مع العلم أن:

$$S^{\circ}_{298}(\text{H}_2, \text{g}) = 31.21 \text{ Cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

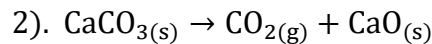
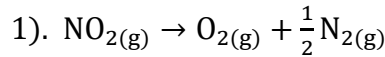
$$S^{\circ}_{298}(\text{O}_2, \text{g}) = 49 \text{ Cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

3- أحسب التغير في الأنتروبي القياسي المصاحب للتفاعل التالي عند 25 درجة مئوية وذلك بطريقتين



**التمرين الرابع:**

أحسب التغير في الأنتروبي القياسي (25°C) المرافق لتفاعلات تفكك المركبين  $\text{NO}_2(\text{g})$  et  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ :



• قارن النتائج و ماذا تستنتج؟

يعطى:

$$\Delta S^{\circ}_{f,298}(\text{NO}_2, \text{g}) = -14.35 \text{ Cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$S^{\circ}_{298}(\text{CO}_2, \text{g}) = 51.1 \text{ Cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$S^{\circ}_{298}(\text{CaO}, \text{s}) = 9.5 \text{ Cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$S^{\circ}_{298}(\text{CaCO}_3, \text{s}) = 22.2 \text{ Cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

## الحل النموذجي

التمرين الأول:1. التحول الأول: بثبوت درجة الحرارة  $T_1 = T_2$ :

لدينا العلاقة:

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T}, dU = dQ + dW, T = c^{te}$$

$$\Rightarrow dU = 0 \Rightarrow dQ = -dW = PdV$$

$$\Rightarrow \Delta S_{1 \rightarrow 2} = \int P \frac{dV}{T}, P = \frac{nRT}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{T} \frac{dV}{V} = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{1 \rightarrow 2} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 1 * 2 * \ln \frac{5}{1} = 3.22 \frac{Cal}{K}$$

2. التحول الثاني: بثبوت الحجم  $V_2 = V_3$ :

لدينا العلاقة: أنظر الدرس (برهان العلاقات)

$$\Delta S_{2 \rightarrow 3} = nC_v \ln \frac{T_3}{T_2} = 1 * 3.03 * \ln \frac{300}{600} = -2.1 \frac{Cal}{K}$$

3. التحول الثالث: تحول كظوم (أدياباتيكي)  $Q = 0$ :

$$\Delta S_{3 \rightarrow 4} = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

4. التحول الرابع: بثبوت الضغط  $P_4 = P_1$ :

$$\Delta S_{4 \rightarrow 1} = nC_v \ln \frac{T_1}{T_4} + nR \ln \frac{V_1}{V_4} = 1 * 3.03 * \ln \frac{600}{750} + 1 * 2 * \ln \frac{1}{1.25} = -1.12 \frac{Cal}{K}$$

5. حساب انتروبي الحلقة

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

$$\Delta S_{cycle} = 3.22 - 2.1 + 0 - 1.12 = 0 \text{ ومنه الانتروبي دالة للحالة}$$

التمرين الثاني:

$$\Delta S = \sum \alpha_i * S_{i(\text{نواتج})} - \sum \beta_i * S_{i(\text{متفاعلات})}$$

$$\Rightarrow \Delta S = 2S_{NH_3(g)} - (3S_{H_2(g)} + S_{N_2(g)})$$

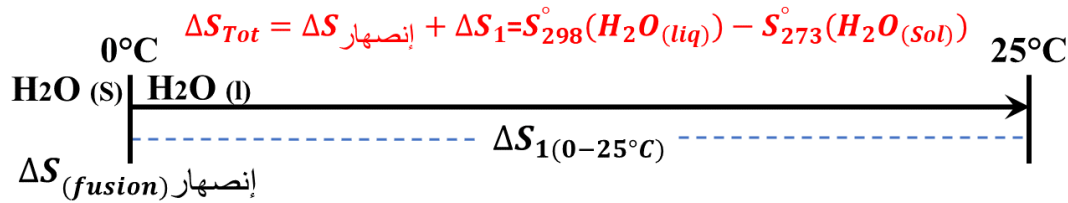
$$\Rightarrow \Delta S = 2 * (192.77) - [3 * (130.68) + 192.45]$$

$$\Rightarrow \Delta S = 0.73 J/K$$

التمرين الثالث:1- حساب الانتروبي القياسي للماء عند 25 درجة مئوية:  $S^{\circ}_{298} (H_2O, l) = ?$ 

بنفس طريقة حساب كمية الحرارة نجد (أنظر التمرين الثالث في الفصل الثاني):





$$S_{298}^{\circ}(H_2O_{(liq)}) = S_{273}^{\circ}(H_2O_{(sol)}) + \Delta S_{fusion} + \Delta S_1$$

$$S_{273}^{\circ}(H_2O_{(sol)}) = 10.26 \text{ Cal. mol}^{-1}.K^{-1}$$

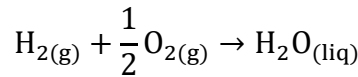
$$\Delta S_{fusion} = \frac{\Delta H_{fusion}}{T_{fusion}} = \frac{1440}{273} = 5.27 \text{ Cal. mol}^{-1}.K^{-1}$$

$$\Delta S_1 = \int_{273}^{298} \frac{dH}{T} = \int_{273}^{298} nCp(liq) \frac{dT}{T} = \int_{273}^{298} \left( \frac{11.2}{T} + 7.17 * 10^{-3} \right) dT$$

$$\Delta S_1 = 11.2 * \ln \frac{298}{273} + 7.17 * 10^{-3} (298 - 273) = 1.16 \text{ Cal. mol}^{-1}.K^{-1}$$

$$S_{298}^{\circ}(H_2O_{(liq)}) = 10.26 + 5.27 + 1.16 = 16.69 \text{ Cal. mol}^{-1}.K^{-1}$$

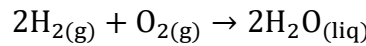
2- حساب الانتروبي المولي القياسي لتشكل الماء عند 25 درجة مئوية



$$\Delta S_{R,298}^{\circ} = \Delta S_{f,298}^{\circ}(H_2O_{(liq)}) = S_{f(H_2O_{(liq)})}^{\circ} - S_{f(H_2(g))}^{\circ} - \frac{1}{2} S_{f(O_2(g))}^{\circ}$$

$$\Delta S_{f,298}^{\circ}(H_2O_{(liq)}) = 16.69 - 31.21 - \frac{49}{2} = -39 \text{ Cal. mol}^{-1}.K^{-1}$$

3- حساب انتروبي التفاعل لتشكل الماء عند 25 درجة مئوية



• الطريقة الأولى

$$\Delta S_{R,298}^{\circ}(H_2O_{(liq)}) = \sum \alpha_i \Delta S_{f(نواتج)}^{\circ} - \sum \beta_i \Delta S_{f(متفاعلات)}^{\circ}$$

$$\Delta S_{R,298}^{\circ} = 2 * \Delta S_{298}^{\circ}(H_2O_{(liq)}) - 2 * \Delta S_{298}^{\circ}(H_2(g)) - \Delta S_{298}^{\circ}(O_2(g))$$

$$* \Delta S_{298}^{\circ}(H_2(g)) = \Delta S_{298}^{\circ}(O_2(g)) = 0$$

$$\Delta S_{R,298}^{\circ} = 2 * \Delta S_{298}^{\circ}(H_2O_{(liq)}) = 2 * (-39) = -78 \text{ Cal. mol}^{-1}.K^{-1}$$

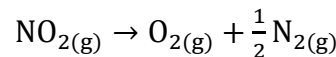
• الطريقة الثانية

$$\Delta S_{R,298}^{\circ} = 2S_{f(H_2O_{(liq)})}^{\circ} - 2S_{f(H_2(g))}^{\circ} - S_{f(O_2(g))}^{\circ}$$

$$\Delta S_{R,298}^{\circ} = 2 * (16.69) - 2 * (31.21) - 49 = -78 \text{ Cal. mol}^{-1}.K^{-1}$$

**التمرين الرابع:**

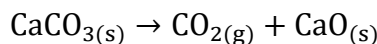
1- حساب الانتروبي المرافق للتفاعل:



$$\Delta S_{R,298}^{\circ} = \sum \alpha_i * S_{i(نواتج)}^{\circ} - \sum \beta_i * S_{i(متفاعلات)}^{\circ}$$

$$\Delta S_{R,298}^{\circ} = \frac{1}{2} \Delta S_{f(N_2(g))}^{\circ} - \Delta S_{f(O_2(g))}^{\circ} - \Delta S_{f(NO_2(g))}^{\circ} = -\Delta S_{f(NO_2(g))}^{\circ} = 14.35 \text{ Cal. mol}^{-1}.K^{-1}$$

2- حساب الانتروبي المرافق للتفاعل:



$$\Delta S_{R,298}^{\circ} = S_{f(CO_2(g))}^{\circ} + S_{f(CaO(s))}^{\circ} - S_{f(CaCO_3(s))}^{\circ}$$

$$\Delta S_{R,298}^{\circ} = 51.1 + 9.5 - 22.2 = 38.4 \text{ Cal. mol}^{-1}.K^{-1}$$

الفصل الخامس : المبدأ

الثالث في الديناميكا

الحرارية

## الفصل الخامس: المبدأ الثالث في الديناميكا الحرارية

## 1- مقدمة:

لقد أثبتت التجارب التي أجراها كل من NERNST و PLANCK على الأجسام الصلبة عند درجات الحرارة المنخفضة أن الحرارة النوعية للأجسام الصلبة تنخفض بشكل ملحوظ عند درجة الحرارة المنخفضة.

## 2- نص المبدأ:

أنتروبي الأجسام البلورية (الصلبة) النقية في شكلها الأكثر إستقرارا معدوم عند الصفر المطلق (0 k) ونكتب  $S_{0k} = 0$ .

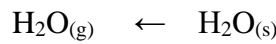
## 1-2- نتائج هذا المبدأ:

1- الحرارة النوعية لكل الأجسام تؤول إلى الصفر عندما تقترب درجة الحرارة من الصفر المطلق.

2- عند الصفر المطلق فإن الأنتروبي الجسم مستقل عن شكله (ALLOTROPIE)، وحرارة تغير الطور (الحالة) معدومة عند 0 k.

إن المبدأ الثالث يسمح لنا بحساب الأنتروبي المطلق وذلك بإستعمال العلاقات السابقة.

مثال:



$$T \quad (0k)$$

$$\Delta S = S_f - S_i$$

عند الصفر المطلق (0k) في حالته الصلبة

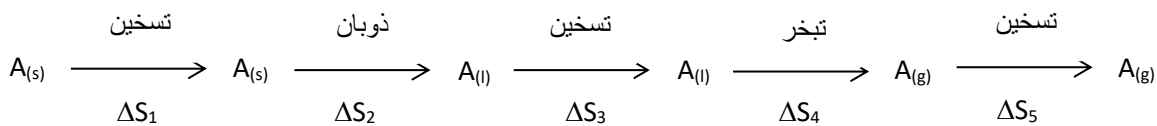
$$\Delta S = S_f - S_{0k}$$

والأنتروبي المعدوم ( $S_0 = 0$ ) يعود إلى وجود حالة واحدة ماكروسكوبية أعطت حالة واحدة ميكروسكوبية ( $1 = \Omega$ ) والأنتروبي يعطى بعلاقة BOLTZMANN،  $S = k \ln \Omega = 0$ ، حيث  $1 = \Omega$  (رتبة مثالية).

K: ثابت BOLTZMANN ويساوي  $k = \frac{R}{N}$ ، R: ثابت الغازات المثالية، N: عدد أفوقادرو.

## 2-2- أنتروبي المطلق لجسم عند TK:

نعتبر تحول جسم من الحالة الصلبة المثالية عند 0k إلى الحالة الغازية عند Tk.

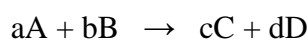


$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_0^{T_f} n_{C_{P(s)}} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_{eb}} n_{C_{P(l)}} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{rap}}{T_{eb}} + \int_{T_{eb}}^T n_{C_{P(g)}} \frac{dT}{T} = S_T$$

$S_T$ : أنتروبي المطلق للغاز عند TK.

ملاحظة: يوجد جداول الأنتروبي المطلق القياسي عامة عند  $2981c$  ( $S^\circ_{298}$ ):  $S_{(s)} < S_{(l)} < S_{(g)}$

## 2-3- التغير في الأنتروبي أثناء تفاعل كيميائي:



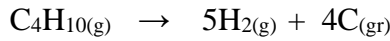
ليكن التفاعل التالي:

$$\Delta S_R = S_f - S_i = (cS_C + dS_D) - (aS_A + bS_B)$$

$$\Delta S_R = \sum n_i S_i - \sum n_i S_i$$

$$\Delta S^\circ_{298} = \sum n_i S^\circ_{298_i} - \sum n_i S^\circ_{298_i} \quad \Leftarrow T=298 \text{ عند}$$

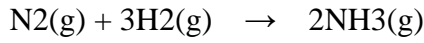
مثال:



$$\Delta S_{298}^{\circ} = 5S_{298}^{\circ}(H_2)_g + 4S_{298}^{\circ}C_{(gr)} - S_{298}^{\circ}(C_4H_{10})_g$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 87,3 \text{ cal.k}^{-1} > 0$$

$S \nearrow \Rightarrow$  الحالة النهائية أكثر عدم الانتظام (قوض)



$$\Delta S_{298}^{\circ} = 2S_{298}^{\circ}(NH_3) - (S_{298}^{\circ}(N_2) + 3S_{298}^{\circ}(H_2)) = -46 \text{ cal.K}^{-1}$$

$S \searrow \Rightarrow$  الحالة النهائية أقل عدم الانتظام (قوض)

### 3- الانطالبي الحرة (G) ENTHALPIE LIBRE

1- تعريف: تتطور الجمل الغير معزولة تلقائيا نحو:

- طاقة كليا دنيا (طاقة الربط عظمى) وهذا يؤول إلى استقرار أعظمي.
- الأنثروبي أعظمي (فوضى أو عدم انتظام عظمى).

نربط هاتين الخاصيتين بدالتين للحالة.

1- الطاقة الحرة ويرمز لها بالرمز F (دالة HELMOLTZ بثبوت الحجم).  $F = U - TS$

2- الأنطالبي الحرة (دالة GIBBS بثبوت الضغط).  $G = H - TS$

إذن F و G دوال للحالة و dF و dG هما معادلتين تفاضليتين تامتين.

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

2- تحول بثبوت درجة الحرارة لجملة مغلقة (غير معزولة)

$$dT = 0 \Rightarrow \begin{cases} dF = dH - TdS \\ dG = dH - TdS \end{cases}$$

1-2- تحولات بثبوت درجة الحرارة والحجم:

$$\left. \begin{array}{l} dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \\ dQ_{rev} = dU \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} dF = dU - TdS \\ dQ_{rev} = dU_{rev} \end{array} \quad \text{- تحول عكوس}$$

$$dU = dQ_{rev} = TdS \Rightarrow dF = 0$$

(minimum de la courbe F)

- تحول غير عكوس

$$\left. \begin{array}{l} dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \\ dQ_{irr} < dQ_{rev} \\ dQ_{irrev} < dU \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} dF = dQ_{v,irr} - dQ_{v,rev} \\ dF < 0 \Rightarrow F \text{ تناقص} \end{array}$$

إن الدالة F تتناقص أو تبقى ثابتة (تحول عكوس) ولا يمكن لها أن تتزايد.

عندما تتزن الجملة (تكون في حالة توازن)، فإن قيمة F تكون دنيا.

- الجملة الغير متزنة تتطور تلقائيا (غير عكوسة) بحيث تتناقص الدالة F إلى بلوغ قيمتها الدنيا وتكون الجملة عندئذ في حالة الاتزان.

$$\Delta F < 0 : \text{التحول تلقائي (غير عكوس).}$$

$$\Delta F = 0 : \text{نقطة الاتزان.}$$

$$\Delta F > 0 : \text{غير ممكن.}$$

## 2-2- تحولات بثبوت درجة الحرارة والضغط:

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S , T = C^{ste} , P = C^{ste}$$

$$\Delta G < 0 \Leftrightarrow \text{التحول تلقائي (غير عكوس).}$$

$$\Delta G = 0 \Leftrightarrow \text{حالة التوازن.}$$

$$\Delta G > 0 \Leftrightarrow \text{مستحيل.}$$

## 4. تطبيق على التفاعلات الكيميائية:

تجري التفاعلات الكيميائية عادة بثبوت الضغط، ولهذا نستعمل  $\Delta G$ .

### 1.4. التغير في الأنطالبي الحرة لتفاعل كيميائي:

التغير في الأنطالبي الحرة القياسية للتشكل  $\Delta G_{fT}^{\circ}$

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

$$\Delta G_R = G_f - G_i$$

$$\Delta G_R = (c\Delta G_{fC} + d\Delta G_{fD}) - (a\Delta G_{fA} + b\Delta G_{fB})$$

$$\Delta G_R = \sum n_i \Delta G_{fi} - \sum n_j \Delta G_{fj}$$

متفاعلات      نواتج

عند الشروط القياسية فإن:  $\Delta G^{\circ}_R = \sum n_i \Delta G^{\circ}_{fi} - \sum n_j \Delta G^{\circ}_{fj}$

متفاعلات      نواتج

ملاحظة:  $\Delta G^{\circ}_f$  للمركبات البسيطة معدوم

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ}$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad \text{لدينا حسب Kirdoff ونفرض أن } c_p \text{ ثابت}$$

$$\Delta H^{\circ} = \sum \Delta H - \sum \Delta H$$

متفاعلات نواتج

$$\Rightarrow \Delta H_T = \Delta H^{\circ} + \Delta c_p (T - 298)$$

$$\Delta S_T = \Delta S^{\circ} + \int_{298}^T \Delta c_p \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_T = \Delta S^{\circ} + \Delta c_p \ln \frac{T}{298}$$

$$G = H - TS$$

2-3- التغير في G بدلالة الضغط (P):

$$dG = dH - TdS - SdT \dots\dots(1)$$

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = -PdV + TdS + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP$$

نعوض dH في المعادلة (1)

$$\Rightarrow dG = TdS + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

$$dT = 0 \Leftarrow$$

- تحول بثبوت درجة الحرارة T:

$$\Rightarrow dG = VdP$$

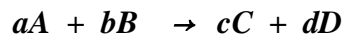
$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow dG = nRT \frac{dP}{P} \Rightarrow \Delta G = nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

$$\Delta G = \Delta G_f - \Delta G_i = \Delta G_p - \Delta G^{\circ} = nR \ln \frac{P_f}{P_i}$$

$$\Rightarrow \Delta G_p = \Delta G^{\circ} + nR \ln \frac{P_f}{P_i}$$

$$\Delta G_p = \Delta G^{\circ} + nR \ln a_i \Leftarrow a_i = \frac{P_f}{P_i} \quad \text{نضع:}$$

ليكن التفاعل التالي بين غازات مثالية: A، B، C و D



: $G_T^{\circ}(A)$ ،  $G_T^{\circ}(B)$ ،  $G_T^{\circ}(C)$  و  $G_T^{\circ}(D)$  أنطالبي الحرة القياسية لغازات A، B، C و D على التوالي:

$$G_T^P = G_T^\circ(A) + RT \ln P_A$$

$$G_T^P = G_T^\circ(B) + RT \ln P_B$$

$$G_T^P = G_T^\circ(C) + RT \ln P_C$$

$$G_T^P = G_T^\circ(D) + RT \ln P_D$$

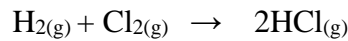
حيث  $P_A$ ،  $P_B$ ،  $P_C$  و  $P_D$  الضغوط الجزئية لكل من  $A$ ،  $B$ ،  $C$  و  $D$

$$\Delta G_T^P = [cG_T^P(C) + dG_T^P(D)] - [aG_T^P(A) + bG_T^P(B)]$$

$$= [cG_T^\circ(C) + cRT \ln P_C + dG_T^\circ(D) + dRT \ln P_D] - [aG_T^\circ(A) + aRT \ln P_A + bG_T^\circ(B) + bRT \ln P_B]$$

$$\Delta G_T^P = [cG_T^\circ(C) + dG_T^\circ(D)] - [aG_T^\circ(A) + bG_T^\circ(B)] + RT \ln P_C^c + RT \ln P_D^d - (RT \ln P_A^a + RT \ln P_B^b)$$

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



مثال: (1)

$$\Delta G_R^\circ = \sum \Delta G_f^\circ - \sum \Delta G_f^\circ$$

متفاعلات      نواتج

$$\Rightarrow \Delta G_R^\circ = 2\Delta G_f^\circ - (\Delta G_{f(H_2)}^\circ + \Delta G_{f(Cl_2)}^\circ)$$

$$\Delta G_R^\circ = 2\Delta G_{f(HCl)}^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta G_R^P = \Delta G_R^\circ + RT \ln \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2} \cdot P_{Cl_2}}$$

مثال: (2)



$$\Delta G_R^P = \Delta G_R^\circ + RT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

$$\Delta G_R^\circ = \sum \Delta G_f^\circ - \sum \Delta G_f^\circ$$

متفاعلات      نواتج

$$\Delta G_R^\circ = (\Delta G_{f(NH_3)}^\circ + \Delta G_{f(HCl)}^\circ) - \Delta G_{f(NH_4Cl)}^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta G_R^P = \Delta G_R^\circ + RT \ln P_{NH_3} \cdot P_{HCl}$$

$$\Delta G_R^P = \Delta G_R^\circ + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad \text{إذن العبارة العامة}$$

ملاحظة:

1- الضغط في الحالة الابتدائية هو عبارة عن مجموع الضغوط الجزئية للحالة الابتدائية (المتفاعلات).

2- الضغط في الحالة النهائية هو عبارة عن مجموع الضغوط الجزئية للحالة النهائية (النواتج).

3- في حالة وجود عدة أطوار في تفاعل ما، فإن  $\Delta G_R^\circ$  تحسب لكل المركبات، أما الجزء اللوغاريتمية فتؤخذ المركبات الغازية فقط.

$$4- \text{ إذا كانت الأطوار سائلة أو صلبة فإن: } \Delta G_R^P = \Delta G_R^\circ = V\Delta P$$

مثال على مركب صلب: نضغط على CaO من 1atm إلى 10atm علما أن  $P = 3,35 \text{ g/cm}^3$

$$V = \frac{M}{P} = \frac{56 \cdot 10^{-6}}{3,35 \cdot 10} \approx 16,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \leftarrow M_{\text{CaO}} = 40 + 16 = 56 \text{ g/mole}$$

$$\Rightarrow \Delta G_{298}^{P=10} = G_{298}^{10} - G_{298}^0 = V\Delta P = 16,7 \cdot 10^{-6} (10-1) \cdot 1,01325 \cdot 10^5 = 15,229 \text{ g/mole}$$

إن  $\Delta G_f^\circ(\text{CaO}) = -603,59 \text{ kJ/mole}$  هذه القيمة معطاة عند  $P = 1 \text{ atm}$  وعند  $P = 10 \text{ atm}$  فإن  $\Delta G$  تتغير بمقدار  $15,229 \text{ j/mole}$ ، هذا يعني أن هذا التغير مهم. إذن الضغط لا يؤثر كثيرا على خصائص الأجسام الصلبة أو السائلة. ومنه يمكن أن نكتب مايلي:

$$\Delta G_{f(\text{CaO})_s}^{10 \text{ atm}} \approx \Delta G_{f(\text{CaO})_s}^{1 \text{ atm}} \approx \Delta G_{f(\text{CaO})_s}^\circ$$

5. التنبأ بتطور تفاعل:

التفاعل	$\Delta G$	$\Delta S$	$\Delta H$	الحالة
تلقائي	$\Delta G < 0$	$\Delta S > 0$ القوض ↗	$\Delta H < 0$ ناشر للحرارة	1
مستحيل	$\Delta G > 0$	$\Delta S < 0$ القوض ↘	$\Delta H < 0$ ماص للحرارة	2
تلقائي	$\Delta H > T\Delta S \Rightarrow \Delta G < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta H < 0$	3
مستحيل	$\Delta H < T\Delta S \Rightarrow \Delta G > 0$			
مستحيل	$\Delta H > T\Delta S \Rightarrow \Delta G > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta H > 0$	4
تلقائي	$\Delta H < T\Delta S \Rightarrow \Delta G < 0$			
توازن	$\Delta G = 0$	$\Delta H = T\Delta S$	$\Delta H = T\Delta S$	5

أمثلة:

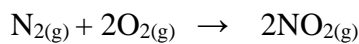
(1) عند  $1 \text{ atm}$  و  $298 \text{ c}$ : تفكك جزئي  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$



$$\Rightarrow \Delta G = -50500 - 289 \times 31 = -59738 \text{ cal} < 0 \Rightarrow \text{تلقائي قوض}$$

$$\Delta H = -50,5 \text{ kcal}, \quad \Delta S = 31 \text{ cal.k}^{-1}$$

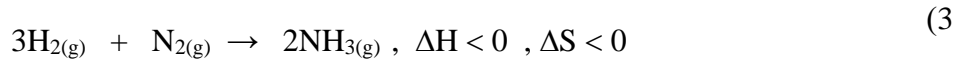
(2) تفاعل تشكل:  $P = 1 \text{ atm}$  و  $T = 298 \text{ c}$



$$\Delta H = 16,2 \text{ kcal} > 0, \quad \Delta S = -28,7 \text{ cal.k}^{-1} < 0$$

$$\Delta G = 16200 - 298(-28,7) = 24752,6 \text{ cal} > 0 \Rightarrow \text{تفاعل مستحيل القوض } \searrow \text{ (الانتظام } \nearrow)$$

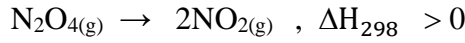




$\Rightarrow \Delta\text{G} < 0$  ( $\approx -8 \text{ kcal} < 0$ ) تفاعل ممكن

أما إذا رفعنا درجة الحرارة فإن المقدار  $T\Delta\text{S}$  يزداد أكثر من  $\Delta\text{H}$ ، ومنه  $\Delta\text{G}$  تصبح معدومة من أجل قيمة لدرجة الحرارة. ثم تكون موجبة بارتفاع درجة الحرارة. إن مثل هذه التفاعلات تكون تلقائية عند درجة الحرارة المنخفضة.

(4)



$$\Delta\text{G} = \Delta\text{H} - T\Delta\text{S} > 0 \Leftrightarrow \Delta\text{S}_{298} > 0$$

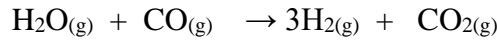
بارتفاع درجة الحرارة، وعند  $T$  معينة ( $T = \frac{\Delta\text{H}}{\Delta\text{S}}$ ) فإن  $\Delta\text{G} = 0$  حالة توازن أما إذا زادت قيمة درجة الحرارة فإن  $\Delta\text{G} < 0$  والتفاعل يكون تلقائياً. إن مثل هذا التفاعل يكون تلقائياً عند درجة الحرارة المرتفعة.

سلسلة

تمارين

التمرين الاول:

ليكن التفاعل التالي عند 25 درجة مئوية:



- أحسب كل من الانتالبي، الحرارة و كذا الانتروبي لهذا التفاعل عند كل من 25 و 100 درجة مئوية. يعطى:

المركب	$\Delta H^\circ_f$ (KJ/mol)	$\Delta G^\circ_f$ (KJ/mol)
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.5	-394.38
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.8	-228.61
$\text{CO}(\text{g})$	-110.5	-137.28

التمرين الثاني:

أكسيد الفناديوم الرباعي  $\text{V}_2\text{O}_4$  متواجد في مجموعة من الأشكال تعرف بـ:  $\alpha$  و  $\beta$ .

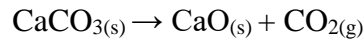
المركب  $\text{V}_2\text{O}_4(\beta)$  يكون مستقرا فوق الدرجة  $345^\circ\text{K}$ . الحرارة النوعية المولية لـ  $\text{V}_2\text{O}_4(\beta)$  تكون أكبر بـ:  $1.25\text{J/mol.K}$  من الحرارة النوعية لنظيره  $\alpha$  عند أي درجة.

أحسب الانتالبي الحرارة المولية القياسية للتحويل التالي:  $\text{V}_2\text{O}_4(\alpha) \rightarrow \text{V}_2\text{O}_4(\beta)$

يعطى:  $\Delta H^\circ_{R,345} = 8610 \text{ J/mol}$

التمرين الثالث:

كربونات الكالسيوم الصلب يتفكك وفقا للتفاعل التالي:



1- هل هذا التفاعل ممكن في الشروط القياسية؟

2- بإفترض ان كل من أنتالبي و أنتروبي التفاعل مستقلين عن درجة الحرارة، عند أي درجة يصبح ممكنا؟

يعطى:

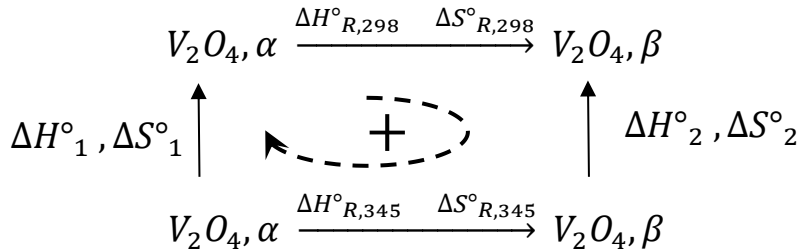
المركب	$\Delta H^\circ_{f,298}$ (KJ/mol)	$S^\circ_{298}$ (J/mol.K)
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-1210.11	92.8
$\text{CaO}(\text{s})$	-393.14	213.6
$\text{CO}_2(\text{g})$	-634.11	39.71

## الحل النموذجي

## التمرين الاول:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_R &= \sum a_i \Delta H^\circ_{f(\text{نواتج})} - \sum \beta_i \Delta H^\circ_{f(\text{متفاعلات})} \\ \Rightarrow \Delta H^\circ_R &= 3\Delta H^\circ_{f(H_2)(g)} + \Delta H^\circ_{f(CO_2)(g)} - (\Delta H^\circ_{f(H_2O)(g)} + \Delta H^\circ_{f(CO)(g)}) \\ &\Rightarrow \Delta H_R = \Delta H^\circ_{f(CO_2)(g)} - (\Delta H^\circ_{f(H_2O)(g)} + \Delta H^\circ_{f(CO)(g)}) \\ &\Rightarrow \Delta H^\circ_R = -393.5 - (-241.8 - 110.5) = -41.2 \frac{KJ}{mol} \\ \Delta G^\circ_R &= \sum a_i \Delta G^\circ_{f(\text{نواتج})} - \sum \beta_i \Delta G^\circ_{f(\text{متفاعلات})} \\ \Rightarrow \Delta G^\circ_R &= 3\Delta G^\circ_{f(H_2)(g)} + \Delta G^\circ_{f(CO_2)(g)} - (\Delta G^\circ_{f(H_2O)(g)} + \Delta G^\circ_{f(CO)(g)}) \\ &\Rightarrow \Delta G^\circ_R = \Delta G^\circ_{f(CO_2)(g)} - (\Delta G^\circ_{f(H_2O)(g)} + \Delta G^\circ_{f(CO)(g)}) \\ &\Rightarrow \Delta G^\circ_R = -394.38 - (-228.61 - 137.28) = -28.49 \frac{KJ}{mol} \\ \Delta G^\circ_R &= \Delta H^\circ_R - T\Delta S^\circ_R \\ \Delta S^\circ_R &= \frac{\Delta H^\circ_R - \Delta G^\circ_R}{T} = \frac{-41.2 - (-28.49)}{298} = -0.23 \frac{KJ}{^\circ K}\end{aligned}$$

## التمرين الثاني:



• حساب الانتالبي الحرة القياسية للتفاعل:  $\Delta G^\circ_{R,298}$

لدينا:

$$\Delta G^\circ_{R,298} = \Delta H^\circ_{R,298} - T\Delta S^\circ_{R,298}$$

$$\Delta H^\circ_{R,298} = ?$$

1):

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{R,298} + \Delta H^\circ_1 &= \Delta H^\circ_{R,345} + \Delta H^\circ_2 \\ \Rightarrow \Delta H^\circ_{R,298} &= \Delta H^\circ_{R,345} + \Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_1\end{aligned}$$

2):

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{R,345} &= \Delta H^\circ_{R,298} + \int_{298}^{345} \Delta C_p \cdot dT \\ \Rightarrow \Delta H^\circ_{R,298} &= \Delta H^\circ_{R,345} - \int_{298}^{345} \Delta C_p \cdot dT = \Delta H^\circ_{R,345} - \int_{298}^{345} (C_p(\beta) - C_p(\alpha)) \cdot dT\end{aligned}$$

$$\Delta C_p = 1.25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_{R,298} = 8610 - 1.25(345 - 298) = 8551.25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ_{R,298} = ?$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow \Delta S^\circ_{R,298} &= \Delta S^\circ_{R,345} - \int_{298}^{345} \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT = \frac{\Delta H^\circ_{R,345}}{T} - \int_{298}^{345} (C_p(\beta) - C_p(\alpha)) \cdot \frac{dT}{T} \\ &\Rightarrow \Delta S^\circ_{R,298} = \frac{6810}{345} - 1.25 * \ln\left(\frac{345}{298}\right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta S^\circ_{R,298} &= 24.956 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Rightarrow \Delta G^\circ_{R,298} &= 8551.25 - 298 * 24.956 = 1087.562 \text{ J. mol}^{-1} \end{aligned}$$

التمرين الثالث:

1- من أجل معرفة هل التفاعل ممكن في الشروط القياسية يجب حساب الانتالبي الحرة القياسية:

$$\Delta G^\circ_{R,298} = \Delta H^\circ_{R,298} - T\Delta S^\circ_{R,298}$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_{R,298} = \Delta H^\circ_{f,298}(\text{CaO}_{(s)}) + \Delta H^\circ_{f,298}(\text{CO}_{2(s)}) - \Delta H^\circ_{f,298}(\text{CaCO}_{3(s)})$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_{R,298} = -634.11 - 393.14 + 1210.11 = 182.86 \text{ KJ}$$

$$\Delta S^\circ_{R,298} = S^\circ_{f,298}(\text{CaO}_{(s)}) + S^\circ_{f,298}(\text{CO}_{2(s)}) - S^\circ_{f,298}(\text{CaCO}_{3(s)})$$

$$\Rightarrow \Delta S^\circ_{R,298} = 213.60 + 39.71 - 92.80 = 160.51 \text{ J. K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_{R,298} = 182.86 * 10^3 - 298 * 160.51 = 135.03 \text{ KJ} > 0$$

نلاحظ أن:  $\Delta H > T\Delta S \Rightarrow \Delta G > 0$  و منه فإن التفاعل مستحيل.

2- من أجل أن يكون التفاعل ممكنا يجب أن يكون  $\Delta G \leq 0$

$$\Delta H^\circ_{R,298} - T\Delta S^\circ_{R,298} = 0 \Rightarrow T = \frac{\Delta H^\circ_{R,298}}{\Delta S^\circ_{R,298}} = \frac{182.86 * 10^3}{160.51} = 1139.24 \text{ }^\circ\text{K} = 866.1^\circ\text{C}$$

**الفصل السادس :**

**التوازنات الكيميائية**

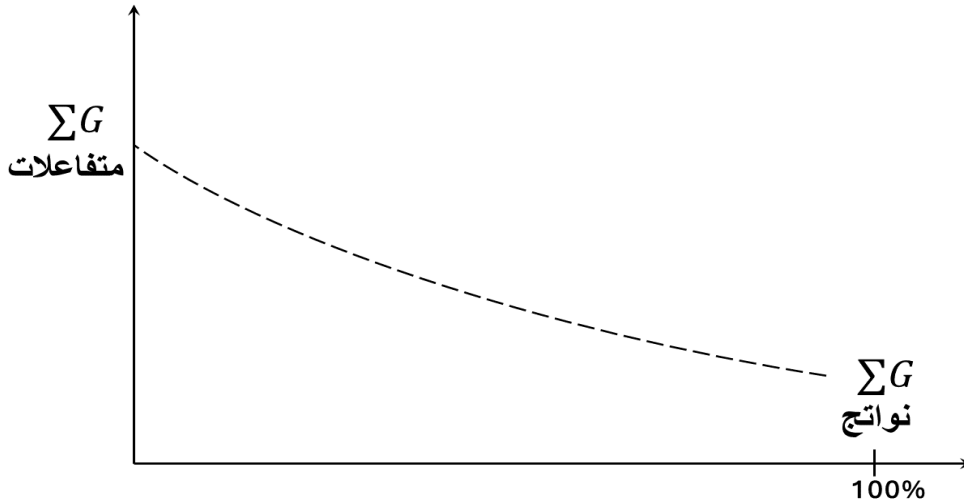
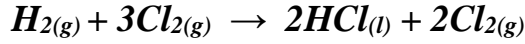
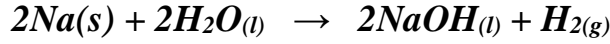
## الفصل السادس: التوازنات الكيميائية

## 1- تعريف التوازنات الكيميائية:

عند وضع مركبات كيميائية مع بعضها البعض فإنه يوجد ثلاث ملاحظات ممكنة:

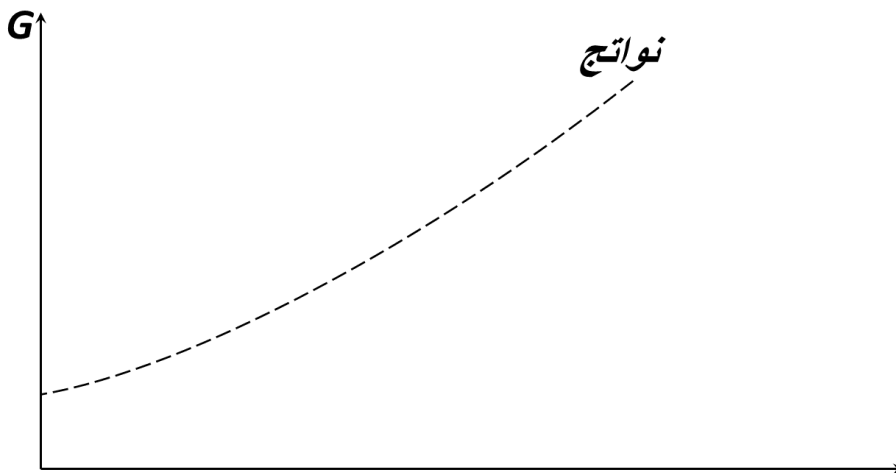
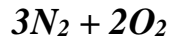
أ- تفاعل تلقائي (غير عكوس) بحيث كل المتفاعلات تختفي كليا

مثال:



ب- لا يحدث تفاعل

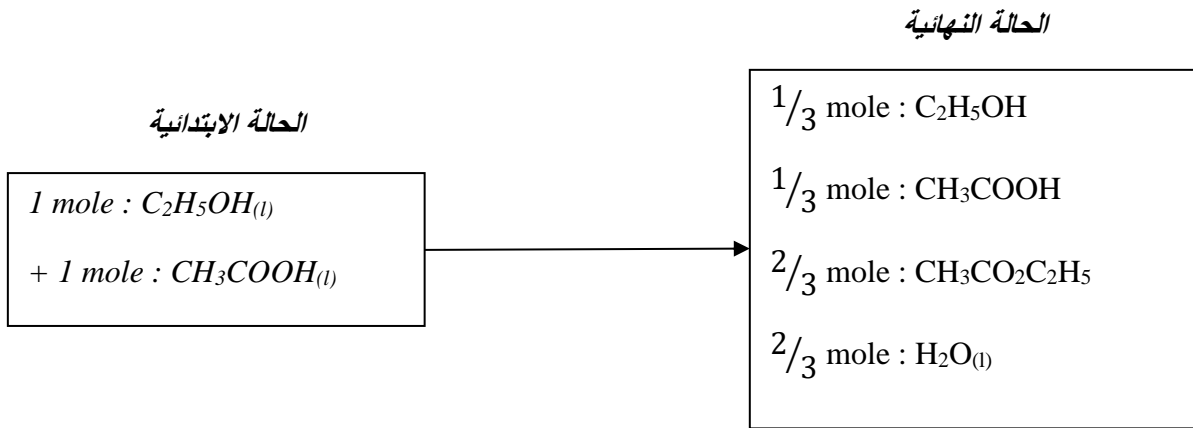
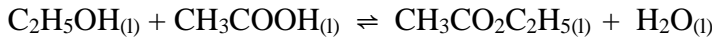
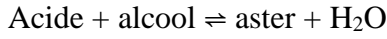
مثال: مزيج (N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>) حيث



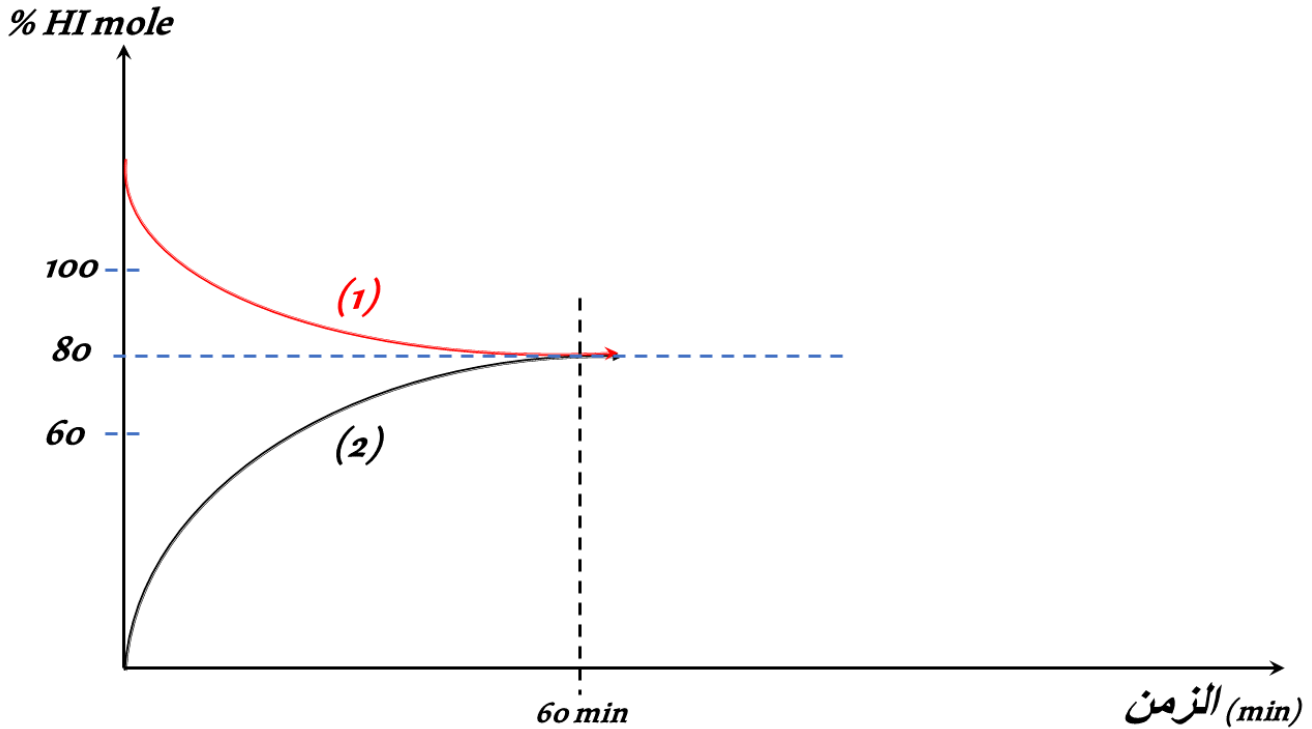
لا يحدث تفاعل عند الشروط العادية.

ج- بعد مدة زمنية، نحصل على مواد متفاعلة وعلى مواد ناتجة (تفاعل تلقائي ولكن يتوقف)

مثال: (1) عند T = 25°C و P = 1 atm فان: ماء + استر ⇌ كحول + الحمض



مثال: (2) عند  $T = 445^\circ\text{C}$  و  $V = c^{ste}$  فإن:  $2\text{HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$



2- قوانين التفاعلات الكيميائية بين الغازات المثالية

1-2- قانون LOI DE GULDBERG et WAAGE (قانون تأثير فعل الكتلة)

ليكن لدينا التفاعل العام (توازن متجانس بين 4 غازات مثالية).



$$P_T = \sum P_i = P_A + P_B + P_C + P_D$$

الأنطالبي الحرة القياسية للغازات: A، B، C و D هي  $G_T^\circ(A)$ ،  $G_T^\circ(B)$ ،  $G_T^\circ(C)$ ، et  $G_T^\circ(D)$  عند الدرجة  $T(k)$  من أجل مول واحد لكل غاز:



$$\begin{aligned}
G_T^{PA}(A) &= G_T^\circ(A) + RT \ln P_A \\
G_T^{PB}(B) &= G_T^\circ(B) + RT \ln P_B \\
G_T^{PC}(C) &= G_T^\circ(C) + RT \ln P_C \\
G_T^{PD}(D) &= G_T^\circ(D) + RT \ln P_D \\
\Delta G_T^D &= (cG_T(C) + dG_T(D)) - (aG_T(A) + bG_T(B))
\end{aligned}$$

عند نقطة التوازن تكون  $P_A, P_B, P_C$  و  $P_D$  بحيث يكون  $\Delta G_T^D = 0$

$$\Rightarrow cG_T(C) + dG_T(D) = aG_T(A) + bG_T(B)$$

$$\Rightarrow cG_T^\circ(C) + dG_T^\circ(D) + RT \ln P_C + RT \ln P_D = aG_T^\circ(A) + RT \ln P_A + bG_T^\circ(B) + RT \ln P_B$$

$$\Delta G_T^\circ = (cG_T^\circ(C) + dG_T^\circ(D)) - (aG_T^\circ(A) + bG_T^\circ(B)) \quad \text{حيث}$$

$$\Rightarrow \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = 0 \Rightarrow \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$$

$$\text{نضع: } \ln K_P = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} \quad \Leftarrow \quad K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

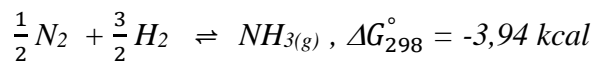
$$\Rightarrow K_P = e^{-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}} \quad \text{loi de GULDBERG et WAAG}$$

$K_P$ : ثابت التوازن وهو نسبة جداء الضغوط الجزئية للنواتج على جداء الضغوط الجزئية للمتفاعلات وهو قيمة عددية تعبر عن تفكك المتفاعلات لإعطاء النواتج.

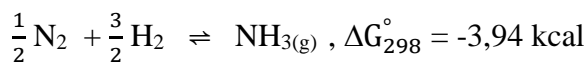
$$\Rightarrow \Delta G_T^\circ = -RT \ln K_P(T)$$

$K_P(T)$  لا يتغير إلا بدرجة الحرارة.

مثال:



$$K_p(298) = e^{\frac{3940}{2.298}} = 743 \text{ atm}^{-1}$$



$$K_p(298) = e^{\frac{3940}{2.298}} = 743 \text{ atm}^{-1}$$

$$K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^2 \cdot P_{N_2}^2} = \frac{\text{atm}}{\text{atm}^2} = \text{atm}^{-1} \quad \text{وحدة } K_p$$

إذن يجب دائما التعبير عن الضغط بالضغط الجوي من أجل حساب  $K_P$ .

## 2-2- عبارة أخرى لقانون GULDBERG et WAAG

الحجم الكلي  $v$

$$P = P_A + P_B + P_C + P_D$$

$$P_A V = n_A RT, \quad P_C V = n_C RT$$

$$P_B V = n_B RT, \quad P_D V = n_D RT$$

$$\frac{n_A}{V} = [A] \quad \text{لدينا: تركيز A}$$

$$\Rightarrow P_A = [A]RT \quad , P_C = [C]RT$$

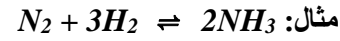
$$P_B = [B]RT \quad , P_D = [D]RT$$

$$K_p(T) = \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot RT^{(c+d) - (a+b)}$$

$$\Delta n = (c+d) - (a+b)$$

$$K_c(T) = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{نضع:}$$

$$\Rightarrow K_p(T) = K_c(T) \cdot (RT)^{\Delta n}$$



في وعاء 100 L وعند درجة الحرارة  $T = 400^\circ C$ ، فإن عدد المولات عند حالة التوازن تكون:

$$n_{NH_3} = 5,5 \text{ mole} \quad \text{و} \quad n_{H_2} = 36,8 \text{ mole} \quad , \quad n_{N_2} = 12,3 \text{ mole}$$

$$K_c(673) = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{(5,5 \cdot 10^{-2})^2}{(12,3 \cdot 10^{-2})(36,8 \cdot 10^{-2})^3} = 0,493 \text{ (mol/l)}^{-2}$$

$$\Delta n = 2 - (1 + 3) = -2 \quad , \quad R = 0,082 \text{ l.atm.mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$$

$$\Rightarrow K_p(673) = K_c(T) \cdot (RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_p(673) = 0,493 \cdot (0,082 \cdot 673)^{-2} = 1,618 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-2}$$

### 2-3- حساب ثابت التوازن بدلالة الكسور المولية:

$$P_i = X_i \cdot P_T \quad \text{: حسب قانون Dalton} \quad , \quad K_p(T) = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

$$P_C = X_C \cdot P_T \quad , \quad P_A = X_A \cdot P_T$$

$$P_D = X_D \cdot P_T \quad , \quad P_B = X_B \cdot P_T$$

$$\Rightarrow K_p(T) = \frac{(X_C \cdot P_T)^c (X_D \cdot P_T)^d}{(X_A \cdot P_T)^a (X_B \cdot P_T)^b} = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \cdot (P_T)^{(c+d) - (a+b)}$$

$$K_p(T) = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \cdot (P_T)^{\Delta n}$$

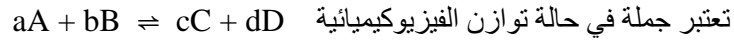
$$K_X = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \quad \text{نضع:}$$

$$\Rightarrow K_p(T) = K_X \cdot P_T^{\Delta n}$$

$$K_p = K_c = K_X \quad \Leftarrow \quad \Delta n = 0$$

حالة خاصة: إذا كان:

## 3- تغير ثابت التوازن بدلالة درجة الحرارة:



ونغير درجة الحرارة في تحويل بثبوت الضغط، فإن ثابت التوازن  $K_p$  يكتب بالشكل التالي:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} \quad \Leftarrow \quad K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

$$\Rightarrow \frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{d}{dT} \left( -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} \right) = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta G_T^\circ}{T} \right)$$

$$= -\frac{1}{R} \left[ -\frac{\Delta G_T^\circ}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{d(\Delta G_T^\circ)}{dT} \right]$$

نحسب  $\frac{d(\Delta G_T^\circ)}{dT}$ :

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad \text{لدينا}$$

$$= Q + W + PV - TS$$

$$\Rightarrow dG = dW + dQ + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\begin{cases} dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \\ dW = -PdV \end{cases} \Rightarrow dQ_{rev} = TdS \quad \Leftarrow \quad \text{لدينا تحول عكوس}$$

$$\Rightarrow dG = -PdV + TdS + PdV + VdP - TdS - SdT, \quad P = c^{ste}$$

$$dG = -SdT \Rightarrow \left( \frac{dG}{dT} \right)_P = -S \Rightarrow \frac{d}{dT} (\Delta G_T^\circ) = -\Delta S_T^\circ$$

$$\Rightarrow \frac{d(\ln K_p)}{dT} = -\frac{1}{R} \left[ -\frac{\Delta G_T^\circ}{T^2} + \frac{\Delta S_T^\circ}{T} \right]$$

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = +\frac{1}{RT^2} [ \Delta G_T^\circ + T\Delta S_T^\circ ]$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ \quad \text{لدينا:}$$

$$\Rightarrow \Delta G_T^\circ + T\Delta S_T^\circ = \Delta H_T^\circ$$

$$\text{ومنه:} \quad \frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} \quad \text{وهي معادلة VAN'T HOFF}$$

إذا تغيرت درجة الحرارة من  $T_1$  إلى  $T_2$  فإن

$$\int_{T_1}^{T_2} d(\ln K_p) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} dT$$

$$\ln K_{p(T_2)} - \ln K_{p(T_1)} = -\frac{\Delta H_R^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

1-3- تغير  $K_c$  بدلالة درجة الحرارة:

$$K_p(T) = K_c(T)(RT)^{\Delta n}$$

$$\ln K_p(T) = \ln K_c(T) + \Delta n \ln(RT)$$

$$\frac{d(\ln K_p(T))}{dT} = \frac{d(\ln K_c(T))}{dT} + \Delta n \cdot \frac{R}{RT}$$

$$\frac{d(\ln K_p(T))}{dT} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} \Rightarrow \frac{d(\ln K_c(T))}{dT} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} - \frac{\Delta n}{T}$$

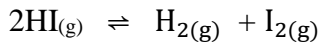
$$\Rightarrow \frac{d(\ln K_c(T))}{dT} = \frac{\Delta H_T^\circ - \Delta n \cdot RT}{RT^2}$$

$$\Rightarrow \frac{d(\ln K_c(T))}{dT} = \frac{\Delta U_T^\circ}{RT^2}$$

$$\int_{T_1}^{T_2} d(\ln K_c(T)) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta U_T^\circ}{RT^2} dT$$

$$\Delta U_T^\circ = \text{ثابت entre } T_1 \text{ et } T_2 \Rightarrow \ln K_{c(T_2)} - \ln K_{c(T_1)} = -\frac{\Delta U_T^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

مثال:



$$R = 2 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}, \Delta U_{700} = 5 \text{ kcal} = c^{ste} \text{ entre } T_1 \text{ et } T_2 \quad \text{المعطيات:}$$

$$K_c(800) = ? \text{ أحسب } \left\{ \begin{array}{l} \text{الحجم الثابت} = 11 \\ 1 \text{ mole de } H_2 \\ 1 \text{ mole} = I_2 \\ 7,45 \text{ mole de HI} \end{array} \right.$$

$$\ln k_c(800) - \ln k_c(700) = \int_{700}^{800} \frac{\Delta U_T^\circ}{RT^2} dT = \frac{\Delta U_T^\circ}{R} \int_{700}^{800} \frac{dT}{T^2}$$

$$= \frac{\Delta U_T^\circ}{R} \left[ -\frac{1}{700} - \frac{1}{800} \right]$$

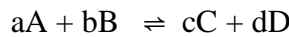
$$\Rightarrow \ln K_c(800) - \ln K_c(700) = \frac{5 \cdot 10^3}{2} \left[ \frac{1}{700} - \frac{1}{800} \right] = 0,446$$

$$K_c(700) = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{1 \cdot 1}{(7,45)^2} = 0,018$$

$$\Rightarrow \ln K_c(800) = \ln(0,018) + 0,446 = -3,571$$

$$\Rightarrow K_c(800) = 0,028 > K_c(700)$$

## 2-3- انتقال (إنزياح) التوازن بدلالة التغير في الضغط الكلي:



$$X_i = \frac{\text{عدد مولات (i)}}{\text{عدد المولات الكلي}} \Rightarrow X_A = \frac{n_A}{N_T}, X_B = \frac{n_B}{N_T}, X_C = \frac{n_C}{N_T}, X_D = \frac{n_D}{N_T}$$

$$N = N_T \quad \text{: عدد المولات الكلي}$$

$$P_A V = n_A R T, \dots, P_V = N R T$$

$$\frac{P_A}{n_A} = \frac{P_B}{n_B} = \frac{P_C}{n_C} = \frac{P_D}{n_D} = \frac{R T}{V}$$

$$P_A = X_A P, P_B = X_B P, P_C = X_C P \text{ et } P_D = X_D P$$

$$K_p(T) = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{(X_C P)^c (X_D P)^d}{(X_A P)^a (X_B P)^b} = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \cdot P^{\Delta n}$$

$$\Delta n = (c+d) - (a+b)$$

$$\Rightarrow K_x(P, T) = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \quad \text{et} \quad K_p(T) = K_x(T, P) \cdot P^{\Delta n}$$

$K_p$  لا تتعلق إلا بدرجة الحرارة للجملة (قانون GULDBERG et WAAGE) ومنه نستطيع أن نقول أن  $K_x(T, P)$  تتناسب عكسا مع  $P^{\Delta n}$ .

إذا كان  $\Delta n = 0$   $K_p(T) = K_x(T, P) = K_x(T)$  ومنه أن الضغط ليس له تأثير على التوازن.

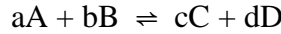
	$(c+d) > (a+b)$ $\Delta n > 0$	$(c+d) < (a+b)$ $\Delta n < 0$
$P \nearrow$	$P^{\Delta n} \nearrow, K_x \searrow$ إتجاه (2) تناقص $N$ (تناقص $P$ )	$P^{\Delta n} \searrow, K_x \nearrow$ إتجاه (1) تناقص $N$ (تناقص $P$ )
$P \searrow$	$P^{\Delta n} \searrow, K_x \nearrow$ إتجاه (1) تزايد $N$ (تزايد $P$ )	$P^{\Delta n} \nearrow, K_x \searrow$ إتجاه (2) تزايد $N$ (تزايد $P$ )

نتيجة:

- إن إرتفاع الضغط يؤدي إلى إنزياح التوازن في إتجاه تناقص  $N$  (تناقص  $P$ ).
- إن إنخفاض الضغط يؤدي إلى إنزياح التوازن في إتجاه تزايد  $N$  (تزايد  $P$ ).

## 4- تأثير تغير درجة الحرارة على التوازن:

ليكن التوازن التالي:



$$K_p(T) = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

1- رفع درجة الحرارة:  $T_1 < T_2$

$$\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) < 0 \Leftrightarrow$$

$$\Delta H_R^\circ < 0 \quad (\text{أ}) \quad \text{(تفاعل ناشر للحرارة)}$$

لدينا:

$$\ln K_p(T_2) - \ln K_p(T_1) = -\frac{\Delta H_R^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\Rightarrow \ln K_p(T_2) - \ln K_p(T_1) < 0$$

$$\ln K_p(T_2) < \ln K_p(T_1) \Rightarrow K_p(T_2) < K_p(T_1)$$

⇐ التوازن ينزاح في الاتجاه (2) (الماص للحرارة).

$$\Delta H_R^\circ > 0 \quad (\text{ب}) \quad \text{(تفاعل ماص للحرارة)}$$

$$\ln K_p(T_2) - \ln K_p(T_1) > 0$$

$$\Rightarrow \ln K_p(T_2) > \ln K_p(T_1) \Rightarrow K_p(T_2) > K_p(T_1)$$

⇐ التوازن ينزاح في الاتجاه (1).

**نتيجة:**

- إن ارتفاع في درجة الحرارة يؤدي إلى إنزياح التوازن في الاتجاه الماص للحرارة.
- إن انخفاض في درجة الحرارة يؤدي إلى إنزياح التوازن في الاتجاه الناشر للحرارة.

## 5- تأثير إضافة مركب من المركبات على التوازن:

(أ) المركب المضاف يدخل في التفاعل:



$$K_p(T) = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \left(\frac{n_C}{N} \cdot P\right)^c \cdot \left(\frac{n_D}{N} \cdot P\right)^d \times \frac{1}{\left(\frac{n_A}{N} \cdot P\right)^a \left(\frac{n_B}{N} \cdot P\right)^b}$$

$$K_p(T) = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \cdot N^{-\Delta n} \cdot \frac{P^{\Delta n}}{c^{ste}}$$

-  $\Delta n = 0 \Leftrightarrow$  إضافة A أو B  $\Leftrightarrow$  الاتجاه (1)

إضافة C أو D  $\Leftrightarrow$  الاتجاه (2)

$$(c+d) < (a+b) \Leftrightarrow \Delta n < 0 \quad -$$

$\Leftrightarrow$  إضافة C أو D  $\Leftrightarrow \left(\frac{n_C \cdot n_D}{n_A \cdot n_B}\right)$  يزداد N يزداد  $\Leftrightarrow N^{-\Delta n}$  يزداد ومنه التوازن ينزاح في الاتجاه (2)

- إضافة A أو B  $\Leftrightarrow$  يصعب معرفة الاتجاه ونلاحظ في حالات عددية التوازن ينزاح في الاتجاه (1)

$$(c+d) > (a+b) \Leftrightarrow \Delta n > 0 \quad -$$

إضافة A أو B  $\Leftrightarrow \left(\frac{n_C \cdot n_D}{n_A \cdot n_B}\right)$  يتناقص و  $N^{-\Delta n}$  يتناقص ومنه ينزاح التوازن في الاتجاه (1)

- إضافة C أو D  $\Leftrightarrow$  يصعب معرفة الاتجاه ونلاحظ غالبا التوازن يتطور في الاتجاه (2)

$$K_c(T) = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{\left[\frac{n_C}{V}\right]^c \left[\frac{n_D}{V}\right]^d}{\left[\frac{n_A}{V}\right]^a \left[\frac{n_B}{V}\right]^b} = \frac{n_C \cdot n_D}{n_A \cdot n_B} \cdot V^{-\Delta n}$$

إضافة A أو B  $\Leftrightarrow$  الاتجاه (1)

إضافة C أو D  $\Leftrightarrow$  الاتجاه (2)

### خلاصة عامة:

إن إضافة أحد المركبات التي تدخل في التفاعل يؤدي إلى إنزياح التوازن في الاتجاه المعاكس (اتجاه نقصان هذه الزيادة).

### مبدأ Le chatelier

من الدراسة السابقة نلاحظ مايلي:

- إن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى إنزياح التوازن في الاتجاه الماص للحرارة (إتجاه تخفيض درجة الحرارة) والعكس

صحيح.

- إن ارتفاع الضغط الكلي يؤدي إلى إنزياح التوازن في اتجاه تناقص عدد المولات الكلي (تناقص في الضغط الكلي) والعكس

صحيح.

- إن إضافة أحد المركبات التي تدخل في التفاعل تؤدي إلى إنزياح التوازن في الاتجاه تناقص هذه الزيادة والعكس صحيح.

### 6. نص المبدأ (Le chatelier):

كل تغير في أحد عوامل (مؤثرات) التوازن يؤدي إلى إنزياح هذا الأخير في الاتجاه الذي يعاكس هذا التغير.

**ملاحظة:**

إن العلاقات السابقة  $K_p$ ،  $K_c$ ،  $K_x$ ، خاصة بالتوازنات المتجانسة في الطور الغازي أو السائل.

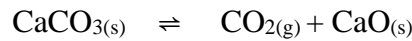
### حالة التوازنات الغير المتجانسة:

في هذه الحالة فإن المتفاعلات والنواتج ليست من نفس الطور ويمكن أن نحصل مثلا على شكل: صلب-غاز، سائل-غاز، في هذه الحالة

تطبيق العلاقات السابقة على الطور الغازي ونطبقها على الحالة السائلة إذا كان النظام سائل-صلب:

مثال:

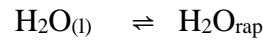
غاز-صلب:



$$\Rightarrow K_p = P_{\text{CO}_2}$$

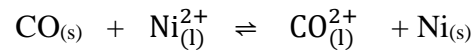
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_c (RT)^1$$

سائل-غاز:



$$K_c(T) = [\text{H}_2\text{O}_{\text{rap}}]$$

سائل-صلب:

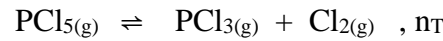


$$K_c(T) = \frac{[\text{CO}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

حساب ثابت التوازن:

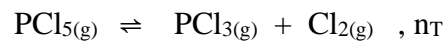
ليكن لدينا تفاعل يؤدي إلى حالة التوازن، ولمعرفة تراكيز المتفاعلات في الحالة الابتدائية يمكننا حساب تراكيز كل المركبات (المتفاعلات المتبقية والنواتج) عند حالة التوازن

مثال: (1)



t = 0	n mole	0	0	n mole
t <sub>éq</sub>	(n-x)	x	x	(n+x) mole

(2)



t = 0	2	0	3	5 mole
t <sub>éq</sub>	(2-x)	x	3+x	(5+x) mole

إشارة (-) يدل على الاختفاء والإشارة (+) تدل على الظهور كمية من عدد المولات أثناء تفاعل كيميائي:

$$X_{\text{PCl}_5} = \frac{2-x}{5+x} , X_{\text{PCl}_3} = \frac{x}{5+x} , X_{\text{Cl}_2} = \frac{3+x}{5+x}$$

$$\Rightarrow P_{\text{Cl}_5} = \frac{2-x}{5+x} \cdot P_T , P_{\text{Cl}_3} = \frac{x}{5+x} \cdot P_T , P_{\text{Cl}_2} = \frac{3+x}{5+x} \cdot P_T$$

$$\Rightarrow K_p = \frac{\left(\frac{x}{5+x}\right) \cdot P_T \cdot \left(\frac{3+x}{5+x}\right) \cdot P_T}{\left(\frac{2-x}{5+x}\right) \cdot P_T} = \frac{P_{\text{Cl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{Cl}_5}}$$

$$K_p = \frac{x(3+x)}{(2-x)(5+x)} \cdot P_T$$



حساب المتغير x :



t = 0	5	0	0
t <sub>éq</sub>	5-d <sub>NH<sub>3</sub></sub>	d <sub>N<sub>2</sub></sub>	d <sub>H<sub>2</sub></sub>

حيث: d<sub>NH<sub>3</sub></sub>: التغير في عدد المولات ل NH<sub>3</sub>d<sub>N<sub>2</sub></sub>: التغير في عدد المولات ل N<sub>2</sub>d<sub>H<sub>2</sub></sub>: التغير في عدد المولات ل H<sub>2</sub>

$$X = \frac{d_{\text{NH}_3}}{2} = \frac{d_{\text{N}_2}}{1} = \frac{d_{\text{H}_2}}{3}$$

$$\Rightarrow d_{\text{NH}_3} = 2x, d_{\text{N}_2} = x \text{ et } d_{\text{H}_2} = 3x$$

ويكون عدد مولات المركبات أثناء التوازن

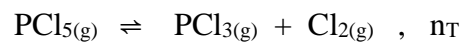


t = 0	5	0	0
t <sub>éq</sub>	5-2x	x	3x

بصفة عامة يغير عن التراكيز والضغط الجزئية بدلالة درجة التفكك α حيث:

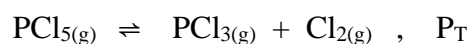
$$\frac{\text{عدد مولات المتفككة}}{\text{عدد المولات الابتدائية}} = \alpha$$

$$\alpha = \frac{x}{n} \Rightarrow x = n\alpha, 0 \leq \alpha \leq 1$$



t = 0	n	0	0	n
t <sub>éq</sub>	n-x	x	x	n+x
	n-nα	nα	nα	n+nα = n(1+α)

بدلالة الضغط P :

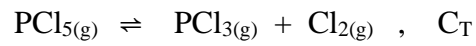


t = 0	P	0	0	P
t <sub>éq</sub>	P(1-α)	Pα	Pα	P(1+α)

$$\Rightarrow K_p = \frac{P_{\text{Cl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{Cl}_5}} = \frac{P \cdot \alpha \times P \cdot \alpha}{P(1-\alpha)}$$

$$K_p = \frac{P \cdot \alpha^2}{1-\alpha}$$

بدلالة التراكيز:



$$t = 0 \quad C \quad 0 \quad 0 \quad C$$

$$t_{\text{éq}} \quad C(1-\alpha) \quad C\alpha \quad C\alpha \quad C(1+\alpha)$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} , \quad K_C = \frac{[\text{PCl}_3][\text{PCl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)}$$

$$K_C = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

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

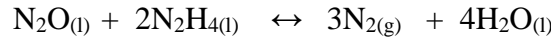
$$= \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} (RT)^{\Delta n}$$

سلسلة

تمارين

التمرين الاول:

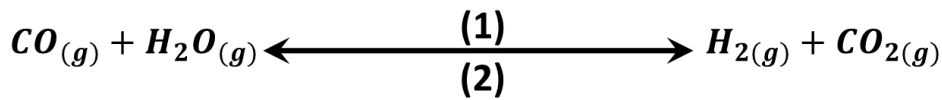
ليكن التفاعل التالي:

في اللحظة الابتدائية عدد مولات المتفاعلات كان 5 مول ( $\text{N}_2\text{O}_{(l)}$ : 1.66 مول،  $\text{N}_2\text{H}_{4(l)}$ : 2.34 مول)، حدد:

- تركيبة الخليط عند التوازن.
- ثابت التوازن.
- الانتالبي الحر للتفاعل المباشر، ماذا يمكن القول حول تلقائية التفاعل في الإتجاه المباشر؟
- إذا ارتفع التغير في الأنتروبي للتفاعل المباشر، ما هو تأثير الشروط التالية على هذا التوازن:
  - ارتفاع في درجة الحرارة
  - ارتفاع في الضغط
  - إضافة الماء

التمرين الثاني:

عند إدخال غاز نعتبره مثالي الى فرن عند الدرجة  $900^\circ\text{C}$  وتحت الضغط الجوي، ويتكون من  $\text{CO}$ ،  $\text{CO}_2$ ،  $\text{H}_2$  فإنه ينشأ التوازن التالي:

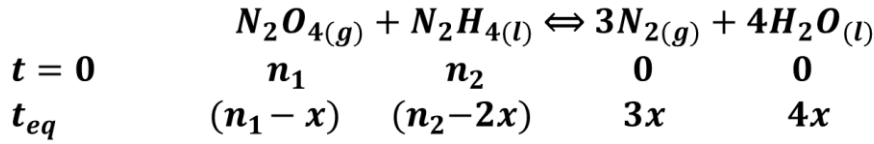


- 1- أحسب كل من  $\Delta H^\circ_{R, 298}$ ،  $\Delta S^\circ_{R, 298}$
- 2- أحسب ثابت الاتزان عند  $900^\circ\text{C}$ .
- 3- أحسب كمية المادة لمكونات الخليط عند التوازن من أجل كمية مادة ابتدائية عند  $900^\circ\text{C}$  لـ  $\text{CO}$  تساوي 20 مول.
- 4- أحسب درجة حرارة إنعكاس التوازن لتعزيز تكوين الماء.

المركب	$\Delta H^\circ_{f, 298}$ (KJ/mol)	$S^\circ_{f, 298}$ (KJ/mol)
$\text{CO}_{2(g)}$	-393.1	213.4
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-241.6	188.7
$\text{CO}_{(g)}$	-110.4	197.7
$\text{H}_2(g)$	0	130.6

## الحل النموذجي

## التمرين الاول:



• تحديد تركيبة الخليط:

عند التوازن لدينا:

$$\begin{cases}
 n_1 + n_2 = 5 \text{ mol} \\
 n_1 - x = 1.66 \text{ mol} \\
 n_2 - 2x = 2.34 \text{ mol}
 \end{cases} \Rightarrow x = \frac{1}{3}, n_1 = 2 \text{ mol}, n_2 = 3 \text{ mol}$$

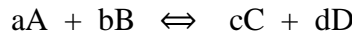
ومنه:

$$\begin{cases}
 n_{N_2} = 1 \text{ mol}, n_{H_2O} = 1.33 \text{ mol} \\
 n_{N_2O_4} = 1.66 \text{ mol}, n_{N_2H_4} = 2.34 \text{ mol}
 \end{cases}$$

ومنه:

$$\begin{cases}
 x_{N_2} = 0.158, x_{H_2O} = 0.2085 \\
 x_{N_2O_4} = 0.2622, x_{N_2H_4} = 0.3697
 \end{cases}$$

• تحديد ثابت التوازن



$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

ومنه:

$$K_p = P_{N_2}^3, x_{N_2} = \frac{P_{N_2}}{P_T} \Rightarrow P_{N_2} = x_{N_2} \cdot P_T$$

$$\Rightarrow K_p = x_{N_2}^3 \cdot P_T^3 = (0.158)^3 \cdot 1^3 = 3.94 \cdot 10^{-3}$$

• حساب الانتالبي الحر للتفاعل المباشر عند 25 درجة مئوية:

$$\Delta G_R = \Delta G^\circ_R + RT \ln K_p$$

عند التوازن:

$$\Delta G_R = 0 \Rightarrow \Delta G^\circ_R = -RT \ln K_p = -8.314 \cdot 298 \cdot \ln(3.94 \cdot 10^{-3})$$

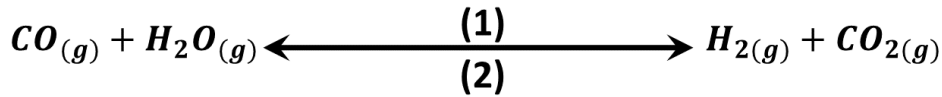
$$\Rightarrow \Delta G^\circ_R = 13.71 \text{ KJ}$$

• إذا ارتفع انتروبي التفاعل المباشر فإن:  $\Delta S$  ترتفع  $\leftarrow S_{\text{finale}} > S_{\text{initiale}} \leftarrow \Delta S > 0$

ومع  $\Delta G > 0$  و  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$  فإن:  $\Delta H > 0$

• عند ارتفاع الضغط فإن التفاعل يحدث في إتجاه تناقص عدد المولات الغازية، إذن إتجاه تناقص  $N_{2(g)}$  يعني الإتجاه (2).

• عند لإضافة الماء فإن التفاعل يتجه في إتجاه تفاعل الماء بمعنى الإتجاه (2).

التمرين الثاني:

1- حساب الانتالبي و الانتروبي القياسيين:

$$\Delta H^\circ_{R,298} = \Delta H^\circ_{f,298}(H_2(g)) + \Delta H^\circ_{f,298}(CO_2(g)) - \Delta H^\circ_{f,298}(CO(g)) - \Delta H^\circ_{f,298}(H_2O(g))$$

$$\Delta H^\circ_{R,298} = 0 + (-393.1) - (-110.4) - (-241.6) = -41.10 \text{ KJ}$$

$$\Delta H^\circ_{R,298} = \Delta S^\circ_{f,298}(H_2(g)) + \Delta S^\circ_{f,298}(CO_2(g)) - \Delta S^\circ_{f,298}(CO(g)) - \Delta S^\circ_{f,298}(H_2O(g))$$

$$\Delta S^\circ_{R,298} = 130.6 + 213.4 - 197.7 - 188.7 = -42.4 \text{ JK}^{-1}$$

2- حساب ثابت الاتزان عند 900 °C

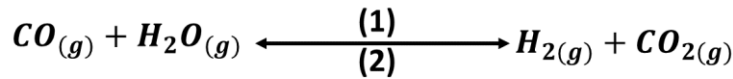
بتطبيق قانون Guldberg et Waage عند التوازن نجد:

$$\Delta G_R = \Delta G^\circ_R + RT \ln K_p$$

$$\Delta G_T = 0 \Rightarrow \Delta G^\circ_T = -RT \ln K_p \Rightarrow \ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ_R}{RT}, \Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T \Delta S^\circ_T$$

$$\Rightarrow K_p = e^{\frac{T \Delta S^\circ_T - \Delta H^\circ_T}{RT}} = e^{\frac{1173.15 * (-42.4) - (-41.1 * 10^3)}{8.314 * 1173.15}} = 0.412 \text{ à } 900^\circ\text{C}$$

-3



t = 0	$n_0(CO)$	$n_0(H_2O)$	$n_0(H_2)$	$n_0(CO_2)$
	20	0	25	15
t(eq)	20 - x	0 - x	25 + x	15 + x

$$K_p = \frac{P_{H_2}^1 \cdot P_{CO_2}^1}{P_{H_2O}^1 \cdot P_{CO}^1} = \frac{n_{H_2}^1 \cdot n_{CO_2}^1}{n_{H_2O}^1 \cdot n_{CO}^1} = \frac{(25 + x) \cdot (15 + x)}{(0 - x) \cdot (20 - x)} = 0.4077$$

$$\Rightarrow \frac{x^2 + 40x + 375}{x^2 - 20x} = 0.412$$

$$\Rightarrow 0.6x^2 + 332x + 375 = 0 \Rightarrow x = -8.7 \text{ mole}$$

$$n(CO) = 28.7 \text{ mole}, n(H_2O) = 8.7 \text{ moles}, n(H_2) = 16.3 \text{ moles}, n(CO_2) = 6.3 \text{ moles}$$

خاتمة

## خاتمة

وهكذا نختتم رحلتنا المثيرة في عالم الديناميكا الحرارية، حيث استكشفنا مبادئها الأساسية وتطبيقاتها المتعددة. من المدخل الأساسي إلى التوازنات الكيميائية، كل وحدة قدمت لنا فهمًا أعمق لكيفية تفاعل الطاقة والمادة في العالم الذي يحيط بنا.

خلال هذه المدروس، قمنا بتحليل القوانين الفيزيائية التي تحكم الأنظمة الحرارية، استكشفتنا التطبيقات الهندسية، وتعلمنا كيف يمكن لهذه المعرفة أن تساهم في حل المشكلات العملية وتطوير التكنولوجيا الجديدة.

أتمنى أن تكون هذه المدروس قد مكنتكم من بناء فهم قوي للديناميكا الحرارية، مما يمهد الطريق لاستكشافاتكم العلمية والهندسية في المستقبل. وأذكركم بأن التعلم مستمر والعالم مليء بالظواهر الرائعة التي تنتظر منا فهمها وتطبيقها بطرق مبتكرة.

شكرًا لكم على التزامكم وفصولكم خلال هذه الرحلة العلمية. وأتطلع إلى رؤية كيف ستطبقون هذه المعرفة في مسيرتكم الأكاديمية والمهنية. دمتم بحثًا عن المعرفة وتطبيقًا لها بإبداع ومسؤولية.

وأخيرًا، أرحب في أن أعتذر إذا كان هناك أي تقصير من جانبي أو خطأ حدث سهواً أثناء هذه الرحلة العلمية. لقد كانت فرصة مثيرة للتعلم والاستكشاف، ولكن قد يكون هناك أمور قد تم تفويتها أو لم تُوضَّح بشكل كافٍ. إذا كان هناك أي استفسارات أو احتياجات لمزيد من التوضيح، فلا تترددوا في التواصل معي. شكرًا لكم على صبركم وتفهمكم، وآمل أن تستمروا في رحلتكم بحثًا عن المعرفة والتطبيق بهمة واجتهاد.

د. الهاشمي قطاف تمام



# قائمة المراجع

- [1] Callen, H. B. (1985). Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics (2nd ed.). John Wiley & Sons.
- [2] Kittel, C., & Kroemer, H. (1980). Thermal Physics (2nd ed.). W. H. Freeman and Company.
- [3] Schroeder, D. V. (2000). An Introduction to Thermal Physics. Addison Wesley.
- [4] Reif, F. (1965). Fundamentals of Statistical and Thermal Physics. McGraw-Hill Education.
- [5] Zemansky, M. W., & Dittman, R. H. (1997). Heat and Thermodynamics: An Intermediate Textbook. McGraw-Hill Education.
- [6] Sandler, S. I. (2006). Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics (4th ed.). John Wiley & Sons.
- [7] Smith, J. M., Van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (2001). Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics (6th ed.). McGraw-Hill Education.
- [8] Moran, M. J., Shapiro, H. N., Boettner, D. D., & Bailey, M. B. (2013). Fundamentals of Engineering Thermodynamics (8th ed.). John Wiley & Sons.
- [9] Cengel, Y. A., & Boles, M. A. (2014). Thermodynamics: An Engineering Approach (8th ed.). McGraw-Hill Education.
- [10] Van Wylen, G. J., & Sonntag, R. E. (1985). Fundamentals of Classical Thermodynamics (3rd ed.). John Wiley & Sons.