الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Centre Universitaire Abdelhafid BOUSSOUF Mila

معهد العلوم و التكنولوجيا

السنة الأولى علوم وتقنيات

سلسلة تمارين في الكيمياء الحرارية

–Thermodynamique –

الدكتور: خنيش ابراهيم

2020/2019

مقدمة

هذه المطبوعة أنجزت خصيصًا لطلاب السنة الأولى جدع مشترك علوم و تقنيات (**LMD**)،والتي نرى أنها قد تعالج و لو جزءا جد بسيط من مواضيع الكيمياء الحرارية (**Thermodynamique**) لهذه الفئة .

و تشتمل هذه المطبوعة على سبعة فصول كل فصل به سلسلة من التمارين مع الحلول التوضيحية، لتكون بمثابة دليل للطلبة في حل بعض المشاكل ومعظم المفاهيم الغامضة التي يتلقونها أثناء المحاضرات ، وبالتالي يمكن أن تكون هذه المطبوعة أداة فعالة للطالب الجامعي لكي يجمع العديد من المعلومات العلمية التي قد يعتمد عليها في مجال تخصصه.

و نرجو أن نكون بهذا العمل قد قدمنا جهدا متواضعا للمكتبة و نتمناه كإضافة حقيقية تأخذ بعين الاعتبار من طرف الطلبة الجامعين و بالأخص طلبة العلوم التقنية.وإننا نرحب بكل ملاحظة من كل من يطلع على هذه المطبوعة والشكر الجزيل مسبقا.

الفهرس

مقدمة.....	1
الفهرس	2
خليط الغازات المثالية	
سلسة رقم1.....	3
حلول سلسة رقم1.....	6-4
المبدأ الأول للترموديناميك	
سلسة رقم2	8-7
حلول سلسة رقم2.....	15-9
الكيمياء الحرارية (أنتالبي التفاعلات)	
سلسة رقم3	17-16
حلول سلسة رقم3	21-18
انتروبي	
سلسة رقم4.....	23-22
حلول سلسة رقم4	32-24
(أنتروبي التفاعلات)	
سلسة رقم5.....	35-33
حلول سلسة رقم5	42-36
الأنتالبي الحرة	
سلسة رقم6	44-43
حلول سلسة رقم6	47-45
الاتزان الكيميائي	
سلسة رقم7	49-48
حلول سلسة رقم7	54-50
المراجع البيبليوغرافية.....	55

الغازات المثالية

سلسة رقم1

تمرين 1: احسب كتلة:

أ- جزيء واحد من غاز الأكسجين(O_2)

ب- جزيء واحد من غاز ثاني أكسيد الكربون(CO_2)

علماً بأن الكتل الذرية : (O= 16 , C= 12) وعدد أفوجادرو $N_A= 6.023 \times 10^{23}$

تمرين 2: احسب كتلة (10 L) من غاز النيتروجين في درجة حرارة (27 C^o) وضغط (74 cm Hg) .

تمرين 3 :

لقياس الكتلة المولية لغاز، نضع 33,5 mg منه في إناء حجمه 250 cm^3عند 298 K، إذا كانت قيمة ضغط الغاز 152 mmHg.

أحسب:

1-الكتلة الحجمية للغاز بوحدةg/l.

2-قيمة ضغط الغاز بوحدةatm.

3-الكتلة المولية للغاز.

4-اقترح صيغة كيميائية مجملة لهذا الغاز.

تمرين 4:

خليط غازي يحتوى على (0.5 g) من النيتروجين (1.0 g) من الأكسجين موجود في أسطوانة حجمها (15 L) في درجة حرارة (25 C^o) احسب:

أ- عدد مولات كل غاز.

ب- الضغط الجزئي لكل غاز.

جـ- الضغط الكلي لخليط الغازات.

تمرين 5 :

أحسب قيمة ثابت الغازات المثالية Rعلما أن 1 مول من غاز مثالي يشغل حجم قدره 22,4 l تحت ضغط 1atm و 0°C

1- $l.atm.K^{-1}.mol^{-1}$

2- $Joul.K^{-1}.mol^{-1}$

3- $cal.K^{-1}.mol^{-1}$

يعطى: $1\ atm \approx 1{,}01325.10^5$ Pascals. $1\ cal = 4{,}18$ Joules

تمرين 6 :

غاز كتلته 3.062 g يشغل حجم قدره 1.224 l عند10°Cو ضغط2 atm،تحت أي ضغط لنفس الغاز كتلتهg 0.436 ويشغل حجم قدره 300 ml عند درجة حرارة25°C؟

نفرض أن الغاز يخضع لقانون الغازات المثالية.

حلول سلسة رقم 1

تمرين1:

$$M(O2) = 2 * 16 = 32g/mol$$

$$M(CO2) = 12 + (2 * 16) = 44g/mol$$

$$x(O2) = \frac{m(O2)*1molucule}{Na\ molucules} = \frac{32*1molucule}{6.023} * 10^{-23}$$

$$x(O2) = 5.31 * 10^{-23} g$$

$$Y(CO2) = \frac{m(CO2)*1molucule}{Na\ molucules} = \frac{44*1molucule}{6.023} * 10^{-23}$$

$$Y(CO2) = 7.305 * 10^{-23} g$$

تمرين2 :

بتطبيق القانون العام للغازات المثالية:

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{m(N2)}{M(N2)} RT$$

$$m(N2) = \frac{PVM(N2)}{RT}$$

$$m(N2) = \frac{(74/76) * 10 * (2 * 14)}{0.082 * 300} = 11.07g$$

تمرين 3 :

1) حساب الكتلة الحجمية للغاز بوحدة $g.l^{-1}$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{33{,}5.10^{-3}}{250.10^{-3}} = 0{,}134\ g.l^{-1}$$

2) حساب قيمة ضغط الغاز بوحدةatm

$$P = \frac{152}{760} = 0{,}2\ atm$$

3) حساب الكتلة المولية للغاز

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT$$

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{\rho RT}{P} = \frac{0{,}134 * 0{,}082 * 298}{0{,}2} = 16{,}37\ g.mol^{-1}$$

4) اقتراح صيغة كيميائية للغاز

$$M_{CH_4} = 12 + 4 \times 1 = 16 \Rightarrow CH_4$$

تمرين 4 :

أ- عدد مولات كل غاز:

$$n(N2) = \frac{m(N2)}{M(N2)}$$

$$n(N2) = \frac{0.5}{(2 * 14)} = 0.0176mole$$

$$n(O2) = \frac{m(O2)}{M(O2)}$$

$$n(O2) = \frac{1}{(2 * 16)} = 0.03125mole$$

$$ntotale = n(N2) + n(O2)$$

$$n(totale) = 0.0176 + 0.03125$$

$$n(totale) = 0.04911mole$$

ب- نحسب ضغط كل غاز على حدة بالتطبيق في القانون العام للغازات المثالية:

-1

$$P(N2)V = n(N2)RT$$

$$P_{N2}V = n_{N2}RT$$

$$P_{N2} = \frac{n_{N2}RT}{V} = 0.0176 * 0.082 * \frac{298}{15}$$

$$P_{N2} = 0.029\ atm$$

-2

$$P(O2)V = n(O2)RT$$

$$P_{O2} = \frac{n_{O2}RT}{V} = 0.03125 * 0.082 * \frac{298}{15}$$

$$P_{O2} = 0.0510\ atm$$

جـ- الضغط الكلي لخليط الغازات:

$$P_{O2} + P_{N2} = P_{Totale}$$

$$P_{Totale} = 0.029 + 0.0510$$

$$P_{Totale} = 0.08\ atm$$

تمرين 5 :

حساب قيمة ثابت الغازات المثالية R:
حسب قانون الغازات المثالية:

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

-1

$$\mathrm{P} = 1\mathrm{atm}\,;\mathrm{V} = 22{,}4\,\mathrm{l}\,;\mathrm{T} = 0 + 273{,}15 = 273{,}15\,\mathrm{K}\,;\mathrm{n} = 1\,\mathrm{mole} \Rightarrow \mathrm{R} = \frac{1 \times 22{,}4}{1 \times 273{,}15}$$
$$\Rightarrow \mathrm{R} = 0{,}082\ \mathrm{l.atm.mol^{-1}.K^{-1}}$$

-2

$$\mathrm{P} = 1\mathrm{atm} = 1{,}01325.10^5\ \mathrm{Pa};\mathrm{V} = 22{,}4\,\mathrm{l} = 22{,}4\,.10^{-3}\mathrm{m}^3;\mathrm{T} = 0 + 273{,}15\ \mathrm{K};$$

$$\mathrm{n} = 1\,\mathrm{mole} \Rightarrow \mathrm{R} = \frac{1{,}01325.10^5 \times 22{,}4.10^{-3}}{1 \times 273{,}15} \Rightarrow \mathrm{R} = 8{,}314\ \mathrm{J.mol^{-1}.K^{-1}}$$

-3

$$1\mathrm{cal} = 4{,}18\mathrm{J} \Rightarrow \mathrm{R} = \frac{8{,}314}{4{,}18} = 1{,}987 cal.\mathrm{mol^{-1}.K^{-1}}$$

تمرين 6 :

- **حساب الضغط (P_2):**

حسب قانون الغازات المثالية:

$$PV = nRT$$

$$P_1V_1 = n_1RT_1; \qquad n_1 = \frac{m_1}{M_1}$$

$$P_2V_2 = n_2RT_2; \qquad n_2 = \frac{m_2}{M_2} \quad or \quad M_1 = M_2 = M(\text{même } gaz)$$

$$P_1V_1 = \frac{m_1}{M_1}RT_1(\mathbf{1})\ ; \quad P_2V_2 = \frac{m_2}{M_2}RT_2(\mathbf{2})$$

النسبة $\frac{(1)}{(2)}$ تعطي:

$$\frac{P_1V_1}{P_2V_2} = \frac{m_1T_1}{m_2T_2} \Rightarrow P_2 = \frac{V_1 \times m_2 \times T_2}{V_2 \times m_1 \times T_1} \times P_1 = \frac{0{,}436 \times 1{,}224 \times 298{,}15}{3{,}062 \times 300.10^{-3} \times 283{,}15} \times 2 = 1.223\ atm$$

المبدأ الأول للترموديناميك

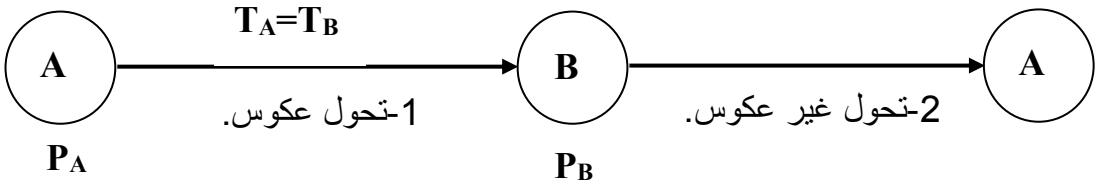
سلسلة رقم2

تمرين 1:

يخضع غاز مثالي لسلسلة من التحولات كما هو موضح في المخطط الاتي:

1-حدد نوعية التحول AB,BA؟

2-ارسم مخطط كلابرون للحلقة ABA؟



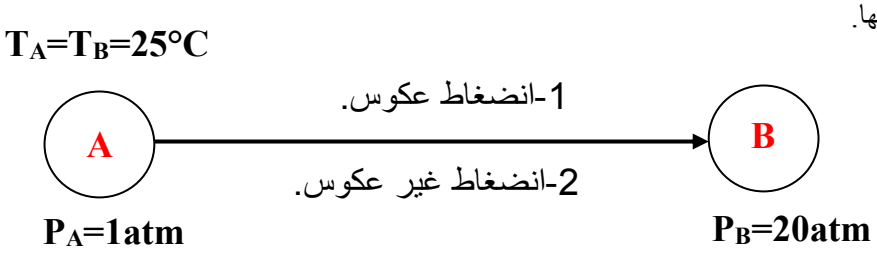
تمرين 2:

يمثل التحول AB انضغاط 2mol من غاز مثالي في الحالتين التاليتين:1و2

1-حدد نوعية التحول

2-أحسب العمل المتبادل

3- قارن النتائج المتحصل عليها.



تمرين 3:

يتمدد **1** مول من غاز مثالي من $P_1 = 100\ atm$ إلى غاية $P_2 = 1atm$ عند $T=25°C$ ثابتة.

-أحسب العمل المبذول بطريقتين عكوسة و غير عكوسة؟

-مثل بيانيا العمل في الحالتين ؟

تمرين 4:

وعاء ذو مكبس متحرك يحتوي على2g من غاز الهيليوم (غاز مثالي أحادي الذرة)، نطبق على هذا الأخير عند ضغط P_1و حجم V_1انضغاط أدياباتيكي عكوس ينقل الغاز إلى الضغط P_2و الحجم V_2 أحسب:

1- الحجم النهائي V_2

2- العمل المكتسب من طرف الغاز

3- التغير في الطاقة الداخلية للغاز

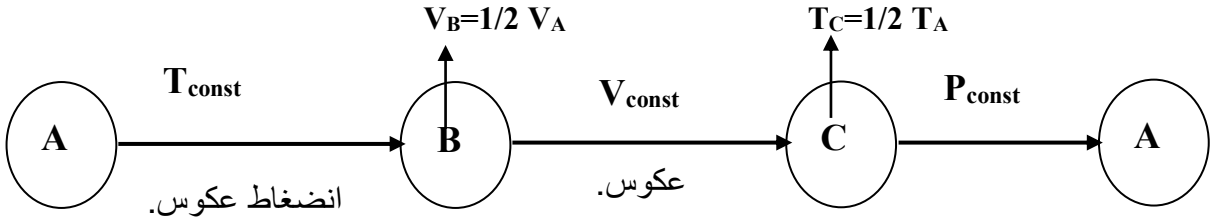
4- استنتج الزيادة في درجة الحرارة دون حساب درجة الحرارة الابتدائيةT_1

يعطى:

$$P_1 = 1atm,\ V_1 = 10\ l,\quad P_2 = 3atm,\quad \gamma = \frac{Cp}{Cv} = \frac{5}{3};\ R = 8{,}3\ S.I$$

تمرين 5:

نخضع 1مول من غاز الازوت إلى سلسلة من التحولات وفق المخطط التالي:



1- مثل الحلقةABCAعلى مخططClapeyron

2-أحسب من أجل التحولات الثلاثة تغيرات الطاقة الداخليةΔU ،العملW، الحرارةQلكل تحول التغيرفي الطاقة الداخليةΔU للحلقة وهل المبدأ الأول للترموديناميك محققا أم لا في هذه الحالة؟.

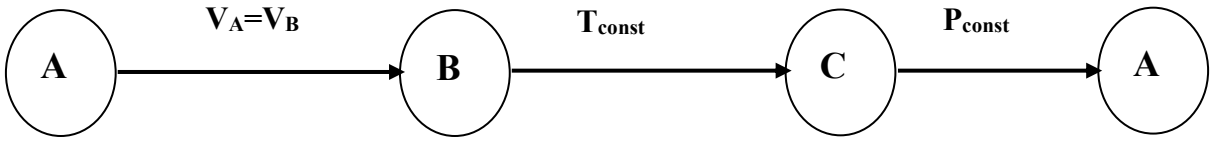
يعطى:

$$R = 8.32\ J/mol.K = 2\ cal/mol.K = 0.082\ L.atm/mol.K$$

$$n_{azote} = 1mole, C_V = \frac{5cal}{mol}.K,\ C_p = 7cal/mol.K; P_A = 10\ atm;\ T_A = 400\ K$$

تمرين6:

نقوم بإخضاع كتلةmمن الهواءإلى سلسلة من التحولات كما هو موضح في الشكل الاتي:



1-أحسب التغير في الطاقة الداخلية للكتلة m من الغاز خلال كل تحول.

2-أحسب العمل المبذول من طرف الغاز خلال الحلقةABCA.

3- حدد كمية الحرارة الكلية الممتصة من طرف هذا الغاز.

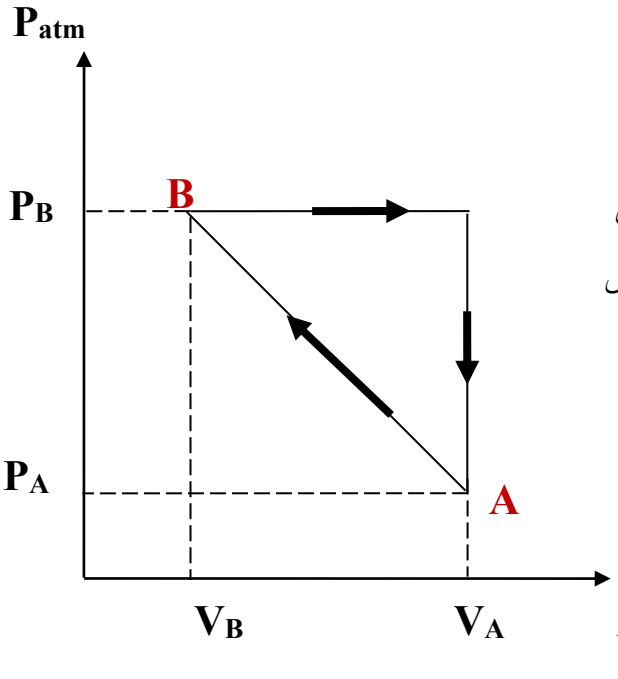
يعطى:

$$m = 1Kg;\ P_A = 1atm;\ T_A = 15°C = 288\ K = T_1\ ;\ T_B = T_C = 177°C = 450\ K = T_2$$
$$C_p = 0{,}24\ Kcal.Kg^{-1}.K^{-1};\ \gamma = 1{,}4;\ R = 287{,}1\ J.Kg^{-1}.K^{-1}$$

حلول سلسلة رقم2

تمرين 1:

الاقتراح الاول

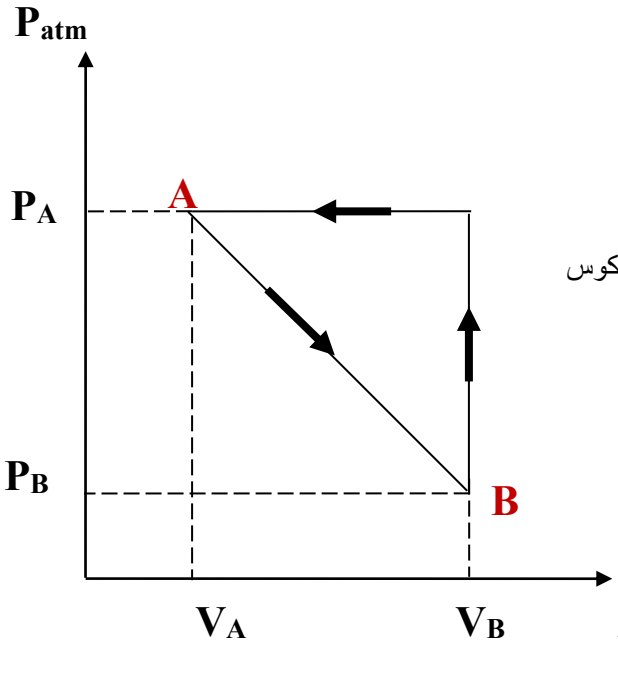


- في حالة: $P_A < P_B$

-تحولAB انضغاط متساوي درجة الحرارة عكوس

-تحولBA تمدد متساوي درجة الحرارة غير عكوس

الاقتراح الثاني



- في حالة: $P_A > P_B$

-تحولAB تمدد متساوي درجة الحرارة عكوس

-تحولBA انضغاط متساوي درجة الحرارة غير عكوس

تمرين 2:

1-تحديد نوع التحول:

-ABتحول isotherme انضغاط عكوس.

-BAتحول isotherme انضغاط غير عكوس.

2-حساب العمل

أ- لتحول isotherme انضغاط عكوس:

العمل المتبادل مع الوسط الخارجي W يكون حسب العلاقة التالية.

$$W_{rév} = -nRTLn\,(P_A/P_B) = -nRTLn(V_B/V_A)$$

و منه:

$$W_{rév} = -2 \times 8{,}32 \times 298\ Ln\ \frac{1}{20} = 14838\ J = 14{,}84\ KJ$$

ب - تحول isotherme انضغاط غير عكوس:

$$W = -P_{ext} \int_1^2 dV = -P_{ext}\ (V_2 - V_1) \text{ avec } P_{ext} = P_2 = 20\ atm$$

$$W = -\frac{nRT}{V_2}(V_2 - V_1) = -nRT\ (1 - \frac{V_1}{V_2}) = nRT\ (\frac{P_2}{P_1} - 1)$$

و منه:

$$W_{irr} = 2 \times 8{,}32 \times 298\ (\frac{20}{1} - 1) = 94210\ J = 94{,}21\ KJ$$

3-النتائج الحسابية بينت بأن العمل المكتسب من الغاز خلال التحول غير العكوس (انضغاط متساوي درجة الحرارة) يكون دائما أكبر من العمل المكتسب بطريقة عكوسة لنفس التحول $W_{irr} > W_{rev}$

تمرين 3:

أ- حساب العمل بطريقة عكوسة:

عبارة العمل تعطى بالعلاقة:

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

بما أن التحول عكوس لدينا:

$$P_{ext} = P_{int} = \frac{nRT}{V}$$

$$W_{rév} = \int -P_{ext}\ dV = \int -\frac{nRT}{V}\ dV$$

و بما أن درجة الحرارة Tثابتة (التحول متساوي درجة الحرارة)، لدينا:

$$W_{rév} = -nRT \int_{Vi}^{Vf} \frac{dV}{V} = -nRT\ Ln\ \frac{V_f}{V_i} = nRT\ Ln\ \frac{V_i}{V_f}$$

و بما أن التحول متساوي درجة الحرارة:

$$PiVi = nRT;\quad P_fV_f = nRT \Rightarrow P_iV_i = P_fV_f \Rightarrow \frac{V_i}{V_f} = \frac{P_f}{P_i}$$

$$W_{rév} = nRT\ Ln\ \frac{P_f}{P_i}$$

$$W_{rév} = 1 \times 0{,}082 \times 298\ Ln\ \frac{1}{100} = -112{,}53\ l.atm$$

ب-حساب العمل بطريقة غير عكوسة:

بما أن التحول غير عكوس لدينا:

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

خلال التحول غير العكوس

$$P_{ext} = P_f = cte \;_{3} P_{ext} \neq P_{int}$$

$$W_{irrév} = \int -P_{ext}\, \mathrm{dV} = \int -P_f\, dV = -P \int_{Vi}^{Vf} dV = -P_f\,(V_f - V_i)$$

- بما أن الغاز مثالي:

$$PV = nRT \Rightarrow V_f = \frac{nRT_f}{P_f};\; Vi = \frac{nRT_i}{P_i}$$

- وبما أن التحول متساوي درجة الحرارة $T_i = T_f = T$

$$\Rightarrow V_f = \frac{nRT}{P};\; V_i = \frac{nRT}{P}$$

نعوض عبارتي V_f , V_I في عبارة $W_{irré}$ نتحصل على:

$$W_{irrév} = -P_f\left[\frac{nRT}{P_f} - \frac{nRT}{P_i}\right] = -nRT\left[1 - \frac{P_f}{P_i}\right]$$

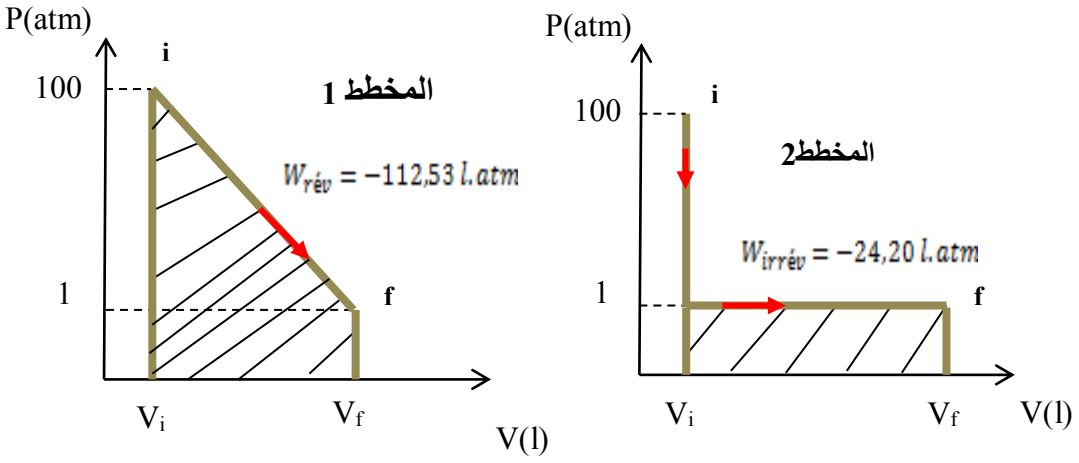
$$W_{irrév} = -1 \times 0{,}082 \times 298\left[1 - \frac{1}{100}\right] = -24{,}20\ l.atm$$

ب-التمثيل البياني للعمل في الحالتين العكوسة و غير العكوسة:

يتم تمثيل العمل بيانيا على مخطط كلابيرون:

-المخطط 1:العمل في حالة التحول العكوس.

المخطط2:العمل في حالة التحول غير العكوس.



تمرين 4:

1-لدينا العلاقة:

$$P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma} \Rightarrow V_2 = V_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

$$V_2 = 10\left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{3}{5}} = 5{,}16\ l$$

2- في حالة التحول الأدياباتيكي عبارة العمل هي:

$$W = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1} \Rightarrow$$

$$W = \frac{3.10^5 5{,}16.10^{-3} - 10^5 10.10^{-3}}{2/3} = 822\ J$$

3-التغير في الطاقة الداخلية:

$$U_2 - U_1 = W + Q = W; \quad (Q = 0)$$

$$U_2 - U_1 = 822\ J$$

4-بالنسبة لـ nمول من غاز مثالي:

$$U_2 - U_1 = W = n\,C_V(T_2 - T_1);\ C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$$

و منه:

$$W = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) \Rightarrow$$

$$T_2 - T_1 = \frac{W(\gamma - 1)}{nR} \Rightarrow T_2 - T_1 = \frac{822.\frac{2}{3}}{\frac{1}{2}.8{,}32} = 131{,}7°C$$

لـ 2 g من الهيليوم (He = 4) عدد المولات: $n = \frac{2}{4} = \frac{1}{2}\ mole$

تمرين5:

1- تمثيل الحلقة ABCA على مخطط Clapeyron:

- **حساب V_A:**

بتطبيق قانون الغازات المثالية:

$$P_AV_A = nRT_A \Rightarrow V_A = \frac{nRT_A}{P_A} = \frac{1 \times 0{,}082 \times 400}{10} = 3{,}28\ l$$

- **حساب V_B:** لدينا:

$$V_B = \frac{1}{2}V_A = \frac{1}{2}\ 3{,}28 = 1{,}64\ l$$

و بما أن التحول متساوي درجة الحرارة $T_A = T_B = 400\ K$

لحساب P_B:

$$P_B V_B = nRT_B \Rightarrow P_B = \frac{nRT_A}{V_B} = \frac{1 \times 0{,}082 \times 400}{1{,}64} = 20\ atm$$

- **لحساب P_C:**

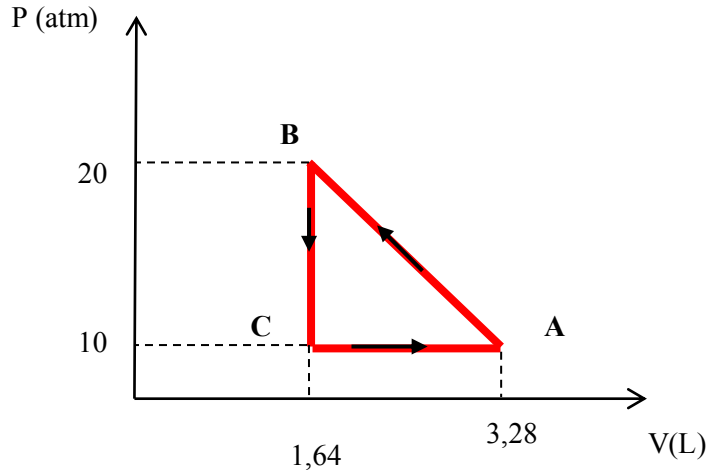
بما أن التحول BC متساوي الحجم لدينا:

$$V_C = V_B = 1{,}64\ l; \quad T_C = \frac{1}{2} T_B = 200\ K$$

- **الضغط P_C:**

نتحصل عليه بتطبيق قانون الغازات المثالية:

$$P_C V_B = nRT_C \Rightarrow P_C = \frac{nRT_C}{V_B} = \frac{1 \times 0{,}082 \times 200}{1{,}64} = 10\ atm$$



2-حساب التغيرفي الطاقة الداخلية ΔU،العملW، الحرارةQلكل تحول،ثم التغيرفي الطاقة الداخلية ΔUللحلقة.

-التحول متساوي درجة الحرارة(AB):

-التغيرفي الطاقة الداخلية لتحول متساوي درجة الحرارةمعدوم لأنه لا يوجد تغير في درجة الحرارة $\Delta U_{AB} = 0$.

من جهة أخرى

$$\Delta U_{AB} = U_B - U_A = 0 \Rightarrow W_{AB} = -Q_{AB} = nRT_A\ Ln\ \frac{V_A}{V_B}$$

$$W_{AB} = 1 \times 8{,}32 \times 400\ Ln\ \frac{3.28}{1.64} = 2317{,}88 \approx 2318\ J$$

و منه:

$$Q_{AB} = -2318\ J$$

-التحول متساوي الحجم(BC):

$$W_{BC} = 0$$

$$\Delta U_{BC} = U_C - U_B = \mathrm{n}C_V\Delta\mathrm{T} = Q_{BC}$$

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} = 1 \times 5 \times 4{,}18\ (200 - 400) = -4180\ J$$

-التحول متساوي الضغط(CA):

$$W_{CA} = -P_A\Delta V == -P_A(V_A - V_C) = -10 \times 10^5(3{,}28 - 1{,}64)10^{-3} = -1640\ J$$
$$\Delta U_{CA} = U_A - U_C = nC_V(T_A - T_C) = 1 \times 5 \times 4{,}18(400 - 200) = 4180\ J$$
$$Q_{CA} = \Delta U_{CA} - W_{CA} = 4180 + 1640 = +5820\ J$$

- **حساب التغير في الطاقة الداخلية للحلقة:**

التغيرفي الطاقة الداخليةللحلقة تساوي مجموعالتغيرفي الطاقة الداخلية لكل تحول:

$$\Delta U_{Cycle} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA} = 0 - 4180 + 4180 = 0$$
$$\Delta U_{Cycle} = W_{cycle} + Q_{cycle} = (2318 + 0 - 1640) + (-2318 - 4180 + 5820) = 0$$

2- المبدأ الأول للترموديناميك محقق، خلال التحول المغلق (حلقة) هناك انحفاظ في الطاقة الداخلية

$$\Delta U_{Cycle} = W_{cycle} + Q_{cycle} = 0$$

كمية الحرارة تساوي إلى العمل المتبادل

تمرين 6:

1-التغير في الطاقة الداخلية:

-التحول متساوي الحجم AB:

$$\Delta U_{AB} = U_B - U_A = Q_{AB} + W_{AB}$$

و لأن:

$$W_{AB} = 0\ (\Delta V = 0)$$

يصبح لدينا:

$$\Delta U_{AB} = Q_{AB} = mC_V(T_2 - T_1)$$

-التحول متساوي درجة الحرارةBC:

التغيرفي الطاقة الداخلية لغاز مثالي خلال التحول متساوي درجة الحرارة معدوم لأنه لا يوجد تغير في درجة الحرارة:

$$\Delta U_{BC} = U_C - U_B = 0$$

-التحول متساوي الضغطAC:

$$\Delta U_{AC} = U_C - U_A = Q_{AC} + W_{AC}$$

و

$$\Delta U_{AC} = m\ C_V(T_2 - T_1)$$

التغيرات في الطاقة الداخلية($\Delta U_{AB}+\Delta U_{BC}$) ΔU_{AC} متساوية، هذه النتيجة كانت متوقعة لأن الطاقة الداخلية لغاز مثالي تتعلق بدرجة الحرارة و التحولات التي تمت دراستها تجري بين نفس درجات الحرارةT_AوT_C.

ليكن:

$$\Delta U_{AB} = \Delta U_{AC} = mC_V(T_2 - T_1) = m\frac{C_P}{\gamma}(T_2 - T_1)$$
$$\Delta U_{AB} = \Delta U_{AC} = 1 \times \frac{0{,}24}{1{,}4}(450 - 288) = 27{,}7\ Kcal$$

2) حساب العمل الكلي المبذول من طرف الغاز:

العمل الكلي يساوي مجموع الأعمال خلال التحولات:

-بالنسبة للتحول متساوي الحجم: $W_{AB} = 0 \ (\Delta V = 0)$

-بالنسبة للتحول متساوي درجة الحرارة: $W_{BC} = P_C V_C Ln\frac{V_B}{V_C}$

لحساب W_{BC} يجب حساب P_C و P_B.

بما أن BC التحول متساوي درجة الحرارة $T_B = T_C$

و منه: $P_B V_B = P_C V_C \Rightarrow \frac{P_B}{P_C} = \frac{V_C}{V_B}$

بما أن التحول AB متساوي الحجم $V_A = V_B$ تصبح العلاقة السابقة: $\frac{P_B}{P_C} = \frac{V_C}{V_A}$

من جهة أخرى لدينا: $P_A = P_C$ (CA تحول متساوي الضغط) و منه:

$$\frac{V_C}{V_A} = \frac{T_C}{T_A} = \frac{T_2}{T_1}$$

في النهاية نتحصل على:

$$\frac{P_B}{P_C} = \frac{T_2}{T_1}$$

و منه:

$$W_{BC} = P_C V_C Ln\frac{T_1}{T_2} = mRT_2 Ln\frac{T_1}{T_2}$$

$$\Rightarrow W_{BC} = -1 \times 287{,}1 \times 450 Ln\frac{450}{288} = -57658\ J$$

-بالنسبة للتحول متساوي الضغط:

$$W_{CA} = P_A(V_1 - V_2) = mR(T_1 - T_2) = 1 \times 287{,}1(288 - 450) = -46510\ J$$

-العمل الكلي المبذول من طرف الغاز خلال الحلقة هو:

$$W_{tot} = 0 - 57658 - 46510 = -104168\ J$$

الحلقة مغلقة و منه $\Delta U_{tot} = 0$ و من جهة أخرى $Q_{tot} + W_{tot} = 0$ أي $\Delta U_{tot} = Q_{tot} + W_{tot}$

$$\Rightarrow Q_{tot} = -W_{tot} = 104168\ J = \frac{104168}{4{,}18.10^3} = 24{,}88 Kcal$$

الكيمياء الحرارية
(أنتالبي التفاعلات)

سلسة رقم3

تمرين1:

-بين ما يلي:

1) $C_v=R/\gamma-1$ **2)** $C_p=\gamma R/\gamma-1$ **3)** $(\Delta H/\Delta U)=\gamma$

تمرين2

إذا علمت أن 18.5 g من معدن معين امتصت كمية من الحرارة مقدارها 1170 J وارتفعت درجة حرارتها من 25 C^o إلى 92.5 C^o احسب الحرارة النوعية لهذا المعدن ?

تمرين 3:

سخنت عينة من الماء وزنها 46 g من 8.5 C^o إلى 74.6 C^o احسب كمية الحرارة الممتصة بواسطة الماء (الحرارة النوعية للماء 4.184 J/g C^o) ?

تمرين 4:

احسب كمية الحرارة اللازمة لتسخين 100 g من النحاس من 10 C^o إلى 100 C^o وإذا أمتصت كتلة قدرها 100 g من الألومنيوم ذ فس كمية الحرارة السابقة عند 10 C^o أيهما يسخن أكثر النحاس أم الألومنيوم؟

(علماً بأن الحرارة النوعية للنحاس 0.39 J/g C^o ، وللألومنيوم 0.9 J/g C^o).

تمرين 5:

نعطي عند 298 K الأنتالبي ΔH°_R للتفاعلات (1)، (2) و (3):

$$NO_{(g)} + {}^1/_2\, O_{2\,(g)} \rightarrow NO_{2\,(g)} \qquad (1)$$

$$3\ MnO_{(S)} + 5CO_{(g)} \rightarrow Mn_3C_{(S)} + 4\ CO_{2\,(g)} \qquad (2)$$

$$MnO_{(S)} + CO_{(g)} \rightarrow Mn_{(S)} + CO_{2\,(g)} \qquad (3)$$

$$\Delta H^\circ_R(298\ K)_{(1)} = -57{,}05\ KJ.mol^{-1};\ \Delta H^\circ_R(298\ K)_{(2)} = -129\ KJ.mol^{-1};$$
$$\Delta H^\circ_R(298\ K)_{(3)} = -105\ KJ.mol^{-1}$$

أحسب التغير في الطاقة الداخلية ΔU°_R للتفاعلات السابقة عند 298 K.

تمرين 6:

1) أحسب عند 20°C أنتالبي التفاعل: $C_2H_{2\,(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow CH_3CHO_{(l)}$

مع العلم أن أنتالبي التفاعل:

$$CH_3CHO_{(l)} + {}^1/_2\, O_{2\,(g)} \rightarrow CH_3COOH_{(l)};\quad \Delta H'_R = -70\ Kcal$$

2) أحسب التغير في الطاقة الداخلية لتكوين $CH_3CHO_{(l)}$ عند 20°C:

يعطى عند 20°C:

$$\Delta H^\circ_{f(H_2O_{(l)})} = -68\ Kcal.mol^{-1};\ \Delta H^\circ_{f(CH_3COOH_{(l)})} = -116\ Kcal.mol^{-1};$$

$$\Delta H^\circ_{f(C_2H_{2\,(g)})} = +55\ Kcal.mol^{-1}$$

تمرين 7:

يتم احتراق الإيثان حسب التفاعل التالي:

$$C_2H_{6(g)} + \frac{7}{2}O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)}$$

1-أحسب حرارة الاحتراق تحت حجم ثابت و في الدرجة 298 K.
2-أحسب أنتالبي التشكيل القياسية لـ C_2H_6.
3-أحسب طاقة الرابطة $C - C$ في المركب C_2H_6.
4-أحسب أنتالبي تفاعل احتراق الإيثان عند الدرجة 1000 K.

يعطى:

$$\Delta H°_{C(C_2H_6)} = -336{,}65\ Kcal.mol^{-1}, \Delta H°_{f(H_2O(l))} = -68{,}32\ Kcal.mol^{-1}$$
$$\Delta H°_{vap(H_2O)} = 10{,}53\ Kcal.mol^{-1}, \Delta H°_{f(CO_2(g))} = -94{,}05\ Kcal.mol^{-1}$$
$$\Delta H°_{sub(C(gr))} = 171{,}86\ Kcal.mol^{-1}$$
$$E_{C-H} = -98{,}8\ Kcal.mol^{-1}, E_{H-H} = -103{,}2\ Kcal.mol^{-1}$$
$$C_{P(H_2O(g))} = C_{P(CO_2(g))} = 40\ J.K^{-1}.mol^{-1}, C_{P(O_2(g))} = 30\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$
$$C_{P((C_2H_6)g)} = 50\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

نفترض أن كل السعات الحرارية ثابتة في المجال الحراري المعطى و أن $R = 8{,}314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

حلول سلسلة رقم3

تمرين1:

1)من اجل :$C_v=R/\gamma-1$

لدينا علاقة ماير1 :

$C_p-C_v=R$.....1

$C_p/C_v=\gamma$.....2

من2نجد:

$C_p= C_v*\gamma$.....3

بتعويض 3في 1نجد:

$C_v*\gamma-C_v=R$

$\Rightarrow C_v(\gamma-1)=R$

$\mathbf{C_v=R/(\gamma-1)}$

2)من اجل : $\mathbf{C_p=\gamma R/(\gamma-1)}$

بتعويض عبارة $C_v=R/(\gamma-1)$ في المعادلة رقم 1نجد:

$C_p-(R/\gamma-1)=R$

$\Rightarrow Cp=R+(R/\gamma-1)$

$\Rightarrow Cp=(R-R+\gamma R)/\gamma-1$

ومنه

$\mathbf{Cp=\gamma R/(\gamma-1)}$

3)من اجل :$\mathbf{\Delta H/\Delta U=\gamma}$

$\Delta H=nCp\Delta T$.....1

$\Delta U=nCv\Delta T$.....2

بقسمة 1على 2 نحصل:

$\mathbf{\Delta H/\Delta U}= nCp\Delta T/ nCv\Delta T$

$\Rightarrow \mathbf{\Delta H/\Delta U=Cp/Cv}$

$\Rightarrow \mathbf{\Delta H/\Delta U=\gamma}$

تمرين2:

$$m = 18.5g \quad , \quad Q = 1170j \quad , \quad \Delta T = 92.5 - 25 = 67.5C^\circ$$

$$Q = m.C.\Delta T$$

$$C = \frac{Q}{m * \Delta T}$$

$$C = \frac{1170}{18.5 * 67.5}$$

$$C = 0.937j/gC^\circ$$

تمرين 3:

$$Q = m.C.\Delta T$$

$$Q = 4.184 * 46(74.6 - 8.5)$$

$$Q = 12721.87j$$

$$Q = \frac{12721.87}{1000} = 12.72\ kj$$

تمرين 4:

أولاً: كمية الحرارة اللازمة لتسخين النحاس Cu:

$$Q(cu) = m.C(cu).\Delta T$$

$$Q(cu) = 0.39 * 100(100 - 10)$$

$$Q(cu) = 3510j \quad Q(cu) = \frac{3510}{1000} = 3.51\ kj$$

ثانياً: حساب درجة حرارة الألومنيوم النهائية إذا امتص كمية الحرارة السابقة:

$$Q(Al) = m.C(Al).\Delta T$$

$$3510 = 0.9 * 100(T_2 - 10)$$

T_2-10=(3510/90) $\Rightarrow$ T_2-10=39 $\Rightarrow$ T_2=49C°

وبالتالي فدرجة حرارة الألومينيوم التي يصل إليها من امتصاص كمية من الحرارة مقدارها (q = 3150 J) هي 49 C^o ، بينما النحاس إذا امتص نفس الكمية من الحرارة فإن درجة حرارته ترتفع بشكل كبير إلى 100 C^o.

ويمكن معرفة أيهما سترتفع درجة حرارته بشكل كبير عند امتصاص نفس الكمية من الحرارة من خلال المقارنة بين قيمتي الحرارة النوعية للمادتين. فنلاحظ أن الحرارة النوعية للنحاس أصغر وبالتالي فإن امتصاص كمية صغيرة من الحرارة يجعل درجة حرارتها ترتفع بشكل ملحوظ.

تمرين 5:

لحساب الطاقة الداخلية القياسية للتفاعلات الثلاث نطبق العلاقة التالية:

$$\Delta U_R^0(T) = \Delta H_R^0(T) - \Delta n.RT$$

-التفاعل الأول:

$$\Delta n = 1 - 1 - 0{,}5 = -0{,}5$$

و منه:

$$\Delta U_R^0(298\ K) = -57{,}05 + 0{,}5.8{,}32.10^{-3}.298 = -55{,}81\ KJ.$$

-التفاعل الثاني:

$$\Delta n = 4 - 5 = -1$$
$$\Rightarrow \Delta U_R^0(298\,K) = -129 + 1.8{,}32.10^{-3}.298 = -126{,}52\ KJ.$$

-التفاعل الثالث:

$$\Delta n = 1 - 1 = 0$$
$$\Rightarrow \Delta U_R^0(298\,K) = \Delta H_R^0(298) = -105\ KJ.$$

تمرين 6:

1-لدينا التفاعل:

$$C_2H_{2\,(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow CH_3CHO_{(l)}$$

$$\Delta H°_R = \Delta H°_{f(CH_3CHO_{(l)})} - \Delta H°_{f(H_2O_{(l)})} - \Delta H°_{f(C_2H_{2\,(g)})} \qquad (1)$$

و من جهة أخرى لدينا:

$$CH_3CHO_{(l)} + {}^1/_2\,O_{2\,(g)} \rightarrow CH_3COOH_{(l)}; \qquad \Delta H'_R = -70\ Kcal$$

$$\Delta H'_R = -70 = \Delta H°_{f(CH_3COOH_{(l)})} - \Delta H°_{f(CH_3CHO_{(l)})}$$

$$\Rightarrow \Delta H°_{f(CH_3CHO_{(l)})} = -116 + 70 = -46\ Kcal.mol^{-1}$$

نعوض في المعادلة (1):

$$\Delta H_R = -46 - 55 + 68 = -33Kcal$$

2-معادلة تشكيل $CH_3CHO_{(l)}$ هي:

$$2C_{(gr)} + 2H_{2(g)} + {}^1/_2\,O_{2(g)} \rightarrow CH_3CHO_{(l)} \qquad \Delta H_R = -46\ Kcal$$

$$\Delta U_R = \Delta H_R - \Delta n.RT, \qquad \Delta n = 0 - 2{,}5 = -2{,}5$$

نتحصل على:

$$\Delta U_R = -46 + 2{,}5.2.10^{-3}.293 = -44{,}51\ Kcal.$$

تمرين 7:

$$C_2H_{6(g)} + \frac{7}{2}O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)}$$

1-حساب حرارة الاحتراق تحت حجم ثابت و في الدرجة 298 K:

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

$$\Delta U_C = \Delta H_C - \Delta n_g RT = -336650 - \left[3 + 2 - \left(1 + \frac{7}{2}\right)\right]2.298$$

$$\Delta U_C = -336948\ cal.$$

2-حساب أنتالبي التشكيل القياسية لـ C_2H_6:

$$\Delta H_C = 2\,\Delta H°_f(CO_{2(g)}) + 3\,\Delta H°_f(H_2O_{(g)}) - \Delta H°_f(C_2H_{6(g)})$$

$$\Delta H°_f(C_2H_{6(g)}) = 2\,\Delta H°_f(CO_{2(g)}) + 3\,\Delta H°_f(H_2O_{(g)}) - \Delta H_C$$

- **حساب** $\Delta H°_f(H_2O_{(g)})$:

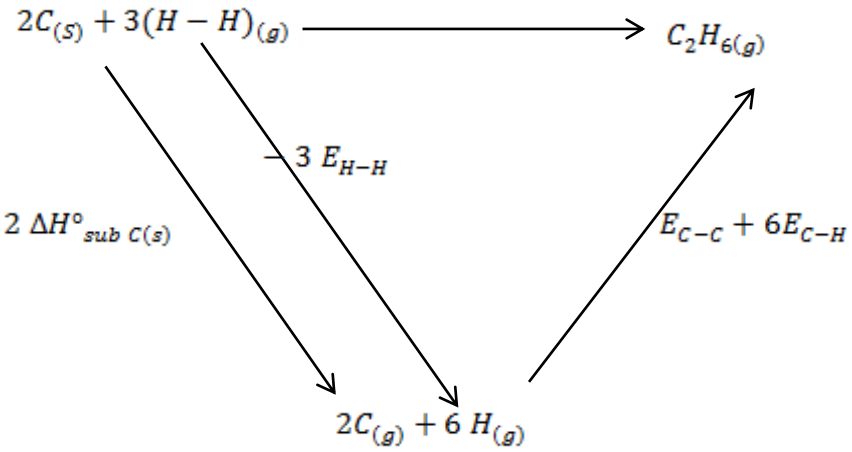
$$H_2O(L) \xrightarrow{\Delta H_{vap}} H_2O(g)$$

$$\Delta H°_{vap} = \Delta H°_f(H_2O_{(g)}) - \Delta H°_f(H_2O_{(l)})$$

$$\Rightarrow \Delta H°_f(H_2O_{(g)}) = \Delta H°_{vap} + \Delta H°_f(H_2O_{(l)}) = 10{,}53 - 68{,}32 = -57{,}79\ Kcal.mol^{-1}$$

$$\Delta H°_f(C_2H_{6(g)}) = 2\,(-94{,}05) + 3\,(-57{,}79) + 336{,}65 = -24{,}8\ Kcal.mol^{-1}$$

1) حساب طاقة الرابطة C − C في المركب C_2H_6:



$$\Delta H°_{f,298}(C_2H_{6(g)}) = 2\,\Delta H°_{298}(sub_{C(s)}) + E_{C-C} - 3E_{H-H} + 6E_{C-H}$$

$$E_{C-C} = -2\,\Delta H°_{298}(sub_{C(s)}) - 6E_{C-H} + 3E_{H-H} + \Delta H°_{f,298}(C_2H_{6(g)})$$

$$E_{C-C} = -2\,(171{,}86) - 6(-98{,}8) + 3(-103{,}2) + (-24{,}8) = -85{,}32\ Kcal$$

2-حساب أنتالبي تفاعل احتراق الإيثان عند الدرجة 1000 K:

بتطبيق قانون كيرشوف نجد:

$$\Delta H(1000\,K) = \Delta H_C(298) + \int_{298}^{1000} \Delta nCpdT = \Delta H_C(298) + \Delta nCp\Delta T$$

$$\Delta nCp = 3Cp(H_2O_{(g)}) + 2Cp(CO_{2(g)}) - Cp(C_2H_{6(g)}) - \frac{7}{2}Cp(O_{2(g)})$$

$$\Delta nCp = 3Cp(H_2O_{(g)}) + 2Cp(CO_{2(g)}) - Cp(C_2H_{6(g)}) - \frac{7}{2}Cp(O_{2(g)})$$

$$\Delta nCp = 45\ J.K^{-1}.mol^{-1} = \frac{45}{4{,}18}\ cal.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$\Delta H(1000\,K) = -336650 + 10{,}76(1000 - 298) = -329096{,}48\ cal$$

أنتروبي

سلسة رقم4

تمرين 1:

احسب التغير في كل من الإنثالبيΔH والأنتروبي ΔSعند الظروف القياسية المصاحبة للتفاعلين:

أ-

$$CaCO3(s) \longrightarrow CaO(s) + Co2(g)$$

$$\Delta H°_f(\text{CaO}) = -635.1kj/mole; \Delta H°_f(\text{CO2}) = -393.5kj/mole$$

$$\Delta H°_f(\text{CaCO3}) = -1206.9kj/mole$$

$$S°(\text{CaO}) = 38.1j/k, S°(\text{CO2}) = 213.7j/k,$$
$$S°(\text{CaCO3}) = 92.9j/k$$

$$\Delta G°_f(\text{CaO}) = -603.5kj/mole, \Delta G°_f(\text{CO2}) = -394.4kj/mole$$

$$\Delta G°_f(\text{CaCO3}) = -1128.8kj/mole$$

ب-

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

ع لما ان:

$$\Delta H°_f(NH_3) = -\frac{46kj}{mole}; \Delta H°_f(N_2) = \Delta H°_f(H_2) = 0$$

$$S°(NH_3) = \frac{193j}{k}; S°(N_2) = \frac{191.5j}{k}, S°(H_2) = 130.6j/k$$

$$\Delta G°_f(NH_3) = -\frac{14kj}{mole}; \Delta G°_f(N_2) = \Delta G°_f(H_2) = 0$$

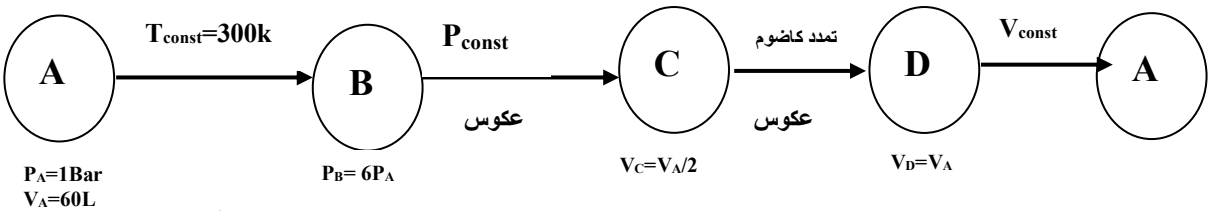
تمرين2:

أعط العلاقة التي تربط بين درجة الحرارة و الضغط لغاز مثالي خلال تحول أديباتيكي عكوس.

نخضع غاز مثالي ثنائي الذرة إلى تمدد أديباتيكي عكوس، من حالة ابتدائية P_1= 5bar و T_1 = 323 K إلى حالة نهائية P_2= 1 bar. أحسب درجة الحرارة النهائية T_2.نذكر أن $\gamma = {}^{7}/_{5}$

تمرين 3:

محرك بالهواء الساخن (يفترض غاز مثالي) يعمل وفقا للحلقة التالية:



1) احسب ما يجب حسابه و استنتج ما يمكن استنتاجه من ضغط، درجة حراره وحجم مع حساب التغير في الانتروبي لكل تحول.نأخذ كمبدأ لأنتروبي الغاز في الحالة الابتدائية S_1=0.

2) مثل مخطط كلابيرون لكل التحولات.

يعطى:

$$R = 0{,}082\ L.atm.K^{-1}.mol^{-1},\ {}^{C_P}/_{C_V} = \gamma = 1{,}4$$

تمرين4:

تقدر الحرارة النوعية للجليد بـ $0{,}5\ cal.\ K^{-1}.g^{-1}$وللماء بـ $1{,}0\ cal.\ K^{-1}.g^{-1}$ و الحرارة المولية لانصهار الجليد بـ 1440 cal. mol^{-1}.

- أحسب التغير في الأنتالبي و التغير في الأنتروبي لتحول 1 مول من الجليد إلى ماء من -10°C إلى 25°C تحت ضغط قدره 1 atm.

تمرين5:

أحسب التغير في الأنتروبي لـ 2مول من الماء عند تسخينه من 127°C إلى277°C. مع العلم أن الضغطالابتدائي يساوي 1,25 atmو الضغط النهائي يساوي2,5 atmبطريقتين عكوسة و غير عكوسة.

يعطى:

$$C_p = 8{,}22 + 0{,}15.10^{-3}T + 1{,}34.10^{-6}T^2\ (cal.mol^{-1}K^{-1})$$

بالنسبة للحالة غير العكوسة:$P_{ext} = 2{,}5$ atm

نعتبر أن بخار الماء عبارة عن غاز مثالي و$R = 2\ cal.mol^{-1}K^{-1}$

حلول سلسلة رقم4

تمرين1:

ا-

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

1- $\Delta H° = \sum n_p (\Delta H°f)p - \sum n_R (\Delta H°f)R$

$$\Delta H° = [\ \Delta H°_f(CaO) + \Delta H°_f(CO_2)] - [\ \Delta H°_f(CaCO_3)]$$

$$\Delta H° = [\ (-635.1) + (-393.5)] - [\ (-1206.9)] = +178.3KJ$$

2- $\Delta S° = \sum n_p (S°f)p - \sum n_R (S°f)R$

$$\Delta S° = [\ S°(CaO) + S°(CO_2)] - [\ S°(CaCO_3)]$$

$$\Delta S° = [\ 38.1 + 213.7] - [\ 92.9] = 158.9J/K$$

3- $\Delta G° = \sum n_p (\Delta G°f)p - \sum n_R (\Delta G°f)R$

$$\Delta G° = [\ \Delta G°_f(CaO) + \Delta G°_f(CO_2)] - [\ \Delta G°_f(CaCO_3)]$$

$$\Delta G° = [\ (-603.5) + (-394.4)\ ] - [(-1128.8)\ ] = 130.9KJ$$

ب -

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

بنفس إجراء الخطوات السابقة نحصل على القيم التالية:

$\Delta H° = -91.8KJ$, $\Delta S° = -200J/K$, $\Delta G° = -32.2KJ$

تمرين2:

العلاقة التي تربط بين درجة الحرارة و الضغط لغاز مثالي خلال تحول أدياباتيكي عكوس:

$$T_i^{\gamma} P_i^{1-\gamma} = T_f^{\gamma} P_f^{1-\gamma}$$

حساب درجة الحرارة النهائية:

لدينا:

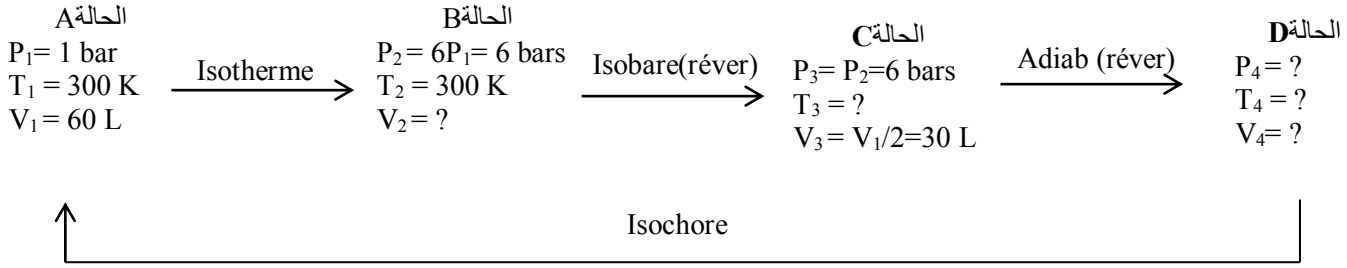
$$T_i^{\gamma} P_i^{1-\gamma} = T_f^{\gamma} P_f^{1-\gamma}$$

و منه:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 204\ K$$

تمرين3 :

خصائص كل مرحلة:



(1

- **AB :تحول متساوي درجة الحرارة:** $T = Cste \Rightarrow dT = 0$

$$P_1V_1 = P_2V_2 = nRT = \text{Cste}\ (T_1 = T_2 = T)$$
$$\Rightarrow V_2 = \frac{P_1}{P_2}V_1 = \frac{1}{6} \times 60 = 10$$

التغير في الأنتروبي:

$$\Delta S_{1\to2} = \int \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

حسب المبدأ الأول للترموديناميك:

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

تحول متساوي درجة الحرارة يعني:

$$dU = 0$$

$$\delta Q = -\delta W = -(-P_{ext}\,dV) = P_{ext}\,dV$$

$$\Delta S_{1\to2} = \int \frac{nRT}{T}\frac{dV}{V} = nR\int_{V1}^{V2}\frac{dV}{V} = nRLn\frac{V_2}{V_1}$$

حساب عدد المولات انطلاقا من الحالة الابتدائية:

$$P_1V_1 = nRT_1 \Rightarrow n = \frac{P_1V_1}{RT_1} = \frac{1 \times 60}{0{,}082 \times 300} = 2{,}44\ moles$$

$$\Delta S_{1\to2} = 2{,}44 \times 8{,}32Ln\frac{10}{60} = -36{,}37\ J.K^{-1}$$

- **BC :تحول متساوي الضغط:** $P = Cste \Rightarrow dP = 0$

حسب قانون الغازات المثالية:

$$P_3V_3 = nRT_3 \Rightarrow T_3 = \frac{P_3V_3}{nR} = \frac{6 \times 30}{2.44 \times 0{,}082} \approx 900\ K$$

التغير في الأنتروبي:

$$\Delta S_{2\to3} = \int \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

تحول متساوي الضغط:

$$dH = \delta Q = nC_p dT \Rightarrow \int_{T2}^{T3} nC_p \frac{dT}{T} = \Delta S_{23}$$

حساب C_p حسبعلاقة Mayer:

$$C_p - C_V = R, \frac{C_p}{C_V} = \gamma \Rightarrow C_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R$$

$$\Delta S_{2\to3} = n \frac{\gamma}{\gamma - 1} R \int_{T2}^{T3} \frac{dT}{T} = n \frac{\gamma}{\gamma - 1} R Ln \frac{T_3}{T_2}$$

$$\Delta S_{2\to3} = 2{,}44 \frac{1{,}4}{1{,}4 - 1} 8{,}32 Ln \frac{900}{300} \approx 78{,}06\ J.K^{-1}$$

- **CD : تمدد أديباتيكي عكوس:**

تحول أديباتيكي يعني: $\delta Q = 0$

تحول أديباتيكي عكوس: $PV^{\gamma} = \text{Cste}$ (Laplace)

$$\Rightarrow P_4 V_4^{\gamma} = P_3 V_3^{\gamma} \Rightarrow P_4 = P_3 \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma} = 6.\left(\frac{30}{60}\right)^{1,4} = 2{,}274\ bars$$

التغير في الأنتروبي:

$$\Delta S_{3\to4} = \int \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

تحول أديباتيكي: $\Rightarrow \delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S_{3\to4} = 0$

- **DA : تحول متساوي الحجم:** $V = \text{Cste} \Rightarrow dV = 0$

$$\Rightarrow V_4 = V_1 = 60\ \text{L}$$

حسب قانون الغازات المثالية: $PV = nRT$

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

$$P_4 V_4 = nRT_4 \Rightarrow V_4 = \frac{nRT_4}{P_4}$$

نعلم أن:

$$V_4 = V_1 = V = \Rightarrow \frac{nRT_4}{P_4} = \frac{nRT_1}{P_1}$$

$$\Rightarrow T_4 = \frac{P_4}{P_1} T_1 = \frac{2{,}274}{1} \times 300 = 682\ K$$

التغير في الأنتروبي:

$$\Delta S_{4\to1} = \int \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

تحول متساوي الحجم:

$$dU = \delta Q = nC_V dT \Rightarrow \Delta S_{4\to1} = \int_{T4}^{T1} nC_V \frac{dT}{T}$$

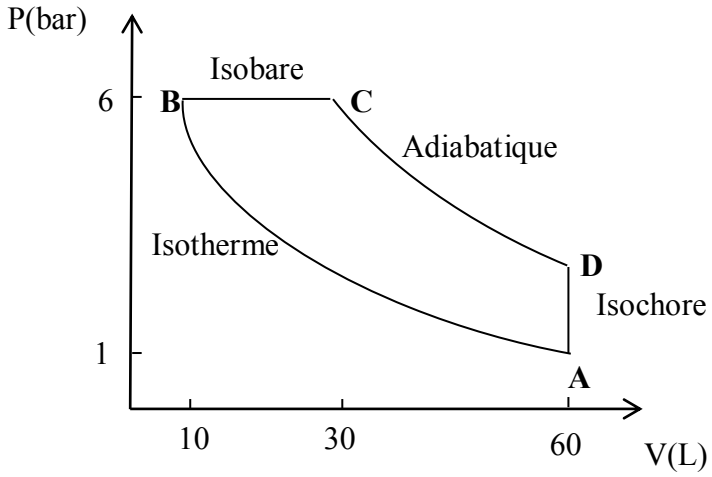
حساب C_V حسبعلاقة Mayer:

$$C_p - C_V = R, \frac{C_p}{C_V} = \gamma \Rightarrow C_v = -\frac{R}{1-\gamma}$$

$$\Delta S_{4\to1} = -n\frac{R}{1-\gamma}\int_{T4}^{T1}\frac{dT}{T} = -n\frac{R}{1-\gamma}Ln\frac{T_1}{T_4}$$

$$\Delta S_{4\to1} = -2{,}44\frac{8{,}32}{1-1{,}4}Ln\frac{300}{682} \approx -41.68\, J.K^{-1}$$

2) تمثيل مخطط كلابيرون:



تمرين 4:

1) حساب التغير في الأنتالبي ΔH_T :

نعلم أن:

$$dH = mC_p dT = mC_p \int_{T0}^{T1} dT$$

مختلف المراحل التي يمر بها الجليد ليتحول إلى ماء:

$$H_20_{(S)}\ (-10°C=263\ K) \xrightarrow[\Delta S_1]{\Delta H_1} H_20_{(S)}\ (0°C=273\ K) \xrightarrow[\Delta S_f]{\Delta H_f} H_20_{(l)}\ (0°C=273\ K) \xrightarrow[\Delta S_2]{\Delta H_2} H_20_{(l)}\ (25°C=298\ K)$$

$$\Delta H_T = \Delta H_1 + n\,\Delta H_{fusion} + \Delta H_2$$

$$\Rightarrow \Delta H_T = mC_{Ps}\int_{263}^{273} dT + n\,\Delta H_f + mC_{PL}\int_{273}^{298} dT$$

$$n = 1mole \Rightarrow M_{H2O} = 2\times 1 + 16 = 18\ g$$

$$\Rightarrow \Delta H = 18\times 0{,}5(273-263) + 1\times 1440 + 18\times 1{,}0(298-273) = 1980\ cal$$

2) حساب التغير في الأنتروبي:

بما أن التحول متساوي الضغط:

$$dH = \delta Q = mC_p dT$$

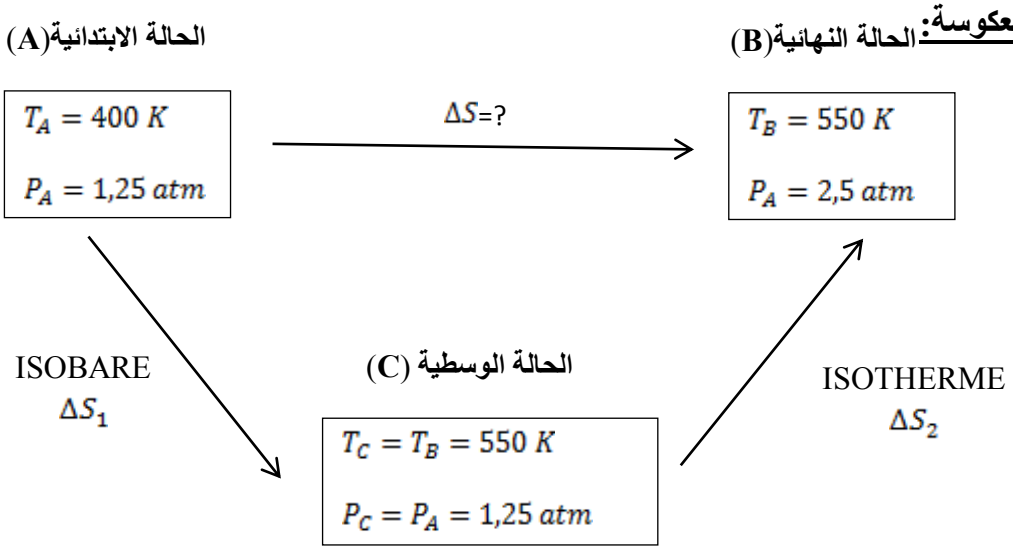
$$\Delta S_T = \Delta S_1 + n\,\Delta S_{fusion} + \Delta S_2$$

$$\Rightarrow \Delta S_T = mC_{PS}\int_{263}^{273}\frac{dT}{T} + n\frac{\Delta H_f}{T_f} + mC_{PL}\int_{273}^{298}\frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_T = 18\times 0{,}5Ln\frac{273}{263} + 1\times\frac{1440}{273} + 18\times 1{,}0Ln\frac{298}{273} = 7{,}19\ cal.K^{-1}$$

تمرين 5:

الحالةالعكوسة:



الحساب المباشر لـ ΔSمن الحالة الابتدائيةAإلى الحالة النهائيةB غير ممكن لأن متغيرات الحالة (P, V, Tتتغير في نفس الوقت.

من خلال مرحلتين دالة حالة فهي لا تتعلق بالطريق المسلوك و منه يمكن حسابها

بما أن ΔS:

- المرحلة$A \rightarrow C$: تحول متساوي الضغط عكوس

$$\Delta S_1 = \Delta_e S_1 + \Delta\sigma_1$$

- المرحلة$C \to B$: تحول متساوي درجة الحرارة عكوس

$$\Delta S_2 = \Delta_e S_2 + \Delta\sigma_2$$

1) حساب التغيرات في الأنتروبي ΔS_1وΔS_2

- المرحلة$A \to C$: تحول متساوي الضغط عكوس التحول عكوس و منه:

$$\Delta\sigma_{1crée} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta S_1 = \Delta_e S_1 = \int \frac{\delta Q_{1rév}}{T}$$

و:

$$dH = \delta Q_{1rév} = nC_p dT \qquad (isobare)$$

$$\Rightarrow \Delta S_1 = \int_{TA}^{TC} nC_p \frac{dT}{T} = n \int_{TA}^{TC} C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1 = 2\left[8{,}22Ln\frac{550}{400} + 0{,}15.10^{-3}(550-400) + \frac{1{,}34.10^{-6}}{2}(550^2 - 440^2\right]$$

$$\Rightarrow \Delta S_1 = \Delta_e S_1 = 5{,}47\ cal.K^{-1}$$

- المرحلة$C \to B$: تحول متساوي درجة الحرارة عكوس

التحول عكوس و منه:

$$\Delta\sigma_{2crée} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta S_2 = \Delta_e S_2 = \int \frac{\delta Q_{2rév}}{T}$$

حسب المبدأ الأول:

$$dU = \delta Q + \delta w = 0\ (\ Isotherme) \qquad \Rightarrow \delta Q = -\delta w$$

التحول عكوس و منه:

$$P_{ext} = P_{int} = \frac{nRT}{V} \Rightarrow +\delta w = -P_{ext}dV = -P_{int}dV$$

$$-\delta w = -nRT\frac{dV}{V} \Rightarrow \delta Q_{2rév} = -\delta W_{2rév} = -\left(-nRT\frac{dV}{V}\right) = +nRT\frac{dV}{V}$$

$$\Delta S_2 = \int_{Vc}^{VB} \frac{nRT}{T}\frac{dV}{V} = nR\int_{Vc}^{VB}\frac{dV}{V} = nRLn\frac{V_B}{V_C}$$

تحول متساوي درجة الحرارة:$T_B = T_C = T$

$$P_B V_B = nRT_B = nRT \qquad P_C V_C = nRT_C = nRT$$

نتحصل على:

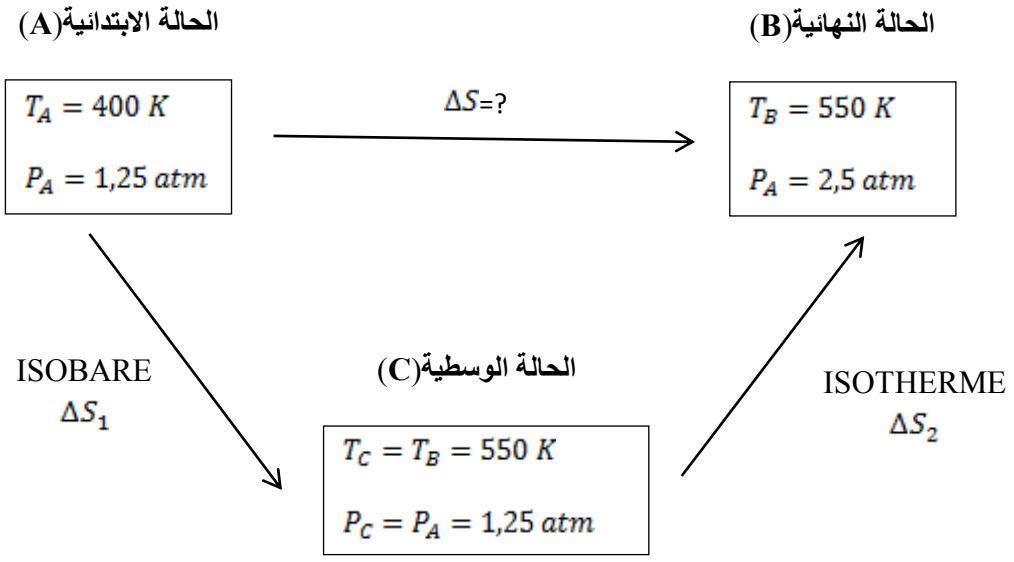
$$\frac{V_B}{V_C} = \frac{P_C}{P_B}$$

$$\Delta S_2 = \Delta_e S_2 = 2 \times 2Ln\frac{1,25}{2,5} = -2,77 cal.K^{-1}$$

2) التغير في الأنتروبي للنظام:

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta_e S_1 + \Delta_e S_2 = 5,47 - 2,77 = 2,70\ cal.K^{-1}$$

الحالة غير العكوسة:



في هذه الحالة:

كما سبق الذكر فإن الحساب المباشر لـ ΔSمن الحالة الابتدائية**A**إلى الحالة النهائية**B** غير ممكن لأن متغيرات الحالة(P, V, T)تتغير في نفس الوقت.

من خلال مرحلتين دالة حالة فهي لا تتعلق بالطريق المسلوك و منه يمكن حسابها

و بما أنΔS:

- المرحلة$A \to C$: تحول متساوي الضغط غيرعكوس

$$\Delta S_1 = \Delta_e S_1 + \Delta\sigma_1$$

- المرحلة$C \to B$: تحول متساوي درجة الحرارةغير عكوس

$$\Rightarrow \Delta S_2 = \Delta_e S_2 + \Delta\sigma_2$$

بما أن التحول غير عكوس:

$$\Rightarrow \Delta\sigma_{crée} > 0$$

هذا يؤدي بنا إلى حساب:

$$\Delta S_T, \Delta_e S_T \ et\ \Delta\sigma_{1crée(totale)}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 = (\Delta_e S_1 + \Delta\sigma_1) + (\Delta_e S_2 + \Delta\sigma_2)$$

1) حساب التغيرات في الأنتروبي ΔS_1 وΔS_2

- المرحلة $A \rightarrow C$: تحول متساوي الضغط غير عكوس

التحول غير عكوس و منه: $\Delta\sigma_{1crée} > 0$

حساب $(\Delta S_1, \Delta_e S_1 \ et \ \Delta\sigma_1)$:

$$\Delta S_{1Irrév} = \Delta S_{1rév} = 5{,}47 \ cal.K^{-1}$$

لأن ΔS دالة حالة:

$$\Delta_e S_1 = \frac{1}{T_{ext}} \int \delta Q_{1irrév}$$

حيث:

$$H = U + PV \Rightarrow dH = d(U + PV)$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

تحول متساوي الضغط: $P = Cste \Rightarrow dP = 0$

$$dH = dU + PdV$$

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

التحول غير عكوس و منه: $P_{ext} = P = Cste \Rightarrow \delta W = -P_{ext}dV = -PdV$

$$dH = \delta Q + PdV - PdV = \delta Q_{irrév}$$

$$\Delta_e S_1 = \frac{1}{T_{ext}} \int dH = \frac{1}{T_{ext}} \int nCp \ dT$$

و: $T_{ext} = T_{finale} = T_C = T_B = 550 \text{ K} = \text{Cste}$

$$\Delta_e S_1 = \frac{n}{T_B} \int_{TA}^{TC} (8{,}22 + 0{,}15.10^{-3}T + 1{,}34.10^{-6}T^2)dt$$

$$\Delta_e S_1 = \frac{2}{550} \int_{TA}^{TC} 8{,}22(550 - 400) + \frac{0{,}15.10^{-3}}{2}(550^2 - 440^2) + \frac{1{,}34.10^{-6}}{3}(550^3 - 440^3)$$

$$\Delta_e S_1 = 4{,}69 \ cal.K^{-1}$$

و منه نستنتج:

$$\Delta\sigma_{1crée} = \Delta S_1 - \Delta_e S_1 = 5{,}47 - 4{,}69 = 0{,}78 \ cal.K^{-1}$$

- المرحلة $C \rightarrow B$: تحول متساوي درجة الحرارة غير عكوس

التحول غير عكوس و منه:

$$\Delta\sigma_{2crée} > 0$$

- حساب: $(\Delta S_2, \Delta_e S_2 \; et \; \Delta\sigma_2)$

$$\Delta S_{2Irrév} = \Delta S_{2rév} = -2{,}77 \; cal.K^{-1}$$

لأنΔS دالة حالة:

$$\Delta_e S_2 = \frac{1}{T_{ext}} \int \delta Q_{2irrév}$$

حسب المبدأ الأول:

التحول متساوي درجة الحرارة:

$$dU = \delta Q + \delta W = 0 \quad \Rightarrow \delta Q = -\delta W$$

التحول غير عكوس و منه:$(P_{ext} = P_{finale} = P_B = 2{,}5 \; atm = Cste)$

$$\Rightarrow \delta W_{2\,irrév} = -P_{ext} dV = -P_B dV = \delta Q_{2\,irrév}$$

$$\Delta_e S_2 = \frac{1}{T_{ext}} \int_{VC}^{VB} P_B dV = \frac{P_B}{T_{ext}} \int_{VC}^{VB} dV = \frac{P_B}{T_{ext}} (V_B - V_C)$$

التحول متساوي درجة الحرارة: $T_{ext} = P_{finale} = T_B = T_C = 550 \; K = Cste$

$$V_B = \frac{nRT_B}{P_B} \qquad V_C = \frac{nRT_C}{P_C} = \frac{nRT_B}{P_C}$$

,

$$\Rightarrow \Delta_e S_2 = \frac{P_B}{T_B}\left(\frac{nRT_B}{P_B} - \frac{nRT_B}{P_C}\right) = \mathrm{nR}\left(1 - \frac{P_B}{P_C}\right)$$

$$\Delta_e S_2 = 2 \times 2\left(1 - \frac{2{,}5}{1{,}25}\right) = -4 \; cal.K^{-1}$$

و منه نستنتج:

$$\Delta\sigma_{2crée} = \Delta S_2 - \Delta_e S_2 = -2{,}77 - (-4) = 1{,}23 \; cal.K^{-1}$$

1- التغير في أنتروبي النظام:ΔS

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 \;\Rightarrow\; \Delta S_{sys} = 5{,}47 - 2{,}77 = 2{,}7 cal.K^{-1}$$

2- التغير في الأنتروبي المتبادلة: $\Delta_e S$

$$\Delta_e S = \Delta_e S_1 + \Delta_e S_2 \;\Rightarrow\; \Delta_e S = 4{,}69 + (-4) = 0{,}69 \; cal.K^{-1}$$

3- التغير في الأنتروبي $\Delta\sigma_{crée}$:$crée$

$$\Delta\sigma_{crée} = \Delta\sigma_{1crée} + \Delta\sigma_{2crée} = 0{,}78 + 1{,}23 = 2{,}01 \; cal.K^{-1}$$

أو:

$$\Delta\sigma_{crée} = \Delta S_{sys} - \Delta_e S = 2{,}7 - 0{,}69 = 2{,}01 \; cal.K^{-1}$$

(أنتروبي التفاعلات)

سلسة رقم5

تمرين 1:

ليكن التفاعل التالي:

$$C_2H_2(g) + 2\ H_2(g) \rightleftharpoons C_2H_6(g)$$

- أحسب التغير في الأنتروبي لهذا التفاعل:

1- عند T=298 K

2- عند T=350K

يعطى عند 298 K:

المركب	S° (J/K.mol)	Cp (J/K.mol)
$C_2H_2(g)$	200,8	46,6
$C_2H_6(g)$	229,5	57,2
$H_2(g)$	130,6	29,0

نشير إلى أن السعة الحرارية هنا تعتبر ثابتة.

تمرين 2:

نعتبر التفاعل التالي:

$$HF(g) + HCl(g) \rightarrow H_2FCl(g)$$

1) أحسب أنتالبي التكوين القياسية لـ H_2FCl عند 298 K.
2) أحسب أنتروبي H_2FCl عند 298 K.
3) نعتبر التحول التالي عند ضغط ثابت:

$$H_2FCl\ _g(298\ K) \rightarrow H_2FCl\ _g(500\ K)$$

أ) أحسب كمية الحرارة Q_p المتبادلة خلال هذا التحول.

ب) أحسب السعة الحرارية C_p للجزيء H_2FCl.

ت) أحسب التغير في الأنتروبي لهذا التحول (تحول عكوس).

يعطى:

الأنتالبي القياسية للتفاعل: $HF_{(g)} + HCl_{(g)} \rightarrow H_2FCl_{(g)}$

$\Delta H_1^0 = -6{,}6\ KJ.mol^{-1}$ à 298 $K, \Delta H_2^0 = -5{,}4\ KJ.mol^{-1}$ à 500 K

التغير في الأنتروبي للتفاعل: $HF_{(g)} + HCl_{(g)} \rightarrow H_2FCl_{(g)}$ (à 298 K)

$$\Delta S^0 = -70{,}1\ J.K^{-1}\ \text{à}\ 298\ K$$

السعة الحرارية المولية عند ضغط ثابت (مستقلة عن درجة الحرارة):

$$HF_{(g)}C_p = 29{,}1\ J.K^{-1}mol^{-1}\ , HCl_{(g)}C_p = 29{,}1\ J.K^{-1}mol^{-1}$$

الأنتروبي عند 298 K:

$$S^0(HF_{(g)})\ \ C_p = 173{,}5\ J.K^{-1}mol^{-1},\quad S^0(HCl_{(g)})\ \ C_p = 186{,}6\ J.K^{-1}mol^{-1},$$

أنتالبي التكوين القياسية عند 298 K:

$$\Delta H_f^0(HF_{(g)}) = -270{,}9\ KJ.mol^{-1}, \Delta H_f^0(HCl_{(g)}) = -92{,}2\ KJ.mol^{-1}$$

تمرين 3:

تعتبر مصانع معالجة الغاز الطبيعي مصدر للتلوث الجوي من خلال إنتاجها لغازي H_2S وSO_2 و من أجل التقليل من هذا التلوث يمكن تحويل هذين الغازين إلى الكبريت السائل و بخار الماء وفقا للمعادلة التالية:

$$2H_2S_{(g)} + SO_{2(g)} \rightarrow 3S_{(l)} + 2H_2O_{(g)} \qquad (1)$$

هذه المعادلة تتم عند 130°C تحت الضغط الجوي و بوجود محفز صلب (alumine activé ou charbon).

1- أحسب التغير في أنثالبي التفاعل $\Delta H^{0\prime}$ عند 25°C للتفاعل التالي:

$$2H_2S_{(g)} + SO_{2(g)} \rightarrow 3S_{(S)} + 2H_2O_{(l)} \qquad (1')$$

2- أحسب التغير في أنثالبي التفاعل القياسي عند 130°C للتفاعل **(1)** .
3- أحسب الأنثروبي المطلق القياسي لمول من الكبريت السائل عند 130°C.
4- أحسب التغير في الأنتروبي للتفاعل عند 130°C مع افتراض أن التفاعل تام.

يعطى: أنثالبي التكوين القياسية (KJ/mol):

$$\Delta H_f^0(H_2S_{(gaz)}) = -20{,}15;\ \Delta H_f^0\left(SO_{2_{(gaz)}}\right) = -296{,}8;\ \Delta H_f^0(H_2O_{(liq)}) = -286$$

السعة الحرارية المولية عند ضغط ثابت (يفترض أنها مستقلة عن درجة الحرارة في المجال الحراري المعطى):

المركب	H_2S_{gaz}	SO_{2gaz}	H_2O_{liq}	H_2O_{gaz}	S_{solide}	S_{liq}
Cp(J/K.mol)	35,25	39,90	75,24	34,30	23,41	75,31

- درجة حرارة انصهار الكبريت: $T_f(S) = 119°C\ sous\ 1\ atm$
- أنتالبي انصهار الكبريت: $\Delta H_f^0(S) = 1{,}23\ KJ.mol^{-1}$
- الأنتروبيالمولي للكبريت عند 25°C: $S^0(S) = 31{,}85\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
- أنتالبيالتبخر للماء: $\Delta H_{vap}^0(H_2O) = 37{,}54\ KJ.mol^{-1}$

المركب	H_2O_{gaz}	SO_{2gaz}	H_2S_{gaz}
الأنتروبي المولية المطلقة عند 130°C(J/K.mol)	198	260,33	215,9

تمرين 4:

عند إضافة قطعة من معدن الحديد وزنها 4 Kg عند 982°C إلى وعاء يحتوي على 4.5 Kg من الماء و 2.2 Kg من الجليد درجة حرارته 0°C.

- أحسب درجة الحرارة النهائية و التغير في الأنتروبي مع العلم أن الوعاء معزول عن الوسط الخارجي.

يعطى:

$$Cp_{fer} = 0{,}122\ cal.K^{-1}.g^{-1}; \quad Cp_{eau} = 1\ cal.K^{-1}.g^{-1}$$

حرارة انصهار الجليد: $L_{fusion} = 80\ cal.g^{-1}$

تمرين 5:

نضع داخل أنبوب مغلق غير قابل للتشوه 36 g من الماء درجة حرارته 20°C. نضع هذا الأنبوب داخل مسعر حراري درجة حرارته ثابتة و هي 10°C-.

1) أحسب كمية الحرارة المعطاة من طرف الماء للمسعر الحراري، ما هو التغير في الأنتروبي الموافق؟
2) هل نستطيع استنتاج ما إذا كان التحول عكوسا أم غير عكوس؟
3) ما هو التغير في الأنتروبي للمسعر الحراري؟
4) هل التحول عكوس أم لا؟

يعطى عند(0°C ,1 atm):

$$Cp_{H_2O(l)} = 75{,}3\ \text{J}.K^{-1}mol^{-1}; Cp_{H_2O(S)} = 37{,}7\ \text{J}.K^{-1}mol^{-1}$$
$$\Delta H_{fusion}(H_2O) = 6{,}03KJ.mol^{-1}$$

تمرين 6:

مسعر حراري سعته الحرارية $C = 150\ J.K^{-1}$،يحتوي على m_1=200g من سائل عند درجة حرارة $T_1 = 20°C$ ، نضيف و بسرعة قطعة من النحاس كتلتها m_2=250g عند درجة حرارة $T_2 = 80°C$.

1) أحسب درجة حرارة الاتزان.
2) أحسب التغير في الأنتروبي لهذه العملية.

يعطى:

$$Cp_{liquide} = 2850\ \text{J}.K^{-1}Kg^{-1}; Cp_{cuivre} = 390\ \text{J}.K^{-1}Kg^{-1}$$

حلول سلسلة رقم5

تمرين 1:

$$C_2H_2(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons C_2H_6(g)$$

1) حساب التغير في أنتروبي التفاعل عند 298 K:

$$\Delta S_R(298\,k) = S°(C_2H_6, g, 298\,K) - S°(C_2H_2, g, 298\,K) - 2S°(H_2, g, 298\,K)$$

$$\Delta S_R(298\,k) = 229{,}5 - 200{,}8 - 2 \times 130{,}6 = -232{,}5 \ \text{J/K}$$

2) حسابالتغير في أنتروبي التفاعل عند 350 K:

لحساب التغير في أنتروبي التفاعل عند 350 Kنستعمل علاقة Kirchhoff:

$$\Delta S_R(350\,k) = \Delta S_R(298\,k) + \int_{298}^{350} \Delta n C_p \frac{dT}{T}$$

و: $\Delta nCp = Cp(C_2H_6, g, 298\,K) - Cp(C_2H_2, g, 298\,K) - 2Cp(H_2, g, 298\,K)$

$$\Delta nCp = 57{,}2 - 46{,}6 - 2 \times 29 = -47{,}4 \ \text{J/K}$$

و منه:

$$\Delta S_R(350\,k) = -232{,}5 - \int_{298}^{350} 47{,}4.\frac{dT}{T} = -232{,}5 - 47{,}4.Ln\frac{350}{298} = -240{,}1 \ \text{J/K}$$

تمرين 2:

1) إذا قمنا بتطبيق المبدأ الأول للترموديناميك على شكل قانون Hessعلى التفاعل التالي:

$$HF + HCl \rightarrow H_2FCl$$

عندK 298:

$$\Delta H_1^0 = \Delta H_f^0(H_2FCl) - \Delta H_f^0(HCl) - \Delta H_f^0(HF)$$

و منه:

$$\Delta H_f^0(H_2FCl) = \Delta H_1^0 + \Delta H_f^0(HCl) + \Delta H_f^0(HF)$$

$$\Delta H_f^0(H_2FCl) = -6{,}6 - 92{,}2 - 270{,}9 = -369{,}7\ kj.mol^{-1}$$

2) بتطبيق قانون Hess

$$\Delta S^0 = S^0(H_2FCl_{(g)}) - S^0(HCl_{(g)}) - S^0(HF_{(g)})$$

و منه:

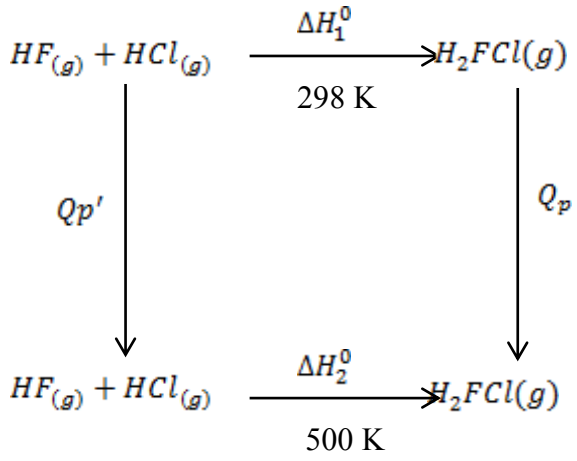
$$S^0(H_2FCl_{(g)}) = \Delta S^0 + S^0(HCl_{(g)}) + S^0(HF_{(g)})$$

$$S^0(H_2FCl_{(g)}) = -70{,}1 + 186{,}6 + 173{,}5 = 290\ J.K^{-1}mol^{-1}$$

3) لديناعند ضغط ثابت التحول التالي:

$$H_2FCl_{(g)}(298\ K) \rightarrow H_2FCl_{(g)}(500\ K)$$

يخضع هذا التحول للخطوات التالية:



عند ضغط ثابت يمكن كتابة:

$$\Delta H_1^0 + Q_p = Q'_p + \Delta H_2^0$$

$$\Delta H_1^0 = -6{,}6\ KJ \text{ à } 298\ K, \quad \Delta H_2^0 = -5{,}4\ KJ \text{ à } 500\ K$$

Q'_p: هي كمية الحرارة المتبادلة خلال عملية تسخين غازيHCl وHFمن298إلى 500K:

$$Q'_p = Q_{HCl} + Q_{HF}$$

نعلم أن:

$$Q = \Delta H = \int_{T1}^{T2} Cp.dT = Cp[T]_{T1}^{T2} = Cp(T_2 - T_1)$$

و منه:

$$Q_{HCl} = Q_{HF} = Cp(T_2 - T_1)$$

$$Q_{HCl} = Q_{HF} = 29{,}1(500 - 298) = 5878{,}2\ J = 5{,}88\ KJ$$

$$Q'_p = Q_{HCl} + Q_{HF} = +11{,}76\ KJ \text{(حرارة ممتصة)}$$

$$Q_p = Q'_p - \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 = +11{,}76 - (-6{,}6) - 5{,}4 = 12{,}96\ KJ$$

حسب الحلقة المبينة أعلاهQ_pهي كمية الحرارة اللازمة لتسخين H_2FCl:

$$Q_p = Cp_{(H_2FCl)}(T_2 - T_1)$$

و منه:

$$Cp = \frac{Qp}{T2 - T1} = \frac{12{,}96.10^3}{500 - 298} = 64{,}16\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

بما أن التحول $H_2FCl_{(g)}(298\ K) \rightarrow H_2FCl_{(g)}(500\ K)$ يتم بصفة عكوسة يمكن كتابة:

$$\Delta S^0 = \int_{T1}^{T2} Cp.\frac{dT}{T} = Cp[Ln\ T]_{T1}^{T2} = Cp\ Ln\ \frac{T_2}{T_1} = 64{,}16.Ln\frac{500}{298} = 33{,}2\ J.K^{-1}$$

تمرين 3:

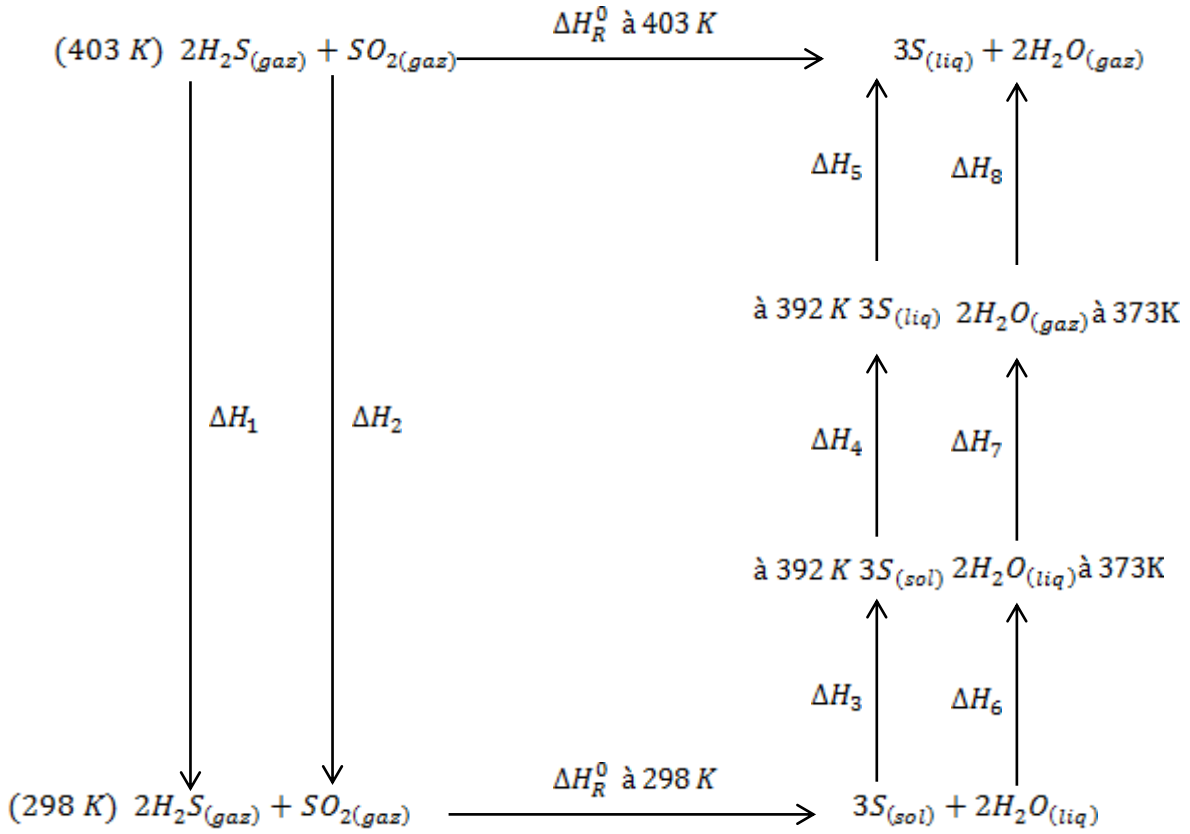
بما أن التفاعل الكيميائي يتم عند الضغط الجوي (ضغط ثابت) فإن الحرارة المنتشرة تساوي إلى التغير في الأنتالبي:

1) نستطيع من أجل التفاعل (1') كتابة:

$$\Delta H_R^0 = 2\ \Delta_f^0(H_2O_{(liq)}) + 3\ \Delta H_f^0(S_{(solide)}) - 2\Delta H_f^0(H_2S_{(gaz)}) - \Delta H_f^0\left(SO_{2_{(gaz)}}\right)$$

$$\Delta H_R^0 = 2\ (-286) + 0 - (-20{,}15) - (-296{,}8) = -234{,}9\ KJ$$

2) عند 130°C (403 K) يكون الماء على شكل بخار و الكبريت على شكل سائل، الحلقة التالية تسلط الضوء على مختلف التحولات الممكنة:



$$\Delta H_R^0(403\ K) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_R^0(298\ K) + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7 + \Delta H_8$$

$$\Delta H_R^0(403\ K) = \int_{403}^{298} 2Cp\,(H_2S)dT + \int_{403}^{298} Cp\,(SO_2)dT + \Delta H_R^0(298\ ) + \int_{298}^{392} 3Cp\,(S_{Sol})dT + 3\Delta H_f(S) + \int_{392}^{403} 3Cp\,(S_{liq})dT + \int_{298}^{373} 2Cp\,(H_2O_{liq})dT + 2\Delta H_{vap}(H_2O) + \int_{373}^{403} 2Cp\,(H_2O_{gaz})dT$$

ومنه:

$$\Delta H_R^0(403\ K) = -145{,}29\ KJ$$

3) الأنتروبي دالة حالة:

$$S_{403}^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^{392} \frac{Cp(S_{Sol})}{T}dT + \frac{\Delta H_f^0}{392} + \int_{392}^{403} \frac{Cp(S_{liq})}{T}dT$$

و منه:

$$S_{403}^0 = S_{298}^0 + Cp(S_{Sol})\ Ln\frac{392}{298} + \frac{\Delta H_f^0}{392} + Cp(S_{liq})\ Ln\frac{403}{392} = 43{,}49\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

4) نستطيع من أجل التفاعل (1) عند 403 K كتابة:

$$\Delta S_R^0(403) = 2S^0(H_2O_{(gaz)}) + 3\ S^0(S_{(liq)}) - S^0(SO_{2(gaz)}) - 2S^0(H_2S_{(gaz)})$$

$$\Delta S_R^0(403) = -165{,}66\ J.K^{-1}$$

تمرين 4:

التحول عبارة عن تبادل حراري بسيط بين الحديد و الماء.

- كمية الحرارة المقدمة (perdus)من طرف الحديد هي:

$$Q_f = m_{fer}.Cp_{fer}.(T_{finale} - 1255) = 4.10^3 \times 0{,}122\ (T_{finale} - 1255)$$

كمية الحرارة الممتصة(reçue)من طرف الماء هي:

$$Q_R = m_{glae}.L_f + (m_{glae} + m_{eau}).Cp_{H20(l)}(T_{finale} - 273)$$
$$Q_R = 2{,}2.10^3.80 + (2{,}2 + 4{,}5).10^3.1.(T_{finale} - 273)$$

بما أن الوعاء معزول عن الوسط الخارجي فإن:

$$Q = Q_f + Q_R = 0$$

و منه:

$$4.10^3 \times 0{,}122\ (T_f - 1255) + 2{,}2.10^3.80 + (2{,}2 + 4{,}5).10^3.1.(T_f - 273) = 0$$
$$T_f = 315{,}18\ K$$

- التغير في الأنتروبي:

$$\Delta S_T = \Delta S_{eau} + \Delta S_{fer}$$

حيث:

$$\Delta S_{eau} = \frac{glace.\ L_f}{273} + \int_{273}^{T_f} (m_{glace} + m_{eau}).Cp_{H20(l)} \frac{dT}{T}$$

ومنه:

$$\Delta S_{eau} = \frac{m_{glace}.\ L_f}{273} + (m_{glace} + m_{eau}).Cp_{H20(l)} Ln \frac{T_{finale}}{273}$$

$$\Delta S_{eau} = \frac{2{,}2.10^3.80}{273} + (2{,}2 + 4{,}5).10^3.1.Ln \frac{315{,}18}{273} = 1{,}6\ Kcal.K^{-1}$$

بالنسبة للحديد:

$$\Delta S_{fer} = \int_{1255}^{T_{finale}} m_{fer}.Cp_{fer} \frac{dT}{T} = m_{fer}.Cp_{fer}.Ln \frac{T_{finale}}{1255}$$

و منه:

$$\Delta S_{fer} = 4.10^3 \times 0{,}122.Ln \frac{315{,}18}{1255} = -0{,}674\ Kcal.K^{-1}$$

في الأخير:

$$\Delta S_T = \Delta S_{eau} + \Delta S_{fer} = 1{,}6 - 0{,}674 = 0{,}926\ Kcal.K^{-1}$$

تمرين 5:

تبريد الماء من 20°C إلى -10°C:

$$\underset{T_1 = 293\ K}{H_2O(l)} \xrightarrow{Q_1, \Delta S_1} \underset{T_2 = 273\ K}{H_2O(l)} \xrightarrow{Q_2, \Delta S_2} \underset{T_2 = 273\ K}{H_2O(s)} \xrightarrow{Q_3, \Delta S_3} \underset{T_1 = 263\ K}{H_2O(s)}$$

1) كمية الحرارة المعطاة من طرف الماء للمسعر الحراري تعطى بـ:

- **تبريد متساوي الضغط من T_1=293K إلى $T_2 = 273\ K$:**

$$Q_1 = n.Cp_{H_2O(l)}(T_2 - T_1) = \frac{36}{18}.75{,}3(273 - 293) = -3012\ J$$

$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ_p}{T} = \int \frac{dH_1}{T} = \int_{T_1}^{T_2} nCp_{H_2O(l)} \frac{dT}{T} = n\,Cp_{H_2O(l)} Ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_1 = \frac{36}{18}.75{,}3.Ln \frac{273}{293} = -10{,}65\ J.K^{-1}$$

- **تغير الحالة الفيزيائية لـ 2 مول من الماء:**

$$Q_2 = -n.\Delta H_{fusion(H2O)} = -2 \times 6030 = -12060\ J$$

$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{-12060}{273} = -44{,}17\ J.K^{-1}$$

- تبريد متساوي الضغط من $T_1 = 273$ إلى $T_2=263K$:

$$Q_3 = n.Cp_{H_2O(S)}(T_3 - T_2) = \frac{36}{18}.37{,}7.(263 - 273) = -754\ J$$

$$\Delta S_3 = \int \frac{dQ_p}{T} = \int \frac{dH_3}{T} = \int_{T_2}^{T_3} nCp_{H_2O(S)} \frac{dT}{T} = n\,Cp_{H_2O(S)} Ln \frac{T_3}{T_2}$$

$$\Delta S_3 = \frac{36}{18}.37{,}7.Ln \frac{263}{273} = -2{,}814\ J.K^{-1}$$

$$Q_T = Q_1 + Q_2 + Q_3 = -3012 - 12060 - 754 = -15826\ J$$
$$\Delta S_{système} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -10{,}65 - 44{,}17 - 2{,}814 = -57{,}63\ J$$

2) لا نستطيع استنتاج ما إذا كان التحول عكوسا أم لا لأننا ركزنا فقط على التغير في أنتروبي النظام.
3) الحرارة الممتصة من طرف المسعر الحراري هي:

$$Q_{TH} = -Q_T = +15826\ J = 15{,}826\ KJ$$

أما التغير في الأنتروبي للمسعر الحراري هو:

$$\Delta S_{TH} = \frac{Q_{TH}}{T_{TH}} = \frac{+15826}{263} = 60{,}175\ J.K^{-1}$$

لاستنتاج ما إذا كان التحول عكوسا أم لا يجب حساب التغير في الأ نتروبي الكلي:

$$\Delta S_T = \Delta S_{système} + \Delta S_{TH} = -57{,}63 + 60{,}175 = +2{,}54\ J.K^{-1}$$

- بما أن التغير في الأ نتروبي الكلي موجب($\Delta S_T > 0$) نستطيع استنتاجأن التحول غيرعكوس.

تمرين 6:

1) لتكن Q_1 الطاقة الحرارية الممتصة من طرف السائل و المسعر الحراري للمرور من $T_1 = 20°C$ إلى T_e:

$$Q_1 = (m_1 Cp_{(liquide)} + C).(T_e - T_1)$$

$$Q_1 = (200 \times 10^{-3} \times 2850 + 150).(T_e - 20) = 720\ T_e - 14400\ J.$$

لتكن Q_2 الطاقة الحرارية المفقودة من طرف قطعة النحاس للمرور من $T_2 = 80°C$ إلى T_e:

$$Q_2 = m_2 Cp_{(cuivre)}.(T_e - T_2)$$

$$Q_2 = (250 \times 10^{-3} \times 390).(T_e - 80) = 97{,}5\ T_e - 7800\ J.$$

النظام (سائل، نحاس و المسعر) نظام معزول ومنه:

$$Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow 720\ T_e - 14400 + 97{,}5\ T_e - 7800 = 0 \Rightarrow 817{,}5\ T_e = 22200$$

و منه:

$$T_e = 27{,}16°C.$$

2) التغير في الأنتروبي خلال هذه العملية:

- التغير في الأنتروبي خلال عملية تسخين السائل و المسعر من 293 إلى 300,16 K:

$$\Delta S_1 = (m_1 Cp_{(liquide)} + C)\int_{293}^{300,16} \frac{dT}{T} = (200 \times 10^{-3} \times 2850 + 150) Ln \frac{300,16}{293}$$

$$\Delta S_1 = 17,38\ \text{J}.K^{-1}$$

- التغير في الأنتروبي خلال عملية تبريد النحاس من 353 إلى 300,16 K:

$$\Delta S_2 = m_2 Cp_{(cuivre)} \int_{353}^{300,16} \frac{dT}{T} = 250 \times 10^{-3} \times 390\ Ln \frac{300,16}{353} = -15,8\ \text{J}.K^{-1}$$

الأنتروبي الكلي:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 17,38 - 15,8 = 1,58\ \text{J}.K^{-1}$$

القيمة المتحصل عليها موجبة، و منه نستنتج أن العملية غير عكوسة.

الأنتالبي الحرة

سلسة رقم6

تمرين 1:

تعطى درجة غليان و أنتالبي التبخر للايثانول بالقيمتين 78.4°C و853J/g على التوالي.
أحسب التغير في الأنتالبي ΔH و التغير في الأنتالبي الحرة ΔG لتحول 1 مول من هذا الكحول، من الحالة $A(C_2H_5OH_{(l)},$ T=78.4°C, P= 1 atm) إلى الحالة $B(C_2H_5OH_{(g)},$ T=78.4°C, P= 0.1 atm)

تمرين 2:

لمعرفة التغير في الأنتالبي الموافق لتجفيف ملح مائي، نقوم بدراسة التفاعل التالي:

$$CuSO_4,5H_2O_{(s)} \leftrightarrow CuSO_4,3H_2O_{(s)} + 2H_2O_{(g)}$$

نقوم بقياس الضغوط الجزئية لبخار الماء الناتج عند درجتي حرارة مختلفتين نحصل على ما يلي:

T	$25°C$	$30°C$
$P\ (atm)$	1.10^{-2}	$1,5\ .10^{-2}$

1) أحسب الأنتالبي و الأنتالبي الحرة الموافقة لتحرير 1 مول من الماء عند 25°C (نفرض أن ΔG و ΔH ثابتتين بين 25°C و 30°C).
2) علق على الاشارات المتحصل عليها.
3) قارن بين قيمة ΔG المتحصل عليها و ΔG التي يمكن حسابها انطلاقا من المعطيات الترموديناميكية التالية:

المركب	H_2O	$CuSO_4,3H_2O$	$CuSO_4,5H_2O$
$\Delta G^0_{f(298)}\ (KJ.mol^{-1})$	-228,4	-1398,6	-1878,1

تمرين 3:

تفاعل تكوين الأمونياك يكون كالآتي:

$$^1/_2\ N_{2\,(g)} + {}^3/_2\ H_{2\,(g)} \leftrightarrow NH_{3\ (g)}$$

مع العلم أن: التغير في الأنتالبي الحرة $\Delta G^\circ_R(298\ K) = -16{,}64\ KJ.mol^{-1}$، و التغير في الأنتالبي ثابت و يساوي $-46{,}19\ KJ.mol^{-1}$.

- أحسب التغير في الأنتالبي الحرة عند $350\ K$.

تمرين 4:

علما أن انتالبي التكوين القياسية لتشكيل اليوريا في الحالتين الصلبة و المنحلة في الماء عند درجة حرارة 27°C و ضغط 1atm هما:

$$\Delta H°_{f,urée,S} = -332{,}85\ KJ.mol^{-1};\ \Delta H°_{f,urée,aq} = -318{,}93\ KJ.mol^{-1}$$

1) أحسب كمية الحرارة الممتصة عند انحلال مول واحد من اليوريا الصلبة في الماء.
2) ما هي إشارة تغير الأنتالبي الحرة لقياسية $\Delta G°_{diss}$ لعملية انحلال اليوريا كي تتم بطريقة تلقائية؟

3) استنتج أصغر قيمة لتغير الأنتروبي القياسي لعملية انحلال مول واحد من اليوريا بطريقة تلقائية عند 27°C.
4) علما أن الانتالبي الحرة القياسية لتشكيل اليوريا في الحالين الصلبة و المنحلة في الماء عند درجة حرارة 27°C و ضغط 1atm هما:

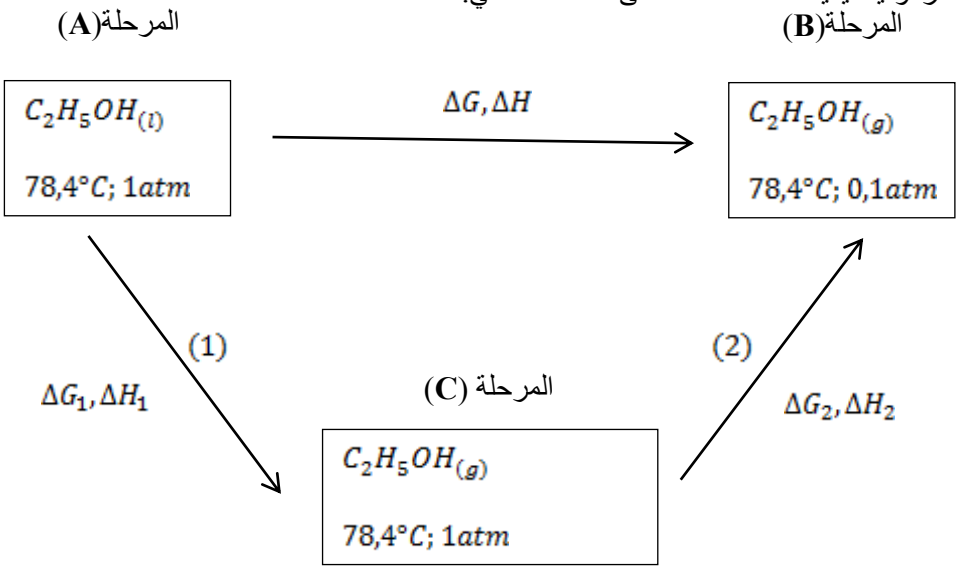
$$\Delta G°_{f,urée,S} = -196{,}96\ KJ.mol^{-1};\ \Delta G°_{f,urée,aq} = -203{,}64\ KJ.mol^{-1}$$

أحسب التغير في الأنتروبي القياسي لعملية انحلال مول واحد من اليوريا عند درجةحرارة 27°C و ضغط 1atm.

حلول سلسلة رقم6

تمرين 1:

مختلف التحولات الترموديناميكية الممكنة ممثلة على المخطط التالي:



حسب المخطط:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2; \quad \Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$$

نقسم التحول إلى مرحلتين:

- **المرحلة (1):** تمثل مرحلة غليان الايثانول (حالة اتزان) ففي هذه الحالة:

$$\Delta G_1 = 0$$

$$\Delta H_1 = 46 \times 853 = 39{,}2 \times 10^3\ J = 39{,}2\ KJ$$

- **المرحلة (2):** تمثل مرحلة تمدد متساوي درجة الحرارة للإيثانول في حالته الغازية (نفترض أنه غاز مثالي)من ضغط $P_1 = 1\ atm$ إلى $P_2 = 0{,}1\ atm$:

$$\Delta H_2 = 0$$

$$\Delta G_2 = nRT\ Ln\frac{P_2}{P_1} = 8{,}32 \times 351{,}4\ Ln\frac{0{,}1}{1} = -6716\ J = -6{,}7\ KJ$$

بالنسبة للتحول من Aإلى B لدينا:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = 0 - 6{,}7 = -6{,}7\ KJ$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 39{,}2 + 0 = 39{,}2\ KJ$$

تمرين 2:

1) لدينا التفاعل التالي:

$$CuSO_4, 5H_2O_{(s)} \leftrightarrow CuSO_4, 3H_2O_{(s)} + 2H_2O_{(g)}\ (1)$$

- **حساب $\Delta H^0_{(298)}$:**

$$K_p = \left(P_{H_2O}\right)^2 = P^2 \quad (2)$$

و

$$\frac{dLn\,K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3)$$

$$(2)+(3) \Rightarrow \frac{dLnP^2}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \Rightarrow \Delta H = 2R\frac{T_1T_2}{T_2-T_1}Ln\frac{P_2}{P_1} \qquad (4)$$

من أجل

$$T_1 = 298\ \text{K et}\ P_1 = 1.10^{-2}\ atm;\ T_2 = 303\text{K et}\ P_2 = 1{,}5.10^{-2}\ atm$$

نتحصل على:

$$\Delta H = 2 \times 8{,}32 \times \frac{298 \times 303}{303-298} Ln\frac{1{,}5}{1} = 121{,}83.10^3\ J/mol$$

هذه النتيجة موافقة لتحرير 2 مول من الماء، من أجل تحرير 1 مول من الماء $\Delta H° = 60{,}92\ KJ.mol^{-1}$

- **حساب $\Delta G^0_{(298)}$:**

$$\Delta G° = -RTLnK_p \quad (5)$$

$$(2)+(5) \Rightarrow \Delta G° = -RTLn(P^2)$$

من أجل: $T = 298\ \text{K}$ و $1.10^{-2}\ atm$ نتحصل على:

$$\Delta G° = -8{,}32 \times 298\ Ln\ (1.10^{-2})^2 = 22{,}83.10^3\ J/mol$$

من أجل تحرير 1 مول من الماء:

$$\Delta G° = 11{,}42\ KJ.mol^{-1} \quad (7)$$

2) تجفيف كبريتات النحاس المائي عند25°C و1 atm لا يتم بصفة تلقائية($\Delta G° = 11{,}42\ KJ > 0$)، من أجل أن يتم هذا التفاعل يجب القيام بعملية تسخين($\Delta H° = 60{,}92\ KJ > 0$).

3) لأجل سريان التفاعل في الاتجاه 1 تحسب $\Delta G°$ كما يلي:

$$\Delta G° = 2\ \Delta G^0_{f(H_2O_{(g)})} + \Delta G^0_{f(CuSO_4,3H_2O_{(s)})} - \Delta G^0_{f(CuSO_4,5H_2O_{(s)})}$$

$$\Delta G° = 2(-228{,}4) + (-1398{,}6) - (-1878{,}1) = 22{,}7\ KJ$$

هذه النتيجة موافقة لتحرير 2 مول من الماء، من أجل تحرير 1 مول من الماء $\Delta G° = 11{,}35\ KJ.mol^{-1}$ (و هي قيمة قريبة جدا من 7).

تمرين 3:

لحساب $\Delta G^\circ_R(350\ K)$ نستعمل علاقة Gibbs-Helmoltz:

$$\frac{d\left(\Delta G_R^\circ/_T\right)}{dT} = -\frac{\Delta H_R^\circ}{T^2} \Rightarrow \int_{\frac{\Delta G_{R(298)}^\circ}{298}}^{\frac{\Delta G_{R(350)}^\circ}{350}} d\left(\frac{\Delta G_R^\circ}{T}\right) = \int_{298}^{350} \frac{\Delta H_R^\circ}{T^2} dT$$

باعتبار أن التغير في الأنتالبي ثابت نحصل على:

$$\frac{\Delta G_R^\circ(350\,K)}{350} - \frac{\Delta G_R^\circ(298\,K)}{298} = \Delta H_R^\circ\left(\frac{1}{350} - \frac{1}{298}\right)$$

و منه:

$$\frac{\Delta G_R^\circ(350\,K)}{350} = \frac{-16{,}64}{298} + (-46{,}19)\left(\frac{1}{350} - \frac{1}{298}\right) \Rightarrow \Delta G_R^\circ(350\,K) = -11{,}48\ KJ.mol^{-1}$$

تمرين 4:

$$urée,(S) \rightarrow urée,(aq)$$

1) حساب كمية الحرارة الممتصة عند انحلال مول واحد من اليوريا الصلبة في الماء.

$$\Delta H°_{diss} = \Delta H°_{f,urée,aq} - \Delta H°_{f,urée,S} = -318{,}93 + 332{,}85 = 13{,}92\ KJ.mol^{-1}$$

2) لكي يتم انحلال اليوريا بطريقة تلقائية يجب أن يكون $\Delta G°_{diss} < 0$.

3) أصغر قيمة لـ$\Delta S°_{diss}$لكي يتم الانحلال تلقائيا عند27°C.

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° < 0$$
$$\Rightarrow \Delta S° > \frac{\Delta H°}{T}$$

أصغر قيمة:

$$\Delta S° = \frac{\Delta H°}{T} = \frac{13{,}92.10^3}{300} = 64{,}4\ J.K^{-1}mol^{-1}$$

4) حساب$\Delta S°_{diss}$:

$$\Delta G°_{diss} = \Delta G°_{f,urée,aq} - \Delta G°_{f,urée,S} = -203{,}64 + 196{,}96 = -6{,}68\ KJ.mol^{-1}$$

$$\Delta G°_{diss} = \Delta H°_{diss} - T\Delta S°_{diss}$$

$$\Delta S°_{diss} = \frac{\Delta H°_{diss} - \Delta G°_{diss}}{T} = \frac{13920 - 6680}{300} = 24.13\ J.mol^{-1}$$

الاتزان الكيميائي

سلسة رقم7

تمرين 1:

يتم تحقيق الاتزان التالي عند درجة حرارة عالية و ضغط كلي مساوي لـ1atm.

$$2\,CO(g) \leftrightarrow CO_2(g) + C(s)$$

أحسب عندT=298K:

1-التغير في الأنتالبي القياسي للتفاعل$\Delta H_R°$
2-التغير في أنتروبي التفاعل$\Delta S_R°$
3-التغير في الأنتالي الحرة للتفاعل$\Delta G_R°$
4-ثابت الاتزانKp
أحسب درجة الحرارة عند ضغط كلي 1 atm عندما يكون لدينا:
1-99%مول منCO.
2-90%مول منCO.
3-50%مول منCO.

6)- كيف يتطور هذاالتوازن:
أ) إذا قمنا برفع درجة الحرارة.
ب) إذا قمنا برفع الضغط.
ت) إذا أضفنا الكربون.

مع العلم أن $\Delta nCp(R)=0$ بين298و درجات الحرارة المطلوب حسابها.
يعطى:

المركب	$\Delta H^0_{f(298)}\,(cal.mol^{-1})$	$S^0_{(298)}\,(cal.K^{-1}mol^{-1})$
$CO_{(g)}$	-26400	47,32
$CO_{2(g)}$	-94050	51,06
$C_{(s)}$	0	01,36

تمرين 2:

إن ثابت اتزان التفاعل التالي: $N_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \leftrightarrow 2NO_{\,(g)}$
يساوي$6{,}84.10^{-9}$عند1000 Kو يساوي$3{,}61.10^{-4}$عند2000 K.
أحسب التغير في أنتالبي التفكك لـ 1 مول من أحادي أكسيد الآزوت مع افتراض أن هذه القيمة ثابتة في مجال تغير درجة الحرارة المعطى.

تمرين 3:

1- أكتب تفاعل تشكيل الماء الأكسجيني انطلاقا من $H_{2\,(gaz)}$ و $O_{2(gaz)}$.
2- أحسب أنتالبي التكوين القياسية $\Delta H°_f$، أنتروبيالتكوين القياسية $\Delta S°_f$وأنتالبي التكوين القياسية الحرة$\Delta G°_f$ للماء الأكسجيني في الحالة السائلة.
3- هل الماء الأكسجيني مستقر مقارنة بعناصره ؟
4- تستطيع أن تتفكك الجزيئة $H_2O_{2(liq)}$إلى ماء و $O_{2(gaz)}$. أكتب معادلة الاتزان (مع العلم أنه يتشكل 1 مول من O_2).
5- أحسبالتغير في الأنتالبي الحرة لهذا التفاعل.
6- أحسب ثابت الاتزان الترموديناميكي لهذا التفاعل.
7- هل الماء الأكسجيني مستقر مقارنة مع الماء و الأكسجين ؟

يعطى عند 298 K:

المركب	$\Delta H_f°$ (KJ/ mol)	S° (J/K.mol)
H_2O_2 (l)	-187,6	143
H_2O (l)	-285,6	70
O_2(g)	0	205
H_2(g)	0	130

تمرين 4:

ليكن الاتزان التالي:

$$N_2O_4 \rightarrow 2\ NO_2$$

داخل إناء فارغ حجمه 5,9 l وعند 27°C نضع 18,4 g من N_2O_4، عند الاتزان الضغط يبلغ القيمة 1atm.
لنفس الكتلة من N_2O_4 وعند درجة حرارة 110°C، ضغط الاتزان 1atm نتحصل عليه من أجل حجم قدره 12,14 l.

1) أحسب معاملات التفكك لـ N_2O_4 عند درجة حرارة 27°C و عند 110°C.
2) استنتج ثابت الاتزان K لهاتين الدرجتين من الحرارة.
3) أحسب الأنتالبي $\Delta H°$ لهذا التفاعل.

تمرين 5:

1) أكمل جدول المعطيات الترموديناميكية التالي عند درجة حرارة 298 K= T_0.

المركب	$N_{2(gaz)}$	$O_{2(gaz)}$	$NO_{(gaz)}$
Cp(J/K.mol)	29,12	29,36	29,86
S°(J/K.mol)	191,49	205,03	210,62
$\Delta H_f°$(KJ/ mol)	?	?	90,37
$\Delta G_f°$(KJ/ mol)	?	?	?

2) ليكن الاتزان الغازي التالي:

$$N_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \leftrightarrow 2\ NO_{(g)}\ (\mathbf{1})$$

أحسب أنتالبي التفاعل**(1)** عند درجة الحرارة 318 K= T_1 باعتبار أن السعة الحرارية للغازات ثابتة في المجال الحراري المعطى.

3) أحسب ثات الاتزان الكيميائي عند درجة الحرارة T_1.

نفترض أن الهواء يتكون من 20 % أكسجين و 80 % آزوت.

حلول سلسلة رقم7

تمرين 1:

1) أنتالبي التفاعل تعطى بعلاقةHess:

$$\Delta H_{R\,à\,298}{}^{\circ} = \Delta H_{f}^{0}{}_{CO_{2\,(g)}} - 2\Delta H_{f}^{0}{}_{CO_{(g)}}$$

و منه:

$$\Delta H_{R\,à\,298}{}^{\circ} = -94050 + 2 \times (-26400) = -146850\ cal.mol^{-1}$$

2) أنتروبي التفاعل:

$$\Delta S^{\circ}{}_{R\,à\,298}{}^{\circ} = S^{0}{}_{CO_{2\,(g)}} + S^{0}{}_{C_{(g)}} - 2S^{0}{}_{CO_{(g)}}$$

و منه:

$$\Delta S^{\circ}{}_{R\,à\,298}{}^{\circ} = 51{,}06 + 1{,}36 - 2 \times 47{,}32 = -42{,}22\ cal.K^{-1}$$

3) الأنتالبي الحرة للتفاعل:

$$\Delta G^{\circ}{}_{R\,à\,298} = \Delta H^{0}_{R\,à\,298} - T\Delta S^{\circ}{}_{R\,à\,298} = -146850 + 298 \times 42{,}22 = -134268.44\ cal.mol^{-1}$$

عبارة ثابت الاتزان:

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G^{\circ}R}{R}}$$

و منه:

$$K_p = e^{\frac{+134268.44}{2\times 298}} = 1{,}29.10^{-21}$$

4) يمكن التعبير عن ثابت الاتزان عند Tكما يلي:

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P^2{}_{CO}} = \frac{X_{CO_2}.P}{(X_{CO}.P)^2} = \frac{1 - X_{CO}}{X^2{}_{CO}}.\frac{1}{P} \qquad (p = 1\ atm)$$

- لحساب درجة الحرارة نحسب ثابت الاتزان لكل قيمة معطاة لـ CO.

CO%	99	90	50
Kp	$1{,}02.10^{-2}$	0,123	2

من جهة أخرى ثابت الاتزان مرتبط بالأنتالبي الحرة بالعلاقة:

$$\Delta G^{\circ}{}_{R\,à\,T} = -RTLnK_p$$

أما عبارة الأنتالبي الحرة للتفاعل فتعطى بالعلاقة:

$$\Delta G^{\circ}{}_{R\,à\,T} = \Delta H^{0}_{R\,à\,T} - T\Delta S^{\circ}{}_{R\,à\,T}$$

لحساب التغير في الانتالبي التفاعل عند Tنطبق علاقةKirchhoff:

$$\Delta H^{\circ}{}_{R\,à\,T} = \Delta H^{\circ}{}_{R\,à\,298\,K} + \int_{298}^{T} \Delta n C_p dT$$

مع العلم أن:

$$\Delta nC_p = 0 \Rightarrow \Delta H°_{R\,à\,T} = \Delta H°_{R\,à\,298\ K} = \Delta H°_T$$

بنفس الطريقة نحسب التغير في الأنتروبي:

$$\Delta S°_{R\,à\,T} = \Delta S°_{R\,à\,298\ K} = \Delta S°_T$$

و منه نستطيع استنتاج قيمة التغير في الأنتالبي الحرة عند T:

$$\Delta G°_{R\,à\,T} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S°_{298}$$

و منه:

$$\Delta H^0_{298} - T\Delta S°_{298} = -RTLn\ Kp \Rightarrow T = \frac{\Delta H^0_{298}}{\Delta S°_{298} - RLn\ Kp}$$

نتحصل على القيم التالية:

Kp	$1{,}02.10^{-2}$	0,123	2
T(K)	1248	1084,5	946

5) تطور التوازن يكون كما يلي:

أ) إذا قمنا بالزيادة في درجة الحرارة التوازن ينزاح في الاتجاه الماص للحرارة، يعني في اتجاه تكوينCO.
ب) إذا قمنا بالزيادة في الضغط التوازن ينزاح في اتجاه نقصان عدد المولات، يعني في اتجاه تكوينCO_2.
ت) اضافة الكربون لا يؤثر على الاتزان.

تمرين 2:

يمكن حسابΔHباستعمال علاقة Van't Hoff:

$$\frac{dLnK_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \Rightarrow \text{Ln}\frac{K_{P\,2000\ K}}{K_{P\,1000\ K}} = \frac{\Delta H}{2}\left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{2000}\right)$$

و منه:

$$\text{Ln}\frac{3{,}61.10^{-4}}{6{,}84.10^{-9}} = \frac{\Delta H}{2}\left(\frac{10^3}{2.10^6}\right) \Rightarrow \Delta H = 43200\ cal = 43{,}2\ Kcal$$

حسب التفاعل الكيميائي فهو تفاعل تكوين 2 مول من NO، التغير في الأنتالبي لتفكك 1 مول من أحادي أكسيد الآزوتNO يساوي:

$$\Delta H = -{}^1\!/_2 . 43{,}2 = -21{,}6\ Kcal$$

تمرين 3:

1) تفاعل تشكيلH_2O_2:

$$H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \rightarrow H_2O_{2(liq)}$$

2) حساب أنتالبي التكوين القياسية $\Delta H°_f$، أنتروبيالتكوين القياسية $\Delta S°_f$وأنتالبي التكوين القياسية الحرة$\Delta G°_f$ للماء الأكسجيني في الحالة السائلة بتطبيق قانون Hess :

$$\Delta H°_R = \sum \Delta H°_{f(produit)} - \sum \Delta H°_{f(réactif)}$$

$$\Delta H°_R = \Delta H°_f(H_2O_{2(l)}) - \Delta H°_f\left(H_{2(g)}\right) - \Delta H°_f\left(O_{2(g)}\right) = \Delta H°_f(H_2O_{2(l)})$$

$\Delta H°_f\left(H_{2(g)}\right) = \Delta H°_f\left(O_{2(g)}\right) = 0$ و منه: $\Delta H°_R = -187{,}6\ KJ.$

$$\Delta S°_R = S°_f(H_2O_{2(l)}) - S°_f\left(H_{2(g)}\right) - S°_f\left(O_{2(g)}\right)$$

$$\Delta S°_R = 143 - 205 - 130 = -192\ J.K^{-1}$$

$$\Delta G°_R = \Delta H°_R - T.\Delta S°_R$$

$$\Delta G°_R = -187{,}6 - 298(-192.10^{-3}) = -130{,}36\ KJ.$$

3) الماء الأكسجيني مستقر مقارنة مع عناصره، لأن $\Delta G°_R < 0$. تفاعل تكوين الماء الأكسجيني انطلاقا من H_2 وO_2 تلقائي.

4) تفاعل تفكيك H_2O_2:

$$2\ H_2O_{2(g)} \leftrightarrow 2\ H_2\ O_{(liq)} + O_{2(g)}$$

5) حسابالتغير في الأنتالبي الحرة لـ $H_2O_{2(liq)}$:

6) بتطبيق قانون Hess:

$$\Delta H°_R = 2\ \Delta H°_f(H_2O_{(liq)}) + \Delta H°_f\left(O_{2(g)}\right) - 2\ \Delta H°_f(H_2O_{2(liq)})$$
$$\Delta H°_R = 2\ (-285{,}6) - 2(-187{,}6) = -196\ KJ.$$
$$\Delta S°_R = 2\ S°(H_2O_{(liq)}) + S°\left(O_{2(g)}\right) - 2\ S°(H_2O_{2(liq)})$$
$$\Delta S°_R = 205 + 2(70) - 2\ (143) = 59J.K^{-1}$$
$$\Delta G°_R = \Delta H°_R - T.\Delta S°_R$$

$$\Delta G°_R = -196 - 298(59.10^{-3}) = -213{,}6\ KJ.$$

7) ثابت الاتزانK:

$$K = \frac{[H_2\ O]^2.P_{O_2}}{[H_2\ O_2]^2}$$

$$K = e^{\frac{-\Delta G°_R}{RT}} = e^{\frac{-213{,}6}{8{,}32.10^{-3}.298}} = 2{,}7.10^{37}$$

8) الماء الأكسجيني غير مستقر مقارنة مع الماء و الأكسجين، لأن $\Delta G°_R < 0$. تفاعل تفكك الماء الأكسجيني تلقائي.

تمرين 4:

1) عدد المولات الابتدائي:

$$a = \frac{18,4}{92} = 0,2\ mole$$

	N_2O_4	$\rightarrow$	$2\ NO_2$	n_T
Initial	a		0	0
Equilibre	$a(1-\alpha)$		$2a\alpha$	$a(1+\alpha)$

انطلاقا من قانون الغازات المثالية: $PV = n_T RT$

$$\Rightarrow 1 + \alpha = \frac{PV}{aRT}$$

àT$_1$=300K $\Rightarrow \alpha_1$=0.198 ; àT$_2$ =383K$\Rightarrow \alpha_2$ =0.932

2) ثابت الاتزان:

$$K = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}P$$

عند $_1 = 300\ K$ و $\alpha_1 = 0,198$ نجد: $K_1 = 0,163$.

عند $_2 = 383\ K$ و $\alpha_2 = 0,932$ نجد: $K_2 = 26,45$.

3) انطلاقا من قيمتي K، نستطيع حساب التغير في الأنتالبي $\Delta H°$ لهذا التفاعل باستعمال علاقة Van't Hoff:

$$Ln\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow \Delta H° = R\frac{T_1T_2}{T_2 - T_1}Ln\frac{K_2}{K_1} = 58,6\ KJ$$

تمرين 5:

1) حسب التفاعل: $N_{2(g)} + O_{2(g)} \leftrightarrow 2\ NO_{(g)}$

لحساب $\Delta G°_f, NO_{(g)}$ نطبق العلاقة $\Delta G°_R = \Delta H°_R - T.\Delta S°_R$:

حساب $\Delta H°_R$:

$$\Delta H°_R = 2\ \Delta H°_f(NO_{(g)}) - \Delta H°_f\left(N_{2(g)}\right) - \Delta H°_f\left(O_{2(g)}\right)$$

$$\Delta H°_f\left(N_{2(g)}\right) = \Delta H°_f\left(O_{2(g)}\right) = 0(corps\ simple)$$

نتحصل على:

$$\Delta H°_R = 2\ \Delta H°_f(NO_{(g)}) = 2 \times 90,37 = 180,74\ KJ.$$

حساب $\Delta S°_R$:

$$\Delta S°_R = S°_f(NO_{(g)}) - S°_f\left(N_{2(g)}\right) - S°_f\left(O_{2(g)}\right)$$

$$\Delta S°_R = 2(210,62) - 191,49 - 205,03 = 24,72\ J.K^{-1}.$$

و منه:

$$\Delta G°_R = \Delta H°_R - T.\Delta S°_R = 180{,}74.10^3 - 298(24{,}72) = 173{,}3\ KJ.$$

من جهة أخرى:

$$\Delta G°_R = 2\,\Delta G°_f\left(NO_{(g)}\right) - \Delta G°_f\left(N_{2(g)}\right) - \Delta G°_f\left(O_{2(g)}\right)$$

$$\Delta G°_f\left(N_{2(g)}\right) = \Delta G°_f\left(O_{2(g)}\right) = 0(corps\ simple)$$

و منه:

$$\Delta G°_R = 2\,\Delta G°_f\left(NO_{(g)}\right) \Rightarrow \Delta G°_f\left(NO_{(g)}\right) = {}^1/_2\,\Delta G°_R = 0{,}5(173{,}37) = 86{,}685\ KJ.mol^{-1}$$

نكمل الجدول:

Composes	$N_{2(gaz)}$	$O_{2(gaz)}$	$NO_{(gaz)}$
Cp(J/K.mol)	29,12	29,36	29,86
S°(J/K.mol)	191,49	205,03	210,62
$\Delta H_f°$(KJ/ mol)	0	0	90,37
$\Delta G_f°$(KJ/ mol)	0	0	86,68

2) ليكن الاتزان:

$$N_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \leftrightarrow 2\,NO_{(g)}$$

لحساب أنتالبي التفاعل عند $T_1 = 318$ K، نطبق علاقة Kirchhoff:

$$\Delta H_{T_1} = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^{T_1} (2Cp_{(NO)g} - Cp_{(N_2)g} - Cp_{(O_2)g})dT$$

$$\Rightarrow \Delta H_{T_1} = 180{,}74 + (2.29{,}86 - 29{,}36 - 29{,}12)(T)_{298}^{318}$$

و منه:

$$\Delta H_{T_1} = 180{,}74 + 1{,}24(318 - 298).10^{-3} = 180{,}76\ KJ.$$

3) يحسب ثابت الاتزان الكيميائي بالعلاقة:

$$Kp = e^{\frac{-\Delta G°_{318}}{RT}}$$

عند 318 K:

$$\Delta G°_{318} = \Delta H°_{318} - T.\Delta S°_{318}$$

إضافة إلى:

$$\Delta S_{T_1} = \Delta S_{T_0} + \int_{T_0}^{T_1} \Delta n C_p \frac{dT}{T} = \Delta S_{T_0} + \int_{T_0}^{T_1} (2Cp_{(NO)g} - Cp_{(N_2)g} - Cp_{(O_2)g})\frac{dT}{T}$$

و منه:

$$\Delta S_{T_1} = 24{,}72 + 1{,}24\ Ln\ \frac{318}{298} = 24{,}80\ J.K^{-1}$$

في النهاية نجد: $\Delta G°_{318} = \Delta H°_{318} - T.\Delta S°_{318} = 180{,}76 - 318.24{,}80.10^{-3} = 172{,}87\ KJ.$

و منه: $Kp = e^{\frac{-0.172\,8}{8.32\ .\ 318}} = 4.12\ .\ 10^{-29}$

المراجع البيبليوغرافية

1- Mohammed-Elamine DJEGHLAL. 2014. Thermodynamique Générale, Rappels de Cours et Recueil d'exercices corrigés, 1ére année Sciences Exactes et Technologies, Université d'ALGER.

2-Nacer HALEM. 2007. Thermodynamique, Rappels de Cours et Recueil d'exercices corrigés, 1ére année universitaire, Sciences Exactes, Technologie et Informatique, Université Mouloud MAMMERI (Tizi-Ouzou).

3-Khalfallah Assia.2018. Thermodynamique : Recueil d'exercices corrigés, 1ére année L.M.D. des Sciences et des technologies, Centre Universitaire de Mila.

4-Nadia BOULEKRAS.2010. Thermodynamique : Recueil d'exercices corrigés, 1ére année L.M.D. des Sciences de la Matière et des Sciences de la Nature et de la Vie, Université d'ORAN.

4-Hocine ABDERRAHIM ; Sara BOUHLAL. 2014. Thermodynamique et Chimie cinétique : exercices corrigés, Université de l'KOBA-ALGER.

5-Nouri Sabrina.2018. Thermodynamique : Résumé de Cours et exercices corrigés, 2eme année

LMD, Université H.BOUMEDIENE ALGER.

6-Rachida OUARGLI-SAKER.2016, Cours de Thermodynamique,1ère Année Génie des

procédés , Université Mohamed BOUDIAF D'Oran.

7-Naous MOHAMED.2019, Résumé de Thermodynamique (cours de chimie 2) ;1ère Année sciences et technique, Université IBN KHALDOUN – TIARET

8- Rouibah Messaoudene Karima. 2018, Cours de Thermodynamique (Chimie II) ,1 ère année Tronc Commun Domaine Sciences et Technologie, Université Mohammed Seddik Ben Yahia Jijel.