الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
المدرسة العليا للأساتذة بالقبة القديمة الجزائر
قسم العلوم الفيزيائية

Ministère de l'Enseignement Supérieur
Et de la Recherche Scientifique
Ecole Normale Supérieure
Vieux Kouba – Alger
Département de sciences physiques

مطبوعة بيداغوجية للدروس خاصة بوحدة الترموديناميك تحت عنوان:

درس الترموديناميك الكيميائي

من إعداد الأستاذ : علي علواش
أستاذ محاضر قسم (أ)

هذه الدروس موجة لطلبة السنة الأولى علوم فيزيائية ورياضيات في مقرر الترموديناميك بالمدارس العليا للأساتذة عبر الوطن

السنة الجامعية 2026/2025

مقدمة:

يأتي تأليف هذه المطبوعة، نظرا للنقص الكبير في المراجع المتوفرة في مادة الترموديناميك باللغة العربية لطلاب السنة أولى علوم فيزيائية ورياضيات بالمدارس العليا للأساتذة عبر الوطن.

يحتوي الكتاب على ستة فصول متناسقة تغطي بشكل كامل البرنامج المقرر في مقرر الترموديناميك الكيميائي، يحتوي الفصل الأول على عموميات ومفاهيم أساسية حول الغازات المثالية والحقيقية وقوانينها.

أما الفصل الثاني فيتطرق إلى فهم أساسيات الترموديناميك الكيميائي. الفصل الثالث مخصص للمبدأ الأول في الترموديناميك وكيفية حساب العمل والحرارة والطاقة الداخلية وكذا الأنتالبيا.

يتطرق الفصل الرابع لكيفية حساب الأثر الحراري للتفاعلات الكيميائية وكذا تطبيقات على المسعر.

أما الفصل الخامس فقد خصصناه لدراسة المبدأ الثاني في الترموديناميك (مفهوم الأنتروبي وحساب تغير الأنتروبي في مختلف الحالات) والمبدأ الثالث في الترموديناميك وحساب الأنتروبي المطلق.

يهتم الفصل السادس بدراسة التوازنات الكيميائية و القوانين التي تتحكم في ذلك (قانون فعل الكتلة، قانون لوشاتولييه،...) وكذا العوامل المختلفة التي تؤثر على توازن التفاعلات الكيميائية (درجة الحرارة، الضغط، تركيز المتفاعلات...)

نتمنى أن نكون قد وفقنا في معالجة مختلف مواضيع هذه المطبوعة، وكلنا امل في المساهمة و لو بجزء بسيط في النقص الذي تعرفه الجامعات الجزائرية فيما يخص الكتب العلمية باللغة العربية.

الفهـــرس

الفصل الأول: حالات المادة 7
أ- الحالات الغازية (l'état gazeux) 7
أ-1- الحجم (V): 7
أ-2- الضغط (P): 7
أ-3- درجة الحرارة: 8
أ-4- كمية المادة (n): 8
ب- قوانين الغازات: 9
ب-1- تعريف الغاز المثالي: 9
ب-2- قانون بويل "1662" وماريوط "1676": 9
ب-3- قانون غاي لوساك Gay Lussac (1808) وشارل (1787): 9
ب-4- مبدأ أفوقادرو (Avogadro 1911): 10
ج- قانون الغازات المثالية: 10
ج-1- معادلة حالة الغاز المثالي: 10
ج-2- حساب ثابت الغازات المثالية: 10
ج-3- الحجم المولي للغاز المثالي: 11
د - بعض خواص الغازات المثالية: 11
د-1- خلائط الغازات المثالية: 11
د-2 -قانون دالتون: 11
د-3- تعريف الضغط الجزئي: 11
د-4- قانون أمغاط Amgat (1893): 12
د-5- تعريف الحجم الجزئي: 12
هـ-ضغط البخار المشبع للسوائل: 12
هـ-1 الغاز الحقيقي: 13
هـ -2- معادلة الغاز الحقيقي: 13
تمارين مقترحة للفصل الأول: 13
الفصل الثاني: أساسيات الترموديناميك الكيميائي 15
أ- تعاريف: 15
أ-1- تعريف الترموديناميك: 15
أ-2- مسائل الترموديناميك الكيميائي: 15
أ-3- قوانين الترموديناميك: 15
ب- الجملة الترموديناميكية ومقادير الحالة: 15
ب-1- الجملة (Le système): 15
ب-2- المحيط (L'univers): 15
ب-3- أنواع الجمل الترموديناميكية: 15

ب-4- حالات الجملة ومقادير الحالة: 15
ب-5- دالة الحالة وخواصها (Fonction d'état): 16
ج- التوازن وأنواع التحولات: 17
ج-1- حالة التوازن: 17
ج-2- أنواع التحولات: 17
ج-3- التبادلات الطاقية، الحرارة والعمل: 17
تمارين مقترحة للفصل الثاني 18
الفصل الثالث: القانون الأول للترموديناميك 19
أ- نص القانون: 19
أ.1 اصطلاح الإشارة: 19
ب- دراسة تحول جملة عند حجم ثابت (تغير الطاقة الداخلية): 20
جـ- دراسة تحول جملة عند ضغط ثابت (تعيين تغير المحتوى الحراري للجملة أو الأنثالبية ΔH): 20
د- التحولات العكوسة و اللاعكوسة (التحول التلقائي واللاتلقائي): 22
د.1- حساب العمل العكوس W_{irr} و اللاعكوس W_{rev} عند $(T = cste)$: 22
د.2- حساب كمية الحرارة: 23
د.3 السعة الحرارية (C): 23
د.4- تعيين كمية الحرارة في حالة التحولات الطورية: 24
هـ- المعادلات العامة (الصيغة التفاضلية) لدراسة تحول جملة مغلقة: 24
هـ.1- الصيغة التفاضلية لِـ H و U: 24
هـ.2- تعيين كمية الحرارة المتبادلة بين الجملة والمحيط في التحولات المختلفة: 25
هـ.3- تطبيق المعادلات العامة على التحولات المختلفة: 26
و- تعيين عمل التمدد الأدياباتيكي (الكظوم) للغاز المثالي: 27
تمارين مقترحة للفصل الثالث 29
الفصل الرابع: الكيمياء الحرارية Thermochimie 30
أ-قياس وحساب الآثار الحرارية للتفاعلات الكيميائية: 30
أ.1 نص قانون هس Hess (1836): 30
أ.2 مقياس الحرارة المسعر (Calorimètre): 30
ب - تعاريف: 31
ب.1- أنثالية التفاعل: 31
ب.2- أنثالية الاحتراق: 31
جـ- أنثالبية تكوين الجسم المادي والحالة المعيارية: 31
جـ.1- أنثالية تكوين الجسم المادي: 31
جـ.2- الحالة المعيارية (Etat standard): 31
د. تطبيقات: 32
د.1- حساب أنتالية التفاعل: 32

د.2 استعمال أنثالبيات تفاعلات الاحتراق: 32
هـ- تأثير درجة الحرارة على أنثالبية التفاعل "علاقة كيرشوف": 33
و- حساب أنثالبية التفاعل من قيم طاقات الربط: Energie de liaison (ε) 33
الفصل الخامس:المبدأ الثاني والثالث في الترموديناميك 35
أ-النظرية الإحصائية للأنثروبيا: 35
ب- حساب تغير الأنثروبيا للتفاعل الكيميائي: 35
ج- تأثير درجة الحرارة على تغير الأنثروبيا: 35
د- الأنثروبية المطلقة والقانون الثالث للترموديناميك (نرست: Nerst1906) 36
د-1- حساب الأنثروبية عند درجة حرارة T مطلقة (الأنثروبية المطلقة): 36
د.2 حساب ΔS_{univ} لتمدد متوازن عكوس إيزوثرمي لغاز مثالي 37
د.3 حساب ΔS_{univ} لتمدد لاعكوس لامتوازن إيزوثرمي لغاز مثالي: 37
تمارين مقترحة للفصل الخامس 38
الفصل السادس :الكمونات الترموديناميكية 40
أ -تمهيد 40
أ.1 الأنثالبية الحرة، دالة جيبس 40
أ.2. الطاقة الحرة دالة هلموتز 40
أ.3.عمل تحول ايزوكوري وايزوثيرمي: 41
أ.4العلاقة بين الأنثالبية الحرة G والطاقة الحرة F: 41
أ.5العلاقة بين الأنثالبية والعمل خلال تحول ايزوباري وايزوثيرمي 41
ب. حساب التغير في الأنثالبية الحرة: 41
ب.1. حساب $\Delta G(T)$ للتحولات في الحالة المعيارية أو الاعتيادية: $\Delta G°(T)$ 41
ب.2. حساب الأنثالبية الحرة في الحالة الغير اعتيادية: 42
ب.3. تأثير درجة الحرارة على الأنثالبية الحرة:علاقة جيبس – هلموتز 42
ب.4 تأثير الضغط على الأنثالبية الحرة: 42
ج . علاقة الأنثالبية الحرة لجملة مفتوحة أو أطوار متعددة المكونات: 43
الفصل السابع: التوازن الكيميائي 45
أ- حالة التوازن: 45
ب- التفاعلات المتعاكسة والتفاعلات التامة: 45
ب-1- تأثير الضغط: 45
ب.2- تأثير درجة الحرارة 46
ج- القاعدة العامة (مبدأ لوشاتولييLe Chatelier 1884): 46
ج-1 التركيز: 46
ج-2 الضغط: 46
ج-3 درجة الحرارة: 46

د- الدراسة الترموديناميكية للتوازن الكيميائي: 46
د-1- ثابت التوازن الكيميائي: 46
د-2- كتابة الأنثالبية الحرة بدلالة تقدم التفاعل (ξ): 47
د-4- تحديد اتجاه ومدى تقدم التفاعل:..... 48
د-5- تأثير درجة الحرارة على ثابت التوازن (K): 48
تمارين مقترحة حول التوازنات 49
قائمة المراجع: 51

الفصل الأول: حالات المادة

تمهيد:

توجد المادة في ثلاث حالات فيزيائية:
- دقائق منفصلة تتحرك عشوائيا.
- دقائق منفصلة تفصلها فراغات تسمح لها بالحركة.
- دقائق متقاربة ومرتبة تجمعها روابط تجعل حركتها صعبة وتكاد تكون معدومة.

أ- الحالات الغازية (l'état gazeux):

حسب النظرية الحركية للغازات، تتألّف الغازات من جزئيات (دقائق) في حركة دائمة، تتحرك في مسارات مستقيمة بسرعة كبيرة، تنحرف عنها بعدما تصطدم بدقيقة ثانية أو بجدار الأناء مع الاحتفاظ بطاقتها الحركية $\boxed{E=\frac{1}{2}mV^2}$.

- يهمل حجم الجزيء أمام المسافة بين الجزيئات.
- تهمل قوى التجاذب أو التنافر.
- تكون الجزيئات بسرعات مختلفة.
- تتعلّق طاقتها الحركية المتوسطة بدرجة الحرارة المطلقة فقط T.

$E_k=\frac{3}{2}KT$ ، $\boxed{\frac{1}{2}m\overline{v}^2=\frac{3}{2}kT}$

$\overline{v}^2$: هي متوسطة مربعات قيم سرعات الجزيئات.
K : ثابت بولتزمان

توصف حالة الغاز بالمقادير (المتحولات) التالية:

- الحجم (V)
- الضغط (P)
- درجة الحرارة θ ، T
- كمية المادة n
- الكتلة الحجمية (ρ)
- الكثافة النسبية d_x : $d_x=\frac{\rho}{\rho_x}$

أ-1- الحجم (V):

هو الحيّز الذي يشغله الغاز واحداته
m^3 (م^3) ، $dm^3=\ell$ (لتر) ، $cm^3=m\ell$ (مل)
(SI)

أ-2- الضغط (P):

هو الضغط الناتج عن تأثير قوة موزعة بانتظام على سطح معين، وحدته في النظام الدولي الباسكال (Pa).

$\boxed{\text{الضغط}=\frac{\text{القوة}}{\text{السطح}}=\frac{F}{A}=P}$

(1 Pa) هو تأثير قوة مقدارها 1 نيوتن على سطح مساحته $1m^2$.

$$\boxed{1Pa}=\frac{1N}{1m^2}=\frac{1kg\cdot m\cdot s^{-2}}{1m^2}=\boxed{1kg\cdot m^{-1}\cdot s^{-2}}$$

$$\boxed{1Pa=1kg\cdot m^{-1}\cdot s^{-2}}$$

وحدات أخرى للضغط: الباسكال وحدة صغيرة فنستعمل وحدات أكبر وهي الجو المعياري (atm).

$1=1atm=1,01325\cdot10^5\ Pa$ جو

- البار bar: $1bar=10^5\ Pa$

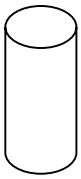
عندما يساوي ضغط الهواء 1 جو فإن ارتفاع عمود الزئبق في مقياس الضغط عند °0م يساوي 760مم تعرف واحدة حجم زئبق $mm\ Hg$.

$$1atm = 760\,mm \cdot Hg \quad \text{و} \quad mm\,Hg = Torr$$

أ-2-1- كيفية حساب الضغط في نقطة موجودة على ارتفاع h في مائع كثافته ρ:

$$P_A = P_{atm} + P_i = P_{atm} + \frac{F}{A} = P_{atm} + \frac{mg}{A}$$
$$= P_{atm} + \frac{\rho \cdot V \cdot g}{A} = P_{atm} + \rho \cdot g \cdot h$$

لأن $h = \frac{V}{A} \rightarrow$



$V = h \cdot A$

الحجم

أ-2-2- كيفية قياس ضغط الغاز:

يمكن قياس ضغط الغاز بعمود من السائل (ماء، زئبق، كحول) نقوم بموازنة ضغط الغاز.

$$P_{Hg} = \rho \cdot g \cdot h$$
$$= \frac{m \cdot g}{A} = \frac{\rho \cdot V \cdot g}{A}$$
$$= \rho \cdot g \cdot h$$
$$\Delta P = \rho \cdot g \cdot h$$

$$P = P_A = P_B = P_{Hg} + P_{atm}$$
$$P = \rho \cdot g \cdot h + P_{atm}$$

أ-3- درجة الحرارة:

هي خاصية محدّدة لاتجاه انتقال (تحول) الحرارة، فالحرارة تنتقل من الجسم ذي درجة الحرارة العالية إلى الجسم ذي الحرارة المنخفضة (Pauling).

- هي دليل حالة الجسم المادي، تحدّد إمكانية تبادل الحرارة مع أي جسم آخر أو المحيط.
- درجة حرارة الجسم الغازي تتعلّق بمتوسط الطاقة الحركية لدقائقه وتقاس في سلالم مختلفة.

- السلسيس θ ، $°C$
- الكلفن T ، K
- فهرنهايت $°F$
- الرنكين $°R$

$$T(k) = \theta(°C) + 273{,}15$$
$$\frac{9}{5}\theta(°C) = °\theta(°F) - 32$$
$$T°(°R) = \frac{9}{5}T(k)$$

أ-4- كمية المادة (n):

واحداتها (المول) (mole) = عدد من الدقائق مساوي لعدد أفوقادرو N_A ، حيث:

$N_A = 6{,}023 \cdot 10^{23}$ ،

$$n = \frac{N\ (\text{عدد الدقائق})}{N_A\ (\text{عدد أفوقادرو})}$$

أو تعرف بطرق أخرى:

$$n = \frac{m\ (\text{كتلة إلمادة})}{M\ (\text{كتلة مول من المادة})}$$

(حجم الغاز) $n = \frac{V_g}{V_m}$ (الحجم المولي)

$$n = C \cdot V$$

الحجم تركيز
(ℓ) (mol/ℓ)

$$V_m = 22{,}4\ell,\ \ (P = 1atm,\ \ \theta = 0°C)$$

ب- قوانين الغازات:

ب-1- تعريف الغاز المثالي:

إن الغاز المثالي عبارة عن نموذج نظري للغازات يحقق الشروط التالية:
- التأثيرات المتبادلة بين الجزيئات الغازية مهملة.
- حجم جزيئات الغاز مهمل أمام حجم الغاز.
- الاصطدامات بين الدقائق تكون مرنة لا يحدث انخفاض لـ E_c.

ب-2- قانون بويل "1662" وماريوط "1676":

النص:
"عند ثبات درجة الحرارة، يتناسب الحجم الذي يشغله الغاز عكسًا مع ضغطه عند درجة حرارة $T = cste$".

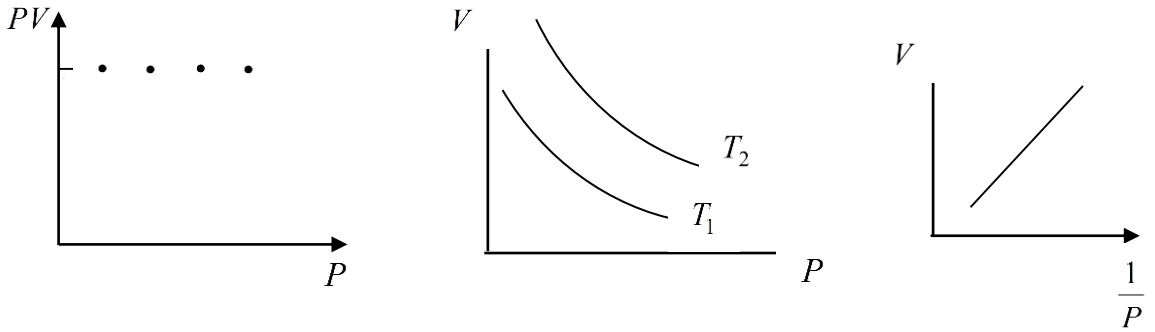
$$V \propto \frac{1}{P} \Rightarrow V = \frac{cste}{P} \Rightarrow \boxed{P \cdot V = cste}$$

مثال:

انتقال من الحالة (1) $\begin{cases} P_1 \\ V_1 \end{cases}$ إلى الحالة (2) $\begin{cases} P_2 \\ V_2 \end{cases}$ عند $T = cste$ نجد:

$$\boxed{P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2}$$

ملاحظة: التمثيل البياني للقانون



تم التحقق من العلاقه بالنسبة لعدد كبير من الغازات خاصة في مجال الضغط المنخفض، ودرجة الحرارة العالية.

ب-3- قانون غاي لوساك Gay Lussac (1808) وشارل (1787):

النص 1:
"عند ثبات الضغط تتناسب حجوم كمية معينة من الغاز طردا مع درجة الحرارة المطلقة $V \propto T$".

النص 2:
أي عند ثبات الضغط يزداد حجم الغاز بمقدار $\frac{1}{273}$ من قيمته في السلم المئوي مقابل كل ارتفاع لدرجة الحرارة قدره درجة مئوية واحدة.

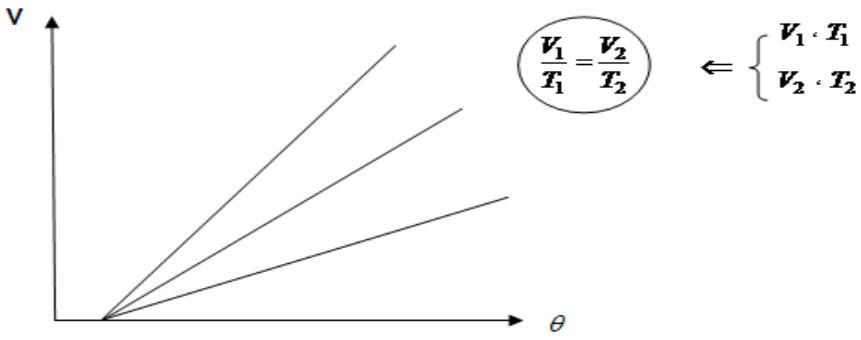
$$P = cste$$

$$V = V_0 + \frac{1}{273} V_0 \theta =$$

$$= V_0 \left(1 + \frac{\theta}{273}\right) \Rightarrow V = V_0 \left(\frac{273 + \theta}{273}\right)$$

$$\Rightarrow V = \frac{V_0}{273}(273 + \theta) \Rightarrow \boldsymbol{V = cste \cdot T}$$

الغاز في الحالة (1)
الغاز في الحالة (2)



التمثيل البياني للقانون:

دراسة العلاقة بين درجة الحرارة θ وحجم ثلاثة عينات من غاز عند استكمال المنحيات فإنها تتقاطع عند $\theta = -273{,}15°C$ هي الدرجة التي يبلغ فيها الحجم نظريا $V = 0$، أي هي أخفض درجة ممكنة، وعلى هذا الأساس اقترح اللورد كلفن (1848) تنظيما جديدا لدرجة الحرارة المطلقة T حيث توافق نقطة الصفر المطلق القيمة $-273{,}15$ ومنه

$$\boxed{T(k) = \theta(°C) + 273{,}15}$$

ب-4- مبدأ أفوقادرو (Avogadro 1911):

النص:

إن الأحجام المتساوية من الغازات المختلفة تحت نفس درجة الحرارة والضغط تحوي نفس العدد من الجزيئات يسمى عدد آفوقادرو N_A أي عند $T = cste$ و $P = cste$ فإن:

$$V_m = \frac{\text{الحجم الذي يشغله الغاز}}{\text{كمية مادة الغاز}} = \frac{V}{n}$$

$$V = n \cdot V_m = cste \cdot n$$

ومنه $\boxed{V \propto n}$

ج- قانون الغازات المثالية:

ج-1- معادلة حالة الغاز المثالي:

$$\left.\begin{array}{l} V \propto \frac{1}{P} \\ V \propto T \\ V \propto n \end{array}\right\} \quad V \propto \frac{1}{P} \cdot T \cdot n \quad \Rightarrow \quad V = cste \cdot \frac{T \cdot n}{P} \quad \Rightarrow$$

$$PV = cste \cdot T \cdot n \Rightarrow PV = R \cdot T \cdot n$$

حسب العلاقة السابقة:

ومنه: $\boxed{P \cdot V = nRT}$ معادلة كلابيرون

حيث:

P: ضغط الغاز المثالي
V: حجم الغاز المثالي
T: درجة حرارة الغاز المطلقة
R: ثابت الغازات المثالية
n: عدد المولات الغازية

ج-2- حساب ثابت الغازات المثالية:

$$PV = n \cdot R \cdot T \Rightarrow R = \frac{P \cdot V}{n \cdot T}$$

ومنه:

$$[R]=\frac{[P]\cdot[V]}{[n]\cdot[T]}$$

في الشروط النظامية:

$$V=22,4\ell \ ، \ n=1mol\ell \ ، \ P=1atm \ ، \ \theta=0°C$$

ومنه:

$$R=\frac{1atm\cdot 22,4\ell}{1m\ell\cdot 273,15k}$$

$$\boxed{R=0,082\,\ell\cdot atm\cdot m\ell^{-1}\cdot k^{-1}}$$

كذلك وحدات أخرى لِـ R:

$$R=\frac{1,013\cdot 10^{5}Pa\cdot 22,4\cdot 10^{-3}m^{3}}{1m\ell\cdot 273,15k}$$

لأن:

$$\boxed{R=8,314\cdot Pa\cdot m^{3}\cdot m\ell^{-1}\cdot k^{-1}}$$

$$Pa\cdot m^{3}=\frac{N}{m^{2}}\cdot m^{3}=N\cdot m$$
$$J$$

$$1cal=4,18J \ \Rightarrow \ 1J=\frac{1}{4,18}\ cal$$

$$\boxed{R=1,987\simeq 2cal\cdot mol^{-1}\cdot k^{-1}}$$

ج-3- الحجم المولي للغاز المثالي:

$$n=1mol\ell \ ، \ P=1atm \ ، \ \theta=0°C$$

ومنه:

$$V_m=\frac{nRT}{P} \ \Rightarrow \ V_m=\frac{1mol\ell\cdot 0,082\ell\cdot atm\cdot mol\ell^{-1}\cdot k^{-1}\cdot 273,15}{1atm}$$

$$\boxed{V_m=22,44\ell}$$

الحجم المولي للغاز المثالي في الشروط النظامية:

د - بعض خواص الغازات المثالية:

د-1- خلائط الغازات المثالية:

نعرّف الخليط الغازي بأنه خليط يتألف من غازات مختلفة لا تدخل في التفاعل الكيميائي مع بعضها البعض، وكل غاز في الخليط يحافظ على جميع خواصه وتكون الضغوط والأحجام الجزئية تجميعية حسب قانون دالتون وامغاط.

د-2 -قانون دالتون:

$$T=cste$$

$$P_t=\sum P_i'=P_{g_1}'+P_{g_2}'+\cdots+P_{g_n}'$$

P_t : الضغط الكلي = ضغط الخليط

P'_{gi}: الضغط الجزئي للغاز

د-3- تعريف الضغط الجزئي:

"هو الضغط الذي يؤثر به هذا الغاز على جدران الإناء الحاوي للخليط، وكأنه الوحيد الذي يشغل هذا الحجم".

$$P'_i V_t = n_i RT$$
$$= n_i \cdot \frac{n_t}{n_t} \cdot RT$$
$$= \frac{n_i}{n_t} \cdot n_t \cdot RT$$
$$= x_i \cdot n_t \cdot RT$$

$x_i = \frac{n_i}{n_t}$

$$P'_i = x_i \cdot \frac{n_t \cdot RT}{V_t} = x_i \cdot P_t$$

$$\boxed{P'_i = x_i \cdot P_t}$$

قانون الغازات المثالية في الخلائط:

$P'_{i_0} V_t = n_0 RT$

$P_t \cdot V'_{\theta_i} = n_0 RT$

في النهاية:

x_i : الكسر المولي للمكون i

P'_i: الضغط الجزئي للمكون i

د-4- قانون أمغاط Amgat (1893):

$$V_t = V'_1 + V'_2 + V'_3 + \cdots + V'_n = \sum_{i=1}^{n} V_i$$

د-5- تعريف الحجم الجزئي:

هو الحجم الذي يشغل الغاز وكأن ضغطه ودرجة حرارته يساويان ضغط ودرجة حرارة الخليط:

$$P_t \cdot V'_i = n_i \cdot RT$$

$$P_t \cdot V'_i = n_i \cdot \frac{n_t}{n_t} \cdot RT = x_i \cdot n_t \cdot RT$$

$$\Rightarrow \quad V'_i = x_i \frac{n_t \cdot RT}{P_t} \quad \Rightarrow V'_i = x_i V_t$$

V'_i: الحجم الجزئي للغاز i

x_i : الكسر المولي للغاز i

V_t: الحجم الكلي

<u>قوانين الغاز المثالي في الخلائط:</u>

<u>رقم 1</u>: $P_t \cdot V_t = n_t RT$

<u>رقم 2</u>: $P'_i \cdot V_t = n_i RT$

<u>رقم 3</u>: $P_t \cdot V'_i = n_i RT$

هـ-ضغط البخار المشبع للسوائل:

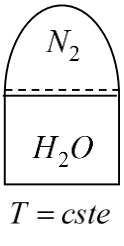
- تسمى عملية تشكل البخار بعملية تحول المادة من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية.
- التبخّر هو عملية تشكل البخار عند أية درجة حرارة على السطح الحر للسائل.

نستعمل الضغوط الجزئية للتعبير عن هذه الحالة.

<u>مثال:</u>

إناء مغلق به سائل ماء وغاز ما (هواء، N_2 ، H_2 ...) يتبخر السائل تدريجيا حتى تصبح قيمة ضغطه الجزئي مساوية لضغط بخاره في المزيج.

فيطلق عليه اسم البخار المشبع أي البخار الذي يمس سطح السائل ويكون في توازن حراري، يتأثر بدرجة الحرارة.



$$P_t = P'_{N_2} + h_{H_2O}$$

h_{H_2O} أو نكتب P'_{H_2O}: ضغط البخار المشبع (يوجد في جداول).

هـ-1 الغاز الحقيقي:

لجزيئات الغازات الحقيقية حجومًا محدودة ومرتبطة مع بعضها بقوة التأثير المتبادل، بسبب ذلك لا يمكن تطبيق قوانين الغازات المثالية.
عند الضغوط المرتفعة ودرجة الحرارة المنخفضة (liquéfaction)، الجزيئات تتقارب فتظهر تأثيرات متبادلة.
1 مول من غاز N_2 ، CH_4 ، H_2 عند $T = 273°k$ من أجل ذلك نلاحظ أن انحراف غاز N_2 عن السلوك المثالي يزداد كلما انخفضت درجة الحرارة وارتفع الضغط.

هـ -2- معادلة الغاز الحقيقي:

معادلة Van der Waals (1873)

$$\left(P + \frac{n^2 \cdot a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

من أجل 1 مول من الغاز:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nT$$

هذه المعادلة تحتوي على عاملين تصحيحيين هما b و $\frac{a}{V^2}$.

a و b ثوابت خاصة بالغاز المدروس.

إذا $P \to \infty$ فإن $V - b = \frac{RT}{P + \frac{a}{2}} \to 0$ ومنه $V \to b$.

b متعلق بحجم الجزيئات التي لا تعتبر نقطية والتي لديها أبعاد محدّدة.

تمارين مقترحة للفصل الأول:

التمرين I.1

تشغل عينة من غاز الهيدروجين في الشروط النظامية حجما مقداره 500 L ، أحسب :

أ- الحجم عند ضغط 740mmHg إذا بقيت درجة الحرارة ثابتة .

ب-الحجم عند 212°F إذا بقي الضغط ثابتا .

جـ- الضغط في الدرجة 41 C° إذا بقي الحجم ثابتا .

د- الحجم في الدرجة 47 C° و ضغط 800 mmHg.

التمرين I.2:

الى اي درجة قصوى يمكن تسخين انبوب حجمه 20 ل, يحوي1.6 كلغ من الأكسجين الغازي, إذا كان أقصى قيمة من الضغط يمكن الحصول عليها هي 150 atm في الحالتين التاليتين:

1- يسلك الأوكسجين سلوك غاز مثالي.

2- يسلك الاوكسجين سلوك غاز حقيقي حسب معادلة الحالة لفان دار فالس (Van Der Walls) التالية:

$(P+a.n^2/V^2)(V-nb)=nRT$

مع العلم ان : $a=1.378atm.L^2/mol^2$ $b=0.0318$ L/mol

التمرين I.3:

لديك خليط من الغازات المثالية عند درجة حرارة 100 كلفن و ضغط كلي 600 تور(600 Torr). بلغت النسب المئوية الكتلية لمكونات الخليط مايلي: 20% من غاز الهليوم و 80% من غاز الكريبتون:

I. احسب الضغوط الجزئية لمكونات هذا الخليط الغازي.

2- استنتج النسب المئوية الحجمية للغازين في الخليط.

التمرين I. 4

تحتوي أسطوانة معزولة على مزيج من غازات مثالية كتلته 0,428 g وضغطه 1,750 atm. تبلغ النسب المئوية الكتلية لمكونات المزيج15,6% من غاز ثنائي الآزوت، 46% من غاز ثنائي أكسيد الآزوت، و 38,4% من غاز ثنائي أكسيد الكربون.

1- أحسب الضغط الجزئي لكل مكون في المزيج.

أحسب النسبة الكتلية الحجمية لكل مكون في المزيج

التمرين I.5 :

في اناء غازي مغلق نقوم بمزج 2L من غاز الازوت الجاف عند درجة الحرارة 86°C مع 5g من الماء السائل عند نفس الدرجة فأصبح الضغط الكلي يساوي 2 atm.

باعتبار ان حجم الطور الغازي يبقى ثابتا أثناء العملية و أن ضغط بخار الماء المشبع عند 86°C يساوي 0.593 atm و ان كثافة الماء تساوي 0.97 g/ml , احسب مايلي:

1-قيمة الضغط الجزئي لغاز الازوت الجاف في الاناء.

2- قيمة الضغط الجزئي لبخار الماء في الاناء.

3- كمية الماء المبخرة و الحجم المتبقي من الماء السائل.

التمرين I.6 :

جمعنا $mc500^3$ من غاز النتروجين فوق سطح الماء عند درجة حرارة C°25 وضغط 755 gHmm.

أحسب حجم غاز النتروجين في الحالة الجافة عند الشروط النظامية، إذا علمت أن الغاز المجموع يكون مشبعا ببخار الماء و أن ضغط بخار الماء يساوي 23.8 mmHg

الفصل الثاني: أساسيات الترموديناميك الكيميائي

أ- تعاريف:

أ-1- تعريف الترموديناميك:

يختص بدراسة التحولات والتبادلات الطاقوية المرافقة لها، أما الترموديناميك الكيميائي فهو يدرس التغيرات والتبادلات الطاقية في التفاعلات الكيميائية.

أ-2- مسائل الترموديناميك الكيميائي:

يدرس الترموديناميك الكيميائي بعض المسائل من أهمها:
- دراسة الآثار الحرارية للعمليات الفيزيائية والكيميائية، يتم ذلك بتعيين كمية الحرارة الممتصة أو المحررة أثناء هذه العمليات.
- دراسة عمليات تحول المادة (تبخير Vaporisation، انصهار Fusion، تكثيف Condensation).
- دراسة التحول البلوري للأجسام النقية.
- دراسة خلائط المواد في جميع الحالات (توازن المحاليل).
- دراسة توازن التفاعلات الكيميائية والعوامل المؤثرة عليها مثل (درجة الحرارة T، الضغط P، الحجم V).

أ-3- قوانين الترموديناميك:

يعتمد علم الترموديناميك الكيميائي على أربعة قوانين:
- القانون الأول والثاني، القرن 19.
- القانون الثالث وضع في بداية القرن 20، وكذا القانون الصفري.

ب- الجملة الترموديناميكية ومقادير الحالة:

ب-1- الجملة (Le système):

هو جزء من الكون محدّد بحيز معين حدوده مصطلح عليها، يمكن أن يتبادل الطاقة والمادة مع محيطه الخارجي عبر حدوده.

ب-2- المحيط (L'univers):

هو باقي الكون ما عدا الجملة ويدعى محيط
الجملة + المحيط = الكون
Univers = milieu extérieur + système
يعتبر المحيط خزّان كبير للطاقة والتحولات الطاقية (التبادلات الطاقية) تتم بين المحيط والجملة عبر حدود الجملة.

ب-3- أنواع الجمل الترموديناميكية:

ب-3-1- الجملة المفتوحة (Système ouvert):

هي الجملة التي تتبادل المادة والطاقة مع المحيط الخارجي.

ب-3-2- الجملة المغلقة (Système fermé):

هي الجملة التي تتبادل الطاقة ولا تتبادل المادة مع المحيط الخارجي.

ب-3-3- الجملة المعزولة (Système isolé):

هي الجملة التي لا تتبادل لا طاقة ولا مادة مع المحيط الخارجي.

ب-4- حالات الجملة ومقادير الحالة:

ب-4-1- حالات الجملة:

تحدّد حالة الجملة بمجموعة من المقادير أو الدلائل، هي عبارة عن متغيرات يمكن قياسها تسمّى مقادير الحالة.
مثال:
الكتلة (m)، درجة الحرارة (T)، كمية المادة (n)، الضغط (P)، الحجم (V).

ب-4-2- أنواع المقادير:

- **المقادير السعوية (تجميعية) Paramètres extensifs:**

هي المقادير التي تتعلق بكمية المادة أو سعتها (كمية المادة، الكتلة، الحجم...).

- **المقادير الشدية (غير تجميعية) Paramètres intensifs:**

هي المقادير التي لا تتعلق بالسعة (الكتلة الحجمية، الكثافة، الضغط، درجة الحرارة) لا تتعلق بكمية المادة.

ب-5- دالة الحالة وخواصها (Fonction d'état):

يمكننا تحقيق التحولات بطرق مختلفة أحيانًا إلاّ أن تغيرات مقادير ها تحدّد بالحالتين الابتدائية والنهائية فقط، وذلك مهما كان الطريق المتبع، في هذه الحالة تدعى هذه المقادير "بدوال حالة".
إذا كانت F دالة حالة و A، B الحالتين الابتدائية والنهائية، فإن التغير بين A و B هو:

$$\Delta F_{A-B} = F_B - F_A$$

وذلك مهما كان الطريق المتبع.

ب-5-1- الخواص الرياضية لدالة حالة:

لتكن الدالة $F(x,y)$ دالة حالة بمتغيرين x و y.

1- إن dF تفاضل تام (دالة حالة).

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

2- $dF = Ndx + Mdy$ حيث:

$$N = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y$$

$$N = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x$$

$$\oint dF = \int_0^x M\,dx + \int_0^y N\,dy$$

إذن الشرط اللازم لتكون F دالة حالة هو: (تفاضل تام)

$\boxed{\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}}$ المشتقات الجزئية الثانية المتقاطعة متساوية

ملاحظة: إذا كانت F دالة حالة فإن التحول الحلقي دائما معدوم.

$$\oint_1^2 dF = 0$$

$$F_2(x_2, y_2) - F_1(x_1, y_1) = 0$$

مثال1: هل حجم الغاز المثالي دالة حالة؟

$$V = \frac{nRT}{P} \quad ، \quad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{nRT}{P^2}$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial T\,\partial P} = -\frac{nR}{P^2} \quad ، \quad \frac{\partial^2 V}{\partial P\,\partial T} = -\frac{nR}{P^2}$$

نستنتج أن: $\frac{\partial^2 V}{\partial T\,\partial P} = \frac{\partial^2 V}{\partial P\,\partial T}$ ومنه V عبارة عن دالة حالة لغاز مثالي.

ج- التوازن وأنواع التحولات:

ج-1- حالة التوازن:

تكون الجملة المغلقة في حالة توازن إذا تحققت الشروط التالية:

ج1.1 - توازن حراري: تكون درجة حرارة الجملة ثابتة عند جميع نقاط الجملة مع تغير الزمن.
ج1. 2- توازن ميكانيكي: يكون ضغط الجملة ثابتا في جميع نقاطها مهما تغير الزمن.
ج1. 3- توازن كيميائي: تكون تراكيز مواد التفاعل ثابتة في جميع نقاط الجملة مهما تغير الزمن.

ج-2- أنواع التحولات:

ج-2-1- تحول إيزوثرمي *(Transformation Isotherme):*

هو كل تحول يحدث دون تغير في درجة حرارة الجملة

$$T = cste \quad \Rightarrow \quad dT = 0$$

ج-2-2- تحول إيزوباري *(Transformation Isobare):*

$$P = cste \quad \Rightarrow$$

هو كل تحول يحدث دون تغير في ضغط الجملة $dP = 0$

ج-2-3- تحول إيزوكوري *(Transformation Isochore):*

$$V = cst$$

هو كل تحول يحدث دون تغير في حجم الجملة $dV = 0$

ج-2-4- تحول أديباتيكي *(Transformation Adiabatique):*

(كظوم)هو كل تحول يحدث دون تبادل حراري بين الجملة والمحيط $dq = 0$

ج-3- التبادلات الطاقية، الحرارة والعمل:

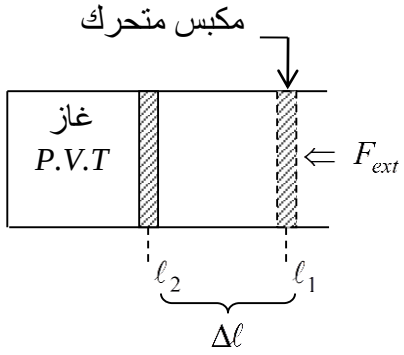
ج-3-1- العمل (W): (عمل قوى الضغط الخارجي)

يعرف العمل بأنه انتقال الطاقة من جسم إلى آخر المرتبط بتغير وضع الجسم أو حجمه.

P_{ext} : الضغط الخارجي

S: مساحة سطح المكبس

يكون العمل كما يلي:



$$W = F_{ext}(\ell_2 - \ell_1)$$
$$= F_{ext}\,\Delta\ell$$

حيث: $P_{ext} = \frac{F_{ext}}{S}$

$$W = P_{ext} \cdot S \cdot \Delta L = P_{ext} \cdot \Delta V$$

ج-3-2- الحرارة (Q):

الحرارة هي انتقال الطاقة من جسم إلى آخر يختلفان في درجة الحرارة.

ملاحظة: الحرارة والعمل هما الشكلان الوحيدان لانتقال الطاقة من جسم إلى آخر، فالعمل هو الشكل المرئي لانتقال الطاقة.

أما الحرارة فهي جملة من العمليات الغير مرئية لانتقال الطاقة، أي الحرارة والعمل هما نوعان لمقدار واحد هو الطاقة.

تمارين مقترحة للفصل الثاني

التمرين 1 :

- من بين التفاضلات التالية , عين التفاضلات التامة:

$df = 2xydx + 2xydy$ (I)

$dg = 2ydx + 2xdy$ (II)

$dh = (2xy + 3y^2)dx + (x^2 + y^2)dy$ (III)

التمرين 2 :

:

1- من أجل 1 مول من غاز مثالي عين تفاضل الدوال التالية: $\boldsymbol{T(V,P)}$; $\boldsymbol{V(P,T)}$; $\boldsymbol{P(V,T)}$

2- بين أن الدوال السابقة دوال حالة.

التمرين 3 :

:

1- اكتب عبارة دالة الضغط في معادلة الغاز الحقيقي لفان درفالس و ذلك من اجل n مول من المادة.

2- اكتب علاقة التفاضل للدالة السابقة.

3- هل ضغط الغاز الحقيقي دالة حالة؟

الفصل الثالث: القانون الأول للترموديناميك

أ- نص القانون
ب- دراسة تحول جملة عن حجم ثابت (الطاقة الداخلية)
جـ- دراسة تحول جملة عند ضغط ثابت (الأنثالبية)
د- التحولات العكوسة واللاعكوسة
هـ- الصيغة التفاضلية لِـ U، H، $U(V,T)$، $H(P,T)$
و- العمل الأدياباتيكي

أ- نص القانون: «إنّ مجموع كل أنواع الطاقة في الجملة المعزولة هو مقدار ثابت» مبدأ إنحفاظ الطاقة.

«إن تغير الطاقة الداخلية (ΔU) لجملة يساوي إلى مجموع الحرارة والعمل المكتسبين من طرف الجملة Q و W».

ملاحظة: نهتم في دراسة وتطبيق المبدأ الأول للترموديناميك بالجمل المغلقة فقط.

إن لكل جملة طاقة محبوسة والتي يمكن تصورها على شكل مجموع أنواع منفصلة من الطاقة هي:
- طاقة الحركتين الانتقالية والدورانية
- طاقة الحركة الاهتزازية للذرات
- طاقة الإلكترونات
- الطاقة الداخلية للنواة
- طاقة التأثير المتبادل بين e^- والنواة في الذرة
- طاقة وضع الجزيئات في حقل خارجي ما للقوى

نسمي هذا المقدار من الطاقة المحبوسة بالطاقة الداخلية للجملة (Energie interne) ونرمز لها بـ U.

تتغير كمية الطاقة الداخلية نتيجة التبادل في الطاقة بين الجملة والمحيط والذي يتم على شكل حرارة وعمل (جملة مغلقة).

إذا كانت:

U_i: الطاقة الداخلية الابتدائية

U_f: الطاقة الداخلية الانتقالية

Q: مقدار الحرارة الممتصة من طرف الجملة

W: مقدار العمل الذي يبذله المحيط على الجملة

فإن:

$$\boxed{\Delta U = U_f - U_i = W + Q}$$

الصيغة الرياضية للقانون الأول للترموديناميك

$$\boxed{dU = dW + dQ}$$

الصيغة التفاضلية للقانون الأول للترموديناميك

أ.1 اصطلاح الإشارة:

- كل مقدار ممتص من طرف الجملة يعد موجباً.
- كل مقدار منجز من طرف الجملة يعد سالباً.

ملاحظة (1): رأينا أن العمل W:

$$W = P_e \Delta V = P_e (V_f - V_i)$$

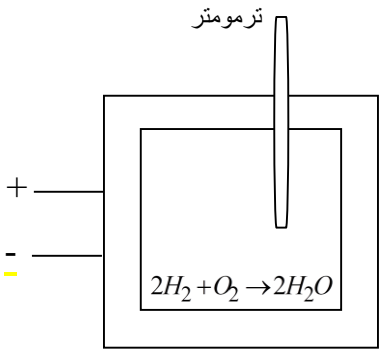
- $V_f > V_i \Rightarrow$ الجملة بذلت عملا (منجز) $\Rightarrow W > 0$
- $V_f < V_i \Rightarrow$ الجملة خلقت عملا (ممتص) $\Rightarrow W < 0$

بالنظر إلى الاصطلاح أعلاه تم إضافة إشارة سالبة – للقانون فاصبح كمايلي:

$$\boxed{W = -P_e \Delta V}$$

ملاحظة (2):
(العمل الذي نهتم به هو العمل المبذول على الجملة).
$+W$: العمل المبذول على الجملة
$-W$: العمل المبذول من طرف الجملة
$+Q$: الحرارة الممتصة من طرف الجملة
$-Q$: الحرارة المفقودة من طرف الجملة

ب- دراسة تحول جملة عند حجم ثابت (تغير الطاقة الداخلية):



مثال: الجملة عبارة عن مزيج من غازين O_2 و H_2.

الحالة الابتدائية للجملة:
- 1 مول من O_2 و 2 مول من H_2.
- الظروف و المقادير الإبتدائية: T_i، V_i، U_i، P_i.

عند إيصال شرارة كهربائية يتم التفاعل حسب المعادلة:

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$$

الحالة النهائية للجملة:
- الظروف: T_f، V_f، U_f، P_f. (حيث $P_f < P_i$ لأن $n_f < n_i$)

$$\begin{cases} P_f V_f = n_f RT_i \\ P_i V_i = n_i RT_i \end{cases} \Rightarrow n_f RT < n_i RT \Rightarrow P_f < P_i$$

استنتاج: عندما يتم التفاعل عند حجم ثابت $(V = cste)$ فإن الجملة لا تبذل عملا ولا تتلقى عملا خارجيا (لأن الحجم لم يتغير) إذا:

$$\boxed{\Delta U = Q = Q_V}$$

حيث:
Q_V : كمية الحرارة المتبادلة عند حجم ثابت.

خلاصة: إن الحرارة الممتصة عند حجم ثابت تساوي إلى تغير الطاقة الداخلية.
- كتابة المعادلة الكيميائية الحرارية (الترموديناميكية):

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)} \qquad \Delta U = Q_V = -115000\,\text{cal}$$

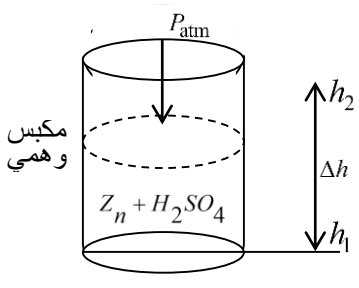
- في حالة معادلة التفاعل العكسي:

$$2H_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)} + O_{2(g)} \qquad \Delta U = Q_V = +115000\,\text{cal}$$

جـ- دراسة تحول جملة عند ضغط ثابت (تعيين تغير المحتوى الحراري للجملة أو الأنثالبية ΔH):

مثال: الجملة عبارة عن 1 مول Z_n نذوبه في كمية كافية من H_2SO_4 في إناء أسطواني حسب التفاعل الآتي:

$$Z_{n(s)} + H_2SO_{4\,aq} \longrightarrow Z_nSO_{4\,aq} + H_{2(g)}$$



الحالة الابتدائية:
- 1 مول من Z_n

الظروف: $P_i = 1\text{atm}$، $T_i = 298k$، U_i، V_i

الحالة النهائية:

$P_f = P_i = 1\text{atm}$، T_f، U_f، V_f

حتى يبقى الضغط ثابتا داخل الأسطوانة، يجب أن يتحرك المكبس مسافة $\Delta h = h_2 - h_1$ ، يبذل أثناءها الغاز عملا ضد قوة خارجية $F_e = P_e S$ ، حيث:

$$W = -F_e \Delta h = -P_e S \Delta h = -P_e \Delta V$$

في هذه الظروف، يكون هذا التحول مصحوبا بتبادل كمية من الحرارة نرمز لها بـ Q_P (كمية الحرارة المتبادلة عند ضغط ثابت) وعمل W.

في هذه الحالة:

$$\Delta U = Q_P + W$$

$$\begin{aligned} Q_P &= \Delta U - W = U_f - U_i + P_e \Delta V \\ &= U_f - U_i + P_e (V_f - V_i) \\ &= U_f - U_i + P_e V_f - P_e V_i \end{aligned}$$

$$Q_P = (U_f + P_e V_f) - (U_i + P_e V_f)$$

$$Q_P = \quad H_f \quad - \quad H_i$$

$$Q_P = \Delta H$$

نسمي المقدار $H = U + PV$ بأنثالبية جملة أو المحتوى الحراري للجملة.

ونستنتج إذن: $\Delta H = Q_P$ ومعناه أن الحرارة الممتصة عند ضغط ثابت تساوي إلى تغير الأنثالبية.

1. عندما يسلك الغاز سلوكا مثاليا عند $T = \text{cste}$ و $P = \text{cste}$ فإن:

$$P_g V_f = n_g RT$$

$$\begin{aligned} Q_P = \Delta H &= \Delta (U + PV) \\ &= \Delta U + \Delta (P_g V_f) = \Delta U + \Delta (n_g RT) \end{aligned}$$

$$\boxed{Q_P = \Delta U + RT \cdot \Delta n_g} \quad \Delta n_g = n_{g,f} \rightarrow n_{g.i} = \sum_{\text{نواتج}} n_{g,f} - \sum_{\text{متفاعلات}} n_{g.i}$$

2. العلاقة بين Q_V و Q_P (الغاز المثالي):

$$\begin{cases} V = \text{cste} \Rightarrow \Delta U = Q_V \\ P = \text{cste} \Rightarrow \Delta H = Q_P \end{cases}$$

$$\Delta H = Q_P = \Delta (U + \text{PV}) = \Delta U + \Delta (\text{PV})$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{Q_P = Q_V + \Delta (n_g RT)}$$

تطبيق: امتصت كمية من الهواء حرارة مقدارها 4 kJ، احسب التغير في الطاقة الداخلية للهواء في الحالات التالية:

أ- لا يبذل الهواء عملا

ب- يتمدد الهواء ويبذل عملا مقداره 0,5 kJ

جـ- ينكمش ويتلقى عملا مقداره 10 kJ

الحل:

أ-

$$\begin{cases} W = 0 \ , \ Q = +4 \ kJ \\ \Delta U = W + Q = 0 + 4 \ kJ \end{cases}$$

$$\Delta U = +4 \ kJ$$

ب-

$$\begin{cases} W = -0{,}5 \ kJ \ , \ Q = +4 \ kJ \\ \Delta U = W + Q = -0{,}5 + 4 = +3{,}5 \ kJ \end{cases}$$

جـ-

$$\begin{cases} Q = 4 \ kJ \ , \ W = 1 \ kJ \\ \Delta U = Q + W = 4 + 1 = 5 \ kJ \end{cases}$$

د- التحولات العكوسة و اللاعكوسة (التحول التلقائي واللاتلقائي):

- تحول تلقائي (Transformation spontanée): يتم بدون عمل خارجي (مثال انتقال الحرارة من مكان ساخن إلى مكان بارد)
- تحول لاتلقائي (Transformation. non spontanée): يتم بعد بذل عمل خارجي (مثال تفكيك H_2O عند T عادية)

كل التحولات هي تحولات لاعكوسة.

- التحول العكوس (T. réversible): هو التحول الذي تسلك فيه الجملة طريقا عبارة عن عدة حالات لامتناهية من التوازن قبل الوصول إلى الحالة النهائية، ويسلك نفس الطريق عند عودته إلى الحالة الابتدائية.
- التحول اللاعكوس (T. irréversible): هو التحول المباشر الذي ينجز فيه جسم عملا بسرعة محدودة.

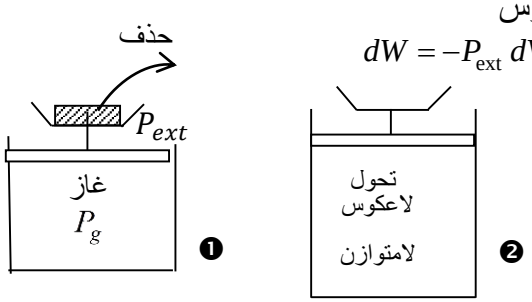
د.1- حساب العمل العكوس W_{irr} و اللاعكوس W_{rev} عند $(T = cste)$:

كمثال على ذلك ندرس العمل المبذول من طرف الجملة عند درجة حرارة ثابتة في حالتين:

تمدد عكوس
تمدد لاعكوس

العلاقة العامة للعمل المبذول على الجملة $\Leftarrow$ $dW = -P_{ext}\, dV$

- تمدد لاعكوس (W_{irr}):

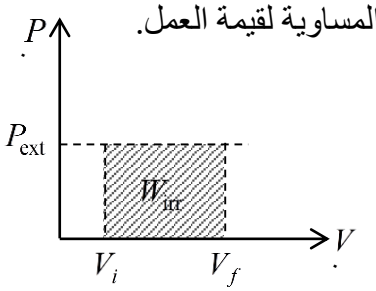


عند حذف m $\Leftarrow$ يتمدد الغاز تلقائيا

$$W_{irr} = -\int P_{ext}\, dV = -P_{ext} \int_{V_i}^{V_f} dV = -P_{ext}\, dV$$

$$\boxed{W_{irr} = -P_{ext}\, \Delta V} \qquad (P_{ext} = P_f)$$

يمكن تمثيل قيمة العمل بالشكل الذي تحدّده المساحة المساوية لقيمة العمل.



- تمدد عكوس (W_{rev}):

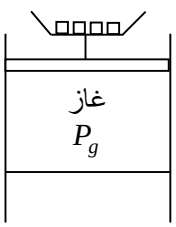
إذا أردنا أن نقوم بنفس العملية بصفة عكوسة فيجب أن نجزئ m إلى عدد لا متناه من الكتل الصغيرة m_i، ونحذف في كل مرة m_i وببطء لامتناه (الاستمرار في تقليص الضغط بمقدار dP حتى يتساوى مع الضغط الخارجي).

$$P_{ext} = P_{syst} \pm dP$$

في هذه الحالة:

$$W_{rev} = \int -P_{ext}\, dV = \int -(P_{syst} \mp dP)\, dV$$
$$= -\int P_{sys}\, dV \mp \int dP dV = \int -P_{syst}\, dV$$

(لأن $dP \cdot dV$ يصبح مقدار صغير جدا فيهمل).



تحول عكوس متوازن

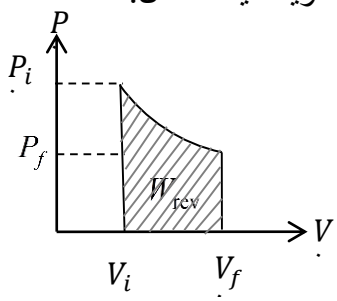
$$\begin{cases} W_{rev} = -\int P_{syst}\, dV = -\int P_g\, dV \\ P_{syst} = P_g = \dfrac{nRT}{V} \end{cases}$$

$$W_{rev} = -\int \frac{nRT}{V}\, dV \ , T = cste$$

$$W_{rev} = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$\boxed{W_{rev} = nRT\, \ell n \frac{V_i}{V_f} = nRT\, \ell n \frac{P_f}{P_i}}$$

يمكن تمثيل قيمة العمل بالشكل الذي تحدّده المساحة المساوية لقيمة العمل:



نستنتج:

$$W \begin{cases} W_{irr} = -P_{ext}\, dV = -P_{ext}\, dV & (P_{ext} = P_f) \\ W_{rev} = -\int P_{syst}\, dV & (P_{ext} = P_g) \end{cases}$$

ملاحظة: 1) نلاحظ من الشكل أو حسابيا أن الجملة تبذل عملاتً أعظميًا أثناء التمدّد العكوس.

$$|W_{rev}| > |W_{irr}|$$

W_{rev}: دالة حالة لأن له طربق واحد.

2) **عند تمدد غاز في خلاء ($P_{ext} = 0$).**

العمل: $P_{ext} = 0 \Rightarrow dW = 0 \Rightarrow W = 0$

الحرارة: $dV = dQ + dW \Rightarrow dQ = dU$

في هذه الحالة Q دالة حالة

د.2- حساب كمية الحرارة:

تصحب بعض التحولات في الجمل المختلفة بامتصاص أو انتشار للحرارة، مثال: التسخين، التبريد، الاحتراق.
أثناء تبادل الحرارة بين الجملة والمحيط تبقى درجة الحرارة ثابتة في بعض العمليات التي تُدعى العمليات المتوازنة حراريا وتسمى الحرارة بالحرارة الكامنة وهو مقدار ثابت لكل مادة نقية.

مثال: $Q_{fusion} = \Delta H_{fusion}$

بينما تتغير T في حالات أخرى.

إن كمية الحرارة الممتصة عند تغير درجة الحرارة وعند ضغط P ثابت أو حجم V ثابت تساوي:

$$dQ = C\, dT$$

د.3 السعة الحرارية (C):

إن (C) هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة الجملة بـ 1°م. يمكن أن تكون C دالة لدرجة الحرارة حيث نكتب:

$$C = a + bT + cT^{-2} + \cdots$$

← **السعة الحرارة المولية (C_m):** كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة 1 مول من الجملة بـ 1°م.

← **السعة الحرارة النوعية (C_s):** كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة 1غ من الجملة بـ 1°م.

← العلاقة بين كمية الحرارة الممتصة والتغير في درجة الحرارة:

$$Q = C\Delta T = nC_m\Delta T = mC_s\Delta T$$

تعطى قيم $C_{P,m}$ و $C_{V,m}$ في جداول وهما على التوالي السعة الحرارية المولية عند ضغط وحجم ثابتين.

← العلاقة بين C_P و C_V:

بالنسبة لغاز مثالي:

$$\begin{cases} dH = C_P dT \\ dU = C_V dT \end{cases}$$

$$H = U + PV = U + nRT \Rightarrow \begin{cases} dH = dU + nRdT \\ C_P dT = C_V dT + nRdT \end{cases}$$

$$\Rightarrow \boxed{C_P = C_V + nR} \Rightarrow \boxed{C_P - C_V = nR} \text{ أو } \boxed{C_{P,m} - C_{V,m} = R}$$

د.4- تعيين كمية الحرارة في حالة التحولات الطورية:

التحولات الطورية هي التحولات الخاصة بتغيرات في حالة المادة النقية، يحدث عن T و P ثابتين، مثال: الذوبان، الانصهار، التبخير...

$$\underset{\text{تحول طوري}}{Q} = \underset{\text{تحول طوري}}{nL} = n\Delta H_m$$

$L = \Delta H_m$: الطاقة الحرارية الكامنة والمرافقة لتحول 1 مول من المادة النقية.

هـ- المعادلات العامة (الصيغة التفاضلية) لدراسة تحول جملة مغلقة:

هـ.1- الصيغة التفاضلية لِـ H و U:

من أجل العمليات ذات التغيرات المتناهية في الصغر، فإنه من الأفضل إعطاء المعادلة $\Delta U = W + Q$ الشكل التالي: $dU = dQ + dW$،

حيث dU التفاضل الكامل للطاقة الداخلية للجملة و dQ و dW كميات متناهية في الصغر من العمل والحرارة.

نعبّر عن الجملة المغلقة بالتابعين:

$U(V,T)$ و $H(P,T)$ حيث U و H دوال حالة:

i. $\underline{U(V,T)}$:

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

نعلم أن:

$$\begin{cases} dQ = CdT \Rightarrow C = \dfrac{dQ}{dT} \\ V = cste \Rightarrow dU = dQ_V \Rightarrow \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \end{cases}$$

السعة الحرارية عند حجم ثابت.

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

$$\begin{cases} dU = C_V dT + \left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \\ dH = C_P dT + \left(\dfrac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \end{cases}$$

هـ.2- تعيين كمية الحرارة المتبادلة بين الجملة والمحيط في التحولات المختلفة:

لتكن: $U(V,T)$ و $H(P,T)$

$$\begin{cases} dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \\ dU = dQ + dW = dQ - P_{ex} dV \end{cases} \Rightarrow dQ = dU + P_e dV$$

$$dQ = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + P_e dV$$

$$dQ = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P_e\right] dV$$

$$dQ = C_V dT + L \qquad dV$$

$$\begin{cases} dQ = C_V dT + L\, dV \\ dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T dV \end{cases}$$

$$L = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P$$

معامل حراري يُدعى حرارة التمدد الإيزوترمية.

L: dilatation

- $H(P,T)$

$$\boxed{dH = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP}$$

من جهة أخرى:

$$\boxed{H = U + PV}$$

$$\begin{cases} dH = dU + P\, dV + V\, dP \\ dU = dQ - P\, dV \end{cases}$$

$$dH = dU + P\, dV + d\, dP$$

$$= dQ - \cancel{P\, dV} + \cancel{P\, dV} + V\, dP$$

$$dH = dQ + V\, dP$$

$$\Rightarrow dQ = dH - V\, dP$$

$$= C_P\, dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP - V\, dP$$

$$dQ = C_P\, dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP$$

$$\boxed{dQ = C_P\, dT + h\, dP}$$

$$dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T dP$$

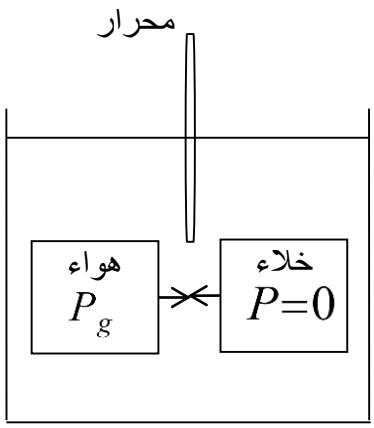
$$h = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V$$

معامل حراري يُدعى حرارة الانكماش الإيزوترمية.

هـ.3- تطبيق المعادلات العامة على التحولات المختلفة:

هـ.3.1- تجربة جول (1845) قياس المعامل $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$:

التجربة: وضع العالم جول في خزان مملوء بالماء وعاءين موصلين ببعضهما البعض بصنبور (الشكل) وملأ الوعاء الأول بالهواء المضغوط وأفرغ الوعاء الثاني من الهواء (الخلاء).
بعد فتح الصنبور انتقل قسم من الوعاء الأول إلى الوعاء الثاني.



ملاحظات التجربة:

- تمدّد الغاز في الخلاء دون أن يتلقّى عملا خارجيا:

$$dW = 0$$
$$dV \neq 0$$

- عدم تغير درجة الحرارة (لا امتصاص ولا فقدان للحرارة):

$$dQ = 0$$
$$dT = 0$$

استنتاجات التجربة:

- بالنسبة للغاز المثالي:

$$\boldsymbol{dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0}$$

لأن dU= dw+dq

- $dT = 0,\ dV \neq 0$

إذن:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

توصل العالم **توموسون** Thomson فيما بعد إلى أن بالنسبة للغاز المثالي $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$ أيضًا.

أما بالنسبة للغاز الحقيقي والمواد الصلبة والسائلة فإن:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \neq 0 \text{ و } \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \neq 0$$

استنتاج عام: إن الطاقة الداخلية والأنثالبية بالنسبة للغاز المثالي لا يعتمدان إلاّ على درجة الحرارة:

$$\begin{cases} dU = C_V\, dT \\ dH = C_P\, dT \end{cases}$$

هـ.3.2- حساب كمية الحرارة الممتصة من طرف الغاز المثالي في التحولات المختلفة:

بالنسبة للغاز المثالي:

- $Q(V,T)$: $dQ = C_V\, dT + L\, dV$, $L = \left[\cancel{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T^0} + P_{ext}\right] dV$

$$= C_V\, dT + P_{ext}\, dV$$

- $Q(P,T)$: $dQ = C_P\, dT + h\, dP$, $h = \left[\cancel{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T^0} - V\right] dP$

$$= C_P\, dT - V\, dP$$

- تحول إيزوكوري: $dV = 0 \leftarrow (V = cste)$

$$dQ_V = C_V\, dT = n C_{V,m}\, dT$$

- تحول إيزوباري: $dP = 0 \Leftarrow (P = cste)$

$$dQ_P = C_P\, dT = n C_{P,m}\, dT$$

- تحول إيزوترمي: $dT = 0 \Leftarrow (T = cste)$

$$dU = n C_{V,m}\, dT = 0$$
$$\Rightarrow dQ = -dW$$

▪ تحول أديباتيكي: $dQ = 0$

و- تعيين عمل التمدد الأديباتيكي (الكظوم) للغاز المثالي:

هو التحول الذي يتم دون تبادل حراري بين الجملة والمحيط:

$$dQ = 0 \Rightarrow Q = 0$$

ومنه يمكنان نكتب:

$$dW = dU = C_V\, dT = nC_{V,m}\, dT$$

$$W = \int dW = \int dU = \int nCvdT \Rightarrow W = \begin{cases} \int_{T_i}^{T_f} (a + bT + cT^{-2})dT \\ C_V(T_f - T_i) \end{cases}$$

ملاحظة: نلاحظ أن العمل المتوازن W_{rev} والعمل اللامتوازن W_{irr} في حالة تحول أديباتيكي لغاز مثالي متساويان أذا:

<u>العمل العكوس هو نفسه العمل غير اللاعكوس، شرط أن يكون لهما نفس الحالتين الابتدائية والنهائية</u>

$$\Delta U = W_{irr} = W_{rev} = C_V \Delta T$$

▪ العلاقة بين المتغيرات (P, V, T) في التحول الأديباتيكي:

1- حالة التمدد الأديباتيكي في الخلاء: ($P_{ext} = 0$).

$$dU = dW \Rightarrow W = C_V\, \Delta T = 0$$

- حالة التمدد الأديباتيكي عند ضغط ثابت: $(P_{ext} = cste)$

$$dW = dU$$

$$\begin{cases} W = C_V(T_f - T_i) \\ W = -P_{ext}(V_f - V_i) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \boxed{C_V(T_f - T_i) = -P_{ext}(V_f - V_i)}$$

- حالة التمدد الأديباتيكي المتوازن العكوس:

$$dW = dU \Rightarrow \int dW = \int dU$$

$$\int -P_g dV = \int C_V\, dT$$

$$-P_g dV = C_V dT$$

$$-nRT\frac{dV}{V} = C_V dT$$

$$-nR\frac{dV}{V} = C_V\frac{dT}{T}$$

$$-nR\int_{V_i}^{V_f}\frac{dV}{V} = C_V\int_{T_i}^{T_f}\frac{dT}{T}$$

C_V: (للغاز المثالي مقدار ثابت لا يتعلق بدرجة الحرارة)

$$nR\,\ell n\frac{V_i}{V_f} = C_V\,\ell n\frac{T_f}{T_i}$$

$$\frac{nR}{C_V}\,\ell n\,\frac{V_i}{V_f} = \ell n\frac{T_f}{T_i}$$

$$\frac{C_P - C_V}{C_V} \ell n \frac{V_i}{V_f} = \ell n \frac{T_f}{T_i} \qquad \begin{cases} C_P - C_V = nR \\ \dfrac{C_P}{C_V} = \gamma \end{cases}$$

$$\left(\frac{C_P}{C_V} - 1\right) \ell n \frac{V_i}{V_f} = \ell n \frac{T_f}{T_i} \quad \Rightarrow \quad (\gamma - 1) \ell n \frac{V_i}{V_f} = \ell n \frac{T_f}{T_i}$$

$$\ell n \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma - 1} = \ell n \frac{T_f}{T_i} \quad \Rightarrow \quad \frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma - 1}$$

نستنتج العلاقة بين T و V كالتالي:

$$T_i . V_i^{\gamma - 1} = T_f . V_f^{\gamma - 1}$$

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

العلاقة بين P و V:

$$\begin{cases} P_i V_i = nRT_i \\ P_f V_f = nRT_f \end{cases} \qquad \frac{P_f V_f}{P_i V_i} = \frac{T_f}{T_i}$$

$$\frac{P_f}{P_i} = \frac{V_i}{V_f} \cdot \frac{T_f}{T_i} \Rightarrow \frac{P_f}{P_i} = \frac{V_i}{V_f} \cdot \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma - 1} \Rightarrow \frac{P_f}{P_i} = \frac{V_i^{\gamma}}{V_f^{\gamma}}$$

$$P_f \cdot V_f^{\gamma} = P_i V_i^{\gamma}$$

تستنتج العلاقة بين V و P:

$$PV^{\gamma} = cste$$

العلاقة بين P و T:

$$P_i V_i^{\gamma} = P_f V_f^{\gamma} \Rightarrow P_i \left(\frac{nRT_i}{P_i}\right)^{\gamma} = P_f \left(\frac{nRT_f}{P_f}\right)^{\gamma}$$

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

$$\Rightarrow P_i^{1-\gamma} \cdot T_i^{\gamma} = P_f^{1-\gamma} \cdot T_f^{\gamma} \Rightarrow P^{1-\gamma} \cdot T^{\gamma} = cste$$

$$PT^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = Cste$$

ملاحظة: تعتمد γ على عدد ذرات الجزيء الغازي

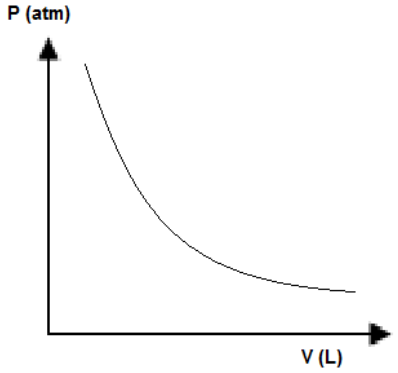
$$\begin{cases} \gamma = \dfrac{C_P}{C_V} = \dfrac{C_{p,m}}{C_{v,m}} \\ C_P - C_V = nR \end{cases}$$

غازي أحادي الذرة $C_{V,m} = \frac{3}{2} R$

غاز الثنائي الذرة $C_{V,m} = \frac{5}{2} R$

غاز ثلاثي الذرة $C_{V,m} = \frac{7}{2} R$

ما هي العلاقة بين عمل تمدد عكوس إيزوترمي وعمل تمدد عكوس أدياباتيكي لغاز مثالي؟



إيزوترمي

$$P=\frac{\text{ثابت}}{V} \qquad P\propto\frac{1}{V}$$

أدياباتيكي

$$\gamma>0$$

$$P=\frac{\text{ثابت}}{V^{\gamma}} \qquad P\propto\frac{1}{V^{\gamma}}$$

تمارين مقترحة للفصل الثالث

التمرين II.1:

لدينا آلة تعمل حسب الدورة ABCA توصف كما يلي:

1. يتحول الغاز المثالي من الحالة $A(P_A, V_A, T_A)$ إلى الحالة $B(P_B, V_B, T_B)$ تحت حجم ثابت، علما بأن $P_B=2P_A$. أحسب T_B بدلالة T_A.
2. يخضع الغاز بعد ذلك إلى تمدد ثابت الدرجة ينقله إلى الحالة $C(P_C, V_C, T_C)$ بحيث يكون $P_C=P_A$. أحسب V_C بدلالة V_A.
3. يعود الغاز إلى حالته الابتدائية A عبر تحول تحت ضغط ثابت.

أ. أرسم الدورة ABCA في مخطط كلابيرون.

ب. أحسب العمل الكلي W الذي يتبادله الغاز خلال الدورة ABCA مع الوسط الخارجي. عبر عن هذا العمل بدلالة المتحولات P_A و V_A.

التمرين II.2:

1) أحسب العمل w الموافق لتمدد كمية من غاز الآزوت (غاز مثالي) من حالة ابتدائية $(P_1=5atm, \theta_1=25°C, V_1=2\ litres)$ الى حجم نهائي قدره $V_2=10\ litres$

أ) بطريقة ايزوترمية عكوسة. ب) بطريقة ايزوترمية لاعكوسة

1) يعود الغاز من الحالة (2) الى الحالة (1) عند نفس الدرجة , أحسب العمل w الموافق لهذا التحول عندما يتم:

أ) بطريقة ايزوترمية عكوسة. ب) بطريقة ايزوترمية لاعكوسة قارن النتيجتين.

التمرين II.3 :

لحساب العمل العكوس لتمدد أو انكماش الغازات الحقيقية نستعين بإحدى معادلات الحالة للتعبير عن العلاقة بين P و V للجملة المغلقة :

- استنتج علاقة العمل العكوس الإيزوترمي عند تمدد غاز معادلة حالته بالنسبة لمول منه هي: $PV=RT(1+B/V+C/V^2)$

لديك المعلومات التالية لغاز الأرغون عند 273 k وقيم الثابتين

$C=1200cm^6/mole^2$ $B=-21.7cm^3/mole$

اذا كان الحجم الإبتدائي: $V_i=500cm^3/mole$ و النهائي: $V_f=1000cm^3/mole$ أحسب مايلي:

1)عمل التمدد العكوس للغاز عند 273 k . 2)عمل التمدد اللاعكوس عند ضغط ثابت يساوي 1atm 3)عمل التمدد العكوس عند اعتبار غاز الأرغون غاز مثالي . قارن بين النتائج.

التمرين II.4:

يخضع 1 مول من غاز مثالي ثنائي الذرة موجود في الحالة الابتدائية $(P_0=1\ bar\ ;T_0=273\ k)$ إلى التحولات الثلاث التالية:

- تسخين عند ضغط ثابت يجعل درجة حرارته 3 مرات اكبر من T1.
- انضغاط ايزوترمي يعيده الى حجمه الإبتدائي و ضغط قدره P1
- تبريد ايزوكوري يعيده الى الحالة الإبتدائية.

1- مثل دورة التحولات السابقة في مخطط كلابيرون (P,V).

2- احسب لكل التحولات السابقة و بتقريب 10^{-2}, كل من المقادير التالية: $\Delta H\ ;\ \Delta U\ ;\ W\ ;\ Q$

3- احسب كل من $W_{\text{الدورة}}$; $Q_{\text{الدورة}}$; $\Delta U_{\text{الدورة}}$; $\Delta H_{\text{الدورة}}$ هل المبدأ الأول للترموديناميك محقق؟

الفصل الرابع: الكيمياء الحرارية Thermochimie

أ-قياس وحساب الآثار الحرارية للتفاعلات الكيميائية:

تدرس الكيمياء الحرارية، الآثار الحرارية للتفاعلات الكيميائية، ويقدر الأثر الحراري باستعمال مقياس الحرارة (المسعر الحراري) أو بتطبيق قوانين الترموديناميك نظريا.

1.أ نص قانون هس Hess (1836):

توصّل العالم هس بعد عمل تجريبي إلى النص التالي:
«إن الأثر الحراري للتفاعل الكيميائي عند حجم ثابت أو ضغط ثابت لا يتعلق بطريقة حدوث التحول، وإنما يعتمد فقط على الحالتين الابتدائية والنهائية لمكونات التفاعل، وإذا تم التفاعل على عدة مراحل فإن الأثر الحراري (Q) يساوي إلى مجموع الآثار الحرارية للتفاعلات الوسطية

$$Q = \sum Q_i$$

وبالتالي توصّل Hess تجريبيا إلى أن كمية الحرارة للعمليات التي تتم عند ضغط ثابت أو حجم ثابت لها خصائص دوال الحالة حسب العلاقتين:

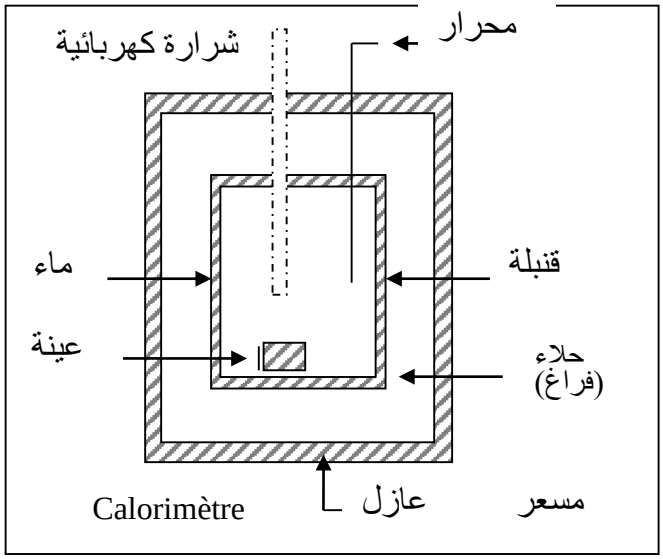
$$V = cste \Rightarrow Q = Q_V = \Delta U$$
$$P = cste \Rightarrow Q = Q_P = \Delta H$$

2.أ مقياس الحرارة المسعر (Calorimètre):

يعطي الشكل التالي نوع من أجهزة قياس الآثار الحرارية للعمليات الكيميائية والفيزيائية، يجب أن تتم عملية التحضير بسرعة وتكون عندها الأجزاء الداخلية للمقياس معزولة عن المحيط الخارجي، ونقوم بقياس التغير في درجة الحرارة ΔT بواسطة مقياس الحرارة التي يمتصها الجهاز من العلاقة:

$$Q = K\Delta T = \sum m_i\, C_i\, \Delta T$$

K: السعة الحرارية للمقياس ككل
وهو يعبّر عن كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارته بـ 1°C.
Ci: السعة الحرارية النوعية (الكتلية) لأجزاء التبادل الحراري.
mi: كتلة الجزء من الجهاز الذي يشارك في التبادل الحراري.



تطبيق:
تفاعل احتراق:

$$\sum Q_i = 0 \qquad Q + Q + Q = 0$$
تفاعل ماء مسعر

$$Q + m_{H_2O} C_{H_2O}(s) \cdot \Delta T + C \cdot \Delta T = 0$$

ومنه:

$$Q = \left(m_{H_2O} C_{P(s)}(H_2O) + C \right) \Delta T$$
تفاعل — مسعر دون ماء

k

k: السعة الحرارية للمقياس (الجهاز)
ΔH: الأثر الحراري المولي للتفاعل.

$$Q_P + k\,\Delta T = 0$$

n: عدد مولات العينة.

$$\boxed{n\,\Delta H_{r,m} + k\Delta T = 0}$$

ب - تعاريف:

ب.1- أنثالية التفاعل:

تطلق أنثالبية التفاعل على التغير في حرارة التفاعل عند ضغط ثابت، وذلك عندما تكون النواتج والمتفاعلات عند نفس درجة الحرارة T ونرمز لها $\Delta H_r(T)$.

$$\Delta H_r(T) = Q_P = \sum \gamma_j \Delta H_j(T) - \sum \gamma_i \Delta H_i(T)$$

النواتج متفاعلات

ملاحظة:

نرمز للعمليات المختلفة بكتابة ر

- أنثالية التسامي Sublimation ΔH_{sub}
- أنثالية التكثيف Condensation ΔH_{cond}
- أنثالية الانصهار Fusion ΔH_{fus}
- أنثالية التكوين Formation ΔH_f
- أنثالية التبخير Vaporisation ΔH_{vap}

ب.2- أنثالية الاحتراق: $\Delta H_{com}(T)$ أو $\Delta H_c(T)$

هي حرارة الاحتراق التام عند P و T ثابتين لوجود الأكسجين الكافي:

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)} \rightarrow CO_{2\,(g)} \qquad \Delta H_c(T) = -283\ kJ \cdot mol^{-1}$$

جـ- أنثالبية تكوين الجسم المادي والحالة المعيارية:

جـ.1- أنثالية تكوين الجسم المادي: $(\Delta H_{\text{formation}})$

هي أنثالية تفاعل تكوين 1 مول من الجسم المادي انطلاقا من مكوناته البسيطة الحرة الموجودة في الحالة الأكثر استقرارا.

$$C_{(s)} + 2H_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_f^0} CH_{4(g)}$$

$$\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Cl_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_f^0} HCl_{(g)}$$

جـ.2- الحالة المعيارية (Etat standard):

تساهم أنثالبيات التكوين في حساب أنثالبيات بعض التفاعلات التي يصعب قياسها تجريبيا، لذلك وجب تحديد حالة وظروف معيارية تقاس عندها أنثالبيات تكوين المواد وتحدد فيها الطبيعة الكيميائية والحالة الفيزيائية كدرجة الحرارة والضغط.

- الضغط يساوي 1 جو (1 atm).
- تكون الأجسام المادية في حالة نقية، الحالة الفيزيائية الأكثر استقرارًا.
- درجة الحرارة تكون مساوية لِ 25°C.

ملاحظة (1):

تعطى أنثالبيات تكوين الأجسام المادية المختلفة في الحالة المعيارية في جداول خاصة، يرمز لها بـ $\Delta H°_f$، حيث يدل الصفر في الأعلى على الحالة المعيارية.

- تقرأ الأنتالية المعيارية للتكوين.

ملاحظة (2):

تكون أنثاليات الأجسام النقية البسيطة معدومة في الحالة المعيارية

$$\Delta H_f^0(O_{2(g)}) = 0\ ,\ \Delta H_f^0(C_{(s)}) = 0\ ,\ \Delta H_f^0(H_{2(g)}) = 0$$

د. تطبيقات:

د.1- حساب أنتالية التفاعل:

د.1.1- <u>الطريقة المباشرة</u>: تتم باستعمال مقياس الحرارة $\sum Q_i = 0$.

د.1.2- <u>الطريقة غير المباشرة</u>:

تتم بتطبيق قانون هس Hess انطلاقا من قيم أنثالبيات مواد التفاعل المعيارية عند 25°C.

$$a_1 A_1 + a_2 A_2 + \cdots \rightarrow b_1 B_1 + b_2 B_2 + \cdots$$

$$\Delta H_r^0(T_{25°C}) = \sum \gamma_j \Delta H_f^0 \quad - \sum \gamma_i \Delta H_f^0$$

(نواتج) (متفاعلات)

<u>مثال</u>:

$$PCl_{5(s)} + 4H_2O_{(\ell)} \longrightarrow H_3PO_{4(\ell)} + 5HCl_{(g)}$$

حساب انتالبية التفاعل السابق $\Delta H°_r$

$$\Delta H_r^0 = \left[5\,\Delta H_f^0(HCl_{(s)}) + \Delta H_f^0(H_3PO_{4(\ell)})\right] - \left[\Delta H_f^0(PCl_{(s)})_s + 4\Delta H_f^0(H_2O_{(l)})\right]$$

باستعمال الجدول نقرأ ΔH_f^0 لجميع مواد التفاعل.

د.2 استعمال أنثالبيات تفاعلات الاحتراق:

تمكّن تفاعلات الاحتراق من تعيين أنثالبيات عدة تفاعلات.

<u>مثال</u>: حساب الأنثالبية المعيارية لتكوين الأستيلين عن طريق حرارة احتراق الكربون والهيدروجين والأستيلين.

$$\Delta H_1^0 = \Delta H_C^0(C) = -3,95,5\,kj \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta H_2^0 = \Delta H_C^0(H_2) = -285,8\,kj \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta H_3^0 = \Delta H_C^0(C_2H_2) = -1300\,kj/mol$$

لدينا التفاعل: $2C_{(s)} + H_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_f^0(C_2H_2)} C_2H_{2(g)}$

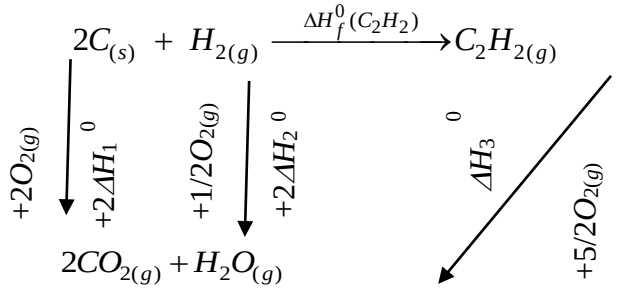
$$C_{(s)} + O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_1^0} CO_{2(g)}$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_2^0} H_2O_{(g)}$$

$$C_2H_{2(g)} + \frac{5}{2}O_2 \xrightarrow{\Delta H_3^0} 2CO_{2(g)} + H_2O_{(g)}$$

$$2C_{(s)} + 2O_{2(g)} + H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{2\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0} 2CO_{2(g)} + H_2O_{(g)}$$

$$2CO_{2(g)} + H_2O_{(g)} \xrightarrow{-\Delta H_3^0} C_2H_{2(g)} + \frac{5}{2}O_{2(g)}$$

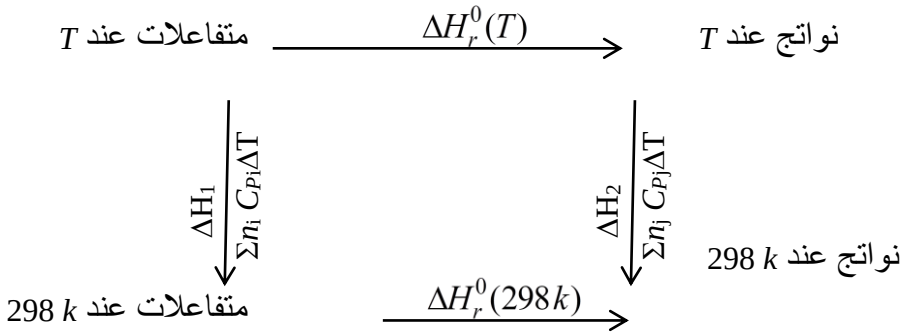


$$\Delta H_f^0(C_2H_2)_{(g)} = 2\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 - \Delta H_3^0$$

هـ- تأثير درجة الحرارة على أنثالبية التفاعل "علاقة كيرشوف":

تتعلق أنثالبية التفاعل بدرجة الحرارة التي يتم عندها التفاعل، وهي محددة من أجل درجة حرارة معينة (25°C)، ونحتاج لحسابها عند درجة حرارة مختلفة.

لإيجاد العلاقة بين أنثالبية التفاعل عند $T = 298k$ ودرجة حرارة T مختلفة نعتمد على مخطط كالآتي: $T \neq 298k$.



$$\Delta H_r^0(T) = \sum n_i \cdot C_{P_i}\Delta T + \sum n_j \cdot C_{P_j}\Delta T + \Delta H_r^\circ(298k)$$

$$\Delta H_r(T) = \sum n_i \cdot C_{P_i}(298 - T) + \sum n_j \cdot C_{P_j}(T - 298) + \Delta H_r^\circ(298k)$$

$$\Delta H_r(T) = -\sum n_i \cdot C_{P_i}(T - 298) + \sum n_j \cdot C_{P_j}(T - 298) + \Delta H_r^\circ(298k)$$

$$= \Delta C_{p.}(T - 298) + \Delta H_r^\circ(298k)$$

حيث:

$$\Delta C_p = \sum n_j \cdot C_{P_j} - \sum n_i \cdot C_{P_i}$$

نواتج متفاعلات

أو:

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(T_i) + \Delta C_P(T - T_i)$$

مجهولة معروفة

والعلاقة العامة:

إذا كان C_{P_i} و C_{P_j} توابع لدرجة الحرارة فإن علاقة كيرشوف:

$$\boxed{\Delta H_r(T) = \Delta H_r(T_i) + \int_{T_i}^{T} \Delta C_P \, dT}$$

و- حساب أنثالبية التفاعل من قيم طاقات الربط: Energie de liaison (ε)

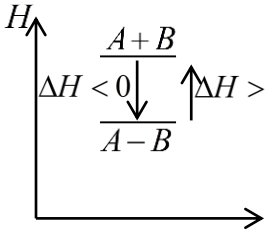
أنثالبية الربط هي الحرارة المكافئة لتشكل رابطة انطلاقا من الذرات المعزولة الموجودة في الحالة الغازية تحت ضغط 1 جو(1 atm) :

وحدتها الجول Joule وتحسب بالنسبة لِـ1 مول فتصبح $\text{Joule} \cdot \text{mole}^{-1}$.

طاقة الربط (ε) دائما سالبة لأن تشكيل الرابطة ناشر الحرارة، عكس طاقة كسر الرابطة $(-\varepsilon)$ فهي دائما موجبة.

$$\varepsilon_{A-B} \Leftarrow A-B \quad \text{طاقة الرابطة}$$

مثال: طاقة ربط $H-Cl$ هي طاقة التفاعل:



$$H\bullet_{(g)} + Cl_{(g)} \xrightarrow{\Delta H_r = \varepsilon_{H-Cl}} H-Cl$$

$$\Delta H_r = \varepsilon_{H-Cl} = 431kj \cdot mol^{-1}$$

تعطى قيم طاقات الربط في جداول.

ε_{H-Cl} تختلف عن أنثالبية تكوين HCl .

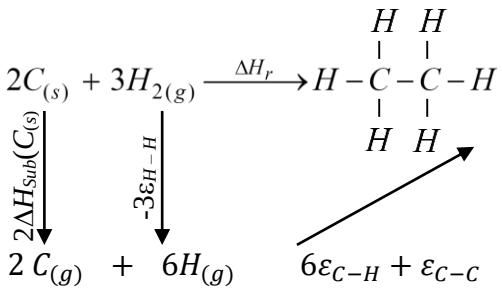
$$\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Cl_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_r(HCl)} HCl_g$$

مثال (1):

احسب ΔH_r للتفاعل الآتي انطلاقا من طاقات الربط:

$$2C_{(s)} + 3H_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_r} C_2H_{6(g)}$$

نكتب على الشكل المفصل:



$$\Delta H_r = 2\Delta H_{\text{Sub}}(C_{(s)}) - 3\varepsilon_{H-H} + 6\varepsilon_{C-H} + \varepsilon_{C-C}$$
$$= 2\Delta H_{\text{Sub}}(C) + (6\varepsilon_{C-H} + \varepsilon_{C-C}) - \varepsilon_{H-H}$$

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_{\text{Sub}}(s) + \left(\sum_{\text{نواتج}} \varepsilon_j - \sum_{\text{متفاعلات}} \varepsilon_i \right)$$

الفصل الخامس:المبدأ الثاني و الثالث في الترموديناميك

أ-النظرية الإحصائية للأنثروبيا:

تعتبر الأنثروبيا مقدار ترموديناميكي يقدر نسبة الفوضى في الجملة، تزداد قيمة الأنثروبيا بزيادة قيمة الفوضى في التحولات التلقائية:

من أجل الحصول على المعنى الفيزيائي للأنثروبيا أعطى العالم بولتزمان (1870) تفسيرًا إحصائيًا لدالة الأنثروبيا (S) كالتالي:

«أنثروبية الجملة S في حالة مرئية (محدّدة بمقادير مثل الحجم، درجة الحرارة، الضغط، التركيز، هي دالة تتعلق بالعدد Ω من الحالات الغير مرئية».

هي الحالات المحددة مثلا بموضع، سرعة أو طاقة جميع الدقائق المكونة للجملة عند زمن ما حسب العلاقة:

$$\begin{cases} S = k\,\ell n\,\Omega \\ k = \dfrac{R}{N} \end{cases}$$

Ω: عدد الحالات الميكروسكوبية

k: ثابت بولتزمان

R: ثابت الغازات المثالية

N: عدد أفوقادرو

كلما ازدادت $\Omega \nearrow$ فإن الأنثروبيا تزداد $S \nearrow$

ب- حساب تغير الأنثروبيا للتفاعل الكيميائي:

ليكن التفاعل التالي:

$$a_1 A_1 + a_2 A_2 + \cdots \rightarrow b_1 B_1 + b_2 B_2 + \cdots$$

في الحالة المعيارية:

$$\Delta S_r^0 = \underbrace{\sum \gamma_j S_j^0}_{\text{نواتج}} - \underbrace{\sum \gamma_i S_i^0}_{\text{متفاعلات}}$$

γ_i ، γ_j معاملات ستوكيومترية.

S_i^0 ، S_j^0 أنثروبية المتفاعلات والنواتج في الحالة المعيارية.

<u>مثال تطبيقي:</u>

احسب التغير في الأنثروبية للتفاعل التالي في الحالة المعيارية:

$$\underset{(s)}{Al_2O_3} + 3\underset{(g)}{H_2} \longrightarrow 2\underset{(s)}{Al} + 3\underset{(\ell)}{H_2O}$$

تقرأ قيم الأنثروبية للمركبات من خلال الجداول:

$$\Delta S_r^0 = \left(2\,\underset{(s)}{S_{Al}^0} + 3\underset{(\ell)}{S_{H_2O}^0}\right) - \left(\underset{(s)}{S_{Al_2O_3}^0} + 3\underset{(g)}{S_{H_2}^0}\right)$$

ج- تأثير درجة الحرارة على تغير الأنثروبيا:

نطبق القانون التالي لحساب التغير في الأنثروبي وهو مشابه لقانون كيرشوف لحساب التغير في الأنثالبية ΔH عند درجة حرارة مختلفة:

$$\Delta S_r(T) = \Delta S_r^0(T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta C_P \frac{dT}{T}$$

حيث:

$$\Delta C_P = \sum \gamma_j C_{P,j} - \sum \gamma_i C_{P,i}$$

نميز حالتين: ΔC_P مستقلة عن T أو متعلقة بـ T.

ملاحظات مهمة:

1) إذا كان ΔC_P مستقلة عن T نحسب كما يلي:

$$\Delta S(T) = \Delta S^0(T_0) + \Delta C_P \int_{T_0}^{T} \frac{dT}{T}$$

$$\boxed{\Delta S(T) = \Delta S^0(T_0) + \Delta C_P \, \ell n \frac{T}{T_0}}$$

2) إذا كان ΔC_P مرتبطة بـ (T) كمثال على ذلك:

$$\Delta C_P = a + bT$$

يكون الحساب كما يلي:

$$\Delta S(T) = \Delta S^0(T) + \int_{T_0}^{T} (a+bT)\frac{dT}{T} = \Delta S^0(T) + \int_{T_0}^{T} \left(\frac{a}{T} + b\right) dT$$

$$\Delta S(T) = \Delta S^0(T) + \left[a \, \ell n T + bT\right]_{T_0}^{T}$$

$$\boxed{\Delta S(T) = \Delta S^0(T) + a \, \ell n \frac{T}{T_0} + b(T - T_0)}$$

3) يجب أن نفرق بين أنثروبية مادة والتي نرمز لها بـ S^0 وأنثروبية تكوين نفس المادة ΔS_f^0 حيث:

$$S_{298}^0\left(H_2O_{(\ell)}\right) \neq \Delta S_f^0\left(H_2O_{(\ell)}\right)$$

د- الأنثروبية المطلقة والقانون الثالث للترموديناميك (نرست: 1906Nerst)

«عند الصفر المطلق $(0k)$ أي $-273°C$ تكون أنثروبية الجسم البلوري المثالي (لكل عنصر أو مركب) معدومة» أستنبط بلانك فيما بعد أن أنثروبيات المواد النقية عند الصفر المطلق تكون معدومة.

د-1- حساب الأنثروبية عند درجة حرارة T مطلقة (الأنثروبية المطلقة):

لدينا: $$\Delta S = S(T) - S(T_i) = \int_{T_i}^{T} \frac{dQ_{rév}}{T}$$

$$S(T) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T} \frac{dQ_{rév}}{T}$$

انثروبية مطلقة عند T مطلقة

*) لحساب الأنثروبية المطلقة $S(T)$ يجب معرفة الأنثروبية عند T_i وقيم التكامل $\int \frac{dQ_{rév}}{T}$.

**) تكون هذه العلاقة في حالة عدم تحول حالة المادة بينما في حالة تحول حالة المادة، يضاف إلى العلاقة السابقة قيم أنثروبيات التحول الطوري:

$$S(T) = S(T_i) + \int \frac{dQ_{rév}}{T} + \sum \frac{n_i \Delta H_i}{T}$$

مثال تطبيقي:

يطلب حساب $S(T)$ لتحول المادة التالي:

نجري المخطط التالي:

$Solid \longrightarrow gaz$

$0°k \longrightarrow T(k)$

$T > T_{va_i}$ مهمة

S (صلب) $\xrightarrow[\text{fusion}]{\text{انصهار}}$ ℓ (سائل) $\xrightarrow[\text{vaporisation}]{\text{تبخير}}$ g (غاز) $\xrightarrow{\text{تسخين}}$

T_{fus} T_{vap} $T_{(k)}$

نفصل في المخطط كأننا نحسب الأنثالبية:

$$0k \xrightarrow[(s)]{n\,C_P\ ,n(s)\Delta T} T_{fusion} \xrightarrow[(\ell)]{\Delta H_{fusion}} T_{fusion} \xrightarrow[(\ell)]{n\,C_P\ \ n(\ell)\Delta T} T_{vap} \xrightarrow[(g)]{\Delta H_{vap}} T_{vap} \xrightarrow[(g)]{n\,C_P\ \ (s)\Delta T} T$$

أما بالنسبة لحساب الأنثروبي المطلق فيكون كما يلي:

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_{fusion}} \frac{dQ_{rev}}{T} + \frac{n\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} \frac{dQ_{rev}}{T} + \frac{n\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^{T} \frac{dQ_{rev}}{T}$$

بعد التعويض نجد:

$$S(T) = S(0k) + \int_0^{T_{fusi}} n\underset{(s)}{C_{p,m}} \frac{dT}{T} + \frac{n\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} n\underset{(\ell)}{C_{P,m}} \frac{dT}{T} + \frac{n\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^{T} n\underset{(g)}{C_{P,m}} \frac{dT}{T}$$

د.2 حساب ΔS_{univ} لتمدد متوازن عكوس إيزوثرمي لغاز مثالي:

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{syst,rèv} + \Delta S_{ext,rèv}$$

$$\Delta S_{syt,rèv} = \int \frac{dQ_{syt,rèv}}{T_{syt}} = \frac{Q_{syt,rèv}}{T_{syt}}$$

$$\Delta S_{ext,rèv} = \int \frac{dQ_{ext,rèv}}{T_{ext}} = \frac{Q_{ext,rèv}}{T_{ext}}$$

تمدد إيزوثرمي: $Q_{ext,rév} = -Q_{syt,rév} \Leftarrow T_{ext} = T_{syt}$

ومنه:

$$\Delta S_{ext,rèv} = -\Delta S_{syt,rév}$$

وعليه:

$$\boxed{\Delta S_{univers} = \Delta S_{syt,rèv} - \Delta S_{syt,rèv} = 0}$$

د.3 حساب ΔS_{univ} لتمدد لاعكوس لامتوازن إيزوثرمي لغاز مثالي:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{syt,irrèv} + \Delta S_{ext,irrèv}$$

$\Delta S_{syt,irrèv} = \Delta S_{syt,rèv}$ (لأن S دالة حالة تتعلق بالحالة الابتدائية والنهائية)

$= \frac{Q_{syt,rèv}}{T_{syt}} = \frac{-W_{syt,rèv}}{T_{syt}}$ لأن $\left(\Delta U = W_{syt,rèv} + Q_{syt,rèv} = 0\right)$

ومنه $\Delta S_{syt,irrèv} = \Delta S_{syt,rèv} = \frac{-W_{syt,rev}}{T_{syt}}$.

ومن جهة ثانية $\Delta S_{syt,irrèv} = \frac{Q_{ext,irrèv}}{T_{ext}} = \frac{-Q_{syt,irrèv}}{T_{syt}}$

تبادل إيزوثرمي $\begin{cases} T_{ext} = T_{syt} \\ Q_{syt,irr} = -Q_{ext,irr} \end{cases}$

$$\Delta U = W_{syt,irr} + Q_{syt,irr} = nC_V \Delta T = 0$$

$$\Rightarrow Q_{syt,irr} = -W_{syt,irr}$$

ومنه:

$$\Delta S_{ext,irr} = \frac{-Q_{syst,irr}}{T_{syt}} = \frac{W_{syt,irr}}{T_{syst}}$$

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{syst,irr} + \Delta S_{ext,irr}$$

$$\Delta S_{univers} = \frac{-W_{syt,rèv}}{T_{syt}} + \frac{W_{syst,irr}}{T_{syt}}$$

لدينا: $|W_{rèv}| > |W_{irrèv}|$.

تمدد الغاز المثالي: $W_{rèv<0} \Leftarrow -W_{rèv} > 0$.

وعليه:

$$\frac{-W_{syst,rèv}}{T_{syt}} + \frac{W_{syst,irr}}{T_{syt}} > 0$$

$\Delta S_{univ} > 0 \Leftarrow$ التمدد اللاعكوس اللامتوازن (إيزوثرمي) تلقائي.

تمارين مقترحة للفصل الخامس

التمرين 1.V: هل تزداد أو تنخفض أنثروبية الجملة في العمليات التالية: (أ) تجمد الماء. (ب) تبخير الكلوروفورم. (ج) تسامي ثنائي أكسيد الكربون. (د) انكماش غاز الهيدروجين عند درجة حرارة ثابتة. (ه) مزج الكحول والماء عند درجة حرارة ثابتة. (علما بأن: $V_{المزيج} < V_{الماء} + V_{كحول}$)، (و) تسخين الماء من 25 إلى 50 ^{0}م.

التمرين 2.V: أ- إستنتج العلاقة التالية لحساب تغير أنثروبية تحول عكوس لغاز مثالي عند تغير P ,V ,T :

$$\Delta S = n\, C_{V,m} \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)\left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{\gamma}$$

ب- أحسب التغير في الانثروبية عندما يتمدد حجم 0.2 مول من غاز الهيدروجين من 30 ل(عند 2atm) إلى 100 ل (عند 2atm) . إعتبر الغاز مثاليا $C_P = 7.4\ cal.mol^{-1}.K^{-1}$

التمرين 3.V : تتمدد عينة من الهواء كتلتها 1Kg بطريقة عكوسة من الحالة الابتدائية (P_1=6,3atm, T_1=550C°) إلى الحالة النهائية (P_2=1,05atm).

أحسب التغير في أنتروبي عملية تمدد هذه العينة. اتستنتج طبيعة التحول؟

نعطي: $M_{هواء} = 29\ \frac{}{mole}$, $\gamma = 1,4$, $C_{p_m} = 29,145\ J.mole^{-1}.K^{-1}$

التمرين 4.V: أحسب التغير في الانثروبية عند تسخين مول من غاز مثالي من 15 إلى 50 ^{0}م إذا علمت أن الحجم يتغير من 23.64 إلى 26.51 ل في الحالتين التاليتين:

أ.) غاز أحادي الذرة C_v=3/2R ب.) غاز ثنائي الذرة C_v=5/2R .

التمرين 5.V: أحسب ΔS عند تسخين مول من KI بطريقة عكوسة عند ضغط ثابت من 298.2 إلى 500 كلفن، علما بأن علاقة السعة الحرارية المولية للمركب في مجال درجة الحرارة من 293 إلى 923 كلفن تعطى بالعلاقة التالية :

$$C_p(T)\left[Cal.mol^{-1}.K^{-1}\right] = 11{,}56 + 3{,}32.10^{-3}T$$

التمرين 6.V: تخضع كتلة من الآزوت قدرها 56 غ (غاز مثالي) إلى تمدد متساوي الدرجة ولا عكوس في الخلاء وعند الدرجة T من ضغط ابتدائي : $P_0 = 2\ atm$ إلى $P = 1\ atm$ (تمدد جول)

1) أحسب تغير أنتروبي الغاز إذا تخيلنا انّ العملية تتم بصورة عكوسة ومتساوية الدرجة .

2) نريد حساب أنتروبي هذا الغاز إذا تخيلنا طريقا آخر عكوس و مكوّن : من تمدد أديباتيكي عكوس من P_0 = 2atm إلى $P = 1\ atm$ متبوع بتسخين عكوس وثابت الضغط .

أ) اعط بدلالة γ ، T ، P_0 ، P عبارة درجة الحرارة T' النهائية للتحول الأديباتيكي العكوس .

ب) اعط عبارة C_p بدلالة R و γ

ج) أحسب تغير الأنتروبي خلال الطريق الثاني وقارن النتيجتين ، ماذا تستنتج ؟

الفصل السادس :الكمونات الترموديناميكية

أ -تمهيد

إن خصائص التنبؤ الناتجة عن المبدأ الثاني ومفهوم الأنثروبيا وصعوبة تطبيقها على التفاعلات الكيميائية، أدّى إلى شرح هذا المبدأ بطريقة عملية تسمح للكيميائي بالتنبؤ باتجاه التفاعلات الكيميائية:

أ.1 الأنثالبية الحرة، دالة جيبس **L'enthalpie libre, fonction de Gibbs**

خلال تحول تلقائي

$\Delta S_{\text{univers}} > 0$ حيث $\Delta S_{\text{uni}} = \Delta S_{\text{syt}} + \Delta S_{\text{ext}}$

وعند T=cste فإن $(T_{\text{ext}} = T_{\text{syt}})\ Q_{\text{ext}} = -Q_{\text{syt}}$

وعند P=cste

$$Q_{ext} = -Q_{syt} = -\Delta H_{syt} \Rightarrow \Delta S_{ext} = -\frac{\Delta H_{syt}}{T_{syt}}$$

وحسب المبدأ الثاني:

$$\Delta S_{syt} + \Delta S_{ext} > 0 \Rightarrow \Delta S_{syt} - \frac{\Delta H_{syt}}{T_{syt}} > 0$$

$$T_{syt}\Delta S_{syt} - \Delta H_{syt} > 0 \Rightarrow \boxed{\Delta H_{syt} - T_{syt}\Delta S_{syt} < 0}$$

إذا كان التحول من الحالة الابتدائية ① إلى الحالة النهائية ② فإن:

$$(H_2 - H_1) - T_{syt}(S_2 - S_1) < 0$$

$$(H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) < 0$$

$$G_{2syt} - G_{1syt} < 0 \Rightarrow \Delta G_{syt} < 0$$

نضع دالة حالة جديدة تدعى الأنثالبية الحرة أو دالة جيبس معرّفة بحيث يكون تغيرها سالبًا خلال تحول تلقائي لاعكوس:

$$\boxed{G = H - T \cdot S}$$

ملاحظة:

إن للأنثالبية الحرة خاصية الكمون، حيث أنها تتناقص خلال تحول تلقائي إلى حد أدنى، من أجل ذلك تدعى أيضا الكمون الترموديناميكي عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين.

أ.2. الطاقة الحرة دالة هلموتز **L'énergie libre Helmotz**

خلال تحول تلقائي لاعكوس عند حجم ودرجة حرارة ثابتين. حسب المبدأ الثاني.

$$\Delta S_{univer} > 0 \Rightarrow \Delta S_{syt} + \Delta S_{ext} > 0 \begin{cases} T = cst \Rightarrow Q_{ext} = -Q_{syt} \\ V = st \Rightarrow Q_{ext} = -Q_{sy} = -\Delta U_{syst} \end{cases}$$

ومنه $\Delta S_{ext} = -\frac{\Delta U_{syt}}{T_{syst}}$ وعليه $\Delta S_{syst} - \frac{\Delta U_{syt}}{T_{sy}} > 0$ ومنه:

$$T_{syt}\Delta S_{syt} - \Delta U_{syt} > 0 \Rightarrow \boxed{\Delta U_{sy} - T_{syt}\Delta S_{syt} < 0}$$

إذا كان التحول بين حالة ابتدائية ① وحالة نهائية ② فإن:

$$(U_2 - U_1)_{syt} - T_{syt}(S_2 - S_1)_{sy} < 0 \Rightarrow \underbrace{(U_2 - TS_2)_{syt}}_{F_2 syt} - \underbrace{(U_1 - TS_1)_{sy}}_{F_1 syt < 0} < 0$$

نضع المقدار $\boxed{F = U - T \cdot S}$ دالة حالة جديدة وتسمى الطاقة الحرة أو دالة هلموتز Helmotz.

ملاحظة:

إن للطاقة الحرة خواص الكمون حيث أنها تتناقص خلال تحول تلقائي إلى حد أدنى، ولذلك تدعى أيضا الكمون الترموديناميكي عند $V = cste, T = cste$.

أ.3.عمل تحول ايزوكوري وايزوثيرمي:

$$F = U - TS$$
$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$
$$\Delta U = \Delta F + T\Delta S$$

علما أن $Q = T\Delta S$

$$\Rightarrow \Delta U = \Delta F + Q$$

وحسب المبدأ الأول للترموديناميك:

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

وعليه: $$\Delta F = W$$

نتيجة:

أن تغير الدالة هلموتز عبارة عن عمل يمكن الاستفادة منه بتحويله إلى عمل مفيد.

تغيرات G و F تمثل طاقة حرة أو مستعملة أو مسترجعة (récupérable) تمثل العمل الأعظمي المستعمل الذي تستطيع أن تنتجه الجملة فقط في حالة تحول عكوس: غير ذلك أي (تحول لاعكوس) يكون العمل المنتج أقل من ΔG و ΔF أما العمل الغير منتج يظهر على شكل حرارة ترفع من أنثروبية الوسط الخارجي

أ.4.العلاقة بين الأنثالبية الحرة G والطاقة الحرة F:

$$G = H - T \cdot S = (U + PV) - TS = \underbrace{U - TS}_{F} + PV$$

$$\boxed{G = F + PV}$$

أ.5.العلاقة بين الأنثالبية والعمل خلال تحول ايزوباري وايزوثيرمي:

إن عددًا كبيرًا من التفاعلات يتم عند $T = cste$، حيث يطبق المحيط ضغطا ثابتا على الجملة، عند T و P ثابتين.

$$G = H - T.S \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$\Delta G = \Delta(U + PV) - T\Delta S = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S$$
$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$
$$\Delta U = \Delta G - \underbrace{P\Delta V}_{W \text{ mécanique}} + \underbrace{T\Delta S}_{Q \text{ rèv}}$$

فحسب المبدأ الأول للترموديناميك:

$$\Delta U = W_{méc} + Q_{rèv}$$
$$\Delta U = \underbrace{\Delta G + W_{méc}} + Q_{rèv}$$

$$\Delta U = \underset{\text{الكلي}}{W'} + Q_{rèv}$$

W': العمل الكلي الذي تكتسبه الجملة.

$W_{méc}$: العمل الميكانيكي الناتج عن تأثير قوى الضغط الخارجي (تغير الحجم).

ΔG: عمل القوى المختلفة عن قوى الضغط (مثل عمل القوى الكهربائية...) غير ميكانيكي.

ب. حساب التغير في الأنثالبية الحرة:

ب.1. حساب $\Delta G(T)$ للتحولات في الحالة المعيارية أو الاعتيادية: $\Delta G°(T)$

لدينا $G = H - TS$ ومنه $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ أي:

$$\Delta G°(T) = \Delta H°(T) - T\Delta S°$$

بصفة عامة:

$$\Delta G°(T) = \sum \gamma_j \Delta G_f^{\circ} - \sum \gamma_i \Delta G_f^{\circ}$$
نواتج متفاعلات

العلاقة $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ تمكننا من حساب ΔG، عند درجة حرارة ثابتة T حيث أن ΔH و ΔS يمكن تقديرهما بالحسابات أو بواسطة جداول (القيم الاعتيادية $\Delta H°$ و $\Delta S°$) فنحصل على قيم $\Delta G°$ الاعتيادية.

ب.2. حساب الأنثالبية الحرة في الحالة الغير اعتيادية:

$$G = H - TS$$
$$dG = dH - TdS - SdT$$
$$= d(U + PV) - TdS - SdT$$
$$= dU + \underbrace{PdV}_{-W_{rèv}} + VdP - \underbrace{TdS}_{Q_{rèv}} - SdT$$

ومنه:

$$dG = dU - W_{rèv} + VdP - Q_{rèv} - SdT$$
$$= dU - (W_{rèv} + Q_{rèv}) + VdP - SdT$$

دالة حالة:

$$\boxed{dG = VdP - SdT}$$
$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \Rightarrow$$

بالمقارنة بين العلاقتين نجد:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \text{ ، } -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

ب.3. تأثير درجة الحرارة على الأنثالبية الحرة:علاقة جيبس – هلموتز **(Gibbs-Helmotz):**

لدينا:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{و} \quad \begin{cases} G = H - TS \\ -S = \dfrac{G - H}{T} \end{cases}$$

وذلك عند $P = cste$.

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \times \frac{1}{T} + G\left(-\frac{1}{T^2}\right)$$
$$= \left(\frac{G - H}{T}\right)\frac{1}{T} - \frac{G}{T^2} = \frac{G}{T^2} - \frac{H}{T^2} - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

ومنه:

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2}} \quad \text{أو} \quad \boxed{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right) = -\frac{H}{T^2}}$$

وهما صيغتان لعلاقة جيبس – هلموتز.

ب.4. تأثير الضغط على الأنثالبية الحرة:

لدينا:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$$

عند $T = cste$ $\qquad dG = VdP - SdT$

$$dG = VdP \Rightarrow \int dG = \int_{P_1}^{P} VdP$$

ومنه نكتب:

$$G_T(P_2) - G_T(P_1) = \int VdP$$

نميز عدة حالات:

*** الحالة السائلة والصلبة:**

$$V = cste$$

حالة صلبة وسائلة

$$G_T(P_1) - G_T(P_1) = V(P_2 - P_1) = 0$$

ومنه $P_2 = P_1 \Rightarrow \Delta P = 0$

$$\boxed{G_T(P_2) = G_T(P_1)}$$

**** الحالة الغازية المثالية:**

$$G_T(P_2) - G_T(P_1) = \int \frac{nRT}{P} dP = nRT\, \ell n \frac{P_2}{P_1}$$

ومنه:

$$G_T(P_2) = G_T(P_1) + nRT\, \ell n \frac{P_2}{P_1}$$

إذا كانت الحالة الابتدائية هي الحالة الاعتيادية

$\Leftarrow P_1 = 1atm.$

ومنه نكتب:

$$\hat{P} = \frac{P_2(atm)}{P_1} = \frac{P_2 atm}{1atm} = \hat{P}$$

وعليه:

$$\boxed{G_T(P_2) = G_T^0 + nRT\ell n\tilde{P}}$$

***** في حالة خليط من الغازات المثالية:**

$$G_T(P_i)_i = G_{T(i)}^0 + n_i RT\, \ell n\, P_i$$

n_i : عدد مولات الكمون الغازي i.

P_i : الضغط الجزئي للمكون الغازي i حيث: $P_i = \frac{P_i(atm)}{1atm}$

بالنسبة للأنثالبية الحرة المولية:

$$G_T(P)_{m,i} = \frac{G_T(P_i)_i}{n_i} = \frac{G_{T,i}^{\circ}}{n_i} + RT\, \ell n\, \tilde{P}_i$$

ومنه:

$$\boxed{G_T(P)_{m,i} = G_{T,m,i}^0 + RT\, \ell n\, P_i = \mu}$$

$G_{T,m,i}(P)$: الأنثالبية الحرة المولية للمكون الغازي i

$G_{T,m,i}^0(P)$: الأنثالبية الحرة الاعتيادية للمكون الغازي i.

μ: تسمى الكمون الكيميائي وتسمى العلاقة $\boxed{\mu = \eta^0 + RT\, \ell n P}$ علاقة الكمون الكيميائي.

η^0 : الكمون الكيميائي الاعتيادي.

ج . علاقة الأنثالبية الحرة لجملة مفتوحة أو أطوار متعددة المكونات:

العلاقة $G(P,T)$ تخص جملة مغلقة وحيدة الكمون عدد مولاته n_i :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$$

أما بالنسبة لجملة مفتوحة متعددة المكونات:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2,n_3} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_2,n_3} dn_2 + \cdots$$

أما بالنسبة لجملة مفتوحة أحادية المكون:

$$dG = VdP - SdT + \eta dn$$

حيث:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T} = \eta$$

بالنسبة لجملة مفتوحة متعددة المكونات:

$$dG = VdP - SdT + \eta dn + \cdots$$
$$dG = VdP - SdT + \sum \eta_i dn_i$$

ملاحظة:

إن مميزات الكمون الكيميائي η هي نفسها مميزات الكمون الترموديناميكي G، إلا أنهما يختلفان في كون G مقدار سعوي بينما η مقدار شدي.

الفصل السابع: التوازن الكيميائي

أ- حالة التوازن:

إن حالة التوازن تُعرف بالحالة التي لا يحدث لها تغير مع مرور الزمن والتي تبقى مقاديرها الشدية متساوية في كل نقاط الجملة، مع بلوغ دالة كمونها قيمتها الأدنى.

ب- التفاعلات المتعاكسة والتفاعلات التامة:

ينتج التوازن الكيميائي في تفاعل متعاكس يمكنه أن يحدث في الاتجاهين:

مثال: تفاعل الأسترة

$$CH_3OH_{(\ell)} + CH_3CO_2H_{(\ell)} \underset{②}{\overset{①}{\rightleftharpoons}} CH_3CO_2CH_3{}_{(\ell)} + H_2O_{(\ell)}$$

$t=0$	$1mol$	$1mol$	$0\cdot$	0
$t \rightleftharpoons$	$0,33\,mol$	$0,33mol$	$0,67mol$	$0,67mol$

$$\alpha_{\rightleftharpoons} = \frac{\text{الكمية المتفاعلة}}{\text{الكمية الابتدائية}} = \frac{1-0,33}{1} = 0,67 = 67\%$$

هذا التفاعل غير تام، لأنه يتم في الاتجاهين ونحصل على مزيج متوازن من مكونات التفاعل.

مثال ❷:

$$Z_{n(s)} + 2HCl_{(ay)} \xrightarrow{①} Z_n^{+2}{}_{(ay)} + 2Cl^-{}_{(ay)} + H_{2(g)}$$

$\alpha = 1$ لأن التفاعل تام.

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \underset{②}{\overset{①}{\rightleftharpoons}} 2CO_{(g)}$$

عند التوازن هذا التفاعل قريب من التام.

زيادة في كمية $CaO_{(s)}$ أو $CaCO_{3(s)}$ لا يزيح التوازن لأنه لا يغير من الضغط أو التركيز.

ب-1- تأثير الضغط:

يؤثر الضغط في حالة التفاعلات الغازية المصحوبة بتغير في الحجم، أي عندما يكون مجموع عدد مولات النواتج الغازية مختلف عن مجموع مولات المتفاعلات الغازية.

$$N_2O_{4(g)} \underset{②}{\overset{①}{\rightleftharpoons}} 2NO_{2(g)}$$

$t=0$	$1mol$	0	
توازن I $t_{éq\,(I)}$	$0,48\,mol$	$0,52mol$	$P_1 = 1atm$
توازن II $t_{éq\,(II)}$	$0,79\,mol$	$0,21mol$	$P_2 = 10atm$

$$\Delta n_{(g)} = \sum_{\text{نواتج}} n_j(g) - \sum_{\text{متفاعلات}} n_i(g) = 2 - 1 \neq 0$$

ينزاح التوازن في الاتجاه ②.

ملاحظة: زيادة الضغط الكلي تزيح التوازن نحو اتجاه نقصان عدد المولات الغازية، وخفض الضغط يزيح التوازن نحو الاتجاه الذي يزيد فيه عدد المولات الغازية.

مثال:

$$Cl_{2(g)} + H_{2(g)} \underset{②}{\overset{①}{\rightleftharpoons}} 2HCl_{(g)}$$

$$\Delta n_g = 2 - 2 = 0$$

الضغط لا يؤثر.

ب-2- تأثير درجة الحرارة

$$SO_{3(g)} \underset{②}{\overset{①}{\rightleftharpoons}} SO_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \qquad \Delta H = -96\,kj$$

$t = 0$	$1\,mol$	0	0	
$t_{éq\ (I)}$	$0,89\,mol$	$0,11 mol$	$0,055$	$T_1 = 1000k$
$t_{éq\ (II)}$				

ملاحظة:

زيادة درجة الحرارة يزيح التوازن في الاتجاه الماص للحرارة، أما انخفاضها فيزيحه نحو الاتجاه الناشر للحرارة:

ج- القاعدة العامة (مبدأ لوشاتولييLe Chatelier 1884):

«إذا حدث تغير في أحد العوامل الشدية التي تحدّد توازن الجملة، تميل الجملة إلى تعديل نفسها لتخفض من تأثير هذا التغيير».

ج-1 التركيز:

يتقدم التفاعل في الاتجاه الذي تقل فيه كمية المكون المضاف، أو يتقدم في الاتجاه الذي ترتفع فيه كمية المكون المخفض.

ج-2 الضغط:

عند رفع الضغط ينزاح التوازن نحو الاتجاه الذي تقل فيه عدد المولات الغازية، بينما عند خفض الضغط ينزاح التوازن نحو الاتجاه الذي تزيد فيه عدد المولات الغازية.

ج-3 درجة الحرارة:

عند رفع درجة الحرارة ينزاح التوازن نحو الاتجاه الماص للحرارة، بينما عند خفض درجة الحرارة فيزاح التوازن نحو الاتجاه الناشر للحرارة.

د- الدراسة الترموديناميكية للتوازن الكيميائي:

د-1- ثابت التوازن الكيميائي:

ليكن التفاعل البسيط التالي:

$$\gamma_A A + \gamma_B B \underset{②}{\overset{①}{\rightleftharpoons}} \gamma_C C + \gamma_D D$$

عند T و P ثابتين.

$$\Delta G_{T,P} = \sum_{\text{نواتج}} G_{T,P} - \sum_{\text{متفاعلات}} G_{T,P}$$

$$\begin{cases} G_{P,T}(i) = n_i\, G_{T,P,m}(i) = \gamma_i \mu_i \\ \Delta G_{T,P} = \sum_j \gamma_j \mu_j - \sum_i \gamma_i \mu_i \end{cases}$$

μ_i : الكمون الكيميائي للمكون (i)

n_i : كمية المكون (i)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT\,\ell n\, a_i$$

$$= \left[\gamma_C(\mu_C^0 + RT\,\ell n\, a_C) + \gamma_D(\mu_D^0 + RT\,\ell n\, a_D)\right] - \left[\gamma_A(\gamma_A^0 + RT\,\ell n\, a_A) + \gamma_B(\gamma_B^0 + RT\,\ell n\, a_B\right]$$

$$= \left[(\gamma_C\,\mu_C^0 + \gamma_D\,\mu_D^0) - (\gamma_A\,\mu_A^0 + \gamma_B\,\mu_B^0\right]$$

$$+ \left[(\gamma_C\,RT\,\ell n\, a_c + \gamma_D\,RT\,\ell n\, a_D) - (\gamma_A RT\,\ell n\, a_A + \gamma_B\,RT\,\ell n\, a_B)\right]$$

$$\Delta G_{T,P} = \underbrace{(\gamma_C\,\mu_C^0 + \gamma_D\,\mu_D^0) - (\gamma_A\,\mu_A^0 + \gamma_B\,\mu_B^0)} + RT\,\ell n\left(\frac{{a_C}^{\gamma_C} \cdot {a_D}^{\gamma_D}}{{a_A}^{\gamma_A} \cdot {a_A}^{\gamma_A}}\right)$$

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G_{T,P}^0 + RT\,\ell n\left(\frac{{a_C}^{\gamma_C} \cdot {a_D}^{\gamma_D}}{{a_A}^{\gamma_A} \cdot {a_A}^{\gamma_A}}\right)$$

$$M = \frac{{a_C}^{\gamma_C} \cdot {a_D}^{\gamma_D}}{{a_A}^{\gamma_A} \cdot {a_A}^{\gamma_A}}$$

$$\boxed{\Delta G_{T,P} = \Delta G^0_{T,P} + RT\,\ell n\,M}$$

حيث:

$$M = \frac{\pi\, a_j^{\gamma_j}\ \text{نواتج}}{\pi\, a_i^{\gamma_i}\ \text{متفاعلات}}$$

د-2- كتابة الأنثالبية الحرة بدلالة تقدم التفاعل (ξ):

ليكن التفاعل:

$$\gamma_A A + \gamma_B B \underset{②}{\overset{①}{\rightleftharpoons}} \gamma_C C + \gamma_D D$$

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i\, dn_i$$

عند T و P ثابتين.

$$\begin{cases} d\,G_{T,P} = \sum \mu_i\, dn_i \\ \xi = \dfrac{\Delta n_i}{\gamma} \Rightarrow d\xi = \dfrac{dn_i}{\gamma_i} \Rightarrow dn_i = \gamma_i\, d\xi \end{cases}$$

$$\Rightarrow dG_{T,P} = \sum \mu_i\, \gamma_i\, d\xi = d\xi \underbrace{\sum \gamma_i\, \mu_i}$$

$$dG_{T,P} = d\xi \cdot \Delta G_{T,P}$$

ومنه:

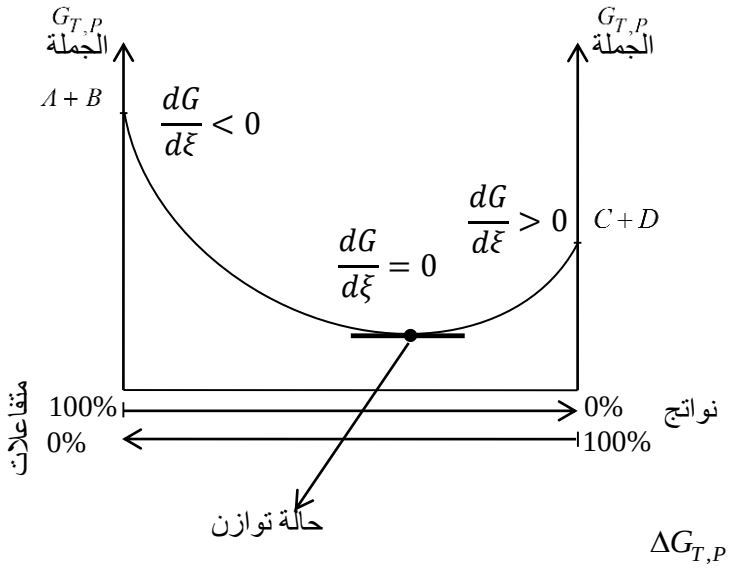
$$\Delta G_{T,P} = \frac{dG_{T,P}}{d\xi}$$

يوضح المثال التالي كيف تتغير الأنثالبية الحرة G للجملة أثناء التفاعل من بدايته (متفاعلات فقط) إلى نهايته(نواتج فقط).

عند بلوغ التوازن تبلغ الأنثالبية الحرة للجملة قيمتها الدنيا هي:

$$\Delta G_{T,P} + \frac{dG_{T,P}}{d\xi} = 0$$

في هذه الحالة يتساوي المستوى الطاقوي للمتفاعلات مع المستوى الطاقوي للنواتج.



د-3- المعادلة الإيزوترمية للتفاعل الكيميائي:

إن المعادلة:

$$\Delta G_{T,P} + \frac{dG_{T,P}}{d\xi} = \Delta G^0_{T,P} + RT\,\ell n\,M$$

هي المعادلة الإيزوترمية للتفاعل الكيميائي، التي تعطي تغير الأنثالبية الحرة في لحظة معينة من تقدم التفاعل، تحدّد هذه المعادلة أيضا اتجاه تقدّم التفاعل من خلال إشارة ΔG :

$$* \ \Delta G_{T,P} < 0 \Rightarrow \frac{dG_{T,P}}{d\xi} = \Delta G^0_{T,P} + RT\,\ell n\,M < 0$$

يتقدم التفاعل في الاتجاه المباشر ①:

$$* \ \Delta G_{T,P} > 0 \Rightarrow \frac{dG_{T,P}}{d\xi} = \Delta G^0_{T,P} + RT\,\ell n\,M > 0$$

يتقدم التفاعل في الاتجاه الغير المباشر ②:

$$\begin{cases} \Delta G_{T,P} = 0 \Rightarrow \dfrac{dG_{T,P}}{d\xi} = \Delta G^0_{T,P} + RT\,\ell n\, M_e = 0 \\ M = M_e \qquad \text{حالة التوازن} \end{cases}$$

ومنه في حالة التوازن:

$$\begin{cases} \Delta G_{T,P} = \Delta G^0_{T,P} + RT\,\ell n\, M_e = 0 \\ M = K \end{cases}$$

ومنه:

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G^0_{T,P} + RT\,\ell n\, K = 0$$

$$K = M_e = e^{-\Delta G^0_{T,P}/R}$$

M_e هو ثابت التوازن ويرمز له بـ K حيث:

يسمى قانون التوازنات بقانون:

قلدبرج وواج Goldberge et Wage.

$$K = \frac{\pi\, a_j^{\gamma_j}\ \text{نواتج}\ (\rightleftharpoons)}{\pi\, a_i^{\gamma_i}\ \text{متفاعلات}\ (\rightleftharpoons)}$$

1) K ثابت لا يتعلق إلاّ بدرجة الحرارة T.

2) ليس لِـ K وحدات، وتعتمد قيمته على المعاملات الستوكيومترية المكتوبة في معادلة التفاعل.

د-4- تحديد اتجاه ومدى تقدم التفاعل:

في الحالة العامة

$$\begin{cases} \Delta G_{T,P} = \Delta G^0_{T,P} + RT\,\ell n\, M \\ \Delta G^0_{T,P} = -RT\,\ell n\, K \end{cases}$$

حالة التوازن

ومنه:

$$\Delta G_{T,P} = -RT\,\ell n\, K + RT\,\ell n\, M$$

$$\boxed{\Delta G_{T,P} = RT\,\ell n \frac{M}{K}}$$

يتقدم التفاعل في الاتجاه المباشر ①: $*\ \Delta G_{T,P} < 0 \Rightarrow \dfrac{M}{K} < 1 \Rightarrow$

يتقدم التفاعل في الاتجاه غير المباشر ②: $**\ \Delta G_{T,P} > 0 \Rightarrow \dfrac{M}{K} > 1 \Rightarrow$

حالة التوازن: $***\ \Delta G_{T,P} = 0 \Rightarrow M = K \Rightarrow$

ملاحظات:

العوامل المؤثرة على حالة التوازن الكيميائي، هي تلك التي تؤدي إلى اختلاله وانزياحه إلى حالة أخرى من التوازن.

K: تؤثر على درجة الحرارة

M: يؤثر على الضغط والتركيز والكسر المولي

لبلوغ حالة التوازن الجديدة، يتقدم التفاعل نحو الحالة التي يساوي فيها M و K من جديد:

$$\Delta G_{T,P} = -RT\,\ell n \frac{M}{K}$$

إذن إشارة $\Delta G_{T,P}$ تتعلق بإشارة النسبة $\dfrac{M}{K}$ عند درجة حرارة ثابتة.

د-5- تأثير درجة الحرارة على ثابت التوازن (K):

علاقة فانت هوف Vant Hoff: إن ثابت التوازن تابع لدرجة الحرارة وكل تغير في درجة الحرارة يؤدي إلى اختلال التوازن.

$$K = e^{-\Delta G^0_{T,P}/RT}$$

ولدينا:

$$\ell n\, K = -\frac{\Delta G^0_{T,P}}{RT} \quad ، \quad \boxed{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2}}$$

$$\frac{d(\ell n\, K)}{dT} = -\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G_{T,P}}{T}\right) = -\frac{1}{R}\left(-\frac{\Delta H_r}{T^2}\right) = \frac{\Delta H_r}{RT^2}$$

علاقة Vant Hoff

$$\Rightarrow \frac{d}{dT}(\ell n\, K) = \frac{\Delta H_r}{RT^2}$$

$$\int_{K_1}^{K_2} d(\ell n\, K) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

إذا كانت الأنتالبية ثابتة في المجال $[T_1, T_2]$، فإن:

$$\ell n \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_r}{R}\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ell n \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_r}{R}\left[-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1}\right]$$

ومنه:

$$ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_r}{R} . \frac{(T_1 - T_2)}{T_2 . T_1}$$

K_1 : ثابت التوازن عند T_1 مطلقة.

K_2 : ثابت التوازن عند T_2 مطلقة.

ΔH_r : أنثالبية التفاعل في المجال $[T_1, T_2]$.

R: ثابت الغازات المثالية.

ملاحظة:

إن زيادة غاز نادر للجملة يمكن أن يؤثر على حالة توازن الجملة من حيث تأثيره على الحجم الكلي والضغط الكلي أو عدد المولات الغازية الكلية.

لدراسة الغاز الخامل عن طريق دراسة تأثير إحدى العوامل المؤثرة على التوازن وذلك حسب مبدأ لوشاتولي عند ثبات باقي العوامل.

تمارين مقترحة حول التوازنات

التمرين VI.1: إذا علمت أن ΔG^0 (298) = -16.5KJ.mol^{-1} هي طاقة جبس المعيارية لتفاعل معادلته من الشكل التالي:

(i) $1/2N_{2\,(g)} + 3/2H_{2\,(g)} \rightleftharpoons NH_{3\,(g)}$

أ- أحسب قيمة ثابت التوازن في الظروف المعيارية عند 298 للتفاعل السابق (i) ولتفاعلات معادلاتها هي:

(ii) $N_{2(g)} + 3H_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3\,(g)}$ ، (iii) $NH_{3\,(g)} \rightleftharpoons 1/2N_{2\,(g)} + 3/2H_{2\,(g)}$

ب- أحسب قيمة $\Delta G = dG/d\xi$ لتفاعل المعادلة (i) وحدد اتجاه تقدم التفاعل عندما تكون درجة الحرارة مساوية25 ^{0}م، والضغوط الجزئية لمواد التفاعل في المزيج مساوية: $P_{NH_3} = 4atm,\quad P_{N_2} = 3atm,\quad P_{H_2} = 1atm$

التمرين VI.2: نعتبر التفاعل المتوازن التالي:

$$C_2H_{4(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons C_2H_5OH_{(g)}$$

1. أحسب في الدرجة 25C° الأنتالبي الحر المعياري للتفاعل. هل هو ملائم لتشكل C_2H_5OH؟
2. أحسب ثابتة التوازن عند الدرجة 25C°.
3. أحسب ثابتة التوازن عند الدرجة 573K، باعتبار أن $\Delta H°$ للتفاعل ثابت في المجال الحراري [298 – 573] K.
4. ماهي العوامل التي يجب التاثير فيها، وكيف يتم ذلك لتيسير تشكّل C_2H_5OH.
5. بفرض أنه عند اللحظة الابتدائية مزجنا عند الدرجة 573K مولا واحدا من C_2H_4، ومولا واحدا من الماء. أحسب بالمول، تركيب المزيج عند التوازن علما أن الضغط النهائي يساوي 200 جو.

المعطيات:

	$\Delta H_f^\circ\ (KJ.mol^{-1})$	$\Delta G_f^\circ (KJ.mol^{-1})$
$C_2H_{4(g)}$	52,28	68,12
$H_20_{(g)}$	-241,83	-228,59
$C_2H_5OH_{(g)}$	-235,08	-168,45

التمرين VI.3: عند تفكك كلوريد الأمونيوم حسب المعادلة: $NH_4Cl_{(s)} \rightleftharpoons HCl_{(g)} + NH_{3(g)}$

يكون ضغط الجملة المتوازنة (أي الضغط الكلي) مساويا: 4560 مم زئبق عند 427^{0}م و 8360 مم زئبق عند 459^{0}م.

أ) أحسب قيمتي ثابت التوازن في الحالتين . ب) أحسب ΔG_r^0 في الحالتين. ج) أحسب ΔH_r^0 ، ΔS_r^0.

التمرين VI.4:

يتفكك الايثان عند درجات الحرارة العالية وفق المعادلة :

$$C_2H_{6\,(g)} \rightleftharpoons C_2H_{4\,(g)} + H_{2\,(g)}$$

يمكن اعتبار $\Delta H_r^0(T)$ ، $\Delta S_r^0(T)$ ثابتين في المجال 900-1000 كلفن. أحسب K، α_e في حالة التوازن عند 920 و980 كلفن عندما يكون الضغط الكلي مساويا 1جو.علما أن: $\Delta H_r^0(920)=102KJ.mol^{-1}$ ، $\Delta G_r^0(920)=20,2KJ.mol^{-1}$

قائمة المراجع:

حسين عبد الرحيم:(الترموديناميك ملخصات الدروس و تمارين محلولة) ديوان المطبوعات الجامعية 2013

حسين عبد الرحيم:(الترموديناميك والكيمياء الحركية) ديوان المطبوعات الجامعية 2017

محمد خلدون:(الترموديناميك الكيميائي) الجزء الأول و الثاني دار الخلدونية 2014

P.Atkins « Elements de chimie physique » De Boeck Université.

R.ouahés « Chimie générale » OPU 1988

J.P. Péréz « Thermodynamique. Fondements et applications » Masson 2émé édition

L. Rosenberg « College Chemistry » (based on Shaum's outline of college Chemistry).

S. Gromb " Introduction à la thermodynamique chimique" Dunond Université.

J. BOUTIGNY « THERMODYNAMIQUE » Edition VUIBERT premier cycle universitaire 1986

Nacer HALEM « THERMODYNAMIQUE RAPPELS DE COURS & RECUEIL D'EXERCICES CORRIGES » EDITION OPU 2007.

Salah BELAADI « THERMODYNAMIQUE DES PROCEDES » EDITION OPU 2014

R. KLING « THERMODYNAMIQUE GENERALE ET APPLICATIONS » EDITION TECHNIP 1967