

2021/02/18

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ecole Normale Supérieure

Bou-Saada

Dép. Sciences Exactes

المدرسة العليا للأساتذة - بوسعادة

المجاهد الفريق أحمد قايد صالح

قسم: العلوم الدقيقة

دروس مقياس الديناميكا الحرارية

المقياس: الديناميكا الحرارية

المستوى: سنة أولى أستاذ التعليم المتوسط والثانوي

الأستاذ: مفتاح يزيد

الرتبة: أستاذ محاضر قسم ب

بالمدرسة العليا للأساتذة - بوسعادة-

السنة الجامعية: 2020/2021

دروس مقياس الديناميكا الحرارية

المقياس: الديناميكا الحرارية

المستوى: سنة أولى أستاذ التعليم المتوسط والثانوي

الأستاذ: مفتاح يزيد

الرتبة: أستاذ محاضر قسم ب

بالمدرسة العليا للأساتذة - بوسعادة-

الفهرس

1	الوحدة الأولى: الغازات
1	1.1. مقدمة
1	2.1. خصائص الغازات
1	1.2.1. الضغط
2	2.2.1. مفهوم الضغط
3	3.2.1. ضغط السائل
3	4.2.1. الضغط البارومتري
3	5.2.1. وحدات الضغط
4	3.1. قوانين الغازات
4	1.3.1. قانون بويل
5	2.3.1. حجم الغاز بدلالة درجة الحرارة
6	3.3.1. قانون Charles
7	4.3.1. الشروط القياسية للضغط ودرجة الحرارة
7	5.3.1. قانون Avogadro
9	4.1. الجمع بين قوانين الغازات
9	1.4.1. معادلة الغازات المثالية
10	2.4.1. المعادلة العامة للغازات
10	5.1. الغازات الحقيقية
14	1.5.1. معادلة Vander Waals
16	الوحدة الثانية: الكيمياء الحركية
16	1.2. معادلة التفاعل الكيميائية
16	2.2. سرعة التفاعل الكيميائي

17	3.2. حساب سرعة التفاعل حسب IUPAC
18	4.2. قانون سرعة التفاعل
19	5.2. حساب قانون سرعة التفاعل
19	6.2. قانون السرعة لتفاعل من الرتبة الاولى
20	1.6.2. فترة نصف العمر $t_{1/2}$
20	2.6.2. نظرية التصادم
21	3.6.2. نظرية الحالة الانتقالية
22	الوحدة الثالثة: مدخل الى الديناميكا الحرارية (القانون الأول)
22	1.3. مقدمة
22	2.3. بعض المصطلحات
23	1.2.3. الطاقة
23	2.2.3. كمية الحرارة
24	3.2.3. الطاقة الكامنة والطاقة الحركية
26	3.3. تحديد السعة الحرارية تجريبيا
27	4.3. كمية الحرارة و الكالوري متري
31	5.3. العمل
34	6.3. المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية
35	7.3. تطبيق المبدأ الأول في تحولات الديناميكا الحرارية
35	1.6.3. التحول عند حجم ثابت: $V=cte$ (isochore)
36	2.6.3. التحول عند ضغط ثابت: $P=cte$ (isobare)
36	3.6.3. التحول عند درجة حرارة ثابتة: $T=cte$ (isotherme)
36	7.3. دالة حالة فيزيائية

37	8.3. دالة حالة رياضية
38	9.3. الدالة المتعلقة بالمسار
39	10.3. حرارة التفاعل: ΔU , ΔH
40	11.3. السعة الحرارية المولية عند حجم ثابت
41	12.3. السعة الحرارية المولية عند ضغط ثابت
43	الوحدة الرابعة: القانون الثاني و الثالث للترموديناميك
43	1.4. مقدمة
43	2.4. التغير في الانتالبي والطاقة الداخلية خلال التفاعل الكيميائي
44	3.4. تغير الانتالبي المصاحب للتغير في حالة المادة
45	4.4. الحالة القياسية وأنتالبي التحول القياسية:
46	5.4. مخطط الانتالبي
46	6.4. قانون هس: HESS
46	7.4. الأنتالبي القياسي للتشكل: ΔH_f^0
50	الوحدة الخامسة: التحول الأديباتيكي لغاز مثالي
53	الوحدة السادسة: معايير التحول التلقائي: القانون الثاني للديناميكا الحرارية
53	1.6. الانتالبي الحرة والتغير في الانتالبي الحرة
54	2.6. مفهوم الانتروبي
55	3.6. معادلة بولتزمان للانتروبي
55	4.6. التغير في الانتروبي
56	5.6. العمليات التلقائية: الانتروبي والانتالبي
61	الوحدة السابعة: التغير في الأنتالبي الحرة والتوازن
62	1.7. العلاقة بين ΔG^0 القياسية و ΔG
63	2.7. العلاقة بين ΔG^0 وثابت التوازن
64	3.7. ΔG و ΔG^0 للتعنبأ باتجاه التحول الكيميائي
69	4.7. معادلة <i>Vant Hoff : Clausius Clapeyron</i>

70

6.7. تغيير ظروف التوازن: مبدأ **le Châtelier**

70

6.7. الدراسة الترموديناميكية للتوازن الكيميائي

المقدمة

وضعت هذه الدروس لخدمة الطلبة الذين يهتمون بدراسة الديناميكا الحرارية، و ذلك لجميع التخصصات الجامعية بما في ذلك المدارس العليا للاساتذة.

وتشتمل الدروس على عدد من الوحدات وهي على الترتيب:

الوحدة الاولى، الغازات:

حيث نهتم بدراسة خصائص وقوانين الغازات المثالية و الحقيقية.

اما الوحدة الثانية: فهي تتناول الكيمياء الحركية و خصوصا قانون سرعة التفاعل من الرتبة الاولى.

اما الوحدة الثالثة:

فتختص بمدخل الى الديناميكا الحرارية.

الوحدة الرابعة:

وتشتمل على الكيمياء الحرارية اين ندرس الانتالبي والطاقة الداخلية و كذلك قانون هس.

الوحدة الخامسة:

حيث ندرس في هذه الوحدة التحول الادياباتكي لغاز مثالي.

الوحدة السادسة:

تدرس معايير التحول التلقائي، الانتروبي والانتالبي الحرة.

الوحدة السابعة:

حيث تدرس التغير في الانتالبي الحرة والتوازن. ليميائي.

وقد راعينا ان نضيف امثلة تطبيقية لكل وحدة حتى يتدرب الطالب على حلها، وحرصنا على ان تكون الدروس تتماشى مع البرنامج الوزاري لمقياس الديناميكا الحرارية لطلبة السنة الاولى للعلوم الدقيقة للمدارس العليا للاساتذة. نسأل الله ان يهدينا ويرزقنا علما نافعا ورأيا صائبا وقلبا حافظا وواعيا وفهما وسدادا، فهو ولي ذلك والقادر عليه.

الوحدة الأولى: الغازات

1.1. مقدمة:

لا يجب نفخ عجلات الدراجة بكثرة ولا رمي بخاخة عطر في النار أو البحث عن تسرب غازي بواسطة شعلة، في كل هذه الحالات هناك خطر الانفجار، هذه الملاحظات وأخرى التي تهتم بالغازات يمكن تفسيرها بمفاهيم علمية، هذه الظواهر يمكن حدوثها بسبب العلاقة الموجودة بين الضغط، الحجم ودرجة الحرارة وكذلك كمية الغاز. يمكن مشاهدة أمثلة أخرى كبالون مملوء بالهليوم أو الهواء الساخن يرتفع في الهواء. فهم استطاعة رفع البالونات بواسطة غازات أقل وزنا من الهواء يأتي بمعرفة كثافة الغاز وعلاقتها بالكتلة المولية والضغط ودرجة الحرارة. توقع مدى وسرعة جزيئات الغاز في الهواء يتطلب معرفة شيء عن ظاهرة الانتشار. للحصول على وصف كمي للغازات (سلوك) سوف نوظف المعادلة العامة للغازات المثالية، هذه المعادلة يمكن شرحها بواسطة نظرية الحركية الجزيئية للغاز.

2.1. خصائص الغازات:

1.2.1. الضغط:

بعض خصائص الغازات مألوفة لدى الجميع، الغازات تتمدد وتأخذ شكل الحيز الذي تملؤه، لانستطيع رؤية جزيئات الغاز على الرغم من أننا نرى كمية الغاز إذا كان ملون الشكل 1 بعض الغازات مثل H_2 ، CH_4 قابلة للاحتراق في حين أن Ne, He هي غازات خاملة كيميائياً. أربعة خصائص تحدد سلوك الغازات هي كمية الغاز (المول) P, T, V ، إذا كنا نعرف ثلاث قيم من هذه الخصائص يمكننا إيجاد الخاصية المتبقية باستخدام معادلة رياضية تسمى معادلة الحالة لغاز مثالي $PV = nRT$. معظم الغازات الشائعة CO, N_2, O_2, H_2, CO_2 عديمة اللون.



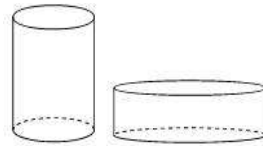
شكل 1.1. الحالة الفيزيائية لبعض الغازات

كما هو موضح في الشكل 1.1 غاز اليود البنفسجي موجود مع اليود الصلب الأسود الرمادي. اما غاز البروم الأحمر البني فوق كمية صغيرة من البروم السائل والغاز الأصفر المخضر هو غاز الكلور؛ في حين أن معظم الغازات الشائعة الأخرى، مثل CO_2 هي عديمة اللون.

2.1.2. مفهوم الضغط:

ينتفخ بالون عندما يتم نفخه بالهواء ولكن لماذا يبقى محافظا على شكله؟ فرضية معقولة هي أن جزيئات الغاز هي في حركة ثابتة وكثيرا ما تتصادم مع بعضها البعض ومع جدار البالون وجزيئات الغاز تبذل قوة على هذا الأخير، هذه القوة تحافظ على البالون منتفخ ليس سهلا حساب مجموع القوى المؤثر من طرف الغاز، بدلا من التركيز على هذه القوة الكلية، نعتبر ضغط الغاز.

الضغط يعرف أنه قوة لكل وحدة مساحة إذا هو القوة مقسومة على المساحة التي وزعت عليها القوة ويوضع الشكل 1.2 فكرة الضغوط المبدولة من طرف صلب.



شكل 1.2. الضغط المبدول من طرف صلب

الأسطوانتين لهما نفس الوزن إذا نفس القوة المطبقة على السطح ($F=g \times m$)، الاسطوانة الطويلة لديها تأثير على مساحة صغيرة مع ذلك تمارس أكبر ضغط

$$P = \frac{F}{A}$$

في النظام الدولي (SI)، وحدة القوة هي النيوتن (N)، حيث هي القوة اللازمة لتسريع 1 كغ بقيمة 1 متر على الثانية مربع (1m/s^2) إذا $1\text{N} = 1\text{kg ms}^{-2}$ ، القوة المطبقة على وحدة المساحة (الضغط) وحدته N/m^2 .

$$P(\text{Pa}) = \frac{F (1\text{N})}{A(1\text{m}^2)}$$

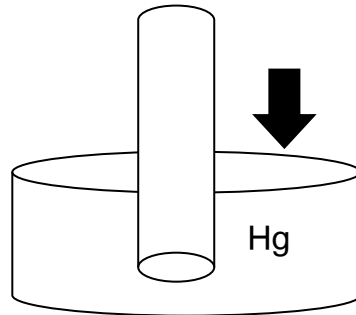
الباسكال هو وحدة ضغط صغيرة نوعا ما، وبالتالي فإن KPa هو الأكثر شيوعا واستخداما Blaise Pascal (1623 - 1662) الذي درس ضغط السوائل أساس الري الحديث.

3.2.1. ضغط السائل:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{m \times g}{A} = \frac{V \times d \times g}{A} = \frac{d \times h \times A \times g}{A} = g \times h \times d$$

4.2.1. الضغط البارومتري:

كما هو موضح في الشكل 1.3 سنة 1643 Evangelista Torricelli قام بحساب الضغط الجوي بواسطة جهاز يدعى البارومتر. $1\text{atm} = 760 \text{ Torr} = 760\text{mm Hg}$.



شكل 1.3. البارومتر

5.2.1. وحدات الضغط:

$$1\text{atm} = 101325 \text{ Pa} = 101,325 \text{ KPa} = 1,01325\text{bar} = 1013,25 \text{ mbar}$$

مثال 1.1:

أسطوانة وزنها 1كغ قطرها 4.10 سم، أحسب الضغط الذي تمارسه بـ torr.

الحل:

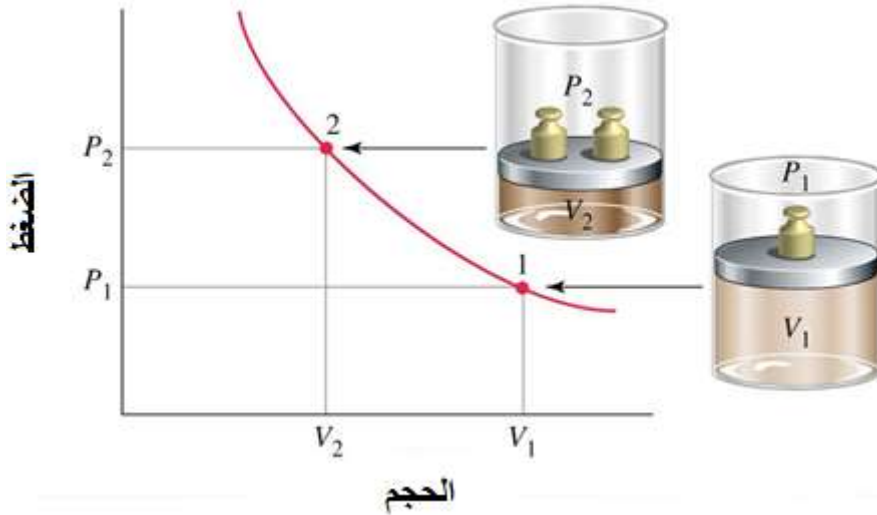
$$P = \frac{F}{A} = 7.43 \times 10^3 \text{ Pa} = 55.7 \text{ torr}$$

3.1. قوانين الغازات:

1.3.1. قانون Boyle:

سنة 1662 Robert Boyle اكتشف القانون الأول للغازات البسيطة من أجل كمية معينة من الغاز عند درجة حرارة ثابتة، حجم الغاز يتناسب عكسياً مع الضغط.

$$P \propto \frac{1}{V} \text{ أو } P \times V = cte$$



شكل 1.4. العلاقة بين الضغط والحجم عند درجة حرارة ثابتة: قانون بويل

باعتبار غاز معين في الشكل 1.4 الغاز داخل أسطوانة مغلقة بواسطة مكبس عديم الوزن ضغط الغاز له علاقة بالوزن الكلي الموضوع على المكبس، هذا الوزن (قوة) مقسوم على مساحة المكبس هو ضغط الغاز، إذا ضاعفنا الوزن على المكبس فإن الضغط يتضاعف أما الحجم ينقص بنصف قيمته الابتدائية، أما إذا ضاعفنا الضغط ثلاث مرات فإن الحجم ينقص ثلاث مرات وهكذا دواليك، رياضياً العلاقة العكسية

$$\text{بين الضغط والحجم تعطى: } P \times V = cte \text{ أو } P \propto \frac{1}{V}$$

إذا إستبدلنا علامة التناسب بالمساواة وثابت التناسب، جداء الضغط والحجم لكمية ثابتة من الغاز عند درجة حرارة ثابتة يعتبر ثابت a ، قيمة a تعتمد على n و T ، كما هو موضح في الشكل 4 حيث $P \times V = a$ عبارة عن قطع زائد.

يمكننا إستعمال العلاقة $P \times V = a$ لإيجاد علاقة مهمة لدراسة سلوك غاز يخضع لتغير حالة عند درجة حرارة ثابتة، عند كتابة العلاقة عند الحالة الابتدائية والنهائية نجد $P_i \times V_i = a$ و $P_f \times V_f = a$ بما أن a نفسها في الحالتين الابتدائية والنهائية نجد $(P_i V_i = P_f V_f) (n = \text{cte} ; T = \text{cte})$.

مثال 2.1:

أسطوانة حجمها 50L تحتوي على الآزوت الغازي بضغط 21.5 ضغط جوي أفرغنا هذا الآزوت في خزان، إذا كان الضغط النهائي في الخزان 1,55 ضغط جوي فما هو حجم الخزان.

الحل:

أ) $(21,5/1,55) \times 50L$

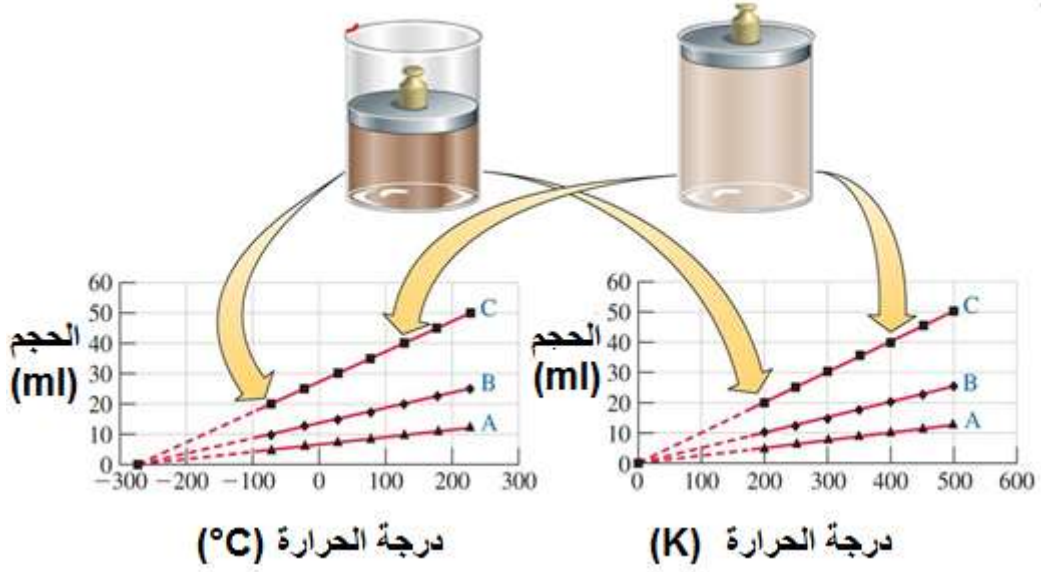
ب) $(1,55 \times 21,5) \times 50L$

ج) $(21,5 / (1,55 \times 50))L$

د) $1,55 / (21,5 \times 50)L$

2.3.1. حجم الغاز بدلالة درجة الحرارة:

مثلنا حجم الغاز بدلالة درجة الحرارة على السلمين $(K, ^\circ C)$ لثلاثة غازات A, B, C عند 500K و $P=1\text{atm}$ الشكل 1.5، عند خفض درجة الحرارة فإن الحجم ينقص (قانون شارل) عند 250K $(-23^\circ C)$ حجم الغاز C يصبح 25ml أي نصف الكمية إذا العلاقة بين درجة الحرارة والحجم خطية بالنسبة للسلمين، لكن عند إنعدام الحجم فلا بد من انعدام درجة الحرارة وهذا غير محقق إلا في سلم .kelvin



شكل 5.1. علاقة الغاز بدرجة الحرارة

3.3.1 قانون Charles:

العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة اكتشفت من طرف الفيزيائي الفرنسي Jacques Charles سنة 1778 وقد نشرت من طرف GayLussac و Joseph Louis سنة 1802.

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273.15$$

حجم كمية محددة من الغاز عند ضغط ثابت يتناسب طرديا مع درجة الحرارة ب (K) رياضيا يكتب

$$V \propto T \text{ أو } V = b \times T \text{ (} b = cte \text{): قانون شارل كما يلي:}$$

قيمة الثابت b لها علاقة بكمية الغاز وضغطه، من المنحنى نلاحظ أن مضاعفة درجة الحرارة يضاعف بدوره الحجم إلخ، يمكننا استعمال العلاقة $V = b.T$ لإيجاد علاقة مهمة لدراسة سلوك غاز يخضع لتغير حالة عند ضغط ثابت، عند كتابة العلاقة عند الحالة الابتدائية والنهائية نجد:

$$\frac{V_f}{T_f} = b \quad \text{و} \quad \frac{V_i}{T_i} = b$$

$$\text{وبما أن } b \text{ نفسها نجد } \left(n = cte . P = cte \right) \frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f}$$

مثال 1.3:

تم نفخ بالون إلى حجم 2.5 L داخل منزل درجة حرارته 24°C، في الخارج الحرارة -25°C ما هو حجم البالون بالخارج إذا إعتبرنا أن كمية الهواء ثابتة وكذلك الضغط.

الحل:

أ) $(248/297) \times 2.5$

ب) $(297/248) \times 2.5$

ج) $248 / (297 \times 2.5)$

د) $297 / (248 \times 2.5)$

مثال 4.1:

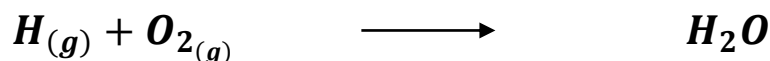
مضاعفة درجة حرارة غاز من 100K إلى 200K يضاعف حجم الغاز هل تتوقع مضاعفة مماثلة عند تسخين الغاز من 100 إلى 200 درجة مئوية؟ اشرح؟

4.3.1. الشروط القياسية للضغط ودرجة الحرارة:

بما أن درجة الحرارة والضغط خاصيتان تميزان الغازات فهناك شروط قياسية لـ P و T، درجة الحرارة القياسية للغازات هي $0^\circ\text{C} = 273.15\text{K}$ والضغط القياسي هو $1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$ وهذا موصى به من IUPAC أما التعريف القديم يعتبر أن القياس هو 1atm .

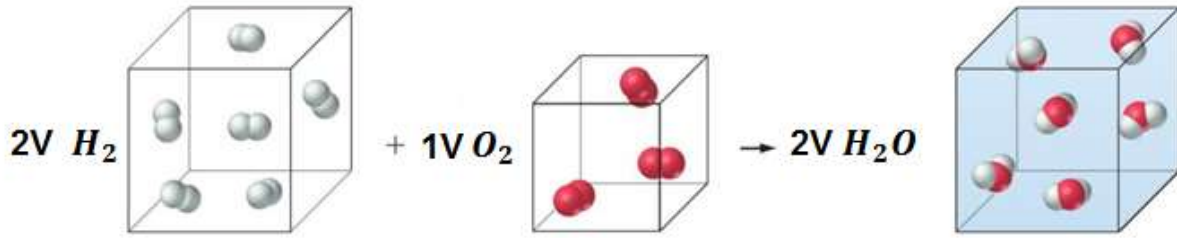
5.3.1 قانون Avogadro:

سنة 1808، نشر Gay-Lussac أن الغازات تتفاعل بحجوم معينة حيث شرحها أو فسرها بأن حجوم متساوية عند نفس درجة الحرارة والضغط تحتوي على نفس العدد من الذرات، حيث أن Dalton لم يكن موافق على هذا التفسير، إذا كان هذا التفسير صحيحا فإن:



1V	1V	2V	حسب Gay Lussac
2V	1V	2V	الملاحظة

سنة 1811 AmédeeoAvagadro إقترح فرضية تساوي الحجم وأعداد الذرات، ولكن أيضا تفكك جزيئات الغاز إلى النصف خلال التفاعل بإستخدام مصطلحات حديثة، نعتبر أن جزيء O_2 ينقسم لإعطاء ذرات O والتي بدورها تجتمع مع جزيئ الهيدروجين لإعطاء الماء إذا حجم O_2 اللازم هو نصف حجم الهيدروجين، إقترأفوقادرو مبين على الشكل 1.6.



شكل 1.6. تشكل الماء (الملاحظة التجريبية وفرضية أفوقادرو)

فرضية أفوقادرو (تساوي الحجم وعدد الذرات) يمكن قبولها في حالتين:

- (1) حجوم متساوية لغازات مختلفة عند $P=cte$ و $T=cte$ تحتوي على نفس العدد من الجزيئات.
- (2) نفس العدد من الجزيئات لغازات مختلفة عند $T=cte, P=cte$ تغطي حجوم متساوية.

نص قانون أفوقادرو: عند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت فإن حجم غاز معين مرتبط مباشرة مع كمية الغاز.

إذا تضاعف عدد معدلات الغاز (n) فإن الحجم يتضاعف.

رياضيا نكتب:

$$V = C n \text{ أو } V \propto n$$

الثابت $C = \frac{V}{n}$ هو حجم مول من الغاز.

أو الحجم المولي، الحجم المولية للغازات تتغير مع تغير درجة الحرارة، لكن تجريبيا وجد أنه من أجل قيم محددة للضغط ودرجة الحرارة الحجم المولي لجميع الغازات تقريبا متساوي، الحجم المولي يساوي 22.414L عند 0°C و 1atm.

ملاحظة: فرضية أفوقادرو لم يفهمها العلماء المعاصرين له لكن تم فهمها عن طريق Stanislao Cannizzaro 1826.1910 بعد 50 سنة مضت.

4.1. الجمع بين قوانين الغازات:

1.4.1. معادلة الغازات المثالية:

كل القوانين البسيطة للغازات تصف تغيرات حالة الغاز عندما يكون متغيرين ثابتين.

$$1- \text{ قانون بويل يصف تأثير الضغط على تحول الحالة } V \propto \frac{1}{P}$$

$$2- \text{ قانون شارل يصف تأثير درجة الحرارة } V \propto T$$

3- قانون أفوقادرو يصف تأثير كمية الغاز $V \propto n$ هذه القوانين الثلاثة يمكن جمعها في قانون واحد وهو قانون الغازات المثالية الذي يحوي على P, T, V وكمية الغاز.

معادلة الغازات المثالية: طبقا لهذه القوانين البسيطة للغازات فإن حجم الغاز له علاقة مباشرة مع كمية الغاز وله علاقة مباشرة أيضا مع درجة الحرارة بالكالفين وله علاقة عكسية مع الضغط إذا

$$V = \frac{RnT}{P} \text{ أو } V \propto \frac{nT}{P}$$

$$P.V = nRT$$

أي غاز يخضع لقانون الغازات المثالية يدعى غازا مثاليا.

قبل أن نطبق قانون الغازات المثالية، نحن بحاجة لقيمة R (ثابت الغازات) لدينا $PV = nRT$ إذا لمعرفة $R = \frac{PV}{nT}$ الحجم المولي لغاز مثالي هو 22.414L و الضغط الجوي هو 1atm أما درجة الحرارة القياسية هي 0°C إذا نحسب R من أجل 1 مول من الغاز.

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \text{ atm} \times 22.414 \text{ L}}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 0.08257 \text{ atmL} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

لنستعمل النظام الدولي: SI حيث $V(\text{m}^3)$ والضغط بالباسكال.

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \times 101,325 \text{ Pa} \times 22.414 \text{ L} \times 10^{-2} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}}$$

$$= 8,3145 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$1 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ S}^{-2}$$

لدينا

$$\text{m}^3 \text{ Pa} = \text{m}^3 \text{ kg m}^{-1} \text{ S}^{-2} = \text{m}^2 \text{ kg S}^{-2} = \text{joule}$$

$$R = 8.3145 \text{ j} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

نستعمل $R=8.31$ عند حساب طاقة تمدد أو ضغط الغاز.

2.4.1. المعادلة العامة للغازات:

معادلة الغازات المثالية تطبق على الغازات في نفس الشروط من (T.n.v.p) أحيانا بوصف الغاز عند حالتين إبتدائية ونهائية هنا معادلة الغازات المثالية يجب أن تطبق عند الحالتين الإبتدائية والنهائية نكتب:

$$P_i \cdot V_i = nRT_i \text{ الحالة الإبتدائية:} \quad P_f \cdot V_f = nRT_f \text{ الحالة النهائية:}$$

$$\text{والتي تدعى بالمعادلة العامة للغازات:} \quad \frac{P_i V_i}{n_i T_i} = \frac{P_f V_f}{n_f T_f}$$

5.1. الغازات الحقيقية:

المعطيات الواردة في الجدول 1 توفر لنا أدلة واضحة بأن الغازات الحقيقية ليست مثالية، يجب أن نعرف الشروط التي بموجبها يعتبر الغاز الحقيقي كغاز مثالي أو مقارب له، حساب معامل الانضغاط لغاز ما يمكن أن يعطينا سلوك الغاز كمثالي أو حقيقي، معامل الانضغاط لغاز ما هو النسبة (PV/nRT) ، من معادلة غاز مثالي نلاحظ أن $(PV/nRT=1)$ أما في حالة الغاز الحقيقي فإن معامل الانضغاط يكون مختلف عن 1، قيم معامل الانضغاط لبعض الغازات موضحة على الجدول 2 (عند 10bar و300K)

نلاحظ أن هناك إنحراف عن سلوك الغاز المثالي بقيم صغيرة أو كبيرة وهذا حسب الغاز (عند 10bar و300K) نلاحظ أن He، H₂، CO، N₂ و O₂ تعتبر مثالية ≈ 1 لكن NH₃ و SF₆ لا تعتبر مثالية.

الحجم المولي = $\frac{\text{المولية الكتلة}}{\text{الكثافة}}$. الحجم المولي عند 1atm هو الحجم المولي عند STP تقسيم 1.01325.

الحجم المولي مع STP	الحجم المولي عند 0° C و 1atm	الكثافة g.l ⁻¹	الكتلة المولية g.mol ⁻¹	الغاز
22.727	22.427	1078.87	2.01588	H ₂
22.722	22.425	0.1761	4.00260	He
22.711	22.414	-	-	غاز مثالي
22.701	22.404	1.23404	28.0134	N ₂
22.696	22.399	1.23375	28.0101	CO
22.153	21.863	2.8919	64.064	SO ₂

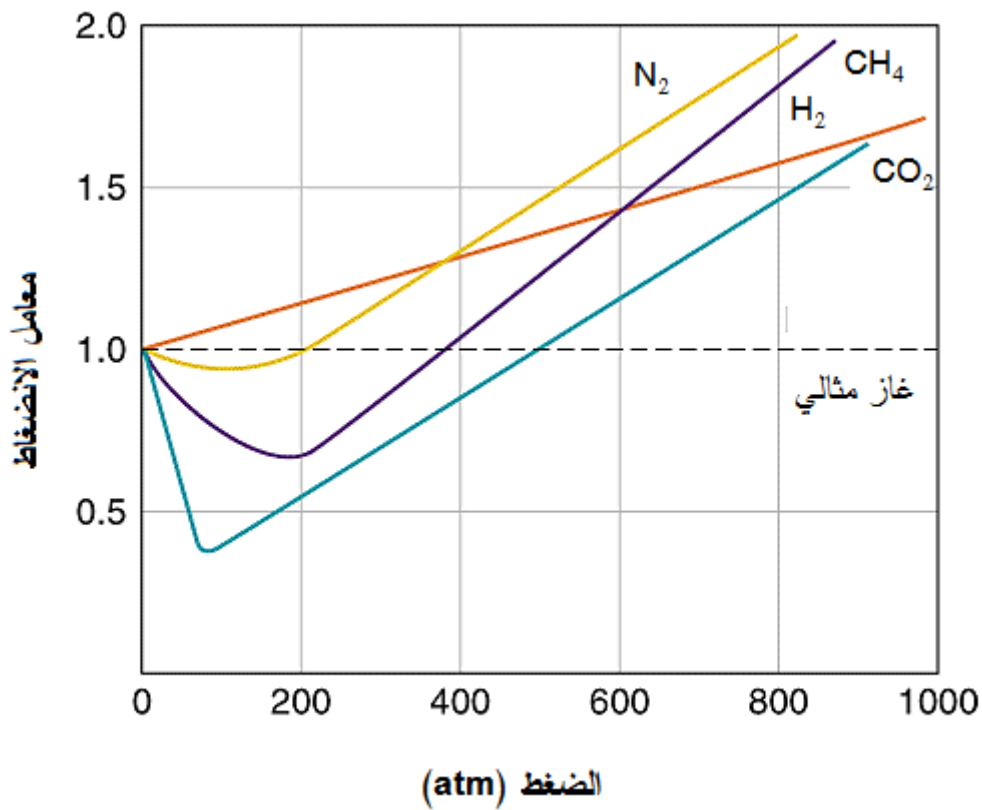
جدول 1.1 الكثافة والحجم المولي لبعض الغازات

معامل الانضغاط	ثابت Vander waals		الغاز
	a (bar b ² mol ⁻²)	b (l mol ⁻¹)	
1.006	0.2452	0.0265	H ₂
1.005	0.0346	0.0238	He
1	0	0	غاز مثالي
0.998	1.370	0.0387	N ₂
0.997	1.472	0.0395	Co

0.887	4.225	0.0371	NH ₃
0.880	5.58	0.0651	SF ₆

جدول 2.1 ثابت Van der Waals ومعامل الانضغاط لغازات مختلفة

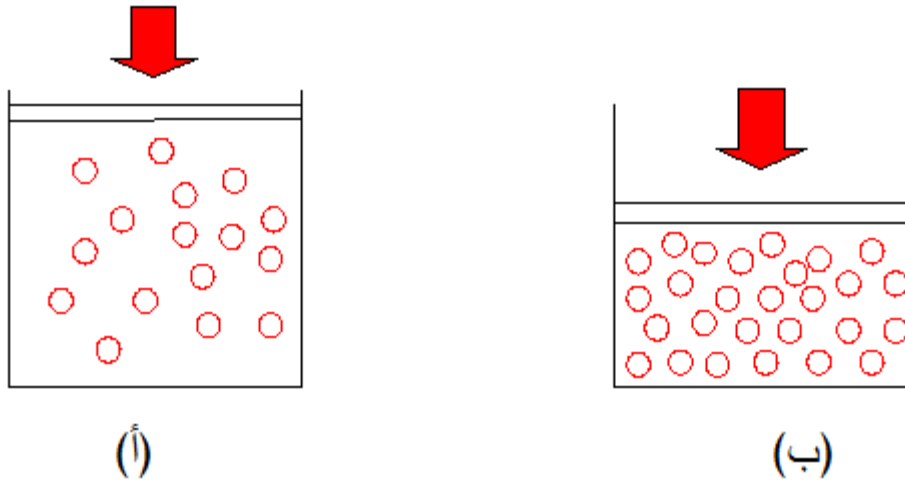
الشكل 7.1 يوضح معامل الانضغاط بدلالة الضغط لغازات مختلفة، الاستنتاج الرئيسي من هذا المخطط هو أن جميع الغازات لها سلوك مثالي عند ضغوط منخفضة أقل من 1 atm عند ضغوط عالية فإن معامل الانضغاط هو أكبر من 1.



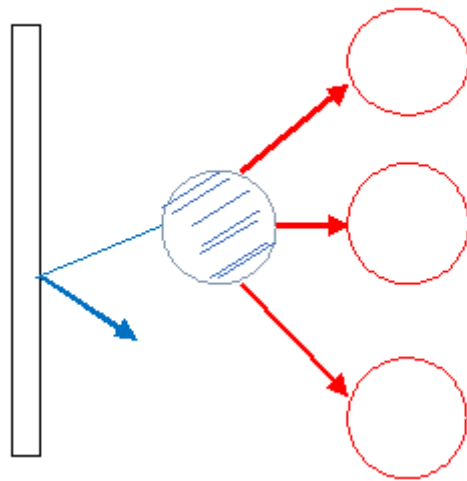
شكل 7.1. معامل الانضغاط لبعض الغازات بدلالة الضغط

يمكن وصف سلوك الغازات الحقيقية على النحو التالي: حسب قانون Boyle عند ضغوط مرتفعة فإن الحجم تصبح صغيرة جدا وتقترب من الصفر، وهذا لا يمكن أن يحدث لأن الجزيئات تشغل حجما وهي بذاتها غير قابلة للانضغاط كما هو موضح على الشكل 8.1 حيث في (أ) فهناك فراغ كبير حيث يمكن ضغط الغاز أما (ب) فإن حجم النظام هو أكبر قليلا من الحجم الكلي للجزيئات وجراء الضغط والحجم $P.V$ عند ضغط عال يكون أكبر من قيمته في الغازات المثالية ومعامل الانضغاط يكون أكبر من الواحد

وهناك اعتبار آخر هو أن هناك قوى بين جزيئات الغاز كما هو موضح في الشكل 1.9 حيث أن القوى التجاذب بين الجزيئات.



شكل 8.1. تأثير حجم الجزيئات



شكل 9.1. قوى التجاذب بين الجزيئات

قوى التجاذب بين الجزيئات الحمراء والزرقاء تجعل الجزيئة الخضراء تمارس أقل قوة بسبب احتكاكهما مع الجدار، الغاز الحقيقي موجود وأقل حدة مع الجدار عكس الغاز المثالي قوى التجاذب بين الجزيئات تمثل معامل انضغاط أقل من الواحد هذه القوى تزداد عند درجات حرارة منخفضة، حيث تبطئ الحركة الجزيئية الأفقية إذا:

- الغازات تميل إلى السلوك المثالي عند درجات حرارة عالية وضغط منخفض.

- الغازات تميل إلى السلوك الحقيقي عند درجات حرارة منخفضة وضغط عالي.

1.5.1. معادلة Vander Waals:

هذه المعدلات يمكن تطبيقها على الغازات الحقيقية، معادلات تطبق على مجموعة واسعة من درجات الحرارة والضغط، هذه المعادلات ليست عامة كمعادلة الغازات المثالية لأنها تحتوي على ثوابت لديها قيم محددة ولكن مختلفة بالنسبة لغازات مختلفة في هذه المعادلات هناك تصحيح للحجم، من بين المعدلات التي يستخدمها الكيميائيون لنمذجة سلوك الغازات الحقيقية معادلة Vander Waals

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

وتتضمن المعادلة على ثابتين a.b قيمهما تختلف من جزيئ إلى جزيئ كما هو مبين في الجدول، معادلة Vander Waals ومعادلة الغاز المثالي لديهما نفس الشكل.

معامل الضغط x معامل الحجم = nRT، معادلة Vander Waals نستعمل عامل الضغط المصحح

$P + \frac{an^2}{V^2}$ في مكان P ومعامل الحجم المصحح، n.b هو حجم الجزيئات للغاز و الثابت b هو الحجم المستبعد في 1 مول وهو بالتقريب الحجم الذي يشغله 1 مول من الغاز بعد تكثيفه إلى سائل لأن الجزيئات ليست كتلة نقطية، الحجم المغطى لا يجب أن يقل عن nb والحجم المتاح لحركة الجزيئات صغيرة جدا في الضغوط العالية هو V-nb، كما هو موضح في الشكل 1.8 (ب).

لشرح معنى الطرف $\frac{an^2}{V^2}$ ، في تصحيح الحجم يجب حل المعادلة:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

بما أن V ليس صغيرا جدا، الطرف الأول من المعادلة هو بالتقريب يساوي الضغط الناتج من طرف غاز مثالي $= PnRT / (v - nb) = \frac{nRT}{V}$

المعادلة أعلاه من أجل P أن الضغط الذي يبذله غاز حقيقي أقل من الضغط الذي يبذله غاز مثالي الشكل 9.1 يشرح ذلك، وذلك بسبب قوى التجاذب حيث الجزيئات القريبة من الجدار تنجذب نحو

الجزئيات القريبة منها ونتيجة لذلك يمارس الغاز أقل قوة على الجدار، الطرف $\frac{an^2}{V^2}$ يأخذ بعين الاعتبار الانخفاض في الضغط الناجم عن عوامل الجذب بين الجزئيات، في عام 1873 الفيزيائي الهولندي Johannes قدر بأن الانخفاض في الضغط الناتج في التجاذب بين الجزئيات يجب أن يكون متناسبا مع مربع التركيز، يتم تمثيل الانخفاض في الضغط بالشكل $\frac{an^2}{V^2}$ حيث ثابت التناسب a يوفر مقياسا بمدى قوة جذب الجزئيات لبعضها البعض، بملاحظة الجدول نجد أن قيم كل من a ، b يزيد إذا نقص حجم الجزئيات، لقيم صغرى ($a ; b$) فإن الغاز يسلك سلوك غاز مثالي، الانخفاض عند المثالية يكون أكثر وضوحا بحساب معامل الانخفاض عكس معرفة قيم a و b .

مثال 1.5:

استعمل معادلة Vander Waals لحساب الضغط المطبق من طرف 1 مول من $(Cl_2)_g$ موجود في حجم 2L عند 273K قيمة $b=0.56 \text{ mol}^{-1}$ $a=6.49L^2atm \text{ mol}^{-2}$

الحل:

$$P=9.9atm$$

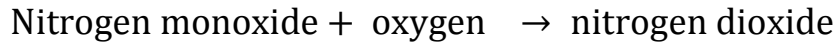
الوحدة الثانية: الكيمياء الحركية

1.2. معادلة التفاعل الكيميائية:

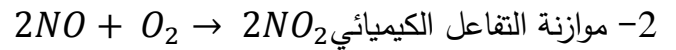
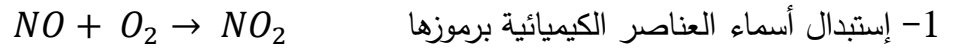
التفاعل الكيميائي هو عملية فيها مجموعة من المواد تدعى متفاعلات يتم تحويلها إلى مجموعة جديدة من المواد وتدعى النواتج، نحتاج إلى دليل قبل القول أن التفاعل قد تم.

1- تغير اللون 2- تشكيل رواسب 3- صعود غاز 4- نشر أو امتصاص الحرارة.

لنعتبر معادلة تفاعل أحادي أكسيد النيتروجين عديم اللون وغاز الأوكسجين لإعطاء غاز ثنائي أكسيد النيتروجين الأحمر - بني.



لإستكمال اختصار هذا التفاعل يجب:



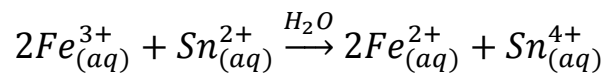
2.2. سرعة التفاعل الكيميائي:

السرعة بصفة عامة هي المسافة المقطوعة على الزمن.

أما في التفاعلات الكيميائية هي سرعة تغير تركيز المتفاعلات أو النواتج مع الزمن.

مثال:

إذا وضعنا شوارد Fe^{3+} وشوارد القصدير Sn^{2+} في وقت واحد في محلول مائي.



نفترض 38.5 ثانية بعد انطلاق التفاعل، وجد أن تركيز شوارد الحديد الثنائي $[Fe^{2+}] = 0.001 M$

خلال الزمن $\Delta t = 38.5 s$ اذا التغير في تركيز شوارد الحديد الثنائي:

$$\Delta[Fe^{2+}] = 0.001 - 0 = 0.001 M$$

إذا متوسط سرعة تشكل $[Fe^{2+}]$ في هذا المجال الزمني هو تغير تركيزه تقسيم التغير في الزمن:

$$Fe^{2+} \text{ تشكل سرعة} = \frac{\Delta[Fe^{2+}]}{38.5} = 2.6 \cdot 10^{-5} MS^{-1}$$

كيف تغير تركيز $[Sn^{4+}]$ خلال 38.5 ثانية؟ في 38.5 ثانية وحسب المعادلة يتكون أيون واحد من Sn^{4+} من اجل أيونين من شوارد الحديد Fe^{2+} إذا:

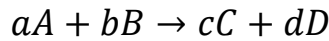
$$Sn^{4+} \text{ تشكل سرعة} = \frac{0.005}{38.5} = 1.3 \cdot 10^{-5} MS^{-1}$$

يمكننا متابعة التفاعل من جهة المتفاعلات بما أن كمية الحديد المستهلكة هي نفسها كمية الحديد المنتجة إذا:

$$Fe^{2+} \text{ سرعة اختفاء} = \frac{\Delta[Fe^{3+}]}{38.5} = -2.6 \cdot 10^{-5} MS^{-1}$$

$$Sn^{2+} \text{ سرعة اختفاء} = \frac{0.005}{38.5} = -1.3 \cdot 10^{-5} MS^{-1}$$

3.2. حساب سرعة التفاعل حسب IUPAC:



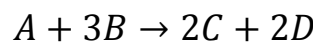
$$\text{التفاعل سرعة} = \frac{-1 \Delta[A]}{a \Delta t} = \frac{-1 \Delta[B]}{b \Delta t} = \frac{1 \Delta[C]}{c \Delta t} = \frac{1 \Delta[D]}{d \Delta t}$$

عند تطبيق القانون على المثال السابق نجد:

$$\begin{aligned} \text{التفاعل سرعة} &= \frac{-1 \Delta[Fe^{3+}]}{2 \Delta t} = \frac{-1 \Delta[Sn^{2+}]}{1 \Delta t} = \frac{1 \Delta[Fe^{2+}]}{2 \Delta t} = \frac{1 \Delta[Sn^{4+}]}{1 \Delta t} \\ &= 1.3 \cdot 10^{-5} MS^{-1} \end{aligned}$$

مثال 1.2:

لنعتبر المعادلة التالية:



t=0	[B] = 0.9986 M
t=13.2 min	[B] = 0.9746 M

أحسب سرعة التفاعل؟

الحل:

$$\text{سرعة التفاعل} = \frac{-1 \Delta[B]}{3 \Delta t} = 1.01 \cdot 10^{-5} \text{MS}^{-1}$$

4.2. قانون سرعة التفاعل:

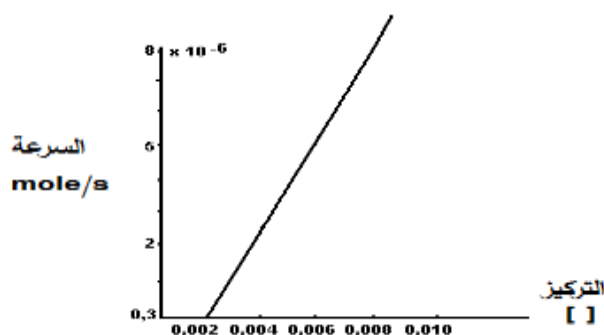
العلاقة طردية بين معدل سرعة التفاعل وتركيز المتفاعلات

$$\text{السرعة} \propto [A]^x [B]^y = K[A]^x [B]^y$$

[] التركيز المولاري لكل مادة متفاعلة

x,y رتبة التفاعل بالنسبة للمادة A و B على التوالي و مجموع رتب التفاعل للمواد يساوي رتبة التفاعل الكلية n=x+y .

K ثابت معدل سرعة التفاعل تعتمد قيمته على درجة الحرارة و على الطريقة التي يعبر بها عن المعدل، وحدته تعتمد على قيمة لرتبة التفاعل الكلية.



شكل 1.2. العلاقة بين معدل سرعة التفاعل وتركيز المتفاعلات

5.2. حساب قانون سرعة التفاعل:

تعيين قيم رتب التفاعل لكل مادة متفاعلة في قانون سرعة التفاعل

التفاعل من الرتبة الأولى (معدل الزيادة في السرعة يساوي معدل الزيادة في التركيز)

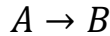
التفاعل من الرتبة الثانية اذا كانت مضاعفة التركيز مرة واحدة يصاحبها مضاعفة المعدل اربع مرات 2^2 و مرتين تسع مرات 3^2 .

التفاعل من الرتبة الصفرية (اذا كانت الزيادة في التركيز لا تؤثر على قيمة السرعة)

التفاعل من الدرجة السالبة والكسرية يصاحبه دائما انخفاض في قيمة السرعة مع الزيادة في التركيز.

6.2. قانون السرعة لتفاعل من الرتبة الاولى:

لنفرض التفاعل:



$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = Kt$$

$$y = ax$$

$[A]_0$ التركيز الابتدائي للمادة A عند الزمن $t=0$.

$[A]_t$ تركيز المادة A عند الزمن t .

K ثابت معدل سرعة التفاعل

في الطور الغازي نكتب:

$$\ln \frac{(P_A)_0}{(P_A)_t} = Kt$$

$(P_A)_0$ الضغط الجزئي الابتدائي للغاز A عند الزمن $t=0$.

$(P_A)_t$ الضغط الجزئي الابتدائي للغاز A عند الزمن t .

1.6.2. فترة نصف العمر $t_{1/2}$:

و هو الزمن اللازم حتى ينخفض تركيز المادة المتفاعلة الى نصف قيمته الأولية، حيث لتفاعل من الرتبة

أولى لمادة متفاعلة تركيزها الابتدائي $[A]_0$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = Kt$$

$$\ln \frac{[A]_0}{\frac{[A]_0}{2}} = Kt$$

$$\ln 2 = Kt$$

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K}$$

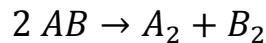
2.6.2. نظرية التصادم:

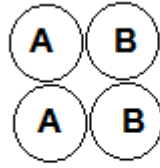
سرعة التفاعل تتناسب طرذا مع عدد التصادمات التي تحدث في كل لحظة بين المتفاعلات

العوامل التي تحدد هل التفاعل مثير ام غير مثير؟

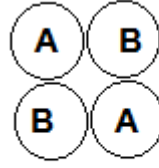
أولاً: التوجه النسبي لحظة التصادم

لنعتبر التفاعل التالي:





تفاعل مثمر



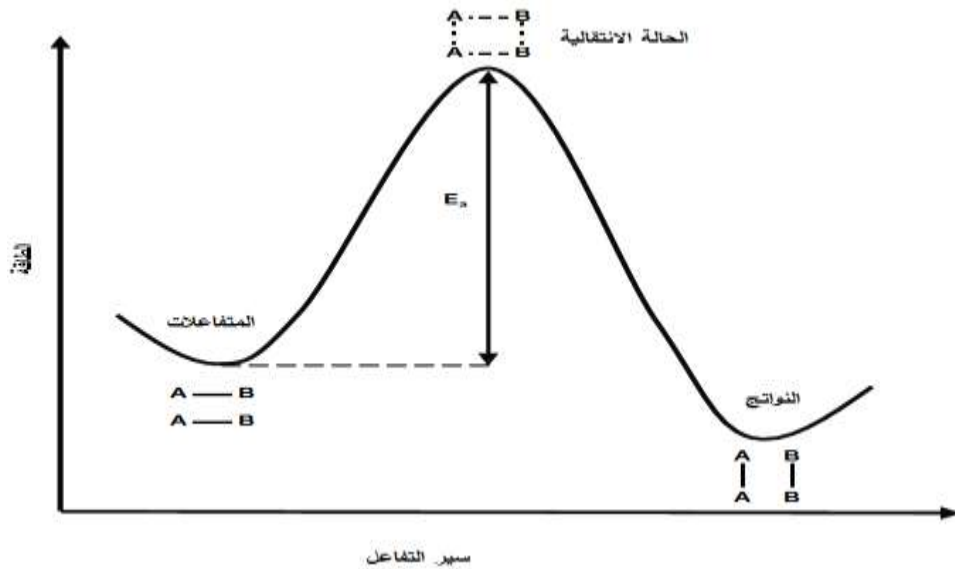
تفاعل غير مثمر

ثانياً: الطاقة التي تملكها الجزيئات لحظة التصادم

طاقة التنشيط E_a : و هي أقل مقدار من الطاقة تحتاجه الجزيئات المتفاعلة لتكوين النواتج و حصول التفاعل المثمر حيث هي الفرق في الطاقة بين طاقة المتفاعلات أو النواتج و طاقة المركب النشط المتكون عند قمة المنحنى.

3.6.2. نظرية الحالة الانتقالية:

قبل أن تحول المواد المتفاعلة الى نواتج فإنها تمر بحالة انتقالية حيث يتكون المعقد النشط اذا الحالة الانتقالية هي ترتيب غير مستقر للذرات يوجد في لحظة معينة خلال التفاعل الكيميائي.



شكل 2.2. طاقة التنشيط E_a والحالة الانتقالية

الوحدة الثالثة: مدخل الى الديناميكا الحرارية (القانون الأول)

1.3. مقدمة:

هو العلم الذي يهتم بالحرارة و درجة الحرارة و علاقتهم بالطاقة و العمل.

2.3. بعض المصطلحات:

لنبدأ بالكون الذي يحتوي على النظام و حدوده إذا النظام هو جزء من الكون المختار للدراسة و يمكن ان يكون أكبر من المحيطات الموجودة على الكرة الارضية و أصغر من مكونات بيشر, معظم الانظمة قيد الدراسة يجب أن تكون صغيرة و مرئية للدراسة حيث يمكن أن يكون النظام معزول أي أنه لا يتبادل مع الوسط الخارجي لا حرارة و لا مادة و لا عمل, الشكل 1.3 يمثل نظام معزول أما الشكل 2.3 فيمثل أنواع الانظمة.



شكل 1.3. نظام معزول



شكل 2.3. أنواع الانظمة

1.2.3. الطاقة:

هي القدرة على فعل العمل و العمل هو القوة المطبقة في مسافة معينة يمكننا مقارنة وحدات العمل بالطاقة لنجد العلاقة بينهما:

الطاقة الحركية لجسم معين $E_c = \frac{1}{2} m v^2$ و العمل هو القوة ضرب الإزاحة $W = m . a . d$

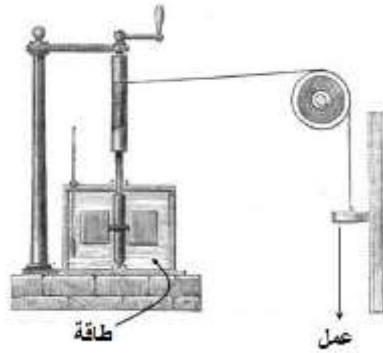
في النظام الدولي $1 \text{ Joule} = 1 \text{ Kg} . \text{m}^2 . \text{S}^{-2}$

2.2.3. كمية الحرارة:



James Joule

(1889-1818) مهندس و فيزيائي انجليزي قام بقياس الطاقة الميكانيكية المعادلة لكمية الحرارة.



شكل 3.3. جهاز جول لقياس الطاقة الميكانيكية المعادلة لكمية الحرارة.

هي الطاقة المتبادلة بين النظام و حدوده و هي تنتج عند الفرق في درجات الحرارة, الطاقة التي تنتقل من جسم ساخن إلى جسم بارد هي كمية الحرارة, تاريخيا كمية الحرارة اللازمة لتغيير درجة حرارة 1 غ من

الماء درجة حرارة واحدة تدعى كالوري $1 \text{ calorie} = 4,18 \text{ Joule}$ (Cal)

كمية الحرارة اللازمة لتغيير درجة حرارة النظام تسمى السعة الحرارية المولية.

$$\frac{4,18J}{g^{\circ}C} = 4,18 Jg^{-1}C^{-1} \text{ (السعة الحرارية للماء)}$$

مثال 1.3:

أحسب كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كمية من الماء 7.35 غ من 21 إلى 98 درجة مئوية

الحل:

$$\frac{4,18J}{g^{\circ}C} = 4,18 Jg^{-1}C^{-1} \text{ هي السعة الحرارية ل } 1g \text{ من الماء}$$

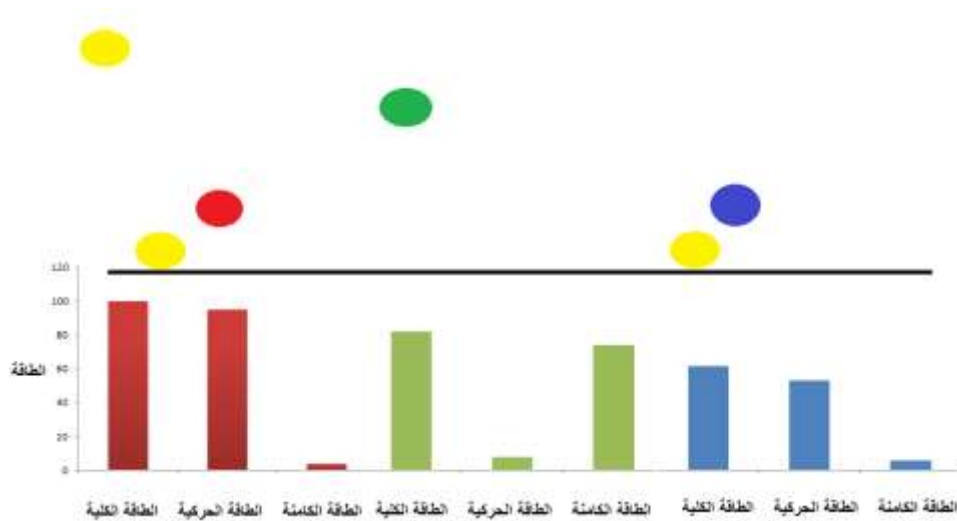
$$7,35 g \cdot \frac{4,18J}{g^{\circ}C} = 30,7 J^{\circ}C^{-1}$$

$$\Delta T = 77^{\circ}C$$

$$30,7 \frac{J}{^{\circ}C} \cdot 77^{\circ}C = 2,36 \cdot 10^3 \text{ Joule}, \quad Q = m \cdot c \cdot \Delta T = C \Delta T$$

الأجسام المتحركة تقوم بعمل إذا أبطئت أو وقفت إذا قذف كرة البليار على كرة أخرى و تقوم بتحريك هذه الأخيرة فإن العمل قد تم و تسمى طاقة جسم متحرك الطاقة الحركية.

3.2.3. الطاقة الكامنة والطاقة الحركية:



شكل 3.4. الطاقة الكامنة والطاقة الحركية.

كرة المضرب في الشكل 3.4 تشير الى شيء عن طبيعة الطاقة و العمل أولاً من أجل رفع الكرة الى نقطة الانطلاق سوف نطبق قوة خلال مسافة معينة عكس قوة الجاذبية العمل الذي نقوم به يخزن في الكرة كطاقة هذه الطاقة المخزنة لديها القدرة على القيام بالعمل عند ترك الكرة اذا هي الطاقة الكامنة و هي الطاقة الناتجة عن الحالة او الموضع او التركيب و هي طاقة مرتبطة بقوى التجاذب و التناثر بين

الاشياء عندما نطلق الكرة تسقط بفعل الجاذبية حيث يتم تحويل الطاقة الكامنة الى طاقة حركية خلال هذا السقوط و تصل الطاقة الحركية الى الحد الاقصى وقت سقوط الكرة على السطح عند الارتداد الطاقة الحركية تنقص (الكرة تبطئ) أما طاقتها الكامنة تزيد (الكرة تصعد) اذا كان الاصطدام بين الكرة و السطح مرنا مثل الاصطدامات بين الجزيئات في النظرية الحركية الجزيئية فان مجموع الطاقة الكامنة و الطاقة الحركية يكون ثابتا الكرة سوف تصل الى نفس الارتفاع عند كل ارتداد و بقاء ارتدادها غير ممكن حيث تتوقف عن الارتداد كل الطاقة استهلكت كطاقة كامنة (سبب رفع الكرة عن السطح) في نهاية المطاف تظهر طاقة حركية اضافية من الذرات و الجزيئات التي تشكل الكرة و السطح و الهواء المحيط بها هذه الطاقة الحركية المرتبطة بالحركة الجزيئية العشوائية تسمى الطاقة الحرارية بشكل عام الطاقة الحرارية تتناسب مع درجة حرارة النظام كما أقترح في النظرية الحركية للغازات الطاقة الحرارية للنظام لها علاقة بعدد الجزيئات. كأس قهوة درجة حرارته 75 درجة مئوية قد يكون أقل طاقة حرارية من مسبح درجة حرارته 30 درجة مئوية.

يتم نقل الطاقة الحرارية بتدفق الحرارة حتى يصبح متوسط الطاقة الحركية الجزيئية للجسمين متساوي أي تساوي درجة الحرارة تحويل الطاقة الحرارية لا ينتج عنه دائما تغيير في درجة الحرارة بل يمكنه تغيير الحالة الفيزيائية للمادة مثلا عند تسخين مادة صلبة فان الجزيئات أو الذرات أو الايونات تتحرك بقوة فيتم كسر قوى التجاذب و بعد ذوبان المادة الصلبة كلية فان المزيد من الطاقة الحرارية سوف يرفع درجة حرارة السائل.

في الديناميكا الحرارية نستخدم المصطلحات (الحرارة الضائعة) (المكتسبة) (الحرارة تدفقت من النظام الى خارجه) و هذا لا يعني أن النظام يحتوي على كمية حرارة المكونات الطاقوية لنظام كما سنراه في القانون الاول للديناميكا الحرارية الطاقة الداخلية أي كمية الحرارة هي شكل من أشكال الطاقة يمكن انتقالها من النظام الى حدوده فمن المعقول أن نتوقع أن كمية الحرارة المطلوبة Q لتغيير درجة حرارة المادة يعتمد على:

- كم تتغير درجة الحرارة.
- كمية المادة
- طبيعة المادة (نوع الذرات أو الجزيئات) .

في المعادلة I التغير في درجة الحرارة

$$\Delta T = T_f - T_i \quad (1)$$

إذا كان $T_f > T_i$ فإن $Q > 0$

يعني ان النظام اكتسب حرارة أما العكس فان النظام خسر حرارة

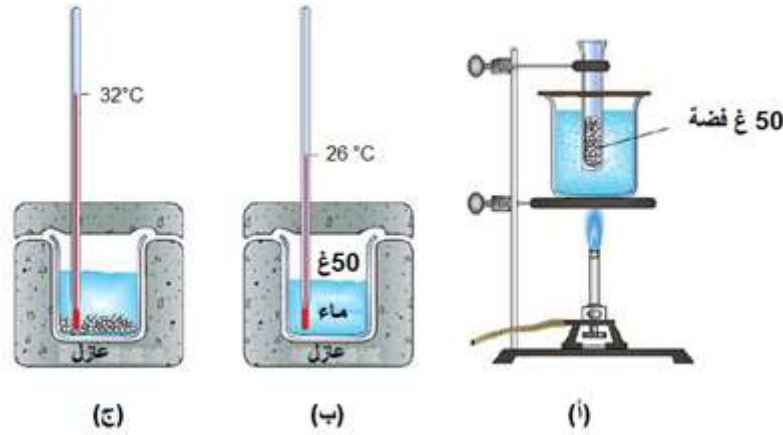
فكرة أخرى تدخل عند حساب كمية الحرارة وهي قانون حفظ الطاقة حيث أن الطاقة الكلية تبقى ثابتة (الطاقة لا تخلق ولا تعدم) هذا يعني:

$$Q_{\text{النظام}} + Q_{\text{الحدود}} = 0 \quad (2)$$

$$Q_{\text{النظام}} = -Q_{\text{الحدود}} \quad (3)$$

2.3. تحديد السعة الحرارية تجريبيا

لنحسب الحرارة النوعية للفضة باستخدام قانون حفظ الطاقة في التجربة المبينة في الشكل 5



شكل 3.5. تحديد السعة الحرارية للفضة تجريبيا.

لنحسب الحرارة النوعية للفضة باستخدام قانون حفظ الطاقة في التجربة المبينة في الشكل 4

$$Q_{\text{فضة}} = -Q_{\text{ماء}}$$

$$Q_{\text{ماء}} = 50g(H_2O) \times \frac{4,18J}{g^\circ C} \times (32 - 26)^\circ C = 1,25 \times 10^3 \text{ Joule}$$

$$Q_{\text{فضة}} = -Q_{\text{ماء}} = -1,25 \times 10^3 \text{ Joule}$$

$$Q_{\text{فضة}} = m_{\text{فضة}} \times C_{\text{فضة}} \times \Delta T = -1,25 \times 10^3 \text{ Joule}$$

$$C_{\text{فضة}} = \frac{-1,25 \times 10^3}{50g(\text{فضة}) \times (32 - 100)^\circ C} = \frac{-1,25 \times 10^3}{50g(\text{فضة}) \times (-68)^\circ C} = 0,36 \text{ Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$$

بعض السعات الحرارية في الجدول 1.3 :

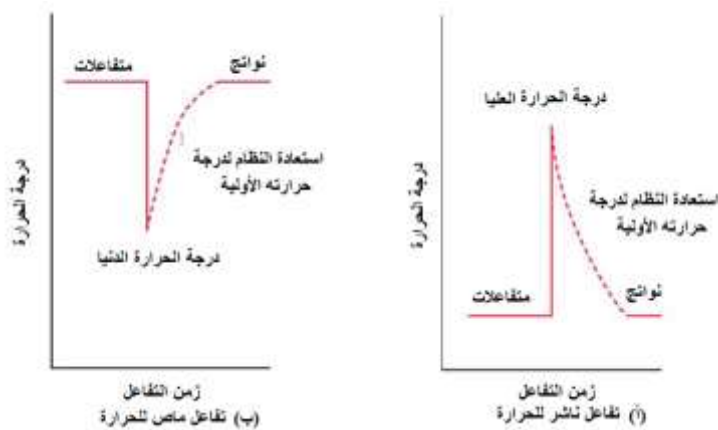
المادة	$Jg^{-1}C^{-1}$
Pb(s)	0.130
Cu(s)	0.385
Fe(s)	0.449
Al(s)	0.897
H ₂ O(s)	2.11
H ₂ O(l)	4.18
CH ₃ COOH(l)	2.15
H ₂ O(g)	2.08

جدول 1.3: بعض السعات الحرارية.

3.3. كمية الحرارة والكالوريمتري:

قدمنا فكرة عن الطاقة الحرارية الحركية المرتبطة مع الحركة الجزيئية العشوائية. نوع آخر من الطاقة التي تساهم في الطاقة الداخلية للنظام و هي الطاقة الكيميائية وهي الطاقة المرتبطة بالروابط الكيميائية والتجاذبات بين الجزيئات إذا كنا نعلم أن التفاعل الكيميائي عملية يتم فيها كسر بعض الروابط الكيميائية وتشكيل أخرى ، بشكل عام، فإننا نتوقع أن الطاقة الكيميائية للنظام تتغير نتيجة التفاعل الكيميائي وعلاوة على ذلك، قد نتوقع تغيير بعض هذه الطاقة على شكل حرارة. حرارة التفاعل Q_{rxn} ، هي كمية من الحرارة تتبادل بين النظام والحدود عند تفاعل كيميائي يحدث داخل النظام عند درجة حرارة ثابتة وهي واحدة من التفاعلات الأكثر شيوعا هو تفاعل الاحتراق. ونحن غالبا ما نشير إلى حرارة الاحتراق عند وصف الحرارة الصادرة عن تفاعل الاحتراق.

إذا حدث تفاعل كيميائي في نظام معزول أي أنه لا يتبادل مع الوسط الخارجي لا حرارة و لا مادة ، التفاعل ينتج تغيير في الطاقة الحرارية للنظام حيث تزيد أو تنقص درجة الحرارة. تخيل أن النظام المعزول سابقا يسمح له بالتفاعل مع محيطه حيث حرارة التفاعل هي كمية الحرارة المتبادلة بين النظام و الحدود و تتم استعادة النظام لدرجة حرارته الأولية الشكل 3.6 في الواقع، لا يمكن استعادة النظام لدرجة حرارته الأولية. بدلا من ذلك، نحسب كمية الحرارة التي سيتم تبادلها في هذه الاستعادة. للقيام بذلك، يتم وضع محرار (ميزان الحرارة) داخل النظام لتسجيل تغير درجة الحرارة الناتجة عن التفاعل. ثم نستخدمه وغيره من بيانات النظام لحساب حرارة التفاعل التي يمكن أن تحدث في درجة حرارة ثابتة. اثنين من المصطلحات المستخدمة على نطاق واسع المتعلقة بدرجة الحرارة من التفاعلات هي ناشرة للحرارة وتفاعلات ماصة للحرارة. التفاعلات الناشرة للحرارة هي التفاعلات التي تنتج زيادة في درجة حرارة النظام المعزول والنظام غير المعزول، يعطي الحرارة للحدود. من أجل تفاعل ناشر للحرارة، تكون حرارة التفاعل سالبة $Q < 0$ في تفاعل ماص للحرارة، فإن الوضع المقابل هو انخفاض في درجة الحرارة في نظام معزول أو كسب الحرارة من بواسطة نظام معزول. في هذه الحالة، حرارة التفاعل موجبة $Q > 0$ الحدود.



شكل 6.3. حرارة التفاعل في درجة حرارة ثابتة.

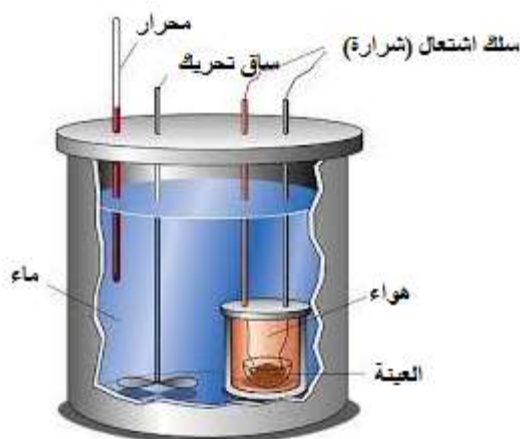
يتم تحديد حرارة التفاعل تجريبيا في المسعر، جهاز لقياس كميات الحرارة وبين الشكل 3.7 مسعر قنبلة حراري، وهو مثالي لقياس تطور الحرارة في تفاعل الاحتراق للنظام هو كل شيء داخل الجدار المزدوج للمسعر القنبلة. وهذا يشمل المسعر ومحتوياته، والماء، ميزان الحرارة، المخ لاط. يعزل النظام عن محيطه عند تفاعل الاحتراق، ويتم تحويل الطاقة الكيميائية إلى الطاقة الحرارية، ودرجة حرارة النظام ترتفع.

حرارة التفاعل، كما هو موضح سابقاً، هي كمية من الحرارة التي يجب أن يفقدها النظام إلى المناطق المحيطة به لاستعادة درجة الحرارة الأولية. هذه الكمية من الحرارة، في المقابل، هي الطاقة الحرارية المكتسبة من المسعر ومحتوياته بالاشارة السالبة.

$$Q_{rxn} = -(Q_{\text{المسعر}} + Q_{\text{الماء}} + \dots) \quad (4)$$

إذا تم استخدام نفس المسعر، ونفس الكمية من الماء، يمكننا تحديد السعة الحرارية للمسعر و هي كمية الحرارة المطلوبة لرفع درجة حرارة المسعر بمقدار درجة مئوية واحدة. للحصول على كمية الحرارة للمسعر يتم ضرب السعة الحرارية للمسعر في تغير درجة الحرارة الملاحظة.

$$Q_{\text{المسعر}} = C_{\text{المسعر}} \times \Delta T \quad (5)$$



شكل 7.3. مسعر حراري

مثال 2.3:

احتراق 1,010 غ من $C_{12}H_{22}O_{11}$ يرفع درجة الحرارة من 24,92 الى 28,33 درجة مئوية

$$C_{\text{مسعر}} = 4,9KJ/C^{\circ-1}$$

- أحسب طاقة الاحتراق ب KJ في المول.

- تحقق من أن 4,8 غ من السكر تحوي 19 كالوري (Calories)

الحل:

$$Q_{rxn} = -Q_{\text{المسعر}}$$

$$Q_{\text{المسعر}} = 4,9 \frac{Kj}{C^{\circ}} \times (28,33 - 24,92)C^{\circ} = 16,7 Kj$$

$$Q_{rxn} = -Q_{\text{المسعر}} = -16,7 Kj$$

هي طاقة احتراق 1,01 غ من السكر اذا من أجل 1 غ :

$$-16,7Kj1,01 g$$

$$\times Kj \longrightarrow 1,00 g$$

$$Q_{rxn} = -16,5 Kj/g$$

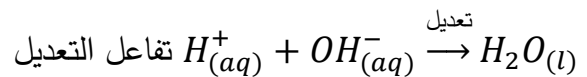
$$Q_{rxn} = \frac{-16,5 Kj}{1gC_{12}H_{22}O_{11}} \times \frac{342,3 gC_{12}H_{22}O_{11}}{1mole} = -5,65 \times 10^3 Kj/mole: \text{بالمول}$$

$$1calorie = 4,184 Joule$$

$$1Calorie = 1 Kcalorie = 4,184 KJoule$$

$$Q_{rxn} = 4,8 g \times \frac{-16,5}{1gC_{12}H_{22}O_{11}} \times \frac{1 Kcal}{4,184 Kj} = -19 Kcal$$

مثال 3.3:



نقوم بتعديل 25 مل من حمض كلور الماء (HCl) M 2,5 و 25 مل من هيدروكسيد الصوديوم M 2,5 (NaOH)

درجة حرارة المزيج انتقلت من من 20 الى 34 درجة مئوية.

أحسب حرارة التعديل بالمول من الماء الناتج؟

هل التفاعل ناشر أو ماص للحرارة؟

الحل:

$$Q_{\text{مسعر}} = 50 \text{ ml} \times \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ ml}} \times \frac{4,18 \text{ J}}{\text{gC}^\circ} \times (34 - 20) \text{C}^\circ = 2,92 \times 10^3 \text{ J} = 2,92 \text{ KJ}$$

$$Q_{\text{تعديل}} = -2,92 \times 10^3 \text{ J} = -2,92 \text{ KJ}$$

$$nmole[H^+] = nmole[HCl] = C \times V = 2,5 \times 25 \times 10^{-3} = 0,0625 \text{ mole}$$

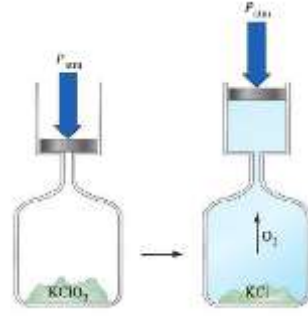
$$nmole[OH^-] = nmole[NaOH] = C \times V = 2,5 \times 25 \times 10^{-3} = 0,0625 \text{ mole}$$

$$0,0625 \text{ mole}[OH^-] + 0,0625 \text{ mole}[H^+] = 0,0625 \text{ mole}[H_2O]$$

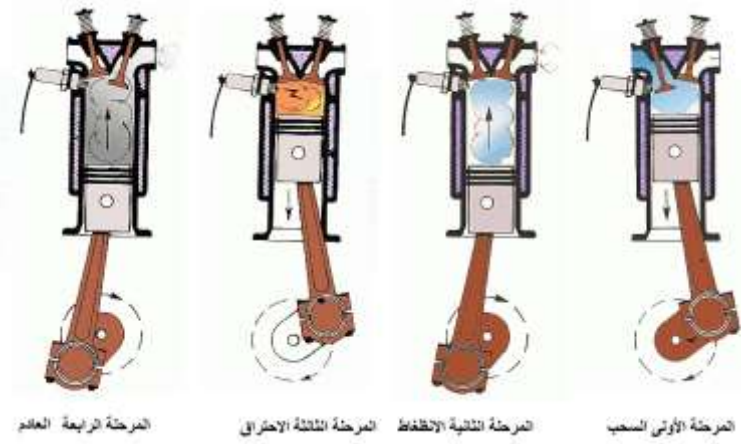
$$Q_{\text{تعديل}} = \frac{-2,92 \text{ KJ}}{0,0625 \text{ mole}[H_2O]} = -46,72 \text{ KJ}/\text{mole}[H_2O]$$

التفاعل ناشر للحرارة، لأن حرارة التفاعل سالبة $Q < 0$

4.3. العمل: لقد لاحظنا أن تأثير الحرارة موجود على التفاعلات الكيميائية في بعض التفاعلات يدخل تأثير العمل هذا يعني أن النظام بإمكانه القيام بعمل على حدوده أو العكس، لنعبر تفكك $KClO_3$ إلى KCl و O_2 الشكل 3.8 ، هذا العمل يسمى عمل الضغط و الحجم و هو نفس عمل المتفجرات و عمل الغازات التي تتشكل عند احتراق البنزين في محرك السيارة.



شكل 8.3. عمل الضغط و الحجم خلال تفكك $KClO_3$.



شكل 9.3. عمل الضغط و الحجم في محرك السيارة

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

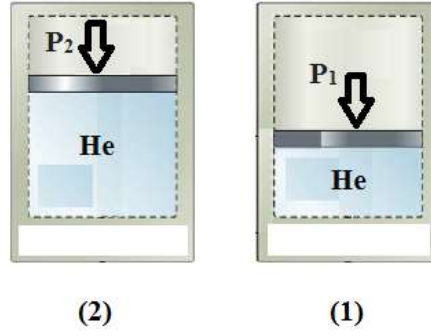
$$dw = F \times dl = P \times S \times dl = -P \times dV$$

$$w = -P_{ext}\Delta V$$

نضع العمل بالإشارة السالبة لأنه عمل ضائع من طرف النظام.

مثال 4.3:

لنعتبر تمدد 0,15 مول من غاز He من الحالة (1) الى الحالة (2) عند درجة حرارة $T=298\text{ K}$ وضغط $P_1=2,5\text{ atm}$ $P_2=1,5\text{ atm}$.



شكل 10.3. تمدد غاز He.

أحسب عمل التمدد بالجول عند درجة حرارة ثابتة؟

الحل:

حسب قانون الغازات المثالية لدينا $P \times V = n \times R \times T$

أولاً نقوم بحساب الحجم V_1, V_2

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} = \frac{0,15 \text{ mole} \times 0,082 \text{ L atm mole}^{-1} \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{2,5 \text{ atm}} = 1,466 \text{ L}$$

$$V_2 = \frac{nRT}{P_2} = \frac{0,15 \text{ mole} \times 0,082 \text{ L atm mole}^{-1} \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{1,5 \text{ atm}} = 2,433 \text{ L}$$

$$w = -P_{ext} \Delta V$$

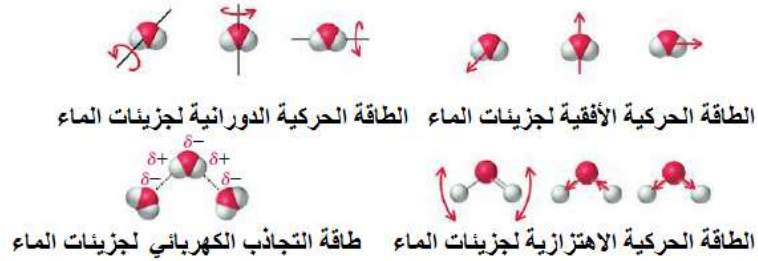
$$\Delta V = V_2 - V_1 = 0,967 \text{ L}$$

$$w = -1,5 \text{ atm} \times 0,967 \text{ L} \times \frac{101 \text{ J}}{1 \text{ Latm}} = -1,465 \times 10^2 \text{ J}$$

5.3. المبدأ الأول في الديناميكا الحرارية: الطاقة الداخلية U شكل 10.3 هي الطاقة الكلية

(حركية+كامنة) في نظام ما (الطاقة الحركية الأفقية للجزيئات، طاقة الاهتزاز و الدوران، الطاقة المخزنة في

الروابط الكيميائية والتجاذب بين الجزيئات، و طاقة الالكترون في الذرة).



شكل 11.3. الطاقة الداخلية.

إذا الحرارة و العمل هما الوسيلة التي تسمح للنظام بتبادل الطاقة.

$$\Delta U = Q + w \quad (6)$$

$$\Delta U_{\text{نظام معزول}} = 0$$

عند استخدام المعادلة 6 يجب علينا أن نضع هذه النقاط الهامة في الاعتبار

إذا قام النظام بامتصاص حرارة فان اشارتها تكون موجبة $Q > 0$, و العمل الذي يقوم به المحيط على

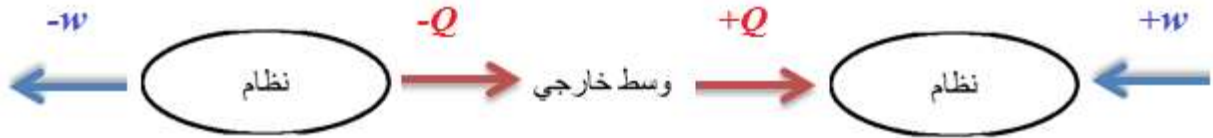
النظام يكون موجبا $w > 0$.

إذا ضيع النظام طاقته على شكل عمل أو حرارتان الاشارة تكون سالبة $Q < 0$, $w < 0$.

بشكل عام، الطاقة الداخلية للنظام تتغير نتيجة ل دخول أو خروج للطاقة من و الى النظام كحرارة أو

عمل.

في التوازن، اذا كانت الطاقة الممتصة من طرف النظام أكثر من الطاقة الضائعة فان الطاقة الداخلية للنظام موجبة اما اذا كانت الطاقة الممتصة من طرف النظام أقل من الطاقة الضائعة فان الطاقة الداخلية للنظام سالبة.



شكل.12.3. اشارة كمية الحرارة و العمل.

مثال 5.3:

يتمدد غاز و يمتص 20 جول من الحرارة و يقوم بعمل 200 جول.

أحسب الطاقة الداخلية ΔU ؟

الحل:

$$\Delta U = +20 - 200 = -180 J$$

6.3. تطبيق المبدأ الأول في تحولات الديناميكا الحرارية:

1.6.3. التحول عند حجم ثابت (isochore) $V = cte$:

تجري هذه التحولات داخل أوعية ذات جدران غير قابلة للتشوه

عمل قوى الضغط معدوم لأن $dV=0$

$$dw = -PdV, dV=0 \rightarrow w=0$$

إذا حسب المبدأ الأول: $dU = \delta Q_V + \delta w$

عند التحول متساوي الحجم الحرارة المتبادلة مع الوسط الخارجي تساوي التغير في الطاقة الداخلية $\Delta U = Q_V$.

2.6.3. التحول عند ضغط ثابت ($P = cte$ isobare):

حسب المبدأ الأول $\Delta U + w = Q$

$$P = cte \rightarrow w = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -P(V_2 - V_1)$$

3.6.3. التحول عند درجة حرارة ثابتة ($T = cte$ isotherme):

$$\Delta U = 0$$

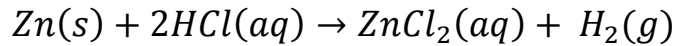
7.3. دالة حالة فيزيائيا:

لوصف نظام يجب أن نحدد P, T , نوع و كمية المادة نكون قد حددنا حالة النظام أي خاصية لها قيمة محددة تدعى دالة حالة مثلا عينة من غاز الهيدروجين عند $(0^\circ C, 1 \text{ atm})$ هي في حالة محددة و الحجم المولي في هذه الحالة يساوي $22,427 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ يمكننا معرفة اذا كان الحجم المولي دالة حالة أو لا.

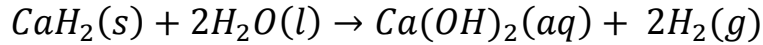
يمكننا الحصول على ثلاث عينات من غاز الهيدروجين

الأولى نقوم بالتحليل الكهربائي للماء للحصول على غاز الهيدروجين.

الثانية: نحصل على غاز الهيدروجين وفق التفاعل التالي



الثالثة: نحصل على غاز الهيدروجين وفق التفاعل التالي



الحجم المولي في العينات الثلاثة هو نفسه اذا الحجم المولي هو دالة حالة تتعلق بحالة النظام و لا تتعلق بالطريق المتبع.

8.3. دالة حالة رياضيا:

تكون دالة $F(x,y)$ دالة حالة اذا كان تفاضلها $dF(x,y)$ معادلة تفاضلية تامة و صحيحة أي أن المشتقات المتبادلة متساوية.

تفاضل الدالة $F(x,y)$

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

المشتقات المتبادلة

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

مثال:

أحسب تفاضل الدالة $F(x,y)=x^2+y^2$ و برهن أنها معادلة تفاضلية تامة و صحيحة.

الحل:

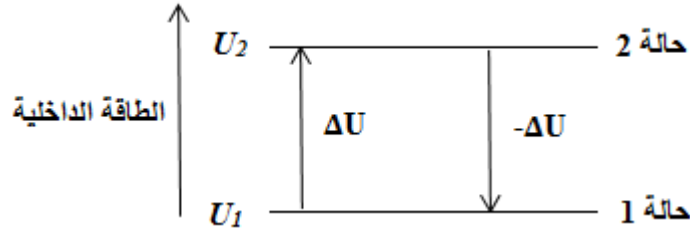
حساب المشتقات المتبادلة:

$$\left(\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} \right) = 0, \left(\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \right) = 0$$

بما أن المشتقات المتبادلة متساوية فإن dF معادلة تفاضلية تامة و صحيحة و F دالة حالة.

الطاقة الداخلية عبارة عن دالة حالة, على الرغم من عدم وجود طريقة لحساب قيمة U لنعتبر تسخين 10 غ من الثلج عند $0^\circ C$ الى $50^\circ C$ أي من الحالة 1 U_1 الى الحالة 2 U_2 الفرق بين الحالتين $\Delta U = U_2 - U_1$ حيث يمكننا حساب هذا الفرق الذي هو كمية الطاقة على شكل حرارة التي تتحول من

النظام الى الحدود لنعتبر النظام يتغير من الحالة 1 الى الحالة 2 ثم العودة الى الحالة 1



$$\Delta U_{total} = U_2 - U_1 + U_1 - U_2 = 0$$

9.3 الدالة المتعلقة بالمسار:

الطاقة الداخلية و التغير في الطاقة الداخلية دالة حالة أما Q و w ليستا دالة حالة, حيث قيمها متعلقة بالمسار أثناء تحول معين.

لنعتبر تمدد 0,15 مول من غاز He من الحالة (1) الى الحالة (2) عند درجة حرارة $T=298 K$ وضغط $P_1=2,5 \text{ atm}$ $P_2=1,5 \text{ atm}$. التحول من الحالة (1) الى الحالة (2) يتم دفعة واحدة.

في حالة أخرى لنعتبر أن التحول يتم بمراحل الضغط الخارجي للغاز نقص من $P_1=2,5\text{atm}$ الى $P_2=2,0\text{atm}$ حيث أصبح الحجم $V=1,86\text{L}$ أما المرحلة الثانية فنقص من $P_2=2,0\text{atm}$ الى $P_3=1,5\text{atm}$.

$$w=w_1+w_2=-2,5(1,86-1,466)-1,5(2,433-1,86)=-1,844 \text{ L atm}$$

$$w = -1,844 \text{ L atm} \frac{101 \text{ J}}{1 \text{ Latm}} = -1,86 \times 10^2 \text{ J}$$

10.3. حرارة التفاعل: $\Delta H, \Delta U$:

نواتج متفاعلات

حالة 2 حالة 1

$$\Delta U = U_f - U_i$$

حسب المبدأ الأول $\Delta U + w = Q$

$$dV=0 \quad \longrightarrow \quad w=0 \quad \longrightarrow \quad \Delta U=Q_V$$

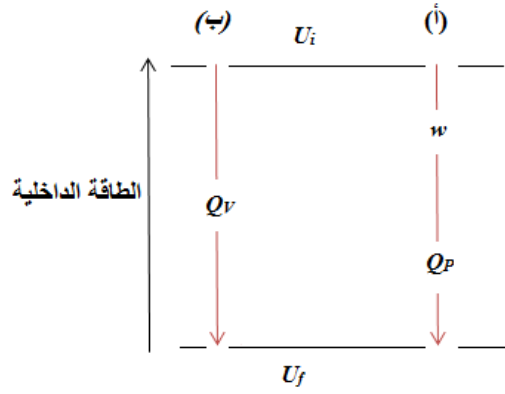
حسب المبدأ الأول $\Delta U + w = Q$

$$\longrightarrow P = cte \Delta P + w = Q$$

$$Q_V = Q_P + w, \quad \Delta U = Q_P - P\Delta V, \quad Q_P = \Delta U + P\Delta V$$

$U, P,$ و V كلها دوال حالة, اذا يمكننا ايجاد دالة حالة أخرى هي H الأنتالبي

$$H = U + PV, \Delta H = \Delta U + P\Delta V, \Delta H = Q_P$$



شكل 13.3. اشارة كمية الحرارة و العمل.

11.3. السعة الحرارية المولية عند حجم ثابت:

هي كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة مول من المادة درجة مئوية واحدة عند حجم ثابت.

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V$$

التغير في الطاقة الداخلية الموافق للتغير في درجة الحرارة dT عند حجم ثابت تعطى ب:

$$dU = C_V dT$$

$$dU = \delta Q_V$$

لأنه عند حجم ثابت

و منه:

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

و منه الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة 1 مول من المادة من T_1 الى T_2 عند حجم ثابت هي:

$$dU = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

و الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة n مول من المادة من T_1 الى T_2 عند حجم ثابت هي:

$$dU = \int_{T_1}^{T_2} nC_V dT$$

12.3. السعة الحرارية المولية عند ضغط ثابت:

هي كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة مول من المادة درجة مئوية واحدة عند ضغط ثابت.

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P$$

و بما أن $\delta Q = dH$ فان:

$$C_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P$$

و منه الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة 1 مول من المادة من T_1 الى T_2 عند ضغط ثابت هي:

$$dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

و الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة n مول من المادة من T_1 الى T_2 عند ضغط ثابت هي:

$$dH = \int_{T_1}^{T_2} nC_P dT$$

كلا من C_V و C_P دوال تتعلق بدرجة الحرارة على الشكل $aT^2 + bT + c$ و في حالة C_P و C_V كانت أعداد ثابتة مستقلة عن T يمكن كتابة

$$\Delta U = nC_V \Delta T$$

$$\Delta H = nC_P \Delta T$$

العلاقة بين C_P و C_V في حالة غاز مثالي:

حسب علاقة الأنتالبي

$$H = U + PV$$

لمول من غاز مثالي تكون معادلة الغازات المثالية من الشكل:

$$PV = RT$$

بالتعويض نجد:

$$H = U + RT$$

بالاشتقاق نجد

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

و بما أن الغاز مثالي:

$$\frac{dH}{dT} = C_P \quad ; \quad \frac{dU}{dT} = C_V$$

إذا:

$$C_P = C_V + R$$

و تسمى هذه العلاقة بعلاقة ماير *Mayer* للغازات المثالية و يعرف المعامل الكاظومي γ بالنسبة بين C_P

و C_V حيث:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1$$

الوحدة الرابعة: القانون الثاني و الثالث للترموديناميك

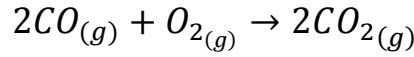
1.4. مقدمة: يتكون الغاز الطبيعي من CH_4 , احتراق هذا الفحم الهيدروجيني يعطي ثاني أكسيد الكربون والماء كنواتج لهذا التفاعل، هناك ناتج ثالث لهذا التفاعل وهو الحرارة والتي يتم استعمالها لتسخين البيوت او الطبخ. الكيمياء الحرارية هي فرع من فروع الديناميكا الحرارية التي تعتمد على دراسة تأثير الحرارة على التفاعلات الكيميائية.

2.4. التغير في الانتالبي والطاقة الداخلية خلال التفاعل الكيميائي:

لدينا حرارة التفاعل عند ضغط ثابت ΔH وحرارة التفاعل عند حجم ثابت ΔU ، العلاقة بين ΔH و ΔU

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

الحد الأخير من هذه المعادلة يمثل الضغط الخارجي الثابت والتغير في حجم النظام، لمعرفة كيفية تأثير حجم و ضغط العمل لنعبر التفاعل التالي و الشكل 1.4



إذا تم قياس حرارة هذا التفاعل تحت ظروف الضغط الثابت وعند درجة حرارة ثابتة قدرها 298 كلفن نحصل على 566.0 كيلو جول من الطاقة ضيعها النظام كحرارة: $\Delta H = -566 KJ$

لتقييم عمل الضغط والحجم، نبدأ بالكتابة:

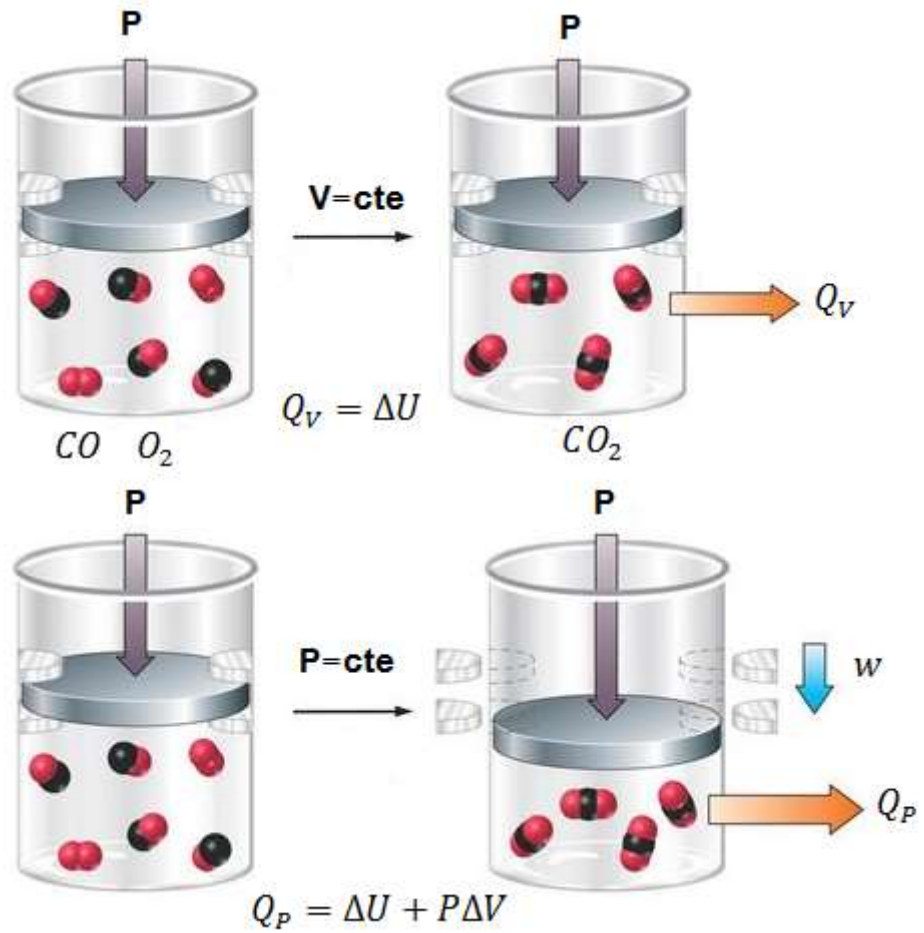
$$P\Delta V = P(V_f - V_i)$$

بتطبيق قانون الغازات المثالية نجد:

$$P\Delta V = RT(n_f - n_i)$$

$$P\Delta V = 0.0082 \times 298 \times [2 - (2 + 1)] = -2.5 KJ$$

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = -566 KJ - (-2.5 KJ) = -563.5 KJ$$



شكل 1.4. التغير في الانتالبي و الطاقة الداخلية خلال التفاعل الكيميائي

لا يوجد عمل لأن المكبس لا يمكنه التحرك $\Delta U = -563.5 \text{ KJ}$ عند التفاعل عند $P = cte$ يمكن للمكبس التحرك و منه فان الحدود تمارس عمل على النظام نجد: $Q_P = \Delta H = -566.0 \text{ KJ}$

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V$$

$$Q_P = Q_V + P\Delta V$$

3.4. تغير الأنتالبي المصاحب للتغير في حالة المادة:

عندما يكون السائل معرض للغلاف الجوي، يمكن لجزيئات السائل الموجودة على السطح المرور الى الحالة الغازية بالتغلب على قوى الجذب مع الجزيئات المجاورة. نقول أن السائل يتبخر. إذا كانت درجة الحرارة ثابتة، يجب أن يمتص السائل الحرارة من المحيط لاستبدال الطاقة الضائعة من التبخر. التي

تسمى الحرارة المطلوبة لتبخير كمية ثابتة من السائل (أو الأنتالبي). عادة ما تكون الكمية الثابتة من السائل المختار مولاً واحداً، ونحن يمكن أن نطلق على هذه الكمية الأنتالبي المولي للتبخير. فمثلاً،



مثال 1.4:

أحسب الأنتالبي لتحويل 50 غ من الماء عند 10 درجة مئوية إلى الحالة الغازية عند 25 درجة مئوية.

الحل:

المرحلة الأولى: تسخين الماء إلى 25 درجة مئوية.

$$Q_{\text{ماء}} = 50 \text{ g } (H_2O_{(l)}) \times \frac{4,18 \text{ J}}{\text{gC}^\circ} \times (25 - 10) \text{C}^\circ \times \frac{1 \text{ KJ}}{1000 \text{ J}} = 3,14 \text{ KJ}$$

المرحلة الثانية: تبخير الماء عند 25 درجة مئوية.

$$\Delta H_{\text{vap}} = 50 \text{ g } (H_2O_{(l)}) \times \frac{1 \text{ mole}}{18.02 \text{ g}} \times \frac{44}{1 \text{ mole}} = 122 \text{ KJ}$$

$$\Delta H_{\text{tot}} = 125 \text{ KJ}$$

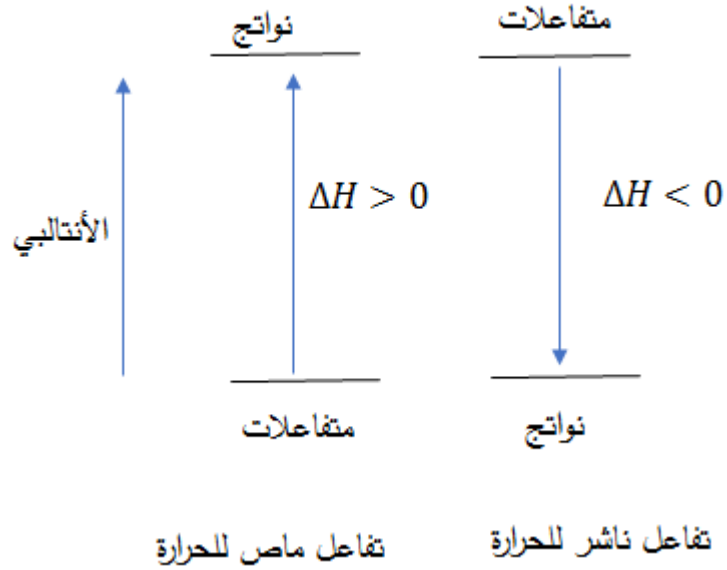
4.4. الحالة القياسية وأنتالبي التحول القياسية:

إن التغير في الأنتالبي المقاس في تفاعل ما له قيمة وحيدة إذا تم تحديد الحالة الابتدائية (متفاعلات) و الحالة النهائية (نواتج)

إذا حددنا حالة قياسية للمتفاعلات والنواتج يمكننا القول إن التغير في الأنتالبي قياسي ونرمز له بالرمز

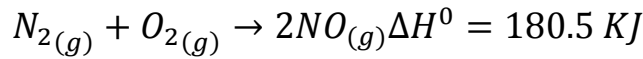
$$\Delta H^0$$

5.4. مخطط الأنتالبي:

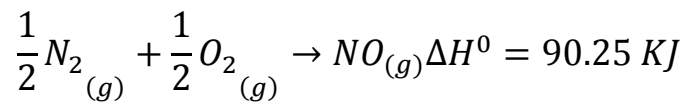


6.4. قانون هس: HESS

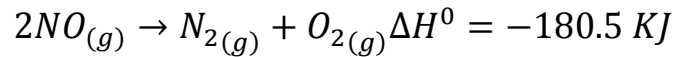
لنعتبر الأنتالبي القياسي لتشكل NO ابتداءً من مكوناته عند 25 درجة مئوية



لتعيين ΔH^0 ل 1 مول نقوم بقسمة المعادلة على 2 مع ΔH^0



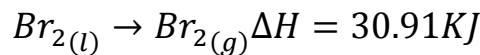
إشارة ΔH^0 تتغير عند عكس التفاعل



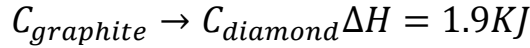
7.4. الأنتالبي القياسي للتشكل: ΔH_f^0

$$\Delta H_f^0 O_2 = 0$$

$$\Delta H_f^0 H_2 = 0$$



$$\Delta H_f^0 = 0 \quad \Delta H_f^0 = 30.91KJ$$



$$\Delta H_f^0 = 0 \quad \Delta H_f^0 = 1.9KJ$$

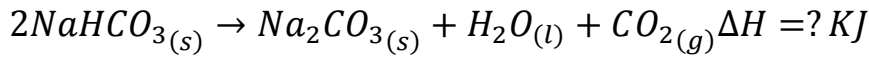


$$\Delta H_f^0 = 0 \quad \Delta H_f^0 = -17.6KJ$$

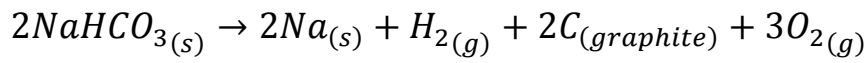
الانتالبي القياسي للتشكل يمكن أن تكون اشارته سالبة أو موجبة اذا لها علاقة بالبنية الجزيئية.

الانتالبي القياسي للتفاعل:

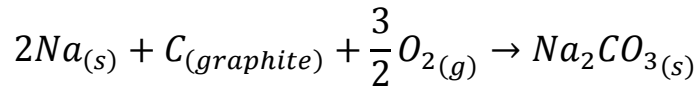
لنطبق قانون هس لحساب الانتالبي القياسي للتفاعل التالي:



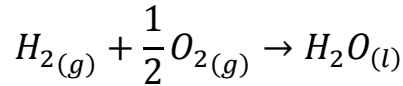
حسب قانون هس نلاحظ هذه الأربع تفاعلات عند جمعها تعطي التفاعل السابق:



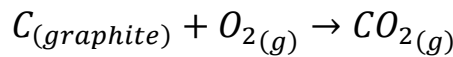
$$\Delta H_{fNaHCO_3(s)}^0 = -\frac{1}{2} \Delta H^0$$



$$\Delta H_{fNa_2CO_3(s)}^0 = \Delta H^0$$



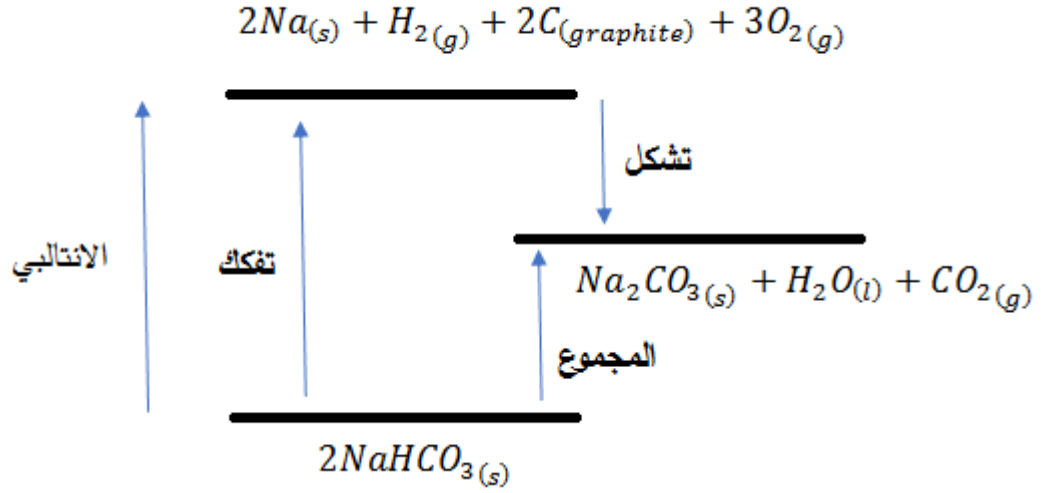
$$\Delta H_{fH_2O(l)}^0 = \Delta H^0$$



$$\Delta H_{fCO_2(g)}^0 = \Delta H^0$$

$$\Delta H^0 = \Delta H_{fNa_2CO_3(s)}^0 + \Delta H_{fH_2O(l)}^0 + \Delta H_{fCO_2(g)}^0 - 2\Delta H_{fNaHCO_3(s)}^0 \dots \dots \dots (*)$$

يمكننا استعمال مخطط الانتالبي لتوضيح تطبيق قانون هس:



لنعتبر أن تفكك بيكربونات الصوديوم يحدث في مرحلتين في المرحلة الأولى لنعتبر 2 مول من $NaHCO_3(s)$ تتفكك الى 2 مول من $Na(s)$ و 1 مول من $C_{(graphite)}$ و 3 مول من $O_2(g)$ (تفاعل أ).

وفي المرحلة الثانية إعادة جمع 2 مول من $Na(s)$ و 2 مول من $C_{(graphite)}$ و 1 مول من $H_2(g)$ و 3 مول من $O_2(g)$ (تفاعل ب، ج، د).

من (*) نستنتج :

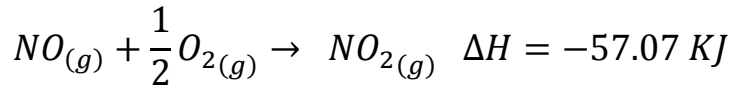
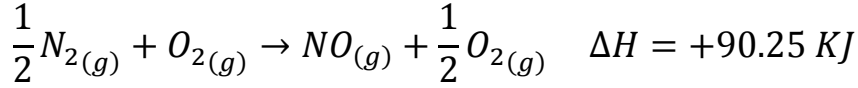
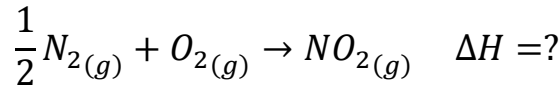
$$\Delta H^0 = \left[\sum \delta_p \Delta H^0_{f(\text{نواتج})} - \sum \delta_r \Delta H^0_{f(\text{متفاعلات})} \right]$$

مثال 2.4:

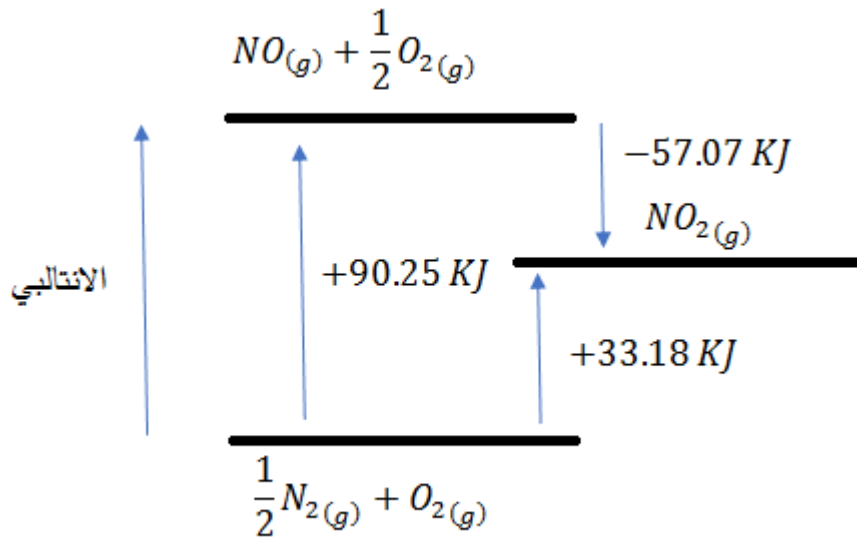
أحسب الأنتالبي القياسي لتفاعل احتراق الايثان $C_2H_6(g)$

الحل:

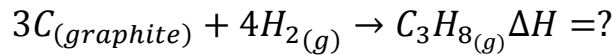
$$\Delta H^0_{rea} = 2(-393.5) + 3(-285.8) - 1(-84.7) - \frac{7}{2} \times 0 = -1559.7 \text{ KJ}$$



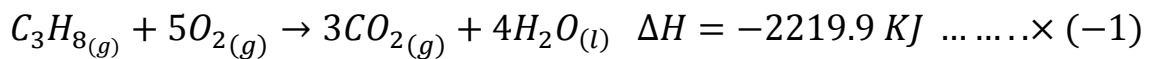
$$\Delta H = +33.18 \text{ KJ}$$



ليكن التفاعل:



لا نستطيع حساب ΔH^0 لهذا التفاعل لأن التفاعل ليس تام و هناك نواتج أخرى سنقوم بحساب ΔH^0 بطريقة غير مباشرة و هذا باستعمال ΔH^0 لتفاعلات تجريبية.



الوحدة الخامسة: التحول الأديباتيكي لغاز مثالي

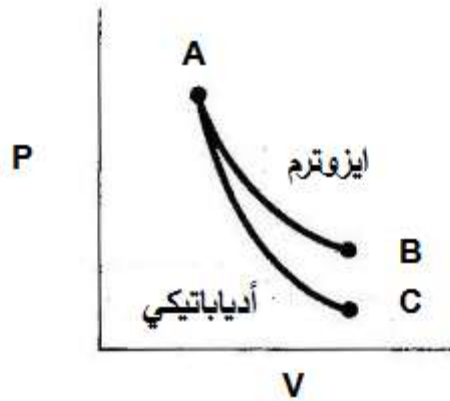
تحول أديباتيكي يعني معزول و $Q=0$, تمدد غاز في محرك سيارة يعتبر تحول أديباتيكي بما أن $Q=0$ فان $\Delta U=-w$ اذا كان الغاز يتمدد فان $w>0$ و منه الطاقة الداخلية تنقص و معها درجة الحرارة و الجداء $PV=nRT$ تكون قيمته أقل في النقطة C بالنسبة للنقطة B و خلال ضغط أديباتيكي فهناك عمل على الغاز فان طاقته الداخلية تزيد و معها درجة الحرارة, في محرك ديزل الضغط الأديباتيكي السريع يسمح برفع درجة الحرارة بقيمة معتبرة عند دخول الوقود اذا الخليط يحترق تلقائيا.

$$P \times V^\gamma = cte \quad \text{نجد:}$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\left(\frac{5}{2}\right)}{\left(\frac{3}{2}\right)} = 1.67$$

$$\gamma = 1.4 \text{ غاز أحادي الذرة}$$

$$\gamma = 1.3 \text{ غاز ثنائي الذرة}$$



شكل 1.5. التحول الأديباتيكي.

لنعتبر أن التحول يتم بتغيير صغير وأن الضغط الداخلي للغاز يبقى ثابت:

$$dU = dQ - dW = dQ - PdV$$

$$dQ = 0 \quad dU = nC_V dT$$

$$nC_V dT + PdV = 0$$

لنعبر عن dT بدلالة V, P في معادلة غاز مثالي

$$PdV + VdP = nRdT$$

$$dT = \frac{1}{nR} (PdV + VdP)$$

$$\frac{nC_V}{nR} (PdV + VdP) + PdV = 0$$

$$\left(\frac{C_V}{R} + 1\right) PdV + \frac{C_V}{R} VdP = 0$$

$$C_P = C_V + R \rightarrow \left(\frac{C_V}{R} + 1\right) = \frac{C_P}{R}$$

نعوض ونختزل R نجد:

$$C_P PdV + C_V VdP = 0$$

نقسم على $C_V VP$ نجد:

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

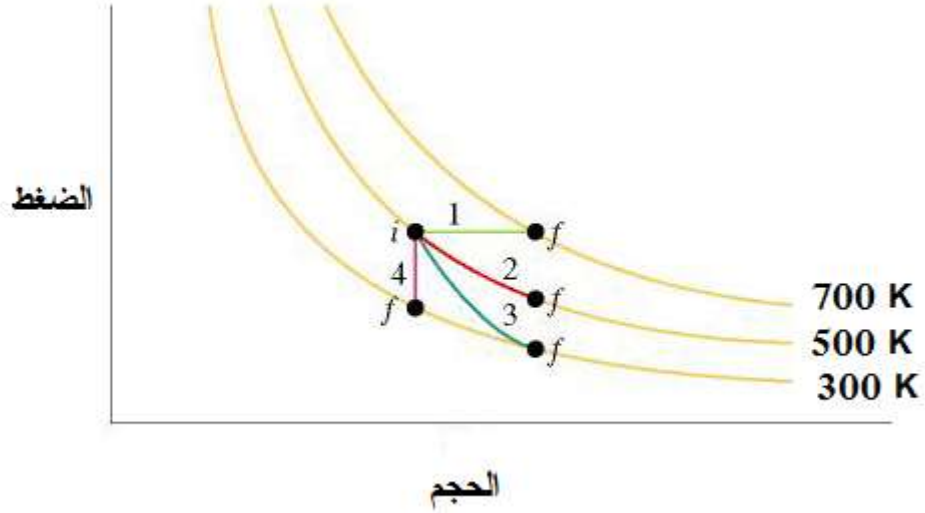
مع $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ نكامل نجد:

$$\gamma \int \frac{dV}{V} + \int \frac{dP}{P} = 0 \leftrightarrow \gamma \ln V + \ln P = cte$$

$$\ln(P)(V)^\gamma = cte \leftrightarrow (P)(V)^\gamma = cte$$

من أجل غاز مثالي:

$$(T)(V)^{\gamma-1} = cte$$



شكل 2.5. التحول لاديا باتيكي.

الطريق	الثابت	نوع التحول	الطاقة الداخلية، العمل، كمية الحرارة
1	P	ايزوبار	$Q = nC_p\Delta T, W = P\Delta V$
2	T	ايزوترم	$Q = W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$ $\Delta U = 0$
3	$(P)(V)^\gamma, (T)(V)^{\gamma-1}$	أديا باتيكي	$Q = 0, W = -\Delta U$
4	V	ايزوكور	$Q = \Delta U = nC_v\Delta T, W = 0$

الوحدة السادسة: معايير التحول التلقائي: القانون الثاني للديناميكا الحرارية

وصلنا إلي استنتاج مؤقت أن التحولات إلي ترافق زيادة في الانتروبي تلقائية ولكن عند التجمد التلقائي للماء عند $-10^{\circ}C$ لأن بلور الماء لديه انتروبي مولية اقل من الماء السائل، تجمد الماء هو تحول بنقصان في الانتروبي إذا معايير التحول التلقائي يجب أن تركز علي متغيرين انتروبي النظام وانتروبي الكون (حدود النظام)

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{الحدود} = \Delta S_{الكون} > 0$$

المعادلة هي إحدى الطرق لتفسير القانون الثاني للديناميكا الحرارية هناك طريقة أخرى

جميع التحولات التلقائية تنتج زيادة في انتروبي الكون:

تجمد الماء يعطي $\Delta S_{النظام} < 0$ ولكن حدود النظام التي تمتص الحرارة فان التغير في الانتروبي موجب بما أن درجة الحرارة اقل من الصفر انتروبي الحدود تزيد كلما نقصت اونتروبي النظام لان التغيرالانتروبي الإجمالي موجب إذا تجمد الماء عند $-10^{\circ}C$ تلقائي.

1.6. الانتالبي الحرة والتغير فيالانتالبي الحرة:

يمكننا استخدام المعادلة:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{الحدود} = \Delta S_{الكون} > 0$$

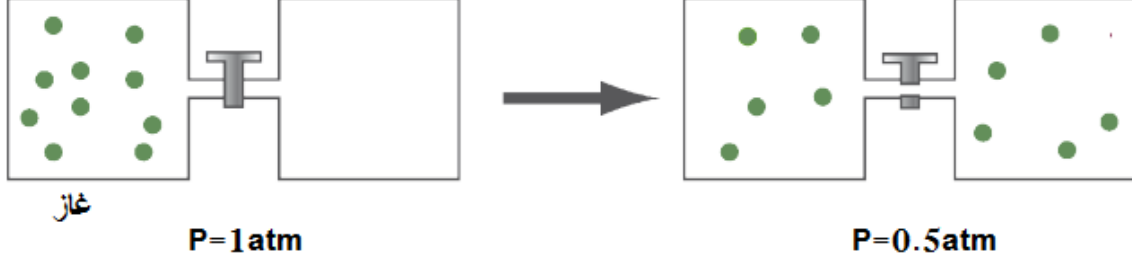
للتنبأ بتلقائية التحول ولكن صعب تطبيقها لحساب التغير الانتروبي الاجمالي ΔS_{univ} ، يجب علينا معرفة جميع التفاعلات بين النظام وما حوله ومن الافضل ان يكون هناك معيار جديد للتنبأ بالتلقائية دون الحاجة الى القلق بشأن التغيرات في الحدود.

لنجري التحول الافتراضي عند $T = cte, P = cte$ وعمل محدود الضغط والحجم هذا التحول يرافقه كمية تأثير من الحرارة $Q_p = \Delta H$.

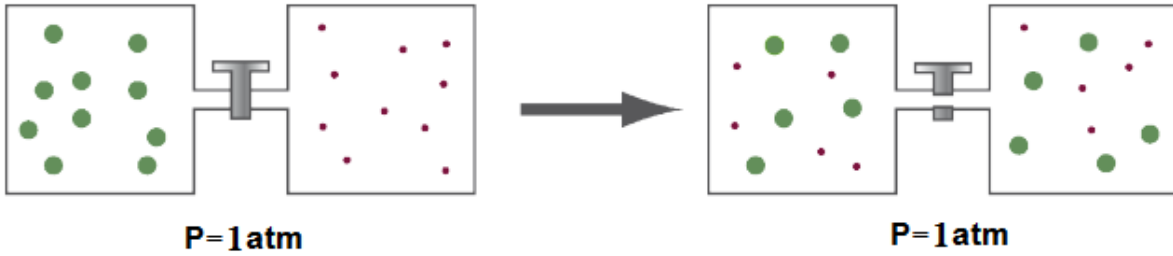
$$Q_{النظام} = -Q_{الحدود} = -\Delta H_{النظام}$$

نبحث عن دالة عدا الانتالبي ΔH للتنبأ بتلقائية التحولات

2.6. مفهوم الانتروبي: 1.6.



ماهو سبب الانتشار التلقائي للغاز عند $T = cte$ من بين خصائص الغازات المثالية ان الطاقة الداخلية ليس لها علاقة بالضغط بل بدرجة الحرارة اذا عند $\Delta U = 0 = \Delta H$ هذا يعني ان التمدد لا يحدث بسبب نقصان الطاقة في النظام يمكن ان نفسر توسع الغاز الى ميل الجزيئات الى انتشار في حجم اكبر من انخفاض الضغط وهناك تفسير اخر هو ان الطاقة الحركية للجزيئات في الحجم الموسع حيث تمكن من توزيع الجزيئات الغاز حيث تنتشر طاقة النظام علي نطاق اكبر عدد من مستويات الطاقة



شكل 2. خلط الغازات

الشكل يوضع خلط الغازات المثالية، عند ازالة الحاجز بتوسع الغاز المثالي حيث ان كل غاز يتوسع في الحجم الجديد المتاح له دون اعتبار للغاز الاخر (قانون دالتون للضغوط الجزيئية لخليط الغازات)

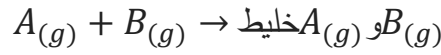
نفس الملاحظات بخصوص الطاقة كالمثال الاول حيث الطاقة الداخلية للنظام والانتالبي لم تتغير الانتروبي:

الخاصية الترموديناميكية المرتبطة بطاقة النظام الموزعة على مستويات الطاقة المجهرية المتاحة تدعى الانتروبي

كلما زاد عدد الترتيبات (الحالة المجهرية) للجسيمات المجهرية (الذرات الايونات الجزيئات) بين مستويات الطاقة في حالة معينة من النظام فان انتروبي النظام تزيد

نرمز للانتروبي بالرمز S حيث هي دالة حالة لديها قيمة وحيدة لنظام ذو P, T وكمية مادة محددة، التغير في الانتروبي ΔS هو الفرق بين الانتروبي لحالتين من النظام

في تمدد الغاز شكل 1 انتروبي الغاز تزيد $\Delta S > 0$ وكذلك بالنسبة للشكل الثاني حيث:



$$\Delta S = S_{\text{خليط}} - [S_{A_{(g)}} - S_{B_{(g)}}] > 0$$

وهذا لان هذه التمددات تلقائية ولا تصاحب التغير في الطاقة الداخلية او الانتالبي، يبدو من الممكن ان الزيادة في الانتروبي تكمن وراء التحولات التلقائية

3.6. معادلة بولتزمان للانتروبي:

$$S = k \ln w$$

4.6. التغير في الانتروبي:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} \left(\frac{J}{K} \right)$$

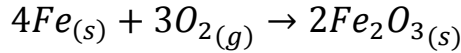
لدينا الترتيب: $S_{\text{غاز}} > S_{\text{سائل}} > S_{\text{صلب}} > S_{\text{مذاب}} + S_{\text{مذيب}} > S_{\text{محلول}}$

أربع حالات تنتج دوما زيادة في الانتروبي:

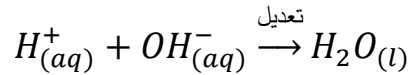
تكون السوائل من مواد صلبة، تكون الغازات من المواد الصلبة او السائلة، يزداد عدد جزيئات الغاز نتيجة تفاعل كيميائي، زيادة درجة حرارة المادة.

5.6. العمليات التلقائية: الانتروبي والانتالبي:

إذا عرضنا قضيب من الحديد الى الهواء فان كمية الحديد تنقص وكمية اوكسيد الحديد تزيد وفقا للتفاعل التلقائي التالي:



إذا اعتبرنا التفاعل العكسي أي استخراج الحديد النقي من خام الحديد فالعملية غير تلقائية. وفي تفاعل التعديل الذي هو تفاعل تلقائي وفق التفاعل:



ذوبان الجليد عند درجات حرارة أكبر من الصفر تلقائي اما عند درجات حرارة اقل من الصفر فهو غير تلقائي

خلاصة:

العملية العكسية للعملية التلقائية غير تلقائية

العملية التلقائية لا تعني بالضرورة سريعة

نريد أن نتنبأ باتجاه التحول التلقائي فنحن بحاجة الى معيار للتحويل التلقائي ففي الانظمة الميكانيكية و عند سقوط كتلة من الاعلى فان الطاقة الكامنة تنقص أما في الانظمة الكيميائية الخاصة الموافقة للطاقة الكامنة هي الطاقة الداخلية أو الأنتالبي.

مثال 1.6:

أحسب الانتروبي المولي القياسي لتبخر الماء عند 373 كالفن

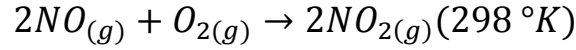
$$\Delta H_{vap}^0 = 40.7 \text{ KJ. mole}^{-1}$$

الحل:

$$\Delta S^0 = 109 \text{ J. mole}^{-1}, \quad \Delta S^0 > 0$$

مثال 2.6:

أحسب الانتروبي المولي القياسي للتفاعل عند 298 كالفن



الحل:

$$\Delta S^0 = -146.5 \text{ Kj. mol}^{-1}$$

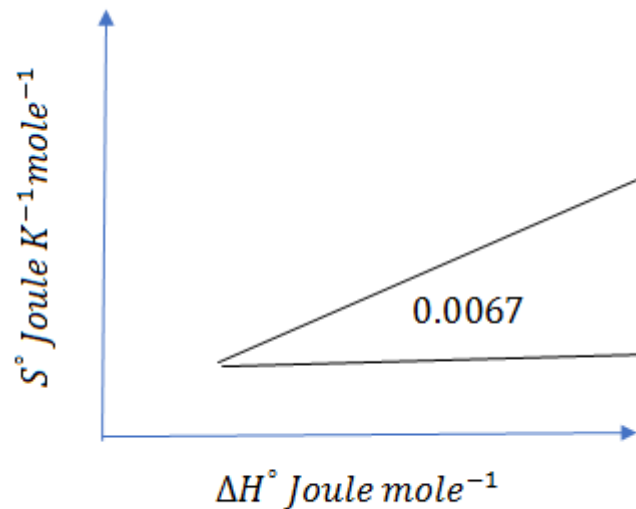
سؤال: هل هناك علاقة بين الانتروبي القياسي و الانتالبيالقياسي ، نعم عند تسخين مادة صلبة الى 298 كالفن في ضغط 1 بار .

$$S^0 = \int_0^{298} \frac{C_P(T)}{T} dT$$

$$\Delta H^0 = \int_0^{298} C_P(T) dT$$

نضع $C_P = A(T)$ و نفرض أن C_P للصلب لها علاقة خطية مع T

$$\frac{S^0}{\Delta H^0} = \frac{\int_0^{298} \frac{C_P(T)}{T} dT}{\int_0^{298} C_P(T) dT} \approx \frac{\int_0^{298} A dT}{\int_0^{298} T A dT} = 0.0067 \text{ K}^{-1}$$



هذه النتيجة تبين وجود علاقة خطية بين الانتروبي و الانتالبي تجريبيا

الانتروبي القياسي بدلالة الانتالبي القياسي عند 298 كالفن و 1 بار لعدة مواد صلبة أحادية الذرة

سنة 1870 اعتبر J.Thomson و P.Berthlot ان اتجاه التحول التلقائي هو اتجاه نقصان الانتالبي معناه ان كمية الحرارة تنتقل من النظام الى الوسط الخارجي و منه فان التحولات الناشئة للحرارة هي تحولات تلقائية.

أمثلة:

ذوبان الجليد عند صفر درجة مئوية

تحلل نترات الامونيوم في الماء

إذا كانت حدود النظام كبيرة، المسار الذي يدخل أو يخرج من النظام يمكن أن يكون عكوس، وهذا يعني أن كمية الحرارة بإمكانها تغيير لا متناهيلدرجة حرارة الحدود في هذه الحالة وحسب المعادلة:

$$\Delta S_{\text{حدود}} = \frac{-\Delta H_{\text{sys}}}{T} \Leftarrow \Delta S = \frac{Q_{\text{env}}}{T}$$

بالتعويض في المعادلة:

$$\Delta S_T = \Delta S_{\text{كون}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{env}}$$

ثم نضرب في درجة الحرارة T :

$$T \cdot \Delta S_{\text{كون}} = T \Delta S_{\text{sys}} + (-\Delta H_{\text{sys}}) = -\Delta H_{\text{sys}} + T \Delta S_{\text{sys}}$$

ثم نضرب في (-1) نجد:

$$-T \Delta S_{\text{كون}} = \Delta H_{\text{sys}} - T \Delta S_{\text{sys}}$$

تحول تلقائي $\Leftarrow \Delta S_{\text{كون}} > 0$

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

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

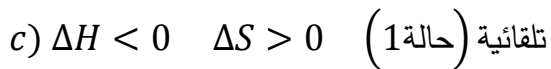
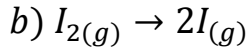
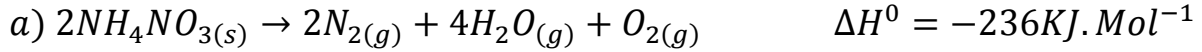
$\Delta G < 0 \Rightarrow$ تلقائي، $0 < \Delta G$ مستحيل، $0 = \Delta G$ توازن.

استعمال الانتالبي الحرة كمعيار في التحولات التلقائية:

حالة	ΔH	ΔS	ΔG	النتيجة	مثال
1	-	+	-	تلقائي عند أي T	$2NO_{2(g)} \rightarrow 2N_{2(g)} + O_2$
2	-	-	$\begin{cases} - \\ + \end{cases}$	تلقائي $T \downarrow$ غير تلقائي $T \uparrow$	$H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(s)}$
3	+	+	$\begin{cases} + \\ - \end{cases}$	تلقائي $T \downarrow$ غير تلقائي $T \uparrow$	$2NH_{3(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$
4	+	-	+	غير تلقائي عند أي T	$3O_{2(g)} \rightarrow 2O_{3(g)}$

مثال 3.6:

عند أي شروط لدرجة الحرارة لحدوث هذه التفاعلات تلقائياً:



$\Delta H > T\Delta S$ عند انخفاض درجة الحرارة فالتفاعل ليس تلقائي

$$\text{تفاعل تلقائي} \Leftrightarrow \Delta G < 0 \Leftrightarrow \Delta H < T\Delta S$$

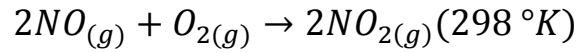
التغير في الانتالبي الحرة القياسي:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = \left[\sum \partial_p \Delta G_{f(\text{نواتج})}^0 - \sum \partial_r \Delta G_{f(\text{متفاعلات})}^0 \right]$$

مثال 4.6:

أحسب ΔG^0 عند 298 K للتفاعل:



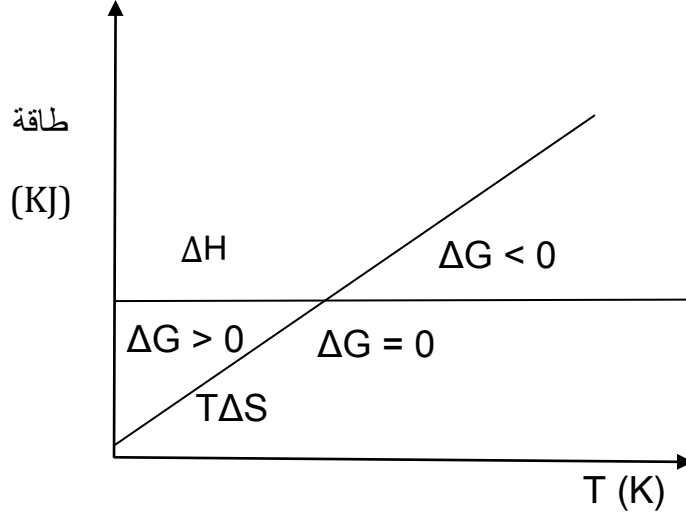
$$\Delta H^0 = -114.1 \text{ Kj. mol}^{-1}$$

$$\Delta S^0 = -146.5 \text{ Kj. mol}^{-1}$$

الحل:

$$\Delta G^0 = -70.4 \text{ Kj. mol}^{-1}$$

الوحدة السابعة: التغير في الأنتالبي الحرة والتوازن:



شكل 7.1. التغير في ΔG بدلالة درجة الحرارة

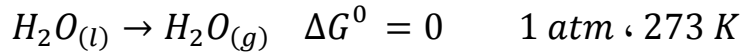
عند $\Delta G > 0$ نلاحظ أن $\Delta H > T\Delta S$ ، $\Delta H - T\Delta S > 0$

عند $\Delta G < 0$ نلاحظ أن $\Delta H < T\Delta S$

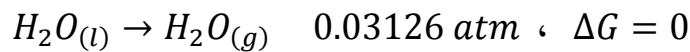
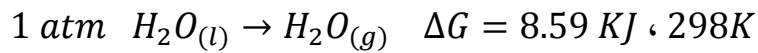
عند تقاطع ΔH و $T\Delta S$ ، $\Delta G = 0$

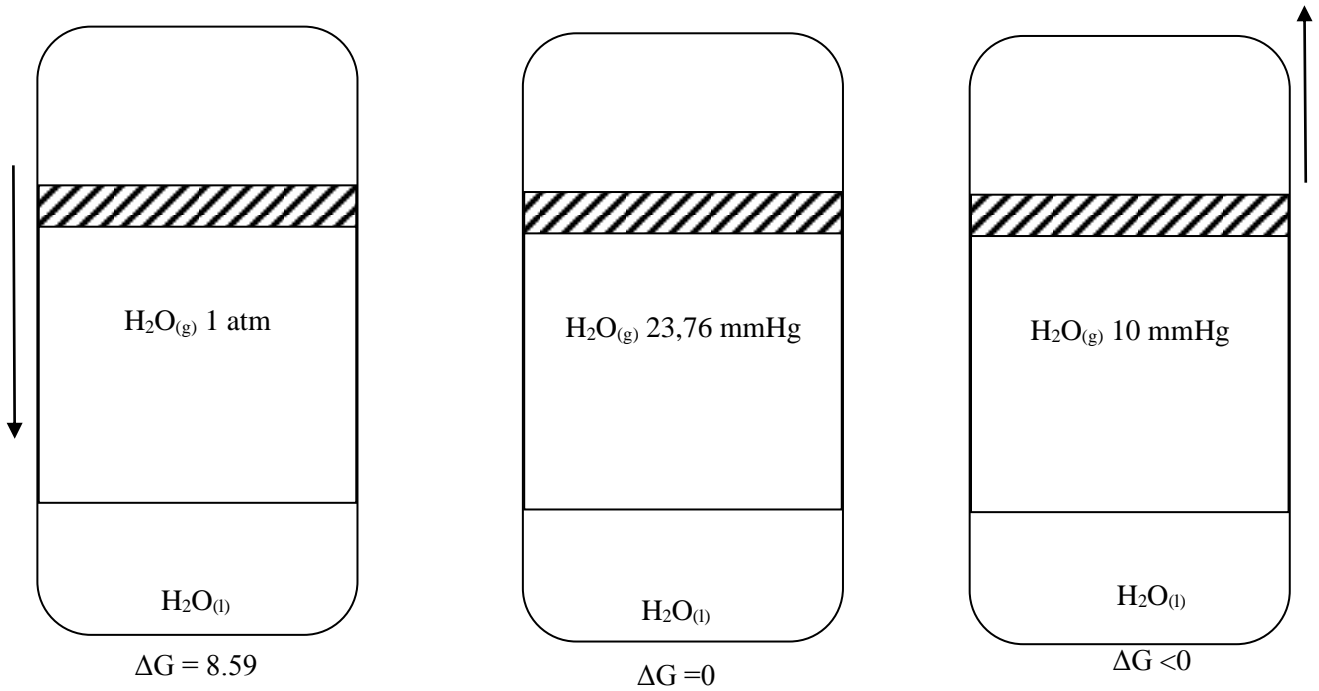
عند تبخير الماء، مع وجود كل من الماء السائل والبخار في حالتها القياسية فإن تقاطع ΔH و $T\Delta S$

عند $T = 273 K$ وهي درجة تبخر الماء عند $1 atm$ ، $\Delta G = 0$



عند $25^\circ C$ خط ΔH يكون فوق خط $T\Delta S \Rightarrow \Delta G > 0$



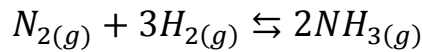


1.7. العلاقة بين ΔG^0 القياسية و ΔG :

هناك تفاعلات في الكيمياء الحيوية تجرى عند شروط غير قياسية، إذا لنبحث عن علاقة بين ΔG^0 و ΔG

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

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$



غاز مثالي $P \propto T \propto \Delta H$

$$\Delta H = \Delta H^0$$

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

$$w = -RT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad T = Cte \text{ عمل عكوس}$$

$$Q_{rev} = -w$$

$$\Delta S_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T} = R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = S_f - S_i = R \ln \frac{V_f}{V_i} = -R \ln \frac{P_f}{P_i}$$

حيث $S_i = S_0$ ، $P_0 = P_i = 1 \text{ Bar}$ نجد الانتروبي عند أي ضغط

$$S = S - R \ln \frac{P}{P_0} = S^0 - R \ln P$$

$$S_{NH_3} = S_{NH_3}^0 - R \ln P_{NH_3}$$

$$S_{N_2} = S_{N_2}^0 - R \ln P_{N_2}$$

$$S_{H_2} = S_{H_2}^0 - R \ln P_{H_2}$$

$$\Delta S = 2S_{NH_3}^0 - S_{N_2}^0 - 3S_{H_2}^0$$

$$\Delta S = 2S_{NH_3}^0 - S_{N_2}^0 - 3S_{H_2}^0 - R \ln P_{NH_3} + R \ln P_{N_2} + 3R \ln P_{H_2}$$

$$\Delta S = \Delta S^0 + R \ln \frac{P_{N_2} P_{H_2}^2}{P_{NH_3}^2}$$

$$\Delta G = \underbrace{\Delta H^0 - T \Delta S^0}_0 - RT \ln \frac{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

2.7. العلاقة بين ΔG^0 وثابت التوازن:

عند التوازن $\Delta G = 0$ و $Q = K$

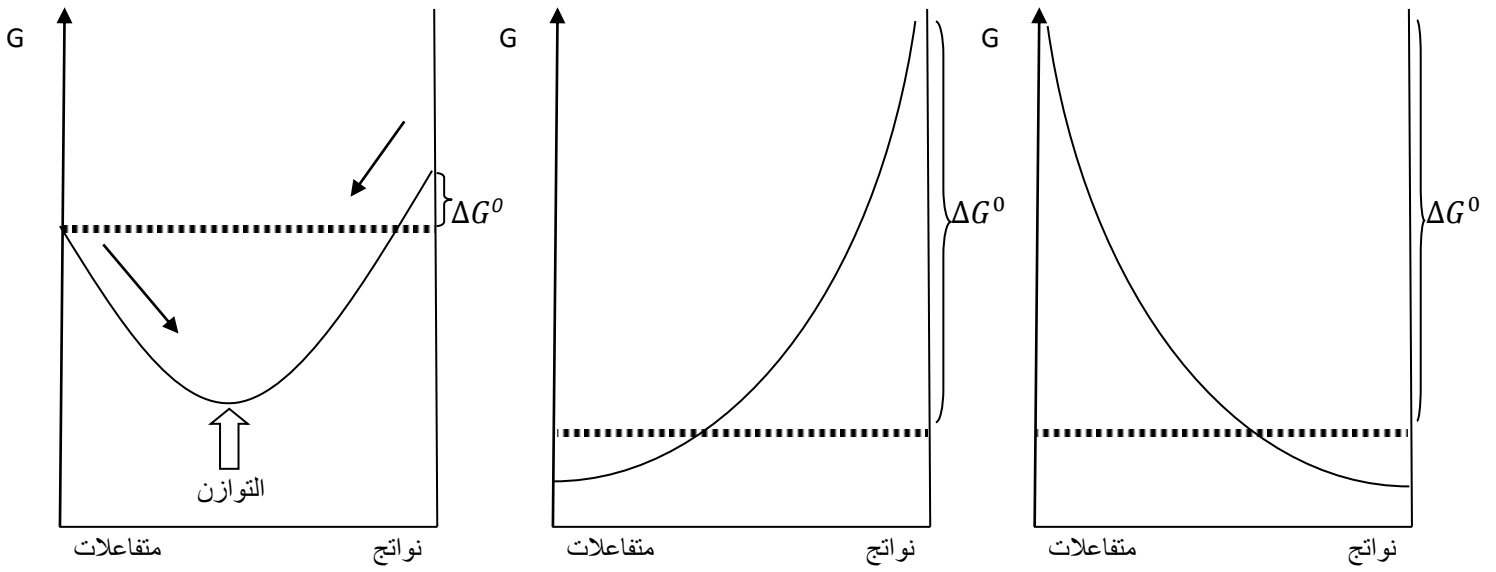
$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

معايير التحول التلقائي: الشكل يوضح رسوم بيانية تساعد في تحديد معايير التحول التلقائي.

(1) يتكون التفاعل الكيميائي من التفاعل نفسه والتفاعل العكسي

(2) اتجاه التغير التلقائي هو اتجاه نقصان ΔG ، $\Delta G < 0$

والحد الأدنى أي عند وصول ($\Delta G = 0$) إلى الصفر بين التفاعل التلقائي والتفاعل العكسي.



جدول 1.7 يوضح معنى قيمة ΔG^0 عند $298K$

$\Delta G^0 = 200 \text{ KJ/mole}$	$K = 9.1 \times 10^{-36}$
1	6.7×10^{-1}
0	1
-1	1.5
-200	1.1×10^{35}

$$\Delta G^0 \quad Q = K \quad \Delta G = 0$$

$$\Delta G^0 = -R \ln TK$$

3.7. ΔG و ΔG^0 للتنبأ باتجاه التحول الكيميائي:

$\Delta G < 0 \Rightarrow$ تحول تلقائي فاتجاه التحول عند الشروط المذكورة.

$\Delta G^0 < 0 \iff$ تحول تلقائي عند ما يكون المتفاعلات والنواتج عند الحالة القياسية وكذلك $K > 1$ مهما كانت التراكيز والضغوط الابتدائية للمتفاعلات والنواتج.

$\Delta G = 0 \iff$ توازن عند الشروط المذكورة.

$\Delta G^0 = 0 \iff$ توازن عند $K = 1$

$\Delta G > 0 \iff$ توازن عند $K = 1$

$\Delta G^0 > 0 \iff K < 1$

$\Delta G = \Delta G^0 \iff$ المتفاعلات والنواتج عند الحالة القياسية

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

ثابت التوازن الديناميكي الحراري (النشاط)

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K$$

$$S = S^0 - R \ln \frac{P}{P_0} = S^0 - R \ln \frac{P}{1}$$

$$S = S^0 - R \ln \alpha$$

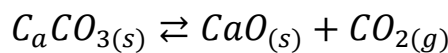
$$\alpha = \frac{\text{النظام في المادة تركيز}}{\text{القياسية الحالة في المادة تركيز}}$$

في الحالة الغازية تستعمل الضغط 1 bar كحالة قياسية

في الحالة السائلة تستعمل التركيز 1 M كحالة قياسية

α لبروتون في محلول $HCl + H_2O$ تركيزه 0.1 M

$$\alpha_{H^+} = \frac{0.1}{1} = 0.1$$



من أجل السوائل والمواد الصلبة النقية $\alpha = 1$ الحالة القياسية هي المواد الصلبة والسوائل النقية.

بالنسبة للغازات: لنفرض أنها تسلك سلوك الغازات المثالية نعوض α بالضغط للغاز بين حاضنتين:
الحالة القياسية هي عند $1bar$

α لغاز عند $0.5bar$ تساوي 0.5

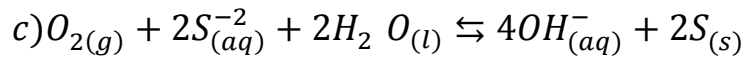
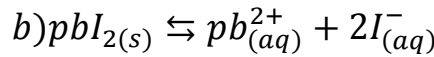
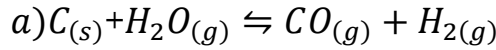
بالنسبة لمذاب في محلول مائي: لنفرض أنه سيسلك سلوك السوائل المثالية (مثلا لا توجد تجاذبات بين الأيونات) α تعوض بالتركيز، المرجع $1M$

α ل $0.25M$ من محلول تساوي 0.25

عند كتابة التوازن بدلالة α ، ثابت التوازن يدعى ثابت التوازن الترموديناميكي.

مثال: من أجل التفاعلات العكوسة التالية أكتب ثابت التوازن الترموديناميكي، عوض α ثم ساوي K ل:

Kp و Kc

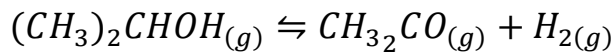


$$K = \frac{\alpha C_{CO(g)} \cdot \alpha H_{2(g)}}{\alpha C_{C(s)} \cdot \alpha H_2O_{(g)}} = \frac{(P_{CO}) \cdot (P_{H_2})}{P_{H_2O}} = K_p$$

$$K = \frac{\alpha^2_{I^{-}_{(aq)}} \cdot \alpha pb^{2+}_{(aq)}}{\alpha pbI_{2(s)}} = [I^{-}]^2 [pb^{2+}] = K_c = K_{sp}$$

$$K = \frac{\alpha^4_{[OH^{-}]_{aq}} \cdot \alpha^2_{[S]_{(s)}}}{\alpha^2[H_2O]_{(l)} \cdot 1 \cdot \alpha^2 S^{-2}_{aq} \cdot \alpha O_{2(g)}} = \frac{\alpha^4 [OH^{-}]^4 \cdot 1^2}{[H_2O] [S^{2-}]^2 P_{O_2}}$$

مثال 1.7:



$K=0.444$ عند $452 K$

هل هذا التفاعل تلقائي عند الشروط النظامية؟

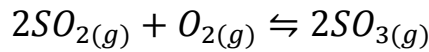
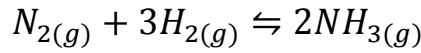
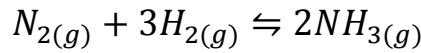
هل هذا التفاعل تلقائي عند الضغط الجوي يساوي 0.1 لكل المتفاعلات والنواتج.

الحل:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -8.3145 \cdot 452 \cdot \ln 0.444 = 3.05 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q = \frac{\alpha(\text{CH}_3)_2\text{CO}_{(g)} \cdot \alpha\text{H}_{2(g)}}{\alpha(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}_{(g)}} = \frac{P(\text{CH}_3)_2\text{CO}_{(g)} \cdot P\text{H}_{2(g)}}{P(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}_{(g)}}$$

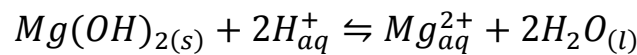
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q = -5.6 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H = -197.8 \text{ KJ}$$

مثال 2.7:

أحسب K عند 298 K للتفاعل:



الحل:

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= 2(-237.1 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-454.8 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-833.5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -95.5 \cdot 10^3 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

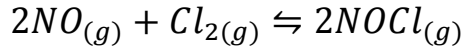
$$\ln K = \frac{-\Delta G^0}{RT}$$

$$K = e^{38.5} = 5 \times 10^{16}$$

$$K = \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} = K_c$$

مثال 3.7:

أحسب درجة حرارة التفاعل



$$K = K_p = 1.00 \cdot 10^3$$

$$\Delta G^0 = -40.9 \text{ Kj. mol}^{-1}$$

$$\Delta H^0 = -77.1 \text{ Kj. mol}^{-1}$$

$$\Delta S^0 = -121.3 \text{ Kj. mol}^{-1}$$

الحل:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta H^0 = T\Delta S^0 - RT \ln K$$

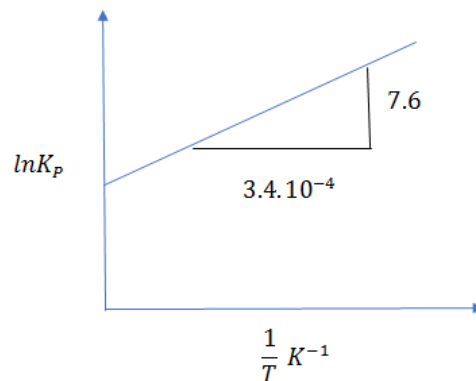
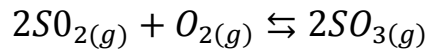
$$= T(\Delta S^0 - R \ln K)$$

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 - R \ln K} = 431 \text{ K}$$

علاقة ثابت التوازن بدلالة T دون ΔG

$$-RT \ln K = \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

بدلالة درجة الحرارة للتفاعل التالي: K_p المنحنى التالي يوضح علاقة ثابت التوازن $\ln K = \frac{\Delta H}{-RT} + \frac{\Delta S}{R}$



$$2.2 \cdot 10^4 K = \frac{3.4 \cdot 10^{-4}}{7.6} = \text{الميل}$$

$$2.2 \cdot 10^4 K = \frac{-\Delta H}{R} = \text{الميل} \Leftarrow \ln K = \frac{-\Delta H^0}{R} + \frac{\Delta S}{R}$$

$$\Delta H^0 = -1.8 \cdot 10^2 KJ \cdot mol^{-1} \Leftarrow$$

4.7 معادلة Vant Hoff : Clausius Clapeyron

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

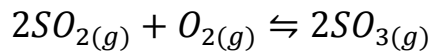
مثال 4.7:

أحسب درجة حرارة التفاعل عند: $Kp = 10^6$ مع العلم أن $Kp = 9.1 \cdot 10^2$ عند $T = 800K$

الحل:

$$T_1 = 6.37 \cdot 10^2 K$$

5.7 التوازن للغازات:

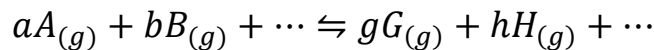


$$PV = n \cdot RT / K = \frac{\alpha_{SO_3(g)}^2}{\alpha_{SO_2(g)}^2 \alpha_{O_2(g)}} = \frac{P_{SO_3(g)}^2}{P_{SO_2(g)}^2 \cdot P_{O_2(g)}} = Kp$$

$$[SO_2] = \frac{n}{V} = \frac{P_{SO_2(g)}}{RT}$$

$$Kp = \frac{([SO_3]RT)^2}{([SO_2]RT)^2 \cdot [O_2]RT} = \frac{1}{RT} \cdot Kc$$

$$Kp = (RT)^{-1} \cdot Kc$$



$$K = \frac{(\alpha G)^g \cdot (\alpha H)^h \dots}{(\alpha A)^a \cdot (\alpha B)^b \dots} \approx \left(\frac{1}{P_0}\right)^{\Delta n} \left(\frac{P_G^g \cdot P_H^h \dots}{P_A^a \cdot P_B^b \dots}\right)$$

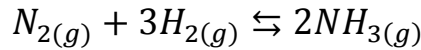
$$= \left(\frac{1}{P_0}\right)^{\Delta n} K_p \quad K_p = K_c (RT)^{\Delta n} : Gaz.$$

6.7. التوازن الكيميائي: مبدأ Le Châtelier

إذا حدثت تغييرات في التركيز، أو درجة الحرارة، أو الحجم، أو الضغط الجزئي لأحد المواد في نظام كيميائي موجود في حالة توازن كيميائي فعندها سيتغير التوازن الكيميائي في الاتجاه الذي يُحد من تأثير هذا التغيير.

7.7. الدراسة الترموديناميكية للتوازن الكيميائي:

مثال 5.7:



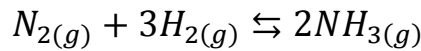
تتبا بالتوازن عند إضافة كمية من $H_{2(g)}$

عند زيادة $H_{2(g)}$ فإن النظام يعمل على استهلاك $H_{2(g)}$ المضافة، زيادة $H_{2(g)}$ يحفز تحول التوازن نحو اليمين.

عند انخفاض حجم خليط غازي عند التوازن، التوازن ينزاح نحو تشكيل جزيئات أقل من الغاز أما عند زيادة الحجم فإن التوازن ينزاح نحو تشكيل جزيئات أكثر من الغاز.

مثال 6.7:

خليط غازي عند التوازن:



في وعاء حجمه 1.5L نقلت إلى وعاء حجمه 5L

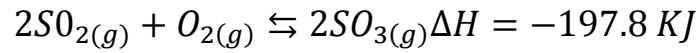
الحل:

ينزاح نحو اليسار.

زيادة درجة الحرارة يحول التوازن في الاتجاه الماص للحرارة أما خفض درجة الحرارة يحول التوازن نحو الاتجاه الناشئ للحرارة.

مثال 7.7:

ليكن التفاعل:



هل كمية $SO_{3(g)}$ الناتجة من $O_{2(g)}$ و $SO_{2(g)}$ كبيرة عند درجة حرارة منخفضة أو عالية.

الحل:

عند درجات حرارة منخفضة يتم التفاعل إلى اليمين لإنتاج $SO_{3(g)}$ لأن التفاعل ناشئ للحرارة حسب قيمة

ΔH .

قائمة المراجع

COULON. C, LE BOITEUX. S ET SEGONDS. P, THERMODYNAMIQUE PHYSIQUE COURS ET EXERCICES AVEC SOLUTIONS : EDITION DUNOD, 1997.

CLERAC. R, COULON. C, GOYER. P, LE BOITEUX. C ET RIVENC. C, THERMODYNAMICS, COURS ET TRAVAUX DIRIGES DE THERMODYNAMIQUE : UNIVERSITE BORDEAUX 1, 2003.

PERROT. O, COURS DE THERMODYNAMIQUE : I.U.T. DE SAINT-OMER DUNKERQUE, 2011.

KREUZER. H J, AND TAMBLYN, ISAAC, THERMODYNAMICS : WORLD SCIENTIFIC, 2010.

ELIAS. I, FRANCES. R. C, THERMODYNAMICS WITH CHEMICAL ENGINEERING APPLICATIONS : PART OF CAMBRIDGE SERIES IN CHEMICAL ENGINEERING, 2014.

سليم نياي السعدي، المرجع السريع في علم التحريك الحراري (الديناميكا الحرارية): دار المدار الاسلامي للتوزيع، 2004.

محمود احمد الشربيني، في اصول علم الحرارة والديناميكا الحرارية: مكتبة المدارس، 1990.