

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة الشهيد حمّة لخضر - الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

المستوى : أولى جند مشترك علوم المادة

السداسي الثاني

ملخصات وتمارين محلولة في

الترموديناميك

من إعداد الدكتور عطية جمال



السنة الجامعية: 2019 / 2020

Semestre : 2

Unité d'enseignement : UEF 21

Matière : CHIMIE 2 : Thermodynamique & Cinétique Chimique

Crédits: 6

Coefficient 3

Contenu de la matière :

Généralités sur la thermodynamique : système, état d'un système, variable et fonction d'état. Notion d'équilibre et de transformation d'un système. Notion de température.

Différentes formes d'énergie. Equation des gaz parfaits.

Premier principe de la thermodynamique : Energie interne, travail, chaleur. Enoncé du premier principe. Expression différentielle du premier principe. Application : transformation d'un gaz parfait (isochore, isotherme, isobare, adiabatique). Systèmes chimiques ; chaleur de réaction, énergie de liaison. Exemples d'application à des systèmes physiques.

Deuxième principe de la thermodynamique : Evolutions naturelles. Notions d'entropie et d'enthalpie libre, machine thermique. Les équilibres chimiques. Loi d'action de masse, constante d'équilibre. Facteurs d'équilibres. Enoncé du troisième principe.

Introduction à la cinétique chimique : Définition de la vitesse d'avancement d'une réaction. Principaux facteurs influençant la vitesse des réactions chimiques, concentration, température. Loi des vitesses intégrales. Notion de mécanisme réactionnel. Réactions réversibles. Réaction en chaîne. Energie d'activation et catalyse.

الفهرس

الصفحة	العنوان
01	مقدمة عامة
03	الفصل الأول: مدخل حول الترموديناميكا الحرارية
10	الفصل الثاني: المبدأ الأول للترموديناميكا الحرارية
20	الفصل الثالث: تطبيقات المبدأ الأول للديناميكا الحرارية
30	الفصل الرابع: المبدأ الثاني للترموديناميك
37	الفصل الخامس: مدخل في التوازنات الكيميائية
47	المراجع
48	الملحقات

مقدمة عامة:

الترموديناميك كلمة مكونة من مقطعين اصلهما يوناني thermo وتعني حرارة dynamique وتعني حركة ، وهو علم التحولات الحرارية. يهتم الترموديناميك بدراسة المادة وتحولاتها في كل الحالات المصحوبة بتدخل الحرارة.

إذا تأملت في الظواهر الطبيعية التي تعيشها دائماً، تجد الكثير منها مصحوبا بتبادلات حرارية. ويقتضي تحليل هذه الظواهر تحليل للجوء الى علم الترموديناميك، أنظر مثلا إلى جسم الانسان وتبادلاته الحرارية مع الوسط الخارجي، والى تبخر المياه وتجمدها وسقوط الامطار والثلوج، والتغيرات المناخية، وتغيرات درجة الحرارة بين الليل والنهار ومع تعاقب الفصول الأربعة. لو تأملت من ناحية أخرى في النشاط البشري لوجدت عمليات الطبخ وتدفئة كل من المزروعات والبيوت والتبريد والتكييف وغيرها. في المجال الصناعي التي لا غنى فيها عن التبادلات الحرارية، من التعدين إلى تصنيع الإسمنت والزجاج والسيراميك والمواد البلاستيكية والكثير من الأدوية. ففي مجال توليد الطاقة نجد المحركات الحرارية التي تسد معظم حاجيات البشرية من الطاقة وأدوات تنقله من سيارات وطائرات وسفن... الخ.

من هنا تأتي أهمية الترموديناميك للطلاب المتابعين في المجالات العلمية، ونجد ان التعمق في فهم الترموديناميك ضرورة حتمية في الكثير من فروع الكيمياء كالبيئة والتصنيع الكيميائي، وغيرها. تطور علم الترموديناميك بدءا من مطلع القرن التاسع عشر. وأتى الاهتمام به بعد اختراع المحرك البخاري وبعده المحركات الحرارية الأخرى، حيث كانت الضرورة ملحة لنمذجة عمل المحركات الحرارية ، بهدف رفع مردودها. وتوسعت الدراسة لتشمل قضايا أخرى، تتدخل فيها التبادلات الحرارية، مثل تحولات المادة لينشأ علم الترموديناميك.

لقد تم التحضير و الإعداد لمطبوعة الديناميك الحرارية الكيميائية – ملخص دروس و تمارين – وفق ما يتماشى و البرنامج البيداغوجي للتعليم القاعدي المشترك للسنة أولى علوم المادة و علوم وتقنيات والمسطر و المحدد من طرف وزارة التعليم العالي و البحث العلمي لمحتوى المقياس ، من خلال إعداد ملخص للدروس مبسطة و مجموعة من التمارين المحولة بطريقة تحليلية معتمدة على برهنة العلاقات و طرائق الربط بينها. من جهة أخرى اشتملت هاته المطبوعة على تمارين إضافية لكي يستطيع الطالب تطوير أساليب التفكير والتقويم لديه، لجعله خبيرا في حل وضعيات أخرى و يعرف طريقة التقويم. حيث تم مراعاة ، في هذه التمارين . البرنامج بدقة و كذا استعمال المصطلحات العلمية الدقيقة للديناميك الحرارية مع الحفاظ على ربط هذه التمارين و جعلها أداة لتعميق الفهم النظري المقدم في المحاضرات الملقاة ، كما تم مراعاة مستوى تلقي الطلبة و قدرة استيعابهم باستعمال لغة أكاديمية بسيطة.

قمنا من خلال هذه المطبوعة بالتعرض إلى خمس فصول هي :

- الفصل الأول: مدخل حول الترموديناميك الحرارية قانون الغازات المثالية والمبدأ الأول للديناميك الحرارية
- الفصل الثاني: المبدأ الأول للترموديناميك الحرارية
- الفصل الثالث: تطبيقات المبدأ الأول للديناميك الحرارية
- الفصل الرابع: المبدأ الثاني للترموديناميك
- الفصل الخامس: مدخل في التوازنات الكيميائية

وأتمنى من كل الطلبة أن يتطلعون إلى الدرجات الأعلى والمراتب الأولى وهذا حق مشروع للجميع وليس حكرا على أحد. وأعلم عزيزي الطالب أن جهدك الذاتي ونشاطك الفكري هو الركيزة الأساسية في نجاحك و تفوقك، فأحرص على بذل ما تستطيعه، وتتعاون مع مدرسيك لتبلغ مرادك.

وفي الأخير نأمل أن نكون قد ساهمنا و لو بجزء قليل في إزالة بعض الهفوات والعراقل التي يقع فيها الطالب في مسيرته الدراسية.

الفصل الأول مدخل حول الترموديناميك الحرارية

1. مفاهيم أساسية:

الترموديناميك هو دراسة طاقة والطرق الممكن استخدامها لتحسين حياة الناس حول العالم، حيث الاستخدام الفعال للطبيعة و مصادر الطاقة المتجددة هي إحدى أهم القضايا البيئية و التقنية في القرن الواحد والعشرين.

في علم الميكانيك ندرس مفهوم القوة للحصول على أشياء مفيدة، أما في علم الترموديناميك فنقوم بدراسة متوازنة للطاقة وكل نتائجها التقنية. حيث الأشياء التي تدرس تدعى **جمل** ويستعاض عن مخططات الجسم الحر الميكانيكية بمخططات الجمل في الترموديناميك.

يتكون مصطلح الترموديناميك من لفظة انجليزية تنحدر من أصول يونانية (**ترمو** تعني الحرارة) و(**ديناميك** تعني طاقة) ، وبالتالي فإن هذا المصطلح يعني الحرارة المتحركة والتي تتحول من شكل إلى آخر(مثل تحويل الحرارة إلى عمل).

2. الجمل الترموديناميك

النظام: ذلك الجزء من الكون الذي نركز اهتمامنا عليه أو الذي تجرى عليه التجربة وكل شيء دونه يسمى المحيط أو الوسط الخارجي.

الجملة: هي جزء من الفضاء الذي يحتوي على المادة المختارة للتحليل الترموديناميكي.

الوسط المحيط (محيط الجملة): هي كل شيء خارج الجملة.

حد الجملة: هي السطح الحقيقي أو التخيلي الذي يطوق الجملة و يفصلها عن محيطها.

3. أنواع الجمل الترموديناميكية:

- **الجملة المفتوحة:** هي الجملة التي يمكن لكل من المادة والطاقة أن تنفذان من حد الجملة.

- **الجملة المغلقة:** هي الجملة التي لا يمكن المادة أن تنفذ من حد الجملة بينما يمكن للطاقة أن تنفذ من حد الجملة.

- **الجملة المعزولة:** هي الجملة التي لا يمكن لكل من المادة والطاقة أن تنفذان من حد الجملة.

4. الرموز:

أ - **الكتلة الحجمية:** هي مقدار الكتلة في وحدة من الحجم ($\rho = m/V$) وتقاس في النظام الدولي (SI) ب (Kg/m^3).

ب- **الضغط:** هو القوة المطبقة على وحدة المساحة، حيث يقاس بالوحدة الدولية بالباسكال ($\text{Pa} = \text{N/m}^2$)، إلا أن هذه الوحدات صغيرة جدا ، فيستعاض عنها بوحدات أكبر منها هي البار (bar) حيث ($\text{bar} = 10^5 \text{ Pa}$)، كما يقاس أيضا بوحدة الضغط الجوي ($\text{atm} = 1,10325 \times 10^5 \text{ Pa}$) ، و في كثير من الأحيان ما يقاس الضغط بارتفاع عمود زئبقي طوله 760 ملم على مساحة قدرها 1 cm^2 حيث ($\text{atm} = 760 \text{ mmHg}$).

ج- **درجة الحرارة:** هي التي تصف درجة سخونة أو برودة مادة ما. وتقاس وفق سلمين في الجملة الدولية، عادة بالكلفن (K) و تارة أخرى بالسليزيوس ($^{\circ}\text{C}$) حيث أن العلاقة بينهما:

$$T(\text{K}) = T(\text{C}^{\circ}) + 273,15$$

5. الغازات المثالية:

1.5. مفهوم الغاز المثالي: هو الغاز المكون من جزيئات مرنة مهملة الكتلة والحجم، ولا تؤثر بين جزيئاته قوة التماسك (قوى التأثير التبادلي).

2.5. قوانين الغازات المثالية:

أ. قانون بويل مريوط: عند ثبات درجة الحرارة ($T = \text{const}$) يتناسب ضغط الغاز المثالي

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = P \cdot V = \text{constant}$$

عكسيا مع الحجم.

ب. قانون غي لوساك: عند ثبات الضغط ($P = \text{const}$) يتناسب الحجم الغاز المثالي طردا

مع درجة الحرارة .

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{V}{T} = \text{Constante}$$

ت. قانون شارل: عند ثبات الحجم ($V = \text{const}$) يتناسب ضغط الغاز المثالي طردا مع درجة

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \frac{P}{T} = \text{Constante} \quad \text{الحرارة.}$$

ث. قانون أفوغادرو: الحجم المتساوية للغازات المختلفة التي لها درجة الحرارة نفسها والضغط نفسه، فإنها تحتوى على العدد نفسه من الجزيئات.

$$V_M = \frac{V}{n} \quad \text{الحجم المولي} \quad M = \frac{m}{n} \quad \text{الكتلة المولية:}$$

- كتلة الغاز المثالي إستناداً إلى أفوغادرو تتناسب طردا مع الكتلة المولية له: و عليه فإن كثافة الغاز

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{M_2}{M_1} = \frac{d_2}{d_1} \quad \text{تتناسب أيضا بشكل طردي مع الكتلة المولية له}$$

- عند الشروط الفيزيائية النظامية : من أجل $V = 22,4 \text{ l}$, $P = 1 \text{ atm}$, $T = 273,15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$

$$22,4 \text{ l} : 1 \text{ mol}$$

3.5. علاقة الغازات المثالي :

هي العلاقة ما بين الخواص الثلاث (T, P, V) والتي تكتب كما يلي : $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$

حيث: P : ضغط الغاز (Pa) أو (atm) ، V : الحجم (l) أو (m^3) ، T : درجة الحرارة (K) ،
 n : عدد مولات الغاز (mol) و R : ثابت الغازات المثالية ، قيم ثابت الغازات المثالية تتغير بتغير وحدات المتغيرات الثلاث (T, P, V) : $R = 0,082 \text{ l.atm/mol. K} = 8,31 \text{ J/mol. K} = 2 \text{ cal/mol. K}$

4.5. قانون دالتون للضغوط الجزئية: بما أن مفهوم الضغط يناسب قوة تصادم الجزيئات على الجدران ، فالغاز أكبر كمية له أكبر قوة التصادم إذن أكبر ضغط . هكذا كل غاز له ضغطه و الضغط الكلي

$$P_T = P_1 + P_2 + \dots \quad P_i = \chi_i \times P_T \quad \text{يساوي مجموع ضغوط الغازات كلها}$$

$$P_3 = \sum P_i$$

$$\chi_i = \frac{n_i}{n} \quad \text{حيث :}$$

حيث n_i : هو عدد مولات الغاز ، P_i : الضغط الجزئي المناسب للمكون الغازي الموجود في الخليط و χ_i : الكسر المولي.

سلسلة التمارين (مدخل حول الترموديناميك)

تمرين 1 :

لتكن الأنظمة أو الجُمل التالية:

- أ- المادة الصلبة لشمعة مشتعلة.
ب- ماء سائل في حالة غليان.
ج- محرك كهربائي في حالة اشتغال.
د - مصباح مشتعل.
في كل حالة، حدد إذا ما كان النظام مفتوح أو مغلق.

تمرين 2 : يتحول غاز مثالي:

1. تحت درجة حرارة ثابتة من الحالة الابتدائية المميزة ب ($P_1 = 5\text{atm}$, $V_1 = 20\text{ l}$) إلى الحالة النهائية أين يصبح الحجم 50 l - أحسب الضغط النهائي للغاز؟
2. تحت ضغط ثابت من الحالة الابتدائية المميزة ب ($T_1 = 100\text{ K}$, $V_1 = 10\text{ l}$) إلى الحالة النهائية أين تصبح درجة الحرارة 300 K - أحسب الحجم النهائي للغاز؟
3. تحت حجم ثابت من الحالة الابتدائية المميزة ب ($P_1 = 2\text{atm}$, $T_1 = 27^\circ\text{C}$) إلى الحالة النهائية أين تصبح درجة الحرارة 227°C - أحسب الضغط النهائي للغاز؟

تمرين 3 :

قارورة معدنية سعتها $1,8\text{ l}$ مملوءة بغاز الأزوت N_2 عند درجة الحرارة $T_1=10^\circ\text{C}$ و تحت ضغط $P_1=100\text{ bar}$

- 1- احسب كتلة غاز الأزوت الموجودة في القارورة؟
- 2- نترك القارورة معرضة للشمس ما هو الضغط الجديد عندما تصبح درجة الحرارة $T_2=38^\circ\text{C}$ ؟
- 3- نريد أن يبقى ضغط الغاز $P=100\text{ bar}$ عند درجة الحرارة $T=38^\circ\text{C}$ - ما هي كتلة الأزوت الواجب تسريحها من القارورة نحو الخارج؟

$$\text{يعطى: } M_N=14\text{g/mol} \quad R=8.31\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

تمرين 4 :

وعاء يحتوي على 10g من غاز الأوكسجين و الذي نعتبره مثاليا، تحت ضغط 15 atm و درجة حرارة 57°C ، نجد بعد مدة بأن الضغط ينخفض إلى $\frac{3}{4}$ (ثلاثة أرباع) من القيمة الابتدائية و درجة الحرارة 27°C نتيجة تسريبه.

1. ما هو حجم الوعاء؟ 2 ما هي كمية الأوكسجين بالغرام التي تسربت؟ $R= 0.082\text{l}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K}$

تمرين 5 :

يوجد في إناء حجمه 100 لتر الغازات التالية:

2800 غرام من N_2 و 800 غرام من O_2 و 110 غرام من CO و 54 غرام من بخار الماء نعتبر أن كل الغازات مثالية و تحت درجة حرارة 273 K .

- أوجد الضغط الكلي ، و الكسور المولية، و الضغوط الجزئية لكل غاز ؟

$$\text{يعطى : } M_H = 1\text{g/mol}, M_N = 14\text{ g/mol}, M_C = 12\text{g/mol}, M_O = 16\text{g/mol}, R = 0.082\text{ l}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K}$$

حلول التمارين

تمرين 1:

تحديد نوع النظام

نظام مغلق	نظام مفتوح	الجملة
X		أ
	X	ب
	X	ج
X		د

تمرين 2:

1- حساب الضغط النهائي للغاز: $T = \text{Const}$

$$P_1 V_1 = nRT \dots\dots\dots (1)$$

$$P_2 V_2 = nRT \dots\dots\dots (2)$$

$$\Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{5 \cdot 20}{50} = \mathbf{2 \text{ atm}}$$

2- حساب الحجم النهائي للغاز: $P = \text{Const}$

$$PV_1 = nRT_1 \dots\dots\dots (1)$$

$$PV_2 = nRT_2 \dots\dots\dots (2)$$

$$\Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow V_2 = \frac{V_1 T_2}{T_1} = \frac{10 \cdot 300}{100} = \mathbf{30 \text{ l.}}$$

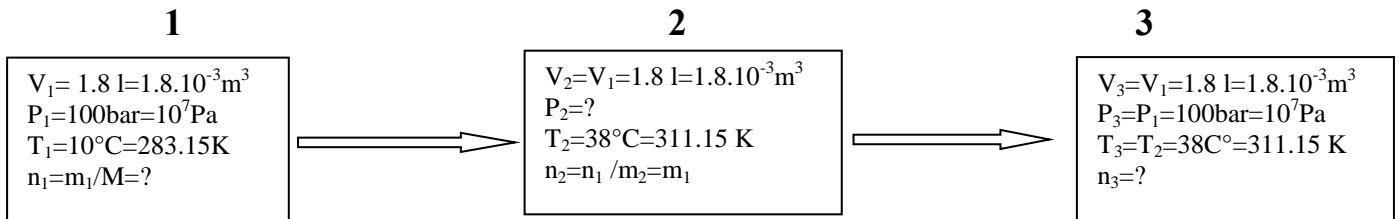
3- حساب الضغط النهائي للغاز: $V = \text{Const}$

$$P_1 V = nRT_1 \dots\dots\dots (1)$$

$$P_2 V = nRT_2 \dots\dots\dots (2)$$

$$\Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow P_2 = \frac{P_1 T_2}{T_1} = \frac{2 \cdot (227 + 273,15)}{27 + 273,15} = \mathbf{3.33 \text{ atm}}$$

تمرين 3:



1- حساب كتلة الغاز: من معادلة الحالة للمرحلة 1:

$$P_1 V_1 = n_1 R T_1 = \frac{m_1}{M} \cdot R \cdot T_1$$

$$m_1 = P_1 V_1 M / R T_1 = 1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 10^7 \cdot 28 / 8,31 \cdot 283,15 = \mathbf{214,19 \text{ g}}$$

2- حساب الضغط الجديد P_2

لدينا أن الحجم ثابت أي: $P_2 / T_2 = P_1 / T_1$

$$P_2 = P_1 \cdot T_2 / T_1 = 10^7 \cdot 311,15 / 283,15 = 1,0988 \cdot 10^7 \text{ Pa} = \mathbf{109,88 \text{ bar}}$$

3- الكتلة الواجب تسريحتها :

- حساب الكتلة m_3 من معادلة الحالة للحالة 3:

$$P_3 \cdot V_3 = n_3 R T_3 = m_3 R T_3 / M$$

$$m_3 = P_3 \cdot V_3 \cdot M / R T_3 = 10^7 \cdot 1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 28 / 8,31 \cdot 311,15 = \mathbf{194,92 \text{ g}}$$

- ومنه الكتلة الواجب تسريحتها m' :

$$m' = m_1 - m_3 = 214,1967 - 194,92 = \mathbf{19,27 \text{ g}}$$

تمرين 4 :

1 - حجم الوعاء $V_1 = m_1 R T_1 / P_1 M = 10 \times 0,082 \times (57 + 273,15) / 15 \times 32 = \mathbf{0,564 \text{ l}}$

2- حساب الكتلة المتبقية: $P_2 V_1 = m_2 R T_2 / M \Leftrightarrow m_2 = P_2 V_1 M / R T_2 \Leftrightarrow m_2 = (3/4 \times P_1) V_1 M / R T_2$
 $m_2 = (3 \times 15 / 4) \cdot 0,564 \times 32 / 0,082 \times (27 + 273,15) = \mathbf{8,25 \text{ g}}$

3- حساب الكتلة المتسربة: $m' = m_1 - m_2 = 10 - 8,25 = \mathbf{1,75 \text{ g}}$

تمرين 5 :

1- حساب عدد مولات كل غاز في الخليط: $n_i = m_i / M_i$

$$n_{N_2} = 2800 / 28 = \mathbf{100 \text{ mol}}, \quad n_{O_2} = 800 / 32 = \mathbf{25 \text{ mol}}, \quad n_{CO} = 110 / 28 = \mathbf{3,93 \text{ mol}},$$

$$n_{H_2O} = 54 / 18 = \mathbf{3 \text{ mol}}$$

2- حساب عدد المولات الكلية n_T :

$$n_T = n_{N_2} + n_{O_2} + n_{CO} + n_{H_2O} = 100 + 25 + 3,93 + 3 = \mathbf{131,93 \text{ mol}}$$

3- حساب الضغط الكلي P_T :

$$P_T \times V = n_T R T \Leftrightarrow P_T = n_T R T / V = 131,93 \times 0,082 \times 273 / 100 = 29,53 \text{ atm} =$$

$$\mathbf{29,93 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

4- حساب الكسر المولي لكل غاز: $\chi_i = n_i / n_T$

$$\chi_{N_2} = 100 / 131,93 = \mathbf{0,758}, \quad \chi_{O_2} = 25 / 131,93 = \mathbf{0,189}, \quad \chi_{CO} = 3,93 / 131,93 = \mathbf{0,03}$$

$$\chi_{H_2O} = 3 / 131,93 = \mathbf{0,023}$$

$$\sum \chi_i = 0,758 + 0,189 + 0,03 + 0,023 = \mathbf{1}$$

التحقق:

5- حساب الضغوط P_i : $P_i = \chi_i \times P_T$

$$P_{N_2} = 0,758 \times 29,53 = \mathbf{22,38 \text{ atm}},$$

$$P_{O_2} = 0,189 \times 29,53 = \mathbf{5,58 \text{ atm}},$$

$$P_{CO} = 0,03 \times 29,53 = \mathbf{0,886 \text{ atm}}$$

$$P_{H_2O} = 0,023 \times 29,53 = \mathbf{0,679 \text{ atm}}$$

تمارين إضافية

تمرين 1 :

- عين الأنظمة المفتوحة والمغلقة والمعزولة من بين الجمل التالية موضحا ومعللا إجابتك
1. محرك انفجاري في حالة عمل
 2. شجرة تنمو
 3. سيارة تسير
 4. قهوة في قارورة حافظة للحرارة
 5. كائن حي
 6. قدر مغلق به ماء يغلي
 7. منبه في حالة رنين
 8. الكون ككل

تمرين 2 :

- من بين العبارات التالية ما هي التي تصف بدقة حالة غاز مثالي (كامل).
- أ- غاز الهيدروجين.
 - ب- مول من غاز الهيدروجين تحت ضغط 1 atm .
 - ت- مول من غاز الهيدروجين تحت ضغط 1 atm وحجم 22.4 l .
 - ث- مول من غاز الهيدروجين عند درجة حرارة 0°C وحجم 22.4 l .
 - ج- مول من غاز الهيدروجين تحت ضغط 1 atm , درجة حرارة 0°C وحجم 22.4 l .

تمرين 3 :

ليكن وعائين، احدهما يحوي الهيدروجين (H_2) والآخر غاز الميثان (CH_4) حيث تكون الشروط الابتدائية كالآتي :

CH_4	H_2
$P = 40 \text{ atm}$	$P = 5 \text{ atm}$
$T = 300 \text{ K}$	$T = 250 \text{ K}$
$V = 30 \text{ l}$	$V = 10 \text{ l}$

- 1- احسب كتلة كل من الهيدروجين و الميثان.
- 2- نقوم بتسخين الوعاءين حتى درجة حرارة 350 K . استنتج الضغط لكل من H_2 و CH_4 .
- 3- بواسطة حنفية نقوم بمزج غازي الوعاءين. ماذا يحدث للغازين؟
- احسب الضغوط الجزئية و كذا الضغط الكلي بعد المزج.
- 4- تغلق الحنفية. فاحسب كتلتي الغازين في كل وعاء.

تمرين 4 :

يتواجد غاز مثالي ضمن جملة مغلقة عند 680 torr والحرارة 45°C فيشغل حجما قدره 3200 ml . ما هو الحجم الذي يشغله عندما يشير كل من المانومتر و المحرار إلى الشرطين النظاميين من الضغط ودرجة الحرارة.

تمرين 5 :

وضعت مجموعة من الغازات في وعاء حجمه 10 dm^3 لتعطي ضغطا كليا مقداره 107 kPa عند درجة الحرارة 30°C فإذا كان المزيج يحتوي على 8 g من CO_2 ، 6 g من O_2 ، $x \text{ g}$ من N_2 احسب ما يلي :

- 1 - عدد المولات الكلية في المزيج.
2- الكسر المولي لكل غاز.
3 - الضغط الجزئي لكل غاز.
4- كتلة N_2 في المزيج الغازي.

تمرين 6 :

الهواء الجاف عند سطح البحر يتكون بشكل تقريبي من النسب الكتلية التالية:
 $N_2=75.52\%$ ، $O_2= 23.15\%$ ، $Ar=1.28\%$ ، $CO_2= 0.046\%$ - ماهو الضغط الجزئي لكل
 مكون عندما يكون الضغط الجوي (1 atm)
 يعطى: $M_O=16g/mol$, $M_C=12g/mol$, $M_N=14 g/mol$, $M_{Ar} = 40 g/mol$

تمرين 7:

عجلات مطاطية لسيارة تملأ بالهواء حتى تبلغ ضغطا قدره 3atm عند درجة الحرارة $25^\circ C$ وعند
 تعرضها للشمس ترتفع درجة حرارتها إلى $50^\circ C$.
 هل ستتحمل العجلة هذه الدرجة من الحرارة أو ستنفجر (علما بان العجلة لا تقاوم ضغط 6atm نفرض
 حجم العجلة ثابت والهواء غازا مثاليا)

الفصل الثاني: المبدأ الأول للترموديناميك الحرارية

مفاهيم أساسية:

1. كمية الحرارة (Q) : كمية الحرارة بالنسبة لأي نظام مع الوسط الخارجي كامتصاص حرارة من الوسط الخارجي (أي ارتفاع درجة حرارته)، أو طرحها إليه (أي انخفاض درجة حرارته). حيث من أجل تحول صغير فإن كمية الحرارة dQ تمثل كمية الحرارة التي يفقدها أو يكتسبها النظام ، سواء أكان ذلك بالتسخين أو بالتبريد: $\delta Q = C.dT$

dT : يمثل التغير في درجة الحرارة ، C: تسمى بالسعة الحرارية (J.K⁻¹) ، δQ يسمى بالحرارة العنصرية

ملاحظة: أحيانا تعبر C عن السعة الحرارية المولية (J.K⁻¹.mol⁻¹)

حيث: $\delta Q = n. C.dT$

- أما في حالة تحولات الحالة الفيزيائية، فإن: $Q = n. L$
حيث: L: تمثل حرارة تغير الحالة الفيزيائية، و n: هو عدد المولات المتحولة.

- تقاس كمية الحرارة عمليا انطلاقا من العلاقة: $Q = m.C.\Delta T$

حيث:

Q: كمية الحرارة (J) ، m: الكتلة (g) ، ΔT : التغير في درجة الحرارة (°C) ، C: السعة الحرارية الكتلية (J/g.°C)

2. العمل (W): العمل هو أحد صور الطاقة التي يتبادلها النظام مع الوسط الخارجي، يقدر

بالجول (J) أو بالكيلوجول (kJ). من أجل تحول صغير فإن: $\delta W = -P. dV$

حيث: δW : بالعمل العنصري ، ويقاس بالجول (J) إذا كان P بالباسكال (Pa)، و dV بوحدة (m³). وينسب العمل أيضا إلى طبيعة العملية التي ينجزها الجسم العامل لا إلى حالته ونمیز:

أ. عمل الإنضغاط: هو العمل الذي ينجزه الجسم العامل خلال عملية الإنضغاط، و يعتبر في الحسابات الترموديناميكية سالبا دوما.

ب. عمل التمدد: هو العمل الذي ينجزه الجسم العامل خلال عملية التمدد، و يعتبر في الحسابات الترموديناميكية موجبا دوما.

3. الطاقة الداخلية (U) : هي كل أشكال الطاقة الحركية و الكامنة المحتملة للجزيئات، إذ تتعلق الطاقة

الداخلية بتركيب هذه الجزيئات ودرجة نشاطها. يرمز لها ب (U). حيث: $\Delta U = Q_v = m. C_v.\Delta T$

4. الإنتالبية (H) : عُرِف المقدار (U+PV) بعدة أسماء مختلفة على مرّ السنين، ففي السنوات الأولى لنشوء علم الترموديناميك عُرِفَت الإنتالبية بـ " وظيفية الحرارة ، و محتوى الحرارة ، و

الحرارة الكلية" .. يرمز لها ب (H). حيث: $\Delta H = Q_p = m. C_p.\Delta T$

5. صيغة القانون الأول للترموديناميك: كل الحرارة المعطاة لجسم عامل تُصرف على تغير الطاقة الداخلية لهذا الجسم و على إنجاز عمل خارجي . حيث $\Delta U = Q + W$

- مفهوم العمليات الترموديناميكية:

أ- العملية العكوسة: هي التي تجرى بالإتجاهين المباشر و العكسي، وبعد جريانها بالإتجاه

العكسي يعود الجسم العامل إلى حالته الأولية دون صرف طاقة إضافية ودون أن تترك أي

أثر في الجسم العامل ولا في الوسط المحيط ، حيث كل العمليات المثالية هي عمليات

عكوسة.

ب- العملية غير العكوسة: هي التي تجرى بالإتجاهين المباشر و العكسي، إلا أن عند جريانها بالإتجاه العكسي لا يعود الجسم العامل إلى حالته الأولية و تترك أثر واضحة في الجسم العامل أو في الوسط المحيط ، حيث كل العمليات الحقيقية هي عمليات غير عكوسة.

- العمليات الترموديناميكية في الغازات المثالية:

1- العملية الإيزوكورية: هي العملية التي تجري بثبات الحجم ($V = \text{const}$)

2- العملية الإيزوبارية: هي العملية التي تجري بثبات الضغط ($P = \text{const}$)

3- العملية الإيزوترمية: هي العملية التي تجري بثبات درجة الحرارة ($T = \text{const}$)

4- العملية الإدياباتية: هي العملية التي تجري بدون تبادل حراري مع الوسط المحيط ($\delta Q = 0$)

- العلاقة بين ΔU و ΔH في الغاز المثالي:

$$\text{لدينا: } H = U + P.V \quad \Delta H = \Delta U + \Delta n_g .R.T \quad \text{أو} \quad Q_p = Q_v + \Delta n_g .R.T$$

حيث Δn_g هو مقدار التغير في عدد مولات الغاز الابتدائية والنهائية

$$(\Delta n_g = \sum n_{\text{النواتج}} - \sum n_{\text{المتفاعلات}})$$

- علاقة "ماير Mayer": التي تحدد العلاقة بين C_p و C_v حيث: $C_p - C_v = R$

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma$$

سلسلة التمارين (المبدأ الأول للترموديناميك الحرارية)

تمرين 1 :

يتمدد مول من غاز مثالي خلال تحول عكوس ثابت درجة الحرارة من الحالة 1 (298K ، 5 atm) إلى الحالة 2 (1 atm , T₂)

1. أحسب درجة الحرارة النهائية T₂

2. التغير في الطاقة الداخلية ΔU

3. العمل المنجز من طرف الغاز W

4. كمية الحرارة خلال التفاعل Q

5. التغير في الانتالبي ΔH

يعطى : R=0,082 J. mol⁻¹. K⁻¹

تمرين 2 :

أحسب الحرارة الممتصة من طرف 360g من C₆H₁₂O₆ عند ارتفاع درجة الحرارة من 273K إلى 25°C تحت الضغط العادي. تعطى: Cp = 1.884.10⁻² + 92.10⁻⁵T cal /mol. K

يعطى: M (C) = 12 g/mol , M (H) = 1 g/mol , M (O) = 16 g/mol

تمرين 3 :

أحسب كمية الحرارة التي تحول قطعة من الجليد كتلتها m=1Kg درجة الحرارة T= -20°C إلى درجة التبخر التام T= 100°C المعطيات:

C _s (الجليد)	C _l (الماء سائل)	c _v (الماء بخار)	L _f
2.1 × 10 ³ J.kg ⁻¹ . K ⁻¹	4187 J.kg ⁻¹ . K ⁻¹	1930 J.kg ⁻¹ . K ⁻¹	3.3 × 10 ⁵ J.kg ⁻¹
	L _v	T _f	T _v
	2.3 × 10 ⁶ J.kg ⁻¹	0 °C	100°C

تمرين 4 :

أحسب العمل المتبادل مع الوسط الخارجي أثناء إنضغاط إزوتارم ل 56g من الأزوت (N₂) من الضغط P₁ = 1atm إلى غاية P₂ = 20atm تحت درجة حرارة 25 °C عند.

- انضغاط يحدث بطريقة عكوسة.
- انضغاط يحدث بطريقة غير عكوسة.
- قارن بين النتيجةين

تمرين 5 :

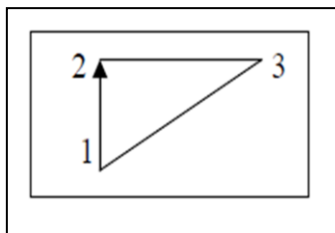
نخضع 1 mol من غاز مثالي إلى التحولات التالية العكوسة:

- التحول من A إلى B ، isotherme ، حيث : P_A = 1bar , T_A = 301K
- التحول من B إلى C ، isobare ، حيث: P_B = 5 bar
- التحول من C إلى A ، isochore

- 1- احسب كل من V_A , V_B , V_C , T_C ؟
2- احسب بالجول كل من العمل و كمية الحرارة لكل تحول؟

$$R=8.31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad C_v= 3R$$

تمرين 6 :



نظام مغلق ينتقل من $1 \leftarrow 3 \leftarrow 2 \leftarrow 1$

بفرض أن $Q_{12}=30\text{J}$ و $Q_{23}=10\text{J}$ و $W_{12}=5\text{J}$ و $W_{31}=25\text{J}$ و $\Delta U_{31}=15\text{J}$
أحسب كل من : Q_{31} و W_{23} و ΔU_{23} و ΔU_{12} ؟

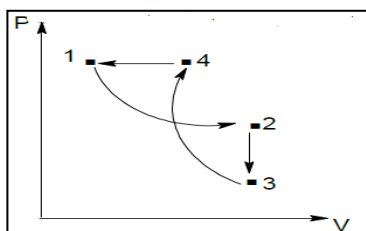
تمرين 7 :

تخضع عينة من غاز مثالي إلى تمدد كظومي عكوس من حجم 0.5 l إلى 100 l فإذا كان الضغط الابتدائي للغاز مساويا ل 100atm ودرجة الحرارة الابتدائية 25°C أحسب :

- 1- درجة الحرارة النهائية والضغط النهائي للغاز .
 - 2- التغير في الطاقة الداخلية وكذا التغير في الأنتالبي .
 - 3- قيمة العمل المصاحب لهذا التمدد .
- تعطى: $C_v = (3/2)R$, $R = 2 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$

تمرين 8 :

ليكن مخطط كلايرون التالي الممثل لسلسلة من التحولات ل $0,2$ مول من غاز مثالي و التي نعتبرها عكوسة. مع المعطيات المدونة بالجدول



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

- احسب كل من العمل و كمية الحرارة و الطاقة الداخلية لكل تحول و لدورة كاملة ؟

$$R = 2 \text{ cal/mol} \cdot \text{K} \quad , \quad C_v = 3.03 \text{ cal/mol} \cdot \text{K} \quad , \quad C_p = 5.03 \text{ Cal/mol} \cdot \text{K}$$

تمرين 9 :

واحد مول من غاز مثالي ينتقل من الحالة $T_1 = 273\text{K}$, $P_1 = 2\text{atm}$ إلى الحالة النهائية $P_2 = 4\text{atm}$ وذلك بتحول عكوس يكون فيه $\frac{P}{V} = \text{Const}$

- 4- أحسب T_2 , V_2 , V_1 .
 - 5- أحسب التغير في الطاقة الداخلية ΔU بالكالوري.
 - 6- أحسب التغير في الأنتالبي ΔH .
 - 7- أحسب العمل w أثناء التحول بالجول.
 - 8- أحسب كمية الحرارة المتبادلة أثناء التحول بالكالوري.
- تعطى: $C_v = (3/2)R$, $R = 2 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$

حلول التمارين

تمرين 1 :

- 1) $T = \text{Const} \Rightarrow T_2 = T_1 = 298 \text{ K}$
- 2) $\Delta U = n.C_v.\Delta T$ et $(\Delta T = 0) \Rightarrow \Delta U = 0$
- 3) $W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV$ et $T = \text{Const} \Rightarrow W = nRT.\ln(P_2/P_1)$
 $\Rightarrow W = 1.8,31.298.\ln(1/5) = -3985,6 \text{ J}$
- 4) $\Delta U = W + Q$, $\Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W = 3985,6 \text{ J}$
- 5) $\Delta H = n.C_p.\Delta T$ et $(\Delta T = 0) \Rightarrow \Delta H = 0$

تمرين 2 :

حساب كمية الحرارة الممتصة:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} nC_p \Delta T = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

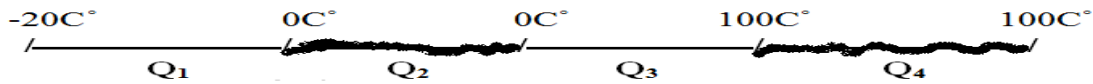
$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow n = \frac{360}{6.12 + 1.12 + 6.16} = 2 \text{ mol} \quad \text{- حساب عدد المولات (n):}$$

$$\Rightarrow Q = 2 \int_{T_1}^{T_2} (1.884 \times 10^{-2} + 92 \times 10^{-5} T) dT$$

$$= 2 \times (1.884 \times 10^{-2} [T]_{T_1}^{T_2} + 92 \times 10^{-5} \left[\frac{1}{2} T^2 \right]_{T_1}^{T_2})$$

$$\Rightarrow Q = 2720,8 \times 10^{-2} \text{ cal}$$

تمرين 3 :



كمية الحرارة اللازمة هي :

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4$$

Q_1 هي كمية الحرارة التي تنقل كتلة الجليد من $T_1 = -20^\circ \text{C}$ إلى $T_2 = 0^\circ \text{C}$ دون أن تبدأ في الانصهار.

Q_2 هي كمية الحرارة التي تنقل كتلة الجليد إلى سائل في درجة ثابتة T_2 (تغيير الحالة الفيزيائية).

Q_3 هي كمية الحرارة التي تنقل كتلة الماء السائل من $T_2 = 0^\circ \text{C}$ إلى $T_3 = 100^\circ \text{C}$ دون أن يتحول إلى بخار.

Q_4 هي كمية الحرارة التي تجعل كتلة الماء تتبخر (من سائل إلى بخار) في درجة حرارة ثابتة ($T_3 = 100^\circ \text{C}$).

$$Q_1 = mc_s(T_2 - T_1) = 1 \times 2,1 \times 10^3 \times (273.15 - 253.15) = 42 \times 10^3 \text{ J}$$

$$Q_2 = mL_f = 1 \times 3.3 \times 10^5 = 3,3 \times 10^5 \text{ J}$$

$$Q_3 = mc(T_3 - T_2) = 1 \times 4187 \times (373.15 - 273.15) \approx 4,2 \times 10^5 \text{ J}$$

$$Q_4 = mL_v = 1 \times 2,3 \times 10^6 \text{ J}$$

بتعويض قيم Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 في العلاقة (1)

$$Q = (42 + 330 + 420 + 2300) \times 10^3 = 3092 \times 10^3 \text{ J}$$

تمرين 4 :

حساب العمل المتبادل مع الوسط الخارجي : $W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV$ - حالة العكوس : $(P \neq \text{const})$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = - nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = - 2 * 8.31 * 298.15 \ln \frac{1}{20} = 14844, 61 \text{ J}$$

حالة غير العكوس : $(P = \text{const})$

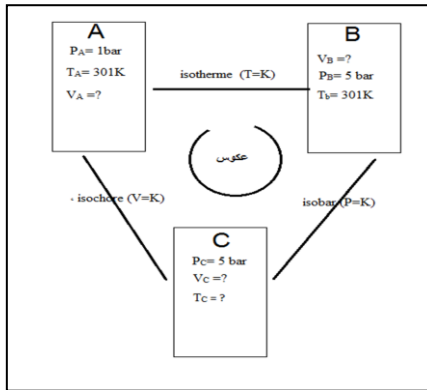
$$W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = - nRT \left(1 - \frac{P_2}{P_1} \right) = - 2 * 8.31 * 298.15 \left(1 - \frac{20}{1} \right) = -94149, 8 \text{ J}$$

المقارنة:

العمل في حالة العكوس موجب أي النظام اكتسب طاقة في شكل عمل من الوسط الخارجي أما في حالة غير عكوس العمل سالب أي النظام فقد طاقة في شكل عمل للوسط الخارجي.

تمرين 5 :

-1



$$P_A V_A = nRT_A \quad \diamond V_A = ?$$

$$V_A = nRT_A / P_A = 1 \times 8.31 \times 301 / 1 \times 10^5 =$$

 $\diamond V_B = ?$ من المرحلة A ----- B تحول عند درجة حرارة ثابتة
نطبق قانون بويل ($P_A V_A = P_B V_B$)

$$V_B = P_A V_A / P_B = 1 \times 0.2501 / 5 = 0,005 \text{ m}^3$$

 $\diamond V_C = ?$ من المرحلة C ----- A تحول عند حجم ثابت

$$V_A = V_C = 0,02501 \text{ m}^3$$

 $\diamond T_C = ?$ من المرحلة C ----- A تحول عند حجم ثابت
نطبق قانون غاي لوساك ($P_A / P_C = T_A / T_C$)

$$T_C = T_A P_C / P_A = 301 \times 5 / 1 = 1505 \text{ K}$$

-2 حساب كل العمل و كمية الحرارة:

 \diamond التحول من A ----- B : $T = \text{Const}$

$$W_{AB} = -n RT \ln (V_B / V_A) = - 1 \times 8.31 \times 301 \times \ln(0.005 / 0.02501) = - 4026,7 \text{ J}$$

$$T = \text{Const} \quad \Delta U = 0 \quad Q_{AB} = - W_{AB} = 8025.40 \text{ J}$$

 \diamond التحول من B ----- C : $P = \text{Const}$

$$W_{BC} = - P(V_C - V_B) = 5 \times 10^5 (0.02501 - 0.005) = -10005 \text{ J}$$

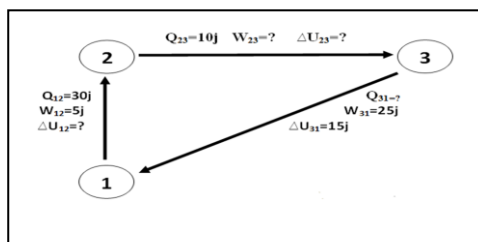
$$\Delta U_{BC} = n C_V (T_B - T_C) = 1 \times 3 \times 8.31 (301 - 1505) = -30015,72 \text{ J}$$

$$Q_{BC} = \Delta U_{BC} - W_{BC} = -30015.72 + 10005 = 20010,72 \text{ J}$$

 \diamond التحول من A ----- C : $V = \text{Const}$

$$W_{CA} = 0 \Rightarrow Q_{CA} = \Delta U_{CA} = n C_V (T_C - T_A) = 1 \times 3 \times 8.31 (1505 - 301) = 30015,72 \text{ J}$$

تمرين 6 :



الانتقال من 1 إلى 2: يتم فيه حساب $\Delta U_{12}=?$

$$\Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12} = 5 + 30 = 35J$$

الانتقال من 3 إلى 1: يتم فيه حساب $Q_{31}=?$

$$\Delta U_{31} = W_{31} + Q_{31} \implies Q_{31} = \Delta U_{31} - W_{31} = 15 - 25 = -10J$$

لحساب $\Delta U_{23}=?$:

نطبق قانون $\sum \Delta U_i = 0$ للدورة.

$$\sum \Delta U_i = 0 \implies \Delta U_{12} + \Delta U_{23} + \Delta U_{31} = 0 \implies \Delta U_{23} = -\Delta U_{12} - \Delta U_{31}$$

$$\Delta U_{23} = -35 - 15 = -50J$$

الانتقال من 2 إلى 3: يتم فيه حساب $W_{23}=?$

$$\Delta U_{23} = W_{23} + Q_{23} \implies W_{23} = \Delta U_{23} - Q_{23} = -50 - 10 = -60J$$

تمرين 7 :

1- حساب T_2, P_2 .

$$PV^\gamma = \text{Const} \implies P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \implies P_2 = \frac{P_1 V_1^\gamma}{V_2^\gamma}$$

- حساب γ :

$$C_p - C_v = R \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma \dots \dots \dots (2)$$

$$\gamma = \frac{5}{3}$$

من (1) و (2) نجد

$$\implies P_2 = 0,31 \text{ atm}$$

- حساب n :

$$P_1 V_1 = nRT_1 \implies n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = 2.04 \text{ mol}$$

$$P_2 V_2 = nRT_2 \implies T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = 193.75 \text{ K}$$

2- حساب التغير في الطاقة الداخلية ΔU :

$$dU = nC_v dT \implies \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_v dT = nC_v \Delta T = n \left(\frac{3}{2}\right) R(T_2 - T_1) = -2602.69J$$

- حساب التغير في الأنتالبي ΔH :

$$dH = nC_p dT \implies \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT = nC_p \Delta T = n \left(\frac{5}{2}\right) R(T_2 - T_1) = -4337,82J$$

- حساب العمل بالجول:

$$\delta W = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = nC_v dT \implies W = n C_v \Delta T = \Delta U \implies W = -2602,69J$$

تمرين 8 :

- التحول من 1 إلى 2: عند $T = \text{Constant}$

$$W_{12} = -nRT \ln V_2/V_1 = -1 \times 2 \times 600 \ln 5/1 = -1931,32 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{12} = 0 \quad (T = \text{Const})$$

$$Q_{12} = -W_{12} = 1931.32 \text{ cal } (\Delta U_{12} = Q_{12} + W_{12})$$

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

$$W_{23} = 0 \quad \Delta U_{23} = Q_{23} = nC_v(T_3 - T_2) = 1 \times 3.03(300 - 600) = -909 \text{ cal}$$

- التحول من 3 إلى 4: كظومي. $Q_{34} = 0$

$$\Delta U_{34} = W_{34} = nC_v(T_4 - T_3) = 1 \times 3.03(750 - 300) = 1363.5 \text{ cal}$$

- التحول من 4 إلى 1: $P = \text{Constant}$

$$W_{41} = -P(V_1 - V_4) = -nR(T_1 - T_4) = -1 \times 2(600 - 750) = 300 \text{ cal}$$

$$Q_{41} = nC_p(T_1 - T_4) = 1 \times 5.03(600 - 750) = -754.5 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{41} = Q_{41} + W_{34} = 300 - 754.5 = -454.5 \text{ cal.}$$

$$\Delta U_{41} = nC_v(T_1 - T_4) = 1 \times 3.03(600 - 750) = -454.5 \text{ cal}$$

- حساب لدورة كاملة:

$$W_T = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} = -1931.32 + 0 + 1363.5 + 300 = -267.82 \text{ cal}$$

$$Q_T = Q_{12} + Q_{23} + Q_{34} + Q_{41} = 1931.32 - 909 + 0 - 754.5 = 267.82 \text{ cal}$$

$$\Delta U_T = \Delta U_{12} + \Delta U_{23} + \Delta U_{34} + \Delta U_{41} = 0 - 909 + 1363.5 - 454.5 = 0$$

تمرين 9 :

$$P_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = 11,19 \text{ l}$$

- حساب T_2, V_2, V_1 :

$$\frac{P}{V} = \text{Const} \Rightarrow \frac{P_1}{V_1} = \frac{P_2}{V_2} \Rightarrow V_2 = \frac{P_2 V_1}{P_1} = 22,38 \text{ l}$$

$$P_2 V_2 = nRT_2 \Rightarrow T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = 1092 \text{ K}$$

- حساب التغير في الطاقة الداخلية ΔU بالكالوري:

$$dU = nC_v dT \Rightarrow \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_v dT = nC_v \Delta T = n \left(\frac{3}{2}\right) R(T_2 - T_1) = 2457 \text{ cal}$$

حساب التغير في الأنتالبي ΔH بالكالوري:

$$dH = nC_p dT \Rightarrow \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT = nC_p \Delta T = n \left(\frac{5}{2}\right) R(T_2 - T_1) = 4095 \text{ cal}$$

$$\delta W = -PdV$$

- حساب العمل بالجول :

$$\Rightarrow W = -\int_{V_1}^{V_2} PdV \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{P}{V} = \text{Const} \Rightarrow \frac{P}{V} = \frac{P_1}{V_1} = \frac{P_2}{V_2} \Rightarrow P = \frac{P_1 V}{V_1} \dots \dots \dots (2)$$

بتعويض (2) في (1) نجد :

$$W = -\int \frac{P_1 V}{V_1} dV = -\frac{P_1}{V_1} \int V dV = -\frac{P_1}{V_1} \cdot \frac{1}{2} [V^2]_{V_1}^{V_2} = -489.67 \text{ l. atm} = -49628,5 \text{ J}$$

- حساب كمية الحرارة Q المتبادلة بالكالوري:

$$\Delta U = W + Q \Rightarrow Q = \Delta U - W = 14329,84 \text{ cal}$$

تمارين إضافية

تمرين 1 :

المعاملات المسعرية (الكالوريمترية) λ و μ تعرف بالعلاقات التالية:

$$\mu = C_v \left(\frac{\delta T}{\delta V} \right)_p \quad , \quad \lambda = C_p \left(\frac{\delta T}{\delta V} \right)_p$$

أستنتج قيم λ و μ بدلالة γ بالنسبة للغاز المثالي علما أن $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$ و $C_p - C_v = nR$

تمرين 2 :

تلقى 3g من غاز الهيدروجين الموجود تحت ضغط 5atm و درجة حرارة 0°C عملية تمدد عكوس تحت ضغط ثابت ليحتل بعد العملية حجما قدره 15 l إذا افترضنا أنه غاز مثالي أحسب:

1. عمل تمدد هذا الغاز.

2. كمية الحرارة الممتصة.

3. استنتج قيمة الطاقة الداخلية للغاز .

تعطى: $C_p = 27.28 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$

تمرين 3 :

مول من غاز خامل ترفع درجة حرارته من 15°C إلى 400°C أحسب ΔH و ΔU في الحالتين:

$$C_p = 7 \text{ cal/mol. K} \quad -1$$

$$C_p = 6 + 10^{-3}T \text{ cal/mol. K} \quad -2$$

تمرين 4 :

احسب كمية الحرارة اللازم توفيرها لتسخين 2Kg من الألمنيوم من 0°C إلى 700°C.

تعطى: $T_{\text{fusion}} = 658^\circ\text{C}$, $L_f = 86.6 \text{ Kcal/Kg}$, $C_{\text{PAI(s)}} = 0.9 \text{ J/g.C}^\circ$,

$$C_{\text{PAI(l)}} = 0.259 \text{ Kcal/Kg.K}$$

تمرين 5 :

يحتوي مسعر حراري على 500 g من الماء عند الدرجة 19 °C ، نضيف كمية من الماء كتلتها $m = 150 \text{ g}$ عند الدرجة 25,7°C فأصبحت درجة حرارة التوازن 20,5 °C و السعة الحرارية للماء:

$$C_{p \text{ eau}} = 4180 \text{ J/Kg.K}$$

1- أحسب السعة الحرارية مسعر حراري.

2- في نفس المسعر الحراري الذي يحتوي الآن على 750 g من الماء عند الدرجة 19°C ، نضع

قطعة من النحاس كتلتها $m = 550 \text{ g}$ عند الدرجة 92°C فأصبحت درجة حرارة النهائية 23,5°C .

- أحسب السعة الحرارية الكتلية للنحاس

3- ما هي كمية مشروب الصودا اللازم تبريدها من 30°C إلى 10°C باستعمال كتلة من الجليد $m =$

25 g درجة حرارتها 0 °C .

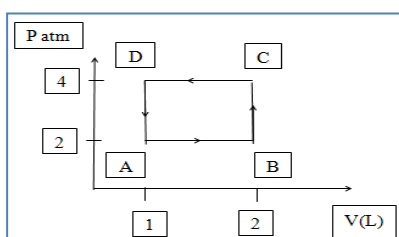
يعطى: $L_f(\text{glace}) = 335 \text{ kJ.kg}^{-1}$; $C_{p \text{ soda}} = 4180 \text{ J. K}^{-1} . \text{kg}^{-1}$

تمرين 6 :

باستعمال معطيات البيان . - أحسب

1. العمل لكل تحول.

2. عمل الدورة.



3. علق على النتيجة الأخيرة.

تمرين 7 :

يخضع واحد مول من غاز مثالي إلى أربع تحولات عكوسة.

- من الحالة الأولى (1) إلى الحالة الثانية (2) انضغاط كظومي (أديابتيكي).
- من الحالة الثانية (2) إلى الحالة الثالثة (3) تمدد تحت ضغط ثابت.
- من الحالة الثالثة (3) إلى الحالة الرابعة (4) تمدد كظومي (أديابتيكي).
- من الحالة الرابعة (4) إلى الحالة الأولى (1) تبريد تحت حجم ثابت.

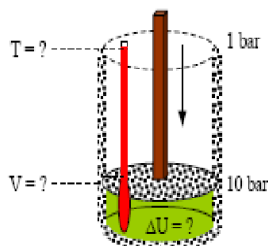
$$\text{علمًا أن } \frac{V_1}{V_2} = a, \quad \frac{V_4}{V_3} = b, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

- 1- ارسم وفق مخطط كلايرون (Clapeyron) التحولات السابقة.
- 2- اكتب عبارة كل من الضغوط والحجوم ودرجات الحرارة في كل حالة بدلالة b, a, T_1, P_1, V_1
- 3- احسب القيم السابقة (الضغوط والحجوم ودرجات الحرارة).
- 4- احسب في كل حالة Q, W - المعطيات:

$$\gamma = 1,4, \quad P_1 = 1 \times 10^5 \text{ Pa}, \quad T_1 = 300 \text{ K}, \quad a = 9, \quad b = 3, \quad C_v = 20,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

تمرين 8 :

يتم انجاز عملية انضغاط من 1bar إلى 10bar لحجم من الهواء (نعتبر الهواء غاز مثالي) قدره 1 litre، درجة الحرارة الابتدائية 20°C . هذه العملية تتم بسرعة بحيث يكون أي تبادل للحرارة مع المحيط مهملاً.



1. أحسب درجة الحرارة النهائية لكتلة الهواء

2. استنتج حجمه النهائي ومقدار التغير في الطاقة الداخلية.

يعطى: الكتلة المولية الوسطية للهواء 29g/mol

$$\gamma = 1,4 \quad C_v = 720 \text{ J} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

تمرين 9 :

يهبط سائق بسيارة كتلتها 1350kg من سطح تل. ويشاهد عند القاعدة ضوءاً أحمر يجب أن يتوقف عنده. وعندما بدء السائق في الضغط على الفرامل كانت السيارة تتحرك بسرعة قدرها 28 m/s وكان على إرتفاع رأسي قدره 30 m فوق قاعدة التل.

- ماهي الطاقة التي تتبدد كحرارة في الفرامل بفرض إهمال تأثير الرياح وعوامل الإحتكاك المختلفة على العملية. (أعتبر السيارة كنظام).

الفصل الثالث: تطبيقات المبدأ الأول للديناميكا الحرارية

مفاهيم أساسية:

1. حساب أنتالبي التفاعل: نستعمل لحساب أنتالبي تفاعل كيميائي عدة طرق منها:

أ. استعمال انتالبيات التشكيل العياري ΔH_f^0

من خلال مبدأ الحالة الابتدائية والحالة النهائية يمكن كتابة قانون Hess من أجل التفاعل من الشكل:



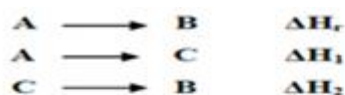
$$\Delta H_r^0 = c \cdot \Delta H_f^0(C) + d \cdot \Delta H_f^0(D) - a \cdot \Delta H_f^0(A) - b \cdot \Delta H_f^0(B)$$

$$\Delta H_r^0 = \sum n_i \Delta H_f^0(\text{النواتج}) - \sum n_i \Delta H_f^0(\text{المتفاعلات})$$

حيث: ΔH_r^0 يرمز لأنتالبي التفاعل، و ΔH_f^0 يرمز لأنتالبي التشكيل و n_i عدد المولات لكل من النواتج و المتفاعلات.

ب. استعمال انتالبيات التفاعلات الوسيطة:

إذا كان التفاعل المباشر التالي: حيث يمر بالتفاعلات الوسيطة التالية:

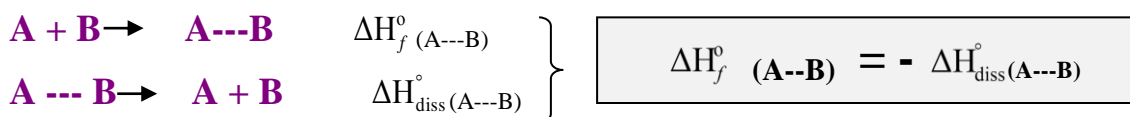


$$\Delta H_r = \sum \Delta H_i$$

$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

يكتب قانون Hess كالآتي :

ج. استعمال طاقات الربط:



$\Delta H_f^0(A \text{---} B)$: أنتالبي تشكيل الرابطة (A---B) انطلاقاً من الذرات A و B في حالتها الغازية، وهي دائماً سالبة القيمة.

$\Delta H_{\text{diss}}^0(A \text{---} B)$: أنتالبي تفكك الرابطة (A---B) إلى ذرات حرة في الحالة الغازية، وهي دائماً موجبة القيمة.

$$\Delta H_r^0 = \sum n_i \Delta H_f^0(A \text{---} B) \text{ النواتج} - \sum n_i \Delta H_f^0(A \text{---} B) \text{ المتفاعلات}$$

أو

$$\Delta H_r^0 = \sum n_i(A \text{---} B) \Delta H_{\text{diss}}^0 \text{ المتفاعلات} - \sum n_i(A \text{---} B) \Delta H_{\text{diss}}^0 \text{ النواتج}$$

2. علاقة كرشوف (Kirchhoff):

لا يتأثر الأنتالبي المعياري كثيرا بتغير درجة الحرارة، ويمكن حساب مقدار هذا التغير الطفيف بواسطة قانون "كرشوف" $d(\Delta H) / dT = C_p$ حيث يكون تأثير الضغط مهملا.

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{T_0} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT.$$

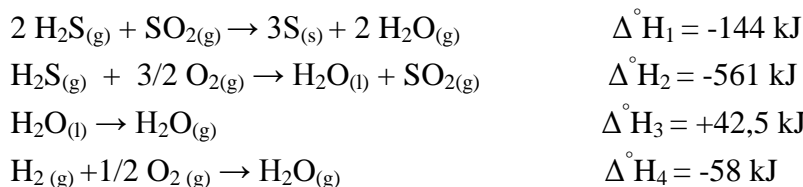
حيث : $\Delta C_p = \sum C_p$ (النواتج) - $\sum C_p$ (المتفاعلات)

سلسلة التمارين

(تطبيقات المبدأ الأول للترموديناميك)

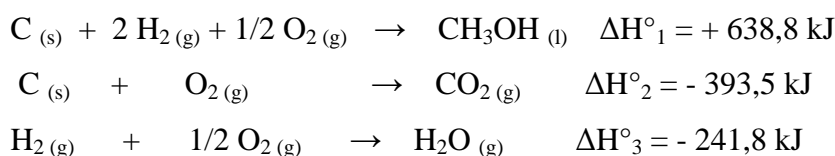
تمرين 1 :

- أحسب أنتالبية التشكل القياسية $(\Delta^\circ H_f)$ لـ $(H_2S)_g$ عند $25^\circ C$ وهذا بالاستعانة بالتفاعلات التالية :



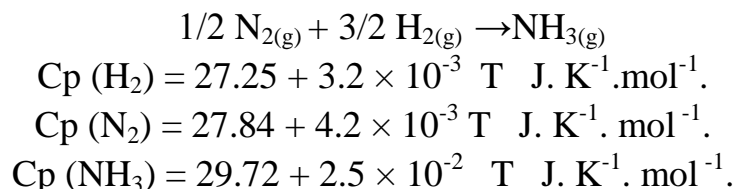
تمرين 2 :

تمثل المعادلة التالية احتراق الميثانول: $CH_3OH(l) + 3/2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2 H_2O(g)$
أحسب أنتالبي الاحتراق للميثانول باستعمال المعادلات الثلاثة التالية:



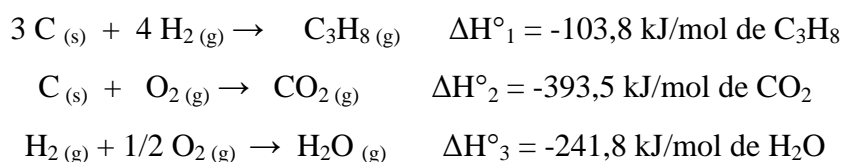
تمرين 3 :

أحسب الفرق في أنتالبي التفاعل بين درجتي حرارة $273K$ و $823K$ عند ضغط ثابت بالنسبة للتفاعل التالي:



تمرين 4 :

1. أكتب معادلة احتراق مول من البروبان (المتفاعلات و النواتج تكون في الحالة الغازية)
2. أحسب أنتالبي الاحتراق للبروبان باستعمال المعادلات الثلاثة التالية:

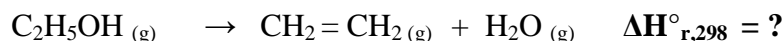


تمرين 5 :

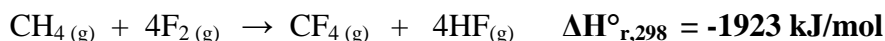
1. الجدول التالي يبين طاقات الربط عند درجة حرارة $298K$

E_{O-H}	E_{C-O}	$E_{C=C}$	E_{C-H}	E_{C-C}	الرابطة
- 426,6	- 356,0	- 612,8	- 412,3	- 342,5	E (kJ/mol)

- أحسب أنتالبي القياسي للتفاعل التالي:



2. أحسب طاقة الرابطة C-F للتفاعل التالي:



تعطى قيم طاقات الربط في الجدول التالي:

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

ملاحظة: طاقة الربط E تساوي طاقة التفكك ΔH_d° لكن مختلفتين في الإشارة $E = -\Delta H_d^\circ$

تمرين 6 :

الأكروليين $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ سائل في الشروط العادية

1. أحسب الأنتالبي المعياري لتشكل الأكروليين باستعمال أنتالبي الاحتراق
2. أحسب الأنتالبي المعياري لتشكل الأكروليين باستعمال طاقات الربط

معطيات:

الرابطة	H-H	O=O	C=O	C-H	C=C	C-C
E (kJ/mol)	- 435	- 498	- 720 et - 804 à CO_2	- 415	- 620	- 340

- أنتالبي احتراق الأكروليين: $\Delta H_r^\circ = -1630 \text{ kJ/mol}$

- أنتالبي تشكل الماء: $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}) = -285,3 \text{ kJ/mol}$

- أنتالبي تشكل غاز الفحم: $\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2 \text{ gaz}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$

- أنتالبي التصعيد للفحم الصلب: $\Delta H_{\text{sub}}^\circ (\text{C (s)}) = 716,7 \text{ kJ/mol}$

- أنتالبي تبخر الأكروليين: $\Delta H_{\text{vap}}^\circ (\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_{\text{liq}}) = 20,9 \text{ kJ/mol}$

تمرين 7 :

نمزج داخل مسعر حراري ذو سعة حرارية تساوي $200,64 \text{ J.K}^{-1}$ ، 100 مل من محلول حمض الكبريت (H_2SO_4) و 200 مل من الصودا (NaOH) حيث درجة الحرارة تساوي $22,50^\circ\text{C}$ وهي نفس درجة حرارة المسعر، وبعد ذلك ترتفع درجة حرارة الخليط لتصبح $30,14^\circ\text{C}$ علما أن السعة الحرارية

للمحلول هي $4.0755 \text{ J.g}^{-1}.\text{k}^{-1}$ و كتلته الحجمية $1,036 \text{ g.cm}^{-3}$

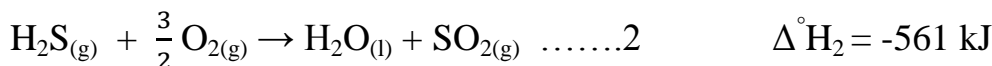
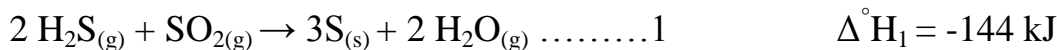
1- أحسب أنتالبي التعديل بالـ KJ.mol^{-1} لواحد مول من H_2SO_4 .

2- في نفس الظروف إستنتج أنتالبي التعديل لواحد مول من HCl.

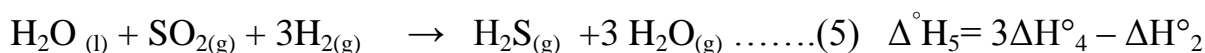
حلول التمارين

تمرين 1 :

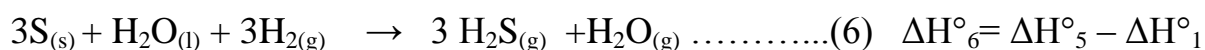
- حساب أنتالبية التشكل القياسية ΔH_f° ل $(H_2S)_g$ عند $25^\circ C$.
- لدينا:



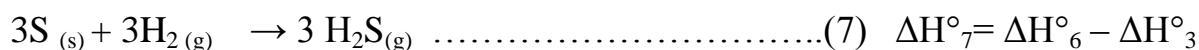
بضرب المعادلة (2) في (-1) والمعادلة (4) في (3) ثم الجمع نجد:



بضرب المعادلة (1) في (-1) ثم الجمع مع المعادلة (5) نجد:



بضرب المعادلة (3) في (-1) ثم الجمع مع المعادلة (6) نجد:

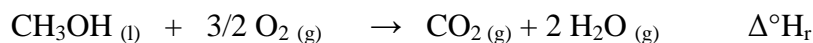
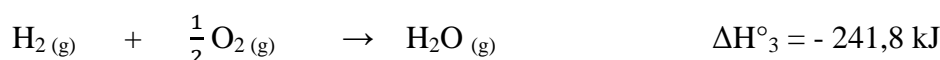
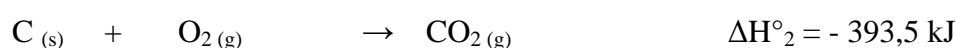
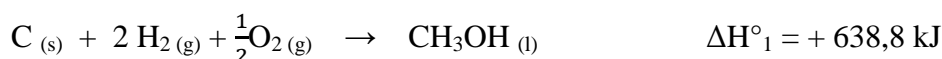


$$\Delta^\circ H_7 = 3\Delta H_4 - \Delta H_2 - \Delta H_1 - \Delta^\circ H_3 = \mathbf{1092KJ}$$

$$\Delta H_f^\circ (H_2S)_g = \frac{\Delta H_7}{3} = \mathbf{364KJ} \quad \text{ومنه:}$$

تمرين 2 :

- حساب أنتالبي الاحتراق للميثانول:



$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (CO_2) + 2\Delta H_f^\circ (H_2O) - \Delta H_f^\circ (CH_3OH) - 3/2\Delta H_f^\circ (O_2) = \Delta H_2^\circ + 2\Delta H_3^\circ - \Delta H_1^\circ = \mathbf{-1515,9 \text{ kJ/mol}}$$

تمرين 3 :

- حساب الفرق في أنتالبي التفاعل بين درجتَي حرارة $273K$ و $823K$ عند ضغط ثابت:

$$\Delta H_{823}^\circ - \Delta H_{273}^\circ = \int_{273}^{823} \Delta C_p dT.$$

$$\Delta C_p = \sum C_p (\text{Produits}) - \sum C_p (\text{Réactifs})$$

$$\Delta C_p = 29.72 + 2.5 \times 10^{-2} T - [3/2(27.25 + 3.2 \times 10^{-3} T) + 1/2(27.84 + 4.2 \times 10^{-3} T)]$$

$$\Delta C_p = -25.075 + 1.81 \times 10^{-2} T$$

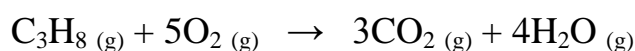
$$\Delta H^\circ_{823} - \Delta H^\circ_{273} = \int_{273}^{823} -25.07 dT + 1.81 \times 10^{-2} T \cdot dT$$

$$\Delta H^\circ_{823} - \Delta H^\circ_{273} = -25.07 (823 - 273) + 1.81 \times 10^{-2} \cdot \frac{1}{2} (823^2 - 273^2)$$

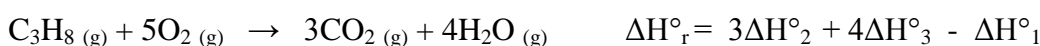
$$\Delta H^\circ_{823} - \Delta H^\circ_{273} = -8.3 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

تمرين 4 :

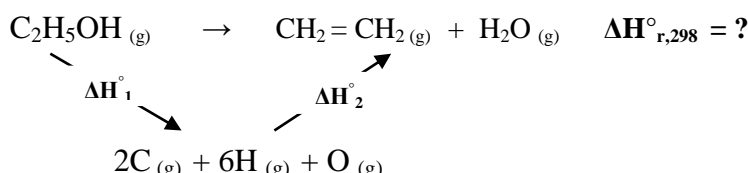
1. أكتب معادلة احتراق مول من البروبان:



2. حساب أنتالبي الاحتراق للبروبان :



$$\Delta H^\circ_r = -2043,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

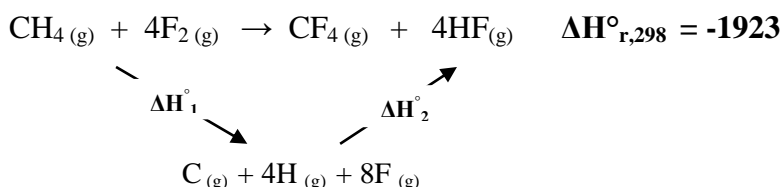
تمرين 5 :1. حساب $\Delta H^\circ_{r,298}$ للتفاعل

باستعمال قانون طاقات الربط:

$$\Delta H^\circ_{r,298} = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 = (5\Delta H^\circ_{d,C-H} + \Delta H^\circ_{d,C-C} + \Delta H^\circ_{d,C-O} + \Delta H^\circ_{d,O-H}) + (E_{C=C} + 4E_{C-H} + 2E_{O-H})$$

$$= (-5E_{C-H} - E_{C-C} - E_{C-O} - E_{O-H}) + (E_{C=C} + 4E_{C-H} + 2E_{O-H}) = +71,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2. حساب طاقة الرابطة C-F للتفاعل التالي:



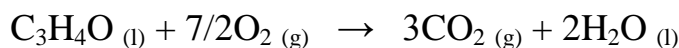
باستعمال قانون طاقات الربط:

$$\Delta H^\circ_{r,298} = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 = (4\Delta H^\circ_{d,C-H} + 4\Delta H^\circ_{d,F-F}) + (4E_{C-F} + 4E_{H-F})$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} = (-4E_{C-H} - 4E_{F-F}) + (4E_{C-F} + 4E_{H-F}) \Rightarrow E_{C-F} = -481,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

تمرين 6 :

1. حساب الأنتالبي المعياري لتشكل الأكرولين باستعمال انتالبي الإحتراق:

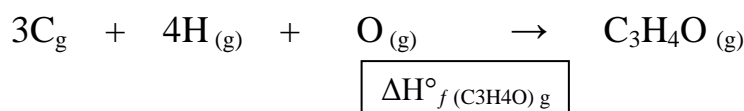
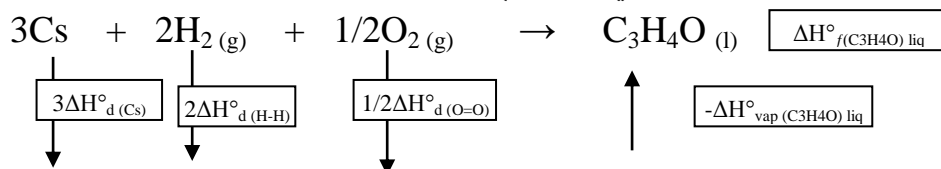
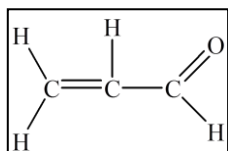


$$\Delta H^\circ_{r(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}) \text{ liq}} = 3\Delta H^\circ_{f(\text{CO}_2)} + 2\Delta H^\circ_{f(\text{H}_2\text{O})} - \Delta H^\circ_{f(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})} - 7/2\Delta H^\circ_{f(\text{O}_2)}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{f(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}) \text{ liq}} = -121,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

1. حساب الأنتالبي المعياري لتشكل الأكرولين باستعمال طاقات الربط:

الأكرولين



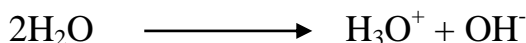
$$\Delta H_{f(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}) \text{ liq}} = 3\Delta H^\circ_{\text{sub}(\text{Cs})} + 2\Delta H^\circ_{d(\text{H-H})} + 1/2\Delta H^\circ_{d(\text{O=O})} + \Delta H_{f(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}) \text{ g}} - \Delta H_{\text{vap}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}) \text{ liq}}$$

$$\Delta H^\circ_{d} = -E \Rightarrow \Delta H_{f(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}) \text{ liq}} = 3\Delta H^\circ_{\text{sub}(\text{Cs})} - 2E_{(\text{H-H})} - 1/2E_{(\text{O=O})} + \Delta H_{f(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}) \text{ g}} - \Delta H_{\text{vap}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}) \text{ liq}}$$

$$\Delta H_{f(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}) \text{ g}} = E_{\text{C=C}} + E_{\text{C-C}} + 4E_{\text{C-H}} + E_{\text{C=O}} = -3340 \text{ kJ.mol} \Rightarrow \Delta H_{f(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}) \text{ liq}} = -91,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

تمرين 7 :

1. حساب انتالبي التعديل



$$200.64 (30.14 - 22.50) + m_{\text{sol}} \times C_{\text{sol}} (30.14 - 22.50) + Q_p = 0$$

$$m_{\text{sol}} = \rho \cdot V = (200 + 100) \times 1.036 = 310.8 \text{ g}$$

$$\text{ومنه } Q_p = -11.21 \text{ kJ لتعديل 0.1 مول من } \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{SO}_4} = -112.1 \text{ KJ.mol}^{-1} \text{ إذن من أجل 1 مول}$$

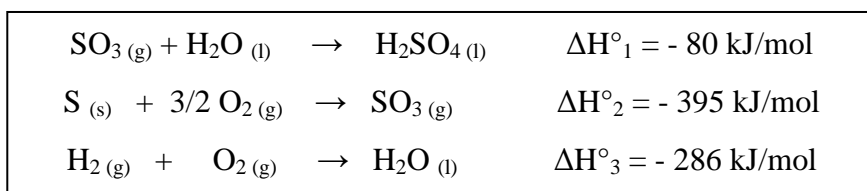
2. استنتاج انتالبي لـ HCl (حمض أحادي إذن):

$$\Delta H^\circ_{\text{HCl}} = \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{SO}_4} / 2 \text{ KJ.mol}^{-1} \Rightarrow \Delta H^\circ_{\text{HCl}} = -56 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

تمارين إضافية

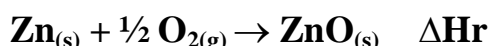
تمرين 1 :

أحسب أنتالبي التشكل لحمض الكبريت باستعمال المعادلات الثلاثة التالية:



تمرين 2:

يتم تعيين الحرارة المولية لتفاعل تشكيل ZnO وفقا للتفاعل التالي:



قمنا بقياس الحرارة المولية للتفاعلات الوسيطة أو العنصرية مخبريا التي يمر بها هذا التفاعل وتطبيق مبدأ الحالة الابتدائية والحالة النهائية باستعمال قانون هاس (Hess) . وذلك من خلال التفاعلات التالية:

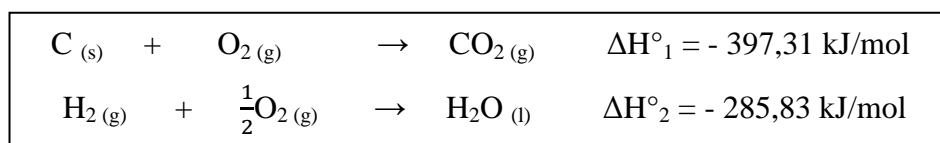
$\text{ZnO}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\Delta H_1 = ?$	التفاعل 1:
$\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$	$\Delta H_2 = -170,31 \text{ KJ/mol}$	التفاعل 2:
$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\Delta H_3 = -285,8 \text{ KJ/mol}$	التفاعل 3:

1- أحسب الأنتالبي المولي للتفاعل 1 (ΔH_1 (kJ/mol) ، حيث يعطي:

$\mu = 10 \text{ g}$	كتلة ZnO $m_{\text{ZnO}} = 2,2 \text{ g}$	درجة الحرارة النهائية (T_f) = 28,5°C	درجة الحرارة الابتدائية (T_i) = 20,4°C	كتلة محلول HCl $m_{\text{HCl}} = 70 \text{ g}$
	$c_{\text{eau}} = c_{\text{solutio}} = c_{\text{cal}} = 4.18 \text{ J/K.g}$	$M_{(\text{O})} = 16 \text{ g/mol}$	$M_{(\text{Zn})} = 65.38 \text{ g/mol}$	

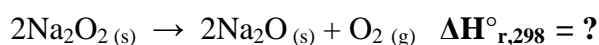
تمرين 3:

4. أحسب الأنتالبي القياسية لتشكل 1 مول من حمض اللاكتيك $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ علما بان إحراق 18g من هذا الحمض ينشر 272,54 KJ عند الدرجة 25°C و 1 ضغط جوي. يعطي:



تمرين 4:

أحسب قيمة التغير في الأنتالبي المعياري عند 298K للتفاعل التالي:

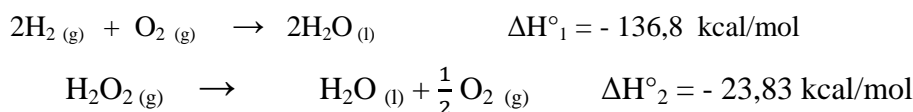


يعطي:

$\Delta H^\circ_f(\text{Na}_2\text{O}_2(\text{s})) = -513,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$\Delta H^\circ_f(\text{Na}_2\text{O}(\text{s})) = -418,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

تمرين 5:

1. أحسب الأنتالبي المعياري لتشكل H_2O_2 انطلاقاً من التفاعلات التالية:



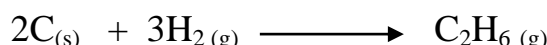
2. إذا علمت أن حرارة التشكل النظامية للماء السائل عند الدرجة $25^\circ C$

$\Delta H^\circ_{f, 298} = -68,3 \text{ kcal/mol}$ ، أحسب حرارة التشكل عند $100^\circ C$.

يعطى: $Cp_{H_2} = 6,89 \text{ cal/mol}$; $Cp_{O_2} = 6,97 \text{ cal/mol}$; $Cp_{H_2O} = 18 \text{ cal/mol}$

تمرين 6: الجزئين 1 و 2 مستقلين عن بعضهما البعض

1. احسب الأنتالبي العياري لتشكل الإيثان عند درجة حرارة $200^\circ C$ وفق التفاعل الآتي:



علما أن:

$\Delta H^\circ_{298} = -84,6 \text{ KJ/mol}$. $Cp(H_2) = 28,8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. $Cp(C_{\text{solide}}) = 11,3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

$Cp(C_2H_6) = 64,4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

2. أحسب أنتالبي التشكل للإيثانول الغازي C_2H_5OH علماً أن طاقة الروابط:

$E_{O-H} = -461,9 \text{ KJ.mol}^{-1}$. $E_{C-C} = -347,3 \text{ KJ.mol}^{-1}$. $E_{C-H} = -415,9 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

$E_{C-O} = -344,0 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

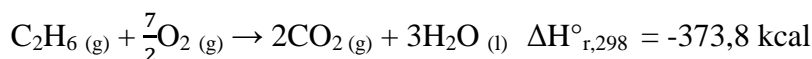
وكذلك طاقة التفكك بالنسبة لـ :

$\Delta H_{O_2} = 494,1 \text{ KJ.mol}^{-1}$ $\Delta H_{H_2} = 432,2 \text{ KJ.mol}^{-1}$. $\Delta H_{\text{sub}(C)} = 712,2 \text{ KJ/mol}$

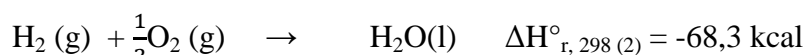
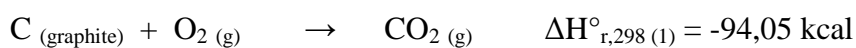
- قارن بين النتيجة المتحصل عليها مع القيمة التجريبية $-238,05 \text{ KJ.mol}^{-1}$

تمرين 7:

لنعتبر احتراق الإيثان $C_2H_6(g)$ عند الدرجة $25^\circ C$ و الضغط الجوي:



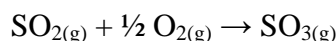
استنتج الحرارة المولية المعيارية لتشكل الإيثان الغازي $\Delta H^\circ_{f,298}(C_2H_6, g)$



تعطى

تمرين 8 :

الجزئين 1 و 2 مستقلين عن بعضهما البعض



1. لنعتبر التفاعل التالي:

- إذا علمت أن:



أ. أرسم المخطط الموافق للتفاعل السابق مع توضيح الحالة الابتدائية و الحالة النهائية.

ب. أحسب $\Delta H^\circ_{r,298K}$ للتفاعل السابق

2. أحسب تغير الطاقة الداخلية لتفكك 1 mol من كربونات الكالسيوم عند 0°C

يعطى جدول أنتالبيات تشكل المركبات التالية:

المركب	CaCO ₃	CO ₂	CaO
ΔH°_f (Kcal)	- 270	- 94,3	- 152

ثابت الغازات المثالية: $R = 2 \text{ cal/mol. K}$

تمرين 9 :

ليكن تفاعل احتراق الايثيلين :



$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{C, s}) &= 171,2 \text{ kcal.mol}^{-1} \\ \Delta H^\circ_{f,298}(\text{CO}_2, \text{g}) &= -393 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Delta H^\circ_{f,298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) &= -284,2 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

باستعمال أنتالبيات التشكل و التصعيد للمركبات التالية:

1. أحسب أنتالبي التشكل للايثيلين الغازي

2. أحسب طاقة الربط لـ C=C في الايثيلين C₂H₄

تعطى أنتالبيات طاقات الربط في الجدول التالي:

الرابطة	H-H	C-H	C-C
$E \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	- 434,7	- 413,8	- 263,3

تمرين 10 :

1. أحسب الأنتالبي المعيارية لتشكل الأوكتان الغازي عند 298 K.

2. أحسب الأنتالبي المعيارية لاحتراق الأوكتان الغازي، هل التفاعل ماص أم ناشر للحرارة.

معطيات:

$$\Delta H^\circ_d(\text{H-H}) = 436 \text{ kJ/mol} \quad ; \quad \Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{C}_8) = 717,6 \text{ kJ/mol}$$

الرابطة	C-H	C-C	المركب	H ₂ O (g)	CO ₂ (g)
$E \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-415	-345	ΔH°_f (kJ/mol)	-241,83	-393,5

الفصل الرابع: المبدأ الثاني للترموديناميك

مفاهيم أساسية:

للمبدأ الثاني أهمية كبيرة عند دراسة التحولات المختلفة، لأنه يمكن من معرفة إمكانية أو عدم إمكانية التحول المدروس، لذا يسمى مبدأ التطور أو مبدأ "كارنو"

1. مفهوم الأنتروني (S):

تمثل درجة الفوضى لنظام ما بكمية ديناميكية حرارية و تسمى بالانتروبيا ويرمز لها بالرمز S حيث انه كلما زادت درجة الفوضى كبرت قيمة الانتربيا

$$Q = \Delta U + W \Leftrightarrow \frac{\delta Q}{T} = -\frac{\delta W}{T} + \frac{dU}{T}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

ملاحظة: الأنتروبية لا ترتبط إلا بالحالة البدائية والحالة النهائية فهي دالة حالة.

$$\Delta S = \int_{T1}^{T2} C_v \cdot \frac{dT}{T} \quad \text{تحول ثابت الحجم:}$$

$$\Delta S = \int_{T1}^{T2} C_p \cdot \frac{dT}{T} \quad \text{تحول ثابت الضغط:}$$

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \int_{V1}^{V2} \frac{dV}{V} = -n \cdot R \cdot \int_{P1}^{P2} \frac{dP}{P} \quad \text{تحول ثابت درجة الحرارة:}$$

$$\Delta S = 0 \quad \text{تحول (أديابتيكي) كظومي:}$$

- حساب الانتروبي للأجسام الصلبة و السائلة:

بما أن الضغط لا يؤثر على جسم سائل أو صلب فالتغيير الأنتروبي من الحالة الأولى إلى الحالة الثانية

$$\Delta S = \int_{T1}^{T2} \frac{n \cdot C_p \cdot dT}{T} = \int_{T1}^{T2} \frac{m \cdot C \cdot dT}{T}, \quad \text{يكتب كالتالي،}$$

حيث : n عدد المولات ، Cp السعة الحرارية المولية (J/mol.°C أو Cal/mol.°C)

m كتلة (kg, g) و C الحرارة النوعية (J/mol.°C أو Cal/°C)

5. حساب الأنتروبيا تغيير الحالة:

لقد رأينا من قبل أن لكل تغيير حالة فيزيائية يلزم الحرارة اللاطية (L₀) التي تساوي ΔH₀ ، بما أن

درجة حرارة تغيير الحالة ثابتة (T₀) فالتغيير الأنتروبي يكتب كالتالي:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_0}{T_0}$$

6. حساب الأنتروبية للتفاعل الكيميائي:

كما رأينا عند حساب الأنتابية فذلك التغيير الأنتروبي للتفاعل يكتب كما يلي،

$$\Delta S = \sum n_i \Delta S \text{ (المنتجات)} - \sum n_i \Delta S \text{ (المتفاعلات)}$$

7. علاقة كيرشوف لأنتروبية:

تربط التغيير الأنتروبي لجسم أو لتفاعل بدرجة الحرارة كالتالي

$$\Delta S(T) = \Delta S(298) + \int_{298}^{T_2} \Delta C_p \cdot \frac{dT}{T}$$

8. مبدأ التطور:

لقد قلنا أن المبدأ الثاني للديناميكا الحرارية يمكننا من معرفة إمكانية أو عدم إمكانية التحول. لذا يجب أن تحسب التغير الأنتروبي للنظام ΔS_{Σ} وكذا لمحيطه ΔS_{ext} . حسب المجموع الجبري

$$\Delta S_T = \Delta S_{ext} + \Delta S_{\Sigma}$$

للنظام نحصل :

9. $\Delta S_T > 0$ التحول الواقع في النظام ممكن وغير عكوسي.

10. $\Delta S_T = 0$ التحول الواقع في النظام ممكن و عكوسي.

11. $\Delta S_T < 0$ التحول الواقع في النظام غير ممكن.

2. طاقة بجبس الحرة:

خلال القرن التاسع عشر تمكن بروفوسور الرياضيات و الفيزياء جي ولأرد جبس (J. Willard Gibbs) بصياغة علاقة تجمع الأنتالبي و الأنتروبي لعملية ما عند درجة حرارة والضغط ثابتين، تسمى

$$G = H - T S$$

هذه العلاقة بجبس الحرة ويرمز لها بالحرف (G)

حيث أن الطاقة الحرة تعتمد على دالتي الحالة الأنتالبي و الأنتروبي فإن الطاقة الحرة هي دالة حالة أيضا. إضافة الى ما تقدم يمكن حساب التغير في الطاقة الحرة للنظام عند ثبوت درجة حرارة والضغط .

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

ويمكن ايجاد التغير في الطاقة الحرة القياسية لأي تفاعل كيميائي باستخدام.

$$\Delta G = \sum n_i (p) \Delta G_{(النواتج)} - \sum n_i (R) \Delta G_{(المتفاعلات)}$$

- $\Delta G > 0$ تفاعل لا تلقائي.

- $\Delta G = 0$ حالة اتزان حركي

- $\Delta G < 0$ تفاعل تلقائي.

ملاحظة: الطاقة الحرة القياسية (ΔG°_f) لأي عنصر في حالته القياسية تساوي صفرا.

سلسلة التمارين (المبدأ الثاني للترموديناميك)

تمرين 1 :

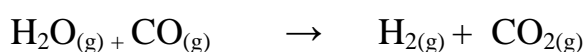
12. أحسب التغير في الأنتروبي ΔS° عندما يتبخر 1mol من اليود الصلب المأخوذ عند درجة الحرارة 25°C وتحت الضغط الجوي علما أن :

$$\text{Cp}(\text{I}_{2(s)}) = 54.6 \text{ J/mol} \cdot \text{K}, \text{Cp}(\text{I}_{2(l)}) = 81.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}, \Delta H_f^\circ(\text{I}_{2(s)}) = 15633 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_v^\circ(\text{I}_{2(l)}) = 25498 \text{ J/mol}, T_f = 113.6^\circ \text{K}, T_v = 184 \text{K}$$

تمرين 2 :

نعتبر التفاعل التالي:
تعطى :



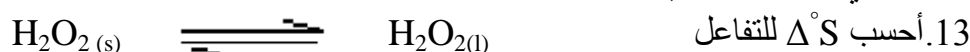
المركب	ΔH_f° (KJ/mol)	ΔG_f° (KJ/mol)	S° (J/mol.K)
$\text{CO}_{2(g)}$	-393.50	-394.38	213.60
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-241.80	-228.61	-
$\text{CO}_{(g)}$	-110.50	-137.28	197.90
$\text{H}_2_{(g)}$	-	-	130.60

1- أحسب $\Delta H, \Delta G, \Delta S$ لهذا التفاعل.

2- أحسب S° للماء $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ عند 25°C .

تمرين 3 :

ينصهر الماء الإكسجيني H_2O_2 عند درجة حرارة (-17°C) و حرارته اللاتية للانصهار عند هذه الدرجة تساوي $10,53 \text{ KJ/mol}$



تمرين 4 : نأخذ وعاء معزول حراريا (بحيث نستطيع إهمال السعة الحرارية) ، يحتوي على 20

cm^3 من الماء عند $1,9^\circ\text{C}$ ، نغمس قطعة من النحاس كتلتها 200g عند درجة حرارة 100°C .
نفترض أن السعات الحرارية للماء و النحاس لا تتعلق بدرجة الحرارة ، تعطي السعة الحرارية للنحاس :

$$C = 0,09 \text{ Cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

1. أحسب درجة حرارة الجملة عند الإتزان.

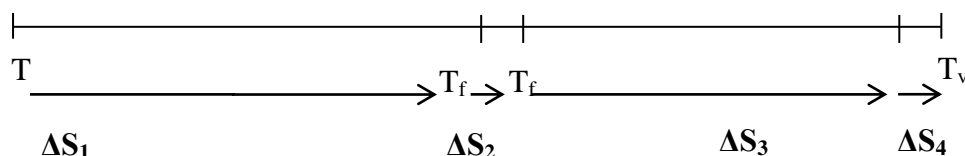
2. أحسب التغير في الأنتروبية للجملة. هل تظهر لك النتيجة المحصل عليها صحيحة ؟

حلول التمارين

تمرين 1 :

1- حساب التغير في الأنتربي ΔS° عندما يتبخر 1mol من اليود الصلب المأخوذ عند درجة الحرارة 25°C وتحت الضغط الجوي علما أن:

$$C_p(I_{2(s)}) = 54,6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}, C_p(I_{2(l)}) = 81,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}, \\ \Delta^\circ H_f(I_{2(s)}) = 15633 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta^\circ H_v I_{2(l)} = 25498 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}, T_f = 113,6^\circ\text{C}, T_v = 184^\circ\text{C}$$



$$\Delta S = \sum \Delta S_i = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$$

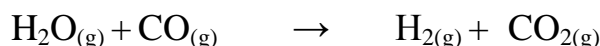
$$\Delta S_1 = \int_T^{T_f} nC_{p_{I_{2(s)}}} \frac{dT}{T} = nC_{p_{I_{2(s)}}} \int_T^{T_f} \frac{dT}{T} = 14,20 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_2 = \frac{n \cdot \Delta^\circ H_f}{T_f} = 40,42 \text{ J/K}^\circ$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_f}^{T_v} nC_{p_{I_{2(l)}}} \frac{dT}{T} = nC_{p_{I_{2(l)}}} \int_{T_f}^{T_v} \frac{dT}{T} = 13,62 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_4 = \frac{n \cdot \Delta^\circ H_v}{T_v} = 55,77 \text{ J/K} \Rightarrow \Delta S = 124,01 \text{ J/K}$$

تمرين 2 :



نعتبر التفاعل التالي:

تعطى :

	ΔH°_f (KJ/mol)	ΔG°_f (KJ/mol)	S° (J/mol.K)
$\text{CO}_2_{(g)}$	-393.50	-394.38	213.60
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-241.80	-228.61	-
$\text{CO}_{(g)}$	-110.50	-137.28	197.90
$\text{H}_2_{(g)}$	-	-	130.60

- حساب ΔH° , ΔG° , ΔS° لهذا التفاعل.

$$\Delta H^\circ_R = \sum \Delta H^\circ_f(P) - \sum \Delta H^\circ_f(R) \Rightarrow \Delta H^\circ_R = -41,2 \text{ KJ}$$

$$\Delta G^\circ_R = \sum \Delta G^\circ_{f(P)} - \sum \Delta G^\circ_{f(R)} \Rightarrow \Delta G^\circ_R = -28,49 \text{ KJ}$$

$$\Delta G^\circ_R = \Delta H^\circ_R - T \Delta S^\circ_R \Rightarrow \Delta S^\circ_R = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = -0,23 \text{ KJ/K}$$

- حساب S° للماء $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ عند 25°C

$$\Delta S^\circ_R = \sum S^\circ_{T(P)} - \sum S^\circ_{T(R)} \Rightarrow S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = -83,7 \text{ J/mol K}$$

تمرين 3 :

يحدث هنا الإتزان فيزيائي بين حالتين لجسم نقي عند $T=271,45 \text{ K}$ يتواجد الطورين السائل و الصلب في آن واحد إذن:

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

$$\Delta G = 0 \quad \text{لكن}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{10530}{273,45} = 38,79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

هنا ΔG توافق ΔS° لان الجسمان يتواجدان في الحالة النظامية عند T إذن: $\Delta S^\circ = 38,79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

تمرين 4 :

1. لتكن M كتلة النحاس عند درجة الحرارة الابتدائية T_2 ولتكن m كتلة الماء عند درجة الحرارة الابتدائية T_1 . درجة حرارة التوازن للجملية هي :

$$T = \frac{M C_{Cu} T_2 + m C_{H_2O} T_1}{M C_{Cu} + m C_{H_2O}} = 283 \text{ K} = 10^\circ \text{ C}$$

2. حساب التغير في الإنتروبية:

$$\Delta S = \Delta S_{Cu} + \Delta S_{H_2O} = m \cdot C_{H_2O} \cdot \ln \frac{T}{T_1} + M C_{Cu} \cdot \ln \frac{T}{T_2}$$

$$\Delta S = 3,50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 0,84 \text{ Cal} \cdot \text{K}^{-1}$$

نجد قيمة ΔS موجبة معناه أنه حدث إرتفاع في الإنتروبيه للجملية و هذا يتفق من المبدأ الثاني للترموديناميك الحرارية

تمارين إضافية

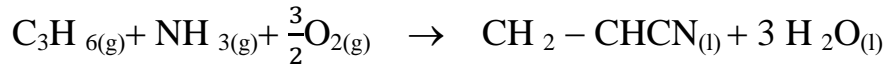
تمرين 1 :

أي من العبارات التالية عبارة صحيحة وأيها عبارة خطأ.

1. التفاعلات الباعثة للحرارة تفاعلات تلقائية.
2. التفاعل الذي له ΔS تساوي كمية موجبة تفاعل تلقائي.
3. إذا كانت ΔH و ΔS لهما قيم موجبة فإن قيمة ΔG سوف تتناقص عندما ترتفع درجة الحرارة.

تمرين 2 :

إذا كان التفاعل الخاص بتحضير مركب أكريلونتريل (Acrylonitrile) بإتحاد البروبين مع النشادر في وجود الأكسجين عند الدرجة $24,4^\circ\text{C}$ تمثله المعادلة:



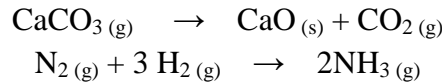
وإذا علمت أن القيم ΔH°_f و ΔG°_f و S° لمواد التفاعل كما في الجدول التالي:

H_2O	$\text{CH}_2 - \text{CHCN}$	O_2	NH_3	C_3H_6	
-285.82	172.9	صفر	-46.11	20.41	$\Delta H^\circ_f (\text{K.joule})$
69.91	188	205.14	192.45	226.9	$S^\circ (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$
-237.12	208.6	صفر	-16.45	74.62	$\Delta G^\circ_f (\text{KJ.mol}^{-1})$

أحسب $\Delta^\circ H$, $\Delta^\circ G$, $\Delta^\circ S$ لهذا التفاعل.

تمرين 3 :

أحسب التغير في كل من الأنتالبي و الأنتروبي والطاقة الحرة عند الظروف القياسية المصاحبة للتفاعلين:



$$\Delta H^\circ_f \text{CaCO}_3(g) = -1206,9 \text{ kJ.mol}^{-1}, \quad \Delta H^\circ_f \text{CaO}(s) = -6351 \text{ kJ.mol}^{-1},$$

$$\Delta H^\circ_f \text{CO}_2(g) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}, \quad \Delta H^\circ_f \text{NH}_3(g) = -45,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_f \text{N}_2(g) = 0, \quad \Delta H^\circ_f \text{H}_2(g) = 0$$

$$\Delta S^\circ \text{CaCO}_3(g) = 92,9 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}, \quad \Delta S^\circ \text{CaO}(s) = 38,2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

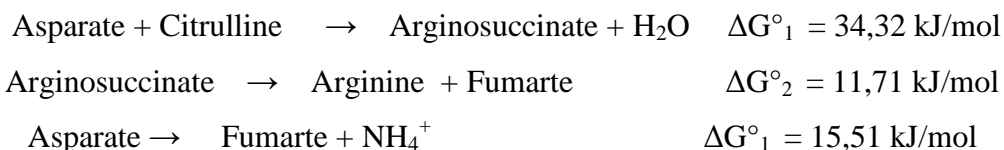
$$\Delta S^\circ \text{CO}_2(g) = -213,7 \text{ kJ.mol}^{-1}, \quad \Delta S^\circ \text{NH}_3(g) = 193 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ \text{N}_2(g) = 191,5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}, \quad \Delta S^\circ \text{H}_2(g) = 130,6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

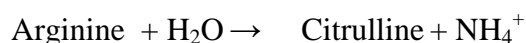
- أحسب قيمة التغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG° ، هل هذه التفاعلات تفاعلات تلقائية عند 398 K .

تمرين 4 :

تحدث التفاعلات التالية داخل كبد الثدييات عند درجة حرارة 37°C و $\text{pH}=7,5$



1. أحسب ΔG° عند درجة حرارة 37°C و $\text{pH}=7,5$ من أجل إماهة arginine كي يصبح Citrulline حسب التفاعل:

**تمرين 5 :**

أحسب تغيرات الأنتربي خلال تحول 9g من الجليد عند (-10°C) إلى بخار الماء عند (120°C) وتحت الضغط الجوي علما أن :

$$\text{Cp} (\text{H}_2\text{O}_{(s)}) = 9 \text{ Cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \text{Cp} (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 18 \text{ Cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \text{Cp} (\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 7,2 \text{ Cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{fus}} (\text{H}_2\text{O}_{(s)}) = 1300 \text{ Cal} / \text{mol} \quad \Delta H_{\text{vap}} (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 9700 \text{ Cal} / \text{mol}$$

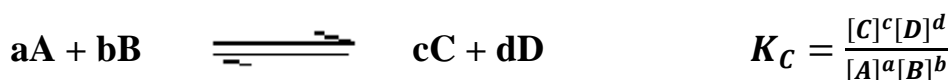
الفصل الخامس: مدخل حول التوازنات الكيميائية

مفاهيم أساسية:

عندما يحدث تفاعل كيميائي تلقائياً تتغير تراكيز المواد المتفاعلة و المواد الناتجة بينما تنقص الطاقة الحرة للنظام و في النهاية تصل الطاقة الحرة إلى حد أدنى ويصل النظام إلى حالة اتزان . سننتقل في هذا الجزء إلى العلاقات الكمية التي يمكن استعمالها لوصف الاتزان , كذلك سنرى كيف يمكن تطبيق مبادئ الترموديناميك على وصف الاتزان .

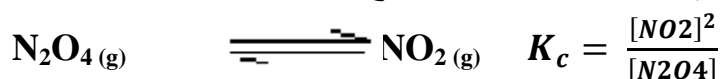
- حالة الاتزان الكيميائي:

هي حالة يكون فيها سرعة اختفاء المتفاعلات تساوي سرعة اختفاء النواتج مع استمرار حدوث التفاعل ، وعندها تثبت تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة.



1. طرق التعبير عن صيغة ثابت الاتزان:

أ. صيغة ثابت الاتزان بدلالة تركيز مواد التفاعل (K_C) : وفيه يتم التعبير عن تركيز مواد التفاعل بوحدة مول/لتر عند الاتزان وتستخدم هذه الصيغة عند التعامل مع المحاليل والغازات.



ب. صيغة ثابت الاتزان بدلالة الضغط الجزئي (K_P) : وفيه يتم التعبير عن تركيز مواد التفاعل الغازية باستخدام قيمة الضغط الجزئي لكل غاز عند الاتزان بدلا من وحدات المولارية.



2. العلاقة التي تربط بين K_C و K_P

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n_g}$$

حيث Δn_g : الفرق بين عدد مولات الغازات الناتجة وعدد مولات الغازات المتفاعلة

$$\Delta n_g = \sum \Delta n_g(\text{النواتج}) - \sum \Delta n_g(\text{المتفاعلات})$$

3. ملاحظات لا بد من وضعها في الحسبان عند كتابة صيغة ثابت الاتزان :

- تأكد من موازنة معادلة التفاعل قبل التفكير في كتابة صيغة ثابت الاتزان.
- الأسس الموجودة على التراكيز في قانون الاتزان هي نفسها بالضبط معاملات هذه الغازات في المعادلة الموزونة.
- المواد الصلبة والسائلة النقية المتفاعلة أو الناتجة لا تظهر تراكيزها في صيغة ثابت الاتزان بدلالة الضغط ، لان تراكيزها تبقى ثابتة.
- تركيز المذيب لا يظهر في صيغة ثابت الاتزان ، لأنه يبقى ثابت.

4. العوامل المؤثرة على الاتزان :

تنص قاعدة لوشاتولية على أنه عند تعريض أي نظام في حالة إتزان إلى جهد (حرارة أو ضغط أو تركيز) فإن هذا النظام سوف يتجه إلى الإتجاه الذي يتم فيه تخفيف هذا الجهد. وفيما يلي أهم العوامل المؤثرة على الاتزان:

أ. تأثير إضافة الحافز لأي تفاعل:

يؤدي الحافز إلى زيادة سرعة التفاعل نتيجة لخفض طاقة تنشيط التفاعل وفي التفاعل المتزن كيميائياً فإن إضافة الحافز سيزيد من سرعتي التفاعلين المباشر والمعاكس.

ب. تأثير تغيير درجة الحرارة على الإتزان:

يؤدي رفع درجة الحرارة إلى زيادة سرعة التفاعل الكيميائي، ولقد حددت معادلة فان هوف (Hoff)

$$\ln K_p = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \text{constant}$$

(Van't) العلاقة بين درجة حرارة التفاعل وثابت سرعة التفاعل عند ضغط ثابت وحجم ثابت كما يلي:

ويمكن تلخيص أثر زيادة درجة الحرارة أو نقصانها على موضع الإتزان وثابت الإتزان بالجدول التالي:

العامل المؤثر	نوع التفاعل	حالة الإتزان	قيمة ثابت الإتزان
زيادة درجة الحرارة	طارد للحرارة ($\Delta H < 0$)	ينزاح الإتزان نحو اليسار	تقل
نقص درجة الحرارة		ينزاح الإتزان نحو اليمين	تزداد
زيادة درجة الحرارة	ماص للحرارة ($\Delta H > 0$)	ينزاح الإتزان نحو اليمين	تزداد
نقص درجة الحرارة		ينزاح الإتزان نحو اليسار	تقل
زيادة درجة الحرارة	لا ماص ولا طارد ($\Delta H = 0$)	لا يؤثر	لا يؤثر
نقص درجة الحرارة		لا يؤثر	لا يؤثر

ت. تأثير تغيير التركيز للمواد المتفاعلة أو الناتجة على موضع الاتزان:

ويمكن تلخيص أثر زيادة أو نقصان التركيز لكل من المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة على الاتزان الكيميائي عند ثبوت درجة الحرارة بالجدول التالي:

العامل المؤثر	حالة الإتزان	قيمة ثابت الإتزان
زيادة تركيز المتفاعلات	ينزاح الإتزان نحو اليمين	لا تتغير
زيادة تركيز النواتج	ينزاح الإتزان نحو اليسار	
نقص تركيز المتفاعلات	ينزاح الإتزان نحو اليسار	
نقص تركيز النواتج	ينزاح الإتزان نحو اليمين	

ث. تأثير تغيير الضغط على الاتزان:

العامل المؤثر	نوع التفاعل	حالة الإتزان	ثابت الإتزان
زيادة الضغط	($\Delta n > 0$)	ينزاح الإتزان نحو اليسار	لا تتغير قيمة ثابت الإتزان
زيادة الضغط		ينزاح الإتزان نحو اليمين	
نقص الضغط	($\Delta n < 0$)	ينزاح الإتزان نحو اليمين	
نقص الضغط		ينزاح الإتزان نحو اليسار	
زيادة الضغط	($\Delta n = 0$)	لا يؤثر	
نقص الضغط		لا يؤثر	

واختصار هذا الجدول أنه:

- عند زيادة الضغط فإن الإتزان ينزاح الى الجهة (يمين أو يسار - نواتج أو متفاعلات) التي فيها عدد المولات الغازية الأقل.
- وعند نقصان الضغط فإن الإتزان ينزاح الى الجهة التي فيها عدد المولات الغازية الأكثر.
- وعند تساوي عدد المولات الغازية في النواتج وعدد المولات الغازية في المتفاعلات فإن الضغط لا يؤثر على موضع الإتزان زاد أو نقص.

الأمر يمكن جمعها كيميائياً في المعادلة التالية: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

وعند الإتزان فإن: ($\Delta G = 0, Q = K$)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \Leftrightarrow 0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$
$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \Leftrightarrow \Delta G^\circ = - 2.303 RT \log K$$

ويسمى K بثابت الإتزان التيرموديناميكي وقد يكون معبراً عنه بالتراكيز المولارية فيصبح القانون:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_c$$

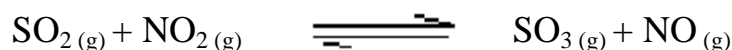
وقد يكون معبراً عنه بالضغط الجزئية كما في حالة الغازات:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_p$$

سلسلة التمارين (مدخل حول التوازنات)

تمرين 1 :

درس التفاعل الكيميائي التالي عند درجة حرارة ما :



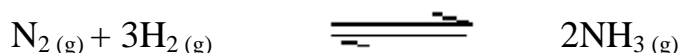
وتبين أنه يحتوي على مايلي عند الإتزان:

0,6mol من SO_2 0,3 mol من NO_2 1,1 mol من SO_3 0,8 mol من NO في وعاء سعته 1L.

1. أكتب ثابت توازن التفاعل.
2. أحسب ثابت توازن التفاعل.
3. إذا وضعت الكميات السابقة في وعاء حجمه 2l فهل يؤثر ذلك في ثابت الاتزان؟

تمرين 2 :

ليكن التفاعل التالي :

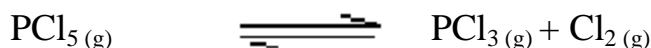


عند خلط N_2 , H_2 بنسبة مولية (1:3) وعند ضغط 100 atm ودرجة حرارة 300°C كانت النسبة المئوية الحجمية للأمونيا 52% عند الاتزان .

- 1- كم تبلغ الضغوط الجزئية لكل من H_2 , N_2 , NH_3 عند الاتزان ؟
- 2- أحسب K_c , K_p لهذا النظام.

تمرين 3 :

ليكن التوازن التالي في الطور الغازي عند 500°K :



له ثابت التوازن $K_c = 0.04$ في إناء حجمه 5l ندخل فيه 0.2mol من $\text{PCl}_5(\text{g})$ و 0.1mol من

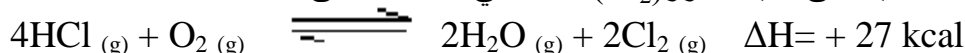
PCl_3

أحسب:

- 1- تركيب الخليط عند التوازن .
- 2- الضغط الكلي في الإناء عند التوازن .
- 3- الضغط الجزئي للمركبات عند التوازن .
- 4- قيمة K_p عند 500°K

تمرين 4 :

ما أثر العوامل التالية على كمية الكلور (Cl_2) الناتجة في التفاعل التالي:



أ- رفع درجة الحرارة. ب- خفض درجة الحرارة. ج- زيادة تركيز الأوكسجين . د- زيادة حجم الوعاء

تمرين 5 :

ليكن التوازن الكيميائي عند 418 K

نضع في إناء 1 mol من $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)}$ عندما يتوقف التفاعل تكون قيمة الضغط تساوي 10 atmيكون معامل التفكك $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)}$ يكون مساويا الى 0,62.1- أكتب عبارة ثابت التوازن $K_p(T)$ بدلالة معامل التفكك.2- أحسب ثابت الإتزان K_p عند 418 K .

3- حدد مولات كل غاز عند الاتزان

4- أحسب التغير في الأنتالبية الحرة القياسية للإتزان عند 418 K .

5-

أ. هل التفاعل في الاتجاه الأمامي (1) تلقائي عند 418 كعلل.

ب. ماهو التأثير الناتج عن ارتفاع الضغط .علل.

ت. في أي اتجاه ينزاح التوازن عند إضافة 0,5 mol من $\text{C}_2\text{H}_4(g)$.علل.

تمرين 6 :

احسب (ΔG°) عند كل درجة حرارة للتفاعل التالي:

(I)	$2\text{Cl}_{(g)} \rightleftharpoons \text{Cl}_2(g)$	$K_{p1} = 10^{-37}$	25 °C
(II)	$2\text{Cl}_{(g)} \rightleftharpoons \text{Cl}_2(g)$	$K_{p2} = 4,2 \cdot 10^{-5}$	1000 °C

حلول التمارين

تمرين 1 :



$$K_C = \frac{[SO_3][NO]}{[SO_2][NO_2]} \Rightarrow K_C = \frac{\left[\frac{1.1}{1}\right]\left[\frac{0.8}{1}\right]}{\left[\frac{0.6}{1}\right]\left[\frac{0.3}{1}\right]} = 4.89$$

بما أن عدد المولات المتفاعلة تساوي عدد المولات الناتجة أي $n = 0$ إذن ليس للحجم تأثير على قيمة ثابت الاتزان.

تمرين 2:

1. الضغوط الجزئية عند الاتزان:

$$P_T = P_{NH_3} + P_{N_2} + P_{H_2}$$

النشادر يشغل 52% نسبة حجمية أي ضغط النشادر الجزئي هو: $P_{NH_3} = 52 \text{ atm}$.

الضغط الجزئي للغازين المتبقيين هو: $P_{N_2(R)} = P_{H_2(R)} = 100 - 52 = 48 \text{ atm}$

$$H_2 = \frac{3}{4}, N_2 = \frac{1}{4}$$

(لان عدد المولات يساوي أربعة) إذن:

$$P_{H_2} = 48 \times \frac{3}{4} = 36 \text{ atm}, P_{N_2} = 48 \times \frac{1}{4} = 12 \text{ atm}.$$

2. حساب K_C :

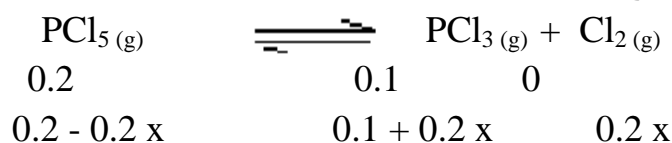
$$K_C = K_P (1/RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_P = (P_{NH_3})^2 / (P_{N_2})(P_{H_2})^3 = 4.83 \times 10^{-3}$$

$$K_P = 4.83 \times 10^{-3}$$

$$n = -2 \text{ mol}, R = 0.082 \text{ atm.l/mol.K}, T = 573 \text{ K} \Rightarrow K_C = 10.66$$

تمرين 3 :

1. إيجاد تركيب المزيج عند الاتزان

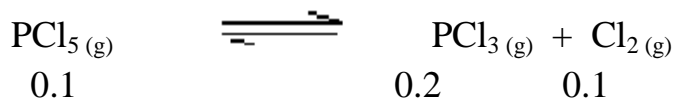


$$K_C = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\left(\frac{0.1+0.2x}{5}\right)\left(\frac{0.2x}{5}\right)}{\left(\frac{0.2-0.2x}{5}\right)} = 0.04$$

$$\Rightarrow 0.04x^2 + 0.06x - 0.04 = 0$$

$$\Rightarrow x = 0.5 \text{ (الحل الموجب)}$$

وعليه يصبح تركيب المزيج كمايلي:



2. الضغط الكلي للمزيج عند الاتزان:

$$P_T V_T = n_T RT \Rightarrow P_t = 3,28 \text{ atm}$$

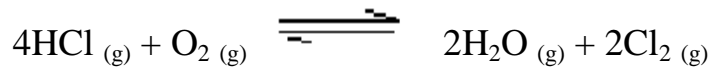
3. ايجاد الضغوط الجزئية عند الاتزان:

$$P_i V_T = n_i RT \Rightarrow P_{PCL_5} = 0,82 \text{ atm}, P_{PCL_3} = 1,64 \text{ atm}, P_{Cl_2} = 0,82 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{PCL_3} P_{Cl_2}}{P_{PCL_5}} = 1,64$$

4. ايجاد قيمة K_p

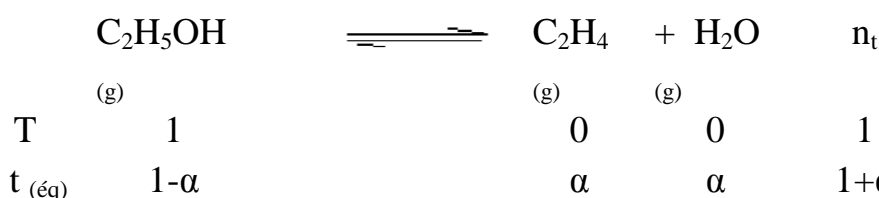
تمرين 4 :



$$n_R = 5, \quad n_P = 4 \Leftrightarrow \Delta n_{(g)} = -1 \quad \text{بما أن:}$$

- رفع درجة الحرارة : تقل كمية الكلور (ينزاح الإتزان نحو اليسار – المتفاعلات).
- خفض درجة الحرارة : تزداد كمية الكلور (ينزاح الإتزان نحو اليمين – النواتج).
- زيادة تركيز الأكسجين : تزداد كمية الكلور (ينزاح الإتزان نحو اليمين – النواتج).
- زيادة حجم الوعاء : تقل كمية الكلور (ينزاح الإتزان نحو اليسار – المتفاعلات).

تمرين 5 :

1. كتابة $K_p(T)$ بدلالة α :

$$P_i = \chi_i \times P_t \quad \chi_i = \frac{n_i}{T} \quad \text{حيث} \quad \text{بما أن}$$

$$K_p = \frac{P_{CH_4} \times P_{H_2O}}{P_{C_2H_5OH}}$$

$$K_p = \frac{\alpha \cdot P \cdot \alpha \cdot P (1+\alpha)}{(1+\alpha) \cdot (1+\alpha) \cdot (1-\alpha) \cdot P} = P \cdot \frac{\alpha^2}{(1+\alpha) \cdot (1-\alpha)} \Rightarrow K_p = \frac{P \cdot \alpha^2}{1-\alpha^2}$$

2. حساب $K_p(418)$:

$$K_p(418) = \frac{10 \cdot (0,62)^2}{1 - (0,62)^2} = 6,24 \text{ atm}$$

3. عدد مولات كل غاز :

$$n_{(C_2H_5OH)} = 1 - \alpha = 1 - 0,62 = 0,38 \text{ mol}$$

$$n_{(CH_4)} = n_{(H_2O)} = \alpha = 0,62 \text{ mol}$$

4. حساب ΔG° :

$$\ln K_p = \Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_p = -2 \cdot 418 \cdot \ln 0,62 = 399,64 \text{ Cal}$$

$$\Rightarrow -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

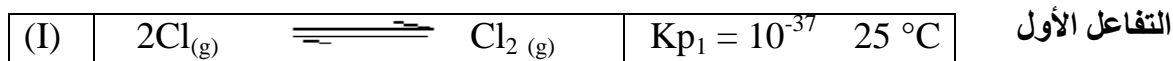
$$\Delta G^\circ = 399,64 \text{ Cal} \Leftrightarrow \Delta G^\circ > 0$$

5. أ. التفاعل في الإتجاه المباشر (الأمامي) (1) غير تلقائي لأن $\Delta G^\circ > 0$

ب . إرتفاع الضغط يزيح الإتزان في إتجاه تناقص عدد المولات الغازية أي ينزاح الإتزان في الإتجاه (2) العكوس.

ج . إضافة 0,5 mol من $CH_4(g)$ ينزاح الإتزان في الإتجاه العكسي (2).

تمرين 6 :

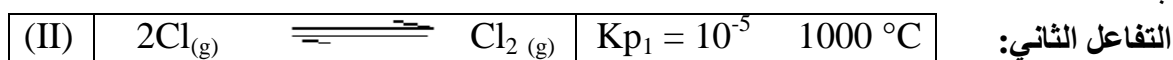


لحساب قيمة (ΔG°) نتبع العلاقة:

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K_p \Leftrightarrow \Delta G^\circ = - (8.314 \text{ J/K.mol}) (298 \text{ K}) (\ln 1 \times 10^{-37}) = + 2.11 \times 10^5 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = + 211 \text{ kJ}$$

و بالتالي فإن التفاعل السابق لا يحدث (غير تلقائي) عند درجة الحرارة $25^\circ C$ بسبب أن قيمة التغير في الطاقة الحرة بالموجب. لذلك لا يمكن لجزيئات غاز الكلور أن تتفكك إلى ذرات غاز الكلور عند هذه الدرجة



لحساب قيمة (ΔG°) نتبع العلاقة:

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K_p \Leftrightarrow \Delta G^\circ = - (8.314 \text{ J/K.mol}) (1373 \text{ K}) (\ln 1 \times 10^{-5}) = + 1,067 \times 10^5 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = + 106,7 \text{ kJ}$$

و بالتالي فإن التفاعل السابق لا يحدث (غير تلقائي) عند درجة الحرارة $1000^\circ C$ بسبب أن قيمة التغير في الطاقة الحرة بالموجب. لذلك لا يمكن لجزيئات غاز الكلور أن تتفكك إلى ذرات غاز الكلور عند هذه الدرجة.

وبالمقارنة بين قيمتي التغير في الطاقة الحرة عند درجتى الحرارة نلاحظ أنه عند درجة الحرارة الأعلى ($1000^\circ C$) فإن قيمة الطاقة الحرة (ΔG°) أكثر سالبية (أقل) من قيمة الطاقة الحرة عند درجة الحرارة الأقل ($25^\circ C$).

تمارين إضافية

تمرين 1 :

ليكن التفاعل التالي: $SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g)$
 ثابت الاتزان لهذا التفاعل يساوي 9,2 عند الدرجة 700 K و $\Delta H = -10,3 \text{ Kcal}$
 أ. أعط عبارة K_p .

ب. أحسب K_p عند الدرجة 530 K.

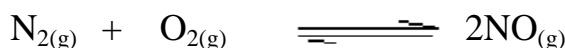
ت. أعط شروط الإتزان.

ث. أحسب الإنتالبية الحرة القياسية ΔG° للتوازن عند الدرجة 530 K.

ج. أحسب الإنتروبي الحرة القياسية ΔS° (باعتبار ΔS° للتفاعل ثابتة بين 700 K و 530 K).

تمرين 2 :

تم تحضير اكسيد الأزوت عند 500 K و 1 atm وفق التفاعل التالي:



1- اذا كان عدد المولات الابتدائية لكل من O_2 و N_2 مساويا الى 1 mol. احسب ثابت الاتزان

K_p بدلالة معامل التفكك α .

2- ما هو اتجاه سير الاتزان عند.

أ- ارتفاع الضغط.

ب- انخفاض كمية الأكسجين.

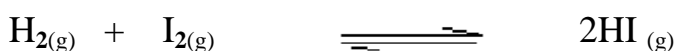
3- حدوث التفاعل عند 800 K يتبعه انخفاض في تركيز الأزوت. هل تفاعل التحضير هذا ناشر

للحرارة؟ علل.

4- عند 500 K يكون $K_c = 4$. اوجد قيمة K_p عند هذه الحرارة

تمرين 3 :

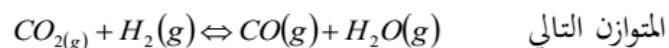
عند $500^\circ C$ معامل التفكك ايود الهيدروجين HI يكون مساويا الى 0.5.



- احسب قيمتي K_p و K_c عند الاتزان.

تمرين 4 :

عند تسخين 2مول من CO_2 مع 3 مول من غاز H_2 في إناء سعته 16.4 لتر عند الدرجة 400K نحصل على التفاعل



أحسب 1/- الضغط الجزئي الابتدائي للغازين CO_2 و H_2 وكذلك الضغط الكلي في الإناء

2/- الضغوط الجزئية لكل غاز عند التوازن وذلك باستخدام الجزء المتفكك (X) من الغازات المتفاعلة

علما أن $K_p = 2$ عند الدرجة 400K

3/- الثابت K_c للتوازن عند نفس درجة الحرارة

تمرين 5 :

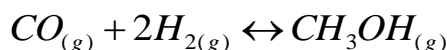
نذكر أن وحدة الضغوط هي (atm) ووحدة درجة الحرارة هي (K) :
تعطى ثوابت الضغوط (Kp) للتوازنات التالية بالعلاقات:

(I)	$2 C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)}$	$\ln Kp (1) = \frac{26860}{T} + 21$
(II)	$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$	$\ln Kp (2) = \frac{47380}{T} + 0,1$
(III)	$CO_{2(g)} + C_{(s)} \rightarrow 2CO_{(g)}$	$\ln Kp (3) = ?$

- أ. أكتب عبارة ثابت التوازن (3) $\ln Kp$ للتوازن المعادلة (III) بدلالة T .
ب. أحسب (3) Kp وذلك في $500^{\circ}C$.
- أحسب ΔH° للتفاعلات (I) ، (II) و (III) إذا أجريت في ضغط ثابت .
- ليكن التفاعل (III) السابق نطلق من 1mol من $CO_{2(g)}$ وكمية واحدة من $C_{(s)}$ تحت ضغط إجمالي يساوي 1 atm .
- أحسب درجة حرارة التي يجب الحفاظ عليها للحصول على مزيج يتكون من 50% CO_2 و 50% CO .

تمرين 6 :

للتخفيف من تلوث الجو، يفكرون في استعمال الميثانول وقوداً للسيارات. يُنتج الميثانول حسب التفاعل: .



أجروا ثلاث تجارب:

- التجربة الأولى:** أجريت في درجة حرارة $210^{\circ}C$.
إلى وعاء فارغ حجمه 1 لتر أدخلوا 1 مول $CO_{(g)}$ و 2,6 مول $H_{2(g)}$. وصلت المجموعة إلى حالة اتزان. في هذه الحالة كان في الوعاء 0.9 مول $CH_3OH_{(g)}$.
- أ. أكتب تعبيراً لثابت الاتزان .

- ii. إحسب قيمة ثابت الاتزان في $210^{\circ}C$. فصل حساباتك .
 - iii. هل حتى الوصول إلى حالة اتزان، ارتفع الضغط في الوعاء أم انخفض أم لم يتغير؟ علّل .
2. بعد مرور فترة ما، رفعوا درجة الحرارة في الوعاء. عندما وصلت المجموعة مرة أخرى إلى اتزان، كان في الوعاء أقل من 0.9 مول $CH_3OH_{(g)}$.
- هل إنتاج الميثانول هو تفاعل ماص للحرارة (إندوثيرمي) أم مشع للحرارة (إكسوثيرمي)؟ علّل .

- التجربة الثانية:** أجريت في درجة حرارة $210^{\circ}C$.
إلى وعاء فارغ حجمه 10 لتر أدخلوا مخلوط الغازين $CO_{(g)}$ و $H_{2(g)}$. عندما وصلت المجموعة إلى حالة اتزان، كان في الوعاء 2 مول $CO_{(g)}$ و 4 مول $H_{2(g)}$.
1. جد تركيز $CH_3OH_{(g)}$ في حالة الاتزان. فصل حساباتك .

- التجربة الثالثة:** أجريت في درجة حرارة $210^{\circ}C$. في وعاء فارغ حجمه 1 لتر .
فحصوا تركيب الغازات في الوعاء، عندما لم تصل المجموعة إلى حالة اتزان. في لحظة الفحص كان في الوعاء 0.4 مول $CO_{(g)}$ و 0,3 مول $H_{2(g)}$ و 0,6 مول $CH_3OH_{(g)}$. وصلت المجموعة إلى حالة اتزان.

2. ما هو تركيز $CH_3OH_{(g)}$ في حالة الاتزان: أكبر من 0,6 مول للتر أم أصغر من 0,6 مول للتر أم مساوٍ لـ 0,6 مول للتر؟ علّل وفصل حساباتك .

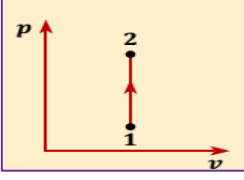
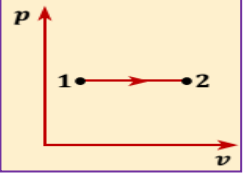
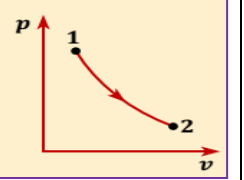
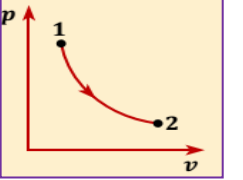
المراجع

- 1- نوي خليفة المشهداني، عمار هاني الدجيلي: الكيمياء الفيزيائية العامة، مديرية دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل، 1987.
- 2- الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج: أساسيات في الكيمياء العامة، المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني، المملكة العربية السعودية
- 3- كمرشو عباس " محاضرات في الديناميك الحراري " مطبوعة جامعية 2018 ، ورقلة.
- 4- علاوي مسعودة " دروس في الترموديناميك " مطبوعة جامعية 2014 ، ورقلة.
- 5- R. Ouahes, B. Devallez "Chimie Générale" ISBN: 978.9961.0.0648.1, Edition: 1. 03. 3043, Office des Publications Universitaires, 2013, Alger.
- 6- R. Didier "Chimie Générale" ISBN: 2-85206-939-3, Technique et Documentation-Lavoisier, 1984, Paris.
- 7- J. N. F. E. Julien "Thermodynamique Bases et Applications" ISBN: 210 007251X, Dunod, 2005, Paris.
- 8- N. Khadija, R. Kniazeva, A. Cherkaoui et E. O. Fouzia "Exercices et Problèmes Corrigés de Thermodynamique Chimique" Polycopie.
- 9- Paul-Louis Fabre " Thermodynamique et cinétique chimique – Résumé de cours et Exercice corrigés" ISBN: 2-7298-6764-3, 15^e Edition marketing S.A, 1998, Paris.

جدول الأبعاد و الوحدات و الرموز

التعبير في SI	الوحدة		الأبعاد (الكميات الفيزيائية)	
	الحرف الرمزي	الإسم	الحرف الرمزي	الإسم
s	s	الثانية	t	الزمن
10^{-3} m^3	l	الليتر	V	الحجم
Kg	Kg	الكيلوغرام	m	الكتلة
mol	mol	المول	n	عدد المولات
$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	السليزيوس	T	درجة الحرارة
Kg.m.s^{-2}	N	النيوتن	F	القوة
N.m^{-2}	Pa	الباسكال	P	الضغط
N.m	J	الجول	E	الطاقة
J.s^{-1}	W	الوات	P	القدرة
N.m	J	الجول	W	العمل
N.m	J	الجول	Q	الحرارة

مقارنة بين العمليات الترموديناميكية

العملية V= Const	العملية الإيزوبارية P= Const	العملية الإيزوترمية T= Const	العملية الإديباتية P.V= Const	العملية
				الأشكال
$\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1}$	$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$	$\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1}{V_2}$	$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$ $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$ $\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma}$	المتغير ت
$\delta W = -P \cdot dV$ w=0	$\delta W = -P \cdot dV$ $\delta W = -nR \cdot dT$ w=-P (V ₂ - V ₁) w=-nR (T ₂ - T ₁)	$\delta W = -P \cdot dV$ $\delta W = -nRT \cdot \frac{dV}{V}$ w = -nRT . ln $\frac{V_2}{V_1}$ w = -nRT . ln $\frac{P_2}{P_1}$	$\delta W = -P \cdot dV$ w = $\frac{1}{\gamma-1} (P_1 V_1 - P_2 V_2)$ w = n . C _v . ΔT	العمل المبدول (W)
$\delta Q = n C_v \cdot dT$ Q = n C _v (T ₂ - T ₁)	$\delta Q = n C_p \cdot dT$ Q = n C _p (T ₂ - T ₁)	$\delta Q = -\delta W$ Q = - W	$\delta Q = 0$ Q = 0	كمية الحرارة (Q)
dH=dU+V.dP dH=dU+nRT.dT ΔH= n C _p (T ₂ - T ₁)	dH=n C _p .dT ΔH= n C _p (T ₂ - T ₁)	dH=0 ΔH=0	dH=VdP dH=n C _p .dT ΔH= n C _p (T ₂ - T ₁)	الانتالبي (ΔH)
dU=n C _v .dT ΔU= n C _v (T ₂ - T ₁)	dU= δQ+ δW dU=n C _v .dT ΔU= nC _v (T ₂ - T ₁)	dU=0 ΔU=0	dU= δQ+ δW dU=n C _v .dT ΔU= n C _v (T ₂ - T ₁)	الطاقة الداخلية (ΔU)

الجدول الدوري للعناصر

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.kjf-split.hr/periodni/fr/>

PÉRIODE	GROUPE I		GROUPE II A										GROUPE III A										GROUPE IV A						GROUPE V A						GROUPE VI A						GROUPE VII A						GROUPE VIII A																																																							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
1	1.0079																		4.0026																																																																																			
2	3 6.941	4 9.0122																	10.811	12.011	14.007	15.999	18.998	20.180																																																																														
3	11 22.990	12 24.305																	26.982	28.086	30.974	32.065	35.453	39.948																																																																														
4	19 39.098	20 40.078	21 44.956	22 47.867	23 50.942	24 51.996	25 54.938	26 55.845	27 58.933	28 58.693	29 63.546	30 65.39	31 69.723	32 72.64	33 74.922	34 78.96	35 79.904	36 83.80																																																																																				
5	37 85.468	38 87.62	39 88.906	40 91.224	41 92.906	42 95.94	43 (98)	44 101.07	45 102.91	46 106.42	47 107.87	48 112.41	49 114.82	50 118.71	51 121.76	52 127.60	53 126.90	54 131.29																																																																																				
6	55 132.91	56 137.33	57-71	72 178.49	73 180.95	74 183.84	75 186.21	76 190.23	77 192.22	78 195.08	79 196.97	80 200.59	81 204.38	82 207.2	83 208.98	84 (209)	85 (210)	86 (222)																																																																																				
7	87 (223)	88 (226)	89-103	104 (261)	105 (262)	106 (266)	107 (264)	108 (277)	109 (268)	110 (281)	111 (272)	112 (285)	114 (289)																																																																																									

Lanthanides

57 138.91	58 140.12	59 140.91	60 144.24	61 (145)	62 150.36	63 151.96	64 157.25	65 158.93	66 162.50	67 164.93	68 167.26	69 168.93	70 173.04	71 174.97
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LANTHANE	CÉRIUM	PRASEODYME	NÉODYME	PROMÉTHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTÉRIUM	LUTÉTIUM

Actinides

89 (227)	90 232.04	91 231.04	92 238.03	93 (237)	94 (244)	95 (243)	96 (247)	97 (247)	98 (251)	99 (252)	100 (257)	101 (258)	102 (259)	103 (262)
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMÉRICIUM	CURIUM	BERKÉLIUM	CALIFORNIUM	EINSTEINIUM	FERMIIUM	MENDELÉVIUM	NOBÉLIUM	LAWRENCIUM

(1) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 667-683 (2001)
La masse atomique relative est donnée avec 6 chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande.
Toutefois, pour les trois éléments Th, Pa et U qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

Editor: Michel Dittia