الكيمياء الفيزياوية (المرحلة الثانية)

الفصل الأول إعداد دكتور رائد طارق غانم

الغازات كلية التربية للعلوم الصرفة

1- الوحدات:- تعتبر الوحدات من الأمور الأساسية والمهمة في الكيمياء الفيزياوية أذا إنها تعطي دلالات عن القيم التي تدخل في القانون الفيزياوي لذا من الواجب على الطالب معرفة معنى كل وحدة وعلى ماذا تدل.

أنواع الوحدات :- هناك نظامين من الوحدات

1 -نظام C.G.S (السنتمتر- غرام- ثانية)

2 -نظام M.K.S (المتر- كيلو غرام- ثانية) كذلك يسمى هذا النظام SI والذي استخدم كنظام دولي.

ولمعرفة معنى كل وحدة يجب معرفة رمزها من خلال الجدول التالي :-

الكمية الفيزياية	الرمز	اسم الوحدة الدولية	رمز الوحدة SI	رمز الوحدة CGS
الطول (Length)	L	متر	m	cm
الكتلة (Mass)	m	كيلو غرام	Kg	g
الزمن (Time)	t	ثانية	s	s
درجة الحرارة الثرموداينميكية (Temperature)	T	كلفن	K	K
كمية المادة	n	مول	mol	mol

Physical Quantity	Name	Symbol	SI Unit
Energy	Joule	J	$Kg.m^2.s^{-2}$
Force	Newton	N	$Kg.m.s^{-2}$
Power	Watt	W	$Kg.m^2.s^{-3}$
Electric charge	Coulomb	C	A.s
Electrical resistance	Ohm	Ω	$Kg.m^2.s^{-3}.A^{-2}$
Electrical potential difference	Volt	V	$Kg.m^2.s^{-3}.A^{-1}$

القوة Force (F) :- تعرف القوة بوحدات نظام C.G.S بدلالة الداين (dyn) وهو القوة اللازمة لإعطاء كتلة 1غم تعجيلا قدره 1سم.ثا$^{-2}$

$$dyn = 1gm.cm.S^{-2}$$

اما في نظام SI القوة تمثل بوحدة النيوتن، وهو القوة اللازمة لإعطاء 1كيلوغرام تعجيلا قدره 1متر.ثا$^{-2}$

$$N = 1Kg.m.S^{-2}$$

$N = 10^5$ dyn (تحويل من نظام إلى أخر)

الضغط Pressure (P) :- يعرف بأنه القوة المسلطة على مساحة معينة .

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

P= dyn.cm^{-2} بنظام C.G.S

P= N.m^{-2} بنظام SI

كذلك اذا أردنا حساب الضغط (atm) فيزيائية بالمعنى الأخر فهو يمثل الضغط المسلط من قبل عمود من الزئبق طوله 76 cm وكثافته 13.595 g.cm^{-3} في مكان يكون التعجيل الأرضي مساويا 980 cm.S^{-2} .

$$P = L.d.g$$

= cm.g.cm^{-3}.cm.S^{-2}

= g.cm^{-1}.S^{-2} (C.G.S)

= Kg.m^{-1}.S^{-2} (SI)

Pa=N.m^{-2}(باسكال)

P= dyn.cm^{-2}

= g.cm.S^{-2}.cm^{-2}

= g.cm^{-1}.S^{-2}

الطاقة Energy (E):- هي القابلية على اداء الشغل الذي يساوي **القوة × المسافة**

E= F.A

E= dyn.cm **C.G.S**

E= N.m **SI** J=N.m

Joule= 10^7 erg (تحويل من نظام الى اخر)

المول الكيميائي mole (mol):- ان المول الكيميائي لاي مادة هو كتلة المادة التي تحتوي على نفس العدد من الذرات أوالجزئيات الذي يحيويه 12g من الكاربون $^{12}_{6}C$. وقد وجد عمليا ان عدد الذرات في هذه الكمية $^{12}_{6}C$ هي **6.02217×10^{23}** ويدعى هذا العدد **بعدد أفكادرو** والذي يكون بدون وحدات .

$$n = \frac{wt}{M.wt} = \frac{g}{g.mol^{-1}} = mol$$

تقسيم هذا العدد على المول نحصل على ثابت افوكادرو $N_o=6.022\times10^{23}mol^{-1}$.

الكتلة المولارية للمادة هي الكتلة لكل مول .

الكتلة المولارية $H_2=1.0079\ g.mol^{-1}$

العدد الكلي للجزئيات= N×n (عدد المولات × عدد أفكادرو)

2- الخواص العامة للغازات:-

تمتلك الغازات حركة انتقالية ذات قوى كافية للتغلب على قوى الترابط الجزيئي. لذلك يمتلك الغاز حركة عشوائية في جزئياته في جميع الاتجاهات مع تميزها بسرعة كبيرة. لذلك فهي لا تمتلك حجم ثابت ولا شكل ثابت وبناء عليه فان الأطوار الغازية تمتاز بانضغاطها الشديد. بالإضافة لذلك فان الحركة العشوائية للجزئيات وسرعتها يعطيها ميزة التصادم بين بعضها وجدران الوعاء الذي يحتويه مما يجعلها تمتاز بامتلاكها ظاهرة الضغط.

توجد المادة بثلاث حالات :- 1- الحالة الصلبة (حجم ثابت ، شكل ثابت)

2-الحالة السائلة (حجم ثابت ، شكل متغير)

3-الحالة الغازية (حجم متغير، شكل متغير)

تصنف الغازات الى نوعين هما:-

1 - الغازات المثالية The Ideal gases
2 - الغازات الحقيقية The Real gases

صفات الغازات المثالية:- يطيع الغاز المثالي قوانين (بويل،شارل غي لوساك،أفكادرو،دالتون للضغوط الجزيئية،أماغات،كراهام للانتشار) بينما الغاز الحقيقي يشذ عن هذه القوانين.

1 - **قانون بويل Boyle's low :-** " عند ثبوت درجة الحرارة يتناسب حجم كمية معينة من الغاز عكسيا مع الضغط "

$$V\alpha\frac{1}{P}\Rightarrow VP=ثابت$$

عند وجود غازين نحصل على القانون التالي $V_1P_1=V_2P_2$

2 - **قانون شارل Charie's law :-** " حجم كمية معينة من الغاز يتناسب طرديا مع درجة الحرارة عند ثبوت الضغط "

$$P\alpha T\Rightarrow\frac{P}{T}=ثابت$$

عند وجود غازين نحصل على القانون $\frac{P_1}{T_1}=\frac{P_2}{T_2}$ or $\frac{V_1}{T_1}=\frac{V_2}{T_2}$

درجة الحرارة تقاس بالسيليزية C^o ولكن في حالة الغازات تقاس بالكلفن K^o (المطلقة) ويعود سبب ذلك الى امتلاك الغاز للضغط .

$T_{(K)}=t_{(C)}+273.15$

3 - **قانون أفكادرو Avogadro's law :-** " عند نفس الظروف من درجة الحرارة والضغط تحتوي حجوم متساوية لعدد من الغازات المختلفة على نفس العدد من الجزيئيات "

$$V\alpha n\Rightarrow\frac{V}{n}=ثابت$$

$$n=\frac{N}{N_o}$$

4- **القانون العام للغاز المثالي :-** استنادا إلى قوانين بويل وشارل وأفكادرو

$$V\alpha\frac{1}{P}, V\alpha T, V\alpha n$$

$$V\alpha\frac{nT}{P} \Rightarrow PV = nRT$$

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

عند ظروف قياسية (ظ.ق) يمكن إيجاد قيمة ثابت الغاز

$$R = \frac{(1atm)(22.414liter)}{(1mol)(273.15K^o)}$$

(C.G.S)

V=22.4liter

P=1atm

T=273.15K^o

n=1mol

R= 0.082 L.atm.mol^{-1}.K^{-1}

R= 0.082 dm^3.atm.mol^{-1}.K^{-1}

(SI)

$$R = \frac{(1.0132\times10^5 N.m^{-2})(22.414\times10^{-3}m^3)}{(1mol)(273K^o)}$$

R=8.314 N.m.K^{-1}.mol^{-1}

R=8.314 J. K^{-1}.mol^{-1}

1Cal=4.184 Joule

R=1.987 Cal.K^{-1}.mol^{-1}

5- قانون دالتون للضغوط الجزئية:- "كل غاز في مزيج من الغازات يسلط نفس الضغط كما لو كان يشغل الوعاء لوحده "

لذا فان الضغط الكلي يعطى ب

$P_T = P_1+P_2+P_3$.....

$$= n_1\frac{RT}{V} + n_2\frac{RT}{V}$$

$$= (n_1 + n_2)\frac{RT}{V}$$

$$P_i = \frac{n_1}{n_1 + n_2} P_T$$

$P_i = X_i P_T$ الكسر المولي=X

6- قانون أماغات للحجوم الجزئية :-

" يعرف الحجم المولاري لأي غاز في مزيج من الغازات انه الحجم الذي يمكن للغاز ان يشغله عند وجوده لوحده في وعاء ما تحت ضغط ودرجة حرارة معينين".

$$V_1 = n_1 \frac{RT}{P} \quad , V_2 = n_2 \frac{RT}{P}$$

7- قانون كراهام للانتشار :-

" تعرف عملية سريان الغاز من منطقة الضغط العالي إلى منطقة الضغط الواطئ خلال حاجز مسامي أو أنبوب ضيق القطر بالانتشار. أما إذا كان تحرك أو سريان جزئيات الغاز من خلال ثقب صغير منتظم تدعى بعملية الاندفاق ".

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$$

v_1 = سرعة انتشار الغاز الاول

d = كثافة الغاز الاول

$$d = \frac{wt}{V}$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2.wt}{M_1.wt}}$$

$M_1.wt$ = الوزن الجزيئي للغاز الأول

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{M_2.wt}{M_1.wt}}$$

توضيح :-

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{wt}{M.wt}$$

$$P\,M.wt = \frac{wt}{V}RT$$

$$P\;M.wt = dRT$$

مثال:- ما سرعة الانتشار النسبي لجزيئات الهيدروجين مقارنة بجزيئات الأوكسجين عند نفس درجة الحرارة؟

الحل:-

$$\frac{v_{H_2}}{v_{O_2}} = \sqrt{\frac{M_{O_2}.wt}{M_{H_2}.wt}}$$

M_{O2}=32 mol

M_{H2}=2 mol

$$\frac{v_{H_2}}{v_{O_2}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = \sqrt{16} = 4$$

إذن جزيئات الهيدروجين تنتشر أسرع من جزيئات الأوكسجين بأربع مرات.

النظرية الحركية للغازات المثالية:-

يتكون الغاز من دقائق صغيرة تتحرك في جميع الاتجاهات بسرعة عالية وتصطدم خلال حركتها بعضها مع بعض ومع جدران الوعاء الذي يحتويها، لذا فان النموذج الحركي للغاز المثالي يكون بالمواصفات التالية:-

1- يتكون الغاز من عدد كبير من الدقائق الصغيرة جدا (الجزئيات) ويهمل حجم هذه الجزئيات.

2- تطيع هذه الدقائق خلال حركتها قوانين نيوتن للحركة F=m.a .

3- تمتلك هذه الدقائق طاقة حركية نتيجة لحركتها.

4- لا توجد قوى تجاذب بين الدقائق.

5- تعد تصادمات هذه الدقائق مرنة (الطاقة قبل التصادم = الطاقة بعد التصادم).

6- يعرف ضغط الغاز انه محصلة عدد التصادمات لجزئياته على جدران الوعاء.

7- تؤدي زيادة درجة الحرارة إلى زيادة سرعة الجزئيات مما يزيد ضغط الغاز.

عدد الجزئيات =N

كتلة الجزئية = m

سرعة الجزئية = v

$v=v_x+v_y+v_z$

عزم الجزئية $= mv_x -(- mv_x)$

$= 2mv_x$

$\rightarrow \frac{mv_x^2}{L}$ (عزم الجزئية) $2mv_x \times \frac{v_x}{2L}$

$F = \frac{mv_x^2}{L}$ (لعدد من الجزئيات) $\rightarrow F = \frac{Nmv_x^2}{L}$

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

$P = \frac{Nmv_x^2}{V}$ (لاث

$PV = \frac{1}{3}Nmv^2$(

$\boldsymbol{P = \frac{2N}{3V}\left(\frac{1}{2}mv^2\right.}$

$\boldsymbol{P = \frac{2N}{3V}E_{trans}}$

$PV = nRT \rightarrow$

$\frac{2N}{3V} E_{trans} = \frac{N}{N_o}$

$\boldsymbol{E_{trans} = \frac{3RT}{2N_o}}$

$R = N_o K$

$K=1.38\times10^{-16}$ erg.K^{-1}

1.38×10^{-23} J.K^{-1}

$\boldsymbol{v^2 = \frac{3RT}{mN_o} =}$ 3

$\boldsymbol{v_{rms} = \sqrt{v^2} =}$

كتلة الجزئية = m ، الوزن الجزيئي = M $\quad$ **$M=m\times N_o$**

<u>مثال:-</u> أحسب **v_{rms}** لجزئيات الميثان عند درجة حرارة 300K ، ثم ما هي درجة الحرارة التي عندها تمتلك جزئيات الإيثان سرعة مساوية لسرعة جزئيات الميثان عند درجة الحرارة 300K .

<u>الحل:-</u>

$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

$V_{rms} = 6.8\times10^{2}$ m.s^{-1}

$6.8 \times 10^2\ m.s^{-}$

T= 562 K

توزيع ماكسويل للسرع :-

في نظرية حركية الغازات افترضنا إن جميع الجزئيات تتحرك بنفس السرعة والتي هي جذر متوسط مربع السرعة v_{rms} . ولكن في الحقيقة لا تتحرك بنفس السرعة لان غالبا ما تصطدم بعضها مع بعض ونتيجة لذلك تتبادل الجزئيات بالزخم . إذ عند اصطدام جريئتين تتحركان بسرعة معينة وبنفس الاتجاه يصبح من الممكن خلال هذا التصادم إن تنقل أحدى هاتين الجريئتين زخمها إلى الأخرى وبالنتيجة تتحرك الجزئية الأخيرة بسرعة متزايدة والسابقة تتوقف كليا.

السرعة الاكثر أحتمالا $\boldsymbol{v_{mp}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$

معدل السرعة $\overline{v} =$

مثال:- أحسب $\overline{v}$ و v_{rms} لغاز O_2 عند 300K

الحل:-

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{}$$

$= 446\ m.s^{-1}$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$v_{rms} = 4.84\times10^{2}\ m.s^{-1}$

التصادم الجزيئي ومتوسط المسار الحر:-

سرعة التصادم تعتمد على :- 1- كثافة الغاز 2- سرعة الجزيئية 3- درجة حرارة النظام 4- قطر التصادم (المسافة بين مركزي الجريئتين المتصادمتين) عند التصادم.

قطر التصادم = σ

$$Z_1 = \sqrt{2}\pi\sigma^2\bar{C}$$

$$Z_{11} = \frac{1}{2} Z_1 \left(\frac{N}{V}\right)$$

$$Z_{11} = \frac{\sqrt{2}}{2}\pi\sigma^2\bar{C}\left(\frac{N}{V}\right)^2 \quad (Collision\ .cm^{-3}.s^{-1})$$

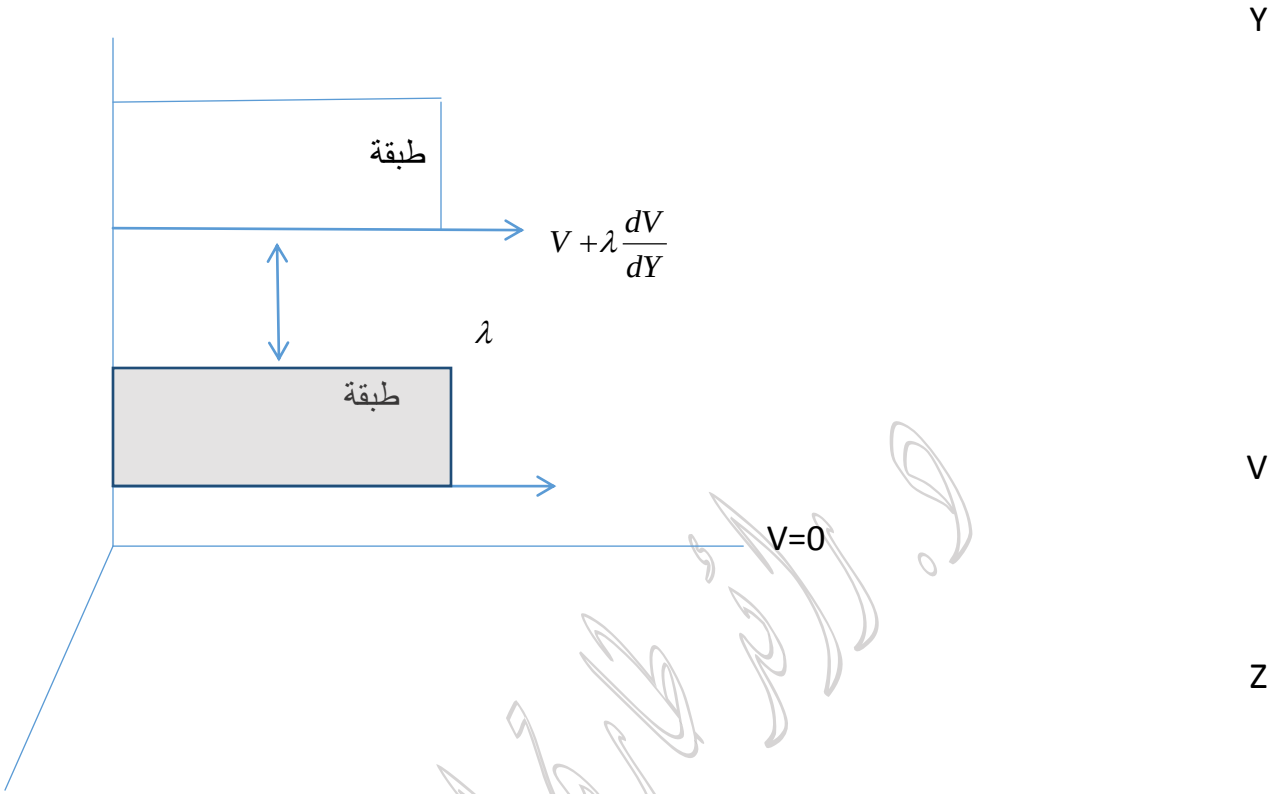
$$\lambda = \frac{\bar{C}}{Z_1} = \frac{\bar{C}}{\pi\sigma^2\bar{C}\left(\frac{N}{V}\right)} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2\left(\frac{N}{V}\right)} \quad (cm\ .Collision^{-1})$$

ان المسافة التي تقطعها الجزيئة قبل التصادم مع جزئية أخرى تسمى ((بالمسار الحر)).ويعرف متوسط المسافة المجتازة من قبل الجزيئة مابين تصادمين متعاقبين بمتوسط المسار الحر λ

ويعتمد متوسط المسار الحر على كل من حجم الجزيئة وعدد الجزيئات حيث اذا كانت الجزيئة كبيرة الحجم فالاصطدامات تكون أكثر وبالتالي فان متوسط المسار الحر سوف يقصر. وكذلك كلما زاد عدد الجزيئات أدى إلى قصر في متوسط المسار الحر .

لزوجة الغازات Viscosity of gases :-

يمكن تحليل حركة سريان الجزيئات بدلالة مجموعة من الطبقات عديمة السمك وكل طبقة تتحرك فيها الجزيئات بسرعة تختلف عن الطبقة الأخرى ، فإذا كانت المسافة بين الطبقتين متتاليتين مسافة λ حيث تمثل المسار الحر. فعند انتقال الجزيئة من طبقة ذات زخم عالي الى طبقة تكون جزيئاتها اقل زخما فان هذا الزخم سوف ينتقل الى الجزيئات البطيئة مما يزيد زخمها، إما إذا حصل العكس وانتقلت الجزيئات من الطبقة الابطأ الى الإسراع ينتج نقص في الزخم ينتج عنها اللزوجة.



$$\eta = \frac{m\overline{C}}{2\sqrt{2}\pi\sigma^2}$$

m = كتلة الجزيئة

$\overline{C}$ = متوسط معدل السرعة

σ = قطر التصادم

$\eta =$ الزوجة

$\rho =$ البواز

$$\rho = gm.cm^{-1}.s^{-1} = dyn.s\,cm^{-2}$$

$$\rho = 0.1Kg.m^{-1}.s^{-1} = 0.1N.s.m^{-2}$$

$$\eta = \frac{1}{2}d\,\overline{C}\,\lambda$$

مثال :- اذا كانت لزوجة غاز الاركون (Ar) عند 298K وضغط 1atm تساوي $22.7\times10^{-6}Kg.m^{-1}.s^{-1}$ احسب كمية σ ، λ ، Z_1 ، Z_{11} .

الحل:

$$\eta = \frac{m\overline{C}}{2\sqrt{2}\,\pi\sigma^2}$$

$$m = \frac{M}{N_o} \quad , \quad M = 0.040\,Kg.mol^{-1},\ N_o = 6.023\times10^{23}\,mol^{-1}$$

$$m = \frac{0.040}{6.23\times10^{23}} = 6.64\times10^{-26}\,Kg$$

$$\overline{C} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{8\times8.314J.mol^{-1}.K^{-1}\times298K}{3.14\times0.040Kg.mol^{-1}}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$= 397\ m.s^{-1}$

$$\sigma = \left(\frac{m\overline{C}}{2\sqrt{2}\,\pi\eta}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= \left[\frac{(397m.s^{-1})(6.64\times10^{-26}Kg)}{2\sqrt{2}\,(3.14)(22.7\times10^{-6}Kg.mol.s^{-1})}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\sigma = 3.62\times10^{-10}\,m$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2\left(\frac{N}{V}\right)}$$

$$\frac{N}{V}=\frac{N}{\frac{RT}{P}}=\frac{(6.023\times10^{23})(1atm)}{(0.082\ l.atm.mol^{-1}.K^{-1})(298\,K)}$$

$$=2.46\times10^{22}\ mol.\ l^{-1}$$

مبدأ التوزيع المتساوي للطاقة :-

$$E_{trans}=\frac{1}{2}mv^2$$

لجزيئة واحدة (لثلاث اتجاهات x,y,z)

لجزيئة واحدة

$$E_{trans}=\frac{3}{2}m\ \frac{kT}{m}=\frac{3}{2}kT$$

لمول واحد

$$E_{trans}=\frac{3}{2}\ RT$$

النوع	الطاقة الانتقالية	الطاقة الدورانية	الطاقة الاهتزازية
ذرة	$\frac{3}{2}RT$	----------	----------
جزيئة خطية	$\frac{3}{2}RT$	RT	$(3N-5)RT$
جزيئة غير خطية	$\frac{3}{2}RT$	$\frac{3}{2}RT$	$(3N-6)RT$

$E_{trans}=\frac{1}{2}mv^2$ الطاقة الخطية

$E_{rot}=\frac{1}{2}I\,w^2$ الطاقة الدورانية

$E_{vib} = \frac{1}{2}\mu V^2$ الطاقة الاهتزازية $\mu = \frac{m_1 . m_2}{m_1 + m_2}$

السعة الحرارية تحت حجم ثابت C_V :- تعرف السعة الحرارية المولارية تحت حجم ثابت C_V بأنها كمية الحرارة الممتصة بواسطة مول واحد من الغاز عند رفع درجة حرارته درجة مئوية واحدة بتسخينه تحت حجم ثابت .

أما إذا كان وزن الغاز غرام واحد فان السعة الحرارية تسمى بالحرارة النوعية.

$$\partial E = C_V \, \partial T \quad .....(1)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \quad .....(2)$$

$$C_V = \left(\frac{\frac{3}{2} R \partial T}{\partial T}\right)_V \quad .....(3)$$

غاز أحادي الذرة $C_V = \frac{3}{2} R$

$= 12.47 \ J.K^{-1}.mol^{-1}$

غاز ثنائي الذرة $C_V = \frac{3}{2} R + R + R = \frac{7}{2} R$

$=29.1 \ J.K^{-1}.mol^{-1}$

السعة الحرارية :- مدى ما يستوعبه النظام من طاقة أو مدى ما يخزنه النظام من طاقة .

ملاحظة هامة :- عند درجة حرارة الغرفة تساهم كل من الحركة الانتقالية والدورانية في قيم السعة الحرارية ، وعند درجات الحرارة العالية تؤخذ بنظر الاعتبار الحركة الاهتزازية اما عندما تصل درجة الحرارة إلى $1500K^o$ فان الحركة الالكترونية تلعب دورا مهما .

السعة الحرارية تحت ضغط ثابت C_P :- وهي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من الغاز درجة مئوية واحدة تحت ضغط ثابت .

$$C_P = C_V + R$$

$$C_P - C_V = R \quad \Rightarrow 8.314\ J.K^{-1}.mol^{-1} \ \ or \ \ 1.987\ Cal.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3} = 1.677$$

مثال:- قارن قيم السعة الحرارية تحت حجم ثابت وتحت ضغط ثابت لجزئية الأوكسجين O_2 عند درجة حرارة واطئة وعند درجة حرارة عالية .

الحل:- عند درجة حرارة واطئة علما أن جزيئة الأوكسجين خطية

$$E_T = E_{trans} + E_{rot}$$

$$= \frac{3}{2}RT + RT = \frac{5}{2}RT$$

$$C_V = \frac{5}{2}R = \frac{5}{2} \times 8.314 = 20.78\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$C_P = C_V + R = 20.78 + 8.314 = 29.09\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

عند درجة حرارية عالية

$$E_T = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib}$$

$$= \frac{3}{2}RT + RT + (3N-5)RT$$

$$= \frac{3}{2}RT + RT + RT = \frac{7}{2}RT$$

$$C_V = \frac{7}{2}R = \frac{7}{2} \times 8.314 = 29.1\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$C_P = 29.1 + 8.314 = 37.414\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

الغازات الحقيقية Real Gases :-

تطيع عدد من الغازات الحقيقية قوانين الغاز المثالي بصورة جيدة عندما تكون درجة الحرارة عالية وضغط منخفض ، الا انه عند درجات الحرارة المنخفضة والضغوط العالية تبدي جميع الغازات انحرافا عن السلوك المثالي بذلك لا يمكن تطبيق قوانين الغاز المثالي ويعود سبب ذلك الى :-

1- إهمال حجم الجزيئات مقارنة بالحجم الكلي للغاز .

2- إهمال قوى التجاذب بين الجزيئات .

ملاحظة:- عند الضغط العالي ودرجة الحرارة الواطئة تقل سرعة الجزيئات لتقاربها من بعضها وبذلك تصبح قوى التجاذب بينها ملموس.

من هذا يتضح ان الغاز المثالي لا يمكن إسالته لأنه لا يمتلك قوى تجاذب بين جزيئاته ولكن الغاز الحقيقي يمكن إسالته إذا تعرض لضغط عالي ودرجة حرارة واطئة.

إن إحدى الطرائق المستخدمة لقياس الانحراف عن المثالية تتم بإيجاد معامل الانضغاطية (Z) للغاز مقابل الضغط.

$$PV = nRT$$

$$Z = \frac{PV}{nRT} = \frac{P\bar{V}}{nRT}$$

$$\bar{V} = \frac{V}{n}$$ الحجم المولاري للغاز

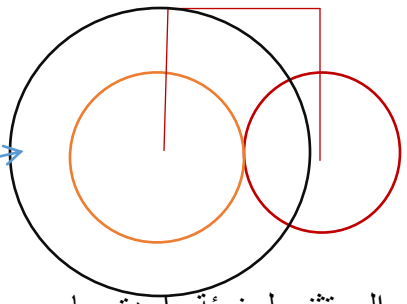
تكون Z تساوي 1 للغاز المثالي . أما الغازات الحقيقية تبدي انحراف عن قيمة الواحد ويعتمد هذا الانحراف على الضغط ، عندما يكون الضغط اقل من 10 فان قيمة Z=1 لجميع الغازات كلما ازداد الضغط أكثر تصبح Z اكبر من 1 إي أن ($P\bar{V} \rangle RT$).

معادلة فان درفالز :- ان معادلة فان درفالز أخذت بنظر الاعتبار حجم الجزيئة . فإذا اعتبرنا ان قطر التصادم بين جزيئتين والتي تكون على شكل كرة فان حجم الكرة

حجم الكرة = $\frac{4}{3}\pi(2r)^3$

الحجم المستثنى

$$= 8\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)$$



الحجم المستثنى لجزيئة واحدة يساوي

$$\frac{1}{2}.8\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 4\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) \simeq 4V_m$$

حيث ان V_m حجم الجزيئة الواحدة ، لذا فان الحجم المستثنى يكون مساويا الى اربعة امثال الحجم الحقيقي ولما كان b يمثل الحجم المستثنى .

$$b = 4N_o\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)$$ N_o = عدد افكادرو

$$b = liter.mol^{-1}$$

$$P(V - nb) = nRT$$

اما التصحيح الثاني هو قوى التجاذب بين الجزيئات ويحدث هذا عند درجات حرارة منخفضة بما يكفي للتغلب على طاقة الحركة للجزيئات

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

$$a = \left(\frac{n}{V}\right)^2 \qquad a = liter.atm.mol^{-2}$$

ان كلا من a وb تعد ثوابت مميزة للغاز.

درجة الحرارة الحرارة الحرجة :- وهي الدرجة الحرارة التي لا يمكن فوقها تكثيف البخار الى سائل مهما كان الضغط المستخدم كبيرا.

الحالة الحرجة :- وهي الحالة من درجة الحرارة والضغط التي يوجد فيها كل من طوري الغاز والسائل على حد سواء دون ان يوجدا في طورين منفصلين .

معادلة فان درفالز والحالة الحرجة :- عند مطابقة الحالة الحرجة على معادلة فان درفالز نحصل على

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_C} = -\frac{RT_C}{(V_C - b)^2} + \frac{2a}{V_C^3} = 0$$

$$or \quad \frac{RT_C}{(V_C - b)^2} = \frac{2a}{V_C^3}$$

$$and \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_C} = \frac{2RT_C}{(V_C - b)^3} - \frac{6a}{V_C^4} = 0$$

$$or \quad \frac{2RT_C}{(V_C - b)^3} = \frac{6a}{V_C^4}$$

نحصل من خلال الاشتقاقات الماضية على الصيغة النهائية التالية

$$V_C = 3b \quad , \quad P_C = \frac{a}{27b^2} \quad , \quad T_C = \frac{8a}{27Rb}$$

$$a = 3P_C V_C^2 \quad , \quad b = \frac{V_C}{3}$$

المعادلة الفيرالية :- وهي المعادلة الثانية التي طبقت على الغاز الحقيقي .

$$Z = \frac{PV}{nRT} = \frac{P\overline{V}}{RT} = 1 + \frac{Bn}{V} + \frac{Cn^2}{V^2} + \frac{Dn^3}{V^3}$$

وتمثل كل من D,C,B المعاملات الفيرالية الثانية والثالثة والرابعة D< C < B. ان الحدود تتناقص بسرعة عند الضغوط الاعتيادية (في الغاز المثالي جميع المعاملات مساوية للصفر).

مثال :- احسب الحجم المولاري لغاز N_2 عند $500K^o$ و 600 par أ- باستخدام قانون الغاز المثالي ب- باستخدام المعادلة الفيرالية علما ان B ل N_2 عند $500K^o$ تساوي $0.0169\ L.mol^{-1}$

الحل :- باستخدام قانون الغاز المثالي

أ-

$$\bar{V} = \frac{RT}{P}$$
$$= \frac{\left(8.314\times10^{-2} l.par.K^{-1}.mol^{-1}\right)\left(500K\right)}{\left(600\,par\right)}$$
$$= 6.93\times10^{-2} l.mol^{-1}$$

ب-

$$Z = 1+\frac{Bn}{RT}$$
$$= 1+\frac{\left(0.0169 l.mol^{-1}\right)\left(600\,par\right)}{\left(8.314\times10^{-2} l.par.K^{-1}.mol^{-1}\right)\left(500K\right)}$$
$$= 1.244$$

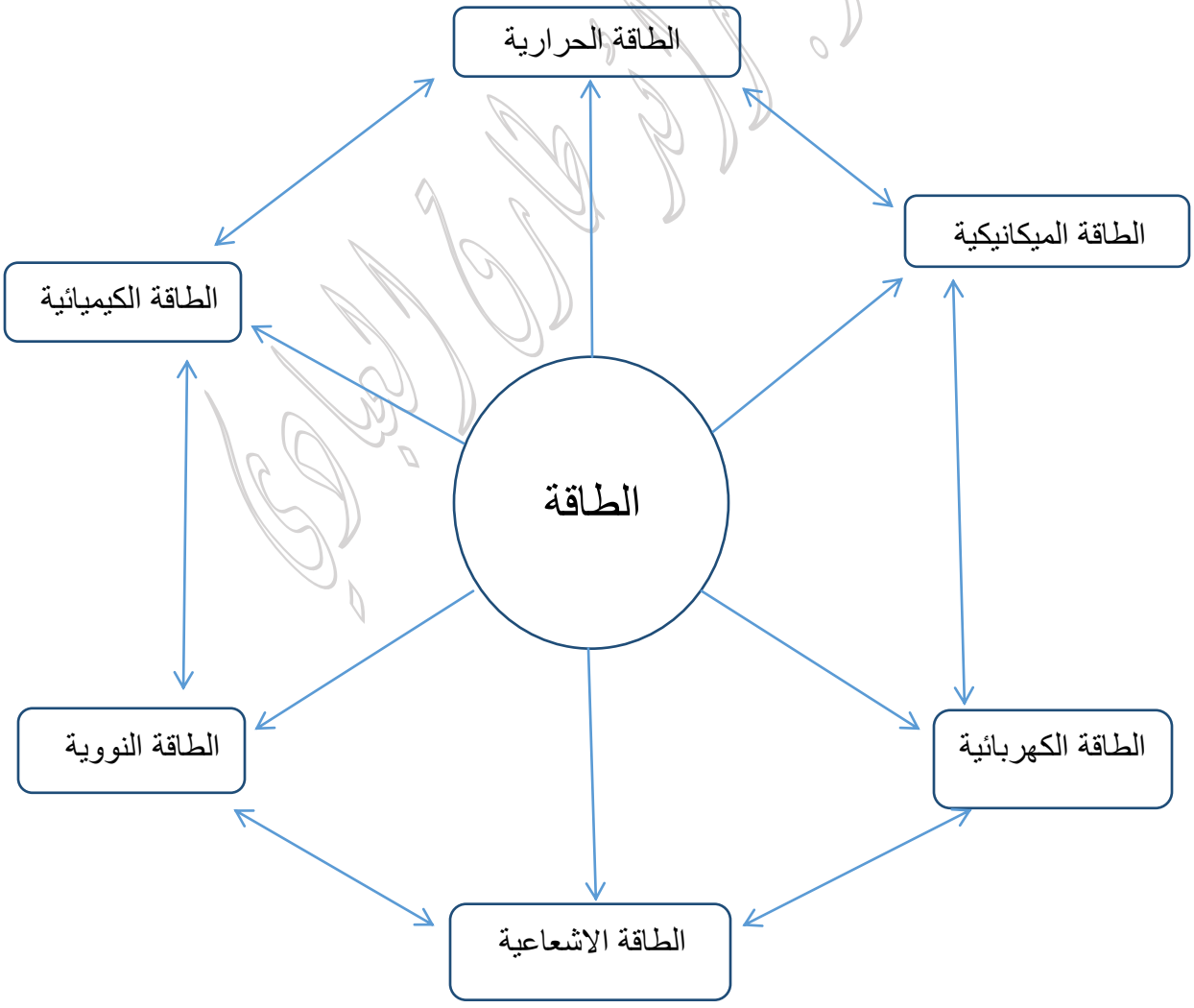
$$\bar{V} = \frac{ZRT}{P}$$
$$= \left(1.244\right)\left(6.93\times10^{-2} l.mol^{-1}\right)$$
$$= 8.62\times10^{-2} l.mol^{-1}$$

الفصل الثاني

الثرموداينميك Thermodynamics

المقدمة :- تعتبر الطاقة المحرك الاساسي في كل عملية تحصل في الطبيعة وتكون مصاحبة لكل التغيرات التي تحدث داخل النظام .

انواع الطاقة :- 1- الطاقة الحرارية 2- الطاقة الميكانيكية تتمثل بالطاقة الحركية 3- الطاقة الكهربائية تتمثل بالتيار المار في السلك 4- الطاقة الاشعاعية تتمثل بالشعاع المرئي 5- الطاقة الكيميائية وهي الطاقة المخزونة بالمواد تظهر عند التفاعل 6- الطاقة النووية .



ان الطاقة تتحول من شكل الى اخر من خلال الانظمة التي تحتويها ، ان علم الثرموداينميك يدرس العلاقة بين (الحرارة - الميكانيك).

ملاحظة هامة :- ان علم الثرموداينميك لايأخذ عنصر الزمن بنظر الاعتبار فقط يهتم بالحالة الابتدائية والنهائية للتفاعل دون الاهتمام بالحالة الوسطية.

أنواع الطاقة الحركية:- 1) حركة أنتقالية 2) حركة دورانية 3) حركة أهتزازية 4) حركة الكترونية

النظام System :- هو الحيز الذي يكون مفصول عن الكون بحدود حقيقية او خيالية .

هناك ثلاث أنواع من الانظمة :-

1- **النظام المفتوح Open System** :- وهو النظام الذي يمكن فيه تبادل المادة والطاقة مع المحيط .

2- **النظام المغلق Closed System**:- وهو النظام الذي يسمح بتبادل الطاقة مع المحيط ولكن لايسمح بانتقال المادة من والى المحيط .

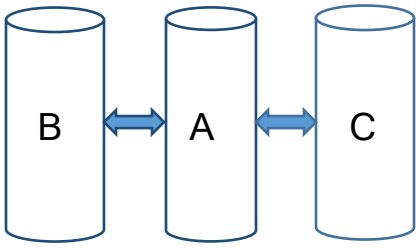
3- **النظام المعزول Isolated System** :- وهو النظام الذي لايمكنه تبادل المادة او الطاقة مع المحيط ولايمكن لهذا النظام القيام بشغل او تبادل الحرارة مع المحيطه .

هناك نوعان من المتغيرات الثرموداينميكية :-

1- الخواص الشمولية :- تعتمد هذه الخواص على مقدار كمية المادة الموجودة في النظام ومنها الحجم (V) والكتلة (W) والسعة الحرارية (C) والطاقة الداخلية (ΔE) والانتروبي (ΔS) وطاقة بولتزمان (ΔA) وطاقة جبس الحرة (ΔG) .

2- **الخواص المركزة** :- وهي الخواص التي لاتعتمد على كمية المادة وهي درجة الحرارة (T) والضغط (P) والكثافة (d) واللزوجة (η) والتوتر السطحي (γ) ومعامل الانكسار (θ) والجهد الكيميائي (σ) .

قانون الصفر للثرموداينميك :- عندما يوضع نظامان مغلقان بحيث يكونان على تماس حراري مع بعضهما فان هناك تغيرات تحصل في خواصهما الى ان يصلا الى حالة الاتزان .



القانون الاول للثرموداينميك :- (حفظ الطاقة)

" الطاقة لاتفنى ولاتستحدث ولكن يمكن تحويلها من شكل الى اخر "

1- الشغل Work (W) :- وهو القوة المسلطة على جسم فتسبب حركته لمسافة معينة

أنواع الشغل ووحداته :-

أ- الشغل الميكانيكي (الحركي) :-

$W = F.L$

$F = m.a$

$N = Kg.m.S^{-2}$ ⟹ $W = Kg.m.S^{-2}.m$

$W = N.m$

$= Joule$

الشغل (W) ، القوة (F) ، المسافة (L) ، الكتلة (m) ، نيوتن (N) ، التعجيل (a).

ب- الشغل الحراري :- وهو الشغل الناتج عن التغير في درجات الحرارة داخل النظام .

$W = n.C.dT$

$= mol.Joule.K^{-1}.mol^{-1}.K^{-1}$

$= Joule$

عدد المولات (n) ، السعة الحرارية (C) ، التغير في درجة الحرارة (dT)

ج- الشغل الكهربائي :-

$W = E.I.t$

$= Volt.Amper.Sec$

$= Joule.A^{-1}.S^{-1}.A.S$ ⟹ $Volt = Joule.A^{-1}.S^{-1}$

$= Joule$

الجهد الكهربائي (E) ، شدة التيار (I) ، الزمن (t)

$Volt = I \times \Omega$

$Volt = J.A^{-1}.S^{-1} = Kg.m^2.S^{-3}.A^{-1}$

$\Omega = V.A^{-1} = Kg.m^2.S^{-3}.A^{-2} = ohm$

$Power = Watt = J.S^{-1}$

المقاومة الكهربائية (Ω) ، القدرة الكهربائية (Power)

مثال :- جد الزمن اللازم لانجاز شغل قدره 1800 J اذا كان مقدار الجهد الكهربائي 12 Volt وذلك باستخدام مقاومة قدرها 24 ohm ؟

الحل :- $W = V \times I \times t$

$$I = \frac{V}{\Omega} = \frac{12}{24} = 0.5A$$

$$t = \frac{W}{I.V} = \frac{1800}{0.5 \times 12}$$

$t = 300\ Sec$

د- شغل الجاذبية :- وهو الشغل المقاوم للجاذبية الارضية وذلك عند رفع الاجسام الى الاعلى.

$W = m.g.h$

$= Kg.m.S^{-2}.m$

$= Kg.m^2.S^{-2}$

$= Joule$

مثال :- ماهو مقدار الشغل اللازم لرفع كتلة مقدارها 1Kg من المادة أرتفاع قدره 0.1 m في مجال الجاذبية الارضية ؟

الحل :-

W= m.g.h

= 1Kg×9.807mS^{-2}×0.1m

=0.9807 Joule

ه- الشغل الكيميائي :- وهو الشغل الناتج عن الطاقة الكامنة المخزونة في المواد الكيميائية .

W= $n \times \sigma$

W= $\frac{Joule}{mol} \times mol$

= Joule

و- الشغل الحجمي (الغازي) :- وهو الشغل الناتج عن تمدد او تقلص الغاز داخل النظام .

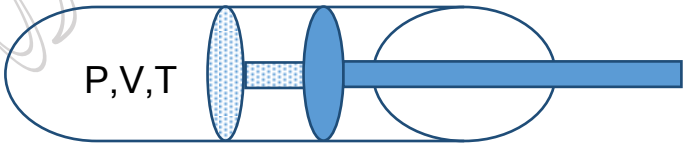
$$W = -P_{ex}.\Delta V$$

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

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRTdV}{V}$$

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

$$W = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \Leftarrow \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$$



(بثبوت درجة الحرارة)

في العملية العكسية P_{ex} (الضغط الخارجي) = P_{in} (الضغط الداخلي)

الكمية الحرارية (q) :- وهي كمية الحرارة المفقودة او المكتسبة من قبل النظام .

عندما يمتص النظام الحرارة من المحيط تكون قيمة (+)=q

عندما يبعث النظام الحرارة الى المحيط تكون قيمة (-)=q

الطاقة الداخلية (ΔE) :- هي مجموع كمية الحرارة المخزونة داخل النظام بالاضافة الى الشغل المنجز .

$$\Delta E = q + W$$

ملاحظة :- ان الطاقة الداخلية للنظام تعتمد على درجة الحرارة والحجم لذلك النظام ، وان الطاقة الداخلية تتغير مع درجة الحرارة من T_1 الى T_2 .

مثال :- مول واحد من غاز مثالي تمدد من حجم $3dm^3$ تحت ضغط ثابت مقداره 1atm الى $15dm^3$. أحسب الشغل المنجز من قبل النظام ؟

الحل :-

$$W = -P_{ex}\Delta V = -P_{ex}(V_2 - V_1)$$
$$W = -(1atm) \times (15-3)dm^3$$
$$= -12\ atm.\ dm^3$$
$$= -12atm.dm^3 \times 101.325 J.atm^{-1}.dm^{-3}$$
$$= -1216\ J$$

مثال :- 2mol من غاز مثالي عند $27C^o$ و 2atm تقلص الحجم الى نصف حجمه الاولي عند ضغط 4atm أحسب W .

الحل :-

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1}$$
$$V_1 = \frac{2mol \times 0.082 L.atm.K^{-1}.mol^{-1} \times 300K}{2atm}$$
$$V_1 = 24.6\ L$$
$$V_2 = \frac{V_1}{2} = 12.3\ L$$
$$W = -4atm \times (12.3 - 24.6)L$$
$$= 49.2atm.L \times 101.325\ J.atm^{-1}.L^{-1}$$
$$= 4985\ J$$

العمليات العكسية وغير العكسية :-

العملية العكسية :- وهي العملية التي يمكن عكسها في اي لحظة وذلك بأجراء تغيير متناهي في الصغر . تعتبر العملية العكسية عملية غير حقيقية ومن الصعب اجراءها وذلك لانها تتطلب اجراء عدد لانهاية له من العمليات العكسية .

من الامثلة عليها :-

1- تبخر الماء عند $100C^o$.

2- انصهار الثلج عند $0C^o$.

3- التفاعل الكيميائي المتزن $A \leftrightarrow B$

ملاحظة :- في العملية العكسية يكون الضغط الخارجي (الضغط الجوي) يساوي الضغط الداخلي للنظام ، اي يمكن الحصول على أقصى شغل (W_{max}).

العملية الغير عكسية :- وهي العملية التي لايمكن عكسها مهما كانت الظروف .

من الامثلة عليها :-

1- تبخر الماء عند $200C^o$.

2- التفاعلات المصاحبة بانفجار او تفكك .

3- تمدد الغاز في الفراغ .

4- انصهار الثلج عند $10C^o$.

ملاحظة :- تكون قيمة الشغل W=0 عند تمدد الغاز في انا مفرغ من الهواء او اذا تحرك المكبس بدون احتكاك .

المحتوى الحراري (الانثالبي) ΔH :- وهي كمية الطاقة التي تنتقل بشكل حرارة الى النظام تحت ضغط ثابت وتساوي $\Delta H = q_P$.

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$\because \ \Delta E = q + W$$

$$W = -P\Delta V$$

$$\therefore \ \Delta H = q - P\Delta V + P\Delta V$$

$$\Delta H = q_P$$

هناك اربع عمليات ثرموداينميكية

1- **العملية الايزوثرمية :-** من ميزة هذه العملية تكون درجة الحرارة ثابتة (T) وتكون كل من $\Delta H = 0$ و $\Delta E = 0$

أ- اذا كانت عكسية :-

$$W = -P_{ex} . \Delta V$$

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

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRTdV}{V}$$

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

$$W = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta E = q + W$$

$$\Delta E = 0$$

$$q = -W$$

في هذه العملية يجب ان يكون الشغل المبذول يساوي الحرارة الممتصة (عكس الاشارة) .

ب- اذا كانت العملية غير عكسية :-

$$W = -P_{ex} \Delta V$$

اذا كانت الحجوم مجهولة واعطى في السوال ضغوط مختلفة فنستخدم القانون التالي

$$W = -P_{ex} \left(\frac{nRT}{P_2} - \frac{nRT}{P_1} \right)$$

مثال :- احسب اقصى شغل يمكن الحصول عليه بواسطة التمدد العكسي عند ثبوت درجة الحرارة ل 2mol لغاز النيتروجين من 10L الى 20L عند $25C^{o}$.

الحل :-

$$W_{\max} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$
$$= -2 \times 8.3124 \times 298 \times \ln \frac{20}{10}$$
$$= -3434.644\ J$$

مثال(2) :- أحسب $\Delta H, \Delta E$ ،q،W لتقلص 2mol من الغاز المثالي من 1atm الى 100atm عند $25C^{o}$ اذا كان الضغط الخارجي يساوي 500atm .

الحل :- بما ان درجة الحرارة ثابتة اذا العملية ايزوثرمية

$$\Delta H = 0, \Delta E = 0$$

كذلك لدينا ضغط خارجي اذن العملية غير عكسية

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} = \frac{2mol \times 0.082L.atm.K^{-1}.mol^{-1} \times 298K}{1atm}$$
$$V_1 = 48.9L$$
$$V_2 = \frac{nRT}{P_2} = \frac{2mol \times 0.082L.atm.K^{-1}.mol^{-1}}{100atm}$$
$$V_2 = 0.489L$$
$$-q = W = -P_{ex}\Delta V$$
$$= -500atm \times (0.489 - 48.9)L \times 101.325\ J.L^{-1}.atm^{-1}$$
$$= 2.452 \times 10^{6}\ J$$

2- العملية الايزوكورية :- تتم هذه العملية تحت حجم ثابت (تتم في مسعر التفجير) وتكون درجة الحرارة متغيرة .

$$W = -P_{ex}\Delta V \Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow \Delta V = 0$$

$$\therefore\ W = 0$$

$$\Delta E = n\ C_V\ \Delta T$$

$$\because \Delta E = q + W$$

$$\therefore\ \Delta E = q_V$$

$$\because \Delta \mathrm{H} = \Delta E + P\Delta V$$

$$\therefore \Delta H = \Delta E$$

$$q_P = q_V$$

مثال :- ماهي كمية الحرارة التي يعطيها 280g من النيتروجين بثبوت الحجم علما ان درجة حرارة النظام تتغير من $30C^o$ الى $32C^o$.ثم احسب ΔE .

الحل :- بما ان الحجم لايتغير اذا العملية ايزوكورية W=0

$$\Delta E = q_V = nC_V\Delta T$$

لايجاد قيمة C_V نطبق معادلة السعة الحرارية تحت حجم ثابت لجزيئة ثنائية الذرة خطية $(N \equiv N)$ تهمل فيها الحركة الاهتزازية لان درجة الحرارة واطئة (راجع الفصل الاول)

$$C_V = \frac{3}{2}R + R \Rightarrow \frac{5}{2}R = \frac{5}{2} \times 2Cal$$

$$C_V = 5Cal.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$n = \frac{wt}{M.wt} = \frac{280g}{28g.mol^{-1}} = 10\,mol$$

$$= 10\,mol \times 5\,Cal.K^{-1}.mol^{-1} \times (305 - 303)K$$

$$q_V = \Delta E = 100\,Cal$$

3- **العملية الايزوبارية** :- هي العملية التي تتم تحت ضغط ثابت مع تغير درجة الحرارة.

$$W = -P_{ex}\Delta V$$

$$\Delta H = nC_P\Delta T \Rightarrow\Rightarrow \Delta H = q_P$$

$$\Delta E = nC_V\Delta T$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$OR \;\; q_P = q_V + P\Delta V$$

ملاحظة :- ان الحرارة الممتصة بعملية تحت ضغط ثابت تزيد بمقدار الشغل عن العملية نفسها التي تحدث تحت حجم ثابت . ويعود هذا الاختلاف الى ان النظام تحت الحجم الثابت لايقوم بانجاز اي شغل خارجي لعمليات التمدد والتقلص بل ان الحرارة الممتصة q_V تكون مساوية للزيادة الحاصلة في الطاقة الداخلية ΔE للنظام فقط . وفي حالة اتمام العملية تحت ضغط ثابت فان تغير الحجم سينجز شغلا مقداره $(P\Delta V)$ فضلا عن تغير الطاقة الداخلية للنظام. وفي حالة اتمام العملية بدون تغير في الحجم $P\Delta V = 0$

$$\because q_P = q_V + \underline{P\Delta V}(0)$$

$$q_P = q_V$$

ومن خلال ارتباط موضوع السعة الحرارية مع الطاقة

4- العملية الادياباتية :- وهي العملية التي تتم بدون ان يكون هناك تبادل في كمية الحرارة (q) بين النظام والمحيط اي (معزول حراريا)، اما اختلافها عن العملية الايزوثرمية (ثابت درجة الحرارة) ان في هذه العملية يتم تبادل الحرارة مع المحيط للمحافظة على ثبوت درجة الحرارة . اما في العملية الاديباتية فان النظام لايتبادل الحرارة مع محيطه لذلك فان درجة حرارة النظام سوف تتغير. ان تمدد الغاز اديباتيا فان النظام ينجز شغلا خارجيا. وبما ان النظام معزول عن محيطه فان الطاقة الضرورية لانجاز الشغل تاتي من الطاقة الحركية للجزيئات (او الطاقة الكامنة) ولذلك تقل هذه الطاقة،وبالتالي تقل درجة الحرارة والعكس يحدث في حالة التقلص .

أ- اذاكانت عكسية:-

$$q = 0$$

$$\Delta E = q + W$$

$$\Delta E = W$$

$$nC_V dT = -PdV \quad \Rightarrow\Rightarrow \because\ p = \frac{nRT}{V}$$

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

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

$$C_V \ln\frac{T_2}{T_1} = -R\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$OR\ \ C_P \ln\frac{T_2}{T_1} = -R\ln\frac{P_1}{P_2}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/C_V}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{R/C_P}$$

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

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_V/R}$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_P/R}$$

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

ب- اذا كانت غير عكسية :-

$$W = -P_{ex}\Delta V$$
$$= -P_{ex}\left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1}\right)$$

مثال :- خزان يحتوي على 20L من الغاز النتروجين المضغوط في 10atm و $25C^{o}$ احسب اعلى شغل بالجول تحصل عليه عندما يسمح للغاز بالتمدد الى ضغط جوي واحد .

أ- افرض ان العملية تتم في درجة حرارة ثابتة

ب- في عملية ثابتة كمية الحرارة

الحل :- أ-

$$W = -nRT\ln\frac{P_1}{P_2}$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{10\times 20}{0.082\times 298}$$
$$n = 8.15mol$$

$$W = -8.15\times 8.314\times 298\times \ln\frac{10}{1}$$
$$= -46.494\times 10^{4}\,J$$

ب- q=0

$$\Delta E = W = nC_V\Delta T$$

بما ان الاصرة صلدة تهمل الحركة الاهتزازية $C_V = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$

$$\frac{5}{2}\times 8.314 = 20.78\,J$$
$$C_P = C_V + R = 29.094$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{R/C_P}$$

$$\frac{T_2}{298} = \left(\frac{1}{10}\right)^{0.285}$$

$$T_2 = 154.6K$$

$$W = 8.15 \times 20.78 \times (154 - 298)$$

$$W = 24.285 \times 10^3\ J$$

مثال :- غاز احادي الذرة حجمه 10L عند $0C^o$ وضغط 10atm وعدد مولات 4.461mol. ما الحجم النهائي والشغل المنجز وΔE عندما يتمدد الغاز الى ضغط نهائي 1atm اذا كان التمدد أ- ايزوثرميا عكسيا ب- اديباتيا عكسيا ج- اديباتيا لاعكسيا . علما ان $C_V = \frac{3}{2}R$

الحل :- أ- التمدد الايزوثرمي العكسي

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$V_2 = \frac{P_1V_1}{P_2} = \frac{10 \times 10}{1} = 100L$$

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

$$= -4.461 \times 8.314 \times 273 \times \ln\frac{100}{10}$$

$$W = -2385\ J$$

$$q = +2385\ J$$

$$\Delta E = 0$$

ب- التمدد الاديباتي العكسي

$$\frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{C_V/C_P} \quad \Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow C_V = \frac{3}{2}R\ ,\ C_P = \frac{5}{2}R$$

$$OR\ \ \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{R/C_P}$$

$$\frac{T_2}{273} = \left(\frac{1}{10}\right)^{0.4}$$

$$T_2 = 108.8K$$

$$\Delta E = W = nC_V \Delta T$$
$$= 4.461 \times 12.471 \times (108.8 - 273)$$
$$\Delta E = W = -9141\ J$$

ج- التمدد الاديباتي غير العكسي

$$q = 0$$
$$\Delta E = W = -P_{ex} \Delta V$$
$$nC_V \Delta T = -1 \times \left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1} \right)$$
$$n \times \frac{3}{2} R \times (T_2 - 273) = -n \times R \times \left(\frac{T_2}{1} - \frac{273}{10} \right)$$
$$T_2 = 174.8\ K$$
$$\Delta E = W = nC_V \Delta T$$
$$= -5474\ J$$

اشتقاق العلاقة بين C_V و C_P :-

$$C = \frac{q}{dT} \text{------(1)}$$
$$C_V = \frac{q_V}{dT} = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V \text{-------(2)}$$
$$C_P = \frac{q_P}{dT} = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P \text{-------(3)}$$

ومن السبب السابق فان قيمة السعة الحرارية تحت ضغط ثابت تكون اكبر من قيمة السعة الحرارية تحت حجم ثابت .

$$q_P = q_V + p\Delta V \text{-------(4)}$$
$$P\Delta V = nR\Delta T \text{-------(5)}$$
$$q_P = q_V + nR\Delta T \text{-------(6)}$$

بقسمة المعادلة (6) على ΔT نحصل على

$$\frac{q_P}{\Delta T} = \frac{q_V}{\Delta T} + \frac{nR\Delta T}{\Delta T} \text{-------} (7)$$

وبالتعويض كل من $\frac{q_P}{\Delta T}$ و $\frac{q_V}{\Delta T}$ بالسعتين الحراريتين تحت ضغط ثابت وحجم ثابت كما في المعادلتين 2 و 3 على التوالي .

$$C_P = C_V + nR \text{-------} (8)$$
$$C_P = C_V + R \text{-------} (9)$$
$$C_P - C_V = R$$

ولحساب السعة الحرارية الممتصة عند رفع درجة حرارة الغاز فمن الملائم التعبير عن السعة الحرارية المولية تحت ضغط ثابت كدالة لدرجة الحرارة .

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

T درجة الحرارة c,b,a ثوابت تعتمد على طبيعة الغاز .وهذه المعادلة تكون صحيحة في حدود درجات حرارية بين 300 و 1500 مطلقة ولحساب الحرارة الممتصة عند رفع درجة الحرارة من T_1 الى T_2 .

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$
$$= \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + cT^2\right) dT$$
$$= a\left(T_2 - T_1\right) + \frac{b}{2}\left(T_2^2 - T_1^2\right) + \frac{c}{3}\left(T_2^3 - T_1^3\right)$$

<u>تبخر السائل :-</u> في حالة تبخر سائل في نظام فاننا يمكن ان نحل المسائل بالقانون التالي

$$W = -P_{ex}\Delta V$$
$$W = -P_{ex}\left(V_g - V_L\right)$$

حيث ان V_g يساوي حجم البخار

V_L يساوي حجم السائل

وبما ان حجم السائل صغير جدا مقارنة بحجم الغاز المتبخر لذلك يمكن اهمال حجم السائل فيصبح القانون كمايلي

$$W = -P_{ex}V_g = -nRT$$

هي درجة تبخر السائل = T

مثال :- عند تبخر 100g من البنزين ، وزنه الجزئي $78\ g.mol^{-1}$ ، تحت ضغط 1atm وفي درجة غليانه البالغة $80.2C^{o}$ فان حرارة التبخر اللازمة تساوي $394.6\ J.g^{-1}$.أحسب $\Delta E, \Delta H, q, W$.

الحل :-

$$W = -\frac{wt}{M.wt} \times R \times T$$

$$= -\frac{100}{78} \times 8.314 \times 353.2$$

$$= -3766.5\ J.mol^{-1}$$

$$q = 100 \times 394.6$$

$$= 39460\ J.mol^{-1}$$

$$\Delta H = q_P = 39460\ J.mol^{-1}$$

$$\Delta E = q + W$$

$$= 39460 + (-3766.5)$$

$$= 35693.5\ J.mol^{-1}$$

مثال :- اذا كانت حرارة التبخر للماء في 423K تساوي $2109.2\ KJ.mol^{-1}$ أحسب الطاقة الداخلية خلال عملية تبخير كيلوغرام واحد من الماء في درجة 423K .

الحل :-

$$W = -nRT$$

$$W = -\frac{1000}{18} \times 8.314 \times 423$$

$$= -195.379 \times 10^{3}\ J.mol^{-1}$$

$$\Delta E = q + W$$

$$\Delta E = 2109.2 \times 10^{3} + (-195.379 \times 10^{3})$$

$$= 1913 \times 10^{3}\ J.mol^{-1}$$

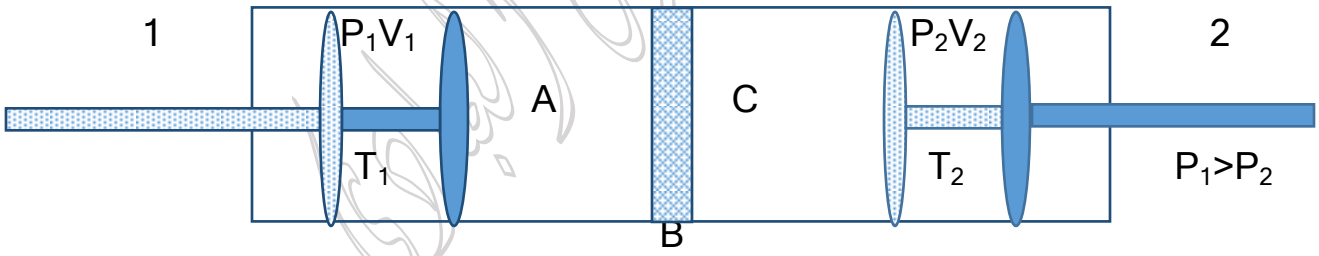
مثال :- احسب السعة الحرارية C_P ل $NH_{3(g)}$ عند 298K و500K علما ان قيم a=26.95, $b=5.9\times10^{-3}$,$c=-3.36\times10^{-7}$

$$C_P = a + bT + cT^2$$
$$C_P = 26.95 + 5.9\times10^{-3}(298) + 3.36\times10^{-7}(298)^2$$
$$= 28.688\, J.mol^{-1}.K^{-1}$$

$$C_P = a + bT + cT^2$$
$$C_P = 26.95 + 5.9\times10^{-3}(500) + 3.36\times10^{-7}(500)^2$$
$$= 29.06\ J.mol^{-1}.K^{-1}$$

تجربة جول - ثومسن :- تعتبر تجربة جول - ثومسن ذات الحاجز المسامي هي احدى الطرق المهمة للقياس الكمي لانحرافات السلوك المثالي لنظام الديناميكي الحراري من حسابات التغير في درجة الحرارة .

الشكل التالي يمثل جهاز جول - ثومسن :-



عند ضغط المكبس الاول 1 فان الضغط في المنطقة A يزداد فينتقل الغاز من منطقة الضغط العالي A الى منطقة الضغط الواطئ C خلال الحاجز المسامي B الى ان يصل الى حالة الاتزان ويمكن عند ذلك قياس درجة حرارته .

يكون النظام معزولا باكمله حراريا (نظام اديباتي) q=0 ، الشغل المنجز في المنطقة A (تقلص) (+ P_1V_2) اما الشغل المنجز في المنطقة C (تمدد) (- P_2V_2) ، اذا الشغل الكلي المنجز

$$W = -P_2V_2 + P_1V_1$$

بما ان العملية اديباتية q=0

$$\Delta E = E_2 - E_1 = q + w$$
$$E_2 - E_1 = W$$
$$E_2 - E_1 = -P_2V_2 + P_1V_1$$
$$E_2 + P_2V_2 = E_1 + P_1V_1$$
$$H_2 = H_1$$
$$\Delta H = 0$$

يبقى المحتوى الحراري للنظام اثناء تمدد الغاز ثابت .

معامل جول - ثومسن μ_{JT} **:-** وهو معامل التغير في درجة الحرارة مع الضغط الذي يلاحظ عندما يسري الغاز خلال صمام (الحاجز المسامي) من الضغط العالي الى الضغط الاوطأ .

$$\mu_{JT} = \left(\frac{dT}{dP}\right)_H$$

لقد لاحظ كل من جول - ثومسن عند ثبوت الانثالبية ان كل الغازات تنخفض درجة حرارتها (تعاني من التبريد) عند تمددها اديباتيا عند درجة الغرفة (عدا الهيدروجين والهيليوم) وان مقدار الانخفاض في درجة الحرارة يعتمد على الظروف الابتدائية للغاز . وقد وجد ان μ_{JT} يكون موجب في حالة التبريد بينما تكون سالبة عند التسخين .

يدعى الضغط الذي يبقى عنده الغاز دون ان يسخن او يبرد عند تمدده عندما $\mu_{JT} = 0$ **بنقطة الانقلاب** وان هذه النقطة تتغير باختلاف درجة الحرارة .

$$\mu_{JT} C_P = -\left(\frac{dH}{dP}\right)_T$$

الفصل الثالث

الكيمياء الحرارية

ان الكيمياء الحرارية تعني الحرارة المصاحبة للتفاعل الكيميائي وهي تطبيق لقانون حفظ الطاقة (اي ان الكيمياء الحرارية تتعامل مع قياس الحرارة المصاحبة للتغير في الطاقة).

ويعبر عن معلومات الكيمياء الحرارية عادة بكتابة معادلة التفاعل الكيميائي بشكل متوازن ودقيق واعطاء قيم $\Delta E, \Delta H$ للتفاعل .

الانثالبي H :- وهي محصلة التغير في الطاقة الحرارية خلال التفاعل الكيميائي وتقاس $J.mol^{-1}$ او $cal.mol^{-1}$.

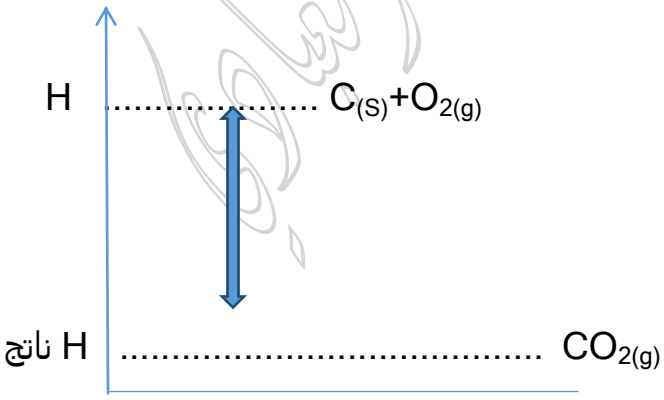
التغير في الانثالبي $\Delta H = H_2 - H_1$

$\Delta H = q_P$ للتفاعل تحت ضغط ثابت

أنواع التفاعلات من حيث الطاقة المصاحبة :-

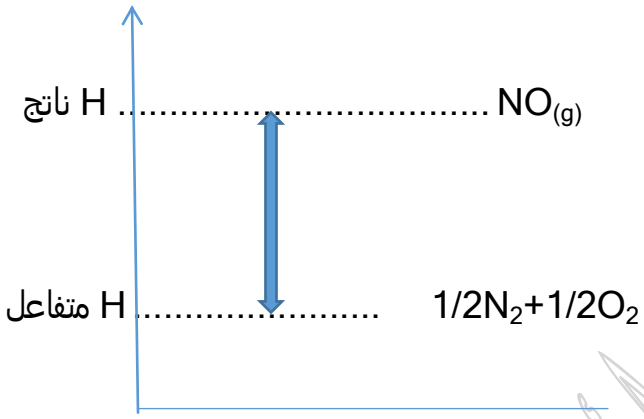
1- **تفاعلات باعثة للحرارة (Exothermic process):-** هي التفاعلات المصحوبة بانبعاث طاقة حرارية اي ان مستوى طاقة المواد الناتجة اقل من مستوى طاقة المواد المتفاعلة (تسخين اناء التفاعل).

مثال على ذلك:-



2- **تفاعلات ماصة للحرارة (Endothermic process) :-** هي التفاعلات التي لاتتم الابامتصاص الحرارة من المحيط اي ان مستوى طاقة المواد الناتجة اعلى من مستوى الطاقة للمواد المتفاعلة ($\Delta H = +$)

مثال على ذلك:-



ملاحظات :- 1 - تعتمد انثالبية التغيرات الكيميائية على درجة الحرارة والضغط .

2- تكون قياس الانثالبية للتفاعل الكيميائي في الظروف القياسية $t=25C^o$ و $P=1atm$. اما الظروف غير القياسية تذكر تلك الظروف جانب الرمز مثل ΔH_{300} .

3- في الكيمياء الحرارية تذكر اطوار المواد المتفاعلة والناتجة (اي حالتها الفيزيائية)

صلب = S ، سائل = L ، غاز = g ، محلول مائي = aq

وذلك لان الانثالبية تتغير بتغير الحالة الفزيائية للمادة

$$H_2O_{(L)} \rightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H = 44\,KJ.mol^{-1}$$

4- اذا كان هناك اكثرمن صورة للعنصر يجب تحديدها مثل (الماس) و(الكرافيت)

$$C_{(gr)} \rightarrow C_{(di)} \qquad \Delta H = 1.9\,KJ.mol^{-1}$$

5- عند عكس المعادلة تعكس اشارة ΔH

حساب حرارة التفاعل عند ثبوت الضغط والحجم :- ان العلاقة بين حرارة التفاعل تحت ضغط وحجم ثابتين تمثل بالعلاقة التالية

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

وفي حالة كون العملية متكونة من صلبة وسائلة فقط فان الزيادة في الحجم (ΔV) تكون قليلة جدا ويمكن اهمالها .

$\Delta H = \Delta E \quad or \quad q_P = q_V$ ← للصلب

وفي حالة وجود مواد غازية فان التغير في الحجم يكون كبيرا ، وفي هذه الحالة فانه يكون الفرق واضح بين ΔH و ΔE

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$
$$\because \; P\Delta V = \Delta nRT$$
$$\Delta n = n_P - n_R$$
$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

← n_P = عدد المولات الناتجة ، n_R = عدد المولات المتفاعلة

← للغازات فقط

مثال :- يحترق الايثانول $C_2H_5OH_{(L)}$ تحت حجم ثابت وينتج عن احتراقه -1364.3 $KJ.mol^{-1}$ عند $25C^o$. ماهي قيمة ΔH لتفاعل الاحتراق ؟

الحل :-

$$C_2H_5OH_{(L)} + 3O_{2(g)} \Leftrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(L)}$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

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

$$\Delta H = -1364.3\,KJ.mol^{-1} + (-1)(8.314\times10^{-3}\,KJ.mol^{-1}.K^{-1})\times(298K)$$
$$= -1366.8\,KJ.mol^{-1}$$

حرارة التكوين Heat of Formation (ΔH_F) :- هي الزيادة في المحتوى الحراري عندما يتكون مول واحد من مركب ما من عناصره الاساسية وفي حالتها المستقرة في الظروف القياسية .

$$C_{(gr)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H_F = -393.5\,KJ.mol^{-1}$$

ملاحظة :- قيم الانثالبية للعناصر الحرة =(صفر) في الظروف القياسية .وتستخدم العناصر الاكثر استقرارا مثل صور الكرافيت للكاربون $\Delta H_F = 0$ وصور المعيني للكبريت $\Delta H_F = 0$

ان حرارة التكوين صفة مميزة مهمة للمركب ومتصلة باستقراره . المركب الذي له حرارة تكوين كبيرة موجبة يكون غير مستقر والذي تكون حرارته سالبة يكون مستقرا .

حرارة الاحتراق Heat of Combastion (ΔH_C) :- هي مقدار الحرارة المنبعثة من حرق مول واحد من المادة مع الاوكسجين حرقا تاما في درجة حرارة معينة .

اهمية حرارة الاحتراق :-

1- تعيين القيم الحرارية للمركبات الهيدروكاربونية والعضوية المستعملة كوقود او مواد غذائية.

2- ايجاد انثالبية التكوين لبعض المركبات المعقدة التي يصعب ايجادها من تفاعل عناصرها الاولية.

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(L)} \qquad \Delta H_C = -890.4KJ.mol^{-1}$$

حرارة التفاعل Heat of reaction (ΔH_r) :- هي الطاقة المنبعثة او الممتصة من التفاعل الكيميائي وتساوي الفرق بين مجموع انثالبيات التكوين للمواد الناتجة ومجموع انثالبيات التكوين للمواد المتفاعلة

$$\Delta H_r = \Delta H_{F\,\text{الناتج}} - \Delta H_{F\,\text{المتفاعل}}$$

ملاحظات هامة في حل اسئلة $\Delta H°_C$, $\Delta H°_r$, $\Delta H°_F$:-

1- $\Delta H°_r = \Delta H°_F$ عند تكوين مول واحد من المركب من عناصره الاولية ،

اذا كان اكثر من مول $\Delta H°_F = \frac{\Delta H°_r}{\text{عدد المولات المتكونة}}$

2- $\Delta H°_r = \Delta H°_C$ عند حرق مول واحد من المادة مع الاوكسجين اذا كان اكثر من مول واحد

$$\Delta H°_C = \frac{\Delta H°_r}{\text{عدد المولات المحترقة}}$$

3- ان قيمة ΔH جانب المعادلة تمثل $\Delta H°_r$ للتفاعل .

مثال :- جد انثالبية التكوين للامونيا اذا علمت ان انثالبية التفاعل القياسية تساوي $\Delta H°_r = -92.4\ KJ$

الحل :- يجب كتابة التفاعل الكيميائي مع الموازنة

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)}$$

$$\Delta H°_F = \frac{\quad}{\text{متكونة}}$$

$$= \frac{-92.4}{2}$$

$$\Delta H°_F = -46.2$$

انثالبية انتقال الطور $\Delta H°_T$:- هي الحرارة المصاحبة لتغير الحالة الفزيائية للمادة من شكل الى اخر فعند تبخر مول واحد من الماء من حالته السائلة فانه يحتاج الى الحرارة وكما في المثال التالي

$$H_2O_{(L)} \rightarrow H_2O_{(g)} \quad \Delta H_T = +40.7KJ.mol^{-1}$$
$$H_2O_{(S)} \rightarrow H_2O_{(L)} \quad \Delta H_T = +6.0KJ.mol^{-1}$$

قوانين الكيمياء الحرارية :- اعتمدت قوانين الكيمياء الحرارية على قانون حفظ الطاقة وقد نص قانون لافوازييه ولابلاس على مايلي ((ان كمية الحرارة الممتصة لتحليل مركب الى عناصره الاساسية تكون مساوية للحرارة المنبعثة عند تكوينه وتحت نفس الظروف ولكن بعكس الاشارة)).

مثال(1):-

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \Leftrightarrow H_2O_{(L)} \quad \Delta H = -285.7KJ.mol^{-1}$$
$$H_2O_{(L)} \Leftrightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \quad \Delta H = +285.7KJ.mol^{-1}$$

مثال(2):-

$$S_{(S)} + O_{2(g)} \rightarrow SO_{2(g)} \quad \Delta H = -296.89KJ.mol^{-1}$$
$$SO_{2(g)} \rightarrow S_{(S)} + O_{2(g)} \quad \Delta H = +296.89KJ.mol^{-1}$$

قانون هيس Hess's law :- الحرارة الكلية لتفاعل كيميائي معين تحت ضغط ثابت تكون نفسها فيما اذا تم التفاعل بخطوة واحدة او اكثر ولاتعتمد على خطوات التفاعل . وهذا يعني ان حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت او حجم ثابت تعتمد على الحالات الابتدائية والنهائية فقط ولاتعتمد على الحالات الوسطية التي يتضمنها التفاعل . وبذلك تظهراهمية قانون هيس في امكانية جمع اوطرح المعادلات الكيميائية جبريا والحصول على حرارة التفاعلات التي لايمكن حسابها بصورة مباشرة . فمثلا لايمكن عمليا حساب كمية الحرارة المنبعثة عند احتراق الكاربون الى اول اوكسيد الكاربون في كمية محدودة من الاوكسجين لان الناتج سيكون مزيج من CO و CO_2 لذلك نتم على مرحلتين

$$1-C_{(S)}+O_{2(g)} \Leftrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H^o = -393.5KJ.mol^{-1}$$

$$2-CO_{2(g)} \Leftrightarrow CO_{(g)}+\frac{1}{2}O_{2(g)} \quad \Delta H^o = 282.98KJ.mol^{-1}$$

$$C_{(S)}+\frac{1}{2}O_{2(g)} \Leftrightarrow CO_{(g)} \quad \Delta H^o = -110.52KJ.mol$$

مثال :- جد $\Delta H°_r$ للتفاعل التالي $2C_{(S)}+2H_{2(g)} \rightarrow C_2H_{4(g)}$

من خلال التفاعلات التالية :-

$$C_{(S)}+O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H^o = -94KCal.....1$$

$$H_{2(g)}+\frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(L)} \quad \Delta H^o = -68.3KCal.....2$$

$$C_2H_{4(g)}+3O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)}+2H_2O_{(L)} \quad \Delta H^o = -342KCal.....3$$

الحل :-

نضرب المعادلة 1 و2 ×(2) ونقلب المعادلة 3

$$2C_{(S)}+2O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} \quad \Delta H^o = 2\times -94KCal.....1$$

$$2H_{2(g)}+O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(L)} \quad \Delta H^o = 2\times -68.3KCal.....2$$

$$2CO_{2(g)}+2H_2O_{(L)} \rightarrow C_2H_{4(g)}+3O_{2(g)} \quad \Delta H^o = 342KCal.....3$$

$$2C_{(S)}+2H_{2(g)} \rightarrow C_2H_{4(g)} \quad \Delta H^o = 17.4KCal$$

مثال :- ماهي الانثالبية القياسية لتبخر مول واحد من الماء منالنعادلات التالية :-

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(L)} \quad \Delta H_r^o = -286KJ$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)} \quad \Delta H_r^o = -242KJ$$

الحل :- نقلب المعادلة الاولى

$$H_2O_{(L)} \rightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \quad \Delta H_r^o = 286KJ$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)} \quad \Delta H_r^o = -242KJ$$

$$H_2O_{(L)} \rightarrow H_2O_{(g)} \quad \Delta H = 44KJ.mol^{-1}$$

حرارة الذوبان Heat of solution :- هي كمية الحرارة المنبعثة عند ذوبان مول واحد من المذاب في كمية معينة من المذيب .

عند اذابة مادة في مذيب ما فان كمية من الحرارة تمتص او تنبعث خلال عملية الاذابة وتسمى هذه الحرارة بحرارة المحلول وتعتمد على

1- الطاقة المستهلكة في تحليل الشبكة البلورية $\Delta H = +$ ماصة للحرارة (تأين)

2- الطاقة المتحررة خلال تميؤ المذاب $\Delta H = -$

اذا كان تميؤ المذاب < تأين تكون $\Delta H = +$

اما اذا كان تميؤ المذاب > تأين تكون $\Delta H = -$

$$HCl_{(g)} + 50H_2O_{(L)} \Leftrightarrow HCl(50H_2O) \quad \Delta H = -73KJ.mol^{-1}$$

$$HCl_{(g)} + 5H_2O_{(L)} \Leftrightarrow HCl(5H_2O) \quad \Delta H = -63KJ.mol^{-1}$$

هذا يعني انه عند اذابة مول واحد من HCl في 50mol من الماء ينبعث $73KJ.mol^{-1}$ من الحرارة. اذا كان المحلول مخفف جدا بحيث اي زيادة لاتؤثر على درجة الحرارة .

حيث تمثل aq الحجم الكبير للماء $HCl_{(g)} + aq \Leftrightarrow HCl_{(aq)} \quad \Delta H = -75KJ.mol^{-1}$

$$CH_3CO_2H_{(L)} + H_2O_{(aq)} \Leftrightarrow CH_3CO_2H_{(aq)} \quad \Delta H = -1.3KJ.mol^{-1}$$

اما عند ذوبان الاملاح فان قوة التجاذب بين ايونات السالب والموجب كبيرة Na^+Cl^- فانه يحتاج الى قوة تفصلهما عن بعضهما والذي يلعب مذيب الماء دور في ذلك حيث يمتلك ثابت عزل عالي وقطبية عالية يمكنه التغلب على هذه القوة وبذلك تكون حرارة الذوبان للاملاح مقاربة للصفر.

حرارة الذوبان = حرارة التميؤ(-) + حرارة التأين (+)

علل:- يصاحب ذوبان ملح خلات الصوديوم في الماء انخفاض في درجة حرارة الاناء؟

ج- لان الطاقة الممتصة لتكسر الاواصر الايونية في التركيب البلوري للملح اكبر من الطاقة المنبعثة نتيجة احاطة جزيئات الماء للايونات. اي عملية ماصة للحرارة ممايؤدي الى برود الاناء.

مثال :- احسب $\Delta H°$ عند 298K للتفاعل الاتي :-

$$HCl\ in\ 100H_2O + NaOH\ in\ 100H_2O \Leftrightarrow NaCl\ in\ 200H_2O + H_2O_{(L)}$$

$$\Delta H_{298} = -406.9 - 285.8 + 165.9 + 469.6$$

$$= -57.18KJ.mol^{-1}$$

حرارة التعادل Heat of Neutralization :- وهي الحرارة الناتجة من تعادل مول واحد من الحامض مع مول واحد من القاعدة . لقد وجد ان حرارة التعادل للحوامض القوية مع القواعد القوية في محاليلهما المائية هي نفسها بغض النظر عن نوع الحامض والقاعدة مثال

$$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(L)} \quad \Delta H = -13.7KCal$$

$$HNO_{3(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow NaNO_{3(aq)} + H_2O_{(L)} \quad \Delta H = -13.7KCal$$

$$\therefore OH^-_{(aq)} + H^+_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(L)} \quad \Delta H = -13.7KCal$$

وعند تعادل حامض ضعيف او قاعدة ضعيفة فان حرارة التعادل تكون اقل بسبب امتصاص كمية من الحرارة اللازمة لتفكيك الحامض الضعيف او القاعدة الضعيفة ويعود ذلك الى عاملين

1- الحرارة اللازمة لتفكك الحامض $\Delta H = +$ ماص للحرارة

2- حرارة التعادل بين الحامض والقاعدة $\Delta H = -$ باعثة للحرارة

مثال :- تفاعل حامض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O \quad \Delta H = -13.25KCal$$

$$CH_3COOH \Leftrightarrow CH_3COO^- + H^+ \quad \Delta H = D$$

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O \quad \Delta H = -13.7KCal$$

$\Delta H_{\text{حرارة التفاعل}} = \Delta$

-13.25=-13.7+D

حرارة تفكك حامض الخليك D=0.45 Kcal

طاقة الاصرة Band Energy :- هي الطاقة اللازمة لكسر الاصرة الى ذرتين وتكون قيمتها موجبة تمتصها على شكل حرارة او ضوء.

طاقة تكوين الاصرة (باعث للحرارة $\Delta H = -$) = طاقة تكسر الاصرة ماص للحرارة $(\Delta H = -)$

لمعرفة عدد الاواصر المكسورة والمتكونة اثناء التفاعل يجب كتابة معادلة التفاعل بالصيغة التركيبية (اي بدلالة الاواصر) وهذا يتطلب معرفة عدد التكافؤات للعناصر مثل الكاربون رباعي التكافؤ نيتروجين ثلاثي التكافؤ و(O,S) ثنائي التكافؤ و(H,Cl,I,Br,F) احادي التكافؤ.

ملاحظة:- ان قيم طاقات الاواصر تعرف للمركبات والعناصر في حالته الغازية ، لذا يجب معرفة قيمة حرارة التبخر للمواد السائلة وقيمة حرارة التسامي للمواد الصلبة .

$\Delta H_r^\circ = (-)$ باعث

مثال :- احسب حرارة التكوين لكحول الاثيل في الحالة الغازية من قيم طاقات الاواصر (C-H)=415 KJ.mol^{-1} ، (C-C)=344 KJ.mol^{-1} ، (C-O)=350 KJ.mol^{-1} ، (O-H)=463 KJ.mol^{-1} ، (H-H)=436 KJ.mol^{-1} ، (O=O)=495 KJ.mol^{-1} علما ان انثالبية التسامي للكرافيت $(C_{(s)} \rightarrow C_{(g)})$ =719 KJ.mol^{-1}

الحل :-

$$2C_{(s)} + 3H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CH_3CH_2OH_{(g)}$$

الاواصر المتكونة (-)		الاواصر المكسورة (+)
(C-H)= 5×415=2075		(H-H)= 3×436=1308
(C-C)= 1×344=344		(O=O)= $\frac{1}{2}$ ×495 =247.5
(C-O)= 1×350=350		$(C_{(s)} \rightarrow C_{(g)})$ =2×719=1438
(O-H)=1×463=463		
3232 -		2993.5+

$\Delta H_r^\circ = -3232 +$

= -238.5 KJ.mol^{-1} = ΔH_F^o

أنثالبية التذرية (التحول الى ذرات) Enthalpy of Atomization :- وهو التغير في الانثالبي عندما تتحطم الجزيئة الى ذرات غاز وهناك حالتان :- الاولى تفكك الجزيئات مثل تفكك الكلور او البروم وكمايلي :-

$$Br_{2(g)} \rightarrow 2Br.$$

$$\frac{1}{2}Br._{(g)} \rightarrow Br_{(g}$$

$$\frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow O_{(g)}$$

وتمثل أنثالبية التذرية لجزيئة ذات ذرتين نصف قيمة الانثالبي لتفكك الجزيئة . اما الحالة الثانية فهي تسامي العناصر الصلبة .

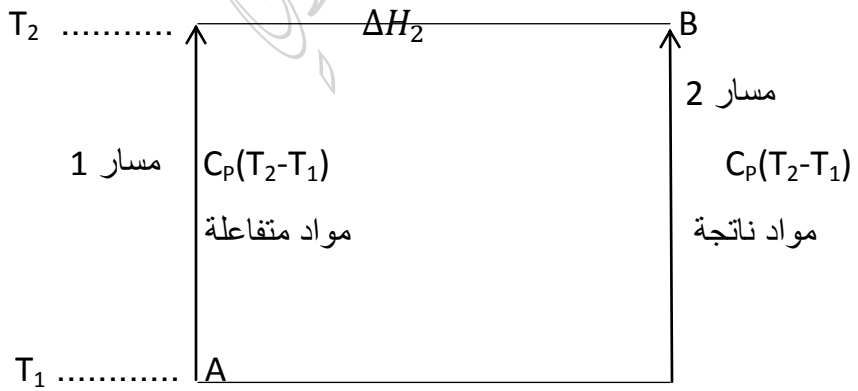
$$Na_{(S)} \rightarrow Na_{(g)} \quad \Delta H = 108KJ.mol^{-1}$$

$$Ag_{(S)} \rightarrow Ag_{(g)} \quad \Delta H = 288.9KJ.mol^{-1}$$

$$C_{(gr)} \rightarrow C_{(g)} \quad \Delta H = 717.7KJ.mol^{-1}$$

ويمكن استخدام انثالبية التذرية في حساب طاقات الاواصر .

تغير حرارة التفاعل مع درجة الحرارة (معادلة كرشوف):- ان قيم انثالبية التكوين والانثالبيات الاخرى المستخدمة تم قياسها عند درجة حرارة $25C^{o}$. ويمكن حساب حرارة التفاعل من هذه القيم عند اي درجة حرارة اخرى بشرط ان تعرف قيم السعات الحرارية للمواد المتفاعلة والناتجة.



المسار الاول هو الانتقال من الحالة A عند تسخين المواد المتفاعلة من T_1 الى T_2 ثم يسمح لها بالتفاعل عند هذه الدرجة العالية اما المسار الثاني فيسمح فيه للمواد المتفاعلة بالتفاعل عند درجة الحرارة الواطئه عند T_1 ثم تسخين النواتج الى T_2 وتعطي ΔH لكل من المسارين .

معادلة كروشوف $$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_P (T_2 - T_1)$$

مثال :- احسب حرارة تكوين $H_2O_{(L)}$ عند $90C^o$ من حرارة تكوينه عند $25C^o$ اذا علمت ان
$C_{P(O_2)} = 29.47KJ.K^{-1}.mol^{-1}$ ، $C_{P(H_2)} = 28.84KJ.K^{-1}.mol^{-1}$ ،
$C_{P(H_2O)} = 75.24KJ.K^{-1}.mol^{-1}$

الحل :-

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(L)} \qquad \Delta H^o_{298} = -285.78KJ.mol^{-1}$$

$$\Delta H_{303} = \Delta H^o_{298} + \left[C_{P(pro)} - C_{P(rea)}\right] \times (T_2 - T_1)$$

$$= -285.78 + \left[75.24 - (28.84 + \frac{1}{2} \times 29.47)\right] \times (363 - 298)$$

$$= -283.73KJ.mol^{-1}$$

اسئلة اضافية عن الفصل الثالث

مثال1 :- احسب انثالبية تكوين كحول المثيل القياسية اذا علمت ان حرارة احتراقه $\Delta H_C^o = -726.5KJ.mol^{-1}$ وان $\Delta H_{F(H_2O)}^o = -285.8KJ.mol^{-1}$ و $\Delta H_{F(CO_2)}^o = -393.5KJ.mol^{-1}$

الحل :-

$$CH_3OH_{(L)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(L)}$$

لمول واحد $\Delta H_r^o = \Delta H_C^o$

$\Delta H_r^o = \Delta H_{F\text{نواتج}}^o$

$-726.5=2\times-285.8+(-393.5)-(\Delta H_{F(CH_3OH)}^o + 0)$

$\Delta H_F^o = -238.6$

مثال2 :- احسب حرارة الاحتراق القياسية للحديد وحرارة التكوين القياسية لاوكسيد الحديديك من حرارة التفاعل التالي $4Fe_{(S)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2Fe_2O_{3(S)} \quad \Delta H_r^o = -1644KJ$

الحل :- بنسبة للحديد $\Delta H_{C(Fe)} = \frac{\Delta H_r}{4} = \frac{-1644}{4} = -411KJ.mol^{-1}$

بنسبة لاوكسيد الحديديك $\Delta H_{F(Fe_2O_3)} = \frac{\Delta H_r}{2} = \frac{-1644}{2} = -822KJ.mol^{-1}$

مثال3 :- احسب حرارة تكوين غاز البروبان أ- تحت ضغط ثابت ب- تحت حجم ثابت اذا علمت ان حرارة احتراق البروبان هي $KJ.mol^{-1}$ 2220- حرارة تكوين الماء هي 286- $KJ.mol^{-1}$ وحرارة تكوين ثاني اوكسيد الكاربون هي $KJ.mol^{-1}$ 393.5- عند 298K وضغط 1atm.

الحل :- $CH_3CH_2CH_{3(g)} + 5O_{2(g)} \rightarrow 3CO_{2(g)} + 4H_2O_{(l)}$

$\Delta H_r = \Delta H_{f\text{للناتج}} - \Delta H_{f\text{للمتفاعل}}$

-2220=(4×-286)+3(-393.5)-ΔH_f للبروبان + 0 للاوكسجين

-2220= -1144+(-1180.5)-ΔH_f

-2220=-2324.5-ΔH_f

ΔH_f= - 104.5 KJ.mol^{-1}

$$\Delta \mathrm{H} = \Delta E + \Delta nRT \qquad \Delta n = 3 - 6$$

-104.5= ΔE +(-3×8.314×10^{-3}×298)

-104.5 = ΔE +(-7.432)

$$\Delta E = -97.068 KJ.mol^{-1}$$

مثال 4:- اذا علمت ان حرارة احتراق الايثانول C_2H_5OH والاثيلين C_2H_2 هي -)(-1400),(-1367) كيلو جول /مول على التوالي . احسب طاقة الاصرة (C=C) في تفاعل الاثيلين مع الماء علما ان طاقة الاواصر (C-C),(C-H),(O-H),(C-O) هي 350,463,415,344 KJ.mol^{-1} على التوالي.

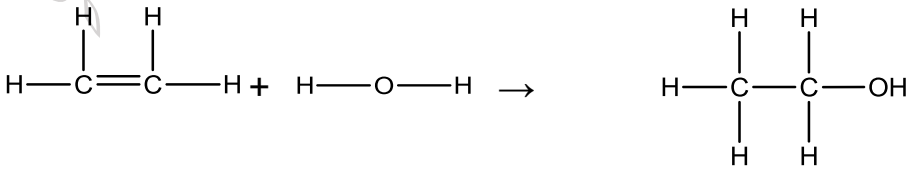
الحل :-

$$C_2H_4 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH$$

$$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O \quad \Delta \mathrm{H}_C = -1367\, KJ.mol^{-1}$$
$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O \quad \Delta \mathrm{H}_C = -1400\, KJ.mol^{-1}$$

$$2CO_2 + 3H_2O \rightarrow C_2H_5OH + 3O_2 \quad \Delta \mathrm{H}_r = 1367\, KJ.mol^{-1}$$
$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O \quad \Delta \mathrm{H}_C = -1400\, KJ.mol^{-1}$$

$$C_2H_4 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH \quad \Delta \mathrm{H}_r = -33\, KJ.mol^{-1}$$



1660=415×4 926=463×2 344=344×1

2075=415×5

463=463×1
350=350×1
3232

ΔH_r = طاقة الاصرة المتكسرة+ طاقة الصرة المتكونة

-33= -3232+2586+(C=C)

= 613 KJ.mol^{-1}

مثال5 :- التفاعل التالي :- $HCN_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \leftrightarrow NaCN_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

حرارة التكوين $\Delta H_{f(NaCN)} = -88.6\ KJ.mol^{-1}$، $\Delta H_{f(H_2O)} = -285.58\ KJ.mol^{-1}$

$\Delta H_{f(HCN)} = 105.33\ KJ.mol^{-1}$,$\Delta H_{f(NaOH)} = -469.15\ KJ.mol^{-1}$

احسب حرارة التعادل . جد انثالبة التاين للحتمض الضعيف HCN

$\Delta H_r = \Delta H_{f}$ للناتج

$\Delta H_r = [-285.5$

= -10.5 KJ.mol^{-1}

$\Delta H_r = \Delta H_N$

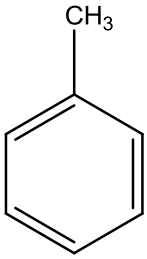
$\Delta H_r = D + \Delta H_$

$-10.5 = D + ($

D=45.4 KJ.mol^{-1}

مثال6:- اذا علمت ان حرارات تكوين كل من التولوين وثاني اوكسيد الكاربون والماء تعطى بالقيم -286,-393.5, 84 KJ.mol^{-1} على التوالي احسب كمية الحرارة المنبعثة عند حرق 10g من سائل التكوين كليا تحت ضغط ثابت .

الحل :-



$+9O_{2(g)} \rightarrow 7CO_{2(g)} + 4H_2O_{(l)}$

$\Delta H_r = [7 \times -3$

الفصل الرابع

القانون الثاني للثرموداينميك

إعداد: د.رائد طارق

تحدث في الطبيعة نوعين من التحولات الفيزيائية والكيميائية وهذه التحولات تكون اما بصورة تلقائية وتحدث دون استخدام عامل خارجي مثل انتشار الغازات او صدا الحديد او سقوط الماء من شلال وتكون غير عكسية. او بصورة غير تلقائية لا يمكن حدوثها دون استخدام عامل خارجي وتكون عملية عكسية.

س مالذي يحدد التلقائية ؟

1- ان جميع العمليات التلقائية تحصل في الاتجاه الذي يؤدي الى انخفاض في طاقة النظام. بمعنى ان التفاعلات التلقائية تنحصر في التفاعلات الباعثة للحرارة فقط، لكن في الواقع هناك تفاعلات ماصة للحرارة وتجري بشكل تلقائي مثل تبخر الماء وذوبان الأملاح لذلك لا تعتبر هذه النقطة ميزة أساسية في معرفة تلقائية التفاعل .

2- التفاعلات التلقائية تحدث عندما يكون هناك زيادة في العشوائية او الانتروبي(S) اي من الانتظام ⟵ أللانتظام.

<u>الانتروبي Entropy</u>:- هي كمية ثرموداينميكية ذات صفة شمولية وتمثل صفة أللانتظام او (العشوائية).

$$\Delta S = S_{\text{نواتج}} - S_{\text{متفاعل}}$$

<u>تزداد الانتروبي</u>

1- تحول الى هيأت (من طور الى اخر) $(s \to l)$ ، $(l \to g)$ ، $(s \to g)$

2- ذوبان المواد الصلبة $NaCl_{(s)} \to Na^{+}_{(aq)} + 3Cl^{-}_{(aq)}$

3- تزداد الانتروبي بزيادة عدد المولات $2NH_{3(g)} \to N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$

4- تزداد الانتروبي $2HCl_{(g)} \to H_{2(g)} + Cl_{2(g)}$

5- تزداد الانتروبي بالتسخين (زيادة الطاقة الحركية للجزئيات)

6- تزداد الانتروبي عند خفض الضغط المسلط على غاز في اناء مغلق

7- تتناقص الانتروبي للغازات عند ذوبانها في المذيبات $CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \to H_2CO_{3(l)}$

8- التفاعل الذي ينتج عنه غاز من سائل او صلب يكون مصحوب بزيادة في الانتروبي
$CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$

ملاحظات هامة :-

1- الانتروبية المطلقة للعناصر لاتساوي صفر لذا فان الانتروبية المطلقة القياسية لمركب ما لاتساوي التغير في الانتروبي المطلق لتكوين المركب من عناصره الاساسية.

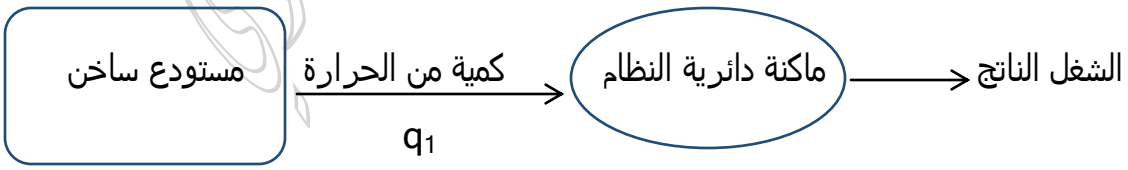
2- يكون التفاعل تلقائي عندما يتحول من مستوى طاقة أعلى الى مستوى طاقة أوطأ $\Delta H = (-)$ ومن انتروبي أوطأ الى انتروبي أعلى $\Delta S = (+)$.

القانون الثاني للثرموداينميك:-

1- عرف كلفن القانون الثاني:- (من المستحيل أستخدام العملية الدائرية لنقل الحرارة من المستودع الساخن وتحويلها الى شغل دون ان تفقد كمية من الحرارة من الجسم الساخن الى الجسم البارد)

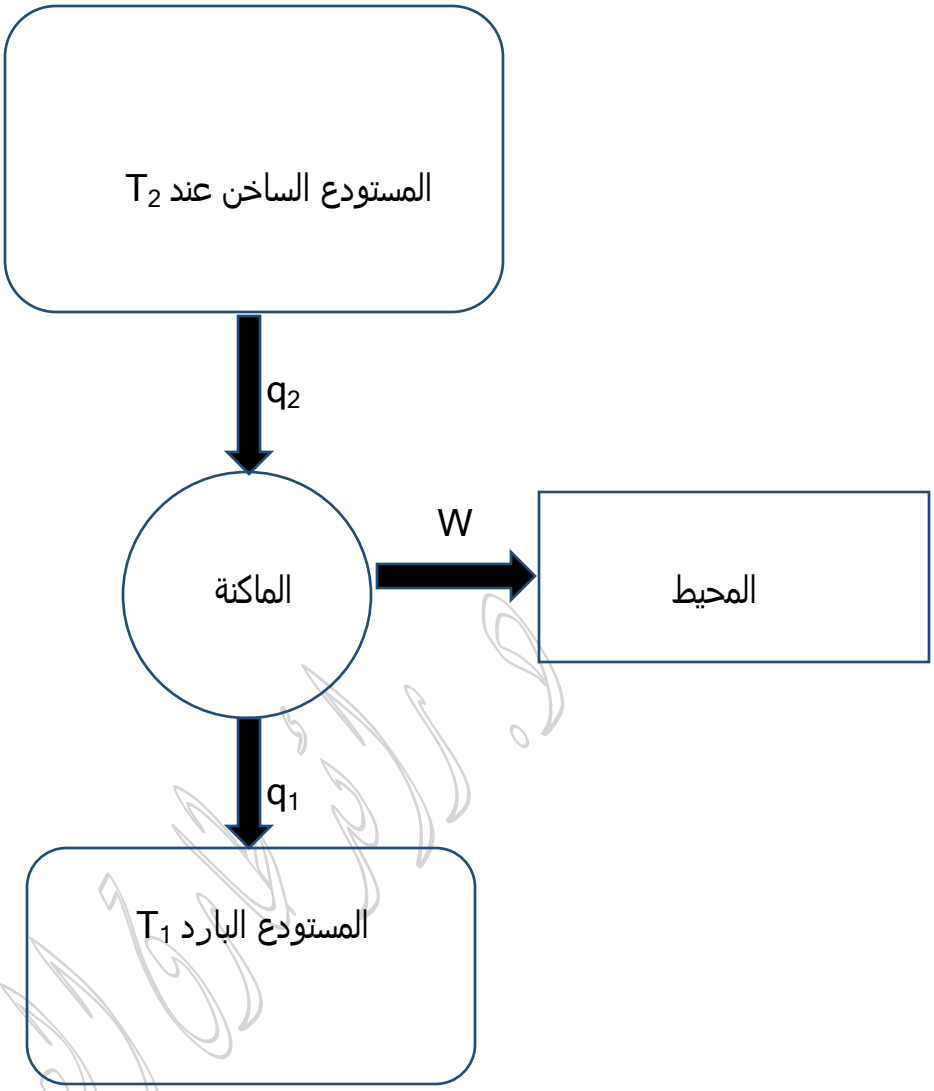
2- عرف كلاسيوس القانون الثاني :- (من المستحيل أستخدام العملية الدائرية لنقل الحرارة من الجسم البارد الى الجسم الساخن دون اعطاء كمية من الشغل خلال العملية).

يطبق القانون الثاني (نص كلاسيوس) على قاعدة كارنوت



دورة كارنوت:- يمكن تحويل الحرارة جزئيا الى شغل عند تؤفر مستودعين حراريين عند درجتين حراريتين T_1 و T_2 ويحصل الشغل باستخدام غاز او اي مادة سائلة في عملية دائرية بحيث تكون النتيجة النهائية فيها انتقال الحرارة من احد المستودعين الى الاخر وانجاز كمية من الشغل .

الماكنة الحرارية:- هي الماكنة التي تستخدم الحرارة لتوليد الشغل الميكانيكي وذلك بوجود المادة المساعدة ،خلال عملية دائرية.



<u>الخطوات الاساسية لدورة كارنوت:-</u>

1- تكون <u>الخطوة الاولى</u> تحت درجة حرارته ثابتة T_2 ،حيث $\Delta E = 0$ (عملية ايزوثرمية)

$$+q_2 = -W_1 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

المستودع الساخن

T_2

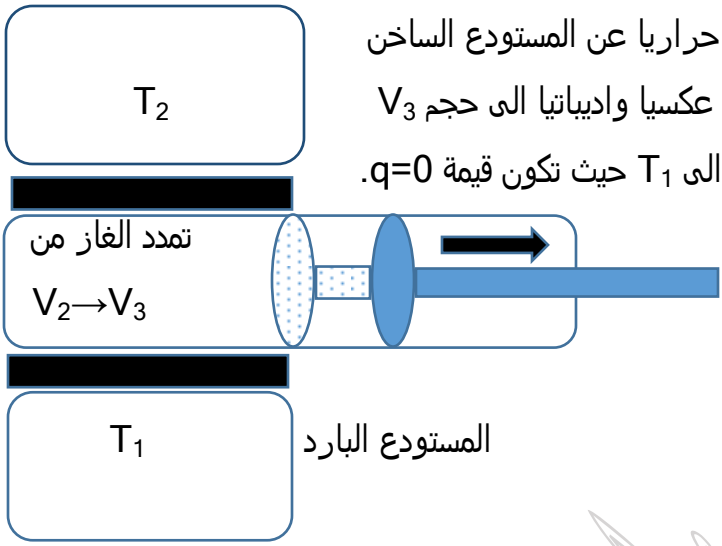
يمتص النظام q_2 من الحرارة من الحمام المائي بدرجة حرارة ثابتة وينجز شغل W_1 .

تمدد الغاز من $V_1 \rightarrow V_2$

T1

المستودع البارد

المستودع الساخن



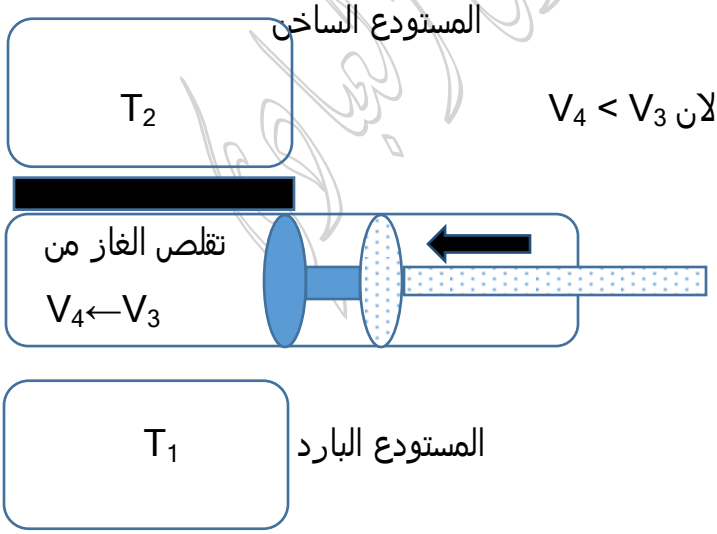
المستودع البارد

2- في الخطوة الثانية يعزل المكبس حراريا عن المستودع الساخن والبارد ويسمح للغاز بالتمدد بصورة عكسيا واديباتيا الى حجم V_3 بينما ستنخفض درجة حرارة النظام الى T_1 حيث تكون قيمة q=0.

$$W_2=\Delta E = C_V(T_1 - T_2)$$

3- يتم في الخطوة الثالثة رفع العازل عن المستودع البارد فيكون هناك توازن حراري بين المكبس والمستودع البارد وينضغط الغاز ايزوثرميا وعكسيا عند T_1 من V_3 الى V_4 ،حيث تنتقل كمية من الحرارة q_1 من المكبس الى المستودع البارد $\Delta E = 0$

المستودع الساخن



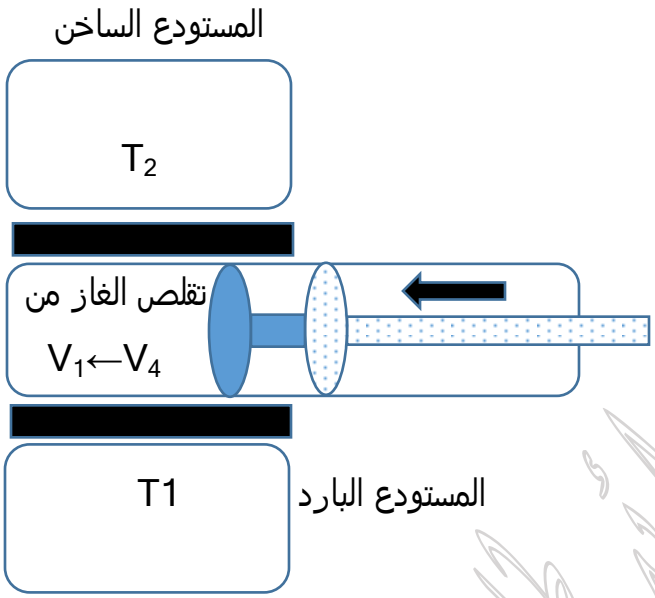
المستودع البارد

$$+q_1= -W_3=RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

حيث تكون قيمة W_3 موجب (تقلص) لان $V_4 < V_3$

4- في الخطوة الرابعة حيث يتم عزل المكبس عن المستودعين مرة اخرى بذلك ينضغط الغاز اديباتيا وعكسيا من الحجم V_4 الى الحجم الاصلي V_1 وينجز شغل W_4 وترتفع درجة حرارة المكبس من T_1 الى T_2 بسبب عودة الغاز الى حالته الاصلية، تكون العملية اديباتيا q=0 .

$W_4=\Delta E=(T_2-T_1)$



$W_T=q_2-q_1$

$W_T=W_1+W_2+W_3+W_4$

$W_T= -RT_2\ln\frac{V_2}{V_1}+C_V(T_1-T_2)+(-RT_1\ln\frac{V_4}{V_3})+C_V(T_2-T_1)$

$W_T= -RT_2\ln\frac{V_2}{V_1} - RT_1\ln\frac{V_4}{V_3}$ ⟹ $\frac{V_2}{V_1}=(\frac{V_4}{V_3})$

$W_T=-R(T_2-T_1)\ln\frac{V_2}{V_1}$

$$\eta=\frac{W_T}{q_2}=\frac{R(T_2-T_1)\ln\frac{V_2}{V_1}}{RT_2\ln\frac{V_2}{V_1}}$$

$$\eta=\frac{(T_2-T_1)}{T_2}$$

$$\eta = \frac{(q_2 - q_1)}{q_2}$$

$$\eta = \frac{W_T}{q_2} = \frac{(T_2 - T_1)}{T_2}$$

$$or \quad \eta = \frac{W_T}{q_2} = \frac{(T_h - T_c)}{T_h}$$

ثلاجة كارنوت:- يمكن الحصول على التبريد وذلك بتدوير عملية دورة كارنوت بالاتجاه المعاكس .

$$\eta = \frac{W_T}{q_1} = \frac{(T_2 - T_1)}{T_1}$$

$$\eta = \frac{W_T}{q_c} = \frac{(T_h - T_c)}{T_c}$$

مثال1:- أحسب كفاءة ماكنة كارنوت الحرارية التي تعمل مابين $0C^{o}$ الى $500C^{o}$.

الحل:-

$$\eta = \frac{(T_2 - T_1)}{T_2} \times 100$$

$$\eta = \frac{(773K - 273K)}{773K} \times 100$$

=64.7%

مثال2:- أحسب الكفاءة القصوى لثلاجة تعمل مابين الدرجتين الحراريتين 10C- و25C. ماهي اقل كمية من الشغل يجب انجازها لازالة 100Joule من الحرارة من داخل الثلاجة؟

الحل:-

$$\eta = \frac{W_T}{q_c} = \frac{(T_h - T_c)}{T_c}$$

$$\eta = \frac{(298K - 263K)}{263K} = 13.3\%$$

اما كمية الشغل المطلوب انجازه لإزالة الحرارة فيمكن حسابه من $\eta = \frac{W}{100J}$

$$0.133 = \frac{W}{100J} \Rightarrow\Rightarrow W = 13.3Joule$$

مثال3:- أحسب مقدار التغير في الانتروبي اثناء تكوين CO_2 عند درجة حرارة 25C اذا كانت قيم S^o للكرافيت $5.694J.mol^{-1}.K^{-1}$، S^o للأوكسجين $205J.mol^{-1}.K^{-1}$، S^o لغاز CO_2 $197.9J.mol^{-1}.K^{-1}$

الحل:- $C_{(s)}+O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$

$$\Delta S = S^o_{(CO_2)} - [S^o_{(O_2)}+S^o_{(C)}]$$

=197.9-[205+5.694]

$\Delta S = -12.82J.$

ان الانتروبي هي دالة حالة النظام وتمثال بالكمية $dS = \frac{dq}{T}$ حيث تمثل T درجة الحرارة الثابتة بين النظام والمحيط . ويطبق هذا القانون على **العملية الايزوثرمية العكسية** اما في العملية **الايزوثرمية غير العكسية** فان $dS > \frac{dq}{T}$.

ومن خلال تطبيق هذا القانون على قوانين العملية الايزوثرمية غير العكسية نحصل على مايلي:-

$\Delta E = q + w$

$\Delta E = 0$

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

الانتروبي للنظام = ΔS_{sys}

الانتروبي للمحيط = ΔS_{sur}

الانتروبي للكون = ΔS_{un}

$$\Delta S_{sys} = \frac{q}{T} = \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T}$$

$$\Delta S_{sys} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{sys} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

في العملية الايزوثرمية العكسية $\Delta S_{sys} = -\Delta S_{sur}$ ويكون الانتروبي للكون صفر

$\Delta S_{sys} \neq -\Delta S_{sur}$ اما في العملية الايزوثرمية غير العكسية $\Delta S_{un} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{sur}$

$$\Delta S_{sur} = \frac{P\Delta V}{T} \quad ، \quad \Delta S_{sys} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad ، \quad \Delta S_{un} \neq 0$$ اذن

2- في العملية الاديباتية العكسية :- بما ان q=0 وبما ان $dS = \frac{dq}{T}$ اذن $\Delta S_{sys} = 0$ ،

$\Delta S_{un} = 0$ ، $\Delta S_{sur} = 0$

اما في العمليات الاديباتية غير العكسية $\Delta S_{sys} > 0$

3- **في عملية انتقال الطور** من شكل الى اخر $\Delta S_{sys} = \frac{n\Delta H}{T}$

$\Delta S_{un} = 0$ ، $\Delta S_{sys} = -\Delta S_{sur}$

4- في العملية الايزوكورية (تحت حجم ثابت):- بما ان العملية تكون عكسية فقط

$$\Delta S_{sys} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$\Delta S_{un} = 0$ ، $\Delta S_{sys} = -\Delta S_{sur}$

5- في العملية الايزوبارية (تحت ضغط ثابت):- بما ان العملية تكون عكسية فقط

$$\Delta S_{sys} = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$\Delta S_{un} = 0$ ، $\Delta S_{sys} = -\Delta S_{sur}$

6- في الأنظمة المغلقة والتي يتغير فيها (الحجم مع درجة الحرارة) او(الضغط مع درجة الحرارة) يطبق عليها القوانين التالية :-

عندما يتغير الحجم مع درجة الحرارة

$$\Delta S_{sys} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

عندما يتغير الضغط مع درجة الحرارة

$$\Delta S_{sys} = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

مثال1:- جد التغير في الانتروبي ΔS لكل من النظام والمحيط والكون لعملية ايزوثرمية عكسيا لتمدد مول واحد من الغاز من $0.01m^3$ الى $0.1m^3$ عند 298K وجد ΔS للأنواع الثلاثة اذا كانت العملية غير عكسية عند 1atm.

الحل:- 1- $\Delta S_{sys} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

$$\Delta S_{sys} = 1 \times 8.314 \times \ln \frac{0.1}{0.01}$$

$$\Delta S_{sys} = 19.14 J.K^{-1}$$

$$\Delta S_{sur} = -19.14 J.K^{-1}$$

$$\Delta S_{un} = 0$$

2- $\Delta S_{sys} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

$$\Delta S_{sys} = 1 \times 8.314 \times \ln \frac{0.1}{0.01}$$

$$\Delta S_{sys} = 19.14 J.K^{-1}$$

$$\Delta S_{sur} = \frac{P\Delta V}{T}$$

$$\Delta S_{sur} = \frac{-1\times(0.1-0.01)\times 101.325}{298}$$

$$\Delta S_{sur} = -3.06 J.K^{-1}$$

$$\Delta S_{un} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{sur}$$

$$\Delta S_{un} = 19.14 + (-3.06)$$

$$\Delta S_{un} = 16.08 J.K^{-1}$$

مثال2:- ماهي التغير في الانتروبي ΔS لعملية عكسية لتبخر وانصهار مول واحد من الماء عند 100C و 0C علما ان $\Delta H_{\text{للتبخر}} = 9.717 Kcal.mol^{-1}$ $\Delta H_{\text{للانصهار}} = 1.436 Kcal.mol^{-1}$

الحل:-

$$\Delta S_{sys} = \frac{n\Delta H}{T}$$

$$\Delta S_{sys} = \frac{1\times 9717}{313}$$

$$\Delta S_{sys} = 26 cal.K^{-1}$$

$$\Delta S_{sys} = \frac{1\times 1436.3}{273}$$

$$\Delta S_{sys} = 5.25 cal.K^{-1}$$

$$\Delta S_{un} = 0 \text{ ، } \quad \Delta S_{sys} = -\Delta S_{sur}$$

مثال3:- احسب التغير في الانتروبي ΔS لكل من النظام والمحيط والكون عند تسخين 1mol من الفضة من 298K الى 1500K تحت ضغط ثابت اذا تمت العملية أ- عكسيا ب- لاعكسيا وذلك بوضع الفضة في فرن عند 1500K ،اذا علمت ان معدل السعة الحرارية للفضة هي $25.9 J.K^{-1}$.

الحل:- أ-

$$\Delta S_{sys} = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_{sys} = 1 \times 25.9 \times \ln \frac{1500}{298}$$

$$\Delta S_{sys} = 41.9\, J.K^{-1}$$

$$\Delta S_{sur} = -41.9\, J.K^{-1}$$

$$\Delta S_{un} = 0$$

ب-

$$\Delta S_{sys} = 41.9\, J.K^{-1}$$

$$q_P = nC_P \Delta T$$

$$q_P = 1 \times 25.9 \times (1500 - 298)$$

$$= 31.13\, J$$

$$\Delta S_{sur} = \frac{q_P}{T} = -\frac{31.13}{1500}$$

$$\Delta S_{sur} = -20.75\, J.K^{-1}$$

$$\Delta S_{un} = 41.9 + (-20.75)$$

$$\Delta S_{un} = 21.2\, J.K^{-1}$$

مثال4:- احسب التغير في الانتروبي عند تسخين 2mol من غاز مثالي من حجم 100L في درجة 50C الى حجم 150L عند درجة 150C اذا علمت ان السعة الحرارية هي $C_V=32.94J.K^{-1}.mol$

الحل:-

$T_2=423K$

$T_1=323K$

$$\Delta S_{sys} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = 32.94 \ln \frac{423}{323} + 8.314 \ln \frac{150}{100}$$

$$\Delta S = 12.23\, J.K^{-1}$$

مثال5:- أحسب التغير في الانتروبي عند تسخين 2mol من الثلج عند 10C- الى 10C اذا علمت ان $C_{p\text{للثلج}}=37.7J.K^{-1}.mol^{-1}$ و $C_{p\text{للماء}}=75.3J.K^{-1}.mol^{-1}$ ودرجة انصهار الثلج هي $\Delta H=6KJ.mol^{-1}$.

الحل:-

1- ثلج $_{(S)}$ 10C- → ثلج$_{(S)}$ 0C

n=2mol , T_2=273K , T_1=263K

$$\Delta S_1 = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_1 = 2 \times 37.7 \times \ln \frac{273}{263}$$

$$\Delta S_1 = 2.81\, J.K^{-1}$$

2- ثلج $_{(S)}$ 0C → ماء$_{(L)}$ 0C

$$\Delta S_2 = \frac{n\Delta H}{T}$$

$$\Delta S_2 = \frac{2 \times 6 \times 1000}{273}$$

$$\Delta S_2 = 44 J.K^{-1}$$

3- ماء $_{(L)}$ 0C → ماء$_{(L)}$ 10

n=2mol , T_2=273K , T_1=263K

$$\Delta S_3 = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_1 = 2 \times 75.3 \times \ln \frac{283}{273}$$

$$\Delta S_1 = 5.42 J.K^{-1}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Delta S_T = 2.81 + 44 + 5.42$$

$$\Delta S_T = 52.23 J.K^{-1}$$

مثال6:- تقلص 1mol من البخار عكسيا الى سائل الماء عند درجة الغليان 373K، اذا كانت ΔH للتبخر $2255J.gm^{-1}$ عند 1atm احسب W, q ,ΔE ,ΔH ,ΔS.

الحل:-

$W_{\text{للتكثيف}}=nRT$

$W=1\times8.314\times373$

$W=3101Joule$

$q=n\times\Delta H$

$q=1mol\times2255J.gm^{-1}\times18gm.mol^{-1}$

$q=-40590J$

$\Delta H=-40590J.mol^{-1}$

$\Delta E=q+W$

$\Delta E=-40590+3101$

$\Delta E=-37489\ J.mol^{-1}$

$$\Delta S_{sys} = \frac{n\Delta H}{T} = \frac{-40590}{373} = -108.8 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

1- الانتروبي دالة لدرجة الحرارة والحجم

$$E = q + W \ldots\ldots(1)$$

$$E = q - PdV \ldots\ldots(2)$$

$$dE = dq - PdV \ldots\ldots(3)$$

$$dq = dE + PdV \ldots\ldots(4) \quad \because dE = nC_V dT \ and \ P = \frac{nRT}{V}$$

$$dq = nC_V dT + nRT\frac{dV}{V} \ldots\ldots(5) \ \div T$$

$$\frac{dq}{T} = nC_V \frac{dT}{T} + \frac{nRT}{T}\frac{dV}{V} \ldots\ldots(6)$$

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V} \ldots\ldots(7)$$

$$\Delta S = nC_V \ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1} \ldots\ldots(8)$$

2- الانتروبي دالة لدرجة الحرارة والضغط

$$dq_P = dH - VdP \ldots\ldots(1) \ \because dH = nC_P dT \ and \ V = \frac{nRT}{P}$$

$$dq_P = nC_P dT - nRT\frac{dP}{P} \ldots\ldots(2) \quad \div T$$

$$\frac{dq_P}{T} = nC_P \frac{dT}{T} - \frac{nRT}{T}\frac{dP}{P} \ldots\ldots(3)$$

$$dS = nC_P \frac{dT}{T} - nR\frac{dP}{P} \ldots\ldots(4)$$

$$\Delta S = nC_P \ln\frac{T_2}{T_1} - nR\ln\frac{P_2}{P_1} \ldots\ldots(5) \ or \ \Delta S = nC_P \ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{P_1}{P_2}$$

التغير في الانتروبي عند مزج السوائل الساخنة مع السوائل الباردة

ان اضافة الماء الساخن الى الماء البارد يتم فيها تبادل حراري سريع بعملية تلقائية .
ان درجة الحرارة النهائية يمكن ايجادها من خلال المعادلة التالية:-

$$nC_P(T_h - T) = nC_P(T - T_C)$$

$$\Delta S_1 = nC_P \ln \frac{T}{T_h}$$

$$\Delta S_2 = nC_P \ln \frac{T}{T_C}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

مثال1:- احسب التغير في الانتروبي الكلية عند مزج 2mol من الماء عند 90C مع 3mol من الماء عند درجة 40C في نظام اديباتي . اذا علمت ان السعة الحرارية للماء كانت ثابتة في هذا المدى من درجات الحرارة $C_P=75.2J.K^{-1}.mol^{-1}$.

الحل:-

$$nC_P(T_h - T) = nC_P(T - T_C)$$

$$2 \times 75.2 \times (363 - T) = 3 \times 75.2 \times (T - 313)$$

$$T = 333K$$

$$\Delta S_1 = nC_P \ln \frac{T}{T_h}$$

$$\Delta S_1 = 2 \times 75.2 \times \ln \frac{333}{363} = -3.1 J.K^{-1}$$

$$\Delta S_2 = nC_P \ln \frac{T}{T_C}$$

$$\Delta S_2 = 3 \times 75.2 \times \ln \frac{333}{313} = 3.3 J.K^{-1}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_T = -3.1 + 3.3$$

$$\Delta S_T = 0.2 \ J.K^{-1}$$

مثال2:- احسب ΔS عند اضافة 10gm عند 0C الى 50gm من الماء عند 40C في نظام معزول ، اذا علمت ان حرارة أنصهار الثلج $\Delta H=80Cal.gm^{-1}$ و $C_P=1Cal.gm^{-1}.K^{-1}$.

الحل:-

$$nC_P(T_h - T) = n\Delta H$$
$$50\times1\times18\times(313-T) = 10\times80\times18$$
$$15650 - 50T = 800$$
$$T = 297$$
$$\Delta S_1 = nC_P \ln\frac{T}{T_h}$$
$$\Delta S_1 = \frac{50}{18}\times1\times18\times\ln\frac{297}{313} = -2.5Cal.K^{-1}$$
$$\Delta S_2 = \frac{n\Delta H}{T_C}$$
$$\Delta S_2 = \frac{80}{273} = 0.293Cal.K^{-1}$$
$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2$$
$$\Delta S_T = -2.5 + 0.293$$
$$\Delta S_T = -2.2\ Cal.K^{-1}$$

التغير في الانتروبي لمزيج من الغازات المثالية

عند مزج غازين فان كل غاز سيشغل الوعاء كما لو كان لوحده ويكون لكل غاز عشوائية (انتروبي) لوحده .

$$\Delta S_1 = -n_1R\ln\frac{V_1}{V_1+V_2} = -n_1R\ln\frac{n_1}{n_1+n_2} = -n_1R\ln X_1$$
$$\Delta S_2 = -n_2R\ln\frac{V_2}{V_1+V_2} = -n_2R\ln\frac{n_2}{n_1+n_2} = -n_2R\ln X_2$$
$$\Delta S = -R(n_1\ln X_1 + n_2\ln X_2)$$

مثال1:- ماهو التغير في الانتروبي عند مزج 0.5mol من غاز الاوكسجين مع 0.5mol من غاز النتروجين عند 25C على فرض ان الغازات مثالية؟

الحل:-

$$\Delta S = -R(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2)$$

$$\Delta S = -8.314 \times \left(0.5 \times \ln \frac{0.5}{1} + 0.5 \times \ln \frac{0.5}{1} \right)$$

$$\Delta S = 5.763 J.K^{-1}$$

مثال2:- ماهي قيمة التغير في الانتروبي عند مزج 1mol من غاز الاوكسجين مع 2mol من غاز الهيدروجين.

الحل:-

$$\Delta S = -R(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2)$$

$$\Delta S = -8.314 \times \left(1 \times \ln \frac{1}{3} + 2 \times \ln \frac{2}{3} \right)$$

$$\Delta S = 15.88 J.K^{-1}$$

القانون الثالث للثرموداينمك

((ينص القانون ان الانتروبي لكل عنصر نقي او مادة في شكلها البلوري الكامل مساوي الى الصفر عند درجة الصفر المطلق)). هذا يعني ان الانتروبي لجميع المواد يجب ان تكون موجبة عند جميع الدرجات الحرارية فوق الصفر المطلق.

$$S = K \ln \Omega$$

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_P}{T} \ln dT$$

$$S_T - S_0 = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

ثابت بولتزمان =K

عدد الحالات المايكروسكوبية(الاحتمالية الثرموداينميكية)=Ω

اذا كانت Ω=1

$$S_0 = K \ln 1$$
$$S_0 = 0$$

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_P}{T} \ln dT$$

مثال:- اذا علمت ان السعة الحرارية تحت ضغط ثابت C_P=203 $J.K^{-1}.mol^{-1}$ في مدى بين 327C و 527C وكانت الانتروبي عند 327C يساوي 469 $J.K^{-1}$. جد الانتروبي عند 527C.

الحل:-

$$S_T - S_0 = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$S_{800K} - S_{600K} = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$S_{800K} = 469 - 203 \times \ln \frac{800}{600}$$

$$S_{800K} = 527\ J.K^{-1}$$

الفصل الخامس

الطاقة الحرة Free Energy

تعتبر كل من طاقة هلمولتز (A) وطاقة جبس الحرة (G) دوال الحالة لوصف تلقائية التفاعل وتعتمد على كل من الانتروبي ودرجة الحرارة وانثالبية التفاعل .وتعتبر هي القوة المسيرة للعمليات الطبيعية ومنها التفاعلات الكيميائية.

$$A = E - TS \ldots\ldots\ldots(1)$$

$$G = H - TS \ldots\ldots\ldots(2)$$

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta S$$

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

تفاعل تلقائي (-)=ΔG

تفاعل غير تلقائي (+)=ΔG

تفاعل متوازن (0)=ΔG

$$\because \Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$\Delta G - \Delta A = P\Delta V \quad , \because \ P\Delta V = \Delta nRT$$

$$\therefore \ \Delta G - \Delta A = \Delta nRT$$

مثال1:- مالفرق بين ΔA و ΔG عند احتراق حامض البنزويك عند 25C .

الحل :- $\Delta G^o - \Delta A^o = \Delta nRT$

$$C_6H_5COOH_{(S)} + \frac{15}{2}O_{2(g)} \rightarrow 7CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$$

$\Delta n_g = 7 - 7.5 = -0.5$ عدد المولات للغازات فقط

$\Delta G^o - \Delta A^o = (-0.5) \times 8.314 \times 298$

$= -1239$ J

في العملية الايزوثرمية:-

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \because \Delta H = 0$$

$$isothrme \;\; \Delta G = 0 - T\Delta S$$

$$\because \Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta G = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad or\ \Delta G = -nRT\ln\frac{P_1}{P_2}$$

في العملية الايزوكورية:-

$$\Delta A = -S\Delta T$$

في العملية الايزوبارية:-

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

في العملية الاديباتية:- $\Delta G = -S\Delta T$

في العملية تغير الطور عند ظروف قياسية:-

ΔG=0

مثال2:- احسب حرارة التبخر للهكسان اذا علمت ان درجة غليانه $78C^{o}$ وقيمة الانتروبي $88.2\ J.K^{-1}$.

الحل:- بما ان البخار في حالة توازن مع السائل عند ضغط 1atm ودرجة غليانه اذن

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

ΔG=0

ΔH=TΔS

$\Delta H = 88.2\ J.K^{-1}.mol^{-1} \times 251\ K$

$\Delta H = 30958\ K.\ mol^{-1}$

مثال3:- **أ-**سائل الماء عند $100C^{o}$ في توازن مع بخار الماء عند ضغط 1atm وكان مقدار انثالبي التبخر $\Delta H=40.6\ KJ.mol^{-1}$ جد ΔG و ΔS ؟

ب- عند درجة $100C^{o}$ يقل ضغط بخار الماء الى 0.9atm . أحسب ΔG و ΔS؟

الحل :-

أ-

$\Delta H=40600\ J.mol^{-1}$

$$\Delta S=\frac{\Delta H}{T}=\frac{40600}{373}$$

$$\Delta S=108.9\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

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

$$\Delta G=\Delta H-T\frac{\Delta H}{T}$$

لان البخار في حالة توازن مع سائله

$$\Delta G=0$$

ب-

$$\Delta S=nR\ln\frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S=8.314\ln\frac{1}{0.9}$$

$\Delta S=0.876\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

$\Delta S_T=\Delta S_1+\Delta S_2$

$\Delta S_T=108.8+0.876$

$\Delta S_T=109.67\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$= 40600 - 40909$$
$$\Delta G = -309\ J.mol^{-1}$$
$$or\ \Delta G = -RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$
$$\Delta G = -326\ J.mol^{-1}$$

الطاقة الحرارة القياسية ΔG^o :- هي قيمة التغير في الطاقة الحرة للتفاعل اذا كانت المتفاعلات والنواتج في حالاتها القياسية وتساوي الفرق بين مجموع الطاقات الحرة للتكوين القياسية.

$$\Delta G_r^o = \Delta G^o_{F(\text{نواتج})} - \Delta G^o_{F(\text{متفاعلات})}$$

الطاقة الحرة القياسية للتكوين ΔG_F^o :- هي مقدار التغير في الطاقة الحرة عند تكوين مول واحد من المركب من عناصره الاولية وباثبت صورة في حالتها القياسية $25C^o$ وضغط 1atm. علما ان قيم الطاقة الحرة لتكوين العناصر في ظ .ق = صفر .

علاقة الطاقة الحرة مع الطاقة الحرة القياسية:-

$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + RT \ln \frac{[\text{نواتج}]}{[\text{متفاعلات}]}$$ (قبل التوازن)

عند وصول التفاعل الى حالة التوازن $\Delta G_r = 0$

$$\Delta G_r^o = -RT \ln K \Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow K = \frac{[\text{نواتج}]}{[\text{متفاعلات}]}$$

مثال4:- جد الطاقة الحرة القياسية للتفاعل

$$Fe_2O_{3(s)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2Fe_{(s)} + 3H_2O_{(l)}$$

علما ان $\Delta G^o_{F(Fe)} = 0$ و $\Delta G^o_{F(H_2O)} = -237.2\,KJ.mol^{-1}$ و $\Delta G^o_{F(Fe_2O_3)} = -741 KJ.mol^{-1}$

الحل:-

$$\Delta G^o_r = \left[2 \times \Delta G^o_{F(Fe)} + 3 \times \Delta G^o_{F(H_2O)}\right] - \left[\Delta G^o_{F(Fe_2O_3)} + 3 \times \Delta G^o_{F(H_2)}\right]$$

=2×0+3×(-237.2)-(-741)-0×3

ΔG^o_r=29.4 KJ.mol^{-1}

مثال5:- جد قيمة الطاقة الحرة القياسية لاحتراق سكر الكلكوز من البيانات التالية

$$\Delta H^o_{F(C_6H_{12}O_6)} = -1274.5\,KJ.mol^{-1}\text{ ، }\Delta H^o_{F(H_2O)} = -285.8KJ.mol^{-1}$$
$$\Delta H^o_{F(CO_2)} = -393.5KJ.mol^{-1}\text{ ، }S^o_{(O_2)} = 205\,J.K^{-1}\text{ ، }S^o_{(C_6H_{12}O_6)} = 212\,J.K^{-1}$$
$$S^o_{(H_2O)} = 69.9\,J.K^{-1}\text{ ، }S^o_{(CO_2)} = 213.6\,J.K^{-1}.$$

الحل:-

$$C_6H_{12}O_{6(s)} + 6O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$$

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

$$\Delta H^o_r = \left[6 \times \Delta H^o_{F(CO_2)} + 6 \times \Delta H^o_{F(H_2O)}\right] - \left[\Delta H^o_{F(C_6H_{12}O_6)} + 6 \times \Delta H^o_{F(O_2)}\right]$$

=[6×(-393.5)+6×(-285.8)(-285.8)]-[1×(-1274.5)+0]

=-2801.3 KJ.mol^{-1}

$$\Delta S^o = \left[6 \times S^o_{(CO_2)} + 6 \times S^o_{(H_2O)}\right] - \left[S^o_{(C_6H_{12}O_6)} + 6 \times S^o_{(O_2)}\right]$$

=[6×(213.6)+6×(69.9)]-[1×(212.1)+6×(205)]

=258.9 J.K^{-1}

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

=-2801.3 KJ.mol^{-1}-(298)×(258.9×10^{-3})

=-2878.45 KJ.mol^{-1}

مثال6:- احسب $\Delta G^o_{F(298)}$ ل $H_2O_{(l)}$ و $H_2O_{(g)}$ اذا علمت ان

$\Delta H^o_{H_2O_{(g)}} = -57.8\ KCal.mol^{-1}$ و $\Delta H^o_{H_2O_{(l)}} = -68.3\ KCal.mol^{-1}$ و

$S^o_{H_2O_{(g)}} = 45.1\, Cal.K^{-1}$ و $S^o_{H_2O_{(l)}} = 16.7\ Cal.K^{-1}$ و $S^o_{H_{2(g)}} = 31.2\ Cal.K^{-1}$

$S^o_{O_{2(g)}} = 49\ Cal.K^{-1}$

الحل:-

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$$

$$\Delta S^o_{(l)} = S^o_{H_2O_{(l)}} - \left[S^o_{H_{2(g)}} + \frac{1}{2} \times S^o_{O_{2(g)}} \right]$$

$$\Delta S^o_{(l)} = 16.7 - \left[31.2 + \frac{1}{2} \times 49 \right]$$

$$= 39\ Cal.\ K^{-1}$$

$$\Delta S^o_{(g)} = 45 - \left[31.2 + \frac{1}{2} \times 49 \right]$$

$$= -10.6\ Cal.\ K^{-1}$$

$$\Delta G^o_{(l)} = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

$\Delta G^o_{(l)}$ =-68.3 -(298)×(39×10^{-3})

$\Delta G^o_{(l)}$ =-56.68 KCal.mol^{-1}

$\Delta G^o_{(g)}$ =-57.8 -(298)×(-10.6×10^{-3})

$\Delta G^o_{(g)}$ =-54.65 KCal.mol^{-1}

المعادلات الاساسية للانظمة المغلقة:-

$$\Delta E = q + W \Longrightarrow\Longrightarrow\ q = TdS,\quad W = PV,,,dS = \frac{q}{T}$$

$$dE = TdS - PdV \ldots\ldots\ldots(1)$$

$$H = E + PV \ldots\ldots\ldots(2)$$

$$A = E - TS \ldots\ldots\ldots(3)$$

$$G = E + PV - TS \ldots\ldots\ldots(4)$$

$$dH = dE + PdV + VdP \ldots\ldots\ldots(5)$$

$$dA = dE - TdS - SdT \ldots\ldots\ldots(6)$$

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT \ldots\ldots\ldots(7)$$

نعوض المعادلة (1) في المعادلات (5)و(6)و(7)

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP \ldots\ldots\ldots(8)$$

$$dA = TdS - PdV - TdS - SdT \ldots\ldots\ldots(9)$$

$$dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT \ldots\ldots\ldots(10)$$

بعد الاختصار نحصل على

$$dH = TdS + VdP \ldots\ldots\ldots(11)$$

$$dA = -SdT - PdV \ldots\ldots\ldots(12)$$

$$dG = -SdT + VdP \ldots\ldots\ldots(13)$$

$$dE = TdS - PdV \ldots\ldots\ldots(1)$$

معادلات كلاسيوس

$$\left(\frac{dE}{dS}\right)_V = T \ldots\ldots(14)\ , \left(\frac{dE}{dV}\right)_S = -P \ldots\ldots(15)$$

علاقة ماكسويل

$$\left(\frac{dT}{dV}\right)_S = -\left(\frac{dP}{dS}\right)_V \ldots\ldots\ldots(16)$$

$$dH = TdS + VdP \ldots\ldots\ldots(11)$$

$$\left(\frac{dH}{dS}\right)_P = T \ldots\ldots(17)\ , \left(\frac{dH}{dP}\right)_S = V \ldots\ldots(18)$$

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_S = \left(\frac{dV}{dS}\right)_P \ldots\ldots\ldots(19)$$

$$dA = -SdT - PdV \ldots\ldots\ldots(12)$$

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_V = -S \ldots\ldots(20) \quad , \left(\frac{dA}{dV}\right)_T = -P \ldots\ldots(21)$$

$$\left(\frac{dS}{dV}\right)_T = \left(\frac{dP}{dT}\right)_V \ldots\ldots\ldots(22)$$

$$dG = -SdT + VdP \ldots\ldots\ldots(13)$$

$$\left(\frac{dG}{dP}\right)_T = V \ldots\ldots(23)\,, \quad \left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -S \ldots\ldots(24)$$

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_P = -\left(\frac{dS}{dP}\right)_T \ldots\ldots\ldots(25)$$

المعادلات الثرموداينميكية القياسية (الحالة):-

$$\left(\frac{dE}{dV}\right)_T = \left[\frac{d(A+TS)}{dV}\right]_T$$

$$= \left(\frac{dA}{dV}\right)_T + T\left(\frac{dS}{dV}\right)_T$$

$$\left(\frac{dE}{dV}\right)_T = -P + T\left(\frac{dP}{dT}\right)_V \ldots\ldots\ldots(26)$$

$$\left(\frac{dH}{dP}\right)_T = \left[\frac{d(G+TS)}{dP}\right]_T$$

$$= \left(\frac{dG}{dP}\right)_T + T\left(\frac{dS}{dP}\right)_T$$

$$\left(\frac{dH}{dP}\right)_T = V - T\left(\frac{dV}{dT}\right)_P \ldots\ldots\ldots(27)$$

معامل التمدد الحرارية

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dT}\right)_P$$

$$\left(\frac{dH}{dP}\right)_T = V(1-\alpha T)$$

مثال:- احسب التغير في الطاقة الحرة للاستلين عند تسخين 1mol منه من 500K الى 600K اذا علمت ان معدل قيمة الانتروبي في هذا المدى من درجات الحرارة يساوي $229.9\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

الحل:-

حسب المعادلة $\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -S$

$$\Delta G = -SdT$$

$$\Delta G = -229.9 \times (600 - 500)$$

$$\Delta G = -22990\ J.mol^{-1}$$

علاقة الضغط مع الطاقة الحرة:-

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$G - G^o = RT \ln \frac{P}{P_o}$$

$$G = G^o + RT \ln \frac{P}{1}$$

$$G = G^o + RT \ln P$$

$$G = G^o + RT \ln F$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{F_2}{F_1}$$

الجهد الكيميائي(μ):- وهو من الخواص المركزة التي لاتعتمد على كتلة المادة ،في الطور المعين فان الفرق في الجهد الكيميائي بين طورين لمادة معينة يحدد الاتجاه الذي تنتشر فيه المادة تلقائيا (وهو قوة دافعة للانظمة الكيميائية للاتزان).

ان هذا التعريف يبين ان الجهد الكيميائي لمكون معين في مزيج متجانس يمثل معدل التغير في طاقة جبس الحرة مع عدد المولات بثبوت الضغط ودرجة الحرارة.

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn}\right)_{T,P,n} = \overline{G}_i$$

ان الجهد الكيميائي لمكون في طور ما يساوي طاقة جبس الحرة لكل مول من المادة النقية.

$$\left(\frac{d\overline{G}}{dP}\right)_P = \left(\frac{d\mu}{dP}\right)_T = \overline{V} \qquad \because \overline{V} = \frac{V}{n}$$

$$\mu - \mu^o = RT \ln \frac{P}{P_o} \Rightarrow\Rightarrow \mu = \mu^o + RT \ln P$$

مثال:- جدالفرق بين $\mu - \mu^o$ لمول واحد من الغاز المثالي عند 25C وضغط 600tor؟

الحل:- $\mu - \mu^o = RT \ln \frac{P}{P_o}$

$$\mu - \mu^o = 1 \times 8.314 \times 298 \times \ln \frac{600}{760}$$
$$= -585.8J$$

طاقة جبس الحرة لمزيج من الغازات المثالية:-

هي الطاقة الناتجة عن تلقائية امتزاج الغازات المثالية مع بعضها

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S$$
$$\Delta S = -R(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2)$$
$$\Delta G = RT(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2)$$

مثال:- احسب التغيرات في الكميات الثرموداينميكية ΔG ، ΔS ، ΔH ، ΔV لعملية مزج 0.5mol من الاوكسجين مع 0.5mol من غاز النتروجين عند 25C وضغط 1atm مفترضا ان الغازات مثالية.

الحل:-

$$\Delta G = RT(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2)$$
$$\Delta G = 8.314 \times 298 \times (0.5 \times \ln 0.5 + 0.5 \times \ln 0.5)$$
$$= 1803.619\ J.mol^{-1}$$

$$\Delta S = -\frac{\Delta G}{T} = \frac{1803.619}{298}$$
$$\Delta S = 6.052\ J.K^{-1}$$

ΔH=0

ΔV=0

مثال:- تمدد مول من غاز مثالي عند 27C ايزوثرميا وعكسيا من10atmk الى 1atm مقابل ضغط اخذ بالتناقص تدريجيا. احسب q ،W ،ΔE ،ΔH ،ΔS ،ΔA ،ΔG.

الحل:-

$$W = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$W = -1 \times 8.314 \times 300 \times \ln \frac{10}{1}$$

$$W = -5746\, J$$

$$q = -W = 5746\, J$$

ΔH=0 , ΔE=0

$$\Delta G = W = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta G = -5746\ J$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = 1 \times 8.314 \times \ln \frac{10}{1}$$

$$\Delta S = 19.14\, J.K^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta S$$

$$\Delta A = 0 - 300 \times 19.14$$

$$\Delta A = -5746\ J$$

مثال:- قيمة ΔG لتفاعل معين في مدى من 300K و 310K هي 121KJ- الى 123.5KJ- جد ΔH و ΔS في هذا المدى من درجات الحرارة؟ علما ان الضغط ثابت.

الحل:-

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

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S$$

$$-\Delta S = \frac{\Delta G_{310} - \Delta G_{300}}{310 - 300} = \frac{-123.5 - (-121)}{10}$$

$$\Delta S = 0.25\ KJ.K^{-1}$$

عند 300K

$$-121\ KJ = \Delta H - (300K) \times 0.25\ KJ.K^{-1}$$

$$\Delta H = -121 + 75$$

$$= -46\ KJ$$

مثال:- أحسب ΔG عند تسخين 3mol من Cl_2 من 306K الى 750K عند 1atm.

الحل:-

$$C_P = \frac{3}{2}R + R + (3N - 5)R$$

$$C_P = \frac{9}{2}R \Rightarrow\Rightarrow = 37.4J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$\Delta S = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = 3 \times 37.4 \times \ln \frac{750}{306}$$

$$\Delta S = 100.58J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$\Delta G = -\Delta S \times (T_2 - T_1)$$

$$\Delta G = -44.657KJ.mol^{-1}$$

مثال:- ΔG لتفاعل عند 300K يساوي -16KCal و ΔH للتفاعل -10KCal
ماهي الانتروبي للتفاعل وكم تصبح قيمة ΔG عند 330K .

الحل:-

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

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

$$\Delta S = \frac{-10+16}{300} \Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow = 0.02 KCal.K^{-1}$$

عند 330K

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

$$\Delta G = -10 - (330 \times 0.02)$$

$$\Delta G = -16.6 KCal$$

الفصل السادس

التوازن الكيميائي

تتقسم التفاعلات الكيميائية من حيث الاتجاه الى:-

1- التفاعلات غير العكسية:- وهي تفاعلات تامة تستمر في اتجاه واحد فقط ولاتتوقف الا اذا تم استهلاك إحدى المادتين المتفاعلتين أوكلاهما مثال

$$NaCl_{(s)} + AgNO_{3(s)} \rightarrow NaNO_{3(s)} + AgCl_{(s)}$$

لان المواد الناتجة لهذه التفاعلات لايمكن ان تتفاعل مع بعضها لتكوين المواد المتفاعلة الأصلية ويعبر عن هذه التفاعلات بسهم واحد يتجه من المواد المتفاعلة الى المواد الناتجة .

ملاحظة:- يكون التفاعل غير انعكاسي عندما يكون أحد النواتج غاز او راسب او تفاعل مصاحب بانفجار.

2- التفاعلات العكسية:- هي تفاعلات غير تامة والتي عند خلط موادها المتفاعلة تبدأ سرعة تفاعلها بالتباطؤ تدريجيا الى ان تصل الى سرعة ثابتة لا تتغير مع ان المواد المتفاعلة لم تستهلك كليا مثال

$$CH_3COOC_2H_{5(l)} + H_2O_{(l)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C_2H_5OH_{(l)} + CH_3COOH_{(l)}$$

اي انها تفاعلات مستمرة لاتتوقف نتيجة عدم استهلاك اي من المواد المتفاعلة ففي الوقت الذي يبدأ التفاعل الأمامي تبدأ المواد الناتجة بالتفاعل ويبدأ التفاعل العكسي وبمرور الؤقت تتخفض سرعة التفاعل الأمامي وتزداد سرعة التفاعل العكسي الى ان يصل التفاعل الى حالة التوازن.

يصنف التوازن الكيميائي الى صنفين:-

1- التوازن الكيميائي المتجانس :- وهو الاتزان الذي يحدث في الأنظمة المتكونة من طور واحد كالأنظمة التي تحتوي على غازات فقط او سوائل فقط او صلب فقط.

2- التوازن الكيميائي غير المتجانس:- وهو الاتزان الذي يحدث في الانظمة المتكونة من اكثر من طور واحد كالاتزان الذي يحدث في نظام يحتوي على طوري صلب-غاز او سائل-غاز وهكذا.

ثابت التوازن K:- وهو عدد يمثل حاصل ضرب تراكيز المواد الناتجة الى حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة في خليط التوازن كل منها مرفوع الى اس يساوي عدد المولات المشاركة في المعادلة الكيميائية المتوازنة.

قانون فعل الكتلة :- ينص القانون على ان معدل سرعة التفاعل في اية لحظة يتناسب مع فعالية للمواد المتفاعلة في تلك اللحظة عند ثبوت درجة الحرارة. مثال على ذلك

$$aA + bB \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} cC + dD$$

$$R_1 = k_1[A]^a[B]^b$$

$$R_{-1} = k_{-1}[C]^c[D]^d$$

K_C= ثابت التوازن بدلالة التراكيز

$$K_C = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

a= الفعالية ، C=التركيز ، F= معامل الفعالية $a=C.F$

K_P= ثابت التوازن بدلالة الضغوط الجزئية

$$K_P = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{P_C^c . P_D^d}{P_A^a . P_B^b}$$

مثال1:- وضع 0.3mol من الامونيا في وعاء حجمه لتر في درجة حرارة معينة وعند التوازن وجد ان الوعاء يحتوي على 0.3mol من الهيدروجين. أحسب ثابت التوازن لهذا التفاعل وعدد غرامات النتروجين في مزيج التوازن.

الحل:-

$$2NH_{3(g)} \leftrightarrow N_2 + 3H_2$$

$0.3 \qquad 0 \qquad 0$

$0.3-2X \qquad X \qquad 3X$

3X=0.3

X=0.1

$$K_C = \frac{[N_2][H_2]^3}{[NH_3]^2}$$

$$K_C = \frac{(0.1)(0.3)^3}{(0.1)^2}$$

K_C= 0.27

$$M = \frac{n\ (mol)}{V\ (Litter)} \Rightarrow\Rightarrow n = \frac{wt}{M.wt}$$

$$M = \frac{\frac{wt}{M.wt}}{V} = \frac{\frac{wt}{14\times 2}}{1}$$

$$wt = 2.8g$$

M=المولارية(التركيز) ، wt=الوزن ، M.wt=الوزن الجزئي ، V=الحجم ، n=عدد المولات.

مثال2:- ادخل في وعاء حجمه لتر وبدرجة حرارة معينة خليط غازي من 0.1mol من كل من H_2 و Cl_2 و 0.4mol من HCl وعند بلوغ حالة التوازن اصبح عدد مولات كلوريد الهيدروجين 0.2mol احسب K_C للتفاعل التالي:-

$$H_2 + Cl_2 \leftrightarrow 2HCl$$

0.1 0.1 0.4

$0.1 + X$ $0.1 + X$ $0.4 - 2X$

$0.2=0.4-2X \rightarrow 2X=0.4-0.2 \rightarrow X=0.1$

$$K_C = \frac{[HCl]^2}{[H_2][Cl_2]}$$

$$K_C = \frac{(0.2)^2}{(0.2)(0.2)}$$

$$K_C = 1$$

العلاقة بين ΔG وثابت التوازن:- ان حساب التغير في الطاقة الحرة تمكننا من تحديد امكانية حدوث تفاعل ما في هذا الاتجاه او بالاتجاه الاخر.

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$G - G^o = nRT \ln \frac{P}{P_o}$$

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{P}{P_o}$$

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln K_P$$

عند الاتزان $\Delta G=0$

$$\Delta G^o = -nRT \ln K_P$$

تسمى هذه المعادلة (معادلة فانت هوف)

مثال3:- الطاقة الحرة للتكوين عند 298K لكل من N_2 و H_2 و NH_3 هي - 16.6KJ.mol^{-1},0,0 على التوالي جد ثابت التوازن للتفاعل التالي

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrow 2NH_{3(g)}$$

$$\Delta G^o = \Delta G^o_{F(P)} - \Delta G^o_{F(r)}$$

$$\Delta G^o = 2\times(-16.6) - [0 + (3\times 0)]$$

$$\Delta G^o = -33.2 KJ.mol^{-1}$$

من معادلة فانت هوف

$$\ln K_P = -\frac{\Delta G^o}{RT} \Rightarrow\Rightarrow = -\frac{(-33.2\times 10^3) J.mol^{-1}}{8.314\times 298}$$

$$\ln K_P = 5.818$$

$$K_P = 6.59\times 10^5$$

مثال4:- اذا كان ثابت التوازن K_P للتفاعل التالي يساوي 1.7×10^{19} عند 25C

$$H_{2(g)} + Br_{2(g)} \leftrightarrow 2HBr_{(g)}$$

جد الطاقة الحرة لتكوين HBr. اذا كانت الطاقة الحرة للتكوين Br_2 و H_2 هي 0.75KCaI.mol^{-1} و 0 على التوالي.

الحل:-

$$\Delta G^o = -nRT \ln K_P$$

$$\Delta G^o = -2Cal.mol^{-1}.K^{-1} \times 298K \times \ln(1.7 \times 10^{19})$$

$$\Delta G^o = -26132Cal.mol^{-1}$$

$$\Delta G^o = -26.132KCal.mol^{-1}$$

$$\Delta G^o = G^o_{F(P)} - G^o_{F(r)}$$

$$-26.132 = 2 \times G^o_{F(HBr)} - [0 + 0.75]$$

$$G^o_{F(HBr)} = -12.691KCal.mol^{-1}$$

مثال5:- احسب ثابت التوازن للتفاعل الاتي:-

$$\frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \leftrightarrow NO_{(g)} \qquad \Delta H^o_{298} = 89.6KJ.mol^{-1}$$

اذا علمت بان قيمة الانتروبي القياسية لاوكسيد النتروجين والاوكسجين والنتروجين هي 210.7 و 205.1 و 192.3 جول.مطلقة$^{-1}$.مول$^{-1}$ على التوالي عند درجة 298K.

الحل:-

$$\Delta S^o = S^o_{NO} - \left[\left(\frac{1}{2} \times S^o_{N_2}\right) + \left(\frac{1}{2} \times S^o_{O_2}\right)\right]$$

$$\Delta S^o = 210.7 - \left[\left(\frac{1}{2} \times 192.3\right) + \left(\frac{1}{2} \times 205.1\right)\right]$$

$$= 12J.K^{-1}.mol^{-1}$$

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

$$\Delta G^o = 89610 - 298 \times 12$$

$$= 86380J.mol^{-1}$$

$$\Delta G^o = -RT \ln K_P$$

$$\ln K_P = -\frac{\Delta G^o}{RT} = -\frac{86380}{8.314 \times 298}$$

$$K_P = 6.31 \times 10^{-16}$$

العلاقة بين ثوابت الاتزان:- يمكن الحصول على العلاقة بين ثوابت الاتزان عند ثبوت درجة الحرارة بالرجوع الى القانون الرياضي لكل منهما وعلاقته مع القانون العام للغازات.

$$K_P = \frac{P_C^c . P_D^d}{P_A^a . P_B^b} \quad , \quad K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{n}{V} RT \quad , \quad \because C = \frac{n}{V}$$

$$\therefore P = CRT$$

$$K_P = \frac{[C]^c . (RT)^c [D]^d . (RT)^d}{[A]^a . (RT)^a [B]^b . (RT)^b}$$

$$K_P = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} . (RT)^{c+d-a+b}$$

$$\because \Delta n = n_{(P)} - n_{(R)}$$

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

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

علاقة بين K_X و K_P

$$K_P = K_X . P^{\Delta n}$$

ملاحظة:- عندما تكون قيمة Δn مساوية للصفر،اي عدد جزيئات المواد المتفاعلة مساوي لعدد جزيئات النواتج تصبح $K_P = K_X = K_C$.

$$K_C (RT)^{\Delta n} = K_X . P^{\Delta n}$$

$$K_C = K_X . \left(\frac{P}{RT} \right)^{\Delta n}$$

$$K_X = K_C . \left(\frac{RT}{P} \right)^{\Delta n}$$

مثال:- في تجربة عند 1000K وجد تراكيز NH_3, H_2, N_2 عند التوازن $0.105 mol.L^{-1}, 1.5 mol.L^{-1}, 1.10 mol.L^{-1}$ على التوالي. أحسب K_C, K_P للتفاعل $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrow 2NH_{3(g)}$

الحل:-

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

$$K_C = \frac{\left[0.105 mol.l^{-1}\right]^2}{\left[1.10 mol.l^{-1}\right]\left[1.5 mol.l^{-1}\right]^3}$$

$$K_C = 2.97 \times 10^{-3} mol^{-2}.l^2$$

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n} \quad \Rightarrow \Delta n = 2 - 4$$

$$K_P = 2.97 \times 10^{-3} mol^{-2}.l^2 \times [0.082 l.atm.K^{-1}.mol^{-1} \times 1000 K]^{-2}$$

$$K_P = 4.42 \times 10^{-7} atm^{-2}$$

قاعدة ليشاتليه براون:- تعتبر هذه القاعدة ذات اهمية في التنبؤ عن الجهة التي يزاح اليها التوازن عندما يتغير احد مقادير الشدة كالضغط ودرجة الحرارة وتراكيز المواد المتفاعلة او الناتجة من التفاعل او وجود مادة غير فعالة . وتنص هذه القاعدة على " ان كل تغيير في احد مقادير الشدة الخاصة بالاتزان يؤدي الى ازاحة الاتزان الى الجهة المعاكسة لذا التغيير".

1- تأثير درجة الحرارة في الاتزان الكيميائي:-

$$A + B \underset{(+)}{\overset{(-)}{\rightleftharpoons}} C + D \qquad \Delta H = X$$

اذا كان التفاعل نحو اليمين باعث للحرارة (-)=ΔH والتفاعل نحو اليسار ماص للحرارة (+)=ΔH وفقا لقاعدة ليشاتليه فان اي ارتفاع في درجة الحرارة يؤدي الى ازاحة التفاعل نحو اليسار(من النواتج الى المتفاعلات)، اما الانخفاض في درجة الحرارة يؤدي الى ازاحة التفاعل نحو اليمين (من المتفاعل الى النواتج) وبهذه الطريقة يمكن الاستفادة من هذه القاعدة في الانتاج حيث يمكن الحصول على النواتج او المتفاعلات بزيادة او نقصان في درجة الحرارة. ان الانخفاض في درجة الحرارة يؤدي الى الانخفاض في سرعة التفاعل مما نحتاج الى زمن اطول.

2-تاثير الضغط في الاتزان الكيميائي:- يؤثر التغير في الضغط على حالة التوازن في التفاعلات التي تحتوي على غازات اما التفاعلات التي تحتوي على سوائل او صلب فان الضغط لايؤثر عليها.

عند ثبوت درجة الحرارة فان زيادة الضغط على غاز يؤدي الى تقلص حجمه والعكس صحيح.

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \underset{\text{نقصان الضغط}}{\overset{\text{زيادة الضغط}}{\rightleftharpoons}} 2NH_{3(g)}$$

$1mol \qquad 3mol \qquad\qquad 2mol$

ان زيادة الضغط يؤدي الى ازاحة التفاعل نحو الحجوم الاقل الى الاتجاه الامامي اما النقصان في الضغط فانه يزيح التفاعل نحو الحجوم الاكبر اي بالاتجاه العكسي (قيمة ثابت التوازن K لاتتغير بتغير الضغط). اذا كانت عدد مولات المواد المتفاعلة مساوي لعدد مولات المواد الناتجة فان الضغط لايؤثر على سير التفاعل مثل

$$H_2 + Cl_2 \leftrightarrow 2HCl$$

$1mol \quad 1mol \quad 2mol$

3- تاثير التركيز في الاتزان الكيميائي:- ان اضافة زيادة من التراكيز للمواد المتفاعلة فان ذلك يؤدي الى اخلال في حالة التوازن فتزداد سرعة التفاعل الامامي لتصريف الزيادة المضاعفة في المواد المتفاعلة. اما عند اضافة تراكيز من المواد الناتجة فان التفاعل العكسي سوف يزداد الى ان يصل الى حالة التوازن مرة اخرى. ايضا عند سحب المواد الناتجة يزداد التفاعل الامامي اما عند سحب المواد المتفاعلة فان سرعة التفاعل العكسي سوف يزداد ،وفي كل الحالات لاتتغير قيمة ثابت التوازن K يبقى ثابت.

مثال1:- التفاعل الاتي في درجة حرارة معينة $A_2 + B_2 \leftrightarrow 2AB$. اذا كان خليط التوازن يتكون من 3mol من AB و0.5mol من A_2 و0.5mol من B_2 ،احسب 1- عدد مولات مكونات الخليط في وعاء (حجم لتر)عند التوازن بعد اضافة 0.8mol من AB الى خليط التوازن 2- عند سحب 0.8mol من AB من الخليط.

الحل:-

$$A_2 + B_2 \leftrightarrow 2AB$$

$0.5 \quad 0.5 \quad 3 \quad$ غدالاتوان

$0.5 + X \quad 0.5 + X \quad 3.8 - 2X \quad 0.8$ غداضافة

يكون ثابت الاتزان هو

$$K_C = \frac{\left[AB\right]^2}{\left[A_2\right]\left[B_2\right]} = \frac{3^2}{0.5 \times 0.5} = 36$$

$$36 = \frac{\left[3.8 - 2X\right]^2}{\left[0.5 + X\right]^2}$$

$$6 = \frac{3.8 - 2X}{0.5 + X} \quad \Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow \quad X = 0.1M$$

$$A_2 + B_2 \leftrightarrow 2AB$$

0.5 0.5 3 غدالاتوان

$0.5 - X$ $0.5 - X$ $2.2 + 2X$ 0.8غنسحب

$$K_C = \frac{\left[AB\right]^2}{\left[A_2\right]\left[B_2\right]} = \frac{3^2}{0.5 \times 0.5} = 36$$

$$36 = \frac{\left[2.2 + 2X\right]^2}{\left[0.5 - X\right]^2}$$

$$6 = \frac{2.2 + 2X}{0.5 - X} \quad \Rightarrow\Rightarrow X = 0.1M$$

مثال2:- وضعت كمية من المادة A في اناء حجمه لتر وعند وصول التفاعل $2A \leftrightarrow B+C$ الى حالة التوازن بدرجة حرارة معينة وجد ان عدد مولات كل من B و C الناتجة 0.4mol . أحسب عدد مولات مكونات الخليط عند التوازن بعد سحب 0.3mol من كل منB و C في نفس درجة الحرارة. علما ان ثابت التوازن4.

الحل:-

$$2A \leftrightarrow B + C$$

y	0	0	التفاعل	قبل
$y-2x$	0.4	0.4	التوازن	عند

$$K_C = \frac{[B][C]}{[A]^2} = \frac{(0.4)^2}{(y-0.8)^2}$$

$$4 = \frac{(0.4)^2}{(y-0.8)^2} \Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow 2 = \frac{(0.4)}{(y-0.8)}$$

$$y = 1$$

$$2A \leftrightarrow B + C$$

y	0	0	التفاعل	قبل
$y-2x$	0.4	0.4	التوازن	عند
$0.2-2x$	$0.1+x$	$0.1+x$	السحب	بعد

$$4=\frac{(0.1+x)^2}{(0.2-0.2x)^2} \Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow 2=\frac{(0.1+x)}{(0.2-2x)}$$

$$x=0.06M$$

4- تاثير العامل المساعد على حالة التوازن وثابت الاتزان

العامل المساعد لأيوثر على حالة التوازن ولاعلى قيمة K.لانه يؤثر على سرعة التفاعل الامامي بنفس تاثيره على سرعة التفاعل العكسي،الا انه يسرع من الوصول الى حالة التوازن اي يؤثر على الزمن.

5- تاثير اضافة غاز خامل الى التفاعل:- عند اضافة غاز خامل لايتفاعل مع مواد الخليط المتوازن فان حالة التوازن لاتتاثر لان الضغوط الجزيئة والتراكيز المولارية لمواد الخليط تبقى ثابتة اذا كان $\Delta n=0$ ، اما اذا لم تكن $\Delta n\#0$ فانه يعمل حاله حال الضغط الجزيئي.

مثال:- لقد وجد ان درجة تفكك 2.4mol يوديد الهيدروجين عند درجة 448C تبلغ قيمتها 22% احسب عدد مولات يوديد الهيدروجين والهيدروجين واليود المتكونة عند الاتزان، ثم احسب ثابت الاتزان لتفاعل التفكك.

الحل:- يمثل التفكك بالشكل التالي

$$2HI_{(g)} \leftrightarrow H_{2(g)} + I_{2(g)}$$

عند التوازن $n(1-\alpha)$ $\frac{n\alpha}{2}$ $\frac{n\alpha}{2}$

$$n = 2.4 \quad , \alpha = \frac{22}{100} , \alpha = 0.22$$

$$H_2 = \frac{2.4\times(0.22)}{2} = 0.264 \, , \, I_2 = \frac{2.4\times(0.22)}{2} = 0.264$$

$$HI = 2.4(1-0.22) = 1.872$$

لحساب ثابت التوازن للتفاعل نفرض V حجم الوعاء.

$$K_C = \frac{\frac{n\alpha}{V}\cdot\frac{n\alpha}{V}}{\frac{[2n(1-\alpha)]^2}{V^2}} \Rightarrow\Rightarrow K_C = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2}$$

$$K_C = \frac{(0.22)^2}{4(1-0.22)^2} = 0.02$$

ملاحظة:- علاقة ثابت التفكك يساوي ثابت التوازن عند تفكك مول واحد من المادة ، كذلك ثابت التكوين يساوي ثابت التوازن عند تكوين مول واحد من المادة.

$K_C = (K_\alpha)^n$ n= عدد مولات المادة المتفككة

$K_C = (K_F)^n$ n=عدد مولات المادة المتكونة

$$K_\alpha = \frac{1}{K_F}$$

مثال2:- عند تسخين مزيج حاوي على 25mol من الهيدروجين مع 18mol من اليود في انبوب مقفل عند 456C لحين الوصول للاتزان تتكون 30.8mol من يوديد الهيدروجين. احسب درجة التفكك ليوديد الهيدروجين عند نفس درجة الحرارة.

الحل:-

$H_{2(g)} + I_{2(g)} \leftrightarrow 2HI_{(g)}$

2x=30.8

x=15.4

a=25,b=18

a	b	0
$a-x$	$b-x$	$2x$
9.6	2.6	30.8

$$K_C = \frac{(2x)^2}{(a-x)(b-x)} \Rightarrow\Rightarrow K_C = 38$$

$2HI_{(g)} \leftrightarrow H_{2(g)} + I_{2(g)}$

$n(1-\alpha)$	$\frac{n\alpha}{2}$	$\frac{n\alpha}{2}$	عند التوازن

$$K_C = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2}$$

$$\frac{1}{38} = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2} \Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow \alpha = 0.245$$

<u>الاتزان الكيميائي للتفاعلات غير المتجانس:-</u> هناك بعض التفاعلات المتوازنة تكون فيها المتفاعلات والنواتج في اكثر من طور تدعى الاتزانات غير المتجانسة في المعادلة التالية

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

نفرض ان B بالحاة الصلبة وباقي المواد بالحالة الغازية، نجد قيمة ثابت التوازن باهمال ضغط المادة B.

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a}$$

مثال على ذلك في درجة 1000C

$$H_{2(g)} + S_{(g)} \leftrightarrow H_2S_{(g)} \Rightarrow K_P = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2} \cdot P_S}$$

في درجة 200C

$$H_{2(g)} + S_{(l)} \leftrightarrow H_2S_{(g)} \Rightarrow K_P = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$$

في درجة 100C-

$$H_{2(g)} + S_{(s)} \leftrightarrow H_2S_{(s)} \Rightarrow K_P = \frac{1}{P_{H_2}}$$

حساب ثوابت الاتزان بطريقة غير مباشرة :- في كثير من الاحيان يكون حساب ثابت الاتزان عمليا غير سهلة مثل تفكك ثاني اوكسيد الكاربون .

$$CO_{2(g)} \leftrightarrow CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$$

$$K_P = \frac{P_{CO} . P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO_2}}$$

لذلك نستخدم تفاعلين لايجاد ثابت التوازن للتفاعل

$$H_2O_{(g)} \leftrightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \qquad K_P^{/} = \frac{P_{H_2} . P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}$$

$$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \leftrightarrow H_2O_{(g)} + CO_{(g)} \quad K_P^{//} = \frac{P_{H_2O} . P_{CO}}{P_{CO_2} . P_{H_2}}$$

$$K_P = K_P^{/} . K_P^{//}$$

تغير ثابت التوازن مع درجة الحرارة:-

$$dG = -SdT + VdP \ldots\ldots (1)$$

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -S \ldots\ldots (2)$$

$$\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_P = -\Delta S \ldots\ldots (3)$$

$$\because \Delta S = \frac{\Delta H}{T} \cdots\cdots (4)$$

$$\therefore \left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T} \ldots\ldots (5)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_P \ldots\ldots (6)$$

$$K_P = -\frac{\Delta G}{RT} \cdots\cdots (7)$$

$$-\left(\frac{dK_P}{dT}\right)_P = -\frac{\Delta H}{RT^2} \cdots\cdots (8)$$

$$dK_P = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \ldots\ldots (9)$$

$$\int_{K_{P1}}^{K_{P2}} dK_P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta \mathrm{H}}{RT^2} dT \ldots\ldots (10)$$

$$\ln \frac{K_{P2}}{K_{P1}} = \frac{\Delta \mathrm{H}}{R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 . T_1}\right] \cdots\cdots (11)$$

$$or \ln \frac{K_{P2}}{K_{P1}} = \frac{-\Delta \mathrm{H}}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \cdots\cdots (12)$$

$$\ln \frac{K_{C2}}{K_{C1}} = \frac{-\Delta E}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \cdots\cdots (13)$$

مثال:- ثابت التوازن للتفاعل التالي $H_{2(g)} + I_{2(g)} \leftrightarrow 2HI_{(g)}$

عند 298K هو 16.35. ماهو ثابت التوازن عند 273K اذا كانت حرارة التفاعل في هذا المدى من درجات الحرارة هو $-25.4KJ.mol^{-1}$.

الحل:-

$$\ln \frac{K_{P2}}{K_{P1}} = -\frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

$$\ln \frac{K_{P2}}{16.35} = -\frac{(-25.4\times10^{3}\, J.mol^{-1})}{8.314}\left[\frac{1}{273} - \frac{1}{298}\right]$$

$$K_{P2} = 41.79$$

مثال2:- ثابت التوازن K_P للتفاعل عند 327C و 347C هي 1×10^{-12} و 5×10^{-12} على التوالي.احسب ΔH عند هذا المدى من درجات الحرارة ، احسب ΔG^oو ΔS^o؟

الحل:-

$$\ln \frac{K_{P2}}{K_{P1}} = -\frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

$$\ln \frac{5\times10^{-12}}{1\times10^{-12}} = -\frac{\Delta H}{2}\left[\frac{1}{620} - \frac{1}{600}\right]$$

$$\Delta H^o = 59.283\, KCal$$

$$\Delta G^o = -RT \ln K_P$$

$$at\ 600K \quad \Delta G^o = -2\times600\times\ln 1\times10^{-12}$$

$$\Delta G^o = 32831.6\, Cal.mol^{-1}$$

$$\Delta S^o = \frac{\Delta G^o - \Delta H^o}{T}$$

$$\Delta S^o = -0.044\, KCal.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$\Delta S^o = -44\, Cal.K^{-1}.mol^{-1}$$

د. رائد طارق البابلي