



السلسلة رقم 4: المبدأ الثاني والثالث في الترموديناميك الكيميائي

التمرين 1.IV: هل تزداد أو تنخفض أنثروبية الجملة في العمليات التالية : (أ) تجمد الماء . (ب) تبخير الكلوروفورم $CHCl_3$ (ج) تسامي ثنائي أكسيد الكربون . (د) انكماش غاز الهيدروجين عند درجة حرارة ثابتة، (و) تسخين الماء من 25 إلى 50 °م.

التمرين 2.IV: أحسب ΔS عند تسخين مول من KI بطريقة عكوسة (متوازنة) من 298.2 إلى 500 كلفن، علما بأن علاقة السعة الحرارية المولية للمركب في مجال درجة الحرارة من 293 إلى 923 كلفن تعطى بالعلاقة التالية:

$$C_p [\text{cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] (T) = 11.56 + 3.32 \times 10^{-3} T$$

التمرين 3.IV: نسمي درجة غليان أي مادة عند ضغط يساوي 1 جو بدرجة الغليان العادية. إذا علمت أن 30.8 كجول.مول⁻¹ هي أنثالية تبخير البنزين عند درجة الغليان العادية 80.1 °م أحسب ما يلي:

أ- تغير الأنثروبية المولية لتبخير البنزين عند درجة الغليان العادية.

ب- تغير الأنثروبية للبنزين والمحيط والكون عند غليان غرام واحد من البنزين عند درجة الغليان العادية.

التمرين 4.IV: لدينا وعاءان عند نفس درجة الحرارة والضغط، حجم كل منهما يساوي 30 ل. أحدهما يحوي 28 غ من الأزوت والآخر 32 غ من الأكسجين. أحسب تغير الأنثروبية بعد مزج الغازين عندما يتم وصل الوعاءين (إعتبر الغازين مثاليين).

التمرين 5.IV: أحسب تغير الأنثروبية عند مزج 5 كغ من الماء عن 80 °م و 10 كغ من الماء عند 20 °م في إناء معزول. مع إعتبار السعة الحرارية النوعية ثابتة في المجال من 20 إلى 80 °م . $c = 1 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$

التمرين 6.IV: نلصق قطعة حديد كتلتها 25 غ و درجة حرارتها 14.4 °م بقطعة من الذهب كتلتها 35 غ ودرجة حرارتها 24.1 °م

أ- أحسب درجة الحرارة النهائية للجملة المتكونة من القطعتين عندما لا تتبادل الحرارة مع المحيط.

ب- أحسب كمية الحرارة الممتصة من طرف الحديد.

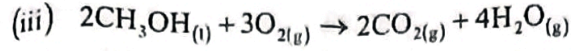
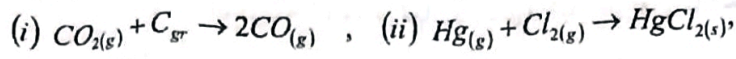
ج- أحسب كمية الحرارة التي يفقدها الذهب. د- أحسب ΔS للتبادل الحراري للجملة المكونة من الحديد والذهب.

معطيات: $C_{p,m} = 25.4 \text{ J/K.mol}$ بالنسبة للذهب، $C_{p,m} = 25.23 \text{ J/K.mol}$ بالنسبة للحديد.

التمرين 7.IV: عندما يكون الماء في الحالة السائلة عند درجة حرارة أقل من الصفر المئوي، يطلق عليه ماء فوق مبرد وهي حالة غير مستقرة، يتحول الماء عندها بطريقة تلقائية في هذه الحالة إلى ثلج.

معطيات: (الثلج) 8.9، (الماء السائل) 18 $(\text{cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \equiv C_{p,m}$ ، $\Delta H_{\text{fus}}(273) = 1436 \text{ cal.mol}^{-1}$ أحسب تغير الأنثالية والأنثروبيا المولية في عملية تحول الجليد إلى ماء فوق مبرد عند -10 °م و 1 جو وناقش النتيجة.

التمرين 8.IV: إستعن بجدول الأنثروبيا المطلقة لتعيين ΔS^0 عند 25 م في حالة تفاعلات معادلاتها:



$S^0(C_{gr})=5.7$; $S^0(CO_{(g)})=197.5$; $S^0(CO_{2(g)})=213.7$; $S^0(Cl_{2(g)})=223$; $S^0(Hg_{(g)})=174.7$

$S^0(HgCl_{2(s)})=146$; $S^0(CH_3OH(l))=127$; $S^0(O_{2(g)})=205$; $S^0(H_2O_{(g)})=188.7$

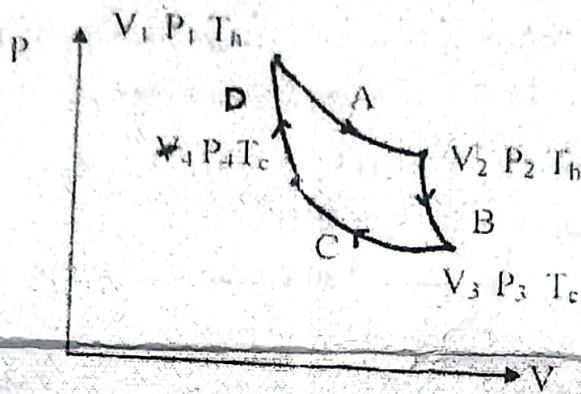
التمرين 9.IV: في أي حالة تكون قيمة الانثروبيا أكبر [عند ضغط أجوا]:

أ- مول من $NaCl_{(s)}$ أو مول من $HCl_{(g)}$ عند 25 م.

ب- مول من $HCl_{(g)}$ عند 25 م أو مول من $HCl_{(g)}$ عند 50 م.

ت- مول من $H_2O_{(l)}$ أو مول من $H_2O_{(g)}$ عند 0 م.

التمرين 10.IV: الشكل مخطط (P.V) لتحويلات آلة حرارية يمثل دورة مغلقة تسمى "دورة كارلو" هي عبارة عن التحويلات الأربع التالية لغاز مثالي:



التحول A: تمدد إيزوثيرمي عكوس عند T_h بين الحجمين V_1, V_2 . التحول B: تمدد أديباتيكي عكوس بين الحجمين V_2, V_3 .

مصحوب بتغير في درجة الحرارة من T_h من T_c . التحول C: انكماش إيزوثيرمي عكوس عند T_c بين V_3, V_4 .

التحول D: انكماش أديباتيكي عكوس بين الحجمين V_4, V_1 مصحوب بتغير في درجة الحرارة من T_c إلى T_h .

أ- جد بدلالة T_c, T_h, V_i, P_i المقادير التالية $\Delta S, \Delta H, \Delta U, Q, W$ لكل تحول وللدورة الكاملة .

ب- أحسب $\Delta S, \Delta H, \Delta U, Q, W$ لكل تحول وللدورة الكاملة من المعطيات التالية:

$$V_1 = 0,0100m^3; V_2 = 0,1000m^3; T_h = 773K; T_c = 273K; C_{v,m} = \frac{3}{2}R.$$

ج- أحسب $\oint \frac{dq}{T}$ للدورة المعطيات السابقة إذا كان التحول A تمددا غير عكوس من ضغط خارجي ثابت P'

قارنها مع قيمتها في حالة الدورة العكوسة الكاملة للتحقق من العلاقة: $\oint \frac{dq}{T} \leq 0$

التمرين 11.IV: إذا علمت أن قيمتي الدالتين الترموديناميكيتين لتحول ما عند 25 م وضغط ثابت هما:

$$\Delta S = -120JK^{-1}.mol^{-1}, \Delta H = 50KJ.mol^{-1}$$

فهل التحول تلقائي؟

التمرين 12.IV: إذا كان $\Delta S = 100$ جول كلفن⁻¹ مول⁻¹ لتفاعل تلقائي. فما هي إشارة ΔH للتحول عندما يتم عند T, P

ثابتين.

التمرين 13.IV: أحسب ΔG^0 لاحتراق الاستلين C_2H_2 ، عند يتكون CO الغازي و H_2O السائل، عند 25 م.

$$\Delta G^0(H_2O)_{liq} = -237.13; \Delta G^0(CO)_{g} = -137.17; \Delta G^0(C_2H_2)_{g} = -209.2; \Delta G^0(O_2)_{g} = 0$$

السلسلة 84

حل ن 1 =

ت. نفس العاء



$$\Delta S = \int_P^F \frac{\partial Q_{rev}}{T} - \int_{T_i}^{T_f} \frac{\partial U - \partial W}{dT} \quad 0 \rightarrow V = dT$$

$$= \int_{T_i}^{T_f} n c_v \frac{dT}{T} = n c_v \ln \frac{T_f}{T_i} < 0$$

لان $T_f < T_i$

$$S_f - S_i < 0$$

تاي الا نتر و ساي لتخفيض

ي. لتغير الكور وفورم = $CHCl_3$

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{\partial Q_{rev}}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\partial U - \partial W}{T}$$

$$= \int_{T_i}^{T_f} \frac{\partial U}{T} = \int_{T_i}^{T_f} n c_v \frac{dT}{T}$$

$$= n c_v \ln \frac{T_f}{T_i} < 0; T_f < T_i$$

تزايد تتر و ساي لتناقص

3- تساهي ثباتي في كسب الكريون 3

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{\partial Q_{rev}}{T} = \int_i^f \frac{\partial U - \partial W}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\partial U}{T} = \int_{T_i}^{T_f} n C_V dT$$

تزداد الاثروبية = $n C_V \ln \frac{T_f}{T_i} > 0$, $T_f > T_i$

4- انكماش غاز البصري عند درجة حرارة ثابتة:

$$\Delta S = S_p - S_i = \int_i^p \frac{\partial Q_{rev}}{T} = \int_i^p \frac{\partial U - \partial W}{T} = \int_i^p p \frac{dV}{T}$$

$$= nR \ln \frac{V_p}{V_i} < 0 \quad \text{لان} \quad V_p < V_i$$

اذن الاثروبية تنقص

5- تصغير الماء من 27 الى 0 م:

بما ان درجة حرارة النظام تزداد فان الاثروبية تزداد

حل القربى الكاني

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{Q_{rev}}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{n C_p dT}{T} = n \int_{T_i}^{T_f} \frac{(11,26 + 3,32 \times 10^{-3} T) dT}{T}$$

$$= \int_{T_i}^{T_f} \frac{11,26 dT}{T} + 3,32 \times 10^{-3} dT$$

$$= 11,26 \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + 3,32 \times 10^{-3} (T_f - T_i)$$

$$\Delta S = 6,64 \text{ cal/K}$$

حل التمرين 3 =

1) حساب الإنتروبية المولية للتبخير

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta T_{\text{vap}}}{T} = \frac{3076 \times 10^3}{(80,1 + 273,15)} = 8,10 \text{ J/mol.K}$$

2) حساب الإنتروبية لبنتزين والمذيب والكون =

بيان التحويل طوري عكوس فإن:

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta S_{\text{الكون}} = \Delta S_{\text{المذيب}} + \Delta S_{\text{المحلول}}$$

وعليه:

$$\Delta S_{\text{المحلول}} = -\Delta S_{\text{المحلول}}$$

$$\Delta S_{\text{المحلول}} = \frac{n \Delta T_{\text{vap}}}{T} = \frac{m}{M} \cdot \Delta S_{\text{vap}} = \frac{1}{48} \times 8,10$$

$$\Delta S_{\text{المحلول}} = 1,11 \text{ J/K} \Rightarrow \Delta S_{\text{المحلول}} = -1,11 \text{ J/K}$$

حل التمرين 4 =

$$\Delta S = \Delta S_{(O_2)} + \Delta S_{(N_2)}$$

$$\Delta S_{(O_2)} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{dQ}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{dQ - dW}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{P dV}{T}$$

$$= \int_{V_i}^{V_f} \frac{nR}{V} dV = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad / \quad V_f = 2V_i$$

$$\Delta S_{(O_2)} = \frac{32}{32} R \ln 2 = R \ln 2$$

$$\Delta S_{(N_2)} = \frac{28}{28} R \ln 2 = R \ln 2$$

$$\Delta S = 2R \ln 2 = R \ln 4 = 11,12 \text{ J/K}$$

حل الفيزياء 05

$$\sum Q = 0$$

لما $Q_1 + Q_2 = 0$ معزولة فالج

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

$$n_1 c (T_c - T_1) = n_2 c (T_c - T_2) = 0$$

$$T_c = \frac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{n_1 + n_2} = 313 \text{ K}$$

حساب ΔS

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 c_v \ln\left(\frac{T_c}{T_1}\right) + n_2 c_v \ln\left(\frac{T_c}{T_2}\right)$$

$$\Delta S = 3.27 \text{ cal/K}$$

حل الفيزياء 06

بما $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{univ}} + \Delta S_{\text{sys}}$

$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{univ}}$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{Fe}} - \Delta S_{\text{Au}}$$

$$= n_1 c_{p,m} \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + n_2 c_{p,m} \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right)$$

$$= \frac{27}{76} \cdot 25.32 \cdot \ln\left(\frac{290.67}{287.14}\right) + \frac{37}{197} \cdot 25.4 \cdot \ln\left(\frac{290.67}{297.6}\right)$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = 0.043 \text{ J/K}$$

حل الفيزياء 07

$$\Delta H = \Delta H(s) + \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H(l)$$

$$\Delta H = n c_{p, \text{H}_2\text{O}(s)} (273 - 263) + 1436 + n c_{p, \text{H}_2\text{O}(l)} (263 - 273)$$

$$\Delta H = 1345 \text{ cal/mol}$$

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

$$= n c_{p, (s)} \ln\left(\frac{273}{263}\right) + \frac{1436}{273} + n c_{p, (l)} \ln\left(\frac{263}{273}\right)$$

$$\Delta S = 4.177 \text{ cal/K}$$

حل القريب 10 = f حساب $\Delta S, \Delta H, \Delta U, Q, W$ لكل تحول

التحول A = 1 إلى 2 $T = \text{const}$: $\Delta H = 0, \Delta U = 0$

$$Q_{rev} = -W_{rev} = -nRT_A \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_{rev} = nRT_A \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T_A} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$\Delta S_B = 0, Q_B = 0$

التحول B = 2 إلى 3 f ديا بايبي

$$\Delta U = W = nRv (T_C - T_A)$$

$$\Delta H = nCp (T_C - T_A)$$

التحول C = 3 إلى 4 f ديا بايبي : $\Delta H = 0, \Delta U = 0$

$$Q_c = -W_c = -nRT_C \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right)$$

$$Q_c = nRT_C \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right)$$

$$\Delta S = \frac{Q_c}{T_C} = nR \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right)$$

التحول D = 4 إلى 1 f ديا بايبي : $\Delta S = 0, Q_D = 0$

$$\Delta U = W = nRv (T_A - T_C)$$

$$\Delta H = nCp (T_A - T_C)$$

ايضا عبارة المقادير لكل دورة:

~~$$\Delta U = 0 + 0 + nRv (T_C - T_A) + 0$$~~

$$\Delta U = 0 + nRv (T_C - T_A) + 0 - nRv (T_C - T_A)$$

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta H = 0 + nCp (T_C - T_A) + 0 - nCp (T_C - T_A)$$

$$\Delta H = 0$$

$$Q_{cycle} = nRT_B \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nRT_C \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

$$= nR \left[\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{T_B} + \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{T_C} \right]$$

$$W_{cycle} = -nRT_B \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nCV(T_C - T_B) + nRT_C \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

$$= -nR \left[\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{T_B} + \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{T_C} \right]$$

$$\Delta S_{cycle} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nR \ln \frac{V_4}{V_3} = nR \ln \left(\frac{V_2 \cdot V_4}{V_1 \cdot V_3} \right)$$

Q_{in}

حالات V_4 و V_3
 في B و A فقط

$$T_B V_2^{\gamma-1} = T_C V_3^{\gamma-1}$$

$$V_3 = \left(\frac{T_B V_2^{\gamma-1}}{T_C} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = 45.7 \text{ l}$$

$$V_4 = \left(\frac{T_B V_1^{\gamma-1}}{T_C} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = 46.7 \text{ l}$$

$$Q_{cycle} = 1 \times 8.314 \left[\ln\left(\frac{100}{10}\right)^{273} + \ln\left(\frac{46.7}{45.7}\right)^{273} \right]$$

$$Q_{cycle} = 9163 \text{ KJ}$$

$$W_{cycle} = -9163 \text{ KJ}$$

$$\Delta S_{cycle} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nR \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$= 8.314 \left[\ln\left(\frac{100}{10}\right) + \ln\left(\frac{46.7}{45.7}\right) \right] = 0$$

$$\partial Q = \partial U - \partial W$$

$$\partial Q = -W + P \partial V$$

$$\int \frac{\partial Q}{T} = \int \frac{P \partial V}{T} = \frac{P}{T_A} (V_2 - V_1) + nR \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

حل ت 118

1- تبيان أن التغير تلقائي =

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 20 - (25 + 273.15) (-10 \times 10^{-3})$$

$$\Delta G = 87.1 \text{ J/mol}$$

بما أن $\Delta G > 0$ فإن التغير غير تلقائي

حل ت 119

- يبين إشارة ΔH للتغير عندما يتم عند (P, T)

بما أن التغير تلقائي عند (P, T) فإن

$$\Delta G \leq 0$$

$$\Delta H - T\Delta S \leq 0$$

$$\Delta H \leq T\Delta S$$

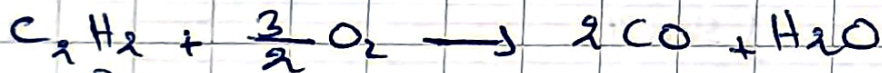
$$\Delta H \leq 100T$$

- إذا كان التفاعل ناسب للحرارة فإن $\Delta H < 0$

- إذا كان التفاعل ماص للحرارة فإن $\Delta H > 0$

حل ت 120

معادلة احتراق الأستلين:



$$\Delta G_r = \sum \nu_i \Delta G_{f,i} - \sum \nu_j \Delta G_{f,j}$$

$$\Delta G_r = 2(-137.1) - [2(0) + (-209.2)]$$

$$\Delta G_r = -302.2 \text{ J/mol}$$