المدرسة العليا للأساتذة طالب عبد الرحمن بالأغواط

قسم الفيزياء/قسم الرياضيات

جذع مشترك سنة أولى متوسط/ثانوي

السنة الجامعية 2023/2022

السلسلة رقم ❺ : الكمونات الثرموديناميكية والكمون الكيميائي والتوازن الكيميائي

التمرين 1.V: نعتبر مول من غاز معرف بالحالة (P,V,T) والطاقة الحرة (A) لهذا الغاز.

1- تأكد من العلاقة $P=-\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$

2- أوجد عبارة الطاقة الحرة في حالة الغاز المثالي، ثم في حالة غاز فاندرفالز (Van der Waals):

3- ينضغط الغاز بطريقة إيزوثرمية من الحجم V إلى الحجم V'

4- أوجد عبارة التغير في الطاقة الحرة في الحالتين السابقتين.

5- قارن بين التغير في الطاقة الحرة و التغير في الطاقة الحرة لجيبس من أجل الغاز المثالي.

التمرين 2.V: يخضع مول من غاز مثالي إلى تحول إيزوثرمي عكوس من الشروط القياسية إلى الضغط النهائي $P_f=0,1bar$ فأوجد عبارة التغير في الطاقة الحرة لجيبس ΔG؟ ثم أحسب قيمتها.

التمرين 3.V: يتواجد أكسيد الفاناديوم (L'oxyde de vanadium) بالشكلين التآصليين (Allotropiques) ألفا وبيتا حيث يعتبر الشكل بيتا مستقر عند $345K$. أحسب التغير في الطاقة الحرة لجيبس المعيارية ΔG_r° للتحول: $V_2O_4(\alpha)\rightarrow V_2O_4(\beta)$ إذا علمت أن: $\Delta H_r^\circ(345K)=8610J$ والسعة الحرارية عند ضغط ثابت $C_{p,m}V_2O_4(\beta)-C_{p,m}V_2O_4(\alpha)=1,25\,J.mol^{-1}.K^{-1}$ عند كل درجة الحرارة.

التمرين 4.V: يتواجد القصدير (l'étain) بالشكلين التآصليين (Allotropiques) القصدير الأبيض والرمادي. فما هو الشكل المستقر عند $298K$ إذا علمت أن: $\Delta H_r^\circ=2,21KJ.mol^{-1}$ للتحول $Sn(blanc)\rightarrow Sn(gris)$. $S^\circ_{Sn,blanc}=26,23\,J.mol^{-1}.K^{-1}, S^\circ_{Sn,gris}=27,75\,J.mol^{-1}.K^{-1}$

التمرين 5.V: أحسب التغير في طاقة جيبس للتفاعل عند $327°C$. $Ni_{(s)}+\frac{1}{2}O_{2(g)}=NiO_{(s)}$

$\Delta H^\circ_{f(Ni_{(s)})}=-57,5Kcal.mol^{-1}, S^\circ_{Ni}=7,12\,cal.mol^{-1}.deg^{-1}, S^\circ_{O_2}=49,02cal.mol^{-1}.deg^{-1},$

$S^\circ_{NiO}=9,10\,cal.mol^{-1}.deg^{-1}.$

المعطيات:

$C_{p,m}(Ni)=6,03+10,46\times10^{-6}T^2-2,5\times10^{-3}T\ cal.mol^{-1}.deg^{-1}$

$C_{p,m}(O_2)=7,16+1,0\times10^{-3}T-0,5\times10^{5}T^{-2}\ cal.mol^{-1}.deg^{-1}$

$C_{p,m}(NiO)=12,91\ cal.mol^{-1}.deg^{-1}$

التمرين 6.V: تتفكك كربونات الكالسيوم وفق المعادلة التالية: $CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ 1- هل التفاعل محقق في الظروف القياسية؟ 2- أحسب درجة الحرارة التي يصبح عندها التفاعل ممكن؟ نعتبر أن $\Delta H_r^\circ, \Delta S_r^\circ$ لا يتعلقان بدرجة الحرارة.

التمرين 7.V: إذا علمت أن عبارة التغير في طاقة جبس المعيارية بدلالة درجة الحرارة لتفاعل تفكك الماء هي:
$\Delta G_r^\circ = -240 + 6,95\times10^{-3}T + 12,9\times10^{-3}T\times Log_{10}(T)$ $\left(kj.mol^{-1}\right)$ فأوجد عبارة التغير في أنثالبية التفاعل المعيارية (ΔH_r°) وأنتروبية التفاعل المعيارية (ΔS_r°)؟

التمرين 8.V: 1- ماهو تأثير درجة الحرارة والضغط على الكمون الكيميائي للجسم النقي (A) $\mu_A(T,P)$؟ إستنتج عبارة التغير في الكمون الكيميائي للجسم النقي $\mu_A - \mu_A^\circ$ ؟ 2- أحسب التغير في الكمون الكيميائي لغاز ثنائي الآزوت (N_2) عندما يتحول بطريقة عكوسة إيزوثرمية ويصبح الحجم النهائي ضعف الحجم الإبتدائي؟ ماذا تستنتج؟

التمرين 9.V: حدد التفاعلات التلقائية للمعادلات الكيميائية الآتية في الاتجاه المباشر في الحالة المعيارية (إستعن بجدول قيم طاقة تشكل لجبس لمواد التفاعل).

(i) $HCl_{(g)} + NH_{3(g)} \rightleftharpoons NH_4Cl_{(s)}$

(ii) $Fe_{(s)} + H_2S_{(aq)} \rightleftharpoons FeS_{(s)} + H_{2(g)}$

(iii) $2H_2O_{2(aq)} + H_2S_{(aq)} \rightleftharpoons H_2SO_{4(aq)} + 2H_{2(g)}$

(iv) $2Al_2O_{3(s)} + 3Si_{(s)} \rightleftharpoons 3SiO_{2(s)} + 4Al_{(s)}$

(v) $FeS_{(s)} + 2H_{2(g)} \rightleftharpoons Fe_{(s)} + H_2S_{(g)}$

التمرين 10.V: إذا علمت أن التغير في طاقة جبس المعيارية ΔG_r° لتفاعل معادلته من الشكل التالي:

(i) $\frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \rightleftharpoons NH_{3(g)}$ $\Delta G_r^\circ(298K) = -16,5\ kj.mol^{-1}$

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

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

(iii) $NH_{3(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)}$

ب- حدد اتجاه تقدم التفاعل عندما تكون درجة الحرارة مساوية 298K و الضغوط الجزئية لمواد التفاعل في المزيج مساوية: $P_{NH_3} = 4atm,\ P_{N_2} = 3atm,\ P_{H_2} = 1atm$

التمرين 11.V: لديك معادلات التفاعلات التالية:

(i) $\underline{C_{(s)}} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_{2(g)}$ $\Delta H_r^0 = 131kJ.mol^{-1}$

(ii) $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons \underline{CO_{2(g)}} + H_{2(g)}$ $\Delta H_r^0 = -41kJ.mol^{-1}$

(iii) $4HCl_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2Cl_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$ $\Delta H_r^0 = 32kJ.mol^{-1}$

(iv) $CS_{2(g)} \rightleftharpoons C_{(s)} + \underline{S_{2(g)}}$ $\Delta H_r^0 = -117kJ.mol^{-1}$

(v) $H_2O_{(l)} + \overline{HCl_{(g)}} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + \overline{Cl^-_{(aq)}}$ $\Delta H_r^0 = -75kJ.mol^{-1}$

(vi) $HCOOH_{(l)} + C_2H_5OH_{(l)} \rightleftharpoons HCOOC_2H_{5(l)} + \overline{H_2O_{(l)}}$ $\Delta H_r^0 \approx 0kJ.mol^{-1}$

1- أكتب علاقة M في المعادلة الايزوثرمية ($\Delta G_r^\circ + RT\,Ln(M)$) للتفاعل الكيميائي بالنسبة للمعادلات المختلفة.

2- ما هو تأثير العوامل التالية على حالة التفاعل المتوازن:

أ- زيادة الضغط الكلي عند درجة حرارة ثابتة(بالنسبة لجميع التفاعلات).

ب- إرتفاع درجة الحرارة (بالنسبة للتفاعلات (vi)، (iv) ، (i)).

ت- إنخفاض درجة الحرارة (بالنسبة للتفاعلات (vi) ،(v) ، (ii)).

ث- زيادة كمية المكونات التي تحتها خط [مع بقاء حجم الجملة المتفاعلة ثابتا].

ج- نقصان تركيز المكونات التي فوقها خط.

ح- زيادة حجم الجملة عند درجة حرارة ثابتة (بالنسبة للتفاعلات (iv)،(iii)، (ii) ،(i).).

التمرين V.12: عند تفكك كلوريد الأمونيوم حسب المعادلة: $NH_4Cl_{(s)} \rightleftharpoons HCl_{(g)} + NH_{3(g)}$

يكون ضغط الجملة المتوازنة (أي الضغط الكلي) مساويا: 4560mmHg عند 426 °C و 8360mmHg عند 459 °C.

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

التمرين V.13: يتم التفاعل ذو المعادلة التالية: $SO_2Cl_{2(g)} \rightleftharpoons SO_{2(g)} + Cl_{2(g)}$ عندما نضع كتلة 13,5 mg من المتفاعل (SO_2Cl_2) السائل في إناء خال من الهواء حجمه 1 لتر عند الدرجة العادية، ثم نرفع درجة الحرارة إلى 100 °C فأحسب الضغط الكلي و الضغوط الجزئية لمواد التفاعل عند التوازن ، إذا علمت أن قيمة ثابت التوازن تساوي 2,4.

التمرين V.14: عند درجات الحرارة المرتفعة يتفكك أكسيد النحاس II(CuO) تفككا تاما إلى أكسيد النحاس I (Cu_2O) وثنائي أكسجين حسب المعادلة: $2CuO_{(s)} \rightleftharpoons Cu_2O_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$ إذا علمت أن عند وضع كمية من المتفاعل (CuO) في وعاء مغلق خال من الهواء و تسخينها يبلغ ضغط الإناء القيم التالية: 10,13 بمكال عند التسخين إلى 1000 كلفن و 2603 بسكال عند التسخين إلى 1200 كلفن.

أ- أحسب ΔH_r^0 إعتبرها ثابتة في المجال [1000- 1200] كلفن.

ب- أحسب درجة الحرارة التي تكون فيها الجملة متوازنة في الهواء[أي مفتوحة، مع اعتبار الضغط الجزئي لثنائي الأكسجين في الهواء يساوي 0,2 جو].

التمرين V.15: يتفكك الايثان عند درجات الحرارة العالية وفق المعادلة: $C_2H_{6(g)} \rightleftharpoons C_2H_{4(g)} + H_{2(g)}$ يمكن اعتبار $\Delta H_r^0(T)$ ، $\Delta S_r^0(T)$ ثابتين في المجال 900- 1000 كلفن. أحسب K ، α_e في حالة التوازن عند 920 و980 كلفن عندما يكون الضغط الكلي مساويا 1جو. علما أن: $\Delta G_r^\circ(920K) = 20,2\ kj.mol^{-1}, \Delta H_r^\circ(920K) = 102\ kj.mol^{-1}$

التمرين V.16: يتم تفاعل ماص للحرارة عند درجة حرارة T معادلته هي: $4HCl_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2Cl_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$ تكون الضغوط الجزئية عند التوازن مساوية: $P_{HCl} = P_{Cl_2} = P_{H_2O} = 0,07\,atm\ ; P_{O_2} = 0,13\,atm$

أ- ما هو اتجاه تقدم التفاعل عند مزج خليط غازي ضغوطه الجزئية: $P_{HCl} = P_{Cl_2} = P_{H_2O} = P_{O_2} = 0,2\ atm$

ب- ما هو تأثير العوامل التالية على حالة التوازن: زيادة الضغط عند T ثابتة. زيادة كمية مادة O_2 عند P_t ،T ثابتين.

إضافة كمية مادة من غاز نادر عند P_t ،T ثابتين. زيادة درجة الحرارة .

$$ds = \frac{dQ}{T}$$

حل التمرين ① سلسلة ٥٢ :

1 - اثبات كل من العلاقة

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$$

لدينا :

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS - SdT$$

$$dA = dW + dQ - TdS - SdT$$

$$dA = -PdV + T\cancel{dS} - \cancel{TdS} - SdT$$

$$dA = -PdV - SdT \quad \text{---} ①$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT \quad \text{---} ②$$

بالمطابقة بين ① و ② نجد :

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$$

و منه

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$$

- عبارة الطاقة الحرة :

بالنسبة لغاز مثالي :

$$dA = -PdV - SdT$$

$$A = \int dA = \int -PdV - \int SdT$$

$$A = \int -\frac{RT}{V} dV - \int 0\, dT$$

$$A = -RT \ln V + f(T)$$

بالنسبة لغاز حقيقي :

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

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

$$A = \int dA = -\int \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) dV + \int S\,dT$$

$$A = -RT \ln(V-b) - \frac{a}{V} + f(T)$$

عبارة التغير في الطاقة الحرة في حالة $T = ct$ (الايزوثرمي).

في حالة غاز حقيقي:

$$A = -RT \ln V$$

$$A' = -RT \ln V'$$

$$\Delta A = A' - A = -RT \ln V' + RT \ln V$$

$$\Delta A = RT \ln \frac{V}{V'} \quad \ln V - \ln V' = RT \ln\left(\frac{V}{V'}\right)$$

في حالة غاز حقيقي:

$$A = -RT \ln(V-b) - \frac{a}{V}$$

$$A' = -RT \ln(V'-b) - \frac{a}{V'}$$

$$\Delta A = -RT \ln(V'-b) - \frac{a}{V'} + RT \ln(V-b) + \frac{a}{V}$$

$$\Delta A = RT \ln\left[\left(\frac{V-b}{V'-b}\right)\right] + a\left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V'}\right)$$

- المقارنة بين ΔA و ΔG

لأن $T = ct$

$$dA = -p\,dV - S\,dT^{0}$$

$$dG = V\,dp - S\,dT^{0}$$

الغاز المثالي: $PV = nRT$

$$d(PV) = d(nRT)$$

$$V\,dp + p\,dV = 0$$

$$V\,dp = -p\,dV$$

$$dA = dG$$

$$\Rightarrow \Delta A = \Delta G$$

$G = A + RV$

$-p\,dV = S\,dT + p\,dV$

$\Delta G = -p\,dV - S\,dT + p\,dV + V\,dp$

التمرين 1:

$\Delta G_1 = \Delta H - T\Delta S$

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

$= \Delta H^{\nearrow 0} - T\Delta S$

$= -T\left(nC_v \ln \frac{T_2^{\nearrow 0}}{T_2} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}\right)$

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

$\boxed{\Delta G_1 = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}}$ قانون

$= 1 \times 8,31 \times 298 \ln \frac{0,1}{1,013}$

$\Delta G_1 = -5,73 KJ$

التمرين 3:

$N_2O_4(g) \longrightarrow N_2O_4(l)$

$T = 345\ K^\circ$ استنتج $\Rightarrow \Delta G_{345} = 0$

$\Rightarrow \Delta H_{345} - T\Delta S_{345} = 0$

$\Delta G_{298} = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$

$\Delta H_{298} = \Delta H_{345} + \int_{345}^{298} \Delta Cp\, \Delta T$

$= 8610 + 1,2 (298 - 345)$

$\boxed{\Delta H = 8551,4\ J}$

$\Rightarrow \Delta S_{345} = \frac{\Delta H_{345}}{T} = \frac{8610}{345}$

$\Delta S_{345} = 24,958\ J/K$

$\Delta S_{298} = \Delta S_{345} + \int_{345}^{298} \Delta Cp \frac{dT}{T}$

$= 24,96 + 1,2 \ln \frac{298}{345}$

$\boxed{\Delta S_{298} = 24,773\ J/K}$

$\Delta G_{298} = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$

$= 8551,2 - (24,773)$

$= 1167,7$

التمرين 4:

$\Delta G_1 = \Delta H_r^\circ - T\Delta S^\circ$

$= \Delta H_r^\circ - T(S^\circ_{gris} - S^\circ_{blan})$

$= 2210 - 288 (1,52)$

$= 1757,04 > 0$

S_{blan} وهذه الشكل المستقر هو

هذا التحول تلقائي.

التمرين 5:

$Ni + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow NiO(s)$

$\Delta G_{327} = \Delta H_{327} - T\Delta S_{327}$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$\Delta G_{327} = \Delta H_{327} - T\Delta S_{327}$$
$$= -5,7\times10^4 - 5,84(600)$$
$$\boxed{\Delta G_{327} = -5,34\times10^4 \text{ cal}}$$

- حساب ΔG للتفاعل

$$CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$
$$= 182,86 - (298)(160,71)\cdot\frac{1}{1000}$$
$$\Delta G = 135,028 \text{ KJ}.$$

$\Delta G > 0$ ← تفاعل

$$\Delta G = -603,3 + (-394,4) - (-1128,8).$$
$$\Delta G = 132,1 \text{ KJ}.$$

$\Delta G > 0$ تفاعل تلقائي

تفاعل غير ممكن

- حساب درجة الحرارة

$\Delta G < 0$.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0.$$
$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{182,26\times10^3}{160,51}$$

$$\boxed{T = 1139,24 \text{ K}}$$

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{NiO} - \frac{1}{2}\Delta H_{O_2} - \Delta H_{Ni} = -57,5$$

$$\Delta H_{327} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{327} nC_p\Delta T.$$

$$\Delta C_p = 12,91 - 6,03 - 10,46.10^{-6}T^2 + 2,5\times10^{-3}T - \frac{1}{2}(7,16 + 1,6.10^{-3}T) + \frac{1}{2}\times0,5.10^5 T^{-2}$$

$$\Delta C_p = 3,3 + 2\times10^{-3}T + 25\times10^3 T^{-2} - 10,46.10^{-6}T^2$$

$$\Delta H_{327} = \Delta H_{25} + 1\times\int_{25}^{327}(3,3 + 2\times10^{-3}T + 25\times10^3 T^{-2} - 10,46.10^{-6}T^2)dT$$

$$\Delta H_{327} = \Delta H_{25} + 3,3T + 10^{-3}T^2 - 25\times10^{-3}T^{-1} - 3,48.10^{-3}T^3$$

$$\boxed{\Delta H_{327} = -5,4.10^4 \text{ cal}}$$

$$\Delta S_{25} = S_{NiO} - S_{Ni} - \frac{1}{2}S_{O_2}$$
$$= 9,10 - 7,12 - \frac{1}{2}(49,02)$$
$$= -22,53 \text{ cal}$$

$$\Delta S_{327} = \Delta S_{25} + n\int C_p\frac{1}{T}$$
$$= \Delta S_{25} + \int_{25}^{327} 3,3T^{-1} + 2\times10^{-3} - 25.10^{-3}T^{-2} - 10,46.10^{-6}T\Big|_{25}^{327}$$

$$\boxed{\Delta S = 5,88 \text{ cal}}$$

التمرين 07 =

ΔH_r° ، ΔS_r° : أحسب

$\Delta G_r^\circ = 240 + 6,95 \cdot 10^{-3} T + 12,9 \cdot 10^{-3} T \times \log(T)$

$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2}$

$\frac{\Delta G}{T} = -\frac{240}{T} + 6,95 \cdot 10^{-3} + \frac{12,9}{2,3} \cdot 10^{-3} \ln T$

$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = \frac{240}{T^2} + \frac{5,6 \times 10^{-3}}{T}$

$= \frac{-\Delta H}{T^2}$

$\Delta H = -(240 + 5,6 \cdot 10^{-3} T)$

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

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

$\Rightarrow \Delta S = -\frac{240}{T} - 5,6 \cdot 10^{-3} + \frac{240}{T} - 6,95 \cdot 10^{-3} - 12,9 \times 10^{-3} \log T$

$\Delta S = -12,55 \cdot 10^{-3} - 12,9 \times 10^{-3} \log T$

التمرين 09 =

نطبيق قانون Hess

$2Al_2O_3 + 3Si \rightarrow 3SiO_2 + 4Al$

$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{نواتج}} - \sum \Delta G_{\text{متفاعلات}}$

$\Delta G = 3\Delta G_{SiO} + 4\Delta G_{Al} - 2\Delta G_{Al_2O_3} - 3\Delta G_{Si}$

التمرين 08 =

① - ثابت التوازن K :

$\Delta G = 0$

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

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

$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$

$= e^{\frac{-6,5 \cdot 10^3}{8,31 \times 25}}$

$K = 782,85$

$\Delta G_{ii} = 2\Delta G_i$

$K = e^{\frac{-\Delta G_{i,i}}{RT}} = e^{\frac{-2(16,5) \cdot 10^3}{8,31 \times 298}}$

$K_{ii} = 612,866 \cdot 10^3$

$\Delta G_{ii} = -\Delta G_i$

$K = e^{-16,5 \times 10^3 / 8,31 \times 298}$

$K = 1,27 \cdot 10^{-3}$

$\Delta G = 0$

$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln M = 0$

$M = \frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^{1/2} \cdot P_{H_2}^{3/2}} = \frac{1}{1/3^{1/2} \cdot 1^{3/2}}$

$= 2,3$

حل التمرين 11 =

تذكير:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$m = K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

a = (الفعالية) ← بدون وحدة

الغاز: $a = \frac{P}{P^0}$ ← الضغط الجزئي ← الضغط في الشروط القياسية $= 1\,atm$

المحاليل: $a = \frac{[\ ]}{1\,mol/L}$

المذيب: $a = 1$ ← بكمية كبيرة

السوائل النقية: $a = x$ ، $a_{H_2O} = 1$ ، $x = \frac{n_i}{n_T}$

الصلب: $a = 1$

المحاليل المخففة (aq):

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln(K) = 0$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(m)$$

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

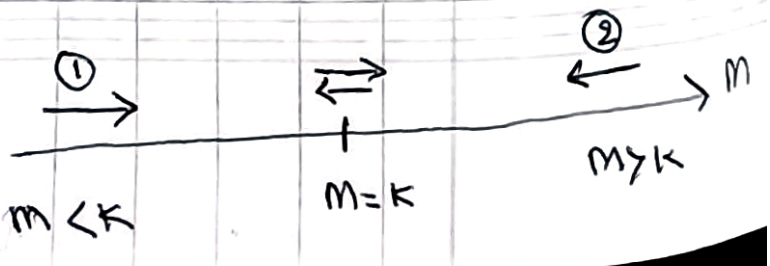
$$\Rightarrow \Delta G = -RT \ln K + RT \ln m$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{m}{K}$$

حالة التوازن: $m = K$

الاتجاه المباشر ①: $m < K$

الاتجاه العكسي ②: $m > K$



① - كتابة علاقة m =

$$m_1 = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}}$$

$$m_2 = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}$$

$$m_3 = \frac{P_{Cl_2}^2 \cdot P_{H_2O}^2}{P_{O_2} \cdot P_{HCl}^4}$$

$$m_4 = \frac{P_{S_2}}{P_{CS_2}}$$

$$m_5 = \frac{[H_3O^+] \cdot [Cl^-]}{1 \cdot P_{HCl}}$$

$$m_6 = \frac{x_{HCOOC_2H_5} \cdot x_{H_2O}}{x_{HCOOH} \cdot x_{C_2H_5OH}}$$

② - تأثير العوامل التالية على حالة التفاعل المتوازن:

أ - زيادة الضغط الكلي:

$P_T \uparrow \Rightarrow m \uparrow \Rightarrow$ ② الاتجاه العكسي

$$m = \frac{x_{CO} \cdot P_T \times x_{H_2} \cdot P_T}{x_{H_2O} \cdot P_T}$$

$$m = \frac{x_{CO} \cdot x_{H_2}}{x_{H_2O}} \cdot P_T$$

$$m_2 = \frac{x_{CO_2} P_T \cdot x_{H_2} \cdot P_T}{x_{CO} \cdot P_T \cdot x_{H_2O} P_T}$$

$$m_2 = \frac{x_{CO_2} \cdot x_{H_2}}{x_{CO} \cdot x_{H_2O}}$$

← لا يؤثر على التوازن.

$$m_3 = \frac{x_{Cl_2}^2 \cdot P_T^2 \cdot x_{H_2O}^2 \cdot P_T^2}{x_{O_2} P_T \cdot x_{HCl}^4 \cdot P_T^4}$$

$$m_3 = \frac{x_{Cl}^2 \cdot x_{H_2O}^2}{x_{O_2} \cdot x_{HCl}^4} \times \frac{1}{P_T}$$

$P_T \downarrow \Rightarrow m \downarrow \Rightarrow$ الاتجاه المباشر (1)

$$m_4 = \frac{x_{S_2} \cdot P_T}{x_{CS_2} \cdot P_T} = \frac{x_{S_2}}{x_{CS_2}}$$

لا يؤثر على حالة التوازن.

$$m_5 = \frac{[H_3O^+] \cdot [Cl^-]}{x_{HCl}} \cdot \frac{1}{P_T}$$

$P \uparrow \Rightarrow m \downarrow \Rightarrow$ الاتجاه المباشر (1)

$m_6 =$ يبقى تأثير التفاعل.

ب) تأثير درجة الحرارة:

علاقة قانت هوف:

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

التفاعل (i):

$T \uparrow \Rightarrow T_2 > T_1$ ، $\Delta H > 0$

$\Rightarrow K_2 > K_1 \Rightarrow K \uparrow$

الجملة تتزاح في الاتجاه المباشر.

التفاعل IV:

$\uparrow T \Rightarrow T_2 > T_1$ ، $\Delta H < 0$

$\Rightarrow K_2 < K_1 \Rightarrow K \downarrow$

الجملة تتزاح في الاتجاه العكسي

التمرين 12 :

$$NH_4Cl_{(s)} \rightleftharpoons HCl_{(g)} + NH_{3(g)}$$

$$K = P_{HCl} \cdot P_{NH_3}$$

$$K = P_{HCl}^2$$

$$K = \left(\frac{P_T}{2}\right)^2$$

$P_T = P_{HCl} + P_{NH_3}$

$P_{HCl} = P_{NH_3}$

عند التوازن

$P_T = 2P_{HCl}$

$$K_1 = \left(\frac{4560}{2 \times 760}\right)^2 = 9$$

$$K_2 = \left(\frac{8360}{2 \times 760}\right)^2 = 30,25$$

$$\Delta G^\circ_{①} = -RT \ln K_1$$

$$= -8,31 \times 699 \ln 9$$

$$\Delta G^\circ_{①} = -1,27 \cdot 10^4 \ J/mol$$

$$\Delta G^\circ_{②} = -RT \ln K_2$$

$$\Delta G^\circ_{②} = -2,07 \cdot 10^4 \ J/mol$$

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

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

$$\Delta H = 1,56 \cdot 10^5$$

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

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

$$\Delta S = 247,73$$

$$\frac{1}{T'} = \frac{1}{1000} - \frac{8,31}{1,38\times10^{5}} \ln\frac{0,447}{10^{-2}}$$: ت.ع

$$T' = 1295,33\ K.$$

15. V

تفكك الإيثان :

$$C_2H_{6(g)} \rightleftharpoons C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \quad \ldots\ (1)$$

$P_t = 1\ atm$ $\quad \Delta H^\circ_r(920) = 102\ KJ/mol$

$\Delta G^\circ_r(920) = 20,2\ KJ/mol$

ب- لدينا حساب $\Delta G^\circ_r(980)$

$$\Delta G^\circ_r(980K) = \Delta H^\circ_r - T\Delta S^\circ_r$$

$$\Delta G^\circ_r(980K) = 102 - 980.\Delta S^\circ_r$$

$$\Delta G^\circ_r(980) = \Delta H^\circ_r(920) - 920\ \Delta S^\circ_r(920K)$$

$$\Delta S^\circ_r(920K) = \frac{\Delta H^\circ_r(920) - \Delta G^\circ_r(920K)}{920}$$

$$\Delta S^\circ_r(920) = 0,098\ KJ/K.mol.$$

ومنه :

$$\Delta G^\circ_r(980) = 102 - 980\times0,098$$

$$\Delta G^\circ_r(980K) = 14,196\ KJ/mol$$

ومنه يتم حساب K ثابتة التوازن :

$$K = e^{-\Delta G^\circ_r/RT}$$

$$K(920K) = e^{-20,2\times10^{3}/8,31\times920}$$

$$K(920) = 0,071$$

$$K(980) = e^{-14,196\times10^{3}/8,31\times980}$$

$$K(980) = 0,16$$

ب- حساب معامل التفكك α_e عند التوازن :

لدينا من المعادلة (1)

$$K_p \simeq \frac{P_{C_2H_4,e}\cdot P_{H_2,e}}{P_{C_2H_6,e}}$$

$$P_{C_2H_4,e} = P_{H_2,e}$$

$$K_p = \frac{(P_{H_2,e})^2}{P_{C_2H_6,e}}$$

$$P_i = x_i P_t$$

$$P_{H_2,e} = \frac{n_{H_2,e}}{n_t} P_{t,e}$$

ومنه يصبح ثابتة التوازن

14. V

تفكك أكسيد النحاس (II) CuO إلى أكسيد النحاس (I) Cu_2O وفق المعادلة :

$$2\,CuO_{(s)} \rightleftharpoons Cu_2O_{(s)} + \frac{1}{2}\,O_{2(g)}$$

لدينا ثابتة التوازن هو K

$$K \simeq K_p = (P_{O_2,e})^{1/2}$$

$$K(1000K) = (10,13\times10^{-5})^{1/2} \simeq 10^{-2}$$

$$K(1200K) = (2603\times10^{-5})^{1/2} = 16,1\times10^{-2}$$

ب- حساب ΔH°_r باعتبارها ثابتة في هذا المجال حسب علاقة فانت هوف نجد :

$$\ln K' = \ln K + \frac{\Delta H^\circ_r}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)$$

$$\ln K' - \ln K = \frac{\Delta H^\circ_r}{R}\left(\frac{T'-T}{TT'}\right)$$

$$\ln\frac{K'(T')}{K(T)} = \frac{\Delta H^\circ_r}{R}\left(\frac{T'-T}{TT'}\right)$$

ومنه :

$$\Delta H^\circ_r = \frac{RTT'}{T'-T}\cdot\ln\frac{K'(T')}{K(T)}$$

ت.ع :

$$\Delta H^\circ_r = \frac{8,31\ J.K^{-1}.mol^{-1}.1000.1200\ K^2}{1200-1000\ K}\ln\frac{16,1\times10^{-2}}{10^{-2}}$$

$$\Delta H^\circ_r = 1,38\times10^{5}\ J/mol^{-1}$$

ب- حساب درجة الحرارة T' ؟ عندما يكون

$$P_{O_2,e} = 0,2\ atm$$

$$K_p = (P_{O_2,e})^{1/2} = (0,2)^{1/2} = 0,447$$

ومنه :

$$\ln\frac{K(T')}{K(T)} = \frac{\Delta H^\circ_r}{R}\cdot\frac{1}{T} - \frac{\Delta H^\circ_r}{R}\cdot\frac{1}{T'}$$

الجدول هو حساب T' عند $K(T') = 0,447$

نأخذ عند $T = 1000K$ نجد $10^{-2} = K(1000K)$

ومنه

$$-\frac{\Delta H^\circ_r}{R}\cdot\frac{1}{T'} = \ln\frac{K(T')}{K(T)} - \frac{\Delta H^\circ_r}{R}\cdot\frac{1}{T}$$

$$\frac{1}{T'} = \frac{1}{T} - \frac{R}{\Delta H^\circ_r}\cdot\ln\frac{K(T')}{K(T)}$$

معادلة التفاعل :

$$C_2H_6(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + H_2(g)$$

	C_2H_6	C_2H_4	H_2
ت.ا	n_0	0	0
ت.ت	$n_0 - x_e$	x_e	x_e

ثابتة التوازن :

$$K_p = \frac{P_{C_2H_4,e} \cdot P_{H_2,e}}{P_{C_2H_6,e}}$$

قانون دالتون :

$$P_i = x_i \cdot P_t$$

$$P_{C_2H_4,e} = \frac{n_{C_2H_4,e}}{n_{t,e}} \cdot P_{t,e}$$

بالتعويض في عبارة K_p نجد :

$$K \simeq K_p = \frac{\frac{n_{H_2,e}}{n_{t,e}} \cdot P_{te}}{\frac{n_{C_2H_6,e}}{n_{te}} \times P_{te}} = \frac{n_{H_2,e}}{n_{C_2H_6,e}} \cdot \frac{P_{te}}{n_{te}}$$

إيجاد عبارة ثابتة التوازن K_p بدلالة α_e درجة التفكك الحجمية عند التوازن

$n_{H_2,e}$ و $n_{C_2H_6,e}$ بدلالة n_{te} وهذا لإيجاد علاقة بين K_p , α_e . لدينا من قبل نعرف α_e معامل التفكك :

$$\alpha = \frac{\text{متفككة}}{\text{الابتدائية}} \quad , \quad \alpha_e = \frac{x_e}{n_0}$$

α_e : معامل التفكك للمتفاعل فقط و منه هو C_2H_6

$$x_e = \alpha_e \cdot n_0$$

و منه :

$$n_{H_2,e} = \alpha_e \cdot n_0$$

$$n_{C_2H_6,e} = n_0 - x_e = n_0 - n_0\alpha_e = n_0(1-\alpha_e)$$

$$n_{C_2H_6,e} = (1-\alpha_e)\, n_0$$

$$n_{te} = n_0 - x_e + x_e + x_e = n_0 + x_e = n_0 + \alpha_e n_0$$

$$n_{te} = n_0(1+\alpha_e)$$

بالتعويض في عبارة K_p نجد :

$$K_p = \frac{\alpha_e^2 \cdot n_0^2}{(1-\alpha_e) \cdot n_0 (1+\alpha_e)} \cdot P_{te}$$

$$K_p = \frac{\alpha_e^2}{1-\alpha_e^2} \cdot P_{t,e}$$

وهو المطلوب ... ○

$$\alpha_e = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + P_{t,e}}}$$

α_e (920) = 0,26 (26%)

α_e (980) = 0,37 (37%)

إذن معامل التفكك يزداد بزيادة درجة الحرارة

ok

لدينا معامل التفكك α هو النسبة بين كمية المادة المتفككة و كمية المادة الابتدائية فنجد:

α_e : α في حالة التوازن $\alpha_e = \frac{n_{i,0} - n_{i,e}}{n_{i,0}}$

	$C_2H_6(g)$	$\rightleftharpoons$	$C_2H_4(g)$	+	$H_2(g)$
ح.ت	n_0		0		0
ح.توازن	$n_0 - x_e$		x_e		x_e

نرمز لـ x_e بـ n_e و منه نجد من هذا الجدول (جدول تقدم التفاعل).

$\alpha_e \; n_{C_2H_6,e} = \frac{n_0 - n_e}{n_0} \Rightarrow \alpha n_0 = n_0 - n_e$

ومنه: $n_e = (1-\alpha_e) n_0$ أو x_e

نجد:

* $n_{C_2H_6,e} = (1-\alpha_e) n_{0,C_2H_6}$

$n_{t,e} = n_0 + n_e$

* $n_{t,e} = n_0 + n_{H_2,e} = n_0 + n_0 \alpha_e = (1+\alpha_e) n_0$

من الجدول $n_{C_2H_6,e} = n_0 - n_{H_2,e}$

$n_{H_2,e} = n_0 - n_{C_2H_6,e}$

$n_{H_2,e} = n_0 - (1-\alpha_e) n_0 = \alpha_e n_0$

ومنه التعويض في ثابت التوازن:

$K_p = \frac{(P_{H_2,e})^2}{P_{C_2H_6,e}} = \frac{(n_{H_2,e})^2 / n_{t,e} \cdot P_t}{n_{C_2H_6,e}}$

نعوض جميع المقادير نجد:

$K = K_p = \frac{\alpha_e^2}{1-\alpha_e^2} P_t$

$(1-\alpha_e^2) K = \alpha_e^2 \cdot P_t \Rightarrow K - K\alpha_e^2 + \alpha_e^2 P_t = 0$

$(K + P_t)\alpha_e^2 = K$, $\alpha_e = \sqrt{\frac{K}{K+P_t}}$ ... (1)

ت.عددي:

$\alpha_e(920) = \sqrt{\frac{0,071}{0,071+1}}$, $\alpha_e(920) = 0,26$

$\alpha_e(980) = 0,37$

معامل التفكك يزداد بزيادة درجة الحرارة.

16

$4HCl_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2Cl_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$

لدينا: $\Delta G_r = \Delta G^0 + RT \ln M$

$M = Q$ هو نفسه كسر التفاعل.

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

ومنه:

$\Delta G_r = RT \ln Q - RT \ln K$

$\Delta G_r = RT \ln \frac{Q}{K}$ ... (1)

هذه العلاقة (1) تسمح بتحديد اتجاه تقدم التفاعل عند T, P ثابتين كالآتي:

$Q = \frac{P_{Cl_2}^2 \cdot P_{H_2O}^2}{P_{HCl}^4 \cdot P_{O_2}}$

$Q = \frac{P_{Cl_2}^4}{P_{HCl}^4 \cdot P_{O_2}} = \frac{1}{P_{O_2}} = \frac{1}{0,2} = 5$

$Q_e = K = \frac{P_{Cl_2,e}^2 \cdot P_{H_2O,e}^2}{P_{HCl,e}^4 \cdot P_{O_2,e}} = \frac{P_{Cl_2,e}^4}{P_{HCl,e}^4 \cdot P_{O_2,e}} = \frac{1}{P_{O_2,e}}$

$K = \frac{1}{0,13} = 7,69$

نلاحظ أن $Q < K$ ومنه $\frac{Q}{K} < 1$ ومنه $\ln \frac{Q}{K} < 0$ ومنه $\Delta G_r < 0$ أي التفاعل يتجه في الاتجاه المباشر.

ب - لتحديد نوع التأثير بطريقتين هما:

① - تطبيق مبدأ لوشاتوليه Le chatelier

② - الدراسة الترموديناميكية بتبيان تأثير هذه العوامل في المعادلة الإيزوثرمية للتفاعل الكيميائي أي $\Delta G_r = RT \ln \frac{Q}{K}$

(أ) زيادة الضغط الكلي عند T ثابتة

$$Q = \frac{P_{Cl_2}^2 \cdot P_{H_2O}^2}{P_{HCl}^4 \cdot P_{O_2}} = \frac{x_{Cl_2}^2 \cdot x_{H_2O}^2}{x_{HCl}^4 \cdot x_{O_2}} P_T^4 \; P_T^{-5}$$

$$Q = \frac{x_{Cl_2}^2 \cdot x_{H_2O}^2}{x_{HCl}^4 \cdot x_{O_2}} \cdot \frac{1}{P_T}$$

ومنه زيادة الضغط الكلي $P_T \uparrow$ فإن $Q \downarrow$ ومنه $Q < K$ ومنه $\Delta G_r < 0$ أي التفاعل يتقدم في الاتجاه المباشر. ①

(ii) زيادة P_{O_2} ومنه $Q = \frac{P_{Cl_2}^2 \cdot P_{H_2O}^2}{P_{HCl}^4 \cdot P_{O_2}}$

$Q \downarrow$ تنخفض ومنه $\Delta G_r < 0$ ومنه يتقدم التفاعل في الاتجاه المباشر.

(iii) زيادة الغاز النادر: إضافة غاز نادر إلى جملة غازية يؤدي إلى تغيير قيمة Q ولدينا

$$Q = \frac{n_{Cl_2}^2 \cdot n_{H_2O}^2 / n_t^4}{n_{HCl}^4 \cdot n_{O_2} / n_t^5} \cdot \frac{1}{P_T}$$

$$Q = \frac{n_{Cl_2}^2 \cdot n_{H_2O}^2}{n_{HCl}^4 \cdot n_{O_2}} \frac{n_t}{P_T}$$

زيادة الغاز النادر أي زيادة n_t ومنه $Q \uparrow$ ومنه $Q > K$ $\frac{Q}{K} > 1$ $\ln \frac{Q}{K} > 1$

ومنه $\Delta G_r > 0$ ومنه يتقدم في الاتجاه العكسي ②

(iv) زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى علاقة فانت هوف: $\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$

في اتجاه تقدم التفاعل يتم دوما تحديد إشارة ΔH°

عند $\Delta H^\circ > 0$ أي التفاعل ماص للحرارة، فإن

$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$ لأن $dT > 0$

ومنه $d \ln K > 0$ ومنه $K \uparrow$ $Q < K$

أي يتقدم في الاتجاه المباشر.

2022/2023