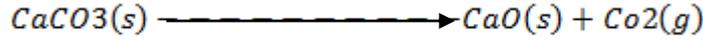


أنتروبي

سلسلة رقم 4

تمرين 1:

احسب التغير في كل من الإنثالبي ΔH والأنتروبي ΔS عند الظروف القياسية المصاحبة للتفاعلين:
أ-



$$\Delta H_f^\circ(\text{CaO}) = -635.1 \text{ kJ/mole}; \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393.5 \text{ kJ/mole}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3) = -1206.9 \text{ kJ/mole}$$

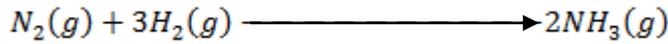
$$S^\circ(\text{CaO}) = 38.1 \text{ J/k}, S^\circ(\text{CO}_2) = 213.7 \text{ J/k},$$

$$S^\circ(\text{CaCO}_3) = 92.9 \text{ J/k}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{CaO}) = -603.5 \text{ kJ/mole}, \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) = -394.4 \text{ kJ/mole}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{CaCO}_3) = -1128.8 \text{ kJ/mole}$$

ب-



ع لمان:

$$\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) = -\frac{46 \text{ kJ}}{\text{mole}}; \Delta H_f^\circ(\text{N}_2) = \Delta H_f^\circ(\text{H}_2) = 0$$

$$S^\circ(\text{NH}_3) = \frac{193 \text{ J}}{\text{k}}; S^\circ(\text{N}_2) = \frac{191.5 \text{ J}}{\text{k}}, S^\circ(\text{H}_2) = 130.6 \text{ J/k}$$

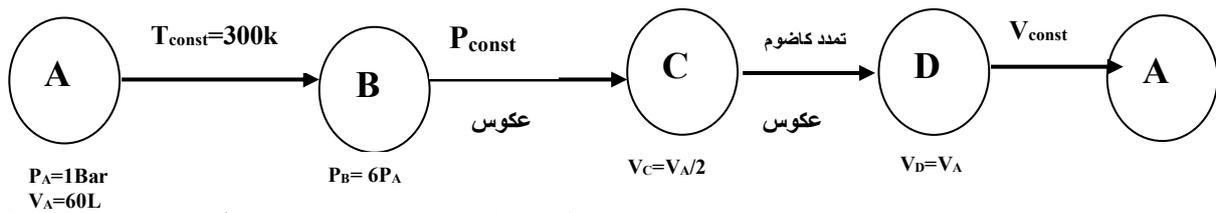
$$\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3) = -\frac{14 \text{ kJ}}{\text{mole}}; \Delta G_f^\circ(\text{N}_2) = \Delta G_f^\circ(\text{H}_2) = 0$$

تمرين 2:

أعط العلاقة التي تربط بين درجة الحرارة و الضغط لغاز مثالي خلال تحول أديباتيكي عكوس. نخضع غاز مثالي ثنائي الذرة إلى تمدد أديباتيكي عكوس، من حالة ابتدائية $P_1 = 5 \text{ bar}$ و $T_1 = 323 \text{ K}$ إلى حالة نهائية $P_2 = 1 \text{ bar}$. أحسب درجة الحرارة النهائية T_2 . نذكر أن $\gamma = 7/5$

تمرين 3:

محرك بالهواء الساخن (يفترض غاز مثالي) يعمل وفقا للحلقة التالية:



1) احسب ما يجب حسابه و استنتج ما يمكن استنتاجه من ضغط، درجة حراره و حجم مع حساب التغير في الانتروبي لحل تحول. نأخذ كمبدأ لأنتروبي الغاز في الحالة الابتدائية $S_1 = 0$.

(2) مثل مخطط كلايرون لكل التحولات.

يعطى:

$$R = 0,082 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}, C_p/C_v = \gamma = 1,4$$

تمرين 4:

تقدر الحرارة النوعية للجليد بـ $0,5 \text{ cal.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ وللماء بـ $1,0 \text{ cal.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ و الحرارة المولية لانصهار الجليد بـ $1440 \text{ cal.mol}^{-1}$.
- أحسب التغير في الأنتالبي و التغير في الأنتروبي لتحول 1 مول من الجليد إلى ماء من 10°C إلى 25°C تحت ضغط قدره 1 atm .

تمرين 5:

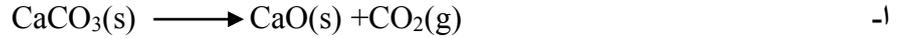
أحسب التغير في الأنتروبي لـ 2 مول من الماء عند تسخينه من 127°C إلى 277°C . مع العلم أن الضغط الابتدائي يساوي $1,25 \text{ atm}$ والضغط النهائي يساوي $2,5 \text{ atm}$ بطريقتين عكوسة و غير عكوسة.
يعطى:

$$C_p = 8,22 + 0,15.10^{-3}T + 1,34.10^{-6}T^2 \text{ (cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$$

بالنسبة للحالة غير العكوسة: $P_{\text{ext}} = 2,5 \text{ atm}$
نعتبر أن بخار الماء عبارة عن غاز مثالي و $R = 2 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

حلول سلسلة رقم 4

تمرين 1:



$$1- \Delta H^\circ = \sum n_p (\Delta H^\circ_f)_p - \sum n_R (\Delta H^\circ_f)_R$$

$$\Delta H^\circ = [\Delta H^\circ_f (\text{CaO}) + \Delta H^\circ_f (\text{CO}_2)] - [\Delta H^\circ_f (\text{CaCO}_3)]$$

$$\Delta H^\circ = [(-635.1) + (-393.5)] - [(-1206.9)] = +178.3 \text{ KJ}$$

$$2- \Delta S^\circ = \sum n_p (S^\circ)_p - \sum n_R (S^\circ)_R$$

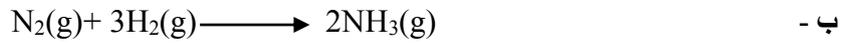
$$\Delta S^\circ = [S^\circ (\text{CaO}) + S^\circ (\text{CO}_2)] - [S^\circ (\text{CaCO}_3)]$$

$$\Delta S^\circ = [38.1 + 213.7] - [92.9] = 158.9 \text{ J/K}$$

$$3- \Delta G^\circ = \sum n_p (\Delta G^\circ_f)_p - \sum n_R (\Delta G^\circ_f)_R$$

$$\Delta G^\circ = [\Delta G^\circ_f (\text{CaO}) + \Delta G^\circ_f (\text{CO}_2)] - [\Delta G^\circ_f (\text{CaCO}_3)]$$

$$\Delta G^\circ = [(-603.5) + (-394.4)] - [(-1128.8)] = 130.9 \text{ KJ}$$



بنفس إجراء الخطوات السابقة نحصل على القيم التالية:

$$\Delta H^\circ = -91.8 \text{ KJ}, \quad \Delta S^\circ = -200 \text{ J/K}, \quad \Delta G^\circ = -32.2 \text{ KJ}$$

تمرين 2:

العلاقة التي تربط بين درجة الحرارة و الضغط لغاز مثالي خلال تحول أدياباتيكي عكوس:

$$T_i^\gamma P_i^{1-\gamma} = T_f^\gamma P_f^{1-\gamma}$$

حساب درجة الحرارة النهائية:

لدينا:

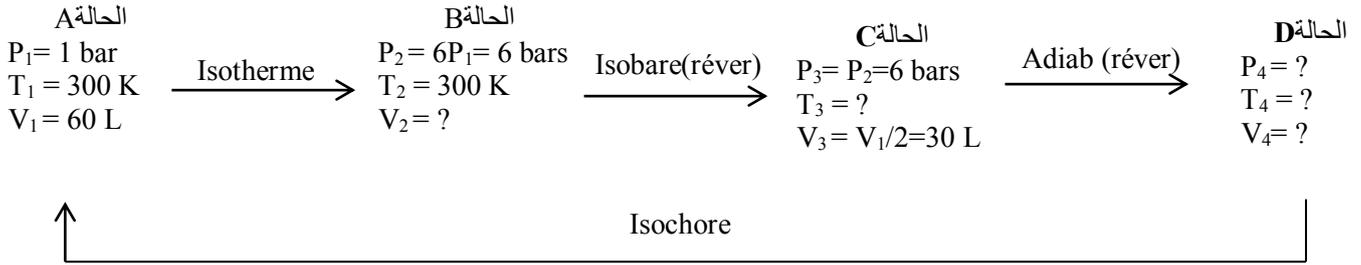
$$T_i^\gamma P_i^{1-\gamma} = T_f^\gamma P_f^{1-\gamma}$$

و منه:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 204 \text{ K}$$

تمرين 3 :

خصائص كل مرحلة:



(1)

• AB : تحول متساوي درجة الحرارة: $T = \text{Cste} \Rightarrow dT = 0$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT = \text{Cste} (T_1 = T_2 = T)$$

$$\Rightarrow V_2 = \frac{P_1}{P_2} V_1 = \frac{1}{6} \times 60 = 10$$

التغير في الأنتروبي:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \int \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

حسب المبدأ الأول للترموديناميك:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

تحول متساوي درجة الحرارة يعني:

$$dU = 0$$

$$\delta Q = -\delta W = -(-P_{\text{ext}} dV) = P_{\text{ext}} dV$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \int \frac{nRT dV}{T V} = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

حساب عدد المولات انطلاقا من الحالة الابتدائية:

$$P_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{1 \times 60}{0,082 \times 300} = 2,44 \text{ moles}$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = 2,44 \times 8,32 \text{ Ln} \frac{10}{60} = -36,37 \text{ J.K}^{-1}$$

• BC : تحول متساوي الضغط: $P = \text{Cste} \Rightarrow dP = 0$

حسب قانون الغازات المثالية:

$$P_3 V_3 = nRT_3 \Rightarrow T_3 = \frac{P_3 V_3}{nR} = \frac{6 \times 30}{2,44 \times 0,082} \approx 900 \text{ K}$$

التغير في الأنتروبي:

$$\Delta S_{2 \rightarrow 3} = \int \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

تحول متساوي الضغط:

$$dH = \delta Q = nC_p dT \Rightarrow \int_{T_2}^{T_3} nC_p \frac{dT}{T} = \Delta S_{23}$$

حساب C_p حسب علاقة Mayer:

$$C_p - C_v = R, \frac{C_p}{C_v} = \gamma \Rightarrow C_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R$$

$$\Delta S_{2 \rightarrow 3} = n \frac{\gamma}{\gamma - 1} R \int_{T_2}^{T_3} \frac{dT}{T} = n \frac{\gamma}{\gamma - 1} R \ln \frac{T_3}{T_2}$$

$$\Delta S_{2 \rightarrow 3} = 2,44 \frac{1,4}{1,4 - 1} 8,32 \text{Ln} \frac{900}{300} \approx 78,06 \text{ J.K}^{-1}$$

• CD : تمدد أديباتيكي عكوس:

تحول أديباتيكي يعني: $\delta Q = 0$

تحول أديباتيكي عكوس: $PV^\gamma = \text{Cste}$ (Laplace)

$$\Rightarrow P_4 V_4^\gamma = P_3 V_3^\gamma \Rightarrow P_4 = P_3 \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^\gamma = 6 \cdot \left(\frac{30}{60} \right)^{1,4} = 2,274 \text{ bars}$$

التغير في الأنثروبي:

$$\Delta S_{3 \rightarrow 4} = \int \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

$$\Rightarrow \delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S_{3 \rightarrow 4} = 0$$

تحول أديباتيكي:

• DA : تحول متساوي الحجم: $V = \text{Cste} \Rightarrow dV = 0$

$$\Rightarrow V_4 = V_1 = 60 \text{ L}$$

حسب قانون الغازات المثالية: $PV = nRT$

$$P_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow V_1 = \frac{nRT_1}{P_1}$$

$$P_4 V_4 = nRT_4 \Rightarrow V_4 = \frac{nRT_4}{P_4}$$

نعلم أن:

$$V_4 = V_1 = V \Rightarrow \frac{nRT_4}{P_4} = \frac{nRT_1}{P_1}$$

$$\Rightarrow T_4 = \frac{P_4}{P_1} T_1 = \frac{2,274}{1} \times 300 = 682 \text{ K}$$

التغير في الأنثروبي:

$$\Delta S_{4 \rightarrow 1} = \int \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

تحول متساوي الحجم:

$$dU = \delta Q = nC_V dT \Rightarrow \Delta S_{4 \rightarrow 1} = \int_{T_4}^{T_1} nC_V \frac{dT}{T}$$

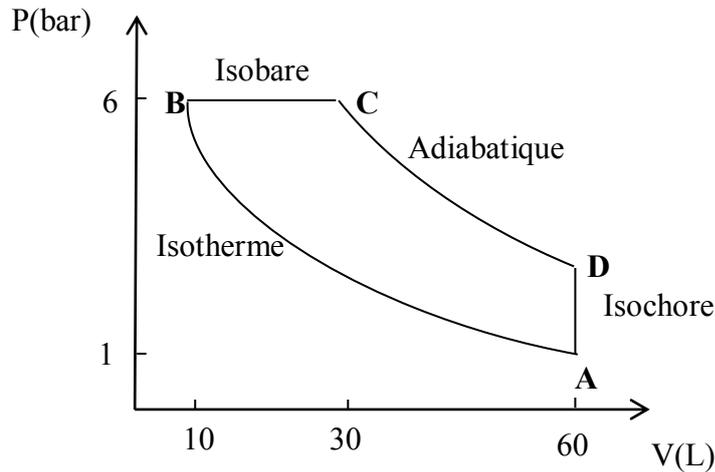
حساب C_V حسب علاقة Mayer:

$$C_P - C_V = R, \frac{C_P}{C_V} = \gamma \Rightarrow C_V = -\frac{R}{1-\gamma}$$

$$\Delta S_{4 \rightarrow 1} = -n \frac{R}{1-\gamma} \int_{T_4}^{T_1} \frac{dT}{T} = -n \frac{R}{1-\gamma} \ln \frac{T_1}{T_4}$$

$$\Delta S_{4 \rightarrow 1} = -2,44 \frac{8,32}{1-1,4} \ln \frac{300}{682} \approx -41,68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) تمثيل مخطط كلايرون:



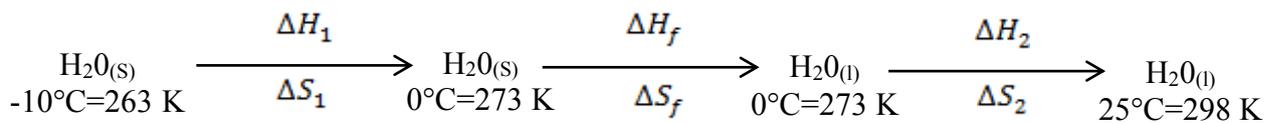
تمرين 4:

(1) حساب التغير في الأنتالبي ΔH_T :

نعلم أن:

$$dH = mC_P dT = mC_P \int_{T_0}^{T_1} dT$$

مختلف المراحل التي يمر بها الجليد ليتحول إلى ماء:



$$\Delta H_T = \Delta H_1 + n \Delta H_{fusion} + \Delta H_2$$

$$\Rightarrow \Delta H_T = mC_{ps} \int_{263}^{273} dT + n \Delta H_f + mC_{pL} \int_{273}^{298} dT$$

$$n = 1 \text{ mole} \Rightarrow M_{H_2O} = 2 \times 1 + 16 = 18 \text{ g}$$

$$\Rightarrow \Delta H = 18 \times 0,5(273 - 263) + 1 \times 1440 + 18 \times 1,0(298 - 273) = 1980 \text{ cal}$$

(2) حساب التغير في الأنثروبي:

بما أن التحول متساوي الضغط:

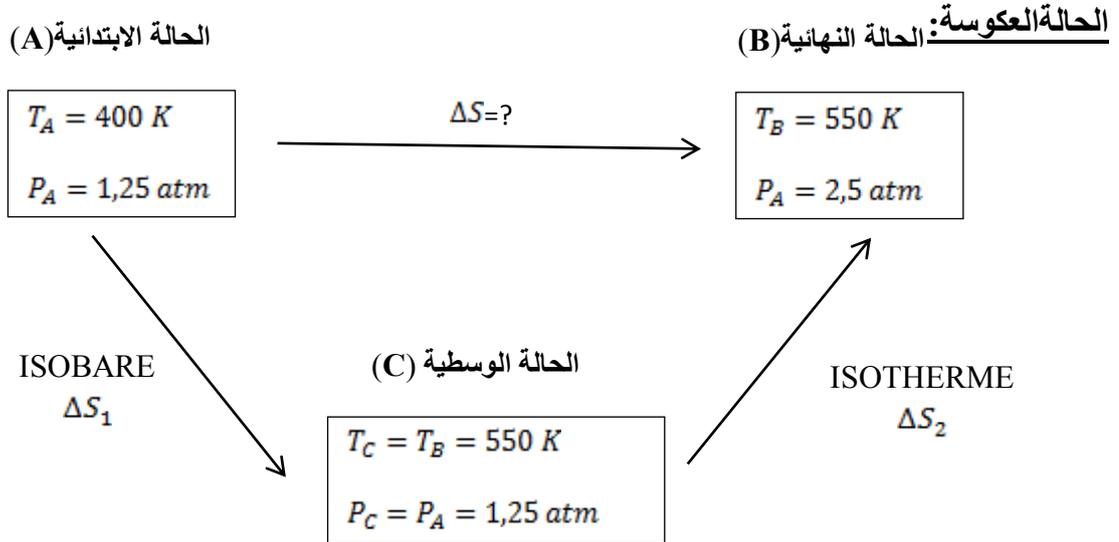
$$dH = \delta Q = mC_p dT$$

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + n \Delta S_{fusion} + \Delta S_2$$

$$\Rightarrow \Delta S_T = mC_{ps} \int_{263}^{273} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_f}{T_f} + mC_{pL} \int_{273}^{298} \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_T = 18 \times 0,5 \ln \frac{273}{263} + 1 \times \frac{1440}{273} + 18 \times 1,0 \ln \frac{298}{273} = 7,19 \text{ cal. K}^{-1}$$

تمرين 5:



(P, V, T) الحساب المباشر لـ ΔS من الحالة الابتدائية A إلى الحالة النهائية B غير ممكن لأن متغيرات الحالة تتغير في نفس الوقت.

من خلال مرحلتين دالة حالة فهي لا تتعلق بالطريق المسلك و منه يمكن حسابها بما أن ΔS :

• المرحلة $C \rightarrow A$: تحول متساوي الضغط عكوس

$$\Delta S_1 = \Delta_e S_1 + \Delta \sigma_1$$

• المرحلة $B \rightarrow C$: تحول متساوي درجة الحرارة عكوس

$$\Delta S_2 = \Delta_e S_2 + \Delta \sigma_2$$

(1) حساب التغيرات في الأنتروبي ΔS_1 و ΔS_2

• المرحلة $A \rightarrow C$: تحول متساوي الضغط عكوس التحول عكوس و منه:

$$\Delta \sigma_{1crés} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta S_1 = \Delta_e S_1 = \int \frac{\delta Q_{1rév}}{T}$$

و:

$$dH = \delta Q_{1rév} = nC_p dT \quad (\text{isobare})$$

$$\Rightarrow \Delta S_1 = \int_{T_A}^{T_C} nC_p \frac{dT}{T} = n \int_{T_A}^{T_C} C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1 = 2 \left[8,22Ln \frac{550}{400} + 0,15 \cdot 10^{-3} (550 - 400) + \frac{1,34 \cdot 10^{-6}}{2} (550^2 - 440^2) \right]$$

$$\Rightarrow \Delta S_1 = \Delta_e S_1 = 5,47 \text{ cal. K}^{-1}$$

• المرحلة $B \rightarrow C$: تحول متساوي درجة الحرارة عكوس

التحول عكوس و منه:

$$\Delta \sigma_{2crés} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta S_2 = \Delta_e S_2 = \int \frac{\delta Q_{2rév}}{T}$$

حسب المبدأ الأول:

$$dU = \delta Q + \delta w = 0 \quad (\text{Isotherme}) \quad \Rightarrow \delta Q = -\delta w$$

التحول عكوس و منه:

$$\begin{aligned} P_{ext} = P_{int} = \frac{nRT}{V} &\Rightarrow +\delta w = -P_{ext} dV = -P_{int} dV \\ -\delta w = -nRT \frac{dV}{V} &\Rightarrow \delta Q_{2rév} = -\delta W_{2rév} = -\left(-nRT \frac{dV}{V}\right) = +nRT \frac{dV}{V} \\ \Delta S_2 &= \int_{V_C}^{V_B} \frac{nRT}{T} \frac{dV}{V} = nR \int_{V_C}^{V_B} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_B}{V_C} \end{aligned}$$

تحول متساوي درجة الحرارة: $T_B = T_C = T$

$$P_B V_B = nRT_B = nRT \quad , \quad P_C V_C = nRT_C = nRT$$

نتحصل على:

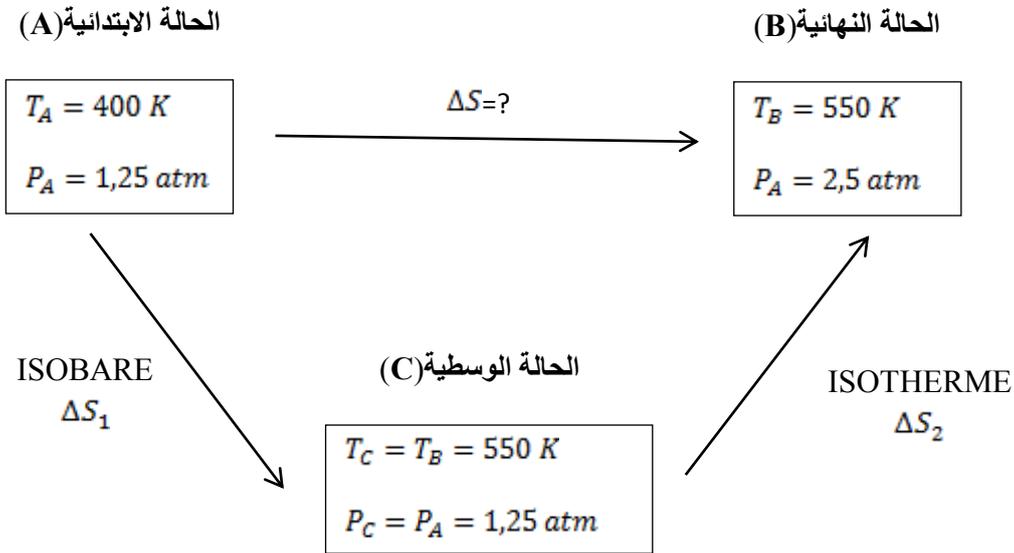
$$\frac{V_B}{V_C} = \frac{P_C}{P_B}$$

$$\Delta S_2 = \Delta_g S_2 = 2 \times 2 \ln \frac{1,25}{2,5} = -2,77 \text{ cal. K}^{-1}$$

(2) التغير في الأنتروبي للنظام:

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta_g S_1 + \Delta_g S_2 = 5,47 - 2,77 = 2,70 \text{ cal. K}^{-1}$$

الحالة غير العكوسة:



في هذه الحالة:

كما سبق الذكر فإن الحساب المباشر لـ ΔS من الحالة الابتدائية A إلى الحالة النهائية B غير ممكن لأن متغيرات الحالة (P, V, T) تتغير في نفس الوقت.

من خلال مرحلتين دالة حالة فهي لا تتعلق بالطريق المسلك و منه يمكن حسابها و بما أن ΔS :

• المرحلة $A \rightarrow C$: تحول متساوي الضغط غير عكوس

$$\Delta S_1 = \Delta_g S_1 + \Delta \sigma_1$$

• المرحلة $C \rightarrow B$: تحول متساوي درجة الحرارة غير عكوس

$$\Rightarrow \Delta S_2 = \Delta_g S_2 + \Delta \sigma_2$$

بما أن التحول غير عكوس:

$$\Rightarrow \Delta \sigma_{\text{créés}} > 0$$

هذا يؤدي بنا إلى حساب:

$$\Delta S_T, \Delta_g S_T \text{ et } \Delta \sigma_{\text{1crés (totale)}}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 = (\Delta_e S_1 + \Delta \sigma_1) + (\Delta_e S_2 + \Delta \sigma_2)$$

(1) حساب التغيرات في الأنتروبي ΔS_2 و ΔS_1

• المرحلة $C \rightarrow A$: تحول متساوي الضغط غير عكوس

التحول غير عكوس و منه: $\Delta \sigma_{1crés} > 0$

حساب $(\Delta S_1, \Delta_e S_1 \text{ et } \Delta \sigma_1)$:

$$\Delta S_{1Irrév} = \Delta S_{1rév} = 5,47 \text{ cal. K}^{-1}$$

لأن ΔS دالة حالة:

$$\Delta_e S_1 = \frac{1}{T_{ext}} \int \delta Q_{1Irrév}$$

حيث:

$$H = U + PV \Rightarrow dH = d(U + PV)$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

تحول متساوي الضغط: $P = Cste \Rightarrow dP = 0$

$$dH = dU + PdV$$

$$dU = \delta Q + \delta W$$

التحول غير عكوس و منه: $P_{ext} = P = Cste \Rightarrow \delta W = -P_{ext}dV = -PdV$

$$dH = \delta Q + PdV - PdV = \delta Q_{Irrév}$$

$$\Delta_e S_1 = \frac{1}{T_{ext}} \int dH = \frac{1}{T_{ext}} \int nCp dT$$

و: $T_{ext} = T_{finale} = T_C = T_B = 550 \text{ K} = Cste$

$$\Delta_e S_1 = \frac{n}{T_B} \int_{T_A}^{T_C} (8,22 + 0,15 \cdot 10^{-3}T + 1,34 \cdot 10^{-6}T^2) dt$$

$$\Delta_e S_1 = \frac{2}{550} \int_{400}^{550} 8,22(550 - 400) + \frac{0,15 \cdot 10^{-3}}{2} (550^2 - 440^2) + \frac{1,34 \cdot 10^{-6}}{3} (550^3 - 440^3)$$

$$\Delta_e S_1 = 4,69 \text{ cal. K}^{-1}$$

و منه نستنتج:

$$\Delta \sigma_{1crés} = \Delta S_1 - \Delta_e S_1 = 5,47 - 4,69 = 0,78 \text{ cal. K}^{-1}$$

• المرحلة $C \rightarrow B$: تحول متساوي درجة الحرارة غير عكوس

التحول غير عكوس و منه:

$$\Delta\sigma_{2crées} > 0$$

• حساب: $(\Delta S_2, \Delta_e S_2 \text{ et } \Delta\sigma_2)$

$$\Delta S_{2Irrév} = \Delta S_{2rév} = -2,77 \text{ cal. K}^{-1}$$

لأن ΔS دالة حالة:

$$\Delta_e S_2 = \frac{1}{T_{ext}} \int \delta Q_{2Irrév}$$

حسب المبدأ الأول:

التحول متساوي درجة الحرارة:

$$dU = \delta Q + \delta W = 0 \Rightarrow \delta Q = -\delta W$$

التحول غير عكوس و منه: $(P_{ext} = P_{finale} = P_B = 2,5 \text{ atm} = Cste)$

$$\Rightarrow \delta W_{2Irrév} = -P_{ext} dV = -P_B dV = \delta Q_{2Irrév}$$

$$\Delta_e S_2 = \frac{1}{T_{ext}} \int_{V_C}^{V_B} P_B dV = \frac{P_B}{T_{ext}} \int_{V_C}^{V_B} dV = \frac{P_B}{T_{ext}} (V_B - V_C)$$

التحول متساوي درجة الحرارة: $T_{ext} = P_{finale} = T_B = T_C = 550 \text{ K} = Cste$

$$V_B = \frac{nRT_B}{P_B}, \quad V_C = \frac{nRT_C}{P_C} = \frac{nRT_B}{P_C}$$

$$\Rightarrow \Delta_e S_2 = \frac{P_B}{T_B} \left(\frac{nRT_B}{P_B} - \frac{nRT_B}{P_C} \right) = nR \left(1 - \frac{P_B}{P_C} \right)$$

$$\Delta_e S_2 = 2 \times 2 \left(1 - \frac{2,5}{1,25} \right) = -4 \text{ cal. K}^{-1}$$

و منه نستنتج:

$$\Delta\sigma_{2crées} = \Delta S_2 - \Delta_e S_2 = -2,77 - (-4) = 1,23 \text{ cal. K}^{-1}$$

1- التغير في أنتروبي النظام: ΔS

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 \Rightarrow \Delta S_{sys} = 5,47 - 2,77 = 2,7 \text{ cal. K}^{-1}$$

2- التغير في الأنتروبي المتبادلة: $\Delta_e S$

$$\Delta_e S = \Delta_e S_1 + \Delta_e S_2 \Rightarrow \Delta_e S = 4,69 + (-4) = 0,69 \text{ cal. K}^{-1}$$

3- التغير في الأنتروبي $crée$: $\Delta\sigma_{crées}$

$$\Delta\sigma_{crées} = \Delta\sigma_{1crées} + \Delta\sigma_{2crées} = 0,78 + 1,23 = 2,01 \text{ cal. K}^{-1}$$

أو:

$$\Delta\sigma_{crées} = \Delta S_{sys} - \Delta_e S = 2,7 - 0,69 = 2,01 \text{ cal. K}^{-1}$$