

الأنتالبي الحرة

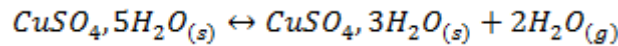
سلسلة رقم 6

تمرين 1:

تعطى درجة غليان و أنتالبي التبخر للإيثانول بالقيمتين 78.4°C و 853J/g على التوالي. أحسب التغير في الأنتالبي ΔH و التغير في الأنتالبي الحرة ΔG لتحول 1 مول من هذا الكحول، من الحالة A ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$)، إلى الحالة B ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)}$)، $T=78.4^{\circ}\text{C}$ ، $P=1\text{ atm}$

تمرين 2:

لمعرفة التغير في الأنتالبي الموافق لتجفيف ملح مائي، نقوم بدراسة التفاعل التالي:



نقوم بقياس الضغوط الجزئية لبخار الماء الناتج عند درجتى حرارة مختلفتين نحصل على ما يلي:

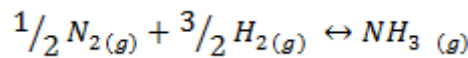
T	25°C	30°C
P (atm)	1.10^{-2}	$1,5 \cdot 10^{-2}$

- أحسب الأنتالبي و الأنتالبي الحرة الموافقة لتحرير 1 مول من الماء عند 25°C (نفرض أن ΔG و ΔH ثابتين بين 25°C و 30°C).
- علق على الاشارات المتحصل عليها.
- قارن بين قيمة ΔG المتحصل عليها و ΔG التي يمكن حسابها انطلاقا من المعطيات الترموديناميكية التالية:

المركب	H_2O	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$\Delta G_f^{\circ}(298)(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-228,4	-1398,6	-1878,1

تمرين 3:

تفاعل تكوين الأمونياك يكون كالاتي:



مع العلم أن: التغير في الأنتالبي الحرة $\Delta G_R^{\circ}(298\text{ K}) = -16,64\text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ، و التغير في الأنتالبي ثابت و يساوي $-46,19\text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- أحسب التغير في الأنتالبي الحرة عند 350 K .

تمرين 4:

علما أن انتالبي التكوين القياسية لتشكيل اليوريا في الحالتين الصلبة و المنحلة في الماء عند درجة حرارة 27°C و ضغط 1 atm هما:

$$\Delta H_{f,urée,s}^{\circ} = -332,85\text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta H_{f,urée,aq}^{\circ} = -318,93\text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- أحسب كمية الحرارة الممتصة عند انحلال مول واحد من اليوريا الصلبة في الماء.
- ما هي إشارة تغير الأنتالبي الحرة لقياسية ΔG_{diss}° لعملية انحلال اليوريا كي تتم بطريقة تلقائية؟

- (3) استنتج أصغر قيمة لتغير الأنتروبي القياسي لعملية انحلال مول واحد من اليوريا بطريقة تلقائية عند 27°C .
- (4) علما أن الانتالبي الحرة القياسية لتشكل اليوريا في الحالين الصلبة و المنحلة في الماء عند درجة حرارة 27°C و ضغط 1atm هما:

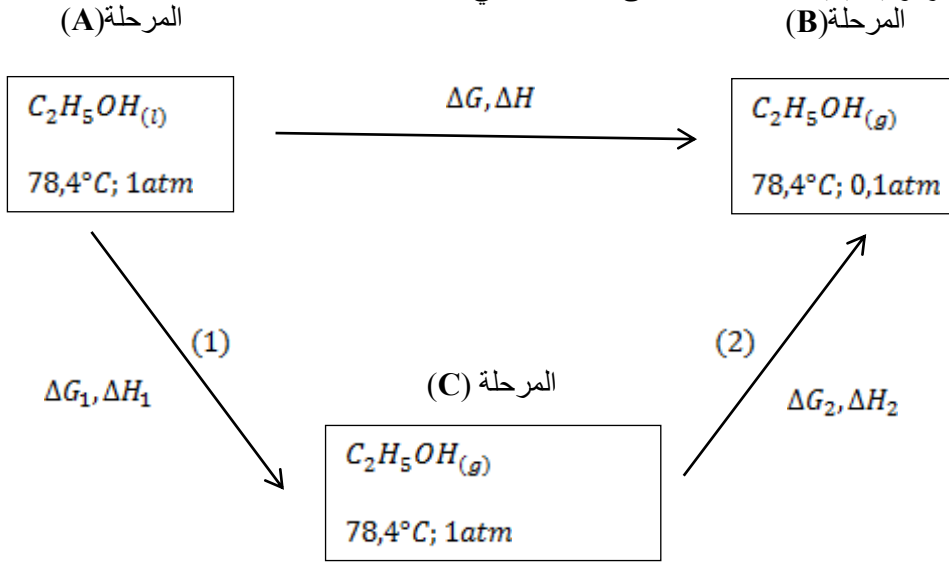
$$\Delta G^{\circ}_{f,urée,S} = -196,96 \text{ KJ.mol}^{-1}; \Delta G^{\circ}_{f,urée,aq} = -203,64 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

أحسب التغير في الأنتروبي القياسي لعملية انحلال مول واحد من اليوريا عند درجة حرارة 27°C و ضغط 1atm.

حلول سلسلة رقم 6

تمرين 1:

مختلف التحولات الترموديناميكية الممكنة ممثلة على المخطط التالي:
المرحلة (B)



حسب المخطط:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2; \quad \Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$$

نقسم التحول إلى مرحلتين:

- المرحلة (1): تمثل مرحلة غليان الإيثانول (حالة اتزان) ففي هذه الحالة:

$$\Delta G_1 = 0$$

$$\Delta H_1 = 46 \times 853 = 39,2 \times 10^3 J = 39,2 KJ$$

- المرحلة (2): تمثل مرحلة تمدد متساوي درجة الحرارة للإيثانول في حالته الغازية (نفترض أنه غاز مثالي) من ضغط $P_1 = 1 atm$ إلى $P_2 = 0,1 atm$:

$$\Delta H_2 = 0$$

$$\Delta G_2 = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = 8,32 \times 351,4 \ln \frac{0,1}{1} = -6716 J = -6,7 KJ$$

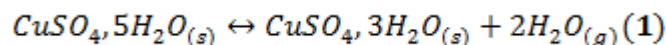
بالنسبة للتحول من A إلى B لدينا:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = 0 - 6,7 = -6,7 KJ$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 39,2 + 0 = 39,2 KJ$$

تمرين 2:

(1) لدينا التفاعل التالي:



• حساب $\Delta H_{(298)}^0$:

$$K_p = (P_{H_2O})^2 = P^2 \quad (2)$$

و

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3)$$

$$(2) + (3) \Rightarrow \frac{d \ln P^2}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \Rightarrow \Delta H = 2R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (4)$$

من أجل

$$T_1 = 298 \text{ K et } P_1 = 1.10^{-2} \text{ atm}; T_2 = 303 \text{ K et } P_2 = 1,5.10^{-2} \text{ atm}$$

نتحصل على:

$$\Delta H = 2 \times 8,32 \times \frac{298 \times 303}{303 - 298} \ln \frac{1,5}{1} = 121,83.10^3 \text{ J/mol}$$

هذه النتيجة موافقة لتحرير 2 مول من الماء، من أجل تحرير 1 مول من الماء $\Delta H^0 = 60,92 \text{ KJ.mol}^{-1}$

• حساب $\Delta G_{(298)}^0$:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (5)$$

$$(2) + (5) \Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln (P^2)$$

من أجل: $T = 298 \text{ K}$ و 1.10^{-2} atm نتحصل على:

$$\Delta G^0 = -8,32 \times 298 \ln (1.10^{-2})^2 = 22,83.10^3 \text{ J/mol}$$

من أجل تحرير 1 مول من الماء:

$$\Delta G^0 = 11,42 \text{ KJ.mol}^{-1} \quad (7)$$

(2) تجفيف كبريتات النحاس المائي عند 25°C و 1 atm لا يتم بصفة تلقائية ($\Delta G^0 = 11,42 \text{ KJ} > 0$)، من أجل أن يتم هذا التفاعل يجب القيام بعملية تسخين ($\Delta H^0 = 60,92 \text{ KJ} > 0$).

(3) لأجل سريان التفاعل في الاتجاه 1 تحسب ΔG^0 كما يلي:

$$\Delta G^0 = 2 \Delta G_{f(H_2O(g))}^0 + \Delta G_{f(CuSO_4 \cdot 3H_2O(s))}^0 - \Delta G_{f(CuSO_4 \cdot 5H_2O(s))}^0$$

$$\Delta G^0 = 2(-228,4) + (-1398,6) - (-1878,1) = 22,7 \text{ KJ}$$

هذه النتيجة موافقة لتحرير 2 مول من الماء، من أجل تحرير 1 مول من الماء $\Delta G^0 = 11,35 \text{ KJ.mol}^{-1}$ (و هي قيمة قريبة جدا من 7).

تمرين 3:

لحساب $\Delta G_R^0(350 \text{ K})$ نستعمل علاقة Gibbs-Helmoltz:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G_R^\circ}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H_R^\circ}{T^2} \Rightarrow \int_{\frac{\Delta G_R^\circ(298)}{298}}^{\frac{\Delta G_R^\circ(350)}{350}} d\left(\frac{\Delta G_R^\circ}{T}\right) = \int_{298}^{350} \frac{\Delta H_R^\circ}{T^2} dT$$

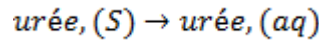
باعتبار أن التغير في الأنتالبي ثابت نحصل على:

$$\frac{\Delta G_R^\circ(350 K)}{350} - \frac{\Delta G_R^\circ(298 K)}{298} = \Delta H_R^\circ \left(\frac{1}{350} - \frac{1}{298} \right)$$

ومنه:

$$\frac{\Delta G_R^\circ(350 K)}{350} = \frac{-16,64}{298} + (-46,19) \left(\frac{1}{350} - \frac{1}{298} \right) \Rightarrow \Delta G_R^\circ(350 K) = -11,48 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

تمرين 4:



(1) حساب كمية الحرارة الممتصة عند انحلال مول واحد من اليوريا الصلبة في الماء.

$$\Delta H^\circ_{diss} = \Delta H^\circ_{f,urée,aq} - \Delta H^\circ_{f,urée,S} = -318,93 + 332,85 = 13,92 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

(2) لكي يتم انحلال اليوريا بطريقة تلقائية يجب أن يكون $\Delta G^\circ_{diss} < 0$

(3) أصغر قيمة لـ ΔS°_{diss} لكي يتم الانحلال تلقائيا عند 27°C .

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0$$

$$\Rightarrow \Delta S^\circ > \frac{\Delta H^\circ}{T}$$

أصغر قيمة:

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{T} = \frac{13,92 \cdot 10^3}{300} = 46,4 \text{ J. K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(4) حساب ΔS°_{diss} :

$$\Delta G^\circ_{diss} = \Delta G^\circ_{f,urée,aq} - \Delta G^\circ_{f,urée,S} = -203,64 + 196,96 = -6,68 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_{diss} = \Delta H^\circ_{diss} - T\Delta S^\circ_{diss}$$

$$\Delta S^\circ_{diss} = \frac{\Delta H^\circ_{diss} - \Delta G^\circ_{diss}}{T} = \frac{13920 - 6680}{300} = 24,13 \text{ J. mol}^{-1}$$