

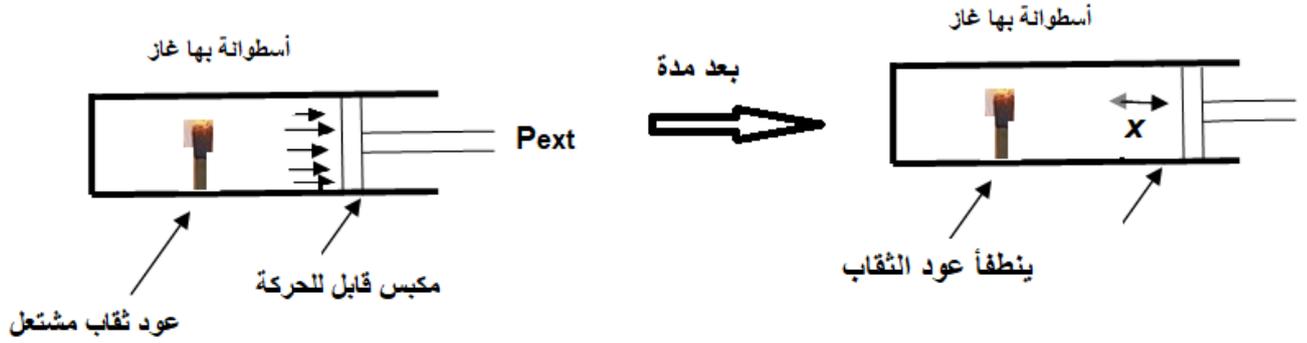
الفصل الثالث : المبدأ الأول للترموديناميك

1- الطاقة الداخلية: الطاقة الداخلية للجسم هي الطاقة التي تمتلكها هذه الجسم نتيجة كتلتها و درجة حرارتها و تركيبها الكيميائي و الأفعال المتبادلة بين مختلف مركباتها, أي أنها تتعلق بالقوى التي تؤثر بها الجزيئات فيما بينها وكذلك بحركة هذه الجزيئات (دوران , اهتزاز.....) و نرملها ب U .

ولا يمكننا في الترموديناميك حساب قيمتها (الطاقة الداخلية) لجسم ولكن فقط يمكننا حساب التغير ΔU .

2- نص المبدأ الأول: القانون الأول للترموديناميك هو مرادف لقانون حفظ الطاقة وينص على أن الطاقة لا تفنى ولا تستحدث (تخلق من عدم) ولكن فقط يمكن تحويلها من شكل الى آخر أثناء التفاعلات أو التغيرات الكيميائية. بمعنى أن طاقة نظام معزول تبقى ثابتة.

مثال:



في خلال اشتعال عود الثقاب \Leftarrow طاقة حرارية \Leftarrow كمية من الحرارة \Leftarrow تعمل على زيادة حركية جزيئات الغاز و بالتالي انزياح المكبس ب $x \Leftarrow$ أي تحولت الطاقة الحرارية الى عمل ميكانيكي.

- التغير في الطاقة الداخلية يساوي الطاقة المتبادلة (على شكل عمل و حرارة) بين النظام و الوسط الخارجي.

حيث:

$$\begin{cases} dU = \delta W + \delta Q \\ \Delta U = W_i^f + Q_i^f \\ \Delta U = U_f - U_i \end{cases}$$

تكامل الطاقة الداخلية العنصرية

العمل W

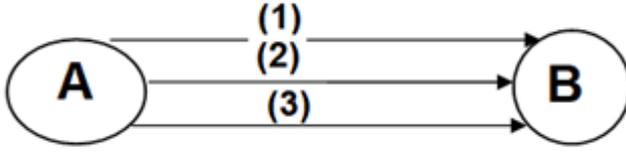
كمية الحرارة Q

ملاحظات:

- من أجل جسم معزولة تطور من الحالة (1) إلى الحالة (2) (ليس هناك تبادل للحرارة و العمل مع الوسط الخارجي) فإن:

$$\Delta U = 0 \Rightarrow W + Q = 0 \Rightarrow Q = 0, W = 0$$

- الدالة U هي دالة حالة لا تتعلق بالمسار المسلك بل تتعلق فقط بالحالة الابتدائية والحالة النهائية.



$$\Delta U_1 = \Delta U_2 = \Delta U_3$$

$$Q_1 + W_1 = Q_2 + W_2 = Q_3 + W_3$$

ولكن :

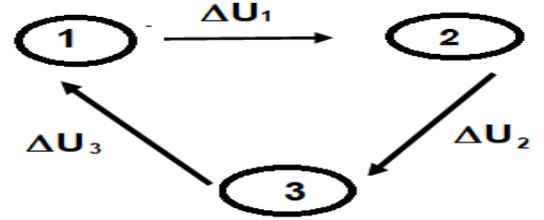
$$Q_1 \neq Q_2 \neq Q_3$$

$$W_1 \neq W_2 \neq W_3$$

و لذا فهذا المبدأ يعرف باسم مبدأ الحالة الابتدائية و الحالة النهائية.

- التغير في الطاقة الداخلية لتحول حلقي يكون معدوماً, حيث أن التحول الحلقي هو التحول الذي تنطبق فيه الحالة الابتدائية على الحالة النهائية.

$$\begin{aligned} \Delta U_T &= \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 \\ &= \Delta U_{12} + \Delta U_{23} + \Delta U_{31} \\ &= \Delta U_{11} = \Delta U_{\text{حلقة}} = 0 \end{aligned}$$



3- أنواع التحولات الترموديناميكية (جملة مغلقة):

3-1- تحول أدياباتيكي (كظوم): و هو التحول الذي لا يكون فيه تبادل في كمية الحرارة بين النظام و الوسط الخارجي. $Q = 0$

3-2- تحول بثبوت درجة الحرارة (T. isotherme): هو تحول يحدث بثبوت درجة الحرارة.

3-3- تحول بثبوت الضغط (T. isbare): هو تحول يحدث بثبوت الضغط.

3-4- تحول بثبوت الحجم (T. isochore): هو تحول يحدث بثبوت الحجم.

ملاحظة: إذا تم التحول بثبوت الحجم :

$$V \text{ Cst} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow W = 0 \Rightarrow dU = \partial Q \Rightarrow \Delta U = Q_V = n \int C_V dT$$

4- الأنطالبي: أغلب التفاعلات الكيميائية تجرى عند ضغط ثابت و هو الضغط الجوي 1 atm .

في هذه الحالة إذا كانت Q_p هي كمية الحرارة المتبادلة خلال تحول يجري عند ضغط ثابت فإنه يمكن كتابة:

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_f - U_i = W + Q = -p\Delta V + Q_p = -P(V_f - V_i) + Q_p \\ \Rightarrow U_f - U_i &= Q_p - P(V_f - V_i) \Rightarrow Q_p = (U_f - U_i) + P(V_f - V_i) \\ \Rightarrow Q_p &= (U_f + PV_f) - (U_i + PV_i) = H_f - H_i = \Delta H \end{aligned}$$

$$\Rightarrow H = U + PV \text{ دالة الأنطالبي}$$

ومنه كمية الحرارة المتبادلة عند ضغط ثابت Q_p تمثل دالة حالة تسمى بالانطالبي ويرمز لها بالرمز H

$$H = U + PV \text{ وتعطى لها العبارة الرياضية:}$$

دالة الأنطالبي تلعب دورا هاما في الترموديناميك ولها استخدامات كثيرة في الكيمياء الحرارية خاصة وأن أغلب التفاعلات الكيميائية تجري عند الضغط الجوي.

ملاحظات:

1- H هي دالة حالة لا تتغير الا بتغير درجة الحرارة, نفسها نفس الدالة U .

كمية الحرارة المتبادلة بين النظام والوسط الخارجي عند ضغط ثابت $Q_p = \Delta H$

كمية الحرارة المتبادلة بين النظام والوسط الخارجي عند حجم ثابت $Q_v = \Delta U$

$$H = H(T, P) \Rightarrow dH = \left(\frac{\sigma H}{\sigma P}\right)_T dP + \left(\frac{\sigma H}{\sigma T}\right)_P dT$$

$$U = U(T, V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\sigma U}{\sigma V}\right)_T dV + \left(\frac{\sigma U}{\sigma T}\right)_V dT$$

$$\Delta H = \int nC_p dT \quad ; \quad \Delta U = \int nC_v dT \quad -2$$

$$\Delta H \text{ حلقة} = 0 \quad ; \quad \Delta U \text{ حلقة} = 0 \quad -3$$

5-العلاقة بين C_p و C_v (بالنسبة للغازات المثالية):

$$V \text{ Cst} \Rightarrow \Delta U = nC_v \Delta T$$

$$P \text{ Cst} \Rightarrow \Delta H = nC_p \Delta T$$

لدينا حسب قانون الغازات المثالية: $PV = nRT$

من أجل 1 مول :

$$PV = RT \Rightarrow d(PV) = d(RT)$$

$$d(PV) = PdV + VdP = RdT$$

$$dU = dQ + dW$$

$$\text{à } P \text{ Cst} \Rightarrow dP = 0 \Rightarrow PdV = RdT$$

$$dU = dQ_p - PdV = C_p dT - PdV$$

و لدينا:

$$dU = C_v dT \Rightarrow dU = C_p dT - PdV = C_v dT$$

$$\Rightarrow (C_p - C_v)dT = PdV = RdT$$

علاقة ماير (بالنسبة للغازات المثالية) $C_P - C_V = R$

و نعرف المعامل قاما حيت: $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$

و منه: $C_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$; $C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$

6- تحديد قوانين لابلاس لتحول كظوم وعكوس (الغازات المثالية):

لدينا حسب المبدأ الأول: $dU = dQ + dW$

تحول كظوم $dU = dW \iff dQ = 0$

$$dW = -P_{ext}dV$$

تحول عكوس $dW = -PdV \iff P = P_g = P_{sys} = P_{int} = P_{ext} \iff$ إذن:

$$dU = -PdV ; dU = nC_V dT ; PV = nRT$$

و منه: $nC_V dT = -PdV ; P = \frac{nRT}{V} \implies nC_V dT = -nRT \frac{dV}{V}$

$$\implies C_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V} \implies \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V}$$

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

$$\implies \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -\frac{(C_P - C_V)}{C_V} \int_{VT_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -(\gamma - 1) \int_{VT_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\implies \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = -(\gamma - 1) \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = (\gamma - 1) \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

$$\implies \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{(\gamma-1)} \implies T_2 V_2^{(\gamma-1)} = T_1 V_1^{(\gamma-1)}$$

إذن في الحالة العامة لتحول كظوم (ادياباتيكى) و عكوس لغاز مثالي:

$$TV^{(\gamma-1)} = Cst$$

و كذلك يمكن استنتاج القوانين التالية في حالة تحول كظوم و عكوس لغاز مثالي:

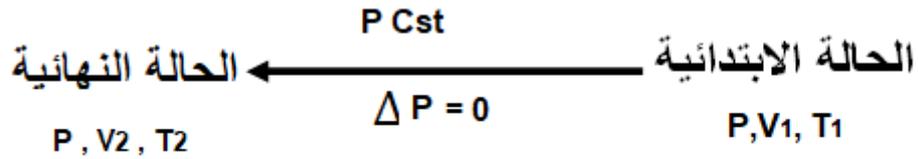
$$T = f(V) \implies TV^{(\gamma-1)} = Cst$$

$$P = f(V) \implies PV^\gamma = Cst$$

$$T = f(P) \implies TP^{\left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right)} = Cst$$

7- تطبيق المبدأ الأول على الغازات المثالية: عندما يتطور نظام ما من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية, فإن تطبيق المبدأ الأول على الغازات المثالية يتطلب منا حساب المقادير $\Delta H, \Delta U, Q, W$.

1-7- تحول بثبوت الضغط (تبريد, تسخين):



n ثابت (عدد المولات) أي نظام مغلق

• حساب العمل W :

$$dW = - P_{ext} dV$$

$$P_{ext} = P_{int} = P_{sys} = P_g = P \quad \leftarrow \text{تحول عكوس}$$

$$\Rightarrow W_{12} = - P \int_{V_1}^{V_2} dV \quad \Rightarrow W_{12} = - P (V_2 - V_1)$$

• حساب كمية الحرارة Q و التغير في الأنطالبي ΔH_{12} :

$$Q_{12} = Q_P = \Delta H_{12} = \int n C_P dT \quad \leftarrow P \text{ Cst عند}$$

$$\Rightarrow Q_{12} = \Delta H_{12} = n C_P \Delta T$$

• حساب التغير في الطاقة الداخلية ΔU_{12} :

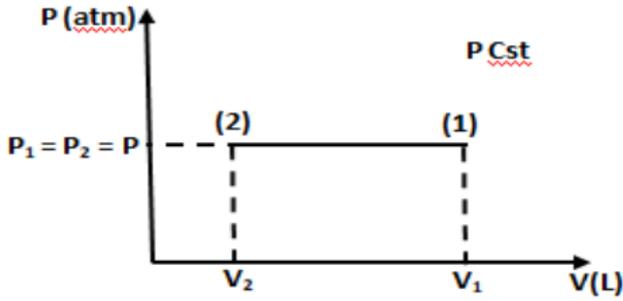
$$\Delta U_{12} = Q_{12} + W_{12} = n C_P \Delta T - P(V_2 - V_1)$$

$$P \text{ Cst} \quad \leftarrow PV_1 = nRT_1 ; PV_2 = nRT_2 \quad \leftarrow V_1 = nRT_1/P ; V_2 = nRT_2/P$$

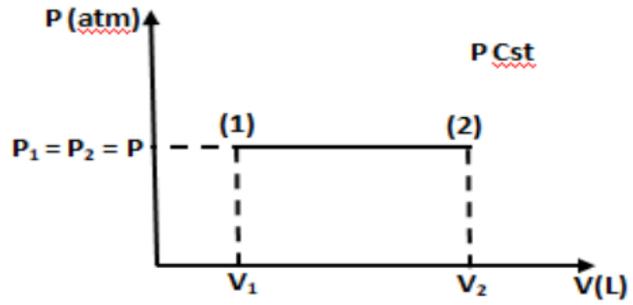
$$\Delta U_{12} = n C_P \Delta T - P \left(\frac{nRT_1}{P} - \frac{nRT_2}{P} \right) = n C_P \Delta T - nR (T_2 - T_1)$$

$$\Rightarrow \Delta U_{12} = n C_V \Delta T$$

مخطط كلايرون $P = f(V)$



تبريد: $T_1 > T_2 ; V_2 < V_1$



تسخين: $T_2 > T_1 ; V_1 < V_2$

2-7- تحول بثبوت الحجم (تبريد, تسخين):

الحالة الابتدائية P_1, T_1, V ← الحالة النهائية P_2, T_2, V
 $V \text{ Cst}$
 $\Delta V = 0$

• حساب العمل W :

$$dW = - P_{\text{ext}} dV$$

$$V \text{ Cst} \implies dV = 0 \implies W_{12} = 0$$

• حساب كمية الحرارة Q و التغير في الطاقة الداخلية ΔU_{12} :

$$V \text{ Cst} \implies Q_{12} = Q_V$$

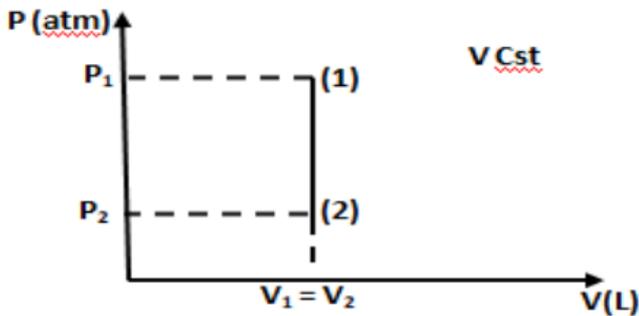
$$\implies \Delta U_{12} = Q_{12} + W_{12} = Q_{12} = Q_V = nC_V \Delta T$$

$$\implies \Delta U_{12} = Q_{12} = nC_V \Delta T$$

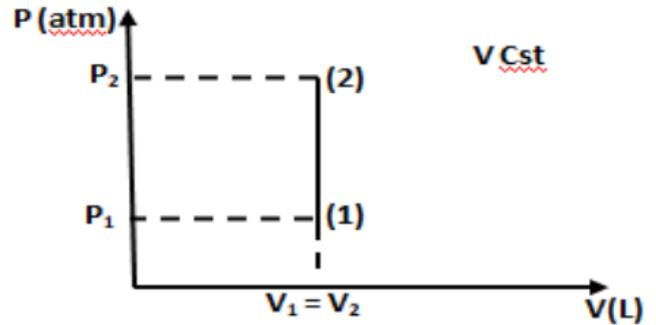
• حساب التغير في الأنطالبي ΔH_{12} :

$$\Delta H_{12} = nC_P \Delta T$$

مخطط كلايرون $P = f(V)$



تبريد: $T_1 > T_2 ; P_2 < P_1$



تسخين: $T_2 > T_1 ; P_1 < P_2$

3-7- تحول بثبوت درجة الحرارة (تمدد, انضغاط):

الحالة الابتدائية P_1, V_1, T ← الحالة النهائية P_2, V_2, T
 $T \text{ Cst}$
 $\Delta T = 0$

• حساب العمل W:

$$dW = - P_{\text{ext}} dV$$

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = P_{\text{sys}} = P_g = P \quad \leftarrow \text{تحويل عكوس}$$

$$W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

غاز مثالي $\Rightarrow PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V}$

T Cst $\Rightarrow W_{12} = - nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow W_{12} = -nRT \ln(V_2/V_1)$

حسب قانون بويل ماريوت $P_1V_1 = P_2V_2$ إذن :

$$W_{12} = -nRT \ln(V_2/V_1) = -nRT \ln(P_1/P_2)$$

• حساب التغير في الطاقة الداخلية ΔU_{12} و التغير في الأنطالبي ΔH_{12} :

قد ثبت تجريبيًا بأن التغير في الطاقة الداخلية و التغير في الأنطالبي لغاز مثالي خلال تحويل عكوس بثبوت درجة الحرارة معدومان.
حيث:

حسب قانون جول الأول عند T Cst $\Delta U_{12} = 0$

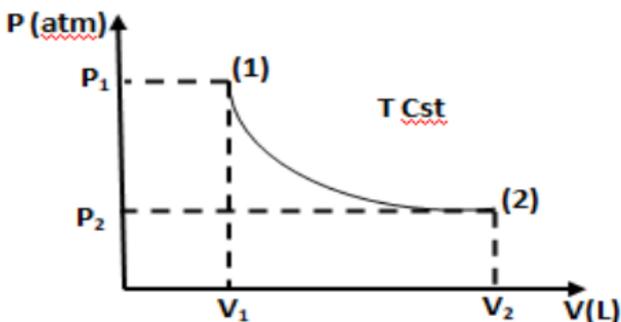
حسب قانون جول الثاني عند T Cst $\Delta H_{12} = 0$

• حساب كمية الحرارة Q:

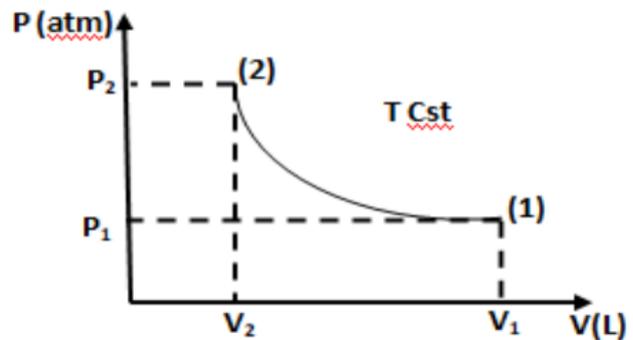
$$\Delta U_{12} = Q_{12} + W_{12} = 0 \Rightarrow Q_{12} = -W_{12}$$

$$Q_{12} = -W_{12} = nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(P_1/P_2)$$

مخطط كلايرون $P = f(V)$



$V_2 > V_1 ; P_2 < P_1$: تمدد



$V_1 > V_2 ; P_1 < P_2$: انضغاط

4-7- تحويل كظوم و عكوس لغاز مثالي :

الحالة الابتدائية P_1, V_1, T_1 ← $Q = 0$ → الحالة النهائية P_2, V_2, T_2

• حساب العمل W :

$dW = -P_{ext} dV$
 $P_{ext} = P_{int} = P_{sys} = P_g = P$ ← تحول عكوس

← $W_{12} = - \int P dV$

$P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma$ ← $PV^\gamma = Cst$ ← تحول كظوم

← $P = \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} = \frac{P_2 V_2^\gamma}{V^\gamma}$

$W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} P_1 V_1^\gamma \frac{dV}{V^\gamma} = - P_1 V_1^\gamma \left[\frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]_{V_1}^{V_2} = - P_1 V_1^\gamma \left[\frac{V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]$

$W_{12} = - \left[\frac{P_1 V_1^\gamma V_2^{1-\gamma} - P_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right] \quad / \quad P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma$

$W_{12} = - \left[\frac{P_2 V_2^\gamma V_2^{1-\gamma} - P_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right] = - \left[\frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-\gamma} \right]$

$W_{12} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$

• حساب كمية الحرارة Q و التغير في:

$Q_{12} = 0$

• حساب التغير في الطاقة الداخلية ΔU_{12} :

$\Delta U_{12} = Q_{12} + W_{12} = W_{12} = nC_v \Delta T = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$

البرهان على العلاقة:

$P_2 V_2 = nRT_2$; $P_1 V_1 = nRT_1$

→ $W_{12} = \frac{nRT_2 - nRT_1}{\gamma - 1} = \frac{nR}{\gamma - 1} \Delta T = nC_v \Delta T$

• حساب التغير في الأنطالبي ΔH_{12} :

$\Delta H_{12} = nC_p \Delta T$

مثال تطبيقي:

- يخضع مول واحد من غاز مثالي إلى سلسلة من التحولات العكوسة التالية:
- انضغاط كظوم من الحالة A ($T_A = 300K, P_A = 1 \text{ atm}$) إلى الحالة B ($T_B = 360 K$).
- تحول بثبوت الحجم يأخذ الجملة إلى الحالة C بحيث $T_A = T_C$.
- تمدد بثبوت درجة الحرارة يعيد الجملة إلى الحالة A.
- 1- أحسب المتغيرات P_C, V_B, V_A و P_C .
- 2- مثل هذه التحولات على مخطط كلايرون.
- 3- أحسب لكل تحول ثم للدورة كل من $\Delta H, \Delta U, W, Q$ ملخصا نتائجك في جدول. ماذا تستنتج .

8- تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية :

1-8- الحالة المعيارية:

الحالة المعيارية لجسم نقي هي الحالة الفيزيائية الأكثر استقرارا (من وجهة نظر ترموديناميكية) التي يتواجد عليها عند الضغط الجوي p ودرجة الحرارة الاعتيادية T (عموما تساوي 298K).

الجدول التالي يعطي الحالة الفيزيائية لبعض العناصر في الحالة المعيارية.

رمز العنصر	O	N	Na	C	H	I	Br
الجسم النقي	O_2	N_2	Na	C_{graphite}	H_2	I_2	Br_2
الحالة الفيزيائية	(g)	(g)	(s)	(s)	(g)	(s)	(l)

- انطلاقا من هذا التعريف نرسم للأنطالبي المعياري لجسم بالرمز ΔH_{298}° ، وتعطى قيمته من خلال جداول الديناميكا الحرارية.

- اصطلاحا فإن أنطالبي الأجسام النقية (العناصر) البسيطة في الحالة المعيارية يساوي الصفر

$$\text{مثال: } \Delta H_{298}^\circ(O_2)_g = 0; \Delta H_{298}^\circ(N_2)_g = 0; \Delta H_{298}^\circ(H_2)_g = 0$$

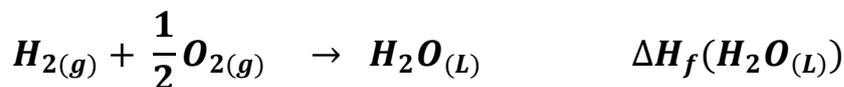
$$\Delta H_{298}^\circ(\text{diamant}) \neq 0 \quad \text{ولكن} \quad \Delta H_{298}^\circ(\text{graphite}) = 0$$

2-8- أنطالبي التشكل لجسم مركب ΔH_f :

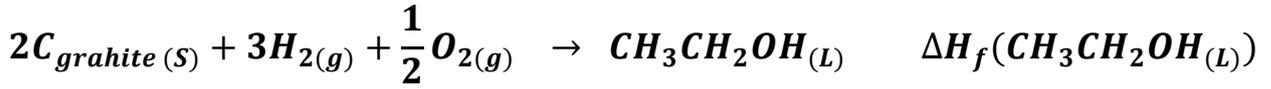
- أنطالبي تشكل جسم مركب هو أنطالبي تفاعل تحضير هذا المركب انطلاقا من عناصره المأخوذة في الحالة المعيارية.

مثال:

تفاعل تشكل الماء:



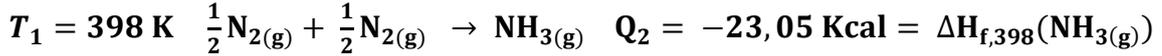
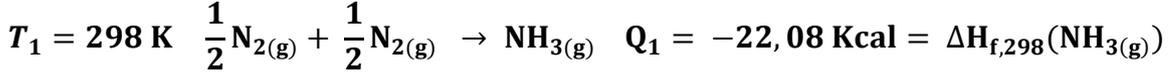
تفاعل تشكل الايثانول:



ملاحظات:

- عند الشروط المعيارية (1 atm, 298 K) فان انطالبي التشكل تسمى انطالبي التشكل المعيارية.
- أنطالبي التشكل مرتبطة بدرجة الحرارة T.

مثال:



- يمكن أن تكون قيمة الأنطالبي موجبة أو سالبة:

تفاعل ماص للحرارة $\Delta H > 0 \Leftarrow$ Endothermique

تفاعل ناشر للحرارة $\Delta H < 0 \Leftarrow$ Exothermique

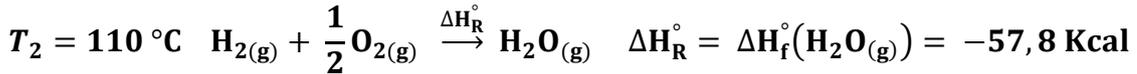
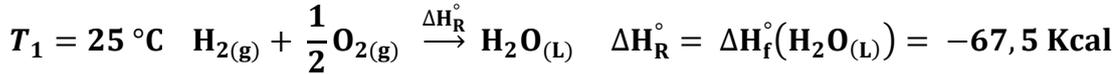
مثال:



ملاحظة:

التفاعل يمكن أن يحدث تغير في الحالة الفيزيائية للمادة, و لهذا يجب تحديد الحالة الفيزيائية للمتفاعلات و النواتج.

مثال:



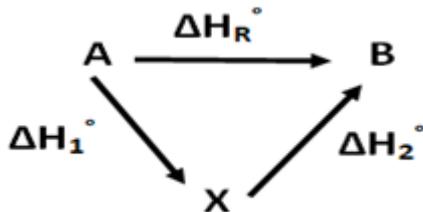
9- كيفية حساب التغير في الانطالبي لتفاعل ما ($\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ$):

9-1- الطريقة المباشرة: يمكن حساب التغير في الأنطالبي لتفاعل ما بواسطة المسعر الحراري و

ذلك بالاعتماد على المبدأ الصفري لجملة معزولة ($\int Q_i = 0$).

9-2- الطريقة الغير مباشرة: في هذه الحالة نلجأ إلى طريق غير مباشر لحساب التغير في الأنطالبي

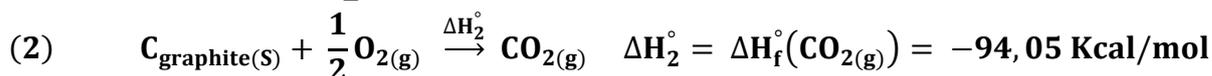
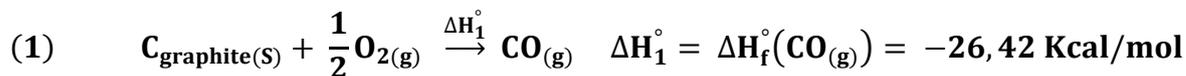
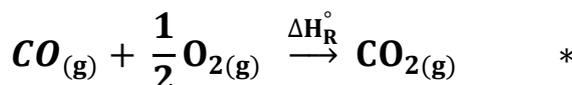
لتفاعل ما, مع العلم أن الأنطالبي هي دالة حالة لا تتعلق إلا بالحالة الابتدائية و الحالة النهائية.



$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ$$

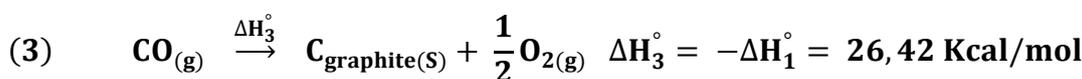
مثال:

ليكن التفاعل التالي عند $T = 298 \text{ K}$:



للحصول على التغير في الأنطالبي للتفاعل (*) نقوم بما يلي:

نقلب المعادلة (1):



$$* = (3) + (2) \Rightarrow \Delta H_R^\circ = \Delta H_3^\circ + \Delta H_2^\circ = -\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ$$
$$\Delta H_R^\circ = -(-26,42) + (-94,05) = -67,63 \text{ Kcal/mol}$$

9-3- قانون هاس: ليكن التفاعل التالي:



$$\Delta H_R^\circ = c\Delta H_f^\circ(C) + d\Delta H_f^\circ(D) - a\Delta H_f^\circ(A) - b\Delta H_f^\circ(B)$$

أي في الحالة العامة :

$$\Delta H_R^\circ = \sum \alpha_i \Delta H_f^\circ(\text{النواتج}) - \sum \beta_i \Delta H_f^\circ(\text{المتفاعلات})$$

α_i و β_i هي المعاملات الستوكيومترية

ملاحظات:

- إن التغير في الأنطالبي الموافق لتفاعل ما مستقل عن عدد المراحل الوسيطة و يساوي الى مجموع انطالبي تشكل مركبات النواتج منقوص منه مجموع انطالبي تشكل مركبات المتفاعلات.
- انطالبي تشكل مركب عندما يجرى تفاعل التشكل في الشروط المعيارية هي : $\Delta H_f^\circ_{298}$.

الحل:

$$\Delta H_1^\circ = \Delta H_f^\circ(C_2H_6(g)) - \Delta H_f^\circ(C_2H_2(g)) - 2\Delta H_f^\circ(H_2(g))$$

= 0

$$\Delta H_1^\circ = -24,86 - (-54,19) = -79,05 \text{ Kcal} \quad \text{تفاعل ناشر للحرارة}$$

$$\Delta H_2^\circ = \Delta H_f^\circ(CO(g)) + \Delta H_f^\circ(H_2O(g)) - \Delta H_f^\circ(CO_2(g)) - \Delta H_f^\circ(H_2(g))$$

= 0

$$\Delta H_2^\circ = -26,42 + (-57,80) - (-94,05) = 9,83 \text{ Kcal/mol} \quad \text{لحرارة ماص تفاعل}$$

$$\Delta H_3^\circ = \Delta H_f^\circ(CO_2(g)) + 2\Delta H_f^\circ(H_2O(g)) - \Delta H_f^\circ(CH_4(g)) - 2\Delta H_f^\circ(O_2(g))$$

= 0

$$\Delta H_3^\circ = -94,05 + 2(-68,32) - (-17,89) = -212,8 \text{ Kcal/mol} \quad \text{لحرارة ناشر تفاعل}$$

أنطالبي تفاعل التغير في الحالة الفيزيائية:

يتعلق الأمر بتحول فيزيائي للمادة (تغير حالته الفيزيائية):

الانصهار: هو تحول المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة، مثل: $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$

ويرمز لأنطالبي هذا التحول ΔH_{fus}° أو L_f ، والعملية العكسية لهذا التحول هي التجمد.

التبخير: هو تحول المادة من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية، مثل: $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$

ويرمز لأنطالبي هذا التحول ΔH_{vap}° أو L_{vap} ، والعملية العكسية لهذا التحول هي التميع.

التصعيد: هو تحول المادة من الحالة الصلبة مباشرة إلى الحالة الغازية دون المرور بالحالة السائلة.

مثل: $I_2(s) \rightarrow I_2(g)$ والعملية العكسية لهذا التحول هي التكثيف.

يمكن أيضا أن ندرج ضمن تغير الحالة الفيزيائية التغيرات التي تطرأ على البنية البلورية للمادة.

مثل: $C(g) \rightarrow C(d)$ تحول الغرافيت إلى الماس.

ملاحظة: يختلف أنطالبي أي تحول فيزيائي مع أنطالبي حالته العكسية فقط في الإشارة بينما يساويه في المقدار.

فمثلا إذا كانت $\Delta H_{fus}^\circ = -248 \text{ kJ/mol}$ فإن أنطالبي التحول العكسي يساوي: $+248 \text{ kJ/mol}$

4-9- العلاقة بين ΔH_R و ΔU_R في التفاعلات الكيميائية:

لدينا التفاعل التالي عند درجة الحرارة T:



إذا كان هذا التحول (التفاعل) يجري عند ضغط ثابت فإن:

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

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad P \text{ Cst}$$

- إذا كان التفاعل يجري بين أجسام سائلة أو صلبة فإن الحجم الكلي لا يتغير حيث الحجم الابتدائي يساوي تقريبا الحجم النهائي .

$$\Rightarrow V_f = V_i \Rightarrow \Delta V = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H_R = \Delta U_R \Rightarrow Q_P = Q_V$$

• إذا تواجدت غازات ضمن المتفاعلات أو النواتج فيصبح:

$$PV = nRT \Rightarrow \Delta(PV) = \Delta(nRT) = RT\Delta n \quad T \text{ ثابتة}$$

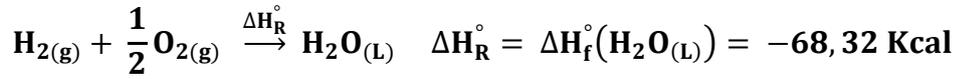
$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$

ومنه:

$$\Delta H_R = \Delta U_R + RT\Delta n_g$$

و تكون معاملات العناصر الغازية هي فقط التي تدخل في حساب Δn .

مثال: ليكن التفاعل التالي عند $T = 25^\circ\text{C}$ و $P = 1 \text{ atm}$.



أحسب ΔU_R° .

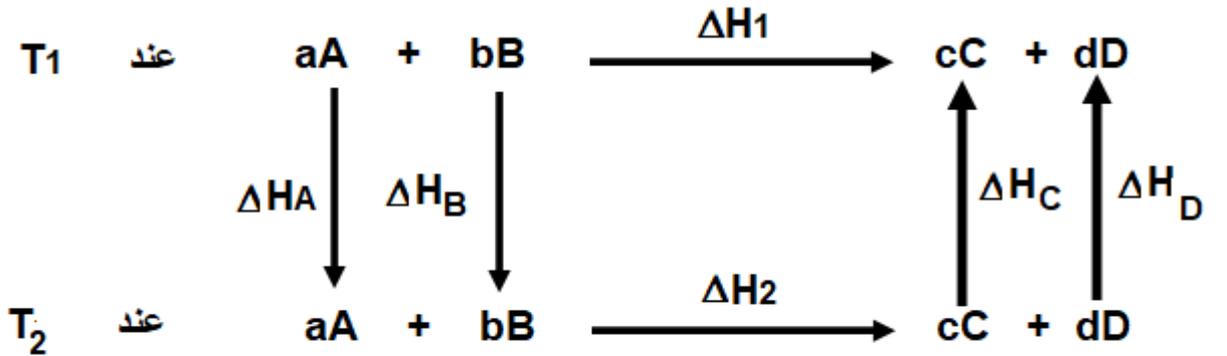
$$\Delta H_R = \Delta U_R + RT\Delta n_g \Rightarrow \Delta U_R = \Delta H_R - RT\Delta n_g$$

$$\Delta n_g = 0 - \left(1 + \frac{1}{2}\right) = -\frac{3}{2}$$

$$\Rightarrow \Delta U_R = -68,32 - (2 \times 10^{-3}) \times \left(-\frac{3}{2}\right) = -67,426 \text{ Kcal/mol}$$

9-5- قانون كيرشوف- قانون تغير الأنطالبي بدلالة درجة الحرارة:

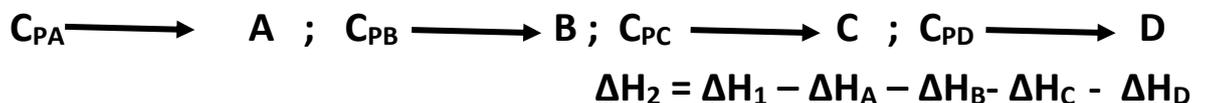
ليكن التفاعلين الكيميائيين التاليين عند T_1 و T_2 تحت ضغط ثابت 1 atm .



انطلاقاً من المخطط لدينا:

$$\Delta H_1 = \Delta H_A + \Delta H_B + \Delta H_2 + \Delta H_C + \Delta H_D$$

حيث أن الحرارة النوعية عند ضغط ثابت هي كالتالي:



$$\Delta H = nC_p \Delta T \Rightarrow \begin{cases} \Delta H_A = aC_{PA}(T_2 - T_1) \\ \Delta H_B = bC_{PB}(T_2 - T_1) \\ \Delta H_C = cC_{PC}(T_1 - T_2) \\ \Delta H_D = dC_{PD}(T_1 - T_2) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \Delta H_2 = \Delta H_1 - \int_{T_1}^{T_2} (aC_{PA} + bC_{PB}) dT - \int_{T_2}^{T_1} (aC_{PA} + bC_{PB}) dT$$

$$\Rightarrow \Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} [(aC_{PA} + bC_{PB}) - (aC_{PA} + bC_{PB})] dT$$

و منه نستنتج قانون كيرشوف:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

في حالة عدم وجود تحولات الحالة الفيزيائية للنواتج و المتفاعلات

$$\Delta C_p = \sum_{i=1}^n \alpha_i C_{Pi}(\text{النواتج}) - \sum_{i=1}^n \beta_i C_{Pi}(\text{المتفاعلات})$$

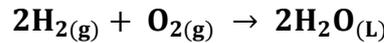
α_i و β_i المعاملات الستوكيومترية

• إن علاقة كيرشوف تسمح لنا بحساب التغير في الإنطالبي لتفاعل ما عند أي درجة حرارة إذا علمنا $\Delta H_1^\circ = \Delta H_{298}^\circ$ لهذا التفاعل.

• في حالة وجود تحولات في الحالة الفيزيائية فان:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT + \Delta Q$$

مثال تطبيقي 1: أحسب التغير في الأنطالبي للتفاعل التالي عند $T = 50^\circ\text{C}$ و عند $T = 120^\circ\text{C}$ علما أن التغير في الأنطالبي لهذا التفاعل عند $T = 298\text{ K}$ هو: $\Delta H_{R,298}^\circ = -136,62\text{ Kcal}$.



المعطيات:

العنصر	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{L})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
C_p (cal/mol.K)	6,86	8,29	18	8

$$\Delta H_{\text{vap},373\text{K}}(\text{H}_2\text{O}(\text{L})) = 9702\text{ cal/mol}$$

الحل:

- عند $T = 50^\circ\text{C}$ لا توجد تغيرات في الحالة الفيزيائية سواء بالنسبة للمتفاعلات أو النواتج , إذن نستطيع تطبيق قانون كيرشوف:

$$\Delta H_{R,323}^\circ = \Delta H_{R,298}^\circ + \int_{298}^{323} \Delta C_P dT$$

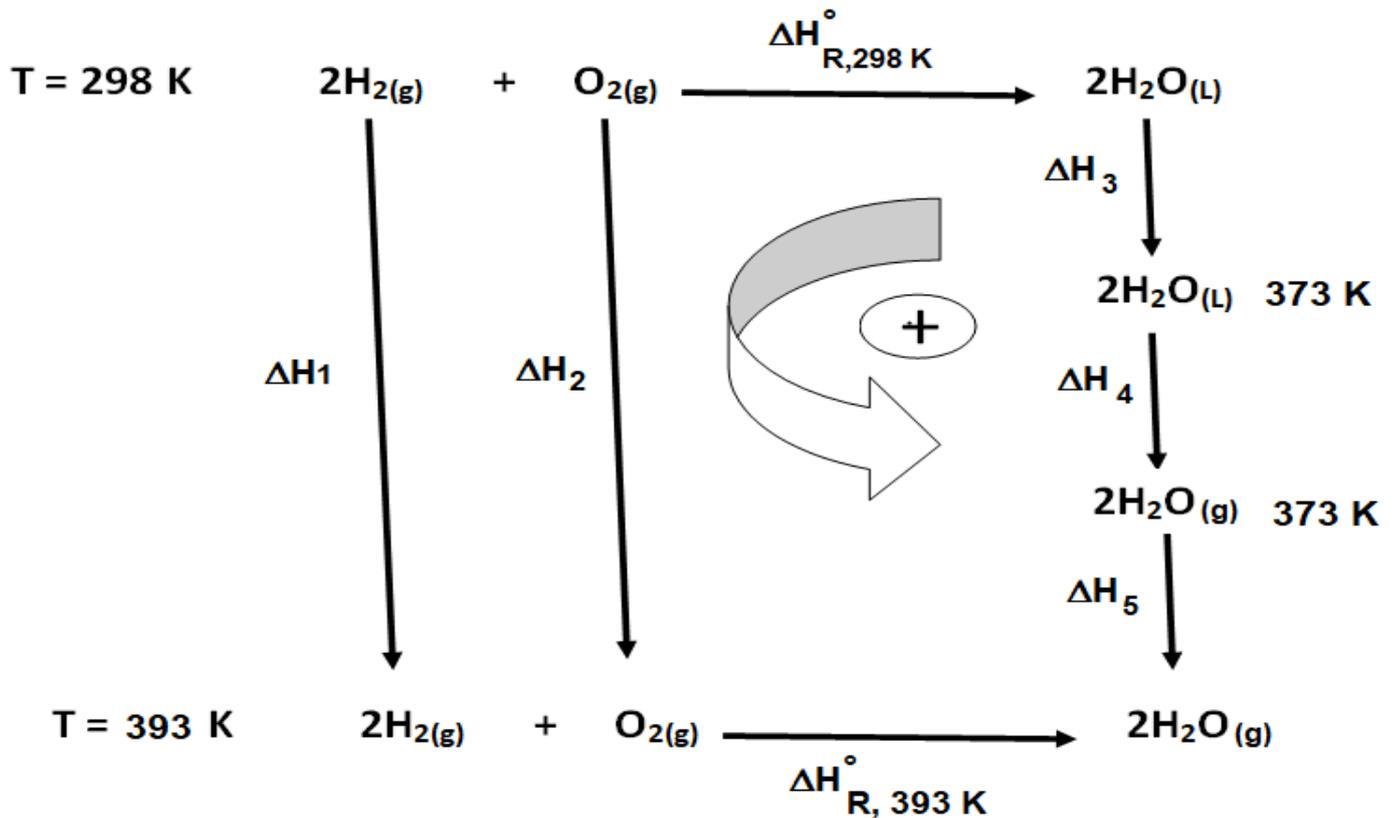
$$\Delta C_P = 2C_P(\text{H}_2\text{O}_{(L)}) - 2C_P(\text{H}_{2(g)}) - C_P(\text{O}_{2(g)}) = 2(18) - 2(6,86) - (8,29) = 13,99 \text{ cal/mol K.}$$

$$\Delta H_{R,323}^\circ = -136,62 + \int_{298}^{323} (13,99 \times 10^{-3}) dT = -136,62 + 0,01399(323 - 298)$$

$$\Delta H_{R,323}^\circ = -136,270 \text{ Kcal}$$

حساب $\Delta H_{R,393}^\circ$:

عند درجة الحرارة 120°C هناك تغير في الحالة الفيزيائية للماء حيث عند هذه الدرجة من الحرارة يكون الماء في الحالة الغازية, و بالتالي لا نستطيع تطبيق قانون كيرشوف.
نجز الحلقة التالية:



$$\Delta H_{\text{حلقة}} = 0 \Rightarrow \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_{R,393 K}^\circ - \Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_5 - \Delta H_{R,298 K}^\circ = 0 \Rightarrow$$

$$\Delta H_{R,393 K}^\circ = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_{R,298 K}^\circ - \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$\Delta H_1 = \int_{298}^{393} 2C_P(\text{H}_{2(g)}) dT = 2(6,86)(393 - 298) = 1303,4 \text{ cal}$$

$$\Delta H_2 = \int_{298}^{393} C_P(\text{O}_{2(g)}) dT = 2(8,29)(393 - 298) = 787,55 \text{ cal}$$

$$\Delta H_3 = \int_{298}^{373} 2C_P(H_2O_{(L)})dT = 2(18)(373 - 298) = 2700 \text{ cal}$$

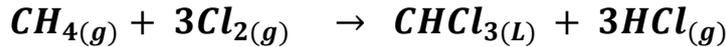
$$\Delta H_4 = 2\Delta H_{vap}(H_2O_{(L)}) = 2(9702) = 19404 \text{ cal}$$

$$\Delta H_5 = \int_{373}^{393} 2C_P(H_2O_{(g)})dT = 2(8)(393 - 373) = 320 \text{ cal}$$

$$\Delta H_{R,393 K}^\circ = 2700 + 19404 + 320 + (-136,62 \cdot 10^{-3}) - 1303,4 - 787,55$$

$$\Delta H_{R,393 K}^\circ = -116,28 \text{ Kcal}$$

مثال تطبيقي 2: ليكن التفاعل التالي:



و الذي يجري عند درجة الحرارة $T = 298 \text{ K}$ و ينشر مقدار من الحرارة قدرها $302,3 \text{ KJ}$.
أحسب التغير في الأنطالبي لهذا التفاعل عند $T = 330 \text{ K}$ ثم كمية الحرارة بثبوت الحجم $\Delta U_{R,330K}^\circ$.
المعطيات:

HCl(g)	CHCl ₃ (L)	Cl ₂ (g)	CH ₄ (g)	المركب
29,1	112,2	33,9	35,7	C _p (J/mol K)

$$T_{éb}(CHCl_3(L)) = 61,17^\circ \text{C} =$$

الحل:

اشارة سالبة لان التفاعل ناشر للحرارة $\Delta H_{R,298 K}^\circ = -302,3 \text{ KJ}$

$$\Delta H_{R,330}^\circ = \Delta H_{R,298}^\circ + \int_{298}^{330} \Delta C_P dT$$

$$\Delta C_P = C_P(CHCl_3(L)) + 3C_P(HCl(g)) - C_P(CH_4(g)) - 3C_P(Cl_2(g))$$

$$\Delta C_P = 112,2 + 3(29,1) - 35,7 - 3(33,9) = 62,1 \text{ J/molK}$$

$$\Delta H_{R,330}^\circ = -302,3 + \int_{298}^{330} (62,1 \cdot 10^{-3}) dT = -302,3 + 0,0621(330 - 298) = -300,31 \text{ KJ}$$

حساب $\Delta U_{R,330 K}^\circ$:

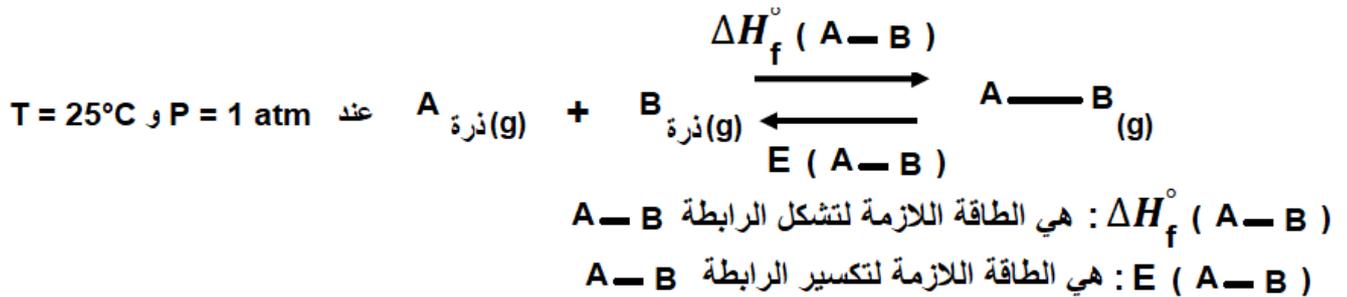
$$\Delta H_{R,330 K}^\circ = \Delta U_{R,330 K}^\circ + R(330)\Delta n_g$$

$$\Delta n_g = 3 - 4 = -1$$

$$\Rightarrow \Delta U_{R,330 K}^\circ = \Delta H_{R,330 K}^\circ - R(330)\Delta n_g$$

$$\Rightarrow \Delta U_{R,330 K}^\circ = -300,31 - (8,314) \times 330 \times 10^{-3} \times (-1) = -297,75 \text{ KJ}$$

6-9- أنطالبي الرابطة الكيميائية: أن أنطالبي تشكل الرابطة الكيميائية A-B هي الطاقة التي ترافق تشكل الرابطة انطلاقاً من الذرتين في حالتها الحرة و الغازية (الطور الغازي).



$\Delta H_f^\circ (A-B) > 0 \iff$ لان العناصر في حالة ذرات حرة و غازية أقل استقرار

لدينا:

$$\Delta H_f^\circ (A-B) + E (A-B) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H_f^\circ (A-B) = - E (A-B)$$

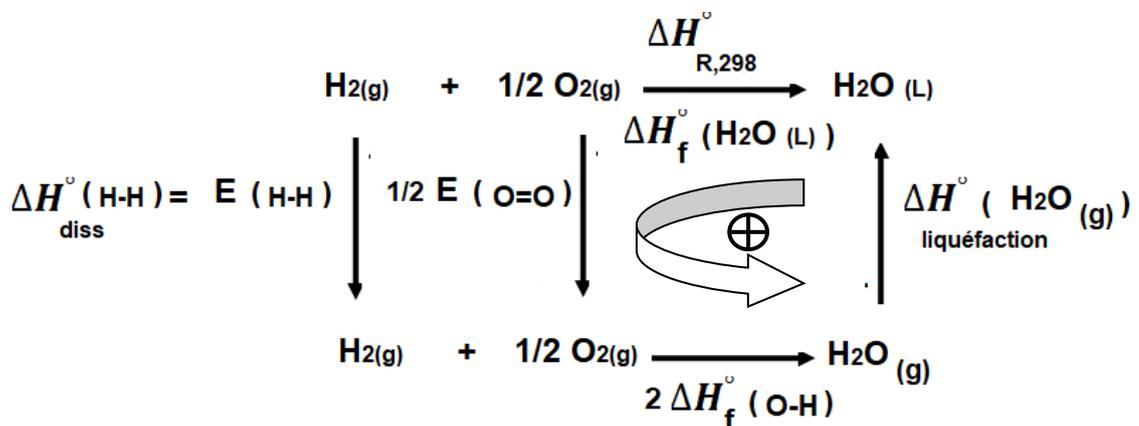
$\Delta H_f^\circ (A-B) < 0 \iff$ هي الطاقة اللازمة لتكسير الرابطة A-B

ملاحظة: كلما كانت $\Delta H_f^\circ (A-B)$ كبيرة بالقيمة المطلقة , كلما كانت الرابطة متينة وقوية.

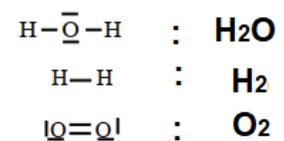
حساب طاقة الرابطة الكيميائية بالطريقة الترموديناميكية:

وتمكن هذه الطريقة من حساب طاقات الروابط في الجزيئات المعقدة.

مثال (1):

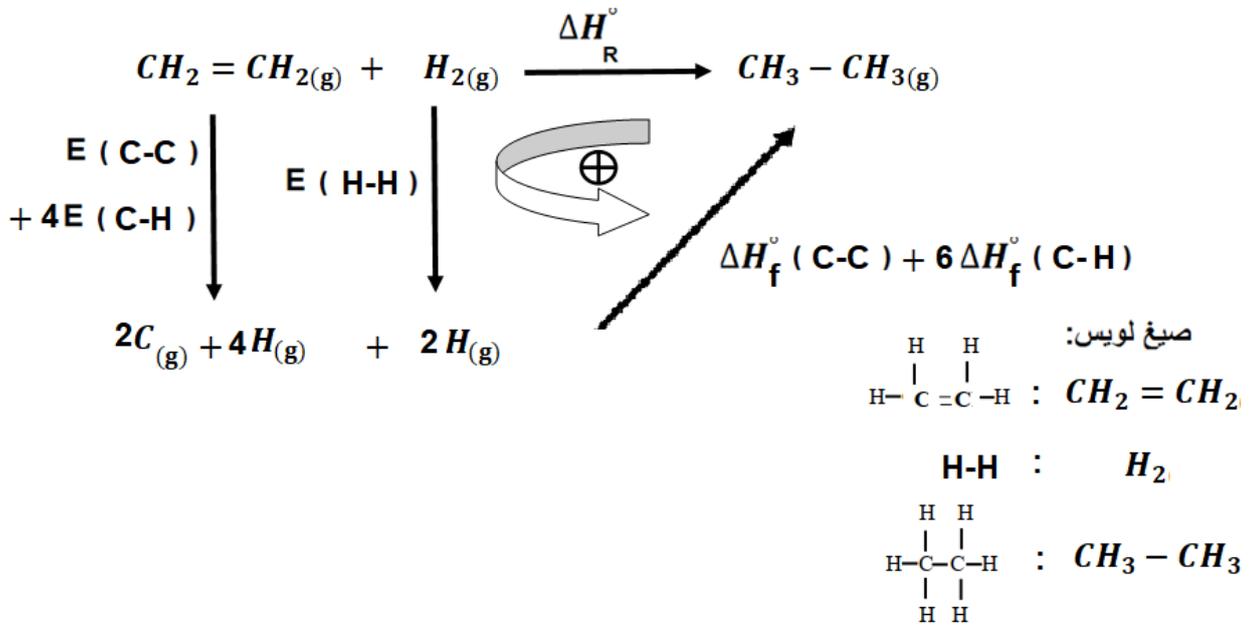


صيغ لويس:



$$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{L})) = E(\text{H-H}) + 1/2 E(\text{O=O}) + 2 \Delta H_f^\circ (\text{O-H}) + \Delta H^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \text{ liquéfaction})$$

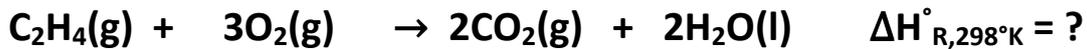
مثال (2): ليكن التفاعل التالي:



$$\Delta H_R^\circ = E(C-C) + 4E(C-H) + E(H-H) + \Delta H_f^\circ(C-C) + 6\Delta H_f^\circ(C-H)$$

مثال تطبيقي 1:

يعطي احتراق 1 مول من الايثلين في الشروط المعيارية حسب المعادلة التالية كمية من الحرارة قدرها 1387.8 كيلوجول للوسط الخارجي.



باستعمال الانطالبيات المولية المعيارية للتشكل وطاقات الربط وكذا انطالبي التسامي للكربون:

- احسب الانطالبي المولي المعياري لتشكل $C_2H_4(g)$

- احسب طاقة الرابطة $C=C$ في $C_2H_4(g)$

المعطيات: عند $298^\circ K = T$

$$\Delta H_{f(CO_2(g))}^\circ = -392.9 \text{ kJ.mol}^{-1}, \Delta H_{f(H_2O)_L}^\circ = -284.2 \text{ kJ.mol}^{-1}. \quad \Delta H_{Sub(C)}^\circ = 716.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

C-H	H-H	الرابطة
-413.8	-434.7	$\Delta H_{f,298}^\circ$ (Kj/mol)

الحل:

• حساب $\Delta H_f(C_2H_4)_g$:

حسب قانون هاس:

$$\Delta H_{R,298}^\circ = 2\Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) + 2\Delta H_f^\circ(H_2O_L) - \Delta H_f^\circ(C_2H_{2(g)}) - 3\Delta H_f^\circ(O_{2(g)})$$

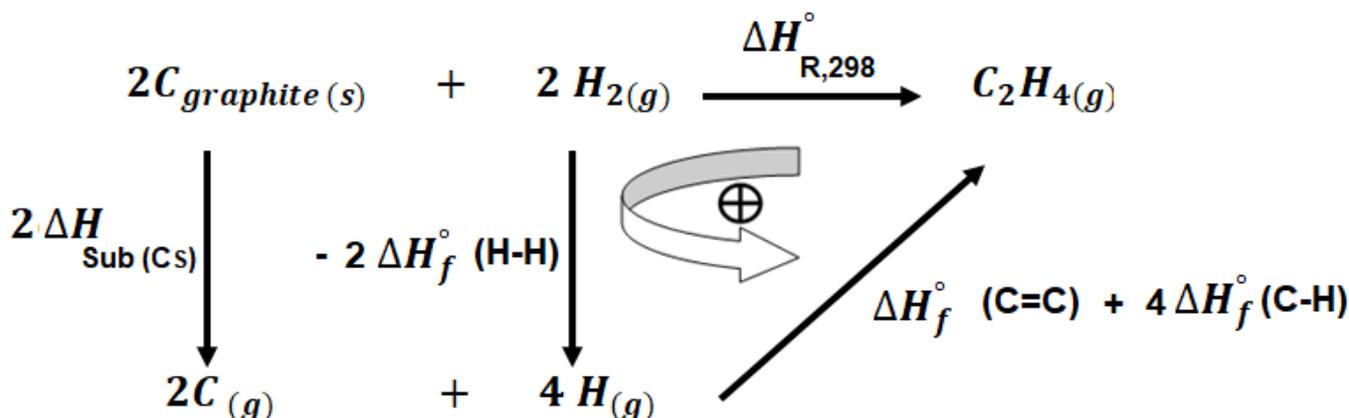
$$= 0$$

عنصر بسيط و نقي في
الشروط المعيارية

$$\Rightarrow \Delta H_f^\circ(C_2H_2(g)) = 2\Delta H_f^\circ(CO_2(g)) + 2\Delta H_f^\circ(H_2O_L) - \Delta H_{R,298}^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta H_f^\circ(C_2H_2(g)) = 2(-392,9) + 2(-284,2) - (-1387,87) = 33,6 \text{ KJ/mol}$$

• حساب طاقة الرابطة C=C في الجزيء C₂H₄(g)
 لدينا معادلة تفاعل تشكل C₂H₄(g) كالتالي (في الشروط المعيارية):



$$\Delta H_{R,298}^\circ = \Delta H_{f,298}^\circ(C_2H_4(g))$$

$$\Rightarrow 2\Delta H_{Sub(Cs)} - \Delta H_f^\circ(H-H) + \Delta H_f^\circ(C=C) + 4\Delta H_f^\circ(C-H) - \Delta H_{f,298}^\circ(C_2H_4(g)) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H_f^\circ(C=C) = \Delta H_{f,298}^\circ(C_2H_4(g)) - 2\Delta H_{Sub(Cs)} + 2\Delta H_f^\circ(H-H) - 4\Delta H_f^\circ(C-H)$$

$$\Rightarrow \Delta H_f^\circ(C=C) = 33,6 - 2(171,2) + 2(-434,7) - 4(-413,8) = -611,8 \text{ KJ/mol}$$

ملاحظة: تتعلق طاقة الرابطة A-B بمحيط هاتين الذرتين وهكذا فطاقة الرابطة C-H ليست نفسها في H₃C-OH أو H₃C-H , وبالتالي فالطريقة الترموديناميكية لحساب طاقة الرابطة تعطي نتائج تقريبية وليست دقيقة.

مثال تطبيقي 3:

ليكن التفاعل التالي عند درجة الحرارة 298 °K :



- احسب الانطالبي المولي المعياري لهذا التفاعل $\Delta H_{R,298}^\circ$

- احسب طاقة الرابطة C-H عند درجة الحرارة 298 °K.

- احسب الانطالبي المولي المعياري للتسامي للكربون عند درجة الحرارة 298 °K.

المعطيات:

المركب	CH ₄ (g)	CH ₃ Cl (g)	HCl (g)	
$\Delta H_{f,298}^\circ$ (Kcal/mol)	-17.9	-20	-22	

Cl-Cl	C-Cl	H-Cl	H-H	الرابطة
-58	-78	-103	-104	ΔH_f° (Kcal/mol)

الحل:

• حساب $\Delta H_{R,298}^\circ$:

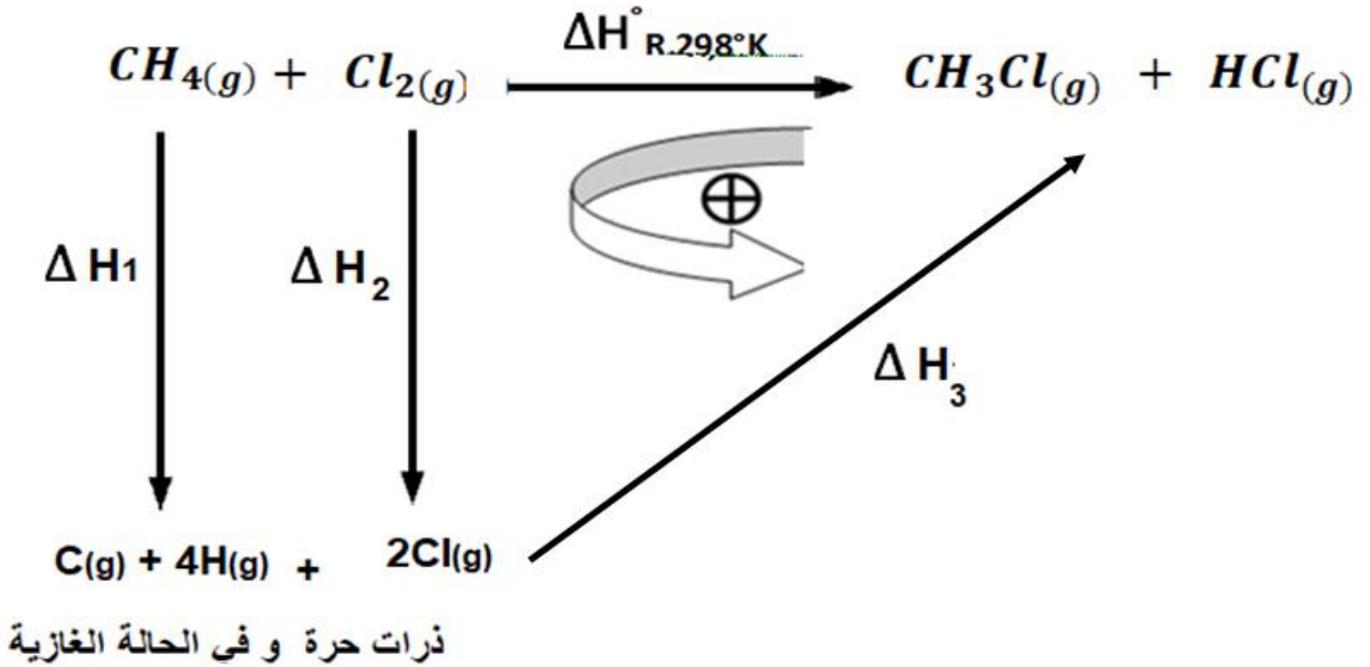
حسب قانون هاس:

$$\Rightarrow \Delta H_{R,298}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{HCl}(g)) + \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{Cl}(g)) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4(g)) - \Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2(g))$$

$= 0$

$$\Rightarrow \Delta H_{R,298}^\circ = -20 + (-22) - (-17,9) = -24,1 \text{ Kcal}$$

• حساب طاقة الرابطة C-H في الجزيء $\text{CH}_4(g)$.

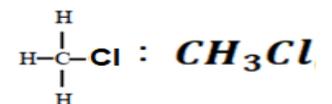
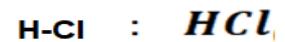
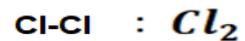
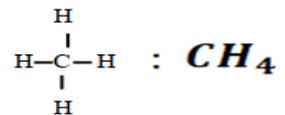


صيغ لويس:

$$\Delta H_1 = 4E_{C-H}$$

$$\Delta H_2 = E_{Cl-Cl}$$

$$\Delta H_3 = -3E_{C-H} - E_{C-Cl} - E_{H-Cl}$$



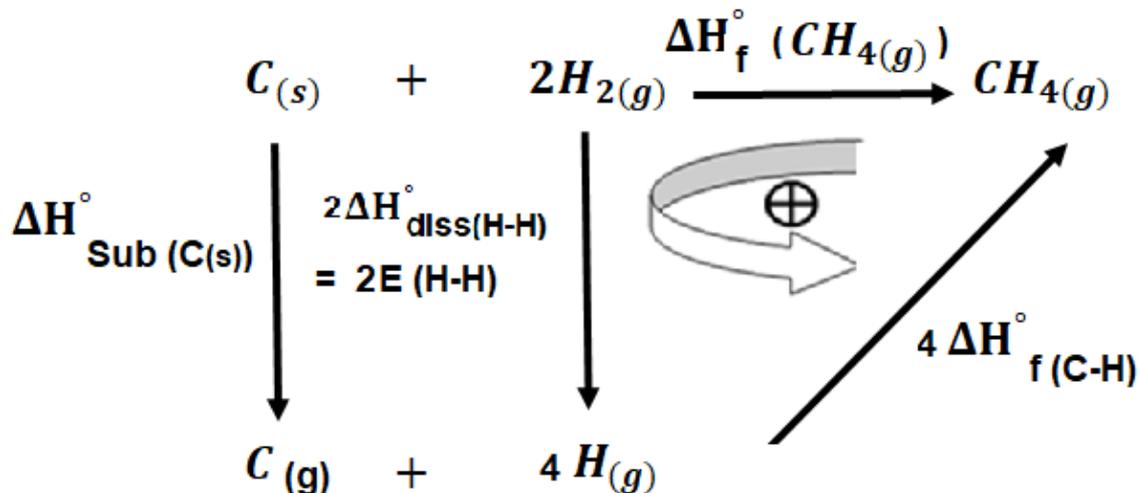
$$\Rightarrow \Delta H_{R,298}^{\circ} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 4E_{C-H} + E_{Cl-Cl} - 3E_{C-H} - E_{C-Cl} - E_{H-Cl}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{R,298}^{\circ} = E_{C-H} + E_{Cl-Cl} - E_{C-Cl} - E_{H-Cl}$$

$$\Rightarrow E_{C-H} = \Delta H_{R,298}^{\circ} - E_{Cl-Cl} + E_{C-Cl} + E_{H-Cl} = -24,1 - 58 + 78 + 103$$

$$\Rightarrow E_{C-H} = \mathbf{98,9 \text{ Kcal/mol}}$$

• حساب الأنطالبي المولي المعياري لتسامي الكربون:



$$\Delta H_f^{\circ} (CH_4(g)) = \Delta H_{\text{Sub}}^{\circ} (C(s)) + 2E(H-H) + 4\Delta H_f^{\circ} (C-H)$$

$$\Delta H_{\text{Sub}}^{\circ} (C(s)) = \Delta H_f^{\circ} (CH_4(g)) - 2E(H-H) - 4\Delta H_f^{\circ} (C-H)$$

$$\Delta H_{\text{Sub}}^{\circ} (C(s)) = -17,9 - 2(104) - 4(-98,9) = \mathbf{169,7 \text{ Kcal/mol}}$$