

الفصل 3: المبدأ الأول للديناميكا الحرارية

1. نص المبدأ الأول :

يسمى المبدأ الأول للديناميكا الحرارية بمبدأ انخفاض الطاقة « الطاقة لا تفنى ولا تخلق من عدم ولكن تتحول من شكل إلى آخر »، وينص هذا المبدأ على أن التغيير في الطاقة الداخلية لنظام معزول هي كمية ثابتة اي محفوظة وهو نفسه من أجل كل التحولات الترموديناميكية التي تربط بين نفس الحالة الابتدائية ونفس الحالة النهائية. كما يمكن صياغة القانون الأول في الديناميكا الحرارية كما يلي : " التغيير في الطاقة الداخلية يساوي الطاقة المتبادلة (على شكل حرارة وعمل) بين النظام والوسط الخارجي" ويعبر عنه رياضيا بالعلاقة التالية:

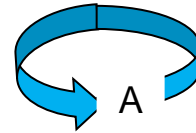
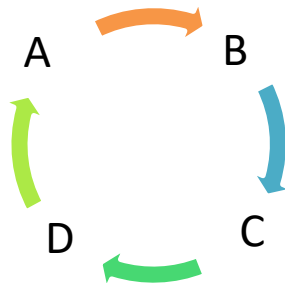
$$\Delta U = Q + W$$

حيث : W يمثل العمل

Q كمية الحرارة

ملاحظات:

- 1- التغيير في الطاقة الداخلة لتحول حلقي يكون معدوم ($\Delta U = 0$)
- في التحول الحلقي تكون الحالة النهائية هي نفسها الحالة الابتدائية عبر سلسلة من التحولات



- 2- الطاقة الداخلة لنظام معزول تبقى ثابتة أي أن $\Delta U=0$, فالنظام المعزول لا يسمح بتبادل الطاقة

سواء على شكل حرارة أو عمل أي $Q = 0$ و $W = 0$

- 3- الدالة U هي دالة حالة لاتتعلق بالمسار المسلك بل تتعلق بالحالة الابتدائية والحالة النهائية .

II- حالات خاصة للتحويلات الترموديناميكية :

II-1- التحويل عند ثبوت الحجم (Transformation isochore)

$$v = Ste \Rightarrow dv = 0 \Rightarrow dw = -p dv = 0$$

$$d u = \cancel{dW} + dQ \quad \text{ولدينا:}$$

$$d U = dQ \Rightarrow \Delta U = \int dQ = Q_v$$

$$d Q_v = n c_v dT = m c_v dT$$

$$c_v = cste$$

$$Q_v = \int n c_v dT = n c_v (T_f - T_i)$$

إذا كانت c_v متغيرة بتغير درجة الحرارة .

$$C_v = f(T)$$

$$\Rightarrow C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad \text{من أجل (n mole)}$$

II-2- تحول بثبوت الضغط (Transformation isobare):

$$\textcircled{1} (P_i, V_i, T_i) \longrightarrow \textcircled{2} (P_f, V_f, T_f)$$

$$P_i = P_f = p$$

$$\Delta U = W + Q_p$$

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dv = -P(V_f - V_i)$$

$$d U = dW + dQ_p$$

$$\Rightarrow dQ_p = dU - dw$$

$$= dU + p dv$$

$$\Rightarrow Q_p = \Delta U + P(V_f - V_i)$$

$$= (U_f - U_i) + P(V_f - V_i)$$

$$= \underbrace{(U_f + P v_f)}_{H_f} - \underbrace{(U_i + P v_i)}_{H_i}$$

$$Q_p = \Delta H \quad (\text{التغير في الأنتالبي})$$

ومنه من أجل تحول يحدث عند ضغط ثابت تكون كمية الحرارة المتبادلة مع الوسط الخارجي مساوية إلى التغير في الأنتالبي

$$\Rightarrow \Delta H = Q_p = \int_{T_i}^{T_f} n C_p dT$$

$$C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

- إذا كان التحول يجري في طور سائل أو صلب فإن تغير الحجم يكاد يكون معدوم وبالتالي:

$$\Delta H = \Delta U$$

ملاحظات:

- التغير في الأنتالبي ΔH مرتبط بدرجة الحرارة .
- الأنتالبي (H) هي دالة حالة ولا تتغير الا بتغير درجة الحرارة .
- Δu هي كمية الحرارة بثبوت الحجم (V=cste) .
- ΔH هي كمية الحرارة بثبوت الضغط (P= cste) .

- تعرف الطاقة الداخلية لعينة من المادة في حالة اتزان حراري من خلال دالة في الضغط و الحجم ودرجة الحرارة ، وتعرف هذه الدالة بمعادلة الطاقة الداخلية

$$U = f(P, V, T) \text{ : أي ان}$$

وحيث أن هناك علاقة رياضية تربط بين كل من الضغط والحجم ودرجة الحرارة , فإن معادلة الطاقة الداخلية يمكن أن تكون دالة من متغيرين فقط مثل :

$$U = f(T, P) \quad , U = f(V, T) \text{ أو } U = f(P, V)$$

مثال: نعتبر دالة الطاقة U كدالة في المتغيرين T و V أي أن:

$$U = f(V, T)$$

وبإجراء المعادلة التفاضلية نحصل:

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

$$dQ = dU - dw \quad \text{ولدينا}$$

$$dW = -P dV$$

$$\implies dQ = dU + PdV$$

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dv + PdV \quad \text{ومنه:}$$

3-II تطبيقات المبدأ الأول : تحول الغازات المثالية :

3-II-1- تحول عكوس بثبوت الضغط (isobare) :

$$(P_i, V_i, T_i) \xrightarrow{p=cste} (P_f, V_f, T_f)$$

$$P_i = P_f = P$$

بما أن التحول عكوس ($P_{Syst} = P_{ext}$) فإنه يمكننا تطبيق قانون الغازات المثالية في كل نقطة من التحول

$$PV = nRT \xrightarrow{p=cste} \frac{T}{V} = \frac{T_i}{V_i} = \frac{T_f}{V_f} = \frac{P}{nR}$$

- العمل

$$W = \int -P dv = P(V_i - V_f) = nR (T_i - T_f)$$

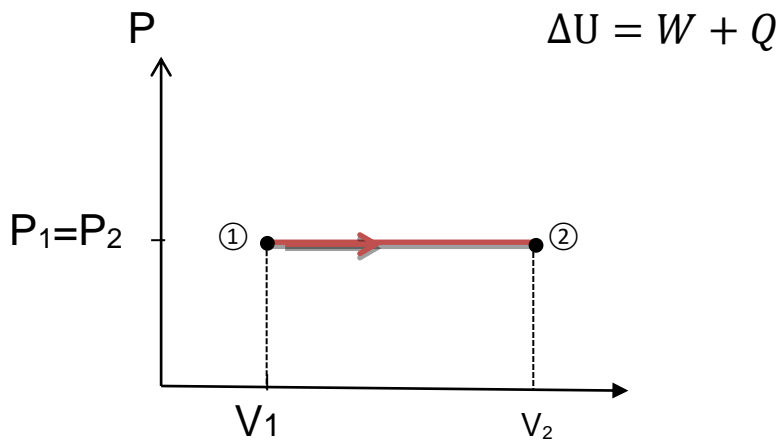
$$= nR \Delta T$$

- كمية الحرارة:

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} n c_p dT$$

$$Q = n C_p (T_f - T_i)$$

- التغير في الطاقة الداخلية:



التغير في الانتالبي (ΔH)

$$\Delta H = n c_p (T_f - T_i)$$

II-3-2 تحول عكوس بثبوت الحجم (*isochore*):

$$\textcircled{1} (P_i, V_i, T_i) \xrightarrow{V = \text{Ste}} \textcircled{2} (P_f, V_f, T_f)$$

$$V_i = V_f = V = \text{Ste}$$

يمكن تطبيق قانون غاي لوساك (*Gay-Lussac*):

$$\frac{P_i}{T_i} = \frac{P_f}{T_f} = \frac{P}{T}$$

- تحول لا عكوس: $P_{ext} = P_{sys} + dp = P_f$ - تحول عكوس: $P_{sys} = P_{ext}$ - العمل

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV \overset{0}{=} 0 \quad (V = \text{cste})$$

- كمية الحرارة Q:

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} n c_V dT$$

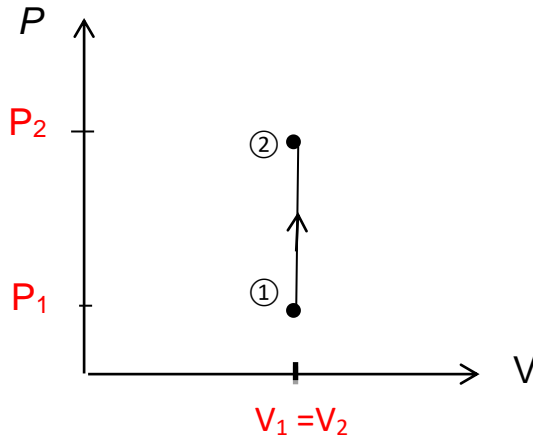
$$Q = n c_V (T_f - T_i) \quad (c_V = \text{cste})$$

- التغير في الطاقة الداخلية ΔU :

$$\Delta U = \overset{0}{W} + Q = Q$$

$$\Delta U = n C_V (T_f - T_i)$$

- التغير في الإنتالبي ΔH :



$$\Delta H = Q_p = \int_{T_i}^{T_f} n c_f dT$$

$$= n c_p (T_f - T_i)$$

3-3-II تحول عكوس بثبوت الحرارة (isotherme) :

$$(P_i, V_i, T_i) \xrightarrow{T = \text{Ste}} (P_f, V_f, T_f)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_1 V_1 = nRT \\ P_2 V_2 = nRT \end{array} \right. \Longrightarrow P_i V_i = P_f V_f = PV \quad \text{قانون بويل}$$

- العمل

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dv$$

$$P_{ext} = P_{sys} \quad \text{تحول عكوس}$$

$$PV = nRT \quad \text{لدينا:}$$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$W = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dv}{V} \quad \text{ومنه:}$$

$$\Rightarrow W = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = nRT \ln \frac{V_i}{V_f}$$

$$\frac{V_i}{V_f} = \frac{P_f}{P_i} \quad P \leq P_i V_i = P_f V_f \quad \text{ولدينا:}$$

$$W = nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

ومنه :

- كمية الحرارة :

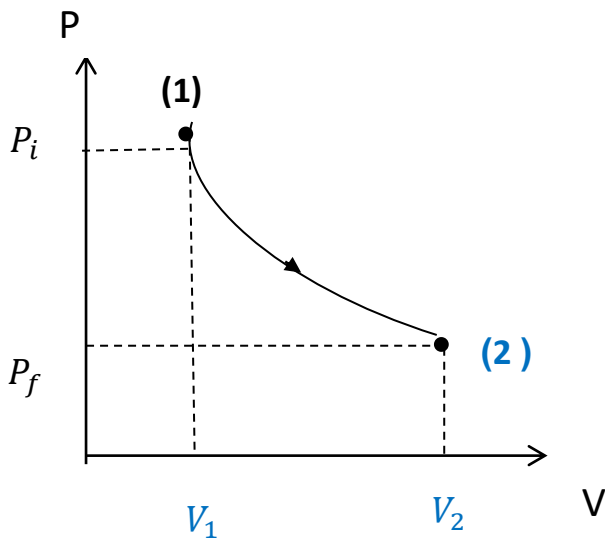
$$\Delta U = Q + W = 0 \quad (T = cste)$$

بما أن T ثابت فإن التغير في الطاقة الداخلية و الانتالبي يساوي الصفر (قانون جول)

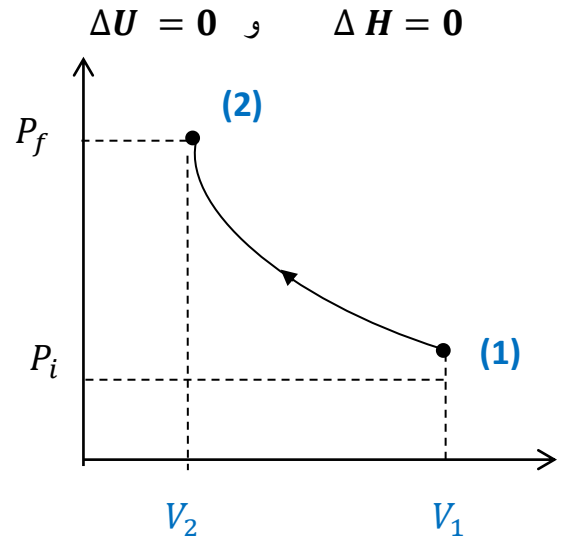
$$Q = -W = *$$

$$\Rightarrow Q = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$Q = -nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$



تمدد بثبوت درجة الحرارة



انضغاط بثبوت درجة الحرارة

العلاقة التي تربط C_V بـ C_P (علاقة ماير):

$$dU = nC_V dT \quad \text{لدينا :}$$

$$dH = dU + nR dT \quad / (H = U + PV)$$

$$dH = nC_P dT$$

$$n C_P dT = dU + nR dT$$

$$= n C_V dT + nR dT$$

$$n C_P dT = n (C_V + R) dT$$

$$\implies C_P = (C_V + R)$$

علاقة ماير

$$C_P - C_V = R$$

ومنه :

$$\frac{C_P - C_V}{C_V} = \frac{R}{C_V}$$

$$\frac{C_P}{C_V} - 1 = \frac{R}{C_V}$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma$$

①

نضع

$$\gamma - 1 = \frac{R}{C_V} \leq$$

إذن

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$$

②

من ① و ② نجد :

$$C_P = \frac{R \gamma}{\gamma - 1}$$

ملاحظة:

إن النسبة γ لها أهمية كبيرة وقد دلت النتائج التجريبية على أن قيمة (γ) تعتمد على عدد الذرات في الجزيء الواحد، ووجد أن لـ (γ) نفس القيمة تقريباً لجميع الغازات التي تحتوي جزيئاتها على نفس العدد من الذرات.

فمثلاً للغازات الأحادية الذرة، وجد أن القيمة النظرية المحسوبة لـ γ تساوي 1.67 أما بالنسبة للغازات الثنائية الذرة فان القيمة النظرية لـ γ تساوي 1.4 وللغازات الثلاثية الذرة تكون قيمة γ مساوية لـ 1.33 .

II-3-4 – تحول عكوس وكظوم (adiabatique) :

هو تحول لا يتبادل كمية الحرارة $\leftarrow dQ=0$ في كل زمن

$$\text{الحالة ① } (P_1, V_1, T_1) \xleftarrow[\text{انضغاط كظوم}]{Q=0} \text{الحالة ② } (P_2, V_2, T_2)$$

$$dU = dW + dQ \quad \text{حسب المبدأ الأول}$$

$$\Rightarrow dU = dw \quad (dQ = 0)$$

$$dw = -P dV \quad \text{لدينا:}$$

$$dU = n C_V dT$$

$$nC_V dT = -pdv \longrightarrow \text{①} \quad \text{ومنه}$$

من قانون الغازات المثالية لدينا:

$$P_i V_i = nRT_i$$

$$P_f V_f = nRT_f$$

$$PV = nRT \quad \Rightarrow \quad d(PV) = d(nRT)$$

$$\Rightarrow Pdv + Vdp = nR dT \longrightarrow \text{②}$$

• بطرح العلاقة ② من ① نجد :

$$n(R + c_v) dT = VdP$$

$$c_p = R + c_v \quad \text{لدينا من علاقة ماير}$$

$$n C_p dT = V dP \longrightarrow \text{③} \quad \text{ومنه}$$

بقسمة (3) على (1) نجد:

$$\frac{C_P}{C_V} = -\frac{V dP}{P dV} = \gamma \left(\gamma = \frac{C_P}{C_V} \right) \quad (\text{Coefficient adiabatique})$$

$$\gamma P dV + V dP = 0 \quad \longrightarrow \quad (4) \quad \text{حيث}$$

بقسمة العلاقة (4) على PV نجد:

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

بإجراء التكامل نجد:

$$\gamma \ln V + \ln P = cste$$

$$\Rightarrow PV^\gamma = cste$$

$$\Rightarrow P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = PV^\gamma = Ste$$

$$PV = nRT$$

من جهة أخرى لدينا :

$$(PV) \cdot V^{\gamma-1} = cste$$

بالتعويض نجد:

$$nRT V^{\gamma-1} = cste$$

$$TV^{\gamma-1} = cste$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} = TV^{\gamma-1} = cste$$

وبتعويض عبارة $V = \frac{nRT}{P}$ في العلاقة $PV^\gamma = cste$

$$P \cdot \left(\frac{nRT}{P}\right)^\gamma = cste$$

نجد:

$$P^{(1-\gamma)} \cdot T^\gamma = cste$$

$$T \cdot P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = cste$$

$$\Rightarrow T_1 P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = cste$$

ملاحظة: تحول كظوم وعكوس $(Q = 0) \quad dQ = 0 \Leftrightarrow$

$$\left. \begin{array}{l} P V^\gamma = cste \\ T V^{\gamma-1} = cste \\ T P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = cste \end{array} \right\} \begin{array}{l} (P, V) \\ (T, V) \\ (T, P) \end{array} \quad \text{معادلات لابلاس}$$

تنبيه: علاقات لابلاس صالحة فقط في حالة التحولات العكوسة الكظومة لغاز مثالي

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P \, dV \quad \text{- العمل :}$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = P V^\gamma \Leftrightarrow \text{لدينا : تحول كظوم و عكوس}$$

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

$$W = -P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = -P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} \, dV \quad \text{ومنه:}$$

$$\Rightarrow W = -P_1 V_1^\gamma \left[\frac{1}{1-\gamma} V^{1-\gamma} \right]_{V_1}^{V_2}$$

$$\Rightarrow W = \frac{-P_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{-P_1 V_1^\gamma V_2^{1-\gamma} + P_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{-P_2 V_2^\gamma V_2^{1-\gamma} + P_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

- كمية الحرارة : خلال تحول كظوم وعكوس

- التغير في الطاقة الداخلية : $Q = 0$

$$dU = dW + d\overset{0}{Q}$$

$$\Rightarrow \Delta U = W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

التغير في الانتالبي :

$$dH = n c_p dT \implies \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT$$

$$\Delta H = n c_p \Delta T = n c_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = n c_v \Delta T$$

لدينا:

$$\frac{\Delta H}{\Delta U} = \frac{c_p}{c_v} = \gamma$$

$$\Rightarrow \Delta H = \gamma \Delta U$$

مثال 1:

يتمدد مول من غاز مثالي خلال تحول عكوس ثابت درجة الحرارة من الحالة (5 atm, 298°K) إلى الحالة (1 atm, T₂)

■ أحسب درجة الحرارة النهائية T₂

■ التغير في الطاقة الداخلية ΔU

■ العمل المنجز من طرف الغاز W

■ كمية الحرارة خلال التفاعل Q

■ التغير في الانتالبي ΔH

الحل:

1) $T = \text{Cste} \Rightarrow T_2 = T_1 = 298 \text{ K}$

2) $\Delta U = n C_V (T_2 - T_1)$

$\Delta U = 0$ (حسب قانون جول الأول)

3) $W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$. et $T = \text{Cste} \Rightarrow W = - nRT \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nRT \cdot \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$

$\Rightarrow W = 1 \times 8,31 \times 298 \cdot \ln \left(\frac{1}{5} \right) = -3985,6 \text{ J}$

4) $Q = -W = 3985,6 \text{ J}$

5) $\Delta H = n c_p \Delta T = n c_p (T_2 - T_1)$

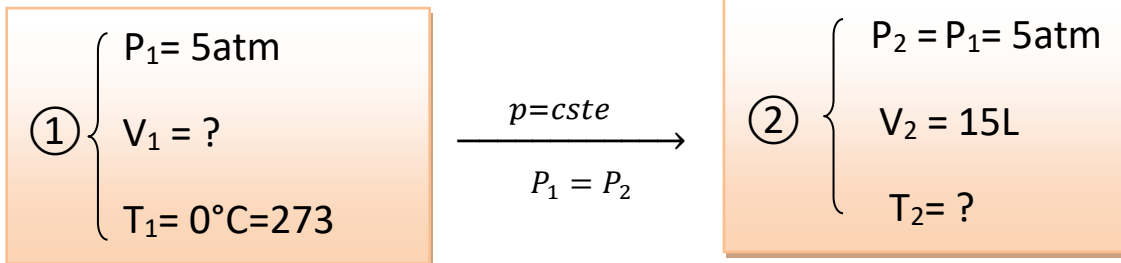
$\Delta H = 0$ ($T = \text{Cste}$ قانون جول الثاني)

مثال 2: تخضع كتلة قدرها 3g من غاز الهيدروجين الموجود تحت ضغط 5atm و درجة حرارة 0°C الى عملية تمدد عكوس تحت ضغط ثابت ليشغل بعد العملية حجما قدره 15 L إذا افترضنا أنه غاز مثالي أحسب:

- عمل تمدد هذا الغاز.
- كمية الحرارة الممتصة.
- استنتج قيمة الطاقة الداخلية للغاز وكذا التغير في الأنتالبي

تعطى: $C_p = 27.28 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

الحل:



حساب عدد المولات

$$n = \frac{m}{M} = \frac{3}{2} = 1.5 \text{ mol}$$

حساب V_1 من قانون الغازات المثالية: $P_1 V_1 = nRT_1$

$$\Rightarrow V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{1.5 \times 0.082 \times 273}{5} = 6.716 \text{ L}$$

حساب T_2

بما أن التحويل ثابت الضغط فإنه يمكننا تطبيق قانون شارل و غاي لوساك للغازات المثالية

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = T_1 \frac{V_2}{V_1} = 273 \times \frac{15}{6.716} = 609.74^\circ K$$

- حساب العمل

بما أن التحويل عكوس ثابت الضغط فإن $P_{\text{ext}} = P_2 = P_1 = 5 \text{ atm}$

$$\begin{aligned} W &= \int -P \, dv = -P(V_2 - V_1) = -5 (15 - 6.716) \\ &= -41.42 \text{ l. atm} \\ &= -4196.88 \text{ J} = -1004 \text{ cal} \end{aligned}$$

- كمية الحرارة: بما أن التحويل بثبوت الضغط فإن

$$Q = Q_P = \int_{T_1}^{T_2} n c_p \, dT$$

$$\begin{aligned} Q &= n C_p (T_2 - T_1) = 1.5 \times 26.28 \times (609.74 - 273) \\ &= 13274.29 \text{ J} \end{aligned}$$

- التغير في الطاقة الداخلية:

$$\begin{aligned} \Delta U &= W + Q \\ &= -4196.88 + 13274.29 = 9077.41 \text{ J} \end{aligned}$$

التغير في الانتالبي (ΔH)

$$\Delta H = nc_p(T_2 - T_1)$$

مثال 3:

يخضع غاز من حالته الابتدائية ($V_1 = 0.336 \text{ m}^3$, $P_1 = 1.03 \text{ bar}$, $T_1 = 38^\circ\text{C}$) الى انضغاط عكوس الى الحالة $P_2 = 16.5 \text{ bar}$ وذلك حسب العلاقة ($Pv^{1.3} = \text{Cste}$). ومن النقطة الابتدائية نفسها ضغط انعكاسياً ادياباتياً الى الحجم النهائي نفسه. اوجد:

- (1) الحجم ودرجة الحرارة والحرارة والعمل المتبادلين في التحول الاول
- (2) الضغط ودرجة الحرارة والعمل المتبادل في التحول الثاني. علماً ان:

$$C_v = 0.718 \text{ kJ/kg.K} , R = 0.287 \text{ kJ/kg.K}$$

الحل:

(1) - الاجراء الأول ($PV^{1.3} = \text{cste}$)

- حساب V_2

$$V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \Rightarrow V_2 = 0.336 \left(\frac{1.03}{16.5} \right)^{\frac{1}{1.3}} = 0.0398 \text{ m}^3$$

- حساب T_2

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{m R}$$

حيث

$$m = \frac{P_1 V_1}{R T_1} / R (\text{KJ/Kg. K})$$

بتعويض عبارة m في T_2 نجد

$$T_2 = T_1 \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = 311 \times \frac{16.5 \times 0.0398}{1.03 \times 0.336} = 590.13^\circ\text{K}$$

- حساب العمل

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

بما أن التحول عكوس وفق الاجراء $PV^{1.3}=Cste$

أي أن

$$PV^{1.3} = P_1V_1^{1.3} = P_2V_2^{1.3}$$

$$P = \frac{P_1V_1^{1.3}}{V^{1.3}} = \frac{P_2V_2^{1.3}}{V^{1.3}}$$

ومنه:

$$W = -P_1V_1^{1.3} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^{1.3}} = -P_1V_1^{1.3} \int_{V_1}^{V_2} V^{-1.3} dV$$

$$\Rightarrow W = -P_1V_1^\gamma \left[\frac{1}{1-\gamma} V^{1-\gamma} \right]_{V_1}^{V_2}$$

$$\Rightarrow W = \frac{-P_1V_1^{1.3}}{1-1.3} (V_2^{1-1.3} - V_1^{1-1.3})$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{-P_1V_1^{1.3}V_2^{1-1.3} + P_1V_1^{1.3}V_1^{1-1.3}}{1-\gamma}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{-P_2V_2^{1.3}V_2^{1-1.3} + P_1V_1^{1.3}V_1^{1-1.3}}{1-1.3}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -\frac{P_2V_2 - P_1V_1}{1.3-1} = -\frac{P_2V_2 - P_1V_1}{0.3}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -\frac{P_2V_2 - P_1V_1}{1.3-1}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -\frac{1650 \times 0.0398 - 103 \times 0.336}{0.3} = 103.54 \text{ KJ}$$

- حساب التغير في الطاقة الداخلية:

$$\Delta U = m C_V (T_2 - T_1)$$

حيث

$$m = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{103 \times 0.336}{0.287 \times 311} = \mathbf{0.388Kg}$$

$$\Delta U = 0.388 \times 0.718 (590.13 - 311) = \mathbf{77.76KJ}$$

- حساب كمية الحرارة:

$$Q = \Delta U - W = 77.76 - 103.54 = \mathbf{-25.78KJ}$$

(2) الاجراء الثاني (كظوم)

- حساب V_2

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma / \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = \frac{0.718 + 0.287}{0.718} = 1.4$$

$$\Rightarrow P_2 = 1.03 \left(\frac{0.336}{0.0398} \right)^{1.4} = \mathbf{20.41bar}$$

- حساب T_2

$$T_2 = T_1 \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = 311 \times \frac{20.41 \times 0.0398}{1.03 \times 0.336} = \mathbf{729.98^\circ K}$$

كما يمكن حساب T_2 من العلاقة التالية:

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

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad \text{حساب العمل} \quad -$$

بما أن التحول عكوس كظوم

أي أن

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \frac{2041 \times 0.0398 - 103 \times 0.336}{1.4 - 1} = \mathbf{116.56 KJ}$$

حساب التغير في الطاقة الداخلية:

$$\Delta U = Q + W$$

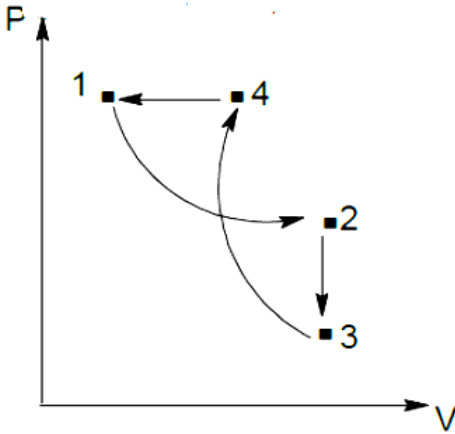
في التحول الكظوم $Q=0$

ومنه

$$\Delta U = m C_V (T_2 - T_1) = W$$

$$\Delta U = 0.388 \times 0.718 (729.98 - 311)$$

$$= 116.72 \text{ KJ}$$



الحالة	P (atm)	V (litre)	T (°K)
1	10	1	600
2	2	5	600
3	1	5	300
4	10	1.25	750

مثال 4:

ليكن مخطط كلابيرون التالي الممثل لسلسلة من التحولات لواحد مول من غاز مثالي و التي نعتبرها عكوسة. مع المعطيات المدونة بالجدول

احسب كل من العمل و كمية الحرارة و الطاقة الداخلية لكل تحول و لدورة كاملة ؟

$$R = 2 \text{ cal/mol.}^\circ\text{K}, C_V = 3.03 \text{ cal/mol.}^\circ\text{K}, C_P = 5.03 \text{ Cal/mol.}^\circ\text{K}$$

الحل:

-التحول من 1 إلى 2: عند $T = \text{Constant}$.

$$W_{1 \rightarrow 2} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -1 \times 2 \times 600 \ln \frac{5}{1} = -1931.32 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = 0 \text{ (T = Cste)}$$

$$Q_{1 \rightarrow 2} = -W_{1 \rightarrow 2} = 1931.32 \text{ cal (}\Delta U_{1 \rightarrow 2} = Q_{1 \rightarrow 2} + W_{1 \rightarrow 2}\text{)}$$

-التحول من 2 إلى 3: عند $V = \text{Constant}$.

$$W_{2 \rightarrow 3} = 0$$

$$\Delta U_{2 \rightarrow 3} = Q_{2 \rightarrow 3} = n c_v (T_3 - T_2) = 1 \times 3.03(300 - 600) = -909 \text{ cal}$$

-التحول من 3 إلى 4: كظومي

$$Q_{3 \rightarrow 4} = 0$$

$$\Delta U_{3 \rightarrow 4} = W_{3 \rightarrow 4} = n c_v (T_4 - T_3) = 1 \times 3.03(750 - 300) = 1363,5 \text{ cal}$$

-التحول من 4 إلى 1: P= Constant

$$W_{4 \rightarrow 1} = -P(V_1 - V_4) = -nR(T_1 - T_4) = -1 \times 2(600 - 750) = 300 \text{ cal}$$

$$Q_{4 \rightarrow 1} = n c_p (T_1 - T_4) = 1 \times 5.03(600 - 750) = -754,5 \text{ cal.}$$

$$\Delta U_{4 \rightarrow 1} = Q_{4 \rightarrow 1} + W_{4 \rightarrow 1} = 300 - 754.5 = -454,5 \text{ cal.}$$

$$\Delta U_{41} = n c_v (T_1 - T_4) = 1 \times 3.03(600 - 750) = -454,5 \text{ cal}$$

-حساب العمل و كمية الحرارة و الطاقة الداخلية لدورة كاملة:

$$W_{cycle} = W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 4} + W_{4 \rightarrow 1}$$

$$= -1931.32 + 0 + 1363.5 + 300 = -267,82 \text{ cal}$$

$$Q_{cycle} = Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{3 \rightarrow 4} + Q_{4 \rightarrow 1}$$

$$= 1931.32 - 909 + 0 - 754.5 = 267.82 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{cycle} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} + \Delta U_{2 \rightarrow 3} + \Delta U_{3 \rightarrow 4} + \Delta U_{4 \rightarrow 1}$$

$$= 0 - 909 + 1363.5 - 454.5 = 0$$

مثال 4: نعتبر 2mol من غاز مثالي ثنائي الذرة مضغوطة من 1bar الى 4bar داخل اسطوانة

معزولة ترموديناميكية عند درجة حرارة ابتدائية 300K .

1- احسب العمل و كمية الحرارة المتبادلة مع الوسط الخارجي و كذا التغير في الطاقة الداخلية و

التغير في الأنتالبي للغاز اثناء هذا التحول الذي جرى وفق التحولين التاليين:

أ- تحول عكوس

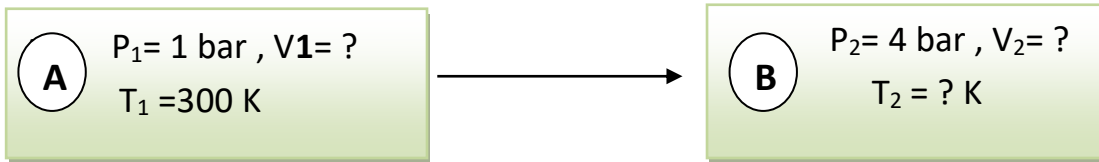
ب- تحول غير عكوس

2- حدد قيم متغيرات الحالة.

المعطيات

$$R = 8.32 \text{ J/mol.K}, 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}, C_v = 2.5R, C_p = 3.5R$$

الحل:



النظام معزول اذن فالتحول كظوم (أدياباتيكي) أي ان $Q=0$ و $\Delta U=W$

حرارة الانضغاط تعمل على رفع درجة الحرارة النهائية التي تعتمد أساسا على طبيعة التحول (عكوس أو غير عكوس)

حساب V_1

لدينا من قانون الغازات المثالية:

$$V_1 = \frac{nR T_1}{P_1} = \frac{2 \times 0.082 \times 300}{1} = 49.2 \text{ l}$$

حساب المتغيرات المجهولة V_2, T_2

(1) حالة تحول عكوس

حساب V_2 لحساب V_2 نستعمل علاقة لابلاس لان التحول كظوم عكوس

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{3.5R}{2.5R} = 1.4 \quad \text{لدينا}$$

$$V_2 = 49.2 \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{1.4}} = \mathbf{18.52 \text{ l}}$$

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{4 \times 18.52}{2 \times 0.082} = \mathbf{451.7^\circ K}$$

العمل و كمية الحرارة المتبادلة

$$dU = \int_{T_1}^{T_2} n C_v dT$$

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = n c_v (T_2 - T_1) = 2 \times 2.5 \times 8.32 (451.7 - 300) = 6310.72 J$$

بما أن التحول كظوم وعكوس $Q=0 \iff$

ومنه

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = W_{A \rightarrow B} = 6310.72 J$$

$$dH = n c_p dT \implies \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT = n c_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = 2 \times 3.5 \times 8.32 (451.7 - 300) = 8835 J$$

(2) حالة تحول غير عكوس

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{V_1}^{V_2} P_B dv = - \int_{V_1}^{V_2} P_2 dv = P_2 (V_2 - V_1)$$

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = n c_v (T_2 - T_1)$$

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} \text{ و } T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR}$$

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = n c_v \frac{(P_2 V_2 - P_1 V_1)}{nR} = \frac{(P_2 V_2 - P_1 V_1)}{\gamma - 1}$$

من العلاقة $\Delta U_{A \rightarrow B} = W_{A \rightarrow B}$ يمكن حساب المتغيرات

$$V_2 = \frac{V_1}{\gamma} \left(\frac{P_1}{P_2} + \gamma - 1 \right) = \frac{49.2}{1.4} \left(\frac{1}{4} + 1.4 - 1 \right) = 22.84 \text{ J}$$

و

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{4 \times 22.84}{2 \times 8.32} = 557^\circ \text{K}$$

اذن

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = n c_v (T_2 - T_1) = 2 \times 2.5 \times 8.32 (557 - 300) = 10694.24 \text{ J}$$

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = W_{A \rightarrow B} = 6310.72 \text{ J}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT = n c_p (T_2 - T_1) = 2 \times 3.5 \times 8.32 (557 - 300) = 14967.68 \text{ J}$$

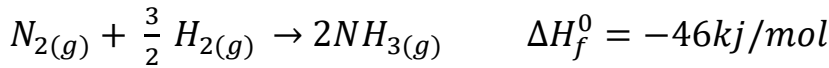
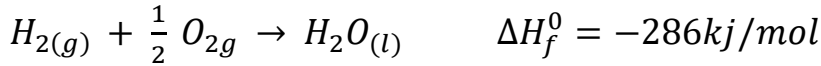
الفصل 4

تطبيقات المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية

II-4- تطبيق المبدأ الأول على التفاعل الكيميائي

II-4-1- أنتالبي التشكل (Enthalpie de formation)

أنتالبي تشكل جسم مركب هو أنتالبي تفاعل تحضير هذا الجسم انطلاقا من عناصره المأخوذة في الحالة الأساسية أو المعيارية تحت ضغط ثابت.



ملاحظات:

1- في الشروط القياسية (P=1atm, T=25°C) فإن ΔH_f تسمى التغير في أنتالبي التشكل القياسية

$$\Delta H_f^\circ \text{ أو } \Delta H_f^\circ(298)$$

2- أنتالبي التكوين القياسي لأي عنصر في حالته القياسية يساوي صفر

$$\Delta H_f^\circ(H_2^\circ) = \Delta H_f^\circ(C_s) = 0 \quad \text{مثال:}$$

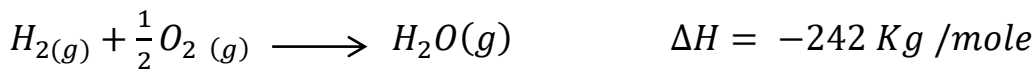
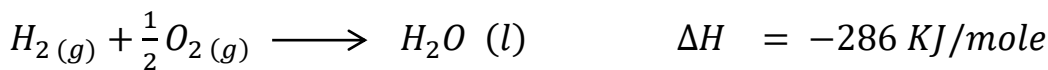
$$\Delta H_f^\circ(O_2) = \Delta H_f^\circ(Ag_s) = 0$$

3- يمكن أن تكون قيمة أنتالبي التشكل موجبة أو سالبة و يطلب تحديد الإشارة :

- إذا كان $\Delta H < 0$ نقول ان التفاعل ناشر للحرارة Exothermique

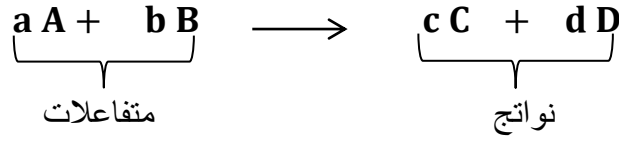
- إذا كان $\Delta H > 0$ نقول ان التفاعل ماص للحرارة (endothermique)

4- لا بد من تمييز الحالة الفيزيائية للمواد، لأن قيمة ΔH تعتمد على الحالة الفيزيائية لها، فمثلا لتفاعل تكوين الماء :



II-5-2- التغير في أنثالي التفاعل:

انثالي التفاعل القياسي ΔH_R° هي الحرارة المنبعثة أو الممتصة عند اكتمال تفاعل كيميائي أو تغير فيزيائي مقاسة عند ظروف قياسية والتي هي : 25°C وضغط 1 atm



$$\Delta H_R^\circ = (d\Delta H_{fD}^\circ + c\Delta H_{fC}^\circ) - (a\Delta H_{fA}^\circ + b\Delta H_{fB}^\circ)$$

قانون هاس (loi de Hess)

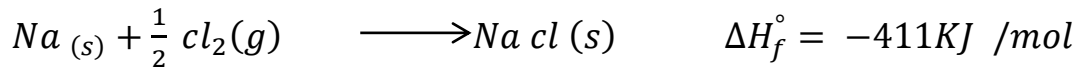
$$\Delta H_R^\circ = \sum n_i \Delta H_{fi}^\circ (\text{Produit}) - \sum n_i \Delta H_{fi}^\circ (\text{Réactif})$$

قانون هاس:

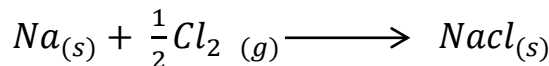
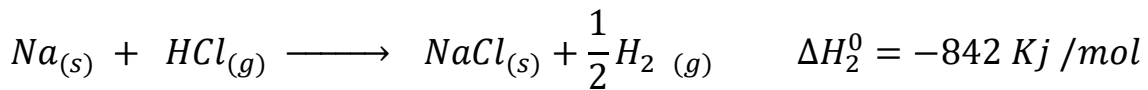
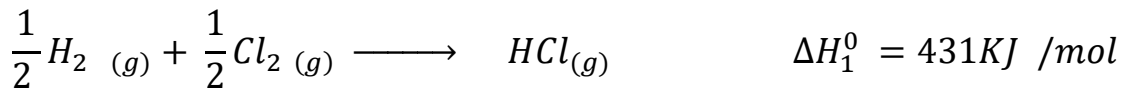
التغير في الانثالي لتفاعل كيميائي يساوي قيمة ثابتة سواء حدث التفاعل مباشرة بخطوة واحدة أو من خلال عدة خطوات، ويساوي مجموع أنثالي التشكل للنواتج مطروح منه مجموع أنثالي التشكل للمتفاعلات .
 n_i - عدد مولات كل مادة في معادلة التفاعل الموزونة (المعاملات الستوكيومترية).
 ΔH_f° - أنثالي التكوين القياسي لمول واحد من المادة.

مثال : تفاعل تكوين مول واحد من Na Cl

(1) بمعادلة الخطوة المباشرة :

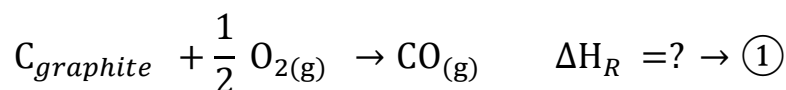


(2) بواسطة المعادلتين التاليتين :



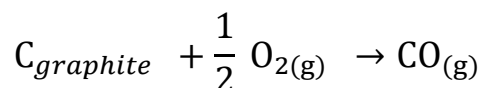
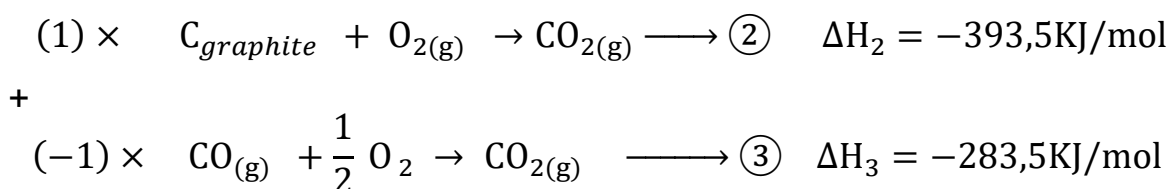
$$\Delta H_f^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 = 431 - 842 = -411 \text{Kj /mol}$$

مثال 2:



لا يمكن قياس انتالبي هذا التفاعل تجريبيا بالطريقة المباشرة من عناصره الأولية وذلك راجع الى تشكل CO_2 بالإضافة الى الـ CO .

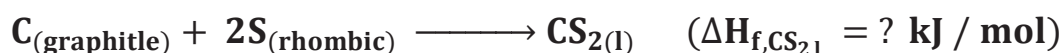
إذا يمكن حساب التغير في الإنتالبي لتكوين CO من عناصره الأولية وذلك بتطبيق الطريقة الجبرية بدمج معادلاتي تفاعل الاحتراق (2) و (3) بطريقة مناسبة للحصول على التفاعل الاول:



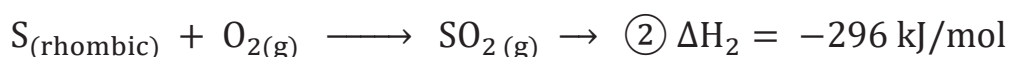
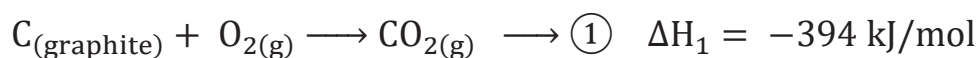
$$\begin{aligned} \Delta H_R &= \Delta H_2 + (-1) \times \Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_3 = -393,5 + (-1) \times (-283) \\ &= -110.5 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

مثال 3:

احسب أنتالبي التكوين القياسية للمركب CS_2 من عناصره الأساسية بأثبت صورها.

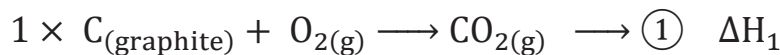


إذا اعطيت المعادلات الحرارية الآتية:

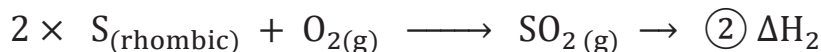




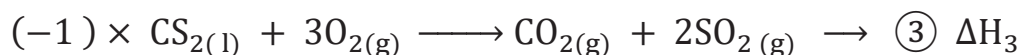
الحل:



+



+



$$\begin{aligned} \Delta H_R &= \Delta H_1 + (2) \times \Delta H_2 + (-1) \times \Delta H_3 = -394 + -296 - (-1072) \\ &= 86 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

ملاحظات:

(1) الظروف القياسية الحرارية هي في الكيمياء 25°C وضغط 1 atm . وتختلف عن الظروف القياسية التي تستخدم في الغازات والتي هي 0°C (273 K) وضغط 1 atm

(2) عندما يطلب انثالي التكوين القياسي فإنه يعني حرارة التكوين التي تصاحب تكوين مول واحد من المادة

(3) العلاقة بين انثالي التفاعل القياسي لتكوين مركب من عناصره الأولية وانثالي التكوين القياسي للمركب:

$$\Delta H^\circ_f = \Delta H^\circ_R \times \text{عدد المولات المتكونة من المركب}$$

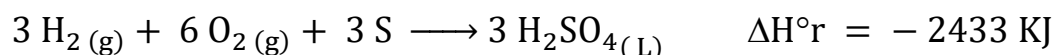
مثال 1: إذا علمت ان انثالي التكوين القياسي لحمض الكبريتيك تساوي (-811 kJ/mol) اكتب

المعادلة الحرارية للتفاعل بحيث تكون $\Delta H^\circ_f = -2433 \text{ kJ}$

الحل:

$$\Delta H^\circ_f = \Delta H^\circ_r \times \text{عدد المولات المتكونة}$$

$$\text{عدد المولات المتكونة} = \frac{-2433}{-811} = 3 \text{ mol}$$



(4) يكون المركب أكثر استقرار إذا كانت القيمة المطلقة ΔH_f^0 كبيرة.

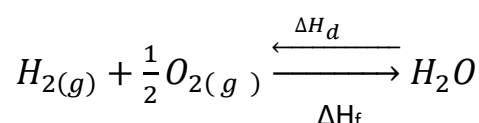
مثال : عند $298^0 K$

$$\Delta H_f^0 (CO(g)) = -26,42 K \frac{cal}{mol}$$

$$\Delta H_f^0 (CO_2(g)) = -94,05 K cal / mol$$

إذن : $CO_2(g)$ أكثر استقرارا من $CO(g)$

II-5-3- أنثالبي التفكك ΔH_d (Enthalpie de dissociation)



$$\Delta H_{cycle} = \Delta H_f + \Delta H_d = 0$$

$$\Rightarrow H_f = -\Delta H_d$$

أنثالبي التفكك هو الانثالبي المعاكس لتفاعل التشكل ويساوي بالقيمة المطلقة أنثالبي التشكل أي :

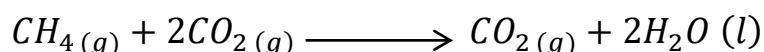
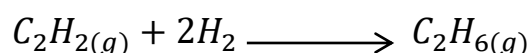
$$|\Delta H_f| = |\Delta H_d|$$

ملاحظة:

- معظم انتالبي التكوين تكون سالبة ($\Delta H_f < 0$) (لأن العناصر في حالة ذرات تحتاج إلى طاقة كبيرة لتحضير جسم (تشكيل روابط))

$\Delta H_d > 0$ (المرور من المركب إلى عناصر لا يحتاج إلى طاقة كبيرة)

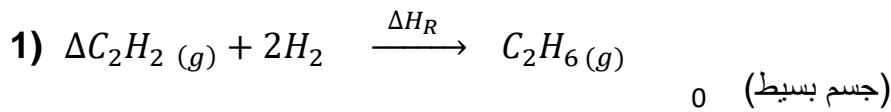
مثال 1 : أحسب أنثالبي التفاعلات الآتية عند $25^0 C$



CH_4	$C_2H_2(g)$	$C_2H_6(g)$	$H_2O(l)$	$CO_2(g)$	المركب
-17,89	+54,19	-24,86	-68,32	-94,05	$\Delta H_f^\circ (K cal /mole)$

الحل: حسب قانون هاس

$$\Delta H_R = \sum n_i \Delta H_{fi}(\text{Produit}) - \sum n_i \Delta H_{fi}(\text{Réactif})$$

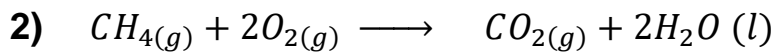


$$\Delta H_R = \Delta H_{f(C_2H_6(g))} - (\Delta H_{f(C_2H_2(g))} + 2\Delta H_{fH_2})$$

$$\implies \Delta H_R = \Delta H_{fC_2H_6(g)} - \Delta H_{fC_2H_2(g)}$$

$$= -24,86 - (+54,19) = -79,05 K Cal$$

$\Delta H_R < 0$ التفاعل ناشر للحرارة



$$\Delta H_R = (\Delta H_{fCO_2(g)} + 2\Delta H_{fK_2O(l)}) - (\Delta H_{fCH_4(g)} + 2\Delta H_{fO_2(g)})$$

0 (جسم بسيط)

$$= -94,05 + 2(-68,32) - (-17,89)$$

$$= -212,8 K Cal mole \implies \text{التفاعل للحرارة ناشر}$$

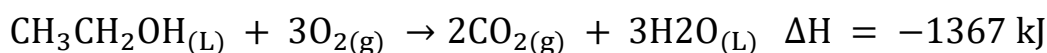
مثال 2: يحترق الكحول الإيثيلي (C_2H_5OH) عند درجة حرارة 298K كمية من الحرارة قدرها 1367 kJ

- احسب انتالبي تشكل الكحول الإيثيلي من عناصره الأولية عند هذه الدرجة

يعطى

$$\Delta H_f^\circ (CO_2) = -393.5 kJ/mol, \Delta H_f^\circ (H_2O) = -285.8 kJ/mol$$

الحل:



$$\Delta H_R^\circ = \sum n_i \Delta H_{F(\text{Produits})}^\circ - \sum n_i \Delta H_{F(\text{réactif})}^\circ$$

$$\Delta H_R = 2x \Delta H_{F(\text{CO}_2(g))} + 3x \Delta H_{F(\text{H}_2\text{O}(L))} - 1x \Delta H_{F(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(L))} + 3x \Delta H_{F(\text{O}_2(g))}$$

$$\Delta H_R^\circ = 2x (-393.5 \text{ kJ/mol}) + 3x (-285.8 \text{ kJ/mol}) - 1x \Delta H_{f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(L))} = -1367 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_R^\circ = 2x (-393.5 \text{ kJ/mol}) + 3x (-285.8 \text{ kJ/mol}) - 1x \Delta H_{f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(L))} = -1367 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_R = 2x \Delta H_{f(\text{CO}_2(g))} + 3x \Delta H_{f(\text{H}_2\text{O}(L))} - 1x \Delta H_{f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(L))} + 0$$

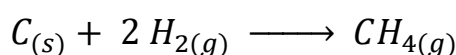
$$\Delta H_R^\circ = 2x (-393.5) + 3x (-285.8) - 1x \Delta H_{f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(L))} = -1367 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(L))} = 2x (-393.5) + 3x (-285.8) - \Delta H_R^\circ$$

$$\Delta H_{f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(L))} = 2x (-393.5) + 3x (-285.8) + 1367 = -277.4 \text{ kJ/mol}$$

مثال 2 : عند تكون 1g من CH_4 من عناصره الأولية عند الظروف القياسية ينطلق 4.675Kj

فاحسب حرارة التكوين القياسية للميثان بوحدة KJ



الحل: حينما يطلب في المسألة حساب حرارة التكوين القياسية فإنه يعني حرارة التكوين لـ 1mol من

المادة. وفي المسألة أعطينا حرارة التكوين لـ 1 g من الميثان ، وبالتالي نحولها إلى مولات:

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{m_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4}}$$

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{1}{16} = 0.0625 \text{ mol}$$

ومنه

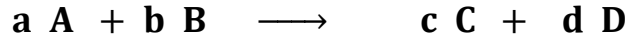
$$0.0625 \text{ mol } (\text{CH}_4) \longrightarrow -4.675 \text{ KJ}$$

$$1 \text{ mol } (\text{CH}_4) \longrightarrow \Delta H_f^\circ (\text{CH}_4)$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{CH}_4) = \frac{-4.675}{0.0625} = -74.8 \text{ KJ}$$

- العلاقة بين ΔH و ΔU في التفاعلات الكيميائية:

ليكن التفاعل التالي الذي يجري عند درجة حرارة T:



إذا كان هذا التحول يجري عند ضغط ثابت فان:

$$H = U + PV$$

$$\Delta H_R = \Delta U_R + \Delta(PV)$$

$$\Delta H_R = \Delta U_R + P \Delta V$$

- إذا كان هذا التحول يجري بين الاجسام الصلبة أو السائلة ، الحجم لا يتغير الحجم النهائي ويساوي تقريبا الحجم الابتدائي .

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

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

- إذا تواجدت غازات ضمن المتفاعلات أو النواتج فلدينا من قانون الغازات المثالية:

$$P \cdot V = n R T$$

$$\Rightarrow \quad \Delta(PV) = \Delta(n R T) = R T \Delta n$$

و بالتالي :

$$\Delta H_R = \Delta U_R + R T \Delta n_{(g)}$$

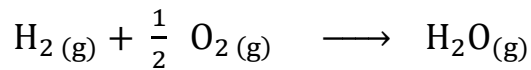
ففي هذه الحالة , فان المعاملات الستوكيومترية للعناصر الغازية هي فقط التي تدخل في حساب

$$\Delta n$$

حيث

$$\Delta n_g = \sum n_{ig(\text{produits})} - \sum n_{ig(\text{réactifs})}$$

مثال: عند ضغط ثابت $P = cste$ و $T = 298 K$



$$\Delta H = Q_P = -57,8 K Cal /mole$$

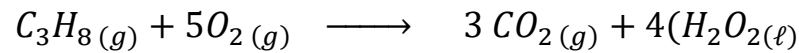
- أحسب كمية الحرارة عند حجم ثابت Q_V لهذا التفاعل
الحل:

$$\begin{aligned} Q_V = \Delta U &= Q_P - \Delta nRT \quad \text{لدينا} \\ &= Q_P - RT \Delta n \end{aligned}$$

$$\Delta n_g = \sum n_{i(g) \text{ produits}} - \sum n_{i(g) \text{ Réactifs}} \quad \text{حيث}$$

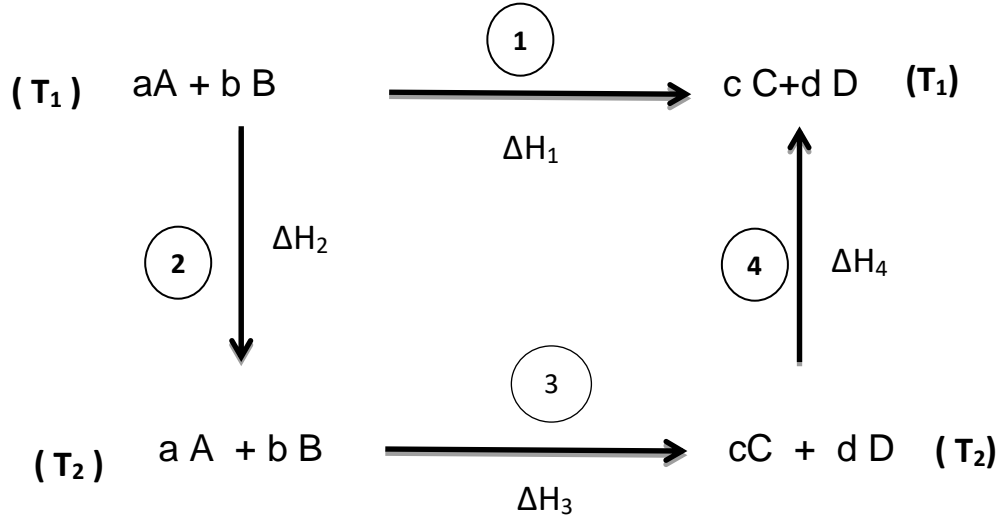
$$\Delta n_g = 1 - \left(\frac{1}{2} + 1\right) = -\frac{1}{2} \text{ mole}$$

$$\Rightarrow \Delta U = Q_V = -57,8 - \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot 2 \cdot 298 \times 10^3 = -57,$$



$$\begin{aligned} \Delta n_g &= \sum n_{i(g) \text{ produits}} - \sum n_{i(g) \text{ Réactifs}} \\ &= 3 - (5 + 1) = -3 \text{ mole} \end{aligned}$$

- قانون كيرشوف (loi de kirchoff) :



التفاعل (2) : تحول بثبوت الضغط

$$\Delta H_2 = \int_T^{T'} (a C_{P_A} + b C_{P_B}) dT$$

$$= (a C_{P_A} + b C_{P_B}) \Delta T = (a C_{P_A} + b C_{P_B})(T' - T)$$

 ΔH_2 توافق تسخين الخليط (a A+ b B) من T_1 الى T_2

التفاعل (4): تحول بثبوت الضغط وهو تحول يوافق تسخين الخليط (c C+ d D)

$$\Delta H_4 = \int_{T'}^T (c C_{P_C} + d C_{P_D}) dT = (c C_{P_C} + d C_{P_D})(T - T')$$

حسب المبدأ الاول :

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + H_3 + H_4$$

 ΔH_1 : انثالي التفاعل عند $T_1=298^\circ K$ ΔH_3 : انثالي التفاعل عند T_2

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 + \int_{T_1}^{T_2} (a C_{P_A} + b C_{P_B}) dT + \int_{T_2}^{T_1} (c C_{P_C} + d C_{P_D}) dT$$

$$\Rightarrow \Delta H_3 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} [(cC_{P_C} + dC_{P_B}) - (aC_{P_A} + bC_{P_B})] dT$$

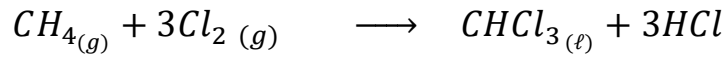
$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

قانون كيرشوف

$$\Delta C_p = \sum n_i C_{p_i(\text{Produits})} - \sum n_i C_{p_i(\text{Réactifs})}$$

حيث

مثال 1: ليكن التفاعل التالي :

والذي يتم عند درجة الحرارة $T = 298 K$ وينشر حرارة قدرها $302,3 KJ$.- أحسب أنثالي هذا التفاعل عند $T = 359,2 K$ ثم الحرارة بثبوت الحجم.

المعطيات:

المركب	$CH_4(g)$	$Cl_2(g)$	$CHCl_3(\ell)$	$HCl(g)$
$C_p (J.mole/K)$	35,7	33,9	112,2	-29,1

الحل:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \text{لدينا من قانون كيرشوف}$$

$$\Delta C_p = \sum n_i C_{p_{i\text{produits}}} - \sum n_i C_{p_{i\text{réactifs}}} \quad \text{حيث}$$

$$\Delta C_p = (3C_{p_{HCl(g)}} + C_{p_{CHCl_3(\ell)}}) - (C_{p_{CH_4(g)}} + 3C_{p_{Cl_2(g)}})$$

$$= (3 \times 29,1 + 112,2) - (35,7 + 3 \times 33,9)$$

$$\Delta C_p = 62,1 J/K$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \Delta H_{359,2} &= 302,3 + \int_{T_1}^{T_2} 62,1 \times 10^{-3} dT \\
 &= 302,3 + 62,1 \times 10^{-3}(T_2 - T_1) \\
 &= 302,3 + 62,1 \times 10^{-3}(359,2 - 298)
 \end{aligned}$$

$$\Delta H_{359,2} = -298,499 \text{ KJ}$$

- حساب ΔU عند $T = 359,2 \text{ K}$

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT \quad \text{لدينا :}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

$$\Delta n_g = \sum n_{i(g) \text{ produits}} - \sum n_{i(g) \text{ Réactifs}}$$

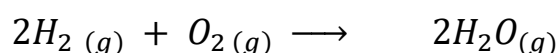
$$= 3 - (3 + 1) = -1$$

$$\Rightarrow \Delta U = \Delta H + RT$$

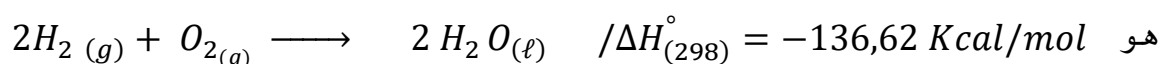
$$\Delta U = -298,499 + 8,31 \times 10^{-3} \times 359,2$$

$$\Delta U = -295,5158 \text{ KJ}$$

مثال 2: أحسب التغير في الأنتالبي للتفاعل التالي عند $T_2 = 120 \text{ }^\circ\text{C}$



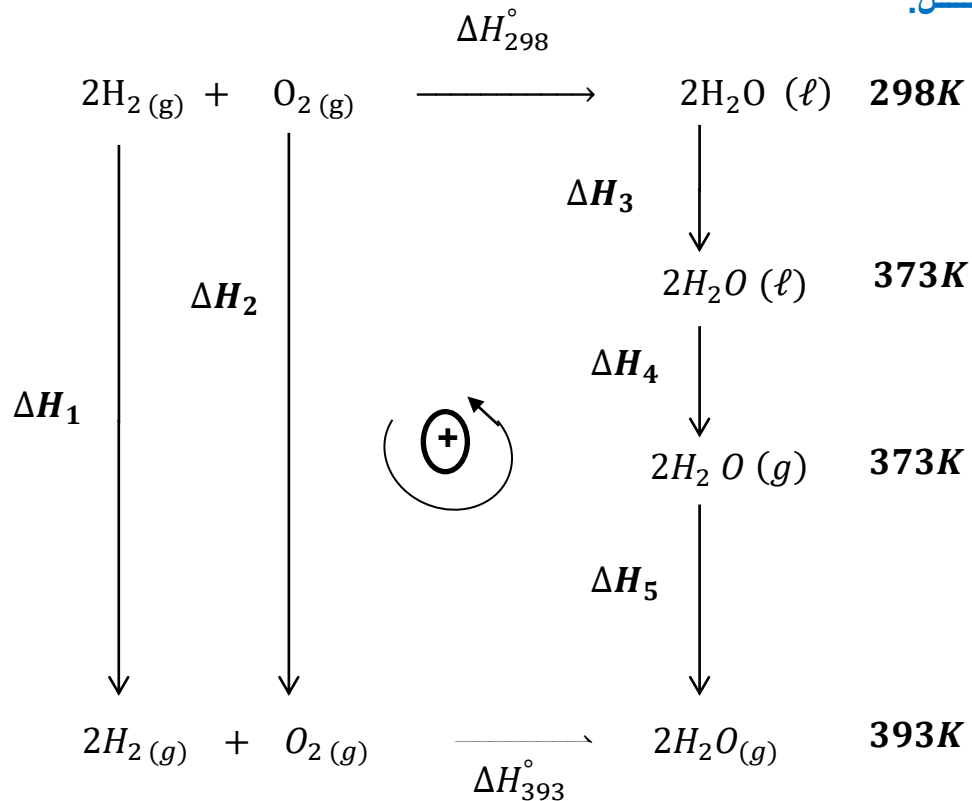
علما أن التغير في الأنتالبي لهذا التفاعل عند $T_1 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



$$\Delta H_{\text{vap}}(H_2O)_\ell = 9702 \text{ Cal/mol} \quad \text{و}$$

$H_2O_{(g)}$	$H_2O_{(\ell)}$	$O_2(g)$	$H_2(g)$	المركب
8	18	8,29	6,86	C_p Cal/mol. K

الحل:



$$\Delta H_{cycle} = 0$$

$$\Delta H_{cycle} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{393} - \Delta H_5 - \Delta H_4 - \Delta H_3 - \Delta H_{298} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H_{393} = \Delta H_{298} + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 - \Delta H_1 - \Delta H_2$$

حيث

$$\Delta H_1 = \int_{298}^{393} n c_{p(H_2)} dT = n c_{p(H_2)} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_1 = 2 \times 6.86(393 - 298)$$

$$\Delta H_2 = \int_{298}^{393} n c_{p(O_2)} dT$$

$$\Delta H_2 = 8.29(393 - 298)$$

$$\Delta H_3 = \int_{298}^{373} n c_{p(H_2O)_l} dT$$

$$\Delta H_3 = 2 \times 18(373 - 298)$$

$$\Delta H_4 = n \Delta H_{vap}$$

$$\Delta H_4 = 2 \times 2702$$

$$\Delta H_4 = 5404$$

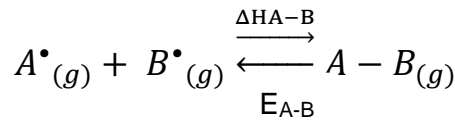
$$\Delta H_5 = \int_{373}^{393} n c_{p(H_2O)_g} dT$$

$$\Delta H_5 = 2 \times 8(373 - 298)$$

$$\Rightarrow \Delta H_{393} = \Delta H_{298} + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 - \Delta H_1 - \Delta H_2$$

طاقة الرابطة

طاقة الرابطة المشتركة A-B هي كمية الطاقة اللازمة لكسر هذه الرابطة أو هي الطاقة المحررة عند تكوين هذه الرابطة انطلاقاً من الذرتين A^\bullet و B^\bullet والمفترض أنهما حرتان وفي الحالة الغازية ووحدتها KJ/mol أو $Kcal/mol$. وبالتعريف تساوي التغير في الأنتالبي ΔH_{A-B} اللازمة لإجراء التفاعل



ΔH_{A-B} : تمثل الطاقة اللازمة لتشكيل الرابطة A-B

E_{A-B} : هي الطاقة اللازمة لتكسر الرابطة A-B

ملاحظة: طاقة تشكل الرابطة تكون دائماً سالبة وهذا يعني أن الذرات المأخوذة في الحالة الغازية ترتبط فيما بينها محررة دائماً كميات كبيرة من الطاقة أي أن تفاعل تشكل الرابطة ناشر للحرارة ($\Delta H < 0$). وكلما كانت الطاقة المحررة نتيجة لتكون الرابطة كبيرة، والطاقة اللازمة لتكسير الرابطة أيضاً كبيرة فإن هذا يدل على أن تكوين الرابطة يؤدي إلى استقرار أكثر.

مثال:

إذا علمت طاقة الرابطة بين ذرتي الهيدروجين، وذرتي الفلور هي كالتالي:

$$(E_{(F-F)} = 158 \text{ kJ/mol}, E_{(H-H)} = 436 \text{ kJ/mol})$$

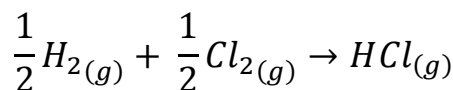
فأي الجزيئين (H_2, F_2) أكثر استقراراً؟

الحل

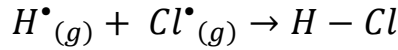
بما أن طاقة الرابطة بين ذرتي الهيدروجين أكبر من طاقة الرابطة بين ذرتي الفلور، فإن الجزيء

(H-H) (أكثر استقراراً من الجزيء F-F)

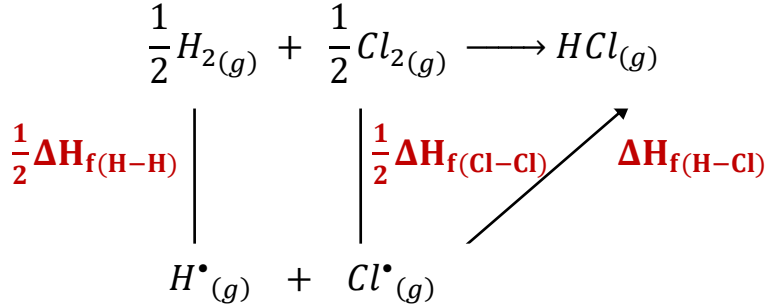
ملاحظة: إن أنتالبي تشكل الرابطة H-Cl لا يكون مساوياً لأنتالبي التشكل للجزيء HCl



$$\Delta H_{f(HCl)} = -22 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H_{f(H-Cl)} = -103.15 \text{ kcal}$$



حساب إنتالبي التفاعل باستخدام طاقة الرابطة

يمكن حساب حرارة التفاعل أو التغير في الإنتالبي (ΔH_R) لتفاعل معين باستخدام طاقة الرابطة إذا كانت المواد المتفاعلة والنتيجة في الحالة الغازية فقط. حيث أن التغير في الإنتالبي (ΔH_R) يساوي الطاقة اللازمة لتكسير جميع الروابط في جزيئات المواد المتفاعلة مطروحاً منه الطاقة اللازمة لتكسير جميع الروابط في جزيئات المواد الناتجة أي أن :

$$\Delta H = \sum n_i \Delta H^{\circ}_{f(A-B)_{\text{produits}}} - \sum n_i \Delta H^{\circ}_{f(A-B)_{\text{Réactifs}}}$$

n : تمثل عدد الروابط A-B المتشكلة في المتفاعلات وفي النواتج

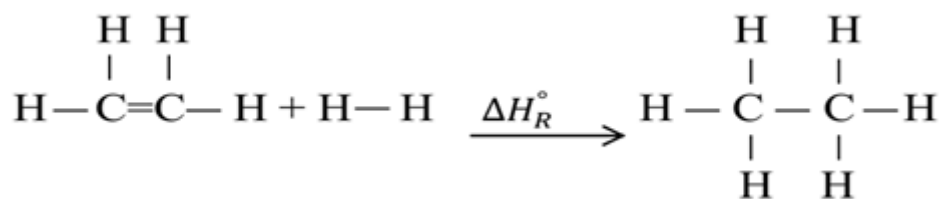
كما يمكن كتابة هذه العلاقة بدلالة طاقة الروابط كما يلي :

$$\Delta H = \sum n_i E_{\text{الروابط المكسورة}} - \sum n_i E_{\text{الروابط المتشكلة}}$$

حيث ΔH هو التغير في إنتالبي التفاعل و $\sum nE$ هو مجموع طاقات الروابط

مثال :



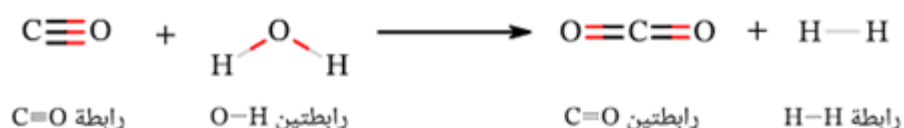
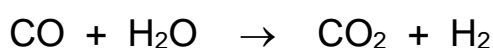


$$\Delta H_{(C-C)}^\circ = -263.3 \text{ kJ. mol}^{-1}; \quad \Delta H_{(C=C)}^\circ = -611.8 \text{ kJ. mol}^{-1}; \quad \Delta H_{(C-H)}^\circ = -413.8 \text{ kJ. mol}^{-1};$$

$$\Delta H_{(H-H)}^\circ = -436 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

مثال 2

ليكن التفاعل التالي بين الماء و غاز أحادي اكسيد الكربون لانتاج غاز الهيدروجين



بالاعتماد على المعطيات في الجدول . احسب التغير الكلي في انتالبي هذا التفاعل لكل مول من غاز الهيدروجين الناتج.

C=O	C=O	C-O	O-H	C-H	H-H	الرابطة
1072	799	358	459	411	432	طاقة الرابطة (kJ/mol)

طاقة الشبكة البلورية (دورة Born-Haber)

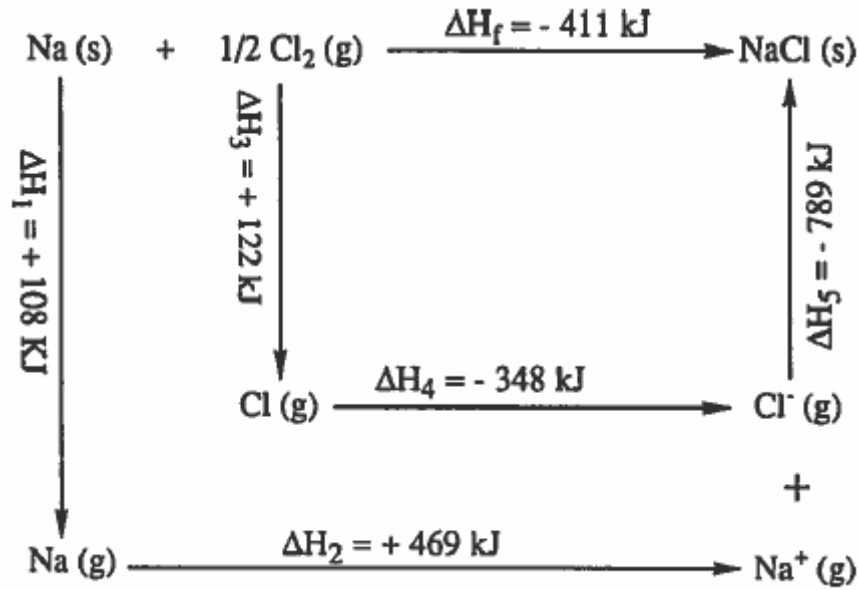
يصاحب تكوين المركبات البلورية ظهور طاقة. و كلما زادت هذه الاخيرة يزداد المركب الناتج ثباتا و استقرارا. و يمكن حساب طاقة تكون هذه المركبات بجمع التغيرات في الطاقة لجميع التفاعلات الداخلة في تكون المركب حيث تشكل دورة تسمى دورة Born-Haber و بالاعتماد على قانون Hess .

مثال توضيحي :

حساب طاقة تشكل مركب كلوريد الصوديوم من عناصره الابتدائية.



تشكل $\text{NaCl}_{(s)}$ يمر بمراحل يمكن تمثيلها بمخطط Born-Haber التالي :



يمكن حساب قيمة طاقة التكوين ΔH_f بجمع التغيرات في الطاقة كما يلي:

$$\Delta H_f = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

$$\Delta H_f = (+ 108) + (+ 469) + (+ 122) + (- 348) + (- 789) = - 411 \text{ kJ}$$

ملاحظات هامة

(1) لوجمعنا طاقات جميع الخطوات باستثناء الخطوة الخامسة نجد أنها ماصة للحرارة (+378) ولا تؤدي إلى الاستقرار. لكن عند إضافة الخطوة الخامسة أي طاقة الشبكة البلورية (-789) نجد أن التفاعل الكلي أصبح طارداً للحرارة (-411) أي أن المركب الأيوني صاحبه استقرار. لذلك يمكن الاستنتاج أن طاقة الشبكة البلورية هي المسنولة الرئيسية عن تكون وثبات المركب الأيوني.

ملاحظة: طاقة التفاعل لو كانت بالموجب لما تكونت الرابطة الأيونية مطلقاً.

(2) نلاحظ أن الطاقة الناتجة (المنطلقة) تساوي (411kJ) وهذا يعني أن طاقة الوضع (الداخلية) انخفضت نتيجة للتفاعل بمقدار (411kJ) وهذا يعني أن طاقة النواتج أقل من طاقة المتفاعلات، أي أن النواتج أكثر استقراراً من العناصر المتفاعلة.

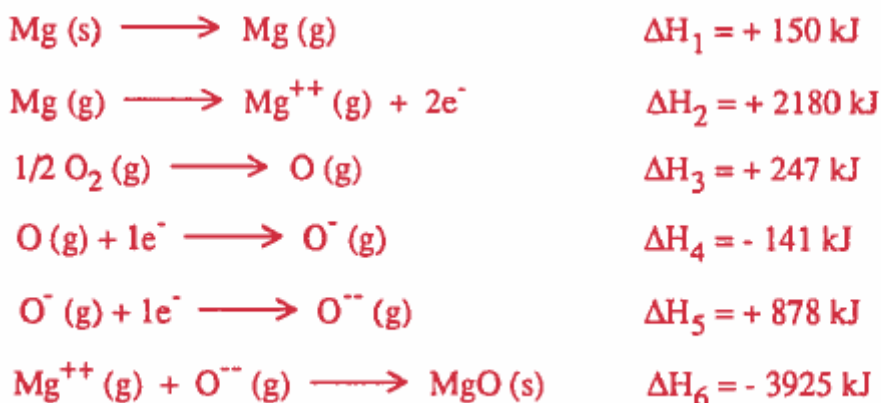
$$\text{طاقة نواتج} + 411 \text{ كيلو جول} = \text{طاقة المتفاعلات}$$

$$\text{طاقة النواتج} > \text{طاقة المتفاعلات}$$

مثال (1): أحسب طاقة تكوين مركب اكسيد الماغنسيوم من عناصره



علماً بأن تكوين مركب المغنيسيوم من عناصره يمر بالخطوات التالية:



مثال (2): احسب طاقة التكوين لمركب NaCl_2 حسب التفاعل التالي:



وفق المعلومات التالية:

طاقة التسامي للصوديوم = 109 KJ/mol

طاقة تأين الصوديوم الأولى = 496 KJ/mol

طاقة تأين الصوديوم الثانية = 4565 KJ/mol

طاقة الرابطة للكلور = 238 KJ/mol

طاقة الألفة الالكترونية للكلور = -348 KJ/mol

طاقة الشبكة البلورية لمركب NaCl_2 تساوي -2155 KJ/mol

المصادر

الدينامية الحرارية. د. محمد احمد سعد الله, نوئيل يوسف قمبر

الثرموداينميك د. سامي مظلوم صالح