محتوى الفصل :

1- مقدمه حول الترموديناميك واهدافها

2- انواع الانظمة

3- انواع التحولات

4- دوال الحاله

5- الحراره وقياس كميتها

6- المبدا الاول في الترموديناميك

7- تطبيقات

ديناميكا الحرارة الكيميائية

I الديناميك الحراري وأهدافها

- يدرس التبادلات الطاقوية بين النظام والوسط الخارجي من خلال التحولات التي تخضعها المادة
- يدرس أساسا التحولات الحرارية إلى عمل ميكانيكي أو الكس أن الطاقة الكيميائية صورة من صور الطاقة والتي ترتبط بالحرارة فإن التطبيق الديناميكا للتفاعلات الكيميائية يستهدف محددة ومعين لفهم التفاعلات الكيميائية
- الكيمياء الحرارية هي فرع الكيمياء الذي يتفاعل من حيث القياس والحساب مع التغيرات وكذلك تأثير العوامل الخارجية مثل درجة الحرارة، الضغط
- محفظ هذه الدراسات تعتمد على فكرة أن أي جملة ذات مكونة أي مكان من الكون تحتوي طيف فيزيائية قابلة للقياس تدعى الطاقة الداخلية U

أما إذا كان للجملة تأثير كيميائي ثابت وجهة الاهتمام على التحولات الميكانيكية مع ضغط ثابت، تأثيرات أخرى، وبالتالي الدراسة تدخل في موضع الميكانيك، أما عندما يصبح تأثير الجملة على التغيرات تدخل حيز الترمو ديناميكا الكيميائية

II النظام في الديناميك الحراري

يعرف النظام من خلال تحديده داخل حيز أو سطح يفصله عن الوسط الخارجي مع التوفر على التغيرات

1- النظام

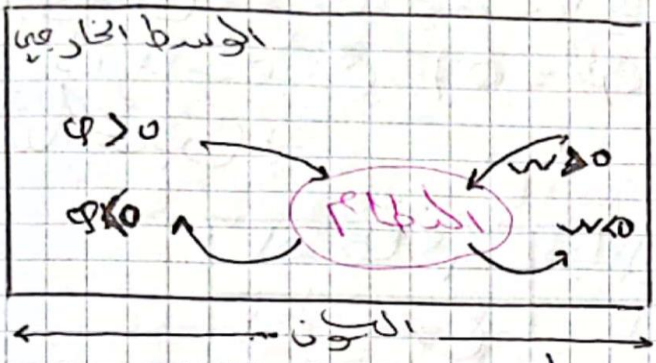
هو أي جزء من الكون نريد دراسته ويعتبر كاملة واحدة له صفات محددة مثل آسطوانة الغاز أو كأس

W : العمل

يستوى مدلول "طبيعيا"

وكل ما هو خارج نظام يسمى الوسط الخارجي

أما مجموعة النظام والوسط الخارجي المحيط به فيشكل الكون.



Q : كمية الحرارة

- إن العمل الذي يقوم به المحيط على النظام يكون موجب ($W > 0$) وتكون طبيعة الحرارة سالبة ($Q < 0$) بينما في حالة قيام النظام بعمل على المحيط يكون العمل سالبا ($W < 0$) وتكون طبيعة الحرارة هو جبة ($Q > 0$)

2- أنواع النظم

يوجد ثلاثة أنواع هي:

أ- النظام المفتوح

هو النظام الذي يمكنه تبادل الطاقة والمادة مع الوسط الخارجي.

مثال

كأس حيث مذهلي يحتوي على ماء يغلي حيث يمتص الماء الطاقة من الوسط الخارجي حتى يغلي بالمقابل حتى يتصاعد بخار الماء من الكأس إلى الوسط الخارجي

ب- النظام المغلق

هو النظام الذي يتبادل طاقة و~~ط~~ يتبادل ~~طاقة~~ مادة مع الوسط الخارجي

مثال

صاروخ يطير في الفضاء

2- النظام المعزول

* يتبادل الطاقة والمادة مع الوسط الخارجي

مثال

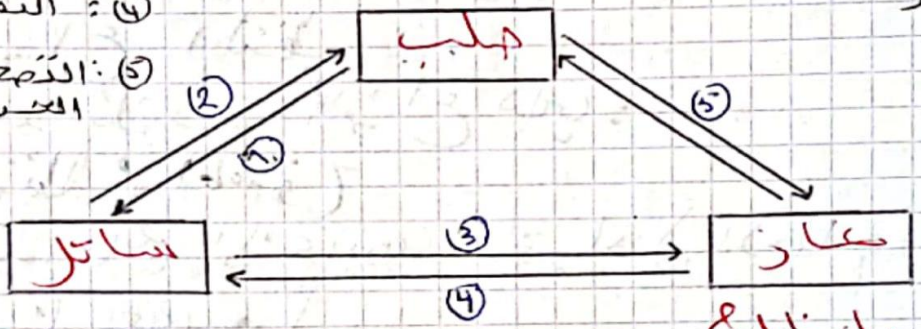
ترمس ← حافظة ← أي تحدث انتقال للحرارة من وإلى النظام ($Q = 0$)

هكذا:-

النظام	تبادل المادة	تبادل الطاقة
المفتوح	نعم	نعم
المغلق	✗	نعم
المعزول	✗	✗

3- التحولات المختلفة للنظام

① : الانصهار
② : التجمد
③ التبخر
④ : التميع
⑤ : التصعيد أو الحسام



1- حالة النظام

تعرف حالة النظام بعدة متغيرات هي (n, T, V, P, m) وتسمى بمتغيرات الحالة وهي قيم معروفة وثابتة وفي حالة تبادل أو انتقال الطاقة بين النظام والوسط الخارجي فإن الجملة تتحول ومتغيرات الحالة تتغير فنقول أن النظام يتحول من حالة توازن ① إلى ②

P_1, V_1, T_1 ⟹ ⟸ P_2, V_2, T_2

حالة التوازن (1) حالة التوازن (2)

ويتم هذا التحول بمراعاة التوازن فنتحصل على التحولات التلقائية والغير تلقائية.

2- التحولات التلقائية وغير التلقائية

P أ التحولات التلقائية

هي عمليات التي تحدث ذاتيا دون الحاجة لتغيير خواص المواد المكونة للنظام أو تغيير العوامل الخارجية «دفعة واحدة»

تفاعل قطعة من الصوديوم مع الماء

$$(Na + H_2O \longrightarrow NaOH + \frac{1}{2} H_2)$$

لتشكيل (NaOH) ويتصاعد غاز الهيدروجين ويرجع السبب في حدوث العمليات التلقائية إلى أن النظام سيكون أقل في الطاقة تحديدا الطاقة الحرة بعد اتمام العملية وقد يكون العملية التلقائية مصحوبة بعمل نافع يمكن الاستفادة منه.

ب- التحولات غير التلقائية

وهي تحدث عكس العملية التلقائية وبالتالي + بـ من تدخل العوامل الخارجية أو انتزاع خواص النظام وعادة يلزم بذل عمل + تمام تلك العمليات كما هو الحال بالنسبة لطحن الصوديوم إذ فلا قام من NaOH وبالتالي يتطلب هذا التفاعل هو النظام بعمل هو باقي

3- تحولات الحرة ثابتة (T = ثابت)

وهي العمليات التي تحدث عند ثبوت درجة الحرارة أي $\Delta U = 0$

4- تحولات الضغط ثابت (P = ثابت)

وهي العمليات التي تتم عند ثبوت الضغط وغالبا ما يكون الضغط الجوي ونتيجة ذلك يمكن أن يحدث

تمدد أو انكماش للغازات (نظام) وبالتالي تغيير حجمه V

5- تحولات الحجم الثابت (V = ثابت)

وهي العمليات التي تحدث في نظام مغلق ذو حجم ثابت V ونتيجة لذلك ≠ يعني أي يحدث عمل من أو على النظام أي (W = 0)

6- تحولات لا بيانية

وهي العمليات التي تحدث في النظام المعزول << كالمسعر الحراري >> أي ≠ يحدث انتقال للحرارة من إلى النظام أي $Q = 0$

7- دوال الحالة

تقول عن دالة الحالة إذا كان تغيرها مستقل على أطوار المسلوك للانتقال من الحالة A إلى B .

مثال كأس حيث ينتقل الماء مستوى ماثل من النقطة A إلى B فإن الطاقة الكامنة يعني اعتبارها دالة حالة بمعنى ≠ يعني اعتبار المسافة بين A و B دالة حالة.

إذا P ، T ، V ، m ، n و الشغل الكهربائي و كمية الحرارة دوال حالة ≠ أن تحولها لا يتعلق بالمسار الذي يسلكه هذا التحول لكن العمل ليس بدالة حالة لأنه يرتبط بمسافة ≠ انتقال أي يتعلق بالمسار

III كمية الحرارة Q

إن النظام خلال تحولات مختلفة يمر بمجموعة من الحالات الوسيطية أو يمكنه تبادل حرارة مع الوسط الخارجي حيث امتصاص حرارة من الوسط الخارجي نرمز لها بـ Q > 0 ، هذا التبادل الحراري له تأثيرات هامة على طبيعة النظام و الحالة التي يؤول إليها والتي نلخصها في التأثيرات الفيزيائية التالية

I. التأثيرات الفيزيائية للحرارة

أ. أمثلة: كمية من الحرارة Q هو جسم وسخونتها أي ارتفاع درجة حرارتها أي بتغيير حالتها الفيزيائية «إنصهارها، غليانها، تبخرها، أو تصعيدها» أما طرح المادة كمية من الحرارة فيبرد الجسم ببرودتها أي انخفاض درجة حرارتها أو بتغيير حالتها الفيزيائية «تجمدها، تكاثفها، تميعها، تكثيفها»

ب. عبارة كمية الحرارة

إن الحرارة التي يتبادلها النظام مع الوسط الخارجي خلال تحول ما هي عبارة عن المجموع الجبري لطاقة الداخلية والعمل الميكانيكي والنظام المماس عليه ويعبر عن هذه الحرارة بالعلاقة التالية

$$Q = \Delta U + W$$

حيث ΔU: الطاقة الداخلية

W: العمل

Q: كمية الحرارة

هذا جعل تحول صغير فإن كمية الحرارة dQ تمثل كمية الحرارة يتلقاها النظام سواء كان ذلك بالتسخين أو بالتبريد

$$dQ = C \cdot dT$$

حيث dT التغير في درجة الحرارة

C السعة الحرارية (J/K) أي $J \cdot K^{-1}$

dQ كمية الحرارة الكتلية

ملاحظة

أحيانا نكتب C عن السعة الحرارية، طولية $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

$$dQ = n \cdot c \cdot dT$$

حيث

نقيس كمية الحرارة عمليا انطلاقا من العلاقة

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T \qquad \Delta T = |T_f - T_i|$$

m الكتلة بـ g
c الكتلة الكتلية $J/g\cdot°C$ او تسخى بالكتلة النوعية
Q - طاقة الكتلة

لكن الطور الكتلي يحتوي على الماء فان c تمثل الكتلة الكتلية للماء وتساوي $c = 4,185\ J/g\cdot°C$

* أصناف طاقة الكتلة

أغلب تحولات المادة مصحوبة بتبادل الطاقة على شكل الحرارة

1- تفاعلات ناشرة للحرارة: exothermique
أي تقدم الوسط الخارجي طاقة على شكل حرارة وتسمى

تفاعلات ⇌ نواتج + Q

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + 393,6\ kJ$$

2- تفاعلات ماصة للحرارة: endoThermique
أي تمتص من الوسط الخارجي طاقة على شكل حرارة

المتفاعلات + Q ⇌ النواتج

$$CO_{2(g)} + 393,6\ kJ \rightleftharpoons C_{(s)} + O_{2(g)}$$

⇐ $Q > 0$ الجملة تمتص الطاقة في الوسط الخارجي

مثل: انحلال نترات البوتاسيوم KNO_3 في الماء

3- تفاعلات لا حرارية $Q = 0$

النظام لا يتبادل الطاقة مع الوسط الخارجي يقال أن تحول أديابي

مثل: تفاعلات الأسترة

$$R-OH + R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \rightleftharpoons R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R + H_2O$$

قياس طاقة الحرارة

نقاس طاقة الحرارة Q بالطور الحراري حيث الكتلة الكلية للطور تساوي الكتلة الطبيعية للماء

تتلخص عادة الماء $C_{H_2O} : 4,185\ J/g.°C$

و لقياس طبيعة الجدار توضع كتلة معلومة m_1 من الكاشف الأول في الطستر ← عادة ما يكون الماء ← ونسجل درجة الحرارة البدائية T_1

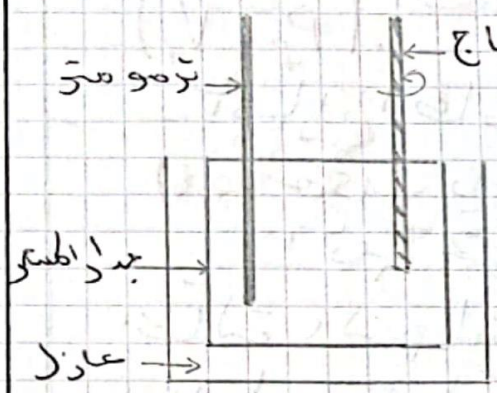
ثم نضيف كتلة m_2 من الكاشف الثاني إلى الطستر ثم نتظر التوازن الحراري ونسجل درجة الحرارة النهائية

وبتطبيق العلاقة $Q = m \cdot c \cdot \Delta T$

$$m = m_1 + m_2$$

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

$m.c$ يدعى السعة الحرارية



* العمل الميكانيكي (W)

العمل هو إحدى صور الطاقة التي يتبادلها النظام مع الوسط الخارجي ويقدر بالجول أو بالكيلوجول

* عبارة العمل الذي يتلقاه النظام

* استنتاج: كما هو الحال بالنسبة للحرارة وجد مختلف صور الطاقة كل ما يدخل النظام يكون موجبا وما يخرج منه يكون سالبا.

فالعمل الذي يتلقاه النظام يكون موجبا وإذا كانت قوة الضغط الخارجي تعاكس حركة مولها على النظام ومن أجل تحول صغير فإن

$$dw = -P_{ex} \cdot dV$$ (العمل الحجمي)

P_{ex} : (الضغط الخارجي) (Pa)

dV (cm^3)

* يوجد تبادل للعمل بين نظام الوسط الخارجي
* إذا حدث تغيير حجم النظام بالمقدار ΔV
بحيث $(\Delta V \neq 0)$

ملاحظة

العمل بالنسبة للغازات يكون مكتبر بينما يكون مهمل في حالة أطوار الصلبة أو السائلة

مثال

نحسب العمل الذي يتلقاه النظام خلال الإنتقال من الحالة الإبتدائية (P_i, V_i) إلى الحالة النهائية (P_f, V_f).

- أما إذا كان التحول من نوع التحولات الوقع الثابت (isobar) يكون لدينا $P_{syst} = P_{ex}$ = ثابت

إذا تم تحول النظام من الحالة الإبتدائية إلى الحالة النهائية تحت ضغط خارجي ثابت فإن عبارة العمل تكتب بالعلاقة التالية

$$W = -P_{ex} \cdot \Delta V$$

أو

$$W = -P_{ex}(V_f - V_i)$$

العمل في الجملة الغازية (عمل تمدد)

باعتبار تمدد الغازات شكل من أشكال العمل الميكانيكي.

لنفرض أن لدينا أسطوانة مكبس لها موجودة في وسط خارجي ذو ضغط ثابت ويحتوي على n مول من غاز يتفاعل ويتحول فيها مكبس بدون احتكاك كما في الشكل

$$W_{max} = \int p.dV + \int V dp$$

لكن p = ثابت $\Leftarrow dp = 0$

$$W_{max} = p \int dV$$

لكن $p = \frac{n.R.T}{V}$

$$W_{max} = \frac{n.R.T}{V} \int_{V_i}^{V_f} dV \Rightarrow$$ ومنه

$$V_{max} = n.R.T \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = n.R.T[\ln V]_{V_i}^{V_f} = n.R.T[\ln V_f - \ln V_i]$$

$$= n.R.T \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$W_{max} = n.R.T \ln \frac{V_f}{V_i}$$

مثال

احسب عمل تمدد n مولات من غاز مثالي تمدد عكسياً عند $T = 298$ K من حجم 3L إلى حجم 7L

$$W_{max} = n.R.T \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$= 10 \times 8,31 \times 298 \ln \frac{7}{3}$$

$$= 16062,70 \text{ J}$$

$$\approx 16,063 \text{ KJ}$$

مبدأ الأول للديناميك الحراري

1-1 مبدأ حفظ الطاقة

في كل العمليات التي تحدث في النظام المعزول تبقى الطاقة الداخلية (U) ثابتة وهذا القانون هو مبدأ حفظ الطاقة (الطاقة لا تفنى ولا تستحدث) وهذا يعني أن المجموع الجبري للتغيرات في جميع صور الطاقة في النظام المعزول تساوي الصفر وهذا يعني أن كل ما اختفت صورة من صور الطاقة تظهر صورة

آخرى من مساوية في الطاقة U وبالتالي يعبر عنها رياضيا بالعلاقة التالية:

$$Q = \Delta U + W$$

Q هي كمية الحرارة التي يمتصها النظام أو يحررها

ΔU هو التغير في الطاقة الداخلية

W هو العمل المبذول من النظام أو عليه

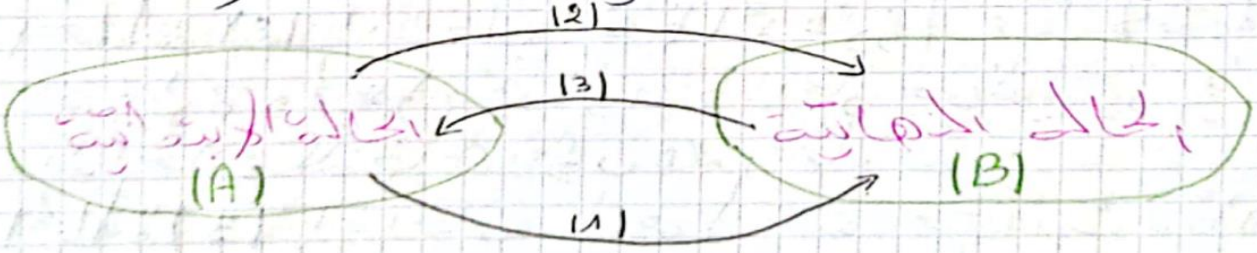
1. 2. نص المبدأ الأول

في أي عملية يتم خلالها انتقال النظام من حالة توازن ابتدائية A إلى حالة توازن نهائية B فإن مجموع كميات الحرارة والعمل الذي يتلقاه النظام لا يتعلق بالمسار المتبع خلال تحول النظام وإنما يتعلق بالحالة الابتدائية والحالة النهائية.

وعليه فالمبدأ الأول للديناميك الحرارية يعبر عن الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية ولا علاقة له بأي مسار متبع

3. 2. الطاقة الداخلية (U)

نعلم أن النظام يمكن أن ينتقل من الحالة الابتدائية A إلى الحالة النهائية B عبر مسارين 1 و 2 ثم العودة إلى الحالة الابتدائية عبر المسار 3



نكتب العمل وكمية الحرارة الذان يتلقاهما النظام من أجل كل مسار متبع

المسار (1) من A إلى B $\Leftarrow$ $W_1 + Q_1$

المسار (2) من A إلى B $\Leftarrow$ $W_2 + Q_2$

المسار (3) من B إلى A $\Leftarrow$ $W_3 + Q_3$

نستنتج مما يلي

$$(W_1 + Q_1) + (W_3 + Q_3) = 0$$
$$(W_2 + Q_2) + (W_3 + Q_3) = 0$$

ومنه $(W + Q)_B^A$ = ثابت

إذن المجموع $(W + Q)$ أي تحول يتم في نظام مغلق يكون له نفس القيمة وهذا مهما كان مسار التطور وأنه يتعلق فقط بنقطة البداية ونقطة النهاية.

* يسمى $(W + Q)$ بالطاقة الداخلية (U) وهي حالة النظام

$$(W + Q)_B^A = U_B - U_A$$

أو

$$dU = dW + dQ$$

وتعتبر الطاقة الداخلية عبارة عن مجموع أنواع الطاقة الجزيئات التي تمثل النظام بالطاقة الكامنة، الطاقة الحركية، طاقة التوازن و طاقة الاهتزاز ... الخ

حالات خاصة

الحالة (1) عندما يخضع النظام إلى دورة من التحولات المغلقة «النظام المغلق» فإن التغير في الطاقة الداخلية يكون معدوم أي $\Delta U = 0$

الحالة (2) إذا كان النظام معزول حيث لا يتبادل لا حرارة ولا عمل في الوسط الخارجي فإن التغير في الطاقة الداخلية للنظام يكون معدوما.

الحالة (3) إذا كان التحول عند حجم ثابت $\Delta V = 0$ حيث $dW = 0$ فإن $dQ = dW$

$$\Delta U = Q_r = m \cdot C_p \cdot dT$$

الحالة (4) في حالة التحول العكسي ← وهي الحالة الوحيدة

حيث يكون لدينا $P_{sys} = P_{ext}$

$$dw = -pdV = 0 \quad , \quad dU = d\varphi - p \cdot dV$$

4 / دراسة المقدار H (المحتوى الحراري)

أغلب التفاعلات الكيميائية تجري عند ثبوت الضغط وهو الضغط الجوي، إذا كانت φ_p هي طيبة الكمية المتبادلة خلال تحول حراري عند ضغط ثابت فإنه يمكن أن نكتب

$$\Delta U = (U_f - U_i) = w + \varphi_p$$

$$w = -p\Delta V = -p(V_f - V_i)$$

ومنه

$$U_f - U_i = -p(V_f - V_i)$$

$$U_f - U_i = -pV_f + pV_i$$

إذن

$$U_f + pV_f = U_i + pV_i = \varphi_p$$

طبيعة الكمية

الكمية المتبادلة عند ضغط ثابت φ_p تمثل دالة حالة وتسمى المحتوى الطاقوي وهو طابع الكمية H وتعرف رياضيا بالعلاقة التالية

$$H = U + P.V$$

$$H = \varphi_p = m \cdot C_p \cdot \Delta T$$

مع ΔH في حالة (φ_p ثابت)

تلعب دورا هاما في الديناميكا الحرارية وطا استعمالات كبيرة في الكيمياء الحرارية خاصة في التفاعلات التي تجري تحت ضغط جوي

- كمية التفاعل وتحولات النظام
- تحولات حجم الغاز (V)

لدينا

$$\Delta U = w + \varphi_p$$

وطالما الحجم ثابت ($\Delta V = 0$)

ومنه $w = 0$

$\Delta U = Q_r$ ⇐

وهذا يكفي أنه عندما يتطور النظام عند حجم ثابت فإن كمية الحرارة التي يتلقاها النظام تساوي مقدار التغير في الطاقة الداخلية

مثال

$$Fe_{(s)} + S_{(s)} \longrightarrow FeS_{(s)}$$
$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2HCl_{(g)}$$

2.5 حرارات الضغط الثابت (p ثابت)

عند ثبوت الضغط $P = P_{ext}$ إذن

$$\Delta H = Q_p$$

أمثلة

1/ احتراق

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$$

2/ انحلال $NaCl_{(s)} \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

2.6 حرارة التفاعلات في الأنظمة الديناميكية

وهي النظام لا يتبادل الحرارة مع الوسط الخارجي أي $Q = 0$ وبالتالي $\Delta U = W$

العلاقة بين ΔH ، ΔU لغاز مثالي

لدينا $\Delta H = U + P.V$

أو $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g . R.T$

$$Q_p = Q_r + \Delta n_g . R.T$$

حيث Δn_g هو مقدار التغير في عدد المولات الغازية الابتدائية والنهائية لهذه العلاقة تطبيقات كثيرة ومن أجل التفاعلات التامة وخاصة تفاعلات الاحتراق.

مثال

احسب تفاعل الاحتراق CO أول أكسيد الكربون عند $298\,K^\circ$ حيث

؟ ΔU احسب $\Delta H = -565,68\ KJ/mol$

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$$

الحل:

لدينا

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{(g)} \cdot R \cdot T \Rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta n_{(g)} \cdot R \cdot T$$

$$\Delta n_{(g)} = n_f - n_i$$

$$n_f = 1\ mol$$

$$n_i = 1 + \frac{1}{2} = 1,5\ mol$$

$$\Delta n_{(g)} = 1 - 1,5 = -0,5\ mol$$

$$\Delta U = -565,68 \times 10^3\ J - (-0,5) \times 8,314 \times 298$$

$$\Rightarrow \Delta U = -564441,214\ joule$$

$$\Delta U = -564,44\ KJ$$ أي

من هذا المثال نلاحظ أن الفرق بين كمية التفاعل عند ثبوت الضغط (ΔH) وعند حجم ثابت (ΔU) ضعيف ومن السهل في أغلب التفاعلات تحديد (ΔH) بدلا من تحديد (ΔU) حيث تفاعلات الحجم الثابت قليلة مقارنة بتفاعلات الضغط الثابت (طبيعة)

6. السعة الحرارية

تعاريف

السعة الحرارية

هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جسم درجة مئوية واحدة وحدتها $J.K^{-1}$

السعة الحرارية الكتلية

هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة وحدة الكتلة هي $(1g$ أو $1Kg)$ من المادة وتقاس بـ $(J.Kg^{-1}.K^{-1})$ و $(J.g^{-1}.K^{-1})$ وتدعى أيضا بالحرارة

التكلية الحرارية الكتلية الحرارية المولية

chaleur massique

وهي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول من المادة درجة مئوية واحدة ووحدتها $J.mol^{-1}.K^{-1}$

chaleur spécifique

مرادفات أيضا بالحرارة النوعية

هناك نوعان من السعة الحرارية المولية للغازات تامة

* السعة الحرارية عند ثبوت الحجم C_v وعند ثبوت الضغط C_p

1. السعة الحرارية عند ثبوت الحجم C_v

نعتبر مول واحد من غاز، وفقا للقانون الأول لدينا

مبدأ الحرارية فإن $Q_v = \Delta U$

لدينا $Q_v = C_v \cdot \Delta T$

ومنه $$C_v = \frac{Q_v}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

حيث Q_v كمية الحرارة عند ثبوت الحجم ΔU التغير في الطاقة الداخلية للغاز ($\Delta T = T_f - T_i$)

2. السعة الحرارية المولية عند ثبوت الضغط C_p

وفقا للقانون الأول لدينا مبدأ الحرارية فإن

$$\Delta H = Q_p$$

$$Q_p = C_p \cdot \Delta T$$

ومنه $$C_p = \frac{Q_p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

العلاقة بين C_p و C_v

نعتبر لدينا غاز مثالي يتحول تحت ضغط ثابت

$P = P_1 = P_2$

من الحالة (A) إلى الحالة (B)

$$dU = Q_p + dW$$

الضغط ثابت ومنه

$Q_p = C_p . \Delta T$ $\quad dw = p . dV$

تكتب معادلة الغاز المثالي من أجل مول واحد على الشكل

$(1 = n \ , \ P.V = n.R.T)$

$P.V = R.T$ إذن

$w = pdV = R.dt$

$\Rightarrow du = C_p.dT - R.dT$ ... ①

ومن جهة أخرى لدينا

$du = C_v.dT$ ... ②

$C_p.dT - R.dT = C_v.dT$

$\Rightarrow C_p - R = C_v$

$\boxed{C_p - C_v = R}$ إذن

تطبيقات

1- أحسب Q_v المولي لتفاعل أكسدة البنزن والذي يزود عند الدرجة 25°C حسب المعادلة التالية

$$C_6H_{6(L)} + \frac{15}{2} O_{2(g)} \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 3H_2O_{(L)}$$

علما بأن Q_p في هذه الدرجة من الأزوت تساوي

-780960 cal/mol

الحل

2- لدينا ① $Q_p = Q_v + \Delta n_g . R . T$

نحسب $\Delta n_{(g)}$ عند طرفي التفاعل

$\Delta n_{(g)} = (n_f - n_i) = 6 - 7,5 = -1,5$ mol

من العلاقة ① $\Leftarrow$ $Q_v = Q_p - \Delta n_{(g)} . R . T$

$T = 273 + 25 = 298$ K°

ت.ع:

$Q_v = -780960 - (-1,5) . 2 . (298)$

$= -780066$ cal/mol

$= -780,066$ K cal/mol

ملاحظة

عند الحساب بالكالوري $R = 2$

عند الحساب بالجول $R = 8,314$

تطبيقة

أحسب ΔH لتفاعل التالي

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

عند الدرجة 900°C علما أن

$\Delta H = 44,50$ K cal/mol

عند نفس الدرجة

الحل

حساب ΔU

لدينا

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{(g)} \cdot R \cdot T$$

$$\Rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta n_{(g)} \cdot R \cdot T$$

لدينا من جهة أخرى

$T = 273 + 900 = 1173\ K^\circ$

$R = 2$

$\Delta n_{(g)} = n_f - n_i = 1 - 0 = 1$

$\Delta U = 44,50 \times 10^3 - (1) \cdot 2 \cdot 1173$

$\Delta U = 44476,54$ Cal/mol

ومنه $\Delta U = 44476,54$ K cal/mol

تابع

إذن

تطبيقات المبدأ الأول للديناميكا الحرارية

الحالة الطبيعية

وهي الحالة الفيزيائية التي يستقر فيها الجسم من جهة نظر الترموديناميك والتي نتواجد عليها

$P = 1$ بار $T = 298$ ك

وذلك من أجل الطاقة الحجم بالكمون ΔH°_{298}

1- تعريفها

أ. الحالة المرجعية لعناصر الخلية (العناصر) البسيطة في الحالة الطبيعية تساوي الصفر

$\Delta H^\circ_{298}(\text{graphite}) = 0$ ، $\Delta H^\circ_{298}(\text{diamant}) \neq 0$

لذلك يجب معرفة الحالة التي تتواجد عليها العنصر خلال تفاعلك.

2. علاقة "كيرشوف" (Kirchoff)

لحساب الطاقة الحجمية لتفاعل ما عند درجة الحرارة T يمكن حساب مقدار هذا التغير بواسطة قانون (كيرشوف)

$$\frac{dH}{dT} = C_p \Rightarrow \boxed{H_r = \Delta H^\circ_{298} + C_p(T - 298)}$$

3. قانون هيس (Hess)

من أجل حساب الطاقة الحجمية إحدى أهم تطبيقات الطيف الأول لدينا مبيانيا الكمية وهو إمكانية حساب كمية أي تفاعل كيميائي ويستحيل تحديدها تجريبيا من خلال هذه الحالة الابتدائية والحالة النهائية.

يمكن كتابة قانون «هيس» من أجل التفاعل من الشكل

$$a.A + b.B \longrightarrow c.C + d.D$$

$$\Delta H^\circ_r = (c.\Delta H^\circ_{f(C)} + d.\Delta H^\circ_{f(D)}) - (a.\Delta H^\circ_{f(A)} + b.\Delta H^\circ_{f(B)})$$

حيث أن

ΔH°_r يرمز للطاقة الحجمية التفاعل

ΔH°_f يرمز للطاقة الحجمية التشكل

4- الطاقة الحجمية التشكل (ΔH°_f)

تعني حساب الطاقة تشكل مركب كيميائي من خلال تفاعل تشكل هذا المركب انطلاقا من عناصر ما خوذة في الطبيعة والجدول التي يعطي الحالة

الحالة الفيزيائية لبعض العناصر في الحالة المعيارية

الرمز	O	N	Na	C	P	S	H	I
الجزيء النوعي	O_2	N_2	Na	$C_{(s)}$	P_4	S_8	H_2	I_2
الحالة الفيزيائية	(g)	(g)	S	S	S	S	(g)	S

ملاحظة هامة

يجب الانتباه إلى الحالة الفيزيائية التي تكون عليها الجزيء النوعي

أمثلة

1- تشكيل الكحول الإيثيلي C_2H_5-OH

$$2C_{(s)} + 3H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow C_2H_5-OH \qquad \Delta H_r = -277\ kJ/mol$$

2- تشكيل أكسيد الحديد الثلاثي Fe_2O_3

$$2\,Fe_{(s)} + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 \qquad \Delta H_r = -823\ kJ/mol$$

3- إن طالبي تغير الحالة (التوازن النوعي) يتعلق الأمر بتحول المادة (تغير حالة الفيزيائية)

أ- التبخر

هو تحول المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة

$$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$$

ب- التبخير

هو تحول المادة من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية

$$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$$

ج- التصعيد (التسامي)

هو تحول المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية دون المرور بالحالة السائلة

$$I_{2(s)} \longrightarrow I_{2(g)}$$

أما الحالة العكسية لهذا التحول هو التكثيف كما يمكن أن نذكر ضمن تغيرات الحالة الفيزيائية التغيرات

الذي تظهر فيه البنية البلورية للماس

$C_{(\text{غرافيت})} \longrightarrow C_{(\text{الماس})}$

ملاحظة

يختلف التفاعل الطاقي في حالة التوازن مع التفاعل الطاقي في الحالة الكلاسيكية فقط في الإشارة

6. حساب التفاعل الطاقي من خلال طاقات الروابط

مثال

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$$

نلاحظ أن هناك كسر للرابطتين $H-H$ و $O=O$

وإعطاء ذرات مكونة ($4H$ ، $2O$)

سوف تتشكل 4 روابط جديدة من الشكل $O-H$

متماثلة في جزيئتين من الماء

$\Delta H^\circ_{diss}(OH) = 428\ KJ/mol$ ، $\Delta H^\circ_{diss}(H_2) = 436\ KJ/mol$

$\Delta H_{diss}(O_2) = -345\ KJ/mol$

$\Delta H^\circ_r = [4\Delta H^\circ_{diss}(OH)] - [2(\Delta H^\circ_{diss}(H_2)) + \Delta H_{diss}(O_2)]$

$= 4(428) - 2(436) - (-345)$

$= 1712 - 872 + 345$

$= 1185\ KJ/mol.$

$\Rightarrow \Delta H^\circ_r = -1185\ KJ/mol$

تطبيق (2)

أحسب الحرارة المكتسبة لاستكمال التفاعل الكيميائي عند درجة حرارة 200°C وفق التفاعل الآتي:

$$2C_{(s)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow C_2H_{6(g)}$$

علما بأن

$\Delta H^\circ_{298} = -84,6\ KJ\ mol^{-1}$

$C_{P(H_2)} = 28,8\ KJ\ mol^{-1}$

$C_P(C_s) = 11,3\ KJ\ mol^{-1}$ / $C_P(C_2H_6) = 64,4\ KJ.mol^{-1}$

الحل:

$$H_r = \Delta H^\circ_{298} + C_P(T - 298)$$

$$\Delta H_r = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{473} C_P \cdot dT$$

أي:

$$\Delta H_r = \Delta H^\circ_{298} + \left[\left(C_{P(C_2H_6)} - 2C_{P(C)} - 3C_{P(H_2)}\right)\right](dT)$$

إذن:

$$\Delta H_r = \Delta H^\circ_{298} + \left(C_{P(C_2H_6)} - 2C_{P(C)} - 3C_{P(H_2)}\right)(T - 298) \quad \ldots (1)$$

ونعوض في (1) ...

$$\Delta H_r = \left[-84,6 + 64,4 - 2(11,3) - 3(28,8)\right][473 - 298]$$

$$\Delta H_r = -15162,8\ KJ\ mol^{-1}$$

تطبيق (3)

233

مسعر حراري عازل للحرارة adiabatique سعته الحرارية 20 J.K⁻¹ يحتوي على 2 كلغ ماء درجة 20°C

نضيف له 3 kg ماء عند درجة 80°C

أ- ماذا تعني كلمة adiabatique بالنسبة

ب- أحسب درجة الحرارة النهائية عند التوازن، نعتبر أن السعة الحرارية للماء عند ثابت وتساوي خلال هذا المجال من الحرارة $C_P = 4,184\ J.K^{-1}.g^{-1}$

1- الحل:

أ- تعريف كلمة أديباتية: هي العمليات التي تحدث في النظام المعزول حراريا أي لا يحدث انتقال الحرارة من أو إلى النظام ($Q = 0$)

* في حالة ثبوت الضغط $P = C^{te}$ $\quad Q_p = \Delta H$

" " الحجم $V = C^{te}$ $\quad Q_v = \Delta U$

ب- حساب درجة الحرارة T_f

$$Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T \qquad \Delta T = (T_f - T_i)$$

$$= (C_{\text{مسعر}} + m \cdot C_p)(T_f - T_i)$$

بما أن النظام معزول $Q = 0$

$$Q = (723 + 2000 \times 4,184)(T_f - 20) + (3000 \times 4,184)(T_f - 10) =$$

$$\Rightarrow Q = 9100(T_f - 20) - 12552(T_f - 10) = 0$$

$$0 = 9100\,T_f - 182000 - 12552\,T_f - 125520$$

$$\Rightarrow (9100 - 12552)\,T_f = 307520$$

$$T_f = \frac{-307520}{34452} = -89,08$$

(4) تمرين

أحسب الوقت بين أن طالبي التفاعل بين درجتي حرارة 273K و 823K عند ضغط ثابت بالنسبة للتفاعل التالي

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

$$C_p(H_2) = 27,25 + 3,2 \times 10^{-3}\,T \;\; J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$C_p(N_2) = 27,84 + 4,2 \times 10^{-3}\,T \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$C_p(NH_3) = 29,72 + 2,5 \times 10^{-2}\,T \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

الحل:

$$\Delta H^\circ_{823} - \Delta H^\circ_{273} = \int_{273}^{823} \Delta C_p \cdot dT$$

$$\Delta C_p = \sum_{\text{ناتج}} C_p - \sum_{\text{متفاعلات}} C_p$$

$$\Delta C_p = (29,72 + 2,5\times10^{-2}T) - \left[\frac{3}{2}(27,25 + 3,2\times10^{-3}T) + \frac{1}{2}(27,81 + 4,2\times10^{-3}T)\right]$$

$$\Rightarrow \Delta C_p = -25,37 + (1,81\times10^{-2})T$$

$$\Delta H^\circ_{823} - \Delta H^\circ_{273} = \int_{273}^{823} (-25,37 + (1,81\times10^{-2})T)\,dT$$

$$= \int_{273}^{823} -25,37\,dT + \int_{273}^{823} 1,81\times10^{-2}\cdot T\,dT$$

$$= -25,37\,T\Big|_{273}^{823} + 1,81\times10^{-2}\,\frac{T^2}{2}\Big|_{273}^{832}$$

$$= -25,37(823 - 273) + 1,81\times10^{-2}\left(\frac{(823)^2}{2} - \frac{(273)^2}{2}\right)$$

ومنه $\Delta H^\circ_{823} - \Delta H^\circ_{273} = -8,3\ KJ.mol^{-1}$

(5) تعيين ΔH°_f

حسب 3 و2 تشكل $N_2O_{(g)}$ انطلاقا من تشكل غاز ثاني أكسيد الكربون $\Delta H^\circ = -393,5\ KJ.mol^{-1}$ والمعادلة الكيميائية الموازنة التالية

$$C_{(graphit)} + 2N_2O_{(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + N_2\ominus_{(g)} \quad (2)$$

$$\Delta H^\circ = 557,5\ KJ$$

هو مجموع تشكل 3 و2 الطاقوية بـ (x) ونكتب المعادلة الكيميائية التالية

$$N_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{(g)} \qquad \Delta H^\circ_1 : (x)\ KJ.mol^{-1} \quad (2)$$

نكتب الآن المعادلة الكيميائية الموازنة لتشكل $CO_{2(g)}$ من المواد البسيطة المكونة له

$$C_{(gr)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H^\circ_2 = -393,5\ KJ.mol^{-1} \quad (3)$$

يمكن الحصول على المعادلة (1) من المعادلتين (2) و(3) وتمثل هذا العزم أن نضرب المعادلة (2) بـ (2) ثم نطرح المعادلة الناتجة من المعادلة (3) ونحصل على

$$C_{(gr)} + 2N_2O_{(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2N_{2(g)} \quad \Delta H^\circ = -393,3 - 2x\ KJ \quad (4)$$

$-393,3 - 2x = 557,5$ بالطبع نجد أن

$\Rightarrow \Delta H^\circ = x = 82,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

ب) طريقة ⑥

عبر التحول الآتي هي ΔH° نظريا تفاعل احتراق الميثان

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$$

علما بأن إنثالبيا تشكل كل من $CH_{4(g)}$ و $H_2O_{(g)}$ و $CO_{2(g)}$ تساوي بالترتيب $-74,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ، $-241,8$ ، $-393,5$

الحل :-

نكتب المعادلات تشكل كل من

$$C_{(gr)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H_1^\circ = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)} \quad \Delta H_2^\circ = -241,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$C_{(gr)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow CH_{4(g)} \quad \Delta H_3^\circ = -74,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

فإذا جمعنا المعادلة ① مع المعادلة ② بعد عزوبها بـ 2 ثم طرحنا من المعادلة الناتجة المعادلة ③ حصلنا على المعادلة الكيميائية الكلية للتفاعل الذي يهمنا

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$$

تابع

$$\Delta H^\circ = -393,5 + 2(-241,8) - (-74,9)$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ = -802,2 \text{ kJ}$$

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \quad , \quad \Delta H_1^\circ$$

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O \quad , \quad 2\Delta H_2^\circ$$

$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2 \quad , \quad -\Delta H_3^\circ$$

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

$$\Delta H_1^\circ + 2\Delta H_2^\circ - \Delta H_3^\circ = \Delta H^\circ$$

ج) طريقة ⑦

حسب قيمتي ΔH_{298}° لتفاعل تحول الجلوكوز الذي يحويان في الجسم

أ. $C_6H_{12}O_{6(cr)} \longrightarrow 2C_2H_5OH_{(l)} + 2CO_{2(g)}$

ب. $C_6H_{12}O_{6(cr)} + 6O_{2(g)} \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$

ج. أي من التفاعلين الذي حررين يقدم للجسم طاقة أكبر ؟

الجواب

أ. $\Delta H^\circ_r = \sum \Delta H^\circ_{\text{نواتج}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{متفاعلات}}$

$= (2\Delta H^\circ_{CO_2} + 2\Delta H^\circ_{C_2H_5OH}) - (\Delta H^\circ_{C_6H_{12}O_6})$

$= 2(-393,5) + 2(-277,6) - (-1273)$

$\Rightarrow \Delta H^\circ_r = -69,2\ kJ.mol^{-1}$

ب. بنفس الطريقة نجد أن

$\Delta H^\circ_{(1)} = 6\Delta H^\circ_{CO_2} + 6\Delta H^\circ_{H_2O(l)} - \Delta H^\circ_{C_6H_{12}O_6(cr)} - 6\Delta H^\circ_{O_2}$

$= 6(-393,5) + 6(-285,8) - (-1273)$

$\Rightarrow \Delta H^\circ_{(1)} = -2802,8\ kJ.mol^{-1}$

إذن التفاعل ب يحرر طاقة أكبر للجسم

تمرين ③

أحسب ΔH°_{298}

أ. $C_2H_{6(g)} + \frac{7}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)}$

ب. $C_6H_6 + \frac{15}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$

الحل

أ. $\Delta H^\circ_r = \sum \Delta H^\circ_{\text{نواتج}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{متفاعلات}}$

$\Delta H^\circ_r = (2\Delta H^\circ_{CO_2} + 3\Delta H^\circ_{H_2O}) - (\Delta H^\circ_{C_2H_6} + \frac{7}{2}\Delta H^\circ_{O_2})$

$= 2(-393,5) + 3(241,8) - (-289,7)$

$\Delta H^\circ_{298} = 222,4\ kJ$

$\Delta H^\circ_{298} = -1122,7\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta H^\circ_r = \sum H^\circ_{\text{نواتج}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{متفاعلات}}$

$\Delta H^\circ_{298} = [6(-393,5) + 3(-285,81)] - [82,9 + 0]$

$\Delta H^\circ_{298} = -3301,3\ kJ.mol^{-1}$

تمرين 9

أحسب ΔH°_{298} تشكل $MgCO_3(cr)$ في الحالة 298 مطلقة

نستعين بالمعادلات التالية

$\Delta H^\circ_{298} = -393,5\ KJ$; $C_{(graphite)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$

$\Delta H^\circ_{298} = -1203,6\ KJ$; $2Mg_{(cr)} + O_{2(g)} \rightarrow 2MgO_{(cr)}$

$\Delta H^\circ_{298} = -117,7\ KJ$; $MgO_{(cr)} + CO_{2(g)} \rightarrow MgCO_{3(cr)}$

الحل:

$C_{(gr)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$, $\Delta H^\circ_{298} = -393,5\ KJ$

$2Mg_{(cr)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2MgO_{(cr)}$, $\Delta H^\circ_{298} = -1203,6\ KJ$

$MgO_{(cr)} + CO_{2(g)} \longrightarrow MgCO_{3(cr)}$, $\Delta H^\circ_{298} = -117,7\ KJ$

$C_{(gr)} + O_{2(g)} + Mg_{(cr)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} + MgO_{(cr)} + CO_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + MgO_{(cr)} + MgCO_{3(cr)}$, $-393,5 - \frac{1203,6}{2}$

$-393,5 - \frac{1203,6}{2} - 117,7\ KJ = ?$

$C_{gr} + \frac{3}{2}O_{2(g)} + Mg_{(cr)} \rightarrow MgCO_{3(cr)}$, $\Delta H^\circ_{298} = -393,5 - \frac{1203,6}{2} - 117,7$

$\Rightarrow \Delta H^\circ_{298(MgCO_3)} = -1113\ KJ$

تمرين 10

أحسب ΔH°_{298}

$FeO_{(cr)} + H_{2(g)} = Fe_{(cr)} + H_2O$

ولكي ننطلق من المعادلات التالية، $H_2O_{(g)}$ لتشكل ΔH°_{298}

$FeO_{(cr)} + CO_{(g)} \longrightarrow Fe_{(cr)} + CO_{2(g)}$, $\Delta H^\circ_{298} = -18,2\ KJ$

$2CO_{(g)} + O_2 \longrightarrow 2CO_2$, $\Delta H^\circ_{298} = -566\ KJ$

الحل:

نبقى متابعة الحل بالمعادلات من المعادلات التالية (*)

$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)}$ $\Delta H^\circ_{298} = -241,8\ KJ$

$FeO_{(cr)} + CO_{2(g)} \longrightarrow Fe_{(cr)} + CO_{2(g)}$, $\Delta H^\circ_{298} = -18,2\ KJ$

$2CO_{(g)} + O_2 \longrightarrow 2CO_2$, $\Delta H^\circ_{298} = -566\ KJ$