La thermodynamique الديناميكا الحرارية

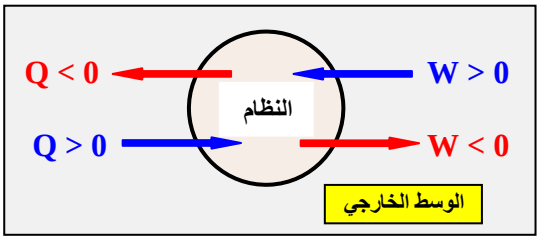
مقدمة

يفسر علم الديناميكا الحرارية (*Thermodynamique*) بأنه علم يدرس تحولات المادة من نضام إلى آخر، وتكون هذه الأنظمة مقيدة بعوامل قابلة للتغير (الضغط - الحرارة) مما يسمح بحدوث تبادلات طاقوية بين هذه الأنظمة. لذلك فيمكن أن تتحول كمية الحرارة إلى عمل ميكانيكي خلال تحول المادة من أجل حدوث الانتقال أو التبادل الطاقوي.
كما تعتبر الكيمياء الحرارية (*Thermochimie*) فرع للديناميكا الحرارية، فالكيمياء الحرارية تهتم بالتبادلات الحرارية التي تحدث خلال التفاعلات الكيميائية.

1. أنظمة الديناميكا الحرارية

1.1. تعريف النظام

النظام الديناميكي الحراري يتألف من مركبات و عناصر عامة تكون دقيقة، هذا النظام قد يكون متصل أو غير متصل بالجو الذي لا يمثل جزء من النظام لكن يمكن أن يتبادلان فيما بينهما، غالبا ما يكون النظام عرضة لعوامل خارجية تعمل على تغيير التوازن أو تغيير العوامل المشكلة له، فمثلا لو أنك نفخت كرة وتركتها لمدة فإن الحجم سيتغير بفعل تغير درجة حرارة الجو و الضغط.
- إذا كان لدينا نظام ديناميكي حراري فان العمل W و كمية الحرارة Q يأخذان إشارات مختلفة حسب الحالة.



- كل ما يدخل النظام يعتبر موجب (اكتساب) وكل ما يخرج من النظام فهو سالب (تحرير).
- يعتبر العمل W سالب و كمية الحرارة Q موجبة إذا قدم النظام عمل إلى الوسط الخارجي، كما يعتبر العمل موجب W و كمية الحرارة Q سالبة إذا تلقى النظام عمل من الوسط الخارجي.

2.1. مختلف حالات النظام

أ) النظام المفتوح (systéme ouvert): هو النظام الذي يتبادل المادة و الطاقة مع الوسط الخارجي مثل تفاعل كيميائي معرض للهواء.
ب) النظام المغلق (systéme fermé): هو النظام الذي يتبادل الطاقة ولا يتبادل المادة مع الوسط الخارجي مثل غليان الماء داخل دورق مغلق.
ج) النظام المعزول (systéme isolé): هو النظام الذي لا يتبادل الطاقة ولا المادة مع الوسط الخارجي مثل الترموس (الكاظم).

3.1. حالة النظام (Système d'état)

تتميز حالة النظام بعدة متغيرات مثل (P,V,T,n...) نطلق على هذه المعاملات بمتغيرات الحالة (*variable d'état*)، لهذه المتغيرات قيم حسابية يمكن أن تغير حالة المادة.

فمثلا يكون 1 mol من غاز يشغل حجم V=22,4L عند الشروط النظامية P = 1atm و T = 273°C

4.1. متغيرات الحالة (variables d'état)

تكون متغيرات الحالة (درجة الحرارة، الضغط، عدد المولات، الحجم) متعلقة ببعضها البعض، لذلك تربطها علاقة تسمى بمعادلة الحالة (*Equation d'état*).

تكون معادلة الحالة للغازات المثالية كالتالي:

$$PV = nRT$$

P: الضغط **T** : درجة الحرارة **V** : الحجم
n: عدد المولات **R**: ثابت الغازات المثالية

R = 8,314 J / (mol.K)
R = 2 cal / (mol.K)
R = 0,082 L.atm / (mol.K)

- وحدات القياس
  - n عدد المولات : المول mol
  - V الحجم : m^3 حيث $1m^3 = 1000\ L$ et $1L = 1000\ cm^3$
  - T درجة الحرارة : الكالفن K حيث $T(K) = T(°C) + 273$
  - P الضغط : باسكال Pa حيث $1atm = 1,01325\ bar = 1,01325.10^5\ Pa = 760\ mm\ de\ Hg$

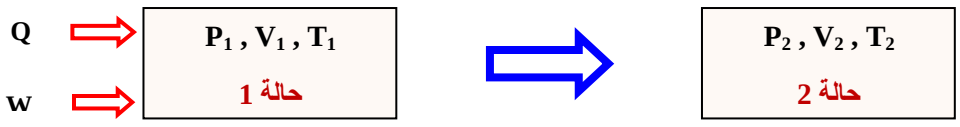
تطبيق: ما هو حجم 1 mol من غاز مثالي في الشروط النظامية (P=1atm , T=273 K)

$PV = nRT \Rightarrow V = nRT / P \Rightarrow V = (2 \times 8,314 \times 273) / (1,01325.10^5)\ m^3$

$\Rightarrow V = 22,4 \times 10^{-3}\ m^3 \Rightarrow$ **V = 22,4 L**

5.1. التبادل الطاقوي بين حالة و أخرى

بانتقال الطاقة بين النظام و الوسط الخارجي تتغير حالة النظام من حالة توازن 1 إلى حالة توازن 2



مثال: تحديد قيمة الحجم المولي لغاز مثالي في الحالة P = 1atm ; T = 45°C

الحالة -1-
$P_1 = 1$ atm
$T_1 = 0+273 = 273$ K
$V_1 = 22,4$ L

⇦

الحالة -2-
$P_2 = 1$ atm
$T_2 = 45+273 = 318$ K
$V_2 = ?$ L

بتطبيق قانون الغازات المثالية:

$PV = nRT$ et $n = Cte$ et $R = Cte$ ==> $nR = Cte$ ==> $n_1R_1 = n_2R_2$ ==> $P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2$

$P_1 = P_2$ ==> $V_1 / T_1 = V_2 / T_2$ ==> $V_2 = V_1 . T_2 / T_1$ ==> $V_2 = 26$ L

6.1. تحولات النظام

عامة في الديناميكا الحرارية يوجد نوعين من التحولات.

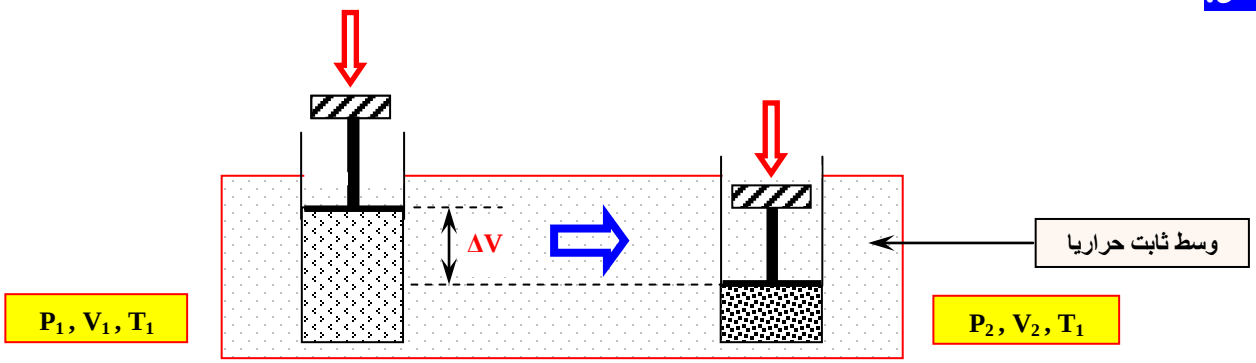
- **تحولات تلقائية:** و هي العمليات التي تحدث ذاتيا دون الحاجة لتغيير خواص المواد المكونة للنظام أو تغيير الظروف(الضغط أو درجة الحرارة). تكون هذه التفاعلات سريعة و غير عكوسة (*Irréversibles*).
- **تحولات لا تلقائية:** و هي العمليات التي تحدث عكس اتجاه العملية التلقائية، و في هذه الحالة لابد من التدخل الخارجي لتغيير الظروف أو خواص النظام، و تكون هذه التفاعلات بطيئة و عكوسة (*Réversibles*) ، نميز في التفاعلات اللاتلقائية أربع تحولات.

1.6.1. تحول تحت درجة حرارة ثابتة (Transformation isotherme):

نعبر عن هذه العملية بتحول المادة من حالة 1 إلى حالة 2 أين يتغير كل من الضغط **P** و الحجم **V** لكن تبقى درجة الحرارة هي نفسها بين الحالتين $T_1=T_2$ ، (T=Cste).
خلال هذا التحول يحافظ النظام على طاقته الداخلية **U** و التي لا تتعلق إلا بالحرارة، و ما دامت حرارة النظام ثابتة خلال التحول بين الحالتين فإن التغير في الطاقة الداخلية **ΔU** النظام بين الحالتين يكون معدوما **ΔU=0**.

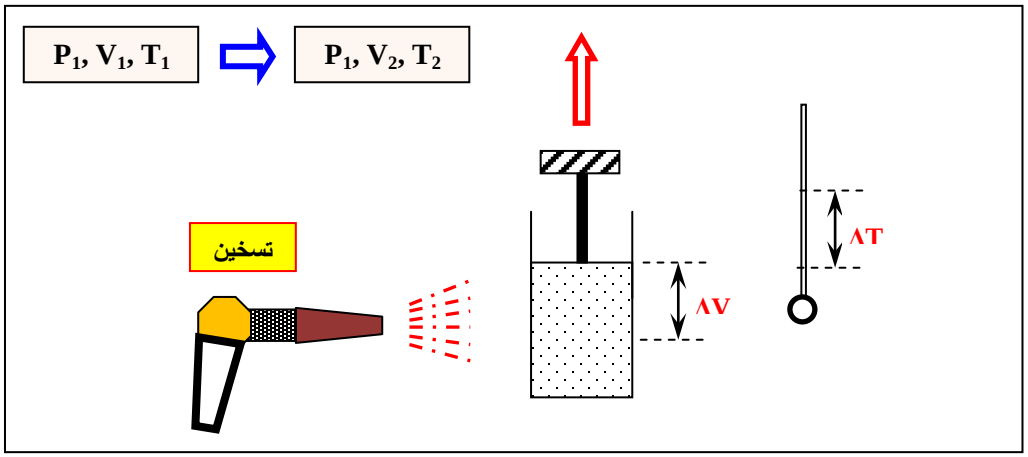
$$T_1 = T_2 \quad ==> \quad \Delta U = U_1 - U_2 = 0$$

مثال:

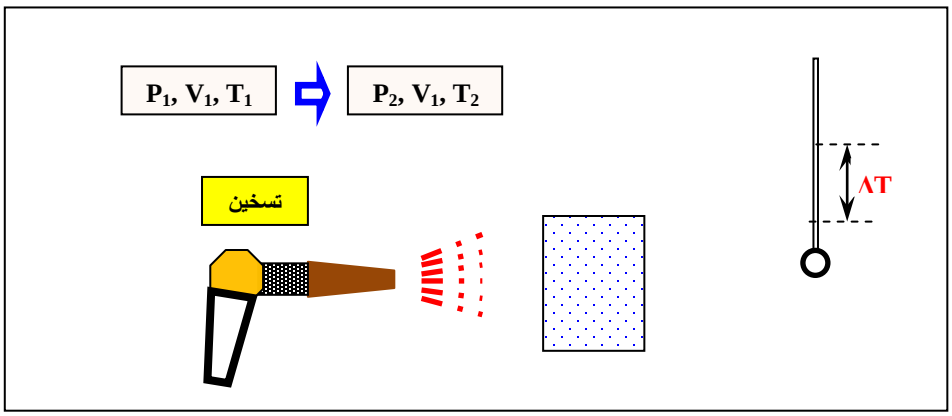


خلال هذه الحالة كل العمل W الممتص من طرف النظام يحرر على شكل كمية حرارة Q.

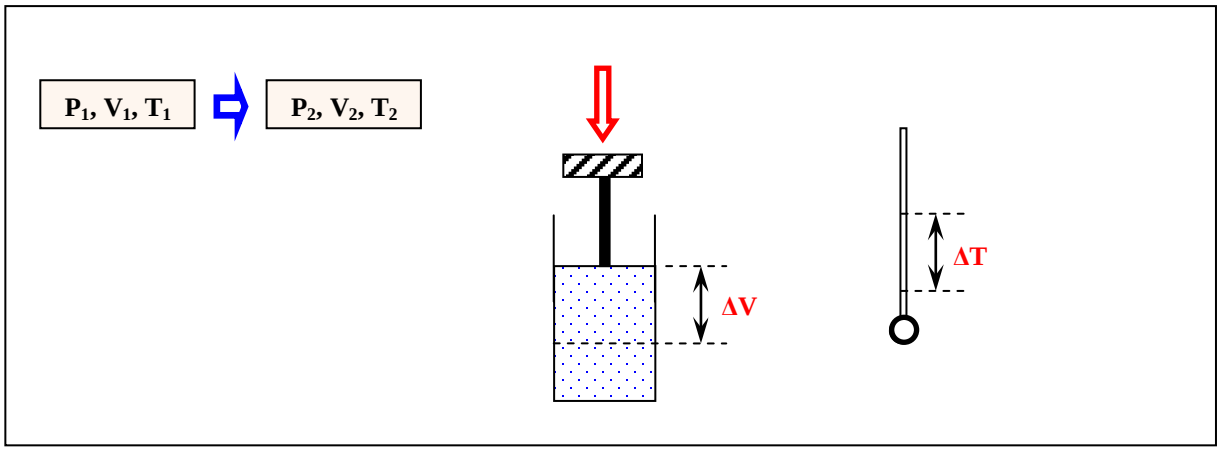
2.6.1. تحول تحت ضغط ثابت (Transformation isobare): نعبر عن هذه العملية بتحول المادة من حالة 1 إلى حالة 2 أين يتغير كل من الحجم **V** و درجة الحرارة **T** لكن يبقى الضغط هو نفسه بين الحالتين **$P_1 = P_2$**، (P=Cste).



3.6.1. تحول تحت حجم ثابت (Transformation isochore): نعبر عن هذه العملية بتحول المادة من حالة 1 إلى حالة 2 أين يتغير كل من الضغط **P** و درجة الحرارة **T** لكن يبقى الحجم **V** هو نفسه بين الحالتين أي **$V_1 = V_2$**، (V=Cste).
لذلك يصبح التغير في الطاقة الداخلية هو كمية الحرارة المكتسبة **$\Delta U = Q$** أما العمل فهو معدوم **$W = 0$**



4.6.1. التحول الأديابـاتيكي (Transformation adiabatique): نعبر عن هذه العملية بتحول المادة من حالة 1 إلى حالة 2 في نظام معزول، لذلك لا يتبادل النظام الحرارة مع الوسط الخارجي و تصبح كمية الحرارة معدومة Q=0



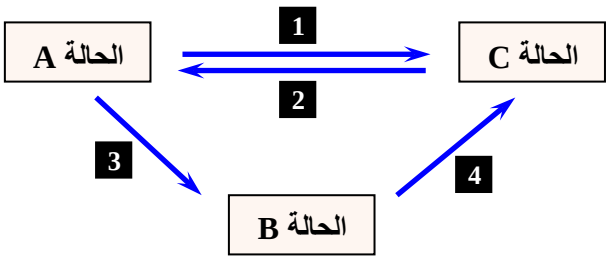
7.1. دوال الحالة (Fonction d'état)

يمكن تفسير دالة حالة بأنها تحول كيميائي يأخذ مسارات مختلفة في الانتقال إلى نقطة التحول و الرجوع إلى الحالة الابتدائية فمثلا قمنا بضغط غاز إلى سائل وبعد التبريد تحول إلى صلب فإن هذا الأخير يمكنه التحول مباشرة إلى غاز دون المرور على الحالة السائلة، و بالتالي فإن تغير الطاقة الداخلية للنظام هو نفسه في حالتي التحول و تعتبر دالة حالة. أما العمل فهو متعلق بالانتقال و لا يعتبر دالة حالة. كذلك يمكن اعتبار الضغط و الحجم و درجة الحرارة ... دوال حالة.

مثال:

الطاقة الداخلية للتفاعل **U**

.



$$\Delta U_1 = -\Delta U_2 = \Delta U_3 + \Delta U_4$$

2. مظاهر الطاقة في التفاعلات الكيميائية

في حالة تحول النظام من حالة-1- إلى حالة-2- بفعل تبادل كمية حرارة Q أو عمل **W** أو حرارة وعمل **W+Q** فإن النظام سيغير من طاقته الداخلية **U** ($U_1 => U_2$) ، و نمثل ذلك بالعلاقة العامة التالية:

$$\Delta U = W + Q$$

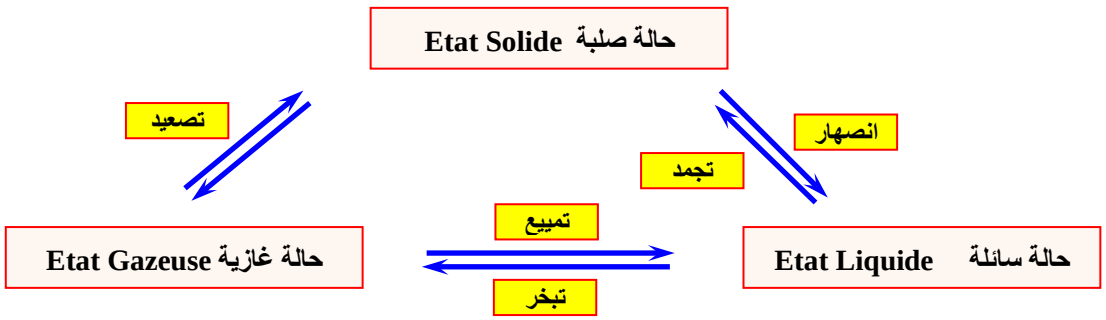
1.2. كمية الحرارة Q

يمكن للنظام أن يحرر كمية الحرارة إلى الوسط الخارجي (مثل تفاعل ناشر للحرارة) أو يكتسب كمية حرارة من الوسط الخارجي (مثل تفاعل ماص للحرارة)، وتكون هذه التبادلات لها فعالية على تحول طبيعة المادة داخل النظام.

1.1.2. الحالات الفيزيائية الناجمة عن التبادل الحراري

إذا تبادل النظام كمية الحرارة مع الوسط الخارجي ستتغير درجة حرارة النظام **T** أو تتغير الحالة الفيزيائية للنظام (سائل <=> غاز).

- **امتصاص الحرارة** ==> ارتفاع درجة حرارة النظام (تبخر *évaporation* – انصهار *fusion* – تصعيد *sublimation*)
- **نشـــــر الحرارة** ==> انخفاض درجة حرارة النظام (تجمد *congélation* – تمييع *liquéfaction*)



2.1.2. علاقة كمية الحرارة

أ- إذا تغيرت درجة الحرارة T: نعبر عن تبادل عنصري لكمية الحرارة dQ بأنه ارتفاع أو انخفاض عنصري (جزئي) **dT** لدرجة الحرارة.

$$dQ = C \cdot dT$$

dQ: الحرارة العنصرية
dT: الفرق العنصري لدرجة الحرارة
C: السعة الحرارية (*Capacité Calorifique*) وحدتها (J/ K)

السعة الحرارية **C**: هي كمية الحرارة التي يتبادلها النظام عندما تتغير درجة الحرارة **T** بـ 1°C.

عموما نعبر عن كمية الحرارة بالعلاقة التالية: $\mathbf{Q = m . c . \Delta T}$ حيث: $\mathbf{Q = C . \Delta T}$ و $\mathbf{C = m . c}$

Q: كمية الحرارة (J)
m: الكتلة (Kg ou g)
ΔT: التغير في درجة الحرارة
c: الحرارة الكتلية (J/g.K) أو (J/Kg.K)

يمكن لـ **C** أن تأخذ اسم السعة الحرارية المولية، لذلك تصبح علاقة كمية الحرارة

$$\mathbf{dQ = n. C . dT \quad => \quad Q = n. C . \Delta T}$$

n: عدد المولات (mol)
C: السعة الحرارية (J/mol.K)

ب)- إذا تغيرت الحالة الفيزيائية: نستعمل في هذه الحالة قانون كمية الحرارة والذي لا يتعلق بمجال الحرارة و إنما بنقطة التحول الفيزيائي المادة وفقا للعلاقة التالية:

$\mathbf{Q = n . L}$ أو $\mathbf{Q = m . L}$

Q: كمية الحرارة (J)
m: الكتلة (Kg ou g)
n: عدد المولات (mol)
L: حرارة تغير الحالة الفيزيائية لمول واحد من المادة (J/mol) أو لواحد g 1 من المادة (J/g)

3.1.2. إشارة كمية الحرارة

خلال التفاعلات الكيميائية يمكن أن تنشر أو تمتص حرارة مع ظهور النواتج، أو تظهر النواتج من دون أن تتغير درجة الحرارة. لذلك نميز ثلاث أنواع من التفاعلات بالنسبة للآلية الحرارية.

أ)- تفاعلات ناشرة للحرارة (Réactions exothermiques): تقوم هذه التفاعلات بنشر حرارة نحو الوسط الخارجي فتصبح إشارة كمية حرارة التفاعل سالبة (Q<0) .

مثال:

$$\mathbf{H_{2\,(g)} + 1/2\ O_{2\,(g)} \Rightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H = -241{,}8\ kJ}$$

ب)- تفاعلات ماصة للحرارة (Réactions endothermiques): تقوم هذه التفاعلات بامتصاص حرارة من الوسط الخارجي فتصبح إشارة كمية حرارة التفاعل موجبة (Q>0).

مثال: $C_{(s)} + 2\,H_{2\,(g)} + 1/2\,O_{2\,(g)} \Rightarrow CH_3OH_{(l)} \quad \Delta H = +638{,}8\ kJ$

ج)- تفاعلات لا حرارية (Réactions athermiques): هذه التفاعلات لا تتبادل الحرارة من الوسط الخارجي فتصبح قيمة كمية حرارة التفاعل معدومة (Q=0).

مثال: $HCOOH + CH_3OH \rightleftharpoons HCOOCH_3 + H_2O$

4.1.2. جهاز قياس كمية الحرارة

يستعمل المسعر الحراري (*calorimètre*) من أجل قياس كمية الحرارة، نحقق العملية بوضع كتلة معلومة m_1 من المركب الأول في المسعر و نسجل درجة حرارة هذا المركب T_1 ثم نضيف كتلة معلومة m_2 من المركب الثاني و نسجل درجة حرارة المزيج **T** بعد التوازن الحراري بين المركبين.

نقيس كمية الحرارة باستعمال العلاقة $Q = m.\,c.\,\Delta T$

حيث: $c_{H2O} = 4{,}185\ J/g.K$ ، $\Delta T = T_2 - T_1$ ، $m = m_1 + m_2$

2.2. العمل W

خلال التحولات الكيميائية يمكن أن نعبر عن الطاقة المكتسبة أو المحررة بالعمل **W**. فمن أجل تغير عنصري **dV** حجمي يكون للعمل تغير عنصري **dW** ، و بالتالي فإن علاقة العمل التفاضلية تكون على الشكل التالي:

$$dW = -P\,dV$$

dW: العمل العنصري ; **P** هو الضغط (Pa وحدته الباسكال) ; **V:** الحجم (m^3)

- يقاس العمل بوحدة الجول (**J**: Joule)

نستطيع حساب العمل في حالة الغازات و يكون مهمل في حالة المواد الصلبة و السائلة، لأن في الحالة الصلبة و السائلة المواد غير قابلة للانضغاط.

1.2.2. علاقة العمل في الحالة الغازية

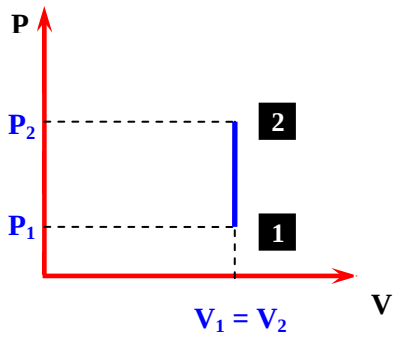
لنعتبر نظام مغلق فيكون 1 مول من غاز موجود في أسطوانة يتعرض للتحولات التالية.

أ)- تحول خلال حجم ثابت: $V = Cste$

$$dW = -PdV \Rightarrow W = -\int PdV$$

$$V = Cste \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow W = 0$$

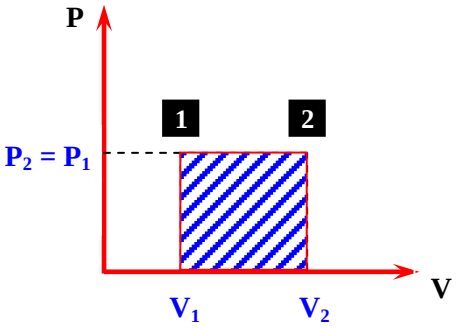
$$\mathbf{W = 0}$$



ب)- تحول خلال ضغط ثابت: $P = Cste$

$$dW = -PdV \quad et \quad P = Cste \Rightarrow W = -P(V_2 - V_1)$$

$$\mathbf{W = -P(V_2 - V_1)}$$



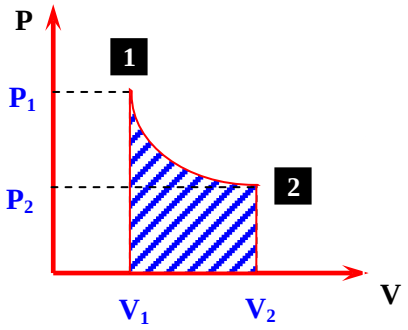
ج)- تحول خلال درجة حرارة ثابتة : $T = Cste$

$$dW = -PdV \Rightarrow W = -\int_{V1}^{V2} PdV \Rightarrow W = -\int_{V1}^{V2} \frac{nRT}{V} dV \Rightarrow W = -nRT \int_{V1}^{V2} \frac{dV}{V}$$

$$W = -nRT \log \frac{V_2}{V_1} = nRT \log \frac{V_1}{V_2}$$

$$T = Cste \Rightarrow nRT_1 = nRT_2 \Rightarrow P_1V_1 = P_2V_2$$

$$W = nRT\log\frac{V_1}{V_2} = nRT\log\frac{p_2}{P_1}$$



تطبيق: تتحول كمية n=0,41 mol من غاز مثالي من الحالة -1- إلى الحالة -2- خلال درجة حرارة ثابتة. أحسب الضغط النهائي P_2 و العمل المبذول **W** بالـ KJ ثم بالـ cal.

$P_1 = 5$ atm $V_1 = 2$ litre $T_1 = 298$ K	$P_2 = ?$ $V_2 = 10$ litre $T_2 = 298$ K

$$T = Cste \Rightarrow nRT_1 = nRT_2 \Rightarrow P_1V_1 = P_2V_2 \Rightarrow P_2 = P_1V_1/V_2 = 1\ atm$$

$P_2 = 1$ atm

$$dW = -PdV \Rightarrow W = -\int_{V1}^{V2} PdV \Rightarrow W = -\int_{V1}^{V2} \frac{nRT}{V}dV \Rightarrow W = -nRT\int_{V1}^{V2} \frac{dV}{V}$$

$$W = nRT\log\frac{V_1}{V_2} = nRT\log\frac{p_2}{P_1} \Rightarrow W = 0{,}41\,.\,8{,}314\,.\,298\log\frac{2}{10} = -1634{,}87\ J = -1{,}635\ KJ$$

$$1\ cal = 4{,}18\ J \Rightarrow W = -\frac{1634{,}87}{4{,}18}\ cal = -391{,}12\ cal$$

$W = -1{,}635$ KJ => $W = -391{,}12$ cal

3 . المبدأ الأول للديناميكا الحرارية

1.3. انحفاظ الطاقة

ينص قانون المبدأ الأول للديناميكا الحرارية على أن الطاقة تبقى محفوظة خلال التحولات داخل النظام المعزول، فالطاقة تتحول إلى شكل آخر لكن تبقى القيمة الجبرية هي نفسها و بالتالي يبقى مجموع كل قيم الطاقة معدوم. نعبر عن المجموع الطاقوي للنظام بالطاقة الداخلية و التي تبقى ثابتة U=Cste.
نعبر عن الطاقة الداخلية للنظام بالعلاقة التالية:

$$\Delta U = W + Q$$

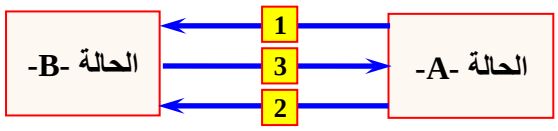
حيث: **ΔU:** التغير في الطاقة الداخلية - **W:** العمل المقدم من النظام أو على النظام - **Q:** كمية الحرارة التي يحررها أو يمتصها النظام

2.3. نص المبدأ الأول للديناميكا الحرارية

أثناء تحول النظام من حالة -1- إلى حالة -2- فإن مجموع العمل و كمية الحرارة للنظام لا يتعلق بالمسار و إنما بالحالة الابتدائية و الحالة النهائية.

3.3. الطاقة الداخلية ΔU

ليكن لدينا تحول نظام بين حالة -1- و حالة -2- عبر ثلاث مسارات مختلفة.



من أجل الانتقال من **الحالة -A-** إلى **الحالة -B-** يمكن للنظام المغلق أن يسلك المسار 1 أو 2 ثم العودة على المسار 3 ، تبعا لمبدأ انحفاظ الطاقة فان مجموع العمل و كمية الحرارة يبقى ثابت في أي مسار، لذلك نكتب:

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

$$\Rightarrow (W+Q)_{A-B} = 0$$

المجموع **(W+Q)** يمثل التغير في الطاقة الداخلية **ΔU** للنظام. كما تعتبر الطاقة الداخلية المجموع الطاقوي لجزيئات النظام مثل الطاقة الكامنة، الطاقة الحركية.... من هذه المعطيات نستطيع تحديد الطاقة الداخلية حسب طبيعة النظام:

- إذا كان النظام مغلق أو معزول فإن التغير في الطاقة الداخلية معدوم **ΔU=0**
- إذا كان لدينا تحول خلال حجم ثابت فان **ΔV=0** :

$$\Delta V = 0 \Rightarrow W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q_V = mc_v dT$$

- إذا كان التحول عكسي فان ضغط النظام P_{sys} يساوي الضغط الخارجي P_{ext}

$$W = -P\Delta V \quad => \quad \Delta U = Q_P - P\Delta V$$

ملاحظة: C_v السعة الحرارية عند حجم ثابت، C_P السعة الحرارية عند ضغط ثابت

4.3. الأنطالبي H

لنعتبر Q_p كمية الحرارة المتبادلة خلال التفاعلات التي تحدث عند ضغط ثابت (الضغط الجوي).

$$\Delta U = Q_P + W \quad => \quad \Delta U = Q_P - P\Delta V \quad => \quad Q_P = \Delta U + P\Delta V = (U_f - U_i) + P(V_f - V_i)$$

$$=> \quad Q_p = (U_f + PV_f) - (U_i + PV_i) = \Delta H$$

نعتبر الحرارة المتبادلة عند ظغط ثابت Q_p هي تغير الأنطالبي ΔH

$$=> \quad H = U + PV \quad ; \quad \Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad ; \quad \Delta H = Q_P = m.c_P.\Delta T$$

ΔH: التغير في الأنطالبي (J/mol)

5.3. طاقة التفاعل خلال مختلف تحولات النظام :

1.5.3. تحول تحت ضغط ثابت

$$P = Cste \quad => \quad \Delta H = Q_P = m.c_P.\Delta T \quad => \quad \Delta H = m.c_P.\Delta T$$

2.5.3. تحول تحت حجم ثابت

$$V = Cste \quad => \quad W = 0 \quad => \quad \Delta U = Q_V = m.c_V.\Delta T \quad => \quad \Delta U = m.c_V.\Delta T$$

3.5.3. التحول في النظام الأدياباتيكي

خلال التحول في النظام المعزول لا يوجد تبادل حراري مع الوسط الخارجي

$$Q = 0 \quad => \quad \Delta U = W \quad => \quad \Delta U = W$$

3.5.3. العلاقة بين ΔH و ΔU و بين Q_P و Q_V

$$H = U + PV \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta n_g.R.T \Rightarrow Q_P = Q_V + \Delta n_g.R.T$$

$\Delta n_g = n_r - n_p$ هو مقدار التغير لعدد مولات الغاز الابتدائية و النهائية

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g.R.T \Rightarrow Q_P = Q_V + \Delta n_g.R.T$$

تطبيق: أكتب تفاعل احتراق الإيثان ثم أحسب التغير في الطاقة الداخلية عند الدرجة 25°C . ΔH=-373,8 kcal/mol

يعتبر الماء سائل أما العناصر الأخرى فتكون في الحالة الغازية

▪ **الحـــل:**

$$C_2H_{6\,(g)} + 7/2\ O_{2\,(g)} \Rightarrow 2\ CO_{2\,(g)} + 3\ H_2O_{(l)} \quad \Delta H = -373,8\ kcal$$

$\Delta n_g = 2 - (1+7/2) = -2,5$ mol

$\Delta U = \Delta H - \Delta n_g . RT \Rightarrow \Delta U = -373,8 . 4,18.10^{+3} + 2,5 . 8,314 . 298 = -1568,5$ Kj/mol

$$\Delta U = -1556,29\ Kj/mol$$

6.3. السعة الحرارية

1.6.3. تعريف السعة الحرارية

أ)- السعة الحرارية (C) Capacité calorifique: هي كمية الحرارة اللازمة لزيادة حرارة المادة بـ 1°C وحدت قياسها (J/K)

ب)- السعة الحرارية الكتلية (c) Chaleur massique: هي كمية الحرارة اللازمة لزيادة حرارة 1kg من المادة بـ 1°C وحدت قياسها (J/kg.K).

ج)- السعة الحرارية المولية (C) Capacité calorifique molaire : هي كمية الحرارة اللازمة لزيادة حرارة 1 mol من المادة بـ 1°C وحدت قياسها (J/mol.K)

2.6.3. السعة الحرارية عند ثبات متغيرات الحالة

أ)- السعة الحرارية عند حجم ثابت (Cv): تحول مول من غاز مثالي عند حجم ثابت و فقا للمبدأ الأول للديناميكا الحرارية لدينا

$$Q_v = \Delta U = C_v \Delta T \Rightarrow C_v = Q_v/\Delta T = \Delta U / \Delta T$$

$$C_v = Q_v/\Delta T = \Delta U / \Delta T$$

Q_v: كمية الحرارة عند حجم ثابت ΔU: التغير في الطاقة الداخلية Δt: الفرق في درجة الحرارة

ب)- السعة الحرارية عند ضغط ثابت (Cp): استنادا إلى قانون المبدأ الأول لدينا

$$Q_P = \Delta H = C_P \Delta T \implies C_P = Q_P/\Delta T = \Delta H / \Delta T$$

$$\boxed{C_P = Q_P/\Delta T = \Delta H / \Delta T}$$

ج)- العلاقة بين Cp و Cv: إذا تحول غاز مثالي من حالة A إلى حالة B

تحول تحت ضغط ثابت يكون $dU = dQp + dW$, $dQp = CpdT$ et $dW = - pdV \implies dU = CpdT - pdV$

لدينا

$PV = nRT \implies PdV + VdP = nRdT \implies PdV = nRdT \quad (dP = 0)$

$\implies dU = CpdT - nRdT$

تحول تحت حجم ثابت يكون لدينا $dU = CvdT$

$\implies dU = CpdT - nRdT$

$CvdT = CpdT - nRdT \implies \boxed{Cp - Cv = n.R}$

تسمى هذه العلاقة بعلاقة **ماير**

1.4. علاقة كيرشوف Kirchhoff

باستعمال علاقة كيرشوف يمكن حساب تغير الانطالبي **ΔH** بتغير درجة الحرارة انطلاقا من الحالة المعيارية.

$$\Delta H^o_T = \Delta H^o_{To} + \int_{To}^{T} \left(\sum Cp_{produits} - \sum Cp_{réactifs}\right) dT$$

الحالة المعيارية Etat standard: نعبر عن الحالة المعيارية لجسم نقي بالحالة الفيزيائية التي يكون فيها مستقر تحت الظغط و درجة الحرارة العاديين (P=1atm , T=298°C)، كما يرمز لأنطالبي الحالة المعيارية بـ ΔH^o_{298}

2.4. أنطالبي التشكل ΔH^o_f Enthalpie de formation

نعبر عن أنطالبي تشكل مركب كيميائي بأنطالبي تشكل 1 مول من هذا المركب باستعمال مكوناته أو عناصره الكيميائية في الحالة المعيارية.

- عموما الأنطالبي المعيارية للأجسام النقية تكون معدومة مثل (H^+, O_2, $C_{graphite}$...)

مثال: تشكل الميثانول

$$\boxed{C_{(s)} + 2\,H_{2(g)} + 1/2\,O_{2(g)} \implies CH_3OH_{(l)} \qquad \Delta H = +\,638{,}8\ kJ}$$

3.4. أنطالبي تغير الحالة

1.3.4. الانصهار:	(صلب ==> سائل)	يرمز لانطالبي الانصهار بـ	L_{fus} أو ΔH^{o}_{fus}
2.3.4. التبخـــر:	(سائل ==> غـــاز)	يرمز لانطالبي التبخر بـ	L_{vap} أو ΔH^{o}_{vap}
3.3.4. التجمـــد:	(سائل ==> صلـب)	يرمز لانطالبي التجمد بـ	L_{cong} أو ΔH^{o}_{cong}
4.3.4. التمـــييع:	(غاز ==> سائـل)	يرمز لانطالبي التمييع بـ	L_{liq} أو ΔH^{o}_{liq}
5.3.4. التصعـيد:	(صلب ==> غـاز)	يرمز لانطالبي التصعيد بـ	L_{sub} أو ΔH^{o}_{sub}

- أنطالبي التحول الفيزيائي و أنطالبي التحول العكسي متساويان في القيمة الجبرية لكن يختلفان في الإشارة $\Delta H_{fus} = - \Delta H_{cong}$

4.4. قانون هس Loi de Hess

قانون هس علاقة حسابية تسمح بتحديد أنطالبي أي تفاعل كيميائي يصعب تحديدها تجريبيا، كما يعتبر هذا القانون من أهم تطبيقات المبدأ الأول للديناميكا الحرارية

1.4.4. تحديد أنطالبي التفاعل باستعمال انطالبي التشكل المعيارية

ليكن تفاعل كيمائي من الشكل التالي: $\mathbf{aA + bB \Longrightarrow cC + dD}$

نعبر عن انطالبي هذا التفاعل بالعلاقة التالية:

$$\Delta H^{\circ}_{r} = [\, c\Delta H^{\circ}_{f(C)} + d\Delta H^{\circ}_{f(D)} \,] - [\, a\Delta H^{\circ}_{f(A)} + b\Delta H^{\circ}_{f(B)} \,]$$

$$\Rightarrow \Delta H^{o}_{r} = \sum \Delta H^{o}_{f}\ (\text{produits}) - \sum \Delta H^{o}_{f}\ (\text{réactifs})$$

ΔH°_{r}: الانطالبي المعياري للتفاعل ، ΔH°_{f}: الانطالبي المعياري للتشكل

تطبيق: باستعمال قيم الجدول أحسب انطالبي التفاعل التالي:

المركب	$CH_3OH_{(l)}$	$O_{2\,(g)}$	$CO_{2\,(g)}$	$H_2O_{(g)}$
ΔH°_{f} (KJ/mol)	638,8	0	393,5	- 241,8

$$CH_3OH_{(l)} + 3/2\ O_{2\,(g)} \Longrightarrow CO_{2\,(g)} + 2\ H_2O_{(g)}$$

▪ الحل:

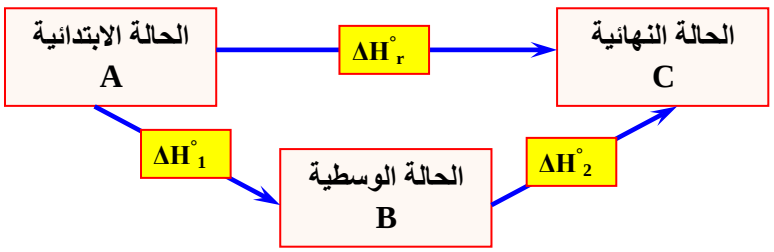
$\Delta H^\circ_r = [\Delta H^\circ_{f(CO2)} + 2\Delta H^\circ_{f(H2O)}] - [\Delta H^\circ_{f(CH3OH)} + 3/2\Delta H^\circ_{f(O2)}]$

⇨ $\Delta H^\circ_r = [393,5 + 2.(-241,8)] - [638,8 + 3/2.0] = -1515,9$ KJ/mol

$\Delta H^\circ_r = -1515,9$ KJ/mol

- هذا التفاعل ناشر للحرارة

2.4.4. تحديد أنطالبي التفاعل باستعمال انطالبي التفاعل الوسطي



في هذه الحالة يكتب قانون هس على الشكل التالي:

$$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2$$

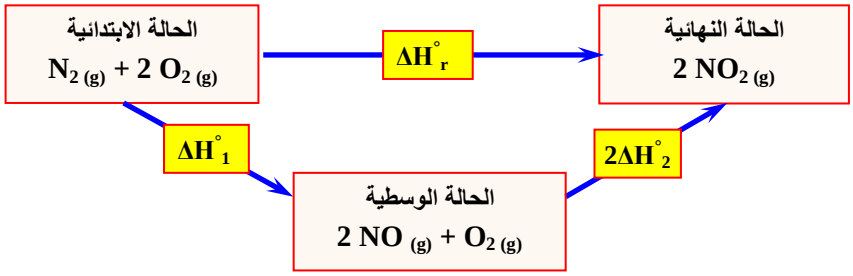
تطبيق: أحسب انطالبي التفاعل التالي: $N_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \Rightarrow 2\,NO_{(g)}$

إذا علمت أن:

$NO_{(g)} + 1/2\,O_{2\,(g)} \Rightarrow NO_{2\,(g)}$ $\Delta H = -56,6$ kJ/mol

$N_{2\,(g)} + 2\,O_{2\,(g)} \Rightarrow 2\,NO_{2\,(g)}$ $\Delta H = +33,8$ kJ/mol

▪ الحل:



من المخطط يكون لدينا:

$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_1 + 2\,\Delta H^\circ_2 \Rightarrow \Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_r - 2\,\Delta H^\circ_2 \Rightarrow \Delta H^\circ_1 = +33{,}8 - 2.(-56{,}6) = +147$ KJ/mol

$$\boldsymbol{\Delta H^\circ_r = +147\ KJ/mol}$$

5.4. طاقة الربط

التفاعل يحتاج تفكيك الروابط الموجودة بين ذرات المركبات المتفاعلة ثم ارتباط الذرات بشكل آخر من أجل تشكيل النواتج، لذلك يمكن حساب أنطالبي التفاعل باستعمال طاقات الربط لمركبات التفاعل (المتفاعلات و النواتج).

- إذا كان لدينا جزيء X-Y متركب من ذرتين X و Y فان تشكيل هذا الجزيء يحتاج إلى طاقة ربط $\boldsymbol{\Delta H^\circ_{f(X-Y)}}$ و تفكيك هذا الجزيء يحتاج إلى طاقة تفكك $\boldsymbol{\Delta H^\circ_{d(X-Y)}}$.

- $\boldsymbol{\Delta H^\circ_{f(X-Y)}}$: طاقة الربط *Enthalpie standard de liaison* و تكون دائما سالبة $(\Delta H^\circ_{f(X-Y)} < 0)$
- $\boldsymbol{\Delta H^\circ_{d(X-Y)}}$: طاقة التفكك *Enthalpie standard de dissociation* و تكون دائما موجبة $(\Delta H^\circ_{d(X-Y)} > 0)$

تكون علاقة انطالبي التفاعل بدلالة طاقات الربط على الشكل التالي:

$$\boldsymbol{\Delta H^o_r = \sum \Delta H^o_{f\,(produits)} - \sum \Delta H^o_{f\,(réactifs)}}$$

أو

$$\boldsymbol{\Delta H^o_r = \sum \Delta H^o_{d\,(réactifs)} - \sum \Delta H^o_{d\,(produits)}}$$

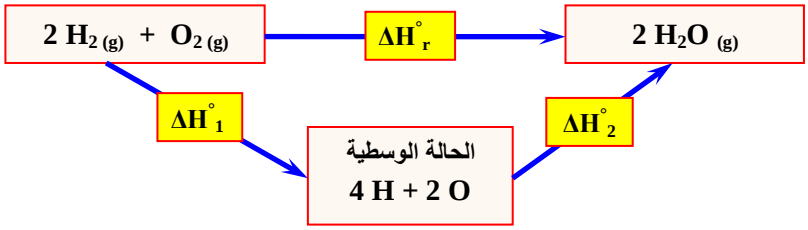
تطبيق: ليكن التفاعل التالي:

$$\boldsymbol{2\,H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \Rightarrow 2\,H_2O_{\,(g)}}$$

- باستعمال طاقات الربط المبينة في الجدول أحسب أنطالبي هذا التفاعل $\boldsymbol{\Delta H^\circ_r}$ (أنطالبي التفاعل = طاقة التفاعل = حرارة التفاعل)

الرابـــــطة	O-H	H-H	O=O
$\boldsymbol{\Delta H^\circ_d}$ **(kJ/mol)**	428	436	495

▪ الحـــل:



$\Delta H^\circ_1 = 2\,\Delta H^\circ_{d(H2)} + \Delta H^\circ_{d(O2)} = 2.436 + 495 = 1367$ kJ/mol

$\Delta H^\circ_2 = 4\,\Delta H^\circ_{f(OH)} = 4\,(-\Delta H^\circ_{d(OH)}) = 4\,(-428) = -1712$ kJ/mol

$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 = 1367 - 1712 = -345$ kJ/mol

$\Delta H^\circ_r = -345$ KJ/mol