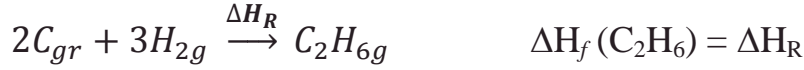


الفصل الثالث: تطبيقات المبدأ الأول للترموديناميك على الكيمياء (الكيمياء الحرارية)

أنثالبي التشكل (ΔH_f)

أنثالبي تشكل جسم ما (ΔH_f) هو التغير في أنثالبي تفاعل تشكل **1 مول** من هذا الجسم، تحت ضغط ثابت، انطلاقاً من الاجسام البسيطة والمستقرة التي تدخل في تكوين هذا الجسم.



$\Delta H > 0$: endothermique التفاعل ماص للحرارة
 $\Delta H < 0$: exothermique التفاعل ناشر للحرارة
 $\Delta H = 0$: athermique التفاعل لا حراري

الأنثالبي القياسي للتشكل ΔH_f°

الأنثالبي القياسي لتشكل جسم ما يقاس في الشروط القياسية لهذا الجسم وللعناصر الداخلة في تشكيله. قيمة الضغط القياسية هي ($P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \approx 1 \text{ atm}$) ودرجة الحرارة تؤخذ في غالب الأحيان مساوية $T^\circ = 25^\circ \text{C}$ لكن يوجد أيضاً الأنثالبي القياسي للتشكل في درجات حرارة أخرى T . أي لكل درجة حرارة أنثالبي قياسي للتشكل.

تعريف الحالة القياسية (X°)

لإنشاء جداول خاصة بالمقادير الترموديناميكية للأجسام والتفاعلات الكيميائية، يجب تعريف حالات مرجعية، تختار اصطلاحاً، وتسمى الحالات القياسية. كل مقدار قياسي تقابله حالة قياسية يشار إليها بصفر يوضع الى اليمين أعلى رمز المقدار القياسي (X°).

ΔH_f°	الأنثالبي القياسي للتشكل
ΔH_R°	الأنثالبي القياسي للتفاعل
ΔU_R°	الطاقة الداخلية القياسية للتفاعل
ΔU_f°	الطاقة الداخلية القياسية للتشكل

الحالة القياسية لجسم غازي

الحالة القياسية لجسم غازي هي الغاز المثالي الذي يملك نفس الصيغة الكيميائية في درجة حرارة ما وفي الضغط القياسي P° .

الحالة القياسية لجسم سائل

الحالة القياسية لجسم سائل هي هذا السائل في درجة حرارة ما وفي الضغط القياسي P° .

الحالة القياسية لجسم صلب

الحالة القياسية لجسم صلب يمثلها الجسم البلوري المثالي الذي يملك نفس الصيغة الكيميائية لهذا الجسم في درجة حرارة ما وفي الضغط القياسي P° .

الحالة القياسية لجسم مذاب في محلول

الحالة القياسية لجسم مذاب في محلول يمثلها محلول هذا الجسم عند التركيز القياسي الذي يساوي $1M$ ، بافتراض أن الكائنات الكيميائية الممثلة لهذا الجسم في المحلول (جزيء أو أيون) محاطة بجزيئات المذيب فقط، بمعنى لا وجود لتأثيرات متبادلة بين الكائنات الكيميائية الممثلة لهذا الجسم في المحلول (جزيء أو أيون). في حالة الأيونات يأخذ الأيون H^+ كمرجع بحيث المقادير الترموديناميكية القياسية تساوي 0 بما فيها $\Delta H_f^\circ(H^+_{aq})=0$.

الحالة القياسية المرجعية لعنصر كيميائي

الحالة القياسية المرجعية لعنصر كيميائي هي الحالة القياسية للجسم النقي البسيط المقابل لهذا العنصر، التي تملك أقل عدد من الذرات (الأقل ذرية)، في الطور الترموديناميكي المستقر تحت الضغط القياسي P° .

العنصر	الحالة القياسية المرجعية للصلب	الحالة القياسية المرجعية للسائل	الحالة القياسية المرجعية للغاز
الحديد	الحديد البلوري α	الحديد السائل فوق $1535^\circ C$	الحديد الغازي المثالي فوق $2750^\circ C$
البروم	Br_2 الصلب البلوري	Br_2 السائل	Br_2 الغاز المثالي

ملاحظة:

بالنسبة للأجسام ثنائية الذرة الغازية تحت الدرجة $25^\circ C$ تحت الضغط القياسي P° ، الحالة القياسية المرجعية هي حالة الغاز المثالي ثنائي الذرة مهما كانت درجة الحرارة.

أمثلة:

(1) عنصر الأوزون:

الحالة القياسية المرجعية له هي الغاز المثالي $N_2(g)$ تحت الضغط القياسي P° ، مهما كانت درجة الحرارة.

(2) عنصر الأكسجين:

الحالة القياسية المرجعية له هي الغاز المثالي $O_2(g)$ وليس $O_3(g)$ تحت الضغط القياسي P° ، مهما كانت درجة الحرارة.

(3) عنصر الكربون:

الحالة القياسية المرجعية له الغرافيت وليس الماس.

الأنثالبي القياسي لتشكل عنصر كيميائي وهو في حالته القياسية المرجعية

اصطلاحاً، الأنثالبي القياسي لتشكل جسم بسيط في حالته القياسية المرجعية عند الدرجة $298^\circ C$ يساوي الصفر. مثال:

$$\Delta H_f^\circ(O_2, 298) = 0$$

$$\Delta H_f^\circ(H_2, 298) = 0$$

$$\Delta H_f^\circ(O_3, 298) \neq 0$$

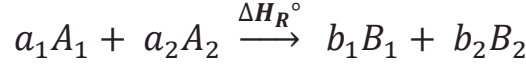
$$\Delta H_f^\circ(C_{\text{diamond}}, 298) \neq 0$$

$$\Delta H_f^\circ(C_{\text{graphite}}, 298) = 0$$

طرق حساب الأنتالبي القياسي لتفاعل كيميائي

1) حساب الأنتالبي القياسي لتفاعل كيميائي باستعمال الأنتالبي القياسي للتشكل قانون هيس (Hess)
إن التغير في الأنتالبي القياسي لتفاعل ما ΔH_R° مستقل عن عدد المراحل الوسيطة و وطبيعتها وإنما يتعلق بالحالة الابتدائية (المتفاعلات) والحالة النهائية (النواتج). ويساوي الفرق بين الأنتالبي القياسي لتشكل النواتج والأنتالبي القياسي لتشكل المتفاعلات.

ليكن لدينا تفاعل كيميائي يقع لجملة كيميائية مغلقة كل مكوناتها في حالتها القياسية.



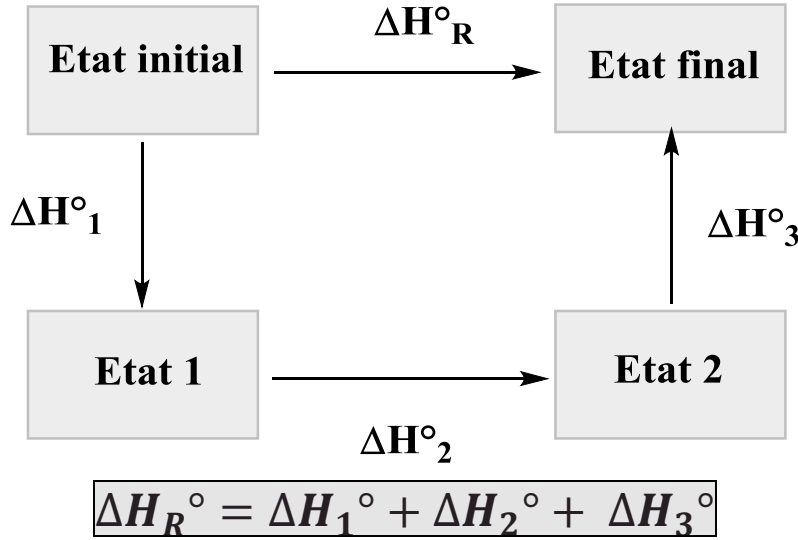
$$\Delta H_r^\circ = [b_1\Delta H_f^\circ(B_1) + b_2\Delta H_f^\circ(B_2)] - [a_1\Delta H_f^\circ(A_1) + a_2\Delta H_f^\circ(A_2)]$$

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

مع الأخذ بالاعتبار المعاملات الستوكيومترية للمتفاعلات والنواتج (ν_i).

2) حساب الأنتالبي القياسي لتفاعل كيميائي باستعمال مخطط هيس Diagramme de Hess

قانون هيس يعتمد على كون الأنتالبي دالة حالة حيث أن تغيرها بين الحالة الابتدائية والنهائية يتعلق على هاتين الأخيرتين وليس على المسار المتبع. إذ يمكن تخيل مسارين مختلفين للتفاعل ينطلقان من نفس الحالة الابتدائية ويصلان إلى نفس الحالة النهائية وتغير الأنتالبي القياسي للتفاعل يكون نفسه بالنسبة للمسارين.



مثال:

حساب الأنتالبي القياسي لتفاعل تشكل الأستيلين



المعطيات:

$\Delta H_1^\circ = -393,5 \text{ kJ/mol}$: الأونثالبي القياسي لاحتراق الكربون :

$\Delta H_2^\circ = -285,8 \text{ kJ/mol}$: الأونثالبي القياسي لاحتراق الهيدروجين :

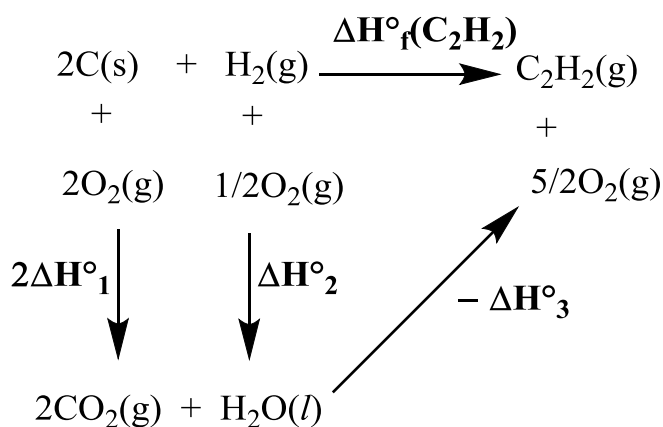
$\Delta H_3^\circ = -1300 \text{ kJ/mol}$: الأونثالبي القياسي لاحتراق الأستيلين :

الحل

تفاعل احتراق الكربون : $2C(s) + 2O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$

تفاعل احتراق الهيدروجين : $H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$

تفاعل احتراق الاسيتيلين : $C_2H_2(g) + 5/2O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + H_2O(l)$



حسب المخطط أعلاه يمكن كتابة :

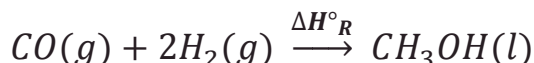
$$\Delta H^\circ_f(C_2H_2) = 2\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_3$$

$$\Delta H^\circ_f(C_2H_2) = 2(-393,5) + (-285,8) - (-1300) = 227,2 \text{ kJ/mol}$$

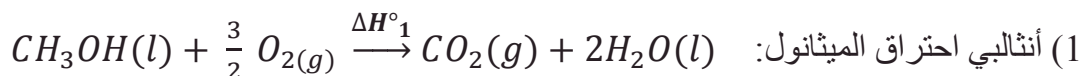
3) حساب الأنتالبي القياسي لتفاعل كيميائي باستعمال الجمع الجبري لمعادلات كيميائية
تعتمد هذه الطريقة على الجمع الجبري لعدة معادلات كيميائية التي نعرف الأنتالبي القياسي لكل منها للحصول على التفاعل الذي نريد الحصول على الأنتالبي القياسي له.

مثال:

نريد حساب الأنتالبي القياسي لتشكل الميثانول ابتداء من أول أكسيد الكربون والهيدروجين حسب المعادلة:



بمعرفة:



$$\Delta H^\circ_1 = -638 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^\circ_2 = -285,8 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^\circ_3 = -283 \text{ kJ/mol}$$

أو بصفة عامة: في حالة السعات الحرارية المولية ليست قيم متوسطة تتعلق بدرجة الحرارة خلال المجال الحراري

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{T^{\circ}} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^{\circ} \cdot dT$$

$$\Delta U^{\circ}_T = \Delta U^{\circ}_{T^{\circ}} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v^{\circ} \cdot dT$$

إذا كان لدينا $T \approx T^{\circ}$ فإن $\Delta H^{\circ}_T \approx \Delta H^{\circ}_{T^{\circ}}$ و هي العلاقة التقريبية لالينغام **Approximation d'Ellingham**.

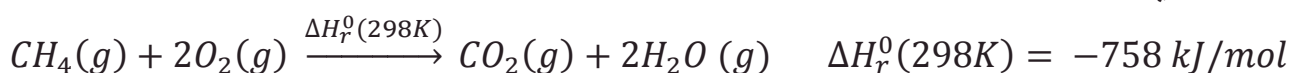
$$Q_P = Q^{\circ}_P + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^{\circ} \cdot dT$$

$$Q_V = Q^{\circ}_V + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v^{\circ} \cdot dT$$

مثال: تفاعل احتراق الميثان

حساب الأنتالبي القياسي للتفاعل عند الدرجة T تختلف عن 298 كلفن

تطبيق عددي لما $T = 500K$.



	$CH_4(g)$	$H_2O(g)$	$O_2(g)$	$CO_2(g)$
$C_p^{\circ}(J/K.mol)$	35,96	33,61	29,33	37,13

الحل

نطبق العلاقة:

$$\Delta H^{\circ}_{T_2} = \Delta H^{\circ}_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} [\sum C_p^{\circ}(\text{النواتج}) - \sum C_p^{\circ}(\text{المتفاعلات})] dT$$

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^T [C_p^{\circ}(CO_2) + 2C_p^{\circ}(H_2O)] dT - \int_{298}^T [C_p^{\circ}(CH_4) + 2C_p^{\circ}(O_2)] dT$$

$$\Delta H^{\circ}_T = -75800 + \int_{298}^T (37,13 + 67,22 - 35,96 - 58,66) dT = -76100 + 9,73T$$

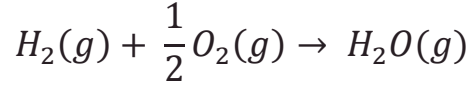
$$\Delta H^{\circ}_T = -76100 + 9,73T$$

$$T = 500K \quad \longrightarrow \quad \Delta H^{\circ}_{500} = -756 \text{ kJ/mol}$$

(ب) يحدث تغير للحالة الفيزيائية لمكونات التفاعل (متفاعلات أو نواتج)

إذا تعرض أحد مكونات التفاعل على الأقل لتغيير في حالته الفيزيائية (سائل يتحول الى غاز مثلاً) خلال اجراء التفاعل، يجب الأخذ في الاعتبار الأونثالبي القياسي المقابل لهذا التحول خلال حساب الأونثالبي القياسي للتفاعل. بمعنى أنه يجب إضافة كمية الحرارة الكامنة الخاصة بكل مكونات التفاعل التي تتعرض لتغيير الحالة الفيزيائية للطرف الأيمن للمعادلة أعلاه عند الدرجة T .

مثال: حساب الأونثالبي القياسي لتحضير الماء في الدرجة 450 كلفن



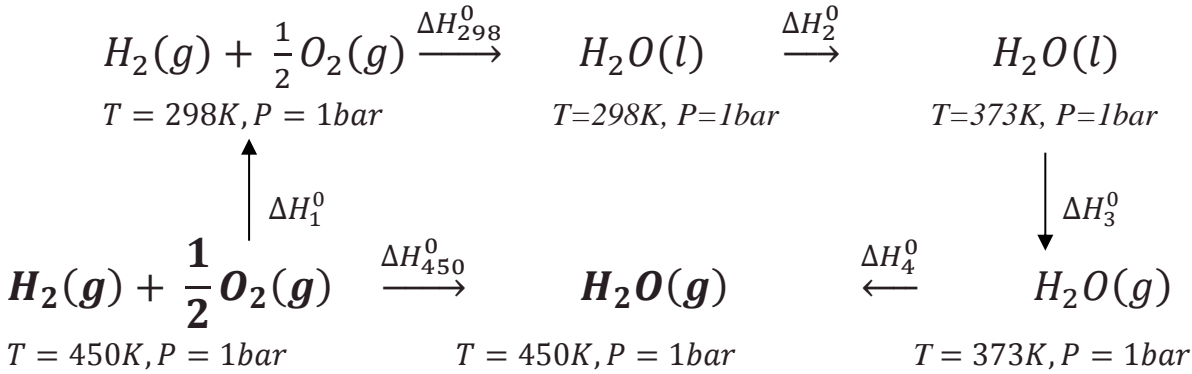
المعطيات:

$$\Delta H_{298}^{\circ}(H_2O_l) = -285,8 \text{ kJ/mol},$$

	$H_2(g)$	$H_2O(g)$	$O_2(g)$	$H_2O(l)$
$C_p^{\circ}(\text{J/K.mol})$	28,8	33,61	29,4	75,2
$\Delta H_{vap}^{\circ}(H_2O_l, 373K)$	40,7 kJ/mol			

الحل

يمكن تخيل مسارين مختلفين يبدئان من نفس الحالة الابتدائية و ينتهيان الى نفس الحالة النهائية حسب المخطط التالي:



بما أن الحالة الابتدائية والحالة النهائية هما مشتركان بين المسارين فان الأونثالبي القياسي لهذين المسارين متساويان لأن الأونثالبي دالة حالة. يمكن اذن كتابة ما يلي:

$$\Delta H_{450}^{\circ} = \Delta H_1^{\circ} + \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta H_2^{\circ} + \Delta H_3^{\circ} + \Delta H_4^{\circ}$$

$$\Delta H_1^{\circ} = (C_{pH_2(g)}^{\circ} + 1/2 C_{pO_2(g)}^{\circ}) \times (298 - 450) \quad \text{تبريد المتفاعلات}$$

$$\Delta H_2^{\circ} = C_{pH_2O(l)}^{\circ} \times (373 - 298). \quad \text{تسخين النواتج- الماء السائل}$$

$$\Delta H_3^{\circ} = \Delta H_{vap}^{\circ}(H_2O) \quad \text{تغيير الحالة الفيزيائية للنواتج}$$

$$\Delta H_4^{\circ} = C_{pH_2O(g)}^{\circ} \times (450 - 373). \quad \text{تسخين النواتج -الماء الغازي}$$

$$\Delta H_{450}^{\circ} = -243,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

5) حساب الأنتالبي القياسي لتفاعل كيميائي باستعمال طاقة تشكل الرابطة (أنتالبي الرابطة):
تعرف طاقة الرابطة على أنها التغير في الأنتالبي المرافق لتشكل رابطة ابتداء من الذرات المعزولة في الحالة الغازية تحت الضغط القياسي 1bar . وتقاس بوحدة جول/مول وهي دائما سالبة في حين أن طاقة تفكك الرابطة تكون دائما موجبة.



ملاحظة:

طاقة تفكك الرابطة (أنتالبي تفكك الرابطة) تساوي طاقة تشكل الرابطة (أنتالبي الرابطة) في القيمة المطلقة وتعاكسها في الإشارة، أي أنها موجبة. وتفكك الرابطة في هذه الحالة يكون متجانسا حيث تقسم الكثرونات الرابطة المتفككة بالتساوي بين الذرتين المرتبطتين.

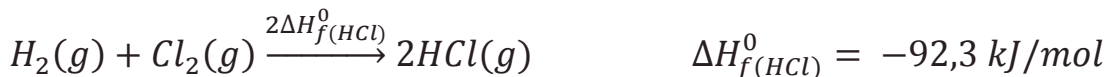


مثال:

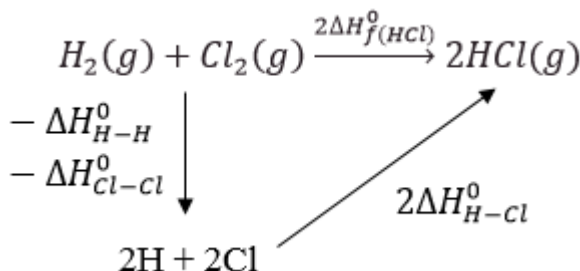
طاقة الرابطة $H-Cl$ تساوي أنتالبي التفاعل التالي:



وهي تختلف عن الأنتالبي القياسي لتشكل HCl الذي يعرف بالنسبة غازي الهيدروجين والكلور حيث:



ويمكن إيجاد العلاقة بين المقدارين السابقين باستعمال المخطط التالي:
حسب قانون هيس يمكن كتابة:



$$\begin{aligned} 2\Delta H_f^\circ (HCl) &= 2\Delta H_{H-Cl}^\circ - (\Delta H_{H-H}^\circ + \Delta H_{Cl-Cl}^\circ) \\ 2(-92,3) &= 2(-431) + 436 + 242 \\ -184,6 &\approx -184 \end{aligned}$$

العلاقة بين طاقة الرابطة (أونثالبي الرابطة) وأنتالبي التفاعل:

يمكن دائما تفكيك تفاعل ما الى خطوتين كما في المثال أعلاه، حيث يتم في الخطوة الأولى كسر كل الروابط في المتفاعلات وفي الخطوة الثانية يتم تشكيل روابط كل النواتج ابتداء من الذرات الناتجة خلال الخطوة الأولى. بتعميم العلاقة التي حصلنا عليها في المثال أعلاه، بين أونثالبي التفاعل وطاقات الروابط المنكسرة والمتشكلة، يمكن كتابة علاقة عامة كالتالي:

$$\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{الروابط المتشكلة}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{الروابط المنكسرة})$$

$$\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{الروابط / نواتج}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{الروابط / متفاعلات})$$

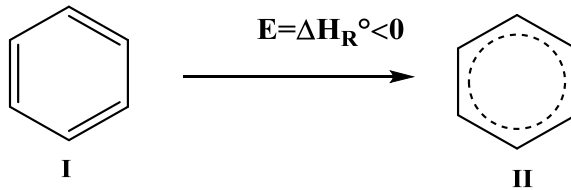
هذه العلاقة تسمح بحساب أونثالبي التفاعل إذا كانت كل طاقات الروابط المنكسرة والمتشكلة معروفة، وبحساب احدى طاقات الرابطة إذا كان طاقات الروابط الأخرى وأونثالبي التفاعل معروفة.

العلاقة بين الأنتالبي واستقرار الجزيئات

معرفة أنتالبي الروابط تعطي بصفة غير مباشرة تقييما لاستقرار وبنية الجزيء. يمكن الحصول على أنتالبي تشكل جزيء باستعمال طاقات الروابط لهذا الجزيء ومقارنتها بالقيمة المتحصل عليها تجريبيا. في بعض الأحيان يلاحظ وجود فرق كبير نسبيا بين القيمة المحسوبة نظريا وتلك المقاسة تجريبيا، مما يثير تساؤلات مثيرة للاهتمام فيما يخص صحة البنية الالكترونية للجزيء المعني.

مثال: جزيء البنزين

البنية المفصلة لجزيء البنزين حسب تمثيل لويس هي كالتالي:



حسب هذا التمثيل يملك جزيء البنزين:

/ ثلاث روابط C-C.

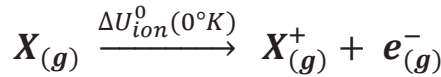
/ ثلاث روابط C=C.

/ ست روابط C-H.

مجموع الأنتالبيات القياسية لهذه الروابط يساوي - 5467 كجول/مول لكن الأنتالبي القياسي الحقيقي لتشكل البنزين يساوي - 5517 كجول/مول. نلاحظ وجود فرق بين القيمتين يساوي -150 كجول/مول. تسمى هذه القيمة طاقة الرنين أو الطنين (E). هذا يعني أن بنية البنزين المقترحة أعلاه (I) ليست صحيحة والبنية التي تعبر عن هذا الاستقرار النسبي للبنزين تأخذ في الاعتبار توزيع الالكترونات π التي تشكل الروابط الثنائية الثلاث على الذرات الستة (6) للبنزين، حيث تصبح كلها متكافئة والروابط كربون-كربون كلها أيضا متكافئة (II).

تشكل الأيونات والطاقة الداخلية القياسية للتأين

التأين عملية مستهلكة للطاقة. وطاقة التأين هي الكمية الدنيا من الطاقة اللازم توفيرها لذرة (و هي في الحالة الغازية و في الحالة الأساسية) لنزع الكترون واحد منها، معطية أيونا واحدا موجب الشحنة (و هو في الحالة الغازية و في الحالة الأساسية). هذه الطاقة المعطاة للجملة (الذرة في هذه الحالة) في شروط كظومة هي عمل، حيث تنتج عن تغير في الطاقة الداخلية. لكن المقادير الثرموديناميكية هي مقادير ماكروسكوبية وتحسب بصفة مرجعية بالنسبة الى واحد مول. بناء على هذا تعرف الطاقة الداخلية القياسية لتأين 1مول من جسم نقي بكونها الطاقة الداخلية القياسية للتفاعل التالي:



تعتبر الذرة والأيون الناتج والالكترون المنزوع غازات مثالية.

فمثلا طاقة التأين لذرة الصوديوم تساوي : $E_i = 5,139 \text{ eV}$, أما الطاقة الداخلية القياسية للتأين فتساوي:

$$\Delta U_{ion}^0 = E_i \times N_A$$

$$= 6,023 \times 10^{23} \times 5,139 \times 1,6 \times 10^{-19} = 495 \text{ kJ/mol}$$

أما الأنتالبي القياسي للتأين فيساوي عند نفس الدرجة (0° K):

$$\Delta H_{ion}^0 = \Delta U_{ion}^0 + RT \Delta n_g = \Delta U_{ion}^0 + RT(1 + 1 - 1) = \Delta U_{ion}^0 + RT$$

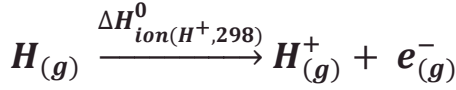
$$T = 0^\circ K \quad \longrightarrow \quad RT = 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta H_{ion}^0(0^\circ K) = \Delta U_{ion}^0(0^\circ K)$$

$$T = 298^\circ K \quad \longrightarrow \quad \Delta H_{ion}^0 = \Delta U_{ion}^0 + 2,48 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cong \Delta U_{ion}^0$$

ملاحظة:

لا يجب الخلط بين الأنتالبي القياسي للتأين وأنتالبي تشكل الأيونات حيث أن:

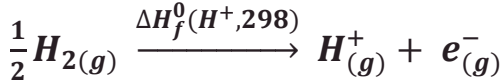
أ/ الأنتالبي القياسي للتأين هو أنتالبي التفاعل التالي:



$$\Delta H_{ion}^0(\text{H}_g^+, 298) = 1312 \text{ kJ/mol}$$

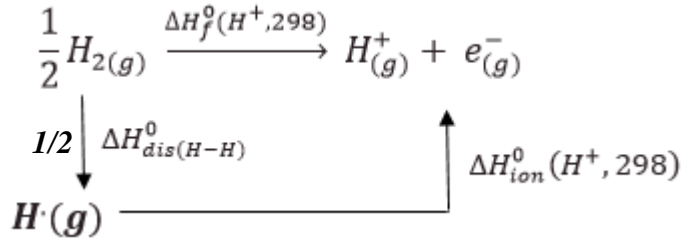
الأيون في هذه الحالة يتشكل من الذرة المعزولة.

ب/ أنتالبي تشكل الأيون هو أنتالبي التفاعل التالي:



$$\Delta H_f^0(\text{H}_g^+, 298\text{K}) = 1530 \text{ kJ/mol}$$

الأيون في هذه الحالة يتشكل من الجسم البسيط مأخوذ في حالته القياسية المرجعية.



حسب المخطط أعلاه يمكن كتابة:

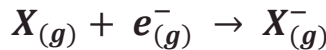
$$\Delta H_f^0(\text{H}^+, 298\text{K}) = 1/2\Delta H_{dis}^0(\text{H-H}) + \Delta H_{ion}^0(\text{H}^+, 298)$$

$$1/2\Delta H_{dis}^0(\text{H-H}) = \Delta H_f^0(\text{H}^+, 298\text{K}) - \Delta H_{ion}^0(\text{H}^+, 298)$$

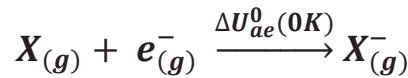
$$\Delta H_{dis}^0(\text{H-H}) = 2 \cdot (1530 - 1312) = 436 \text{ kJ/mol}$$

الربط الإلكتروني

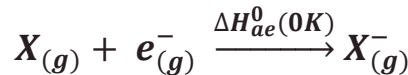
الربط الإلكتروني هي عملية تثبيت الكترون واحد على ذرة أو أيون مشكل من قبل حسب التفاعل التالي:



تساوي الطاقة الداخلية القياسية للربط الإلكتروني الطاقة الداخلية للتفاعل التالي:



يساوي الأنتالبي القياسي للربط الإلكتروني الأنتالبي القياسي للتفاعل التالي:



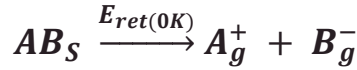
$$\Delta H_{ae}^0 = \Delta U_{ae}^0 + (1 - 1 - 1)RT \Rightarrow \Delta H_{ae}^0 = \Delta U_{ae}^0 - RT \approx \Delta U_{ae}^0$$

الألفة الإلكترونية تخص ذرة واحدة حيث تساوي:

$$AE = - \frac{\Delta U_{ae}^0(0^\circ\text{K})}{N_A}$$

طاقة الشبكة لمركب بلوري أيوني **Energie réticulaire**

طاقة الشبكة القياسية لمركب بلوري AB هي الطاقة الداخلية القياسية لتفكك 1 مول من بلورات هذا المركب (يفترض أن البلورات مثالية) في الدرجة صفر المطلقة لإعطاء الأيونات (A^+ , B^-)، حسب التفاعل التالي:



$$E_{ret(0K)} = \Delta E_{ret(0K)}^0 \quad \text{حيث:}$$

لما تكون درجة الحرارة أكبر من الصفر المطلق فإنه في حالة مركب أيوني بلوري مكون من أيونين أحاديي الشحنة:

$$E_{ret(T)} = \Delta E_{ret(T)}^0 = \Delta E_{ret(0K)}^0 + \int_0^T \Delta C_v^0 \cdot dT$$

$$E_{ret(T)} = \Delta E_{ret(T)}^0 = \Delta E_{ret(0K)}^0 + \frac{3}{2}(1+1)RT - \int_0^T C_v^0(AB_{(s)})dT$$

$$E_{ret(T)} = \Delta E_{ret(T)}^0 = \Delta E_{ret(0K)}^0 + 3RT - \int_0^T C_v^0(AB_{(s)}) \cdot dT$$

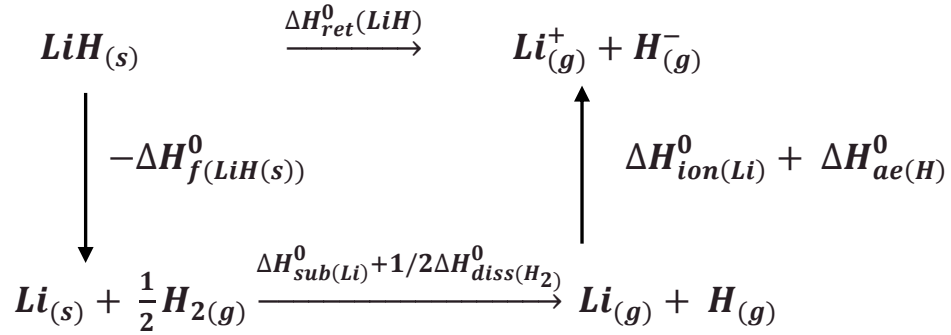
الأنثالبي القياسي للشبكة

الأنثالبي القياسي للشبكة هو الأنثالبي القياسي لتفاعل تفكك الشبكة البلورية لمركب نقي أيوني AB في الدرجة 298 كلفن ويرتبط بطاقة الشبكة القياسية بالعلاقة التالية:

$$\Delta H_{ret}^0(T) = \Delta U_{ret}^0(T) + 2RT \approx \Delta U_{ret}^0$$

حساب الأنثالبي القياسي للشبكة (حلقة بورن-هابر)

نأخذ كمثال ملح هيدريد الليثيوم لحساب الأنثالبي القياسي للشبكة. حسب التعريف، الأنثالبي القياسي للشبكة هو الأنثالبي القياسي لتفاعل تفكك الشبكة البلورية لمركب نقي أيوني AB وهو في الحالة الصلبة لإنتاج أيونين متضادي الشحنة A^+ , B^- وهما في الحالة الغازية والقياسية. يمكن القيام بهذا الحساب باستعمال حلقة بورن-هابر كما يلي:



القيمة		
؟	الأنثالبي القياسي للشبكة	$\Delta H_{ret}^0(LiH)$
- 90,5 kJ/mol	الأنثالبي القياسي لتشكيل هيدريد الليثيوم الصلب	$\Delta H_f^0(LiH)$
148 kJ/mol	الأنثالبي القياسي لتسامي الليثيوم الصلب الى غاز	$\Delta H_{sub}^0(Li)$
432 kJ/mol	الأنثالبي القياسي للرابطة H-H	$\Delta H_{diss}^0(H_2)$
520,3 kJ/mol	الأنثالبي القياسي لتأين الليثيوم	$\Delta H_{ion}^0(Li)$
0,75 eV	الألفة الالكترونية للهيدروجين	$AE(H)$

$$\Delta H_{ret}^0(LiH) = -\Delta H_f^0(LiH) + \Delta H_{sub}^0(Li) + \frac{1}{2}\Delta H_{diss}^0(H_2) + \Delta H_{ion}^0(Li) + \Delta H_{ae}^0(H)$$

$$\Delta H_{ae}^0(H) = -AE(H) \times N_A - RT = -74,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{ret}^0(LiH) = -\Delta H_f^0(LiH) + \Delta H_{sub}^0(Li) + \frac{1}{2}\Delta H_{diss}^0(H_2) + \Delta H_{ion}^0(Li) - \Delta H_{ae}^0(H)$$

بالتعويض نتحصل على:

$$\Delta H_{ret}^0(LiH) = 900 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta U_{ret}^0(LiH) = \Delta H_{ret}^0(LiH) - 2RT = 895 \text{ kJ/mol}$$

المحصلة الحرارية لبعض التحولات الكظومة

حسب ما رأينا من قبل، خلال التحول الكيميائي الحقيقي تساوي الحرارة التي يكتسبها النظام في حجم ثابت التغير في الطاقة الداخلية حسب العلاقة التالية:

$$\Delta U = Q_v$$

وخلال ضغط ثابت تساوي التغير في الأنتالبي حيث:

$$\Delta H = Q_p$$

وإذا كان التحول كظوما أيضا تكون معدومة حيث:

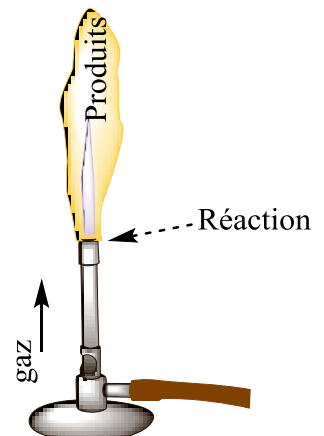
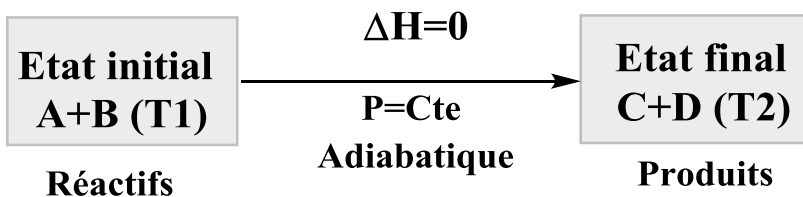
$$Q_v = \Delta U = 0$$

$$Q_p = \Delta H = 0$$

هذا يعني أن كل الطاقة المستعملة خلال التحول الكيميائي الكظوم تبقى محفوظة داخل النظام، حيث تساعد في رفع درجة حرارته إذا كان التحول ناشر للحرارة (exothermique) وتكون هذه القيمة العظمى. نفرض أن التحول يتم بسرعة كافية بحيث لا يتم تبادل للحرارة مع الوسط الخارجي. لكن إذا كان النظام غير معزول، يجب الأخذ في الاعتبار الفقد في جزء من الحرارة المتحررة في حساب درجة حرارة النظام.

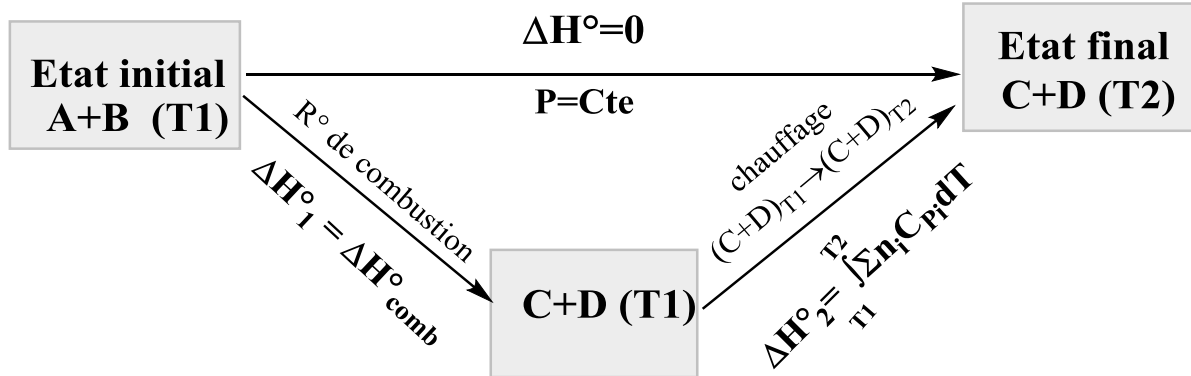
حساب درجة حرارة اللهب خلال تحول كظوم وثابت الضغط T_{flamme}

حساب درجة الحرارة التي يبلغها النظام خلال احتراق ثابت الضغط وكظوم يعتمد أساسا على انحفاظ أنتالبي النظام حسب ما ينص عليه المبدأ الأول للثرموديناميك:



بمعرفة الأنتالبي القياسي في الحالة الابتدائية 1 و ليكن ΔH_1^0 ، نفكك التحول أعلاه الى خطوتين بتخييل حالة افتراضية بين الحالتين الابتدائية 1 والنهائية 2:

- اولاً احتراق ثابت الضغط وثابت درجة الحرارة (ΔH^0_1).
- ثم تسخين كظوم (ΔH^0_2)، حسب المخطط التالي:



بما أن الأنتالبي دالة حالة فان:

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_1 + \Delta H^0_2 = 0$$

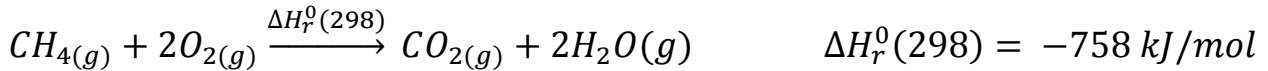
$$\Delta H^0_1 = \Delta H^0_{T_1}(\text{comb})$$

$$\Delta H^0_2 = \int_{T_1}^{T_2} \sum n_i \cdot C_{p,i} \cdot dT$$

$$\Delta H^0_{T_1}(\text{comb}) + \int_{T_1}^{T_2} \sum n_i \cdot C_{p,i} \cdot dT = 0$$

بحل المعادلة أعلاه نتحصل على قيمة $T_2 = T_{\text{flamme}}$

مثال 1: حساب درجة حرارة اللهب التي يبلغها احتراق الميثان في وجود فائض من الهواء. نمزج 1مول من الميثان و3 مول من الأوكسجين و12 مول من الأزوت في الدرجة 298 كلفن تحت الضغط القياسي 1 bar



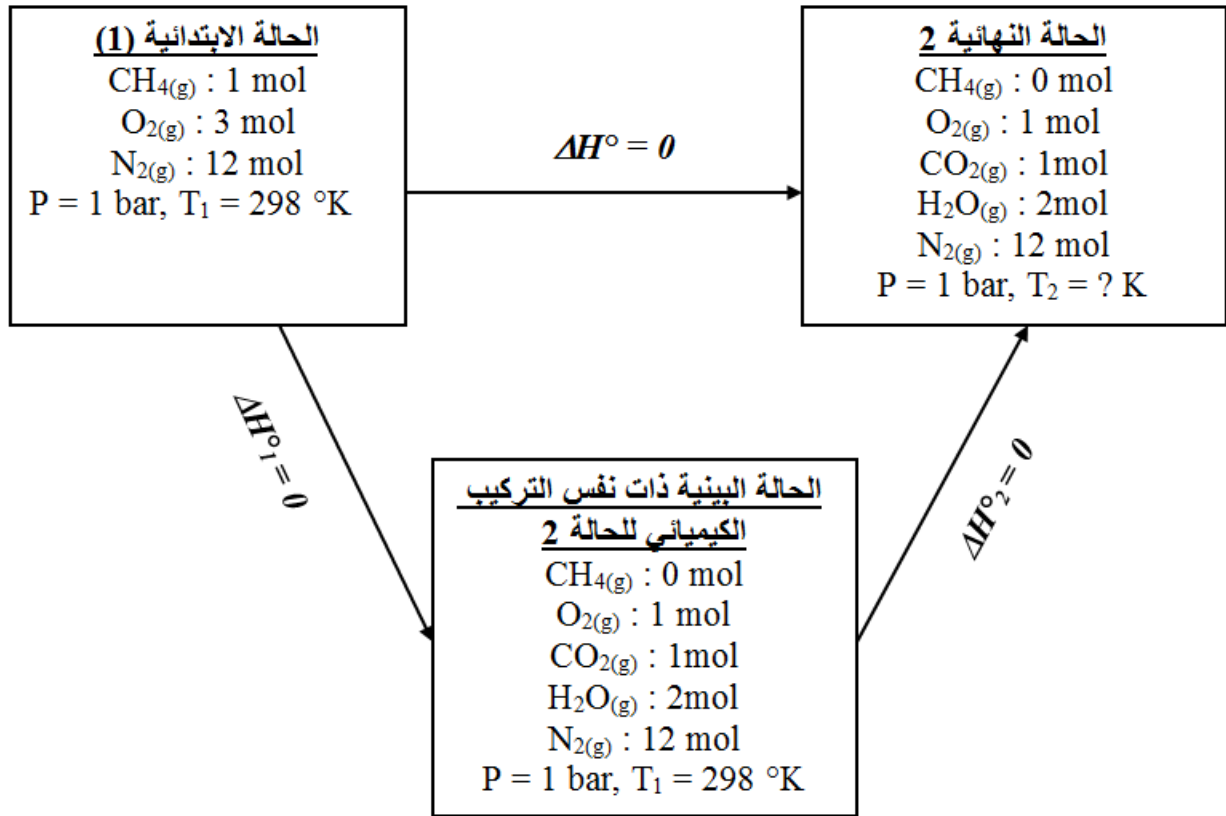
	N_{2g}	H_2Og	O_{2g}	CO_{2g}
$C_p^0 (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	29,13	33,61	29,33	37,13

الحل

لنكتب محصلة التفاعل فيما يخص كمية المادة مع الأخذ في الاعتبار المعاملات الستوكيومترية للتفاعل:

	CH_4	$2O_2$	CO_2	$2H_2O$
الحالة الابتدائية	1	3	0	0
الحالة النهائية	$1 - \xi = 0$	$3 - 2 \xi = 1$	$\xi = 1$	$2 \xi = 2$

التحول سريع نسبيا بحيث يمكن اعتبار التفاعل كظوما. يمكن تفكيك التفاعل الى خطوتين: الأولى ثابتة درجة الحرارة والضغط والثانية ثابتة الضغط حسب المخطط التالي بدون نسيان أن الأوكسجين والأزوت فائضان بالنسبة للميثان:



$$\Delta H^{\circ}_1 = \Delta H_r^{\circ}(298) = \Delta H_{comb}^{\circ}(298) = -758 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta H^{\circ}_2 = \int_{298}^{T_2} [C_p^{\circ}(O_2) + C_p^{\circ}(CO_2) + 2C_p^{\circ}(H_2O) + 12C_p^{\circ}(N_2)] dT.$$

$$\Delta H^{\circ}_2 = [1C_p^{\circ}(O_2) + 1C_p^{\circ}(CO_2) + 2C_p^{\circ}(H_2O) + 12C_p^{\circ}(N_2)] (T_2 - 298).$$

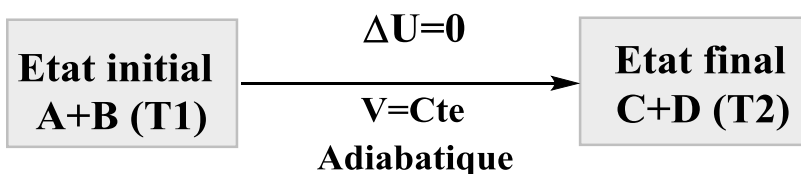
$$\Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2 = 0.$$

$$-758 + [C_p^{\circ}(O_2) + C_p^{\circ}(CO_2) + 2C_p^{\circ}(H_2O) + 12C_p^{\circ}(N_2)] (T_2 - 298) = 0.$$

بحل المعادلة نجد: $T_2 = 1867 \text{ °K}$

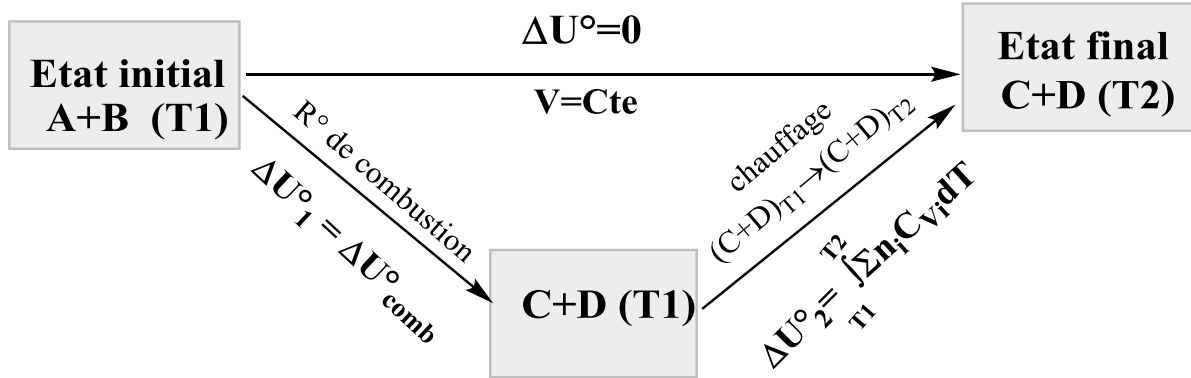
حساب ضغط الانفجار الكظوم متساوي الحجم $P_{explosion}$

إذا كان التفاعل ثابت الحجم وكظوم فان الطاقة الداخلية هي التي سوف تكون محفوظة: $\Delta U = 0$



نفكك التحول الى خطوتين حيث نتخيل حالة افتراضية بينية، بين الحالتين الابتدائية 1 والنهائية 2 وهي عبارة عن:

- اولاً تفاعل احتراق ثابت الحجم ودرجة الحرارة (ΔU°_1) ،
- يتبع بتسخين ثابت الحجم (ΔU°_2) ، حسب المخطط التالي:



بما أن الطاقة الداخلية دالة حالة فان:

$$\Delta U^{\circ} = \Delta U^{\circ}_1 + \Delta U^{\circ}_2 = 0$$

$$\Delta U^{\circ}_1 = \Delta U^{\circ}_{T_1}(\text{comb})$$

$$\Delta U^{\circ}_2 = \int_{T_1}^{T_2} \sum n_i \cdot C_{Vi}^{\circ} \cdot dT$$

$$\Delta U^{\circ}_{T_1}(\text{comb}) + \int_{T_1}^{T_2} \sum n_i \cdot C_{Vi}^{\circ} \cdot dT = 0$$

حيث C_{Vi} هي السعات الحرارية للجذلة في الحالة النهائية 2 تحت حجم ثابت.

$$\Delta U^{\circ}_{T_1}(\text{comb}) + \sum n_i \cdot C_{Vi}^{\circ} \cdot (T_2 - T_1) = 0$$

$$P_2 \cdot V_2 = n_T R T_2 \Rightarrow T_2 = \frac{P_2 V_2}{n_T R}$$

بالتعويض نجد :

$$\Delta U^{\circ}_{T_1}(\text{comb}) + \sum n_i \cdot C_{Vi}^{\circ} \cdot \left(\frac{P_2 V_2}{n_T R} - T_1 \right) = 0$$

حيث يمثل n_T عدد مولات المواد الغازية في الحالة النهائية وبحل المعادلة أعلاه يمكن إيجاد قيمة الضغط في الحالة النهائية $P_{\text{explosion}}$.