تطبيقات المبدأ الأول للثرموديناميك على الكيمياء(الكيمياء الحرارية)

أنثالبي التشكل(ΔHf):

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

$$Cgr + O2g \xrightarrow{\Delta HR} CO2g \qquad \Delta Hf\,(CO2) = \Delta HR$$

$$2Cgr + 3H2g \xrightarrow{\Delta HR} C2H6g \qquad \Delta Hf\,(C2H6) = \Delta HR$$

$\Delta H = 0$	$H < 0\Delta$	$H > 0\Delta$	اشارة $H\Delta$
athermiqueالتفاعل لا حراري	exothermiqueالتفاعل ناشر للحرارة	endothermique :التفاعل ماص للحرارة	نوع التفاعل

الأنثالبي القياسي للتشكل$^\circ$ ΔHf :

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

الأنثالبي القياسي لتشكل عنصر كيميائي وهو في حالته القياسية المرجعية

اصطلاحا، الأنثالبي القياسي لتشكل جسم بسيط في حالته القياسية المرجعية عند الدرجة 298°C يساوي الصفر.

مثال:

$$\Delta H^\circ_f\,(O_2, 298) = 0$$

$$\Delta H^\circ_f\,(H_2, 298) = 0$$

$$\Delta H^\circ_f\,(O_3, 298) \neq 0$$

$$\Delta H^\circ_f\,(C_{diamond}, 298) \neq 0$$

$$H^\circ_f\,(C_{graphite}, 298) = 0\Delta$$

طرق حساب الأنثالبي القياسي لتفاعل كيميائي

1-قانون هيس T=T°=25°C

1-1- حساب الأنثالبي القياسي لتفاعل كيميائي باستعمال الأنثالبي القياسي للتشكل قانون هيس (Hess)

إن التغير في الأنتالبي القياسي $\Delta H°_R$ لتفاعل ما مستقل عن عدد المراحل الوسيطية و وطبيعتها وانما 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.

$$a_1A_1 + a_2A_2 \xrightarrow{\Delta H_R^0} b_1B_1 + b_2B_2$$

$$\Delta Hr° = [b_1\Delta Hf°(B_1) + b_2\Delta Hf°(B_2)] - [a_1\Delta Hf°(A_1) + a_2\Delta Hf°(A_2)]$$

$$\Delta H_R^0 = \sum ni\Delta H_f^0 \text{ (النواتج)} - \sum ni\Delta H_f^0 \text{ (المتفاعلات)}$$

مع الأخذ بالاعتبار المعاملات الستوكيومترية للمتفاعلات والنواتج (ni)

1-2-حساب الأنثالبي القياسي لتفاعل كيميائي باستعمال التفاعلات الوسطية(مخطط هيس (Diagramme de Hess

$$\Delta H_R° = \Delta H_1° + \Delta H_2° \ldots$$

1-3-حساب الأنثالبي القياسي لتفاعل كيميائي باستعمال طاقات الربط

(باستخدام طاقات الروابط عبر مجموع طاقات روابط المواد المتفاعلة (المكسورة) مطروحاً منها مجموع طاقات روابط النواتج (المتكونة)، ويُطبق ذلك أساساً على التفاعلات الغازية المعادلة هي:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0(Reactants) - \sum \Delta H_f^0(Products)$$

خطوات حساب الأنثالبي باستخدام طاقات الربط:

- **كتابة المعادلة الكيميائية الموزونة :**تأكد من موازنة المعادلة بشكل صحيح.
- **رسم الصيغ البنائية :**ارسم البنية الجزيئية للمتفاعلات والنواتج لتحديد نوع وعدد الروابط.
- **حساب طاقة الروابط للمتفاعلات :**اضرب عدد كل نوع من الروابط في طاقتها (واجمعها)
- **حساب طاقة الروابط للنواتج :**اضرب عدد كل نوع من الروابط في طاقتها (واجمعها)
- **تطبيق الصيغة :**اطرح مجموع طاقات روابط النواتج من مجموع طاقات روابط المتفاعلات

2- حساب الأنثالبي القياسي لتفاعل كيميائي عند درجة حرارة (T≠T°)

علاقة كيرشوفKirchhoff

يمكن حساب انطالبي التفاعل عند درجة حرارة تختلف عن 25°C

$$H°_T\,(B) - H°_{T°}\,(A) = \Delta H°_{T°} + [C°(B)(T - T°)] = [C°P(A)(T - T°)] + \Delta H°_T$$

$$\Delta H°_T = \Delta H°_{T°} + [C°(B) - C°P(A)].\,(T - T°)$$

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{T^0} + \int_{T0}^{T} \Delta C^0_p \; dT$$

$$\Delta Cp^0 = \sum niCp(\text{النواتج}) - \sum niCp(\text{المتفاعلات})$$

مع الأخذ بالاعتبار المعاملات الستوكيومترية ni للمتفاعلات والنواتج.

تُستخدم رموز محددة في الديناميكا الحرارية لتمثيل التغير في الإنثالبيΔH للعمليات الفيزيائية والكيميائية المختلفة، حيث يشير الرمزΔH إلى التغير في المحتوى الحراري، ويتبعه رمز فرعي يحدد نوع العملية (ذوبان، انصهار، تبخر، إلخ.

ΔH_{diss}	الإنثالبي القياسي للذوبان(Dissolution)
ΔH_{fus}	الإنثالبي القياسي للانصهار(Fusion)
ΔH_{vap}	الإنثالبي القياسي للتبخر(Vaporization)
ΔH_{comb}	الإنثالبي القياسي للاحتراق(Combustion)
$\Delta H\text{sub}$	الإنثالبي القياسي للتسامي(Sublimation)
ΔH_{Frz}	الإنثالبي القياسي للتجمد(Freezing)

ملاحظة: إذا كانت العملية تحدث تحت ظروف قياسية، يتم إضافة دائرة صغيرة فوق الرمز ΔH°