

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الإخوة منتوري - قسنطينة 1

كلية العلوم الدقيقة

السنة الأولى: علوم المادة

دروس الأستاذ:

عبد النور زرطال

لمقرر الديناميكا الحرارية

المقياس: الترموديناميك

الفصل الثاني: استعمالات المبدأ الأول للديناميكا الحرارية

الكيمياء الحرارية (La Thermochemie)

2019-2020

II / الكيمياء الحرارية

(La Thermochemie)

مخطط الدرس:

1 / مقدمة

- الانتالبي (او الانتالبية) (Enthalpie)
- الحالة القياسية و الشروط القياسية (Etat Standard et conditions standards)
- الأنتالبي المولي القياسي (Enthalpie molaire standard)

2 / أنتالبي تفاعل (Enthalpie de réaction)

- 1.2 الأنتالبي القياسي للتكوين (Enthalpie standard de formation)
 - 2.2 تفاعلات الاحتراق (Réactions de Combustion)
 - 3.2 انتالبي تفاعل التفكيك الى ذرات / طاقة الربط (Enthalpie d'atomisation/ Energie de liaison)
 - 4.2 الانتالبي القياسي للتأين (Enthalpie standard d'ionisation)
 - 5.2 الانتالبي القياسي لتغير حالة المادة (الحرارة الكامنة) (Chaleur Latente)
- ### 3 / طرق حساب أنتالبي تفاعل (حرارة تفاعل)
- 1.3 قانون هيس (Loi de Hess)
 - 2.3 طريقة الحساب الجبري
 - 3.3 استعمال الانتالبيات القياسية لتكوين المتفاعلات و النواتج
 - 4.3 استعمال طاقات الربط في المتفاعلات و النواتج
 - 5.3 حالة المركبات الأيونية/طاقة الشبكية (Energie Réticulaire)

4 / تأثير درجة الحرارة على أنتالبي تفاعل/قانون كيرشوف (Loi de Kirchhoff)

5 / درجة الحرارة القصوى للهب (T_M) (Température Maximale de flamme)

- 1.5 حالة تفاعل كظوم متساوي الضغط
- 2.5 درجة حرارة الانفجار (T_{exp}) (Température d'explosion)

1/ مقدمة:

الكيمياء الحرارية جزء من الديناميك الحرارية (Thermodynamique) يعنى بدراسة التبادلات الطاقوية (échanges énergétiques) أثناء التفاعلات الكيميائية.

حتى يتسنى الفهم الجيد لهذا الجزء ولها سيأتي يستحسن التذكير ببعض التعاريف و المفاهيم الأساسية السابقة الذكر.

- الانتالبي (او الانتالبية) (Enthalpie)

يشير مصطلح "الانتالبي" الى مقدار ترموديناميكي يوافق دالة حالة قابلة للإضافة (أي تتناسب مع كمية المادة) وحدتها (Joul/mol). و هو مهم بشكل خاص عند دراسة التفاعلات تحت ضغط ثابت. وهذا ينطبق بصفة خاصة على معظم التفاعلات الكيميائية التي تتم تحت الضغط الجوي. أما التغير في الانتالبي (ΔH) فهو كمية الحرارة المفقودة او الممتصة من قبل النظام أثناء تفاعل كيميائي.

- الحالة القياسية و الشروط القياسية (Etat Standard et conditions standards)

الحالة القياسية لجسم نقي (يتكون من نوع واحد من الذرات) هي الحالة المادية الأكثر استقرارا لهذا الجسم تحت ضغط 1 bar (تقريبا 1 atm). لكن من الضروري تحديد درجة الحرارة التي تميز هذه الحالة القياسية. أما الشروط القياسية (CSTP) فهي شروط مرجعية مختارة. بعبارة أخرى، تعتمد الحالة القياسية ايضا على درجة الحرارة. على سبيل المثال، الحالة القياسية للزنك عند 298 K هي الحالة الصلبة؛ والحالة القياسية للزنك عند 693 K هي الحالة السائلة. مثال آخر: يتواجد عنصر الأكسجين على هيتئين عند 298 K (25 °C)، غاز الأكسجين ($O_2(g)$) أو الأوزون ($O_3(g)$). الحالة الأكثر استقرارا هي الأكسجين ($O_2(g)$). فهي اذا الحالة القياسية المرجعية لعنصر الأكسجين عند 298 K.

- الأنتالبي المولي القياسي (Enthalpie molaire standard)

يرمز للحالة القياسية بدائرة صغيرة (°). و يعبر عن الأنتالبي المولي لجسم في الحالة القياسية عند درجة حرارة T ب: ΔH_T° . عند 298 K (25 °C) يعبر عن الأنتالبي المولي القياسي ب: ΔH_{298}° .

2/ أنتالبي تفاعل (Enthalpie de réaction)

ان التفاعل الكيميائي عبارة عن تحول نظام من حالة ابتدائية الى حالة نهائية :



في الحالة العامة يرمز لأنتالبي التفاعل ب: ΔH_r (أو تفاعل ΔH). أما اذا تم التفاعل تحت الشروط القياسية فان الامر يتعلق حينئذ بالانتالبي القياسي للتفاعل ΔH_r° . سندرس فيما يلي الانتالبيات القياسية لبعض التفاعلات الهامة:

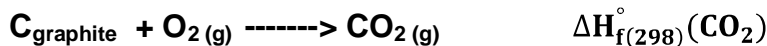
1.2 الأنتالبي القياسي للتكوين (Enthalpie standard de formation)

انتالبي تكوين جسم مركب هو انتالبي تفاعل تكوينه انطلاقا من الأجسام البسيطة المكونة له تحت الضغط الجوي و عند درجة حرارة T و يرمز له ب $\Delta H_{f(T)}^\circ$ او اختصارا ΔH_f° .

اصطلاح: من هذا التعريف يمكن الاصطلاح على أن الأنتالبي القياسي لتكوين الأجسام البسيطة يكون دوما معدوما مهما كانت T مع مراعاة الحالة الفيزيائية للأجسام.

$$\Delta H_f^\circ(N_{2(g)}) = \Delta H_f^\circ(O_{2(g)}) = \Delta H_f^\circ(C_{graphite}) = \Delta H_f^\circ(Fe_{(s)}) = 0 \quad \text{مثل:}$$

مثال 1: تفاعل تكوين CO_{2(g)} عند 298 K



O_{2(g)} و C_{graphite} هي أجسام نقية بسيطة في حالتها القياسية المرجعية عند 298 K.

$$\Delta H_f^\circ(298)(CO_2) = -393,52 \text{ kJ/mol (exo)}$$

أمثلة أخرى:



تنبيه: يكون الأنتالبي القياسي للتكوين موجبا أو سالبا حسب التفاعل.

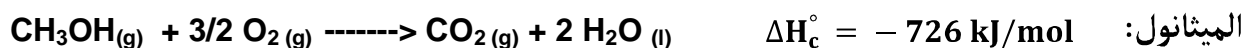
تعطى قيم ΔH_f° لتفاعلات تكوين مختلف المركبات في الجداول الأولية للديناميكا الحرارية الكيميائية عند درجة الحرارة المرجعية 298 K (25 °C) (أي ΔH_{298}°) بينما تعطي الجداول الكاملة قيم هذه الانتالبيات في درجات حرارة مختلفة (أي ΔH_T°).

أمثلة:

المركب	CO _{2(g)}	CO _(g)	NH _{3(g)}	CH _{4(g)}	H _{2O (liq)}	H _{2O (g)}	HCl (g)	C ₆ H _{6(g)}
$\Delta H_f^\circ(298)$ (kJ/mol)	-393,52	-110,58	-45,91	-74,9	-285,10	-241,8	-92,31	+82,96

2.2 تفاعلات الاحتراق (Réactions de Combustion)

يتفاعل واحد مول من المادة المراد احراقها مع غاز الاكسجين لإنتاج غاز ثاني اكسيد الكربون و الماء. مثال احتراق



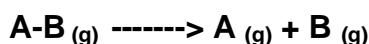
تنبيه: يكون أنتالبي تفاعل الاحتراق دوما سالبا (تفاعل ناشر للحرارة).

مما سبق يمكن القول ان تفاعل تكوين الماء هو نفسه تفاعل احتراق غاز الهيدروجين [أي أن $\Delta H_f^\circ(H_2O) = \Delta H_c^\circ(H_2)$] وأن تفاعل تكوين CO_{2(g)} هو نفسه تفاعل احتراق الكربون الصلب ($\Delta H_f^\circ(CO_2) = \Delta H_c^\circ(C_{graph})$).

3.2 أنتالبي تفاعل التفكيك الى ذرات/ طاقة الربط

(Enthalpie d'atomisation/ Energie de liaison)

خلال هذا التفاعل يتم تفكيك واحد مول من المادة الى الذرات المكونة لها في الحالة الغازية. و بمأن الامر يتعلق بتحطيم روابط فان الأنتالبي الموافق يكون دوما موجبا. وهو أيضا أنتالبي تفكيك الرابطة و يسمى كذلك طاقة الرابطة :

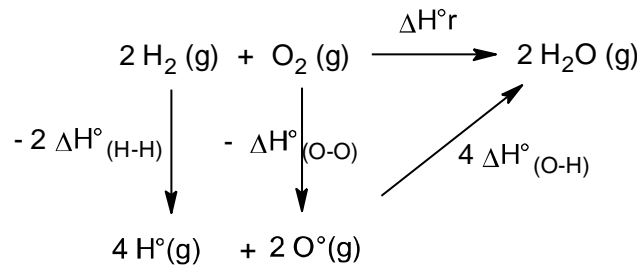


يرمز لأنتالبي تفكيك الرابطة بـ: $\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}$ و لطاقة الرابطة بـ: E_i (مع التأكيد أن $E_i = \Delta H_{\text{diss}}^{\circ} > 0$). لكن في غالب الأحيان يتم التعامل مع طاقة تكوين الرابطة ($\Delta H_{\text{A-B}}^{\circ}$) السالبة دوما عوض طاقة تفكيكها ($\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}$). و بالطبع $(\Delta H_{\text{A-B}}^{\circ} = -\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} = -E_i)$. أمثلة لطاقات تكوين بعض الروابط (k.cal/mol):

A-B	C - C	C = C	C - H	O - H	H - Cl	Cl - Cl	H - Br	Br - Br
$\Delta H_{\text{A-B}}^{\circ}$	- 80	- 145	- 98	- 109	- 103	- 57,9	- 88	- 46,1

- تسمح جداول طاقات مختلف الروابط بتقدير و حساب أنتالبيات التفكك و من ثم أنتالبيات التفاعلات المختلفة.
- إن قيم أنتالبيات التفاعلات المتحصل عليها في حالة المركبات المتعددة الذرات هي قيم متوسطة.

تطبيق: حساب أنتالبي تفاعل انطلاقا من طاقات تكوين الروابط. ليكن التفاعل التالي :



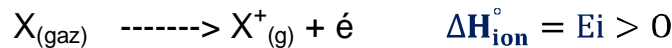
المعطيات: $\Delta H_{\text{OH}}^{\circ} = - 428 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{\text{H}_2}^{\circ} = - 436 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{\text{O}_2}^{\circ} = - 495 \text{ kJ/mol}$

حسب السؤال و المعطيات يجب حساب أنتالبي هذا التفاعل بالاعتماد على طاقات التكوين. لدينا تفكك رابطتين H-H و رابطة O=O ثم تكوين أربع روابط O-H و منه:

$$\Delta H_r^{\circ} = - 2 \Delta H_{\text{H}_2}^{\circ} - \Delta H_{\text{O}_2}^{\circ} + 4 \Delta H_{\text{OH}}^{\circ} = - (-2.436) + 495 + (-4.428) = - 345 \text{ kJ/mol}$$

4.2 الانتالبي القياسي للتأين (Enthalpie standard d'ionisation)

قد سبق تعريف تفاعل التأين أثناء دراسة الخواص الدورية للجدول الدوري (السداسي الاول). و كما جاء في ذلك التعريف فان نزع الكترون من ذرة في حالتها الغازية لتكوين ايون موجب توافقه طاقة تأين موجبة دوما و يرمز لها بـ: E_i . هذه الطاقة عبارة عن الحرارة اللازمة لعملية النزع و بالتالي يمكن اعتبارها الانتالبي القياسي للتأين ($\Delta H_{\text{ion}}^{\circ}$).



يمكن أيضا دراسة و حساب طاقة التأين الاولى (E_{i1}) و الثانية (E_{i2}) و الثالثة (E_{i3})... الخ لمول من ذرة $X_{(\text{gaz})}$ ، و يعبر عنها غالبا بـ (electron-volt/mol) (eV/mol) مع $(1\text{eV} = 1.602 \cdot 10^{-22} \text{ kJ})$.

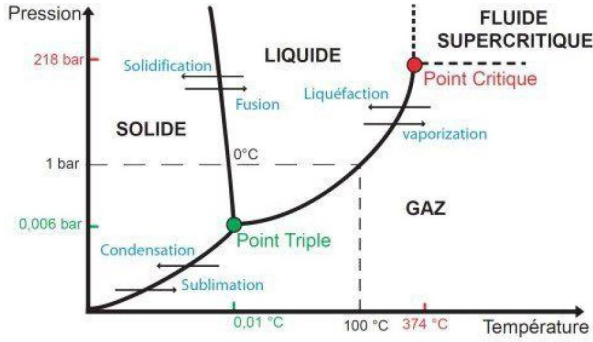
5.2 الانتالبي القياسي لتغير حالة المادة (الحرارة الكامنة) (Chaleur Latente)

تعرف كمية الحرارة Q المتبادلة مع الوسط الخارجي أثناء تغير حالة جسم نقي عند درجة حرارة ثابتة بالحرارة الكامنة و هي أيضا الانتالبي القياسي الموافق لهذا التغير. و يرمز لها في غالب الأحيان بـ: L.

- ✓ إذا كانت وحدتها بالنسبة لـ 1 kg : L تعبر عندئذ عن الطاقة الكامنة الكتلية.
- ✓ أما إذا كانت وحدتها بالنسبة لـ 1 mol : L تعبر عندئذ عن الطاقة الكامنة المولية.

يلخص الرسم التالي مختلف المصطلحات الخاصة بتغيير حالة المادة.

من بين هذه التحولات (على سبيل المثال) :



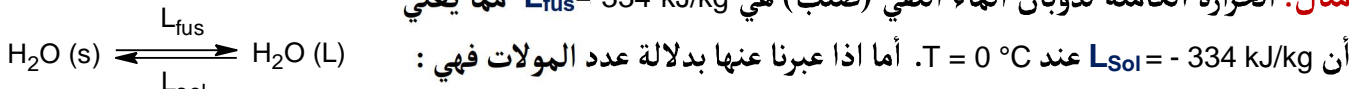
- **الإذابة أو الإنصهار (Fusion):** وهو التحول الموافق

لمرور الجسم من الحالة الصلبة الى الحالة السائلة عند درجة حرار التحول T_{fus} : و نتحدث حينئذ عن الحرارة الكامنة للإذابة أو أنتالبي الإذابة: ΔH_{fus} .

- بنفس الطريقة تعرف أنتالبيات التبخر، التكثيف، التسامي... الخ.

تنبيه: تكون ΔH_{fus} ، ΔH_{vap} و ΔH_{sub} دوما موجبة (طاقات ممتصة) و سالبة بالنسبة للتحولات المعاكسة لها. بصفة عامة اذا كان للتحول طاقة كامنة L فإن للتحول المعاكس طاقة كامنة $-L$.

مثال: الحرارة الكامنة لذوبان الماء النقي (صلب) هي $L_{fus} = 334 \text{ kJ/kg}$ مما يعني



$$Q_{fus} = \Delta H_{fus} = L_{fus} = 6,02 \text{ kJ/mol (T = 0 °C, P = 1 atm)}$$

$$Q_{vap} = \Delta H_{vap} = L_{vap} = 6,022 \text{ kJ/mol (T = 100 °C, P = 1 atm)}$$

خلاصة:

- لإذابة m (kg) من مادة صلبة ينبغي توفير حرارة مقدارها : $Q = \Delta H = m.L$ مع L الطاقة الكامنة الكتلية (J/kg).
- لإذابة n (mol) من مادة صلبة ينبغي توفير حرارة مقدارها : $Q = \Delta H = n.L$ مع L الطاقة الكامنة المولية (J/mol).

3/ طرق حساب أنتالبي تفاعل (حرارة تفاعل)

(1.3) قانون هيس (Loi de Hess):

"لا تتعلق حرارة التفاعل الا بالحالة الابتدائية و الحالة النهائية، فهي مستقلة عن عدد و طبيعة التفاعلات الوسيطة".



$$\Delta H_r = \sum n_j \Delta H_f + \sum n_i \Delta H_i$$

يسمح تطبيق قانون هيس بحساب ΔH_r

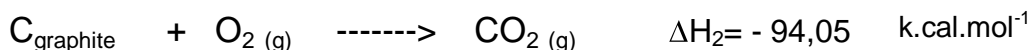
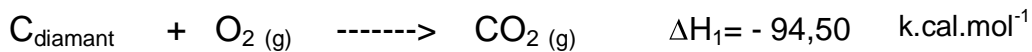
حيث:

ΔH_f : أنتالبي مادة ناتجة او نهائية (نواتج) : n_j المعاملات الستوكيوميتريّة للنواتج

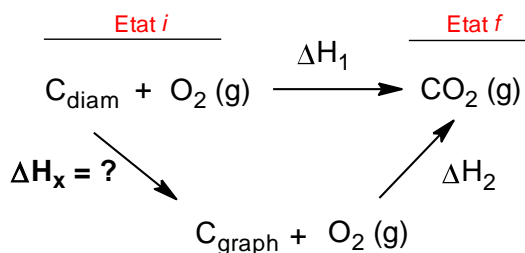
ΔH_i : أنتالبي مادة متفاعلة او ابتدائية (متفاعلات) : n_i المعاملات الستوكيوميتريّة للمتفاعلات

نتيجة هامة لقانون هيس: في الكيمياء الحرارية، نلجأ في كثير من الأحيان الى إنشاء دورة أو حلقة للمرور من المتفاعلات الى النواتج باستخدام التفاعلات "النموذجية" أو الوسيطة. يؤدي مجموع الأنتالبيات القياسية للتفاعلات الموافقة لمختلف مراحل هذه الدورة إلى ايجاد الأنتالبي القياسي للتفاعل المدروس.

مثال: يطلب حساب ΔH_r للتفاعل : $C_{\text{diamant}} \text{ -----} > C_{\text{graphite}}$ علما أن :



الحل: ايجاد طرق متعددة للوصول الى نفس النواتج انطلاقا من نفس المتفاعلات مع مراعاة معطيات التمرين (حلقة).

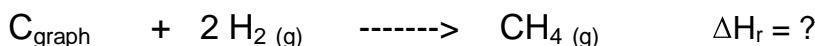


✓ تطبيق قانون هيس يسمح بكتابة: $\Delta H_1 = \Delta H_x + \Delta H_2$ و منه $\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -0,45 \text{ k.cal.mol}^{-1}$

✓ تطبيق مبدأ أنتالبي الحلقة: نعلم أن $\Delta H_{\text{cycle}} = 0$ و منه $\Delta H_x + \Delta H_2 - \Delta H_1 = 0$ وهي نفس العلاقة السابقة.

2.3 طريقة الحساب الجبري:

وهي طريقة تفترض التفاعلات الكيميائية كمعادلات رياضية. **مثال:** أحسب أنتالبي التفاعل (ΔH_r) التالي:



علما أن:

- 1) $\text{C}_{\text{graph}} + \text{O}_2 (\text{g}) \text{ -----> } \text{CO}_2 (\text{g}) \quad \Delta H_1 = -94,05 \text{ k.cal.mol}^{-1}$
- 2) $\text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \text{ -----> } \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \quad \Delta H_2 = -68,30 \text{ k.cal.mol}^{-1}$
- 3) $\text{CH}_4 (\text{g}) + 2 \text{O}_2 (\text{g}) \text{ -----> } \text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \quad \Delta H_3 = -212,80 \text{ k.cal.mol}^{-1}$

للحصول على المعادلة التي يطلب حساب أنتالبيتها يكفي ضرب طرفي المعادلة (2) في 2، عكس المعادلة (3) ثم القيام بعملية الجمع مع المعادلة (1). و منه $\Delta H_r = \Delta H_1 + 2 \Delta H_2 - \Delta H_3 = -17,85 \text{ k.cal.mol}^{-1}$.

تنبيه: الطريقتان (قانون هيس و الحساب الجبري) متكافئتان و تؤديان الى نفس النتيجة.

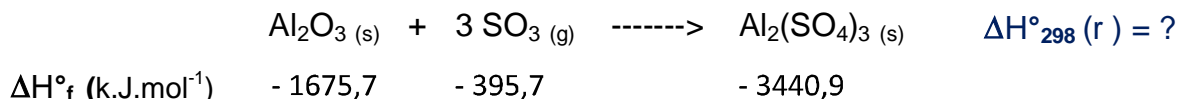
3.3 استعمال الانتالبيات القياسية لتكوين المتفاعلات و النواتج:

عند حدوث تفاعل عند الشروط القياسية ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 298 \text{ K}$) يمكن حساب أنتالبيته بمعرفة الانتالبيات القياسية لتكوين المتفاعلات و النواتج و ذلك بتطبيق قانون هيس.



$$\Delta H^{\circ}_r = \sum n_j \Delta H^{\circ}_f (\text{نواتج}) - \sum n_j \Delta H^{\circ}_f (\text{متفاعلات})$$

تطبيق: أحسب أنتالبي القياسي ($\Delta H^{\circ}_{298} (r)$) للتفاعل التالي:

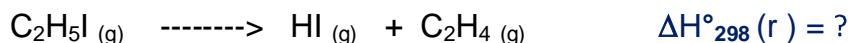


$$\Delta H^{\circ}_{298} (r) = \Delta H^{\circ}_f (\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - [\Delta H^{\circ}_f (\text{Al}_2\text{O}_3) + 3 \cdot \Delta H^{\circ}_f (\text{SO}_3)]$$

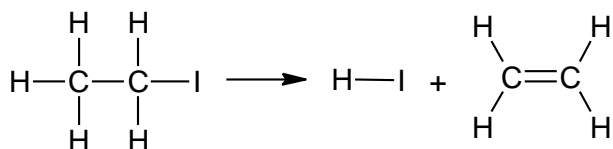
$$\Delta H^{\circ}_{298} (r) = -3440,9 - [-1675,7 + 3 \cdot (-395,7)] = -578,1 \text{ k.J.mol}^{-1}$$

4.3 استعمال طاقات الربط في المتفاعلات و النواتج:

مثال: احسب انتالبي التفاعل التالي



$\Delta H^\circ_{\text{C-H}}$	$\Delta H^\circ_{\text{C-C}}$	$\Delta H^\circ_{\text{C-I}}$	$\Delta H^\circ_{\text{H-I}}$	$\Delta H^\circ_{\text{C=C}}$
-415 kJ/mol	-345 kJ/mol	-230 kJ/mol	-305 kJ/mol	-615 kJ/mol



في هذه الحالة ننبه على أن هذه الطاقات هي طاقات تكوين الروابط (قيم سالبة) و للاجابة على هذا السؤال يجب أولاً معرفة و كتابة الصيغ المفصلة للمتفاعلات و النواتج، حيث يصبح التفاعل كالآتي:

و بتطبيق قانون هيس نحصل على :

$$\Delta H^\circ_r = \sum n_p \Delta H^\circ_f (\text{نواتج}) + \sum n_r \Delta H^\circ_f (\text{متفاعلات})$$

$$\Delta H^\circ_r = [4 \Delta H^\circ_{\text{C-H}} + \Delta H^\circ_{\text{C=C}} + \Delta H^\circ_{\text{H-I}}] - [5 \Delta H^\circ_{\text{C-H}} + \Delta H^\circ_{\text{C-C}} + \Delta H^\circ_{\text{C-I}}]$$

$$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_{\text{C=C}} + \Delta H^\circ_{\text{H-I}} - \Delta H^\circ_{\text{C-H}} - \Delta H^\circ_{\text{C-C}} - \Delta H^\circ_{\text{C-I}} = 70 \text{ kJ/mol}$$

يعني
أي أن

5.3 حالة المركبات الأيونية/طاقة الشبكية (Energie Réticulaire):

تمثل طاقة الشبكية مقدار الطاقة المطلوبة لتفكيك مول من مادة صلبة بلورية إلى الأيونات المكونة لها في حالتها الغازية (قيمة موجبة)، فهي خاصة للمواد الصلبة الأيونية مثل ملح الطعام. يتم حسابها بطريقة غير مباشرة بالاعتماد على قانون هيس و الطريقة الجبرية و تسمى حلقة بورن-هايبير (Cycle de Born-Haber).

أمثلة لطاقة الشبكية (بـ kJ/mol) لبعض المواد الصلبة الأيونية و المقاسة تجريبياً:

الصلب البلوري	LiF	NaCl	CsBr	MgO	MgF ₂
طاقة الشبكية (Er)	1030	704	632	3795	2922

مثال: حساب طاقة الشبكية لـ NaCl. المعطيات:

$$\Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{Na}) = +109 \text{ kJ/mol (أنتالبي تسامي (Na))} ; \Delta H^\circ_{\text{Cl-Cl}} = -242 \text{ kJ/mol (طاقة الرابطة)}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{NaCl}) = -410 \text{ kJ/mol (الانتالبي القياسي للتكوين)} ; E_{i1}(\text{Na}) = +493 \text{ kJ/mol (طاقة التأين الأولى)}$$

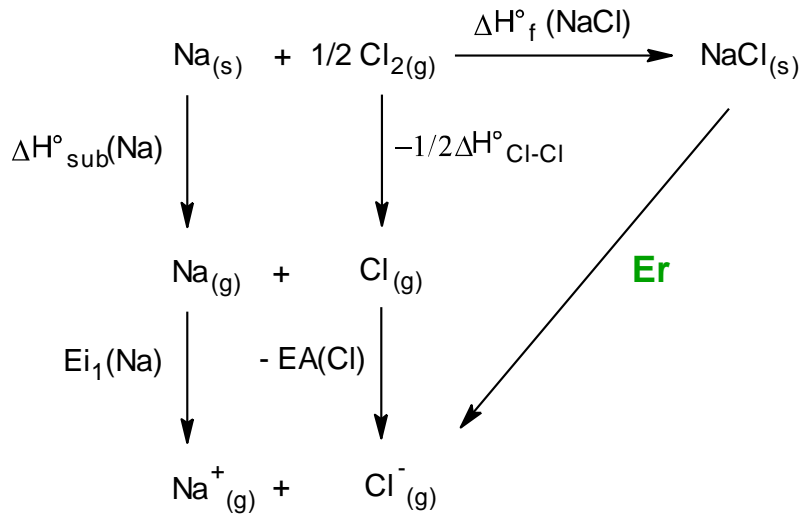
$$EA(\text{Cl}) = 359,5 \text{ kJ/mol (الترابط الإلكتروني)}$$

إن التمثيل البياني لهذه المعطيات يبين بوضوح وجود حلقة بورن-هايبير. و منه:

$$\Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{Na}) + E_{i1}(\text{Na}) - 1/2 \Delta H^\circ_{\text{Cl-Cl}} - EA(\text{Cl}) - E_r - \Delta H^\circ_f(\text{NaCl}) = 0$$

$$E_r = \Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{Na}) + E_{i1}(\text{Na}) - 1/2 \Delta H^\circ_{\text{Cl-Cl}} - EA(\text{Cl}) - \Delta H^\circ_f(\text{NaCl}) = 773,5 \text{ kJ/mol}$$

نلاحظ ان القيمتين التجريبية (انظر الجدول) و الحسابية (اعلاه) متقاربتان.



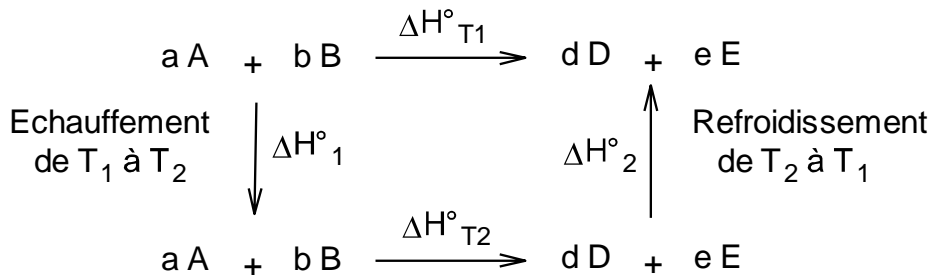
4/ تأثير درجة الحرارة على أنتالبي تفاعل/قانون كيرشوف (Loi de Kirchhoff)

ليكن التفاعل التالي: $aA + bB \xrightarrow{\Delta H^\circ_{T_1}} dD + eE$

حيث يعطى $\Delta H^\circ_{T_1}$ ويراد حساب $\Delta H^\circ_{T_2}$ علماً أن $T_2 > T_1$.

(أ) تفاعل دون حدوث تغيير في حالة المادة في المجال $[T_1, T_2]$:

بالاعتماد على ما سبق يمكن إنشاء الحلقة التالية:



بتطبيق قانون هيس أو استعمال مبدأ الحلقة يمكن كتابة: $\Delta H^\circ_{T_1} = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_{T_2} + \Delta H^\circ_2$

أي أن: $\Delta H^\circ_{T_2} = \Delta H^\circ_{T_1} - (\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2)$

من جهة أخرى، يسمح قانون جول بالتعبير عن عمليتي تسخين المتفاعلات و تبريد النواتج، حيث:

$$\Delta H^\circ_1 = \int_{T_1}^{T_2} (a \cdot c_{pA} + b \cdot c_{pB}) \cdot dT \quad \text{تسخين المتفاعلات من } T_1 \text{ إلى } T_2$$

تبريد النواتج من T_2 إلى T_1 (انتبه إلى حدود التكامل):

$$\Delta H^\circ_2 = \int_{T_2}^{T_1} (d \cdot c_{pD} + e \cdot c_{pE}) \cdot dT = - \int_{T_1}^{T_2} (d \cdot c_{pD} + e \cdot c_{pE}) \cdot dT$$

بالتعويض في العلاقة السابقة نحصل على:

$$\Delta H^\circ_{T_2} = \Delta H^\circ_{T_1} - (\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2) = \Delta H^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} [(d \cdot c_{pD} + e \cdot c_{pE}) - (a \cdot c_{pA} + b \cdot c_{pB})] \cdot dT$$

أو بعبارة بسيطة:
 $\Delta H^\circ_{T_2} = \Delta H^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta n c_p \cdot dT$
وهي علاقة أو قانون كيرشوف. حيث:
 $\Delta n c_p = (d \cdot c_{pD} + e \cdot c_{pE}) - (a \cdot c_{pA} + b \cdot c_{pB})$
هام جدا:

✓ بالمقارنة مع ما سبق من دروس نلاحظ أن هذه العلاقة ما هي الا تكامل العبارة التفاضلية التي تعرف السعة الحرارية عند ضغط ثابت:

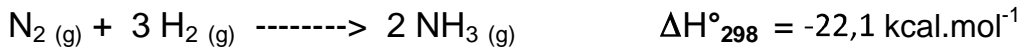
$$\left(\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p\right)$$

✓ في حالة سعات حرارية ثابتة (لا تتغير مع تغير درجة الحرارة) يمكن تبسيط هذه العلاقة لتصبح:

$$\Delta H^\circ_{T_2} = \Delta H^\circ_{T_1} + \Delta n c_p \cdot \Delta T$$

✓ أثناء التطبيقات العديدة يجب الانتباه الى وحدات الانتالبيات (kJ/mol أو kcal/mol) و السعات الحرارية (J/mol أو cal/mol).

مثال: احسب ΔH°_{773} للتفاعل التالي:



$$C_p(N_2) = C_p(H_2) = 7,3 \text{ cal.mol}^{-1} ; C_p(NH_3) = 8,2 \text{ cal.mol}^{-1} \quad \text{حيث:}$$

يجب الانتباه الى أن السعات الحرارية ثابتة و ايضا الى الاختلاف في الوحدات. و منه يمكن استعمال قانون كيرشوف:

$$\Delta H^\circ_{773} = \Delta H^\circ_{298} + \Delta n c_p \cdot \Delta T = -22,1 + [(2 \times 8,2) - (4 \times 7,3)] \times 10^{-3} \times (773 - 298) = -28 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

(ب) تفاعل مع حدوث تغير في حالة المادة $[T_1, T_2]$:

في حالة حدوث تغير واحد أو أكثر في حالة المادة أثناء تفاعل يكفي اضافة الطاقات الكامنة (L_i) الموافقة للعلاقة السابقة ليصبح قانون كيرشوف العام كالآتي:

$$\Delta H^\circ_{T_2} = \Delta H^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta n c_p \cdot dT + \sum_{i=1}^n n_i \cdot L_i$$

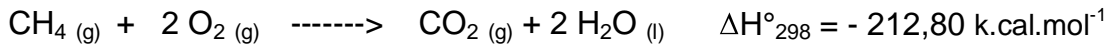
مثال:

الانتالبي المولي لاحتراق الميثان عند درجة الحرارة $25^\circ C$ و تحت ضغط 1 جو يساوي $-212,8 \text{ kcal}$. أحسب الانتالبي المولي لاحتراق الميثان عند درجة الحرارة 1273 K و تحت ضغط 1 جو. المعطيات:

$$C_p (CH_4, g) = 13,2 \text{ cal mol}^{-1} \cdot K^{-1} ; C_p (O_2, g) = 7,6 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot K^{-1} ; C_p (CO_2, g) = 11,2 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$C_p (H_2O, g) = 9,2 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot K^{-1} ; C_p (H_2O, l) = 18,0 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot K^{-1} ; \Delta H^\circ_{vap}(H_2O, l) = 9,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

الحل: أولاً كتابة معادلة التفاعل



و منها نلاحظ أن الماء في الحالة السائلة عند $25^\circ C$ (298 K) يتحول الى الحالة الغازية عند $100^\circ C$ (373 K) و عليه و بتطبيق قانون كيرشوف نحصل على:

$$\Delta H^\circ_{1273} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{1273} \Delta C_p dT + 2 \int_{298}^{373} C_p (H_2O)_l dT + 2 \Delta H^\circ_{vap,373} (H_2O, l) + 2 \int_{373}^{1273} C_p (H_2O)_g dT$$

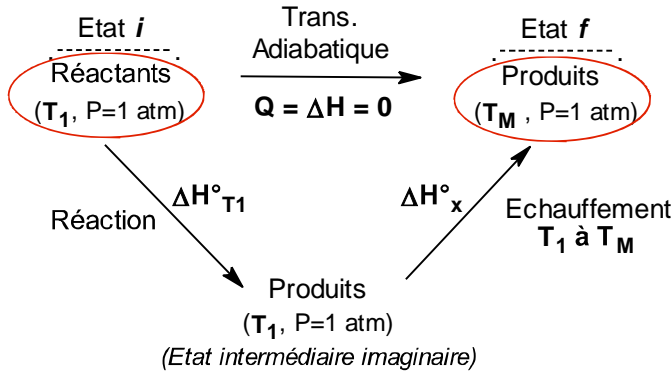
$$\Delta C_p = C_p (CO_2, g) - [C_p (CH_4, g) + 2 C_p (O_2, g)]$$

$$\Delta H^\circ_{1273} = -190,91 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

5/ درجة الحرارة القصوى للهب (Température Maximale de flamme) (T_M)

1.5 حالة تفاعل كظوم متساوي الضغط:

يتم هذا التفاعل عند درجة حرارة الوسط T₁ (غالباً 298 K) و تحت ضغط ثابت (ضغط جوي عموماً) بطريقة سريعة جداً حيث يمكن اعتباره كظوماً مع نشر حرارة ΔH°_{T1}. تستعمل هذه الأخيرة (أي ΔH°_{T1} -) لتسخين نواتج التفاعل من T₁ إلى T_M و بالتالي لا يكون هناك تبادل للحرارة مع الوسط الخارجي. أحسن مثال لهذه العملية ما يحدث أثناء استعمال جهاز أو أداة التلحيم (Le chalumeau). يمكن تلخيص هذا التفاعل كما يلي:



تكوين الحلقة يسمح بكتابة:

$$\Delta H^{\circ}_{T_1} + \Delta H^{\circ}_x - \Delta H = 0 \implies \Delta H^{\circ}_x = -\Delta H^{\circ}_{T_1}$$

و باستعمال قانون جول نحصل على:

$$\Delta H^{\circ}_x = -\Delta H^{\circ}_{T_1} = \int_{T_1}^{T_M} n \cdot C_p(\text{نواتج}) \cdot dT$$

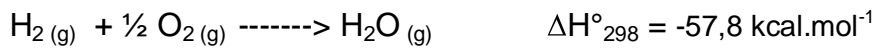
و في حالة (ثابت C_p) تصبح هذه العلاقة:

$$-\Delta H^{\circ}_{T_1} = n \cdot C_p(\text{نواتج}) \cdot \Delta T = n \cdot C_p(\text{نواتج}) \cdot (T_M - T_1)$$

أي أن:

$$T_M = T_1 - \frac{\Delta H^{\circ}_{T_1}}{n \cdot C_p(\text{نواتج})}$$

مثال 1: ليكن التفاعل التام التالي:



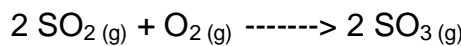
أحسب درجة حرارة اللهب القصوى لهذا التفاعل علماً أن C_p(H₂O, g) = 8 cal.mol⁻¹.K⁻¹

$$-\Delta H^{\circ}_{T_1} = n \cdot C_p(\text{نواتج}) \cdot (T_M - T_1) \quad \text{الحل: لدينا العلاقة}$$

$$T_M = T_1 - \frac{\Delta H^{\circ}_{T_1}}{n \cdot C_p(\text{نواتج})} \quad \text{ومنه}$$

$$T_M = 298 + \frac{57,8}{8 \cdot 10^{-3}} = 7523 \text{ K} = 7250 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad \text{تطبيق عددي}$$

مثال 2: تفاعل غير تام. لدينا التفاعل السريع التالي:



مع ثابت P = 700 K: T₁ و الشروط الابتدائية المولية:

	SO ₂ (g)	O ₂	SO ₃ (g)	(N ₂ dans l'air)
C _p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	39,9	29,4	50,7	29,1
n _{init} (mol) ابتدائية	10	10	0	40
ΔH° _{298, f} (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	-297	0	-396	0

أحسب T_M إذا علمت أن n_{final}(SO₂) = 1 mol

الحل:

(أ) حساب الأنتالبي القياسي للتفاعل عند 298 K:

تطبيق قانون هيس:

$$\Delta H^{\circ}_{298r} = \sum n_j \Delta H^{\circ}_f (\text{نواتج}) - \sum n_j \Delta H^{\circ}_f (\text{متفاعلات}) = 2 \Delta H^{\circ}_f (\text{SO}_3) - 2 \Delta H^{\circ}_f (\text{SO}_2) = 2 (\Delta H^{\circ}_f (\text{SO}_3) - \Delta H^{\circ}_f (\text{SO}_2))$$

$$\Delta H^{\circ}_{298r} = 2 (-396 + 297) = -198 \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

وهي الحرارة المنتشرة أثناء تفاعل 2 مول من $\text{SO}_2(\text{g})$ مع 1 مول من O_2 لإنتاج 2 مول من $\text{SO}_3(\text{g})$ عند 298 K.

(ب) حساب الأنتالبي القياسي للتفاعل عند $T_1 = 700 \text{ K}$

$$\Delta H^{\circ}_{T_2} = \Delta H^{\circ}_{298r} + \Delta n_{\text{Cp}} \cdot \Delta T = -198 + [2 \cdot \text{Cp}(\text{SO}_3) - (2 \cdot \text{Cp}(\text{SO}_2) + \text{Cp}(\text{O}_2))] \cdot (700 - 298)$$

$$\Delta H^{\circ}_{700r} = -198 + [2 \cdot 50,7 - (2 \cdot 39,9 + 29,4)] \cdot 10^{-3} \cdot 402 = -201 \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

وهي الحرارة المنتشرة أثناء تفاعل 2 مول من $\text{SO}_2(\text{g})$ مع 1 مول من O_2 لإنتاج 2 مول من $\text{SO}_3(\text{g})$ عند 700 K.

(ج) حساب درجة الحرارة القصوى للهب T_M

من معطيات التمرين ($n_{\text{final}}(\text{SO}_2) = 1 \text{ mol}$) يمكن استنتاج التكوين المولي النهائي لنواتج التفاعل:

$$\text{SO}_2(\text{g}) : 1 \text{ mol}, \text{O}_2 : 5,5 \text{ mol}, \text{SO}_3 : 9 \text{ mol}, \text{N}_2 = 40 \text{ mol}$$

كما تجدر الإشارة أيضا إلى أن عدد مولات O_2 المتفاعلة هي 4,5. مما يعني أن الحرارة الكلية المنتشرة أثناء احتراق 9 مول

من SO_3 بوجود 4,5 مول من O_2 هي $Q = 4,5 \cdot \Delta H^{\circ}_{700r}$. وهي الحرارة الممتصة من قبل نواتج التفاعل ($\text{SO}_2(\text{g}) : 1$

mol , $\text{O}_2 : 5,5 \text{ mol}$, $\text{SO}_3 : 9 \text{ mol}$, $\text{N}_2 = 40 \text{ mol}$) لترتفع درجتها من 700 K إلى T_M . ومنه حسب قانون جول:

$$-4,5 \Delta H^{\circ}_{700r} = \int_{700}^{T_M} n_{\text{نواتج}} \cdot C_{p(\text{نواتج})} \cdot dT = n_{\text{نواتج}} \cdot C_{p(\text{نواتج})} \cdot (T_M - 700)$$

$$-4,5 \Delta H^{\circ}_{700r} = (1 \cdot \text{Cp}(\text{SO}_2) + 5,5 \cdot \text{Cp}(\text{O}_2) + 9 \cdot \text{Cp}(\text{SO}_3) + 40 \cdot \text{Cp}(\text{N}_2)) \cdot (T_M - 700)$$

بالتعويض نحصل على:

$$-4,5 \cdot (-201) = (39,9 + 5,5 \cdot 29,4 + 9 \cdot 50,7 + 40 \cdot 29,1) \cdot 10^{-3} \cdot (T_M - 700) \Rightarrow T_M \approx 1197 \text{ K} = 924 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

2.5) درجة حرارة الانفجار (T_{exp}) (Température d'explosion):

في هذه الحالة يحدث التفاعل عند حجم ثابت وتسمى درجة الحرارة النهائية بدرجة حرارة الانفجار (T_{exp}). واتباع نفس

الخطوات السابقة (حساب T_M) مع استبدال ΔH بـ ΔU و Cp بـ Cv نحصل على العلاقة التالية:

$$-\Delta U^{\circ}_{T_1} = \int_{T_1}^{T_{\text{exp}}} n \cdot C_{v(\text{نواتج})} \cdot dT$$

و إذا كانت (ثابت Cv) يمكن تبسيط هذه العبارة لتصبح:

$$-\Delta U^{\circ}_{T_1} = n \cdot C_{v(\text{نواتج})} \cdot \Delta T = n \cdot C_{v(\text{نواتج})} \cdot (T_{\text{exp}} - T_1)$$

مما يعني أن:

$$T_{\text{exp}} = T_1 - \frac{\Delta U^{\circ}_{T_1}}{n \cdot C_{p(\text{نواتج})}}$$

انتهى

تم تحضير هذا الدرس بالاعتماد على العديد من المراجع