

الوحدة الثانية

الكيمياء الحرارية

هو العلم الذي يدرس التغيرات الحرارية التي ترافق التفاعلات الكيميائية

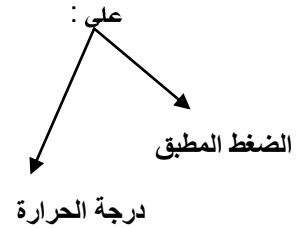
- ✓ لكل مادة إنتالبيتية خاصة فيها
- ✓ هو تابع لحالة لا يتعلق بالطريق المسلوک
- ✓ التغير الحراري الذي يحصل خلال التفاعل

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \sum \Delta H_2 - \sum \Delta H_1$$

مجموع إنتالبيتات المواد الناتجة : $\sum \Delta H_2$
مجموع إنتالبيتات المواد المتفاعلة : $\sum \Delta H_1$

- ✓ تكون التفاعلات ناشرة للحرارة - $\Delta H = -$
- ✓ ماصة للحرارة + $\Delta H = +$

✓ تعتمد الإنتالبيتية على :



ملاحظة للمسائل :

عند كتابة المعادلات الكيميائية الحرارية وكانت فرضا $\Delta H = -$ فعند قلب التفاعل تُقلب الإشارة

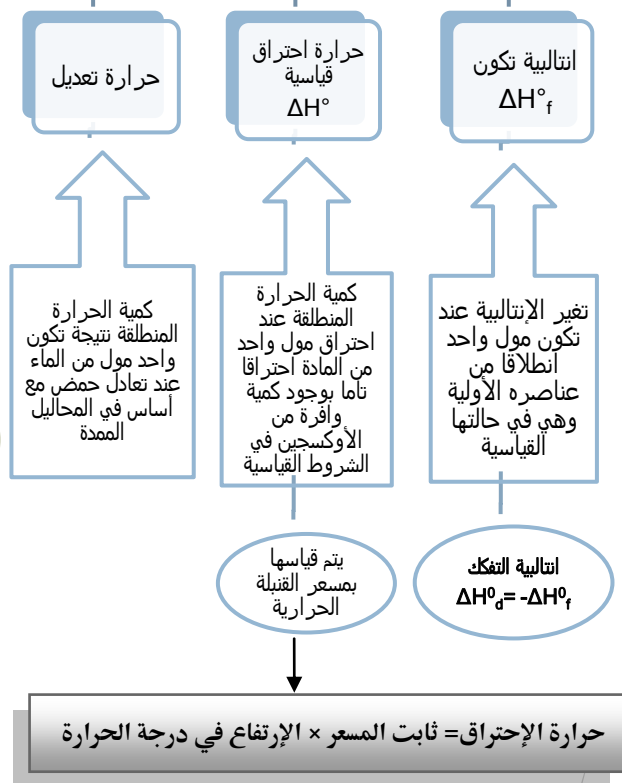
الحالة القياسية لأي مادة : الحالة التي تؤخذ فيها المادة شكلها الثابت المستقر عند 1 atm

إنتالبيتية التكون القياسية تعتمد على الشكل التأصيلي الحالة الفيزيائية

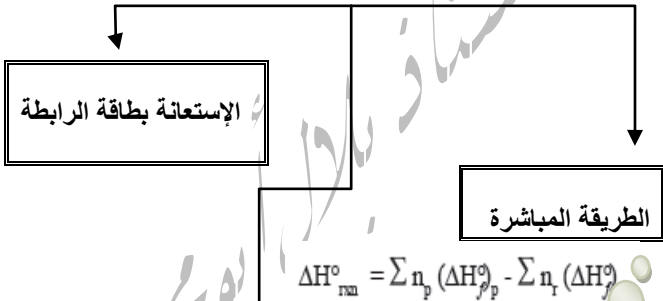
ملاحظة هامة

حرارة التعديل المقاسة = حرارة التعديل للحموض أو الأيس القوية + حرارة تأين للحمض أو الأساس الضعيف
حرارة التعديل للحموض والأيس القوية مقدار ثابت في كل المسائل = $- 57.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

أنواع التغيرات الحرارية



لحساب ΔH^0_{rxn}



الطريقة الغير مباشرة قانون هس

حرارة التفاعل : مقدار ثابت يعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للتفاعل، ولا يتأثر بالطريق الذي يسلكه التفاعل

في المسائل:
أكثر ثبات حراري = أصغر قيمة
أقل ثبات حراري = أكبر قيمة

في المسائل:

إن طلب ترتيب الحموض حسب الثبات الحراري فإن كان تنازليا نرتب من الصغير إلى الكبير وتصاعديا من الكبير إلى الصغير

عكس الرياضيات

7) علل لا نستطيع دوماً قياس حرارة تفاعل ما بالطريقة المباشرة

نظراً لصعوبة حدوث التفاعل في الشروط القياسية

ملاحظات متفرقة

- ✓ كمية الحرارة تحت ضغط ثابت = تغير الإنتالبية $\Delta H = O_p$
- ✓ إنتالبية التكون القياسية لجميع العناصر في حالتها القياسية تساوي الصفر
- ✓ أهمية حرارة الإحتراق تقدير القيمة الحرارية لأنواع الوقود والغذية المختلفة وتفيد في حساب حرارة التكون للمركبات
- ✓ حسابات تغير الإنتالبية المهدوسة في المنهاج تقريبية لعدم إدخال عامل البنية الهندسية والإلكترونية للجزيئات
- ✓ يعد الغرافيت الشكل التأسلي الأكثر استقراراً للكربون في الحالة القياسية
- ✓ طاقة الرابطة هي الطاقة اللازمة لتفكيك مول واحد من المادة (AB) في حالتها الغازية إلى ذرات A و B في الحالة الغازية أيضاً
- ✓ يزداد المركب ثباتاً كلما زادت قيمة الحرارة المنطلقة عند تكونه
- ✓ يقل ثبات المركب حرارياً كلما زادت قيمة الطاقة الحرارية الممتصة عند تكونه
- ✓ قانون هس: قيمة تغير الإنتالبية لأي تفاعل كيميائي تحت ضغط ثابت تساوي قيمة ثابتة سواء تم التفاعل في خطوة واحدة أو في عدة خطوات
- ✓ ملاحظات الطالب :

1) رتب هذه الحموض تنازلياً حسب ثباتها الحراري:

المركب	H_2SO_4	HNO_3	HCl	CH_3COOH
$\Delta H_f^\circ (kJmol^{-1})$	-814	-137	-92.3	-487

تنازلياً $H_2SO_4 \rightarrow CH_3COOH \rightarrow HNO_3 \rightarrow HCl$

2) رتب الأكاسيد تصاعدياً حسب ثباتها الحراري:

المركب	N_2O_4	NO_2	NO	N_2O
$\Delta H_f^\circ (kJmol^{-1})$	9.6	34	90.4	81.5

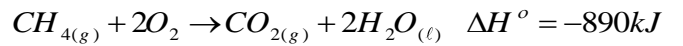
تصاعدياً $NO \rightarrow N_2O \rightarrow NO_2 \rightarrow N_2O_4$

3) يعتبر HI مركب غير ثابت حرارياً في درجة حرارة الغرفة

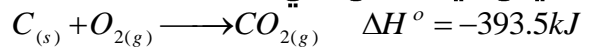
علماً أن $\Delta H_f^\circ (HI) = 25,9kJmol^{-1}$ لماذا؟

لأن $\Delta H_f^\circ (HI)$ موجبة فهو يصدر طاقة تساوي التي امتصها عند تكونه أو لضعف الرابطة بين ذرتي الجزيء

4) اكتب المعادلة الكيميائية للاحتراق لغاز الميثان علماً أن $\Delta H^\circ = -890kJ$

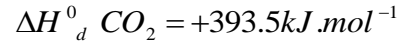


5) ليكن لدينا التفاعل الآتي :



ماهي إنتالبية التفكك القياسية لثاني أكسيد الكربون وما هي حرارة احتراق الكربون هل هذا التفاعل ماص أم ناشر للحرارة ولماذا؟

إنتالبية التفكك القياسية



حرارة احتراق الكربون $-393.5kJ.mol^{-1}$

التفاعل ناشر للحرارة لأن $\Delta H < 0$

6) كيف نحسب حرارة الإحتراق تجريبياً؟

كيف يتم قياس حرارة الإحتراق تجريبياً؟

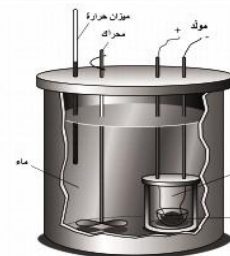
يتم قياس حرارة الإحتراق باستعمال مسعر القنبلة الحرارية (Bomb calorimeter) وفق الطريقة الآتية:

توضع في المسعر كتلة معينة من مادة إحتراقها معلومة وتُحرق في جو من الأكسجين خرقاً تاماً، ويسجل الارتفاع في درجة حرارة الماء المحيط بحجرة التفاعل، ويُحسب ثابت المسعر أو السعة الحرارية للمسعر بالعلاقة:

$$\text{ثابت المسعر} = \frac{\text{حرارة إحتراق المادة}}{\text{الارتفاع في درجة الحرارة}}$$

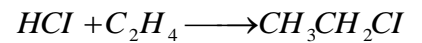
وبعد ذلك توضع في هذا المسعر كتلة معينة من المادة المراد قياس حرارة إحتراقها، وتُعاد التجربة مرة أخرى ويسجل الارتفاع في درجة الحرارة.

$$\text{حرارة الإحتراق} = \Delta H = \text{ثابت المسعر} \times \text{الارتفاع في درجة الحرارة}$$



ثالثاً: حل المسال الآتية:

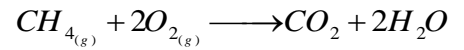
(1) احسب الانتالبية القياسية للتفاعل الآتي:



اعتماداً على جدول قيم طاقات الروابط الكيميائية.

الرابطة	C=C	C-C	C-H	H-Cl	C-Cl
$kJmol^{-1}$	615	344	415	432	328

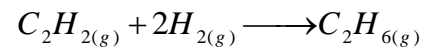
(2) احسب الانتالبية القياسية للتفاعل الآتي:



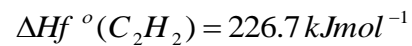
اعتماداً على جدول الانتالبيات

المركب	CH_4	H_2O	CO_2	$\Delta H_f^\circ (kJmol^{-1})$
	-74,85	-286	-393,5	

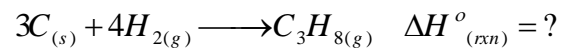
(3) احسب الانتالبية القياسية للتفاعل الآتي:



اعتماداً على: $\Delta H_f^\circ (C_2H_6) = -84,67 kJmol^{-1}$

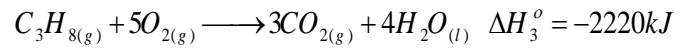
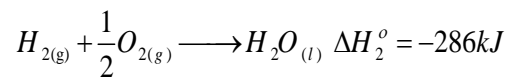


(4) ليكن لدينا التفاعل التالي الذي يتم في الشروط القياسية

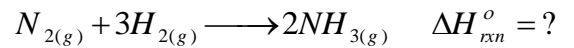


احسب قيمة تغير الانتالبية المرافقة لذلك التفاعل بالاعتماد

على التفاعلات التالية:



(5) ليكن لدينا التفاعل الآتي:



فإذا علمت بأن جدول طاقات الروابط

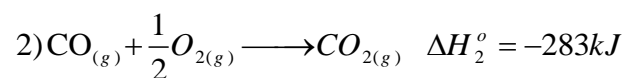
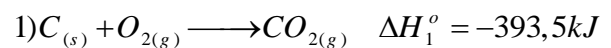
رابطة	N-H	H-H	N≡N
$kJmol^{-1}$	391	436	946

(a) احسب تغير الانتالبية لهذا التفاعل.

(b) احسب انتالبية التكون القياسية $\Delta H_f^\circ (NH_3)$ و

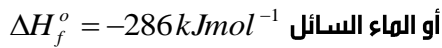
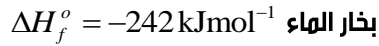
التفكك القياسية $\Delta H_d^\circ (NH_3)$ لغاز النشادر.

(6) يحترق الكربون وأول أكسيد الكربون في الشروط القياسية وفق المعادلتين الآتيتين.

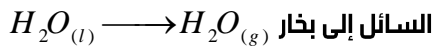


احسب انتالبية التكون لأول أكسيد الكربون اعتماداً على المعادلتين السابقتين

(7) أيهما أكثر ثباتاً حرارياً ولماذا؟



واحسب كمية الحرارة اللازمة لتحويل مول واحد من الماء



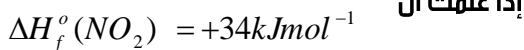
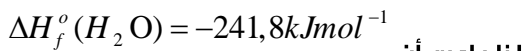
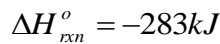
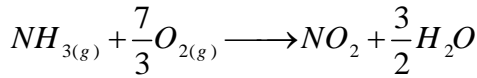
(8) احسب حرارة التعديل المقاسة عند تفاعل حمض الخل

بهيدروكسيد الصوديوم علماً أن حرارة تأين حمض الخل

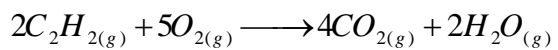


(9) احسب الانتالبية القياسية لتكون الشادر NH_3 في

التفاعل الآتي:



(10) يحترق الإستيلين C_2H_2 وفق التفاعل الآتي:



المطلوب: (1) احسب الانتالبية القياسية للتفاعل اعتماداً على

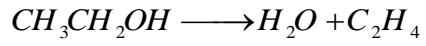
جدول انتالبيات التكون القياسية

المركب	$C_2H_{2(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$
$\Delta H_f^\circ kJmol^{-1}$	226.7	-393.5	-241.8

(2) حدد التفاعل ناشر أم ماص مع التعليل.

(3) احسب حرارة احتراق غاز الاستيلين القياسية

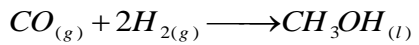
(11) احسب الانتالبية القياسية للتفاعل الآتي:



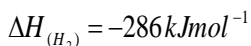
اعتماداً على جدول طاقات الروابط الكيميائية.

نوع الرابطة	C-C	C-H	C-O	O-H	C=C
$\Delta H^\circ kJmol^{-1}$	344	415	351	463	615

(12) احسب الانتالبية القياسية للتفاعل الآتي:



مع العلم أن حرارة الاحتراق لكل من:



الحل

ثانياً:

(1)

طاقة روابط الطرف الأول	طاقة روابط الطرف الثاني	
$(H - Cl) = 432$	$(C - Cl) = 328$	$ \begin{array}{c} H & & H & & H & H \\ & \diagdown & / & & & \\ H - Cl + C & = & C & \rightarrow & H - C - C - C - Cl \\ & / & \diagdown & & & \\ H & & H & & H & H \end{array} $
$(C - H) = 4 \times 415$	$(C - H) = 5 \times 415$	
$(C - C) = 615$	$(C - C) = 344$	
$2707 kJmol^{-1}$	$2747 kJmol^{-1}$	
الانتالبية = مجموع طاقات الطرف الأول - مجموع طاقات روابط الطرف الثاني $= 2707 - 2747 = -40 kJ$		

12

(2)

$ \Delta H = \sum \Delta H - \sum \Delta H $ <p>تفاعلات - نواتج</p> $ = 84.67 - 226.7 $ $ = -311.37 kJ $	$ \Delta H_{rxn}^{\circ} = \sum \Delta H - \sum \Delta H $ <p>تفاعلات نواتج</p> $ = (\Delta H_{CO_2} + 2\Delta H_{H_2O}) - (\Delta H_{CH_4} + 2\Delta H_{O_2}) $ $ = [-393.5 + (2 \times -286)] - [-74.85] $ $ = -965.5 + 74.85 = -890.6 kJ $
--	---

(4)

$ 3C_{(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 3CO_{2(g)} $ $ \Delta H_1^{\circ} = 3 \times -393.5 kJ = -1180.5 kJ $	<p>نضرب المعادلة الأولى بـ 3</p>
$ 4H_{2(o)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow 4H_2O_{(l)} $ $ \Delta H_2^{\circ} = 4 \times -286 kJ $ $ = -1144 kJ $	<p>نضرب المعادلة الثانية بـ 4</p>
$ 3CO_2 + 4H_2O_{(l)} \longrightarrow C_3H_{8(g)} + 5O_{2(g)} $ $ \Delta H_3^{\circ} = 2220 kJ $	<p>تقلب المعادلة الثالثة ونغير إشارة ΔH_3°</p>
$ 3C_{(s)} + 4H_{2(g)} \longrightarrow C_3H_{8(g)} $ $ \Delta H_{rxn}^{\circ} = -1180.5 - 1144 + 2220 $ $ \Delta H_{rxn}^{\circ} = -104.5 kJ $	<p>أخيراً نجمع المعادلات ونختصر المتشابهات من الطرفين</p>

(5)

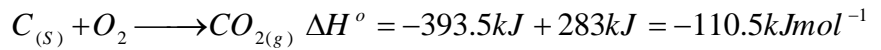
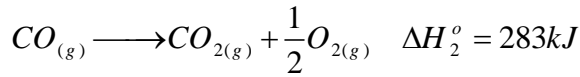
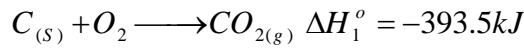
طاقة روابط الطرف الأول	طاقة روابط الطرف الثاني	
$(N \equiv H) = 946$	$(N - H) = 2 \times 3 \times 391$	$ \begin{array}{c} H \\ \\ N \equiv N + 3 H - H \longrightarrow 2 H - N \\ \\ H \end{array} $
$(H - H) = 3 \times 436$		
$2254 kJmol^{-1}$	$2346 kJmol^{-1}$	
مجموعات طاقات روابط الطرف الثاني - مجموعات طاقات روابط الطرف الأول ΔH_{rxn}° $= 2254 - 2346 = -92 kJ$		

(b) الانتالبية التكون $\Delta H_f^{\circ} = \frac{-92}{2} = -46 kJmol^{-1}$

انتالبية التفكك $\Delta H_d^{\circ} = -\Delta H_f^{\circ} = 46 kJmol^{-1}$

(6)

<p>طريقة أولى:</p> $ C_{(s)} + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO_{(g)} $ <p>نجمع المعادلة الأولى مع مقلوب الثانية</p>
--



طريقة ثانية:

$\Delta H_{f(CO_2)}^\circ$ (1) من المعادلة

(2) من المعادلة

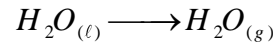
$$\Delta H_2^\circ = [\Delta H_{f(CO_2)}^\circ] - \left[\Delta H_f^\circ + \frac{1}{2} \Delta H_{f(O_2)}^\circ \right]$$

$$-283 = (-393.5) - (\Delta H_{f(CO)}^\circ + 0)$$

$$\Delta H_{f(CO)}^\circ = -393.5 + 283 = -110.5kJmol^{-1}$$

(7)

الماء السائل أكثر ثباتاً من بخار الماء لأن الحرارة التي يصدرها عند تكونه أكبر من الحرارة التي يصدرها بخار الماء (أو لأنه يحتاج إلى طاقة أكبر ليتفكك إلى عنصرين)



$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(H_2O_g) - \Delta H_f^\circ(H_2O_l)$$

$$= -242 - (-286) = 44kJmol^{-1}$$

(8)

حرارة تأين حمض الخل + حرارة تعديل هيدروكسيد الصوديوم = حرارة التعديل القياسية

$$= -57,7 + 1,7$$

$$= -56kJmol^{-1}$$

(9)

$$\Delta H_{rxn}^\circ = \sum \Delta H^\circ - \sum \Delta H^\circ$$

متفاعلات نواتج

$$-283 = \left[34 + \left(\frac{3}{2} \times -241,8 \right) \right] - \left[\Delta H_{NH_3}^\circ + O \right]$$

$$-283 = -328,7 - \Delta H_{NH_3}^\circ$$

$$\Delta H_{NH_3}^\circ = +283 - 328,7 = -45,7kJmol^{-1}$$

(10)

(b)
التفاعل ناشر للحرارة

$$\Delta H < 0$$

(c)

يحترق 2mol من الاستيلين بوجود كمية كافية من الأوكسجين فيكون

$$\Delta H_f^\circ(C_2H_2) = \frac{-2511}{2} = -1255.5kJmol^{-1}$$

$$\Delta H_{rxn}^\circ = \sum \Delta H^\circ - \sum \Delta H^\circ$$

متفاعلات نواتج

(a)

$$= \left[(4 \times \Delta H_f^\circ(CO_2)) + (2 \times \Delta H_f^\circ(H_2O)) \right] - \left[(2 \times \Delta H_{C_2H_2}^\circ) + 0 \right]$$

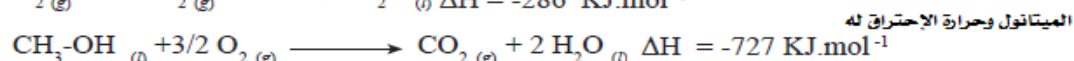
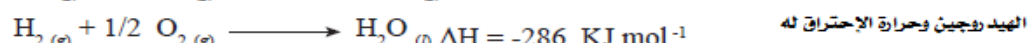
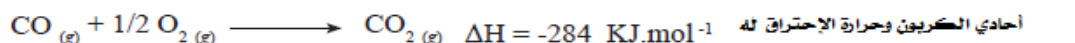
$$= \left[(4 \times -393.5) + (2 \times -241.8) \right] - \left[(2 \times 226.7) \right]$$

$$= -2057,6 - 453,4$$

$$= -2511kJ$$

		(11)
مجموع طاقات روابط 1	مجموع طاقات روابط 2	$ \begin{array}{c} H \quad H \\ \quad \\ H - C - C - O - H \longrightarrow H - O - H + \begin{array}{c} H \quad H \\ \diagdown \quad / \\ C = C \\ / \quad \diagdown \\ H \quad H \end{array} \\ \quad \\ H \quad H \end{array} $
$(C - H) = 5 \times 415$	$(C - H) = 4 \times 415$	$ \begin{aligned} \Delta H_{rxn}^{\circ} &= \text{مجموع طاقات روابط ط} - \text{مجموع طاقات روابط ط} \\ &= 3233 - 3201 \\ &= 32kJ \end{aligned} $
$(C - C) = 344$	$(C = C) = 615$	
$(C - O) = 351$	$(O - H) = 2 \times 463$	
$(O - H) = 463$		
3233	3201	

12)



ندع المعادلة (1) على حالها. نضرب المعادلة (2) في الرقم (2)

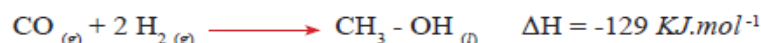
نعكس المعادلة (3) مع الانتباه إلى إشارة ΔH ووضع إشارة سالب.

نجمع المعادلات الناتجة، مع مراعاة اختصار الحدود المتماثلة في كل طرف، ونجمع درجات الإحتراق

فحصل على:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H = (-284) + (-572) + (+727) = -129 \text{ KJ.mol}^{-1}$$



ملاحظات الطالب :

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....