



جامعة الجزيرة الخاصة
ALJAZEERA PRIVATE UNIVERSITY

الكيمياء الحرارية

تعالج الكيمياء الحرارية التفاعلات الكيميائية متساوية الدرجة (isothermal) عند ضغط أو حجم ثابت. حيث تكون قيمة التوابع الترموديناميكية ΔH أو ΔE هي المحددة لطبيعة التفاعل الكيميائي والتي ترتبط بالعلاقة التالية:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

في تفاعلات المحاليل الكيميائية يكون حد $P\Delta V$ يساوي الصفر $\Delta V \approx 0$ وبالتالي:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$\Rightarrow \Delta H \approx \Delta E$$

هذا التقريب الشديد غير صالح في حالة الجملة الغازية.

أما في الحالة الغازية إذا اعتبرنا الغاز كامل أو مثالي يمكن حساب تغير الانتالبية من العلاقة :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n.RT$$

تتم اكثر العمليات الفيزيائية والكيميائية عند ضغط ثابت (ضغط جوي)، عند هذه الشروط يكون تغير انتالبية الجملة الترموديناميكية مساوية إلى تغير كمية الحرارة وفق المعادلات التالية:

$$(E_2 - E_1) = q_P - P(V_2 - V_1)$$

$$(E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) = q_P$$

$$H_2 - H_1 = \Delta H = q_P$$

ويكون تغير الانتالبية المرافق للتفاعل الكيميائي يبقى تابعاً فقط لدرجة الحرارة كما هو في المعادلة التالية:

$$\left[\frac{\delta(\Delta H)}{\delta T} \right]_P = \Delta \bar{C}_P$$

إن القيمة السالبة لـ Q_p أو ΔH يعني أن الجملة تفقد كمية من الحرارة (ناشر للحرارة) (exothermic).

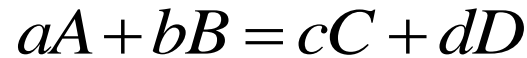
إن القيمة الموجبة لـ Q_p أو ΔH يعني أن الجملة تكتسب كمية من الحرارة (ماص للحرارة) (endothermic).

عندما يكون التحول تحت حجم ثابت، أي يجري التفاعل في حيز محدود من الفراغ (تحول ثابت الحجم) تكون قيمة Q_v مساوية إلى ΔE حيث أن تغير كمية الحرارة تتبع تغير الطاقة الداخلية للجملة:

$$Q_v = \Delta E.$$

حرارة التشكل (الانتالبية):

هي التغير في قيمة الانتالبية المرافق لتشكيل مول واحد من مادة بدءاً من مكوناته الموجودة في شروط معينة من ضغط ودرجة حرارة. على سبيل المثال:



يمكن كتابة تغير الانتالبية كالتالي:

$$\Delta H = \sum n\bar{H}_P - \sum n\bar{H}_R$$

$$\Delta H = c\bar{H}_C + d\bar{H}_D - (a\bar{H}_A + b\bar{H}_B)$$

$$\Delta H = c\bar{H}_C + d\bar{H}_D - a\bar{H}_A - b\bar{H}_B$$

حيث أن \bar{H} الانتالبية المولية و a, b, c, d الأعداد الستيكومترية للمعادلة الموزونة

مثلاً: انتالبية تشكل غاز ثاني أكسيد الكربون العيارية تساوي $-94.052 Kcal$.



بالتالي:

$$\Delta H_{f25^0}^0 = \bar{H}(CO_2, g, 1atm.) - \bar{H}(C, s, 1atm.) - \bar{H}(O_2, g, 1atm.)$$

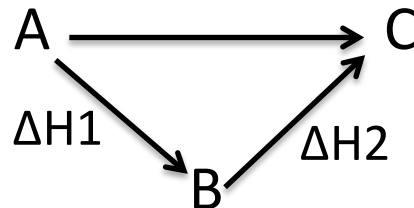
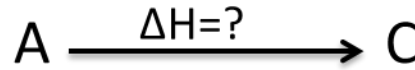
حيث تشير الرموز المنخفضة g, s, l الحالة الفيزيائية للمواد الداخلة والناجمة عن التفاعل (سائل، صلب، غاز). وبفرض أن الانتالبية المولية \bar{H} للمواد النقية $O_{2(g)}$ و $C_{(s)}$ تساوي الصفر وبالتالي تصبح قيمة $\Delta H_{f25^0}^0$ تساوي $\bar{H}(CO_2, g, 1atm.)$ وتساوي عددياً $-94.052 Kcal./mol$ عند ضغط جوي نظامي ودرجة حرارة 25^0C . القيمة السالبة للانتالبية تشير إلى أن التفاعل ناشر للحرارة.

يشير الجدول التالي بعض قيم الانتالبيات القياسية لبعض المركبات.

Substance	ΔH^0 (K.cal./mole)
<i>H</i>	52.09
<i>H_{2(g)}</i>	0
<i>C graphite</i>	0
<i>C diamond</i>	+0.5
<i>H_{2O(g)}</i>	-68.3
<i>CO_{2(g)}</i>	-94.05
<i>CO(g)</i>	-26.4
<i>CH_{4(g)}</i>	-17.9
<i>C₂H_{6(g)}</i>	-20.2

قانون هيس:

يستخدم هذا القانون لإيجاد انتالبية تشكل تفاعل يتعذر إيجاد أثره الحراري تجريبياً. ففي حالة حجم وضغط ثابتين فإن الأثر الحراري لتفاعل يمر بعدة مراحل يساوي إلى مجموع الآثار الحرارية للمراحل المختلفة التي يمر بها هذا التفاعل أي أن الانتالبية تعتمد على الحالة البدائية والنهائية للجملة الترموديناميكية (تفاعل كيميائي) كما في التفاعل التالي:



وبالتالي تكون انتالبية التفاعل $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ وهذا القانون نتيجة أن تابع الانتالبية تابع ترموديناميكي لا يتعلق بالطريق المسلك إنما يعتمد فقط على نقطتي البداية والنهاية.

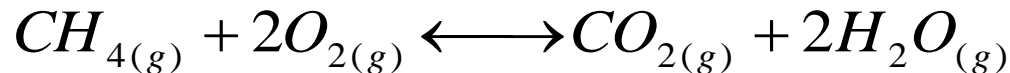
تطبيقات القانون:

1. حساب الأثر الحراري لتفاعل من معطيات حرارات التشكل للمواد الناتجة والداخلية في التفاعل، مع الأخذ بعين الاعتبار الأعداد الستيكومترية للمعادلة الموزونة.

$$\Delta H_{25^0}^0 = \sum_{prod.} n\Delta H_{f,25^0}^0 - \sum_{react.} n\Delta H_{f,25^0}^0$$

مثال:

احسب الأثر الحراري للتفاعل التالي:



$$\Delta H_{f,25^0}^0(\text{CH}_4) = -14.8 \text{ Kcal./mol}$$

$$\Delta H_{f,25^0}^0(\text{H}_2\text{O}) = -68.3 \text{ Kcal./mol}$$

$$\Delta H_{f,25^0}^0(\text{CO}_2) = -94.05 \text{ Kcal./mol}$$

$$\Delta H_{25^0}^0 = [-94.05 + 2 \times (-68.3)] - (-14.8) = -215.85 \text{ Kcal./mol}$$

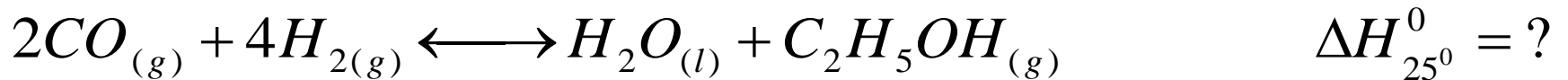
٢. حساب الأثر الحراري لتفاعل من معطيات حرارة الاحتراق للمواد الناتجة والداخلية في

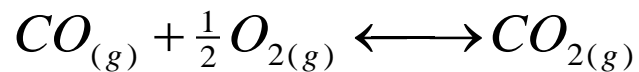
التفاعل.

$$\Delta H_{25^0}^0 = \sum_{react.} n \cdot \Delta H_{comb.25^0}^0 - \sum_{prod.} n \cdot \Delta H_{comb.25^0}^0$$

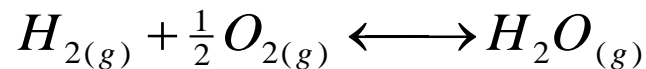
مثال:

احسب الأثر الحراري للتفاعل التالي:

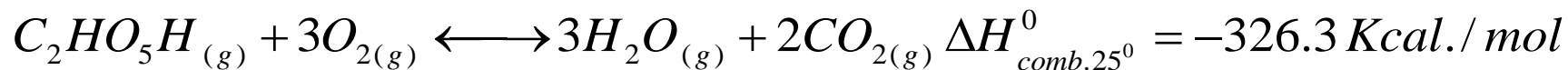




$$\Delta H_{comb.25^0}^0 = -67 \text{ Kcal./mol}$$



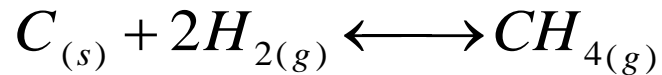
$$\Delta H_{comb.25^0}^0 = -68.3 \text{ Kcal./mol}$$



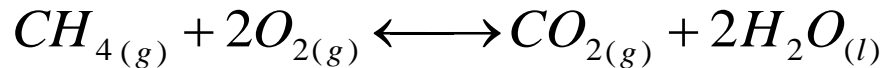
$$\Delta H_{25^0}^0 = 4 \times (-68.3) + 2 \times (-67) - (-326) = -81.2 \text{ Kcal./mol}$$

مثال:

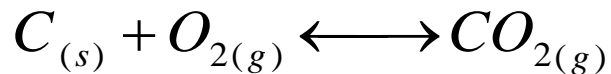
احسب حرارة التشكل للتفاعل:



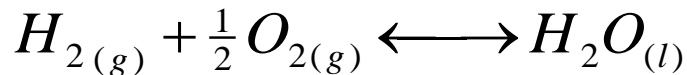
$$\Delta H_{f.25^0}^0 = ?$$



$$\Delta H_{comb.25^0}^0 = -212.8 \text{ Kcal.}$$



$$\Delta H_{comb.25^0}^0 = -94.052 \text{ Kcal.}$$



$$\Delta H_{comb.25^0}^0 = -68.317 \text{ Kcal.}$$

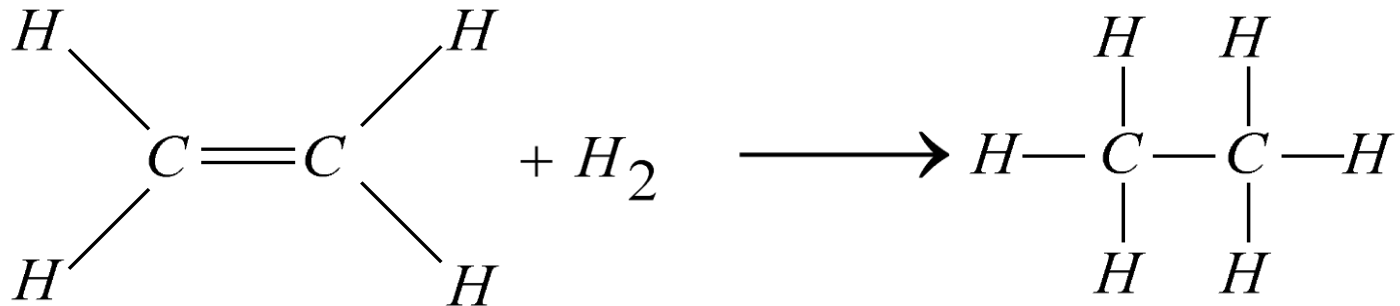
$$\Delta H_{25^0}^0 = -94.052 + (-2 \times 68.317) - (-212.8) = 17.886 \text{ Kcal.}$$

٣. حساب الأثر الحراري من طاقة الرابطة:

طاقة الرابطة هي كمية الطاقة اللازمة لتحطيم مركب إلى ذرات بسيطة بحالتها الغازية وتكون قيمة هذه الطاقة موجبة.

أو هي الطاقة المتحررة نتيجة تشكل رابطة بين ذرتين من مكوناتها في الحالة الغازية وهذه الحالة تكون الطاقة سالبة.

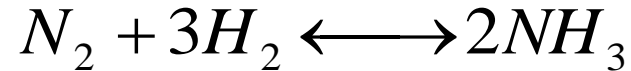
$$\Delta H = \sum \text{طاقة الروابط الناتجة} - \sum \text{طاقة الروابط الداخلة}$$



$$\Delta H^0_{25^0} = [\Delta H^0_{C-C} + 6\Delta H^0_{C-H}] - [\Delta H^0_{C=C} + 4\Delta H^0_{C-H} + \Delta H^0_{H-H}]$$

مثال:

احسب حرارة تشكل مولين من غاز النشادر.



$$\Delta H^0_{N-N} = 945 \text{ KJ.} / \text{mol}$$

$$\Delta H^0_{H-H} = 436 \text{ KJ.} / \text{mol}$$

$$\Delta H^0_{N-H} = 391 \text{ KJ.} / \text{mol}$$

$$\Delta H^0_{25C^0} = 6 \times (391) - [3 \times 436 + 945] = 93 \text{ KJ.} / \text{mol}$$