جامعة الانبار
كلية التربية الأساسية / حديثة
قسم العلوم العامة

اسم التدريسي: اوس زبن عبدالمجيد

المرحلة الدراسية: الثانية – كيمياء

الفصل الدراسي: الاول

اسم المادة باللغة العربية: الكيمياء الفيزياوية

اسم المادة باللغة الإنكليزية: Physical chemistry

اسم المحاضرة باللغة العربية: الكيمياء الحرارية

اسم المحاضرة باللغة الإنكليزية: Thermochemistry

م.م اوس زبن عبدالمجيد

الكيمياء الحرارية Thermochemistry :

تعد الكيمياء الحرارية احد فروع الكيمياء الفيزياوية التي تعنى بدراسة التغيرات الحرارية المرافقة للتحولات الكيميائية والفيزيائية .اذ تختص الكيمياء الحرارية بقياس أو حساب الحرارة الممتصة أو المتحررة من التفاعلات الكيميائية ,ولذلك فهذا الموضوع ذو أهمية كبيرة ومباشرة , كما تعطينا الكيمياء الحرارية أيضاً البيانات اللازمة لحساب المحتويات الانثالبية للمركبات الكيميائية , وتتضمن هذه الخاصية أهمية في دراسة الروابط الكيميائية.وتقسم التفاعلات في الكيمياء الحرارية الى :

تفاعلات باعثة للحرارة Exothermic وهي التفاعلات التي يكون فيها طاقة المواد الناتجة اقل من طاقة المواد المتفاعلة حيث يتم تحرر فرق الطاقة بشكل حرارة ، لذلك ترتفع درجة حرارة النظام، حيث يؤدي ذلك الى تسرب هذه الحرارة الى المحيط وذلك للمحافظة على درجة حرارة النظام ثابتة، وتكون كمية الحرارة فيها q سالبة و ΔH سالبة .

التفاعلات الماصة للحرارة Endothermic وهي التفاعلات التي يكون فيها طاقة المواد المتفاعلة اقل من طاقة المواد الناتجة لذلك يتم امتصاص الطاقة من المحيط أي انه يصاحبها انخفاض درجة حرارة التفاعل حيث ان الحرارة يجب ان تتسرب من المحيط الى النظام لابقاء درجة حرارته ثابتة، وتكون فيها قيم q و ΔH موجبة.

وهناك نوع ثالث نادر والذي تكون فيه درجة الحرارة ثابتة ويسمى التفاعلات اللاحرارية Athermal والتي لا يصصاحبها فقدان او امتصاص حرارة .

يوجد نوعان من التجارب الحرارية، النوع الاول يتم تحت حجم ثابت والنوع الثاني يتم تحت ضغط ثابت . وبصورة عامة تقاس كمية الحرارة الممتصة او المنبعثة من التفاعل الكيميائي بواسطة المسعر .ان الناحية المميزة للمسعر هي انه يعمل تحت ظروف الحجم الثابت وبذلك فان كمية الحرارة المنبعثة هي مقياس للطاقة الداخلية ΔE . ان الكيميائيين يهتمون عادة بقيم ΔH وذلك لان التفاعلات الكيميائية تتم عادة تحت ضغط ثابت .وعندما يتم ايجاد ΔE في مسعر التفجير فانه يصبح بالامكان الحصول على ΔH من المعادلة التالية:

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

حيث Δn تمثل عدد مولات النواتج الغازية مطروحا منه عدد مولات المواد المتفاعلة الغازية

يمكن حساب قيمة H° لتفاعل كيميائي بعدة طرق:

1- **الطريقة المباشرة(طريقة المسعر) :** حيث توضع أوزان معروفة من المواد المتفاعلة في المسعر calorimeterالمعروف سعته الحرارية وتحسب الحرارة المنطلقة من السعة الحرارية كما يلي :

$$q = C\Delta T = C(T2-T1)$$

مثال:

يحترق سائل الايثانول تحت حجم ثابت وينتج عن احتراقه $-1364Kj.mol^{-1}$ عند 25° م .ما هي قيمة ΔHلتفاعل الاحتراق الآتي:

$$C_2H_{5(l)} + 3\ O_{2(g)} \longrightarrow 2\ CO_{2(g)} + 3\ H_2O_{(l)}$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n\ RT \qquad \Delta n = 2 - 3 = -1$$

$$= -1364.34\ KJ.\ mol^{-1} + (-1)\ (8.314 \times 10^{-3}\ KJ.\ mol^{-1}.\ K^{-1})(298\ K)$$

$$= -1366.81\ KJ.\ mol^{-1}$$

1- **الطريقة غير المباشرة:** وتستخدم هذه الطريقة إذا تعذر استخدام الطريقة السابقة في إيجاد H° للتفاعل . لقد لاحظ كل من لافوازيه ولابلاس ان **الحرارة الممتصة عند تفكك المركب يجب ان تساوي الحرارة المنبعثة عند تكوين نفس المركب من عناصره تحت نفس الظروف** .ان هذه النتيجة تتفق تماماً مع القانون الاول في الثرموداينميك، اذ لا يمكن استحداث او خلق طاقة حرارية عند تكوين المركب من عناصره ثم تفكيكه او العكس.لذا فعند كتابة التفاعل الكيميائي بصورة معكوسة فان اشارةΔH تنعكس ايضاً مع الابقاء على القيمة العددية ، اي ان حرارة تفكك المركب تساوي حرارة تكوينه ولكن بعكس الاشارة ، فمثلاً تفاعل تكوين غازSO من عناصره:

$$S_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow SO_{2(g)}\ \Delta H298° = -70.96\ Kcal$$

$$SO_{2(g)} \longrightarrow S_{(s)} + O_{2(g)}\ \Delta H298° = +70.96\ Kcal$$

او :

$$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + H_2O_{(g)}\ \Delta H298° = -0.68\ Kcal$$

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}\ \Delta H298° = +0.68\ Kcal$$

بعد ذلك اكتشف العالم هيس القانون الثاني في الكيمياء الحرارية والذي ينص على ان **الحرارة الكلية لتفاعل كيميائي معين تحت ضغط ثابت تكون نفسها فيما اذا تم التفاعل بخطوة واحدة او اكثر ولا تعتمد على خطوات التفاعل** .وهذا يعني ان حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت او تحت حجم ثابت تعتمد على الحالات الابتدائية والنهائية فقط ولا تعتمد على الحالات الوسطية التي يتضمنها التفاعل .وبذلك تتجلى اهمية قانون هيس في امكانية جمع او طرح المعادلات الكيميائية جبريا والحصول على حرارة التفاعلات التي لا يمكن حسابها بصورة مباشرة .فمثلاً من الناحية العملية لا يمكن حساب كمية الحرارة المنبعثة عند احتراق الكاربون في كمية محددة من الاوكسجين لانتاج غاز اول اوكسيد الكاربون، وذلك لان الناتج سيكون عبارة عن مزيج غير محدد من غازي احادي اوكسيد الكاربون و ثاني اوكسيد الكاربون .الا انه

يمكن قياس حرارة تفاعل حرق الكاربون الكامل في زيادة من الاوكسجين وكذلك حرارة تفاعل حرق اول اوكسيد الكاربون الى ثاني اوكسيد الكاربون مباشرة .وبترتيب وجمع التفاعلين ممكن ان نحصل على حرارة احتراق الكاربون الى اول اوكسيد الكاربون:

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = -393.509\ KJ.mol^{-1}$$

$$CO_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + {}^{1}/_{2}\, O_{2(g)} \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = +282.984\ KJ.mol^{-1}$$

الاشارة موجبة لانه تم عكس التفاعل

$$C_{(s)} + {}^{1}/_{2}\, O_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = -110.525\ KJ.mol^{-1}$$

مثال آخر هو حساب حرارة تكوين حامض الكبريتيك وحسب المعادلة التالية:

$$S_{(s)} + 2\, O_{2(g)} + H_{2(g)} \longrightarrow H_2SO_{4(l)} \qquad \Delta H = ?$$

حيث من الواضح انه لا يمكن خلط الهيدروجين بالاوكسجين والكبريت في مسعر لتكوين حامض الكبريتيك مباشرة، ولكن يمكن اختيار تفاعلات حقيقية نستطيع حساب حرارة تفاعلاتها، وبجمعها تعطينا التفاعل المطلوب:

$$S_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow \cancel{SO_{2(g)}} \qquad \Delta H = -296.893\ KJ.mol^{-1}$$

$$\cancel{SO_{2(g)}} + {}^{1}/_{2}\, O_{2(g)} \longrightarrow \cancel{SO_{3(g)}} \qquad \Delta H = -98.282\ KJ.mol^{-1}$$

$$\cancel{SO_{3(g)}} + \cancel{H_2O_{(l)}} \longrightarrow H_2SO_{4(l)} \qquad \Delta H = -130.29\ KJ.mol^{-1}$$

$$H_{2(g)} + {}^{1}/_{2}\, O_{2(g)} \longrightarrow \cancel{H_2O_{(l)}} \qquad \Delta H = -285.851\ KJ.mol^{-1}$$

$$S_{(s)} + 2\, O_{2(g)} + H_{2(g)} \longrightarrow H_2SO_{4(l)} \qquad \Delta H = -811.32\ KJ.mol^{-1}$$

طاقات الاواصر Bond energies :

تشتمل التفاعلات الكيميائية وكما هو معروف على كسر وتكوين الاواصر الكيميائية في الجزيئات المتفاعلة والناتجة .وتعرف طاقة تفكك الآصرة Bond dissociation energy بانها الطاقة اللازمة لكسر آصرة معينة في جزيئة ذات ذرتين لتكوين ذرات(او جذور حرة)في حالتها المستقرة .ويسمى التغير في الانثالبي في هذه العملية بانثالبي الآصرة(طاقة الآصرة.) وتعتمد هذه الطريقة على فرضين أساسيين:

1- طاقات كل الروابط المعينة المتشابهة في نفس المركب متماثلة

2- طاقات الروابط لا تعتمد على نوع المركب وهذا يعني أن أي رابطة C-H مثلاً متماثلة في أي مركب

كان وعند استعمال هذه الطاقات للروابط تعطي اشارة موجبة للطاقة التي تستعمل في كسر الرابطة حيث تمتص حرارة وتعطي اشارة سالبة للطاقة التي تستعمل في تكوين رابطة جديدة حيث تنطلق كمية من الحرارة لذا فان: ΔH° (reaction)= $\Sigma nj\ BE_{(reactant)} - \Sigma ni\ BE_{(products)}$

حيث تمثل BE طاقة الآصرة، ni و nj تمثلان عدد مولات الآواصر المتضمنة في التفاعل . بمعنى آخر تحسب حرارة التفاعل باضافة طاقات الاواصر المنكسرة ويطرح منها طاقات الاواصر المتكونة في التفاعل.

وتعرف **طاقة الرابطة بأنها كمية الطاقة الحرارية بالكيلوسعر أو بالكيلو جول اللازمة لكسر رابطة أو المنطلقة عند تكوين رابطة جديدة**.

يوجد قيودعلى هذه الطريقة في حساب حرارة التفاعل وهي:

1- لا بد وأن تكون جميع الروابط المكسورة تساهمية.

2- لا بد وأن تكون المركبات المستخدمة في حالتها الغازية

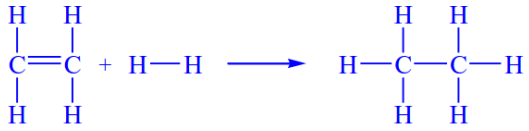
والجدول التالي يبين قيمة ΔH للروابط المختلفة:

الرابطة	طاقة الرابطة (KJ/mol)	الرابطة	طاقة الرابطة (KJ/mol)
H-C	415	C=O	724
H-O	463	C-N	292
H-N	391	C=N	619
H-F	563	C≡N	879
H-Cl	432	C-C	348
H-Br	366	C=C	607
H-I	299	C≡C	833
C-O	356	C-Br	276
H-H	436	o-o	143

س/ باستخدام طاقات الاواصر احسب التغير في الانثالبي للتفاعل الآتي:

$$C_2H_4 + H_2 \longrightarrow C_2H_6$$

الحل:



يشمل هذا التفاعل على كسر آصرة ($H-H$) و ($C=C$) وتكوين آصرة ($C-C$) وآصرتين($C-H$)

لذا فان انثالبي التفاعل تساوي:

$$\Delta H^{\circ} = \Sigma nj\ BE_{(r)} - \Sigma ni\ BE_{(p)}$$

$$= [\Delta H\ (H-H) + \Delta H\ (C=C)] - [\Delta H\ (C-C) + 2\ \Delta H\ (C-H)]$$

$$= [(436)+(619)] - [(347)+ (2 \times 414)]$$

$$= 1055 - 1175$$

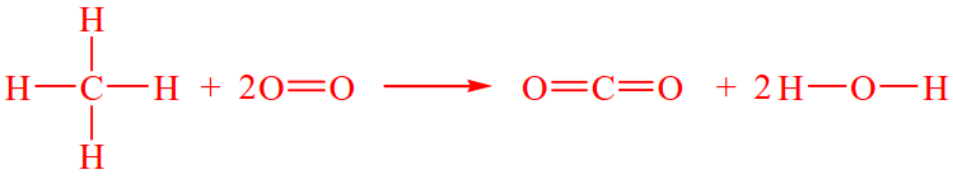
$$= -120\ KJ.mol^{-1}$$

احسب طاقة احتراق الميثان من المعادلة:

$$CH_{4(g)} + 2\ O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2\ H_2O_{(g)}$$

عند 298 °مطلقة وضغط 1 جو؟

الحل:



يشمل هذا التفاعل على كسر اربعة اواصر $(C-H)$ وآصرتين $(O=O)$.

يشمل هذا التفاعل على تكوين اربعة اواصر $(O-H)$ وآصرتين $(C=O)$.

لذا فان انثالبي التفاعل تساوي:

$$\Delta H^{\circ}_{T\,(\text{للتفاعل})} = \sum_{j}^{\text{المواد التفاعلة}} n_j\ BE - \sum_{i}^{\text{المواد الناتجة}} n_i\ BE$$

$$= [4\ \Delta H\ (C-H) + 2\ \Delta H\ (O=O)] - [2\ \Delta H\ (C=O) + 4\ \Delta H\ (O-H)]$$

$$= [(4 \times 414) + (2 \times 498.8)] - [(2 \times 724) + (4 \times 460)]$$

$$= 2653 - 3288$$

$$= -634.4\ KJ.mol^{-1}$$

س/ تمدد(3mol) من غاز مثالي عند الضغط الجوي ,وكانت عملية التمدد عكسية من حجم أولي 40L الى حجم نهائي (60 L) فإذا كانت الحرارة الممتصة تساوي (21.6 kJ) فاحسب كلا من:

W-1 ΔE-2 ΔH -3

م.م أوس زين عبدالمجيد