



THERMOCHEMISTRY
الكيمياء العامة
للفرقة الأولى كلية العلوم

أ.د/ كمال محمد سيد خليل
Prof/ Kamal M.S. Khalil
March 2020

Thermochemistry

- الكيمياء الحرارية هي أحد أهم فروع الكيمياء الفيزيائية حيث تعنى بدراسة التغيرات الحرارية التي ترافق التحولات الكيميائية والفيزيائية و تهدف إلى:
 - تقدير كميات الطاقة المنطلقة أو الممتصة على شكل حرارة في العمليات المختلفة.
 - ابتكار وتطوير طرق مناسبة لتقدير هذه التغيرات الحرارية دون إجراء إلى التجارب المعملية.

2

Heat and Energy

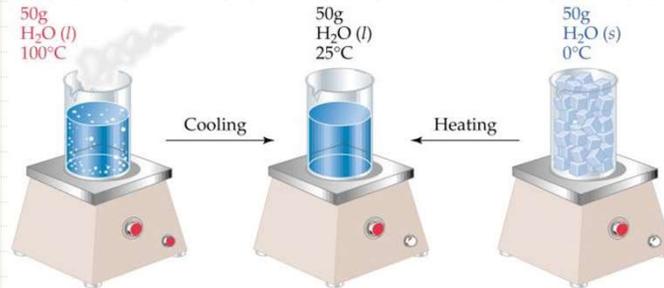
- Heat is the transfer of energy between two objects.
- Energy is the capacity to do work or transfer heat.

- الحرارة هي انتقال الطاقة بين جسمين.
- الطاقة هي القدرة على بذل شغل أو نقل الحرارة.
- لا يمكن قياس الطاقة الداخلية المطلقة ولكن يمكن قياس التغير في الطاقة الداخلية للتفاعل.

3

Heat and Energy

- الطاقة المبذولة هي الفارق بين الحالة الابتدائية والحالة النهائية للتفاعل.
- لا يمكن قياس الطاقة الداخلية المطلقة ولكن يمكن قياس التغير في الطاقة الداخلية للتفاعل.
- مثال 1: يمكن قياس الطاقة اللازمة لتسخين 50 من الثلج (الوضع الابتدائي) حتى 25م (الوضع النهائي) ولا يمكن قياس الطاقة الداخلية المطلقة للماء قبل أو بعد التسخين.
- مثال 2: يمكن قياس الطاقة اللازمة لتبريد 50 جرام من الماء المغلي (الوضع الابتدائي) حتى 25م (الوضع النهائي) ولكن لا يمكن قياس الطاقة الداخلية المطلقة للماء قبل أو بعد التبريد.



4

Heat and Energy

- مثال 1: 50 من الثلج (الوضع الابتدائي) تسخين حتى 25م (الوضع النهائي) التغير مصحوب بامتصاص للطاقة حرارية. تغير ماص للحرارة (+) مصحوب باكتساب حرارة.
- مثال 2: تبريد 50 جرام من الماء المغلي (الوضع الابتدائي) حتى 25م (الوضع النهائي) التغير مصحوب بامتصاص طاقة حرارية. تغير طارد للحرارة (-) مصحوب بفقد حرارة.



5

Exothermic and Endothermic Processes

- إذا اعتبرنا أن حدوث التفاعل الكيميائي هو عملية تغير من حالة ابتدائية هي حالة المتفاعلات إلى حالة نهائية هي حالة النواتج. فإن التغيرات الحرارية المصاحبة للتفاعلات الكيميائية إما اكتساب حرارة أو فقد حرارة. فيمكن تقسيم التفاعلات إلى نوعين نوع ماص للحرارة ونوع طارد للحرارة.

- **Endothermic:** absorbs heat from the surroundings.
- **Exothermic:** transfers heat to the surroundings.



6

Exothermic and Endothermic Processes

- مثال: تفاعل إحتراق الوقود كالفحم والغاز الطبيعي هو تفاعل طارد للحرارة. لذا نستخدم هذه التفاعلات للحصول على الطاقة.
- مثال: تحويل ثانى أكسيد الكربون والماء فى عملية التمثيل الضوئى إلى أكسجين و سكريات و نواتج نباتية أخرى يرافقها أمتصاص للطاقة من الشمس.
- السؤال : لماذا يرافق التغيرات الكيميائية تغيرات فى الطاقة؟
- التفاعلات الكيميائية يشترط فيها تحطيم الروابط الكيميائية فى الجزيئات المتفاعلة و تكوين روابط جديدة فى جزيئات المواد الناتجة. فالذرات نفسها لاتنفى ولا تستحدث ولكن ببساطة يعاد تنظيمها. والرابطة الكيميائية هى عبارة عن القوة التى تربط الذرات معا فى الجزيئات.

7

Exothermic and Endothermic Processes

- مثال: فى التفاعل
- $$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$$
- لكى يحدث هذا التفاعل الكيميائى تتحطم الروابط (H-H) و (Cl-Cl) لكى تتكون رابطة (H-Cl).
- تمتص كمية من الطاقة عند تحطيم الروابط وتتحرك عند تكوينها و هذه الكمية تعتمد على نوع الروابط.
- طاقة جزيئات المواد الناتجة يمكن أن تكون أكبر أو أصغر من طاقة جزيئات المواد المتفاعلة.
- محصلة تغيرات الطاقة الناتجة عن تحطيم و تكوين الروابط الكيميائية و تعرف بحرارة التفاعل

8

حساب التغير في الطاقة الحرارية

- تقاس الطاقة بوحدة الجول ويرمز لها بالرمز (J) وذلك وفقا للمنظمة العالمية للمقاييس والأوزان.
- تقاس الطاقة بوحدة الجول ويرمز لها بالرمز (J) وذلك وفقا للمنظمة العالمية للمقاييس والأوزان.
- **السعة الحرارية (C):** كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة معينة من المادة درجة مئوية واحدة ووحدتها (J/°C) و (C=4.184 J).
- **الحرارة النوعية:** عبارة عن السعة الحرارية لكل جرام من المادة أو كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة ووحدتها (J/g °C)
- **السعة الحرارية = الكتلة × الحرارة النوعية** $C = \rho \times m$
- **كمية الحرارة = التغير في درجة الحرارة × السعة الحرارية** $q = C \times \Delta t$
- **تقاس الطاقة بوحدة الجول ويرمز لها بالرمز (J) وذلك وفقا للمنظمة العالمية للمقاييس والأوزان.**
- عندما يسخن جسم ما فإن درجة حرارته تزداد أي أن قيمة (Δt) تكون موجبة وبالتالي فإن إشارة (q) تكون موجبة، بينما عندما يبرد الجسم فإن درجة حرارته تقل أي أن قيمة (Δt) تكون سالبة وبالتالي فإن إشارة (q) تكون سالبة.

Heat Capacity

جدول: يوضح بعض قيم الحرارة النوعية لبعض المواد عند الظروف الاعتيادية.

| المادة | الحرارة النوعية (J/g °C) |
|-----------------|--------------------------|
| الهواء | 1.0 |
| الماء | 4.184 |
| الثلج | 2.1 |
| الكحول الايثيلي | 2.2 |
| النحاس | 0.38 |
| الحديد | 0.46 |
| الزئبق | 0.14 |
| الفضة | 0.23 |

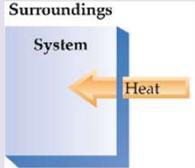
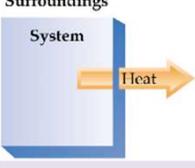
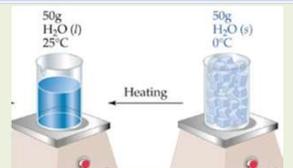
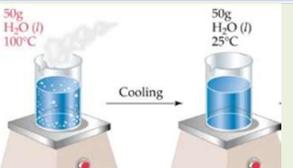
10

Heat Capacity

- الكالوري مترى = قياس تدفق الحرارة.
- المسعر = الجهاز الذي يقيس تدفق الحرارة.
- السعة الحرارية = كمية الطاقة المطلوبة لرفع درجة حرارة الجسم (بدرجة واحدة).
- السعة الحرارية المولية = سعة 1 مول من المادة.
- الحرارة النوعية = السعة الحرارية النوعية = السعة الحرارية ل 1 غرام من المادة.

11

حساب التغير فى الطاقة الحرارية

| | |
|---|--|
|  |  |
| $\Delta q > 0$ i.e (+ value) Endothermic | $\Delta q < 0$ i.e (- value) Exothermic |
|  |  |

12

Examples

إذا علمت أن (18.5 g) من معدن معين امتصت كمية من الحرارة مقدارها (1170 J) وارتفعت درجة حرارتها من 25 °C إلى 92.5 °C. أحسب الحرارة النوعية لهذا المعدن.

Solution

$$\begin{aligned}\text{Specific heat (الحرارة النوعية)} &= \frac{q}{m \times \Delta t} \\ &= \frac{1170}{18.5 \times (92.5^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C})} \\ &= 0.937 \text{ J/(g } ^\circ\text{C)}\end{aligned}$$

13

Examples

• إذا أضيفت (25.0g) من معدن ما عند درجة حرارة (90.0°C) إلى (50.0g) من الماء عند درجة حرارة (25.0°C)، فإن درجة حرارة الماء ترتفع إلى (29.8°C) فإذا علمت أن الحرارة النوعية للماء تساوي (4.184 J/g°C)، فاحسب الحرارة النوعية للمعدن.

Solution

كمية الحرارة المفقودة من المعدن = كمية الحرارة المكتسبة من قبل الماء

$$q = \Delta t \times \text{الكتلة} \times \text{الحرارة النوعية}$$

$$= \frac{4.184 \text{ J}}{\text{g } ^\circ\text{C}} \times 50.0 \text{ g} \times (29.8 - 25.0)^\circ\text{C}$$

$$\Delta t = 29.8^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C}$$

درجة حرارة المعدن النهائية هي نفس درجة حرارة الماء

$$\rho = \frac{-1004 \text{ J}}{25.0 \text{ g} \times (29.8^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C})} = 0.667 \text{ J/g}^\circ\text{C}$$

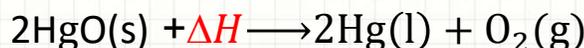
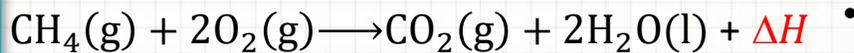
14

Heat of Reaction

• **حرارة التفاعل** : كمية الحرارة المنطلقة او الممتصة من قبل النظام (مادة أو مزيج من المواد في حالة توازن حرارى مع محيطه) عند درجة حرارة معينة نتيجة حدوث تفاعل كيميائى.

• مثال إحتراق 1.00 مول من الميثان تنطلق كمية من الحرارة مقدارها (890 kJ) و لذلك فإن حرارة تفاعله تساوى (-890 kJ)

• تفكك مولين من أكسيد الزئبق حراريا تفاعل يمتص مقدر من الحرارة (181.6 kJ) و لذلك فإن حرارة تفاعله تساوى (+181.6kJ).



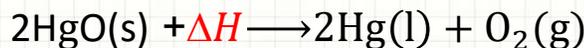
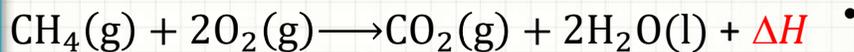
15

Heat of Reaction

• **حرارة التفاعل** : كمية الحرارة المنطلقة او الممتصة من قبل النظام (مادة أو مزيج من المواد في حالة توازن حرارى مع محيطه) عند درجة حرارة معينة نتيجة حدوث تفاعل كيميائى.

• مثال إحتراق 1.00 مول من الميثان تنطلق كمية من الحرارة مقدارها (890 kJ) و لذلك فإن حرارة تفاعله تساوى (-890 kJ)

• تفكك مولين من أكسيد الزئبق حراريا تفاعل يمتص مقدر من الحرارة (181.6 kJ) و لذلك فإن حرارة تفاعله تساوى (+181.6kJ).



16

Enthalpy

- الإنثالبي خاصية مميزة للمادة مثل الكتلة والحجم فكل مادة لها كمية محددة من الأنثالبي تماما مثل الكتلة والحجم.
- يعتمد على كمية المادة فمثلا مولين من مادة معينة يختوى على مقدار من الأنثالبي يساوى ضعف ما يحتويه مول واحد من هذه المادة.
- تعتمد كمية الإنثالبي فى مول واحد من المادة على تلك المتغيرات التى تحدد حالة المادة مثل الضغط و درجة الحرارة ولذلك فإن الإنثالبي بأنه تابع لحالة النظام (state function).

17

Enthalpy of reaction

□ التغير فى الإنثالبي (ΔH):

- يعتمد على كمية المادة فمثلا مولين من مادة معينة يختوى على مقدار من الأنثالبي يساوى ضعف ما يحتويه مول واحد من هذه المادة.

$$\Delta H = H_f - H_i$$

- H_f قيمة الإنثالبي النهائية
- H_i قيمة الإنثالبي الإبتدائية

18

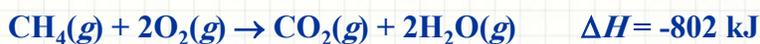
Enthalpy of reaction

➤ عبارة عن التغير في الإنثالبي للتفاعل الكيميائي كفارق بين الحالة النهائية والحالة الابتدائية و يساوى حرارة التفاعل عند ضغط ثابت.

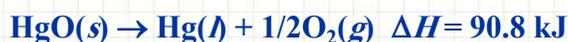
$$\Delta H^{\circ}_{\text{rxn}} = \sum n\Delta H^{\circ}_f(\text{products}) - \sum m\Delta H^{\circ}_f(\text{reactants})$$

➤ المعادلة الكيميائية الحرارية:

➤ المعادلة التي تتضمن قيم إنثالبي التفاعل بالإضافة إلى المعادلة الكيميائية مثل:



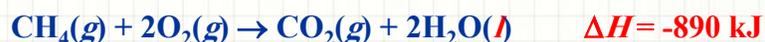
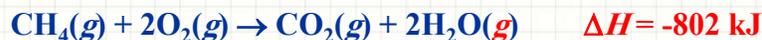
Or



19

Enthalpy of reaction

- لابد من كتابة الحالة الفيزيائية لكل مادة في التفاعل في المعادلة الكيميائية الحرارية لأن قيم ΔH تتغير مع تغير حالة أى ماده من المواد المتفاعلة أو الناتجة.



- هذه الكمية من الحرارة (88kJ) استخدمت لإبقاء مولين من الماء في الحالة الغازية بدلا من السائلة.
- إذا ضربت أو قسمت معاملات المواد فى رقم فإن قيمة ΔH يجب أن تضرب أو تقسم على نفس الرقم.
- يجب أن تتغير إشارة ΔH إذا عكست المعادلة الكيميائية.

20

Enthalpy of reaction

- **مثال 3:** إذا أذيت كمية من كلورات الباريوم $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ في مقدار معين من الماء عند (25°C) فإن درجة المحلول تصبح أقل من (25°C) . فهل عملية الذوبان طاردة للحرارة أم ماصة للحرارة؟ وما إشارة ΔH ؟

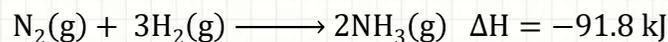
- **Solution**

- إنخفاض درجة المحلول عند ذوبان الملح يبين أن هذه العملية تمتص حرارة من المحيط، و لذلك فإن العملية ماصة للحرارة و تكون إشارة (ΔH) موجبة.

21

Enthalpy of reaction

- **مثال 4:** أحسب كمية الحرارة المنطلقة عندما يتكون (907kg) من الأمونيا نتيجة للتفاعل التالي إذا كان يحدث عند ضغط ثابت.



- **Solution**

$$\begin{aligned} \Delta H &= \left(9.07 \times 10^5 \times \frac{1 \text{ mol}}{17.0 \text{ g NH}_3} \right) \left(\frac{-91.8 \text{ kJ}}{2 \text{ mol NH}_3} \right) \\ &= \left(\frac{9.07 \times 10^5}{17.0} \right) \left(\frac{-91.8}{2} \right) = -2.45 \times 10^6 \text{ kJ} \end{aligned}$$

22

Enthalpy of reaction

- جدول (3) قيم (ΔH) لبعض التغيرات الكيميائية و الفيزيائية عند ضغط ثابت

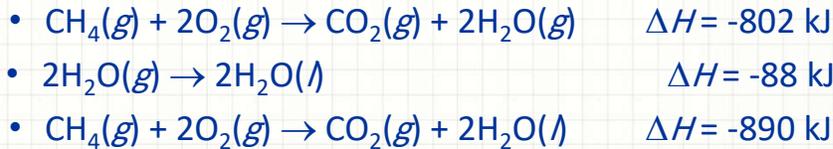
| التفاعل | $\Delta H(\text{kJ})$ |
|--|-----------------------|
| $\text{HCl}(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{NaCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | -56.2 |
| $\text{MgCl}_2(\text{s}) + 2\text{Na}(\text{s}) \rightarrow 2\text{NaCl}(\text{s}) + \text{Mg}(\text{s})$ | -180.2 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | 44.0 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | 6.0 |

23

Hess's Law

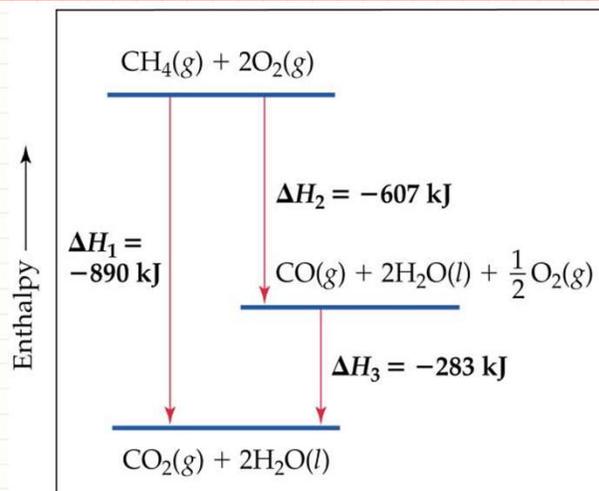
- حرارة التفاعل الكلية لتفاعل كيميائي تساوى قيمة ثابتة سواء حدث التفاعل مباشرة خلال خطوة واحدة أو خلال عدد من الخطوات
- أهمية قانون هس:
 - حساب تغيرات الانثالي لتفاعلات لا يمكن إجراؤها عمليا فى المختبر.
 - حساب ΔH للتفاعلات التى تتكون فيها نواتج جانبية

- For example:



24

Hess's Law



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

25