



Thermochemistry & Thermodynamic

الكيمياء الحرارية و الديناميكا الحرارية

الباب العاشر

الديناميكا الحرارية Thermodynamic

• هي أحد فروع الكيمياء الفيزيائية

كذلك تهتم بدراسة كمية الحرارة المنطلقة أو الممتصة من التفاعلات الكيميائية

و هي العلم الذي يهتم بدراسة العلاقة بين الحرارة و الأنواع الأخرى من الطاقة

• الهدف منها:

- ١- تقدير كميات الطاقة التي تنطلق أو تمتص على شكل حرارة في العمليات المختلفة
- ٢- ابتكار و تطوير طرق مناسبة لحساب هذه التغيرات الحرارية دون اللجوء إلى التجارب المعملية

الطاقة Energy

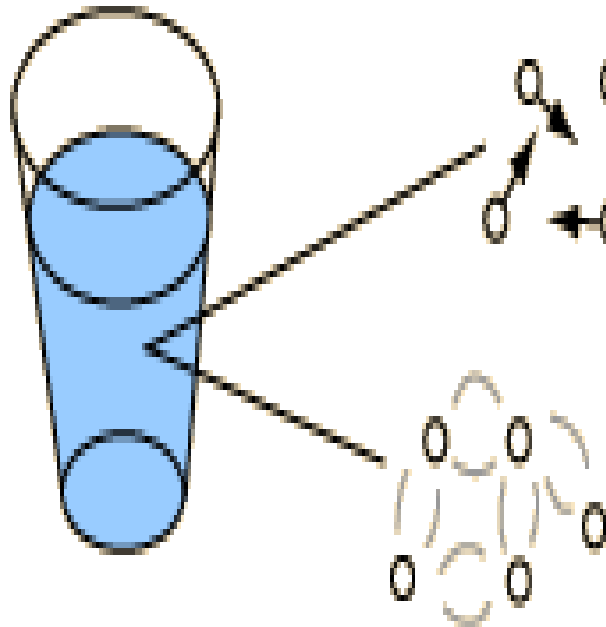


• هو القدرة على بذل
شغل ما أو القدرة على
نقل الحرارة

أنواع الطاقة

Does a glass of water sitting on a table have any energy?

No apparent energy of the glass of water on a macroscopic scale.



Microscopic kinetic energy is part of internal energy.

Molecular attractive forces are associated with potential energy

أنواع الطاقة

هناك ثلاث أنواع أساسية للطاقة:

الطاقة الحركية Kinetic energy

هي الطاقة الناتجة من حركة الأجسام (حركة الجزيئات)

الطاقة الكامنة Potential energy

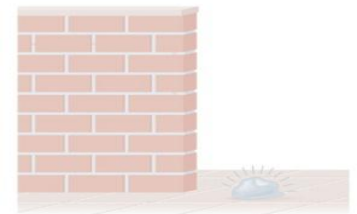
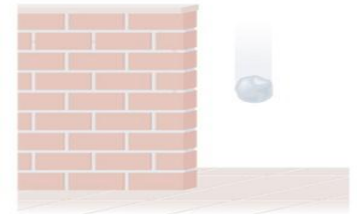
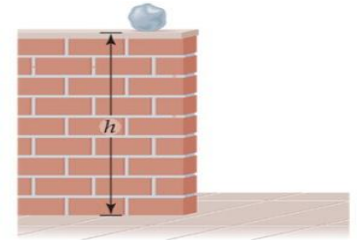
هي الطاقة الناتجة عن وضع الجسم أو تركيبه و تعتبر الطاقة الكيميائية احد أشكال هذه الطاقة لأنها تترافق مع الروابط (و تتمثل في الحركة الاهتزازية للجزيئات)

الطاقة الداخلية Internal energy

هو مجموع الطاقة الحركية و الكامنة للجسيمات المكونة للمادة

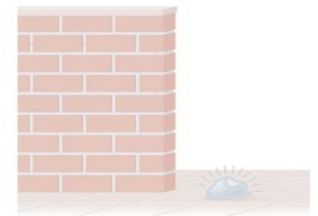
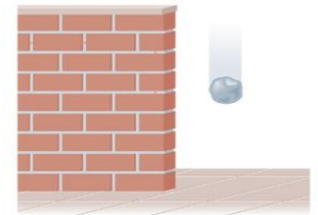
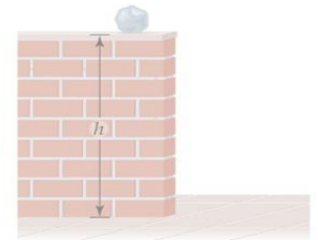
Transferal of Energy

a) The potential energy of this ball of clay is increased when it is moved from the ground to the top of the wall.



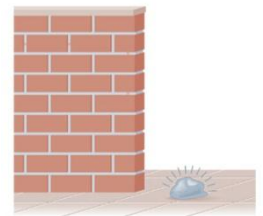
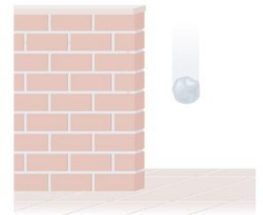
Transferal of Energy

- a) The potential energy of this ball of clay is increased when it is moved from the ground to the top of the wall.
- b) As the ball falls, its potential energy is converted to kinetic energy.



Transferal of Energy

- The potential energy of this ball of clay is increased when it is moved from the ground to the top of the wall.
- As the ball falls, its potential energy is converted to kinetic energy.
- When it hits the ground, its kinetic energy falls to zero (since it is no longer moving); some of the energy does work on the ball, the rest is dissipated as heat.



الشغل work

• مقدار الطاقة التي يكتسبها الجسم بفعل تأثير قو عليه



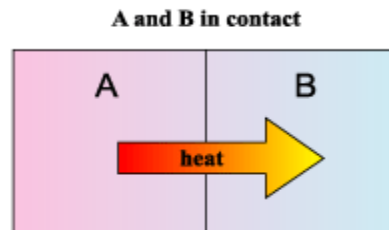
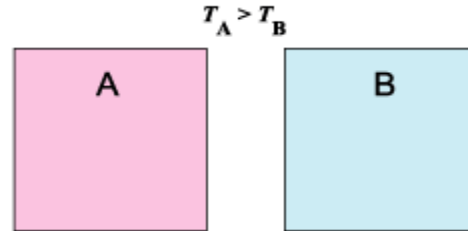
• مثال: **الثلاجة**

الثلاجة عبارة عن نظام يبذل شغلاً لنقل الطاقة من جسم درجة حرارته منخفضة إلى جسم درجة حرارته مرتفعة.
تستخدم الثلاجة المحرك الكهربائي لبذل شغل لضغط غاز التبريد

heat الحرارة

هي شكل من أشكال الطاقة، وهي الطاقة المنتقلة بين الأجسام نتيجة للاختلاف في درجات الحرارة

تنتقل من الأجسام ذات درجة الحرارة المرتفعة إلى الأجسام ذات درجة الحرارة المنخفضة



الحرارة heat

نحن هنا لا نهتم باتجاه الحرارة فقط و لكن أيضاً بكمية الحرارة (q)

وحدات كمية الحرارة:

• الكالوري (السعر الحراري) **calorie (cal.)**

-هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة ١ غم من الماء
درجة مئوية واحدة

• الجول **joul (J)**

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$



السعة الحرارية و الحرارة النوعية

مثال:

إذا أخذنا كتلتين متساويتين من الماء والزيت وقمنا بتسخينهما لفترة متساوية بنفس اللهب فإننا نلاحظ بعد فترة ان درجة الحرارة الماء تكون أقل بكثير من درجة حرارة الزيت وهذا يعنى أن للماء سعة حرارية اكبر من السعة الحرارية للزيت.

ولذلك نقول أن الحرارة النوعية للماء أكبر من

الحرارة النوعية للزيت.



السعة الحرارية و الحرارة النوعية

الماء يحتاج طاقة حرارية كبيرة لكي يسخن وبالتالي فإنه يقوم بتخزين كمية كبيرة من الطاقة عند تسخينه كما أنه يفقد كمية كبيرة من الطاقة عندما يبرد ولذلك الماء هو أفضل السوائل الذي يمكن أن تستخدم في أنظمة التسخين والتبريد وفي إطفاء الحرائق وأيضا وجود الماء في جسم الكائن الحي يجعله يقاوم التغيرات الحرارية للوسط المحيط به.



السعة الحرارية و الحرارة النوعية

السعة الحرارية (C) heat capacity:

- هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة معينة من المادة درجة مئوية واحدة
وحدتها ← $J/^\circ C$

السعة الحرارية و الحرارة النوعية



الحرارة النوعية specific heat :

- هي السعة الحرارية لكل غرام من المادة
وحداتها ← $J/g \text{ } ^\circ C$

- الحرارة النوعية للماء ثابتة و تساوي:

4.184 $J/g \text{ } ^\circ C$

السعة الحرارية و الحرارة النوعية

يمكن إيجاد العلاقة بين السعة الحرارية و الحرارة النوعية:

السعة الحرارية = الحرارة النوعية \times الكتلة

$$m \times \rho = C$$

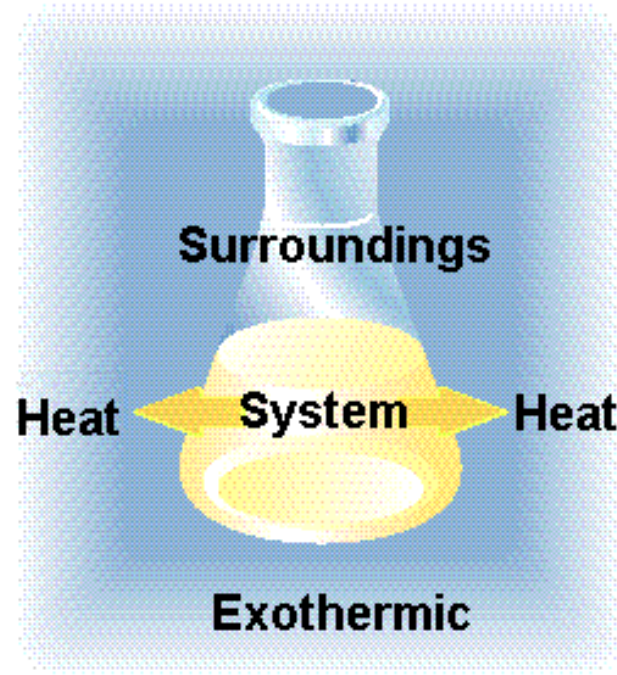
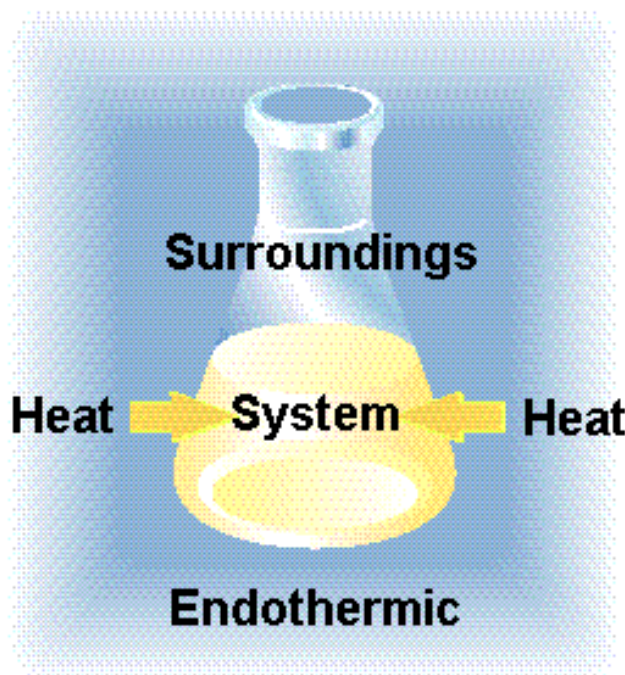
و من العلاقة بين السعة الحرارية و كمية الحرارة

$$\Delta t \times C = q \quad : (q)$$

$$\Delta t \times m \times \rho = q$$

Heat of reaction حرارة التفاعل

في التفاعل الكيميائي عادةً ما يتم انتقال الحرارة من النظام
system (المكان الذي يحدث فيه التفاعل) إلى الكون
surrounding (المحيط الخارجي للتفاعل) أو العكس

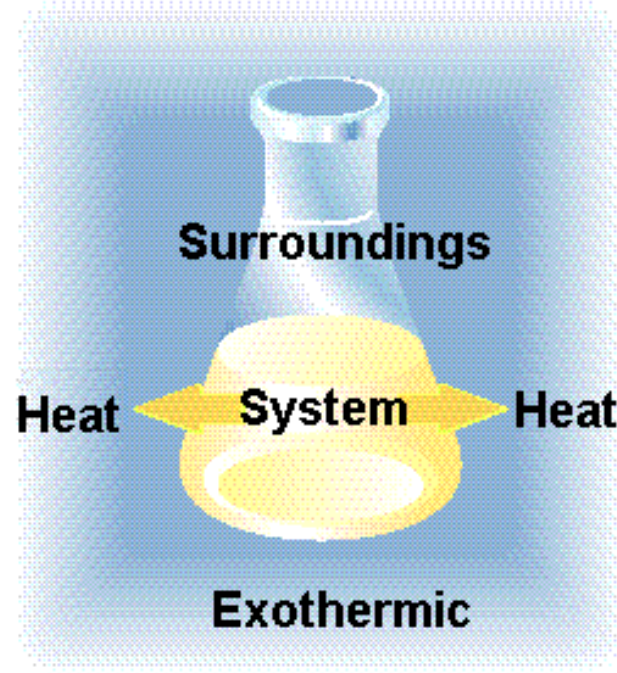
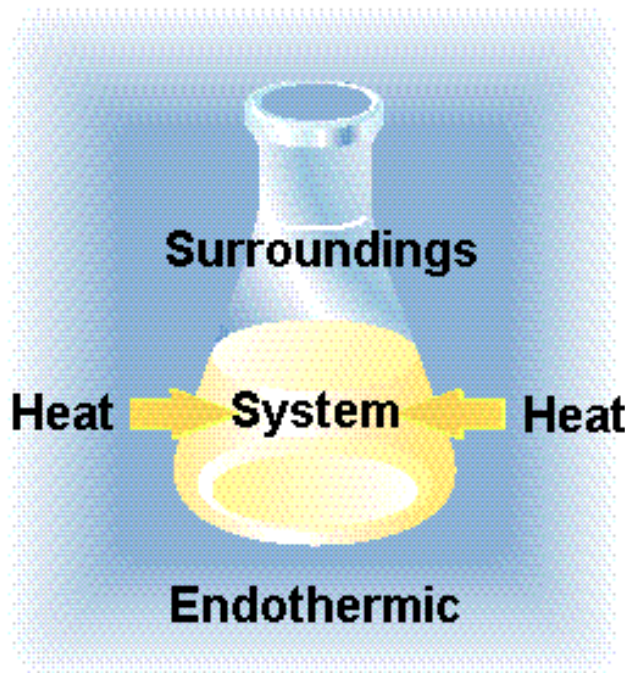


Heat of reaction حرارة التفاعل

المواد الموجودة داخل الكأس ← النظام system

الكأس ← حدود النظام

المحيط الخارجي ← خارج النظام surrounding

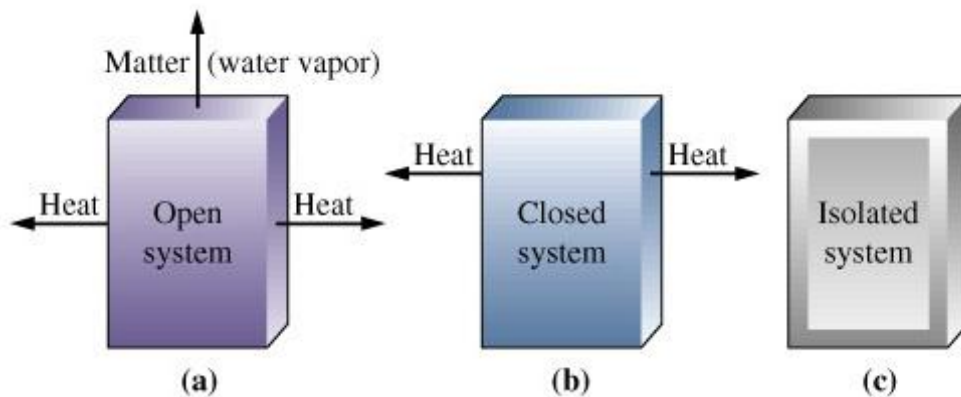


Heat of reaction حرارة التفاعل

أنواع النظام

١- النظام المفتوح open system

يتم تبادل الحرارة و المادة مع الوسط المحيط



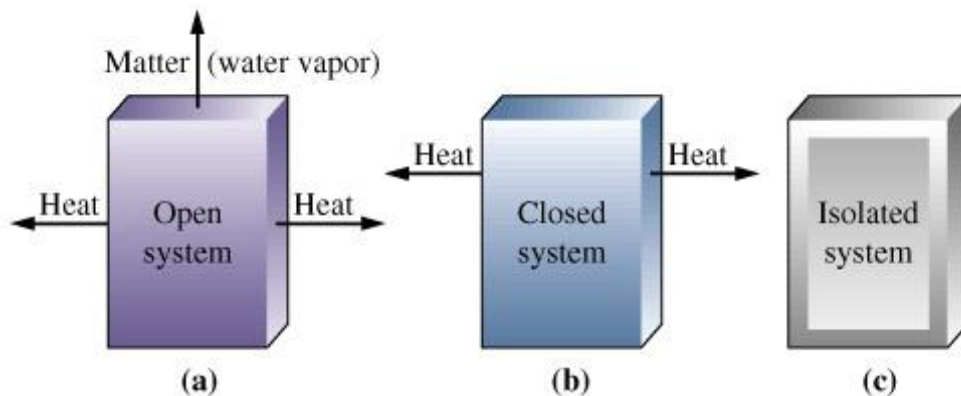
Heat of reaction حرارة التفاعل

أنواع النظام



٢- النظام المغلق closed system

يتم تبادل الحرارة فقط مع الوسط المحيط

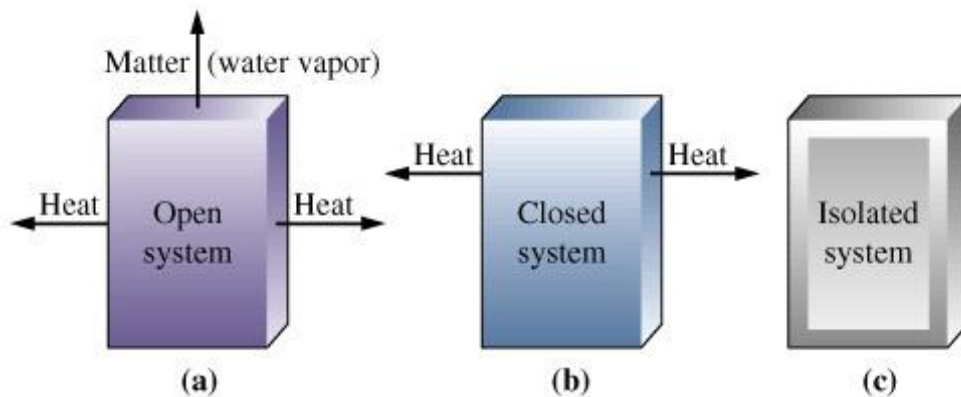


Heat of reaction حرارة التفاعل

أنواع النظام

٣- النظام المعزول isolated system

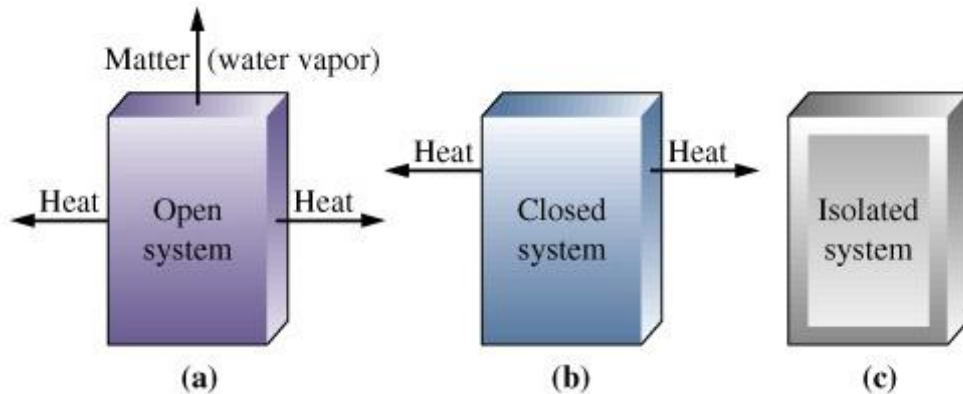
لا يتم تبادل أيّاً من المادة أو الحرارة مع الوسط المحيط



Heat of reaction حرارة التفاعل



يتم انتقال الحرارة من النظام إلى الوسط المحيط أو العكس حتى يتم التوازن الحراري و من ثم يتوقف هذا الانتقال

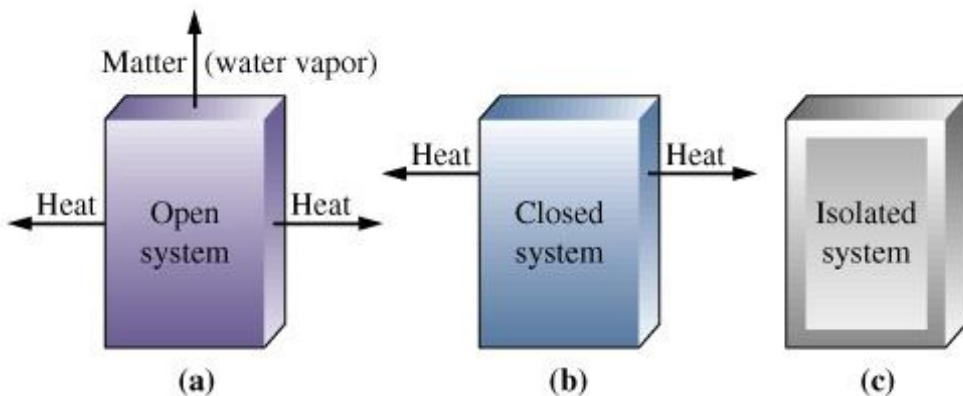


Heat of reaction حرارة التفاعل

يرمز للحرارة المنتقلة بالرمز q

النظام **ماص** للحرارة $+ q$

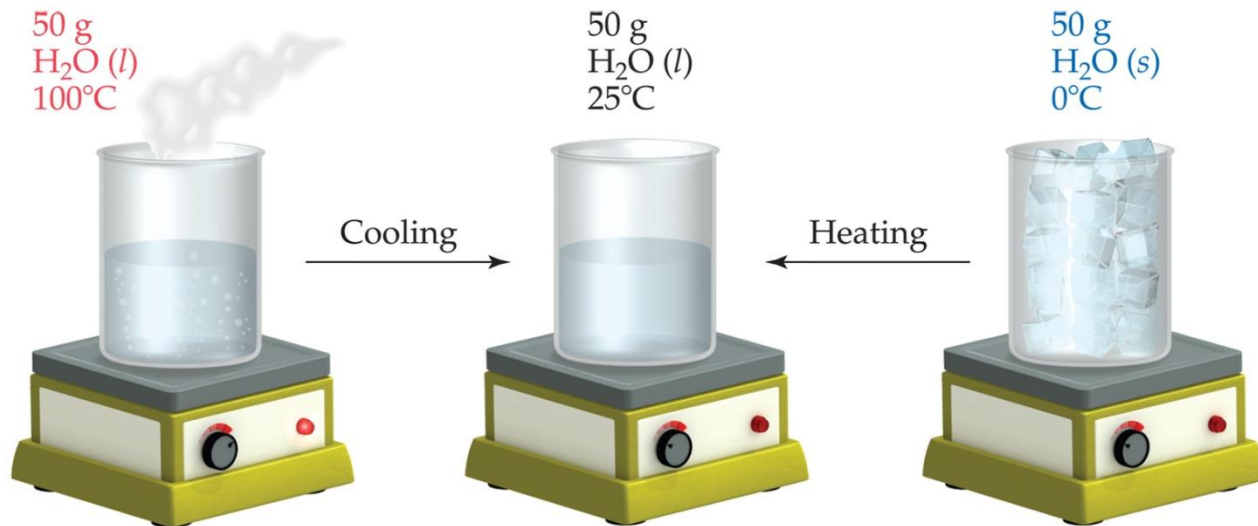
النظام **طارد** للحرارة $- q$



Heat of reaction حرارة التفاعل

إذن حرارة التفاعل هي:

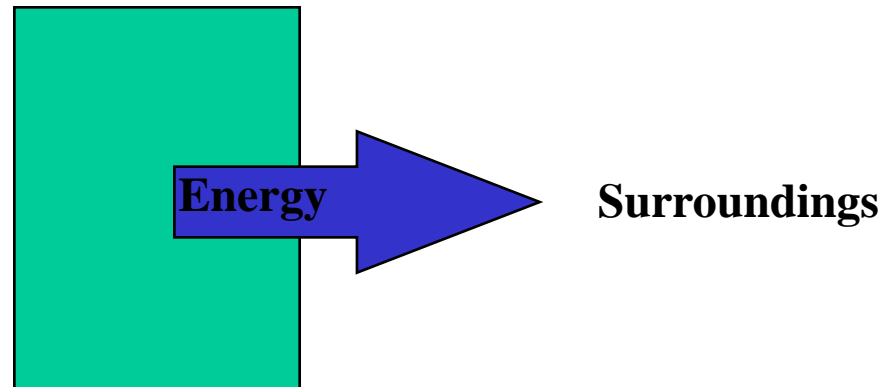
هي قيمة الحرارة q اللازمة لإعادة النظام عند درجة الحرارة المعطاة إلى الوضع الذي يتم فيه التفاعل



Heat of reaction حرارة التفاعل

التفاعل بين الهيدروجين و الأكسجين بوجود حرارة هو تفاعل
طارد للحرارة

طاقة المواد الناتجة < طاقة المواد
المتفاعلة

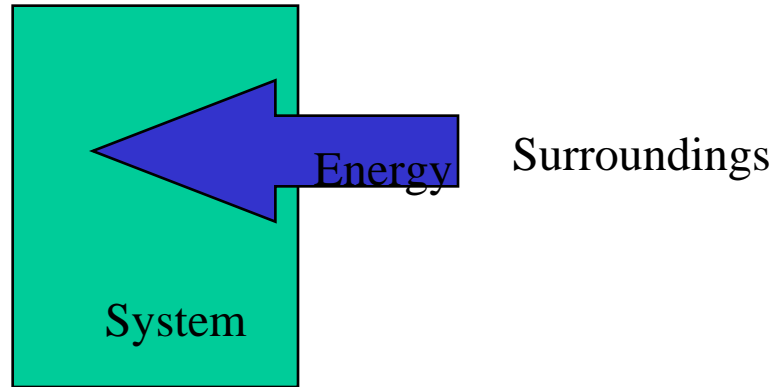
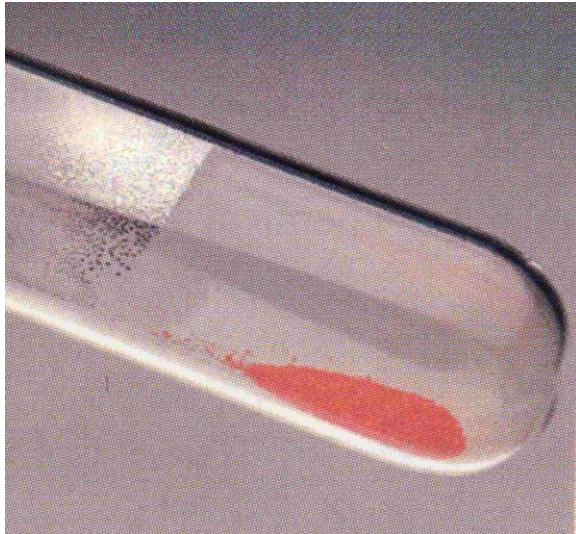


$$Dq < 0$$

Heat of reaction حرارة التفاعل

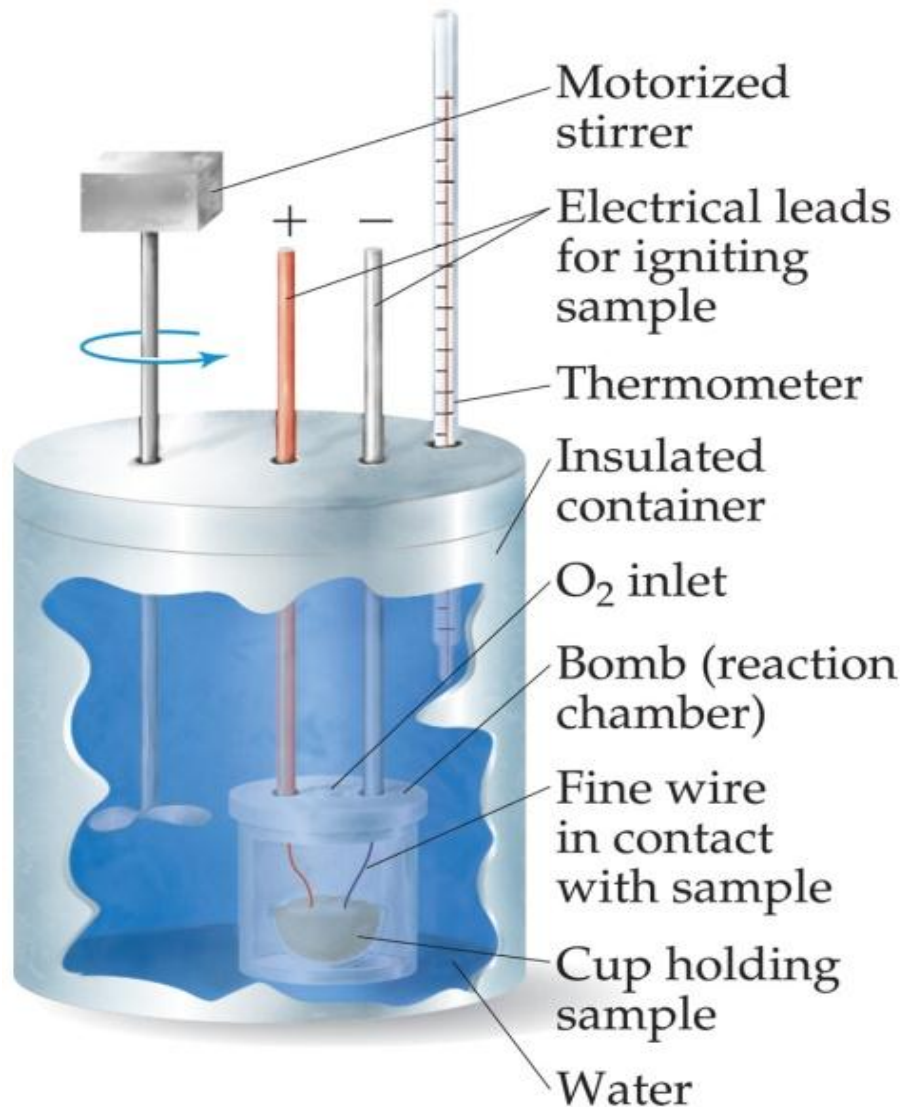
تفكك ثاني أكسيد الزئبق HgO تحت حرارة عالية ماص
للحرارة

طاقة المواد الناتجة > طاقة المواد المتفاعلة



$Dq < 0$

Heat of reaction حرارة التفاعل



الأداة المستعملة لقياس حرارة التفاعل هي

الكالوريميتير أو المسعر

Calorimeter

حرارة التفاعل :

يعتبر التفاعل الكيميائي مكتمل الحدوث عندما تتوقف التغيرات في مكوناته وتعود المواد المشتركة فيه إلى حالتها القياسية عادة عند درجة حرارة الغرفة .

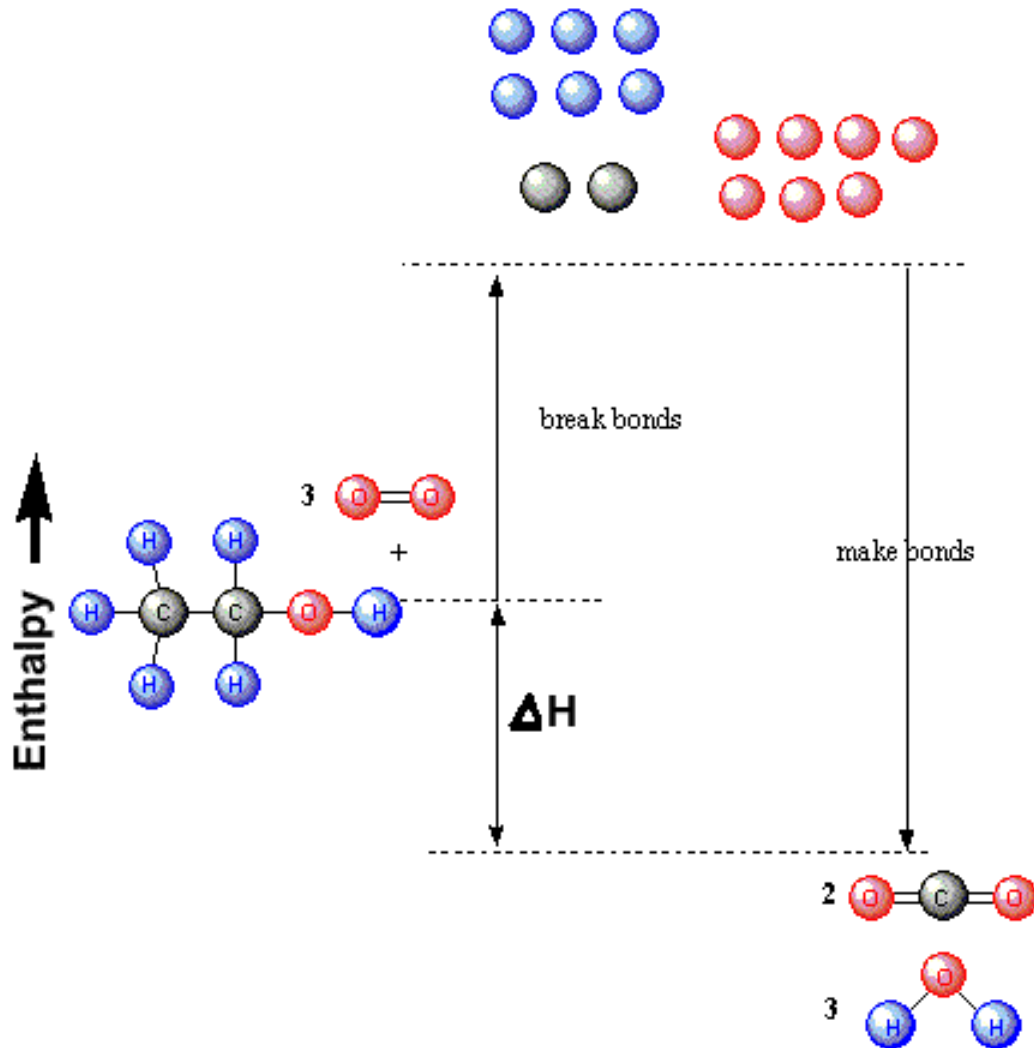
تسمى كمية الحرارة الكلية – سواء كانت منطلقة أو ممتصة – المصاحبة لحدوث التفاعل من البداية وحتى النهاية ب : حرارة التفاعل .. ويرمز لها بالحرف (q)

الإنتالبي Enthalpy

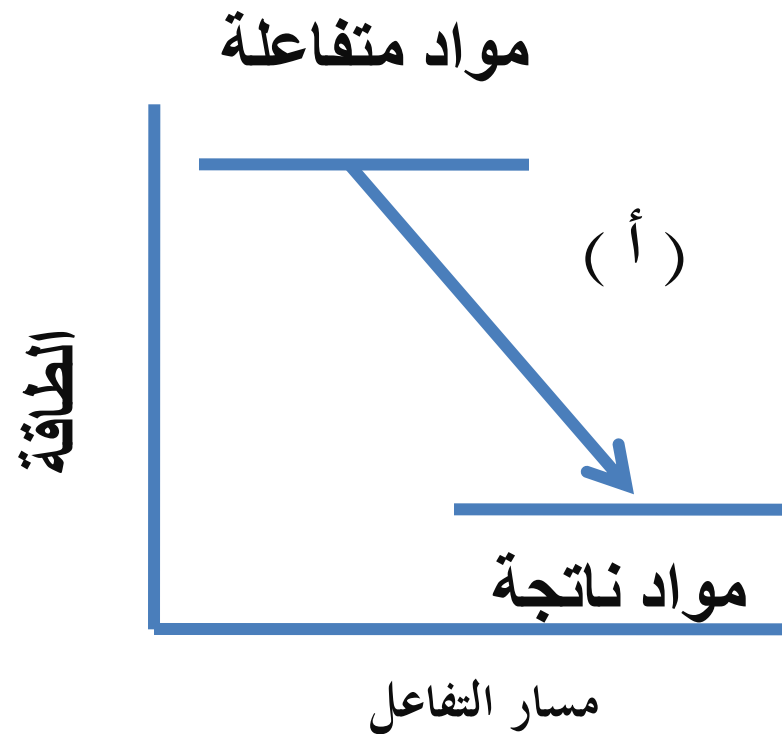
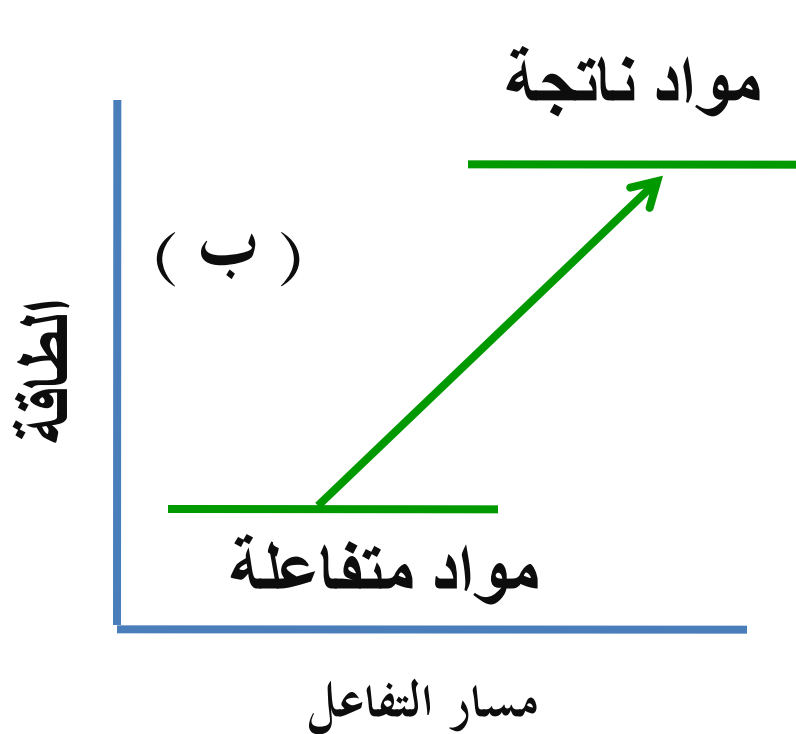
الإنتالبي enthalpy
(المحتوى الحراري heat content)

هي كمية الحرارة الممتصة (+) أو المفقودة (-) بواسطة نظام مغلق عند ضغط ثابت

$$q = \Delta H$$



A Picture of Breaking Down Ethanol



$$\Delta H = \sum n_p (H)_p - \sum n_R (H)_R$$

فإذا كانت : $(\sum n_p H_p > \sum n_R H_R)$

فإن قيمة ΔH تكون **موجبة** ..

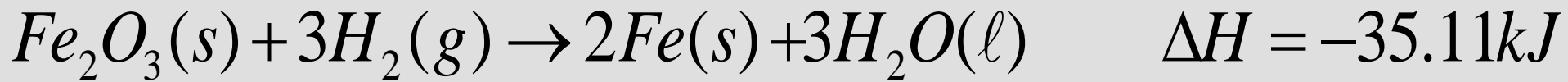
ومن ناحية أخرى إذا كانت :

$(\sum n_R H_R > \sum n_P H_P)$

فإن قيمة ΔH تكون **سالبة** ..

وبناء على ذلك ..

فإنه يمكن أن نكتب المعادلة الكيميائية الحرارية
للتفاعلين السابقين كمايلي :



الحالات القياسية :

يوجد ثلاث حالات للمادة هي : الحالة الغازية ، والحالة السائلة ، والحالة الصلبة عند الضغط الجوي العادي ودرجة الحرارة العادية (25°C) في التفاعلات الكيميائية اذا كان لدينا مواد متفاعلة في حالتها القياسية تتحول إلى مواد ناتجة في حالتها القياسية ، فإن التغيرات في الكميات الترموديناميكية المصاحبة للتفاعل مثل : التغير في الطاقة الداخلية (ΔE°) والحرارة أو المحتوى الحراري (ΔH°) تميزها عن غيرها ..

تم إعطاء القيمة صفر للإنتالبي لأي عنصر في حالته القياسية أي أن ($H^{\circ}=0$) لجميع العناصر الكيميائية .

Enthalpy الإنثالبي

التفاعل الطارد للحرارة

$$q = \Delta H < 0$$

$$H_{\text{products}} < H_{\text{reactants}}$$

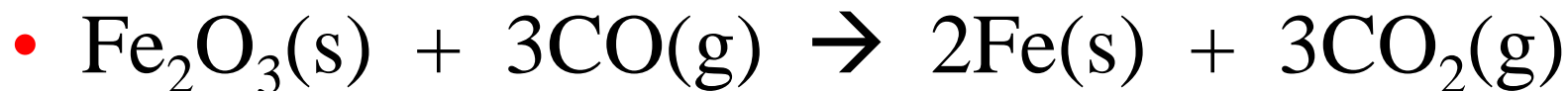
$$- \Delta H$$

التفاعل الماص للحرارة

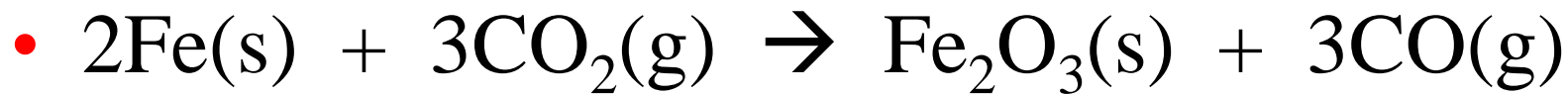
$$q = \Delta H > 0$$

$$H_{\text{products}} > H_{\text{reactants}}$$

$$+ \Delta H$$



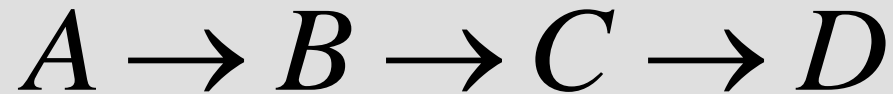
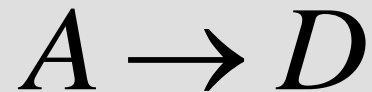
$$\Delta H = -23 \text{ kJ}$$



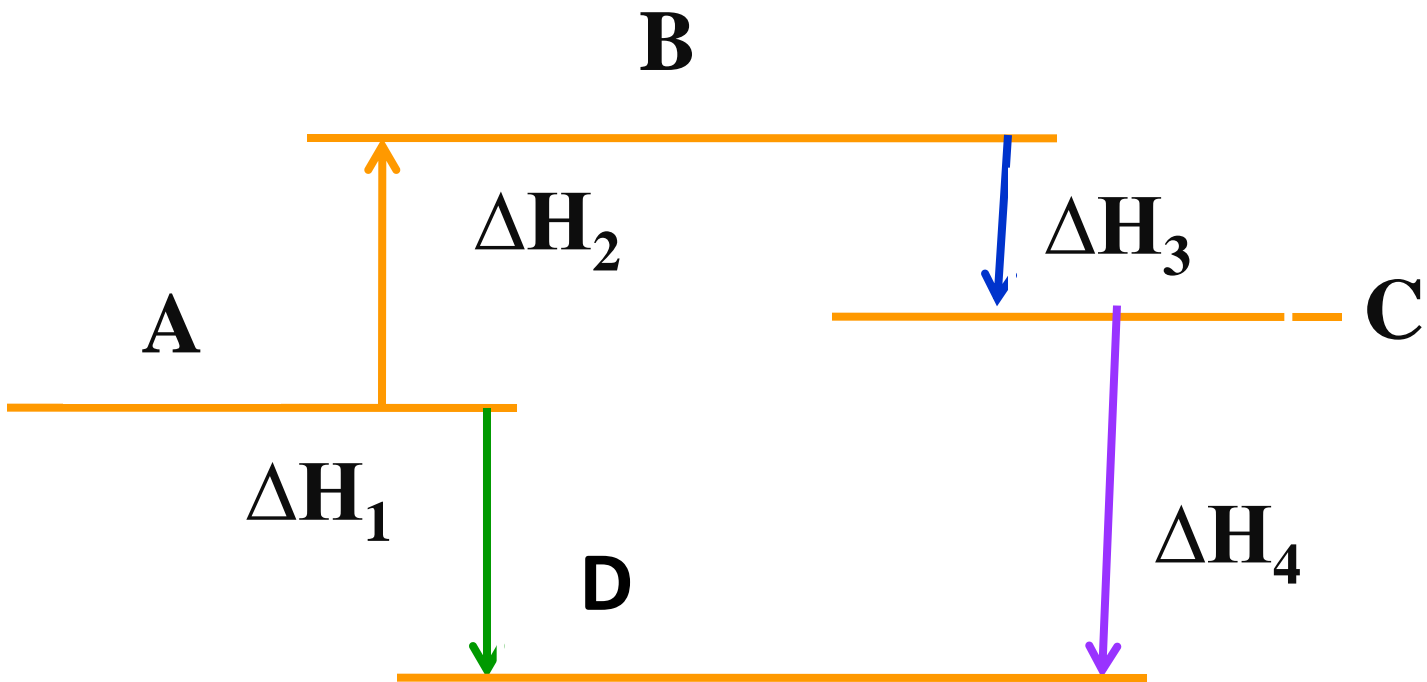
$$\Delta H = +23 \text{ kJ}$$

قانون هس :

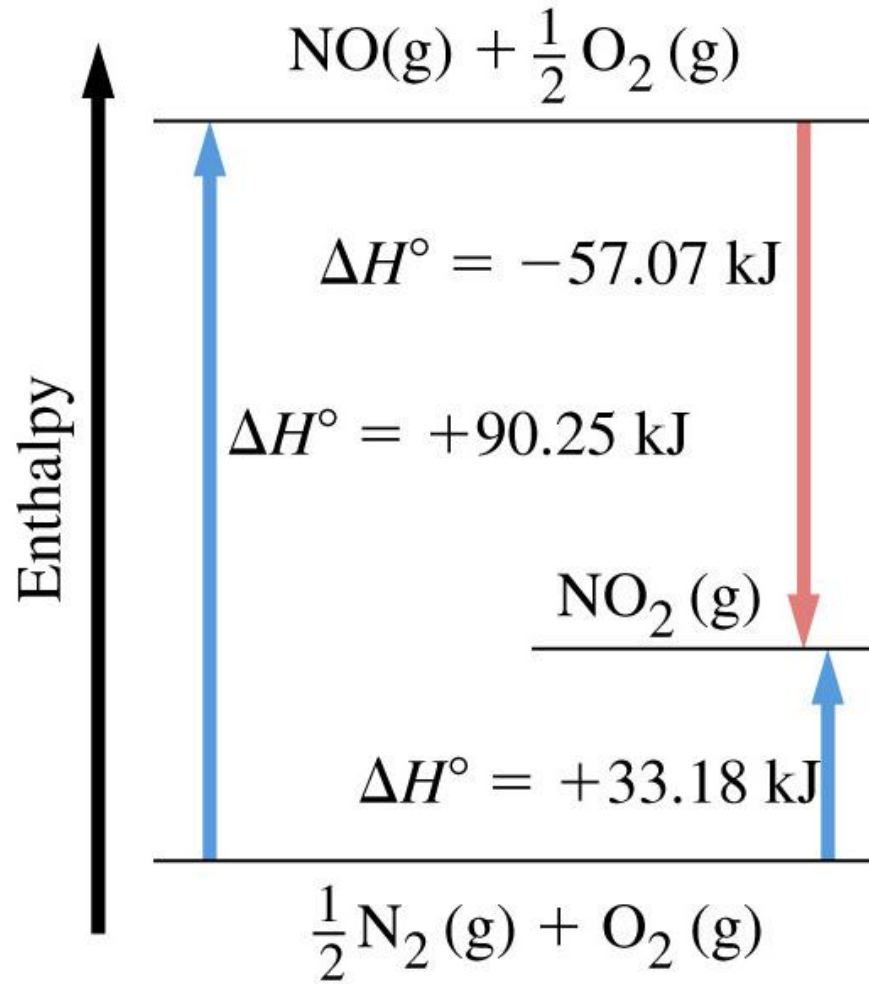
”التغير الكلي في إنتالبي أي تفاعل كيميائي يجرى تحت ضغط أو حجم ثابت يساوي مقداراً ثابتاً سواء حدث التفاعل خلال خطوة واحدة أو خلال عدد من الخطوات“



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$



Hess's law قانون هس



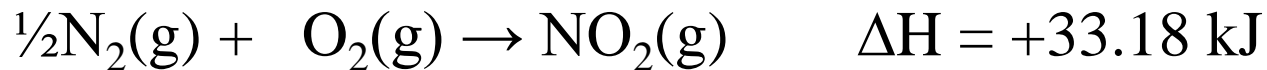
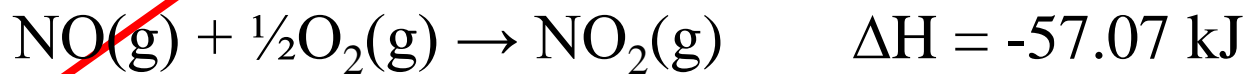
قانون هس Hess's law

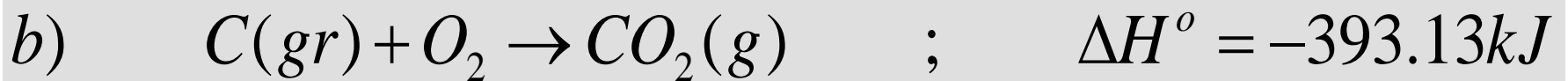
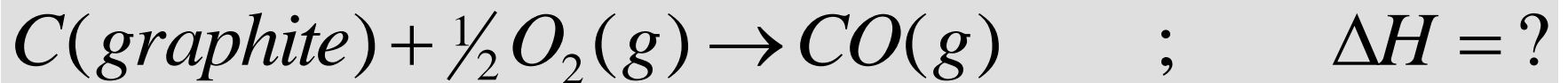
يستخدم في الحالات التي يتعذر فيها قياس كمية الحرارة
مخبرياً بسبب:

- ١- أن يكون التفاعل بطيء
- ٢- حدوث تفاعلات جانبية تعطي مواد غير مرغوب فيها

قانون هس Hess's law

حرارة التفاعل الكلية لتفاعل كيميائي معين تساوي قيمة ثابتة سواء حدث التفاعل مباشرة خلال خطوة واحدة أو خلال عدد من الخطوات



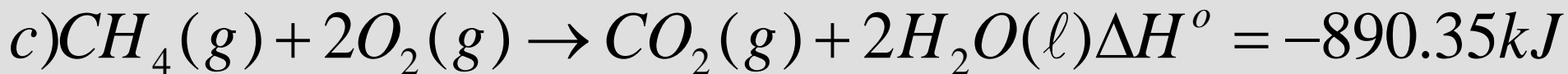


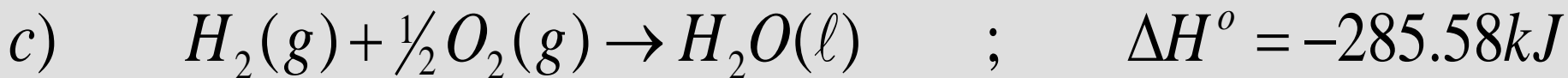
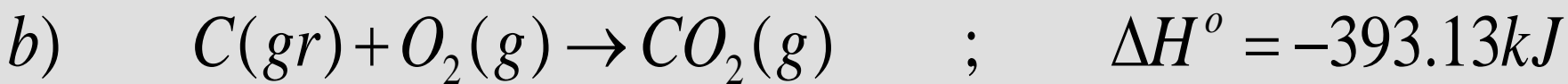
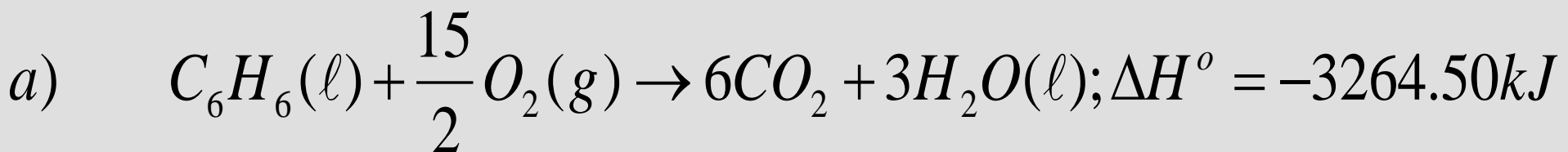
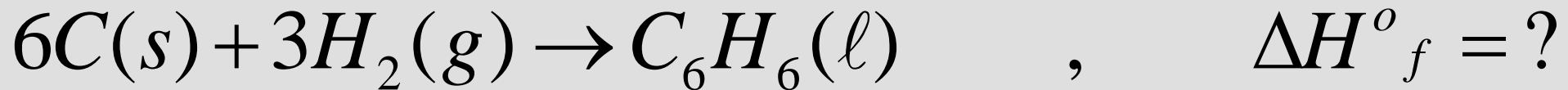
وبجمع المعادلتين (a) و (b) نحصل على :



مثال :

احسبي حرارة التكوين القياسية للميثان مستعينة بالتفاعلات الآتية :



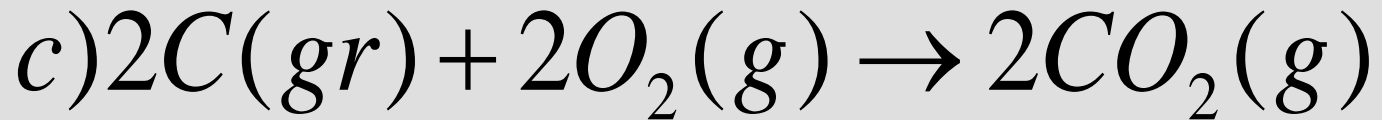
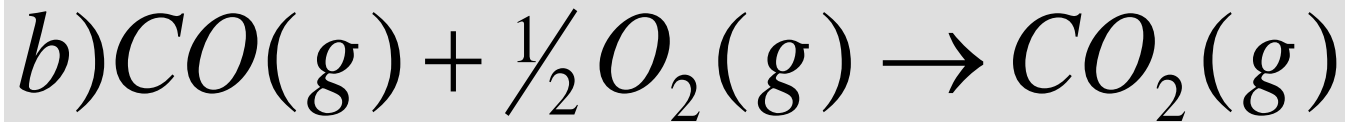
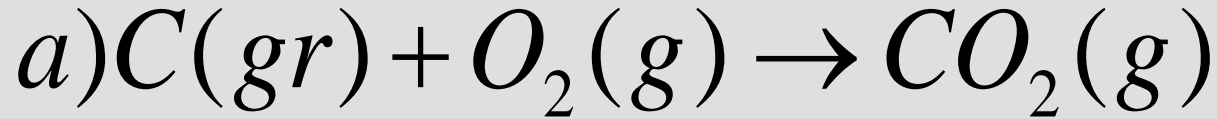


الأنواع المختلفة لحرارة التفاعل :

وجد أن من الأنسب أن تصنف حرارة التفاعل حسب نوع التفاعل الذي بموجبه حدث هذا التغير الحراري كأن تسمى مثلا حرارة التكوين .. وحرارة الإحتراق

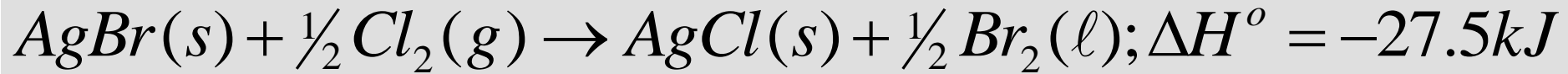
إنتالبي التكوين القياسية:

إنتالبي التكوين القياسي ΔH°_f لمركب ما بأنه التغير في الإنتالبي عندما يتكون مول واحد من المركب في حالته القياسية نتيجة لاتحاد عناصره الأولية وهي في حالاتها القياسية عند درجة حرارة معينه .



مثال :

احسبي إنتالبي التكوين القياسية عند درجة (298K) لبروميد الفضة $AgBr(s)$ اعتمادا على التفاعل التالي :



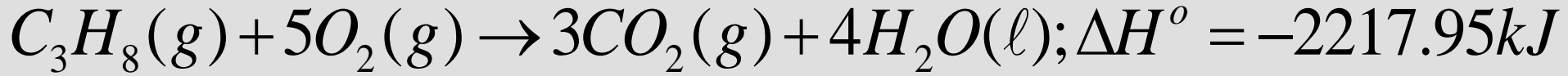
ومعرفة أن :

$$\Delta H^\circ_f (\text{AgCl}(s)) = -127.0 \text{kJ mol}^{-1}$$

إنتالبي الإحتراق القياسية :

تعرف إنتالبي الإحتراق القياسية ΔH°_c بأنها التغير في الإنتالبي الناتج عن حرق مول واحد من مادة ما إحتراقا تاما في جو من الأكسجين عند درجة حرارة (298K) .

(298K) مواد ناتجة → (درجة حرارة عالية) مواد ناتجة → (298K) مواد متفاعلة



مثال :

إذا علمت أن الإنثالبيات القياسية للاحتراق لكل من الهيدروجين والاسيتيلين و الايثيلين هن على التوالي (-285.58kJ) و (-1300kJ) و (-1410kJ) لكل مول . فاحسبي التغير في الانثالبي المصاحب لتكوين (C₂H₄) نتيجة لتفاعل الهيدروجين مع الاسيتيلين حسب المعادلة :

