

جامعة الإخوة منتوري قسنطينة 1  
كلية العلوم الدقيقة  
هيكل علوم المادة



دروس مختصرة: مادة الكيمياء 2  
الجزء الثالث

للاستاذ كمال مجربي

2020 - 2021

## 1. حرارة التفاعلات.

يمثل التفاعل الكيميائي تحولا بين الحالة الابتدائية ممثلة بحالة المتفاعلات والحالة النهائية ممثلة بحالة النواتج.



تمثل هذه الحالات بقيم متغيرات الحالة (درجة الحرارة، الضغط، الحجم وكمية المادة). درجة الحرارة للحالة الابتدائية وللحالة النهائية عادة تكون متساوية، لان النواتج تعدل من حرارتها بحيث تساوي حرارة المتفاعلات ، او لان التفاعلات عادة تقع عند درجة حرارة محددة. بصفة عامة تقع التفاعلات اما في وعاء مغلق بحجم ثابت او في وعاء مفتوح تحت الضغط الجوي، فعند حجم ثابت

$$\Delta U = Q_v \text{ : حرارة التفاعل تساوي التغير في الطاقة الداخلية}$$

$$\Delta H = Q_p \text{ : وعند ضغط ثابت حرارة التفاعل تساوي التغير في الأنتالبي}$$

### 1-1. قانون Hess : loi de Hess

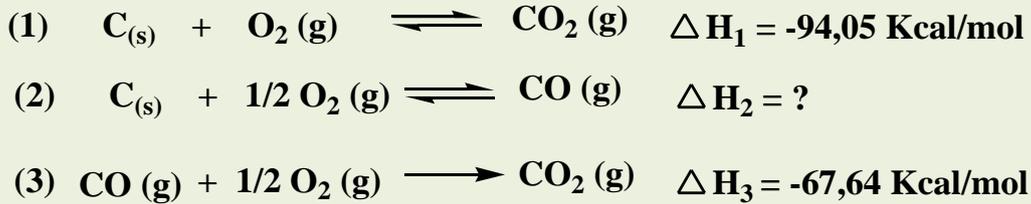
الأنتالبي مستقل عن عدد المراحل وطبيعة الطريق المستعمل، لان الأنتالبي دالة حالة. الحرارة المنبعثة او الممتصة من التفاعل تتعلق فقط بالحالة الابتدائية والحالة النهائية وليس بالمسلك المتبع.



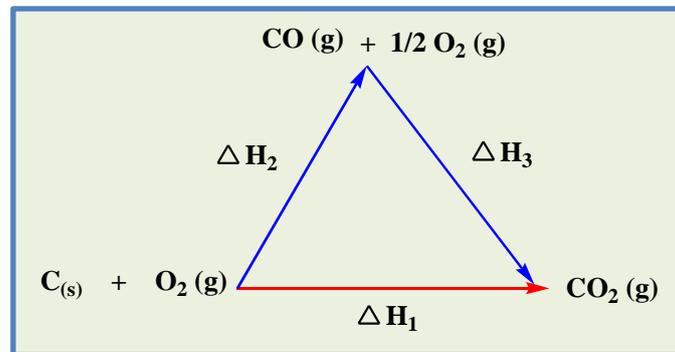
Germain Henri Hess  
1802-1850



مثال:



يمكن كتابة التفاعلات الثلاثة كسلسلة تحول حلقي:



$$\Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_1 = 0$$
$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -26,41 \text{ kcal/mol}$$

هي حالة الجسم النقي غير الممزوج المأخوذ في الحالة الفيزيائية الأكثر استقرار (بالنسبة للأجسام الصلبة : الشكل البلوري الأكثر استقرار). تحت ضغط 1atm ودرجة حرارة 298 K.

### 1-2 انثالي القياسي للتكوين : Enthalpie standard de formation

انثالي القياسي للتكوين لجسم مركب هو انثالي التفاعل الذي من اجله يتكون 1 مول من هذا المركب في الحالة القياسية انطلاقا من اجسام بسيطة. يرمز له  $\Delta H_f^\circ$ . اصطلاحا انثالي القياسي للتكوين لجسم بسيط يساوي الصفر.

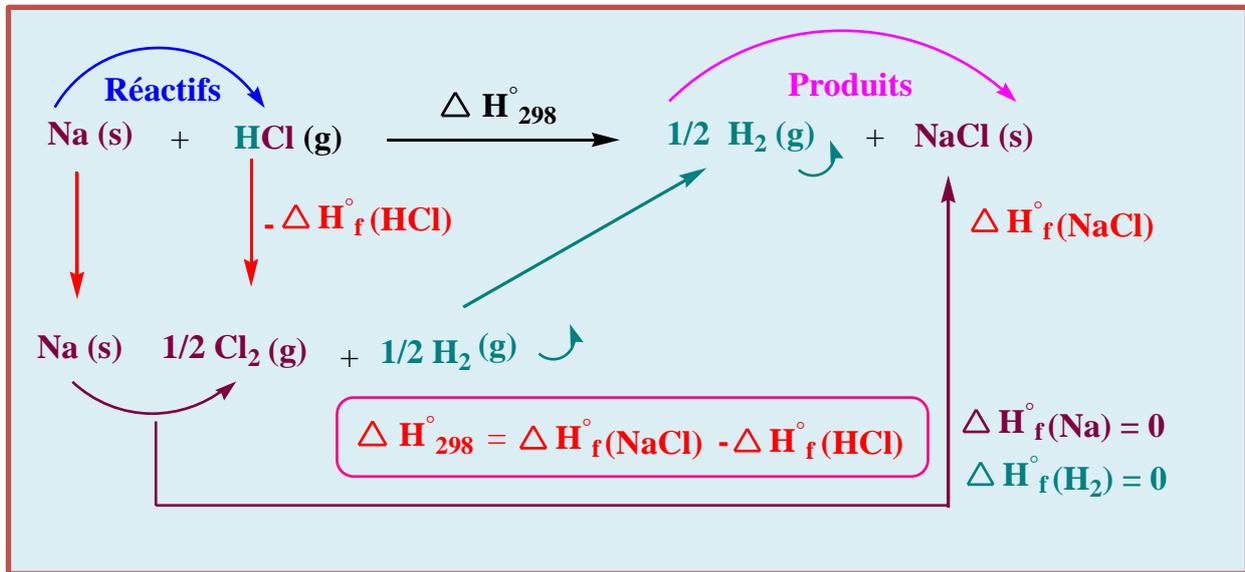
$$\Delta H_f^\circ(O_2, N_2, Cl_2, H_2, Na, Fe, \dots \dots) = 0$$

#### • ملاحظة :

- ✓ اذا كان  $\Delta H_f^\circ < 0$  فان التفاعل ناشر للحرارة، المركب اكثر استقرارا من الاجسام البسيطة المكونة له.
- ✓ اذا كان  $\Delta H_f^\circ > 0$  فان التفاعل ماص للحرارة، المركب اقل استقرارا من الاجسام البسيطة المكونة له.

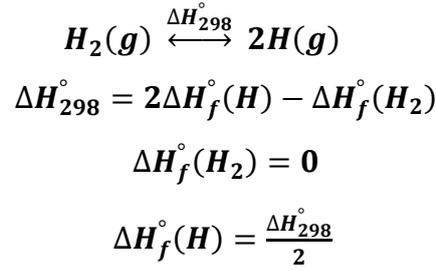
### 2-2 انثالي التفاعل : Enthalpie de la réaction

نكون حلقة Hess لحساب  $\Delta H_{298}^\circ$  للتفاعل بدلالة انثالي القياسي للتكوين.



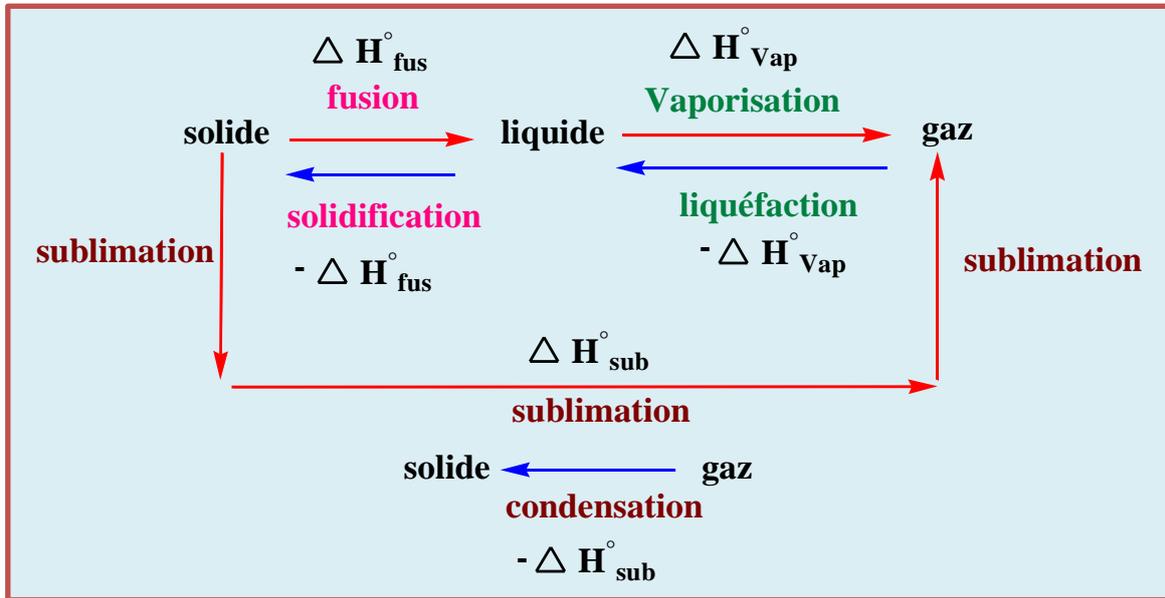
#### • قانون Hess

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{Réactifs})$$



4-2 انثالبي القياسي لتغير الحالة : Enthalpie standard de changement d'état

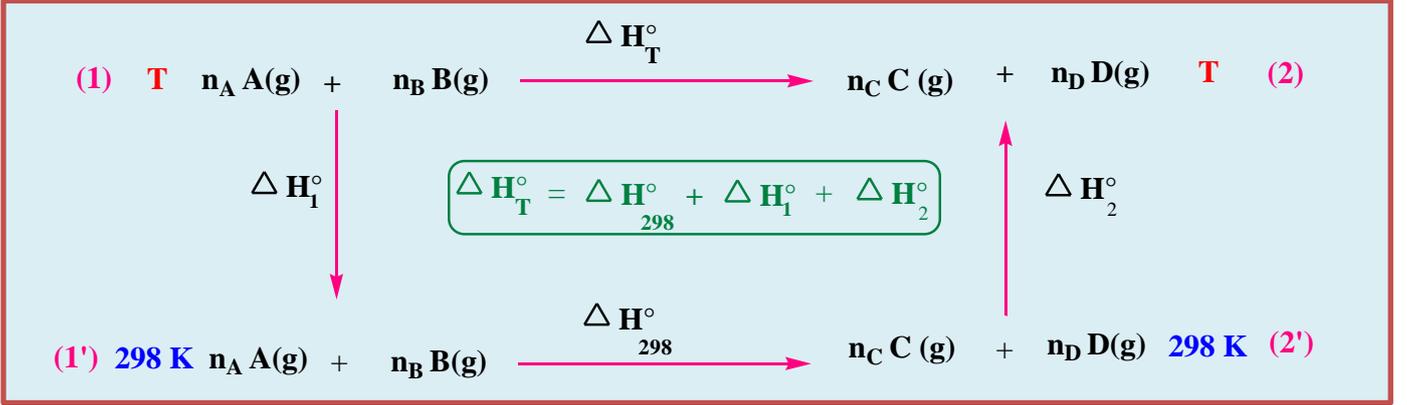
- تغير الحالة هو تحول فيزيائي:



انصهار : Fusion ، تصلب : Solidification ، تبخر : Vaporisation ، تمييع : Liquéfaction

تسامي : Sublimation ، تكثيف : Condensation

نكون حلقة Hess :



Gustav Robert Kirchhoff  
1824 – 1887

$$\Delta H_1^\circ = \int_T^{298} [n_A c_p(A) + n_B c_p(B)] dT = - \int_{298}^T [n_A c_p(A) + n_B c_p(B)] dT$$

$$\Delta H_2^\circ = \int_{298}^T [n_C c_p(C) + n_D c_p(D)] dT$$

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = \int_{298}^T [n_C c_p(C) + n_D c_p(D)] dT - \int_{298}^T [n_A c_p(A) + n_B c_p(B)] dT$$

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = \int_{298}^T [n_C c_p(C) + n_D c_p(D) - n_A c_p(A) - n_B c_p(B)] dT$$

$$\Delta n c_p = [n_C c_p(C) + n_D c_p(D)] - [n_A c_p(A) + n_B c_p(B)]$$

$$\Delta n c_p = \sum n_j c_p(\text{Produits}) - \sum n_i c_p(\text{réactifs})$$

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = \int_{298}^T \Delta n c_p dT$$

وعليه :

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta n c_p dT$$

▪ إذا كانت  $c_p$  مستقلة عن  $T$  فان :

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta n c_p (T - 298)$$

■ اذا تم التفاعل تحت حجم ثابت عند  $T = 298 \text{ K}$

$$\Delta U_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298 R \Delta n(g)$$

■ اذا تم التفاعل تحت حجم ثابت عند  $T \neq 298 \text{ K}$

$$\Delta U_T^{\circ} = \Delta U_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta n c_v dT$$

■ اذا كانت  $c_v$  مستقلة عن  $T$  فان :

$$\Delta U_T^{\circ} = \Delta U_{298}^{\circ} + \Delta n c_v (T - 298)$$

او

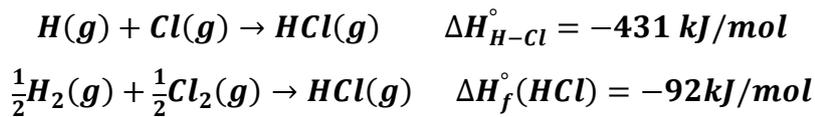
$$\Delta U_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - RT \Delta n(g)$$

● ملاحظة :

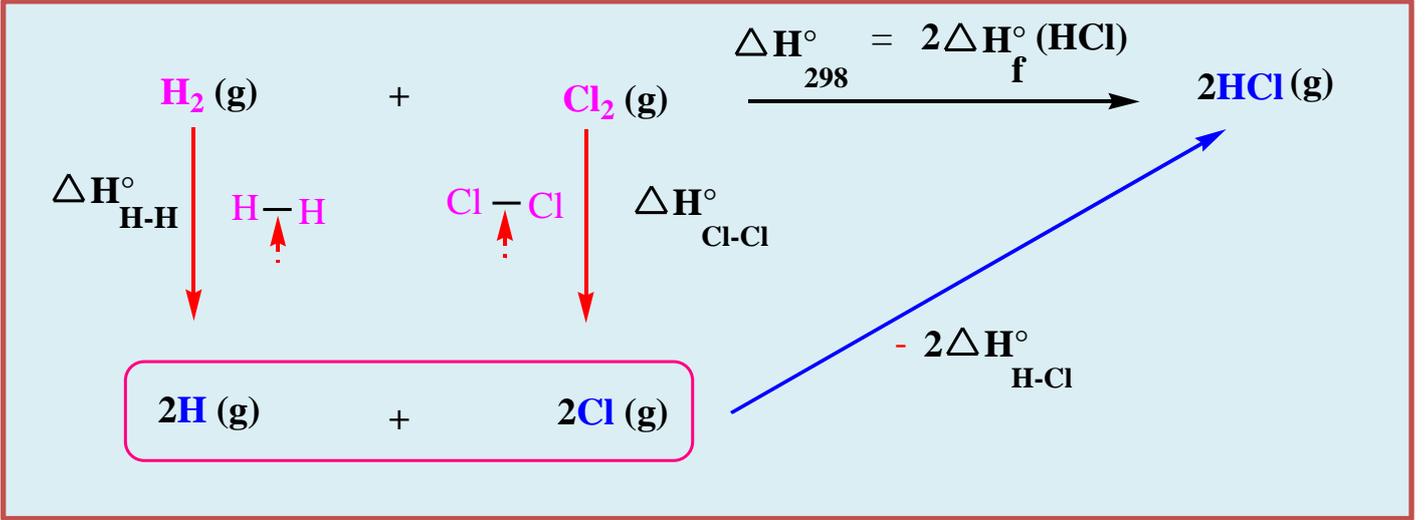
اثناء المرحلتين  $1' \rightarrow 1$  و  $2 \rightarrow 2'$  يمكن ان يحدث تغيرات للحالة (انصهار، تبخر....) يجب اضافة اثنائي تغير الحالة الموافقة مع الاشارة المناسبة الى  $\Delta H_1^{\circ}$  و / او  $\Delta H_2^{\circ}$

### 3. اثنائي الرابطة : Enthalpie de liaison

هي التغير في الأثنائي المصاحب لتكوين 1 مول من رابطة انطلاقا من ذرات معزولة في حالة غاز و في الحالة القياسية. اثنائي الرابطة دوما سالبا لان تكوين رابطة هو تفاعل ناشر الحرارة. لكن الجداول تعطي احيانا قيما لأثنائي التفكك والذي على العكس دوما موجبا.



نكون حلقة Hess لحساب  $\Delta H_{298}^\circ$  للتفاعل بدلالة اثنائي القياسي للروابط.



$$\Delta H_{\text{H-H}}^\circ + \Delta H_{\text{Cl-Cl}}^\circ - 2\Delta H_{\text{H-Cl}}^\circ - \Delta H_{298}^\circ = 0$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{HCl}) = \underbrace{(\Delta H_{\text{H-H}}^\circ + \Delta H_{\text{Cl-Cl}}^\circ)}_{\text{liaisons rompues}} - \underbrace{2\Delta H_{\text{H-Cl}}^\circ}_{\text{liaison formée}}$$

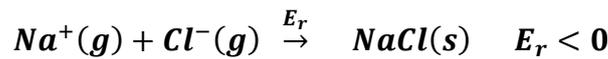
$$\Delta H_{298}^\circ = \sum \Delta H^\circ(\text{liaisons rompues}) - \sum \Delta H^\circ(\text{liaisons formées})$$

روابط متشكلة: liaisons formées، روابط متفككة: liaisons rompues

- **ملاحظة:** تكوين جزيء بسيط او مركب انطلاقا من ذرات في حالة غاز هو دوما تفاعل ناشر للحرارة (exothermique)، ولكن تكوين جسم مركب انطلاقا من اجسام بسيطة، يمكن ان يكون ناشر للحرارة او ماص للحرارة (endothermique).

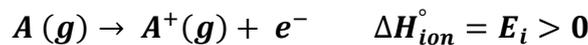
#### 4. الطاقة الشبكية : Energie réticulaire

تملك الشبكة البلورية طاقة تماسك تدعى بالطاقة الشبكية (يرمز لها  $E_r$ ) الموافقة للعمل المنجز من قبل القوى الكهربائية اثناء تكوين البلور، تعرف على انها الطاقة المحررة لما 1مول من البلور يتكون انطلاقا من ايونات تفرض ابتداء في حالة غاز.



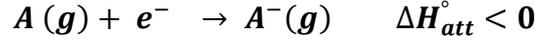
■ اثنائي التأين : Enthalpie d'ionisation

اثنائي القياسي للتأين هي الطاقة اللازم منحها لذرة A في حالة غاز لانتزاع الكترون منها.



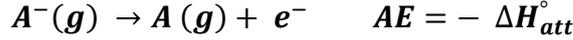
▪ انثالي تثبيت الكترولنات : Enthalpie de fixation des électrons

انثالي القياسى لتثبيت الكترولنات هى الطاقة المحررة من طرف الذرة A فى حالة غاز اثناء اكتساب الكترولن.



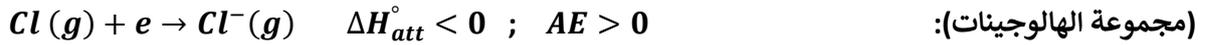
▪ اللفة الالكترونية: Affinité électronique (AE)

تعرف اللفة الالكترونية حسب التفاعل التالى:



• ملاحظة : قد تكون  $AE > 0$  او  $AE < 0$

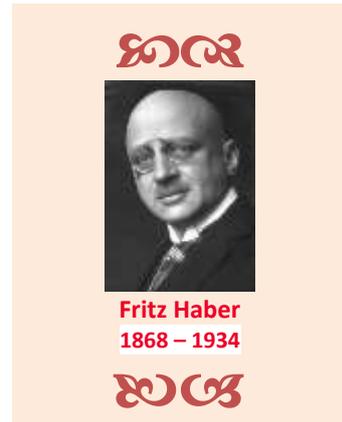
- اذا كان تفاعل ضبط الكترولن تلقائى فان:  $\Delta H_{att}^{\circ} < 0$  ومنه  $AE > 0$  ، كما فى حالة عناصر المجموعة الكيمياءية VIIA



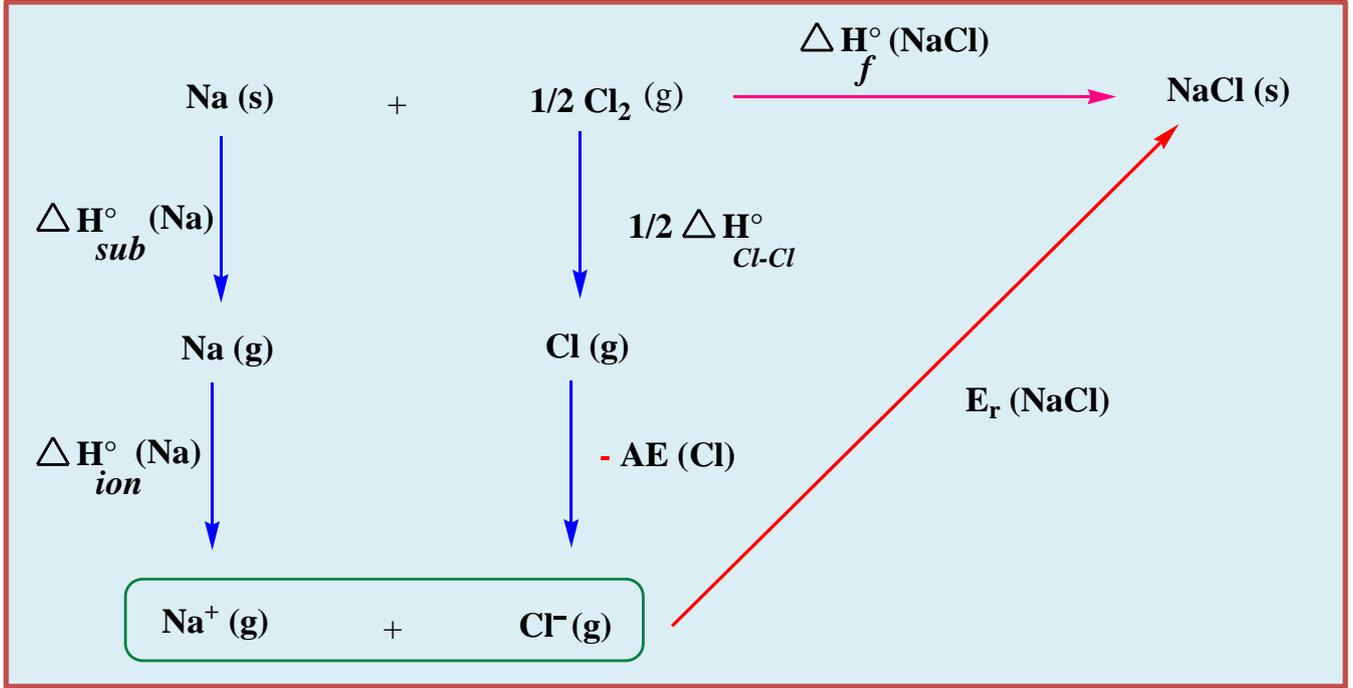
- اذا كان تفاعل ضبط الكترولن غير تلقائى فان:  $\Delta H_{att}^{\circ} > 0$  ومنه  $AE < 0$  ، كما فى حالة عناصر المجموعة الكيمياءية IA



حلقة Born-Haber-Fajans



تسمح هذه الحلقة بحساب الطاقة الشبكية  $E_r$



$$\Delta H_{sub}^{\circ}(Na) + \Delta H_{ion}^{\circ}(Na) + \frac{1}{2}\Delta H_{Cl-Cl}^{\circ} - AE + E_r - \Delta H_f^{\circ}(NaCl) = 0$$

$$E_r = \Delta H_f^{\circ}(NaCl) + AE - \frac{1}{2}\Delta H_{Cl-Cl}^{\circ} - \Delta H_{sub}^{\circ}(Na) - \Delta H_{ion}^{\circ}(Na)$$

$$(Cl-Cl) \text{ طاقة التفكك} : \Delta H_{Cl-Cl}^{\circ} > 0$$

$$اللفة الالكترونية AE (Cl) > 0$$

### 5. درجة حرارة الاشتعال ودرجة حرارة الانفجار : $T_f$ و $T_{exp}$

اثناء تفاعل الاشتعال او الانفجار، سرعة التفاعل تمنع التبادلات الحرارية مع الوسط الخارجي، السلوك العام كظوم. هذه التفاعلات ناشرة للحرارة . الحرارة الصادرة ترفع من درجة حرارة النظام.

✓ في حالة حدوث تفاعل بثبوت الضغط :  $\Delta H = Q_p$

✓ في حالة حدوث تفاعل بثبوت الحجم :  $\Delta U = Q_v$

✚ معالجة المشكل: درجة حرارة الاشتعال  $T_f$

• كتابة التفاعل،

• موازنة التفاعل وكتابة حوصلة بعد نهاية التفاعل،

• حساب حرارة التفاعل المنبعثة،

- في الشروط القياسية: قانون Hess :  $\Delta H_{dégagée}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} < 0$  (الصادرة او المنبعثة : *dégagée*)
- حساب حرارة التفاعل الممتصة من طرف النواتج المتكونة والمتفاعلات غير المستهلكة.

$$(\text{absorbée : الممتصة : } \Delta H_{absorbée}^{\circ} = \int_{298}^{T_f} \sum n c_p dT > 0$$

إذا كان  $c_p$  مستقلا عن درجة الحرارة :

$$\Delta H_{absorbée}^{\circ} = \sum n c_p (T_f - 298) > 0$$

$$\Delta H_{absorbée}^{\circ} + \Delta H_{dégagée}^{\circ} = 0$$

السلوك العام كظوم :

$$\Delta H_{298}^{\circ} + \sum n c_p (T_f - 298) = 0$$

وعليه :

$$T_f = -\frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{\sum n c_p} + 298$$

- في الشروط غير القياسية: قانون Kirchhoff  $\Delta_{dégagée}^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} < 0$

إذا كان  $c_p$  مستقلا عن درجة الحرارة:

$$T_f = -\frac{\Delta H_T^{\circ}}{\sum n c_p} + T$$

✚ معالجة المشكل: درجة حرارة الانفجار  $T_{exp}$

- في الشروط القياسية: قانون Hess  $\Delta U_{dégagée}^{\circ} = \Delta U_{298}^{\circ} < 0$
- حساب حرارة التفاعل الممتصة من طرف النواتج المتكونة والمتفاعلات غير المستهلكة.

$$\Delta U_{absorbée}^{\circ} = \int_{298}^{T_{exp}} \sum n c_v dT > 0$$

إذا كان  $c_p$  مستقلا عن درجة الحرارة:

$$\Delta U_{\text{absorbée}}^{\circ} = \sum n c_v (T_{\text{exp}} - 298) > 0$$

$$\Delta U_{\text{absorbée}}^{\circ} + \Delta U_{\text{dégagée}}^{\circ} = 0$$

السلوك العام كظوم:

$$\Delta U_{298}^{\circ} + \sum n c_v (T_{\text{exp}} - 298) = 0$$

وعليه:

$$T_{\text{exp}} = -\frac{\Delta U_{298}^{\circ}}{\sum n c_v} + 298$$

$$\Delta U_{\text{dégagée}}^{\circ} = \Delta U_T^{\circ} < 0 \quad \bullet \quad \text{Kirchhoff قانون غير القياسية: في الشروط غير القياسية}$$

إذا كان  $c_v$  مستقلا عن درجة الحرارة

$$T_{\text{exp}} = -\frac{\Delta U_T^{\circ}}{\sum n c_v} + T$$

ملاحظة:

$$\Delta U_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298R\Delta n_{\text{gaz}} \quad \bullet \quad \text{لحساب } \Delta U_{\text{dégagée}}^{\circ} = \Delta U_{298}^{\circ} \quad \bullet \quad \text{نستعمل العلاقة:}$$

$$\Delta U_{\text{dégagée}}^{\circ} = \Delta U_T^{\circ} \quad \bullet \quad \text{لحساب في الشروط غير القياسية:}$$

نستعمل العلاقة:

$$\Delta U_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - RT\Delta n_{\text{gaz}}$$

## تمارين تطبيقية

### التمرين الأول.

I. حدد قيمة انثالي القياسي للتكوين للبروبان الغازي عند 298 K.

$\Delta U_{sub}^{\circ}(C_{(s)})$	$\Delta H_{C-C}^{\circ}$	$\Delta H_{C-H}^{\circ}$	$\Delta H_{H-H}^{\circ}$
713,5 kJ/mol	445,6 kJ/mol	405 kJ/mol	432 kJ/mol

II. بالاستعانة بالمعادلات التالية احسب انثالي الاحتراق الكلي للمركب  $C_{25}H_{52}$ . الماء المتشكل في حالة بخار.

- a)  $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(g) \quad \Delta H_a^{\circ} = -242 \text{ kJ/mol}$   
 b)  $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \quad \Delta H_b^{\circ} = -393 \text{ kJ/mol}$   
 c)  $25C(s) + 26H_2(g) \rightarrow C_{25}H_{52}(s) \quad \Delta H_c^{\circ} = -827 \text{ kJ/mol}$

### التمرين الثاني.

احسب طاقة الرابطة H-I انطلاقا من التفاعل في الطور الغازي  $C_2H_5I \rightarrow HI + C_2H_4$

$\Delta H_{298}^{\circ}$	$\Delta H_{C-C}^{\circ}$	$\Delta H_{C-H}^{\circ}$	$\Delta H_{C=C}^{\circ}$	$\Delta H_{C-I}^{\circ}$
70 kJ/mol	-345 kJ/mol	-415 kJ/mol	-615 kJ/mol	-230 kJ/mol

### التمرين الثالث.

I. لدينا التفاعل التالي:  
 $H_3C-CH_3(g) \rightarrow H_2C=CH_2(g) + H_2(g)$

	$H_3C-CH_3$	$H_2C=CH_2$	$H_2$
$\Delta H_f^{\circ} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-85.0	52.2	
$C_p (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	52.5	42.9	28.8

احسب  $\Delta H_{298}^{\circ}$ ،  $\Delta U_{298}^{\circ}$  و  $\Delta H_{900}^{\circ}$  لهذا التفاعل.

II.

تعتبر التفاعل التالي:  $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$

1. أحسب  $\Delta H_{298}^{\circ}$  للتفاعل

2. هذا التفاعل يتم في وعاء كظوم، تحت ضغط 5 bar. أحسب درجة حرارة الاشتعال لهذا التفاعل.

	$NH_3$	$O_2$	$NO$	$H_2O$
$\Delta H_f^{\circ} (\text{kJ} / \text{mol})$	- 46,210		- 90,420	- 241,940
$C_p(\text{J/K/mol})$	35,66	29,38	29,89	37,13

$\Delta H_f^\circ(\text{LiF, solide})$	$\Delta H_{\text{ion}}^\circ(\text{Li})$	AE(F)	$\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{Li})$	$\Delta H_{\text{F-F}}^\circ$
-616 kJ	519,2 kJ	327,5 kJ	152,2 kJ	155 kJ

### حلول التمارين التطبيقية

#### التمرين الأول

.I

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_8) = 3(\Delta U_{\text{sub}}^\circ(\text{C}) + 298R) + 4\Delta H_{\text{H-H}}^\circ - 8\Delta H_{\text{C-H}}^\circ - 2\Delta H_{\text{C-C}}^\circ$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_8) = -255,27 \text{ kJ/mol}$$

.II

$$\Delta H_{\text{comb}}^\circ = 25\Delta H_b^\circ + 26\Delta H_a^\circ - \Delta H_c^\circ \quad 2\text{pts} \quad \Delta H_{\text{comb}}^\circ = -15290 \text{ kJ/mol}$$

#### التمرين الثاني.

$$\Delta H_{\text{H-I}}^\circ = \Delta H_{\text{C=C}}^\circ - \Delta H_{\text{C-H}}^\circ - \Delta H_{\text{C-C}}^\circ - \Delta H_{\text{C-I}}^\circ - \Delta H_{298}^\circ = 305 \text{ kJ/mol}$$

#### التمرين الثالث

.I

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3) = 137.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

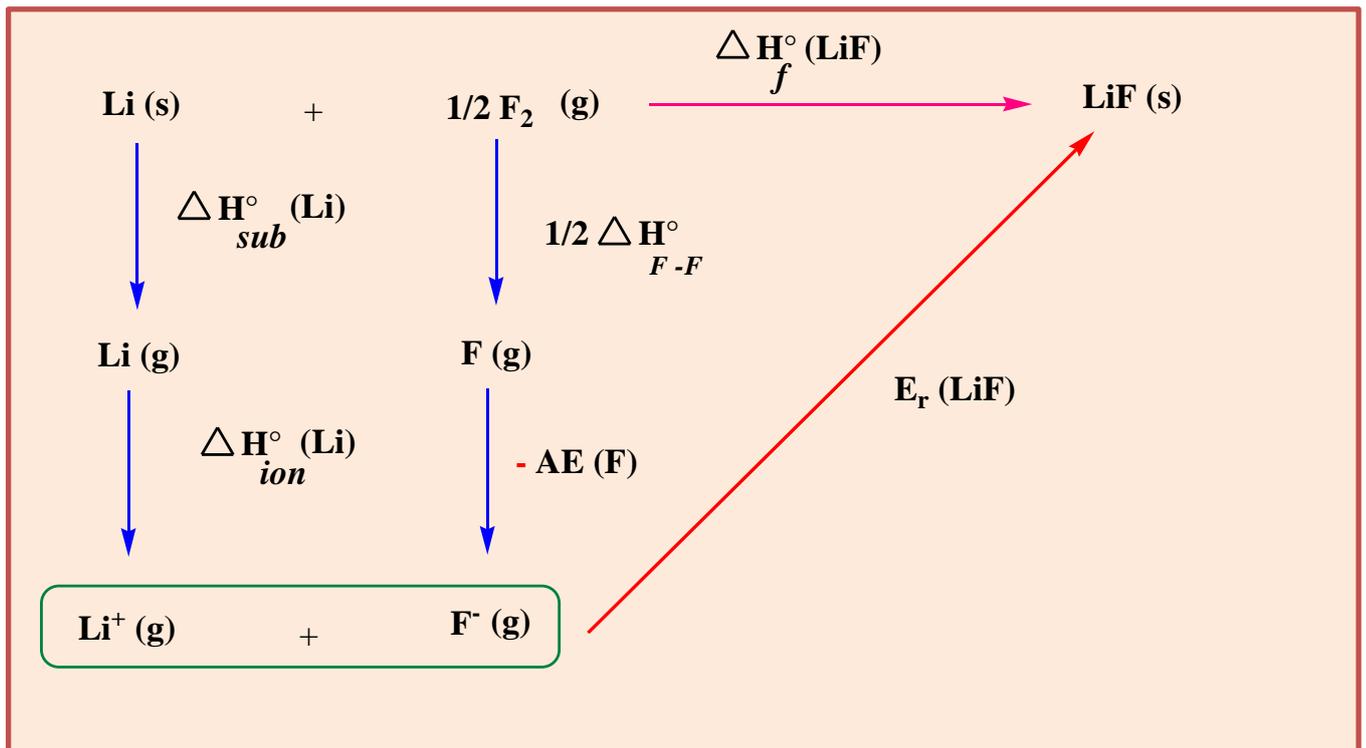
$$\Delta U_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - 298R\Delta n_{\text{gaz}} = 134.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{900}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta n C_p(900 - 298) = 148.7 \text{ kJ}$$

.II

$$1. \Delta H = -1628,48 \text{ kJ/mol}$$

$$2. T_f = \frac{-\Delta H_{\text{deg}}}{4C_p(\text{NO}) + 6C_p(\text{H}_2\text{O})} + 298 = 5055 \text{ K}$$



$$\Delta H_{sub}^\circ (\text{Li}) + \Delta H_{ion}^\circ (\text{Li}) + \frac{1}{2} \Delta H_{F-F}^\circ - AE + E_r - \Delta H_f^\circ (\text{LiF}) = 0$$

$$E_r = \Delta H_f^\circ (\text{LiF}) + AE - \Delta H_{sub}^\circ (\text{Li}) - \Delta H_{ion}^\circ (\text{Li}) - \frac{1}{2} \Delta H_{F-F}^\circ$$

$$E_r = -1037,4 \text{ J/mol}$$