

**الانتالبي:** هي احدى دوال الحالة في الداينمك الحراري وتمثل كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة من النظام في العمليات الكيميائية التي تجري تحت ضغط ثابت ( $q_p$ ) وأن التغير في الانتالبي  $\Delta H$  لا يعتمد على الطريقة التي يتم فيها التغير ولكن يعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية للنظام.

### أنواع التفاعلات الحرارية:

1- تفاعلات ماصة للحرارة : هي التفاعلات التي تكون فيها طاقة المواد الناتجة أعلى من طاقة المواد المتفاعلة ( $\Delta H = +$ )



$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$\text{H}_2 > \text{H}_1 \rightarrow \Delta H = +$$

2- تفاعلات باعثة للحرارة

هي التفاعلات التي تكون فيها طاقة المواد الناتجة أقل من طاقة المواد المتفاعلة ( $\Delta H = -$ )



$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$\text{H}_2 < \text{H}_1 \rightarrow \Delta H = -$$

### \*\*\* يجب ملاحظة الامور الاتية لقيم الانتالبي

1- لا يمكن تعيين القيم المطلقة للانتالبي  $H$  بينما يمكن تعيين التغير الحاصل في الانتالبي  $\Delta H$

2- تعتبر انثالبية تكوين أي عنصر في حالته القياسية مساوية الى الصفر .

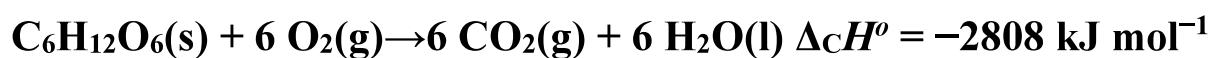
3- تكتب  $\Delta H$  وقيمتها العددية مع الاشارة والوحدات بعد التفاعل وأن معكوس أي تفاعل تكون قيمة الانثالبي له مساوية في المقدار للتفاعل الاصيلي ومعاكس له في الاشارة أي أن معكوس أي تفاعل باعث للحرارة يكون ماص والعكس صحيح.

4- في المعادلات الكيميائية الحرارية الموزونة يوضع رمز أسفل يمين المركب لتعيين حالته التي يكون فيها حيث يستخدم الرمز (g) للغاز و (l) للسائل و (s) للصلب.

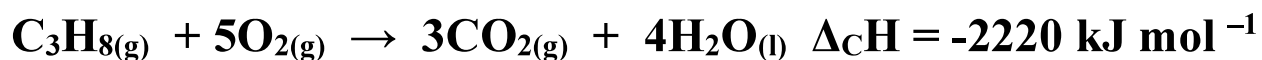
### \*\*\*أنواع الانثالبي

1- انثالبي التكوين القياسي  $\Delta_f H^0$  : هو التغير الحاصل في الانثالبي نتيجة تكوين مول واحد من المادة من عناصرها الاولية في الحالة القياسية.

2- انثالبي الاحتراق القياسي  $\Delta_c H^0$  : هي كمية الحرارة المنبعثة من حرق مول واحد من أي مركب عضوي حرقا تاما مع وفرة من الاوكسجين وتحويله الى ماء و  $CO_2$  مثال ذلك احتراق سكر الكلوكوز



س1 // حرارة احتراق البروبان موضحة في المعادلة التالية:



وحرارة تكوين غاز  $CO_2$  والماء السائل هي 393- و 285- كيلو جول لكل مول على التوالي. احسب حرارة تكوين البروبان.

$$\Delta_r H = \sum \Delta_f H [\text{products}] - \sum \Delta_f H [\text{reactants}]$$

$$\Delta_c H (\text{C}_3\text{H}_8) = 3 \times \Delta_f H (\text{CO}_2) + 4 \times \Delta_f H (\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H$$

$$(\text{C}_3\text{H}_8) - 5 \times \Delta_f H (\text{O}_2)$$

$$-2220 \text{ kJ mol}^{-1} = 3 \times (-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}) + 4 \times (-285.8$$

$$\text{kJ mol}^{-1}) - \Delta_f H (\text{C}_3\text{H}_8) - 5 \times (0 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$-2220 \text{ kJ mol}^{-1} = -1180.5 \text{ kJ mol}^{-1} - 1143.2 - \Delta_f H (\text{C}_3\text{H}_8) - 0$$

$$\Delta_f H (\text{C}_3\text{H}_8) = -1180.5 \text{ kJ mol}^{-1} - 1143.2 \text{ kJ mol}^{-1} + 2220$$

$$\text{kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H (\text{C}_3\text{H}_8) = -103.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

س2 // احسب حرارة احتراق الاستيلين الموضحة بالمعادلة الاتية



مع العلم أن حرارة التكوين لغاز الاستيلين وغاز CO<sub>2</sub> وسائل الماء هي

+227 و -393 و -285.8 على الترتيب

الجواب////

$$\Delta_r H = \Sigma \Delta_f H [\text{products}] - \Sigma \Delta_f H [\text{reactants}]$$

$$\Delta_c H (\text{C}_2\text{H}_2) = 2 \times \Delta_f H (\text{CO}_2) + \Delta_f H (\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H (\text{C}_2\text{H}_2)$$

$$- 2\frac{1}{2} \times \Delta_f H (\text{O}_2)$$

$$\Delta_c H (\text{C}_2\text{H}_2) = 2 \times (-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-285.8 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$- (227 \text{ kJ mol}^{-1}) - 2\frac{1}{2} \times (0 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$\Delta_c H (\text{C}_2\text{H}_2) = -1299.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3- انثالبي التعادل:- هي كمية الحرارة الناتجة من تعادل مكافئ غرامي واحد من الحامض مع مكافئ غرامي واحد من القاعدة



أ// تعادل حامض قوى مع قاعدة قوية

ان حرارة التعادل لأيون  $\text{H}^+$  مع  $\text{OH}^-$  تساوي 13.7- كيلوسعرة لكل مول وبما ان الحوامض القوية والقواعد القوية تتأين تأين تام الى ايوناتها الموجبة والسالبة أي لا تحتاج الى طاقة الى التأين تأخذها من حرارة التعادل لذلك تكون حرارة التعادل للحوامض القوية والقواعد القوية قيمتها تساوي 13.7- كيلوسعرة لكل مول

ب// تعادل حامض ضعيف مع قاعدة قوية



حرارة التعادل للحوامض الضعيفة والقواعد القوية أقل من حرارة التعادل للحوامض والقواعد القوية وتكون غير ثابتة وتختلف حسب اختلاف قابلية الحامض الضعيف على التأين.

4- انثالبي التفاعل  $\Delta_r H^0$

تمثل كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة عند تفاعل كيميائي موزون بحسب المعادلة الكيميائية الموزونة تفاعلا تاما تحت ضغط 1 جو ودرجة حرارة 25 سيليزية. ويمكن حساب حرارة التفاعل القياسية باستخدام حرارة التكوين القياسية للمواد المتفاعلة والناجمة

$$\Delta_r H^0 = \sum n. \Delta_f H^0 (\text{Products}) - \sum n. \Delta_f H^0 (\text{Reactants})$$

## 5- انثالي المحلول :-

الذوبان:- هي عملية انتشار أو اختفاء جزيئات المذاب بين جزيئات المذيب.

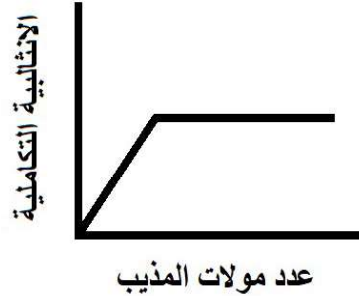
أن عملية الذوبان تكون أما مصحوبة بانبعث حرارة أو امتصاص حرارة .  
أن امتصاص الحرارة يؤدي دائما الى التغلب على قوة الجذب بين الجزيئات للمادة الصلبة عند اذابتها.

أما انبعث الحرارة فناتج من الترابط بين جزيئات المادة المذابة وجزيئات المذيب وتسمى هذه العملية بالتذاب ويطلق على عملية التذاب في حالة كون المذيب ماء بالتميه (الاماهة) يطلق على هذه الحرارة بحرارة التكامل للمحلول وتعرف على انها التغير في الانثالي الناتج من اذابة مول واحد من المذاب في n مول من المذيب لتكوين محلول بتركيز معين.



ان انثالي المحلول لمول واحد من المذاب تزداد مع زيادة عدد مولات المذيب أي كلما اصبح المحلول اكثر تخفيفا الى أن تصل قيمة محددة تبقى ثابتة لا تتغير مهما ازداد التخفيف ويطلق عليها في هذه الحالة بالانثالية

التكاملية للمحلول عند التخفيف اللانهائي وتعرف على أنها :- التغير في الانتالبي الناتج من اضافة مادة مذابة في كمية كبيرة من المذيب لا تؤدي الى تغير في الانتالبي ويتضح ذلك من الرسم التالي



الانتالبي التفاضلية :- تمثل الزيادة في الانتالبي عند اذابة مول واحد من المذاب في حجم كبير من المذيب بحيث لا يحصل تغير محسوس في التركيز نتيجة الذوبان وتحسب عادة من ميل العلاقة البيانية ما بين حرارة المحلول التكاملية والكسر المولي للمذيب.

س/// هل يصاحب عملية ذوبان المذاب في المذيب امتصاص حرارة أو انبعاث حرارة؟

ج// ان عملية الذوبان يصاحبها تغير درجة الحرارة أي تغير في انتالبي النظام ( المحتوى الحراري) وتكون بعض عمليات الاذابة باعثة للحرارة (اشارة  $\Delta H$  سالبة) كما في عملية ذوبان غاز كلوريد الهيدروجين في الماء.



وتكون بعض عمليات الاذابة ماصة للحرارة (اشارة  $\Delta H$  موجبة) كما في عملية ذوبان كلوريد البوتاسيوم في الماء



6- انثالبي الاصرة (طاقة الاصرة):- هو التغير في الانثالبي لتفاعل كيميائي يتضمن تفكك مول واحد من اصرة معينة وفصل ذراتها عن بعضها البعض.

أو هي كمية الطاقة اللازمة لكسر مول من نوع معين من الاواصر في المركب الى الذرات المكونة لها.

انثالبي الاصرة = مجموع انثالبيات الاواصر المكسورة - مجموع انثالبيات الاواصر المتكونة

س/// لماذا تحسب طاقة كسر الاواصر للمواد في الحالة الغازية؟

الجواب// وذلك لأن اعطاء المادة للطاقة في الحالة الصلبة سوف يستخدم قسم من الطاقة في التحول من الحالة الصلبة الى الحالة السائلة والقسم الباقي يستخدم في كسر الاصرة وكذلك بالنسبة للمواد السائلة حيث تتحول الى الحالة الغازية أما اضافة الطاقة للمادة في الحالة الغازية فتستخدم فقط لكسر الاواصر وبذلك يمكن حسابها.

س/// لماذا تكون قيم طاقة كسر الاواصر تقريبية؟

الجواب/// ان طاقة كسر اصرة معينة تختلف من مركب الى اخر وتحسب طاقة كسر هذه الاصرة في المركبات ويؤخذ لها المعدل وفي هذه الحالة تكون هذه القيمة مقارنة لطاقة كسر هذه الاصرة في جميع المركبات.

س/// احسب الانثالبي ( المحتوى الحراري) للتفاعل التالي



مع العلم ان طاقة الاواصر بالكيلوجول لكل من الاواصر المتكونة والمكسورة كما يلي:

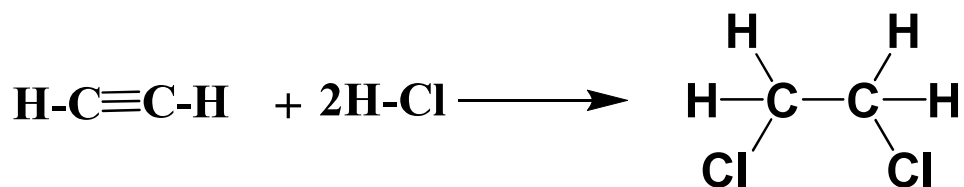
$$\text{C-C} = 348$$

$$\text{C-Cl} = 328$$

$$\text{C-H} = 413$$

$$\text{C}\equiv\text{C} = 962$$

$$\text{H-Cl} = 432$$



$\Delta H =$  مجموع انثالبيات الاواصر المكسورة - مجموع انثالبيات الاواصر المتكونة

$$\text{C}\equiv\text{C} = 1 \times 962$$

$$\text{H-Cl} = 2 \times 432$$

$$\text{C-H} = 2 \times 413$$

---

$$2652$$

$$\text{C-C} = 1 \times 348$$

$$\text{C-Cl} = 2 \times 328$$

$$\text{C-H} = \underline{4} \times 413$$

---

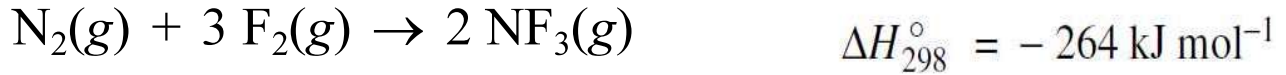
$$2656$$

انثالبي الاصرة = مجموع انثالبيات الاواصر المكسورة - مجموع انثالبيات الاواصر المتكونة

$$\text{انثالبي الاصرة} = \underline{2656} - \underline{2652} = 4 \text{ - كيلوجول/مول}$$



س/// احسب معدل الانتالبي للاصرة F-F بالاعتماد على انتالبي تفاعل غاز الفلور وغاز النتروجين



مع العلم ان طاقة الاواصر المتكونة والمكسورة كما يلي:

الاصرة	معدل انتالبي الاصرة (kJ mol <sup>-1</sup> )
N≡N	946
N-F	272

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum \text{طاقة الاواصر المكسورة} - \sum \text{طاقة الاواصر المتكونة} = -264 \text{ kJ/mol}$$

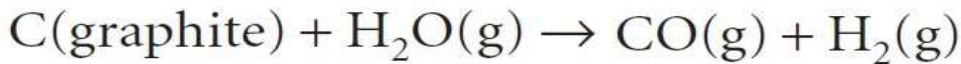
$$= [\text{Bond } E_{\text{N}\equiv\text{N}} + (3 \times \text{Bond } E_{\text{F-F}})] - (6 \times \text{Bond } E_{\text{N-F}})$$

$$-264 \text{ kJ mol}^{-1} = [946 \text{ kJ mol}^{-1} + (3 \times \text{Bond } E_{\text{F-F}})] - 6(272 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$3 \text{ mol Bond } E_{\text{F-F}} = (-264 - 946 + 1,632) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{Bond } E_{\text{F-F}} = 141 \text{ kJ mol}^{-1}$$

س/// احسب  $\Delta_r H^{\circ}$  و  $\Delta_r U^{\circ}$  عند درجة 298 كلفن للتفاعل الاتي



الهيدروجين والكربون كرافيت عناصر الانتالبي لها = صفر

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{Products}} \Delta_f H^\ominus - \sum_{\text{Reactants}} \Delta_f H^\ominus \quad [14.45]$$

$$\Delta_r H^\ominus (298 \text{ K}) = [(-110.53) - (-241.82)] \text{ kJ mol}^{-1} = \boxed{+131.29 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

$$\Delta_r U^\ominus (298 \text{ K}) = \Delta_r H^\ominus (298 \text{ K}) - \Delta n_g RT$$

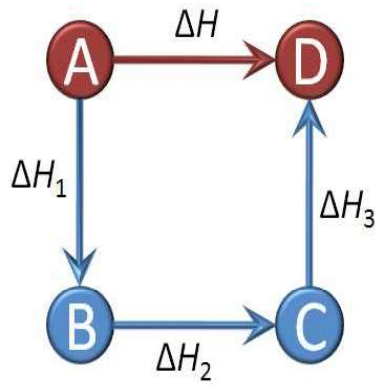
$$= (131.29 \text{ kJ mol}^{-1}) - (1) \times (2.48 \text{ kJ mol}^{-1}) = \boxed{+128.81 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

## قانون هيس:-

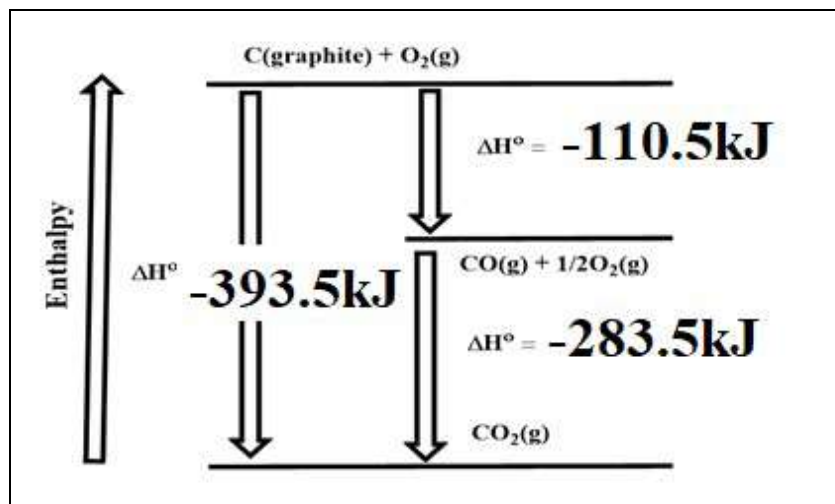
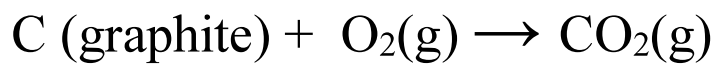
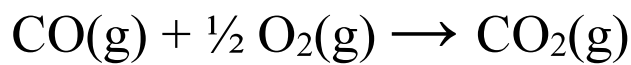
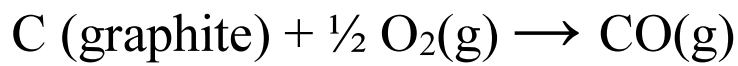
ينص هذا القانون على انه " مقدار التغير في الانتالبي لتفاعل معين يبقى قيمة ثابتة مهما اختلفت الطرق التي تم بها اجراء التفاعل".

صيغة اخرى للقانون (( اذا جرى التفاعل في عدة خطوات فان الحرارة الكلية للتفاعل تساوي المجموع الجبري لحرارة الخطوات المتعددة.))

يدعى هذا القانون كذلك بقانون هيس للجمع الجبري ويمكن توضيح مضمون قانون هيس بالمخططات التالية:



1- تفاعل الكربون مع غاز الاوكسجين



2- تفاعل تفكك كربونات الكالسيوم

من الصعب قياس التغير بالانتالبي الحاصل في تفكك كربونات الكالسيوم إلى أوكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون مباشرة. يحدث التفاعل في درجة حرارة عالية وسيكون من الصعب إثبات ما إذا كان التفاعل قد اكتمل



يمكننا استخدام فكرة أن كربونات الكالسيوم وأكسيد الكالسيوم تتفاعل مع حمض الهيدروكلوريك المائي لخلق دورة تفاعل بديلة. وكلتا المادتين قاعدتان ، تنتجان كلوريد الكالسيوم والماء في تفاعلات تعادل منفصلة.



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

1-  $\Delta H$  يمثل تغير الانتالبي لتفاعل تفكك كربونات الكالسيوم إلى أكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون.

2-  $\Delta H_1$  يمثل تغير الانتالبي لتفاعل كربونات الكالسيوم مع زيادة من حامض الهيدروكلوريك.

3-  $\Delta H_2$  يمثل تغير الانتالبي لتفاعل كلوريد الكالسيوم مع الماء

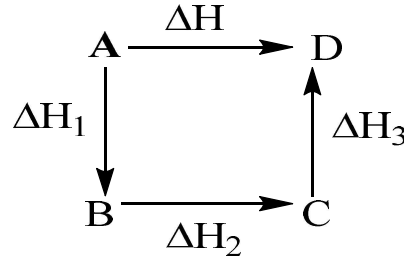
**س/// اثبت صحة قانون هيس**

الجواب//// اذا تم التفاعل بخطوة واحدة



$$\Delta H = H_D - H_A$$

إذا فرضنا أن التفاعل تم بأكثر من خطوة



إذا كان التفاعل بأكثر من خطوة  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

$$\Delta H = (H_B - H_A) + (H_C - H_B) + (H_D - H_C)$$

$$\therefore \Delta H = H_D - H_A$$

وهذا يثبت صحة قانون هيس

+++++

## تأثير درجة الحرارة على الانتالبي (معادلة كيرتشفوف)

ان القيم الموجودة لتغير الانتالبي تكون بدرجة حرارة 25 سيليزية ولحساب قيمة التغير في الانتالبي بدرجة حرارة أخرى يتعين اشتقاق معادلات رياضية لكي تستخدم لهذا الغرض. لقد اشتقت هذه المعادلات لأول مرة من قبل الفيزيائي الألماني كيرتشفوف عام 1858م وسميت بأسمه وهي توضح بأن معدل تغير الانتالبية لتفاعل ما مع درجة الحرارة يساوي الفرق بين السعات الحرارية للمواد الناتجة والمواد المتفاعلة

$$[\Delta H_2 - \Delta H_1] / \Delta T = \Delta C_P \text{ ----1}$$

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = [(C_P)_B - (C_P)_A] \times (\Delta T) \text{ ----2}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_P (T_2 - T_1) \text{ ----3}$$