

الفصل السابع

الكيمياء الحرارية

THERMOCHEMISTRY

مقدمة

يعتبر إنتاج الطاقة واحداً من أهم المزايا التي ترافق وتميز التفاعلات الكيميائية. فكل تفاعل كيميائي يخضع لقانونين رئيسيين هما : قانون حفظ المادة، وقانون حفظ الطاقة. فعندما يأكل شخص ما الحلوى فإن محتوياتها ، وخصوصاً السكر، تتفاعل مع الأكسجين لإنتاج H_2O , CO_2 وينبعث نتيجة لهذا التفاعل طاقة حرارية تساعد الجسم على القيام بتحريك عضلاته وتحافظ على درجة حرارة مناسبة للجسم.

وهناك أمثلة كثيرة في هذه الحياة على التفاعلات الطاردة أو الماصة للحرارة، فمثلاً تنبعث حرارة كبيرة عند حرق الفحم الحجري والغاز الطبيعي ومشتقات البترول الأخرى وتستخدم هذه الحرارة أو الطاقة في نواحي الحياة المختلفة.

وهناك أيضاً بعض التفاعلات الكيميائية التي تمتص الحرارة ومنها تفكك الماء لتحضير الأكسجين والهيدروجين. والإنسان على كوكب الأرض ينتج أكثر من 90 % من الطاقة (من التفاعلات الكيميائية) وخصوصاً تلك الناتجة من حرق الفحم والبترول والغاز الطبيعي.

ويسمى العلم الذي يبحث في الطاقة وتغيراتها بالديناميكا الحرارية (Thermodynamics) ويدرس هذا العلم في الكيمياء والفيزياء والهندسة والصيدة وغيرها من العلوم.

والذي يهتما من الديناميكا الحرارية في هذا الفصل هو الجزء الذي يربط تغيرات الطاقة بالتفاعلات الكيميائية ويسمى هذا العلم بالكيمياء الحرارية (Thermochemistry) .

الكيمياء الحرارية

تسمى دراسة تغيرات الحرارة في التفاعلات الكيميائية بالكيمياء الحرارية. والكيمياء الحرارية فرع من فروع الكيمياء الفيزيائية المهمة، وهي جزء من الديناميكا الحرارية (Thermodynamics) وتهتم بـ:

- دراسة التغيرات الحرارية المرافقة للتفاعلات الكيميائية والتحوللات الفيزيائية.
 - إيجاد العلاقة بين حرارة التفاعل عند حجم ثابت وحرارة التفاعل عند ضغط ثابت.
- وتقسم التفاعلات الكيميائية الى قسمين :

(١) تفاعلات طاردة للحرارة (Exothermic Reactions) :

وهي تلك التفاعلات التي يصاحبها انطلاق (انبعاث) كمية من الحرارة.

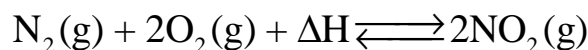
مثالها : اتحاد غاز الهيدروجين (H_2) وغاز النيتروجين (N_2) لتكوين غاز النشادر وفقاً للمعادلة التالية:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + \Delta H$$

(٢) تفاعلات ماصة للحرارة (Endothermic Reactions) :

وهي تلك التفاعلات التي يصاحبها امتصاص كمية من الحرارة (من الوسط الخارجي).

مثالها : اتحاد غاز الأكسجين (O_2) مع غاز النيتروجين (N_2) لتكوين ثاني أكسيد النيتروجين (NO_2) :



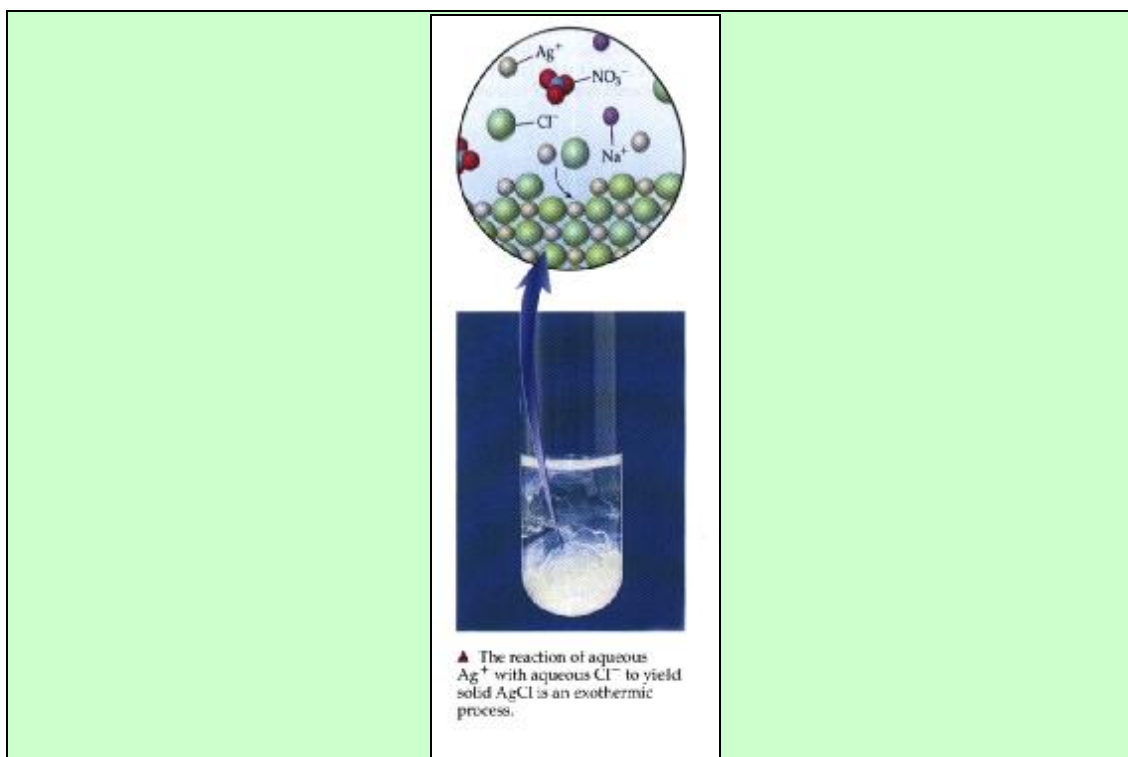


Fig. 1 : The reaction of aqueous Ag^+ with aqueous Cl^- to yield solid AgCl is an exothermic process.

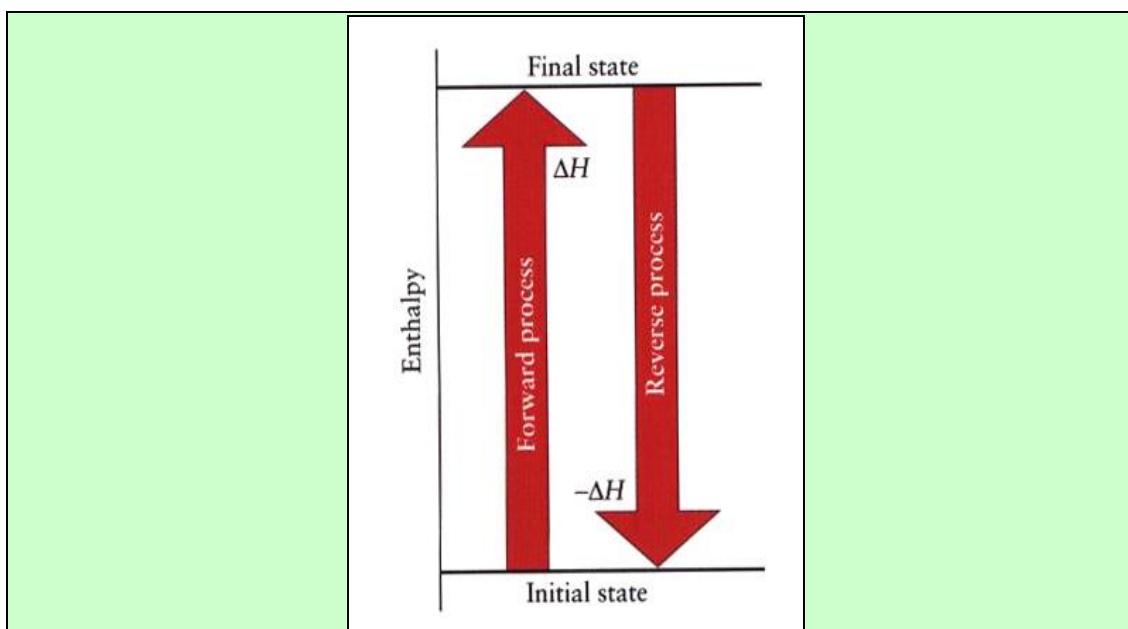


Fig. 2 : The enthalpy change for the reverse of a process is the negative of the enthalpy change for the forward process at the same temperature.

هدف الكيمياء الحرارية:

- تقدير كميات الطاقة التي تنطلق أو تمتص على شكل حرارة في العمليات المختلفة.
- ابتكار وتطوير طرق مناسبة لحساب هذه التغيرات الحرارية دون اللجوء الى التجارب المخبرية.

علل: من الأهمية بمكان لضمان استمرار التفاعل معرفة ما إذا كان التفاعل ماصاً أو طارداً للحرارة، وما مقدار هذه الحرارة.

الجواب :

ذلك من أجل أخذ الاحتياطات لإزالة هذه الحرارة في حالة التفاعل الطارد للحرارة، ومن أجل تزويد التفاعل بالحرارة اللازمة في حالة التفاعل الماص للحرارة.

قانون حفظ الطاقة

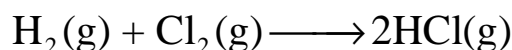
ينص هذا القانون على أن "الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم ولكنها تتحول من شكل لآخر".

الطاقة Energy

إن إعادة تنظيم الذرات في التفاعلات الكيميائية يشترك فيها تحطيم الروابط الكيميائية في جزيئات المواد المتفاعلة (تمتص كمية من الطاقة عند تحطيم الروابط) وتكوين روابط جديدة في جزيئات المواد الناتجة (تتحرر كمية من الطاقة عند تكوين روابط). وكمية الطاقة الممتصة (لتحطيم الروابط) أو المتحررة (عند تكوين روابط) تعتمد على نوع الروابط بين الذرات، فمثلاً طاقات الروابط (H-H) و (Cl-Cl) و (H-Cl) مختلفة عن بعضها. لذا فإن طاقة جزيئات المواد الناتجة يمكن أن تكون أكبر أو أصغر من طاقة جزيئات المواد المتفاعلة، وهكذا فإنه يرافق التغيرات الكيميائية تغيرات في الطاقة خلال

عمليات تحطيم الروابط وتكوينها ومحصلة تغيرات الطاقة الناتجة عن تحطيم وتكوين الروابط الكيميائية يعرف بحرارة التفاعل (Heat of reaction) .

مثال توضيحي :



فمن أجل أن يحدث التفاعل أعلاه، يجب أن تتحطم الروابط (H-H) ، (Cl-Cl) لكي تتكون رابطتي (H-Cl) . ومن أجل فصل الذرات نحتاج الى طاقة كافية للتغلب على القوى التي تربط بين الذرات.

الطاقة الحرارية Heats of Energy

تعتبر الحرارة أحد أهم الطرق التي نقيس بها التغير في الطاقة:

- فعندما يحترق الوقود نشعر بدفء وذلك ناتج عن الحرارة الناتجة عن تفاعل احتراق الوقود.
- وعندما تضع قضيب معدني ساخن في وعاء يحوي ماءً بارداً تشعر بعد مدة قصيرة بأن درجة حرارة الماء قد ارتفعت، وهذا يعني أن هناك جرياناً من الحرارة يسير من الأجسام الحارة الى الأجسام الباردة، وبما أن طاقة الحركة تعتمد على درجة الحرارة، بل إن درجة الحرارة المطلقة هي مقياس طاقة الحركة، فيمكن اعتبار الحرارة والطاقة الحرارية نوع من أنواع طاقة الحركة، فعندما يكون الجسم حاراً يكون معدل طاقة حركة جسيماته (الذرات أو الجزيئات أو الأيونات) عالية لأنها تحتوي على كمية كبيرة من الحرارة، وأما إذا كان بارداً فإن معدل طاقة الحركة لجسيماته صغيراً، لذلك فالحرارة هي انعكاس لطاقة الحركة لجسيمات الجسم.
- ومن ميزات الحرارة الجريان من الأجسام الحارة الى الأجسام الباردة، ويعتمد ذلك الجريان على نوع وطبيعة المادة.

الفرق بين درجة الحرارة والطاقة الحرارية

درجة الحرارة هي مقياس حرارة الجسم، ويتم انتقال الطاقة الحرارية بين جسمين مختلفين في درجة الحرارة.

الطاقة الحرارية :

هي طاقة مخزنة داخل الجسم، فمثلاً يحتوي جسم الإنسان على طاقة حرارية أكثر بكثير من الطاقة الحرارية الموجودة في قضيب حديد حرارته 300°C إذا كان هذا القضيب صغير الحجم بالنسبة لجسم الإنسان.

ويمكن تعريف الحرارة بأنها :

"الطاقة التي تنتقل من جسم أو نظام إلى جسم أو نظام آخر عند درجات حرارة مختلفة". وتتسبب الحرارة دائماً وبشكل تلقائي من الجسم الساخن إلى الجسم البارد المجاور، وكلما كان الفرق في درجة الحرارة كبيراً كلما زادت قابلية انتقال الحرارة. وبالتالي فدرجة الحرارة : "هي مقياس لشدة حرارة جسم ما".

وحدة قياس كمية الحرارة (الطاقة)

وحدة قياس كمية الحرارة هي الجول (Joule) ورمزه (J)، وهي الوحدة الموصى بها دولياً، وكان في السابق يستخدم السعر الحراري (Calorie) كوحدة لقياس كمية الحرارة.

السعر الحراري

السعر الحراري (Calorie) هو :

كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء من (14.5°C) إلى (15.5°C) . أو يعرف السعر الحراري بأنه " كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة نظام معين درجة مئوية واحدة".

والعلاقة بين السعر الحراري (الكالوري Cal) والجول (J)

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

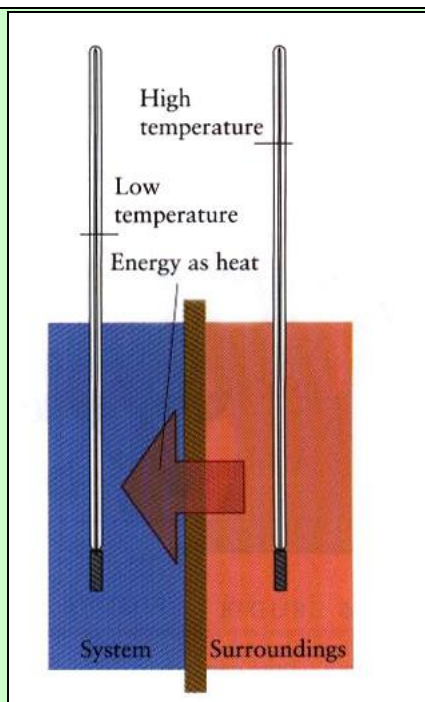


Fig. 3 : When we heat a system, we make use of a difference in temperature between it and the surroundings to induce energy to flow through the walls of the system. Heat flows from high temperature to low.

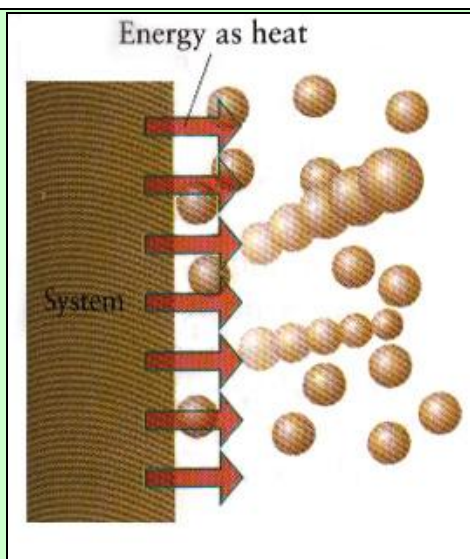


Fig. 4 : When energy leaves a system as result of a temperature difference between the system and the surroundings , we say that the system has lost energy as heat. This transfer of energy simulates the thermal motion of molecules in surroundings.

الحرارة النوعية لمادة (Specific Heat) :

الحرارة النوعية (S) لمادة ما هي :

"كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من مادة ما درجة مئوية واحدة".

ووحدها : $J/g. ^\circ C$

أو تعرف الحرارة النوعية بأنها : "السعة الحرارية لجرام واحد من المادة".

جدول (١) : الحرارة النوعية لبعض المواد

Specific heat capacities of common materials	
specific heat capacity $J/g. ^\circ C$	material
1.01	الهواء: air
1.05	البنزين: benzene
0.37	brass
0.38	النحاس: copper
2.42	الكحول الإيثيلي: ethanol
0.78	الزجاج (Pyrex): glass
0.80	granite
0.84	marble
2.3	البولي إيثيلين: polyethylene
0.51	الصلب: stainless steel
2.03	الماء/ تليج water/solid
4.184	الماء / سائل water /liquid
2.01	الماء/ بخار water/vapor
0.887	الألومنيوم : aluminium
0.787	الرمل : sand
0.774	ملح الطعام : NaCl
0.531	الكربون : C
0.452	الحديد : Fe
0.131	الذهب: Au
0.117	اليورانيوم: U

الحرارة النوعية للماء

: Specific Heat of Water

الحرارة النوعية للماء هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء درجة مئوية واحدة. وهي قيمة ثابتة مقدارها : $\text{Cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$ وهي تساوي :

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

ملحوظة :

يمكن الاستفادة من قيمة الحرارة النوعية في التمييز بين المواد من حيث تأثيرها بالحرارة، حيث أنه كلما قلت الحرارة النوعية للمادة فإن هذا يدل على أنها تمتص كمية صغيرة من الحرارة وترتفع درجة حرارتها بشكل ملحوظ، بينما كلما زادت الحرارة النوعية للمادة فإن هذا يدل على أن المادة تمتص كمية كبيرة من الحرارة دون أن ترتفع درجة حرارتها بشكل ملحوظ.

مثال توضيحي :

- عند تعرض الماء (H_2O) للحرارة فإن 1g منه تمتص كمية من الحرارة مقدارها 4.184 J وترتفع درجة حرارته درجة مئوية واحدة فقط.
- أما الألومنيوم (Al) فإن 1g منه يمتص كمية من الحرارة مقدارها 0.9 J فقط وترتفع درجة حرارته درجة مئوية واحدة.

(س) علل يستخدم الماء في تبريد المحركات؟

(ج) بسبب أن الحرارة النوعية للماء كبيرة ($S = 4.184 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$) لذلك فإنه يمتص حرارة المحرك دون أن تتأثر حرارته بشكل واضح.

السعة الحرارية

Heat Capacity (C)

السعة الحرارية هي "كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة مادة ما درجة مئوية واحدة". وكلما زادت السعة الحرارية للجسم كلما زادت الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارته. ووحدة السعة الحرارية هي : $J/^\circ C$

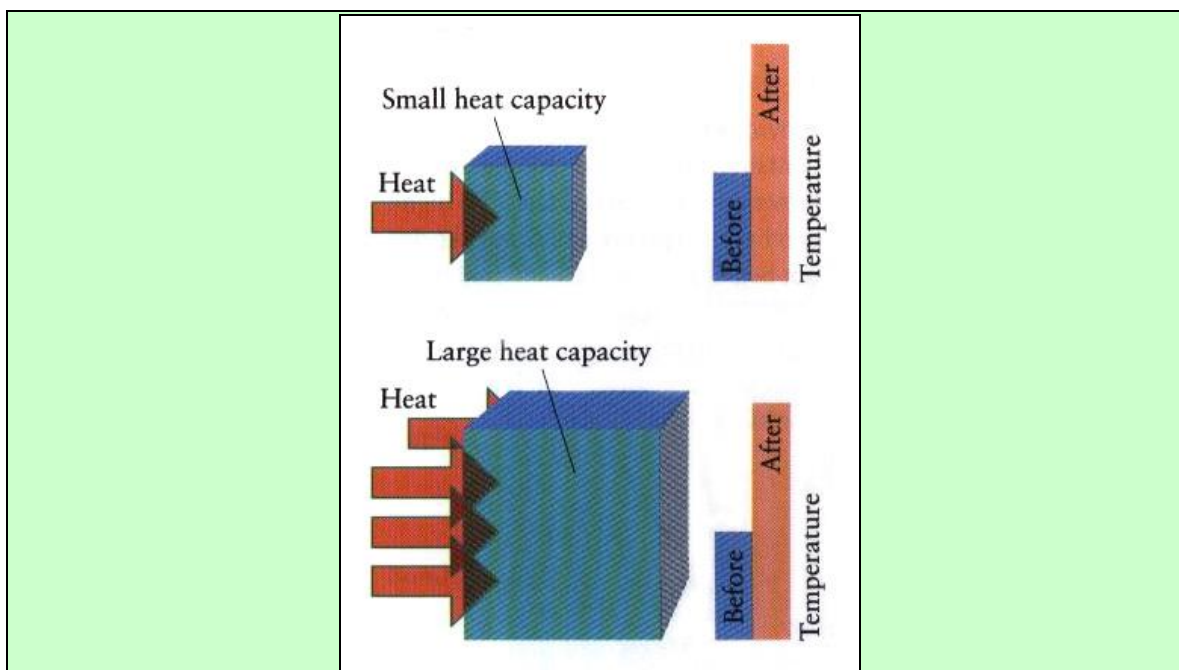


Fig. 5 : Heat capacity is an extensive property, so a large object (bottom) has a larger heat capacity than a small object (top) made of the same material.

السعة الحرارية المولية

(Molar Heat Capacity)

السعة الحرارية الجزيئية

Molar Heat Capacity

هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من المادة درجة مئوية واحدة ووحدتها : $J/mol\ ^\circ C$ ، وتحسب عن طريق ضرب الحرارة النوعية بالوزن الجزيئي للمادة M_w

$$C = S \times M_w$$

العلاقة بين السعة الحرارية (C) والحرارة النوعية (S)

السعة الحرارية (C) = كتلة المادة m (g) \times الحرارة النوعية S ($J/g\ ^\circ C$)

$$C = S \times m$$

العلاقة بين كمية الحرارة (q) والسعة الحرارية (C)

يمكن التعبير عن السعة الحرارية (C) رياضياً كما يلي :

$$C = \frac{q}{\Delta t}$$

$$q = C \cdot \Delta t$$

حيث يمكن حساب كمية الحرارة الممتصة "q" عند ارتفاع درجة حرارة كتلة من مادة ما، بين درجة حرارة ابتدائية " t_1 " ودرجة حرارة نهائية " t_2 " باستخدام معادلة السعة الحرارية :

$$q = S \cdot m \cdot \Delta t$$

$$q = C \cdot \Delta t$$

حيث Δt تمثل التغير في درجة الحرارة وهي عبارة عن الفرق بين درجة الحرارة النهائية والابتدائية.

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

$$\Delta t = t_f - t_i$$

فإذا كانت درجة الحرارة الابتدائية (20°C) والنهائية (10°C) أي انخفضت درجة الحرارة فإن التغير في درجة الحرارة :

$$\Delta t = t_f - t_i$$

$$\Delta t = 10 - 20$$

$$\Delta t = -10^\circ\text{C}$$

لا حظ أن التغير في درجة الحرارة بالسالب
و المعادلة :

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

هي الأساس الذي بنيت عليه فكرة قياس كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة من التفاعلات الكيميائية، باستخدام جهاز يعرف باسم المسعر "Calorimeter".

مثال (١)

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

الحل

$$m = 18.5 \text{ g}$$

$$q = 1170 \text{ J}$$

$$\Delta t = 92.5 - 25 = 67.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\Rightarrow q = S \times m \times \Delta t$$

$$1170 \text{ J} = S \times (18.5 \text{ g}) \times (67.5 \text{ }^{\circ}\text{C})$$

$$S = \frac{1170 \text{ J}}{(18.5 \text{ g}) \times (67.5 \text{ }^{\circ}\text{C})} = 0.937 \text{ J/g. }^{\circ}\text{C}$$

مثال (٢)

احسب الحرارة النوعية للذهب إذا كان لدينا قطعة ذهب وزنها 360 g والسعة الحرارية لها 85.7 J/°C

الحل

$$C = S \cdot m$$

$$S = \frac{C}{m} = \frac{85.7 \text{ J/}^{\circ}\text{C}}{360 \text{ g}}$$

$$S = 0.238 \text{ J/g }^{\circ}\text{C}$$

مثال (٣)

سخنت عينة من الماء وزنها 46 g من 8.5 °C الى 74.6 °C احسب كمية الحرارة الممتصة بواسطة الماء (الحرارة النوعية للماء 4.184 J/g °C).

الحل

$$q = S \cdot m \cdot \Delta t$$

$$q = 4.184 \times 46 (74.6 - 8.5)$$

$$q = 12721.87 \text{ J}$$

$$q = \left(\frac{12721.87}{1000} \right) \text{ kJ}$$

$$q = 12.72 \text{ kJ}$$

مثال (٤)

احسب الحرارة النوعية لمعدن ما إذا علم أنه يلزم كمية من الحرارة قدرها 9.98 Cal كي ترتفع درجة حرارة المعدن من 10 °C إلى 27 °C إذا علمت أن وزن قطعة المعدن

$$18.69 \text{ g}$$

الحل

$$q = S \cdot m \cdot \Delta t$$

$$S = \frac{q}{m \cdot \Delta t}$$

$$S = \frac{9.98}{18.69 (27 - 10)}$$

$$S = 0.0314 \text{ Cal / g } ^\circ\text{C}$$

مثال (٥)

احسب درجة الحرارة النهائية لـ 150 g من الماء السائل عند 25 °C إذا اكتسب 1000 J (علماً بأن الحرارة النوعية للماء تساوي 4.184 J/g °C).

الحل

$$q = S \cdot m \cdot \Delta t$$

$$q = S \cdot m \cdot (t_2 - t_1)$$

$$1000 = 4.184 \times 150 \times (t_2 - 25)$$

$$(t_2 - 25) = \frac{1000}{4.184 \times 150}$$

$$(t_2 - 25) = 1.59$$

$$t_2 = 1.59 + 25 = 26.59 \text{ } ^\circ\text{C}$$

مثال (٦)

احسب كمية الحرارة اللازمة لتسخين 100 g من النحاس من 10 °C إلى 100 °C. وإذا أضيفت نفس كمية الحرارة إلى 100 g من Al عند 10 °C، أيهما يسخن أكثر النحاس أم الألومنيوم؟

علماً بأن الحرارة النوعية للنحاس (0.39 J/ g °C) وللألومنيوم (0.9 J/ g °C)

الحل

أولاً/ كمية الحرارة اللازمة لتسخين النحاس Cu :

$$q_{\text{Cu}} = S \cdot m \cdot \Delta t$$

$$q_{\text{Cu}} = (0.39 \text{ J/g } ^\circ\text{C}) \times (100 \text{ g}) \times (100 - 10)^\circ\text{C}$$

$$q_{\text{Cu}} = 3510 \text{ J}$$

$$q_{\text{Cu}} = 3.51 \text{ kJ}$$

ثانياً / حساب درجة حرارة الألومنيوم النهائية إذا امتص كمية الحرارة السابقة :

$$q_{Al} = S m \Delta t$$

$$3510 \text{ J} = (0.9 \text{ J/g } ^\circ\text{C}) \times (100 \text{ g}) (t_2 - 10)^\circ\text{C}$$

$$3510 \text{ J} = 90 (t_2 - 10)$$

$$\frac{3510}{90} = (t_2 - 10)$$

$$39 = t_2 - 10$$

$$t_2 = 39 + 10$$

$$t_2 = 49 ^\circ\text{C}$$

وبالتالي فدرجة حرارة الألومنيوم التي يصل إليها من امتصاص كمية من الحرارة مقدارها $(q = 3150 \text{ J})$ هي $45 ^\circ\text{C}$ ، بينما النحاس إذا امتص نفس الكمية من

الحرارة فإن درجة حرارته ترتفع بشكل كبير الى $100 ^\circ\text{C}$

ويمكن معرفة أيهما سترتفع درجة حرارته بشكل كبير عند امتصاص نفس الكمية من الحرارة من خلال المقارنة بين قيمتي الحرارة النوعية للمادتين. فنلاحظ أن الحرارة النوعية للنحاس أصغر وبالتالي فإن امتصاص كمية صغيرة من الحرارة يجعل درجة حرارتها ترتفع بشكل ملحوظ.

مسائل على التبادل الحراري بين الأجسام

مثال (٧)

إذا أضيفت كتلة من معدن ما مقدارها (25 g) عند درجة حرارة $(90 ^\circ\text{C})$ الى (50 g) من الماء عند درجة حرارة $(25 ^\circ\text{C})$ ، فإن درجة حرارة الماء ترتفع الى $(29.8 ^\circ\text{C})$. فإذا علمت أن الحرارة النوعية للماء تساوي $(4.184 \text{ J/g. } ^\circ\text{C})$ فاحسب الحرارة النوعية للمعدن.

الحل

الفروق في درجات الحرارة للمعدن والماء :

$$(\Delta t)_{\text{metal}} = 29.8 - 90 = -60.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$(\Delta t)_{\text{H}_2\text{O}} = 29.8 - 25 = 4.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

ولحل المسألة نتبع العلاقة:

كمية الحرارة المفقودة من قبل الجسم الساخن (المعدن) = كمية الحرارة المكتسبة من قبل الجسم البارد (الماء)

وسنفرق بين كمية الحرارة المفقودة أو الممتصة، بإشارة سالبة (-) لكمية الحرارة المفقودة (المنطقة)، وإشارة موجبة (+) لكمية الحرارة الممتصة.

وبالتالي يمكن كتابة العلاقة بالإشارات كما يلي :

كمية الحرارة المفقودة من قبل الجسم الساخن (المعدن) = - (كمية الحرارة المكتسبة من قبل الجسم البارد (الماء))

$$q_{\text{metal}} = - q_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$(S \times m \times \Delta t)_{\text{metal}} = - (S \times m \times \Delta t)_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$S_{\text{metal}} = \frac{-(S \times m \times \Delta t)_{\text{H}_2\text{O}}}{(m \times \Delta t)_{\text{metal}}} =$$

$$S_{\text{metal}} = \frac{-[(4.184 \text{ J/g }^{\circ}\text{C}) \times (50 \text{ g}) \times (29.8 - 25^{\circ}\text{C})]_{\text{H}_2\text{O}}}{[(25 \text{ g}) \times (29.8 - 90^{\circ}\text{C})]_{\text{metal}}}$$

$$S_{\text{metal}} = \frac{-[1004.16]}{-[1505]} = 0.667 \text{ J/g }^{\circ}\text{C}$$

مثال (٨)

وضع 9.25 g من الفضة (Ag) عند 50 °C مع 30 g من الماء عند 20 °C، فإذا كانت الحرارة النهائية للمزيج 20.5 °C فاحسب :
(أ) الحرارة النوعية للفضة.

(ب) كمية الحرارة المتبادلة (التي فقدتها الفضة واكتسبها الماء).
علماً بأن الحرارة النوعية للماء تساوي (4.184 J/g °C).

الحل

(أ) حساب الحرارة النوعية (S) للفضة :

يمكن أن نطبق العلاقة :

كمية الحرارة (q) المفقودة من الفضة = - (كمية الحرارة (q) المكتسبة بواسطة الماء)

$$q_{Ag} = - q_{H_2O}$$

$$[S m (t_2 - t_1)]_{Ag} = - [S m (t_2 - t_1)]_{H_2O}$$

$$[S (9.25) (20.5 - 50)]_{Ag} = - [4.184 \times 30g \times (20.5 - 20)]_{H_2O}$$

$$S \times 9.25 \times (- 29.5) = - (62.76)$$

$$S = \frac{- 62.76}{- 272.875} = 0.23 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$$

(ب) كمية الحرارة التي فقدتها الفضة هي :

$$q = S m \Delta t$$

$$q = 0.23 \times 9.25 \times (20.5 - 50)$$

$$q = - 62.76 \text{ J}$$

وكمية الحرارة التي اكتسبها الماء :

$$q = S m \Delta t$$

$$q = 4.184 \times 30 \times (20.5 - 20)$$

$$q = 62.76 \text{ J}$$

ونلاحظ أن كمية الحرارة المفقودة من الفضة تساوي كمية الحرارة التي اكتسبها الماء.

ملحوظة :

- الإشارة (-) أمام كمية الحرارة التي فقدتها الفضة تعني أن الحرارة مفقودة، ولا تعني أنها أقل من الصفر فلا توجد كمية حرارة أقل من الصفر. فدلالة الإشارة فقط لتوضيح هل الحرارة مفقودة أو مكتسبة.
- وعندما تكون إشارة كمية الحرارة موجبة فإن هذا يعني أن كمية الحرارة مكتسبة كما هو في حالة الماء.

مثال (٩)

وضعت قطعة من النحاس وزنها 15 g ودرجة حرارتها 15 °C على قطعة أخرى من الفضة وزنها 30 g عند درجة حرارة 60 °C، فاحسب درجة الحرارة النهائية للمعدنين. بفرض عدم وجود انتقال حرارة للمحيط. علماً بأن : ($S_{\text{Ag}} = 0.23 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$, $S_{\text{Cu}} = 0.38 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$)

الحل

كمية الحرارة المفقودة من قبل الفضة = - (كمية الحرارة المكتسبة من قبل النحاس)

$$q_{Ag} = -(q_{Cu})$$

$$[S m (t_2 - t_1)]_{Ag} = - [S m (t_2 - t_1)]_{Cu}$$

$$[0.23 \times 30 (t_2 - 60)]_{Ag} = - [0.38 \times 15 (t_2 - 15)]_{Cu}$$

$$6.9 t_2 - 414 = - (5.7 t_2 - 85.5)$$

$$6.9 t_2 - 414 = - 5.7 t_2 + 85.5$$

$$6.9 t_2 + 5.7 t_2 = 414 + 85.5$$

$$12.6 t_2 = 499.5$$

$$t_2 = \frac{499.5}{12.6}$$

$$t_2 = 39.64 ^\circ\text{C}$$

وبالتالي فإن درجة الحرارة النهائية للمعدنين $39.64 ^\circ\text{C}$

مثال (١٠)

5 g من الحديد عند $90 ^\circ\text{C}$ وحرارته النوعية $0.6 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$ وضعت في إناء يحتوي على 50 g من الماء عند $25 ^\circ\text{C}$ وحرارته النوعية $4.184 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$ احسب الحرارة النهائية.

الحل

الجواب : $25.92 ^\circ\text{C}$

حرارة التفاعل Heat of Reaction

يعتبر التفاعل الكيميائي (أو التغير الفيزيائي) ناشراً (طارداً) للحرارة (exothermic) عندما تنطلق كمية من الحرارة من النظام الى المحيط. وبذلك فإن وعاء التفاعل (النظام) سوف يسخن.

بينما يعتبر التفاعل الكيميائي ماصاً للحرارة (endothermic) عندما يمتص النظام كمية حرارة من المحيط، وبذلك فإن وعاء التفاعل سوف يبرد.

ويرمز للحرارة الممتصة أو المطرودة بالرمز (q) حيث أن :

(q = + ve) عندما تمتص الحرارة من قبل النظام، ويكون التفاعل حينها ماصاً للحرارة.

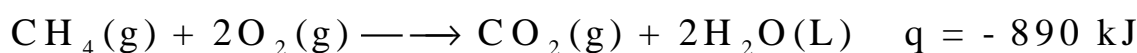
وتكون (q = - ve) عندما يكون التفاعل طارداً للحرارة.

تعرف حرارة التفاعل بأنها " كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة " عندما يتفاعل جزيء جرامي واحد (مول واحد) من مادة مع جزيء جرامي واحد من مادة أخرى، من مواد تحددتها مواد التفاعل.

أو هي التغير في الإنثالبي (ΔH) عندما يتفاعل جزيء جرامي من مادة مع جزيء جرامي من مادة أخرى، من مواد تحددتها معادلة التفاعل.

أمثلة لتفاعلات طاردة للحرارة :

• لديك التفاعل التالي :

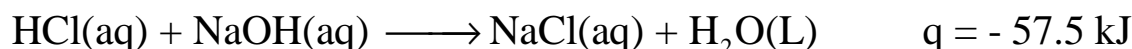


أو تكتب المعادلة على الصورة التالية :

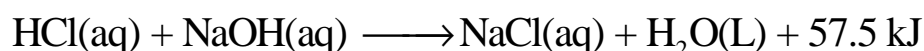


تنطلق من التفاعل السابق كمية من الحرارة مقدارها 890 kJ، وبالتالي فالتفاعل طارد للحرارة.

- تعادل مول واحد من حمض الكلور HCl مع مول من هيدروكسيد الصوديوم NaOH ينتج حرارة مقدارها 13.7 kCal (ما يعادل 57.5 kJ):

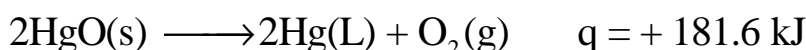


أو تكتب على الصورة التالية :

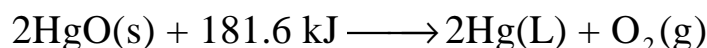


أمثلة لتفاعلات ماصة للحرارة

- لديك التفاعل التالي :

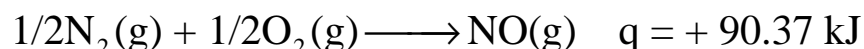


أو

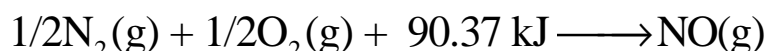


تمتص في هذا التفاعل كمية من الحرارة مقدارها 181.6 kJ، وبالتالي فإن التفاعل ماص للحرارة.

- اتحاد (0.5 mol) من النيتروجين (N₂) مع (0.5 mol) من الأكسجين (O₂) يحتاج إلى حرارة مقدارها 21.6 kCal (ما يعادل 90.37 kJ)



أو :



المحتوى الحراري

(الإنثالبي Enthalpy)

تحدث معظم التغيرات الكيميائية والفيزيائية تحت ظروف ضغط ثابت هو الضغط الجوي. ففي المعمل مثلاً نجد أن التفاعلات عادة ما تجري في الأنابيب أو الدوارق والتي تترك مفتوحة مع محيطها وبالتالي تتعرض لضغط هو تقريباً الضغط الجوي. ويعبر الكيميائيون عن كمية الحرارة التي تمتص أو تنبعث بواسطة عمليات عند الضغط الثابت بالإنثالبي (H)، حيث أن أنثالبي التفاعل يساوي الفرق بين الأنثالبي للنواتج والأنثالبي للمتفاعلات.

تعريف الأنثالبي

الإنثالبي ، أو المحتوى الحراري هو "الطاقة المختزنة في مول من المادة"، ورمزه (H) وهو خاصية مميزة للمادة (تماماً كالكتلة والحجم)، فكل مادة لها كمية محددة من الإنثالبي. ويعتمد مقدار الإنثالبي للمادة على كمية المادة، فمولان من المادة يحتوي كمية من الإنثالبي ضعف ما يحتويه مول واحد من المادة. ويكون التغير في الإنثالبي (ΔH) عند ضغط ثابت يساوي الفرق بين الإنثالبي في نهاية العملية (انثالبي النواتج) والإنثالبي عند البداية (انثالبي المتفاعلات) أي أن:

$$\Delta H = H_f - H_i$$

حيث H_f قيمة الإنثالبي النهائية، H_i قيمة الإنثالبي الابتدائية. والتغير في الإنثالبي يساوي الحرارة المنطلقة أو الممتصة خلال العملية عند ضغط ثابت أي أن:

$$q_p = \Delta H$$

حيث q_p : كمية الحرارة عند ضغط ثابت

حساب قيمة الإنثالبي ΔH للتفاعلات

يمكن حساب التغير في الإنثالبي ΔH للتفاعل بطرح إنثالبي المواد المتفاعلة من إنثالبي المواد الناتجة.

$$\Delta H = \underbrace{\sum n_P (\Delta H)_P}_{\text{Products}} - \underbrace{\sum n_R (\Delta H)_R}_{\text{Reactants}}$$

حيث :

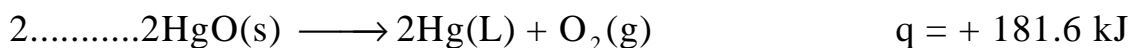
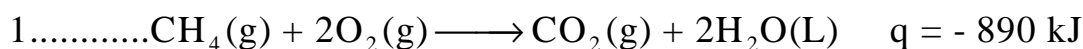
P تعني Products أي نواتج، R يعني Reactants أي متفاعلات.

n_P : عدد مولات المواد الناتجة، n_R : عدد مولات المواد المتفاعلة.

$(\Delta H)_P$: إنثالبي النواتج، $(\Delta H)_R$: إنثالبي المتفاعلات.

ويمكن القول بأن المحتوى الحراري (الإنثالبي) هو الطاقة المخزنة في مول واحد من المادة.

وعند كتابة قيمة الإنثالبي في المعادلة فإنها تعرف بالمعادلة الكيميائية الحرارية (thermochemical equation) كما في المثالين التاليين :



في التفاعل الأول قيمة التغير في الإنثالبي بالسالب ($\Delta H = - 890 \text{ kJ}$) وبالتالي فإن التفاعل طارد للحرارة، وفيه يكون إنثالبي المواد الناتجة أقل من إنثالبي المواد المتفاعلة وفقاً للعلاقة:

$$\Delta H = \underbrace{\sum n_P (\Delta H)_P}_{\text{products}} - \underbrace{\sum n_R (\Delta H)_R}_{\text{Reactants}}$$

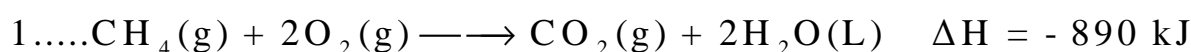
وفي التفاعل الثاني فإن قيمة التغير في الإنثالبي (حرارة التفاعل) موجبة ($\Delta H = + 181.6 \text{ kJ}$) وبالتالي فإن التفاعل يكون ماصاً للحرارة، وحينها فإن إنثالبي المواد الناتجة أكبر من إنثالبي المواد المتفاعلة وفقاً للعلاقة :

$$\Delta H = \underbrace{\sum n_P (\Delta H)_P}_{\text{products}} - \underbrace{\sum n_R (\Delta H)_R}_{\text{Reactants}}$$

قيم ΔH وحالة المادة الفيزيائية

تتغير قيم ΔH مع تغير حالة أي مادة من المواد المتفاعلة أو الناتجة (صلبة (s)، سائلة (L)، غازية (g)، محلول (aq)).

مثال توضيحي :



نلاحظ أن كمية الإنثالبي (كمية الحرارة) انخفضت بمقدار (88 kJ) في الحالة الثانية عنها في الحالة الأولى ، بسبب أن الماء في المعادلة (2) غازاً، بينما في المعادلة (1) سائلاً.

اصطلاحات كتابة المعادلات الكيميائية الحرارية

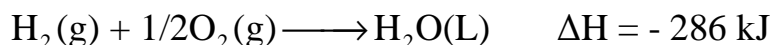
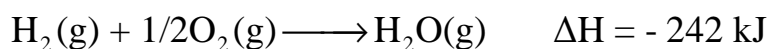
(١) تتحرر (تنطلق) كمية من الحرارة في حالة التفاعلات الطاردة للحرارة، وإشارة ΔH تكون سالبة.

(٢) تمتص كمية من الحرارة في حالة التفاعلات الماصة للحرارة، وإشارة ΔH تكون موجبة.

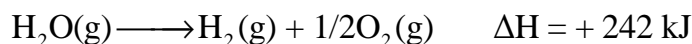
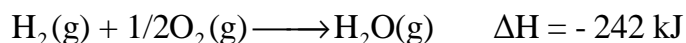
(٣) تعطي قيم ΔH لتفاعل معين عند الظروف القياسية للمادة :
($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$) ما لم ينص في المسألة على خلاف ذلك.

٤) تميز الحالة الفيزيائية للمواد الموجودة في التفاعل وذلك بوضع الحرف :
(s, g, L, aq) بعد رمز المادة.

وتعتمد قيمة ΔH على حالات المواد المتفاعلة والنواتجة فمثلاً :



٥) إذا عكست معادلة التفاعل فإن إشارة ΔH تنعكس مع بقاء نفس القيمة :



٦) تعتمد قيمة ΔH في التفاعل الكيميائي على كمية المواد المتفاعلة، فمثلاً :

تفاعل (1 mol) من الهيدروجين ينتج طاقة قدرها 242 kJ :



بينما تفاعل (2 mol) من الهيدروجين ينتج (2 x 242 = 484 kJ) :



٧) كمية الحرارة (q) الناتجة أو الممتصة في أي تفاعل تحت ضغط ثابت تساوي التغير في المحتوى الحراري ΔH :

$$q_p = \Delta H$$

مثال (١١)

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

الحل

انخفاض درجة حرارة المحلول عند ذوبان الملح يبين أن هذه العملية (عملية الذوبان) تمتص الحرارة من المحيط، وهكذا فإن العملية ماصة للحرارة وتكون إشارة ΔH موجبة في هذه الحالة.

مثال (١٢)

احسب كمية الحرارة المنطلقة عندما يتكون (907 kg) من الأمونيا (NH_3) نتيجة للتفاعل التالي إذا كان يحدث عند ضغط ثابت :



علماً بأن الكتل الذرية $(\text{N} = 14, \text{H} = 1)$

الحل

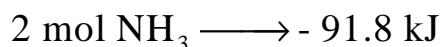
أولاً/ المعاملات في المعادلة السابقة تعبر عن المولات، فنقول أن واحد مول من النيتروجين يتفاعل مع (3 moles) من الهيدروجين فينتج مولان من النشادر وتنتقل كمية من الحرارة مقدارها 91.8 kJ وكمية النشادر (الأمونيا) في المسألة معطاة بالكيلوجرامات، ولذلك نحول هذه القيمة إلى مولات بتطبيق العلاقة :

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{NH}_3}(\text{g})}{Mw(\text{g mol}^{-1})}$$

وبالتالي فإن عدد مولات النشادر :

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{NH}_3}(\text{g})}{M_w(\text{g mol}^{-1})} = \frac{907 \text{ Kg} \times \left(\frac{10^3 \text{ g}}{\text{Kg}} \right)}{(14 + 3) \text{ g mol}^{-1}} = 53352.94 \text{ mol}$$

ومن هنا يمكن معرفة كمية الحرارة المنطلقة من إنتاج هذه الكمية بالاعتماد على المعادلة كما يلي :



$$\Rightarrow \Delta H = \frac{(- 91.8 \text{ kJ}) \times (53352.94 \text{ mol})}{2 \text{ mol}} =$$

$$\Delta H = - 2448899.946 \text{ kJ} = - 2.45 \times 10^6 \text{ kJ}$$

مثال (١٣)

يحترق الميثان CH_4 في جو من الأكسجين احتراقاً كاملاً وانطلقت كمية من الحرارة مقدارها 890 kJ/mol في الظروف القياسية.

(أ) أكتب المعادلة الكيميائية الحرارية لهذا التفاعل.

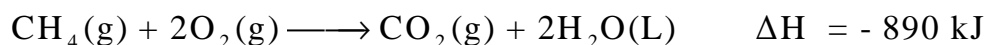
(ب) احسب الطاقة الناتجة من احتراق 3 mol من الميثان

(ج) احسب كمية الحرارة الناتجة عن حرق 36 g من الميثان.

(الكتل الذرية : $\text{H} = 1, \text{C} = 12$).

الحل

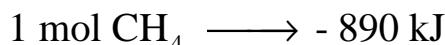
(أ) المعادلة الكيميائية الحرارية :



or



ب) من المعادلة فإن احتراق مول واحد من الميثان ينتج حرارة مقدارها 890 kJ

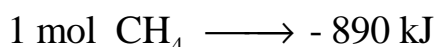


$$\Delta H = \frac{3 \text{ mol} \times (- 890 \text{ kJ})}{1 \text{ mol}} = - 2670 \text{ kJ}$$

ج) كمية الحرارة الناتجة من احتراق 36 g من الميثان:

الخطوة الأولى لحل هذه المعادلة هي تحويل كمية المادة بالجرامات الى مولات :

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{m_{\text{CH}_4}}{M_{\text{w}_{\text{CH}_4}}} = \frac{36}{(12 + 4 \times 1)} = 2.25 \text{ mol}$$



$$\Delta H = \frac{- 890 \text{ kJ} \times 2.25 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = - 2002.5 \text{ kJ}$$

مثال (١٤)

تتفكك نترات الأمونيوم الصلبة NH_4NO_3 الى غازي N_2O وبخار الماء وتمتص كمية من الحرارة مقدارها 37 kJ/mol

أ) أكتب المعادلة الكيميائية الحرارية الموزونة لتفكك نترات الأمونيوم NH_4NO_3 .

ب) احسب كمية الحرارة الممتصة عند تفكك 2.5 g من نترات الأمونيوم NH_4NO_3 .

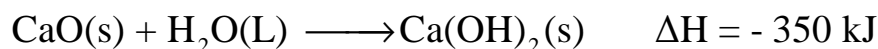
(علماً بأن الكتل الذرية : H = 1, N = 14, O = 16).

الحل

أ) الجواب : $\Delta H = + 37 \text{ kJ}$ $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ب) الجواب : 1.16 kJ

مثال (١٥)

حسب التفاعل التالي :



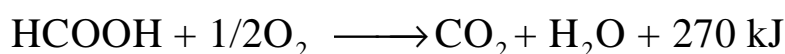
ما حرارة التفاعل الناتجة بالكيلوجول والمصاحبة لإنتاج 100 g من Ca(OH)_2 (الكتل الذرية : $\text{Ca} = 40.1$, $\text{H} = 1$, $\text{O} = 16$)

الحل

الجواب : $\Delta H = - 473 \text{ kJ}$

مثال (١٦)

احسب الحرارة الناتجة من احتراق 12 g من حمض الفورميك (HCOOH) حسب التفاعل :



(الكتل الذرية : $\text{H} = 1$, $\text{C} = 12$, $\text{O} = 16$)

الحل

لا بد من تحويل كمية حمض الفورميك من الجرامات الى المولات :

$$n_{\text{HCOOH}} = \frac{m_{\text{HCOOH}}}{Mw_{\text{HCOOH}}}$$

$$n_{\text{HCOOH}} = \frac{12}{(1 + 12 + 2 \times 16 + 1)}$$

$$n_{\text{HCOOH}} = \frac{12}{46}$$

$$n_{\text{HCOOH}} = 0.261 \text{ mol}$$

وبالتالي فإن :

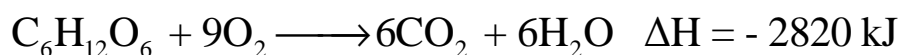


$$\Rightarrow \Delta H = \frac{- 270 \text{ kJ} \times 0.261 \text{ mol}}{1 \text{ mol}}$$

$$\Delta H = - 70.47 \text{ kJ}$$

مثال (١٧)

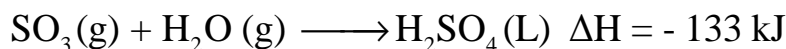
حسب المعادلة التالية :

احسب كتلة الجلوكوز $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ اللازمة لإنتاج 47 kJ من الحرارة.

علماً بأن الكتل الذرية : (C = 12, H = 1, O = 16)

الحل**الجواب : 3g****مثال (١٨)**

حسب التفاعل التالي :



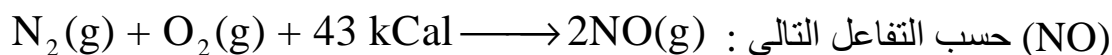
فاحسب كمية الحرارة المنطلقة اللازمة لإنتاج 123 g من حمض الكبريت.

(الكتل الذرية : H = 1, O = 16, S = 32)

الحل**الجواب : $\Delta H = - 167 \text{ kJ}$**

مثال (١٩)

ما مقدار الحرارة اللازمة لإنتاج (6.02×10^{22} molecules) من أكسيد النيتريك



(NO) حسب التفاعل التالي :
(علماً بأن عدد أفوجادرو $N_A = 6.02 \times 10^{23}$)

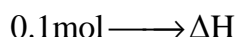
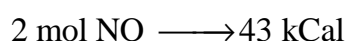
الحل

نحول عدد الجزيئات الى مولات :

$$n_{\text{NO}} = \frac{N}{N_A}$$

$$n_{\text{NO}} = \frac{6.02 \times 10^{22}}{6.02 \times 10^{23}}$$

$$n_{\text{NO}} = 0.1 \text{ mol}$$



$$\Delta H = \frac{43 \times 0.1}{2} = 2.15 \text{ kCal}$$

مثال (٢٠)

يحترق غاز البروبان C_3H_8 احتراقاً تاماً في جو من الأكسجين وتنطلق كمية من الحرارة

مقدارها 2220 kJ/mol

(أ) اكتب المعادلة الكيميائية الحرارية الموزونة.

(ب) احسب الحرارة المنطلقة من احتراق 10 g من البروبان.

(الكتل الذرية : $\text{H} = 1, \text{C} = 12$).

الحل

تغيرات الإنثالبي القياسية Standard Enthalpy Changes

الحالة القياسية للمادة

تعرف الحالة القياسية للمادة بأنها الحالة الفيزيائية (صلبة، سائلة، غازية) التي توجد عندها المادة بشكل تكون فيه أكثر استقراراً عند ضغط جوي واحد (1 atm) ودرجة حرارة (25 °C) وهي بالكالفن (298 K) وهي تمثل درجة حرارة الغرفة تقريباً. ويرمز لتغير الإنثالبي القياسي بالرمز (ΔH_{298}°) أو اختصاراً (ΔH°) . وعادة ما تعطى قيم (ΔH°) عند درجة حرارة (298 K) ما لم ينص على خلاف ذلك.

أنواع حرارات التفاعل

حرارة التفاعل

حرارة التفاعل هي "محصلة تغيرات الطاقة الناتجة عن تحطيم وتكوين الروابط الكيميائية".

أو هي "كمية الحرارة التي تنطلق أو تمتص عندما يتفاعل عدد من الجزيئات مع بعضها لينتهي التفاعل بالنواتج". والفرق بين حرارة المواد المتفاعلة $(\Delta H_{\text{Reactants}})$ وحرارة المواد الناتجة $(\Delta H_{\text{Products}})$ يسمى أيضاً بحرارة التفاعل.

وقد يكون هذا التغير الحراري مصاحباً لعملية تكوين مادة من عناصرها الأولية، وفي هذه الحالة يسمى ذلك التغير الحراري "حرارة التكوين". أو يكون هذا التغير الحراري مصاحباً لعملية احتراق مادة ما فيسمى "حرارة الإحتراق"، أو يكون مصاحباً لعملية تعادل بين حمض وقاعدة، فيسمى "حرارة التعادل"، ... وهكذا.

(١) حرارة التكوين Heat of Formation

تعرف حرارة التكوين (ΔH_f°) بأنها حرارة التفاعل أو التغير في الإنثالبي (المنطلقة أو الممتصة) عندما يتكون مول واحد من مادة ما من عناصرها الأولية وهي في حالتها القياسية. ووحدتها kJ/mol

ولقد اتفق أن قيم (ΔH_f°) لجميع العناصر في حالتها القياسية تساوي صفراً.

الحالة القياسية للمادة تعني ($25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$)، والضغط ($1\text{ atm} = 76\text{ cm Hg}$)

مثال توضيحي

(١) الأكسجين يوجد على ثلاثة أشكال :

الأكسجين الذري (O) ، الأكسجين الجزيئي (O_2)، الأوزون (O_3)
ويعتبر الأكسجين (O_2) الأكثر استقراراً عند (298 K) وضغط جوي واحد (1 atm) وبالتالي فإن :

$$\Delta H_f^\circ(\text{O}_3) \neq 0, \Delta H_f^\circ(\text{O}) \neq 0, \Delta H_f^\circ(\text{O}_2) = 0$$

(٢) الكربون يوجد على شكلين:

جرافيت (graphite) والماس (diamond)، ويعتبر الجرافيت الأكثر استقراراً عند (298 K)

وضغط جوي واحد، وهذا يعني أن : $\Delta H_f^\circ(\text{C, diamond}) \neq 0, \Delta H_f^\circ(\text{C, graphite}) = 0$

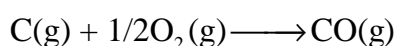
ملحوظة :

يمكن كتابة معادلة التكوين لأي مادة بشروط منها :

(١) المادة الناتجة هي فقط مول من المادة المراد إيجاد حرارة التكوين لها.

(٢) المواد المتفاعلة هي العناصر المكونة للمادة المراد إيجاد حرارة التكوين لها. بشرط أن تكون هذه العناصر في الحالة القياسية.

فمثلاً لا يمكن استخدام التفاعل التالي لحساب حرارة التكوين لـ CO



وذلك لأن الكربون في حالته الطبيعية يكون في حالة صلبة وليست غازية.

أمثلة توضيحية :

(١) حرارة التكوين لكلوريد الهيدروجين HCl :



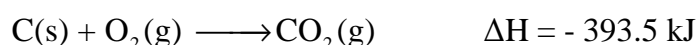
(٢) حرارة التكوين للماء H₂O :



(٣) حرارة التكوين لأكسيد الكربون CO :



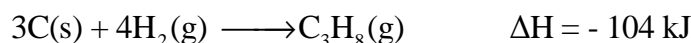
(٤) حرارة التكوين لثاني أكسيد الكربون CO₂ :



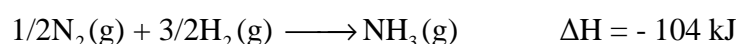
(٥) حرارة التكوين لكبريتيد الحديد FeS II :



(٦) حرارة التكوين للبروبان C₃H₈ :



(٧) حرارة تكوين النشادر (الأمونيا) NH₃ :



(٨) حرارة التكوين لكبريتات النحاس CuSO₄ :



جدول (٢) : حرارة التكوين القياسية ΔH_f° للعناصر والأيونات والمركبات

Formula	ΔH° (kJ/mol)	Formula	ΔH° (kJ/mol)
H ⁺ (aq)	0	HF(g)	- 273
H(g)	218.0	HCO ₃ ⁻ (aq)	- 691.1
H ₂ (g)	0	CH ₄ (g)	- 74.9
Na ⁺ (g)	609.8	C ₂ H ₄ (g)	52.5
Na ⁺ (aq)	- 293.7	C ₂ H ₆ (g)	- 84.7
Na(g)	107.8	C ₃ H ₈ (g)	- 103.5
Na(s)	0	HCHO	- 116
NaCl(s)	- 411.1	CH ₃ OH(L)	- 238.6
NaHCO ₃ (s)	- 947.7	CS ₂ (g)	117
Na ₂ CO ₃ (s)	- 1130.8	CS ₂ (g)	87.9
CaO(s)	- 635.1	HCN(g)	135
Ca ²⁺ (aq)	- 543.0	CCl ₄ (g)	- 96.0
Ca(s)	0	CCl ₄ (L)	- 139
CaCO ₃ (s)	- 1206.9	CH ₃ CHO(g)	- 166
C(g)	716.7	C ₂ H ₅ OH(L)	- 277.6
C(graphite)	0	Si(s)	0
C(diamond)	1.9	SiO ₂ (s)	- 910.9
CO(g)	- 110.5	SiF ₄ (g)	- 1548
CO ₂ (g)	- 393.5	Pb(s)	0
N(g)	473	PbO(s)	- 219
N ₂ (g)	0	PbS(s)	- 98.3
NH ₃ (g)	- 45.9	Cl ⁻ (aq)	- 167.5
NH ₄ ⁺ (aq)	- 132.8	Cl(g)	121.0
O(g)	249.2	Cl ₂ (g)	0
O ₂ (g)	0	HCl(g)	- 92.3
O ₃ (g)	143	Br(g)	- 218.9
OH ⁻ (aq)	- 229.9	Br(aq)	- 120.9
H ₂ O(g)	- 241.8	Br ₂ (L)	0
H ₂ O(L)	- 285.8	I ⁻ (g)	- 194.7
S(g)	279	I ⁻ (aq)	- 55.9
S ₂ (g)	129	I ₂ (S)	0
S ₈ (rhombic)	0	Ag ⁺ (g)	1026.4
S ₈ (monoclinic)	2	Ag ⁺ (aq)	105.9
SO ₂ (g)	- 296.8	Ag(s)	0
H ₂ S(g)	- 20	AgF(s)	- 203
F ⁻ (g)	- 255.6	AgCl(s)	- 127.0
F ⁻ (aq)	- 329.1	AgBr(s)	- 99.5
F ₂ (g)	0	AgI(s)	- 62.4

ملاحظات على جدول حرارت التكوين السابق:

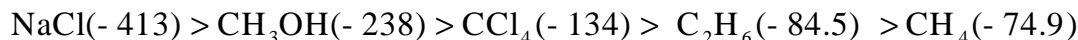
(١) حرارة تكوين العناصر النقية مثل:

(Cu(s), N₂(g), Fe(s), Na(s), Cl₂(g), Hg(L)) تساوي صفراً عند كل درجات الحرارة.

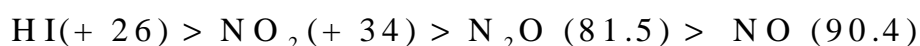
(٢) معظم حرارة التكوين سالبة وهذا يعني أن تكوين المركب من عناصره الأولية في الغالب طارد للحرارة.

(٣) المركبات التي يصاحب تكوينها طرد للحرارة تكون أكثر استقراراً (علل) وذلك لأن المحتوى الحراري للمركب الناتج أقل من مجموع المحتويات الحرارية للعناصر الداخلة في تركيبه كما في (CH₃OH, CH₄ ...).

(٤) كلما زادت الطاقة المنطلقة زاد ثبات المركب الناتج (يصعب تفكيكه) :



كلما زادت الطاقة الممتصة كلما قل ثبات المركب (سهل تفكيكه) :



حساب حرارة التكوين القياسية

مثال (٢١)

لديك التفاعل التالي : $\text{C}(\text{graphite}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta H^\circ = -393.5 \text{ kJ}$

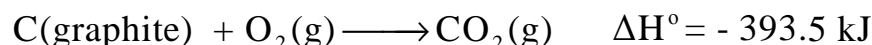
وفيه حرارة التفاعل القياسية (ΔH°) (التغير في الإنثالبي القياسي) يساوي مجموع حرارات التكوين القياسية لجميع المواد الناتجة مطروحاً منه مجموع حرارات التكوين القياسية لجميع المواد المتفاعلة، أي :

$$\Delta H^\circ = \underbrace{\sum n_P (\Delta H_f^\circ)_P}_{\text{Products}} - \underbrace{\sum n_R (\Delta H_f^\circ)_R}_{\text{Reactants}}$$

حيث:

 ΔH° : حرارة التفاعل n_p : عدد المولات لأي مادة ناتجة، n_R : عدد المولات لأي مادة متفاعلة. $(\Delta H_f^\circ)_p$: حرارة التكوين لمول واحد من المادة الناتجة، $(\Delta H_f^\circ)_R$: حرارة التكوين لمول واحد من المادة المتفاعلة.

وبالتالي فإنه للتفاعل :

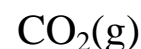


يمكن حساب حرارة التفاعل أو حرارة التكوين لأي مادة متفاعلة كما يلي :

$$\Delta H^\circ = [\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2(\text{g}))] - [\Delta H_f^\circ (\text{C(graphite)}) + \Delta H_f^\circ (\text{O}_2(\text{g}))]$$

$$- 393.5 \text{ kJ} = [\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2)] - [0 + 0]$$

$$- 393.5 \text{ kJ} = \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2)$$

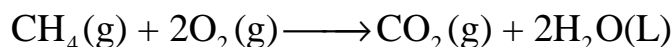
وهذا يعني أن حرارة التفاعل القياسية ΔH° تساوي حرارة التكوين القياسية للمركب**مثال (٢٢)**احسب حرارة التفاعل ΔH° التالي : $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{L})$

علماً بأن انثالبي التكوين :

$$\left[\begin{array}{l} \Delta H_f^\circ (\text{CH}_4(\text{g})) = - 74.9 \text{ kJ} \\ \Delta H_f^\circ (\text{O}_2(\text{g})) = 0 \\ \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2(\text{g})) = - 393.5 \text{ kJ} \\ \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{L})) = - 285.8 \text{ kJ} \end{array} \right]$$

الحل

بتطبيق العلاقة على التفاعل :



$$\Delta H^\circ = \underbrace{\sum n_P (\Delta H_f^\circ)_P}_{\text{products}} - \underbrace{\sum n_R (\Delta H_f^\circ)_R}_{\text{Reactants}}$$

$$\Delta H^\circ = [\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ \text{CH}_4 + 2\Delta H_f^\circ(\text{O}_2)]$$

$$\Delta H^\circ = [(-393.5) + 2(-285.8)] - [(-74.9) + 2(0)]$$

$$\Delta H^\circ = -890.2 \text{ kJ}$$

مثال (٢٣)

عند تكون 1 g من CH_4 من عناصره الأولية عند الظروف القياسية ينطلق 4.675 kJ

فاحسب حرارة التكوين القياسية للميثان بوحدة kJ : $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g})$

(الكتل الذرية : $\text{H} = 1, \text{C} = 12$)

الحل

حينما يطلب في المسألة حساب حرارة التكوين القياسية فإنه يعني حرارة التكوين الناشئة من تفاعل مول واحد من المادة.

وفي المسألة أعطينا حرارة التكوين لـ 1 g من الميثان، وبالتالي نحولها الى مولات :

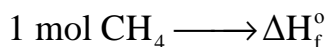
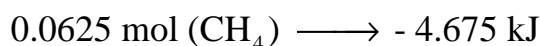
$$n_{\text{CH}_4} = \frac{m_{\text{CH}_4}}{Mw_{\text{CH}_4}}$$

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{1 \text{ g}}{(12 + 4 \times 1)}$$

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{1}{16}$$

$$n_{\text{CH}_4} = 0.0625 \text{ mol}$$

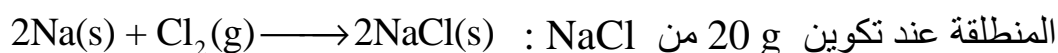
وبالتالي فإن :



$$\Delta H_f^\circ = \frac{- 4.675 \text{ kJ} \times 1 \text{ mol}}{0.0625 \text{ mol}} = - 74.8 \text{ kJ/mol}$$

مثال (٢٤)

إذا علمت أن طاقة تكوين كلوريد الصوديوم تساوي (- 413 kJ/mol) فاحسب الطاقة



(الكتل الذرية : Na = 23, Cl = 35.5)

الحل

نحسب مولات 20 g من NaCl :

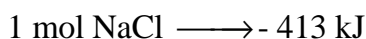
$$n_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{Mw_{\text{NaCl}}}$$

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{20}{(23 + 35.5)}$$

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{20}{58.5}$$

$$n_{\text{NaCl}} = 0.342 \text{ mol}$$

وبالتالي فإن :

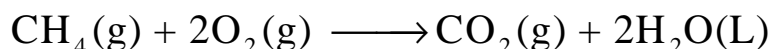


$$\Delta H = \frac{(- 413) \times (0.342)}{1}$$

$$\Delta H = - 141.2 \text{ kJ}$$

مثال (٢٥)

احسب طاقة التفاعل التالي :



علماً بأن طاقة التكوين بوحدة kJ كما يلي :

$$(\Delta H_f^\circ (\text{CH}_4) = -74.9, \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) = -393.5, \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -286)$$

الحل

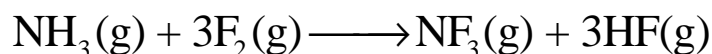
$$\Delta H = \sum \Delta H_f^\circ (\text{Products}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{Reactants})$$

$$\Delta H = [(-393.5) + (2 \times -286)] - [(-74.9) + (2 \times 0)]$$

$$\Delta H = [-965.5] - [-74.9] = -890.6 \text{ kJ}$$

مثال (٢٦)

احسب طاقة التفاعل التالي :



علماً بأن طاقة التكوين بوحدة kJ كما يلي :

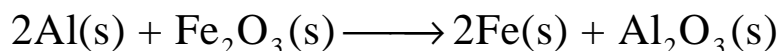
$$\Delta H_f^\circ \text{NH}_3 = -46, \quad \Delta H_f^\circ \text{HF} = -271, \quad \Delta H_f^\circ \text{NF}_3 = -114$$

الحل

الجواب : - 881 kJ

مثال (٢٧)

لديك التفاعل التالي :



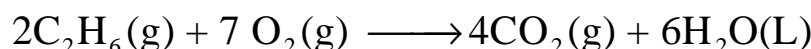
احسب طاقة التفاعل علماً بأن طاقة تكوين Al_2O_3 تساوي (- 1676 kJ) وطاقة تكوين Fe_2O_3 تساوي (- 822.7 kJ)

الحل

الجواب : - 853.3 kJ

مثال (٢٨)

حسب المعادلة التالية :



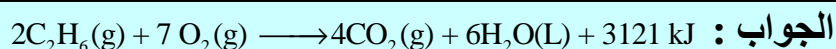
علماً بأن طاقة التكوين بوحدة kJ/mol كما يلي :

$$(\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_6) = - 84.5 , \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) = - 393.5 , \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = - 286)$$

(أ) احسب طاقة التفاعل

(الجواب : - 3121 kJ)

(ب) أكتب المعادلة الكيميائية الحرارية



(ج) احسب طاقة احتراق مول واحد من C_2H_6

(الجواب : - 1560.5 kJ)

مثال (٢٩)

حسب المعادلة التالية :



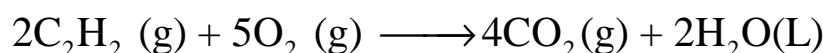
احسب طاقة تكوين ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) علماً بأن طاقة تكوين الماء (-286 kJ/mol) ولثاني أكسيد الكربون (-393.5 kJ).

الحل

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = -2229.64 \text{ kJ} \quad \text{الجواب :}$$

مثال (٣٠)

إذا علمت أن غاز الأسيتلين C_2H_2 عند احتراقه ينتج حرارة مقدارها 1300 kJ/mol حسب المعادلة التالية :



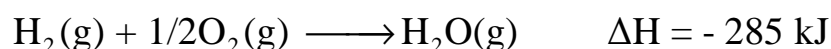
احسب طاقة تكوين الأسيتلين (C_2H_2) علماً بأن طاقة تكوين الماء (-286 kJ) وطاقة تكوين ثاني أكسيد الكربون (-393.5 kJ/mol).

الحل

$$\Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_2 = 227 \text{ kJ} \quad \text{الجواب :}$$

مثال (٣١)

لديك التفاعل التالي :



احسب كمية الحرارة المنطلقة عند تكوين 90 g من الماء (علماً بأن الكتل الذرية : H = 1, O = 16)

الحل

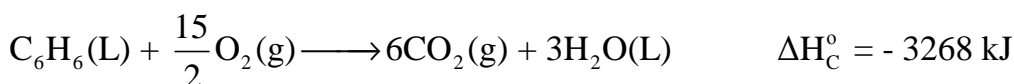
الجواب : 1425 kJ

٢) حرارة الإحتراق Heat of Combustion

تعرف حرارة الإحتراق القياسية بأنها الحرارة الناتجة (المنطلقة) من احتراق مول واحد من مركب ما في حالته القياسية احتراقاً كاملاً في جو من الأكسجين (وفرة من الأكسجين) عند درجة حرارة (25 °C) وضغط (1 atm). ويرمز لحرارة الإحتراق بالرمز (ΔH_c°) ، وحيث أن الحرارة تنطلق نتيجة الإحتراق فإن قيم (ΔH_c°) تكون سالبة.

احتراق المواد التي تحتوي على كربون وهيدروجين فقط

عند احتراق المواد التي تحتوي على كربون وهيدروجين فقط احتراقاً كاملاً فإنها تنتج فقط ثاني أكسيد الكربون (CO_2) والماء. ويجب أن يوجد الأكسجين بكمية كافية في التفاعل (تفاعل الإحتراق) ليتحول جميع الكربون والهيدروجين الى ثاني أكسيد الكربون وماء. أمثلة لتفاعلات الإحتراق :



جدول (٣) : قيم حرارة الإحتراق لبعض المركبات عند (298 K)

substance	ΔH°_c (kJ/mol)	substance	ΔH°_c (kJ/mol)
Carbon, C(graphite)	- 394	Formaldehyde, CH ₂ O(g)	- 571
Hydrogen, H ₂ (g)	- 286	Formic acid, HCOOH	
Acetic acid, CH ₃ COOH	- 875	n – Heptane, C ₇ H ₁₆ (L)	*- 4811*
Acetone, CH ₃ COCH ₃ (L)	- 1790	n-Hexane, C ₆ H ₁₄ (L)	- 4163
Acetylene, C ₂ H ₂ (g)	- 1300	Methane, CH ₄ (g)	- 890
Benzene, C ₆ H ₆ (L)	- 3268	Methyl alcohol, CH ₃ OH(L)	- 727
Benzoic acid, C ₆ H ₅ COOH(s)	- 3227	Naphthalene, C ₁₀ H ₈ (s)	- 5154
Diethyl ether (CH ₃ CH ₂) ₂ O (L)	- 2751	Nicotine, C ₁₀ H ₁₄ (L)	*- 5974*
Dimethyl ether, (CH ₃) ₂ O(g)	*- 1454*	n-Octane, C ₈ H ₁₈ (L)	*- 5451*
Ethane, C ₂ H ₆ (g)	- 1560	n-Pentane, C ₅ H ₁₂ (g)	- 3536
Ethyl alcohol, CH ₃ CH ₂ OH)	- 1367	n-Pentane, C ₅ H ₁₂ (L)	- 3509
Ethylene, C ₂ H ₄ (g)	- 1411	Propane, C ₃ H ₈ (g)	*- 2220*

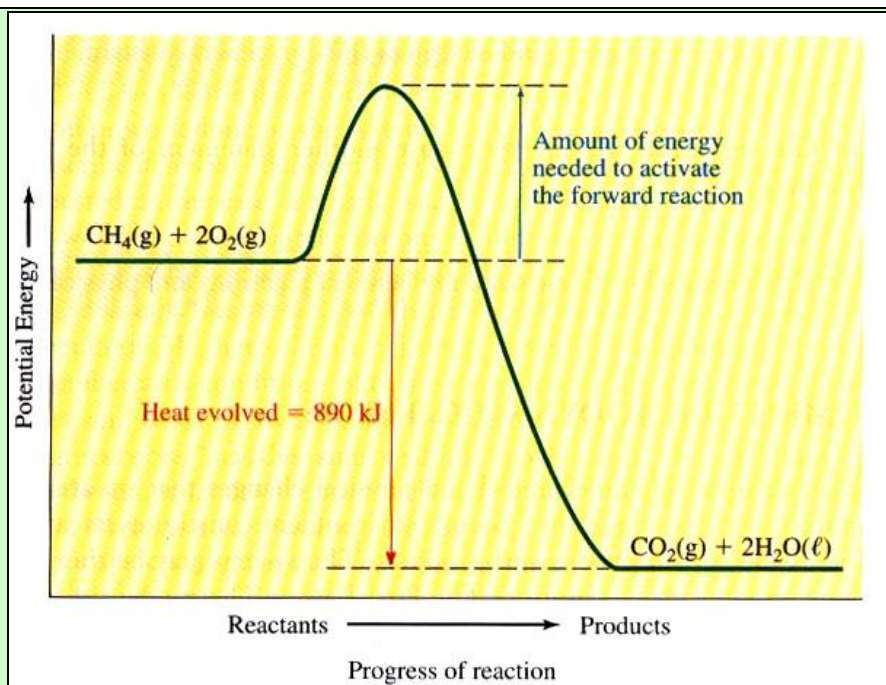


Fig. 6 : The difference between the potential energy of the reactants—one mole of $\text{CH}_4(\text{g})$ and two moles of $\text{O}_2(\text{g})$ – and that of the products—one mole of $\text{CO}_2(\text{g})$ and two moles of $\text{H}_2\text{O}(\text{L})$ – is the amount of heat evolved in this exothermic reaction at constant pressure. For this reason, it is 890 kJ/mol of reaction. Some initial activation, for example by heat, is needed to get the reaction started. In the absence of such activation energy, a mixture of CH_4 and O_2 can be kept at room temperature for a long time without reacting. For endothermic reaction, the final level is higher than the initial level.

ويمكن استخدام قيمة حرارة احتراق مركب ما لحساب حرارة تكوينه كما يتضح من المثال التالي :

مثال (٣٢)

إذا علمت أن حرارة احتراق الكحول الإيثيلي ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) تساوي (1367 kJ -) عند درجة حرارة (298 K) فاحسب حرارة تكوينه من عناصره الأولية عند هذه الدرجة إذا كانت حرارتي تكوين ثاني أكسيد الكربون والماء هما :

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393.5 \text{ kJ/mol}, \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_L = -285.8 \text{ kJ/mol}$$

الحل

معادلة التفاعل هي :



وبتطبيق المعادلة :

$$\Delta H^\circ = \underbrace{\left(\sum n_P (\Delta H_f^\circ)_P \right)}_{\text{products}} - \underbrace{\left(\sum n_R (\Delta H_f^\circ)_R \right)}_{\text{Reactants}}$$

على التفاعل :



$$\Delta H_c^\circ = [2\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) + 3\Delta H_f^\circ(\text{O}_2)]$$

$$-1367 = [2(-393.5) + 3(-285.8)] - [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) + 3(0)]$$

$$-1367 = [-787 - 857.4] - [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) + 0]$$

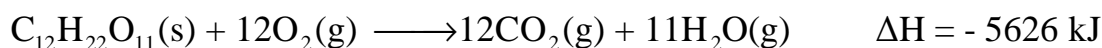
$$-1367 = -1644.4 - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = -1644.4 + 1367$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = -277.4 \text{ kJ/mol}$$

مثال (٣٣)

يحترق السكر الصلب ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) في كمية من الأكسجين لينتج غاز ثاني أكسيد الكربون والماء السائل وذلك عند درجة حرارة 25°C ، وتنطلق كمية من الحرارة مقدارها 5626 kJ/mol :



احسب كمية الحرارة الناتجة من حرق 95 g من السكر الصلب.

(علماً بأن الكتل الذرية : $\text{C} = 12, \text{H} = 1, \text{O} = 16$)

الحل

نحول كمية السكر بالجرامات الى مولات كما يلي :

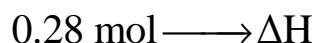
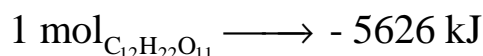
$$n_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{m_{C_{12}H_{22}O_{11}}}{Mw_{C_{12}H_{22}O_{11}}}$$

$$n_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{95}{(12 \times 12 + 22 \times 1 + 11 \times 16)}$$

$$n_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{95}{342}$$

$$n_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 0.28 \text{ mol}$$

وبالتالي فإن :



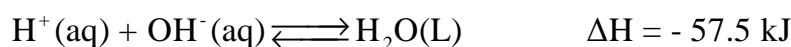
$$\Delta H = \frac{0.28 \times (- 5626)}{1}$$

$$\Delta H = - 1575.28 \text{ kJ}$$

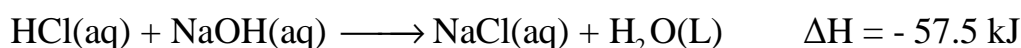
٣ حرارة التعادل Heat of Neutralization

هي كمية الحرارة الناتجة من تكوين مول واحد من الماء من تعادل حمض مع قاعدة. أو هي كمية التغير في المحتوى الحراري عندما يتعادل واحد جرام مكافئ من الحمض مع واحد جرام مكافئ من القاعدة في المحاليل المخففة. والمقصود بالمحاليل المخففة هي تلك المحاليل التي تحتوي على كمية كبيرة من الماء، حيث تكون المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل ثابتة التفكك، ومحصلة التفاعل هي ببساطة عملية تكوين الماء غير المتفكك. ومن الثابت أن قيم حرارة التعادل للأحماض والقواعد القوية واحدة وثابتة بغض النظر عن نوع الحمض القوي أو القاعدة القوية المستخدمة في عملية التعادل. وقيمة حرارة التعادل للأحماض والقواعد القوية تساوي (- 57.5 kJ). وسبب ثباتها تقريباً لأن حرارة

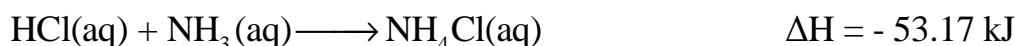
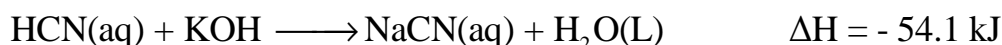
التعادل في الأصل هي حرارة تكوين مول واحد من الماء، حيث أن التفاعل الحقيقي بين حمض وقاعدة قويين في عملية التعادل هو اتحاد أيونات الهيدروجين (H^+) وأيونات الهيدروكسيد (OH^-) لتكوين الماء :



أمثلة :



أما في حالة تعادل الأحماض والقواعد الضعيفة (غير تامة التفكك) فإن حرارة التعادل الناتجة سوف تختلف عن المقدار ($- 57.5 \text{ kJ}$) لأن التفاعل سوف يشتمل على عملية تفكك الحمض الضعيف والقاعدة الضعيفة (تفاعل ماص للحرارة)، وعملية تكوين الماء من أيونات (H^+) و (OH^-) (تفاعل طارد للحرارة). وتكون حرارة التعادل في هذه الحالة هي محصلة العمليتين السابقتين، وبالتالي فإن حرارة التعادل في حالة الأحماض والقواعد الضعيفة سوف تتوقف على نوع الحمض أو القاعدة الضعيفة.



٤ حرارة الإذابة Heat of solution

في حالات كثيرة جداً نجد أن إذابة المذاب في المذيب ينتج تغيرات في الحرارة يمكن قياسها.

تعريف حرارة الإذابة (انثالبي الإذابة) (ΔH_{sol}) : هي الحرارة التي تتحرر (تتطلق) أو تمتص عندما تذوب كمية محددة من مذاب في كمية محددة من المذيب.

أو هي التغير في الإنثالبي (كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة) الناتج عند إذابة مول (جزيء جرامي واحد) من المادة المذابة (solute) في كمية وفيرة من المذيب (solvent) حيث لا يحدث أي تغير في حرارة المحلول عند تخفيفه.

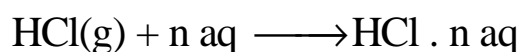
وعند إذابة مادة ما في مذيب معين ، فإنه يحدث تغير حراري، بمعنى أنه يصاحب عملية الإذابة إما امتصاص حرارة أو انطلاق حرارة.

● فمن الثابت أن حرارة إذابة كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) موجبة، أي أنه يذوب في الماء مع امتصاص حرارة. ويمكن ملاحظة ذلك عملياً من برودة الإناء الذي تتم فيه عملية الإذابة.

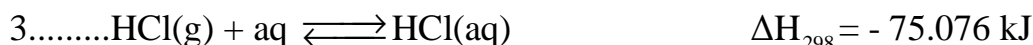
● بينما نجد أن حرارة إذابة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) سالبة، أي أنها تذوب في الماء مع إطلاق حرارة نشعر بها من خلال سخونة الإناء الذي تتم به عملية الإذابة. وتعتمد قيمة التغير الحراري – عند درجة حرارة وضغط معينين – على كمية المذيب الذي تحدث فيه الإذابة. ولذلك يلزم تحديد عدد مولات المذيب لكل مول من المذاب، عند الإشارة إلى حرارة الإذابة.



وتعتبر حرارة الإذابة هي التغير الحراري الناشيء عن إضافة كمية معينة من مذاب نقي إلى كمية معينة من مذيب، عند ظروف من درجة الحرارة والضغط الثابتين. ويمكن أن تمثل عملية بالمعادلة التالية :



والرمز "aq" يمثل المذيب، وهو هنا الماء، و "n" هي عدد مولات المذيب، علماً بأن كمية الحرارة المنطلقة تعتمد على قيمة "n" كما هو موضح في المعادلات التالية :



وفي كل حلة من الحالات الثلاث السابقة – فإن الحرارة المنطلقة لكل مول من المذيب هي حرارة الإذابة الصحيحة عند هذه الظروف .

والقيمة الأخيرة في المعادلة (3) هي عبارة عن الحرارة الكلية المنطلقة من عملية الإذابة ، والمقطع "aq" تمثل محلول مائياً مخففاً لدرجة أن أي تخفيف آخر لا ينتج عنه تأثيرات حرارية، وتسمى قيمة (ΔH) الناتجة بحرارة الإذابة الحقيقية لحمض HCl.

العمليات التي تصاحب عملية الإذابة

عند إذابة مذاب ما في مذيب معين، فإنه تحدث عمليتان وهما :

العملية الأولى : وهي عملية ماصة للحرارة :

وهي العملية التي تصاحب تكسير هيكل البلورة المذابة الى أيونات منفردة في المحلول (بالنسبة للمركب الأيوني)، أو الى جسيمات دقيقة (بالنسبة للمواد العضوية غير المتأينة، مثل : السكر أو اليوريا).

العملية الثانية : وهي غالباً عملية طاردة للحرارة

وهي عملية تحدث لعد تكسير البلورات، وهي تنتج عن تجاذب الأيونات الناتجة مع جزيئات المذيب، وتسمى هذه العملية الهيدرة (hydration) أو الإمهاء. فعند إذابة مذاب ما في مذيب معين يحدث تغير حراري، وبتوالي إضافة زيادة من المذيب يحدث تغير حراري، ويسمى هذا التغير الحراري لكل مول من المذاب بحرارة التخفيف عند التركيز المعين.

ويستمر التغير الحراري الناتج عن استمرار التخفيف، ولكنه يكون بدرجة أقل حتى نصل الى تخفيف معين، لا يحدث بعده تغير حراري، ويسمى مجموع التغيرات الحرارية حتى

الوصول الى تخفيف لا نهائي بحرارة الإذابة في كمية لا نهائية من المذيب، وحينئذ يعبر عن المحلول بالرمز "aq".

وعادة تقدر حرارة الإذابة عند تركيز معين، ثم تقدر حرارة التخفيف حتى التركيزات الأخرى المطلوبة، ثم يخطط رسم بياني للعلاقة بين التخفيف والتغير الحراري الناتج، ويمر المنحنى البياني الناتج حتى تخفيف لا نهائي (التركيز يساوي تقريباً صفر) ، وحينئذ نحصل على قيمة التغير الحراري الكلي الناتج عن إذابة جزيء جرامي من المذاب في كمية لا نهائية من المذيب.

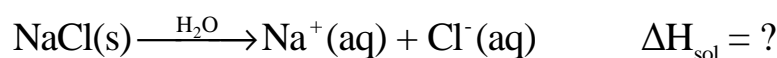
مثال توضيحي :

حرارة إذابة المركبات الأيونية في الماء (مثل NaCl) :

طالما ظل NaCl صلباً فإن أيونات (Na^+ , Cl^-) سوف تظل متماسكة بقوة التجاذب بينهما ولكن عندما تذوب بلورات NaCl في الماء فإن الشبكة الأيونية ثلاثية الأبعاد سوف تتفكك الى وحداتها. وتستقر أيونات (Na^+ , Cl^-) المفردة في المحلول عن طريق التأثير التبادلي مع جزيئات الماء حيث تصبح هذه الأيونات ممهأة.

والإمهاء هي العملية التي يحاط فيها الأيون (أو الجزيئ) بجزيئات الماء. ودور الماء هنا دور عازل الكهرباء أي أن جزيئات الماء تحجب الأيونات (Na^+ , Cl^-) من بعضها البعض وبالتالي تقلل من التجاذب الإليكتروستاتيكي بينهما والذي كان يجبرهما على التماسك في حالة الصلابة.

وتعرف حرارة المحلول بالعملية :



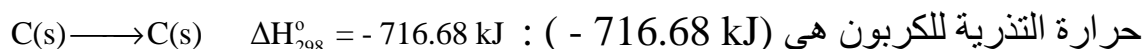
ومن التجربة فإن عملية الإذابة لكلوريد الصوديوم عملية ماصة للحرارة قليلاً لذلك نلاحظ أن الكأس الذي تمت فيه إذابة NaCl صار بارداً بعض الشيء.

٥) حرارة التخفيف

حرارة التخفيف هي "كمية الحرارة التي تنطلق أو تمتص عند تخفيف محلول يحتوي على واحد مول من المذاب في كمية معينة من المذيب وذلك لتقليل التركيز الكلي للمذاب". وإذا كانت عملية الإذابة في الأصل ماصة للحرارة ثم خفف المحلول فإن حرارة إضافية سوف تمتص بواسطة المحلول من المحيط. ويصبح العكس أيضاً بالنسبة للعمليات طاردة الحرارة وبالتالي فإن حرارة إضافية سوف تحرر إذا أضيف المذيب لتخفيف المحلول. مما سبق فإنه ينبغي الحذر في تخفيف المحاليل. فمثلاً حمض الكبريتيك (H_2SO_4) المركز يمثل خطورة كبيرة إذا كان يجب تخفيفه بالماء لأنه يمتلك حرارة تخفيف كبيرة في عملية طاردة للحرارة.

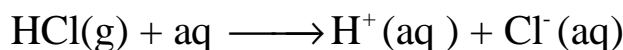
٦) حرارة تكوين ذرات غازية

حرارة تكوين ذرات غازية هي "كمية الحرارة اللازمة للحصول على ذرة غازية من عنصر مستقل. وفي حالة المواد الصلبة، فإن حرارة التذرية تساوي حرارة التسامي. مثال ذلك :

**٧) حرارة تكوين الأيونات في المحلول المائي**

من الممكن حساب حرارة تكوين الأيونات في المحاليل المائية، وجدولة تلك القيم لا استخدامها في حساب حرارة التفاعلات في المحاليل المائية، التي تشمل هذه الأيونات. ولكن هناك مشكلة تتمثل في أننا لا نستطيع قياس حرارة تكوين الأيون المنفرد، لأنه طبقاً لقانون التعادل الكهربائي، لا بد من وجود أيونين على الأقل في أي تفاعل (تفكك) يشمل الأيونات.

فلو اعتبرنا مثلاً : تفاعل إذابة غاز كلوريد الهيدروجين في الماء :



نلاحظ تكون أيونين هما : Cl^- , H^+ .

ولحل هذه المشكلة فلقد تم الاتفاق على اعتبار أن حرارة تكوين أيون الهيدروجين تساوي الصفر :

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_{\text{aq}}^+) = 0$$

وبالتالي يمكن حساب بقية حرارات التكوين للأيونات المختلفة، على أساس أن حرارة التكوين لأيون الهيدروجين تساوي صفراً.

٨ حرارة الهدرجة Heat of Hydrogenation

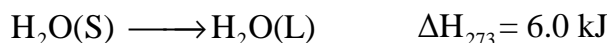
تعرف حرارة الهدرجة بأنها "التغير في الإنثالبي المصاحب، لتحول "مول" واحد من مركب عضوي غير مشبع إلى مركب مشبع بإضافة الهيدروجين".
مثال ذلك : عند هدرجة البنزين السائل بواسطة استخدام غاز الهيدروجين، فإنه يتحول إلى الهكسان الحلقي (المشبع) ويصاحب ذلك انطلاق كمية من الحرارة قدرها (205 kJ) وتعرف كمية الحرارة المنطلقة في هذه الحالة بحرارة هدرجة البنزين، طبقاً للمعادلة التالية :



٩ حرارة الانصهار Heat of Fussion (ΔH_{fus})

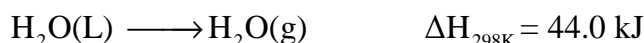
حرارة الانصهار هي "التغير في الإنثالبي الحادث، عند تحول مول واحد من مادة صلبة إلى الحالة السائلة".

مثال ذلك : حرارة انصهار مول واحد من الماء (الصلب) تعادل (6.0 kJ)



(١٠) حرارة التبخر Heat of Vaporization (ΔH_{vap})

حرارة التبخر هي "التغير الحراري المصاحب لتحول مول واحد من مادة سائلة الى الحالة البخارية، عند درجة الحرارة والضغط المعنية". فعلى سبيل المثال : تكون حرارة التبخر لكل مول من الماء عند (298 K) وضغط جوي واحد هي (44.0 kJ):

**(١١) حرارة التسامي Heat of Sublimation (ΔH_{sub})**

حرارة التسامي هي "التغير الحراري المصاحب لتحول مول واحد من مادة صلبة الى الحالة البخارية (الغازية) مباشرة، وهي تساوي مجموع حرارة الإنصهار وحرارة التبخر المقاسة عند درجة الحرارة نفسها.

العوامل المؤثرة على حرارة التفاعل

يعتمد التغير الحراري المصاحب للتفاعل على نوع التفاعل، والظروف التي يتم عندها ذلك التفاعل. ومن أهم العوامل التي تؤثر على حرارة التفاعل :

(١) الظروف التي يحدث عندها التفاعل (حجم ثابت أو ضغط ثابت)

وهذا العامل له أهمية كبيرة في حالة التفاعلات التي تشتمل على غازات. ففي التجارب العملية التي تجرى تحت ضغط ثابت، إما أن يبقى النظام مفتوحاً للجو (معرضاً للضغط الجوي وهو ضغط ثابت)، أو يحدث التفاعل في إناء يبقى عليه الضغط الخارجي ثابتاً. والتغير الحراري لتفاعل يتم عند ضغط ثابت يعزى الى الفرق في المحتوى الحراري (ΔH) بين نواتج التفاعل والمواد المتفاعلة. بينما يعزى التغير الحراري لتفاعل يتم عند حجم ثابت الى الفرق بين مجموع الطاقات الداخلية لنواتج التفاعل ومجموع الطاقات الداخلية للمواد المتفاعلة.

وإذا رمزنا للطاقة الداخلية بالرمز (ΔE) فإن :

الحرارة عند حجم ثابت : $(q_v = \Delta E)$

الحرارة عند ضغط ثابت $(q_p = \Delta H)$

والعلاقة التي تربطهما (كما سنأخذ لاحقاً في فصل التيرموديناميك) هي :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

حيث :

P : الضغط

ΔV : التغير في الحجم

وبالنسبة للتفاعلات التي تشمل على مواد صلبة أو سائلة فقط، فإن التغير في الحجم الذي يصاحب تلك التفاعلات يكون عادة بسيطاً جداً لدرجة أنه يمكن إهماله، أي أن :

$$(\Delta V \approx 0) \text{ (ما لم يكن الضغط كبيراً جداً) } \text{ وحينئذ فإن : } (\Delta H = \Delta E)$$

أما بالنسبة للتفاعلات التي تشتمل على غازات، فإنه في هذه الحالة يكون التغير في الحجم كبيراً ولا يمكن إهماله، وبفرض أن الغاز مثالي فإن :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta E + P(V_2 - V_1)$$

$$\Delta H = \Delta E + \underbrace{PV_2}_{\text{Products}} - \underbrace{PV_1}_{\text{Reactants}}$$

$$\Delta H = \Delta E + n_2RT - n_1RT$$

$$\Delta H = \Delta E + \left(\underbrace{n_2}_{\text{Products}} - \underbrace{n_1}_{\text{Reactants}} \right) RT$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

حيث (Δn) تمثل التغير في أعداد مولات النواتج والمواد المتفاعلة والموجودة في الحالة الغازية فقط.

وعندما يكون ($\Delta n = 0$) (أي عدد المولات النواتج الغازية يساوي عدد مولات المتفاعلات الغازية) فإن : ($\Delta H = \Delta E$)

٢) كمية المواد المتفاعلة

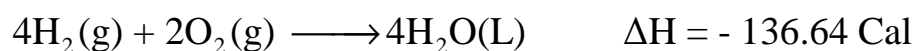
تتناسب حرارة التفاعل (الممتصة أو المنبعثة) تتناسب طردياً مع كميات المواد المتفاعلة ، فكلما زادت أو تضاعفت كميات المواد المتفاعلة ، زادت أو تضاعفت كميات الحرارة الممتصة أو المنطلقة من التفاعل.

مثال توضيحي

عند احتراق (2 mol) من الهيدروجين، فإنه تنطلق كمية حرارة قدرها (68.32 Cal)



أما عند احتراق (4 mol) من الهيدروجين (ضعف الكمية السابقة) فإنه تنطلق كمية حرارة قدرها 136.64 Cal :



أي أن كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق (4 mol) من الهيدروجين تكون ضعف كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق (2 mol) من الهيدروجين. وهذا يؤكد أن حرارة التفاعل تتوقف على كميات المواد المتفاعلة.

٣) الحالة الفيزيائية لكل من المواد المتفاعلة والنتيجة

لقد وجد أن الحالة الفيزيائية للمادة سواء كانت متفاعلة أو ناتجة لها تأثير كبير على التغير الحراري الحادث والمصاحب للتفاعل.

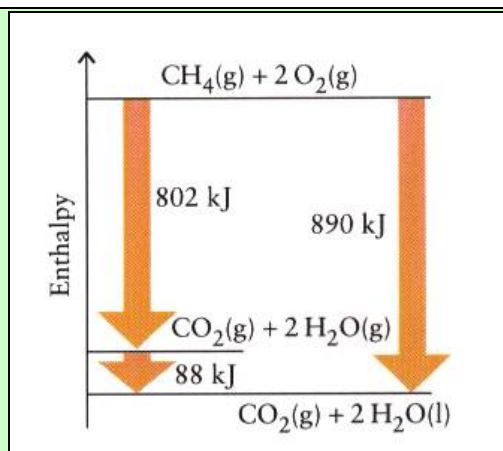
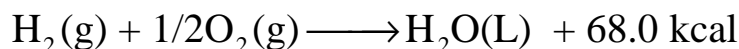
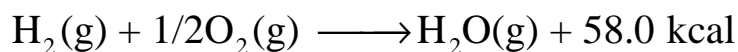


Fig. 7 : This diagram shows how the value of the reaction enthalpy depends on the physical states of a product. When water is produced as a vapor rather than as a liquid in the combustion of methane, 88 kJ remains stored in the system for every 2 mol H₂O produced.

مثال توضيحي

عند تفاعل غاز الأكسجين وغاز الهيدروجين لتكوين الماء في الحالة السائلة، تتصاعد كمية من الحرارة أكبر من تلك المنطلقة عند تكوين الماء في الحالة الغازية كما يتضح من المعادلات التالية:



حيث استهلك الفرق بينهما في تحويل الماء المتكون من حالته السائلة إلى الحالة الغازية. وكذلك تختلف حرارة احتراق الكبريت المعيني عن حرارة احتراق الكبريت المنشوري، والفرق بينهما عبارة عن حرارة تحويل الكبريت المعيني إلى المنشوري، أو العكس.

٤) الحرارة النوعية للمواد أو السعة الحرارية :

لا يقتصر امتصاص الحرارة على التغيرات الفيزيائية والكيميائية فقط، بل في رفع درجات الحرارة أيضاً.

وتعرف **الحرارة النوعية لمادة بأنها** " كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة". وبما أن الحسابات في العادة تجرى على أساس الأوزان الجزيئية الجرامية (المولات) فمن الملائم استعمال السعة الحرارية الجزيئية، وهي عبارة عن الحرارة النوعية مضروبة في الوزن الجزيئي للمادة.

وتعرف **السعة الحرارية الجزيئية بأنها** : "كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جزيء جرامي واحد من المادة درجة مئوية واحدة عند درجة الحرارة المعطاة". ووحدة السعة الحرارية هي (Cal/mol °C) أو (J/mol °C).

ويمكن التعبير عن السعة الحرارية رياضياً كما يلي :

$$C = \frac{q}{dT}$$

ويمكن تعيين السعة الحرارية الجزيئية (المولية) عند حجم ثابت أو ضغط ثابت. فإذا سخنت المادة تحت ظروف يظل عندها حجمها ثابتاً، فإن السعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت (C_V) يمكن التعبير عنها رياضياً كما يلي :

$$C_V = \frac{q_v}{dT} = \left| \frac{\partial E}{\partial T} \right|_v = \frac{\Delta E}{dT}$$

أما السعة الحرارية عند ضغط ثابت (C_P) فهي تساوي :

$$C_P = \frac{q_p}{dT} = \left| \frac{\partial E}{\partial T} \right|_p = \frac{\Delta H}{dT}$$

ولا تحوي السعة الحرارية عند الحجم الثابت (C_V) إلا الحرارة الممتصة في زيادة الطاقة الداخلية.

أما السعة الحرارية عند ضغط ثابت (C_P) فهي أكثر من (C_V) لأنها تحوي بالإضافة الى هذه الحرارة مقدار الشغل المبذول في التمدد. وبالتالي فإن السعة الحرارية عند ضغط ثابت (C_P) أكبر من السعة الحرارية عند حجم ثابت (C_V) بمقدار كمية الشغل المبذول في التمدد عندما ترتفع درجة الحرارة بمقدار درجة مئوية واحدة. وبعبارة أخرى ، فإنه عند ضغط ثابت، يلزم لرفع درجة حرارة كتلة معينة من المادة، كمية أكبر من الحرارة أكبر من تلك التي تلزم عند حجم ثابت. وبالنسبة لمول واحد من غاز، نجد أن :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

وبالقسمة على ΔT فإن المعادلة السابقة تصبح :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$\frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta E}{\Delta T} + \frac{P\Delta V}{\Delta T}$$

وحيث أن : $\left(C_V = \frac{\Delta E}{\Delta T} \right)$, $\left(C_P = \frac{\Delta H}{\Delta T} \right)$ فإن :

$$\frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta E}{\Delta T} + \frac{P\Delta V}{\Delta T}$$

$$C_P = C_V + \frac{P\Delta V}{\Delta T}$$

ومن قانون الغاز المثالي لمول واحد من الغازات فإن :

$$P\Delta V = R\Delta T$$

$$\frac{P\Delta V}{\Delta T} = R$$

$$C_p = C_v + \frac{P\Delta V}{\Delta T}$$

$$C_p = C_v + R$$

$$C_p - C_v = R$$

و R هو ثابت الغازات العام ($R = 1.987 \text{ Cal/mol K} = 8.314 \text{ J/mol K}$)
أي أن السعة الحرارية لمول واحد من غاز مثالي عند ضغط ثابت تكون أكبر من قيمة
السعة الحرارية له عند حجم ثابت بمقدار R .
ويرمز للنسبة C_p/C_v بالرمز " γ " أي أن :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

مثال (٣٤)

إذا علمت أن ($R = 1.987$) وقيمة C_v للغازات أحادية الذرية تساوي 2.98 فاحسب:

(أ) C_p (ب) γ

الحل

(أ)

$$C_p = C_v + R$$

$$C_p = 2.980 + 1.987$$

$$C_p = 4.967$$

(ب)

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

$$\gamma = \frac{4.967}{2.98} = 1.67$$

قياس حرارة التفاعل : Heat of Reaction Measurement

التغيرات الحرارية نتيجة لا حترق أي مادة تقاس عند حجم ثابت، وذلك باستخدام ما يسمى المسعر (Calorimeter) (مسعر القنبلة) (Bomb Calorimeter). فالمسعر الحراري جهاز يستخدم لقياس التغيرات الحرارية (كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة) المصاحبة للتفاعلات الكيميائية. ويتحدد نوع المسعر الحراري المطلوب استخدامه تبعاً لنوع التفاعل الكيميائي المدروس، بمعنى إذا كان التفاعل يتم عند ضغط ثابت أم يتم عند حجم ثابت. ومسعر القنبلة يستخدم لقياس الحرارة المنطلقة في أثناء عمليات الاحتراق.

وصف جهاز المسعر

- يتكون المسعر الحراري عادة – كما هو موضح بالأشكال (٨ – ١٢) من :
- (١) إناء خارجي معزول عزلاً حرارياً جيداً حتى يمنع تسرب الحرارة من داخل أو خارج هذا الإناء. وتوضع في هذا الإناء الخارجي كمية معينة من الماء معلومة الوزن بدقة، حيث يغمر به الوعاء الذي سيتم به التفاعل.
 - (٢) مقياس لدرجة الحرارة.
 - (٣) مصدر للإشعال.
 - (٤) محرك.

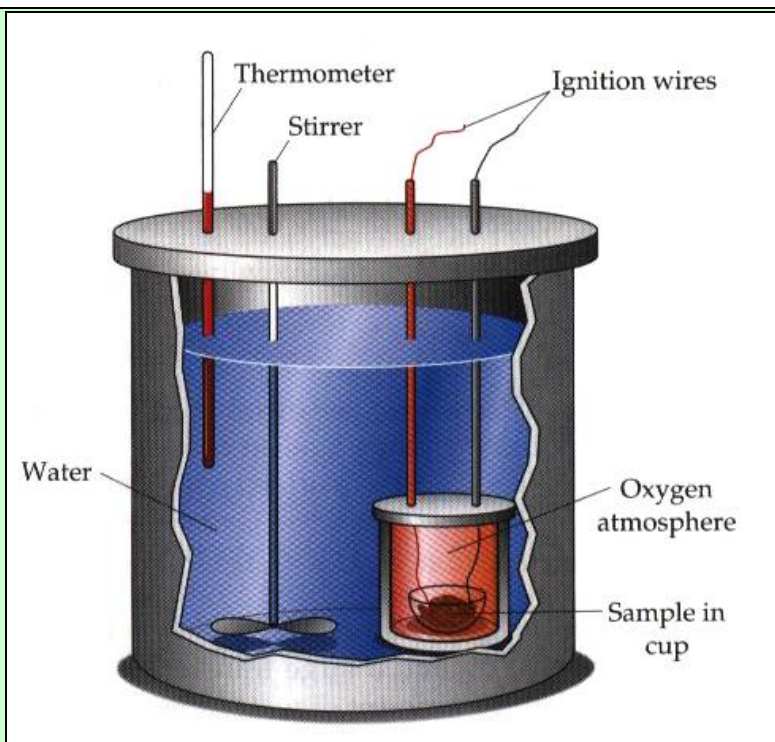
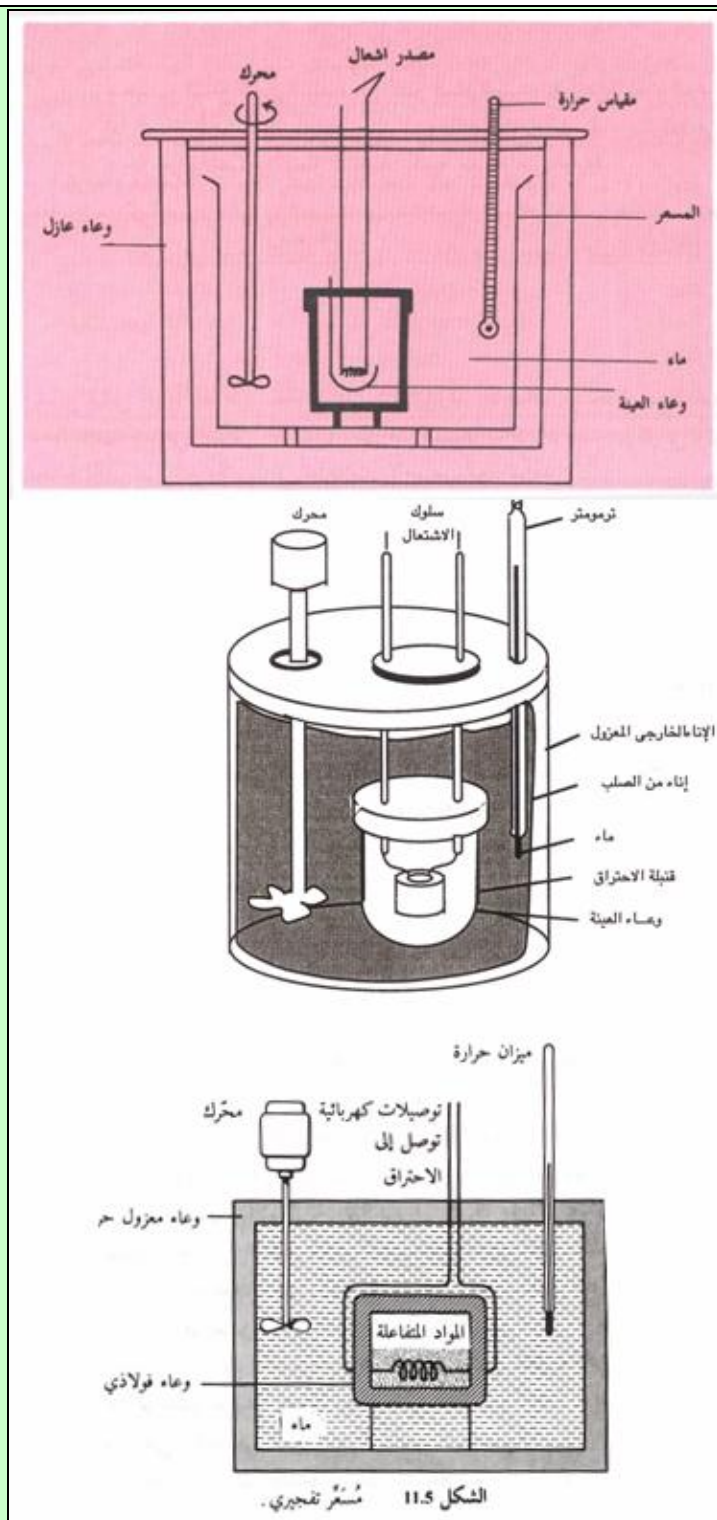


Fig. 8 : Diagram of a bomb calorimeter for measuring the heat evolved at constant volume (ΔE) in a combustion reaction. The reaction is carried out inside a steel bomb, and the heat evolved is transferred to the surrounding water, where the temperature rise is measured.



شكل (٩) : المسعر المستخدم لقياس حرارة التفاعل عند حجم ثابت

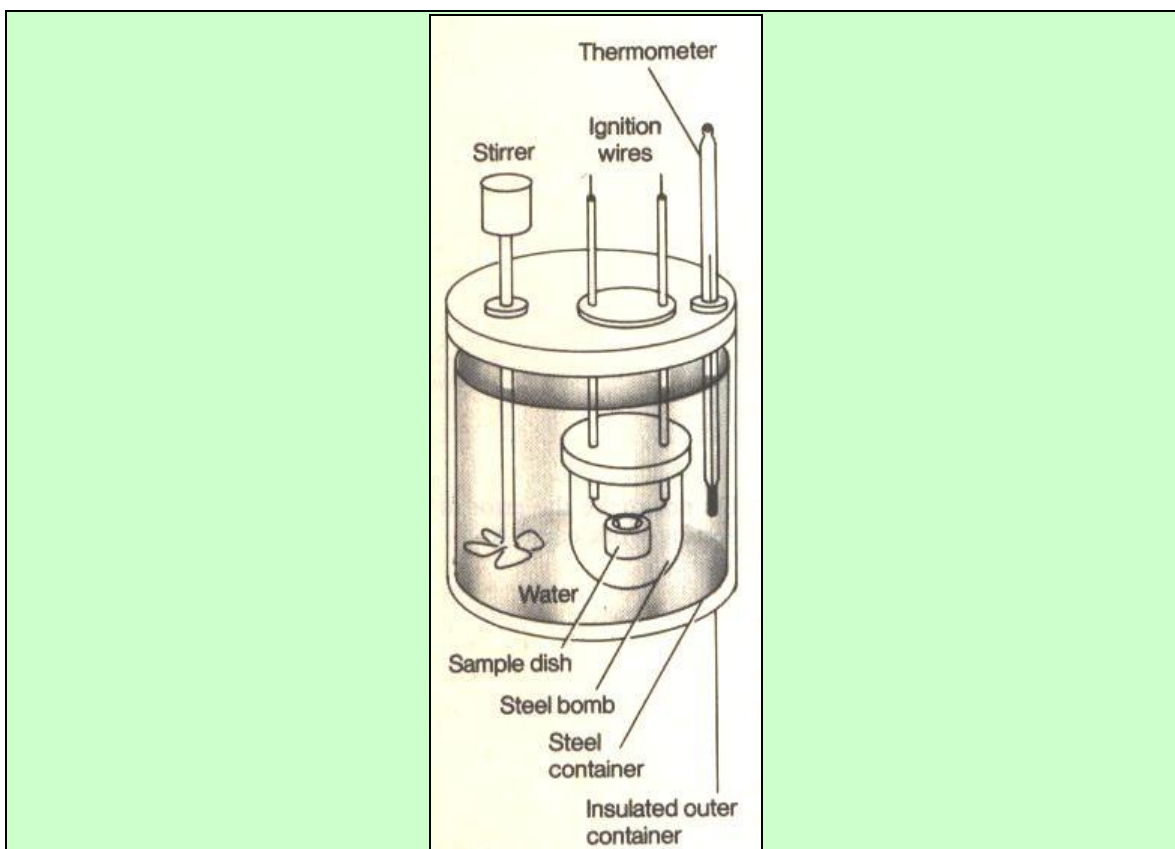


Fig. 10 : A bomb calorimeter measures the amount of heat evolved or absorbed by a reaction occurring at constant volume.

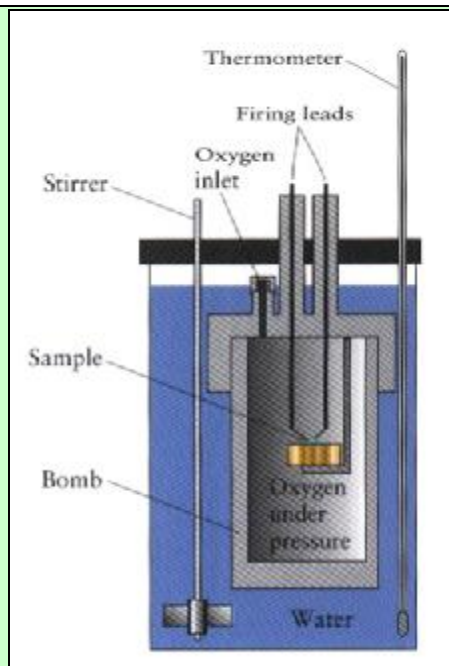


Fig. 11 : A bomb calorimeter. The combustion is initiated with an electrical fuse. Once the reaction has begun, energy is released as heat that spreads through the walls of the bomb into the water. The heat released is proportional to the temperature change of the entire calorimeter assembly.

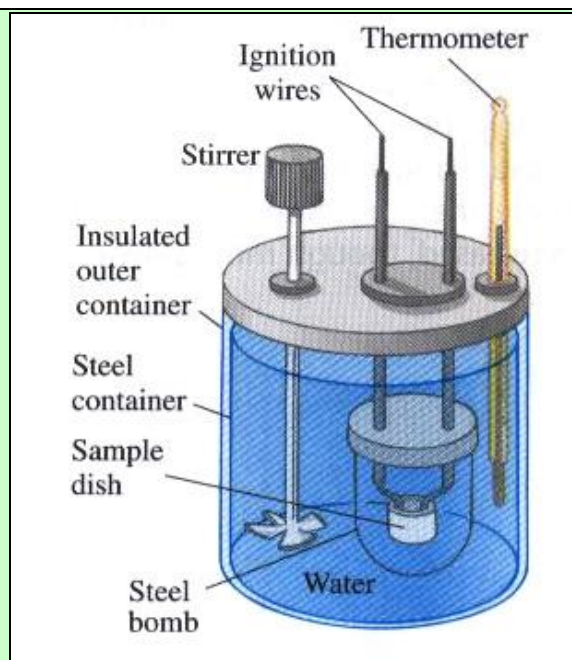


Fig. 12 : A bomb calorimeter measures q_v , the amount of heat given off or absorbed by a reaction occurring at constant volume. The amount of energy introduced via the ignition wires is measured and taken into account.

لكن كيف تقاس الحرارة المنطلقة نتيجة لاحتراق مادة ما في المسعر؟

الخطوات :

(١) توزن كمية معينة بدقة من المادة المتفاعلة (المراد قياس حرارة احتراقها) وتوضع في وعاء التفاعل.

(٢) يملأ وعاء التفاعل بغاز الأكسجين تحت ضغط عال.

(٣) يوضع وعاء التفاعل في الوعاء المعزول.

(٤) يغمر وعاء التفاعل (المسعر) بكمية معينة من الماء موزونة بدقة والذي يوضع في وعاء معزول عزلاً تاماً.

(٥) يحرك الماء بمقلب (محرك) (Stirrer) من أجل أن تكون درجة حرارة الماء متجانسة مع بقية أجزاء المسعر.

(٦) تسجل درجة حرارة المجموعة الابتدائية (درجة حرارة العينة) ولتكن (t_1) .

(٧) يبدأ التفاعل (عملية الإحتراق) بواسطة مصدر الإشعال أو بالتسخين الكهربائي للمادة (سلك كهربائي مغموس في المادة).

(٨) تمتص الحرارة المنطلقة نتيجة للتفاعل من قبل المسعر ومكوناته وترتفع درجة حرارة المجموعة ثم تسجل درجة الحرارة النهائية (t_2) .

(٩) حيث أن كلاً من الماء والمسعر يمتص الحرارة فإن السعة الحرارية الكلية (C_t) تساوي مجموع السعة الحرارية للمسعر والماء أي أن :

$$C_{\text{total}} = C_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{cal}}$$

$C_{\text{H}_2\text{O}}$: السعة الحرارية للماء وتحسب من كتلة الماء المستخدم وحرارة الماء النوعية كما سبق شرحه.

C_{cal} : السعة الحرارية للمسعر، وتقدر عملياً وذلك بقياس الزيادة في درجة حرارة المسعر نتيجة تسخينه بكمية معروفة من الحرارة.

١٠ كمية الحرارة المنطلقة في التجربة (q) تحسب من السعة الحرارية الكلية (C_t) ومن الزيادة في درجة الحرارة ($t_2 - t_1$) باستخدام المعادلة :

$$q = C_t \Delta t$$

C_t : السعة الحرارية الكلية.

و $\Delta t = t_2 - t_1$ الفرق في درجة الحرارة.

ملحوظة :

كمية الحرارة المصاحبة للتفاعل الكيميائي التي وضحنا كيفية تعيينها وحسابها فيما سبق تنتج عن تفاعل يتم في إناء مغلق، يبقى الحجم ثابتاً طوال فترة التفاعل، حيث لا يكون هناك مجال لعمل أي شغل، أي أن ($work = 0$) ، ويرمز لكمية للتغير الحراري المصاحب للتفاعلات التي تتم عند حجم ثابت بالرمز " q_v ".

ويمكن أن ينتج هذا التغير الحراري عن تفاعل يتم في أنية مفتوحة، معرضة للضغط الجوي، بمعنى أن يبقى الضغط ثابتاً طوال فترة التفاعل، ويرمز للتغير الحراري في هذه الحالة بالرمز " q_p ".

والحرارة المنطلقة من تفاعلات كيميائية تجري تحت ضغط ثابت، يمكن إرجاعها إلى التغير فيما يسمى بالمحتوى الحراري أو الإنثالبي (Enthalpy). ولقد أشرنا إليه في جزء سابق وبيننا أن لكل مادة نقية إنثالبي محدد عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة، وأنه في أي تفاعل كيميائي يمكن التعبير عن التغير في المحتوى الحراري (ΔH) من خلال الفرق بين المحتوى الحراري للمواد المتفاعلة والمحتوى الحراري للنواتج.

وبينا أن :

في حالة التفاعلات التي تنطلق منها حرارة، يكون المحتوى الحراري (الإنثالبي) للنواتج أقل من المحتوي للحراري للمتفاعلات وبالتالي فإن المحتوى الحراري ذا قيمة سالبة:

$$(\Delta H = -)$$

أما في حالة التفاعلات التي تمتص حرارة، يكون المحتوى الحراري للنواتج أكبر من المحتوى الحراري للمتفاعلات، وعندها فإن المحتوى الحراري ذا قيمة موجبة ($\Delta H = +$)

مثال (٣٥)

أجري تفاعل كيميائي في مسعر حراري، يحتوي على 1.2 Kg من الماء، فارتفعت درجة الحرارة من 20 °C إلى 25 °C ، احسب كمية الحرارة الناتجة عن التفاعل. علماً بأن السعة الحرارية للمسعر هي 2.21 kJ/°C والحرارة النوعية للماء هي 4.184 J/g . °C

الحل

يمكن حل هذه المسألة بالعلاقة التالية :

$$q = C_t \Delta t$$

وبما أن التفاعل طارد للحرارة فإننا نضع الإشارة سالبة:

$$q = - (C_t \Delta t)$$

للدلالة أن التفاعل طارد للحرارة.

وبالتعويض في هذه العلاقة :

$$q = - (C_t \Delta t)$$

$$q = - \left[(C_{H_2O} + C_{Cal}) (t_2 - t_1) \right]$$

$$q = - \left[\left((S \times m)_{H_2O} + (C_{Cal}) \right) (t_2 - t_1) \right]$$

$$q = - \left[\left((4.184 \text{ J/g}^\circ\text{C} \times (1.2 \times 10^3 \text{ g}) + (2.21 \times 10^3 \text{ J/}^\circ\text{C})) \right) (25 - 20) \right]$$

$$q = - \left[(7230.8) \times (5) \right]$$

$$q = - 36154 \text{ J}$$

$$q = - 36.154 \text{ kJ}$$

ويمكن حل هذه المسألة بطريقة أخرى، وهي أن حرارة التفاعل (q) تساوي كمية الحرارة

التي امتصها المسعر زائداً كمية الحرارة التي امتصها الماء أي أن: $q = - (q_{H_2O} + q_{Cal})$

وبالتالي نعوض فيها كما يلي :

$$q = - [q_{H_2O}] + [(q_{Cal})]$$

$$q = -[S \times m (t_2 - t_1)] + [C_{Cal} (t_2 - t_1)]$$

$$q = -[(4.184 \text{ J/g}^\circ\text{C}) \times (1.2 \times 10^3 \text{ g}) \times (25 - 20^\circ\text{C})] + [(2.21 \times 10^3 \text{ J}^\circ\text{C})(25 - 20)]$$

$$q = - ([25104] + [11050])$$

$$q = - 36154 \text{ J}$$

$$q = - 36.154 \text{ kJ}$$

مثال (٣٦)

يستخدم مسعر القنبلة لقياس الحرارة المنطلقة من احتراق الجلوكوز ($C_6H_{12}O_6$) فإذا

وضعت (3 g) من الجلوكوز في المسعر المملوء بالأكسجين تحت ضغط، والذي يحتوي

(1.5 Kg) من الماء، وكانت درجة الحرارة الابتدائية هي (19°C).

احترق الخليط المتفاعل بالتسخين الكهربائي بالسلك. وسبب التفاعل زيادة في درجة حرارة

المسعر ومحتوياته الى (25.5°C)، فإذا علمت أن السعة الحرارية للمسعر هي (2.21

$\text{kJ/}^\circ\text{C}$)

احسب كمية الحرارة المنطلقة عند حرق مول واحد من الجلوكوز (علماً بأن الحرارة

النوعية للماء هي ($4.184 \text{ J/g }^\circ\text{C}$).

الحل

باتباع نفس الخطوات في المسألة السابقة فإن كمية الحرارة الناتجة من حرق (3 g) من

الجلوكوز

$$q = - 55159 \text{ J}$$

$$q = - 55.159 \text{ kJ}$$

وبالتالي فإن كمية الحرارة المنطلقة من مول واحد والذي يعادل :

$$M_w (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = (6 \times 12) + (12 \times 12) + (6 \times 16) = 180 \text{ g/mol}$$

(180 g/mol) يمكن حسابه على النحو التالي :

$$3 \text{ g} \longrightarrow - 55.159 \text{ kJ}$$

$$180 \text{ g} \longrightarrow q$$

$$q = \frac{- 55.159 \text{ kJ} \times 180 \text{ g mol}^{-1}}{3 \text{ g}}$$

$$q = - 3309.54 \text{ kJ/mol}$$

مثال (٣٧)

إذا احترق (1.435 g) من مركب النفثالين (C_{10}H_8) في مسعر عند حجم ثابت يحتوي على (2000 g) من الماء فإن درجة الحرارة ترتفع من (20.17°C) الى (25.84°C) فإذا علمت أن السعة الحرارية للمسعر (C_{cal}) تساوي ($1.80 \text{ kJ}/^\circ\text{C}$) والحرارة النوعية للماء ($4.184 \text{ kJ/g } ^\circ\text{C}$) ، والكتل الذرية ($\text{C} = 12, \text{H} = 1$) فاحسب :
 أ) الحرارة المنطلقة نتيجة الاحتراق. ب) الحرارة المنطلقة نتيجة احتراق مول واحد من النفثالين.

الحل

أ) لحساب كمية الحرارة المنطلقة من احتراق 1.435 g من النفثالين نتبع العلاقة :
 كمية الحرارة المفقودة نتيجة الإحتراق = - (كمية الحرارة المكتسبة من قبل المسعر والماء).

$$q = - (q_{H_2O} + q_{Cal})$$

$$q = - [(S \cdot m \cdot \Delta t) + (C_{cal} \Delta t)]$$

$$q = - \left\{ \left[(4.184 \text{ J/g } ^\circ\text{C}) \times (2000 \text{ g}) \times (25.84 - 20.17 \text{ } ^\circ\text{C}) \right] + \left[(1.80 \times 10^3 \text{ J/} ^\circ\text{C}) (25.84 - 20.17) \right] \right\}$$

$$q = - [47446.56 + 10206]$$

$$q = - 57652.56 \text{ J}$$

$$q = - 57.65 \text{ kJ}$$

وهذه القيمة ($q = - 57.65 \text{ kJ}$) ناتجة من احتراق (1.435 g) من النفثالين.

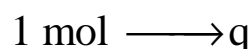
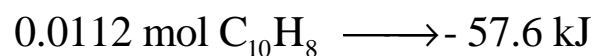
(ب) ولحساب كمية الحرارة المنطلقة من احتراق مول واحد من النفثالين كان لازماً تحويل كمية النفثالين السابقة (1.435 g) الى مولات باستخدام العلاقة التالية :

$$n_{C_{10}H_8} = \frac{m_{C_{10}H_8}}{Mw_{C_{10}H_8}}$$

$$n_{C_{10}H_8} = \frac{1.435 \text{ g}}{(10 \times 12 + 8 \times 1) \text{ g mol}^{-1}}$$

$$n_{C_{10}H_8} = \frac{1.435 \text{ g}}{128 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0112 \text{ mol}$$

وهذه الكمية من المولات (0.0112 mol) عند احتراقها ينتج عنها (57.65 kJ) وبالتالي فإن كمية الحرارة المنطلقة نتيجة مول واحد من النفثالين يمكن حسابها بإجراء التناسب التالي:

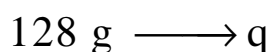
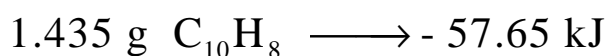


$$q = \frac{- 57.65 \text{ kJ} \times 1 \text{ mol}}{0.0112 \text{ mol}}$$

$$q = - 5147.32 \text{ kJ}$$

إذاً فكمية الحرارة الناتجة من احتراق مول واحد من النفثالين تساوي
 $(- 5.14 \times 10^3 \text{ kJ})$

ويمكن حساب كمية الحرارة الناتجة بالتعبير عن كمية مول من النفثالين بالجرامات حيث
 كتلة مول واحد من النفثالين تساوي 128 g ، إذاً :



$$q = \frac{- 57.65 \text{ kJ} \times 128 \text{ g}}{1.435 \text{ g}}$$

$$q = - 5142.3 \text{ kJ}$$

مثال (٣٨)

احترق 0.01 mol من الهيدرازين N_2H_4 في مسعر عند حجم ثابت يحتوي على
 2000 g من الماء فإن درجة الحرارة ترتفع من 20.1°C إلى 23.3°C ، فإذا علمت أن
 السعة الحرارية للمسعر تساوي $1.6 \text{ kJ}/^\circ\text{C}$ فاحسب :

(أ) كمية الحرارة المنطلقة نتيجة الاحتراق

(ب) كمية الحرارة المنطلقة نتيجة احتراق مول واحد من الهيدرازين.

الكتل الذرية (H = 1, N = 14)، الحرارة النوعية للماء $(4.184 \text{ J/g } ^\circ\text{C})$.

الحل

الجواب النهائي :

- (أ) كمية الحرارة المنطلقة نتيجة الاحتراق لـ (0.01 mol) تساوي $- 31897.6 \text{ J}$
 (ب) كمية الحرارة المنطلقة نتيجة احتراق مول من الهيدرازين تساوي $- 3189760 \text{ J}$

مثال (٣٩)

إذا احترق جرام واحد من الميثان CH_4 في جو من الأكسجين في مسعر عند حجم ثابت وكان المسعر يحتوي على 1200 g من الماء فإن درجة الحرارة ترتفع من 20°C إلى 30°C فإذا علمت أن السعة الحرارية للمسعر تساوي $840 \text{ J/}^\circ\text{C}$ والحرارة النوعية للماء $4.184 \text{ J/g }^\circ\text{C}$

- (أ) احسب الحرارة المنطلقة نتيجة الاحتراق
(ب) احسب الحرارة المنطلقة نتيجة احتراق مول واحد من الميثان.

الحل

- (أ) الحرارة المنطلقة نتيجة الاحتراق لجرام واحد من الميثان = 58608 J -
(ب) الحرارة المنطلقة نتيجة احتراق مول واحد من الميثان = 937728 J -

مثال (٤٠)

أخذت عينة من المغنسيوم Mg كتلتها 0.1375 g في مسعر سعته الحرارية $1769 \text{ J/}^\circ\text{C}$ ، فإذا كان المسعر يحتوي على 300 g ماء وكان الارتفاع في درجة الحرارة 1.126°C

احسب كمية الحرارة الناتجة من احتراق مول من المغنسيوم بوحدة الكيلو جول.

$$4.184 \text{ J/g }^\circ\text{C} = \text{الحرارة النوعية للماء}$$

$$24 = \text{الكتلة الذرية للمغنسيوم}$$

الحل

$$\text{الجواب : } q = - 246.69 \text{ kJ}$$

مثال (٤١)

0.5 g من مادة عضوية وزنها الجزيئي 128 g/mol احترقت في مسعر عند حجم ثابت سعته الحرارية 1.6 kJ/°C يحتوي على 1200 g من الماء فارتفعت درجة الحرارة من 25.3°C إلى 27.4 °C فإذا علمت أن الحرارة النوعية للماء تساوي 4.184 J/g °C احسب :

(أ) الحرارة المنطلقة نتيجة الاحتراق

الجواب : 13903.68 J

(ب) الحرارة المنطلقة نتيجة احتراق مول واحد من المادة العضوية

الجواب : 3559342.08 J = 3559.3 kJ

مثال (٤٢)

إذا علمت أن حرارة احتراق النفثالين $C_{10}H_8$ هي 1232 kcal/mol ، فاحسب الارتفاع في درجة حرارة 1.025 kg ماء موضوعة في مسعر إذا أحرقنا 0.242 g من النفثالين، بفرض أن الحرارة الناتجة استخدمت لرفع درجة حرارة الماء فقط. علماً بأن الكتل الذرية : (H = 1, C = 12, O = 16) الحرارة النوعية للماء تساوي (1 cal/g °C)

الحل

نحسب أولاً كمية الحرارة الناتجة من احتراق 0.242 g من النفثالين بعد تحويلها الى مولات :

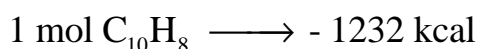
$$n_{C_{10}H_8} = \frac{m_{C_{10}H_8}}{Mw_{C_{10}H_8}}$$

$$n_{C_{10}H_8} = \frac{0.242 \text{ g}}{(10 \times 12 + 8 \times 1)}$$

$$n_{C_{10}H_8} = \frac{0.242}{128}$$

$$n_{C_{10}H_8} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

وبالتالي فإن :



$$\Delta H = \frac{(1.9 \times 10^{-3} \text{ mol}) \times (- 1232 \text{ kCal})}{1 \text{ mol}}$$

$$\Delta H = - 2.34 \text{ kCal}$$

وكمية الحرارة هذه امتصت من قبل الماء أي :

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

$$2.34 \times 10^3 \text{ Cal} = (1 \text{ Cal/g } ^\circ\text{C}) \times (1.025 \times 10^3 \text{ g}) \Delta t$$

$$\Delta t = \frac{2.34 \times 10^3 \text{ Cal}}{(1 \text{ Cal/g } ^\circ\text{C}) \times (1.025 \times 10^3 \text{ g})} = 2.283 \text{ } ^\circ\text{C}$$

قياس حرارة التفاعل (غير الإحتراق) عند ضغط ثابت

هل يمكن قياس حرارة التفاعل نتيجة تفاعل كيميائي غير الإحتراق؟

نعم يمكن قياس حرارة تفاعل كيميائي غير الإحتراق (مثل تفاعلات الأحماض والقواعد) باستخدام مسعر عند ضغط ثابت (شكل ١٣، ١٤، ١٥).

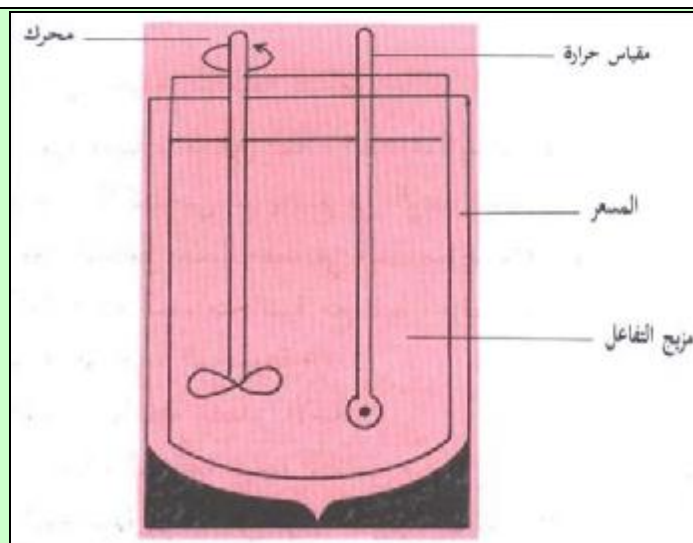
وبما أن القياسات تجرى عند ضغط ثابت (الضغط الجوي) فإن التغير في الحرارة (q) يساوي التغير في الإنثالبي :

$$q_p = \Delta H$$

والجدول التالي يبين قيم التغير في الإنثالبي لبعض التغيرات الكيميائية والفيزيائية عند ضغط ثابت.

جدول (٤) : حرارة التفاعل عند ضغط ثابت لبعض التغيرات الكيميائية والفيزيائية

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



شكل (١٣) مسعر يستخدم لقياس حرارة التفاعل عند ضغط ثابت

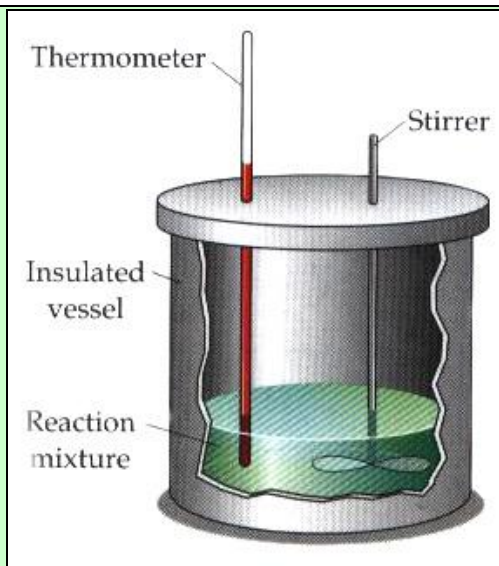


Fig. 14 : A calorimeter for measuring the heat flow in a reaction constant pressure (ΔH). The reaction takes place inside an insulated vessel outfitted with a loose-fitting top, a thermometer, and a stirrer. Measuring the temperature change that accompanies the reaction makes it possible to calculate (ΔH)

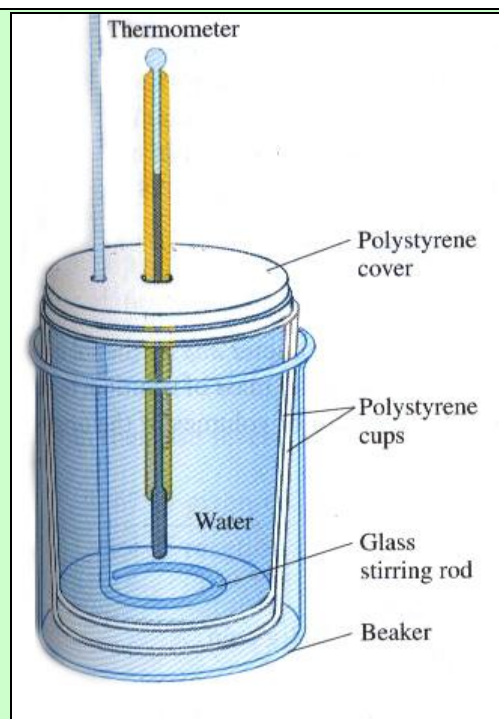


Fig. 15 : A coffee-cup calorimeter. The stirring rod is moved up and down to ensure thorough mixing and uniform heating of the solution during reaction. The polystyrene walls and top provide insulation so that very little heat escapes. This kind of calorimeter measures q_P , the heat transfer due to a reaction occurring at constant pressure.

مثال (٤٣)

إذا وضع (100 ml) من حمض الهيدروكلوريك (HCl) تركيزه (0.5 M) مع (100 ml) من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) تركيزه (0.5 M) في مسعر عند ضغط ثابت سعته الحرارية (3335 J/ °C) ، وكانت درجة حرارة المزيج الابتدائية تساوي (22.5 °C) والنهائية تساوي (24.9 °C)، فاحسب التغير في إنثالبي التفاعل على افتراض أن الكثافة والحرارة النوعية للمحلول تساوي الكثافة والحرارة النوعية للماء.

الحل

كثافة المحلول = كثافة الماء = 1 g/ ml

الحرارة النوعية للمحلول = الحرارة النوعية للماء = 4.184 J/g °C

ولحساب كتلة المحلول (m_{sol}) من الكثافة نتبع العلاقة :

$$d_{sol} = \frac{m_{sol}}{V_{sol}}$$

$$m_{sol} = d_{sol} \times V_{sol}$$

$$m_{sol} = (1 \text{ g ml}^{-1}) \times (200 \text{ ml}) = 200 \text{ g}$$

ولحساب كمية الحرارة الناتجة من التعادل نتبع العلاقة :

$$q = - (q_{sol} + q_{cal})$$

$$q = - \left[(S \cdot m \cdot \Delta t)_{sol} + (C \cdot \Delta t)_{cal} \right]$$

$$q = - \left[(4.184 \text{ J/g } ^\circ\text{C}) \times (200 \text{ g}) \times (24.9 - 22.5) + (3335 \text{ J/}^\circ\text{C}) \times (24.9 - 22.5) \right]$$

$$q = - [2008.32 + 8004]$$

$$q = - 10012.32 \text{ J}$$

$$q = - 10.01 \text{ kJ}$$

قانون هيس للحاصل الحراري الثابت
Hess's Law of Constant Heat Sum

يعترض الكيميائيين بعض الصعاب أحياناً حينما يودون إيجاد الأنتالبي للتفاعلات، فقد تكون هذه التفاعلات سهلة جداً للدرجة التي يصعب معها دراستها أو تنتج بعض المركبات الغير مطلوبة نتيجة للتفاعلات الجانبية.

يستخدم قانون هيس لحساب كمية الحرارة المصاحبة حيث يتعذر قياسها مخبرياً بسبب :

- (١) بطء شديد للتفاعل بحيث تتعذر دراسته.
- (٢) أو حدوث تفاعلات جانبية تنتج مواد غير مرغوب فيها بجانب المواد المطلوبة.

نص قانون هيس :

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

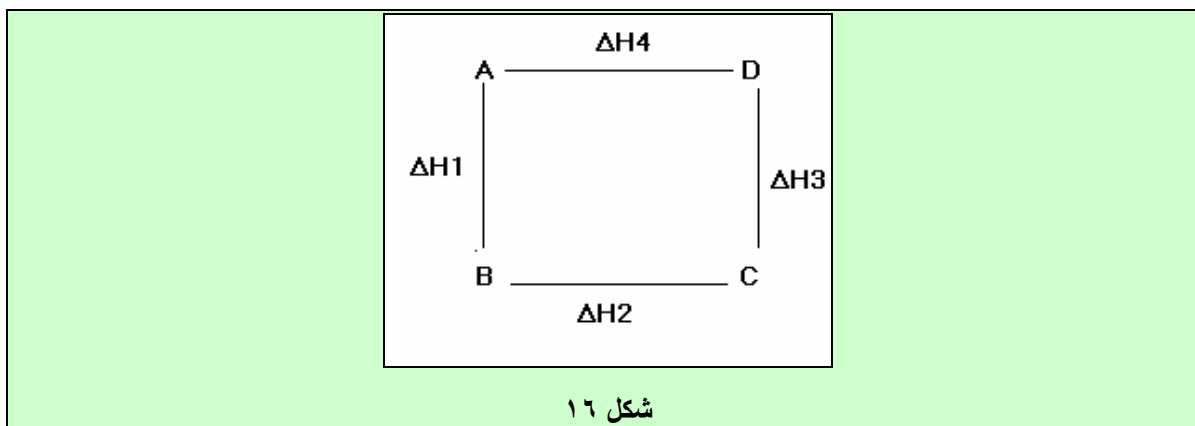
ويمكن أن يصاغ القانون أيضاً كما يلي :

"عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة، فإن التغير في الإنثالبي (ΔH) لأي تفاعل كيميائي مقدار ثابت، سواء تم هذا التفاعل في خطوة واحدة أو مجموعة خطوات، بشرط أن تكون المواد المتفاعلة والنواتج هي نفسها في كل حالة".
وهذا يتفق مع كون التغير في الإنثالبي تابع للحالة (أي أن قيمته لا تعتمد على المسار الذي يسلكه التفاعل وإنما تعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية).

س) وضح كيف أن التغير في الإنثالبي (ΔH) تابع للحالة (قيمتة لا تعتمد على

المسار)؟

من الشكل :



شكل ١٦

ΔH_4 تمثل الإنثالبي لتكون (D) مباشرة من (A)

وطبقاً لقانون هيس فإن :

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

وإذا جمع الإنثالبي ابتداءً من (A) عبر (B)، (C)، (D) ثم إلى (A) مرة أخرى يجب أن يساوي صفرًا حسب قانون حفظ الطاقة :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + (-\Delta H_4) = 0$$

لأن ΔH_4 تساوي مجموع $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ وفقاً لقانون هيس.

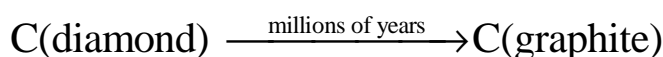
أهمية قانون هيس :

(١) يمكن من خلاله حساب تغيرات الإنثالبي لتفاعلات لا يمكن إجراؤها في المختبر بسبب بطئها الشديد.

(٢) يمكن استخدامه لحساب التغير في الإنثالبي للتفاعلات التي فيها نواتج جانبية.

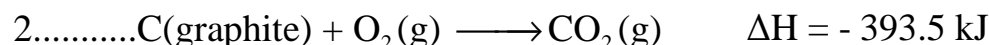
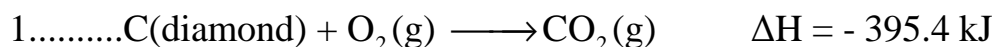
مثال توضيحي لأهمية قانون هيس:

(١) يشكل الجرافيت (C graphite) والماس (C diamond) الشكلان المتآصلان للكربون، ونجد أن الجرافيت (الفحم) هو الشكل المستقر أكثر تحت ظروف الضغط الجوي العادية، ولكن تجار الألماس لا يشعرون بأي قلق بشأن أحجارهم الكريمة لأن عملية تحولها (أي الألماس) إلى جرافيت تأخذ ملايين السنين.



وبالتالي فإنه من الصعوبة بمكان عملياً قياس التغير في الإنثالبي للتفاعل السابق بسبب الزمن الذي يستغرقه. ولكن قانون هيس يمدنا بالحل للتغلب على هذه المعضلة.

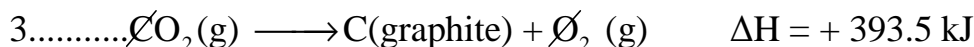
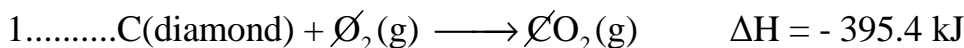
نعلم أن التغير في المحتوى الحراري لكل من التفاعلين الآتيين يمكن قياسه على حدة :



إذا عكسنا المعادلة (2) نحصل على :

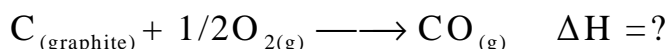


وبجمع المعادتين (1, 3) نحصل على المعادلة المطلوبة :



إذاً يحدث تحول الماس الى جرافيت في عملية طاردة للحرارة.

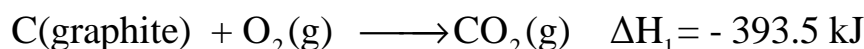
(٢) يستحيل حساب التغير في الإنثالبي المصاحب لتكون أول أكسيد الكربون (CO) عملياً من عناصره الأولية : الكربون والأكسجين.



حيث أنه يستحيل حرق (C) في جو من الأكسجين (O₂) دون أن يتكون (CO₂) بالإضافة الى (CO).

إذاً فكيف يمكن حساب التغير في الإنثالبي لتكوين CO من عناصره الأولية؟
والجواب :

(١) تحسب الحرارة المنطلقة نتيجة احتراق الكربون احتراقاً كاملاً ليعطي CO₂ :



(٢) تحسب الحرارة المنطلقة نتيجة احتراق CO الى CO₂ مخبرياً :



ويمكن الحصول على التفاعل :



من جمع التفاعلين السابقين (١، ٢) مع إجراء التعديلات اللازمة لتكون عملية الجمع مؤدية في النهاية الى التفاعل :



التعديل	التفاعلات قبل التعديل	$\Delta H, \text{ kJ}$	التفاعلات بعد التعديلات	$\Delta H, \text{ kJ}$
لا تعديل	$\text{C(graphite)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	- 393.5	$\text{C(graphite)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	- 393.5
يعكس التفاعل	$\text{CO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	- 283	$\text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	+ 283
المجموع	المجموع \longrightarrow		$\text{C(graphite)} + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g})$	- 110.5

وبهذا فإنه بتكون مول واحد من CO من عناصره الأولية ينطلق (110.5 kJ) من الحرارة الى المحيط.

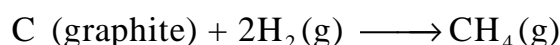
مثال (٤٤)

احسب حرارة التفاعل التالي : $\Delta H^\circ = ?$ $C(\text{graphite}) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g)$
إذا علمت التفاعلات التالية :

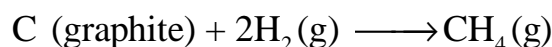
- 1..... $C(\text{graphite}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$ $\Delta H_1^\circ = -393.5 \text{ kJ}$
- 2..... $H_2(g) + 1/2O_2(g) \longrightarrow H_2O(L)$ $\Delta H_2^\circ = -285.9 \text{ kJ}$
- 3..... $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(L)$ $\Delta H_3^\circ = -890 \text{ kJ}$

الحل

لا يمكن قياس التغير في الإنثالبي مباشرة للتفاعل :



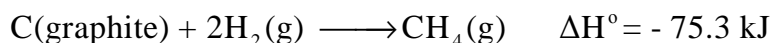
لأن تفاعل الكربون والهيدروجين ينتج عنهما خليط من مركبات الهيدروكربون، ولكن يمكن إيجاد ΔH° لهذا التفاعل من تفاعلات الاحتراق السابقة التي يمكن قياس تغيرات الإنثالبي لها عند الظروف القياسية. ونحاول أن نجري بعض التعديلات على تلك المعادلات ليعطي مجموعها في النهاية المعادلة :



التعديل	التفاعلات قبل التعديل	ΔH	التفاعلات بعد التعديلات	ΔH
لا تعديل	$C(\text{graphite}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$	- 393.5	$C(\text{graphite}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$	- 393.5
تضرب بالمعامل 2	$H_2(g) + 1/2O_2(g) \longrightarrow H_2O(L)$	- 285.9	$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(L)$	- 571.8
يعكس التفاعل	$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(L)$	- 890	$CO_2(g) + 2H_2O(L) \longrightarrow CH_4(g) + 2O_2(g)$	+ 890
المجموع	المجموع \longrightarrow		$C(\text{graphite}) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g)$	- 75.3

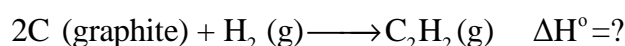
ومن جمع المعادلات (١، ٢، ٣) بعد إجراء التعديلات عليها واللازمة لتعطي المعادلة

المطلوب حساب حرارة التفاعل لها، فإن حرارة التفاعل المطلوبة هي $(- 75.3 \text{ kJ})$:

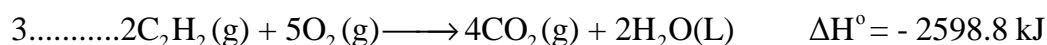
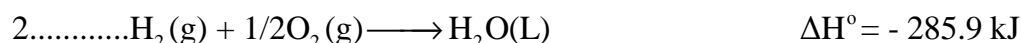


مثال (٤٥)

احسب حرارة التفاعل التالي :



إذا علمت أن :



الحل

التعديل	التفاعلات قبل التعديل	$\Delta H, \text{ kJ}$	التفاعلات بعد التعديلات	$\Delta H, \text{ kJ}$
تضرب في 2	$\text{C(graphite)} + \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2 (\text{g})$	- 393.5	$2\text{C (graphite)} + 2\text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2 (\text{g})$	- 787
لا تعديل	$\text{H}_2 (\text{g}) + 1/2\text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{L})$	- 285.9	$\text{H}_2 (\text{g}) + 1/2\text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{L})$	- 285.9
تعكس وتقسم على 2	$2\text{C}_2\text{H}_2 (\text{g}) + 5\text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow 4\text{CO}_2 (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{L})$	- 2598.8	$2\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{L}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 (\text{g}) + 5/2\text{O}_2 (\text{g})$	+ 1299.4
المجموع \longrightarrow			$2\text{C(graphite)} + \text{H}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 (\text{g})$	+ 226.5

مثال (٤٦)

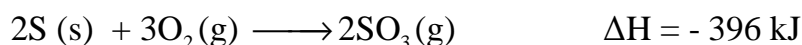
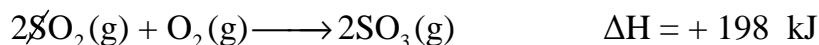
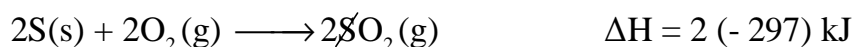
احسب طاقة التفاعل التالي : $\Delta H = ?$
 $2S (S) + 3O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$
 علماً بأن :

1. $S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \quad \Delta H = - 297 \text{ kJ}$
2. $2SO_3(g) \longrightarrow 2SO_2(g) + O_2(g) \quad \Delta H = - 198 \text{ kJ}$

الحل

للحصول على التفاعل الأول يجب أن نجمع التفاعلين السابقين بعد أن نجري عليها التغيرات التالية :

- (أ) نضرب التفاعل الأول في العدد 2
 (ب) نعكس التفاعل الثاني :



مثال (٤٧)

احسب طاقة التفاعل التالي : $\Delta H = ?$
 $C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$
 إذا علمت أن :

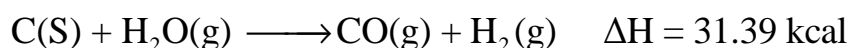
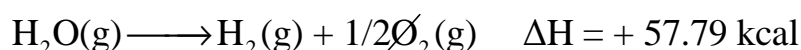
1. $C(s) + 1/2O_2(g) \longrightarrow CO(g) \quad \Delta H = - 26.4 \text{ kcal}$
2. $H_2(g) + 1/2O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \quad \Delta H = - 57.79 \text{ kcal}$

الحل

للحصول على طاقة التفاعل يجب جمع :

(أ) التفاعل (1)

(ب) معكوس التفاعل (2)

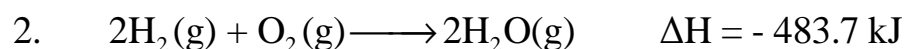


مثال (٤٨)

احسب طاقة التفاعل التالي :



علماً بأن :

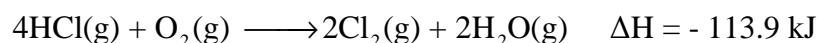
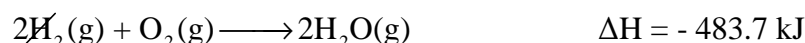
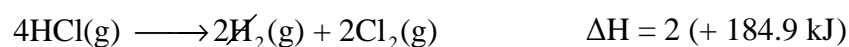


الحل

للحصول على التفاعل السابق نجمع :

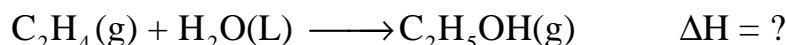
(أ) معكوس التفاعل الأول مضروباً في 2

(ب) التفاعل الثاني :

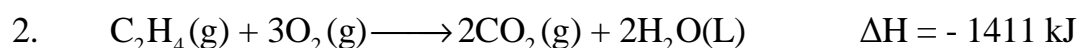


مثال (٤٩)

احسب طاقة التفاعل التالي :



علماً بأن :

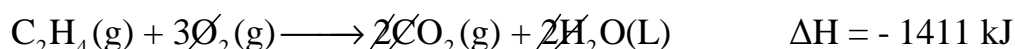


الحل

للحصول على التفاعل السابق نجمع :

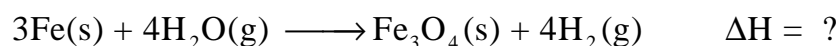
(أ) معكوس التفاعل الأول

(ب) التفاعل الثاني

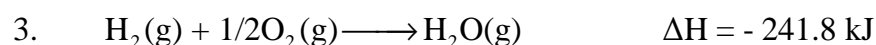
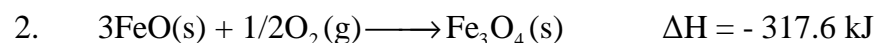
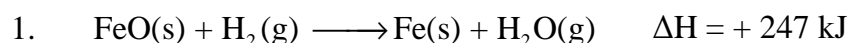


مثال (٥٠)

احسب طاقة التفاعل التالي :



علماً بأن :



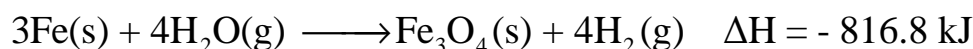
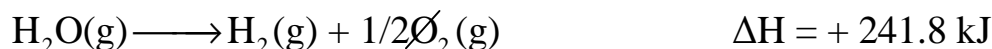
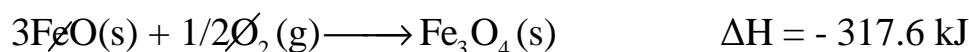
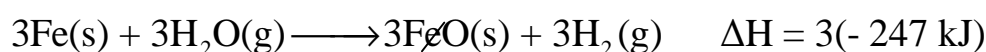
الحل

للحصول على التفاعل السابق نجمع :

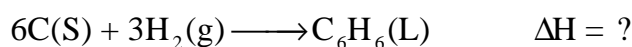
(أ) معكوس التفاعل الأول في العدد 3

(ب) التفاعل الثاني

(ج) معكوس التفاعل الثالث

**مثال (٥١)**

أوجد ΔH للتفاعل التالي :



علماً بأن :

1. $\text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CO}_2\text{(g)} \quad \Delta H = -393.5 \text{ kJ}$
2. $\text{H}_2\text{(g)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta H = -285.6 \text{ kJ}$
3. $\text{C}_6\text{H}_6\text{(l)} + 15/2\text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 6\text{CO}_2\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta H = -3280.2 \text{ kJ}$

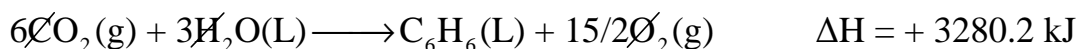
الحل

للحصول على ΔH للتفاعل السابق نجمع :

(أ) التفاعل الأول مضروباً في 6

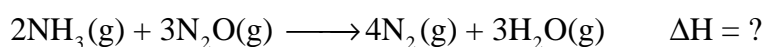
(ب) التفاعل الثاني مضروباً في العدد 3

(ج) معكوس التفاعل الثالث



مثال (٥٢)

احسب طاقة التفاعل التالي :



علماً بأن :

1. $4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O(g)} \quad \Delta H = - 1531 \text{ kJ}$
2. $\text{N}_2\text{O(g)} + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O(g)} \quad \Delta H = - 367.4 \text{ kJ}$
3. $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O(g)} \quad \Delta H = - 285.9 \text{ kJ}$

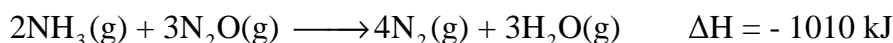
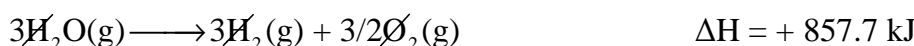
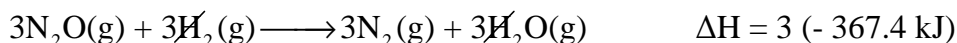
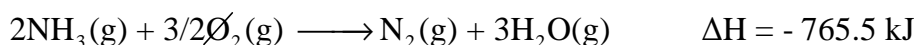
الحل

للحصول على التفاعل السابق بجمع :

(أ) مقسوم التفاعل الأول على 2

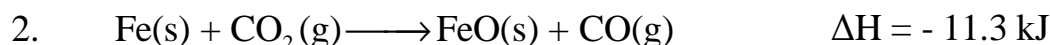
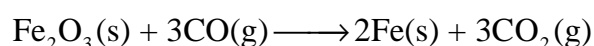
(ب) مضروب التفاعل الثاني في العدد 3

(ج) معكوس التفاعل الثالث وضربه في العدد 3



مثال (٥٣)

من التفاعلين التاليين :

أوجد ΔH للتفاعل التالي :

الحل

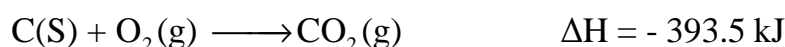
الجواب النهائي : $\Delta H = 19.7 \text{ kJ}$

مثال (٥٤)

احسب حرارة التكوين لأول أكسيد الكربون CO:



علماً بأن :

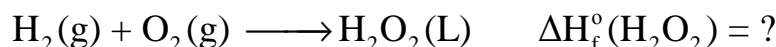


الحل

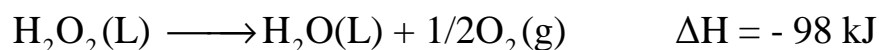
الجواب النهائي : $\Delta H_f^\circ(\text{CO}) = - 108.5 \text{ kJ}$

مثال (٥٥)

احسب حرارة تكوين فوق أكسيد الهيدروجين السائل H_2O_2 :



علماً بأن :

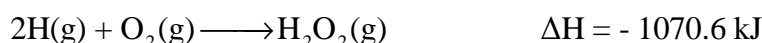
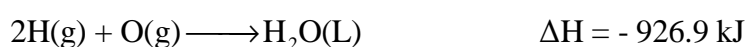
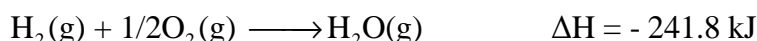


الحل

الجواب النهائي : $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_2(\text{L})) = - 187.8 \text{ kJ}$

مثال (٥٦)

احسب حرارة تكوين غاز فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 مستعيناً بالمعادلات التالية :

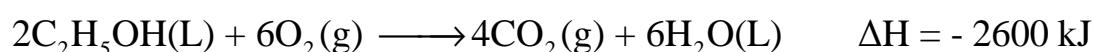


الحل

الجواب النهائي : $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})) = - 136.4 \text{ kJ}$

مثال (٥٧)

احسب حرارة تكوين الكحول الإيثيلي $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ مستعيناً بالمعادلات التالية :



الحل

$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = - 306 \text{ kJ}$$

طاقة الرابطة Bond Energy

تعريفها :

طاقة الرابطة : هي الطاقة اللازمة لتكسير رابطة بين ذرتين في جزيء في حالته الغازية الى ذرات في الحالة الغازية (جذور متعادلة)، ويرمز لها بالرمز BE. أو هي الطاقة الناتجة عن تكوين رابطة بين ذرتين.

وتستخدم طاقة تفكك الرابطة كمقياس كمي لا استقرارية الجزيء.

إن تكوين الرابطة عملية طاردة للحرارة، أما تفكك الرابطة فعملية ماصة للحرارة. وكلما كانت الطاقة المنطلقة نتيجة لتكون الرابطة كبيرة، والطاقة اللازمة لتكسير الرابطة أيضاً كبيرة فإن هذا يدل على أن تكوين الرابطة يؤدي الى استقرار أكثر.

مثال (٥٨)

إذا علمت طاقة الرابطة بين ذرتي الهيدروجين، وذرتي الفلور هي كالتالي :

$$(\text{BE}(\text{F-F}) = 158 \text{ kJ/mol}, \text{BE}(\text{H-H}) = 436 \text{ kJ/mol})$$

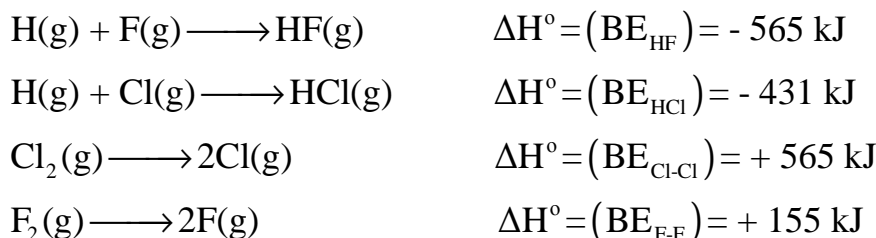
فأي الجزيئين (H_2 , F_2) أكثر استقراراً؟

الحل

بما أن طاقة الرابطة بين ذرتي الهيدروجين أكبر من طاقة الرابطة بين ذرتي الفلور، فإن الجزيء (H-H) أكثر استقراراً من الجزيء (F-F).

مثال (٥٩)

قارن بين ΔH° لتكوين (F-F, H-F, H-Cl, Cl-Cl) إذا علمت أن :



الحل

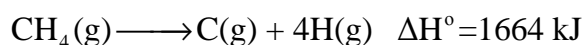
من قيم ΔH° السابقة فإن طاقة الرابطة : $\text{H-F} > \text{H-Cl} > \text{Cl-Cl} > \text{F-F}$

جزيئات تحتوي على نوع واحد من الروابط

Molecules with only one-type bond

مثال توضيحي :

إن الطاقة اللازمة لتفكيك جزيء الميثان (CH_4) الى أربع ذرات هيدروجين وذرة كربون تساوي 1665 kJ



ولقد وجد أن الطاقة اللازمة لتفكيك كل رابطة من (C-H) على حدة تختلف عن بعضها البعض كما يتبين مما يلي :

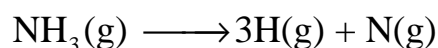
تفاعل التفكك	$\Delta H^\circ_{\text{dis}}, \text{ kJ}$
$\text{CH}_4(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3(\text{g}) + \text{H(g)}$	$\Delta H_1^\circ = + 427 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{CH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_2(\text{g}) + \text{H(g)}$	$\Delta H_2^\circ = + 439 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{CH}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH(g)} + \text{H(g)}$	$\Delta H_3^\circ = + 451 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{CH(g)} \longrightarrow \text{C(g)} + \text{H(g)}$	$\Delta H_4^\circ = + 347 \text{ kJ mol}^{-1}$

وكان المفترض أن الطاقة اللازمة لتفكيك كل رابطة تساوي $416 \text{ kJ} = 1664/4$ (mol^{-1}). بسبب أن جميع الروابط (C-H) متماثلة في الطول والقوة في جزيء الميثان. ولكن الملاحظ أن قيم $(\Delta H_1^\circ, \Delta H_2^\circ, \Delta H_3^\circ, \Delta H_4^\circ)$ جميعها مختلفة ولا يوجد واحد منها يساوي 416 kJmol^{-1} فما السبب؟

ج) ذلك راجع الى حدوث إعادة تنظيم (rearrangement) للكثافة الإلكترونية عندما تنكسر إحدى الروابط، لذلك فإنه على الرغم من أن الروابط المتبقية متكافئة إلا أنها تختلف قليلاً عن الروابط في جزيء الميثان CH_4 ، وبالمثل فإن الروابط في (CH_2) و (CH) تختلف عن الروابط في (CH_3) ، (CH_4) .

مثال توضيحي

تصور المعادلة التالية تفكك ١ مول من النشادر لإعطاء ٣ مول من ذرات الهيدروجين ومول واحد من ذرات النيتروجين :



وبذلك يمكن حساب الطاقة اللازمة لتفككه من المعادلة :

$$\Delta H_r^\circ = [3\Delta H_f^\circ(\text{H}(\text{g})) + \Delta H_f^\circ(\text{N}(\text{g}))] - [\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3(\text{g}))]$$

$$\Delta H_r^\circ = [3(218.0) + 472.6] - [46.11]$$

$$\Delta H_r^\circ = 1172.2 \text{ kJ}$$

وتمثل القيمة 1172.2 kJ كمية الطاقة اللازمة لإحداث تفكك الروابط الثلاث (3N-H) في مول من النشادر كما يمثل ثلث هذه الكمية :

$$\frac{1172.7}{3} = 390.9 \text{ kJ}$$

متوسط طاقة الربط لمول من روابط (N-H) في جزيء النشادر.

ويمكننا تعريف متوسط طاقة الربط في الجزيئات عديدة الذرات ($\Delta H_{\text{dis. avg}}^{\circ}$) بأنها متوسط الطاقة اللازمة لتفكك مول من الجزيئات الى ذرات مقسمة على عدد الروابط في الجزيء. ومن المفيد التفرقة بين متوسط طاقة الربط ($\Delta H_{\text{dis. avg}}^{\circ}$) وطاقة تفكك الرابطة المفردة ($\Delta H_{\text{dis}}^{\circ}$). ففي جزيء النشادر يحدث التفكك على خطوات لكل منها طاقة ذاتية لتفكك الرابطة كما تبينه المعادلات التالية :

تفاعل التفكك	$\Delta H_{\text{dis}}^{\circ}, \text{ kJ}$
$\text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_2(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$	431
$\text{NH}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$	381
$\text{NH}(\text{g}) \longrightarrow \text{N}(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$	360

ويبلغ متوسط القيم الثلاثة 391 kJ ، وهو متوسط طاقة الرابطة في جزيء النشادر.

جزيئات تحتوي على أكثر من نوع من الروابط

Molecules with more than one - type of bond

يمكن تقدير حرارة التفاعل أو التغير في الإنثالبي (ΔH) لتفاعل معين باستخدام قيم الرابطة إذا كانت المواد المتفاعلة والنتيجة في الحالة الغازية فقط. حيث أن التغير في الإنثالبي (ΔH) يساوي الطاقة اللازمة لتكسير جميع الروابط في جزيئات المواد المتفاعلة مطروحاً منه الطاقة اللازمة لتكسير جميع الروابط في جزيئات المواد الناتجة أي أن :

$$\Delta H^{\circ} = \sum \underbrace{n(\text{BE})_{\text{R}}}_{\text{Reactants}} - \sum \underbrace{n(\text{BE})_{\text{P}}}_{\text{Products}}$$

حيث P : تمثل المواد الناتجة، R : تمثل المواد المتفاعلة.

جدول (٥) : قيم بعض الروابط الكيميائية الشائعة مقدرة بالكيلو جول لكل مول kJ/mol

روابط أحادية : Single Bonds									
	H	C	N	O	S	F	Cl	Br	I
H	436								
C	416	348							
N	386	305	167						
O	459	358	201	142					
S	363	272	-	-	226				
F	565	485	283	190	284	158			
Cl	431	327	313	218	225	249	243		
Br	362	285	-	201	217	249	216	190	
I	295	213	-	201	-	278	208	175	149

روابط مضاعفة : Multiple Bonds

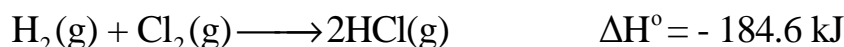
Multiple Bonds							
C = C	619		C = N	615		C = O	799
C \equiv C	835		C \equiv N	887		C \equiv O	1072
N = N	418		N = O	607		S = O (in SO ₂)	532
N \equiv N	942		O=O	494		S = O (in SO ₃)	469

جدول (٦) : حرارت التكوين لذرات غازية بوحدات kJ mol⁻¹ وعند 25 °C

atom	ΔH_f° , kJ/mol
H	218.0
N	472.6
O	249.2
F	78.5
Cl	121.3
Br	111.9
I	106.8
B	571.1
C	716.7
S	277.4

مثال (٦٠)

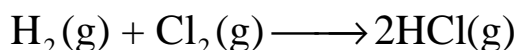
احسب حرارة التفاعل التالي بطريقة طاقة الرابطة :



علماً بأن طاقة الرابطة :

$$(\text{BE}(\text{H-H}) = 435.8 \text{ kJ}, \text{BE}(\text{Cl-Cl}) = 243 \text{ kJ}, \text{BE}(\text{H-Cl}) = 431 \text{ kJ})$$

الحل



$$\Delta H^\circ = [\text{BE}(\text{H-H}) + \text{BE}(\text{Cl-Cl})] - [2\text{BE}(\text{H-Cl})]$$

$$\Delta H^\circ = [435.8 + 243] - [2(431)] = -183.2 \text{ kJ}$$

س) وضح كيف أن طاقة الرابطة تساعد في فهم السبب في أن بعض التفاعلات تكون ماصة للحرارة والبعض الآخر طارداً للحرارة.

(ج)

١) إذا كانت الروابط في جزيئات المواد الناتجة أقوى منها في جزيئات المواد المتفاعلة فإن المواد الناتجة تكون أكثر استقراراً، لذلك فإن طاقتها تكون أعلى من طاقة المواد المتفاعلة ويكون التفاعل في هذه الحالة طارداً للحرارة.

$$\Delta H < 0 \text{ روابط قوية} \longrightarrow \text{روابط ضعيفة (التفاعل طارد للحرارة)}$$

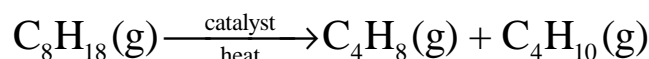
٢) والعكس صحيح أيضاً إذ نجد أن الحرارة تمتص أحياناً ليحصل التفاعل وفي هذه الحالة فإن المواد الناتجة تحتوي على طاقة أقل من طاقة المواد المتفاعلة أي أن :

$$\Delta H^\circ > 0 \text{ روابط ضعيفة} \longrightarrow \text{روابط قوية (التفاعل ماص للحرارة)}.$$

وتكون المواد الناتجة في هذه الحالة أقل استقراراً (طاقة المواد الناتجة أقل من طاقة المواد المتفاعلة).

مثال (٦١)

إذا كان لديك التفاعل التالي :



فاحسب التغير في الإنثالبي لهذا التفاعل إذا علمت أن قيم طاقة الرابطة :

$$(\text{BE}(\text{C} - \text{C}) = 348 \text{ kJ/mol}, \text{BE}(\text{C} - \text{H}) = 416 \text{ kJ/mol}, \text{BE}(\text{C} = \text{C}) = 619 \text{ kJ/mol})$$

الحل

$$\Delta H^\circ = [7\text{BE}(\text{C} - \text{C}) + 18 \text{BE}(\text{C} - \text{H})] - [5\text{BE}(\text{C} - \text{C}) + \text{BE}(\text{C} = \text{C}) + 18 \text{BE}(\text{C} - \text{H})]$$

$$\Delta H^\circ = 2\text{BE}(\text{C} - \text{C}) - \text{BE}(\text{C} = \text{C}) = 2(348) - (619) = 77 \text{ kJ}$$

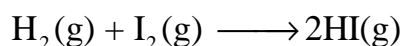
مثال (٦٢)

احسب طاقة التفاعل التالي : $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$

فإذا علمت أن متوسط طاقات الروابط بوحدة كيلو جول / مول هي كما يلي :

$$(\text{H} - \text{H} \ 435, \text{I} - \text{I} \ 151, \text{H} - \text{I} \ 297 \text{ kJ/mol})$$

الحل



$$\Delta H^\circ = \underbrace{\sum n(\text{BE})_R}_{\text{Reactants}} - \underbrace{\sum n(\text{BE})_P}_{\text{Products}}$$

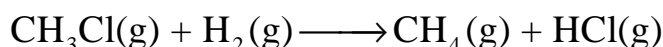
$$\Delta H^\circ = [\text{BE}(\text{H}-\text{H}) + \text{BE}(\text{I}-\text{I})] - [2 \text{BE}(\text{H}-\text{I})]$$

$$\Delta H^\circ = [\text{BE}(435) + \text{BE}(151)] - [2 \text{BE}(297)]$$

$$\Delta H^\circ = - 8 \text{ kJ}$$

مثال (٦٣)

احسب الطاقة الناتجة عن التفاعل التالي :

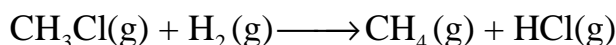


علماً بأن متوسط طاقات الروابط بوحدة كيلو جول / مول هي كما يلي :



ثم بين هل التفاعل ماص أم طارد للحرارة مع ذكر السبب.

الحل



$$\Delta H^\circ = \sum \underbrace{n(\text{BE})_R}_{\text{Reactants}} - \sum \underbrace{n(\text{BE})_P}_{\text{Products}}$$

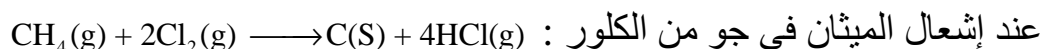
$$\Delta H^\circ = [3 \text{ BE(C - H)} + \text{BE(C - Cl)} + \text{BE(H - H)}] - [4 \text{ BE(C - H)} + \text{BE(H - Cl)}]$$

$$\Delta H^\circ = [3(415) + (330) + (435)] - [4(415) + (432)]$$

$$\Delta H^\circ = -82 \text{ kJ}$$

وبما أن قيمة (ΔH°) بالسالب فإن التفاعل طارد للحرارة.

مثال (٦٤)

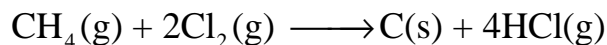


فإذا علمت أن متوسط طاقات الرابطة بوحدة kJ/mol هي كما يلي :



فاحسب الطاقة اللازمة لتفاعل (0.5 mol CH₄) مع كمية كافية من غاز الكلور.

الحل



$$\Delta H^\circ = \sum \underbrace{n(\text{BE})_R}_{\text{Reactants}} - \sum \underbrace{n(\text{BE})_P}_{\text{Products}}$$

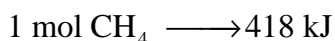
$$\Delta H^\circ = [4 \text{ BE}(\text{C} - \text{H}) + 2 \text{ BE}(\text{Cl} - \text{Cl})] - [4 \text{ BE}(\text{H} - \text{Cl})]$$

$$\Delta H^\circ = [3(415) + 2(243)] - [4(432)]$$

$$\Delta H^\circ = 418 \text{ kJ}$$

وبما أن قيمة (ΔH°) بالموجب لذلك فالتفاعل ماص للحرارة.

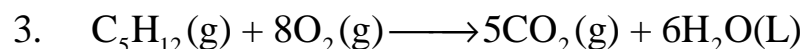
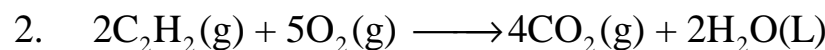
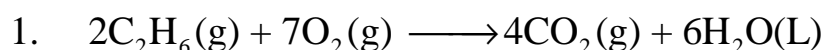
ولحساب الطاقة اللازمة لتفاعل (0.5 mol) من الميثان مع كمية كافية من غاز الكلور :



$$\Delta H = \frac{0.5 \times 418}{1} = 209 \text{ kJ}$$

مثال (٦٥)

احسب الطاقة الناتجة عن التفاعلات التالية :



علماً بأن متوسط طاقات الروابط بوحدة كيلو جول / مول هي كما يلي :

(C - H 415, O = O 494, C = O 724, O - H 463, C - C 348, C \equiv C 837)

الحل

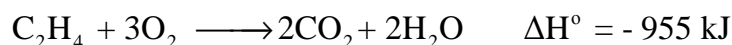
أ) الجواب : $\Delta H^\circ = - 2562 \text{ kJ}$

ب) الجواب : $\Delta H^\circ = - 1840 \text{ kJ}$

ج) الجواب : $\Delta H^\circ = - 2472 \text{ kJ}$

مثال (٦٦)

احسب طاقة الرابطة $C = C$ حسب التفاعل التالي :

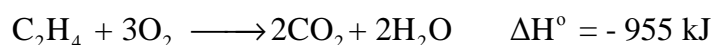
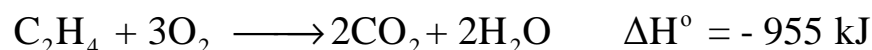


علماً بأن متوسط طاقات الروابط بوحدة كيلو جول / مول هي كما يلي :



الحل

المعادلة الكيميائية البنائية الموزونة :



$$\Delta H^\circ = \sum \underbrace{n(BE)_R}_{\text{Reactants}} - \sum \underbrace{n(BE)_P}_{\text{Products}}$$

$$-995 = [4 BE(C-H) + BE(C=C) + 3 BE(O=O)] - [2 (2 BE(C=O)) + 2 (2 BE(O-H))]]$$

$$-995 = [4 (415) + BE(C=C) + 3 (494)] - [2 (2 \times 724) + 2 (2 \times 463)]$$

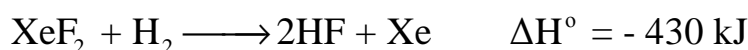
$$-995 = [3142 + BE(C=C)] - [4748]$$

$$-995 - 3142 + 4748 = BE(C=C)$$

$$BE(C=C) = 611 \text{ kJ}$$

مثال (٦٧)

حسب المعادلة الكيميائية الحرارية التالية :



أوجد طاقة الرابطة $(Xe - F)$ علماً بأن متوسط طاقات الروابط بوحدة كيلو جول / مول

هي كما يلي: $(H - H \quad 435, \quad H-F \quad 563)$

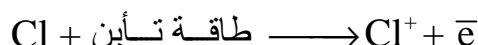
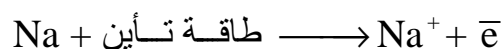
الحل

$$\text{الجواب : } BE(Xe - F) = 130.5 \text{ kJ}$$

إنشالبي فقد أو كسب الكترون

إنشالبي التأين :

تحتاج الذرة الى طاقة معينة للتخلص من الكترون كما نرى في المثالين التاليين :



وتحسب طاقة التأين (ΔH_{ion}) بوحدة eV (الالكترون - فولت)، ولتحويلها الى وحدة kJ فإن :

$$1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-22} \text{ kJ}$$

فإذا بلغت طاقة تأين ذرة صوديوم واحدة (5.14 eV) فإن انشالبي التأين لمول من ذرات

الصوديوم يكون :

$$\Delta H_{\text{ion}} = \left(\frac{5.14 \text{ eV}}{\text{atom}} \right) \times \left(\frac{1.602 \times 10^{-22} \text{ kJ}}{1 \text{ eV}} \right) \times \left(\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ atoms}}{1 \text{ mol}} \right)$$

$$\Delta H_{\text{ion}} = (5.14) \times (96.47)$$

$$\Delta H_{\text{ion}} = 495.86 \text{ kJ/mol}$$

ويتضح من إشارة ΔH_{ion} أن لذرة تحتاج لامتصاص هذا القدر من الطاقة لتأين مول واحد

منها. وقد اتفق على استخدام المعامل (96.47) وذلك لتحويل الوحدات من إلكترون فولت

بالذرة الى كيلو جول بالمول ذرة.

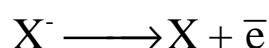
إنشالبي الألفة الإلكترونية :



عملية أساسية تخص بعض الذرات وتكتسب بها الكترون أو أكثر ويطلق عليها الألفة

الإلكترونية electron affinity.

ويمكن تعريف الألفة الإلكترونية بأنها : الطاقة التي تنطلق من ذرة عندما تكتسب إلكترونًا واحدًا لتصبح أيونًا سالبًا. ولصعوبة قياسها بتجربة عملية فقد أمكن دراسة التفاعل المضاد لاكتساب الإلكترون وقياس حرارة الإمتصاص المصاحبة له وذلك كمقياس لألفة الذرة نحو الإلكترون ΔH_{ea} وتساوي التغير الإنثالبي المصاحب لفقد الكترون (أي شحنة واحدة سالبة).



وكما هو متوقع فإن الألفة الإلكترونية تكون موجبة وذات قيمة كبيرة لذرات العناصر اللافلزية، وهي العناصر التي تكتسب عادة الإلكترونات في التفاعلات الكيميائية، إضافة إلى هذا فإن الأيونات السالبة لبعض العناصر الفلزية النشطة مثال Na^- تحتاج هي الأخرى إلى طاقة لكي يفقد الأيون شحنته السالبة. ولا تستطيع الأيونات السالبة للفلزات الاحتفاظ بشحنتها إلا في ظروف خاصة كما هو الحال في أنابيب التفريغ. ويختلف الموقف في المحاليل العادية حيث توجد عناصر ذات ألفة إلكترونية كبيرة. مما يساعد على تحول الأيونات الفلزية السالبة إلى أيونات موجبة. وقد رصد بالجدول (٧) قيم إنثالبي الألفة الإلكترونية لعدد من العناصر الفلزية واللافلزية ، ويلاحظ أن قيم ΔH_{ea} منخفضة لذرات الفلزات ومرتفعة لذرات اللافلزات.

جدول (٧) : قيم إنثالبي الألفة الإلكترونية لعدد من العناصر الفلزية واللافلزية

التفاعل	ΔH_{ea}
$F^- \longrightarrow F + e^-$	327.9
$Cl^- \longrightarrow Cl + e^-$	348.6
$Br^- \longrightarrow Br + e^-$	324.4
$I^- \longrightarrow I + e^-$	295.3
$N^- \longrightarrow N + e^-$	0
$O^- \longrightarrow O + e^-$	141.3
$S^- \longrightarrow S + e^-$	200.4
$Na^- \longrightarrow Na + e^-$	52.9
$K^- \longrightarrow K + e^-$	48.4

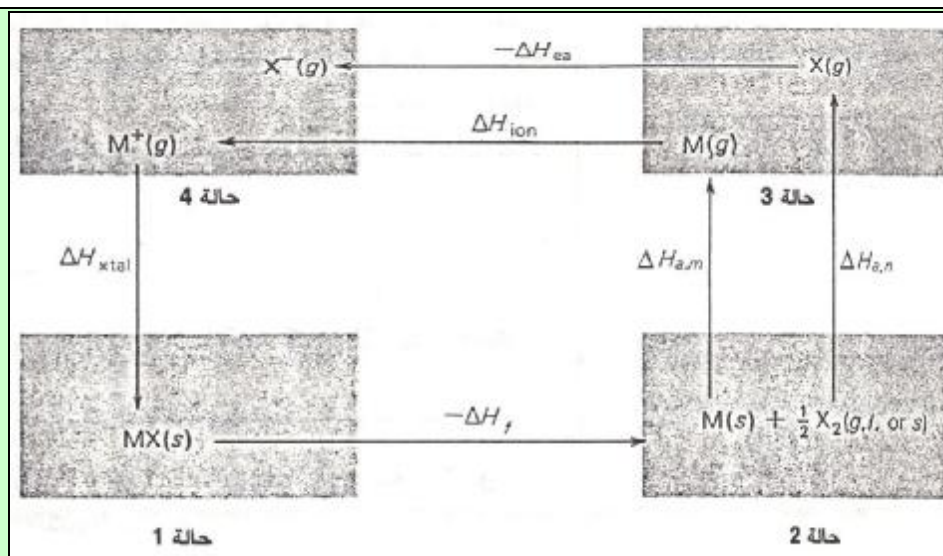
إنثالبي البلورات الأيونية

يعتبر إنثالبي التفكك هام للحصول على طاقات للروابط التساهمية في جزيئات (NH_3 , HCl , Cl_2). أما طاقة الربط في المركبات الأيونية فيمكننا الحصول على قيمتها من دراسة بلورات هذه المركبات. ويمكن تعريف طاقة البلورة (أو طاقة بناء البلورة) ΔH_{xtal} بأنها التغير في الإنثالبي الذي يصاحب اقتراب مول من أيونات غازية ذات شحنة مضادة من مسافة بعيدة لكي تستقر في بناء البلورة الجامدة.

وقد اعتبرت قيمة التغير في الإنثالبي مؤشراً هاماً لقوة ارتباط الأيونات في بناء البلورة. ومن الممكن حساب طاقة البلورة لمركب أيون من مقدار الشحنة ومن حجم وترتيب الأيونات في البلورة الجامدة، كذلك أمكن حسابها من طاقة بعض التفاعلات بطريقة أطلق عليها بورن/هاربر Borne-Harber Process وقد استخدمت بنجاح منذ عام ١٩١٩م.

دورة بورن – هابر

تعتمد هذه الطريقة على قانون هيس لمعادلات الكيمياء الحرارية. وتتألف من خطوات تمثل التغيرات التي تحدث في دورة مغلقة بحيث تكون محصلة الطاقة في الدورة الكاملة صفراً. ويوضح الشكل (١٧) تطبيقاً لدورة بورن – هابر على ملح كلوريد الصوديوم NaCl .



شكل ١٧ : دورة بورن - هابر ويلاحظ أن العلامة السالبة في حالتي H_{ea}^0 , H_f^0 تشير إلى ما يحدث في الدورة هو عكس التعريف المستخدم آنفاً.

واستخدمت للدورة أوصاف مختلفة للتعبير عن التغيرات الإنثالبية الجزيئية كما نجدها في الجدول (٨).

جدول (٨) : التغيرات الإنثالبية الجزيئية

الرمز	وصف للتغير الإنثالبي
ΔH_f	تكون المركب الجامد من عناصر متفاعلة
$\Delta H_{a,m}$	تحول الفلز الجامد إلى ذرات غازية
$\Delta H_{a,n}$	تحول جزيئات X_2 لا فلزية إلى ذرات غازية
ΔH_{ion}	تأين ذرات فلزية غازية
ΔH_{ea}	تحول أيونات غازية سالبة إلى ذرات (الألفة الإلكترونية)
ΔH_{xtal}	تحول أيونات غازية إلى بلورة (طاقة بلورية)

ونلاحظ هنا أن $\Delta H_{a,m}$ تعبر عن طاقة التسامي ΔH_{sub} لعنصر في حالته الجامدة القياسية، حيث يتسامى مباشرة إلى ذرات أحادية غازية. كما يلاحظ أيضاً أن $\Delta H_{a,n}$ تتساوى مع $\frac{1}{2} \Delta H_{dis}$ (انظر جدول طاقات تفكك الروابط) لعنصر يحتوي الجزيء فيه على ذرتين في حالته القياسية مثال : (F_2, Cl_2) . ولا ينطبق ذلك على كل من (I_2, Br_2) .

ولكي يمكننا توضيح دورة بورن – هابر نشير الى الشكل السابق (١٧) ونبدأ بالحالة رقم 1 عن مول من مركب جامد عند درجة حرارة (25 °C) وضغط جوي واحد، ثم ننتقل عبر الحالات رقم 2, 3, 4 ويستمر الانتقال حتى نعود ثانية الى الحالة رقم 1. ونظراً الى أن المحصلة النهائية عند إضافة انتالبيات جميع الحالات (أو خطوات الدورة) تكون صفراً، لذلك يمكننا التعبير عن ذلك بالمعادلة التالية:

$$-\Delta H_f + \Delta H_{a, m} + \Delta H_{a, n} + \Delta H_{ion} + (-\Delta H_{ea}) + \Delta H_{xtal} = 0$$

ولقد استخدمت هذه المعادلة لحساب انتالبي الألفة الإلكترونية ΔH_{ea} والتي واجه العلماء صعوبة في تحديد قيمتها عند بداية تطبيق دورة بورن – هابر والمعادلة المستخدمة تأخذ الشكل التالي :

$$\Delta H_{ea} = -\Delta H_f + \Delta H_{a, m} + \Delta H_{a, n} + \Delta H_{ion} + \Delta H_{xtal}$$

وقد تأكد فيما بعد الاتفاق بين قيمة ΔH_{ea} المحسوبة بدورة بورن – هابر مع القيمة المحسوبة من تجارب قياسها. ويستفاد الآن من دورة بورن – هابر في إيجاد طاقة البلورات وقيم حرارية أخرى لم يسبق الحصول عليها من قبل. وكان من أهم تطبيقاتها إيجاد قيم حرارية لبلورات هاليدات العناصر القلوية (مثل : NaCl, KBr... بدقة متناهية غير أن هذه الدقة لم تتوفر في حسابات تتعلق بالبلورات الخاصة بعناصر أخرى.

ونلخص فيما يلي طريقة حساب ΔH_{xtal} لمركب يوديد الروبيديوم RbI

$$-\Delta H_{xtal} = -\Delta H_f + \Delta H_{a, m} + \Delta H_{a, n} + \Delta H_{ion} + (-\Delta H_{ea}) +$$

$$\Delta H_{xtal} = \Delta H_f - \Delta H_{a, m} - \Delta H_{a, n} - \Delta H_{ion} + \Delta H_{ea}$$

$$\Delta H_{xtal} = -328.4 - 85.8 - 106.8 - 403.0 + 295.3$$

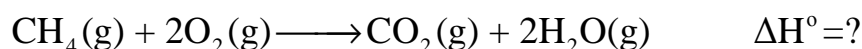
$$\Delta H_{xtal} = -628.7 \text{ kJ/mol}$$

وقد اتفقت طاقات الربط البلوري ΔH_{xtal} من دورة بورن – هابر مع القيم المحسوبة بطرق مختلفة.

تطبيقات إضافية محلولة على فصل الكيمياء الحرارية

مثال (٦٨)

احسب حرارة تفاعل احتراق الميثان :



إذا علمت أن حرارات التشكل (التكوين) القياسية للمواد المتفاعلة والناجمة عن التفاعل هي :

المركب	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta H^\circ(\text{kJ/mol})$	- 393.5	0	- 74.9	- 241.8

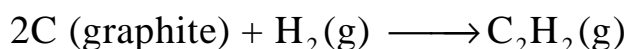
الحل

$$\Delta H^\circ = \left[\left(\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) \right) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) \right] - \left[\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) + 2\Delta H_f^\circ(\text{O}_2) \right]$$

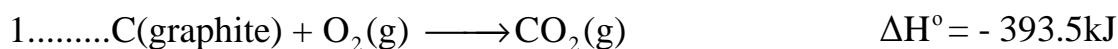
$$\Delta H^\circ = \left[(- 393.5) + 2(- 241.8) \right] - [(-74.9) + 2(0)]$$

$$\Delta H^\circ = - 877.1 + 74.9 = - 802.2 \text{ kJ}$$

مثال (٦٩)

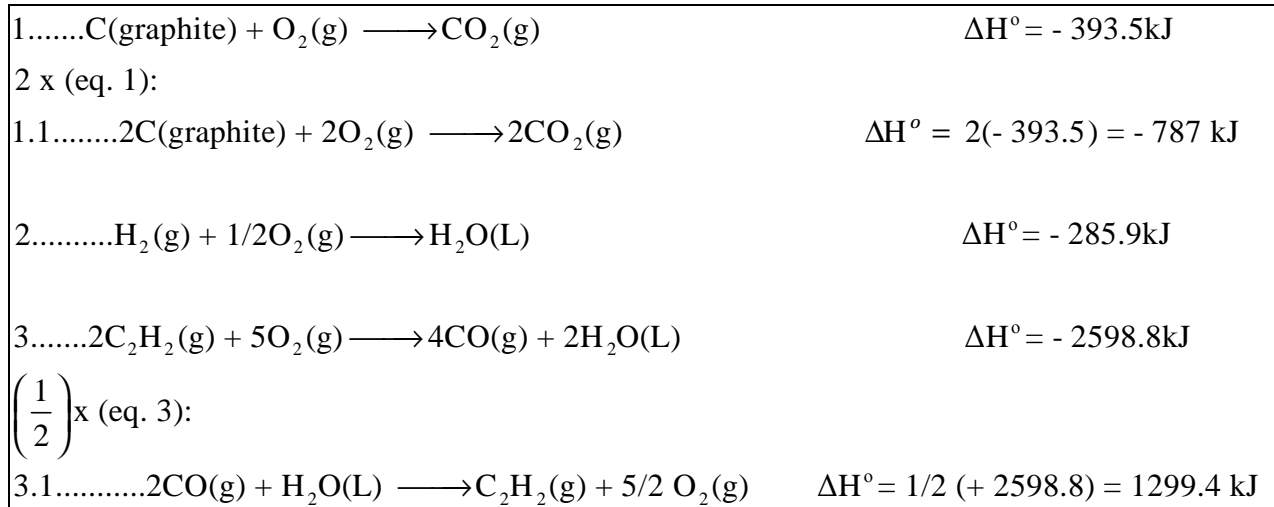
احسب قيمة ΔH° للتفاعل التالي :

إذا علمت أن :

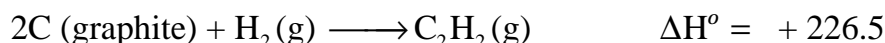
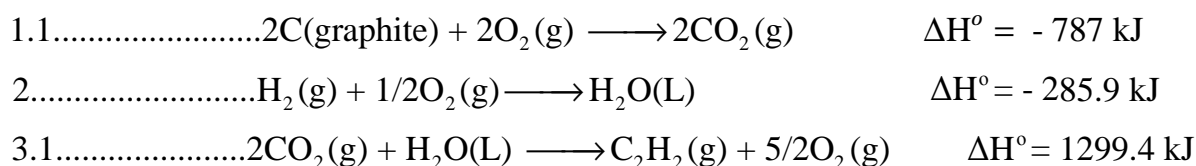


الحل

نقوم بعمل التعديلات اللازمة على التفاعلات السابقة من أجل أن يعطي مجموعها المعادلة الرئيسية :



وبجمع المعادلات التي طرأ عليها تغيير (1.1, 3.1) والتي لم تتغير (2) نحصل على :



مثال (٧٠)

احسب قيمة ΔH° للتفاعل التالي: $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{L})$

إذا علمت أن :

1..... $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	$\Delta H^\circ = -163.176 \text{ kJ}$
2..... $\text{C}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g})$	$\Delta H^\circ = 120.292 \text{ kJ}$
3..... $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{L})$	$\Delta H^\circ = 40.236 \text{ kJ}$
4..... $\text{CO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta H^\circ = 280.819 \text{ kJ}$

الحل

1..... $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	$\Delta H^\circ = -163.176 \text{ kJ}$
1.1..... $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\Delta H^\circ = +163.176 \text{ kJ}$
2..... $\text{C}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g})$	$\Delta H^\circ = 120.292 \text{ kJ}$
3..... $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{L})$	$\Delta H^\circ = 40.236 \text{ kJ}$
3.1..... $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{L})$	$\Delta H^\circ = 2(40.236) = 80.472 \text{ kJ}$
4..... $\text{CO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta H^\circ = 280.819 \text{ kJ}$

وبجمع المعادلات التي تغيرت والتي لم يطرأ عليها أي تغير (1.1, 2, 3.1, 4) :

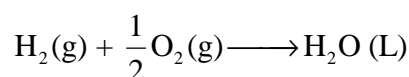
1.1..... $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\Delta H^\circ = +163.176 \text{ kJ}$
2..... $\text{C}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g})$	$\Delta H^\circ = 120.292 \text{ kJ}$
3.1..... $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{L})$	$\Delta H^\circ = 80.472 \text{ kJ}$
4..... $\text{CO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta H^\circ = 280.819 \text{ kJ}$



وهذه القيمة $\Delta H^\circ = 644.75 \text{ kJ}$ هي للمعادلة:



أي لاثنتين مول من الماء وبالتالي فإنه لحساب التغير في الإنثالبي لتكون مول واحد من الماء أي للمعادلة التالية :

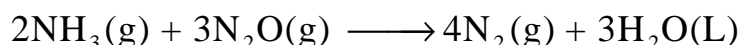


فإن قيمة حرارة التفاعل هي :

$$\Delta H^\circ = \left(\frac{1}{2}\right) \times 644.75 = + 322.375 \text{ kJ}$$

مثال (٧١)

احسب قيمة ΔH° للتفاعل التالي:

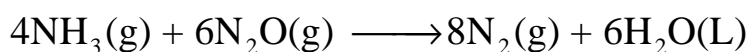


علماً بأن :

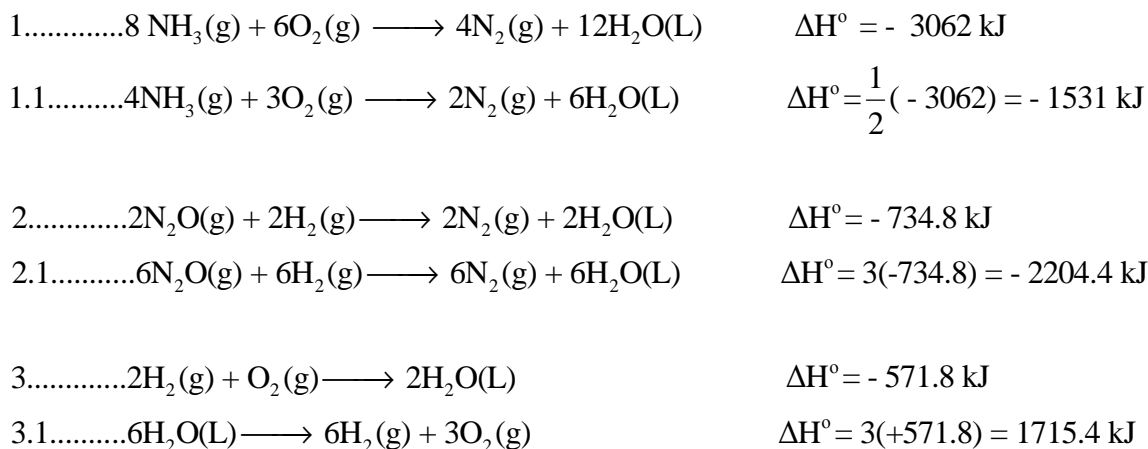


الحل

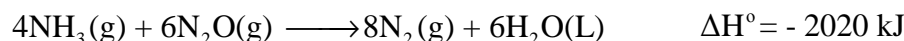
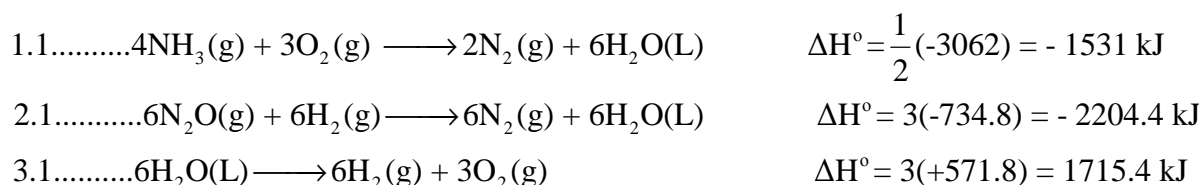
للتبسيط نضرب المعادلة الرئيسية باثنين لتصبح :



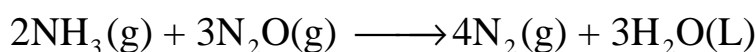
وبإجراء التعديلات اللازمة على المعادلات كالتالي :



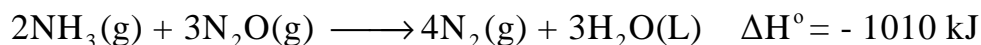
وبجمع المعادلات التي طرأ عليها تغير (1.1, 2.1, 3.1) نحصل على :



وللحصول على حرارة التفاعل للمعادلة الرئيسية :



نقسم القيمة على اثنين أي تصبح حرارة التفاعل :

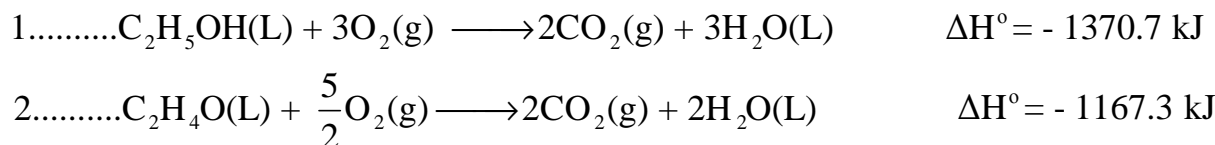


مثال (٧٢)

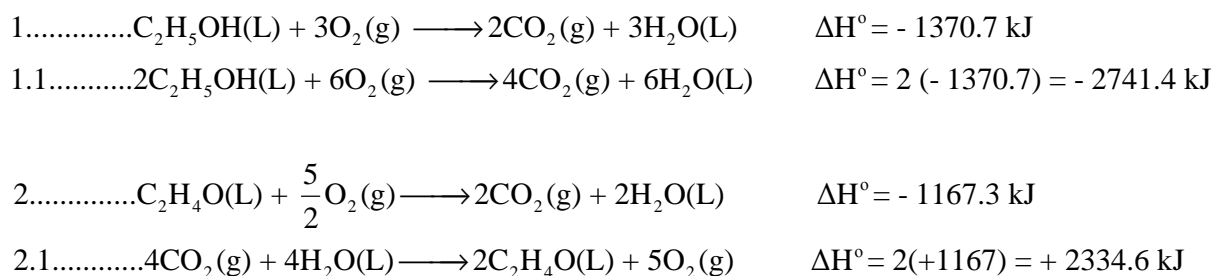
احسب قيمة ΔH° للتفاعل :



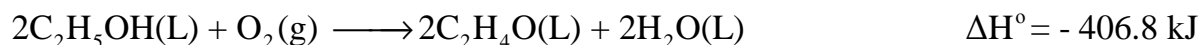
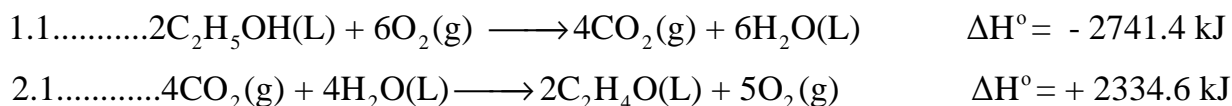
علماً بأن :



الحل



وبجمع المعادلتين (1.1, 2.1) نحسب التغير في الإنثالبي للتفاعل الرئيس (المطلوب) :

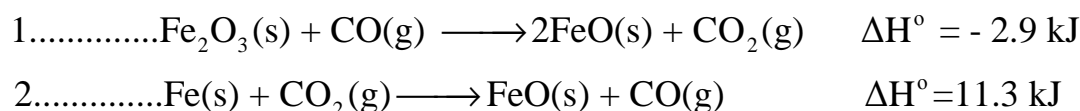


مثال (٧٣)

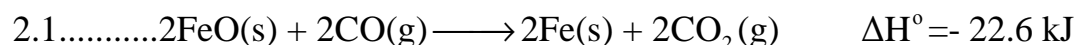
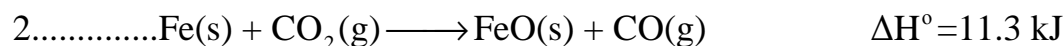
احسب قيمة ΔH° للتفاعل التالي :



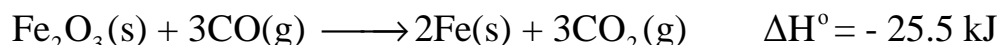
علماً بأن :



الحل

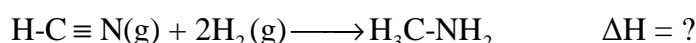


وبجمع المعادلتين (1, 2.1) :



مثال (٧٤)

احسب قيمة ΔH° للتفاعل التالي :



إذا علمت أن متوسط طاقة الربط بوحدة kJ/mol :

الرابطة	C-N	H-H	N-H	C-H	C \equiv N
متوسط طاقة الربط	293	435	389	414	879

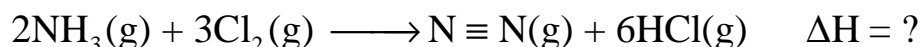
الحل

$$\Delta H^\circ = [\text{BE}(\text{C}-\text{H}) + \text{BE}(\text{C} \equiv \text{N}) + 2\text{BE}(\text{H}-\text{H})] - [3\text{BE}(\text{C}-\text{H}) + \text{BE}(\text{C}-\text{N}) + 2\text{BE}(\text{N}-\text{H})]$$

$$\Delta H^\circ = [(414) + (879) + (2 \times 435)] - [(3 \times 414) + (293) + (2 \times 389)]$$

$$\Delta H^\circ = [2163] - [2313] = - 150 \text{ kJ}$$

مثال (٧٥)

احسب قيمة ΔH° للتفاعل التالي :

علماً بأن متوسط طاقة الرابطة بوحدة kJ/mol :

N-H(389), Cl-Cl (243), N \equiv N (941), H-Cl (431)

الحل

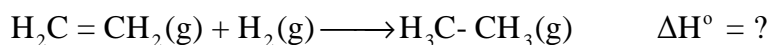
$$\Delta H = [2 \times 3 \text{ BE}(\text{N-H}) + 3 \text{ BE}(\text{Cl-Cl})] - [\text{BE}(\text{N} \equiv \text{N}) + 6 \text{ BE}(\text{H-Cl})]$$

$$\Delta H = [(6 \times 389) + (3 \times 243)] - [(941) + (6 \times 431)]$$

$$\Delta H = 3063 - 3527$$

$$\Delta H = -464 \text{ kJ}$$

مثال (٧٦)

احسب قيمة ΔH° للتفاعل التالي :

علماً بأن متوسط طاقة الرابطة بوحدة kJ/mol :

الرابطة	C-H	C = C	H-H	C-C
متوسط طاقة الربط	414	619	435	347

الحل

$$\Delta H^\circ = [4\text{BE}(\text{C} - \text{H}) + \text{BE}(\text{C} = \text{C}) + \text{BE}(\text{H} - \text{H})] - [6\text{BE}(\text{C} - \text{H}) + \text{BE}(\text{C} - \text{C})]$$

$$\Delta H^\circ = [(4 \times 414) + (619) + (435)] - [(6 \times 414) + (347)]$$

$$\Delta H^\circ = 2710 - 2831$$

$$\Delta H^\circ = -121 \text{ kJ}$$

مثال (٧٧)

إذا أضيفت 25 g من معدن عند درجة حرارة 90 °C إلى 50 g من الماء عند درجة حرارة 25 °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.

الحل

كمية الحرارة المفقودة من قبل المعدن = - (كمية الحرارة المكتسبة):

$$q_{\text{metal}} = - q_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$(S \cdot m \cdot \Delta t)_{\text{metal}} = - (S \cdot m \cdot \Delta t)_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$(S \times 25 \times (29.8 - 90)) = - (4.184 \times 50(29.8 - 25))$$

$$S = \frac{-(4.184 \times 50(29.8 - 25))}{25 \times (29.8 - 90)}$$

$$S = \frac{-1004.16}{-1505}$$

$$S = 0.665 \text{ J/g.C}$$

مثال (٧٨)

نقلت قطعة من الحديد الصلب من الفرن عند 152 °C وغمرت في 125 g من الماء عند درجة حرارة 24.8 °C فارتفعت درجة الماء إلى 40.3 °C فما هي كتلة قطعة الصلب. علماً بأن الحرارة النوعية للحديد الصلب تساوي (0.12 J/g °C)، والحرارة النوعية للماء (4.184 J/g °C).

الحل

كمية الحرارة المفقودة = - (كمية الحرارة المكتسبة)

$$q_{\text{Fe}} = - q_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$(S \cdot m \cdot \Delta t)_{\text{Fe}} = - (S \cdot m \cdot \Delta t)_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$(0.12 \times m \times (40.3 - 152)) = - (4.184 \times 125 \times (40.3 - 24.8))$$

$$m = \frac{- (4.184 \times 125 \times (40.3 - 24.8))}{0.12 \times (40.3 - 152)}$$

$$m = \frac{- 8106.5}{- 13.404}$$

$$m = + 604.78 \text{ g}$$

مثال (٧٩)

وضعت 5g من الحديد حرارته 90°C وحرارته النوعية ($0.6 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$) في إناء يحتوي على 50 g من الماء عند 25°C وحرارته النوعية ($4.184 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$) فاحسب درجة الحرارة النهائية.

الحل

كمية الحرارة المفقودة = - (كمية الحرارة المكتسبة)

$$q_{\text{Fe}} = - (q_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$(S m \Delta t)_{\text{Fe}} = - (S m \Delta t)_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$(0.5 \times 5 \times (t_2 - 90)) = - (4.184 \times 50 \times (t_2 - 25))$$

$$3t_2 - 270 = - (209.2 t_2 - 5230)$$

$$3t_2 - 270 = - 209.2t_2 + 5230$$

$$3 t_2 + 209.2 t_2 = 5230 + 270$$

$$212.2 t_2 = 5437$$

$$t_2 = 25.62\text{g}$$

مثال (٨٠)

ألقيت قطعة من الألمنيوم وزنها 35 g ودرجة حرارتها 100 °C في 32 g من الماء درجة حرارتها 23.75 °C فما هي درجة الحرارة النهائية للماء إذا علمت أن الحرارة النوعية للألمنيوم 0.914 J/g °C، والحرارة النوعية للماء 4.184 J/g °C

الحل

كمية الحرارة المفقودة = - (كمية الحرارة المكتسبة)

$$q_{Al} = -(q_{H_2O})$$

$$(S m \Delta t)_{Al} = -(S m \Delta t)_{H_2O}$$

$$(0.914 \times 35 (t_2 - 100)) = - (4.184 \times 32 \times (t_2 - 23.75))$$

$$31.99 t_2 - 3199 = -133.888 t_2 + 3179.84$$

$$31.99 t_2 + 133.888 t_2 = 3199 + 3179.84$$

$$165.878 t_2 = 6378.84$$

$$t_2 = \frac{6378.84}{165.878}$$

$$t_2 = 38.455 ^\circ C$$

مثال (٨١)

إذا أعطيت التفاعل التالي : $2Al_2O_3(s) \longrightarrow 4Al(s) + 3O_2(g)$ $\Delta H^\circ = 333.9 \text{ kJ}$

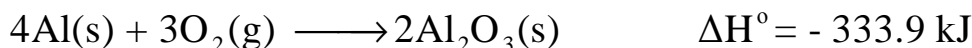
(أ) احسب حرارة تكوين مول واحد من Al_2O_3 الصلب

(ب) احسب حرارة تكوين (10 g) من Al_2O_3 الصلب

علماً بأن الكتل الذرية (Al = 27, O = 16).

الحل

أ) المعادلة في السؤال تمثل تكوين الألومنيوم الصلب ولا تمثل تكوين Al_2O_3 الصلب، لذلك فإن المعادلة الممثلة لتكوينه هي عكس المعادلة السابقة أي :



ومنه فإن كمية الحرارة الناتجة عن تكوين $2\text{mol Al}_2\text{O}_3$ هي $(- 333.9 \text{ kJ})$ ، ولحساب كمية الحرارة لمول واحد فإننا نقسم هذه الكمية على 2 :

$$\Delta H^\circ = \frac{- 333.9}{2}$$

$$\Delta H^\circ = - 166.95 \text{ kJ/mol}$$

ب) حساب حرارة تكوين (10 g) من أكسيد الألومنيوم الصلب Al_2O_3 :
لحل هذه المسألة فإننا نحول الكمية بالجرامات الى كمية بالمولات حيث:

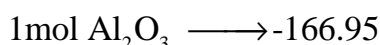
$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{Mw_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$$

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{10 \text{ g}}{((2 \times 27) + (3 \times 16))}$$

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{10 \text{ g}}{102 \text{ g/mol}}$$

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.098 \text{ mol}$$

وبالتالي فإن كمية الحرارة الناتجة من تكون $(0.098 \text{ mol Al}_2\text{O}_3)$ هي :

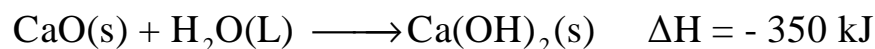


$$\Delta H^\circ = \left(\frac{- 166.95 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} \right) \times 0.098 \text{ mol}$$

$$\Delta H^\circ = - 16.36 \text{ kJ}$$

مثال (٨٢)

لديك التفاعل التالي :



(أ) احسب حرارة التفاعل لجرام واحد من CaO

(ب) احسب حرارة التفاعل المصاحبة لإنتاج 100 g من Ca(OH)_2

(علماً بأن الكتل الذرية (Ca = 40, O = 16, H = 1))

الحل

في الفقرتين (أ، ب) نحول الكمية بالجرام الى الكمية بالمولات :

$$Mw_{\text{CaO}} = 40 + 16 = 56 \text{ g/mol}$$

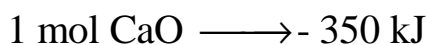
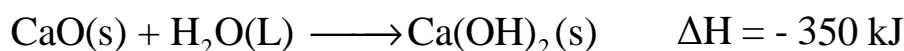
$$Mw_{\text{Ca(OH)}_2} = 40 + 2(16 + 1) = 74 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{CaO}} = \frac{m_{\text{CaO}}}{Mw_{\text{CaO}}} = \frac{1}{56} = 0.018 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{m_{\text{Ca(OH)}_2}}{Mw_{\text{Ca(OH)}_2}} = \frac{100 \text{ g}}{74 \text{ g/mol}} = 1.35 \text{ g}$$

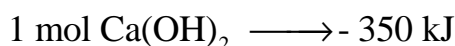
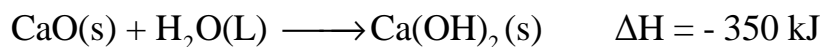
(أ) حساب حرارة التفاعل لجرام واحد من CaO (0.018 mol) :

من المعادلة :



$$\Delta H^\circ = \left(\frac{- 350 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} \right) \times (0.018 \text{ mol}) = - 6.3 \text{ kJ}$$

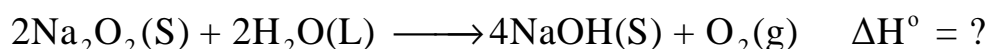
ب) حساب حرارة التفاعل المصاحبة لإنتاج 100 g Ca(OH)_2 (1.35 mol) :
من المعادلة :



$$\Delta H^\circ = \left(\frac{- 350 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} \right) \times (1.35 \text{ mol}) = - 472.5 \text{ kJ}$$

مثال (٨٣)

أ) احسب قيمة التغير في الإنثالبي التالي:



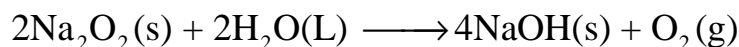
إذا علمت أن :

المادة	NaOH(S)	Na ₂ O ₂ (S)	H ₂ O(L)
ΔH° (kJ/mol)	- 426.8	- 504.6	- 286

ب) احسب كمية الحرارة المنطلقة من تفاعل 25 g من Na_2O_2 ؟
(علماً بأن الكتل الذرية: Na = 23, O = 16)

الحل

أ) حساب قيمة التغير في الإنثالبي للتفاعل :



$$\Delta H^\circ = [4\Delta H_f^\circ (\text{NaOH(s)})] - [2\Delta H_f^\circ (\text{Na}_2\text{O}_2\text{(s)}) + 2\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O(L)})]$$

$$\Delta H^\circ = [4 \times (- 426)] - [2 \times (- 504.6) + 2 \times (- 286)]$$

$$\Delta H^\circ = [- 1704] - [-1009.2 - 572]$$

$$\Delta H^\circ = - 122.8 \text{ kJ}$$

(ب) نحول أولاً كمية المادة بالجرامات الى كمية المادة بالمولات كما يلي :

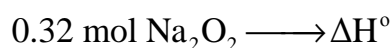
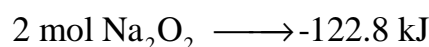
$$n_{\text{Na}_2\text{O}_2} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{O}_2}}{Mw_{\text{Na}_2\text{O}_2}}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{O}_2} = \frac{25 \text{ g}}{(2 \times 23 + 2 \times 16)}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{O}_2} = \frac{25 \text{ g}}{78 \text{ g mol}^{-1}} = 0.32 \text{ mol}$$

ولحساب كمية الحرارة المنطلقة من 25 g Na₂O₂ (0.32 mol) :

من المعادلة :



$$\Delta H^\circ = \left(\frac{-122.8 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} \right) \times (0.32 \text{ mol})$$

$$\Delta H^\circ = -19.65 \text{ kJ}$$

مثال (٨٤)

إذا احترقت كمية من مركب النفثالين (C₁₀H₈) في مسعر عند حجم ثابت يحتوي على

(2000 g) من الماء، فإن درجة الحرارة ترتفع من 20.17 °C الى 25.84 °C ، فإذا

علمت أن السعة الحرارية للمسعر تساوي 1.80 kJ/°C

علماً بأن الحرارة النوعية للماء (4.184 J/g °C) ، (الكتل الذرية : C = 12, H = 1).

(أ) احسب الحرارة المنطلقة نتيجة احتراق 1.435 g من النفثالين.

(ب) احسب كمية الحرارة الناتجة من احتراق مول واحد من النفثالين.

الحل

(أ) نحول كمية المادة من جرامات الى مولات :

$$n_{C_{10}H_8} = \frac{m_{C_{10}H_8}}{Mw_{C_{10}H_8}}$$

$$n_{C_{10}H_8} = \frac{1.435 \text{ g}}{(10 \times 12 + 8 \times 1)}$$

$$n_{C_{10}H_8} = \frac{1.435 \text{ g}}{128 \text{ g/mol}}$$

$$n_{C_{10}H_8} = 0.0112 \text{ mol}$$

وبتطبيق العلاقة :

كمية الحرارة المفقودة =

- (كمية الحرارة المكتسبة من قبل المسعر + كمية الحرارة المكتسبة من قبل الماء)

$$q_v = - \{ [(q_{H_2O})] + [(q_{Cal})] \}$$

$$q_v = - \{ [(\rho m \Delta t)_{H_2O}] + [(C \Delta t)_{Cal}] \}$$

$$q_v = - \{ [(4.184 \times 2000 \times (25.84 - 20.17))] + [(1.8 \times 10^{-3} \times (25.84 - 20.17))] \}$$

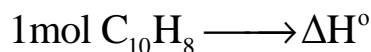
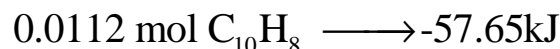
$$q_v = - 57652.56 \text{ J}$$

$$q_v = - 57.65 \text{ kJ}$$

(ب) حساب كمية الحرارة المنطلقة من احتراق مول واحد من النفثالين :

من المسألة في الفقرة (أ) السابقة فإن كمية الحرارة الناتجة من $n_{C_{10}H_8} = 0.0112 \text{ mol}$

تساوي (-57.65 kJ) إذاً :



$$\Delta H^\circ = \left(\frac{-57.65 \text{ kJ}}{0.0112 \text{ mol}} \right) \times 1 \text{ mol}$$

$$\Delta H^\circ = -5147.32 \text{ kJ}$$

اختر الإجابة الصحيحة فيما يلي :

مثال (٨٥)

إذا كان إنثالبي المواد الناتجة في تفاعل كيميائي أعلى من إنثالبي المواد المتفاعلة فإن التفاعل :

- (أ) طارد للحرارة (ب) ماص للحرارة (ج) يتم عند حجم ثابت (د) يكون روابط أقوى

مثال (٨٦)

إذا كانت الحرارة اللازمة لتبخير مول واحد من $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{L})$ عند حجم ثابت تساوي 854 J عند ضغط 1 atm ودرجة حرارة 78°C فإن حرارة تبخير 1g من $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{L})$ عند نفس الظروف هي :

- (أ) -1640 J (ب) 791.56 J (ج) 18.56 J (د) 854 J

مثال (٨٧)

إشارة ΔH للتفاعل التالي : $\text{H}_2\text{O}(\text{S}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{L})$:

- (أ) سالبة والتغير طارد للحرارة (ب) سالبة والتغير ماص للحرارة
(ج) موجبة والتغير طارد للحرارة (د) موجبة والتغير ماص للحرارة

مثال (٨٨)

أي التغيرات التالية طاردة للحرارة :

- (أ) تحول 1g من الماء إلى بخار عند 100 °C
 (ب) تحول 1g من الماء إلى ثلج عند 0 °C
 (ج) انصهار 1g من الثلج عند درجة 10 °C
 (د) كلها طاردة للحرارة.

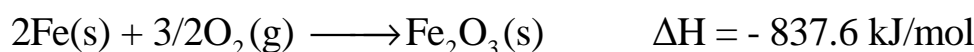
مثال (٨٩)

تمثل ΔH للتفاعل التالي : $\Delta H = - 283 \text{ kJ}$
 $\text{CO(g)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$

- (أ) إنثاليبي تكوين CO_2 (ب) إنثاليبي احتراق CO_2 (ج) إنثاليبي احتراق الكربون (د) إنثاليبي احتراق CO

مثال (٩٠)

من المعادلة التالية :



(الكتلة الذرية 56 Fe)

تكون كمية الحرارة المنطلقة عند حرق 0.2 g من الحديد بوحدة kJ :

- (أ) 3.0 (ب) 1.5 (ج) 8.2 (د) 16

مثال (٩١)

عند قياس قيمة إنثاليبي التكوين القياسي (ΔH_f°) فإن جميع المواد لا بد وأن تكون عند

الظروف التالية :

- (أ) $t = 0^\circ\text{C}$, $V = 1 \text{ L}$, $P = 1 \text{ atm}$
 (ب) $t = 25^\circ\text{C}$, $V = 1 \text{ L}$
 (ج) $t = 25^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$
 (د) $V = 1 \text{ L}$, $P = 1 \text{ atm}$

مثال (٩٢)

تكون $(\Delta H_f^\circ \neq 0)$ لجميع المواد التالية ما عدا :



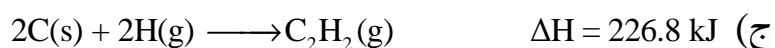
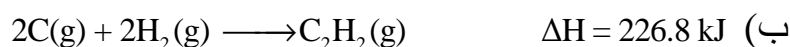
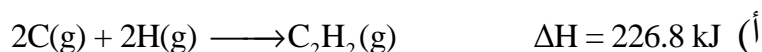
مثال (٩٣)

تكون قيمة $(\Delta H_f^\circ = 0)$ لجميع المواد التالية ما عدا :



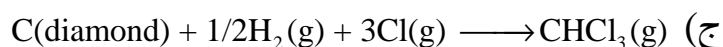
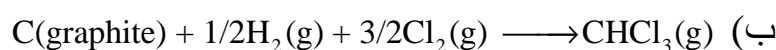
مثال (٩٤)

يمثل تفاعل التكوين القياسي للمركب $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$:



مثال (٩٥)

أي من التفاعلات التالية يمثل تكوين الكلوروفورم $\text{CHCl}_3(\text{g})$:



مثال (٩٦)

عند تكون (1 g) من CO_2 من عناصره تحت الظروف القياسية ينطلق 8.955 kJ لذا فإن طاقة التكوين القياسي لـ CO_2 بوحدة kJ يساوي :

- أ) - 394 ب) - 284.4 kJ ج) - 0.0203 د) - 413.6 kJ

مثال (٩٧)

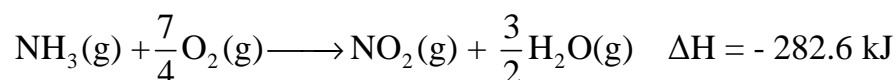
حسب التفاعل التالي : $2\text{HBr(g)} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \quad \Delta H = + 72.4 \text{ kJ}$

فإن حرارة التكوين لبروميد الهيدروجين بوحدة kJ/mol تساوي :

- أ) 36.2 ب) 72.4 ج) - 36.2 د) - 72.4 kJ

مثال (٩٨)

إذا كان لديك التفاعل التالي :



فإن التغير في المحتوى الحراري المصاحب لإنتاج مول واحد من (O_2) في التفاعل المعاكس يساوي بوحدة kJ :

- أ) 161.5 ب) - 161.5 ج) 282.6 د) - 282.6