

## الباب الثاني

### الكيمياء الحرارية



obbeikandi.com

## الباب الثانى

### الكيمياء الحرارية

#### مقدمة:

عادة ما تكون التفاعلات مصحوبة بانتقال حرارة من النظام إلى الوسط المحيط والعكس صحيح. ويختص علم الكيمياء الحرارية بدراسة التغيرات الحرارية المصاحبة للعمليات الكيميائية، سواء أكانت تحت حجم ثابت أو تحت ضغط ثابت. وهذا الموضوع له تطبيقات عملية عديدة، ويعطى معلومات عن الطاقة أو إنثالبي المركبات. وتكون معرفة هذه القيم مهمة لدراسة الروابط الكيميائية، وكذا الاتزان الكيميائى.

وقوانين الكيمياء الحرارية تعتمد أساساً على القانون الأول للديناميكا الحرارية. ولسوء الحظ فإن مدى الكيمياء الحرارية محدود لأن عدداً محدوداً من التفاعلات الكيميائية هى التى يمكن قياس حرارة التفاعل لها. ولمعرفة ما إذا كان التفاعل يمكن أن يخضع لدراسة كالوريمترية أم لا فإنه لا بد أن تتوفر فيه الشروط التالية:

(١) السرعة (٢) الكمال (٣) النقاوة

(١) تفاعل سريع: لا بد أن يكون التفاعل سريعاً وذلك حتى لا يكون هناك فقد ملحوظ فى

الحرارة المكتسبة أو المفقودة من التفاعل للوسط المحيط أو العكس.

(٢) التفاعل الكامل: حيث أن كل المتفاعلات تتحول إلى نواتج وذلك تلاشياً للتصحيح

اللازم والناشئ عن المواد غير المتفاعلة المتبقية بعد انتهاء التفاعل.

(٣) التفاعل نقى: التفاعلات النقية تعطى مجموعة واحدة من النواتج ولا تعطى نواتج

جانبية، والتفاعلات الجانبية يمكن أن تتداخل مع الدراسة الكالوريمترية الدقيقة للتفاعل الكيميائى.

والتغيرات الحرارية يعبر عنها بالكيلو سعر وتختصر  $1 \text{ k cal} = 1000 \text{ cal}$  وفى بعض الأحيان يعبر عنها بالجول.

## الحالة القياسية والعلاقات المستخدمة في انتقال الحرارة:

قيم الإنتالبي والطاقة الذاتية تعتمد على درجة الحرارة والضغط لأي حالة فيزيائية. ولوضع النتائج بالطريقة القياسية لحرارة التفاعل لا بد من استخدام بعض النقط كمرجع للحالات الترموديناميكية للمتفاعلات والنواتج. اختبار نقطة المرجع تسمى الحالة القياسية للمادة؛ وفي الكيمياء الحرارية تكون درجة  $25^{\circ}\text{C}$  وضغط 1 جو هي الظروف القياسية لكل المواد (المواد الصلبة النقية والسوائل والغازات المثالية). وحديثاً يتم تحديد الحالة القياسية عند ( ضغط 1 جو وأية درجة حرارة محددة). العلامات  $s, l, g$  تستخدم لتحديد نوعية المادة المتفاعلة هل غاز أم سائل أم صلب. ولناخذ في الاعتبار التفاعل العام



لهذا التفاعل الافتراضي، فإن التغير في الطاقة الذاتية والإنتالبي يعبر عنهما بما يلي:

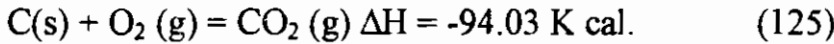
$$\Delta E = E(\text{products}) - E(\text{reactants}) \quad (123)$$

$$\Delta H = H(\text{products}) - H(\text{reactants}) \quad (124)$$

وإذا كان كل من المتفاعلات والنواتج في حالتها القياسية فإن الحرارة تسمى الحرارة القياسية لهذا التفاعل. وتأخذ كل من القيم  $\Delta H, \Delta E$  الرموز  $\Delta H^{\circ}, \Delta E^{\circ}$ . إذا كلن التفاعل مصحوب بامتصاص للحرارة يسمى تفاعل ماص. وإذا كان التفاعل مصحوب بانطلاق للحرارة يسمى التفاعل طارد للحرارة. وتأخذ أي من  $\Delta E$  أو  $\Delta H$  إشارة سالبة إذا كان التفاعل طارد للحرارة وإشارة موجبة إذا كان التفاعل ماص للحرارة.

### حرارة التفاعل:

هو التغير في الإنتالبي عندما تتفاعل كميات مولارية من المتفاعلات تفاعلاً تاماً. فلو أخذنا في الاعتبار تفاعل مول واحد من الجرافيت (12 gm) مع واحد مول من غاز الأوكسجين (32 gm) ليعطى 1 مول من غاز ثاني أكسيد الكربون (44 gm). فإنه في هذا التفاعل تنطلق كمية حرارة قدرها 94.03 kcal، ويمكن كتابة التفاعل كما يلي:



للمعملية التي تتم تحت ضغط ثابت، فإن:

$$(\Delta H)_p = (\Delta E)_p + P\Delta V \quad (126)$$

وللتفاعلات المتضمنة سوائل ومواد صلبة حيث أن  $(\Delta V)$  تكون صغيرة جدا فإن قيمة  $P\Delta V$  يمكن إهمالها بالمقارنة بالقيمة  $(\Delta E)_p$ . من أجل ذلك فإن للتفاعلات المتضمنة للمواد الصلبة والسوائل فإن الحرارة الممتصة عند ضغط ثابت هي نفسها الحرارة الممتصة عند حجم ثابت لجميع الأغراض العملية. أما في التفاعلات المتضمنة للغازات فإن:

$$P\Delta V = \Delta n R T \quad (127)$$

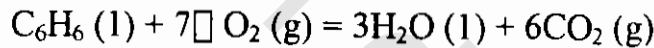
$$\therefore (\Delta H)_p = (\Delta E)_p + \Delta n R T \quad (128)$$

حيث أن  $\Delta n$  هي الفرق في عدد مولات الغازات الناتجة والمتفاعلة. وعلى فرض أن الغازات تسلك سلوكا مثاليا، نستخدم العلاقة السابقة في تحويل  $\Delta H$  إلى  $\Delta E$  والعكس، وذلك يتضح من المثال التالي:

(1) عند حرق 1 مول من سائل البنزين وتحوله إلى الماء السائل وغاز ثنائي أكسيد الكربون فإن  $\Delta H = -781.0 \text{ K cal}$  عند  $25^\circ\text{C}$  ( $298^\circ\text{K}$ ). أحسب حرارة التفاعل عند حجم ثابت عند نفس درجة الحرارة.

الحل:

ويعبر عن التفاعل السابق بالمعادلة التالية:



$$\Delta H_{298} = -781.0 \text{ K cal.}$$

عدد مولات  $n_A$ : المتفاعلات الغازية هو (7.5 moles) مول بينما عدد مولات B:  $n_B$  للمواد الناتجة من التفاعل (الغازية) هي (6 moles).

$$\therefore \Delta n = n_B - n_A = 6 - 7.5$$

$$= -1.5 \text{ mol}$$

درجة الحرارة هي  $298^\circ\text{K}$  مطلقة وقيمة R يعوض عنها بـ (2 cal) سعر أو  $2 \times 10^{-3}$  كيلو سعر/ $^\circ\text{K}$  / مول ومن العلاقة:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n R T$$

$$-781 = \Delta E - (2 \times 10^{-3} \times 298 \times 1.5) \quad \text{نحصل على}$$

$$\Delta E_{298} = -78.1 \text{ K cal}$$

وهذه هي قيمة حرارة التفاعل تحت حجم ثابت.

## قوانين الكيمياء الحرارية

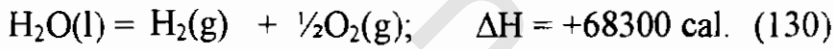
يعتمد قانوني الكيمياء الحرارية على مبدأ حفظ الطاقة.

### القانون الأول (لافوازييه - لابلاس) (١٧٨٠)

وينص على ما يلي:

كمية الحرارة اللازمة لتكسير مركب ما إلى عناصره الأولية تتساوى مع كمية الحرارة المنطلقة من نفس المركب عند تكوينه من عناصره الأولية.

وعليه إذا انعكس التفاعل الكيميائي فإن إشارة  $\Delta H$  سوف تتعكس ولكن قيمتها تبقى ثابتة. وعلى سبيل المثال فإن كمية الحرارة المنطلقة عند تكوين الماء من عناصره الأوكسوجين والهيدروجين هي نفسها كمية الحرارة اللازمة لتكسير جزئ الماء إلى عناصره الأوكسوجين والهيدروجين. ويمكن أن يتضح ذلك من الأمثلة التالية:

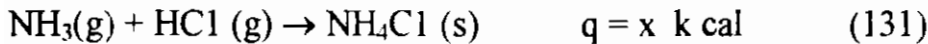


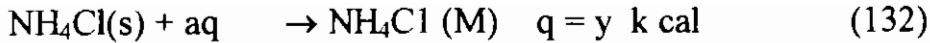
### القانون الثاني: قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت:

وضع هذا القانون العالم هيس سنة ١٩٤٠ وينص على أن:

جميع التغيرات الحرارية المصاحبة للتفاعل الكيميائي سواء حدث التفاعل تحت ضغط ثابت أو حجم ثابت هي نفسها سواء تم التفاعل على خطوة واحدة أو على عدة خطوات.

وهذا القانون هو نتيجة طبيعية للقانون الأول للديناميكا الحرارية. وتبعاً لهذا القانون تكون قيمة  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  مساوية لحرارة التفاعل عند حجم ثابت وعند ضغط ثابت على التوالي، وتعتمدان فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام، نفرض أننا لدينا 1 مول من غاز الأمونيا وواحد مول من كلوريد الهيدروجين والغرض هو الحصول على واحد لتر من محلول كلوريد الامونيوم واحد مولر. وفي نفس الوقت مطلوب قياس التغير الحرارى المصاحب للعملية. ففي البداية ندع الغازين يتحدان لتكوين الملح الصلب ثم نذيب الملح فى الماء. وتتم هذه العملية كما يلي:

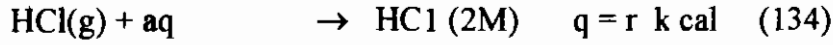
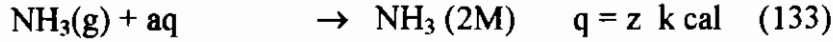




حيث ترمز (M) للمحلول المولارى.

التغير الحرارى الكلى يعطى بالعلاقة  $(x + y) \text{ k cal}$

الطريقة الثانية المتبعة فى الحصول على هذه النواتج تكون



وعليه يكون التغير الحرارى الكلى المصاحب للعملية هو:

$$(z + r + s) \text{ k Cal}$$

وعند مقارنة التغيرات الحرارية الكلية للطريقتين نجد أن:

$$x + y = z + r + s$$

وهذا هو برهان عملى لصحة قانون هيس.

ويوجد نص آخر لهذا القانون: إذا استخدمت طرق عديدة للحصول على نفس التفاعل فإن

التغير الحرارى المصاحب لها يكون هو نفسه بغض النظر عن عدد الطرق المستخدمة.

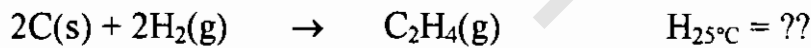
والأهمية الكبرى لقانون هيس تكمن فى أنه يمكننا من حساب التغيرات الحرارية

لتفاعلات لا يمكن أن تجرى على النطاق المعملى. وفى هذه الحسابات فإن المعادلات

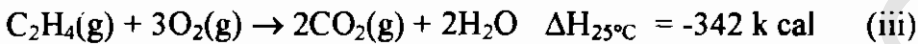
الكيميائية الحرارية يمكن أن تضاف أو تطرح. تضرب أو تقسم جبريا. لتوضيح ذلك نلأخذ

فى الاعتبار المثال التالى:

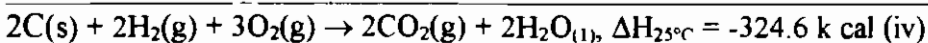
مثال: أحسب  $\Delta H$  للتفاعل التالى:



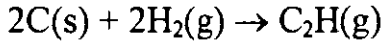
علما بأن النتائج المعطاة هى:



الحل: إذا ضربنا المعادلتين (i) , (ii) فى 2 ثم جمعناهم نحصل على:



بطرح (iii) من (iv) نحصل على المعادلة المطلوبة



$$\Delta H_{25^\circ C} = (+324.6 - 342.0) = -17.4 \text{ k cal}$$

### حرارة التكوين:

التغير الحرارى المصاحب لتكوين 1 مول من المركب من عناصره الأولية يعرف بحرارة التكوين لهذه المادة. وإذا كان كل من المتفاعلات والنواتج فى هذا التفاعل فى الحالة القياسية ( ضغط 1 جو ودرجة 25°C ) فإن التغير الحرارى المصاحب لهذه العملية يعرف بحرارة التكوين القياسية.

ويمكن اعتبار أن قيم إنتالبيات جميع العناصر فى حالتها القياسية عند 25°C هي الصفر. وإذا كان هناك عنصرا ما يوجد على أكثر من صورة تأصلية عند هذه الظروف فإن الصورة التأصلية الأكثر استقرار عند ضغط 1 جو ودرجة 25°C تأخذ القيمة صفر. ولنأخذ فى الاعتبار انثالى تكوين غاز الميثان عند 25°C وضغط 1 جو فى التفاعل التالى:



وبالتحديد

$$\Delta H^\circ_{25^\circ C} = -17.890 = H^\circ_{CH_4(g)} - [H^\circ_{C(s)} + 2H^\circ_{H_2(g)}]$$

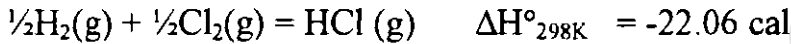
حيث  $H^\circ$  يرمز للإنتالى القياس لكل مول، وعلى اعتبار أن إنتالبيات العناصر تأخذ القيمة صفر فى الحالة القياسية فإن إنتالى الكربون والهيدروجين = 0.

$$\Delta H^\circ_{25^\circ C} = -17.890 = H^\circ_{CH_4}$$

وبالمثل فإن حرارة تكوين غاز كلوريد الهيدروجين تكتب بالصورة:



بالقسمة على 2 نحصل على المعادلة التالية:



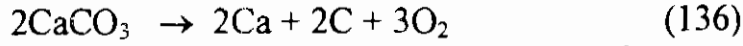
انثالى النظام يقل عند تكوين واحد مول فقط من كلوريد الهيدروجين من عناصره الأولية. يجب أن نعرف الطرق المستخدمة للحصول على التغير فى الانثالى.

حرارة التكوين هي خاصية هامة للمركبات وترتبط بمدى ثبات المركب، والمركب الذى يكون له حرارة تكوين ذات قيمة موجبة عالية يكون غير مستقر. بينما المركب ذات حرارة التكوين السالبة يكون مستقرا.

وكلما انخفضت حرارة التكوين للمركب كلما كان اكثر ثباتا والعكس صحيح.

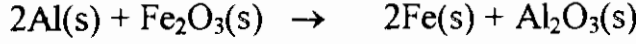


فعلى سبيل المثال القيمة المنخفضة لحرارة تكوين كربونات الكالسيوم تشير إلى أن درجة ثبات هذا المركب عالية. فمثلاً:



فإنه من الصعب جداً إجراء هذا التغيير.

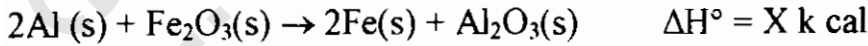
**مثال:** احسب حرارة الاختزال القياسية لأكسيد الحديد بالالومنيوم حسب التفاعل التالي:



علماً بأن حرارة تكوين  $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$  =  $-196.5 \text{ k cal mole}^{-1}$

وحرارة تكوين  $\text{Al}_2\text{O}_3(s)$  =  $-399.1 \text{ k cal mole}^{-1}$

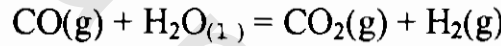
**الحل:** نفرض ان حرارة اختزال أكسيد الحديد بالالومنيوم هي  $X \text{ k cal}$



$$\begin{aligned} \Delta H^\circ = X &= \\ &= (0 - 399.1) - (0 - 196.5) \\ &= -202.6 \text{ k cal} \end{aligned}$$

وعليه فإن حرارة الاختزال القياسية =  $-202.6 \text{ k cal}$

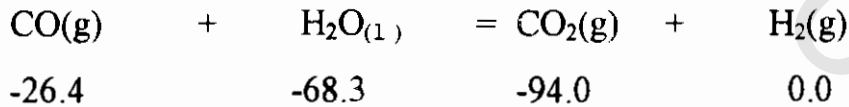
**مثال:** احسب حرارة التفاعل التالي:



عند  $20^\circ\text{C}$  باستخدام جدول حرارة التكوين التالي:

Chemical species	Heat of Formation $\Delta H_f$ (k cal mol <sup>-1</sup> )
$\text{H}_2\text{O}(l)$	-68.3
$\text{CO}(g)$	-26.4
$\text{CO}_2(g)$	-94.0

**الحل:** بالتعويض في معادلة التفاعل السابقة عن قيم حرارة التكوين.



$$\Delta H_{\text{reaction}} = H(\text{products}) - H(\text{reactants})$$

$$= -94 - [-26.4 + (-68.3)]$$

$$= -94.0 - (-94.7)$$

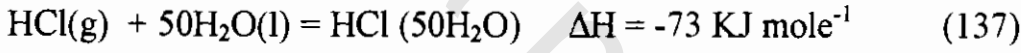
$$= -94 + 94.7 = 0.7 \text{ K cal}$$

$$\Delta H = 0.7 \text{ k cal at } 20^\circ\text{C}$$

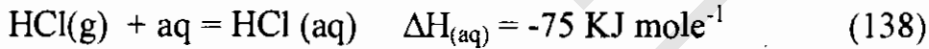
## حرارة الذوبان:

عند ذوبان مادة ما في مذيب فيصاحب هذه العملية إما انطلاق حرارة أو امتصاص حرارة، وذلك اعتماداً على الكميات النسبية للطاقة التي تستعمل في تكسير التركيب البلوري. هذا من جهة، ومن جهة أخرى نعتد على الحرارة المنطلقة نتيجة هدرية المذاب. وكمية الحرارة المنطلقة ليست ثابتة ولكنها تعتمد على تركيز المحلول النهائي. وهذا يكون نتيجة لعدد من العوامل على سبيل المثال التغير في مدى الهدرية للمذاب وعلى درجة التفكك.

وتعرف حرارة الذوبان بأنها كمية الحرارة المنطلقة عندما يذاب 1 مول من المذاب في كمية محددة من المذيب. وللتعبير الكمي فإن التغير الحراري الكلي لكل مول من المذاب عند تمام الذوبان يسمى حرارة التخفيف. ولكل مول من المادة المذابة فإن حرارة التخفيف للمحلول عند درجة الحرارة والضغط المعطى تعتمد على عدد مولات المذيب الذي تم فيه عملية الإذابة. وهذا يمكن تفسيره كما يلي:



وهذا يعني أنه عند إذابة 1 مول من غاز HCl في 50 مول من الماء فإن 73 كيلو جول من الحرارة تتطلق. وعندما يكون المحلول النهائي مخففاً جداً. لدرجة أنه بزيادة التخفيف لا يتسبب في أي تغير حراري فإن المعادلة يمكن أن تكتب في الصورة التالية:



حيث ترمز aq إلى حجم كبير من الماء

وتشير  $\Delta H_{(\text{aq})}$  إلى حرارة الذوبان عند تخفيف ما لا نهاية. ويمثل الحد الأقصى للحرارة المنطلقة عندما تذاب كمية من مادة ما في كمية من المذيب.

والفرق بين حرارتي الذوبان تعطى الحرارة المصاحبة لتخفيف المحلول من تركيز معين إلى تركيز آخر وتسمى حرارة التخفيف. وعليه فإن الحرارة المنطلقة بتخفيف HCl (50H<sub>2</sub>O) بكمية كبيرة من الماء تكون:



فلو أخذنا في الاعتبار عملية ذوبان يتم فيها إذابة  $n_2$  مول من المذاب في  $n_1$  مول من المذيب عند درجة حرارة وضغط معينين - حيث أن حرارة الذوبان تعتمد على كميات المذيب والمذاب فإننا نحصل على

$$\Delta H = f(n_1, n_2)$$

أو

$$\partial(\Delta H) = \left[ \frac{(\partial \Delta H)}{\partial n_1} \right]_{n_2} dn_1 + \left[ \frac{(\partial \Delta H)}{\partial n_2} \right]_{n_1} dn_2 \quad (140)$$

وحيث أن

$$\left[ \frac{(\partial \Delta H)}{\partial n_1} \right]_{n_2} = \bar{\Delta H}_1$$

$$\left[ \frac{(\partial \Delta H)}{\partial n_2} \right]_{n_1} = \bar{\Delta H}_2$$

نحصل على العلاقة

$$\partial(\Delta H) = \bar{\Delta H}_1 dn_1 + \bar{\Delta H}_2 dn_2$$

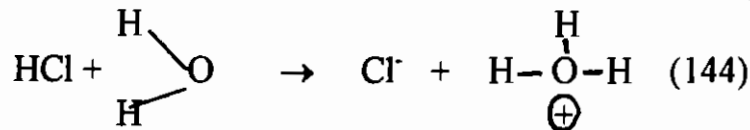
حيث  $\bar{\Delta H}_1$ ,  $\bar{\Delta H}_2$  وهما تسميان حرارة الذوبان المولالية الجزئية لكل من المذيب والمذاب. على الترتيب، وهذه القيم لا يمكن قياسها مباشرة ولكن يمكن حسابها من قيم حرارة الذوبان. وحرارة الذوبان الجزئية للمذيب هي الفرق بين قيم  $\bar{\Delta H}_1$  لتركيزين مختلفين بمعنى أن

$$(\bar{\Delta H}_1)d = (\bar{\Delta H}_1)_2 - (\bar{\Delta H}_1)_1 \quad (142)$$

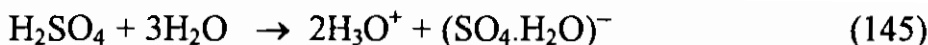
حيث الرقم 1 و 2 خارج القوسين يمثلان التركيز الابتدائي والنهائي، وأيضاً حرارة الذوبان الجزئية للمذاب تعطى بالقيمة:

$$(\bar{\Delta H}_2)d = (\bar{\Delta H}_2)_2 - (\bar{\Delta H}_2)_1 \quad (143)$$

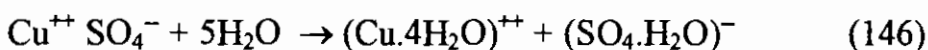
المواد التي تذوب بانطلاق حرارة تفعل ذلك لأنها تتفاعل مع الماء فعلى سبيل المثال نجد أن كلوريد الهيدروجين في الماء يعطي النتائج التالية:



حيث  $\text{H}_3\text{O}^+$  يمثل أيون هيدروجين مهرد (الهيدرونيوم). وبالمثل فإن حمض الكبريتيك في الماء يكون كالتالي:



حيث تتعرض أيونات الكبريتات لنفس الهدرة والأملاح اللامائية تعطى حرارة أيضا ولنفس السبب تتفاعل كبريتات النحاس مع الماء معطية هيدرات للأيونين المكونين للمركب.



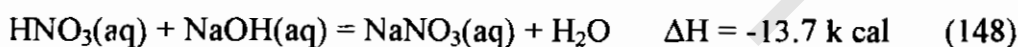
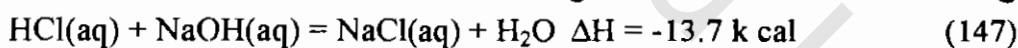
وتكوين رابطة بين جزيئات الماء والأيونات هي عملية طاردة للحرارة، وتعتمد طبيعة الرابطة على نوع الأيون. فالأيونات ترتبط مع الماء بالرابطة الهيدروجينية وبعض الكاتيونات ترتبط مع الماء ببعض الروابط الأيونية المساعدة والبعض الآخر بالتجاذب الالكتروستاتيكي.

ومن جهة أخرى عندما يذاب ملح في الماء فإن عملية الذوبان هذه لا تكون نواتج جديدة وتكون العملية ماصة للحرارة ومصحوبة بانفصال الأيونات، وعلى سبيل المثال إذابة يوديد البوتاسيوم في الماء.

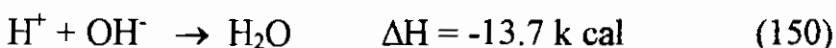
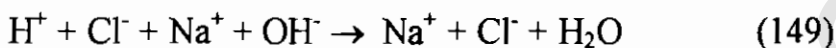
### حرارة التعادل:

عندما يتعادل محلول مائي لحمض وقاعدة تنطلق حرارة. "التغير في الإنثالبي المصاحب لتعادل 1 جم مكافئ من حمض قوى مع 1 جم لقاعدة قوية في محلول مخفف يعرف بحرارة التعادل للحمض".

وقد وجد أن حرارة تعادل حمض قوى مع قاعدة قوية هي قيمة ثابتة، مهما كان نوع الحمض أو القاعدة القوية، كما يتضح ذلك من التفاعلات التالية:

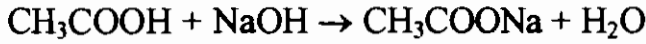


وقيمة الحرارة 13.7 kcal- لحرارة تعادل حمض قوى مع قاعدة قوية يدل على أن التغير الكيميائي الذي يحدث في جميع هذه التفاعلات واحد. فعملية تعادل حمض HCl مع NaOH يمكن تبسيطها كما يلي:



وعليه فكل عملية تعادل تشتمل على اتحاد بين أيونات هيدروجين موجبة مع أيونات هيدروكسيد سالبة لتكوين الماء (الغير مفكك) ولكن في حالة تعادل حمض ضعيف

أو قاعدة ضعيفة فإن حرارة التعادل لا تكون ثابتة، وهذا يمكن تفسيره على ضوء الحقيقة بأنه إلى جانب التعادل يتفكك أو يتأين الحامض الضعيف أو القاعدة الضعيفة أيضا. فعلى سبيل المثال تعادل حمض الخليك بواسطة هيدروكسيد الصوديوم.



$$\Delta H = -13.25 \text{ K cal} \quad (\text{i})$$

هو في الحقيقة عملية ذات شقين:



حيث D هي حرارة التفكك للحمض، وكذا



حاصل جمع المعادلة (ii)، (iii)، تعطى المعادلة (i) وعليه:

$$-13.25 = D + (-13.7)$$

$$\Delta H = D = +0.45 \text{ K Cal}$$

وعليه يمكن تعيين حرارة التفكك لحمض أو قاعدة ضعيفة من حرارة التعادل.

مثال (1):

حرارة تعادل حمض الهيدروسيانك مع هيدروكسيد الصوديوم هي

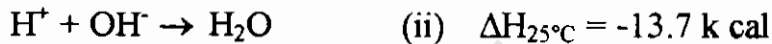
$$-2.9 \text{ K cal/gm equivalent} \text{ عند } 25^\circ\text{C}. \text{ أحسب حرارة تأين الحمض.}$$

الحل:

التفاعل هو



نفترض أن  $\Delta H_i$  هي حرارة تأين حمض الهيدروسيانك



حاصل جمع المعادلتين (i)، (ii) تعطى

$$\Delta H_i + (-13.7) = -2.90$$

$$\Delta H_i = +10.80 \text{ K cal}$$

**حرارة تكوين أيونات في المحلول:**

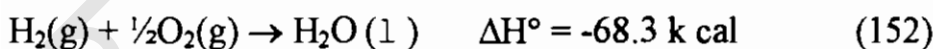
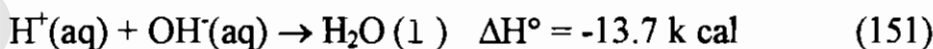
حيث أن التغيرات الحرارية في التفاعلات الأيونية تعتمد على الأيونات الموجودة

في المحلول، فإنه من المناسب استعمال حرارت تكوين الأيونات بدلا من حرارة تكوين

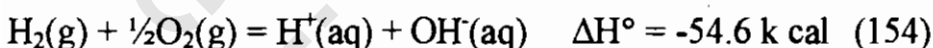
الجزيئات المتعادلة.

حرارة تكوين الأيونات فى الحالة القياسية؛ أى عندما تكون جميع المتفاعلات والنواتج فى الحالة القياسية (عند نشاطية = 1) يمكن أن تتم بالطريقة التالية:

حرارة التكوين القياسية لجزئ جرامى واحد من الماء من أيونات الهيدروجين والهيدروكسيد (والتي تساوى فى نفس الوقت حرارة تعادل الالكتروليت القوى) ونذا حرارة التكوين القياسية لجزئ الماء من عناصره الأولية يعطى بالعلاقات التالية:



ويعكس المعادلة (151) وضمها للمعادلة (152) نحصل على المعادلة (154):



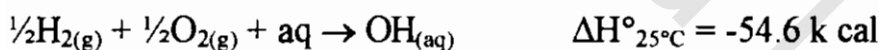
هذه تمثل مجموع حرارة تكوين البروتون والهيدروكسيد فى المحلول. ومن أجل فصل هذه المحصلة والحصول على حرارة تكوين أيون واحد فلابد من إدخال هذا المضمون وهو أن:

حرارة تكوين أيون الهيدروجين فى المحلول المائى هو الصفر عند  $25^\circ\text{C}$

ونشاطية = 1، بمعنى أن حرارة التفاعل التالى هى حرارة تكوين أيون الهيدروجين



عند طرح المعادلة (155) من المعادلة (154) نحصل مباشرة على حرارة تكوين أيون الهيدروكسيد فقط.

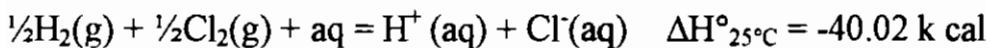


مثال:

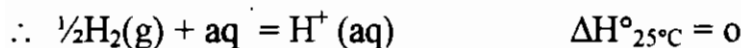
أحسب حرارة التكوين القياسية لأيونات الكلوريد مستخدما حرارة التكوين القياسية

لكلوريد الهيدروجين فى الماء عند  $25^\circ\text{C}$ .

الحل: التفاعل هو:



حيث أن حرارة تكوين أيونات الهيدروجين تساوى صفر

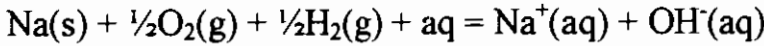


حيث أن  $-40.02 \text{ k cal}$  هى حرارة تكوين أيونات الكلوريد.

مثال:

أحسب حرارة التكوين القياسية لأيونات الصوديوم في محلول مائي من التفاعل

التالى:

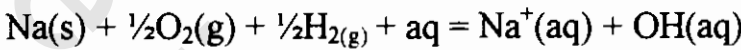


$$\Delta H^\circ_{25^\circ\text{C}} = -112.24 \text{ k cal}$$

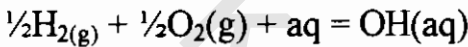
مع العلم بأن حرارة تكوين أيونات الهيدروكسيد في المحلول المائي عند  $25^\circ\text{C}$  هي  $-54.6 \text{ k cal}$ .

الحل:

من المعادلات المعطاة نحصل على الآتى:



$$\Delta H^\circ_{25^\circ\text{C}} = -112.24 \text{ k cal}$$



$$\Delta H^\circ_{25^\circ\text{C}} = -54.6 \text{ k cal}$$

نجمع المعادلتين السابقتين نصل إلى:

$$\begin{aligned} \therefore -112.24 &= \Delta H^\circ_{\text{Na}^+} + \Delta H^\circ_{\text{OH}^-} \\ &= \Delta H^\circ_{\text{Na}^+} - 54.60 \\ \Delta H^\circ_{\text{Na}^+} &= -112.24 + 54.60 = -57.64 \text{ k cal} \end{aligned}$$

**حرارة الاحتراق:**

حرارة احتراق المركب أو العنصر هي التغير في كمية الحرارة عندما يحترق

1 مول من ذلك المركب أو العنصر في وجود الأكسجين عند ضغط ثابت.

وحرارات الاحتراق تعتمد على ظروف الحرق. على سبيل المثال: إذا كانت الملاء

هي ناتج الاحتراق فإن الحرارة المنطلقة سوف تعتمد على ما إذا كانت المياه المتكونة فى

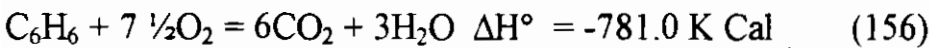
الحالة السائلة أم فى الحالة الغازية. وعليه فيجب ذكر ظروف الاحتراق وأن تكون الحرارة

قياسية. فإذا كان واحد مول من المادة يحترق حرقاً تاماً فى جو من الأكسجين حيث تكون

المتفاعلات والنواتج عند درجة  $298^\circ\text{K}$  مطلقة وتحت ضغط (1 atm). فإن الحرارة

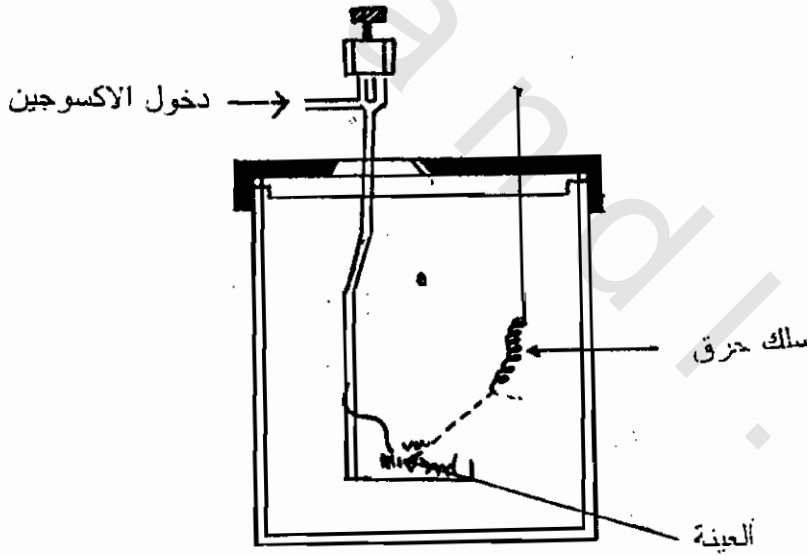
المنطلقة تسمى حرارة الاحتراق القياسية.

وحرارة الاحتراق القياسية يعبر عنها بالمعادلة:



وهذا يعنى أنه عند حرق 1 جزئ جرامى من البنزين فى زيادة من الأكسوجين فإن 781 k cal سوف تتطلق ويمكن قياس حرارة الاحتراق عمليا فى قنبلة كالوريمترية. الشكل العام لهذا الجهاز يكون كما هو موضح فى الشكل ( 1 ).

المادة المراد قياس حرارة احتراقها توضع فى وعاء بلاتين صغير وفوقها سلكى البلاتين ملتحمان بواسطة سلك لولبى من الحديد. تقفل القنبلة ويتم إدخال غاز الأكسوجين إلى ضغط يصل إلى 25 جو. تبدأ الشعلة الكهربائية وعن طريقها تنتج كمية كبيرة من الحرارة. هذا سوف يؤدي الى رفع درجة حرارة الماء الموجود حول الكالوريمتر. لنبداً العمل بالجهاز يجب أولاً عيارية الجهاز (ضبطه) وذلك عن طريق معرفة الزيادة فى درجة الحرارة الناتجة عن حرق عينة تكون معلومة حرارة احتراقها. وعادة ما تكون هذه المادة المستعملة لمعايرة الجهاز هى وزن معلوم من حمض البنزويك. وحرارة الاحتراق هذه لها أهمية عملية قصوى، (الوقود يباع بقيمته الحرارية).



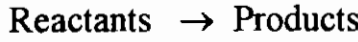
شكل (1) مسعر القنبلة

الطاقة الحرارية والتي يعطيها الغذاء مقسمة تبعاً لكمية الحرارة المنطلقة من الأطعمة عندما يتم حرق الطعام فى الجسم عن طريق التنفس فى جسم الإنسان. وقد وجد أن المواد التي تحتوى جزيئاتها على نفس الذرات ومتشابهة فى روابطها تكون لها نفس حرارة الاحتراق. وهذه الفكرة مفيدة فى معرفة التركيب الكيميائى للمركبات العضوية.



## اختلاف حرارة التفاعل باختلاف درجة الحرارة (معادلة كيرشوف):

حرارة التفاعل المحسوبة من جداول حرارات التكوين القياسية أو الناتجة بالقياس تقاس عند درجة حرارة معينة. وحيث أن التفاعلات يتم اجراؤها عند درجات حرارة مختلفة فإنه من الضروري اذن معرفة حرارة التفاعل عند درجة حرارة تختلف عن تلك التي قيست عندها. ونأخذ في الاعتبار التفاعل التالي:



انتالبي التفاعل يعطى بالعلاقة

$$\Delta H = H(\text{products}) - H(\text{Reactants}) \quad (157)$$

بمفاضلة طرفي المعادلة بالنسبة لدرجة الحرارة نحصل على:

$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H_{(\text{products})}}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial H_{(\text{reactants})}}{\partial T} \right)_p \quad (158)$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p \text{ أن } C_p \text{ وحيث أن}$$

لذا نجد أن

$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = C_p(\text{products}) - C_p(\text{reactants}) \quad (159)$$

$$\text{or} \quad \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p \quad (160)$$

ويلزم معرفة الفرق بين السعات الحرارية للمتفاعلات والنواتج لتحديد التغير في حرارة التفاعل بتغير درجة الحرارة. وهذه المعادلة تسمى معادلة كيرشوف. وبالمثل يمكن استنباط علاقة لتغير  $\Delta E$  مع درجة الحرارة.

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_v &= C_v(\text{product.}) - C_v(\text{reactants}) \\ &= \Delta C_v \end{aligned} \quad (161)$$

في مدى صغير من درجات الحرارة تعتبر  $\Delta C_p$  ثابتة والمعادلة (160) تأخذ الصورة التالية:

$$\int d(\Delta H) = \int \Delta C_p dT \quad (162)$$

تكامل المعادلة السابقة تعتمد على ما إذا كانت  $C_p$  ثابتة أو تعتمد على درجة

الحرارة وعندما تكون  $\Delta C_p$  ثابتة يكون التكامل بين درجتى  $T_1$ ،  $T_2$  كالآتى:

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (163)$$

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_p(T_2 - T_1) \quad (164)$$

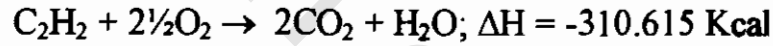
أو أن:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p(T_2 - T_1) \quad (165)$$

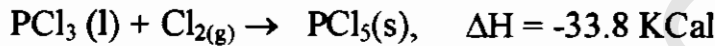
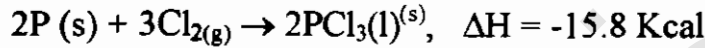
حيث أن  $\Delta H_2$  عبارة عن حرارة التفاعل عند  $T_2$ ،  $\Delta H_1$  عبارة عن حرارة التفاعل عند  $T_1$ .

## أسئلة ومساائل على الباب الثاني

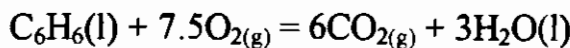
- (١) ما المقصود بالتفاعلات الطاردة والماصة للحرارة. وضح إجابتك بالأمثلة.
- (٢) وضح العلاقة بين حرارة التفاعل عند حجم ثابت والحرارة عند ضغط ثابت.
- (٣) حرارة احتراق حمض البنزويك عند ضغط ثابت هي  $7714 \text{ cal/mol}$  عند  $25^\circ\text{C}$ .  
أحسب الحرارة عند حجم ثابت علما بأن  $(R = 2 \text{ Cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1})$
- (٤) حرارة احتراق الجلوكوز ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) عند ضغط ثابت هي  $651 \text{ k cal}$  عند  $17^\circ\text{C}$ .  
أحسب حرارة الاحتراق عند حجم ثابت.
- (٥) أستنتج معادلة كيرشوف.
- (٦) عرف ما يلي: حرارة التكوين - حرارة الاحتراق - حرارة الذوبان - حرارة التعادل.
- (٧) أشرح قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت وضح إجابتك بالأمثلة.
- (٨) أحسب حرارة تكوين الأستيلين من القراءات التالية:



- (٩) احسب حرارة تكوين البنزين إذا علمت أن حرارات احتراق البنزين، الكربون، الهيدروجين هي على الترتيب كما يلي  $-754.4$ ،  $-94.4$ ،  $-68.4$  كيلو سعر.
- (١٠) أحسب حرارة تكوين  $\text{PCl}_5$  من البيانات التالية:



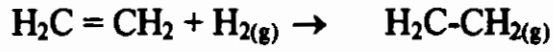
- (١١) وجد أن حرارة التفاعل عند حجم ثابت عند  $25^\circ\text{C}$  وذلك لاحتراق  $1 \text{ mole}$  من البنزين تتبع المعادلة التالية:



$$\Delta E = -780.09 \text{ KCal}$$

احسب حرارة التفاعل عند ضغط ثابت  $(R = 2 \text{ Cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ .

(١٢) ماهو المقصود بإنثالبي الرابطة. أحسب حرارة التفاعل التالي:



علما بأن أنثالبيات الروابط هي على الترتيب:

$$\text{C-C} = 83 \text{ Kcal/mole}$$

$$\text{C-H} = 99 \text{ Kcal/mole}$$

$$\text{C=C} = 147 \text{ Kcal/mole}$$

$$\text{H-H} = 104 \text{ KCal/mole}$$