

## الباب الثاني :

### الكيمياء الحرارية

حرارة التفاعل

حرارة التفاعل عند حجم ثابت

حرارة التفاعل عند ضغط ثابت

التفاعلات الماصة للحرارة والطاردة للحرارة

حساب  $\Delta H$  من  $\Delta E$  والعكس

المعادلات الكيميائية الحرارية

تغير حرارة التفاعل مع درجة الحرارة

حرارة التكوين

حرارة التكوين القياسية

حرارة الإحتراق

تطبيقات على حرارة الإحتراق

(أ) حساب حرارة التكوين

(ب) حرارة إحتراق الوقود

حرارة الذوبان

حرارة الذوبان التامة

حرارة التخفيف التامة

حرارة التعادل

قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت

الحسابات الكيميائية الحرارية

حسابات حرارة التكوين باستخدام تطبيقات قانون هيس

إستخدام الإنثالبي فى تعيين حرارة التكوين

حرارة تكوين الرابطة

قياس حرارة التفاعل

المسعر المائى

الأسئلة

## الباب الثانى :

### الكيمياء الحرارية

كل مادة لها كمية طاقة محددة تعرف بطاقتها الداخلية وهذه الطاقة دالة فقط للحالة وقيمة هذه الطاقة تعتمد على حالتها الكيميائية وكميتها ودرجة الحرارة والضغط والحجم.

ونتيجة الأنواع المختلفة من الطاقات الناتجة عن التفاعلات الكهروستاتيكية من خلال الجزيئات، موضع الجزيئات، حركة الجزيئات، الإهتزازات الذرية، الدورانات الذرية والروابط الكيميائية، فالقيمة الفعلية لا يمكن تعينها لكن يمكن حساب التغير في الطاقة الداخلية ( $\Delta E$ ).

ويلاحظ أن الطاقة التى على صورة حرارة إما أن تمتص أو تتصاعد نتيجة للتغير الكيميائى. وهذا يكون بسبب كسر للروابط فى المركبات المتفاعلة وتكوين روابط جديدة للمركبات الناتجة.

وعلى هذا فإن دراسة المتغيرات الحرارية المصاحبة للتفاعلات الكيميائية تسمى بالكيمياء الحرارية. والوحدات المستخدمة للتعبير عن الطاقة الحرارية هى الكالورى. الكيلو كالورى (1000 كالورى)، الجول والكيلوجول.

### حرارة التفاعل :

القياسات الكيميائية الحرارية تقاس إما تحت حجم ثابت أو ضغط ثابت وقيمة هذه التغيرات تحت هذه الظروف تختلف تبعاً للتغير الحادث عند حجم ثابت، الحرارة المتصاعدة والممتصة عند درجة حرارة ثابتة وتساوى التغير فى الطاقة الداخلية ( $\Delta E$ ) للنظام لأنه لا

يوجد شغل خارجى مؤثر. بينما عند ضغط ثابت لا يحدث فقط تغير في الطاقة الداخلية لكن أيضاً هناك شغل مبذول بسبب التمدد أو الإنكماش.

وإذا كانت ( $\Delta V$ ) التغير في الحجم للتفاعل الذى يحدث عند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت فإن التأثير الحرارى سيكون مجموع التغير في الطاقة الداخلية ( $\Delta E$ ) والشغل المبذول في التمدد، والإنكماش ( $P\Delta V$ ) أي ( $\Delta E + P\Delta V$ ) لكن ( $\Delta E + P\Delta V$ ) تساوى ( $\Delta H$ ) التغير في المحتوى الحرارى .

### حرارة التفاعل عند حجم ثابت :

عند درجة حرارة محددة تعرف حرارة التفاعل عند حجم ثابت بالتغير في الطاقة الداخلية ( $\Delta E$ ) للنظام عندما يكون عدد الجرامات الجزئية للمواد المحددة في المعادلة الكيميائية قد تفاعل تماماً عند حجم ثابت.

### حرارة التفاعل عند ضغط ثابت :

عند درجة حرارة محددة تعرف حرارة التفاعل عند ضغط ثابت بالتغير في المحتوى الحرارى ( $\Delta H$ ) للمواد الداخلة والناجمة عندما يكون عدد الجرامات الجزئية للمواد الموجودة في معادلة التفاعل قد تفاعلت تماماً عند ضغط ثابت. (للتفاعلات التى تحوى مواد صلبة وسائلة فقط فإن التغير في الحجم ( $\Delta V$ ) يكون صغيراً جداً والحد  $P\Delta V$  يمكن إهماله) ويكون :  $\Delta H = \Delta E$ .

### التفاعلات الماصة للحرارة والطاردة للحرارة

دعنا نعتبر تفاعل عام يحدث عند ضغط ثابت



إذا كان  $H_D, H_C, H_B, H_A$  الإنثالبي للمواد  $A, B, C, D$  على الترتيب فإن حرارة

التفاعل عند ضغط ثابت ( $\Delta H$ ) تساوى الفرق بين الإنثالبي للنواتج والمتفاعلات:

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

$$\Delta H = (\text{إنتالبي المواد الناتجة}) - (\text{إنتالبي المواد المتفاعلة})$$

والتغير في المحتوى الحرارى يمكن أن يأخذ القيم صفر ، سالب أو موجب :

1- عندما تكون  $(\Delta H)$  تساوى الصفر فهذا يعنى أن الإنتالبي للمواد الناتجة يساوى الإنتالبي للمواد المتفاعلة وليس هناك حرارة منطلقة أو ممتصة.

2- عندما تكون  $(\Delta H)$  سالبة فيكون الإنتالبي للنواتج أقل من الإنتالبي للمواد المتفاعلة والفرق في الإنتالبي يخرج على هيئة حرارة ومثل هذه التفاعلات تكون مصحوبة بإطلاق حرارة ويسمى تفاعل طارد للحرارة (Exo.).

3- بينما  $(\Delta H)$  موجبة فهذا يعنى أن المحتوى الحرارى (الإنتالبي) للنواتج أكبر منها بالنسبة للمواد المتفاعلة وأن كمية مكافئة لهذا الفرق من الحرارة تمتص من الوسط المحيط بالنظام ومثل هذه التفاعلات يكون مصحوباً بامتصاص حرارة ويسمى تفاعلات ماصة للحرارة (Endo).

### حساب $\Delta H$ من $\Delta E$ والعكس :

حرارة التفاعل عند ضغط ثابت  $\Delta H$  ، حرارة التفاعل عند حجم ثابت  $\Delta E$  يمكن الربط بينهم بالعلاقة التالية :

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

حيث  $\Delta V$  : التغير في الحجم نتيجة التمدد أو الإنكماش عند ثبوت الضغط لذلك فإن حرارة التفاعل دائماً تقاس عند ثبوت الضغط. أيضاً من الضروري إجراء التفاعل أحياناً تحت حجم ثابت على سبيل المثال عند قياس حرارة الإحتراق في مسعر حرارى . يمكن إستخدام العلاقة السابقة في تحويل  $\Delta H$  إلى  $\Delta E$  والعكس .

إفترض التفاعل الآتى :



∴ التغير في عدد المولات = عدد مولات النواتج - عدد مولات المتفاعلات.

$$\Delta n = (a + b) - (c + d) = \text{التغير في عدد المولات}$$

اعتبر  $V$  : الحجم الذي يشغله مول واحد من الغاز .

التغير في الحجم  $\Delta V =$  التغير في عدد المولات  $\times$  الحجم الذي يشغله مول واحد .

$$\Delta n \times V =$$

$$P\Delta V = P (\Delta n \times V) = PV\Delta n$$

$$PV = RT$$

لعدد واحد مول من الغاز المثالي

بوضع  $RT$  بدلاً من  $PV$  في المعادلة

$$P\Delta V = RT\Delta n$$

بالتعويض عن قيمة  $P\Delta V$  في المعادلة نحصل :

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

مع الأخذ في الاعتبار أن  $\Delta n$  التغير في عدد مولات الغازات فقط .

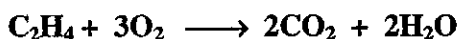
**مثال :** حرارة إحتراق الإيثيلين عند  $17^\circ\text{C}$  وحجم ثابت كانت - 332.19 كيلو سعر.

إحسب حرارة الإحتراق عند ضغط ثابت بإعتبار أن الماء في الحالة السائلة،

( $R = 2$  سعر / مول . درجة مطلقة).

**الحل :**

المعادلة الكيميائية لإحتراق الإيثيلين :



حجم مهمل 2 مول 3 مول 1 مول

عدد مولات الناتج = 2 مول.

عدد مولات المتفاعلات = 4 مول.

$$\therefore \Delta H = \Delta E + R \cdot \Delta nT \quad , \quad 2 - = 4 - 2 = \Delta n$$

$$\Delta E = - 332.19 \text{ K cal} \quad , \quad T = 273 + 17 = 290^\circ\text{K}$$

$$R = 2 \text{ cal} . = 2 \times 10^{-3} \text{ K cal}$$

$$\Delta H = - 333.35 \text{ K cal}.$$

**مثال :** حرارة إحتراق أول أكسيد الكربون عند 17م° وتحت حجم ثابت تكون -283.3 كيلوجول.  
إحسب حرارة الإحتراق عند ضغط ثابت (R = 8.314 جول/ درجة مول).

**الحل :**

المعادلة الكيميائية لإحتراق أول أكسيد الكربون



عدد مولات النواتج = 1 مول.

عدد مولات المتفاعلات = 1 1/2 مول.

$$\Delta n = 1 - (1\frac{1}{2}) = -\frac{1}{2}$$

$$\Delta E = - 283.3 \text{ KJ} \quad , \quad T = 273 + 17 = 290^\circ\text{K}$$

$$R = 8.314 \text{ J} \quad = 8.314 \times 10^{-3} \text{ KJ}$$

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

$$= - 283.3 + (-\frac{1}{2} \cdot 8.314 \times 10^{-3} \times 290)$$

$$= - 284.5 \text{ كيلوجول}$$

**مثال :** حرارة تكوين الميثان عند 25م° وعند ضغط ثابت هي -17890 سعر. إحسب حرارة التكوين عند حجم ثابت (R = 1.987 سعر/ درجة. مول).

**الحل :**



حجم مهمل                      2 مول                      1 مول

عدد مولات النواتج = 1 مول .

عدد مولات المتفاعلات = 2 مول .

$$n_1 - n_2 = \Delta n$$

$$\Delta H = -17890 \text{ سعر} \quad T = 273 + 25 = 298^\circ\text{K}$$

$$R = 1.987 \text{ سعر}$$

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

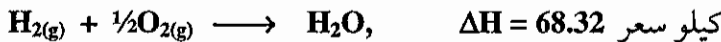
$$\therefore \Delta E = -17890 - (-1 \times 1.987 \times 298)$$

$$= 17.297 \text{ سعر} \quad , \quad 17.3 \text{ K سعر}$$

### المعادلات الكيميائية الحرارية

هناك عدة عوامل تؤثر على كمية الحرارة المنطلقة، والامتصة أثناء التغيرات الفيزيائية والكيميائية. أحد هذه العوامل تم شرحه من قبل من خلال التغير الحادث عند ضغط ثابت أو حجم ثابت أما العوامل الأخرى فهي : أ- كميات المواد المتفاعلة ، ب- الحالة الطبيعية للمواد المتفاعلة والناجمة ، (ج) درجة الحرارة ، د- الضغط

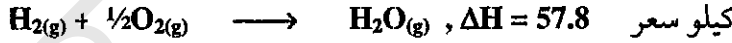
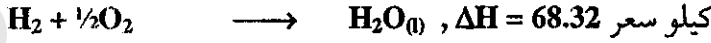
والمعادلة المعبرة عن كمية الحرارة المتصاعدة والامتصة في التفاعل تسمى المعادلة الكيميائية الحرارية. وهذه المعادلة يجب أن تكون : أ- متزنة تعطى قيم  $\Delta E$  أو  $\Delta H$  المقابلة لكميات المواد التي بالمعادلة ، ب- تصف الحالة الفيزيائية للمواد الداخلة والناجمة من التفاعل على سبيل المثال :



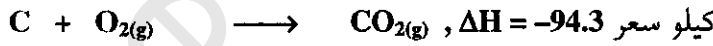
توضح المعادلة السابقة أنه إذا تفاعل 1 مول (2 جم) من الهيدروجين مع 0.5 مول (16 جم)، من الأكسجين يتكون 1 مول (18 جم) من الماء وتتصاعد كمية من الحرارة مقدارها 68.32 كيلو سعر عند ضغط ثابت. أما إذا احترق 2 مول من الهيدروجين فتصبح كمية الحرارة المنطلقة  $2 \times 68.32$  كيلو سعر.



هذه المعادلة السابقة ليست معادلة كيميائية حرارية كاملة لأنها لم تجربنا عما إذا كان الماء في صورة سائلة أم غازية لأن هناك إختلاف كبير في قيمة  $\Delta H$  إذا كان الماء سائل أو بخار.



بالمثل يوجد إختلاف في قيمة  $\Delta H$  عند إحتراق الصور المختلفة للكربون .



(معيني)



(غير متبلر)

هذه الإختلافات في قيم  $\Delta H$  نتيجة الفرق الحرارى الناشئ عند تحويل 1 مول

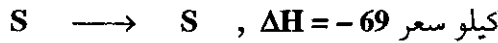
(12 جم) من الكربون من الشكل المعيني إلى غير المتبلر وتسمى هذه الحرارة بحرارة الإنتقال

وتعرف كالأتى "التغير في المحتوى الحرارى عندما يتحول 1 جم مول من عنصر من صورة

تأصلية إلى أخرى:



(معيني) (غير متبلر)



بالمثل :

(منشوري)



حيث أن قيمة كيلو سعر  $\Delta H = -69$  هي حرارة إنتقال الكبريت من الشكل المنشورى

إلى المعيني وقيمة سعر  $\Delta H = -4300$  هي حرارة إنتقال الفوسفور الأبيض إلى فوسفور أحمر

### تغير حرارة التفاعل مع درجة الحرارة :

تغير حرارة التفاعل بتغير درجة حرارة الغاز نتيجة لتغير حرارته النوعية والمعادلة

المعبرة عن علاقة حرارة التفاعل مع درجة الحرارة تعرف بمعادلة كيرشوف عند حجم ثابت،  
حرارة التفاعل تعطى من العلاقة :

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

حيث  $E_2$  ,  $E_1$  هي الطاقات الداخلية للمواد المتفاعلة والناجمة بتفاضل هذه المعادلة  
بالنسبة لدرجة الحرارة عند ثبوت الحجم نحصل على :

$$\left[ \frac{d(\Delta E)}{dT} \right]_V = \left( \frac{dE_2}{dT} \right)_V - \left( \frac{dE_1}{dT} \right)_V$$

$$\left( \frac{dE}{dT} \right)_V = C_V \quad \text{ونحن نعرف أن :}$$

$$\therefore \left[ \frac{d(\Delta E)}{dT} \right]_V = (C_V)_2 - (C_V)_1 = \Delta C_V$$

$$\int_{E_1}^{E_2} d(\Delta E) = \Delta C_V \int_{T_1}^{T_2} dT$$

حيث  $(C_V)_1$  ،  $(C_V)_2$  هي السعات الحرارية للتفاعلات والنواتج على الترتيب أو التغير  
في حرارة التفاعل عند حجم ثابت لكل تغير في درجة الحرارة يساوي الفرق في السعات  
الحرارية للمواد الناتجة والمواد المتفاعلة.

وبتكامل المعادلة السابقة بين درجتى الحرارة  $T_1$  ،  $T_2$  نحصل على :

$$\Delta E_2 - \Delta E_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V \cdot dT$$

$$\Delta E_2 - \Delta E_1 = \Delta C_V [T_2 - T_1]$$

حيث  $\Delta E_1$  ،  $\Delta E_2$  هي حرارات التفاعل عند درجات الحرارة  $T_1$  ،  $T_2$  وبالمثل عند

ضغط ثابت. حرارة التفاعل  $\Delta H$  تعطى من المعادلة:

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

حيث  $H_2$  المحتوى الحرارى (الإنتالبي) للمواد الناتجة ،  $H_1$  للمواد المتفاعلة وبتفاضل المعادلة السابقة بالنسبة لدرجة الحرارة عند ثبوت الضغط نحصل على :

$$\left[ \frac{d(\Delta H)}{dT} \right]_P = \left( \frac{dH_2}{dT} \right)_P - \left( \frac{dH_1}{dT} \right)_P$$

$$\left( \frac{dH}{dT} \right)_P = C_P \quad \text{من المعلوم أن :}$$

$$\left[ \frac{d(\Delta H)}{dT} \right]_P = (C_P)_2 - (C_P)_1 = \Delta C_P$$

وحيث  $(C_P)_2$  ,  $(C_P)_1$  هي السعات الحرارية للنواتج والمتفاعلات على الترتيب.

$$d(\Delta H) = \Delta C_P \cdot dT \quad \text{أو :}$$

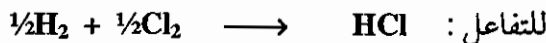
أو التغير في حرارة التفاعل عند ضغط ثابت لكل تغير في درجة الحرارة يساوى الفرق في السعات للنواتج والمتفاعلات عند ضغط ثابت بتكامل المعادلة السابقة بين درجات الحرارة  $T_2, T_1$  نحصل على :

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P \cdot dT$$

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_P [T_2 - T_1]$$

والعلاقات الأربعة السابقة أشتقتها العالم كيرشوف وسميث بمعادلة كيرشوف. وهذه العلاقات إستخدمت في حسابات حرارة التفاعل عند درجة حرارة معينة عندما تكون معلومة عند درجة حرارة أخرى ويكون معلوم أيضاً السعة الحرارية للنواتج والمتفاعلات.

مثال :



كانت حرارة التفاعل عند  $27^\circ\text{م}$  هي  $-22.1$  سعر . إ حسب حرارة التفاعل عند  $77^\circ\text{م}$  إذا

علم إن السعة الحرارية الجزيئية عند ضغط ثابت عند 27°م للهيدروجين والكلور وكلوريد الهيدروجين هي 6.82 ، 7 و 6.8 ، سعر مول -1 درجة -1 .

**الحل :**



$$\Delta C_p = (\text{السعات الحرارية للنواتج}) - (\text{السعات الحرارية للمواد المتفاعلة})$$

$$0.46 - = [(7.7) \frac{1}{2} + (6.2) \frac{1}{2}] - 6.8 = \Delta C_p$$

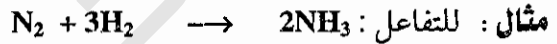
بالتعويض عن القيم السابقة في معادلة كيرشوف :

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

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

$$= -22.1 + (-0.46 \times 50) = -22123 \text{ سعر}$$

∴ حرارة التفاعل عند 77°م هي -22123 سعر.



حرارة التفاعل عند 27°م كانت -21.976 كيلو سعر. ما هي حرارة التفاعل عند 50°م إذا كانت السعات الحرارية الجزيئية عند ضغط ثابت وعند 27°م للنيتروجين والهيدروجين والأمونيا هي 6.8 ، 6.77 ، 8.86 سعر/ مول . درجة مطلقة.

**الحل :**

في هذا التفاعل :

$$\Delta H_1 = -21.976 \text{ كيلوسعر}, \quad [T_2 - T_1] = 23^\circ \text{ K}$$

$$\Delta C_p = (\text{السعات الحرارية للنواتج}) - (\text{السعة الحرارية للتفاعلات})$$

$$\Delta C_p = (2 \times 8.86) - 6.8 + 3(6.77)$$

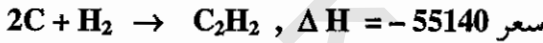
$$= -9.39 \times 10^{-2} \text{ كيلوسعر}$$

بالتعويض في معادلة كيوشوف بالقيم السابقة :

$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1) \\ &= -21.976 + 23 \times (-9.39 \times 10^{-2}) \\ &= -22.192 \text{ كيلوسعر.}\end{aligned}$$

### حرارة التكوين :

حرارة التكوين لمركب تعرفى كالاتى : التغير في المحتوى الحرارى الذى يحدث عندما يتكون واجد جرام مول من مركب من عناصره الأولية.



من المعادلات السابقة يتضح أن حرارة تكوين مركب كبريتيد الحديد من عناصره هى -24000 سعر وحرارة تكوين الأسيتلين من عناصره هى 55140 سعر. بينما عند تكوين حمض الهيدروكلوريك من عناصره الهيدروجين والكلور من المعادلة :



ومن المعادلة يتضح أن كمية الحرارة المنطلقة من تكوين 2 جرام جزئ وبالتالي تصبح حرارة التكوين لحمض الهيدروكلوريك يساوي -22000 سعر.

### حرارة التكوين القياسية :

عند درجة حرارة 25°م وضغط 1 جو تعتبر المادة في الحالة القياسية وعليه تعرف حرارة التكوين القياسية: "التغير في المحتوى الحرارى الذى يحدث عند تكوين واحد مول من المركب من عناصره في الحالة القياسية ويرمز لها بالرمز  $\Delta H_f^\circ$ ".

### حرارة الإحتراق :

حرارة الإحتراق لمادة هى "التغير في المحتوى الحرارى للنظام عندما يتأكسد أو يحترق واحد مول من المادة أكسدة تامة.

## تطبيقات على حرارة الإحتراق :

### (أ) حساب حرارة التكوين :

يمكن تعيين حرارة الإحتراق للمركبات العضوية بسهولة حيث تستخدم في تعيين حرارة تكوين المركبات العضوية.

### (ب) حرارة إحتراق الوقود :

قيمة إحتراق الوقود ذات أهمية كبرى فإن مشتري الفحم يجب أن يهتم بقيمة حرارة الإحتراق كما يهتم بالوزن والمختص بالغذاء الصحى يجب أن يعلم السرعات الحرارية التى يمكن الحصول عليها من الوجبات الغذائية.

### حرارة الذوبان :

هناك تغيراً فى الحرارة يحدث عند إذابة مادة فى مذيب. وعندما يحدث التفاعل فى محلول فإن حرارة الذوبان للمواد الداخلة فى التفاعل والمواد الناتجة يجب أن تؤخذ فى الإعتبار.

### حرارة الذوبان التامة :

التغير فى المحتوى الحرارى لكل مول من المذاب عند درجة حرارة وضغط محددة يعتمد على كمية المذيب الذى يكوّن المحلول. إذن لابد ومن الضرورى تحديد عدد مولات المذيب الذى يحتوى على واحد مول من المذاب.

وتعرف حرارة الذوبان التامة بأنها : "التغير فى المحتوى الحرارى لكل مول من المذاب عندما يذوب فى مذيب ليعطى محلول بتركيز معين". على سبيل المثال : إذا أذيب واحد مول من حمض الكبريتيك فى 15 مول من الماء فإن كمية من الحرارة مقدارها 16.990 سعر تنطلق . يمكن التعبير عن هذا بالمعادلة الكيميائية الحرارية.

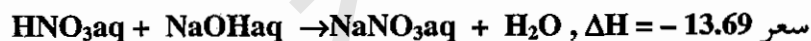


**حرارة التخفيف التامة :**

إذا خفف محلول معلوم التركيز بإضافة زيادة من مذيب فإن تغيراً إضافياً في المحتوى الحرارى قد يحدث والفرق في المحتوى الحرارى الذى يحدث بين أي إثنين من حرارة التفاعل التامة يمثل الحرارة الناتجة من التخفيف ويطلق عليه حرارة التخفيف التامة ويمكن تعريفه كالاتى: "التغير في المحتوى الحرارى عندما يخفف محلول يحتوى على 1 مول من مذاب من تركيز إلى آخر".

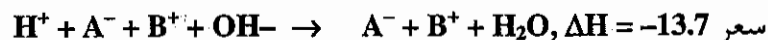
**حرارة التعادل :**

تعرف حرارة التعادل بأنها التغير في المحتوى الحرارى للنظام عندما يتعادل واحد جرام مكافىء من حمض قوى مع واحد جرام مكافىء من قاعدة قوية في المحاليل المخففة.



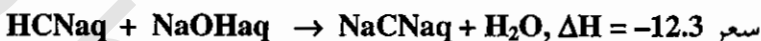
نستنتج من المعادلات السابقة أن حرارة التعادل لحمض قوى مع قاعدة قوية تساوى -13.7 سعر.

فإذا رمزنا لحمض قوى بـ HA وقلوى بـ BOH وإذا خلطنا كميات متكافئة منهم نحصل على :

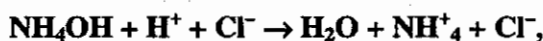
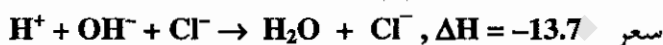
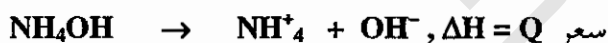


لذلك فإن حرارة التعادل لحمض مع قلوى تقريباً هي حرارة تكوين الماء من أيون الهيدروجين وأيون الهيدروكسيل.

وعندما يتم التعادل بين أحماض ضعيفة أو قلوويات ضعيفة مع قلوويات قوية أو أحماض قوية فإن حرارة التعادل سوف تختلف من القيمة -13.7 سعر كما هو موضح في المعادلات التالية :



وفي مثل هذه الحالات فإن عملية التعادل تنتج ليس فقط من إتحاد أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل لكن أيضاً من ذوبان الحمض الضعيف أو القلوى الضعيف. لذلك فإن حرارة التعادل المقاسة تساوى الحرارة الناتجة من إتحاد  $\text{H}^+$  مع  $\text{OH}^-$  بالإضافة إلى الحرارة المرافقة لذوبان الحمض أو القلوى الضعيف. وعلى سبيل المثال تعادل  $\text{NH}_4\text{OH}$  مع  $\text{HCl}$  يمكن توضيحه كالاتى :



$$\Delta H = Q - 13.7 = -12.3 \text{ سعر}$$

$$\therefore Q = 13.7 - 12.3 = 1.4 \text{ سعر}$$

بما أن حرارة الذوبان لهيدروكسيد الأمونيوم تساوى 1.4 سعر بمعنى أن 1.4 سعر من الحرارة تمتص عندما يتفكك واحد جزىء من هيدروكسيد الأمونيوم إلى أيوناته بصفة عامة فإن حرارة التفكك لحمض أو قلوى ضعيف يمكن أن تعرف بالتغير في المحتوى الحرارى للنظام عندما يتفكك واحد جرام جزىء منه إلى أيونات.



## قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت

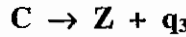
من المشاهد أن التغيرات الحرارية في التفاعلات الكيميائية تكافئ الفرق في الطاقات الداخلية ( $\Delta E$ ) أو المحتويات الحرارية ( $\Delta H$ ) للنواتج والمفاعلات معتمداً على ما إذا كان التفاعل يدرس عند حجم ثابت أو ضغط ثابت.

وبما أن  $\Delta H$ ،  $\Delta E$  دوال في حالة النظام ، فالحرارة المنطلقة أو الممتصة للتفاعل يجب ألا تعتمد على المسار الذى يسرى فيه التفاعل. وهذا يعنى أنه يعتمد فقط على الحالة الابتدائية والنهائية للنظام وليس على المسار أو الخطوات الذى يسلكها هذا التغير. هذا المفهوم يعرف بقانون هيس الذى ينص على :

"إذا كان هناك تغيراً كيميائياً يمكن أن يحدث بطريقتين أو أكثر أو في خطوة أو أكثر فإن كمية التغير الحرارى الكلى هي نفسها لا تختلف باختلاف عدد الخطوات التى يتم فيها التفاعل". ولتفسير ذلك دعنا نفترض أن هناك مادة A يمكن أن تتحول Z مباشرة كالاتى :



حيث  $Q_1$  هي الحرارة المنطلقة في التغير المباشر بينما لو تم تفسير التغير خلال عدة خطوات :



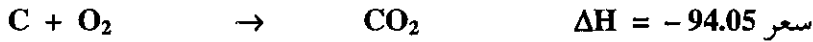
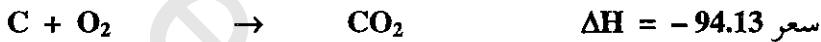
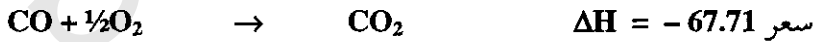
∴ كمية الحرارة الكلية المنطلقة  $Q_2$  تساوى :

$$Q_2 = q_1 + q_2 + q_3$$

وطبقاً لقانون هيس فإن  $Q_1 = Q_2$

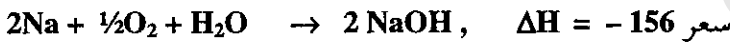
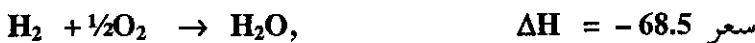
والمثال التالى يوضح استخدام قانون هيس في التطبيقات العملية :

**مثال :** يحترق الكربون متحولاً إلى ثانى أكسيد الكربون مباشرة أو يتحول إلى أول أكسيد الكربون ثم يتأكسد إلى ثانى أكسيد الكربون.

المسار الأول :المسار الثاني :

يتضح من نتائج المثال السابق أن الحرارة الكلية في المسار الأول هي نفسها في المسار الثاني تقريباً .

**مثال :** مثال آخر على قانون هيس ممثلاً في تكوين هيدروكسيد الصوديوم من فلز الصوديوم هذه الطريقة يمكن أن تتم بطريقتين :

المسار الأول :المسار الثاني :

مما سبق يتضح لنا أن الحرارة الكلية المنطلقة من التفاعل في كلتا المسارين واحدة تقريباً .

## الحسابات الكيميائية الحرارية

تبين أن حرارة التفاعل يمكن تعيينها إما بطريقة مباشرة أو غير مباشرة. وفي الحسابات بالطريقة المباشرة يسمح لكميات معلومة الوزن من المواد المختلفة أن تتفاعل في إناء محاط بكمية معلومة من الماء ثم رفع درجة الحرارة. هذه الطريقة المباشرة تستخدم فقط في الحالات التي يتم فيها التفاعل بسرعة ويكون التفاعل تفاعلاً كاملاً.

أما إذا كنا نرغب في تعيين حرارة تكوين الميثان مثلاً فإن الطريقة المباشرة لا تصلح حيث أن الكربون والهيدروجين لا يقترنان مباشرة فيما عدا كميات صغيرة منها وعند درجات حرارة عالية جداً، بينما يمكن استخدام القياسات الغير مباشرة لحرارة التكوين لمثل هذه التفاعلات باستخدام تطبيقات قانون هيس .

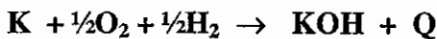
### حسابات حرارة التكوين باستخدام تطبيقات قانون هيس :

يمكن الاستفادة من قانون هيس في المعادلات الكيميائية الحرارية إما بضرب المعادلات أو الجمع والطرح للحصول على المعادلة المطلوبة وهذا يتضح من الأمثلة الآتية :

**مثال :** لإحساب حرارة التكوين لهيدروكسيد البوتاسيوم من النتائج الآتية :

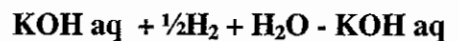
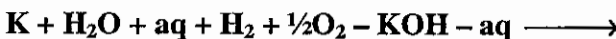


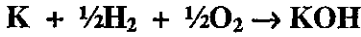
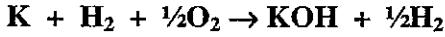
المطلوب إيجاد قيمة  $\Delta H$  للمعادلة :



الحل :

بجمع المعادلات a , b والطرح من المعادلة c يعطى المعادلة :



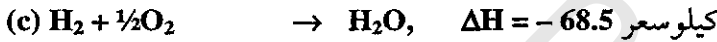


وتصبح  $\Delta H$  هي حرارة تكوين KOH = حرارة تفاعل (a) + حرارة تفاعل (b) - حرارة تفاعل (c).

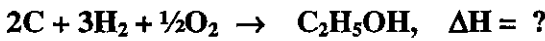
$$\Delta H = H_a + H_b - H_c$$

$$\therefore \Delta H = -48 - 68.5 + 14 = -102.5 \text{ كيلوسعر}$$

**مثال:** حرارة احتراق الكحول الإيثيلي = -330 كيلوسعر. إحتسب حرارة تكوين الكحول الإيثيلي إذا كانت حرارة تكوين ثاني أكسيد الكربون والماء هي -94.3 كيلوسعر و -68.5 كيلوسعر على التوالي:



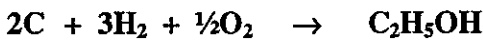
**الحل:**



بضرب المعادلة (b)  $\times 2$  والمعادلة (c)  $\times 3$  ثم جمعها نحصل على:



ب طرح المعادلة (a) من المعادلة السابقة نحصل على:



وهي المعادلة المطلوبة وأيضاً بالنسبة لحرارة التكوين تصبح:

$$\begin{aligned} \Delta H &= 2H_b + 3H_c - H_a \\ &= 2(-94.3) + 3(-68.5) - (-330) \end{aligned}$$

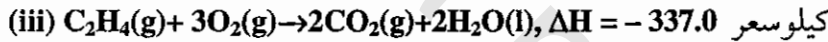
$$\therefore \Delta H = -64.1 \text{ كيلوسعر}$$

## إستخدام الإنثالبي فى تعيين حرارة التكوين :

فى التفاعلات التى تتم عند ضغط ثابت فإن حرارة التكوين تعين عن طريق الفرق بين المحتوى الحرارى للمركب وعناصره. لذلك نهتم بالفروق بين المحتويات الحرارية عنه بالنسبة للقيم المطلقة .

ولهذا السبب يؤخذ أى مقياس عيارى للمحتوى الحرارى بحيث تكون قيمته تساوى الصفر مع الأخذ فى الإعتبار أن الإنثالبي للعناصر يساوى صفر وعلى ذلك فإن التغير فى المحتوى الحرارى للمركب يساوى حرارة التكوين القياسية له.

**مثال :** إحسب حرارة التكوين للإيثلين من المعلومات الآتية :



**الحل :**



المعادلة (iii) تمثل حرارة إحتراق الإيثلين :

$(H_{CO_2}) = -94.0$  كيلوسعر

$(H_{H_2O}) = -68.4$  كيلوسعر

$(H_{O_2}) = 0$

∴ التغير فى المحتوى الحرارى للتفاعل = (الإنثالبي للنواتج) - (الإنثالبي للمتفاعلات)

$\Delta H = (2H_{CO_2} + 2H_{H_2O}) - (H_{C_2H_4} + 3H_{O_2})$

$-337.0 = (2X - 94.0 + 2X - 68.4) - (X + 0), X = 13.8$  كيلوسعر

**مثال :** إحسب حرارة تكوين كبريتيد الهيدروجين من المعلومات الآتية :

حرارة إحتراق كبريتيد الهيدروجين = 136.71 كيلو سعر.

حرارة تكوين الماء (سائل) = 68.36 كيلو سعر.

حرارة تكوين ثاني أكسيد الكبريت (غاز) = 71.08 كيلو سعر.

**الحل :**

كيلو سعر  $\text{H}_2\text{O}$  انثاليبي الماء = 68.36

كيلو سعر  $\text{SO}_2(\text{g})$  انثاليبي ثاني اوكسيد الكبريت = 71.08

انثاليبي الاكسجين  $\text{O}_2$  = 0

نفترض أن X هي حرارة تكوين  $\text{H}_2\text{S}$

$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g}), \Delta\text{H} = 136.71$  كيلو سعر

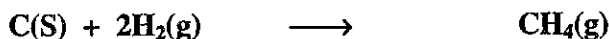
$\Delta\text{H} = \text{H}_2 - \text{H}_1$

$\Delta\text{H} = (68.36 + 71.08) - (X + 0)$

$136.71 = (139.44) - X$  ,  $\therefore X = 2.73$  كيلو سعر

$\therefore$  حرارة تكوين كبريتيد الهيدروجين تساوى 2.73 كيلو سعر.

**مثال :** من المعلومات التالية احسب  $\Delta\text{H}$  للتفاعل :



(i)  $\text{C}(\text{S}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}), \Delta\text{H} = -393.7$  كيلو جول

(ii)  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}), \Delta\text{H} = -285.7$  كيلو جول

(iii)  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}, \Delta\text{H} = -890.3$  كيلو جول

الحل :

المطلوبة هي حرارة تكوين الميثان نفترض أن حرارة تكوين الميثان هي  $X$  كج من المعادلة

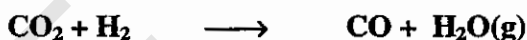
الكيميائية الحرارية لإحترق الميثان

$$\Delta H = H_{\text{النواتج}} - H_{\text{المتفاعلات}}$$

$$-890.3 = (H_{\text{CO}_2} + 2H_{\text{H}_2\text{O}}) - (X + O)$$

$$-890.3 = -393.7 - 571.4 - X \quad , \quad \therefore X = -74.8 \text{ كيلوجول}$$

مثال : إحسب حرارة التفاعل للفاعل :



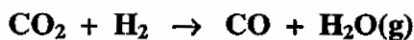
إذا كانت حرارة التكوين لأول أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكربون والماء هي :

-110.5 ، -393.8 ، -241.8 كيلوجول على الترتيب.

الحل :

$$\Delta H = (\Sigma H)_{\text{نواتج}} - (\Sigma H)_{\text{متفاعلات}}$$

للتفاعل :



$$\Delta H = (H_{\text{CO}} + H_{\text{H}_2\text{O}}) - (H_{\text{CO}_2} + H_{\text{H}_2})$$

$$\Delta H = (-110.5) + (-241.8) - (393.8 + 0) = 41.5 \text{ كيلوجول}$$

∴ حرارة التفاعل هي 41.5 كيلوجول

### حرارة تكوين الرابطة :

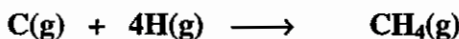
تعرف بأنها الكمية المتوسطة من الطاقة اللازمة لكسر كل الروابط من النوع الخاص

لكل واحد مول من المادة لذلك فإن طاقة الرابطة  $H - H$  هي الطاقة اللازمة لكسر كل

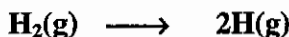
الروابط الموجودة في واحد مول من الغاز وبمعرفة إنثالبي الرابطة يمكن حساب حرارة

التفاعل للتفاعلات الغازية .

نفترض أننا نريد تعيين إنتالبي الرابطة لـ C-H في الميثان :



ويمكن الحصول على إنتالبي الرابطة بإتحاد حرارة التكوين للميثان من الكربون والهيدروجين على حرارة التسامي للكربون C(S) - C(g) وحرارة تفكك الهيدروجين إلى ذرات.

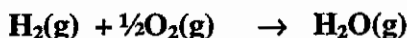


وقد تم تعيينها بواسطة الطرق المطيافية والقيمة التي حصلنا عليها هي 398 كيلو سعر وهذه تمثل طاقة الربط لأربع روابط من C-H وبما أن الأربع روابط متماثلة فإن إنتالبي الرابطة لكل C-H يساوي  $\frac{398}{3} = 99.5$  كيلو سعر لكل مول.

وبمثل هذه الطريقة يمكن تعيين المحتويات الحرارية للروابط من الأنواع الأخرى فعندما تكسر رابطة فإن طاقة الرابطة تكون موجبة لأن الحرارة سوف تمتص. والعكس فإن طاقة الرابطة تأخذ إشارة سالبة عندما تتكون رابطة وتخرج حرارة.

ولتعيين حرارة التفاعل باستخدام المحتوى الحرارى للرابطة يتضح من المثال التالى:

**مثال :** إحسب حرارة التفاعل الآتى :



إذا كان الإنتالبي للروابط H-H ، O=O ، O-H هو : 104 ، 118 ، 111 كيلو

سعر/ مول على الترتيب

**الحل :**

في هذا التفاعل تم تكوين رابطتين من O-H وتم كسر H-H رابطة O=O

$$\Delta\text{H} = (2\Delta\text{H}_{\text{O-H}}) - (\Delta\text{H}_{\text{H-H}} + \frac{1}{2}\Delta\text{H}_{\text{O=O}})$$

$$= (2 \times 111) - (104 + \frac{1}{2} \times 118)$$

$$= 222 - 104 - 59 = 59 \text{ (سعر) كيلوجالوري}$$



## قياس حرارة التفاعل :

القياسات العملية لحرارة التفاعل أو التغير في المحتوى الحرارى تسمى القياسات الحرارية **Calorimetry** ، يعبر عنها بوحدات السعر **Calorie** وتقاس كمية الحرارة الممتصة أو الناتجة من التفاعل في جهاز خاص يسمى بالسعر **Calorimeter** وهذه المسعرات تختلف في تصميمها وهيئتها وفقاً لنوع التفاعل المستخدم وقياس حرارة التفاعل يشمل :

(أ) محاليل فقط. (ب) غازات. (ج) المواد الكيميائية النشطة جداً.

## المسعر المائى :

هو جهاز يلائم قياس التغيرات الحرارية المصاحبة للتفاعلات الكيميائية التى تحدث في المحاليل.

والجهاز مكون أساساً من حمام مائى معزول بجدار عزل حرارى . وغرفة التفاعل تتكون من ذراعين معلقين في الحمام المائى ، ومن غطاء الحمام المائى يخرج ترمومتر يسجل الاختلاف في درجة الحرارة ومقلب يقوم بتقليب الماء داخل الحمام المائى ثم يوضع الماء بكمية معلومة داخل الحمام المائى (**Wgm**) ويسجل حرارته ثم توضع المواد المتفاعلة داخل الذراعين .

ثم تدار حجرة التفاعل إلى أسفل لكي يسمح للمحاليل أن تختلط ببعضها ثم تتفاعل وينتج عن هذا التفاعل تغير في درجة الحرارة ينتقل إلى الماء فترتفع درجة حرارته. وإذا رمزنا إلى الارتفاع في درجة الحرارة (القراءة النهائية - القراءة الابتدائية) بالرمز  $t^{\circ}\text{C}$  وتكون كمية الحرارة الممتصة **Q** يمكن الحصول عليها من القانون :

$$Q = W \times 1 \times t \text{ سعر}$$

لكن كمية الحرارة الناتجة من التفاعل = كمية الحرارة الممتصة بواسطة الماء

إذن يمكن تعيين وحساب حرارة التفاعل.

## الأسئلة

- 1- تكلم عن حرارة التفاعل .
- 2- بين حرارة التفاعل عند حجم ثابت وعند ضغط ثابت ؟
- 3- بين كيف يمكن حساب  $\Delta H$  من  $\Delta E$  والعكس ؟
- 4- بين بالمعادلات تغير حرارة التفاعل مع درجة الحرارة .
- 5- أشرح حرارة التكوين وكيف يمكن الحصول عليها ؟
- 6- أذكر حرارة التكوين القياسية وكذلك حرارة الإحتراق وحرارة الذوبان ؟
- 7- بين بالشرح كلا من حرارة التخفيف وحرارة التعادل .
- 8- أذكر قانون هيس للحاصل الحراري الثابت .
- 9- وضح كيف يمكن حساب حرارة التكوين بإستخدام قانون هيس ؟
- 10- بين بالشرح كيف يمكن استخدام الانثالي في تعيين حرارة التكوين ؟
- 11- إشرح شرحاً وافياً حرارة تكوين الرابطة .