

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 طاقة ناتجة عن تحطيم وتكوين الروابط الكيميائية يعرف بحرارة التفاعل (Heat of reaction).



حرارة التفاعل Heat of Reaction

يُعتبر التفاعل الكيميائي (أو التغير الفيزيائي) ناشراً (طارداً) للحرارة (exothermic) عندما تنطلق كمية من الحرارة من النظام إلى 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.

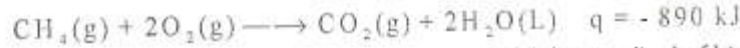
وتكون (q = -ve) عندما يكون التفاعل طارداً للحرارة.

تُعرف 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 تحددها مواد التفاعل.

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

أمثلة لتفاعلات طاردة للحرارة :

• لديك التفاعل التالي :



أو تكتب المعادلة على الصورة التالية :

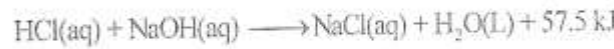


تنطلق من التفاعل السابق كمية من الحرارة مقدارها 890 kJ، وبالتالي فالتفاعل طارد للحرارة.

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

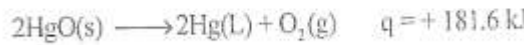


أو تكتب على الصورة التالية :

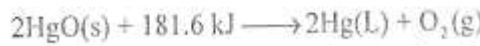


أمثلة لتفاعلات ماصة للحرارة

• لديك التفاعل التالي :



أو

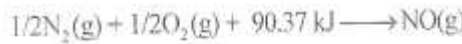


تمتص في هذا التفاعل كمية من الحرارة مقدارها 181.6 kJ، وبالتالي فإن التفاعل ماص للحرارة.

• اتحاد (0.5 mol) من النيتروجين (N_2) مع (0.5 mol) من الأكسجين (O_2) يحتاج إلى حرارة مقدارها 21.6 kCal (ما يعادل 90.37 kJ)



أو :



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

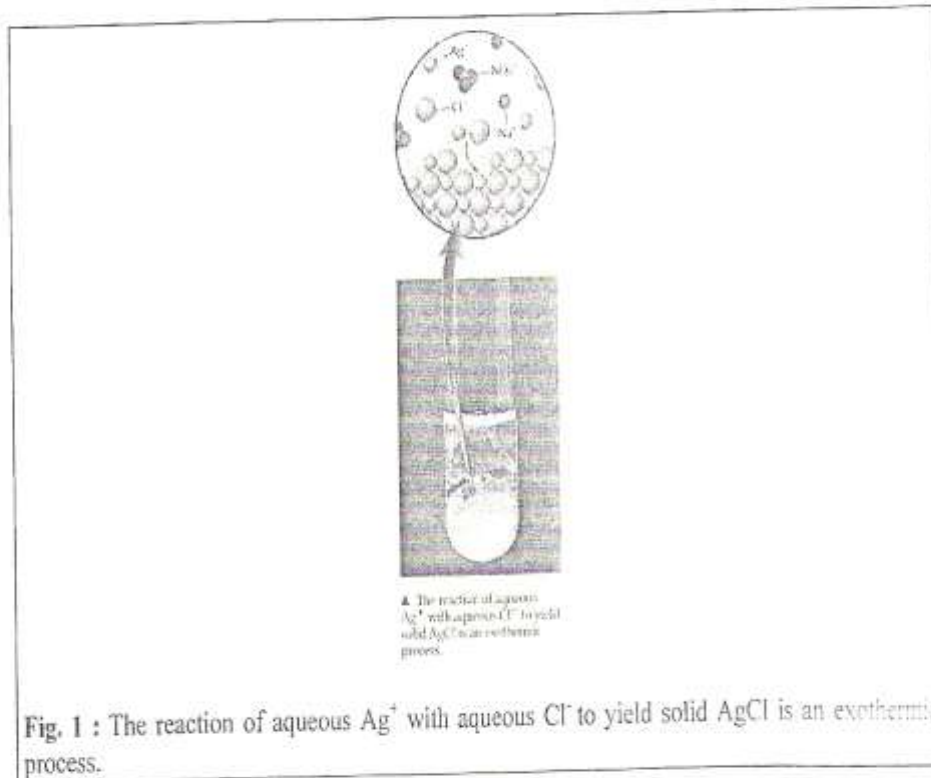
١) تفاعلات طاردة للحرارة (Exothermic Reactions) :

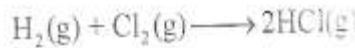
وهي تلك التفاعلات التي يصاحبها انطلاق (انبعاث) كمية من الحرارة.
 مثالها : اتحاد غاز الهيدروجين (H_2) وغاز النيتروجين (N_2) لتكوين غاز النشادر وفقا للمعادلة التالية:

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

٢) تفاعلات ماصة للحرارة (Endothermic Reactions) :

وهي تلك التفاعلات التي يصاحبها امتصاص كمية من الحرارة (من الوسط الخارجي).
 مثالها : اتحاد غاز الأوكسجين (O_2) مع غاز النيتروجين (N_2) لتكوين ثاني أكسيد النيتروجين (NO_2):

$$N_2(g) + 2O_2(g) + \Delta H \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$




فمن أجل أن يحدث انفجار، يجب أن تتحطم الروابط (H-H) ، (Cl-Cl) لكي تتكون رابطتي (H-Cl) ، ومن أجل فصل الذرات نحتاج إلى 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 نشعر بعد مدة قصيرة بأن درجة حرارة الماء قد ارتفعت، وهذا يعني أن هناك جرياناً من الحرارة يسيّر من الأجسام الحارة إلى 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 إلى 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". وتنساب 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 للمادة (Specific Heat) :

الحرارة النوعية (S) لمادة ما هي "كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من مادة ما درجة مئوية واحدة". ووحدتها: $J/g \cdot ^\circ C$

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

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: $Cal/g \cdot ^\circ C$ وهي تساوي $4.184 J/g \cdot ^\circ C$

ملحوظة :

يمكن الاستفادة من قيمة الحرارة النوعية في التمييز بين المواد من حيث تأثرها بالحرارة، حيث أنه كلما قلت الحرارة النوعية للمادة فإن هذا يدل على أنها تمتص كمية صغيرة من الحرارة وترتفع

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 بمقدار السعة

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: $J/mol^{\circ}C$ ، وتُحسب 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 ($20^{\circ}C$) والنهائية ($10^{\circ}C$) أي انخفضت درجة الحرارة فإن التغير في درجة الحرارة:

$$\Delta t = t_f - t_i$$

$$\Delta t = 10 - 20$$

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

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) إلى (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 إلى 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 g

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

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

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

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

مثال (5)

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

الحل

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

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

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

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

$$(t_2 - 25) = 1.59$$

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

مثال (6)

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 ($0.39 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$) وللألومنيوم ($0.9 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$).

الحل

أولاً/ كمية الحرارة اللازمة لتسخين النحاس Cu :

تتغير درجة الحرارة في المعدن من 45 °C ، بينما النحاس إذا امتص نفس الكمية من الحرارة فإن درجة حرارته ترتفع بشكل كبير إلى 100 °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 °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

الفروقي 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 (المنطلقة)، وإشارة موجب (+) 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))

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(ب) كمية الحرارة التي فقدها 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 فقدها 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. علما بأن : ($S_{Ag} = 0.23 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$, $S_{Cu} = 0.38 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$)

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

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

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

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

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

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

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

$$12.6 t_2 = 499.5$$

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

$$t_2 = 39.64^\circ C$$

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

مثال (١٠)

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

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 الدوايق 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 إنثالبي التفاعل يساوي الفرق بين الإنثالبي للنواتج والإنثالبي للمتفاعلات.

تعريف الإنثالبي

الإنثالبي، أو المحتوى الحراري هو "الطاقة المخزنة 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 (إنثالبي النواتج) والإنثالبي عند البداية (إنثالبي 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.

$$\Delta H = \sum n_p (\Delta H)_p - \sum n_r (\Delta H)_r$$

Products Reactants

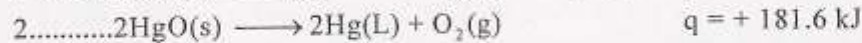
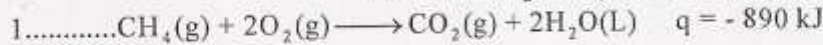
حيث:

P تعني Products أي نواتج، R تعني 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:

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 :

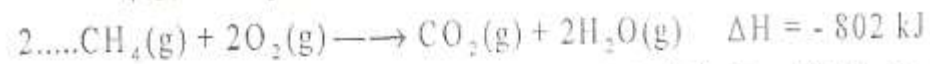
$$\Delta H = \sum n_p (\Delta H)_p - \sum n_R (\Delta H)_R$$

products 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 (تنتقل) كمية من الحرارة في حالة التفاعلات الطاردة للحرارة، وإشارة ΔH تكون سالبة.

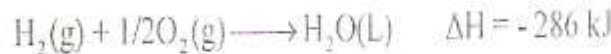
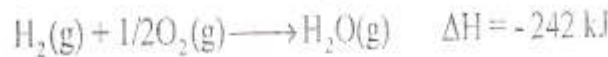
(٢) تمتص كمية من الحرارة في حالة التفاعلات الماصة للحرارة، وإشارة ΔH تكون موجبة.

(٣) تعطي قيم ΔH لتفاعل معين عند الظروف القياسية للمادة :

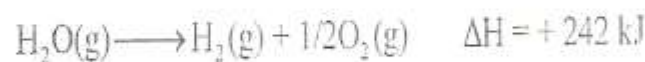
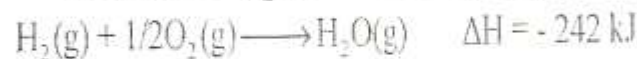
($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$) ما لم ينص في المسألة على خلاف ذلك.

(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 والناتجة 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) :

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

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

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

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

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 : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 9\text{O}_2 \longrightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = -2820 \text{ kJ}$
احسب كتلة الجلوكوز $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ اللازمة لإنتاج 47 kJ من الحرارة.
علما بأن الكتل الذرية : $(\text{C} = 12, \text{H} = 1, \text{O} = 16)$

الخط

الجواب : 3g

مثال

يحترق غاز البروبان C_3H_8 احتراقاً تاماً في جو من الأكسجين وتنتطلق 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 : $\text{H} = 1, \text{C} = 12$).

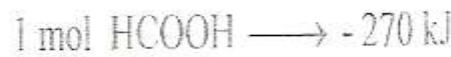
$$n_{\text{HCOOH}} = \frac{m_{\text{HCOOH}}}{M_{\text{W}}_{\text{HCOOH}}}$$

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

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

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

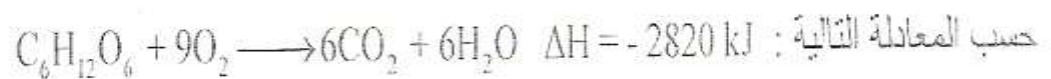
وبالتالي فإن :



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

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

مثال (١٧)



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)

الخطي

الجواب : 3g

مثال

يحترق غاز البروبان C_3H_8 احتراقاً تاماً في جو من الأكسجين وتنتج 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 : H = 1, C = 12).

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 حرارة 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 الاحتراق"، أو يكون مصاحباً لعملية تعادل بين حمض وقاعدة، فيسمى "حرارة التعادل"، ... وهكذا.

ومن أهم أنواع حرارة التفاعل :

- (١) حرارة التكوين Heat of Formation
- (٢) حرارة الاحتراق Heat of Combustion
- (٣) حرارة التعادل Heat of Neutralization
- (٤) حرارة الإذابة heat of Solution
- (٥) حرارة التخفيف Heat of Dilution
- (٦) حرارة تكوين ذرات غازية Heat of Formation of Gaseous Atoms
- (٧) حرارة تكوين الأيونات في المحلول المائي Heat of formation of ions in Solutions
- (٨) حرارة الهدرجة Heat of Hydrogenation
- (٩) حرارة الانصهار Heat of fusion
- (١٠) حرارة التبخير Heat of Vaporization

عندما يتكون مول واحد من مادة ما من عناصرها الأولية وهي في حالتها القياسية. ووحدةها 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 $(1\text{ atm} = 76\text{ cm Hg})$

1. *Chrysomelidae* (Coleoptera)

(١) الأكسجين يوجد على ثلاثة أشكال :

والأكسجين الذري (O)، الأكسجين الجزيئي (O₂)، الأوزون (O₃)
ويعتبر الأكسجين (O₂) 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: $\Delta H_f^\circ(\text{C, graphite}) = 0$, $\Delta H_f^\circ(\text{C, diamond}) \neq 0$

Figure 1

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

$\text{H}_2(\text{g})$	0	$\text{CH}_4(\text{g})$
$\text{Na}^+(\text{g})$	609.8	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$
$\text{Na}^+(\text{aq})$	-293.7	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$
$\text{Na}(\text{g})$	107.8	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$
$\text{Na}(\text{s})$	0	$\text{HCHO}(\text{g})$
$\text{NaCl}(\text{s})$	-411.1	$\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$
$\text{NaHCO}_3(\text{s})$	-947.7	$\text{CS}_2(\text{g})$
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$	-1130.8	$\text{CS}_2(\text{l})$
$\text{CaO}(\text{s})$	-635.1	$\text{HCN}(\text{g})$
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	-543.0	$\text{CCl}_4(\text{g})$
$\text{Ca}(\text{s})$	0	$\text{CCl}_4(\text{l})$
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-1206.9	$\text{CH}_3\text{C}(\text{g})$
$\text{C}(\text{g})$	716.7	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{g})$
$\text{C}(\text{graphite})$	0	$\text{Si}(\text{s})$
$\text{C}(\text{diamond})$	1.9	$\text{SiO}_2(\text{s})$
$\text{CO}(\text{g})$	-110.5	$\text{SiF}_4(\text{g})$
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.5	$\text{Pb}(\text{s})$
$\text{N}(\text{g})$	473	$\text{PbO}(\text{s})$
$\text{N}_2(\text{g})$	0	$\text{PbS}(\text{s})$
$\text{NH}_3(\text{g})$	-45.9	$\text{Cl}^-(\text{aq})$
$\text{NH}_4^+(\text{aq})$	-132.8	$\text{Cl}(\text{g})$
$\text{O}(\text{g})$	249.2	$\text{Cl}_2(\text{g})$
$\text{O}_2(\text{g})$	0	$\text{HCl}(\text{g})$
$\text{O}_3(\text{g})$	143	$\text{Br}(\text{g})$
$\text{OH}^-(\text{aq})$	-229.9	$\text{Br}(\text{aq})$
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.8	$\text{Br}_2(\text{l})$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.8	$\text{I}(\text{g})$
$\text{S}(\text{g})$	279	$\text{I}^-(\text{aq})$
$\text{S}_2(\text{g})$	129	$\text{I}_2(\text{s})$

٢٠ خلاصات علمي جدول درجات التكوين المصافي:

- ١) حرارة تكوين العناصر النقية مثل: $(\text{Cu(s)}, \text{N}_2(\text{g}), \text{Fe(s)}, \text{Na(s)}, \text{Cl}_2(\text{g}), \text{Hg(l)})$ 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 $(\dots, \text{CH}_3\text{OH}, \text{CH}_4)$.
- ٤) كلما زادت الطاقة المنطلقة زاد ثبات المركب الناتج (يصعب تفكيكه) :
 $\text{NaCl}(-413) > \text{CH}_3\text{OH}(-238) > \text{CCl}_4(-134) > \text{C}_2\text{H}_6(-84.5) > \text{CH}_4(-74.9)$
 كلما زادت الطاقة المكتسبة كلما قل ثبات المركب (سهل تفكيكه) :
 $\text{HI}(+26) > \text{NO}_2(+34) > \text{N}_2\text{O}(81.5) > \text{NO}(90.4)$

٢١ حساب حرارة التكوين القياسية

مثال (٢١)

لديك التفاعل التالي : $\text{C}(\text{graphite}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = -393.5 \text{ kJ}$
 وفيه حرارة التفاعل القياسية (ΔH°) (التغير في الإنتالبي القياسي) يساوي مجموع حرارات التكوين القياسية لجميع المواد الناتجة مطروحاً منه مجموع حرارات التكوين القياسية لجميع المواد المتفاعلة، أي :

$$\Delta H^\circ = \sum n_p (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_R (\Delta H_f^\circ)_R$$

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

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

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

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

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

أي : حرارة التفاعل القياسية ΔH° تساوي حرارة التكوين القياسية للمركب $\text{CO}_2(\text{g})$

مسألة (٢١)

احسب حرارة التفاعل ΔH° التالي : $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{L})$ عند ثلثي تكوين :

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

الحل

تطبيق العلاقة على التفاعل :



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

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

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

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

مسألة (٢٢)

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 : H = 1, 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 :

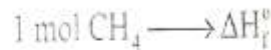
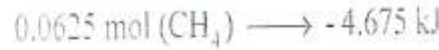
$$n_{\text{CH}_4} = \frac{m_{\text{CH}_4}}{Mw_{\text{CH}_4}}$$

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

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

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

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 المنطلقة عند



(الكتل الذرية : $\text{Na} = 23, \text{Cl} = 35.5$)

الحل

نحسب مولات 20 g من NaCl :

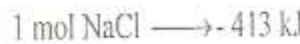
$$n_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{w NaCl}}}$$

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

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

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

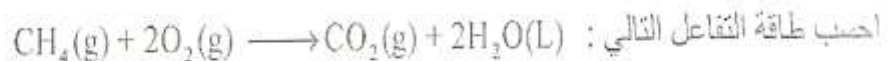
وبالتالي فإن :



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

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

مثال (٢٥)



علما بأن طاقة التكوين بوحدة kJ كما يلي :

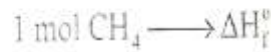
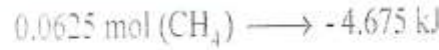
$$(\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) = -74.9, \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393.5, \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -286)$$

الحل

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

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

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



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

مثال (٢٤)

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



(الكتل الذرية : $\text{Na} = 23, \text{Cl} = 35.5$)

الحل

نحسب مولات 20 g من NaCl :

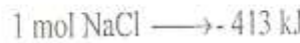
$$n_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{w NaCl}}}$$

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

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

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

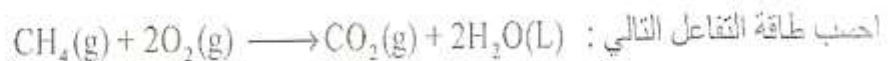
وبالتالي فإن :



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

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

مثال (٢٥)



علما 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

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

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

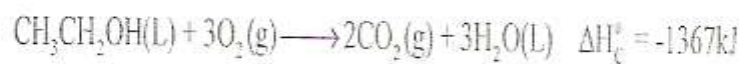
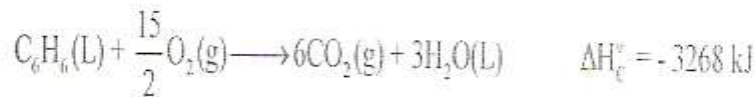
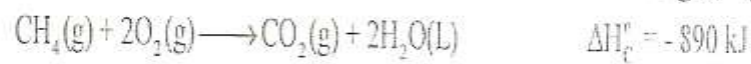
$$\Delta H = [-965.5] - [-74.9] = -890.6 \text{ kJ}$$

تعرف حرارة الإحتراق القياسية بأنها حرارة نتيجة (محصلة) من حرق مول واحد من مركب ما في حالته القياسية احترقا كاملا 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 احترقا كاملا فإنها تنتج فقط ثاني أكسيد الكربون (CO_2) والماء. ويجب أن يوجد الأكسجين بكمية كافية في التفاعل (تفاعل الإحتراق) ليتحول جميع الكربون والهيدروجين إلى 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, $\text{CH}_2\text{O}(\text{g})$	- 571
Hydrogen, $\text{H}_2(\text{g})$	- 286	Formic acid, HCOOH	
Acetic acid, CH_3COOH	- 875	n - Heptane, $\text{C}_7\text{H}_{16}(\text{L})$	* - 4811*
Acetone, $\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{L})$	- 1790	n-Hexane, $\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{L})$	- 4163
Acetylene, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	- 1300	Methane, $\text{CH}_4(\text{g})$	- 890
Benzene, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{L})$	- 3268	Methyl alcohol, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{L})$	- 727
Benzoic acid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s})$	- 3227	Naphthalene, $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$	- 5154
Diethyl ether $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{L})$	- 2751	Nicotine, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}(\text{L})$	* - 5974*
Dimethyl ether, $(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{g})$	* - 1454*	n-Octane, $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{L})$	* - 5451*
Ethane, $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	- 1560	n-Pentane, $\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{g})$	- 3536
Ethyl alcohol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	- 1367	n-Pentane, $\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{L})$	- 3509
Ethylene, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	- 1411	Propane, $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	* - 2220*

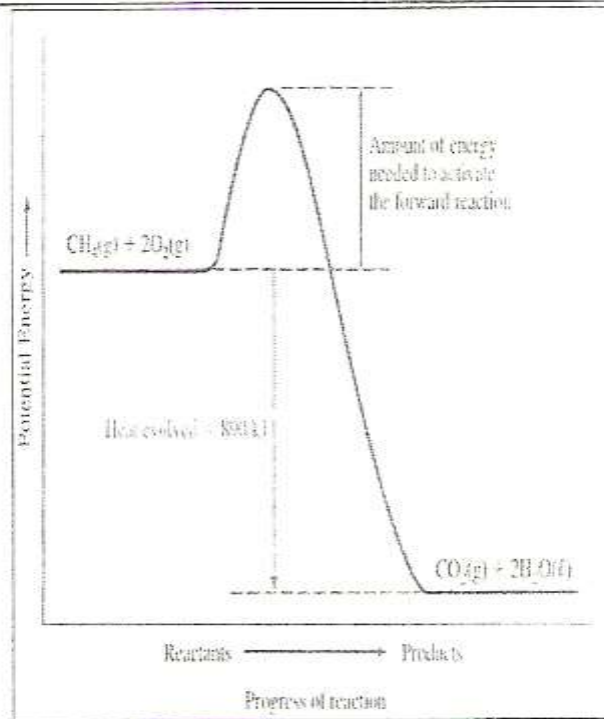


Fig. 6 : The difference between the potential energy of the reactants—one mole of $\text{CH}_4(\text{g})$ and two moles of $\text{O}_2(\text{g})$ – and that of the products –one mole of $\text{CO}_2(\text{g})$ and two moles of $\text{H}_2\text{O}(\text{L})$ – is the amount of heat evolved in this exothermic 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.

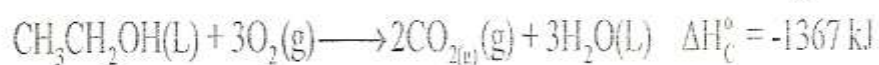
ويمكن استخدام قيمة حرارة احتراق مركب ما لحساب حرارة تكوينه كما يتضح من المثال التالي :

مثال (٢٢)

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 :

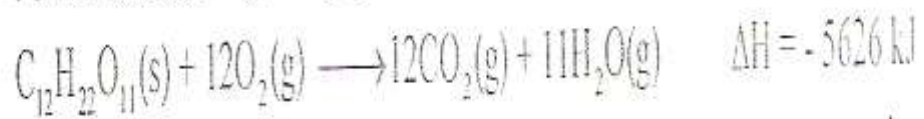


وبتطبيق المعادلة :

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

على التفاعل :

يحترق السكر الصلب ($C_{12}H_{22}O_{11}$) في كمية من الأكسجين لينتج غاز ثاني أكسيد الكربون والماء
 عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ ، وتطلق كمية من الحرارة مقدارها 5626 kJ/mol :



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

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

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 :



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

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

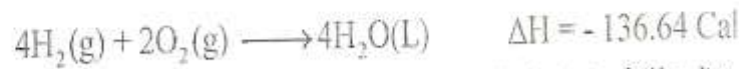
و عندما يكون $(\Delta n = 0)$ أي عند المولات الناتجة الغازية يساوي عدد مولات المتفاعلات الغازية فن : $(\Delta H = \Delta E)$.

٤. كمية المواد المتفاعلة

تنسب حرارة التفاعل (الممتصة أو المنبعثة) تتناسب طردياً مع كميات المواد المتفاعلة ، فكلما زادت و 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) طبقاً للمعادلة التالية : $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(L) \quad \Delta H = -68.32 \text{ Cal}$
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 والناتجة

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

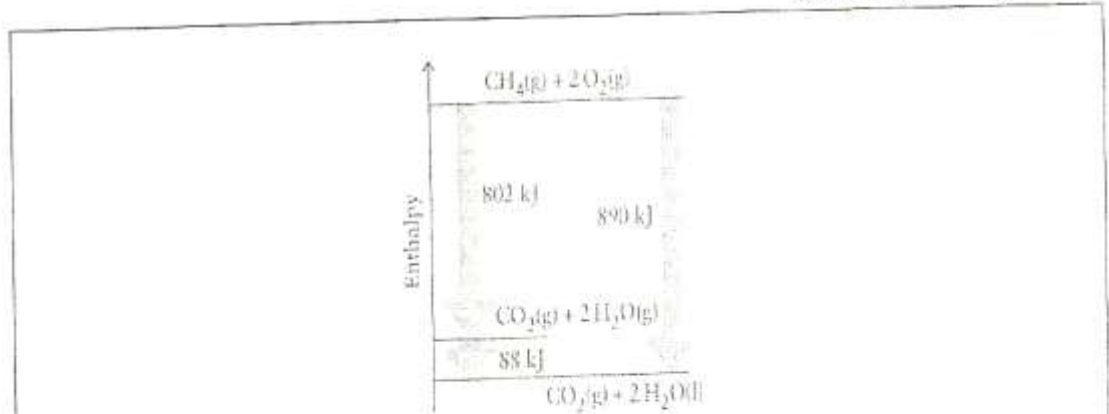


Fig. 7 : This diagram shows how the value of the reaction enthalpy depends on the physical states of a product. When water is produced as a vapor rather than as a liquid in the combustion of methane, 88 kJ remains stored in the system for every 2 mol H₂O produced.

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.

حرارة المنتصة في زيادة الطاقة الداخلية.
(C_V) لأنها تحوي بالإضافة الى هذه الحرارة
رية عند ضغط ثابت (C_p) أكبر من السعة
ذول في التمدد عندما ترتفع درجة الحرارة

حرارة كتلة معينة من المادة، كمية أكبر من

$$\Delta H$$

$$\Delta H$$

$$\Delta H$$

$$\Delta T$$



ولا تحوي السعة الحرارية عند الحجم الثابت (C_V)
 أما السعة الحرارية عند ضغط ثابت (C_P) فهي أ
 مقدار الشغل المبذول في التمدد. وبالتالي فإن الس
 الحرارية عند حجم ثابت (C_V) بمقدار كمية ال
 بمقدار درجة مئوية واحدة.

وبعبارة أخرى ، فإنه عند ضغط ثابت، يلزم لرفع
 الحرارة أكبر من تلك التي تلزم عند حجم ثابت.
 وبالنسبة لمول واحد من غاز، نجد أن :

$$+ P\Delta V$$

وبالقسمة على ΔT فإن المعادلة السابقة تصبح :

$$+ P\Delta V$$

$$+ \frac{P\Delta V}{\Delta T}$$

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

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{P dV}{dT}$$

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

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)

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

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

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{P dV}{dT}$$

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

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)

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

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

هناك نوعان من التفاعلات التي يمكن قياس حرارتها

- ١) تفاعلات الاحتراق (الضغط غير ثابت) كما في حرق جزء تيرازكربونية.
 - ٢) تفاعلات غير الاحتراق (عند ضغط ثابت) مثل تفاعلات تعادل الأحماض والقواعد.
- وسنركز فقط على النوع الأول (تفاعلات الاحتراق) ويمكنك الرجوع إلى النوع الثاني بالمرجع.

قياس حرارة تفاعلات الاشتراق

التغيرات الحرارية نتيجة لا احتراق أي مادة تقاس عند حجم ثابت، وذلك باستخدام ما يسمى بالمسعر (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 الإحتراق.

وصف جهاز المسعر

Heat of Reaction Measurement :

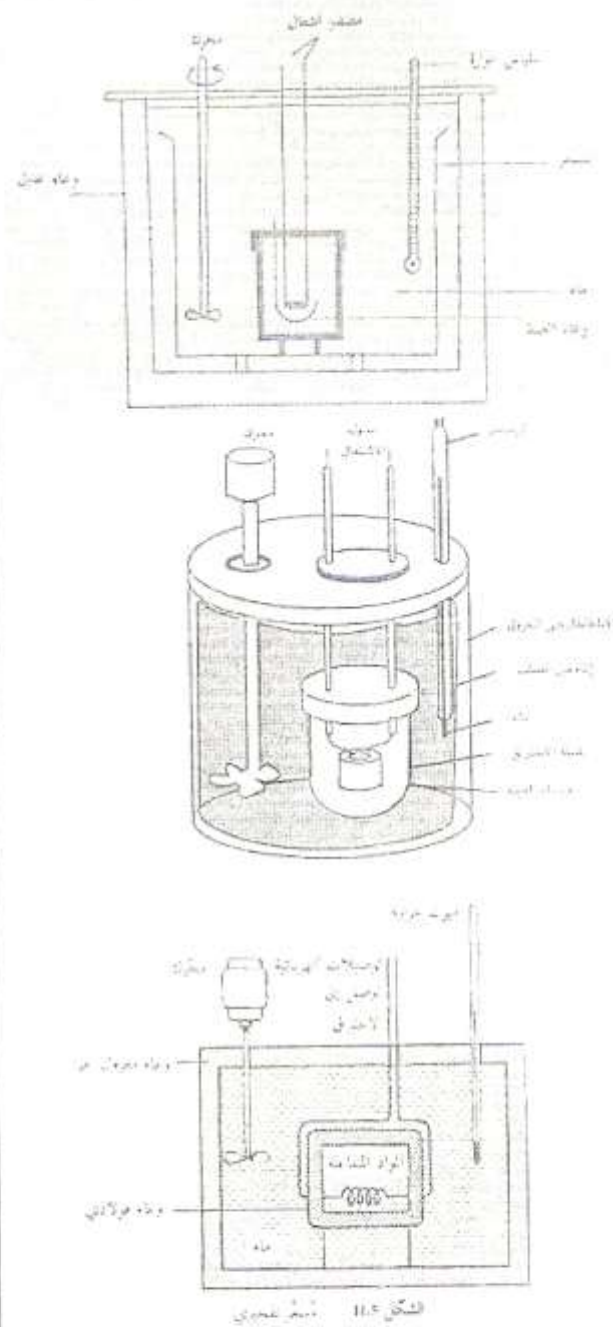
قياس حرارة التفاعل : Heat of Reaction Measurement :

هناك نوعان من التفاعلات التي يمكن قياس حرارتها :

- ١) تفاعلات الاحتراق (الضغط غير ثابت) كما في احتراق المواد الهيدروكربونية.
 - ٢) تفاعلات غير الاحتراق (عند ضغط ثابت) مثل تفاعلات تعادل الأحماض والقواعد.
- وسنركز فقط على النوع الأول (تفاعلات الاحتراق) ويمكنك الرجوع إلى النوع الثاني بالمرجع.

قياس حرارة تفاعلات الاشتراق

تغيرات الحرارية نتيجة لا احتراق أي مادة تقاس عند حجم ثابت، وذلك باستخدام ما يسمى بالمسعر (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 الإحتراق.



شکل (۹): المسعر المستخدم لقياس حرارة التفاعل عند حجم ثابت

- (١) تُوَزَن 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) ولنكن (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_1) تساوي مجموع السعة الحرارية للمسعر والماء أي أن:

الحرارة المنطلقة = الحرارة الممتصة

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 التحدية (n) تحسب من السعة الحرارية الكلية (C_1) والزيادة

$$\begin{aligned}
q &= - [q_{H_2O}] - [q_{Cu}] \\
q &= - [S \times m (t_2 - t_1)] - [C_{Cu} (t_2 - t_1)] \\
q &= - [(4.184 \text{ J/g}^\circ\text{C}) \times (1.2 \times 10^3 \text{ g}) \times (25 - 20^\circ\text{C})] + [(2.21 \times 10^3 \text{ J/}^\circ\text{C})(25 - 20)] \\
q &= - ([25104] + [11050]) \\
q &= - 36154 \text{ J} \\
q &= - 36.154 \text{ kJ}
\end{aligned}$$

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 ومحتويته إلى (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 :

$$Mw (C_6H_{12}O_6) = (6 \times 12) + (12 \times 12) + (6 \times 16) = 180 \text{ g/mol}$$

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

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

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

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

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

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) إلى (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 ($C = 12, H = 1$) 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).

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

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

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

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

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

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

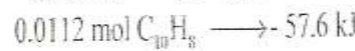
وهذه القيمة ($q = -57.65 \text{ kJ}$) ناتجة من احتراق (1.435 g) من النفثالين.
 (ب) ولحساب كمية الحرارة المنطلقة من احتراق مول واحد من النفثالين كان لزاماً تحويل كمية النفثالين السابقة (1.435 g) الى مولات باستخدام العلاقة التالية :

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

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

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

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:

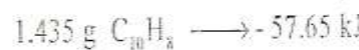


$$1 \text{ mol} \longrightarrow q$$

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

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

إذا 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 ، إذا :



$$128 \text{ g} \longrightarrow q$$

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

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

مثال (٢٨)

احترق 0.01 mol من الهيدرازين N_2H_4 في مسعر عند حجم ثابت يحتوي على 2000 g من الماء

الحل

الجواب النهائي :

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

مسألة (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 $= -58608 \text{ J}$
(ب) الحرارة المنطلقة نتيجة احتراق مول واحد من الميثان $= -937728 \text{ J}$

مسألة (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.
الحرارة النوعية للماء $= 4.184 \text{ J/g }^\circ\text{C}$
الكتلة الذرية للمغنسيوم $= 24$

الحل

الجواب : $q = -246.69 \text{ kJ}$

مسألة (٤١)

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

(أ) الحرارة المنطلقة نتيجة الاحتراق

الجواب : 13903.68 J

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

الجواب : $3559.3 \text{ kJ} = 3559342.08 \text{ J}$

مثال (٤٢)

إذا علمت أن حرارة احتراق النفثالين $C_{10}H_8$ هي 1232 kcal/mol ، فاحسب الإرتفاع 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.
علما بأن الكتل الذرية : $(H = 1, C = 12, O = 16)$
الحرارة النوعية للماء تساوي $(1 \text{ cal/g } ^\circ\text{C})$

الحل

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

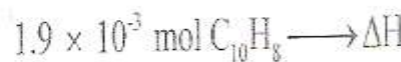
$$n_{C_{10}H_8} = \frac{m_{C_{10}H_8}}{Mw_{C_{10}H_8}}$$

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

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

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

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 :

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

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

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

مثال (٤٦)

إذا علمت أن حرارة احتراق النفثالين $C_{10}H_8$ هي 1232 kcal/mol ، فاحسب الإرتفاع 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.
علما بأن الكتل الذرية : $(H = 1, C = 12, O = 16)$
الحرارة النوعية للماء تساوي $(1 \text{ cal/g } ^\circ\text{C})$

الحل

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

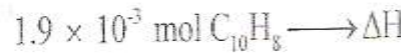
$$n_{C_{10}H_8} = \frac{m_{C_{10}H_8}}{Mw_{C_{10}H_8}}$$

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

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

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

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 :

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

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

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

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) بشكل الجرافيت (C graphite) والماس (C diamond) الشكلان المتأصلان 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 :



إذا يحدث تحول الماس إلى جرافيت في عملية طاردة للحرارة.

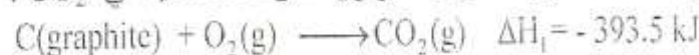
(٢) يستحيل حساب التغير في الإنثالبي المصاحب لتكون أول أكسيد الكربون (CO) عملياً من عناصره الأولية : الكربون والأكسجين.



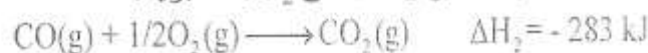
حيث أنه يستحيل حرق (C) في جو من الأكسجين (O₂) دون أن يتكون (CO₂) بالإضافة إلى (CO). إذا فكيف يمكن حساب التغير في الإنثالبي لتكوين CO من عناصره الأولية؟

والجواب :

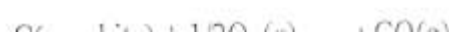
(١) تحسب الحرارة المنطلقة نتيجة احتراق الكربون احتراقاً كاملاً ليعطي CO₂ :

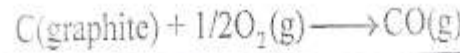


(٢) تحسب الحرارة المنطلقة نتيجة احتراق CO إلى CO₂ مخبرياً :



ويمكن الحصول على 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 يتكون مول واحد من CO من عناصره الأولية ينطلق (110.5 kJ) من الحرارة الى المحيط.

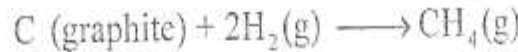
سؤال (٤٤)

احسب حرارة التفاعل التالي : $\Delta H^\circ = ?$ $\text{C (graphite)} + 2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g})$
إذا علمت التفاعلات التالية :

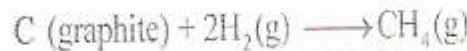
- 1..... $\text{C (graphite)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1^\circ = - 393.5 \text{ kJ}$
- 2..... $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{L}) \quad \Delta H_2^\circ = - 285.9 \text{ kJ}$
- 3..... $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{L}) \quad \Delta H_3^\circ = - 890 \text{ kJ}$

الاجابة

لا يمكن قياس التغير في الإنثالبي مباشرة للتفاعل :

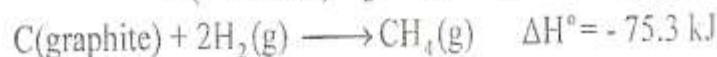


لأن تفاعل الكربون والهيدروجين ينتج عنهما خليط من مركبات الهيدروكربون، ولكن يمكن إيجاد ΔH° لهذا التفاعل من تفاعلات الاحتراق السابقة التي يمكن قياس تغيرات الإنثالبي لها عند الظروف القياسية. ونحاول أن نجري بعض التعديلات على تلك المعادلات ليعطي مجموعها في النهاية المعادلة :

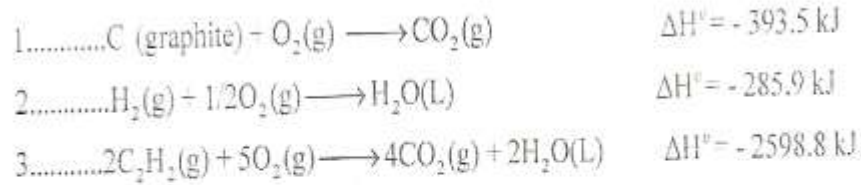


التعديل	التفاعلات قبل التعديل	ΔH	التفاعلات بعد التعديلات	ΔH
لا تعديل	$\text{C (graphite)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	- 393.5	$\text{C(graphite)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	- 393.5
تضرب بالمعامل 2	$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{L})$	- 285.9	$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{L})$	- 571.8
يعكس التفاعل	$\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{L})$	- 890	$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{L}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g})$	+ 890
المجموع	المجموع \longrightarrow		$\text{C(graphite)} + 2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g})$	- 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 kJ) :



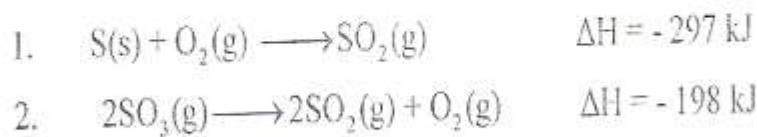
إذا علمت أن :



الحل

التعديل	التفاعلات قبل التعديل	$\Delta H, \text{ kJ}$	التفاعلات بعد التعديلات	$\Delta H, \text{ k}$
تضرب في 2	$C(\text{graphite}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$	-393.5	$2C(\text{graphite}) + 2O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$	-787
لا تعديل	$H_2(g) + 1/2O_2(g) \longrightarrow H_2O(L)$	-285.9	$H_2(g) + 1/2O_2(g) \longrightarrow H_2O(L)$	-285.9
نعكس ونقسم على 2	$2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(L)$	-2598.8	$2CO_2(g) + H_2O(L) \longrightarrow C_2H_2(g) + 5/2O_2(g)$	+1299.
	المجموع		$2C(\text{graphite}) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_2(g)$	+226.

مثال (٤٦)

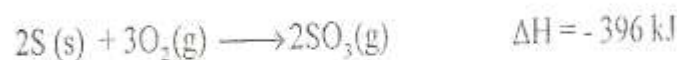
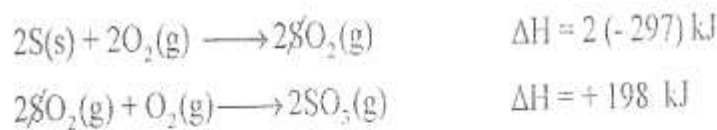


الحل

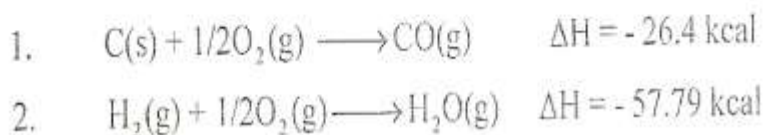
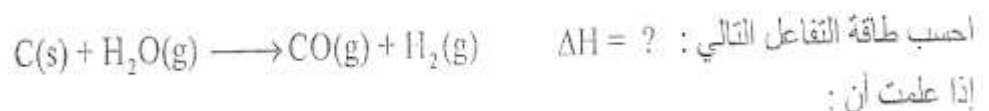
للحصول على التفاعل الأول يجب أن نجمع التفاعلين السابقين بعد أن نجري عليها التغيرات التالية :

(أ) نضرب التفاعل الأول في العدد 2

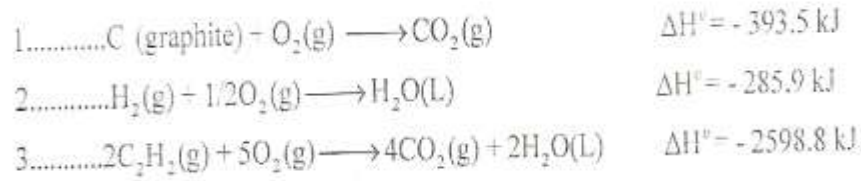
(ب) نعكس التفاعل الثاني :



مثال (٤٧)



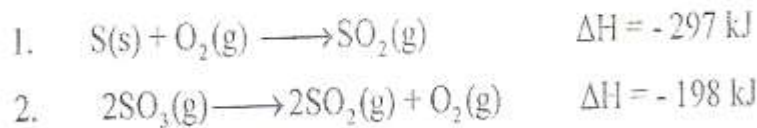
إذا علمت أن :



المطلوب

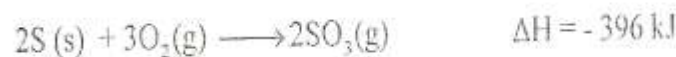
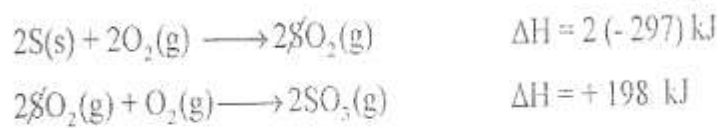
التعديل	التفاعلات قبل التعديل	ΔH , kJ	التفاعلات بعد التعديلات	ΔH , kJ
تضرب في 2	$\text{C(graphite) + O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$	-393.5	$2\text{C(graphite) + 2O}_2\text{(g)} \longrightarrow 2\text{CO}_2\text{(g)}$	-787
لا تعدل	$\text{H}_2\text{(g) + 1/2O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O(L)}$	-285.9	$\text{H}_2\text{(g) + 1/2O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O(L)}$	-285.9
نعكس ونقسم على 2	$2\text{C}_2\text{H}_2\text{(g) + 5O}_2\text{(g)} \longrightarrow 4\text{CO}_2\text{(g) + 2H}_2\text{O(L)}$	-2598.8	$2\text{CO}_2\text{(g) + H}_2\text{O(L)} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{(g) + 5/2O}_2\text{(g)}$	+1299.4
	المجموع		$2\text{C(graphite) + H}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{(g)}$	+226.2

مثال (٤٦)

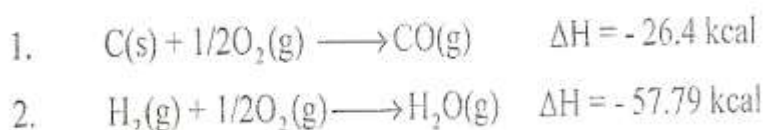
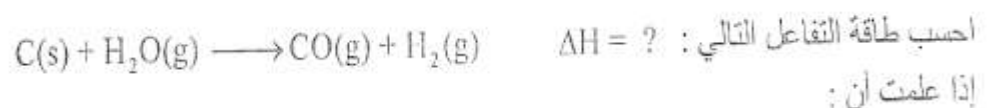


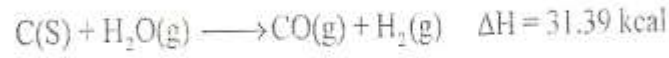
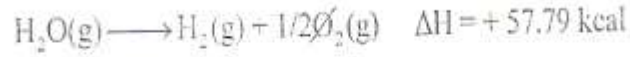
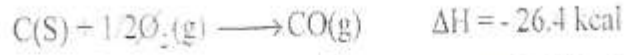
المطلوب

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 :



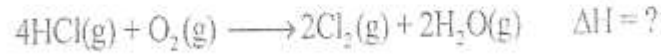
مثال (٤٧)



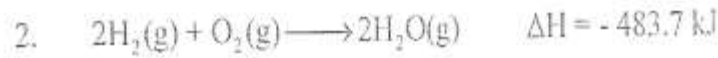
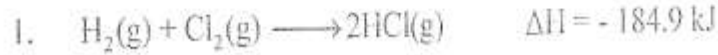


مثال (٤٨)

احسب طاقة التفاعل التالي :



علما بأن :

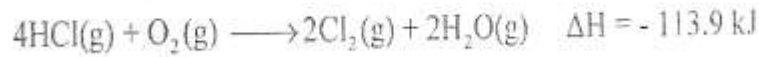
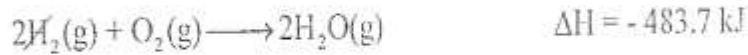
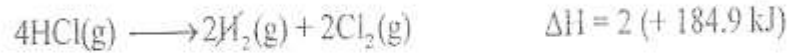


الحل

للحصول على التفاعل السابق نجمع :

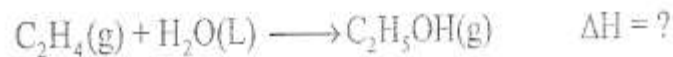
(أ) معكوس التفاعل الأول مضروباً في 2

(ب) التفاعل الثاني :

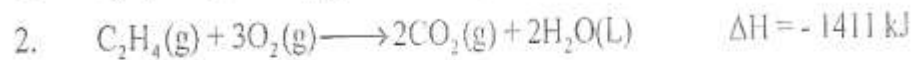


مثال (٤٩)

احسب طاقة التفاعل التالي :



علما بأن :

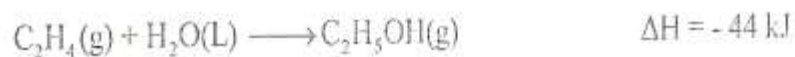
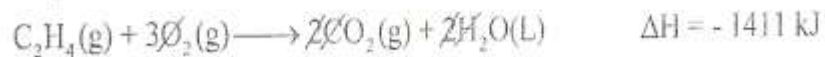
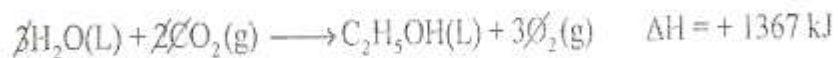


الحل

للحصول على التفاعل السابق نجمع :

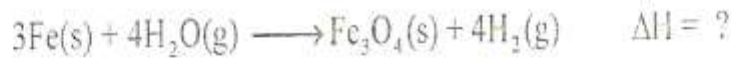
(أ) معكوس التفاعل الأول

(ب) التفاعل الثاني



مسألة (٥٠)

احسب طاقة التفاعل التالي :



علما بأن :

1. $\text{FeO(s)} + \text{H}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{Fe(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \quad \Delta H = + 247 \text{ kJ}$
2. $3\text{FeO(s)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)} \quad \Delta H = - 317.6 \text{ kJ}$
3. $\text{H}_2\text{(g)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O(g)} \quad \Delta H = - 241.8 \text{ kJ}$

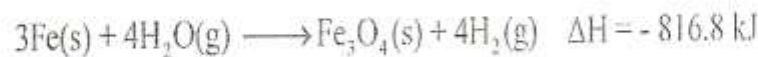
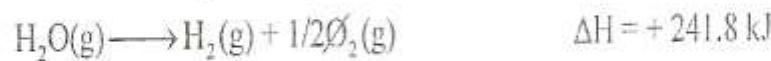
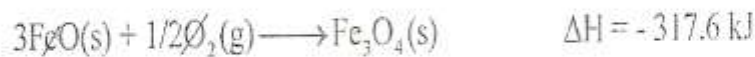
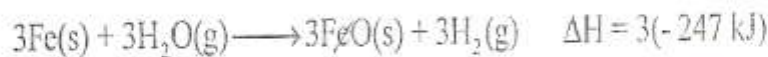
الحل

للحصول على التفاعل السابق نجمع :

(أ) معكوس التفاعل الأول في العدد 3

(ب) التفاعل الثاني

(ج) معكوس التفاعل الثالث



مسألة (٥١)



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

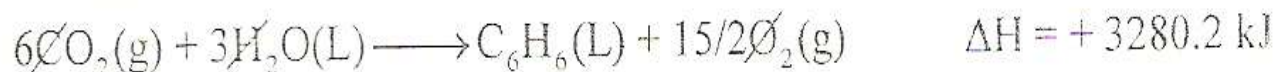
الحل

للحصول على ΔH للتفاعل السابق نجمع :

(أ) التفاعل الأول مضروباً في 6

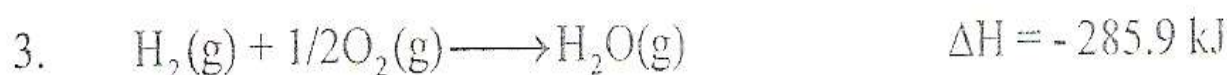
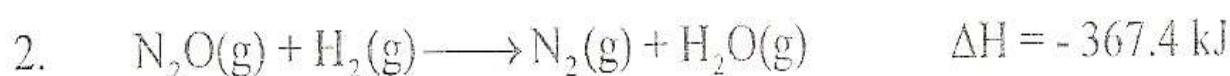
(ب) التفاعل الثاني مضروباً في العدد 3

(ج) معكوس التفاعل الثالث



(6)

أعطى التفاعل التالي : $\Delta H = ?$ $2\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{N}_2\text{O(g)} \longrightarrow 4\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O(g)}$

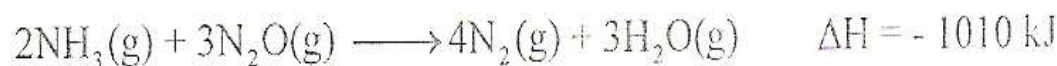
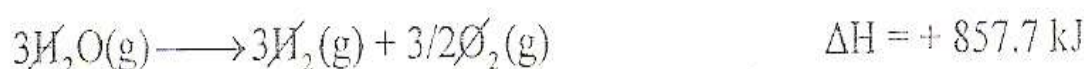
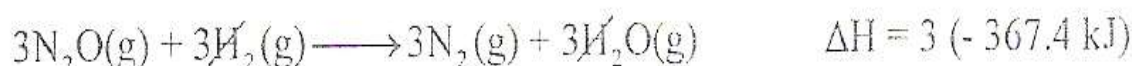
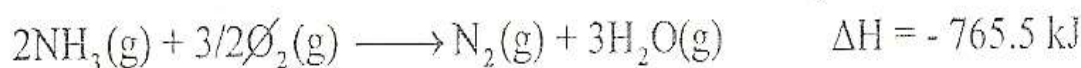


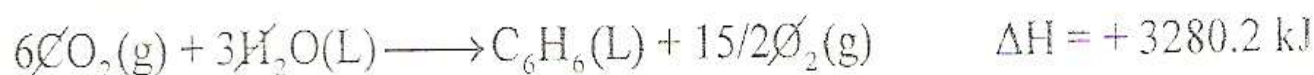
على التفاعل السابق بجمع :

التفاعل الأول على 2

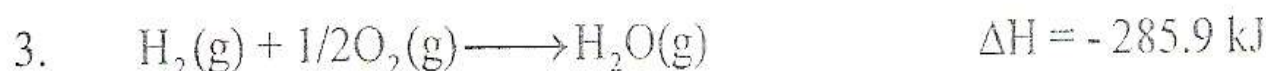
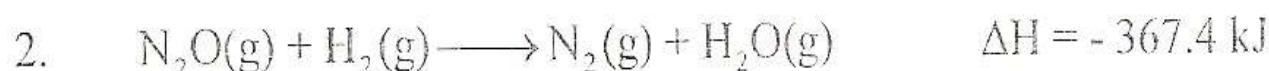
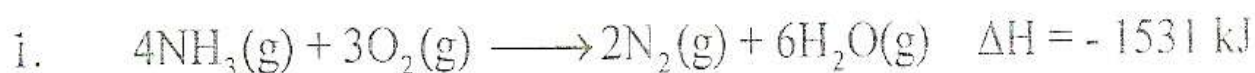
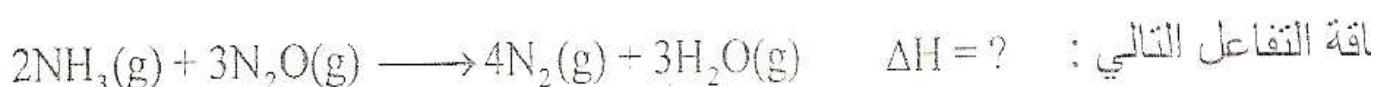
وبالتفاعل الثاني في العدد 3

من التفاعل الثالث وضربه في العدد 3





(6)

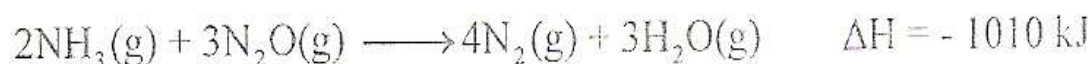
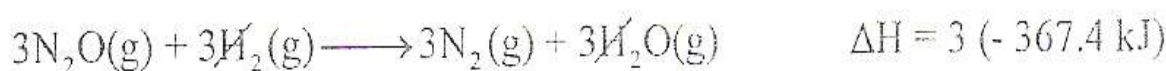
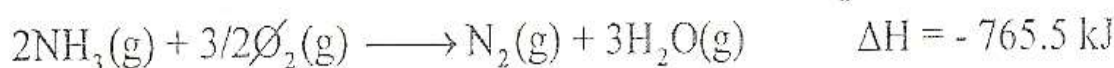


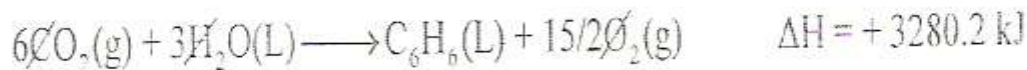
على التفاعل السابق بجمع :

التفاعل الأول على 2

وب التفاعل الثاني في العدد 3

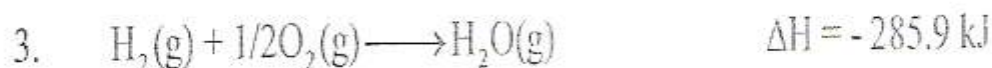
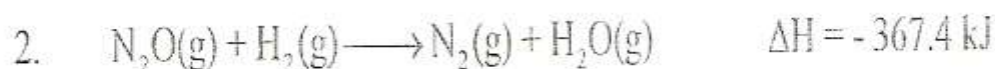
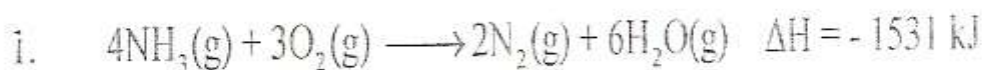
من التفاعل الثالث وضربه في العدد 3





مثال (٥٢)

احسب طاقة التفاعل التالي : $2NH_3(g) + 3N_2O(g) \longrightarrow 4N_2(g) + 3H_2O(g)$ $\Delta H = ?$
 علماً بأن :



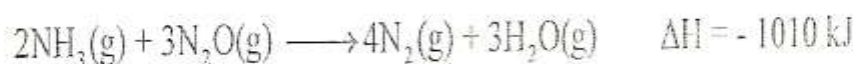
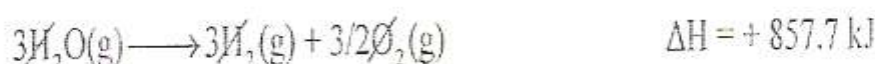
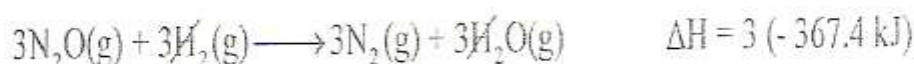
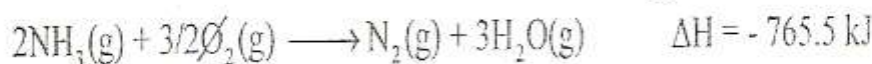
الحل

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



طاقة الرابطة: Bond Energy

طاقة الرابطة :

هي الطاقة اللازمة لتكسير رابطة بين ذرتين في جزيء في حالة غازية في ذرت في الحالة الغازية (جذور متعادلة)، ويرمز لها بالرمز BE .
أو هي الطاقة الناتجة عن تكوين رابطة بين ذرتين.

وتستخدم طاقة تفكك الرابطة كمقياس كمي لـ 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 إلى استقرار أكثر.

مثال (٥٨)

إذا علمت طاقة الرابطة بين ذرتي الهيدروجين، وذرتي الفلور هي كالتالي :
($BE(F-F) = 158 \text{ kJ/mol}$, $BE(H-H) = 436 \text{ kJ/mol}$)
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 : $H-F > H-Cl > Cl-Cl > F-F$

جزيئات تحتوي على نوع واحد من الروابط

Molecules with only one-type bond

مثال توضيحي :

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

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

وكان المفترض أن الطاقة اللازمة لتفكيك كل رابطة تساوي $(1664/4 = 416 \text{ kJ mol}^{-1})$ ، 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 kJ mol^{-1} فما السبب؟

ج) ذلك راجع إلى 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

نصور المعادلة التالية تفكك 1 مول من النشادر لإعطاء 3 مول من ذرات الهيدروجين ومول واحد من ذرات النيتروجين :



وبذلك يمكن حساب الطاقة اللازمة لتفكيكه من المعادلة :

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

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

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

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 إلى ذرات مقسمة على عدد الروابط في الجزيء. ومن المفيد التفريق 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 يبينه 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 والنواتجة 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 :

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

Reactants Products

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

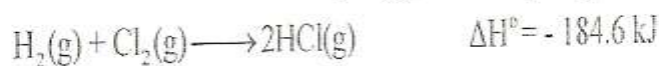
جدول (٥) : قيم بعض الروابط الكيميائية الشائعة مقدرة بالكيلو جول لكل مول kJ/mol

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

مثال (٦٠)

احسب حرارة التفاعل التالي بطريقة طاقة الرابطة :



علماً بأن : طاقة الرابطة H-Cl = 421 kJ/mol

$\Delta H^\circ > 0$ روابط ضعيفة \rightarrow روابط قوية)
وتكون المواد الناتجة في هذه الحالة أقل استقراراً (طاقة المواد الناتجة
مثال (٦١)

إذا كان لديك التفاعل التالي : $C_4H_8(g) + C_4H_{10}(g) \xrightarrow[\text{heat}]{\text{catalyst}}$
فاحسب التغير في الإنثالبي لهذا التفاعل إذا علمت أن قيم طاقة الرابطة
 $BE(C-H) = 416 \text{ kJ/mol}$, $BE(C=C) = 619 \text{ kJ/mol}$

الحل

$$[C-H] - [5BE(C-C) + BE(C=C) + 18 BE(C-H)]$$

$$= C) = 2(348) - (619) = 77 \text{ kJ}$$

مثال (٦٢)

احسب طاقة التفاعل التالي : $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$
فإذا علمت أن متوسط طاقات الرابطة حدة كلة : $H-H = 436 \text{ kJ/mol}$, $I-I = 151 \text{ kJ/mol}$, $H-I = 298 \text{ kJ/mol}$

(ن) وضح كيف أن طاقة الرابطة تساعد في فهم السبب في أن بعض
البعض الآخر طارداً للحرارة.

(١)

(إذا كانت الروابط في جزيئات المواد الناتجة أقوى منها في جز
ناتجة تكون أكثر استقراراً، لذلك فإن طاقتها تكون أعلى من طاقة ال
ذه الحالة طارداً للحرارة.

$\Delta H < 0$ روابط قوية \rightarrow روابط ضعيفة

والعكس، صحيح أيضاً إذ نجد أن الحرارة تمتص، أحياناً أحياناً لا.

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



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

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

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

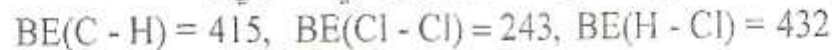
$$\Delta H^\circ = - 82 \text{ kJ}$$

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

مثال (٦٤)

عند إشعال الميثان في جو من الكلور : $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{g})$

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



فاحسب الطاقة اللازمة لتفاعل (0.5 mol CH_4) مع كمية كافية من غاز الكلور.

الحل



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

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

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

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

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

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



وكذلك تختلف حرارة احتراق الكبريت المعيني عن حرارة احتراق الكبريت المنشوري، والفرق بينهما عبارة عن حرارة تحويل الكبريت المعيني الى 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 $(\text{Cal/mol } ^\circ\text{C})$ أو $(\text{J/mol } ^\circ\text{C})$.

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 : $\left(C_P = \frac{\Delta H}{\Delta T} \right)$ ، $\left(C_V = \frac{\Delta E}{\Delta T} \right)$ 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 حول 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.
ويزعم 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)

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

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

سعة الحرارة المسعر، وتقدر عملياً وذلك بقياس الزيادة في درجة حرارة المسعر نتيجة كمية معروفة من الحرارة.

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

$$q = C_t \Delta t$$

سعة الحرارة الكلية.

$\Delta t =$ الفرق في درجة الحرارة.

٥

عل كيميائي في مسعر حراري، يحتوي على 1.2 Kg من الماء، فارتفعت درجة الحرارة 2 إلى 25 °C ، احسب كمية الحرارة الناتجة عن التفاعل.

السعة الحرارية للمسعر هي 2.21 kJ/°C والحرارة النوعية للماء هي 4.184 J/g . °C

هذه المسألة بالعلاقة التالية :

$$q = C_t \Delta t$$

تفاعل طارد للحرارة فإننا نضع الإشارة سالبة:

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

التفاعل طارد للحرارة.

ن في هذه العلاقة :

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

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

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

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

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