

تترفع بشكل كبير إلى  $100^{\circ}\text{C}$  ، بينما النحاس إذا امتص نفس الكمية من الحرارة فإن درجة حرارته  $q = 3150 \text{ J}$  هي  $45^{\circ}\text{C}$  ،

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

### مسائل على التبادل الحراري بين الأجسام

مثال (٧)

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

الحل

الفروقي في درجات الحرارة للمعدن والماء :

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

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

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) )

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(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 ( $\Delta H$ ) 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 $\Delta H$ للتفاعلات

يمكن حساب التغير في الإنثالبي  $\Delta H$  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

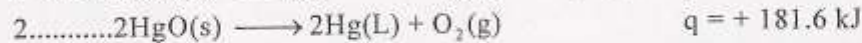
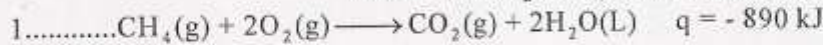
حيث:

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 :

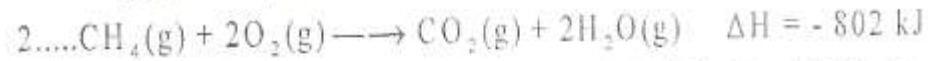
$$\Delta H = \sum n_p (\Delta H)_p - \sum n_R (\Delta H)_R$$

products                      Reactants

### قيم $\Delta H$ وحالة المادة الفيزيائية

تتغير قيم  $\Delta H$  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  $\Delta H$  تكون سالبة.

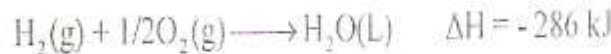
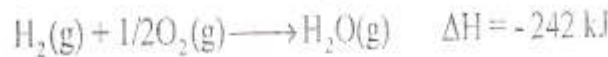
(٢) تمتص كمية من الحرارة في حالة التفاعلات الماصة للحرارة، وإشارة  $\Delta H$  تكون موجبة.

(٣) تعطي قيم  $\Delta H$  لتفاعل معين عند الظروف القياسية للمادة :

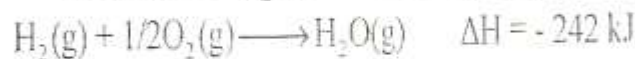
( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ) ما لم ينص في المسألة على خلاف ذلك.

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

وتعتمد قيمة  $\Delta H$  على حالات المواد المتفاعلة والناتجة فمثلاً :



(٥) إذا عكست معادلة التفاعل فإن إشارة  $\Delta H$  تنعكس مع بقاء نفس القيمة :



(٦) تعتمد قيمة  $\Delta H$  في التفاعل الكيميائي على كمية المواد المتفاعلة، فمثلاً :

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

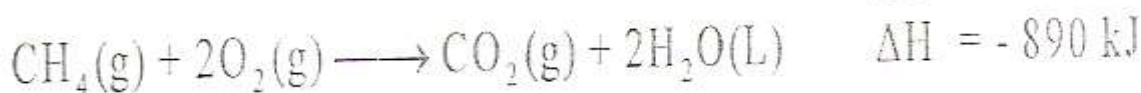


بينما تفاعل (2 mol) من الهيدروجين ينتج (2 x 242 = 484 kJ) :

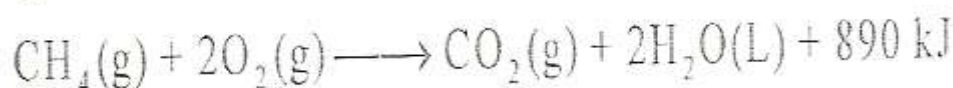


الحل

(أ) المعادلة الكيميائية الحرارية :



or



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

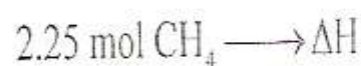
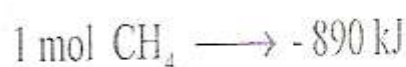


$$\Delta H = \frac{3 \text{ mol} \times (- 890 \text{ kJ})}{1 \text{ mol}} = - 2670 \text{ kJ}$$

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

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

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



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

مثال (١٥)

حسب التفاعل التالي :  $\text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{L}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \quad \Delta H = - 350 \text{ kJ}$

ما حرارة التفاعل الناتجة بالكيلوجول والمصاحبة لإنتاج 100 g من  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

(الكتل الذرية :  $\text{Ca} = 40.1, \text{H} = 1, \text{O} = 16$ )

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

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

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

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

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  $47 \text{ kJ}$  من الحرارة.  
علما بأن الكتل الذرية : (C = 12, H = 1, O = 16)

الخط

الجواب : 3g

مثال

يحترق غاز البروبان  $\text{C}_3\text{H}_8$  احتراقاً تاماً في جو من الأكسجين وتنتطلق كمية من الحرارة مقدارها  $2220 \text{ kJ/mol}$

(أ) اكتب المعادلة الكيميائية الحرارية الموزونة.

(ب) احسب الحرارة المنطلقة من احتراق  $10 \text{ g}$  من البروبان.

(الكتل الذرية : H = 1, C = 12).



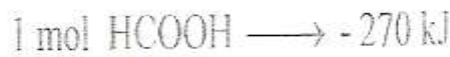
$$n_{\text{HCOOH}} = \frac{m_{\text{HCOOH}}}{M_{\text{W}}_{\text{HCOOH}}}$$

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

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

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

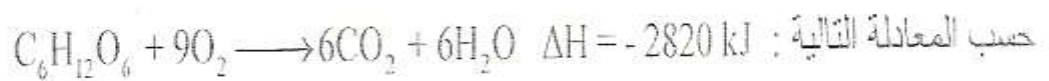
وبالتالي فإن :



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

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

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  $\text{C}_3\text{H}_8$  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  $(\Delta H_{298}^\circ)$  أو اختصاراً  $(\Delta H^\circ)$ . وعادة ما تعطى قيم  $(\Delta H^\circ)$  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