أساسيات
الكيمياء الحرارية

أستاذ دكتور
حسن أحمد شحاتة
أستاذ الكيمياء الفيزيائية
كلية العلوم – جامعة الأزهر

أسم الكتاب : أساسيات الكيمياء الحرارية

تاليف : أ.د / حسن أحمد شحاتة

رقم الايـــــداع 1924
الترقيم الدولى 0 - 007 - 822 - 977 - 978

لا يجوز نشر أى جزء من الكتاب أو إعادة طبعه أو إختصاره بقصد الطباعة أو إختزان مادته العلمية أو نقله باى طريقة سواء كانت اليكترونية أو ميكانيكية أو بالتصوير أو خلاف ذلك دون موافقة كتابية من الناشر مقدماً .

الطبعة الاولى

2018

الناشر : دار طيبة للنشر والتوزيع والتجهيزات العلمية

حقوق النشر والتوزيع محفوظة لدار طيبة للنشر والتوزيع والتجهيزات العلمية - 2016

23 شارع الفريق محمد إبراهيم متفرع من مكرم عبيد - مدينة نصر القاهرة ج.م.ع
تليفون : 22725312 - 22725376 - 26706912 (02)
فاكس : 26706912 (02)
email: dartlba2015@yahoo.com

الطباعة والتجليد: البدر للطباعة والتجليد للتكامل
ت: 01224142709 - 01007830779

إهداء

إلى زوجتي الغالية..."عنايات"

إنهم يقولون أنها قد ماتت..!

ولكنهم .. لا يعلمون ..

فإن مثل زوجتي "عنايات" ..

لا تموت .. أبدا !

المؤلف

المقدمة

الحمد لله الذي علم بالقلم، علم الإنسان ما لم يعلم، والصلاة والسلام على سيدنا محمد النبي الأمي الحبيب المحبوب الذي علم البشرية جمعاء، وعلى آله وصحبه وسلم.. وبعد...

فإنه يسرني أن أقدم هذا الكتاب "**الكيمياء الحرارية**" إلى المكتبة العربية، وأن أضعه بين أيدي دارسي الكيمياء والقائمين على تدريسها والمهتمين بها في كل مكان من وطننا العربي الكبير؛ بغية المشاركة في تسهيل تدريس العلوم باللغة العربية، وتوفير المراجع اللازمة لتحقيق هذا الهدف النبيل، والذي نسعى إليه جميعا لوضع اللبنة الحقيقية نحو تأهيل جيل من العلماء يحقق لأمتنا العربية أمجادها ونستعيد مكانتنا بين الأمم المتقدمة.

ويعد علم "**الكيمياء الحرارية**" من العلوم المهمة، والتي يستفاد منها في مجالات شتى، كما أن تطبيقاتها عديدة ومتنوعة. وقد أشتمل هذا الكتاب على ستة فصول تناولت مفاهيم الكيمياءالحرارية، وحرارة التفاعل وأشكالها، والمحتوي الحراري (الإنثالبي)، والسعة الحرارية والمسعر الحراري، والعومل المؤثرة علي حرارة التفاعل، وقوانين الكيمياء الحرارية، والإنتروبي والإنثالبي.

وقد راعيت أن يكون الشرح مدعمًا بالأمثلة التي توضح المعنى العلمي المقصود وتؤكده، مما يسهل فهم واستيعاب المدلول العلمي له.

كما دعمت الكتاب بنماذج من المسائل وحلولها، حتي يتتبع الطاالب أو الدارس خطوات الحل، ثم أتبعت ذلك بمجموعة من المسائل غير المحلولة ليتعامل معها بمفرده، ويختبر مدي استيعابه وقدرته علي حلها، وكيف يمكنه أختيار القوانين المناسبة لحل كل مسألة. كما أضفت مجموعة متنوعة من السئلة العامة علي ما تم دراسته.

وأخيرا، أدعو الله – سبحانه وتعالى– أن يكون هذا الكتاب عونا لطالب العلم، وأن أكون قد وفقت في تقديم مرجع باللغة العربية في أحد العلوم المهمة، وهو علم "**الكيمياء الحرارية**"، يسهم في تعويض بعض جوانب النقص في المكتبة العلمية العربية.

والله ولي التوفيق وهو الهادي إلى سواء السبيل،،،،

المؤلف

المحتويات

- **إهداء** 5
- **المقدمة** 7
- **المحتويات** 9

الفصل الأول: مفاهيم الكيمياء الحرارية 15

- مقدمة 15
- تعريف الكيمياء الحرارية 15
- هدف الكيمياء الحرارية 15
- تعريف التفاعل الكيميائي 16
- أنواع التفاعلات طبقا للحرارة 17

أ- التفاعلات الطاردة (المنتجة) للحرارة 18

* مسار التفاعل (الطارد) المنتج للحرارة 18
* تجربة توضح التفاعلات الطاردة للطاقة 20

ب- التفاعلات الماصة للحرارة 21

* سريان التفاعل الماص للحرارة 21
* تجربة توضح التفاعلات الماصة للحرارة 23

- مقارنة بين التغيرات الفيزيائية والتغيرات الكيميائية 23
- مقارنة بين التفاعلات الماصة للحرارة والتفاعلات الطاردة للحرارة 24
- وصف التفاعل الكيميائي 25
- المعادلة الكيميائية الموزونة 25
- شروط كتابة المعادلة الكيميائية 26

- وزن المعادلة الكيميائية 27

الفصل الثاني: حرارة التفاعل وأشكالها المختلفة 31

- حرارة التفاعل (q) 31
- حرارة التكوين 31
- حرارة التكوين القياسية 32
- مفهوم حرارة التكوين 33
- أنشطة وأمثلة محلولة 35
- حرارة التعادل 37
- مفهوم حرارة التعادل 37
- حرارة الإذابة (الذوبان) 39
- مصدر حرارة الذوبان 40
- مفهوم حرارة الإذابة (الذوبان) 41
- عمليتان تصاحب عملية الإذابة: 43

العملية الأولى: عملية ماصة للحرارة 43:

العملية الثانية: عملية طاردة للحرارة 43

- حرارة تكوين ذرات غازية 44
- حرارة تكوين الأيونات فى المحلول المائى 44
- المحتوي الحراري وطاقة الرابطة (حرارة تكوين أو كسر الرابطة) 45
- مفهوم طاقة الرابطة 46
- طاقة الشبكة البلورية 48
- حرارة الهدرجة 48
- حرارة الاحتراق 48

- حرارة الإنصهار 50
- حرارة التسامي 50
- حرارة التخفيف 51
- حساب حرارة التخفيف 51
- حرارة المحلول 51
- حرارة التفاعل عند حجم ثابت (q_V) 56
- حرارة التفاعل عند ضغط ثابت (q_P) 57
- العلاقة بين كميتي الحرارة q_V و q_P 58

الفصل الثالث: المحتوى الحراري (الإنثالبي) 67

- مقدمة 67
- الشغل PV 69
- الإنثالبي القياسي لتكوين مركب 70
- إنثالبي التفاعل 71
- تطبيقات 75
- أنواع من الإنثالبي 76
- استخدم طاقة الرابطة لتقدير الإنثالبي 76
- استخدم إنثالبيات التشكل لتقدير إنثالبي التفاعل 77
- ضرورة عكس الإشارات عند قلب المعادلة 78
- قواعد بيانات ثرموديناميكية 78
- بيانات ثرموديناميكية 78
- الإنثالبي والحرارة الداخلية والسعة الحرارية 79
- تغير الإنثاللبي عند تحول الطور 81

- تغير الانثالبي خلال التفاعل الكيميائي 82

الفصل الرابع: السعة الحرارية والمسعر الحراري 83

- الحرارة النوعية للمادة 83
- الحرارة النوعية للماء 84
- السعة الحرارية 84
- العلاقة بين السعة الحرارية والحرارة النوعية لمادة 86
- السعة الحرارية الجزيئية 87
- السعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت C_V 87
- السعة الحرارية الجزيئية عند ضغط ثابت C_P 88
- العلاقة بين السعة الحرارية عند حجم ثابت و ضغط ثابت 89
- المسعر الحرارى 93
- أنواع المساعر الحرارية: 93

1- مسعر تغير درجة الحرارة 94

2- مسعر سائلي 94

3- مسعر درجة الحرارة الثابتة 95

4- مسعر أديباتي 95

5- مسعر الثلج 95

6- مسعر التكثيف 96

- تركيب المسعر 97
- قياس الحرارة المنطلقة في تفاعل إحتراق مادة 98
- العلاقة بين حرارة التفاعل والمحتوي الحراري 99
- الإنثالبى (المحتوى الحرارى) "H" 101

- التغير في الإنثالبي 101

الفصل الخامس: العوامل المؤثرة علي حرارة التفاعل 103

- مقدمة 103
- أثر الحالة الفيزيائية للمواد علي حرارة التفاعل 103
- أثر كمية المواد المتفاعلة علي حرارة التفاعل 104
- أثر الظروف التى يحدث عندها التفاعل علي حرارة التفاعل 104
- أثر الحرارة النوعية للمواد علي حرارة التفاعل 106
- أثر درجة الحرارة على حرارة التفاعل (معادلة كيرشوف) 106

الفصل السادس: قوانين الكيمياء الحرارية 111

- مقدمة 111
- قانون لافوازييه – لابلاس 111
- قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت 112
- مفهوم قانون هيس للحاصل الحراري الثابت 114
- علاقة قانون هيس بالإنتروبي والطاقة الحرة 121

الفصل السابع: الإنتروبي والإنثالبي 123

- الإنتروبي والعشوائية 123
- مفهوم الإنتروبي 125
- الحاجة إلي الإنتروبي 126
- تعريف فرق الإنتروبي 127
- تعيين الإنتروبي 128
- مثال حسابي 129

- الإنتروبي .. هو القانون الثاني 129
- قانون الإنتروبي يسيطر علي القوانين 130

- **مسائل وحلولها** 131
- **أسئلة غير محلولة** 144
- **مسائل غير محلولة** 147
- **ملحق (1)** 155
- **جداول قيم بعض الثوابت المهمة** 159
- **Glossary** 167

الفصل الأول
مفاهيم الكيمياء الحرارية

مقدمة

الكيمياء الحرارية هي إحدى فروع علم الكيمياء والتي تهتم بدراسة الخصائص الحرارية للتفاعلات الكميائية. وتهتم عامة بدراسة تبادل الحرارة المرافق للتحولات، مثل: الاختلاط، وتحول الحالة، والتفاعلات الكيميائية وما إلى ذلك. وتشمل حسابات هذه الكميات من حيث سعة الحرارة وحرارة الاحتراق وحرارة التشكيل.

تعريف الكيمياء الحرارية

الكيمياء الحرارية هي فرع من علم الكيمياء يهتم بدراسة وحساب التغيرات الحرارية التى تصاحب التفاعلات الكيميائية .

توجد الطاقة الكيميائية فى المادة فى كل من:

1- الذرة، وهى توجد فى طاقة المستوى

2- الجزئ، سواء جزئ عنصر أو مركب وهى توجد فى الروابط الأيونية والتساهمية

3- الجزيئات العديدة الموجودة فى نظام واحد، مثل: الماء، ولأكسجين، والحديد، كما أنها توجد فى قوى فاندرفالز

هدف الكيمياء الحرارية

يمكن تحديد الهدف من دراسة الكيمياء الحرارية في عاملين أثنين، وهما:

- تقدير كميات الطاقة التي تنطلق أو تمتص على شكل حرارة في العمليات المختلفة.

- ابتكار وتطوير طرق مناسبة لحساب هذه التغيرات الحرارية دون اللجوء إلى التجارب المخبرية

تعريف التفاعل الكيميائي

التفاعل الكيميائي عبارة عن عملية يتم فيها تكسير الروابط بين جزيئات المواد الداخلة فى التفاعل (المتفاعلات)، حيث تتفكك هذه الجزيئات إلي الذرات المكونة لها، حيث تكون هذه الذرات حرة علي هيئة أيونات، ويتم إعادة أرتباط الذرات بطريقة جديدة من خلال روابط جديدة بين الذرات لتكوين جزيئات مواد جديدة هي المواد الناتجة من التفاعل والتي تسمي (النواتج).

مثال: اتحاد جزىء من غاز الهيدروجين مع جزىء من غاز الكلور لتكوين كلوريد الهيدروجين، حيث يتم هذا التفاعل في خطوتين، وهما:

1- **عملية تكسير روابط:** وهو تفاعل ماص للحرارة

$$H_2 \rightarrow H - H \ , \ \Delta H = + 435 \text{ kj}$$

$$Cl_2 \rightarrow Cl - Cl, \quad \Delta H = 240 \text{ kj}$$

2- عملية تكوين روابط: وهو تفاعل طارد للحرارة.

$$2\,H + 2\,Cl \rightarrow 2\,HCl \ , \quad \Delta H = - 215 \text{ kj}$$

توضيح

يحدث، في أي تفاعل كيميائي، تحطم روابط وتكوين روابط جديدة. ومن أجل تحطيم الروابط تلزم طاقة (عملية ماصة للحرارة)، وعند تكوين الروابط تنتج طاقة (عملية طاردة للحرارة). إذن يمكن كتابة حرارة التفاعل في هذه الحالة:

حرارة التفاعل = حرارة تشكل الروابط في المواد الناتجة – حرارة تشكل الروابط في المواد المتفاعلة .

مثال : يتفاعل غاز الكلور مع غاز الميثان تفاعل تبادل حسب المعادلة :

$$CH_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CH_3{-}Cl(g) + HCl(g)$$

التحليل: لنبحث في الروابط التي تحطمت والروابط التي تشكلت في هذا التفاعل:

- تحطمت رابطة من نوع C – H طاقتها (413) كيلوجول/ مول.
- تحطمت رابطة من نوع Cl – Cl طاقتها (242) كيلوجول/ مول.
- تشكلت رابطة من نوع C – Cl طاقتها (328) كيلوجول/ مول.
- تشكلت رابطة من نوع H – Cl طاقتها (431) كيلوجول/ مول.

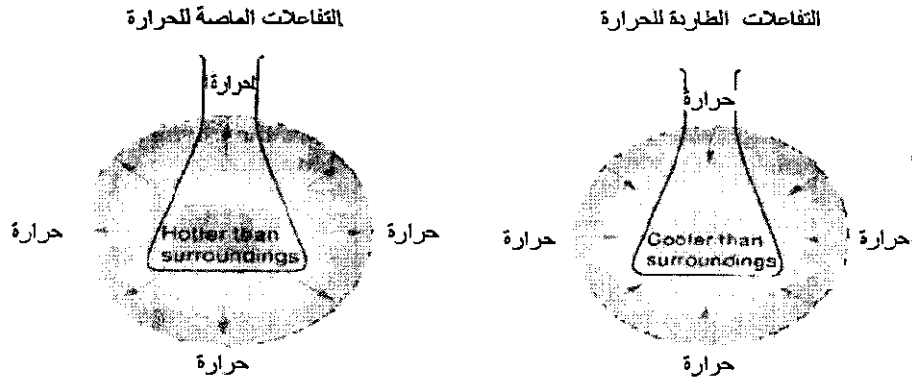
إذن طاقة حرارة التفاعل = (328 + 431) – (413 + 242)

= 759 –655

= 104 كيلوجول/مول

أنواع التفاعلات طبقا للحرارة:

تنقسم التفاعلات الكيميائية طبقا للتغيرات الحرارية المصاحبة لها إلي نوعين، وهما: تفاعلات طاردة للحرارة، وتفاعلات ماصة للحرارة، شكل (1–1).



شكل (1–1): أنواع التفاعلات طبقا للحرارة

أ- التفاعلات الطاردة (المنتجة) للحرارة

هى تلك التفاعلات التى يصاحب حدوثها انبعاث كمية من الحرارة. ومن أمثلتها:

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} + Q$$

وتمتاز التفاعلات الطاردة للحرارة، بأنها:

- هى تفاعلات تكون مصحوبة بانطلاق طاقة حرارية
- هى تفاعلات تكون فيها الحرارة أحد النواتج
- هى تفاعلات تكون مصحوبة بارتفاع فى درجة حرارة الإناء

$$2H_2O + heat \rightarrow 2H_2 + O_2$$

$$CO_2 + heat \rightarrow C + O_2$$

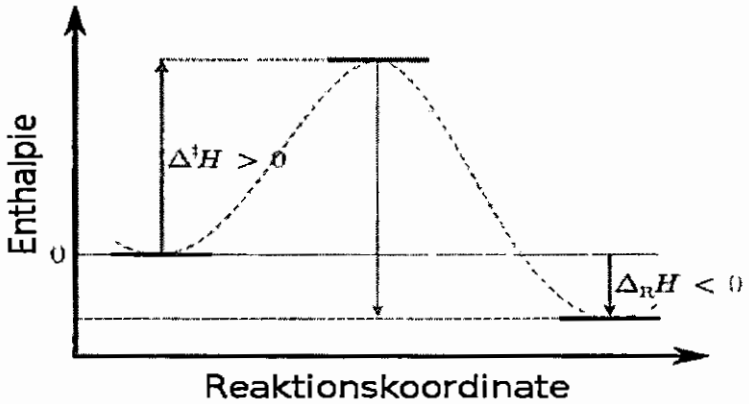
- المحتوى الحرارى للمواد الناتجة من التفاعل أقل من المحتوى الحرارى للمواد الداخلة فى التفاعل.
- ينتج من التفاعلات الطاردة للحرارة مركبات ثابتة حراريا.
- مقدار التغير فى المحتوى الحرارى ΔH هو قيمة سالبة.

مسار التفاعل (الطارد) المنتج للحرارة

يكون مخلوط التفاعل عادة في حالة شبه مستقرة (حرجة)، وعن طريق اكتسابه لكمية معينة من الطاقة، تسمى "طاقة التنشيط " أو "إنثالبي التنشيط " يُرفع النظام إلى الحالة غير المستقرة ويسير التفاعل. وعن طريق التنشيط يبدأ سريان التفاعل ويستمر التفاعل من ذاته بدون الاحتياج إلى تنشيط آخر.

يصدر النظام الكيميائي طاقة وينشرها في الوسط المحيط، وتسمى تلك الحرارة الصادرة منه "إنثالبي التفاعل"، ثم توجد نواتج التفاعل في حالة مستقرة.

ومثال على طاقة التنشيط (شكل 2-1)، عندما نشعل عود كبريت من أجل إشعال الخشب، حيث ينتج احتكاك عود الكبريت بالسطح لخشن، تلك الحرارة الأولية المنشطة. أما في الغازات فيجري اشتعالها بشرارة كهربائية.



شكل (2-1): طاقة التنشيط في التفاعلات الطاردة للحرارة

مثال: يحترق الكربون ويتحد مع أكسجين الهواء مكونا ثاني أكسيد الكربون، ويصاحب ذلك إنبعاث حرارة. إنثالبي التفاعل (فرق الإنثالبي) الناتج عن التفاعل سالب الإشارة، ويمكن حسابها من "الإنثالبي العياري للتفاعلات" إذا كانت طاقة التنشيط قليلة جدا فقد يمكن سريان التفاعل بدون تزويد المخلوط بحرارة من الخارج، حيث يستمد النظام طاقة التنشيط من جوه المحيط، ويشتعل النظام فوريا (خطورة تخزين المفرقعات).

بعض الأمثلة على التفاعلات الطاردة للحرارة:

- احتراق الوقود، مثل: الخشب، والفحم، والنفط.
- تفاعل الثيرميت.
- تفاعل الفلزات القلوية وغيرها من المعادن موجبة الكهربية مع الماء.
- تكثيف الأمطار من بخار الماء.

- خلط الماء الأحماض القوية أو قواعد قوية.
- خلط الأحماض والقواعد.
- تجفيف الكربوهيدرات بواسطة حمض الكبريتيك.
- بعض تفاعلات البلمرة، مثل: راتنجات الايبوكسي.
- تفاعل معظم المعادن مع الهالوجين أو الأكسجين.
- الاندماج النووي في القنابل الهيدروجينية ولب النجوم (مع الحديد).
- الانشطار النووي في العناصر الثقيلة.

تجربة توضح التفاعلات الطاردة للحرارة

ماذا يحدث عند حرق الوقود؟

هل تمتص طاقة أم تنبعث طاقة؟

كما ذكرنا سابقا، فإن التفاعلات التي تعطي طاقة عند حدوثها تسمى بالتفاعلات الطاردة للطاقة، ومن الأمثلة عليها احتراق الوقود.

التجربة

ضع 25 سم^3 من محلول كبريتات النحاس في دورق صغير، أضف مقدار ملعقة من مسحوق الخارصين إلى المحلول السابق. حرك المزيج بقضيب زجاجي، المس الجدار الخارجي للدورق.

لاحظ ما يأتي:

- ماذا حدث ؟
- هل الدورق بارد أم ساخن ؟
- هل أعطى التفاعل حرارة ؟
- اكتب معادلة لفظية للتفاعل ؟

يعطي تفاعل الإحلال الذي حدث بين الخارصين وكبريتات النحاس حرارة، لذا فهو يصنف من التفاعلات الطاردة للحرارة.

ب- التفاعلات الماصة للحرارة

هى تلك التفاعلات التى يصاحب حدوثها امتصاص كمية من الحرارة (من الوسط الخارجى).

ومن أمثلتها:

$$N_{2(g)} + 2O_{2(g)} + Q \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

وتمتاز التفاعلات الماصة للحرارة، بأنها:

- التفاعلات التى تكون مصحوبة بامتصاص طاقة حرارية.
- التفاعلات التي تكون مصحوبة بانخفاض فى درجة حرارة الإناء.

$$CS_2 \rightarrow C + 2S + heat$$

$$2NO \rightarrow N_2 + O_2 + heat$$

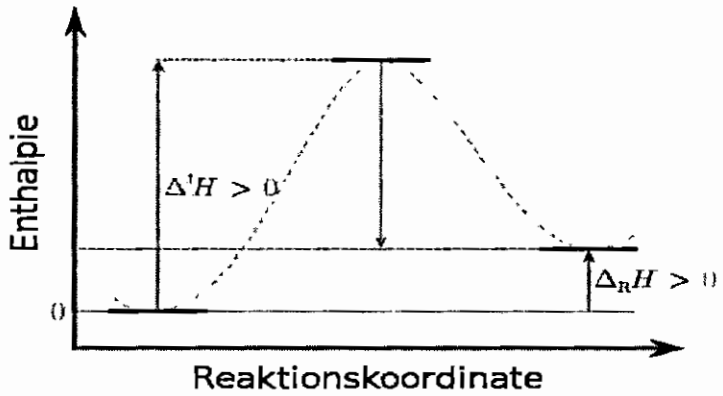
- المحتوى الحراري للمواد الداخلة فى التفاعل أكبر من المحتوى الحرارى للمواد الناتجة ، حيث إن مقدار التغير فى المحتوى الحرارى= ΔH قيمه موجبة.
- ينتج من التفاعل الماص للحرارة مركب غير ثابت حراريا

سريان التفاعل الماص للحرارة

مثلما يسير التفاعل الناشر للحرارة يسير التفاعل الماص للحرارة على خطوتين. تلزم طاقة تنشيط معينة تعطى إلى المواد الداخلة في التفاعل، وبعد التفاعل سيتحرر جزء من تلك الطاقة وتنطلق حرة. والاختلاف بين ذلك وتفاعل الناشر للحرارة هو ان تلك الطاقة الناتجة من التفاعل تكون اقل من الطاقة المنشطة ، وهي من أجل ذلك لا تكفي لاستمرار التفاعل.

وتكون طاقة التفاعل موجبة، ولذلك إذا أردنا أن يستمر التفاعل فلا بد من أن نقوم بتزويد التفاعل بطاقة من الخارج باستمرار.

ولكي يسير التفاعل الماص للحرارة لا بد من السماح لإنتروبي النظام من الزيادة، بذلك يمتلك النظام إنثالبي حر ذو إشارة سالبة. ولذلك تحتاج التفاعلات الماصة للحرارة عادة إلى درجة حرارة عالية، حيث أنه تحت تلك الظروف يتزايد جزء الإنتروبي المنتمي إلي الإنثالبي (شكل 3-1).



شكل (3-1): طاقة التنشيط في التفاعلات الماصة للحرارة

مثال: عندما نمرر بخار الماء على سطح فحم حجري يجري تفاعل ماص للحرارة، ينتج عنه غاز الهيدروجين وغاز أول أكسيد الكربون .

ملاحظات مهمة

- التفاعلات الكيميائية الطاردة للحرارة تعطى مركبات أكثر ثباتاً من المركبات الناتجة عن التفاعلات الماصة للحرارة.
- المركبات الثابتة حرارياً (المركبات الطاردة) تكون طاقتها أقل من طاقة المتفاعلات بمقدار الطاقة المنطلقة.
- كلما زادت الطاقة المنطلقة زاد ثبات المركب الكيميائى.

- المركبات غير الثابتة حرارياً (المركبات الماصة) تكون طاقتها أكبر من طاقة المتفاعلات بمقدار الطاقة الممتصة.
- كلما زادت الطاقة الممتصة قل ثبات المركب.

تجربة توضح التفاعلات الماصة للحرارة

كما ذكرنا سابقا، فإن بعض التفاعلات تحتاج إلى طاقة لكي تتم، يسمى هذا النوع من التفاعلات بالتفاعلات الماصة للطاقة.

التجربة

- أضف مقدار (3) ملاعق من نترات الأمونيوم إلى 25 سم^3 من الماء في دورق زجاجي، حرك المزيج بقضيب زجاجي.
- ضع الدورق على راحة يدك، هل تشعر بالحرارة أم البرودة؟
- عند ذوبان نترات الأمونيوم في الماء ، تأخذ حرارة من مواد المحيط . تشمل مواد المحيط الدورق والقضيب الزجاجي والماء وحتى يدك .
- التفاعلات الطاردة للطاقة تعطي طاقة عند حدوثها .

علل: بعض التفاعلات الكيميائية ماص للحرارة والبعض الآخر طارد للحرارة ؟

الإجابة: يرجع ذلك إلى الفرق فى المحتوى الحرارى (ΔH) للنواتج والمتفاعلات:
- إذا كان (ΔH) للنواتج أكبر منه للمتفاعلات كان التفاعل ماصا للحرارة .
- إذا كان (ΔH) للنواتج أقل منه للمتفاعلات، كان التفاعل طاردا للحرارة.

مقارنة بين التغيرات الفيزيائية والتغيرات الكيميائية

التغيرات الحرارية ناتجة من حدوث تغيرات فيزيائية أو كيميائية، وهناك فرق بين التغيرات الفيزيائية والكيميائية يوضحها الجدول (1-1):

جدول (1-1): مقارنة بين التغيرات الفيزيائية و التغيرات الكيميائية

م	التغيرات الفيزيائية	التغيرات الكيميائية
1	لا تحدث تغير في تركيب المادة الأساسي	تحدث تغير في تركيب المادة الأساسي
2	لا ينتج عنها مواد جديدة	ينتج عنها مواد جديدة.
3	يصاحبها تغيرات حرارية طفيفة	يصاحبها تغيرات حرارية كبيرة نسبياً
4	تزول بزوال المؤثر	لا تزول بزوال المؤثر.
5	مثال: انصهار الثلج- تبخر الماء	مثال: احتراق الكربون.

مقارنة بين التفاعلات الماصة والتفاعلات الطاردة للحرارة

جدول (2-1) يوضح مقارنة بين كل من التفاعلات الماصة والتفاعلات الطاردة للحرارة:

جدول (2-1): مقارنة بين التفاعلات الماصة والتفاعلات الطاردة للحرارة

م	التفاعلات الماصة للحرارة	التفاعلات الطاردة للحرارة
1	التفاعلات التي تمتص طاقة عند حدوثها، تكون مصحوبة بامتصاص حرارة (امتصاص حرارة).	التفاعلات التي تطلق طاقة عند حدوثها، أي أنه تنتقل الحرارة من التفاعل إلى محيطه (انبعاث حرارة).
2	تنخفض درجه حرارة المحيط	ترتفع درجه حرارة المحيط
3	ΔH قيمتها موجبة	ΔH قيمتها سالبة
4	المحتوى الحراري للنواتج أكبر من المحتوى الحراري للمتفاعلات	المحتوى الحراري للمتفاعلات أكبر من المحتوى الحراري للنواتج
5	الطاقة تظهر في المواد المتفاعلة في المعادلة الحرارية الموزونة مواد متفاعلة + طاقة ← مواد ناتجة	الطاقة تظهر في المواد الناتجة في المعادلة الحرارية الموزونة مواد متفاعلة ← مواد ناتجة+ طاقة
6	مجموع طاقة الروابط المتكسرة أكبر من مجموع طاقة الروابط المتكونة.	مجموع طاقة الروابط المتكسرة أقل من مجموع طاقة الروابط المتكونة

وصف التفاعل الكيميائي

لوصف أحد التفاعلات الكيميائية يجب معرفة:

1- نوعية المواد المتفاعلة والناتجة

2- تركيب وكميات المتفاعلات والنوات

3- الحالة الفيزيائية للمتفاعلات والنواتج

4- شروط التفاعل من ضغط وحرارة وعوامل حفازة.

-**المواد المتفاعلة:** المواد التى يمكن أن يحدث لها تغير كيميائى.

-**المواد الناتجة:** المواد الجديدة المتكونة نتيجة حدوث التفاعل الكيميائى.

-**المواد الحفازة:** هى مواد تزيد من سرعة التفاعل دون أن تشترك فيه.

المعادلة الكيميائية الموزونة

يعبر عن التفاعل الكيميائي بكتابة معادلة كيميائية تظهر التغيرات التي تحدث نتيجةً للتفاعل الكيميائي، وتسمى المواد على يسار السهم المواد المتفاعلة (وهي المواد الموجودة قبل حدوث التفاعل)، وتسمي المواد على يمين السهم المواد الناتجة (وهي المواد المتكونة بعد انتهاء التفاعل). ويجب أن تكون المعادلة الكيميائية موزونة بحيث تحتوي على العدد نفسه من الذرات لجميع العناصر على طرفي السهم؛ ويتم ذلك من خلال وضع معاملات (أعداد) قبل المواد المتفاعلة والناتجة بحيث تتساوى أعداد الذرات على طرفي المعادلة. ولا يجوز إجراء أي تغيير في الأعداد الموجودة في داخل الصيغة الكيميائية للمركب.

ويمكن التعبير عن التفاعلات السابقة بتفاعل الصوديوم والكلور، وكذلك تفاعل حمض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم بالمعادلات التالية:

$$2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$$

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

كذلك يعبر عن تفاعل الهيدروجين والأكسجين لتكوين الماء بالمعادلة التالية:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

وتظهر بعض الرموز المعادلة الكيميائية لتوضيح بعض صفات المواد المتفاعلة أو الناتجة، أو توضيح بعض شروط التفاعل؛ ومن هذه الرموز:

رمز المادة الغازية: يظهر الرمز (g – gas)، وأحيانًا يوضع الرمز (↑) لتوضيح تكون ناتج غازي بعد رمز المركب المقصود.

رمز المادة السائلة: يظهر الرمز (l – liquid) بعد رمز المادة المقصودة.

رمز المادة الصلبة: يظهر الرمز (s– solid)، وأحيانًا يوضع الرمز (↓) لتوضيح تكون ناتج صلب (راسب) بعد رمز المركب المقصود.

رمز المادة في محلول مائي: يظهر الرمز (aq – aqueous) بعد رمز المادة المقصودة.

وفي العادة توضع شروط التفاعل الكيميائي من ضغط وحرارة وعوامل مساعدة فوق السهم في المعادلة الكيميائية، والإشارة (Δ) فوق السهم تدل على أنه يجب تسخين المواد المتفاعلة لكي يحدث التفاعل.

والمعادلة التالية لتحلل بيكربونات الصوديوم (مسحوق الخبيز – البيكنج باودر) عند عمل الحلويات توضح بعض هذه الرموز.

$$2NaHCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + CO(g) + H_2O(g)$$

شروط كتابة المعادلة الكيميائية:

1–معرفة رموز العناصر والصيغ الكيميائية للمركبات التى تشملها المعادلة.

2–معرفة المتفاعلات والنواتج (تعتمد على التجربة والمشاهده)

3–كتابة المتفاعلات على يسار السهم والنواتج على يمين السهم.

4–يكتب فوق السهم شروط التفاعل (إن وجدت)

5-مساواة أعداد كل نوع من الذرات فى طرفى المعادلة الكيميائية. (تحقيقا لقانون بقاء المادة).

وزن المعادلة الكيميائية

هناك خطوات يجب اتباعها حتي يتم وزن معادلة التفاعل الكيميائي، وهي:

1- قم بكتابة المعادلة التي ترغب بوزنها

سوف نستخدم المعادلة التالية كمثال :

$$C_3H_8 + O_2 \dashrightarrow H_2O + CO_2$$

يحدث هذا التفاعل الكيميائي عندما يحترق غاز البروبان (C_3H_8) في وجود الأكسجين لإنتاج الماء وثاني أكسيد الكربون.

2- قم بكتابة عدد ذرّات كلّ عنصر من عناصر التفاعل على جهتيّ المعادلة

كي تستطيع إيجاد عدد الذرّات ابحث عن العدد السفلي المكتوب إلى يمين كلّ ذرّة من ذرّات المعادلة .

الجهة اليسرى من المعادلة: عدد ذرّات الكربون 3، وعدد ذرّات الهيدروجين 8، وعدد ذرّات الأكسجين 2.

الجهة اليمنى من المعادلة: عدد ذرّات الكربون 1، وعدد ذرّات الهيدروجين 2، وعدد ذرّات الأكسجين 3.

3- اترك الهيدروجين والأكسجين كخطوة أخيرة دائمًا.

4- إذا بقي لديك أكثر من عنصر واحد تريد موازنته.

قم باختيار العنصر الذي يظهر في جزيء واحد فقط من المتفاعلات، وجزيء واحد فقط من النواتج. بالاعتماد على هذه القاعدة، سوف نقوم بموازنة ذرّات الكربون أوّلا .

5- قم بإضافة مُعامل لذرّة الكربون الوحيدة الموجودة على الجهة اليمنى من المعادلة لوزنها مع ذرّات الكربون الثلاث الموجودة على الجهة اليسرى من المعادلة:

$$C_3H_8 + O_2 \dashrightarrow H_2O + 3CO_2$$

- إنّ المُعامل 3 الموجود إلى يسار الكربون على الجهة اليمنى من المعادلة يُشير إلى وجود 3 ذرّات كربون، كما هو الحال مع العدد السفلي إلى يمين ذرّة الكربون على الجهة اليمنى من المعادلة حيث يشير أيضًا إلى وجود 3 ذرّات كربون.

- في المعادلات الكيميائية، يمكنك تغيير المُعاملات الموجودة إلى يسار الذرّات، ولكن لا يمكنك تغيير العدد السفلي إلى يمين الذرّات مطلقًا.

6- قم الآن بوزن ذرّات الهيدروجين .

بما أنّ لديك 8 ذرّات في جانب المتفاعلات، سوف نحتاج إلى 8 كذلك في جانب النواتج .

$$C_3H_8 + O_2 \dashrightarrow 4H_2O + 3CO_2$$

- بما أنّ لديك عدد 2 ذرّات هيدروجين على الجانب الأيمن كما يشير العدد السفلي إلى يمين الهيدروجين، فإننا قد قمنا بإضافة المُعامل 4 إلى يسار الهيدروجين كي نقوم بوزنها مع الذرّات الثمان في الجهة اليسرى من المعادلة.

- عندما نقوم بضرب المُعامل 4 في عدد ذرّات الجزيء الواحد المُمثّلة في العدد السفلي 2 ينتهي ذلك بنا إلى وجود 8 ذرّات ممّا يجعل الهيدروجين موزونًا على طرفيّ المُعادلة.

- أمّا ذرّات الأكسجين الستّ المتبقية فهي نتيجة $3CO_2$ (3×2=6ذرّات من الأكسجين + 4 ذرّات أخرى = 10).

7- قم بموازنة ذرّات الأكسجين

- حيث أنّنا قد قمنا بإضافة مُعاملات إلى الجزيئات الموجودة على الجانب الأيمن من المعادلة، فقد تغيّر عدد ذرّات الأكسجين، فلديك الآن 4 ذرّات أكسجين في جزيء الماء، بالإضافة إلى 6 ذرّات أكسجين في جزيء ثاني أكسيد الكربون ممّا يجعل الحصيلة 10 ذرّات أكسجين على جانب المعادلة الأيمن.

- قم بإضافة المُعامل 5 إلى جزيء الأكسجين على الجانب الأيسر من المعادلة، ممّا يجعل لديك 10 جزيئات أكسجين على كلّ جانب.

$$C_3H_8 + 5O_2 \dashrightarrow 4H_2O + 3CO_2.$$

ويمكن تلخيص كل ما سبق، في النقاط التالية:

1- نكتب المعادلة الكيميائية موزنة.

2- نوضح حالات المواد المتفاعلة والناتجة فمثلاً في حالة المادة الصلبة نكتب الحرف(S) ، والسائلة(L) ، والغازية(g) ، والمحلول المائي.(aq)

3- يجب كتابة قيمة (ΔH) موضحاً الإشارة ( ) موجب في حالة التفاعل الماص وسالب في حالة التفاعلى الطارد.

4- إذا عكست معادلة الكيمياء الحرارية نعكس إشارة قيمة.(ΔH)

5- وحدات (ΔH) هي الكيلو جول.(Kj)

6- في حالة ضرب أو قسمة المعادلة الكيميائية الحرارية بعامل ما فإن قيمة (ΔH)تُعامل نفس المعاملة بالضرب أو بالقسمة.

ملحوظات هامة:

1- معظم المركبات العضوية خاصة الهيدروكربونية عندما تحترق في وجود وفرة من الأكسجين تعطي ($CO_2 + H_2O +$) حرارة منطلقة.

2- تفاعلات الانحلال أوالتفكك الحراري تفاعلات ماصة للحرارة فمثلاً جميع أملاح البيكربونات تنحل بالحرارة وتعطي (كربونات+H2O+ CO_2).

الفصل الثاني
حرارة التفاعل وأشكالها المختلفة

حرارة التفاعل (q)

هي كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة عندما تتفاعل أعداد من جزيئات المواد المتفاعلة مع بعضها تفاعلا تاما، حسب ما تحدده معادلة التفاعل، عند ظروف محددة، لتكون موادا جديدة تسمي المواد الناتجة أو النواتج. وهناك من يستبدل جملة "كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة بجملة "التغير في الإنثالبي ΔH "

$$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2 \ , \ q$$

وقد تتخذ حرارة التفاعل (q) أشكالا متعددة، فعملية حرق الأكسجين في وجود الأكسجين هي تفاعلا كيميائيا، ولكن هذا التفاعل له خصوصية، حيث أنه تفاعل يتم فيه احتراق الكربون فتسمي الحرارة المصاحبة حرارة التفاعل أو بصورة أدق "حرارة الأحتراق". وكذلك عندما يتفاعل حمض مع قاعدة، فيتكون ملحا وماء وتنتج كمية من الحرارة، هي حرارة التفاعل. ولكن التفاعل هنا له خصوصية حيث أنه تفاعل تعادل، ولذلك يطلق علي حرارة التفاعل في هذه الحالة اسم "حرارة التعادل"، وهكذا.

وسوف نتكلم بالتفصيل عن الأشكال المختلفة لحرارات التفاعل.

حرارة التكوين

هى التغير فى الإنثالبى (ΔH_f)، عندما يتكون جزئ جرامى واحد (مول واحد) من المادة من عناصرها الأولية.

كما ذكرنا، فإن حرارة التكوين هي: "التغير فى الإنثالبى ، عندما يتكون جزئ جرامى واحد (مول) من المادة من عناصرها الأولية" ويرمز لها بالرمز "ΔH_f".

ومن أمثلتها، ما يأتى:

$$Fe + S \longrightarrow FeS, \qquad \Delta H = -24.00 \text{ Cal.}$$

$$2C + H_2 \longrightarrow C_2H_2, \qquad \Delta H = +53.14 \text{ Cal.}$$

حيث تشير المعادلة الأولى إلى أن حرارة تكوين مركب "كبريتيد الحديد" من عناصره الأولية هي (24.000 Cal–)؛ أى إنه يصاحب تكوين كبريتيد الحديد، انطلاق كمية من الحرارة قدرها (24.000 Cal). كذلك، فإن المعادلة الثانية تشير إلى أن حرارة تكوين "الأسيتيلين" من عناصره الأولية هى (53.140 Cal+)؛ أى إنه يصاحب تكوين "الأسيتيلين" من عناصره، امتصاص كمية من الحرارة قدرها (53.140 Cal).

كذلك، يتكون حمض الهيدروكلوريك من عناصره، طبقا للمعادلة:

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl, \qquad \Delta H = -44.000 \text{ Cal.}$$

ومن المعادلة السابقة، يتضح أن كمية الحرارة المنطلقة من تكوين (2) جزئ جرامى من حمض الهيدروكلوريك هى (44.000 Cal–). وبالتالى، فإن حرارة تكوين جزئ جرامى واحد من حمض الهيدروكلوريك تساوى (22.000 Cal.–).

أى إنه يصاحب تكوين جزئ جرامى واحد من حمض الهيدروكلوريك انطلاق كمية من الطاقة قدرها (22.000 Cal).

حرارة التكوين القياسية (ΔH_f°) Standard Heat of Formation

تعرف حرارة التكوين القياسية، بأنها: "التغير فى المحتوى الحرارى الناتج عند تكوين جزئ جرامى (مول) واحد من المادة من عناصرها الأولية فى حالاتها القياسية"، ويرمز لها بالرمز (ΔH_f°).

والتغير فى الإنثالبى لأى عنصر فى حالته القياسية يساوى "الصفر"، وذلك لأنه بمفهوم حرارة التكوين، فإنها تعنى تكوين العنصر من نفسه.

وعلى العموم، فإن قيمة (ΔH_f°) للتفاعل، نحصل عليها بطرح إنثالبيات التكوين القياسية للمتفاعلات من إنثالبيات التكوين القياسية للنواتج؛ أى إن:

$$\Delta H_f^\circ = \sum \Delta H_{f\,(products)}^\circ - \Delta H_{f\,(reactants)}^\circ$$

مفهوم حرارة التكوين

كما ذكرنا، فإن حرارة التكوين، هي: "التغير الحرارى (التغير فى الإنثالبى)، الذى يصاحب احتراق جزئ جرامى واحد من المادة حرقا تاما فى وجود وفرة من غاز الأكسجين".

ومن المعلوم أن جميع المركبات العضوية (الهيدروكربونية) تحترق حرقا تاما فى وجود وفرة من الأكسجين لتعطى ثانى أكسيد الكربون (CO_2) والماء (H_2O). فمثلا، يحترق الميثان (CH_4)، وتكون حرارة احتراقه هى (21.000 Cal–)، والذى يمكن تمثيله بالمعادلة:

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O, \quad \Delta H = 21.000 \text{ Cal}$$

وحتى نتفهم ما المقصود بـ "حرقا تما" التى جاءت فى التعبير، نعتبر المعادلات الحرارية الكيميائية التالية:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2, \qquad \Delta H = -94.30 \text{ Cal}$$

$$C + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO, \qquad \Delta H = -26.00 \text{ Cal}$$

فإنه يجب ملاحظة أن حرارة احتراق الكربون هى (94.30 Cal–) وليست (– 26.00 Cal)، حيث أن احتراق الكربون يكون تاما فى حالة المعادلة الأولى (التى تكون فيها CO_2) أما المعادلة الثانية فهى لاتمثل احتراق الكربون حرقا تاما

(التى تكون فيها CO)، حيث أن غاز أول أكسيد الكربون (CO) يمكن أن يحترق ليكون غاز ثانى أكسيد الكربون (CO_2).

ملاحظات:

- حرارة تكوين المركب = المحتوى الحرارى له.
- يمكن حساب حرارة أى تفاعل من العلاقة التالية.
- التغير الحرارى H = حرارة تكوين النواتج – حرارة تكوين المتفاعلات
- المركبات التي لها حرارة تكوين سالبة كبيرة تكون مستقرة .
- المركبات ذات القيم الموجبة أو السالبة الصغيرة تكون غير مستقرة .
- المركبات التي لها حرارة تكوين موجبة عالية تكون غير مستقرة تماماً .
- حرارة تكوين العناصر في حالتها القياسية تساوي صفر ($\Delta H_f^\circ = 0$)
- المركبات ذات الطاقة الأقل تكون أكثر استقراراً .
- المركب الثابت حرارياً: هو مركب المحتوى الحرارى له أكبر من المحتوى الحرارى لعناصره .
- العلاقة بين حرارة التكوين والثبات الحرارى :
  - المركبات الثابتة هى ذات الطاقة المنخفضة .
  - ينتج من التفاعلات الطاردة للحرارة مركبات أكثر ثباتًا من التفاعلات الماصة للحرارة .
  - فى التفاعلات الطاردة للحرارة: يزداد ثبات المركبات بزيادة الحرارة المنطلقة من التفاعل والعكس صحيح .
  - فى التفاعلات الماصة للحرارة: تقل ثباتية المركبات بزيادة الحراية الممتصة.

أنشطة وأمثلة محلولة

علل: غاز ثاني اكسيد الكربون CO_2 مستقر تماماً .

– لأن حرارة تكوينه سالبة كبيرة وبالتالي يصاحب تفككه امتصاص قدر كبير من الطاقة .

علل: ثاني أكسيد الكربون CO_2 أكثر استقراراً من العناصر المكونة له؟

– لأن المحتوى الحراري له أقل من المحتوى الحراري للعناصر المكونة له .

أو لأن تكوينه ناتج عن تفاعل احتراق بين عناصره الأساسية وبالتالي تفاعل طارد للحرارة(ΔH سالبة) .

علل: غاز يوديد الهيدروجين HI عديم اللون ويظهر بلون بنفسجي في درجة حرارة الغرفة .

– لأن له حرارة تكوين عالية نسبياً فهو غير مستقر ويتفكك في درجة حرارة الغرفة إلى غازالهيدروجين العديم اللون وأبخرة اليود البنفسجية .

علل: يحفظ الأسيتيلين C_2H_2 محلولاً في الأسيتون .

– لأن حرارة تكوينه موجبة وكبيرة وبالتالي فهوغير مستقرتماماً حيث يتفاعل بقوة مع الأكسجين

مثال

أحسب ΔH° للتفاعل التالي:

$$CO_2(g) + H_2(g) \longrightarrow CO(g) + H_2O(g),$$

علما بأن قيم ΔH°_f لكل من $CO_2(g)$، و$CO(g)$، و$H_2O(g)$ هي 393.5–، و111.31 –، و 241.80– ($kJ\ mol^{-1}$) ، علي التوالي.

الحل

طبقا للمعادلة التالية، والقيم المعطاه:

$$CO_2(g) + H_2(g) \longrightarrow CO(g) + H_2O(g)$$

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{products}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactants})$$

$$= \{\Delta H_f^\circ[CO(g)] + \Delta H_f^\circ [H_2O(g)]\} - \{\Delta H_f^\circ[CO_2(g)] + \Delta H_f^\circ[H_2(g)]\}$$

$$= [-111.3 + (-241.8)] - [-393.5 + 0]$$

$$= -353.1 + 393.5$$

$$= 40.41 tJ$$

مثال:

حرارات التكوين القياسية لكل من $C_2H_5OH(l)$، و $CO_2(g)$ ، و $H_2O(l)$ هي -277.0، -393.5، و -285.5 ($kJ\ mol^{-1}$)، علي التوالي. احسب ΔH° للتفاعل التالي:

$$C_2H_3OH(l) + 3O_2(l) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

الحل

يمكن التعبير عن حرارة التفاعل السابق بالمعادلة التالية:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{products}) - \Delta H_f^\circ (\text{reactants})$$

وبالتعويض عن القيم المعطاه في المعادلة السابقة:

$$\Delta H^\circ = \{2 \times \Delta H_f^\circ[CO_2(g)] + 3 \times \Delta H_f^\circ[H_2O(l)]\}$$

$$-\Delta H_f^\circ[C_2H_3OH(l)] + 3 \times \Delta H_f^\circ[O_2(g)]$$

$$= [2x\ (-393.5) + 3 \times -285.5] - [-277.0 - 0]$$

$$= -1643.5 - (-277)$$

$$= \mathbf{-1366.5\ kJ}$$

حرارة التعادل

هى التغير الحرارى (التغير فى الإنثالبى) الناتج عندما يتعادل جرام مكافئ من حمض مع جرام مكافئ من قاعدة فى المحاليل المخففة. والمقصود بالمحاليل المخففة هى تلك المحاليل التى تحتوى على كمية كبيرة من الماء، حيث تكون المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل ثابتة التفكك.

مفهوم حرارة التعادل

كما ذكرنا، تعرف حرارة التعادل، بأنها: "التغير الحرارى (التغير فى الإنثالبى) الناتج، عندما يتعادل جرام مكافئ من حمض قوى مع جرام مكافئ من قاعدة قوية فى المحاليل المخففة".

والمقصود بالمحاليل المخففة: هى تلك المحاليل التى تحتوى على كمية كبيرة من الماء، حيث تكون المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل ثابتة التفكك، ومحصلة التفاعل هى ببساطة عملية تكوين الماء غير المتفكك، والذى يمكن تمثيله بالمعادلة:

$$H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons H_2O_{(\ell)}, \quad \Delta H = -13.7 \text{ K.Cal}$$

وقيم حرارة التعادل للأحماض والقواعد القوية واحدة وثابتة، بغض النظر عن نوع الحمض القوى أو القاعدة القوية، المستخدمة فى عملية التعادل. وقيمة حرارة التعادل للأحماض والقواعد القوية تساوى (−13.7 K. Cal) أو (−57.4 KJ)، كما يتضح من المعادلات التالية:

$$HNO_{3(aq)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow NaNO_{3(aq)} + H_2O, \quad \Delta H = -13.69 \text{ Cal.}$$

$$HNO_{(aq)} + KOH_{(aq)} \longrightarrow KNO_{3(aq)} + H_2O, \quad \Delta H = -13.87 \text{ Cal.}$$

$$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O, \quad \Delta H = -13.68 \text{ Cal.}$$

$$HCl_{(aq)} + LiOH_{(aq)} \longrightarrow LiCl_{(aq)} + H_2O, \quad \Delta H = -13.70 \text{ Cal.}$$

فإذا كان لدينا حمض قوى (HA) وقاعدة قوية (BOH)، فإنه يمثل لتفاعل تعادلهما بالمعادلة التالية (حيث يوجد الحمض والقاعدة على هيئة أيونات):

$$H^+ + A^- + B^+ + OH^- \longrightarrow A^+ + B^- + H_2O, \quad \Delta H = -13.7 \text{ Cal.}$$

وبحذف الأيونات المتشابهة الموجودة فى طرفى المعادلة، نحصل على:

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O, \quad \Delta H = -13.7 \text{ Cal.}$$

وهكذا يمكن اعتبار أن حرارة تعادل حمض قوى مع قاعدة قوية هى مجرد حرارة تكوين الماء من أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل.

ولكن، عند تعادل حمض ضعيف أو قاعدة ضعيفة مع حمض قوى أو قاعدة قوية، فإن حرارة التعادل فى هذه الحالة تختلف تماما عن القيمة (−13.7 Cal)، كما يتضح من الأمثلة التالية:

$$HCl_{(aq)} + NH_4OH_{(aq)} \longrightarrow NH_4Cl_{(aq)} + H_2O, \ \Delta H = -12.3 \text{ K.Cal.}$$

$$HCN_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow NaCN_{(aq)} + H_2O, \ \Delta H = -12.3 \text{ K. Cal.}$$

$$HNO_{3(aq)} + NH_4OH_{(aq)} \longrightarrow NH_4NO_{3(aq)} + H_2O, \ \Delta H = -12.3 \text{ K.Cal.}$$

$$H.COOH + NH_4OH_{(aq)} \longrightarrow HCOONH_{4(aq)} + H_2O, \Delta H = -11.9 \text{ K.Cal.}$$

ففى مثل تلك الحالات السابقة من عمليات التعادل، فإنها لاتشتمل فقط على اتحاد أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل، ولكنها تشمل أيضا تفكك الحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة. وبالتالى، فإن حرارة التعادل المقاسة تساوى الحرارة الناتجة عن اتحاد أيونات الهيدروجين (H^+) وأيونات الهيدروكسيل (HO^-) مضافا إليها الحرارة المصاحبة لعملية تفكك الحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة.

وعلى سبيل المثال، فإن تعادل هيدروكسيد الأمونيوم (NH_4OH) مع حمض الهيدروكلوريك (HCl)، يمكن أن يمثل بالمعادلات التالية:

$$NH_4OH \longrightarrow NH_4^+ + OH^-, \qquad \Delta H = Q \text{ K. Cal.}$$

$$H^+ + OH^- + Cl \longrightarrow {}^-H_2O + Cl^-, \ \Delta H = -13.7 \text{ K. Cal.}$$

وبجمع المعادلتين، نحصل على:

$$NH_4OH + H^+ + OH^- + Cl^- \longrightarrow H_2O + NH_4^+ + Cl^-,$$

$$\Delta H = Q - 13.7 \text{ K. Cal.}$$

ولكن الحرارة المقاسة لتفاعل التعادل السابق هى (12.3 K Cal-). وعلى هذا، فإن:

$$Q - 13.7 = -12.3$$

$$Q = 13.7 - 12.3 = 1.4 \text{ K Cal.}$$

وهكذا، فإنه يمكن حساب حرارة تفكك القاعدة الضعيفة (Q)؛ هيدروكسيد الأمونيوم، ووجد أنها تساوى (1.4 K Cal). ونلاحظ إن إشارة (Q) موجبة، مما يدل على أنها حرارة ممتصة، أى إنه عندما يتفكك جزئ جرامى من هيدروكسيد الأمونيوم، فإنه يصاحب عملية تفككه امتصاص (1.4 K Cal) من الحرارة.

حرارة الإذابة (الذوبان)

عند ذوبان كمية من الصودا الكاوية الصلبة (هيدروكسيد الصوديوم) أو حمض الكبريتيك المركز فى كأس به ماء، فإن عملية الذوبان تكون مصحوبة دائما بارتفاع في درجة الحرارة (طارد او ناشر للحرارة). وعند إذابة كمية من نترات الأمونيوم أو كلوريد الصوديوم في كأس به ماء، فإن عملية الذوبان تكون مصحوبة بانخفاض فى درجة الحرارة؛ أى أن عملية الذوبان تكون مصحوبة بانخفاض في درجة الحرارة (ماص للحرارة).

تعريف حرارة الذوبان

هى التغير فى الإنثالبى (كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة) الناتج عند إذابة واحد مول (جزئ جرامى واحد) من المادة المذابة (solute) فى كمية وفيرة من المذيب (solvent)، حيث لا يحدث أى تغير فى حرارة المحلول عند تخفيفه.

إذا كان المذيب المستخدم هو الماء، فإن عملية الذوبان تسمى بالإماهة.

حرارة الذوبان المولارية

هي مقدار التغير الحرارى الناتج عن ذوبان مول واحد من المذاب لتكوين لتر من المحلول.

المحلول المولارى

هو محلول يحتوى اللتر منه على مول واحد من المذاب مقدراً بالجرامات.

أمثلة

- المحلول المولارى من حمض الهيدروكلوريك HCl، هو محلول يحتوى اللتر منه على واحد مول من كلوريد الهيدروجين أو 36.5 جم منه.
- المحلول المولارى من هيدروكسيد الصوديوم NaOH، هو محلول يحتوى اللتر منه على واحد مول من هيدروكسيد الصوديوم أو 40 جم منه.

مصدر حرارة الذوبان

تتم عملية الذوبان على خطوتين متعاكستين فى الطاقة، وهما:

1- تفكك الشبكة البلورية إلى أيونات موجبة وأيونات سالبة عن طريق كسر الروابط الأيونية، وذلك يحتاج إلى امتصاص طاقة للتغلب على قوى الجذب بين الأيونات وتسمى طاقة الشبكة البلورية (تغير ماص للحرارة).

2- ارتباط الأيونات المفككة بجزيئات الماء، ويصاحب ذلك إنطلاق طاقة تسمى طاقة الإماهة أو طاقة تميه الأيونات (تغير طارد للحرارة).

حساب حرارة الذوبان:

حرارة الذوبان = المجموع الجبرى لطاقة الإماهة وطاقة الشبكة البلورية

مفهوم حرارة الإذابة (الذوبان)

تعرف حرارة الإذابة (الذوبان)، بأنها: "كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة الناتجة عند إذابة مول (جزئ جرامى) واحد من المادة المذابة (solute) فى كمية وفيرة من المذيب (solvent)، بحيث لايحدث أى تغير حرارى عند إضافة مزيد من المذيب".

ويمكن التعبير عن حرارة الذوبان، على النحو التالى:

$$KCl + H_2O \longrightarrow KCl_{(aq)}, \quad \Delta H = 4.40 \text{ Cal.}$$

$$MgSO_4 + H_2O \longrightarrow MgSO_{4(aq)}, \Delta H = -20.28 \text{ Cal.}$$

وحرارة ذوبان إلكتروليت قد تعود إلى تغير الطاقة الناشئ أثناء تأينه أو تكوين "الهيدرات"، كما هو الحال بالنسبة لحمض الكبريتيك. ولكن بالنسبة للأملاح، مثل: كلوريد الصوديوم (NaCl)، فإن حرارة فصل الأيونات تكون مساوية تقريبا للحرارة الهيدرة (الإماهة). وهكذا، يكون هناك تأثير ضئيل للتغير الحرارى.

وبصفة عامة، عند إذابة مادة ما فى مذيب معين، فإنه يصاحب ذلك حدوث تغير حرارى؛ بمعنى أنه ياحب عملية الإذابة إما امتصاص حرارة أو انطلاق حرارة. فمن الثابت، أن حرارة إذابة كلوريد الأمونيوم موجبة؛ أى إنه يذوب فى الماء ويصاحب عملية ذوبانه امتصاص حرارة. ويمكن ملاحظة ذلك عمليا، من برودة الإناء الذى تتم فيه عملية الإذابة. بينما نجد أن حرارة إذابة هيدروكسيد الصوديوم

سالبة، أى إنها تذوب فى الماء ويصاحب عملية ذوبانها انطلاق حرارة، نشعر بها من خلال سخونة الإناء الذى تتم فيه عملية الإذابة.

ويمكن التمثيل لذلك بالمعادلتين:

$$NH_4Cl + H_2O \longrightarrow NH_4Cl_{(aq)}, \qquad \Delta H = +ve$$

$$NaOH + H_2O \longrightarrow NaOH_{(aq)}, \qquad \Delta H = -ve$$

وتعتمد قيمة التغير الحرارى – عند درجة حرارة وضغط معينين – على كمية المذيب الذى تحدث فيه الإذابة. ولذلك، يلزم تحديد عدد مولات المذيب لكل مول من المذاب، عند الإشارة إلى حرارة الإذابة.

وتعتبر حرارة الإذابة هى التغير الحرارى الناشئ عن إضافة كمية معينة من مذاب إلى كمية معينة من مذيب، عند ظروف من درجة الحرارة والضغط الثابتين.

ويمكن أن تمثل عملية الإذابة بالمعادلة التالية:

$$\Delta H = X \quad HCl_{(g)} + n\ aq \longrightarrow HCl\ .\ n\ aq,$$

والرمز (aq) يمثل وفرة من المذيب؛ وهو فى هذه الحالة "الماء"، و (n) هى عدد مولات المذيب، علما بأن كمية الحرارة المنطلقة (x) تعتمد على قيمة "n"، كما هو موضح فى المعادلات التالية:

$$HCl_{(g)} + 5H_2O_{(\ell)} \longrightarrow HCl.5H_2O, \qquad \Delta H_{298} = -63.995\ KJ$$

$$HCl_{(g)} + 25H_2O_{(\ell)} \longrightarrow HCl.25H_2O, \qquad \Delta H_{298} = -72.177\ KJ$$

$$HCl_{(g)} + aq \longrightarrow HCl_{(aq)}, \qquad \Delta H_{298} = -75.076\ KJ$$

وفى كل حالة – من الحالات الثلاث السابقة – فإن الحرارة المنطلقة لكل مول من المذيب هى حرارة الإذابة الصحيحة عند هذه الظروف. والقيمة الأخيرة (75.076 KJ) هى عبارة عن الحرارة الكلية المنطلقة من عملية الإذابة. والمقطع "aq" يمثل محلول مائى مخفف لدرجة أن أى تخفيف آخر لاينتج عنه تأثيرات

حرارية. وتسمى قيمة (ΔH) الناتجة فى هذه الحالة بـ " حرارة الإذابة" الحقيقية لحمض الهيدروكلوريك (HCl).

عمليتان تصاحب عملية الإذابة

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

العملية الأولى: عملية ماصة للحرارة

وفى هذه العملية، يتم تكسير هيكل بلورة المادة المذابة. فإذا كانت المادة المذابة أيونية، فإنها تنقسم إلى أيوناتها، أما إذا كانت مادة عضوية غير أيونية، مثل: السكر أو اليوريا، فإنها تنقسم (تتفتت) إلى جسيمات دقيقة.

وعملية التكسير هذه تحتاج إلى طاقة، ولذلك – غالبا – ما تكون هذه العملية "ماصة للحرارة".

مثال ذلك:

$$NaCl \longrightarrow Na^{+} \ldots Cl^{-}$$

العملية الثانية: عملية طاردة للحرارة

تحدث هذه العملية بعد تكسير هيكل بلورة المادة المذابة. وفى هذه العملية يتم التجاذب بين أيونات المادة المتأينة (المذابة) وجزيئات المذيب، حيث يتم احتواء أيونات المذاب بين جزيئات المذيب، كما يتضح من الشكل التالى:

$$NaCl \longrightarrow Na^{+} : Cl^{-}$$

$$H_2O \longrightarrow H^{+} + OH^{-}$$

أو يتم احتواء دقيقات المادة المذابة (غير الأيونية) بين جزيئات المذيب.

وتسمى هذه العملية بـ "الهيدرة" أو "الإماهة" (Hydration).

وتكون عملية "الهيدرة" أو "الإماهة" هى عملية طاردة للحرارة. والمجموع الجبرى لقيمة التغير الحرارى للعمليتين السابقتين يحدد حرارة الإذابة للمادة المذابة. وبصفة عامة، فعند إذابة مذاب ما فى مذيب معين يحدث تغير حرارى، وبتوالى إضافة زيادة من المذيب يحدث تغير حرارى. ويسمى هذا التغير الحرارى لكل مول من المذاب بـ "حرارة التخفيف" عند التركيز المعين.

ويستمر التغير الحرارى الناتج مع استمرار التخفيف، ولكنه يكون بدرجة أقل حتى نصل إلى تخفيف معين، لايحدث بعده تغير حرارى، ويسمى "تخفيف لانهائى". ويسمى مجموع التغيرات الحرارية حتى الوصول إلى "تخفيف لانهائى" بـ "حرارة الإذابة" فى كمية لانهائية من المذيب، وحينئذ يعبر عن المحلول بالرمز "aq".

وعادة تقدر حرارة الإذابة عند تركيز معين، ثم تقدر حرارة التخفيف حتى التركيزات الأخرى المطلوبة. ثم يخطط رسم بيانى للعلاقة بين التخفيف والتغير الحرارى الناتج. يمد المنحنى البيانى الناتج حتى تخفيف لانهائى (التركيز = صفر)، وحينئذ نحصل على قيمة التغير الحرارى الكلى الناتج عن إذابة جزئ جرامى من المذاب فى كمية لانهائية من المذيب.

حرارة تكوين ذرات غازية

هى كمية الحرارة اللازمة للحصول على ذرة غازية من عنصر مستقل. وفى حالة المواد الصلبة، فإن حرارة التذرية تساوى حرارة التسامى.

حرارة تكوين الأيونات فى المحلول المائى Heat of Formation of Ions

من الممكن حساب حرارة تكوين الأيونات فى المحاليل المائية، وجدولة تلك القيم لاستخدامها فى حساب حرارة التفاعلات فى المحاليل المائية، التى تشمل هذه الأيونات.

ولكن هناك مشكلة تتمثل فى أننا لانستطيع قياس حرارة تكوين الأيون المنفرد؛ لأنه طبقا لقانون التعادل الكهربى، لابد من وجود أيونين على الأقل فى أى تفاعل (تفكك) يشمل الأيونات.

فلو اعتبرنا – مثلا – تفاعل إذابة غاز كلوريد الهيدروجين فى الماء، والذى تمثله المعادلة:

$$HCl_{(g)} + aq \longrightarrow H^+_{aq} + Cl^-_{aq}$$

فإننا نلاحظ تكون أيونين، وهما: "H^+" و "Cl^-"

ولحل هذه المشكلة، فلقد تم الاتفاق على اعتبار أن حرارة تكوين أيون الهيدروجين (H^+_{aq}) تساوى الصفر:

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

وبالتالى، يمكن حساب بقية حرارات التكوين للأيونات المختلفة، على أساس أن حرارة تكوين (H^+_{aq}) تساوى الصفر.

المحتوى الحراري وطاقة الرابطة (حرارة تكوين أو كسر الرابطة)

يمكن اعتبار حرارة تكوين الجزيئ صفه للأواصر التي تكون الجزيئ وتدعى هذه الصفة بطاقة الآصرة (bond energy)أو طاقة الرابطة أو المحتوى الحراري.

ويمكن تعريف طاقة الرابطة بأنها: "التغير بالطاقة عند الصفر المطلق أو التغير بالمحتوى الحراري عند الصفر المطلق (ΔH)". وهذان التعريفان مفيدان عند مناقشة التركيب الجزيئي الذي يعني أحيانا بالمعلومات الطفيفة لطاقات تفكك الجزيئات. ويمكن تعريف طاقة الرابطة بأنه التغير بالمحتوى الحراري عند درجة (298.15) كلفن. وهذا التعريف يعد مناسبا جدا للاستخدام في المعلومات الكيميا حرارية وحسابات حرارات التفاعل. واستنادا الى التعريف الأخير تعرف طاقة الرابطة $\Delta H(A-B)$ للرابطة (A–B) بانها $\Delta H_298.15$. وتمثل بصورة أدق

المحتوى الحراري للرابطة، وتعرف بأنها معدل كمية الطاقة للمول الواحد اللازمة لكسر رابطة معينة في الجزيئ وتكوين الذرات أو الجذور الحرة. وبموجب ذلك تساوي طاقة الرابطة (C–H) ربع كمية الطاقة اللازمة لتفكيك مول واحد من جزيئ الميثان إلى ذرة الكربون وذرات الهيدروجين بطور الغاز؛ أي إن الطاقات اللازمة لرفع أربع ذرات هيدروجين من جزيئ الميثان هي طاقات مختلفة كما هو موضح أدناه. ولذلك تعرض طاقات الرابطة بصورة عامة بشكل متوسط قيم تلك الطاقات، ولهذا السبب تختلف هذه الطاقات من مركب إلى آخر للرابطة نفسها:

وفي ضوء ما سبق تعرف طاقة الرابطة بأنها: "الطاقة اللازمة لكسر الرابطة فى جزئ ما، وتفككه إلى الذرات المكونة له".

أو "التغير فى الإنثالبى (ΔH) عند كسر الروابط فى جزئ جرامى (مول) واحد من المادة وهى فى الحالة الغازية، لإعطاء ذرات فى الحالة الغازية".

مفهوم طاقة الرابطة

وكما هو واضح من التعريف، فإن طاقة الرابطة تكون ذات إشارة موجبة؛ أى إن الحرارة (فى هذه الحالة) تكون ممتصة.

ومن أمثلتها:

$$H_2(H\text{–}H)_g \longrightarrow 2H_{(g)}, \qquad \Delta H = +435 \text{ KJ/mol.}$$

$$Cl_2(Cl\text{–}Cl)_g \longrightarrow 2Cl_{(g)}, \qquad \Delta H = +243 \text{ KJ/mol.}$$

$$HCl(H\text{–}Cl)_g \longrightarrow H_{(g)} + Cl_{(g)}, \quad \Delta H = +431 \text{ KJ/mol.}$$

وكما نلاحظ، فإن جميع القيم السابقة هى قيم موجبة؛ لأنها تمثل الطاقة التى يمتصها الجزئ لكسر الرابطة به. وكما هو واضح من القيم السابقة، فإن الرابطة فى جزئ الهيدروجين (H_2) هى أقوى الروابط؛ لأنها تحتاج إلى قدر أكبر من الطاقة لكسرها.

ونشير هنا، إلى أن كمية الطاقة التى يحتاجها جزئ مادة لكسر الرابطة به، تساوى عدديا كمية الطاقة المنطلقة عند تكوين هذا الجزئ (تكوين رابطة بين ذرات الجزئ).

وإذا كانت الروابط فى النواتج أقوى منها فى المتفاعلات، فإن النواتج ستكون أكثر ثباتا، وأقل طاقة من المتفاعلات. وبالتالى، تكون (ΔH) سالبة، ويكون التفاعل طاردا للحرارة، والعكس صحيح.

مثال

طاقة الرابطة لكل من جزيء الفلور (F_2) والكلور (Cl_2) هي 36.6 و 580 ($kcal\ mol^{-1}$)، علي التوالي. فإذا كانت الحرارة الناتجة في التفاعل التالي هي 26.6 kcal:

$$F_2 + Cl_2 \longrightarrow 2FCl$$

احسب طاقة الرابطة في الجزيء كلوريد الفلورين (F—Cl).

الحل

يمكن كتابة التفاعل المذكور علي الصورة التالية:

$$F—F + Cl–Cl \longrightarrow 2F–Cl \quad , \Delta H = -26.6\ kcal$$

من المعطيات في المسألة:

$\Delta H = -26.6$ kcal, B.E. of F–F = 36.6 $kcal\ mol^{-1}$,

B.E. of Cl–Cl = 580 $kcal\ mol^{-1}$

حرارة التفاعل السابق يتم حسابها بالمعادلة التالية:

$$\Delta H = [2 \times \text{B.E of F–Cl}] - [\text{B.E of F–F} + \text{B.E of Cl–Cl}]$$

وبالتعويض بالقيم المعطاة في المعادلة السابقة:

$$-26.6\ kcal = [2 \times \text{B.E of F–Cl}] - [36.6\ kcal + 580\ kcal]$$

$$-26.6 \text{ kcal} = 2 \times \text{B.E of F–Cl} - 616.6 \text{ kcal}$$

$$\therefore \quad 2 \times \text{B.E of F–Cl} = 616.6 \text{ kcal} - 26.6 \text{ kcal}$$

$$\text{B.E of F–Cl} = 590/2 \text{ kcal}$$

$$\text{B.E of F–Cl} = 295 \text{ kcal}$$

أي أن طاقة الرابطة لجزيء (F–Cl) هي 295 كيلو سعر.

طاقة الشبكة البلورية

- كمية الطاقة اللازمة لكسر الروابط الأيونية فى الشبكة البلورية.
- كمية الطاقة اللازمة للتغلب على قوة الجذب بين الأيون الموجب والأيون السالب.
- تظهر طاقة الشبكة البلورية فى صورة طاقة ممتصة من السائل المذيب وذلك للتغلب على قوى الجذب الكهربية بين الأيون الموجب والسالب

حرارة الهدرجة

هى التغير فى الإنثالبى المصاحب لتحول مول واحد من مركب عضوى غير مشبع إلى مركب مشبع بإضافة الهيدروجين.

مثال ذلك: عند هدرجة البنزين (السائل) بواسطة استخدام غاز الهيدروجين، فإنه يتحول إلى الهكسان الحلقى (المشبع)، ويصاحب ذلك انطلاق كمية من الحرارة قدره (205 KJ). وتعرف كمية الحرارة المنطلقة فى هذه الحالة بـ "حرارة هدرجة البنزين"، والذى تمثله المعادلة:

$$C_6H_{6(\ell)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow C_6H_{12(\ell)}, \quad \Delta H = -205 \text{ KJ}$$

حرارة الاحتراق

تحترق المركبات العضوية التي تحتوي على الاوكجين والهيدروجين والكربون في وجود غاز الأكسجين مكونة ثاني أكسيد الكربون والماء. وتعرف حرارة

الاحتراق (**Heat of Combustion**) بأنها التغير بالمحتوى الحراري الذي يصاحب احتراق كامل لمول واحد من المادة حرقا تاما في وجود الاكسجين. فإذا كانت جميع المواد المشتركة بالتفاعل في حالاتها القياسية تسمى عندئذ بحرارة الاحتراق القياسية (**Standard heat of combustion**)، ويرمز لها بالرمز ΔH_{298} إذا كانت درجة حرارة الاحتراق مساوية (25) مئوية.

ويوضح الجدول حرارات الاحتراق القياسية لبعض المواد العضوية.

جدول (1-2): حرارات الاحتراق القياسية لمول واحد عند درجة حرارة 25 مئوية

المادة	الحالة	ΔH_{298} كيلو جول/مول	المادة	الحالة	ΔH_{298} كيلو جول/مول
الميثان	غاز	- 882.70	حامض	سائل	- 864.19
الاثيلين	غاز	- 1398.83	ألخليك	سائل	- 236.19
الايثان	غاز	- 1546.46	خلات	سائل	- 323.51
الاستيلين	غاز	- 1288.45	الاثيل	صلب	- 320110
الكحول	سائل	- 1355.15	البنزين	صلب	-5108.68
الاثيلي	سائل	- 720.30	حامض	صلب	-5595.24
الكحول			البنزويك		
الميثيلي			نفثالين		
			سكروز		

إن حرارات احتراق البروتينات والمواد الكاربوهيدراتية والشحوم (أساسيات المواد الغذائية) مهمة جداً من الناحية الغذائية. وقد ذكر في الفقرة 4-4 من هذا الفصل كيفية استخدام حرارة الاحتراق لحساب حرارة تكون المادة العضوية التي لا يمكن تعيينها بصورة مباشرة.

وفي ضوء ما سبق، تعرف حرارة الاحتراق بأنها: "التغير الحرارى أو التغير فى الإنثالبى الذى يصاحب حرق جزيئا جراميا واحدا من تلك المادة حرقا تاما فى وجود الأكسجين.

إذا كان عددالمولات المحترقة = عدد المولات المتكونة، فإن:

حرارة الاحتراق = حرارة التكوين

فسر ما يأتي:

في التفاعل التالي:

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 393.5KJ$$

حرارة الاحتراق تساوي حرارة التكوين.

الإجابة: لأن عدد مولات الجرافيت المحترقة (1mol) يساوي عدد مولات CO_2 المتكونة (1mol)

حرارة الإنصهار

هى التغير فى الإنثالبى الحادث عند تحول مول من المادة الصلبة إلى الحالة السائلة.

<u>مثال ذلك:</u> حرارة انصهار مول واحد من الماء (فى حالته الجامدة) تعادل (6.0 KJ)، وتمثله المعادلة:

$$\Delta H_{273} = 6.0\ KJ \quad H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(\ell)},$$

حرارة التسامى

تعرف حرارة التسامى، بأنها: "التغير الحرارى المصاحب لتحول مول واحد من مادة صلبة إلى الحالة البخارية (الغازية) مباشرة، دون المرور بالحالة السائلة". ويرمز لها بـ (ΔH_{sub}).

وهى تساوى مجموع حرارة الانصهار وحرارة التبخير المقاسة عند درجة الحرارة نفسها، أى إن:

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap}$$

حرارة التخفيف

تتم عملية التخفيف على خطوتين متعاكستين فى الطاقة، وهما:

1- إبعاد أيونات المذاب عن بعضها: فى المحلول المركز ويكون ذلك مصحوب بامتصاص طاقة تسمى طاقة الإبعاد.

2- ارتباط الأيونات المذاب بعدد أكبر من جزيئات المذيب ويكون ذلك مصحوب بانطلاق طاقة تسمى طاقة الإرتباط.

حساب حرارة التخفيف

يمكن حساب حرارة التخفيف باستخدام المعادلة التالية:

حرارة التخفيف = المجموع الجبرى لطاقة الإرتباط وطاقة الإبعاد

كما يمكن حسابها كالآتى:

حرارة التخفيف = حرارة ذوبان المحلول الثانى – حرارة ذوبان المحلول الأول

ملحوظة:

بعد التخفيف اللانهائى لا يحدث تغير حرارى يذكر فى حرارة التخفيف حيث تكون كمية المذيب كبيرة جداً وبذلك تكون أيونات المذاب بعيدة عن بعضها البعض بدرجة كبيرة ومرتبطة بعدد كبير من جزيئات المذيب.

حرارة المحلول Heat of Solution

في العديد من التفاعلات الكيميائية، تكون إحدى المواد المتفاعلة أو أكثر في المحلول، وتعد دراسة حرارة المحلول (Heat of Solution) من أهم فروع الكيمياء

الحرارية. ويجب هنا التفريق بين حرارة المحلول التكاملية Integral Heat of Solution وحرارة المحلول التفاضلية (Differential Heat of Solution) .

تعرف حرارة المحلول التكاملية بأنها: "التغير في الانثالبي عند إضافة مول واحد من المذاب إلى n_1 مول من المذيب. أما حرارة المحلول التفاضلية فتعرف بأنها: "التغير في الانثالبي عند إذابة مول واحد من المذاب في كمية كبيره من المحلول، بحيث أن إضافة مول أخر من المذاب لن يؤدي إلى تغير التركيز بصوره واضحة.

ولايمكن قياس حرارة المحلول التفاضلية بطريقة عملية مباشرة، ولكن يمكن حسابها من المعلومات المتوفرة عن حرارة المحلول التكاملية.

تأثير حرارة تكون محلول يحتوي على m مول من المذاب و 1000 جم من المذيب تساوي $m\ \Delta H$ حيث أن ΔH هي حرارة المحلول التكاملية لكل مول من المذاب. إذا رسمنا هذه الكمية من التغير في الحرارة مقابل عدد مولات المذاب m فان الميل في لتركيز معين هو تأثير الحرارة لمول واحد من المذاب، أو هو حرارة المحلول التفاضلية $d(m\Delta H)/dm$ عند ذلك التركيز.

ومن المعلوم، أنه عند تحضير حامض الكبريتيك المخفف يصبح المحلول حارا عندما يضاف الحامض المركز للماء تدريجيا مع الرج، ثم يصبح معدل التسخين بنهاية الإضافة أقل بكثير من ذلك عند بدأ الإضافة، وبخاصة عندما يضاف حامض الكبريتيك المركز إلى محلول الحامض المركز في الماء. ويمكن كتابة معادلة هذا التغير عند إضافة مول واحد من الحامض السائل إلى (n_1) من مولات الماء كما يأتي:

$$H_2SO_{4(l)} + n_1(H_2O)_{(\ell)} \rightarrow H_2SO_4\,(n_1H_2O)_{(\ell)}$$

إن التغير في المحتوى الحراري لهذا التفاعل (ΔH_S) لمول واحد من حامض الكبريتيك يدعى بحرارة المحلول التكاملية لمول واحد من حامض الكبريتيك وبدلالة الكسور المولية (χ).

$$\frac{1}{(n_1+1)} = {}_2(H_2SO_4)\chi$$

$$\frac{n_1}{(n_1+1)} = {}_1(H_2O)\chi$$

ويوضح الجدول التالي حرارة المحلول (ΔH_S) لسلسلة من قيم مختلفة لـ (n_1) ويلاحظ من الجدول بأن ازدياد قيمة (n_1) يؤدي بالمحلول النهائي أن يكون أكثر تخفيفا، أي تزداد قيمة (ΔH_S)- لكل مول من حامض الكبريتيك بصورة ثابتة إلى أن تصل إلى القيمة المحددة وهي 96.19 – كيلو جول مول$^{-1}$ والتي تدعى بحرارة المحلول التكاملية للتخفيف المطلق أو اللانهائي.

وتعرف حرارة المحلول التكاملية عند التخفيف اللانهائي بانها التغير في الانثالبي عند إذابة مول من المذاب في كمية من المذيب حيث إن أي تخفيف أخر للمحلول لايؤدي إلى أي تغير في الإنثالبي، ومثال ذلك:

$$Kcl_{(s)} + H_2O_{(\chi)} \longrightarrow KCl_{(aq)}, \quad \Delta H = -18.5 \ kJmol^{-1}$$

حيث إن (aq) وهي اختصار لكلمة (aqueous) وتعني مائي ومعناها أنه محلول مائي مخفف لدرجة بحيث أن أي إضافة أخرى من الماء سوف لن تؤدي الى تغير الانثالبية ، وبمعنى أخر فإن القيمة ($kJmol^{-1}$ 18.5 -) تمثل الإنثالبي التكاملي للمحلول عند التخفيف اللانهائي لمول واحد من.

يعطي الفرق بين حرارات المحلول التكاملية لتركيزين مختلفين حرارة التخفيف (Heat of dilution) ومثال على ذلك:

$$\left(\frac{n_1}{n_2}=5.0\right) \quad H_2SO_4 \rightarrow \left(\frac{n_1}{n_2}=1.0\right) \ H_2SO_4$$

$$\Delta H = (-58.03) - (-28.07) = -29.96\ H_2SO_4\ \text{Kj mol}^{-1}$$

$$H_2SO_4\,(H_2O) + 4H_2O\ H_2SO_4\,(5\ H_2O), \rightarrow \quad \Delta H = -29.96\ \text{kJmol}^{-1}$$

جدول (2-2): حرارات المحلول التكاملية

$$H_2SO_4(\ell) + n_1\,(H_2O(\ell) \rightarrow H_2SO_4\,(n_1\,H_2O)(\ell)$$

$-\Delta H_{S\,(298.15)}$ of H_2SO_4 كيلو جول مول$^{-1}$	$\frac{\text{مول } H_2O}{\text{مول } H_2SO_4} = \frac{n_1}{n_2}$
15.73	0.5
28.07	1.0
27.07	1.0
36.90	1.5
41.62	2.0
58.03	5.0
58.03	5.0
67.03	10.0
73.35	50.0
73.97	100.0
78.58	1000.0
87.07	10000.0
93.64	100000.0
96.19	∞

تدعى ΔH_S المبينة في الجدول السابق بحرارات المحلول التكاملية لأنها تمثل مجموع (ΔH) عند إضافة (H_2SO_4) للمحاليل التي تتغير أجزاء تركيبها من الماء النقي إلى التركيز النهائي (n_1) مول من الماء لكل مول من حمض الكبريتيك.

إذا قيس التغير في المحتوى الحراري لكل مول من حامض الكبريتيك المتسبب عند إضافة الحامض إلى المحلول الذي يحتوي على الحامض والماء بتركيب ثابت معرف مثلا (n_1) من مولات الماء و (n_2) من مولات حامض الكبريتيك. فإن

التغير في المحتوى الحراري لهذه العملية يعتمد على التركيب المعرف، ولذلك يمكن كتابته كدالة لـ (n_1) و (n_2) أي ΔH_2 (n_1,n_2). وتعرف هذه الكمية بحرارة المحلول التفاضلية لحامض الكبريتيك عند تركيب معرف، ولكن من الناحية العملية لا يمكن إذابة حامض الكبريتيك بمحلول يحتوي على حامض الكبريتيك والماء بدون التغير في تركيب المحلول، لذلك يجب تعريف الحرارة التفاضلية بأنها حدود الكمية ($\Delta H/ \Delta n_2$) عند ثبوت (n_1) واقتراب (Δn_2) من الصفر، أي:

$$\lim_{\Delta n_2 \to 0} \left(-\frac{\Delta H}{\Delta n_2}\right)_{n_1} = \left(-\frac{\partial \Delta H}{\partial n_2}\right)_{n_1}$$

ويمكن اشتقاق العلاقة بين حرارات المحلول التكاملية والتفاضلية كما يأتي:

تعتمد (ΔH) التكاملية علي عدد مولات المكونين (n_1) و (n_2)، أي أن:

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

يصبح التغير بثبوت درجة الحرارة والضغط كما يأتي:

$$d(\Delta H_s) = \left(\frac{\partial \Delta H_1}{\partial n_1}\right) dn_1 + \left(\frac{\partial \Delta H_2}{\partial n_2}\right) dn_2$$

وبالتعويض من المعادلة (4–33) في المعادلة (4–35) ينتج ما يأتي:

$$d(\Delta H_s) = H_1 dn_1 \Delta + H_2 dn_2 \Delta$$

وبتكامل المعادلة السابقة عند ثبوت (n_1) ، (n_2) وكذلك (ΔH_1) و (ΔH_2)، نحصل علي:

$$\Delta H\, s = n_1 \Delta H_1 + n_2 \Delta H_2$$

يمكن الحصول على قيمة ΔH_1 عند عند معرفة قيم ΔHs و ΔH_2 من المعادلة السابقة.

حرارة التفاعل عند حجم ثابت (q_v)

لاستنتاج حرارة التفاعل عند حجم ثابت (qv):

من القانون الأول للديناميكا الحرارية، فإنه يمكن التعبير عن حرارة التفاعل طبقا للمعادلة التالية:

$$q = \Delta E + w$$

ولكن،

$$w = p \Delta v = p (v_2 - v_1)$$

$$q = \Delta E + p (v_2 - v_1)$$

ولكن، وعند ثبوت الحجم، فإن:

$$v_1 = v_2 = v$$

أي إن $(v_2 - v_1) = 0$

وبالتالي، فإن:

$$p (v_2 - v_1) = 0$$

$$w = 0$$

وبالتعويض في المعادلة السابقة عن قيمة w ، نحصل علي:

$$\Delta E = q$$

وحيث أن هذه العملية تتم عند ثبوت الحجم، فإنه يمكن أن يعبر عن q بـ q_v، تؤول المعادلة إلي:

$$\Delta E = q_v$$

وبناءا علي المعادلة السابقة، فإنه بالنسبة للتفاعلات التي تتم عند حجم ثابت، فإنه لا يصاحبها حدوث شغل؛ أي إن التغير في الطاقة الداخلية للنظام يظهر علي هيئة تغير حراري فقط.

فإذا حدث التفاعل الكيميائي عند ثبوت الحجم، ونقصت الطاقة للنظام؛ أي أصبحت E_2 أقل من E_1 ، فإن الطاقة المفقودة تظهر علي هيئة حرارة متصاعدة (منطلقة) فقط (تفاعل طارد للحرارة).

أما إذا حدث التفاعل الكيميائي عند ثبوت الحجم، وزادت الطاقة للنظام؛ أي أصبحت E_2 أكبر من E_1 ، فإن الطاقة الزائدة تظهر علي هيئة حرارة ممتصة فقط (تفاعل ماص للحرارة).

حرارة التفاعل عند ضغط ثابت (q_p)

لأستنتاج حرارة التفاعل عند حجم ثابت (q_p):

بالنسبة للتفاعلات التي تتم عند ضغط ثابت، فإنه يكون من المناسب استخدام دالة الإنثالبي، والتي يعبر عنها رياضيا بالعلاقة:

$$H = E + PV$$

وبإجراء التفاضل لهذه المعادلة:

$$dH = d E + d(PV)$$

ويمكن كتابة المعادلة السابقة علي الصورة التالية:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

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

ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية، فإن:

$$\Delta E = q - P\Delta V$$

وبالتعويض عن قيمة ΔE في المعادلة السابقة، نحصل علي:

$$\Delta H = q - P\Delta V + P\Delta V + V\Delta P$$

أي إن:

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

وفي حالة التفاعلات التي تتم عند ضغط ثابت، فإن: $V\Delta P = 0$

وتؤول المعادلة السابقة إلي:

$$\Delta H = q$$

وحيث أن هذه العملية تتم عند ثبوت الضغط، فإنه يمكن أن يعبر q بـ q_p ، وتؤول المعادلة إلي الصورة التالية:

$$\Delta H = q_P$$

أي إن الحرارة الممتصة أو المنبعثة في عملية ما تتم تحت ضغط ثابت تساوي التغير في المحتوي الحراري.

وفي ضوء ذلك، يمكن تعميم الكلام السابق علي النحو التالي:

1- بالنسبة للتفاعلات التي تتم عند حجم ثابت، تكون الحرارة المنطلقة مقياسا للنقص في الطاقة الداخلية (E).

2- بالنسبة للتفاعلات التي تتم عند ضغط ثابت، تكون الحرارة المنطلقة مقياسا للنقص في المحتوي الحراري (H).

العلاقة بين كميتي الحرارة عند حجم ثابت q_V وعند ضغط ثابت q_P

نفرض أنه لدينا نظاما يتغير من حالته الأبتدائية، حيث المحتوي الحراري لها هو H_1 ، إلي حالته النهائية، حيث المحتوي الحراري لها هو H_2 ، وبالتالي يكون التغير في الإنثالبي لهذه العملية، والذي يمكن حسابه باستخدام العلاقة التالية:

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

وحيث أن:

$$H_1 = E_1 + P_1V_1 \,, \qquad H_2 = E_2 + P_2V_2$$

فإن:

$$\Delta H = E_2 + P_2V_2 - E_1 + P_1V_1$$

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة:

$$\Delta H = (E_2 - E_1) + (P_2V_2 - P_1V_1)$$

وحيث إن الإنثالبي دالة تستخدم في حالة التفاعلات التي تتم عند ضغط ثابت، فإن:

$$P_1 = P_2 = P$$

وبالتالي، نجد أن:

$$\Delta H = (E_2 - E_1) + P (V_2 - V_1)$$

وحيث أن: $\Delta E = (E_2 - E_1)$ & $\Delta V = (V_2 - V_1)$

فإن المعادلة السابقة تؤول إلي:

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

وتبقي العلاقة السابقة مبهمة، حيث تتوقف العلاقة بينهما علي قيمة المقدار $P\Delta V$، ولتعيين قيمة ذلك المقدار فإن ذلك يستلزم فياس الضغط، وفياس الحجم في البداية V_1 والحجم في النهاية V_2، وجميعها صعبة وتحتاج أجهزة معينة وتزداد فيها نسبة الخطأ. ولذلك، كان البحث عن قيمة أخري تكون عملية قياسها أسهل.

ففي حالة العمليات التي يصاحبها خروج غازات، فإنه يمكن تطبيق المعادلة للغازات (بفرض أن الغاز يسلك سلوكا مثاليا):

$$PV = n RT$$

وحيث أن التغير في حجم الغاز يصاحبه تغير في أعداد الجزيئات، بينما تظل العوامل الأخري ثابتة، فإن العلاقة السابقة يمكن كتابتها في الصورة التالية:

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

وهكذا، يمكن استبدال الحد في المعادلة السابقة ($P\Delta V$) بالحد التالي (Δn RT).

وبالتالي، فإن المعادلة السابقة تؤول إلي الصورة التالية:

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

حيث Δn = اعداد جزيئات المواد الناتجة (فى الحالة الغازية)– أعداد جزئيات المواد المتفاعلة (فى الحالة الغازية).

أمثلة محلولة

مثال 1

حرارة احتراق غاز الأيثيلين في مسعر القنبلة (الحجم ثابت)، وعند درجة حرارة 17°C هي 332.19– (kcals). احسب حرارة احتراقه عند ثبوت الضغط، علما بأن .($R = 2$ cal degree^{-1} mol^{-1}).

الحل

بمكن كتابة معادلة احتراق غاز الايثيلين علي النحو التالي:

$$C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

1 mole 3 moles 2 moles negligible

No.of moles of products= 2, No.of moles of reactants=4

$$\therefore \quad \Delta n = (2 - 4) = -2$$

ΔE = –332.19 kcal, T = 273 + 17 = 290K, R = 2 cals

وبالتعويض بالقيم السابقة في العلاقة التالية:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n\, RT$$

$$\Delta H = -332.19 + 2 \times 10^{-3} \times -2 \times 290$$

$$\Delta H = \mathbf{-\ 333.3\ kcal}$$

مثال 2

حرارة احتراق أول أكسيد الكربون عند ثبوت الحجم وعند درجة حرارة 17°C هي 283.3 kJ –. احسب حرارة احتراقه اذا تمت العملية عند ثبوت الضغط، علما بأن .($R = 8.314\ J\ degree^{-1}\ mol^{-1}$)

الحل

يمكن كتابة معادلة احتراق غاز أول أكسيد الكربون علي النحو التالي:

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

1 mole ½ mole 1 mole

No.of moles of products = 1, No.of moles of reactants = 1½

Δn = No. of moles of products – No. of moles of reaction.

$= 1 - 1\frac{1}{2} = -\frac{1}{2}$

$\Delta E = -283.3\ kJ,\ T = (273 + 17) = 290\ K,\ R = 8.314 \times 10^{-3}\ kJ$

وبالتعويض بالقيم السابقة في العلاقة التالية:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n\ RT$$

$$\Delta H = -283.3 + [-\tfrac{1}{2} \times (8.314 \times 10^{-3}) \times 200]$$

$$= -283.3 - 1.20$$

$$\Delta H = \mathbf{-284.5\ kJ}$$

حرارة احتراق غاز CO عند ثبوت الضغط هي (284.5 –) كيلو جول.

مثال 3

حرارة تكوين غاز الميثان عند ثبوت الضغط، وعند درجة حرارة 298 K هي 17.890 kcal –. احسب حرارة تكوين غاز الميثان عند ثبوت الحجم، علما بأن ($R = 1.987\ cal\ degree^{-1}\ mol^{-1}$)

الحل

يمكن كتابة معادلة حرارة تكوين غاز الميثان عند ضغط ثابت، علي النحو التالي:

$$C(s) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g) \ , \qquad \Delta H = -17.890 \text{ kcal}$$

ومن المعطيات ، نجد أن:

No. moles of gaseous products =1, No.moles of gaseous reactants=2

$$\text{Change in No. of moles, } \Delta n = 1 - 2 = -1$$

$$\Delta H = -17.890 \text{ kcal; } T = 298 \text{ K, } R = 1.987 \times 10^{-3} \text{ kcal}$$

وبالتعويض بالقيم السابقة في العلاقة التالية:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n \times RT$$

$$\Delta E = -17.89 + [-1 \times (1.987 \times 10^{-3}) \times 298]$$

$$\Delta E = -18.482 \text{ kcal}$$

حرارة تكوين غاز الميثان عند ثبوت الحجم هي (18.482) كيلو سعر.

مثال 4

حرارة احتراق سكر الجلكوز عند الضغط الثابت ودرجة الحرارة (17°C) هي 651000 – سعر. احسب حرارة الجلكوز عند ثبوت الحجم وعند نفس درجة الحرارة.

الحل

يمكن التعبير عن التفاعل المذكور بالمعادلة التالية:

$$G_6H_{12}O_{6(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}, \quad \Delta H = -651000 \text{ cal}$$

من المعطيات، نجد أن:

$\Delta n = n_P - n_R = 6-6 = 0$, $\Delta H = -651000$ cal

$R = 1.987$ cal K^{-1} mol^{-1} , $T = 17 + 273 = 290K$

وبالعويض عن القيم السابقة في المعادلة التالية:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n\, RT$$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta n\, R\, T$$

$$\Delta E = -651000 - 0 \times 1.987 \times 290$$

$$\Delta E = -651000 \text{ cal}$$

مثال 5

عند حرق 0.16 جرام من غاز الميثان عند درجة حرارة 27°C في مسعر القنبلة، وجد أن حرارة المسعر بمقدار 0.5°C. فإذا علمت أن السعة الحرارية للمسعر هي 17.7 kJ K^{-1} ، وأن $R = 8.314$ J K^{-1} mol^{-1}. ، احسب حرارة احتراق الميثان عند كل من: أ- ثبوت الحجم ب- ثبوت الضغط

الحل

أ- حساب حرارة الاحتراق عند ثبوت الحجم:

Quantity of heat liberated = Thermal capacity of calorimeter x Rise in temperature for 0.16 g of methane

$$= 17.7 \text{ kJ } K^{-1} \times 0.5 \text{ K}$$

$$= -8.85 \text{ kJ}$$

ΔE = Quantity of heat liberated for one mole methane

$$\Delta E = \frac{8.85\,\text{kJ} \times 16\,\text{g mol}^{-1}}{0.16\,\text{g}}$$

$$\Delta E = -885 \text{ kJ}$$

ب- حساب حرارة الاحتراق عند ثبوت الضغط:

يمكن التعبير عن عملية الاحتراق بالمعادلة التالية:

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$$

من المعطيات، نجد أن:

$R = 8.314 \times 10^{-1}$ kJ K^{-1} mol^{-1} , $\Delta E = -885$ kJ mol^{-1} ,

$\Delta n = n_P - n_R = 1-3 = -2$, $T = 27 + 273 = 300$ K

وبالعويض عن القيم السابقة في المعادلة التالية:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n\, RT$$

$$\Delta H = 885 + (-2) \times 8.314 \times 10^{-3} \times 300$$

$$\Delta H = -885 - 4.9884 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H = -889.9884 \text{ kJ mol}^{-1}$$

مثال 6

كمية الحرارة الممتصة عند الضغط الجوى لتبخير جزئ جرامى واحد من الماء هى 9720 Cal. أحسب التغير الحرارى إذا حدث ذلك التغير عند ثبوت الحجم، علما بأن (R = 1.987 L.atm/°K.mol).

الحل:

تحويل جزئ الماء من حالته السائلة إلى البخارية، يتبع المعادلة التالية:

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$$

وتكون

$$\Delta n = 1 - 0 = 1$$

ودرجة الحرارة التى يغلى عندها الماء هى (100°C)، وعليه فإن:

$$T = 100 + 273 = 373°K$$

وحيث أن الحرارة الممتصة عند ثبوت الضغط = $q_P = \Delta H$

$\therefore \Delta H = 9720$ Cal

وبالتعويض عن القيم السابقة فى العلاقة التالية:

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

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

$$\Delta E = 9720 - (1)\ (1.987)\ (373)$$

$$\Delta E = 9720 - 738.54$$

$$\Delta E = 8981.46 \text{ Cal}$$

مثال 7

أحسب ΔH بالنسبة للتفاعل التالى:

$$C_{(s)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow CH_{4(g)}$$

والذى يتم عند حجم ثابت، إذا علمت أن الحرارة المنبعثة هى (511.24 Cal)، والتفاعل يتم عند (25°C)، وعلما بأن: $R = 1.987$ L.atm/°K.mol.

الحل:

كمية الحرارة المنبعثة عند حجم ثابت = $q_V = \Delta H$

$\Delta E = -511.24$ Cal., $\Delta n = 1 - 2 = -1$, $T = 25 + 273 = 298$°K, $R = 1.987$, $\Delta H = ?$

وبالتعويض عن القيم السابقة فى المعادلة التالية:

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

$$\Delta H = -511.24 + [(-1)(1.987)(298)]$$

$$\Delta H = -511.24 - 590.040$$

$$\Delta H = -1101.28 \text{ Cal}$$

الفصل الثالث
المحتوى الحراري (الإنثالبي)

مقدمة

في الديناميكا الحرارية والكيمياء الجزيئية، المحتوى الحراري أو الإنتالبي يرمز له بالرمز (H)، وهي تعبير عن الكمون الدينامي الحراري للنظام. وتعتبر H مقياسا للطاقة الكلية للنظام الثرموديناميكي. فهي عبارة عن الطاقة الداخلية (E) التي هي الطاقة اللازمة لإنشاء نظام، بالإضافة إلى كمية الطاقة اللازمة لإفساح مكان (حجم) للنظام خلال الوسط المحيط، وتهيئة النظام للحصول على حجمه وضغطه. وحدة الإنثالبي هي وحدة طاقة؛ أي جول.

مصطلح "إنتالبي– Enthalpy" مشتق من اللاتينية ويتألف من مقطعين، المقطع الأول (en–) الذي يعني "يضع في"، والمقطع الثاني عبارة عن كلمة إغريقية (thalpein–) التي تعني "يسخن".

وفي الحقيقة، فإنه لا يمكن قياس قيمة الإنثالبي الكلي (H) لنظام، ولكننا نستخدم التغير في الإنثالبي (ΔH)؛ وهي كمية يمكن قياسها والاستفادة بها أكثر من تعيين قدرها المطلق. وقد تم الاتفاق على الآتي:

– إذا كان التغير في ΔH قيمة موجب (+ve)، فيكون التفاعل "ماصا للحرارة.

– إذا كان التغير في ΔH قيمة سالبة (–ve)، فيكون التفاعل "طاردا للحرارة".

ويعتبر التغير في الإنثالبي ΔH لنظام هو الشغل غير الميكانيكي الذي نمد به النظام، أو كمية الحرارة التي نعطيها للنظام.

وعند ثبات الضغط تكون ΔH مساوية للتغير في الطاقة الداخلية ΔE للنظام بالإضافة إلى كمية الشغل التي يؤديها النظام ويعطيها إلى الوسط المحيط، وهذا

يعني أنه خلال تفاعل كيميائي يكون التغير في الإنثالبي مساويا لكمية الحرارة التي ينشرها النظام (أو كمية الحرارة التي يمتصها النظام) في الوسط المحيط.

وفي الكيمياء، وفي التقنية يلعب الإنثابي المولي دورا أساسيا ويرمز لها (H_m) الوحدة (جول/مول). كما توجد وحدة لها تستخدم نادرا وتسمى (الإنثالبي النوعي)، الوحدة (جول/كيلوجرام) وهي تعطي الإنثالبي لكيلوجرام واحد من المادة.

في التقنية تفيدنا حسابات تغير الإنثالبي نظام حركة حرارية لمعرفة الشغل الذي يمكن الاستفادة منه من النظام (عند الاحتفاظ بالضغط ثابتا). ذلك لأنه عند ثبات الضغط يتغير الحجم، وتغير حجم النظام معناه أن النظام يؤدي شغلا ميكانيكيا ويعطيه إلى الوسط المحيط. كمية الشغل pV ، ووحدته الجول.

يتكون الإنثالبي لنظام من مجموع كل من الطاقة الداخلية والشغل الناشئ عن تغير الحجم (الشغل هنا هو حاصل ضرب الضغط p في الحجم V).

$$H = E + PV$$

وتتكون الطاقة الداخلية لنظام من طاقة حرارية؛ ناشئة عن حركة عشوائية للجزيئات من ضمنها طاقة حركة، وطاقة حركة دورانية وطاقة اهتزاز، بالإضافة إلى طاقة الروابط الكيميائية والكمون الكيميائي للذرات. كما تدخل فيها تأثر متبادل بين ثنائي أقطاب ناشئة عن المغناطيسية والشحنات الكهربية.

وتزداد الطاقة الداخلية لنظام بزيادة درجة الحرارة، ونسميها عند درجة الصفر المطلق طاقة درجة الصفر.

والشغل الناتج هنا هو الشغل الذي يتم ضد الضغط ، ويعمل على إنتاج الحجم الذي يشغله النظام.

ويجب التفرقة بين معامل التفاضل (d) والمعامل (Δ)، فالأول ينتمي إلى دالة حالة النظام، أما الثاني فهو مجرد تغير غير تفاضلي (قد يزيد أو يقل بسبب كونه

لا ينتمي إلى دالة حالة النظام، وإنما هو دالة عملية يقوم بها النظام، وهذه تعتمد على "طريق سير" العملية).

الشغل PV

ولفهم "الشغل" الناتج عن حاصل ضرب الضغط في الحجم p.V خلال عملية للنظام عند ثبات الضغط، نفترض المثال الآتي:

نفترض أن غازا يغير حجمه (خلال تفاعل كيميائي مثلا) في أسطوانة وبها مكبس، حيث يدفع الضغط الكبس للحفاظ على ثبات الضغط P، فنستطيع حساب القوة الدافعة من مساحة سطح المكبس A طبقا للعلاقة، :p = F/A ، حيث تبلغ القوة F = p.A. . وطبقا للتعريف يكون الشغل المؤدى W = F.x ، حيث x هي المسافة التي يتحركها المكبس في الأسطوانة. هذا معناه أن W = p.A.x ، وحاصل ضرب المساحة في المسافة A.x تعطينا حجم الغاز بعد التمدد

$$A.x = V$$

بناء على ذلك يكون الشغل:

$$W = p.V$$

حيث p هو الضغط الثابت و V هو الحجم المتمدد.

وهذا يعني أنه خلال عملية يكون فيها الضغط ثابتا يكون أي تغير للطاقة الداخلية يقدمها النظام في صورة شغل إلى الوسط المحيط لا تؤثر على قيمة الإنتالبي.

فيمكن تعريف التغير في الإنتالبي:

$$\Delta H = \Delta E + W = \Delta E + \Delta(Pv)$$

حيث ΔE هي مقدار الطاقة الحرارية المعطاة أثناء تمدد الغاز، ويكون W هي الطاقة المكتسبة من الشغل الذي قام بتحريك المكبس.

الإنثالبي القياسي لتكوين مركب

الإنثالبي القياسي لتكوين مركب كيميائي هو الطاقة اللازمة لتكوين 1 مول من مركب كيميائي من عناصره الأولية تحت الظروف القياسية، أي تحت الضغط العادي 101,3 كيلو بسكال ودرجة حرارة 25°C، وقد تتحرر تلك الطاقة وتظهر في هيئة حرارة في حالة تفاعل ناشر للحرارة وتكون إشارتها سالبة. أما إذا كان تفاعل يمتص الحرارة فتكون إشارة تغير الإنثالبي موجبة، وهذا معناه أننا لا بد وأن نمد النظام المتفاعل بحرارة من الخارج لكي يتم التفاعل. وتقاس الإنثالبي القياسي لتكوين مركب بوحدة كيلوجول/مول ويرمز له بالرمز ΔH_{fo} ، وتأتي f من كلمة (formation)، كما تعني الدائرة فوقها أن ظروف التكون عند الظروف القياسية. فإذا كانت سالبة الإشارة فهذا معناه أن حرارة تتولد عن تكون المركب، أما إذا كانت إشارة تغير الإنثالبي موجبة فهو يعني أنه لا بد من إمداد النظام المتفاعل من الخارج بحرارة من أجل تكوين المركب المطلوب. وتعني إشارة سالبة كبيرة للإنثالبي القياسي للتكوين أن المركب الناشئ يكون مستقرا لا يتغير (حيث أن تكوين المركب كان مصحوبا بنشر حرارة كبيرة فيكون لا بد لتسليط عليه حرارة كبيرة من الخارج لإعادة تفكيكه).

وقد اتفق على اعتبار الإنثالبي القياسي للعناصر الكيميائية في حالتها المستقرة، مثل: الهيدروجين H_2 والهيليوم He والليثيوم Li ، و....وهكذا، طبقا للتعريف بأنه يساوي 0 كيلو جول/مول.

ومن أهم تطبيقات الإنثالبي القياسي للتكوين هو أنه وسيلة لحساب حرارة التفاعل طبقا لقانون هس الذي يقول أن "إنثالبي التفاعل لتفاعل كيميائي تحت الظروف القياسية هو حاصل طرح الإنثالبي القياسي لتكوين النواتج من الإنثالبي القياسي للعناصر الداخلة في التفاعل.

ويصاغ ذلك القانون رياضيا كالآتي: "

$$\Delta H^{o}_{Reaction} = \sum \Delta H^{o}_{Products} - \sum \Delta H^{o}_{Reactants}$$

نستنتج من ذلك أن إنثالبي التكوين لمركب معين تحت الظروف القياسية يعتمد فقط على المركب نفسه وليس على الطريق الذي سلكه لتحضيره. وبذلك يعتبر إنثالبي التكوين دالة حالة لنظام ترموديناميكي. وتتنسب جميع القيم في المعادلة إلى حالة توازن ترموديناميكي لكي يتم بذلك ضمان ثبات درجة الحرارة.

ويمكن تعيين الإنثالبي القياسي للتكوين بطريقة غير مباشرة عن طريق استخدام قانون هيس من إنثالبي التفاعل للنواتج والمواد الداخلة في التفاعل. وإذا لم تكن هناك نتائج عملية للتحضير فيمكن الاعتماد على حساب تقريبي للمواد، ونعرف في الكيمياء طريقة لذلك تسمى نظرية بنسون.

إنثالبي التفاعل

إنثالبي التفاعل هو الطاقة التي تتحرر من التفاعل أو الطاقة التي تمتصها المواد المتفاعلة لكي تتفاعل، حيث تتكون من جزيئات مادتين مركبات جديدة (نشأة روابط جديدة بين الذرات أو الجزيئات). وهي تعتمد على المواد الداخلة في التفاعل وطبيعة الروابط الكيميائية في المركب الناتج.

ولحساب إنثالبي التفاعل نقوم بحساب مجموع إنثالبي التكوين للمادة الناتجة ومجموع حساب إنثالبي التكوين للمواد الداخلة في التفاعل وطرحها من بعضها، والفرق بينهما هو "إنثالبي التفاعل" أو "حرارة التفاعل:"

$$2Na_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2\ NaCl_{(s)}$$

وطبقا لتعريف الإنثالبي القياسي للتكون للعناصر الأولية بانها تساوي صفر، فهي تساوي صفر لذرتي الصوديوم (الصلب) وتساوي صفرا لغاز الكلور. أما الإنتالبي القياسي للناتج كلوريد الصوديوم فهو −411 كيلو جول/مول، ونظرا لأننا

نحصل في المعادلة على 2 مول من كلوريد الصوديوم عند درجة حرارة 25 درجة مئوية، فيكون إنثالبي التفاعل:

Reaction enthalpy = 2*(−411) − 0 = − 822 kJ/mol NaCl

أي أن هذا التفاعل هو تفاعل ناشر للحرارة عند درجة 25 درجة مئوية. ومقدار الحرارة المتولدة من التفاعل التي تنتشر من تكون 2 مول من كلوريد الصوديوم هي 822 كيلو جول، أي أن 1 مول من كلوريد الصوديوم له إنثالبي قياسي للتكوين هو −411 كيلو جول/ مول (الإشارة السالبة تعني أن تفاعل التكوين هو تفاعل ناشر للحرارة).

مثال آخر: إضافة البرومين إلى ألكين

يمكن حساب إنثالبي التفاعل بواسطة الإنثالبي القياسي:

$$H_2C{=}CH_2 \quad + \quad Br_2 \quad \rightarrow \quad H_2BrC{-}CBrH_2$$

1- الإنثالبي القياسي للألكين : 52 كيلوجول/مول

2- الإنثالبي القياسي للبرومين : 0 كيلو جول/مول

3- الإنثالبي القياسي لبرومين الألكين : − 39 كيلو جول/مول ،

باستخدام تلك القيم نحصل على إنثالبي التفاعل:

إنثالبي التفاعل = (52− 39−) كيلو جول/مول = −91 كيلو جول/مول

مع اعتبار جميع القيم تخص الحالة الغازية للمركبات والمواد عند 25°م.

والجداول (1−3)، و (2−3)، و (3−3) توضح قيم الإنثالبي لبعض المركبات.

جدول (1−3): قيم إنثالبي بعض المواد في الحالة السائلة (عند 25 درجة منوية)

مركب كيميائي	الصيغة الكيميائية	ΔH°_f (kj/mol.)
أمونيا (هيدروكسيد الأمونيا)	NH_3 (NH_4OH)	−80.8

سلفات النحاس	$CuSO_4$	-769.98
كلوريد الصوديوم (ملح الطعام)	NaCl	-407
هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	-469.6
نترات الصوديوم	$NaNO_3$	-446.2
كلوريد الصوديوم(ملح الطعام)	NaCl	-385.92
حمض الكبريتيك	H_2SO_4	-814
الماء	H_2O	-285.8
سلفات الزنك	$ZnSO_4$	-980.14
البروم	Br_2	0

جدول (2-3): قيم إنثالبي بعض المواد في الحالة الصلبة (عند 25 درجة مئوية)

مركب كيميائي	الصيغة الكيميائية	ΔH°_f (كيلو جول/مول)
اليود	I_2	0
كربونات الصوديوم	Na_2CO_3	-1131
كلوريد الصوديوم (ملح الطعام)	NaCl	-411.12
السيليكا	SiO_2	-911
هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	-426.7
نترات الصوديوم	$NaNO_3$	-424.8

جدول (3-3): قيم إنثالبي بعض المواد في الحالة الغازية (عند 25 درجة مئوية)

مركب كيميائي	الصيغة الكيميائية	ΔH°_{f} (كيلو جول/مول)
-297	SO_2	ثاني أكسيد الكبريت
+33	NO_2	ثاني أكسيد النيتروجين
+90	NO	أول أكسيد النيتروجين
-181.42	NaCl	كلوريد الصوديوم (ملح الطعام)
-241.82	H_2O	ماء
-393.5	CO_2	ثاني أكسيد الكربون
-46.1	NH_3	أمونيا
0	H_2	الهيدروجين
0	F_2	الفلور
0	Cl_2	الكلور

تطبيقات

في الديناميكا الحرارية يمكننا حساب الإنتروبي عن طريق تعيين ظروف تشكيل نظام في "الفراغ"، حيث الشغل الميكانيكي اللازم لتشكيل النظام هو حاصل ضرب الضغط في الحجم pV هذا الشغل مضافا إليه الطاقة الداخلية E يشكلان الإنتروبي.

نمد النظام الترموديناميكي بطاقة داخلية E تعمل على أزاحة جزيئات الهواء المحيطة لتوسيع مكان (حجم) ينشأ فيه النظام الوليد مع اعتبار أن الضغط p ثابتا. وتتكون الطاقة الداخلية لنظام غازي من حركة عشوائية للجزيئات من ضمنها طاقة حركة انتقالية، وطاقة حركة دورانية وطاقة اهتزاز للروابط بين الذرات في الجزيئات، بالإضافة إلى طاقة الروابط الكيميائية نفسها والكمون الكيميائي للذرات.

كما تدخل فيها تآثر متبادل بين ثنائي أقطاب ناشئة عن المغناطيسية والشحنات الكهربية. ومن ضمن الطاقة الداخلية طاقة التنشيط، وطاقة تفكيك الروابط بين الذرات. فالطاقة الداخلية هي مجمل تلك الخواص.

وعندما نقوم بحساب الإنثالبي عن طريق E + pV ، ونجمع بين الطاقة الداخلية بالإضافة إلى الشغل اللازم pV لتوسيع مكان (حجم) لنشأة نظام ترموديناميكي. والتغير في الإنثالبي لنظام هو الحرارة الصادرة من النظام أو الحرارة التي يمتصها النظام من الخارج عند ثبات الضغط. وبالنسبة إلى نظام ترموديناميكي يشكل التغير في الإنثالبي أكبر طاقة يمكن استغلالها من عملية ترموديناميكية يكون خلالها الضغط ثابتا. والمقدار pV هو الشغل الازم لإزاحة الوسط المحيط بغرض تهيئة مكان يحتله النظام.

أنواع من الإنثالبي

إنثالبي التبخر أو حرارة التبخر وهو التغير في الحرارة الداخلية عند تحول سائل إلى الحالة الغازية، مثل تحول 1 مول من الماء إلى بخار تحت 1 ضغط جوي (لا يتغير إنثالبي التبخر كثيرا بتغير درجة الحرارة).

انثالبي قياسي للتعادل وهو التغير في الإنثالبي عند تعادل حمض وقاعدة وتكوين 1 مول من الماء تحت الظروف القياسية، الموصوفة أعلاه.

الإنثالبي القياسي للتسامي وهو الإنثالبي اللازم لتسامي 1 مول من المادة تحت الظروف القياسية سالفة الذكر.

انثالبي قياسي للذوبان وهو تغير الإنثالبي بتفكك الجزيئات المصاحب لذوبان مركب في سائل تحت ضغط ثابت والظروف القياسية المعرفة أعلاه.

الإنثالبي القياسي لإضافة هيدروجين : وهو تغير الإنثالبي الناشيئ عن إضافة هيدروجين إلى مركب غير مشبع بالهيدروجين حتى يصبح مشبعا بالهيدروجين تحت الظروف القياسية سالفة الذكر.

استخدم طاقة الرابطة لتقدير الإنثالبي

تتضمن كل التفاعلات الكيميائية، تقريبًا، مرحلة يتم فيها إما تشكيل روابط بين الذرات أوتفكيكها وتكسيرها. وحيث أنّ التفاعل الكيميائي يقوم إما باستهلاك حرارة أو بتكوينها، فإذا علمنا مقدار الطاقة اللازمة لتشكيل أو كسر الروابط التي يتم أيضًا إما تشكيلها أو كسرها، يمكننا عندها تقدير تغير الإنتالبي – وبدقّة عالية – للتفاعل ككل، بجمع طاقات هذه الروابط.

على سبيل المثال، دعنا نفكر قليلًا بالتفاعل التالي:

$$H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$$

في هذه الحالة، الطاقة اللازمة لكسر الرابطة بين ذرتي الهيدروجين في الجزيء H_2 هي (436 kJ/mol)، بينما الطاقة اللازمة لكسر الرابطة بين ذرتي الفلور في الجزيء F_2 هي (.158 kJ/mol). أخيرًا، الطاقة اللازمة لتشكيل HF مركب من H و F هي (.568kJ/mol−)، نقوم بضربها بالعدد 2 لأن الناتج في المعادلة مضروب بالعدد 2 أي 2HF ، فنحصل علي:

$$2 \times -568 = -\ 1136\ \text{kJ/mol.}$$

إن جمع كل هذه القيم يعطينا:

$$436 + 158 + -1136 = \mathbf{-542\ kJ/mol.}$$

استخدم إنثالبيات التشكل لتقدير إنثالبي التفاعل

إنتالبيات التشكّل (أو التكوّن) هي قيم ΔH محددة تمثل تغير الإنتالبي في تفاعلات مستخدمة لتكوين مواد كيميائية ما. في حال علمت ما هي إنثالبي التشكل اللازمة لتكوين نواتج ومواد متفاعلة في معادلة ما، يمكنك عندها أن تجمعهم لتقدير الإنثالبي كما كنت لتفعل مع طاقات الروابط بالطريقة السابقة.

على سبيل المثال، لدينا التفاعل التالي

$$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O.$$

في هذه الحالة، نعلم أن إنثالبيات التكوّن للتفاعلات التالية هي كما يلي:

$$C_2H_5OH \rightarrow 2C + 3H_2 + 0.5O_2 = 228 \text{ kJ/mol}$$

$$2C + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 = -394 \times 2 = -788 \text{ kJ/mol}$$

$$3H_2 + 1.5\ O_2 \rightarrow 3H_2O = -286 \times 3 = -858 \text{ kJ/mol}$$

نستطيع أن نجمع هذه المعادلات إلى بعضها البعض ونحصل على ما يلي:

$$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

التفاعلات التي نحاول إيجاد أنتالبياتها، يمكننا ببساطة أن نجمع أنتالبيات التشكّل هذه لإيجاد أنتالبية التفاعل هذا كالتالي:

$$228 + -788 + -858 = \mathbf{-1418\ kJ/mol}.$$

ضرورة عكس الإشارات عند قلب المعادلة

إنه لمن المهم الانتباه إلى الحاجة لعكس إشارة إنثالبي التشكل عند عكس جهة التفاعل وذلك أثناء استخدام إنثالبي التشكل لحساب إنثالبي تفاعل كيميائي. بعبارة أخرى، إذا أردت أن تقلب واحدة أو أكثر من معادلات تفاعل التشكل التي لديك لإبطال مفعول كل من المواد المتفاعلة والناتجة، اعكس إشارة إنثالبي تفاعلات التشكل التي وجب عليك أن تقلب جهاتها .

في المثال أعلاه، انتبه إلى أن تفاعل التشكل الذي نستخدمه من أجل C_2H_5OHهو مقلوب $C_2H_5OH \rightarrow 2C + 3H_2 + 0.5O_2$. ويظهر C_2H_5OH وهو لا يتشكل بل يتفكك، لأننا قمنا بقلب المعادلة لجعل النواتج والمواد المتفاعلة تتصرف بشكل معكوس كليًا، وذلك بعكس إشارة إنثالبي التشكل لنحصل على 228 .kJ/mol. في الواقع، إنثالبي التكون لـ C_2H_5OH هي .228-kJ/mol.

قواعد بيانات ترموديناميكية للمواد النقية

هي قائمة تحتوي على خواص الحركة الحرارية للمواد، وأهمها الإنثالبي والإنتروبيا وطاقة جيبس الحرة .والقائمة تجمع قيم تلك الخواص الترموديناميكية في هيئة جداول أو يمكن حسابها من معادلات الحركة الحرارية لنظام. تعطى البيانات الموجودة في القائمة بالنسبة لواحد مول من المادة في الظروف القياسية لدرجة الحرارة والضغط ، حيث يكون الضغط القياسي هو الضغط الجوي 101.325) كيلو باسكال أو 1 بار .(تهتم القائمة أيضا بإعطاء اعتماد تلك الخواص على درجة الحرارة.

بيانات ثرموديناميكية

تعطي البيانات الترموديناميكية عادة في جداول بالنسبة إلى 1 مول من المادة (أو أحيانا في حالة البخار فتعطى بالنسبة لواحد كيلوجرام من البخار).

وتعتمد قيم الدالات على طور المادة ولذلك فهي تعرف عن لزوم ذلك. وبالنسبة للاستخدامت في الترموديناميكا نعتبر طور المادة في الظروف القياسية لدرجة الحرارة والضغط.

وأحيانا تعطي البيانات في حالة تسمي "حالة قياسية عادية " وهي تعطي أكثر أطوار المادة استقرارا عند درجة حرارة معينة وتحت 1 ضغط جوي ، ولا بد من ذكر ذلك عند استخدامها.

وتعرف دوال الثرموديناميكا في "الحالة القياسية العادية" وعندئذ يضاف إليها الرمز ° للتعريف بها. كما تصف معادلة الحالة العلاقة بين بعض الخواص الفيزيائية والخواص الثرموديناميكية.

الإنثالبي والحرارة الداخلية والسعة الحرارية

يصعب قياس الكمية المطلقة لأي خاصية ترموديناميكية تتعلق بالطاقة الداخلية، مثل: الإنثالبي بسبب أن الطاقة الداخلية تأخذ صورا عديدة، وكل منها

يتغير بدرجة الحرارة بطريقته، وتأتي أهميتها في التفاعلات الترموديناميكية ومنها التفاعلات الكيميائية، عندئذ نأخذ التغير في مثل تلك الدالات ونتفادى بذلك مشكلة التعمق في تعيين قدرها المطلق. ويسمى تغير الإنثالبي H تحت ثبات الضغط عندما تكون درجة الحرارة أعلى من 25 درجة مئوية يسمى "المحتوى الحراري في درجة الحرارة العالية" أو "الإنثالبي النسبي في درجة الحرارة العالية" أو ببساطة "المحتوى الحراري".

وقد تختلف بعض قواعد البيانات فتسمي المحتوى الحراري، مثلا H_T-H_{298} أو $H^\circ-H^\circ_{298}$ أو $H^\circ_T-H^\circ_{298}$ أو $H^\circ-H^\circ(T_r)$، حيث تعني T_r درجة الحرارة المرجعية، وهي في العادة 298.15 كلفن. وكل تلك التسميات تؤول إلى المحتوى الحراري لكمية 1 مول من المادة.

البيانات بالنسبة للغازات تفترض حالة غاز مثالي عند الضغط القياسي. وطبقا للنظام الدولي للوحدات فوحدة الإنثالبي هي جول/مول، وتكون له إشارة موجبة فوق درجة الحرارة القياسية. وقد قام الكيميائيون بقياس قيم المحتوى الحرارة لجميع المواد المعروفة تقريبا ودونوها في جداول مع اعتبار تغير درجة الحرارة. ولا يعتمد المحتوى الحراري لغاز مثالي على الضغط أو الحجم، ولكن المحتوى الحراري للغازات الحقيقية فهي تتغير بالضغط. ولهذا، يلزم تعريف حالة الغاز، هل هو مثالي أم حقيقي، وكذلك تعريف الضغط.

كما يجب ملاحظة أن قواعد البيانات الترموديناميكية للبخار تنتسب دائما إلى درجة حرارة 273.15 كلفن أو 0 درجة مئوية.

والسعة الحرارية ورمزها C فهي تمثل نسبة الحرارة المضافة لرفع درجة حرارة كمية معينة من المادة (1 جرام، أو 1 كيلوجرام، أو 1 مول درجة واحدة). وبافتراض إضافة حرارة قليلة في عملية متساوية الضغط يكون:

$$C_P = \{\lim \Delta H/\Delta T = (\partial H/\partial T)$$

فتكون C_p هي ميل منحنى تغير المحتوى الحراري مع تغير درجة الحرارة عند ثبات الضغط. وهي المشتقة التفاضلية لمعادلة المحتوى الحراري بالنسبة إلى تغير بسيط في درجة الحرارة. وحدة السعة الحرارية هي جول لكل مول لكل كلفن (جول/مول/كلفن).

تغير الإنثالبي عند تحول الطور

عندما نقوم بتسخين مادة متكثفة سواء كانت صلبة أو سائلة ترتفع درجة حرارتها حتى تصل إلى درجة يتغير فيها طورها، فإذا كانت مادة صلبة فهي تنصهر وتتحول إلى الطور السائل، وإذا كانت سائلا فهي تتبخر وتتحول إلى الطور الغازي. وأثناء تحول طوري نجد أن درجة حرارة المادة لا تتغير بل تبقى ثابتة. وبعد تحول الطور كاملا تبدأ درجة حرارة المادة في الارتفاع مع استمرار التسخين. وما يحدث أثناء تحول الطور هو تغير الإنثالبي عند درجة حرارة متساوية. ونرمز لتغير الإنثالبي الناتج عن تحول الطور بالرمز ΔH.

وتوجد أربعة أنواع لتغير الإنثالبي مصاحبة لتحول الطور، وهي كالتالي:

1- إنثالبي التحول

وهو تغير الطور من حالة صلبة إلى حالة أخرى، مثل: تحول الحديد من نظام بلوري مكعب مركزي الجسم (α–Fe (bcc ferrite إلى مكعب مركزي الوجه (Fe fcc austenite). ونرمز لهذا التحول بالرمز ΔH_{tr}.

2- إنثالبي الانصهار

وهو تغير حالة المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة، ويرمز له بالرمز ΔH_m، حيث m هي اختصار melting.

3- إنثالبي التبخر

وهو تحول المادة من الحالة السائلة إلي الحالة الغازية، ويرمز له بالرمز ΔH_v، حيث v اختصارا vapor.

4- إنثالبي التسامي

وهو تحول المادة الصلبة مباشرة إلى بخار ويرمز لها بالرمز ΔH_s ، حيث s اختصار sublimation.

تصل الحرارة النوعية C_p إل نهاية عظمى أثناء تحول الطور بسبب تغير الإنثالبي عند درجة حرارة ثابتة. وعند درجة حرارة كوري تظهر C_p اختلالا في المنحني في حين يتغير ميل الإنثالبي.

تعطى قيم ΔH للتحول عادة عند "الحالة القياسية العادية" لدرجة حرارة التحول بين طورين، ويضاف إلى رمزها في تلك الحالة الرمز ° .

نجد أن تغير الإنثالبي ΔH عند تحول الطور يكون معتمدا اعتمادا ضعيفا على درجة الحرارة. وفي بعض الكتب نجد التسمية "الحرارة الكامنة للانصهار" والمقصود بها هي "حرارة تحول الطور."

تغير الإنثالبي خلال التفاعل الكيميائي

يتغير الإنثالبي خلال التفاعل الكيميائي، ونرمز لتغير الإنثالبي الخاص بتكوين مركب كيميائي من عناصره الأولية بالرمز ΔH_{form} ، حيث f اختصار لكلمة formation. ويعتمد هذا التغير في الإنثالبي على درجة الحرارة اعتمادا ضعيفا.

تعطي قيم ΔH_{form} عادة باعتبار وجود العناصر والمركبات في "حالتها القياسية العادية"، ونسميها عندئذ "الحرارة القياسية للتكوين" ونضيف إليها الرمز ° كالعادة.

ويظهر تغير إنثالبي التكوين $\Delta H°_{form}$ اختلالا عند درجات تحول طور المواد الداخلة في التفاعل أو تحول طور المركبات الناتجة من التفاعل. ونرمز لتغير الإنثالبي الخاص بتفاعل كيميائي بالرمز $\Delta H°_{rx}$.

الفصل الرابع
السعة الحرارية والمسعر الحراري

الحرارة النوعية للمادة

هى كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة بمقدار درجة مئوية واحدة.

ووحداتها في النظام الدولي هي (جول/كيلوجرام/كلفن)، وحدة قياسها هي: جول / (كجم . °م) أو جول / (كجم . كلفن).

وسبب اختلاف الحرارة النوعية من مادة إلى أخرى يعود إلى مدى تراص وترابط ذرات المادة ومن ثم قدرتها على توصيل الحرارة. فعلى سبيل المثال: ذرات الحديد تكون متراصة بشكل نظام بلوري مكعب، وعند تسخينه تنتقل الحرارة بين أجزائه بسرعة وبسهولة وتزداد اهتزازات الذرات وترتفع درجة حرارته التي هي تعبير عن حركة اهتزازات الذرات فيه. أما في حالة الماء فإن جزيئات الماء ليست مترابطة بنفس الشدة حيث توجد في الحالة السائلة ولا هي متراصة بل تتحرك بحرية كبيرة لذلك يكون توصيل الحرارة فيما بينها أضعف وتحتاج إلى قدر أكبر من الحرارة.

فإذا أخذنا كتلتين متساويتين من الماء الزيت وقمنا بتسخين كل منهما لفترة متساوية بنفس اللهب فإننا نلاحظ بعد فترة أن درجة الحرارة الماء تكون أقل بكثير من درجة حرارة الزيت وهذا يعنى أن للماء سعة حرارية أكبر من السعة الحرارية للزيت. ولذلك نقول أن الحرارة النوعية للماء أكبر من الحرارة النوعية للزيت.

تزداد درجة حرارة الماء بمعدل نحو 4180 جول / كيلوجرام بالتسخين حتى تصل إلى 100 درجة مئوية، عندئذ تسود حرارة التبخير وهي كمية الحرارة بالجول

التي يحتاجها 1 كيلوجرام من الماء ليتحول من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية (بخار).

الحرارة النوعية للماء

كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء درجة مئوية واحدة. وهى قيمة ثابتة مقدارها (1 Cal.gm.°C) أو (4.184 J.gm.°C).

فإذا أخذنا كتلتين متساويتين من الماء والزيت وقمنا بتسخينهما لفترة متساوية بنفس اللهب فإننا نلاحظ بعد فترة أن درجة الحرارة الماء تكون أقل بكثير من درجة حرارة الزيت وهذا يعنى أن للماء سعة حرارية أكبر من السعة الحرارية للزيت. ولذلك نقول أن الحرارة النوعية للماء أكبر من الحرارة النوعية للزيت.

وسبب اختلاف الحرارة النوعية من مادة إلى أخرى يعود إلى مدى تراص وترابط ذرات المادة ومن ثم قدرتها على توصيل الحرارة. فلى سبيل المثال: ذرات الحديد تكون متراصة بشكل جيد بحيث عند تسخنه تنتقل الحرارة بين أجزائه بسرعة ومن ثم ترتفع درجة حرارته بسرعة أيضاً، أما في حالة الماء فان جزيئات الماء ليست مترابطة بنفس الشدة ولا هي متراصة بل تتحرك بحرية كبيرة لذلك يكون توصيل الحراة فيما بينها أضعف وتحتاج إلى قدر أكبر من الحرارة.

السعة الحرارية والحرارة النوعية

السعة الحرارية :Heat Capacity هي كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة كمية معينة من المادة درجة مئوية واحدة.

الحرارة النوعية :Specific Heat هي كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة.

س- ما المقصود بأن الحرارة النوعية للماء تساوي 4.18جول/جم.م5 ؟

ج- المقصود بأن الحرارة النوعية للماء تساوي 4.18جول/جم.م5 هو أن الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة 1 جم من الماء درجة مئوية واحدة تساوي 4.18ك/جول.

العلاقة بين الحرارة النوعية وكمية الطاقة المكتسبة أو المفقودة

الحرارة النوعية = كمية الطاقة المكتسبة أو المفقودة = جول/جم.م5

= كتلة الجسم × التغير في درجة الحرارة

ملاحظة هامة

تعتمد الحرارة النوعية للمادة على مقدار الطاقة المكتسبة أو المفقودة، فمثلاً: ترتفع درجة حرارة المادة بشكل أكبر عندما تكون الحرارة النوعية للمادة صغيرة.

مثال:

الحرارة النوعية للرصاص 0.129 جول/جم.م5، بينما الحرارة النوعية للحديد 0.449 جول/جم.م5، فأيٍ منهما يمكن أن ترفع درجة حرارته بشكل أكبر، ولماذا؟

الحل:

الرصاص ترفع درجة حرارته بشكل أكبر؛ لأن الحرارة النوعية للرصاص أقل من الحرارة النوعية للحديد.

السعة الحرارية (C) Heat Capacity

تعنى السعة الحرارية لنظام سعته لامتصاص حرارة وتخزين الطاقة. فعندما يمتص النظام حرارة، فإن جميع جزيئاته وذراته تصبح فى حركة كيناتيكية. وهذه تزيد من طاقته الحركية، مما يتسبب فى ارتفاع درجة حرارة النظام.

فإذا كانت كمية الحرارة الممتصة "q" بواسطة مادة كتلتها "m"، فإن درجة الحرارة ترتفع من "T_1" إلى "T_2". وفى هذه الحالة، فإن السعة الحرارية (C) تعطى بالعلاقة:

$$C = \frac{q}{m(T_2 - T_1)}$$

وتعرف السعة الحرارية (C) للنظام، بأنها: هى كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة وحدة الكتلة من المادة درجة مئوية واحدة. ووحداتها (Cal/°C) أو (J/°C). ويمكن التعبير عنها رياضيا بالعلاقة:

$$C = q/dT$$

أي أنها: "الحرارة الممتصة لوحدة الكتلة والتى تسبب ارتفاع درجة حرارة النظام بمقدار درجة واحدة".

العلاقة بين السعة الحرارية والحرارة النوعية

السعة الحرارية = كمية الطاقة الحرارية(I)

مقدار التغير في درجة الحرارة

الحرارة النوعية = كمية الطاقة الحرارية(II)

كتلة الجسم × مقدار التغير في درجة الحرارة

بالتعويض عن قيمة السعة الحرارية في المعادلة(II)

الحرارة النوعية = السعة الحرارية

كتلة المادة

التفاعلات الكيميائية وحرارة التفاعل

عرفنا سابقاً أن التفاعلات الكيميائية يصاحبها تغيرات حرارية أما امتصاص للطاقة الحرارية أو انبعاثها.

العوامل التي تتوقف عليها التغيرات الحرارية (حرارة التفاعل):

1- طبيعة المواد المتفاعلة والناتجة [حالة المواد] صلبة – سائلة- غازية.

2- كمية الطاقة المختزنة في المادة (المحتوى الحراري).

السعة الحرارية الجزيئية

وفى حالة ما إذا اعتبرنا أن الكتلة "m" تساوى مول واحد، فإن السعة الحرارية تسمى فى هذه الحالة بـ "السعة الحرارية الجزيئية"، والتى تعطى بالعلاقة:

$$C = \frac{q}{T_2 - T_1} = \frac{q}{dT}$$

وتعرف السعة الحرارية الجزيئية (Molar heat capacity) بأنها: "كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من المادة درجة واحدة مئوية".

ووحدات السعة الحرارية الجزيئية هى Cal/mol. °K أو J/mol. °K

السعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت C_V

تعرف بأنها: "كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد درجة واحدة عند حجم ثابت".

من تعريف السعة الحرارية الجزيئية، فإن:

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

وعند ثبوت الحجم، فإن $q = q_v$ ، و $C = C_V$، وبالتالى، فإن:

$$C_V = \frac{q_V}{dT}$$

$$q_v = C_V \, dT$$

وإذا كان التغير يتم من : T_1 إلى T_2، فإن:

$$q_v = C_V \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$q_v = C_V (T_2 - T_1)$$

وحيث إن: $\Delta E = q_v$

فإن: $\Delta E = C_V(T_2 - T_1)$

السعة الحرارية الجزيئية عند ضغط ثابت C_P

تعرف بأنها: "كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد درجة واحدة عند ضغط ثابت".

ومن تعريف السعة الحرارية الجزيئية، فإن:

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

وعند ثبوت الضغط

فإن $q = q_p$، و $C = C_P$

وبالتالى، فإن: $C_P = q_p/dT$

$\therefore \quad q_p = C_P \cdot dT$

وإذا كان التغير يتم من T_1 إلى T_2، فإن:

$$q_p = C_P \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$q_p = C_P (T_2 - T_1)$$

وحيث إن: $\Delta H = q_p$

فإن: $\therefore \Delta H = C_P(T_2 - T_1)$

العلاقة بين السعة الحرارية عند حجم ثابت (C_V) وضغط ثابت (C_P) لغاز مثالى

من تعريف الإنثالبى:

$$H = E + PV$$

وبإجراء التفاضل للعلاقة السابقة، نحصل على:

$$dH = dE + d(PV)$$

وبقسمة طرفى المعادلة السابقة على dT، فإن المعادلة السابقة تؤول إلى:

$$\frac{d(PV)}{dT} + \frac{dE}{dT} = \frac{dH}{dT}$$

وحيث إن:

$$\& \quad C_P = \frac{dE}{dT} \quad C_V = \frac{dH}{dT}$$

فإن:

$$C_P = C_V + \frac{d(PV)}{dT}$$

ولكن، وبالنسبة لمول واحد من غاز مثالى، فإن:

$$PV = RT$$

$$\therefore d(PV) = RdT$$

وبالتعويض عن قيمة d(PV) فى المعادلة السابقة:

$$C_P = C_V + \frac{RdT}{dT}$$

$$\therefore \quad C_P = C_V + R$$

أو

$$C_P - C_V = R$$

وهكذا، فإن الفرق بين السعة الحرارية الجزيئية لغاز مثالى عند ضغط ثابت (C_P) وعند حجم ثابت (C_V) يساوى مقدار ثابت وهو (R)؛ الثابت العام للغازات.

مثال

ثلاث جزيئات من غاز مثالى، وعند ضغط (10 atm) ، ودرجة حرارة (0°C) ، كانت السعة الحرارية لها عند حجم ثابت هى (C_V = 5 Cal/deg mol)، فإذا تغير كل من الضغط ودرجة الحرارة ليصبحا (20 atm) و(50°C). أحسب ΔE وΔH لهذا التغير.

الحل:

السعة الحرارية عند حجم ثابت (C_V) تعطى بالعلاقة التالية:

$$C_V = \frac{\Delta E}{dt}$$

$$\Delta E = C_V \, dT$$

وبالنسبة لغاز مكون من (n) جزئ، فإن

$$\Delta E = nC_V dT$$

ومن المعطيات، نجد أن:

$C_V = 5$, $P_1 = 10$ atm, $P_2 = 20$ atm, $T_1 = 0 + 273 = 273°K$

$T_2 = 50 + 273 = 323°K$

وبالتعويض عن القيم السابقة فى المعادلة المعطاة:

$$\Delta E = n \, C_V dT$$

$$\Delta E = 3 \times 5 \, (323 - 273) = 3 \times 5 \times 50$$

$\Delta E = 750$ Cal

كذلك، نجد أن السعة الحرارية عند ضغط ثابت (C_P)، تعطى بالعلاقة:

$$C_P = \frac{\Delta H}{dT}$$

(وبفرض أن n عدد جزيئات الغاز)

$$\Delta H = nC_P dT$$

ولكن

$$C_P = C_V + R$$

$$\therefore \quad \Delta H = n(C_V + R)dT$$

$$\Delta H = n(C_V + R)\,(T_2 - T_1)$$

وبالتعويض عن القيم فى المعادلة السابقة، نجد أن:

$$\Delta H = 3(5 + 1.987)\,(323 - 273)$$

$$\Delta H = 3(6.987)\ 50$$

$$\Delta H = 1048.05 \text{ Cal}$$

مثال:

أحسب كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة (213.5) جم من الماء من (25°C) إلى (100°C)، علما بأن السعة الحرارية للماء هى (C=18 .Cal/mol.°K)

الحل:

ترتبط السعة الحرارية مع كمية الحرارة الممتصة بالعلاقة:

$$C = \frac{q}{T_2 - T_1}$$

ومن المعطيات، نجد أن:

$T_1 = 25 + 273 = 298\ ^\circ K$

$T_2 = 100 + 273 = 373^\circ K,\ C = 18\ Cal/mol.^\circ K,\ q = ?$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{213.5}{18}$$

وبالتعويض عن القيم السابقة فى المعادلة التالية:

$$q = nC\ (T_2 - T_1)$$

$$q = \frac{213.5}{18} \times 18 \times (373 - 298)$$

$$q = 213.5 \times 75$$

$$q = 16012.5\ Cal$$

مثال

أحسب ΔE وq و W بالنسبة لتحول (1 mol) من ماء إلى بخار عند 100°C وضغط قدره 1 atm، علما بأن الحرارة الكامنة للتبخير هى (9720 Cal).

الحل:

من المعطيات، نجد أن: الحرارة الكامنة للتبخير = q

$$\therefore \quad q = 9720\ Cal$$

ويمكن تعيين الشغل المبذول (W)، باستخدام العلاقة:

$$W = P\Delta V = P(V_2 - V_1)$$

ولكن:

V_1 = حجم واحد مول من الماء السائل = $18\ cm^3$

V_2 = حجم واحد مول من البخار = $\frac{373}{273} \times 22400 = 30600\ cm^3$

$P = 1\ atm$

وبالتعويض عن القيم السابقة فى المعادلة المعطاة:

$W = 1(30600 - 18) = 30582\ cm^3.atm$

$W = 740\ Cal$

ويمكن تعيين قيمة ΔE، باستخدام العلاقة:

$$\Delta E = q - W$$

$$\Delta E = 9720 - 740$$

$$\Delta E = 8980\ Cal$$

المسعر الحرارى

هو جهاز خاص يستخدم لتعيين التغيرات الحرارية (كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة) المصاحبة للتفاعلات والتغيرات الكيميائية عن طريق قياس التغيرات فى درجة حرارة النظام.

ويتحدد نوع المسعر الحرارى المطلوب استخدامه تبعا لنوع التفاعل الكيميائى المدروس؛ بمعنى ما إذا كان التفاعل يتم عند ضغط ثابت أم يتم عند حجم ثابت. فمثلا، نجد أن "مسعر القنبلة" (Bomb Calorimeter) يستخدم لتعيين الحرارة المنطلقة فى أثناء عمليات الاحتراق.

أنواع المساعر الحرارية Types of Calorimeter

هنالك أنواع مختلفة من المساعر، وتصنف حسب الغرض الذي تستخدم من أجله إلى الانواع الاتية:

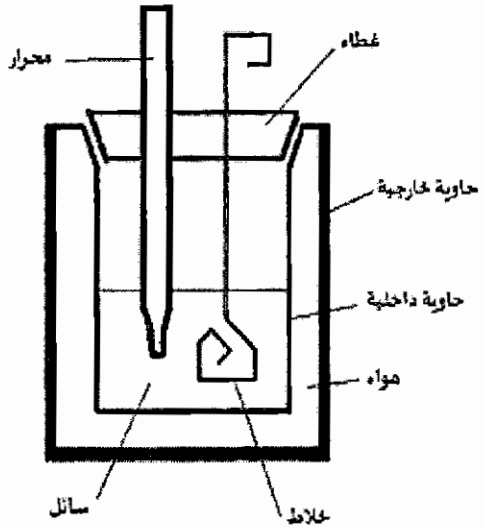
1- مسعر تغير درجة الحرارة

يكون المسعر معزولا عن الوسط المحيط. ويمكن إجراء التبادل الحراري باستخدام سائل (في المسعر السائلي) أو باستخدام معدن (في مسعر معدني). وتلك

المسعرات هي أكثر المسعرات استخداما في المعامل الكيميائية. بإتقان العمل به يمكن التوصل إلى دقة قياس تصل إلى 0,01 %. تستخدم هذه المسعرات عندما يستغرق التبادل الحراري 20 دقيقة على الأكثر.

2- مسعر سائلي

يتكون المسعر الذي يعمل بسائل من وعاء داخل وعاء من النحاس ويملأ الفراغ بينهما بالماء ويعمل على الاحتفاظ بدرجة حرارة ثابتة داخل المسعر. الوعاء الداخلي مصنوع من النحاس الرقيق ويستند على الوعاء الخارجي على عوازل حرارية. ويستخدم الماء كسائل للمسعر، كما يمكن استخدام سوائل أخرى. وعن طريق أداة للتقليب يمكن تسريع عملية الانتقال الحراري .ويقاس التغير الحادث في درجة الحرارة بواسطة ترمومتر (شكل 1-4).



شكل (1-4): رسم تخطيطي لمسعر سائلي.

وهنالك نوع آخر من المساعر المايكروية يدعى "مسعر الجريان المستمر" (Continuous Flow Calorimeter)، حيث يتم قياس حرارة التفاعل بهذه النوع من المساعر، وذلك بالسماح لمحلولي التفاعل المتوازنين حرارياً بالمرور خلال أنبوبتين

من البلاتين، وبعدها يتم جمع المحلولين بتجويف المزج وعندها يتم قياس التغير بدرجة الحرارة عند انتهاء التفاعل.

3- مسعر درجة الحرارة الثابتة

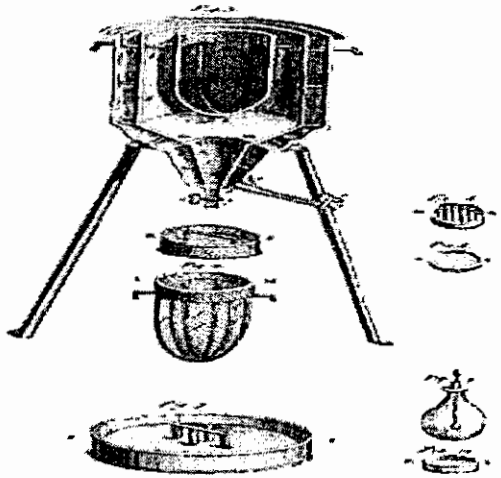
في تلك المسعرات تعين كمية الحرارة الناتجة من مواد معينة يحدث فيها تحول طوري .ويحتفظ بدرجة الحرارة أثناء هذا التحول ثابتة. وتسمى تلك المسعرات أيضا مسعرات تحول الطور .وتستخدم عندما يكون التحول الطوري بطيئا ، وقد يستغرق عدة ساعات.

4- مسعر أديباتي

في هذا النوع من المسعرات يحتفظ بفرق درجة الحرارة بين سائل المسعر وسائل الوعاء الخارجي ثابتا عن طريق التسخين أو التبريد بالمعدل الجاري. ويجب أن يسير التسخين أو التبريد بنفس السرعة للاختفاظ بفرق درجتي الحرارة ثابتا. ويتحقق ذلك عندما يكون إنتاج الحرارة في المسعر بطيئا بين (20- 60) دقيقة.

5- مسعر الثلج

مسعر تاريخي يعمل بالثلج. ابتكر عام 1782 بواسطة كل من أنتوان لافوازيه وبيير لابلاس (شكل 2-4). يعتبر القياس عند درجة الصفر المئوي في هذا المسعر من أدق المسعرات. وتعمل كمية الحرارة الناتجة من تفاعل كيميائي مثلا على صهر كمية من الثلج. ونظرا لأن حرارة الانصهار للماء معروفة فيمكن من كمية الماء المتكون من الثلج حساب الحرارة الناتجة. ابتكر "لافوازييه" هذا النوع من المسعرات عام 1782. وهو يتكون من وعاء داخلي بشكل القمع ويحيطة وعاء آخر خارجي.



شكل (2-4): مسعر الثلج

للتجهيز لعملية القياس، يملأ الفراغ بين الوعائين بالماء المقطر، ويملأ الوعاء الخارجي بمخلوط من ثلج، بحيث تتكون طبقة ثلجية على جدران الوعاء الداخلي. ثم يزال مخلوط الثلج والماء الذي لم يتجمد ويصبح المسعر عند نقطة انصهار الثلج. ثم توضع العينة المراد تعيين كمية حرارتها في الوعاء الداخلي ويغلق غطاء المسعر. فيسيل الماء الناتج من انصهار الثلج من صنبور في قاع الوعاء الداخلي بالمقدار المتناسب مع الحرارة الناتجة ويقاس حجمه.

بمعرفة كمية الماء الناتجة بالجرام وحرارة انصهار الثلج يمكن حساب كمية الحرارة الناتجة من العينة، طبقا للمعادلة المذكورة أعلاه.

6- مسعر التكثيف

يسمى هذا المسعر أيضا "المسعر البخاري" ويستخدم لتعيين الحرارة النوعية لمادة بين 100 - 20 درجة مئوية ويستخدم البخار للتكثيف.

يعلق الجسم المراد قياسه على ميزان حساس بواسطة سلك رفيع ويكون داخل المسعر. ثم يسمح لبخار الماء بالمرور عليه فيتكثف جزء من بخار الماء عليه

الذي كان أولا باردا، حتى تصل درجة حرارة الجسم إلى درجة حرارة البخار .يكتسب الجسم من البخار كمية حرارة قدرها $\Delta Q=r\cdot m$، حيث ΔQ: كمية الحرارة، r: حرارة التكثف (تساوي حرارة غليان الماء)، m : كتلة البخار المتكثف على الجسم.

ولعدم السماح بتساقط الماء المتكثف من على الجسم يمكن جمعها في بوتقة رقيقة من البلاتين أسفله.

ويمكن بتلك الطريقة تعيين الحرارة النوعية لمادة بدقة عالية.

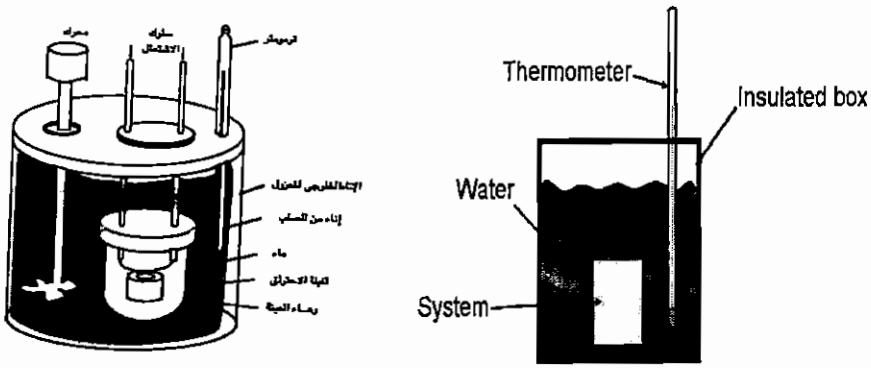
تركيب المسعر

ويتكون المسعر الحرارى عادة – كما هو موضح بالشكل – من إناء خارجى معزول عزلا حراريا جيدا وتاما؛ حتى يمنع تسرب الحرارة من داخل أو خارج هذا الإناء. وتوضع فى هذا الإناء الخارجى كتلة معلومة من الماء؛ يغمر فيه الوعاء الذى سيتم إجراء التفاعل بداخله.

ويتم إجراء التفاعل باستخدام كميات معلومة من المواد المتفاعلة، حيث ترتفع درجة حرارة المسعر ومحتوياته من الماء نتيجة انطلاق كمية من الحرارة من التفاعل الكيميائى. ويمكن حساب كمية الحرارة "q" المنطلقة من التفاعل بقياس الارتفاع فى درجة حرارة النظام، وبمعلومية كتلة الماء وحرارته النوعية.

الرسم التخطيطي للمسعر التقليدي (الشكل 3–4) حيث أن المسعر محاط بوعاء خارجي مصنوع من مواد تضمن عزلا تاما عن المحيط الخارجي لضمان عدم تسرب الحرارة من والى النظام. يملا الوعاء بالماء، لضمان اكبر عزل عن المحيط (يستخدم الماء عادة في المساعر وذلك لان سعته الحرارية النوعية عالية، وهذا يعني قدرة الماء على حفظ كمية كبيرة من الحرارة دون حصول تغير كبير في درجة الحرارة، ويعني هذا ايضا قدرة الماء على اطلاق كمية كبيرة من الحرارة دون حصول تغير كبير في درجة الحرارة). يتم تحريك الماء باستمرار ويتم قياس الفرق

بين درجتي الحرارة قبل وبعد إجراء التفاعل بواسطة محرار مثبت داخل الماء. يتم معايرة الجهاز باجراء تفاعل معلوم درجة الحرارة.



شكل 3-4 رسم تخطيطي للمسعر التقليدي (المسعر الحرارى؛ مسعر القنبلة)

قياس الحرارة المنطلقة في تفاعل احتراق مادة باستخدام مسعر القنبلة

توضح التجربة التالية طريقة تعيين وحساب الحرارة المنطلقة فى تفاعل كيميائى (احتراق مادة، مثلا) باستخدام مسعر القنبلة

<u>خطوات التجربة</u>

1- توزن كمية قليلة من المادة المراد قياس حرارة احتراقها، وتوضع فى وعاء التفاعل داخل المسعر؛ حيث يملأ هذا الوعاء بغاز الأكسجين تحت ضغط عال، كما هو موضح بالشكل.

2- يغمر وعاء التفاعل فى الإناء المعزول الذى يحتوى على كمية معلومة من الماء. يستخدم مقلب (stirrer) لجعل درجة حرارة الماء متجانسة، ويتم تعيين درجة الحرارة الابتدائية لمحتويات المسعر، ولتكن "t_1".

3- تبدأ عملية الاحتراق بالتسخين الكهربى للمادة (عن طريق سلك كهربى مغموس فى المادة).

4- الحرارة المنطلقة من الاحتراق تؤخذ بالمسعر ومشتملاته، وتسبب زيادة فى درجة الحرارة، وتصبح درجة الحرارة النهائية هى "t_2".

5- يمتص الماء والمسعر الحرارة المنطلقة، وتكون السعة الحرارية الكلية للمسعر ومشتملاته هى "C_{total}"، وتحسب طبقا للمعادلة التالية:

$$C_{calorimeter} + C_{H_2On} = C_{total}$$

السعة الحرارية الكلية= السعة الحرارية للمسعر + السعة الحرارية للماء

- السعة الحرارية للماء C_{H_2O}، تحسب من كتلة الماء المستخدم (m_{H_2O})، والحرارة النوعية للماء $(\overline{C}_{H_2O})$.

$$C_{H_2O} = m_{H_2O} \times \overline{C}_{(H_2O)}$$

- السعة الحرارية للمسعر، تعين بالتجربة؛ وتتضمن الطريقة قياس الزيادة فى حرارة المسعر بعد استخدام كمية حرارة معروفة لتسخينه (الحرارة المستخدمة لهذا الغرض تأتى إما من تفاعل تنطلق منه كمية حرارة معلومة فى المسعر، أو باستخدام كمية من الطاقة الكهربية المقاسة لتسخينه).

6- تحسب كمية الحرارة المنطلقة من التفاعل (q) بمعلومية السعة الحرارية الكلية للمسعر (C_{total})، والزيادة فى درجة الحرارة (ΔT)، وذلك باستخدام العلاقة:

$$q = C_{total}\ \Delta T = C_{total}\ (t_2 - t_1)$$

العلاقة بين حرارة التفاعل والمحتوي الحراري

الحرارة الممتصة أو المنطلقة في أي تفاعل يتم عند ضغط ثابت، ما هي إلا الفرق بين مجموع المحتوي الحراري للنواتج ومجموع المحتوي الحراري للمتفاعلات:

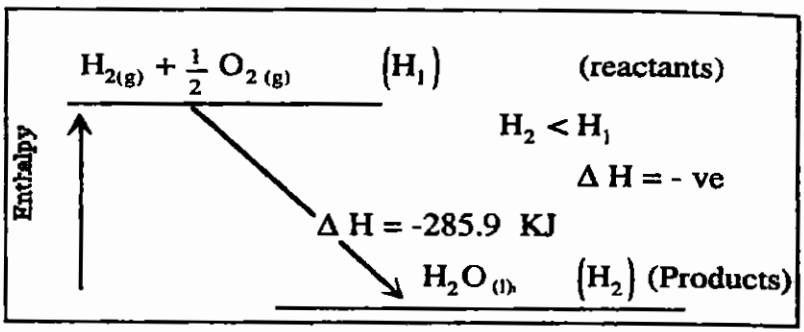
$$\Delta H = H_{products} - H_{reactants}$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = q_p$$

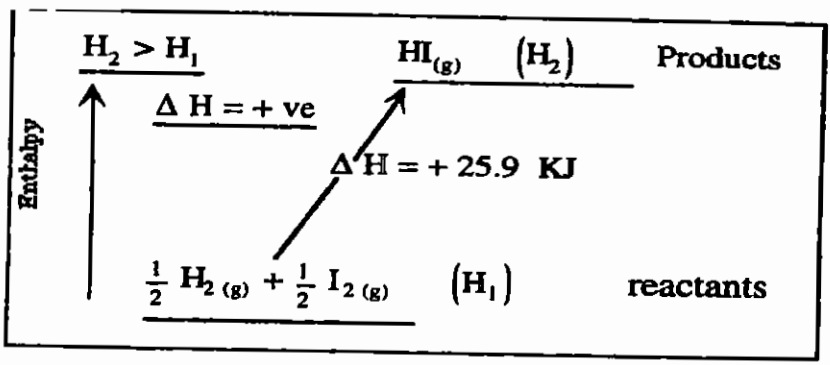
حيث H_1 الإنثالبي للمواد المتفاعلة و H_2 الإنثالبي للمواد الناتجة.

وفي حالة التفاعلات التي تنطلق منها حرارة، يكون المحتوي الحراري (الإنثالبي) للنواتج أقل منه للمتفاعلات، وبالتالي تكون ΔE ذات قيمة سالبة.

أما في حالة التفاعلات التي تمتص حرارة، يكون المحتوي الحراري (الإنثالبي) للنواتج أكبر منه للمتفاعلات، وبالتالي تكون ΔE ذات قيمة موجبة. وفي هذه الحالة، وللانتقال من المتفاعلات إلي النواتج، لابد من إضافة حرارة إلي المتفاعلات، كما هو موضح بالشكلين التاليين (4-4) ، (4-5).



شكل (4-4): رسم توضيحى لإنثالبى التفاعل الطارد للحرارة(ΔH = -ve & $H_2 < H_1$)



شكل (4-5): رسم توضيحى لإنثالبى التفاعل الماص للحرارة(ΔH = +ve & $H_2 < H_1$)

الإنثالبى (المحتوى الحرارى) "H"

الانثالبي دالة تستخدم في حالة التفاعلات التي تتم عند ضغط ثابت، ويرمز لها بالرمز (H). يمكن أعتبار التفاعلات التي تتم في آنية مفتوحة أنها تفاعلات تتم عند ضغط ثابت، حيث أنها معرضة للضغط الجوي والضغط الجوي ثابت.

ويمكن تعريف الانثالبي بأنه "كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة والتي تصاحب حدوث التفاعل الكيميائى، والذى يتم عند ضغط ثابت".

التغير في الإنثالبي

التغير في الانثالبي (ΔH) هو الفرق بين الانثالبي في الحالة النهائية والانثالبي في الحالة الأبتدائية، حيث:

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

ويتم – عادة – قياس التغير فى الإنثالبى (ΔH) عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة.

والتغير فى الإنثالبى لأى عنصر فى حالته القياسية يساوى "الصفر".

وكما ذكرنا من قبل، فإن كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة عند ثبوت الضغط تساوى التغير فى الإنثالبى. وفى حالة التفاعلات الكيميائية التى تتم فى المعامل فى آنية مفتوحة، فإنها تكون معرضة للضغط الجوى الثابت، وبالتالى فهى تفاعلات تتم عند ضغط ثابت. وفى هذه الحالة، تكون كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة مساوية للتغير فى الإنثالبى.

الفصل الخامس
العوامل المؤثرة علي حرارة التفاعل

مقدمة

يعتمد التغير الحرارى المصاحب للتفاعل الكيميائى، على عدة عوامل، منها: نوع التفاعل، والظروف التى يتم عندها التفاعل، وكمية المواد المتفاعلة، والسعة الحرارية، ودرجة الحرارة، وغيرها.

أثر الحالة الفيزيائية لكل من المواد المتفاعلة والناتجة علي حرارة التفاعل

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

ويمكن توضيح ذلك، بالمثال التالى:

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

$$H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)}, \quad \Delta H = -58.0 \text{ K Cal.}$$

$$H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(\ell)}, \quad \Delta H = -68.0 \text{ K Cal.}$$

حيث استهلك الفرق بينهما (10 KCal) فى تحويل الماء المتكون من حالته السائلة إلى الحالة الغازية.

كذلك، تختلف حرارة احتراق الكبريت المعينى عن حرارة احتراق الكبريت المنشورى، والفرق بينهما عبارة عن حرارة تحويل الكبريت المعينى إلى المنشورى، أو العكس.

أثر كمية المواد المتفاعلة علي حرارة التفاعل

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

ويمكن توضيح ذلك، بالمثال التالى:

عند احتراق (2) مول من الهيدروجين، فإنه تنطلق كمية حرارة قدرها (68.32 Cal)، طبقا للمعادلة:

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(\ell)},\ \Delta H = -68.32\ Cal.$$

أما عند احتراق (4) مول من الهيدروجين (ضعف الكمية السابقة)، فإنه تنطلق كمية حرارة قدرها (136.64 Cal)، طبقا للمعادلة:

$$4H_{2(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow 4H_2O_{(\ell)},\qquad \Delta H = -136.64\ Cal.$$

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

أثر الظروف التى يحدث عندها التفاعل علي حرارة التفاعل

يقصد هنا بالظروف، ما إذا كان التفاعل يحدث ويتم عند حجم ثابت أو ضغط ثابت. وهذا العامل له أهمية كبيرة فى حالة التفاعلات التى تشتمل على غازات.

ففى التجارب العملية التى تجرى تحت ضغط ثابت، قد يكون التفاعل فى إناء مفتوح معرض للضغط الجوى (وهو ضغط ثابت)، أو يحدث التفاعل فى إناء يبقى عليه الضغط الخارجى ثابتا. وفى حالة مثل هذه التفاعلات، وبالإضافة إلى التغير فى الطاقة الداخلية لمحتويات النظام، فإنه يحدث أيضا شغل نتيجة تمدد النظام أو انكماشه.

وبالتالى، فإن التغير الحرارة لتفاعل يتم عند ضغط يعزى للفرق فى المحتوى الحرارى (ΔH) بين نواتج التفاعل والمواد المتفاعلة. بينما يعزى التغير الحرارى لتفاعل يتم عند حجم ثابت إلى الفرق بين مجموع الطاقات الداخلية لنواتج التفاعل ومجموع الطاقات الداخلية للمواد المتفاعلة.

ومما سبق، فإن حرارة التفاعل عند ضغط ثابت (q_p)، تعطى بالعلاقة:

$$q_p = \Delta H = H_2 - H_1$$

كذلك، فإن حرارة التفاعل عند حجم ثابت (q_v)، تعطى بالعلاقة:

$$q_v = \Delta E = E_2 - E_1$$

والعلاقة بين حراراتى التفاعل عند حجم ثابت وضغط ثابت، تحددها المعادلة:

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

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

وبالنسبة للتفاعلات التى تشتمل على مواد صلبة أو سائلة فقط، فإن التغير فى الحجم الذى يصاحب تلك التفاعلات، يكون عادة بسيطا جدا لدرجة أنه يمكن إهماله؛ أى إن: $\Delta V = 0$ (ما لم يكن الضغط كبيرا جدا). وحينئذ فإن: $P\Delta V = 0$، وعليه لايكون هناك شغل مبذول، وتؤول المعادلة السابقة إلى:

$$\Delta H = \Delta E$$

أما بالنسبة للتفاعلات التى تشتمل على غازات، فإنه فى هذه الحالة يكون التغير فى الحجم كبيرا ولايمكن إهماله. ويمكن حينئذ حساب المقدار ($\Delta H - \Delta E$)، بفرض أن الغاز مثالى، حيث يمكن استخدام العلاقة:

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

حيث إن "Δn" تمثل التغير فى أعداد الجزيئات؛ فهى تساوى الفرق بين أعداد جزيئات المواد الناتجة (فى الحالة الغازية)، وأعداد جزيئات المواد المتفاعلة (فى الحالة الغازية).

$n_2 > n_1$	؛ أى أن :	Δn = موجبة، فإن:	$\Delta E < \Delta H$
$n_2 < n_1$	؛ أى أن :	Δn = موجبة، فإن :	$\Delta E > \Delta H$
$n_2 = n_1$	؛ أى أن :	Δn = موجبة، فإن :	$\Delta E = \Delta H$

أثر الحرارة النوعية أو السعة الحرارية للمواد علي حرارة التفاعل

بالنسبة للتفاعلات التى يصاحبها امتصاص حرارة، على سبيل المثال، فلايقتصر دور الحرارة الممتصة على إحداث التغيرات الفيزيائية والكيميائية فقط، بل تشارك فى رفع درجات الحرارة أيضا.

وكما ذكرنا سابقا، فإن الحرارة النوعية لمادة، تعرف بأنها: "كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة". وحيث إن الحسابات الكيميائية تجرى غالبا على أساس الأوزان الجزيئية الجرامية، فمن الملائم استعمال "السعة الحرارية الجزيئية"؛ التى تعرف بأنها: "كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جزئ جرامى واحد من المادة درجة مئوية واحدة عند درجة الحرارة المعطاة". ووحدة السعة الحرارية هى (سعر/جزئ جرامى.درجة– Cal/mol.°K).

ويمكن التعبير عن السعة الحرارية، كما يلى:

$$C = q/dT$$

ويمكن تعيين السعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت أو ضغط ثابت. ويعبر عن السعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت (C_v) رياضيا كما يلى:

$$C_v = q_v/dT = \Delta E / dT$$

أما السعة الحرارية الجزيئية عند ضغط ثابت (C_p) فيعبر عنها:

$$C_p = q_p/dT = \Delta H / dT$$

ولاتحوى السعة الحرارية عند الحجم الثابت "C_v" إلا الحرارة الممتصة فى زيادة الطاقة الداخلية. أما السعة الحرارية عند الضغط الثابت (C_p)، فهى أكبر من

(C_v)؛ لأنها تحوى بالإضافة إلى هذه الحرارة مقدار الشغل المبذول فى التمدد. وبالتالى، فإن السعة الحرارية عند ضغط ثابت (C_p) أكبر منها عند الحجم الثابت (C_v)، بمقدار كمية الشغل المبذول فى التمدد، عندما ترتفع درجة الحرارة بمقدار درجة مئوية واحدة. وبعبارة أخرى، فإنه عند الضغط الثابت، فإنه يلزم لرفع درجة حرارة كتلة معينة من المادة، كمية من الحرارة أكبر من تلك التى تلزم عند الحجم الثابت.

والعلاقة التى تربط بينهما، فى حالة الغاز المثالى، هى:

$$C_p - C_v = R$$

أى إن السعة الحرارية لمول واحد من غاز مثالى عند ضغط ثابت تكون أكبر منها عند حجم ثابت، بمقدار (R)؛ وهو الثابت العام للغازات؛ أى بمقدار: (1.987 Cal).

وعلاوة على ذلك، فإن الشغل "W" الذى يبذله مول واحد من غاز، عندما يتمدد من الحجم (V_1) إلى الحجم (V_2)، عندما تتغير الحرارة من (T_1) إلى (T_2)، يتحدد من العلاقة:

$$W = P\Delta V = P(V_2 - V_1)$$

أو

$$W = R\Delta T = R(T_2 - T_1)$$

وعند رفع درجة الحرارة بمقدار درجة مئوية واحدة، فإن:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 1$$

وبذلك، فإن:

$$W = R = 1.987 \text{ Cal.} \quad \therefore$$

وبمعلومية أن (C_v) للغازات الأحادية الذرية تساوى 2.98، وحيث إن، (C_p) و (C_v) تربطهما العلاقة:

$$C_p = C_v + R$$

$$C_p = 2.980 + 1.987$$

$$C_p = 4.967$$

وحيث إن:

$$C_p/C_v = \gamma$$

$$\therefore \quad \gamma = C_p/C_v$$

$$\gamma = 4.967/2.980$$

$$\gamma = 1.67$$

ولقد وجد عمليا أنه بالنسبة للغازات الأحادية الذرية (الغازات الخاملة)، أن:

$$\gamma = 1.67$$

أثر درجة الحرارة على حرارة التفاعل (معادلة كيرشوف)

لدراسة تأثير درجة الحرارة على حرارة تفاعل ما، فإنه يمكن إجراء تفاعل، تتحول فيه المواد المتفاعلة عند درجة حرارة (T_2) فى الحالة: $A \rightarrow B$، بإحدى طريقين:

الطريق الأول: Path I

تسخن المواد المتفاعلة من درجة الحرارة T_1، إلى T_2، ثم تخلط المواد المتفاعلة عند درجة الحرارة؛ لتتفاعل وتعطى نواتج عند هذه الدرجة T_2.

وحينئذ، فإن قيمة التغير فى المحتوى الحرارى (ΔH)، فى اتجاه الطريق الأول، تساوى كمية الحرارة التى اكتسبتها المواد المتفاعلة، بالإضافة إلى التغير فى المحتوى الحرارى (ΔH_2)؛ نتيجة تفاعل تلك المواد مع بعضها.

وبالتالى، فإن:

$$\Delta H \text{ (Path I)} = C_{p(\text{reactants})} (T_2 - T_1) + \Delta H_2$$

الطريق الثانى: Path II

يسمح للمواد المتفاعلة بأن تتفاعل، وهى عند درجة الحرارة T_1، فيحدث تغير حرارى قدره "ΔH". ثم بعد ذلك تسخن المواد الناتجة من التفاعل من درجة الحرارة (T_1) إلى (T_2)، فتكتسب المواد الناتجة كمية من الحرارة قدرها:

$$C_{\text{products}}(T_2 - T_1)$$

وبالتالى، يكون التغير الكلى فى المحتوى الحرارى (الإنثالبى) الحادث بهذا الطريق، هو:

$$\Delta H \text{ (Path II)} = \Delta H_1 + C_{p(\text{products})} (T_2 - T_1)$$

وطبقا لقانون بقاء الطاقة، وكذلك قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت، فلابد أن تكون قيمتا "ΔH" الناتجة عن الطريقين متساوية؛ حيث أن المواد الأولية والنهائية هى نفسها فى كلا الطريقين. أى إن:

$$\Delta H \text{ (Path I)} = \Delta H \text{ (Path II)}$$

$$C_{p(\text{reactants})} (T_2 - T_1) + \Delta H_2 = \Delta H_1 + C_{p(\text{products})} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + [C_{p(\text{products})} - C_{p(\text{reactants})}] (T_2 - T_1) \quad \therefore$$

وتعرف المعادلة السابقة بـ "معادلة كيرشوف".

حيث إن: ΔH_1 و ΔH_2، هما حرارة التفاعل أو التغير فى المحتوى الحرارى عند درجتى T_1 و T_2، على الترتيب.

$C_{p(\text{prod.})}$: هى السعة الحرارية للمواد الناتجة

$C_{p(\text{react.})}$: هى السعة الحرارية للمواد المتفاعلة

ويمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية:

$$= \Delta C_p \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{T_2 - T_1}$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \; dT \quad \Delta H_2 - \Delta H_1 \qquad \therefore$$

ويمكن وضح المعادلة السابقة على الصورة التالية:

$$= \Delta C_p \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_p$$

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

وعند حجم ثابت، نجد أن:

$$= \Delta C_v \left[\frac{\partial(\Delta E)}{\partial T} \right]_v$$

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

الفصل السادس
قوانين الكيمياء الحرارية

مقدمة

هناك مجموعة من القوانين المختلفة التي تعتبر أساسا مهما عند دراسة الكيمياء الحرارية. ومن أهم هذه القوانين، قانون لافوازييه – لابلاس، وقانون هيس للحاصل الحراري الثابت.

وسوف نتناول دراسة هذين القانونين بشيء من التفصيل في السطور التالية:

قانون لافوازييه – لابلاس La Voisier–La Place Law

ينص القانون على أن: "كمية الحرارة اللازمة لتفكك مركب معين إلى عناصره الأولية المكونة له تساوى عدديا كمية الحرارة المنطلقة عند تكوين ذلك المركب من عناصره الأولية".

مثال ذلك: كمية الحرارة المنطلقة عند تكون غاز ثانى أكسيد الكربون من عناصره الأولية تساوى عدديا كمية الحرارة الممتصة اللازمة ليتفكك غاز ثانى أكسيد الكربون إلى عناصره الأولية مرة أخرى.

$$CO_{2(g)} \longrightarrow C_s + O_{2(g)}, \qquad \Delta H = 94.0 \text{ Kcal}$$

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}, \qquad \Delta H = -94.0 \text{ KCal}$$

قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت Hess`s Law of Constant Heat Sum

من الثابت، أن التغيرات الحرارية فى التفاعلات الكيميائية تكافئ الفرق فى الطاقات الداخلية (ΔE) أو المحتويات الحرارية (ΔH) للنواتج والمتفاعلات، معتمدا على ما إذا كان التفاعل يدرس عند حجم ثابت أو ضغط ثابت.

وحيث إن كلا من ΔE و ΔH تعتبر دوال فى حالة النظام، فإن الحرارة المنطلقة أو الممتصة للتفاعل لاتعتمد على المسار الذى يسرى فيه التفاعل، وإنما تعتمد فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام. وهذا المفهوم يعرف بـ "قانون هيس".

وتعتمد العديد من الحسابات الكيميائية على قانون وضعه العالم الألماني هس (Hess) عام 1840. وهذا القانون يؤكد على أن قيمة حرارة التفاعل (التغير في المحتوى الحراري، أو التغير في الإنثالبي القياسي لتكوين مركب)؛ أي تفاعل كيميائي تحت ضغط ثابت يساوي كمية ثابتة سواء تم التفاعل في خطوة واحدة أو عدة خطوات. وهذا يعني أن حرارة التفاعل تعتمد فقط على خواص المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل، أي على الحالتين الابتدائية والنهائية للتفاعل ولا تتأثر بالطريق الذي يسلكه التفاعل.

وتتضح أهمية هذا القانون في إمكانية حساب حرارة التفاعل وذلك أيضا للتفاعلات التي لايمكن قياسها بطرق تجريبية بسبب حدوثها ببطئ شديد بحيث تتعذر دراستها أو أن تحدث تفاعلات جانبية تنتج موادا غير مرغوب فيها بجانب المواد المطلوبة . ويمكن صياغة هذه الحقيقة، علي النحو التالي:

"التغير في الإنثالبي ΔH الحادث أثناء احدى العمليات التامة هو مجموع تغيرات الإنثالبي لجميع الخطوات المتتالية للعملية"

ونستنتج من هذا القانون أن إنثالبي التفاعل لا يتغير بتغير مسار التفاعل وإنما يعتمد فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للتفاعل .

ويمكن صياغة قانون هيس علي النحو التالي: "عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة، فإن التغير فى الإنثالبى (ΔH) لأى تفاعل كيميائى مقدار ثابت، سواء تم هذا التفاعل فى خطوة واحدة أو مجموعة من الخطوات، بشرط أن تكون المواد المتفاعلة والناتجة هى نفسها فى كل حالة".

و بصيغة أخرى

"إذا كان هناك تغيرا كيميائيا، يمكن أن يحدث بطريقتين أو أكثر، وفى خطوة واحدة أو أكثر، فإن التغير الحرارى (التغير فى الإنثالبى) يكون هو نفسه، بشرط أن تكون المواد الأولية والنهائية هى نفسها فى كل حالة".

الصيغة الرياضية

يسهل لنا قانون هيس حساب تغير الإنثالبي (ΔH) خلال التفاعل في حالة عدم إمكانية قياسها عمليا مباشرة. ونقوم بحسابها بعدة عمليات حسابية بسيطة مع استخدام معادلة التفاعل المعنية، ونستخدم أيضا بعض القيم للإنثالبي المعروفة والتي عينت من قبل .

وبناء علي ما سبق، يمكن تجزئة تفاعل تام، مثل احتراق الجرافيت (كربون) للحصول على ثاني أكسيد الكربون. ويقول قانون هيس أن التغير الإنثالبي الكلي للتفاعل يكون مساويا لتغيرات الإنثالبي لكل خطوة من خطوات التفاعل. أي أن ΔH لإحدى خطوات التفاعل يمكن حسابها عن طريق معرفة الفرق في حرارة التكوين لمركب كيميائي (ناتج) وحرارة التكوين للمواد الداخلة في التفاعل :

$$\Delta H^{\circ}_{reaction} = \sum \Delta H^{\circ}_{products} - \sum \Delta^{\circ}_{Hreactants}$$

حيث العلامة $^{\circ}$ تعني القيم في الظروف القياسية للمواد.

مفهوم قانون هيس للحاصل الحراري الثابت

يمكن تحضير محلول كلوريد الأمونيوم $NH_4Cl_{(aq)}$، من غاز النوشادر $NH_{3(g)}$ وغاز كلوريد الهيدروجين $HCl_{(g)}$، بإحدى الطريقتين التاليتين:

الطريقة الأولى: تتم فى خطوتين

$$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \longrightarrow NH_4Cl_{(s)},\ \Delta H_1$$

$$NH_4Cl_{(s)} + aq \longrightarrow NH_4Cl_{(aq)},\ \Delta H_2$$

وبجمع المعادلتين، نحصل على:

$$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} + aq \longrightarrow NH_4Cl_{(aq)},\ (\Delta H_1 + \Delta H_2)$$

أى إن التغير الحرارى فى هذه الطريقة هو $(\Delta H_1 + \Delta H_2)$.

الطريقة الثانية (تتم فى ثلاث خطوات)

$$NH_{3(g)} + aq \longrightarrow NH_{3(aq)},\ \Delta H_3$$

$$HCl_{(g)} + aq \longrightarrow HCl_{(aq)},\ \Delta H_4$$

$$NH_{3(aq)} + HCl_{(aq)} \longrightarrow NH_4Cl_{(aq)},\ (\Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5)$$

وبجمع المعادلات السابقة الثلاث، نحصل على:

$$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} + aq \longrightarrow NH_4Cl_{(aq)},\ (\Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5)$$

أى إن التغير الحرارى فى هذه الطريقة هو $(\Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5)$. وحيث إن المواد المتفاعلة والناتجة هى نفسها فى الطريقتين، وطبقا لقانون هيس للحاصل الحرارى الثابت، فإن:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

<u>مثال آخر:</u>

يتم تحضير غاز ثانى أكسيد الكربون (CO_2) من عناصره، بإحدى الطريقتين التاليتين:

الطريقة الأولى: تتم فى خطوة واحدة

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)},\qquad \Delta H = -393.5\ KJ$$

الطريقة الثانية: تتم فى خطوتين

$$C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)}, \quad \Delta H_1 = -110.5 \text{ KJ}$$

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}, \quad \Delta H_2 = -283.0 \text{ KJ}$$

وبجمع الخطوتين، نحصل على:

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}, \Delta H = -110.5 - 383.0 = -393.5 \text{ KJ}$$

وكما هو واضح، فإن التغير الحرارى فى الطريقتين ثابت (393.5 KJ–)، مع الأخذ فى الاعتبار أن المواد الناتجة والمتفاعلة هى نفسها فى كل حالة؛ مما يعنى أن قانون "هيس" محقق فى هذه الحالة.

يمكننا قانون هس حساب التغير في الإنثالبي (ΔH) لتفاعل حتى ولو لم يمكن تعيينه عمليا. وتتضمن الطريقة إجراء بعض الحسابات البسيطة على معادلة التفاعل مع استخدام القيم المعروفة عن للإنثالبيات القياسية للتكوين للمواد الداخلة والناتجة من التفاعل .

يمكن بجمع عدة معادلات كيميائية الحصول على محصلة للتفاعل. فإذا كان التغير في الإنثالبي لكل معادلة معروفا فنحصل على حصيلة تغير الإنثالبي للتفاعل الكلي. فإذا كان التغير الكلي في الإنثالبي سالبا الإشارة ,($\Delta H_{net} < 0$) يكون التفاعل تفاعل ناشر للحرارة .أما إذا كانت ΔH موجبة الإشارة يكون التفاعل تفاعل ماص للحرارة .وتلعب الإنتروبيا دورا هاما في معرفة عما إذا كان التفاعل الكيميائي يسير تلقائيا إم لا، حيث أن بعض التفاعلات التي يكون التغير للإنثالبي موجبا الإشارة ورغم ذلك يسير التفاعل تلقيائيا من نفسه .

ويقول قانون هس أن تغيرات الإنثالبي يمكن جمعها. أي أن ΔH لأحد التفاعلات يمكن حسابها كالفرق بين انثالبي قياسي للتكوين لنواتج التفاعل مطروحا منه انثالبي قياسي لتكوين المواد الداخلة في التفاعل، طبقا للمعادلة:

$$\Delta H^{\circ}_{reaction} = \sum \Delta H^{\circ}_{products} - \sum \Delta^{\circ}_{Hreactants}$$

حيث العلامة ^{o} تعني القيم في الظروف القياسية للمواد.

والآن نريد حساب ΔH_f للتفاعل :

$$2B\ (s) + (3/2)\ O_2\ (g) \rightarrow B_2O_3\ (s)$$

تقول المعادلة نريد إضافة بروم (Solid) إلى الأكسجين (gas) بالكميات الموجودة لنحصل على أكسيد البروم (solid) .

يمكن أن تكون تلك المعادلة الكيميائية حصيلة للتفاعلات التالية :

$$B_2O_3(s) + 3H_2O\ (g) \rightarrow 3O_2(g) + B_2H_6(g)\ (\Delta H = 2035\ kJ/mol)$$

$$(H_2O\ (l) \rightarrow H_2O\ (g)\ (\Delta H = 44\ kJ/mol$$

$$H_2\ (g) + (1/2)O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (l)\ (\Delta H = -286\ kJ/mol)$$

$$2B\ (s) + 3H_2\ (g) \rightarrow B_2H_6\ (g)\ (\Delta H = 36\ kJ/mol)$$

مع ملاحظة طور المواد، هل هي صلبة أم سائلة أم غازية ö(تحولات طور المادة تقترن بإنثالبية تحول الطور).

نجري بعض عمليات الضرب ونعكس معادلات التفاعل (تنعكس بالتالي إشارة تغير الإنثالبي) ، وينتج :

$$B_2H_6(g) + 3O_2(g) \rightarrow B_2O_3(s) + 3H_2O(g)\ (\Delta H = -2035\ kJ/mol)$$

$$(3H_2O\ (g) \rightarrow 3H_2O\ (l)\ (\Delta H = -132\ kJ/mol$$

$$(3H_2O\ (l) \rightarrow 3H_2\ (g) + (3/2)\ O_2\ (g)\ (\Delta H = 858\ kJ/mol$$

$$(2B\ (s) + 3H_2\ (g) \rightarrow B_2H_6\ (g)\ (\Delta H = 36\ kJ/mol$$

ونجمع الأربعة معادلات مع شطب المقادير المتماثلة على جهتي المعادلة، فينتج :

$$2B\ (s) + (3/2)\ O_2\ (g) \rightarrow B_2O_3\ (s)\ (\Delta H = -1273\ kJ/mol)$$

وتخبرنا تلك النتيجة أن تكوين أكسيد البروم من تفاعل البروم والأكسجين هو تفاعل ناشر للحرارة (أي من المفروض أن يسير تلقائيا)، وتنتشر منه حرارة قدرها 1273 كيلو جول /مول .

مثال:

احسب حرارة التفاعل التالي :

$$C_{(s)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow CH_{4(g)} \quad \Delta H_f^{\circ} = ?$$

باستخدام المعادلات التالية :

$$C_{(s)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)} \quad \Delta H_c^0 = -393.5\ KJ$$

$$H_{2\,(g)} + 1/2\ O_{2\,(g)} \longrightarrow H_2O_{\,(l)} \quad \Delta H_c^0 = -285.8\ KJ$$

$$CH_{4\,(g)} + 2O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{\,(l)} \quad \Delta H_c^0 = -890.8KJ$$

الحل:

1- عكس المعادلة الثالثة وإشارة ΔH لأنها تخالف المعادلة الأصلية بينما المعادلتان الأوليتان تتفقان، كما يلي:

$$C_{(s)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)} \quad \Delta H_c^0 = -393.5\ KJ$$

$$H_{2\,(g)} + 1/2\ O_{2\,(g)} \longrightarrow H_2O_{\,(l)} \quad \Delta H_c^0 = -285.8\ KJ$$

$$CO_{2(g)} + 2H_2O_{\,(l)} \longrightarrow CH_{4\,(g)} + 2O_{2\,(g)} \quad \Delta H_c^0 = +890.8KJ$$

2- ضرب المعادلة الثانية بـ 2 وكذلك ΔH (حتى يتساوى عدد مولات H_2 مع المعادلة الأصلية)

$$C_{(s)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)} \quad \Delta H_c^0 = -393.5\ KJ$$

$$2H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow 2H_2O_{\,(l)} \quad \Delta H_c^0 = 2\ x(-285.8\ KJ)$$

$$CO_{2(g)} + 2H_2O_{\,(l)} \longrightarrow CH_{4\,(g)} + 2O_{2\,(g)} \quad \Delta H_c^0 = +890.8\ KJ$$

3- بجمع المعادلات:

$$C_{(s)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow CH_{4(g)}$$

$\Delta H_f^{\circ} = (-393.5) + [2 \times (-285.8)] + (+890.8) = -74.3 \ kJ/mol$

مثال:

احسب حرارة تكوين غاز البروبان مستخدما المعادلات التالية

$$C_3H_{8\,(g)} + 5O_{2\,(g)} \longrightarrow 3CO_{2(g)} + 4H_2O_{\,(l)} \quad , \Delta H_c^0 = -2219.2KJ$$

$$C_{(s)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)} \quad , \quad \Delta H_c^0 = -393.5 \ KJ$$

$$H_{2\,(g)} + 1/2\ O_{2\,(g)} \longrightarrow H_2O_{\,(l)} \quad , \quad \Delta H_c^0 = -285.8 \ KJ$$

الحل :

يمكن تمثيل معادلة تكوين غاز البروبان بالمعادلة التالية:

$$3C_{(s)} + 4H_{2(g)} \longrightarrow C_3H_{8(g)} \quad \Delta H_f^{\circ} = ?$$

فإذا تمكنا من كتابة معادلة شبيهة بالمعادلة السابقة باستخدام المعادلات المعطاة، فإن قيمة التغير الحراري المحسوب من تلك المعادلات لابد أن يساوي ΔH_f° المجهولة. ولتحقيق ذلك، نتبع الخطوات التالية:

1- نعكس المعادلة الأولى

2- نضرب المعادلة الثانية بـ 3 والثانية بـ 4

3- نجمع المعادلات.

مثال:

احسب حرارة تفاعل احتراق غاز الميثان $CH_{4\,(g)}$، لتكوين $CO_{2\,(g)} + H_2O_{\,(l)}$، علما بأن حرارة التكوين للمركبات المتفاعلة والناتجة هي كما يلي:

$CH_{4\,(g)} = 74.9$, $CO_{2\,(g)} = -393.5$, $H_2O_{(l)} = -285.6$

الحل :

$$CH_{4\,(g)} + 2O_{2\,(g)} \quad CO_{2(g)} + 2H_2O_{\,(l)} \quad , \Delta H_c^0$$

$$\Delta H = \sum H_{f\,(prod.)} - \sum H_{f(react.)}$$

$$\Delta H = [CO_2 + 2H_2O] - [CH_4 + 2O_2]$$

$$\Delta H=[-393.5+(2 \text{ x} -285.6)] -[74.9-(2\text{x } 0)]$$

$$\Delta H = -890.2 \text{ kJ/mol}$$

مثال:

احسب حرارة احتراق 1mol من النيتروجين N_2 لتكوين NO_2، علماً بأن حرارة تكوين NO_2 = +33.2 kJ/mol

الحل

يمكن كتابة المعادلة التي تمثل التفاعل الحادث، علي النحو التالي:

$$N_2 + 2O_2 \longrightarrow 2NO_2 \text{ , } \Delta H = ?$$

ويمكن حساب ΔH من المعادلة التالية:

$$\Delta H = \sum H_{f\,(prod.)} - \sum H_{f(react.)}$$

$$\Delta H = 2NO_2 - [N_2 + 2O_2]$$

$$\Delta H = [2\text{x } (+33.6)] - [0 + (2 \text{ X } 0)] = +66.4 \text{ kJ/mol}$$

مثال:

احسب ΔH^0 لعملية تحويل الجرافيت إلى ماس في التفاعل التالي :

$$C_{(s)} \text{ (جرافيت)} \longrightarrow C_{(s)} \text{ (ماس)}$$

مستخدماً المعادلتين التاليتين :

$$C_{(s)} + O_{2\ (g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \text{ , } \Delta H_c^0 = -394 \text{ KJ}_{\text{جرافيت}}$$

$$C_{(s)} + O_{2\ (g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \text{ , } \Delta H_c^0 = -396 \text{ KJ}_{\text{ماس}}$$

الحل

اعكس المعادلة الثانية ثم اجمع مع الأولى

مثال

احسب حرارة تكوين أول اكسيد الكربون CO

$$C_{(s)} + 1/2\ O_{2\,(g)} \longrightarrow \quad CO_{\,(g)}$$

مستخدما المعادلتين التاليتين:

$$C_{\,(s)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)} \quad \Delta H_f^0 = -393.5KJ$$

$$CO_{\,(g)} + 1/2\ O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)} \quad \Delta H_C^0 = -283KJ$$

الحل

اعكس المعادلة الثانية ثم اجمع مع الأولى

مثال:

اكتب المعادلة الكيميائية الحرارية المعبرة عن احتراق غاز البيوتان C_4H_{10} ، ثم احسب حرارة تكوين غاز البيوتان علماً بأن حرارة احتراقه 2877.6kJ/m0l−

وحرارة التكوين (kJ/mol) $CO_{2\,(g)}$= -393.5 , $H_2O_{\,(l)}$=-285.6

الحل

$$C_4H_{10(g)} + 13/2\ O_{2(g)} \longrightarrow 4CO_{2(g)} + 5H_2O_{(l)} + 2877.6\ kJmol^{-1}$$

حرارة التفاعل = حرارة الاحتراق

$$\Delta H = \sum H_{f\,(prod.)} - \sum H_{f(react.)}$$

$$\Delta H = [\,4CO_{2(g)} + 5H_2O] - [C_4H_{10\,(g)} + 13/2\ O_{2\,(g)}\,]$$

$$-2877.6 = [(4x-393.5)+(5x-285.8)] - [\Delta H_f^0 + (13/2 \times 0\,)]$$

$$\Delta H_f^0 = -125.4\ kJ/mol$$

مثال:

احسب حرارة تكوين ثاني أكسيد الكبريت SO_2 من عنصريه الكبريت والأكسجين مستخدما المعادلة الكيميائية الموزونة والمعلومات التالية

$$S_{(s)} + 3/2\ O_{2\ (g)} \longrightarrow SO_{3\ (g)}\ ,\ \Delta H_c^0 = -395.2KJ$$

$$2SO_{2(g)} + O_{2\ (g)} \longrightarrow 2SO_{3\ (g)}\ ,\ \Delta H_c^0 = -198.2KJ$$

الحل

معادلة تكوين ثاني أكسيد الكبريت

$$S_{(s)} + O_{2\ (g)} \longrightarrow SO_{2(g)}$$

1-اعكس المعادلة الثانية .

2- اضرب المعادلة الثانية بـ 1/2 أو اقسم على 2

3- اجمع المعادلتين (الجواب : 296.1 kJ-)

علاقة قانون هيس بالإنتروبي والطاقة الحرة

يمكن صياغة قانون هس لكي يحتوي تغيرات الإنتروبيا وطاقة جيبس الحرة، التي تشكل أيضا دوال لحالة النظام. وتعتبر دورة بورويل الترموديناميكية مثالا على هذا التطبيق، حيث يستفيد من قياسات سهلة للتوازن الكيميائي ولجهود الأكسدة-اختزال بغرض تعيين طاقة جيبس الحرة التي لا يمكن قياسها عمليا مباشرة. كذلك بربط القيم ΔG° من دورة بوردويل بقيم تغير الإنثالبي ΔH° التي نحصل عليها من قانون هس، يمكننا تعيين تغير الإنتروبيا أيضا حسابيا .

بالنسبة إلى طاقة غيبس الحرة نحصل على :

$$\Delta G^\circ_{reaction} = \sum \Delta G^\circ_{products} - \sum \Delta G^\circ_{reactants}$$

ويختلف الوضع بالنسبة إلى الإنتروبيا حيث أن الإنتروبا يمكن قياسها وتعيين قيمها المطلقة (انظر إنتروبيا مولية قياسية).

ونستخدم قيم الإنتروبيا المطلقة للمواد الداخلة والمواد الناتجة من التفاعل :

$$\Delta S^\circ_{reaction} = \sum \Delta S^\circ_{products} - \sum \Delta S^\circ_{reactants}$$

الفصل السابع
الإنتروبي والإنثالبي

الإنتروبي أو **العشوائية** Entropy

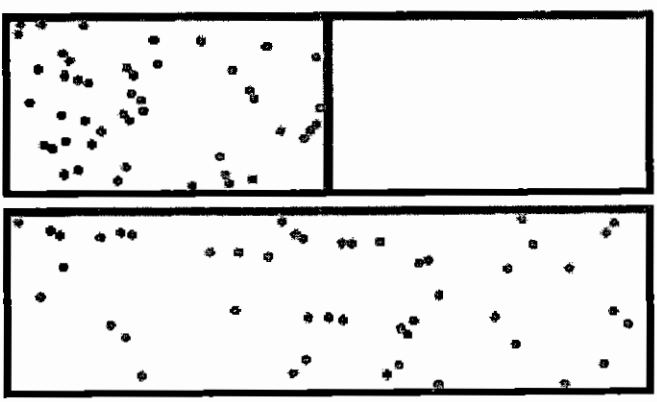
أصل الكلمة مأخوذ عن اليونانية ومعناها "تحول"، وهو مفهوم هام في التحريك الحراري، وخاصة للقانون الثاني للديناميكا الحرارية، الذي يتعامل مع العمليات الفيزيائية للأنظمة الكبيرة المكونة من جزيئات بالغة الأعداد ويبحث سلوكها كعملية تتم تلقائيا أم لا. ينص القانون الثاني للديناميكا الحرارية على مبدأ أساسي يقول: أي تغير يحدث تلقائيا في نظام فيزيائي لا بد وأن يصحبه ازدياد في مقدار الإنتروبي الخاص به.

يميل أي نظام مغلق إلى التغير أو التحول تلقائيا بزيادة الإنتروبي حتى يصل إلى حالة توزيع متساو في جميع أجزائه، مثل تساوي درجة الحرارة، وتساوي الضغط، وتساوي الكثافة وغير تلك الصفات في نظام ما. وقد يحتاج النظام المعزول الوصول إلى هذا التوازن بعضا من الوقت. مثال على ذلك: إلقاء قطرة من الحبر الأزرق في كوب ماء؛ نلاحظ أن قطرة الحبر تذوب وتنتشر رويدا رويدا في الماء حتي يصبح كل جزء من الماء متجانسا بما فيه من حبر وماء، فنقول أن إنتروبي النظام تزايدت (أي زادت العشوائية فيه، فلا يوجد به منطقة عالية التركيز وأخرى منخفضة التركيز؛ بمعني أن توزيع الحبر في الماء متساو). أي أن مجموع إنتروبي نقطة الحبر النقية + إنتروبي الماء النقي تكون أقل من إنتروبي النظام "حبر ذائب في ماء". وماذا عن عكس العملية؟ أي محاولة فصل الحبر الذائب عن الماء. فهذه العملية يتبعها خفض لإنتروبي النظام، وكما نعرف هذا لا يسير وحده طبيعيا؛ فلم نرى في الطبيعة أن يتجمع الحبر ثانيا ويحتل جزءا منفصلا في

كوب الماء. ولكننا بأداء شغل يمكن فصلهما ثانيا عن بعض، مثل: تسخين المخلوط وتقطيره مثلا. معنى ذلك أن خفض الإنتروبي لا يتم إلا باستخدام طاقة خارجية، ألا وهي التسخين والتقطير. وهذا مثلا ما نستعمله في تحلية المياه لفصل الملح عن ماء البحر وإنتاج ماء عذبا.

مثال أخر طبيعي، إذا وقع كوب زجاجي من على المنضدة على الأرض فإنه يتحطم تماما (ينكسر إلي قطع صغيرة)، أي تكون إنتروبي الكوب قد زادت. فإذا إردنا إعادة الكوب إلى أصله السليم مرة ثانية، وهذا لا يحدث ذاتيا في الطبيعة، فإننا لا بد وأن نزاول شغل على النظام؛ بمعنى أننا نجمع قطع الزجاج المنكسر، ثم صهره في فرن ثم صب الزجاج المنصهر في قالب من جديد، فنحصل على الكوب مرة ثانية سليم. من هنا، اتخذت صفة الإنتروبى لنظام في الطبيعة أهميتها، فهي تحدد اتجاه سير عملية ما طبيعيا.

كذلك، لو عندنا غاز يشغل نصف الغرفة كما هو موضح بالشكل (1-7)، ثم إذا أزلنا الحاجز، وسمحنا للغاز أن يشغل الغرفة كلها، فإن إنتروبي النظام يزداد؛ أي أن العشوائية وعدم انتظام الذرات تزداد.



شكل (1-7): انتشار الغاز وزيادة العشوائية

وقد أصبح للإنتروبي كأحد الصفات الطبيعية لنظام أهمية من خلال علاقة الإنتروبي بتحول الطاقة الحرارية إلى شغل ميكانيكي، فنجدها تلعب دورا هاما في تحديد كفاءة آلات، مثل: محرك الاحتراق الداخلي ومحرك الديزل وغيرها.

مفهوم الإنتروبي

ولوصف مدلول الإنتروبي، نفترض المثال المذكور أعلاه وهو مثال الماء ونقطة الحبر الذائبة فيه فنجد أن اختلاط نقطة الحبر بالماء سهل ويتم طبيعيا. أما إذا أردنا فصل نقطة الحبر ثانيا عن الماء ليصبح لدينا ماء نقي وحبر نقي فتلك عملية صعبة ولا تتم إلا ببذل شغل. وفي هذه الحالة نقول: أن حالة المخلوط له إنتروبي كبيرة، بينما حالة الماء النقي والحبر النقي فهي حالة يكون أنتروبيتها منخفضة.

وفي الحقيقة، فإن مثل تلك العملية تصادفنا يوميا، مثل: فصل السكر عن محلول قصب السكر، حيث يتم ذلك من خلال تبخير المحلول، أي بتسخين المحلول وبذل شغل، أي بذل طاقة، لفصل السكر عن الماء.

وأيضا الكمون الكيميائي ضمن أي نظام فيزيائي أو كيميائي يميل تلقائيا إلى خفض الطاقة الداخلية للنظام إلى أقل ما يمكن لكي يصل النظام لحالة من التوازن. الإنتروبي ضمن هذا المفهوم هو مقدار تقدم عملية التحول والتوازن هذه.

وفي ضوء ما سبق، فإن الإنتروبي (entropy) هو مصطلح علمي معتمد فيزيائيا وكيميائيا، يعني درجة الاضطراب في النظام أو حالة اللاانتظام والفوضى، طرح من قبل علماء الكيمياء الحرارية الذين اسسو علم الثرمو داينامك وهم كل من لورد كلفن(وليم تومسن) و رودولف كلازيوس. وقد طرح هذا المصطلح في القانون الثاني في الديناميكا الحرارية الذي ينص على أن الإنتروبي في النظام الكيميائي المغلق تزداد مع الزمن.

ومما تجدر الإشارة إليه، أن أول من قدم فكرة الإنتروبي هو كلاوزيوس Clausius في عام 1985م. ولقد عرف كلاوزيوس الإنتروبي من خلال المعادلة الرياضية

الإنتروبي = S كمية الحرارة في المنظومة / Q درجة حرارة المنظومةT

ونشير إلي أنه لم تكن تعرف في ذلك الوقت فكرة أن الغاز يتكون من جزيئات دقيقة وأن درجة الحرارة تمثل متوسط الطاقة الحركية لهذه الجزيئات، وكانت الحرارة تعتبر كمية محفوظة تنتقل من منظومة إلى أخرى. ما كان يقصده كلاوسيوس بكمية الحرارة في المنظومة نسميه اليوم الطاقة الحرارية الداخلية Internal Heat Energy . وبما أن درجة الحرارة تظهر في معادلة كلاوزيوس كبند محدد، فهذا يعني أن المنظومة يجب أن تكون في حالة اتزان.

الحاجة إلي الإنتروبي

الطاقة تتحول من صورة إلى أخرى ولكنها لا تستهلك، أي لا تفنى، فمثلا يمكن للطاقة أن تتحول إلى شغل ديناميكي أو إلى حرارة (هذا ما ينص عليه القانون الأول للديناميكا الحرارية وكذلك ما ينص عليه قانون بقاء الطاقة) خلال عمل محرك يعمل بالبنزين فإنه يستخدم الطاقة المخزونة في الوقود في تحريك السيارة (شغل ميكانيكي) ويطرد بعض الحرارة مع غاز العادم. ونظرا لأن حركة أجزاء السيارة وحركة السيارة نفسها تتحول بالاحتكاك إلى حرارة، فنجد أن الطاقة التي كانت أصلا مخزونة في الوقود تتحول أخيرا إلى حرارة تنتشر في الجو، بصرف النظر عن تحول بعضها إلى طاقة الوضع كصعود جبل أو طاقة خزنت بعضها في بطارية السيارة. وهكذا، نجد أن الطاقة لا تفنى وإنما "تتحول من صورة إلى أخرى. لهذا نحتاج إلى كمية نعرف بها "إمكانية إنتاج شغل" من الطاقة حيث أن كمية الطاقة وحدها لا تعطينا كمية الشغل المستفاد من الطاقة.

فعلى سبيل المثال، يوجد في محيطات العالم طاقة مخزونة هائلة. ولكن نظرا لأن درجة حرارة البحار تساوي تقريبا درجة حرارة الجو، فلا يمكننا الاستفادة من الطاقة المخزونة في البحار. لهذا يصبح من المناسب طبقا للمعادلة (1):

فعلى سبيل المثال يوجد في محيطات العالم طاقة مخزونة هائلة. ولكن نظرا لأن درجة حرارة البحار تساوي تقريبا درجة حرارة الجو ، فلا يمكننا الاستفادة من الطاقة المخزونة في البحار

تعريف فرق الإنتروبي

بالاستعانة "بالتغير في كمية حرارة δQ_{rev} النظام ودرجة الحرارة T . وفي المعادلة السابقة، فإن ds تعني تغير الإنتروبي وهو عبارة عن نسبة الحرارة المنتقلة δQ_{rev} بين وسطين إلى درجة الحرارة المطلقة.

ولقد صاغ العالم رودولف كلاوزيوس معادلة الإنتروبي هذه وتبين له أنه يمكن تحويل كمية من الحرارة إلى شغل ميكانيكي خلال دورة حيث تنتقل الحرارة من درجة حرارة عالية إلى وسط ذو درجة حرارة منخفضة، وأنه كلما زادت درجة الحرارة الابتدائية في آلة كلما زادت كمية الشغل المكتسبة من فرق درجتي الحرارة الابتدائية والنهائية. كما يتضح ذلك في دورة كارنوت.

وفي مثالنا السابق عن محرك احتراق داخلي يشتعل الوقود داخل أسطوانة المحرك وتصل درجة حرارة الغاز المحترق بين 2000 و2500 درجة مئوية ويخرج من المحرك وتكون درجة حرارته النهائية قد انخفضت إلى نحو 800 درجة مئوية، ويخرج كغاز عادم. وباستخدام معادلات كلاوزيوس يمكننا تقدير كمية الشغل الناتج الذي يعطيه المحرك على أفضل الشروط.

الطاقة التي زودنا بها المحرك عن طريق الوقود كان لها إنتروبي منخفض بينما حرارة العادم فلها إنتروبي عالي. وعن طريق تعيين الفرق بينهما يمكننا

حساب الشغل المكتسب. وطبقا للقانون الثاني للديناميكا الحرارية يقول أنه في دورة عكوسية يكون الإنتروبي ثابتا، بينما في دورة غير عكوسية فلا بد له من أن يزداد. هذا مايقوله القانون الثاني للديناميكا الحرارية.

تعيين الإنتروبي

تعتبر إنتروبي نظام ثرموديناميكي من الكميات التي لا يمكن قياسها بسهولة. ولكن يمكن التغلب على ذلك عن طريق التنسيق بين الطرق العملية والطرق النظرية، فنحصل على قيم للإنتروبي قريبة من الحقيقة. فعند درجة حرارة منخفضة يبين لنا نموذج ديباي أن السعة الحرارية الذرية C_v للمواد الصلبة تتناسب مع مكعب درجة الحرارة T^3 ، وأنها تصل إلى الصفر عند درجة الصفر المطلق وذلك في حالة البلورة المنتظمة. ونستطيع قياس السعة الحرارية لمادة عمليا عند درجات حرارة مختلفة حتى درجات حرارة منخفضة جدا.

تعطي منحنيات بيانية قيم الحرارة النوعية C_p/T واعتمادها على درجة الحرارة Tللمواد عندما تكون في نفس الطور. وتُمد البيانات المعينة عمليا عند درجات حرارة منخفضة إلى درجة الصفر المطلق باستخدام نموذج ديباي.

نرمز للإنتروبي عند درجة الصفر المطلق بالرمز S_0 وعندها تكون مساوية للصفر. ولتعيين الإنتروبي عند درجة حرارة معينة، نقوم بتعيين المساحة تحت منحنى الإنتروبي الذي عيناه بين الصفر المطلق ودرجة الحرارة المطلوبة، فتكون مساوية لها. ومع أن نموذج ديباي يعطي C_v بدلا عن C_p، فإن الفرق بينهما عند درجات حرارة قريبة من الصفر المطلق (0 كلفن) يكون صغيرا جدا ويمكن اهماله. نرمز للقيمة المطلقة لإنتروبي مادة في حالتها القياسية عند درجة الحرارة المرجعية 298.15 كلفن (25) بالرمز $S°_{298}$. ويزداد الإنتروبي بزيادة درجة الحرارة، ويختل بعض الشيء عند درجة تحول طوري، ويكون التغير في الإنتروبي ($\Delta S°$)

عند درجة تحول الطور العادية مساويا لحرارة التحول مقسومة على درجة حرارة التحول. وطبقا لتعريف النظام الدولي للوحدات يقاس الإنتروبي بوحدة (جول/مول.كلفن) أي جول/مول/كلفن.

مثال حسابي

نقوم بإضافة 1 كيلوجرام ماء بارد، درجة حرارته 10 مئوية مع 1 كيلوجرام ماء دافئ تبلغ درجة حرارته 30 مئوية، فيختلطان في الحال وينتج لدينا 2 كيلوجرام ماء تبلغ درجة حرارته 20 درجة مئوية. يحدث الخلط في التو والحال لأن الإنتروبي الابتدائي (151 + 437 = 588) كان أقل من الإنتروبي النهائي (594 = 297 + 297). ولا يمكن عكس تلك العملية لأن إنتروبي مخلوط الماء (2 كيلوجرام) الذي يبلغ 594 جول/كلفن لا بد وأن يهبط عند الفصل إلى 588 جول/كلفن، وهذا يتعارض مع القانون الثاني للديناميكا الحرارية.

الإنتروبي .. هو القانون الثاني

المادة ساكنة ما لم يثرها عامل خارجي يحفز ذراتها على الحركة والسرعة والتصادم ببعضها، واذا زال المؤثر الخارجي تعود إلى وضعها المتناظر المتجانس بعد فترة زمنية محددة.

وكلما ازدادت سرعة الذرات والجزيئات المكونة للحيز كلما ازدادت وارتفعت درجات الحرارة بسبب تصادم هذه الذرات ببعضه. وكما ذكرنا سابقا، فإن الحرارة شكل من أشكال الطاقة، ولذلك تخضع لقانون حفظ الطاقة. وكلما زاد الاحتراق يزيد انتاج الطاقة لازدياد الانتروبي، ولا يمكن تحول الطاقة من شكل إلى آخر إن لم يرافق هذا التحول ازدياد الانتروبي. ونتيجة لهذا التحول وهذا التفاعل تنتج طاقة وتنتج مخلفات لا فائدة منها، ولذلك يتم التخلص منها في مكبات خاصة لانها نفايات؛ ومنها النفايات النووية والذرية.

قانون الإنتروبي يسيطر على القوانين الأخرى

الإنتروبي تحدد إتجاه تدفق الطاقة الحرارة والشغل من نظام إلى آخر وهي تتحرك من الساخن الى البارد لتحقق التجانس وفق النظام المحدد، مما حدا بـ "آرثر أدينجتون" ليقول بأن هذا القانون قانوناً ميتافيزقياً أسمى لكل الكون. وهكذا فسر "باول ديفز" انتصار التوازن الرائع والتناسق على المادية بقوله: "أينما نظرنا في الكون من المجرات المندفعة بعيداً وإلى أعمق أعماق الذرة فإننا نواجه الترتيب والنظام".

ليس صحيحا أن الإنتروبي نوعا من المقياس للفوضى، لأن الإنتروبي يزيد مع زيادة النظام، فالإنتروبي دليل على النظام وليس على الفوضى والعشوائية والعبث. والعشوائية لا يمكن أن تستفيد من نظام، لان مفهوم العشوائية مناقض لمفهوم النظام هذا الكون ومواده واشكاله، وهذه الطاقة واشكالها ليس أبديا.

فقانون الإنتروبي للديناميكا الحرارية ينص على أنه "لا توجد هناك عمليات تحول في الطاقة دون أن يتحول جزء من هذه الطاقة إلى شكل لا يمكن الاستفادة منه، أي لا بد من ضياع جزء من هذه الطاقة."

وللإشارة إلى مقدار هذه الطاقة التي لا يمكن الاستفادة منها استخدم العلماء مصطلح الإنتروبي، وبهذا يؤكد هذا القانون الفيزيائى أن جميع التغيرات والتبدلات الحادثة والجارية في الكون تسير نحو زيادة الإنتروبي. أي نحو زيادة التحلل والتفكك، أي أن الكون يسير نحو الموت. كما يؤكد الفيزيائيون بهذا أن الكون يسير نحو الموت الحراري، وذلك لأن انتقال الحرارة من الأجسام الحارة (من النجوم) إلى الأجسام الباردة (الكواكب والغبار الكوني مثلا) لن يستمر بموجب هذا القانون إلى الأبد ولكنه سيتوقف يوما ما عندما تتساوى حرارة جميع الأجرام والأجسام في الكون. وعندما يتوقف انتقال الحرارة بين الأجسام ستتوقف التفاعلات جميعها، وهذا معناه موت الكون.

فهذه هى نهاية الكون، يتسع الكون مع الزمن ثم ينكمش إلى الوراء حتى يعود إلى نقطة البداية. كما قال الله تعالى: "يَوْمَ نَطْوِي السَّمَاءَ كَطَيِّ السِّجِلِّ لِلْكُتُبِ كَمَا بَدَأْنَا أَوَّلَ خَلْقٍ نُعِيدُهُ وَعدًا عَلَيْنَا إِنَّا كُنَّا فَاعِلِينَ" سورة الأنبياء – الآية 104

نستنتج مما سبق :

لا بد من وجود مؤثر ومسبب، ولذلك فان الادعاء بأن النظام والترتيب اللذين نشاهدهما ليسا نتيجة لتدخل خارجي غير صحيح، ولا يوجد تعليل وتفسير ذلك الا وجود قوة فوق الطبيعية خارقة للطبيعة.

مسائل وحلولها

(1) أحسب كمية الحرارة المنطلقة عند تفاعل (36 gm) من الألومنيوم مع كمية وفيرة من أكسيد الحديد، إذا علمت أن الألومنيوم يتفاعل مع أكسيد الحديد، طبقا للمعادلة التالية:

$$2Al_{(s)} + Fe_2O_{3(s)} \longrightarrow 2Fe_{(s)} + Al_2O_{3(g)},\ \Delta H = 848\ KJ$$

الحل:

من معادلة التفاعل المعطاة، يتضح أن تفاعل (2 gm.mol) من الألومنيوم مع أكسيد الحديد يؤدى إلى إطلاق 848 KJ من الطاقة (الحرارة).

وحيث أن الوزن الذرى للألومنيوم = 27

$$\therefore \quad 54\ gm\ of\ Al \longrightarrow 848\ KJ$$

$$36\ gm\ of\ Al \longrightarrow X\ KJ$$

$$X = \Delta H = \frac{36 \times 848}{54} = 565.33\ KJ$$

(2) ماهى حرارة التفاعل عند تحضير الإيثانول من الماء والإيثيلن عند 25°C، طبقا للمعادلة التالية:

$$C_2H_{4(g)} + H_2O_{(L)} \longrightarrow C_2H_5OH_{(L)}$$

H_f°	12.5	−68.317	−66.36 K.Cal

$$\Delta H = \sum \Delta H_f^\circ\ (products) - \sum \Delta H_f^\circ\ (reactants)$$

$$\Delta H = (-66.36) - [12.5 + (-68.317)]$$

$$\Delta H = (-66.36) - (-55.817)$$

$$\Delta H = -66.360 + 55.817$$

$$\Delta H = -10.543\ K.Cal.$$

(3) أحسب حرارة التفاعل القياسية ΔH° لتفاعل غاز الكلور مع النوشادر طبقا للمعادلة التالية:

$$2NH_{3(g)} + 3Cl_{2(g)} \longrightarrow N_{2(g)} + 6HCl_{(g)}$$

إذا علمت أن حرارة التكوين القياسية (ΔH_f°) للنوشادر (−46.19 KJ/mol)، وأن ΔH_f° لكلوريد الهيدروجين (−92.3 KJ/mol).

الحل:

ΔH_f° للتفاعل تحسب باستخدام المعادلة:

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ \text{ (products)} - \sum \Delta H_f^\circ \text{ (reactants)}$$

$$= [H_f^\circ(N_2) + 6H_f^\circ(HCl)] - [2H_f^\circ(NH_3) + 3H_f^\circ(Cl_2)]$$

$$= [(0 + 6 \times (-92.3)] - [2 \times (-46.19) + 0]$$

$$= -553.8 + 92.38$$

$$= -461.42 \text{ KJ}$$

(4) أحسب حرارة التفاعل:

$$CaCl_2 + 2Na \longrightarrow Ca + 2NaCl$$

إذا كانت حرارة تكوين كلوريد الكالسيوم هى (−191.0 K.Cal) ولكلوريد الصوديوم هى (−97.7 K.Cal).

الحل:

من المعروف أن حرارة تكوين العناصر = الصفر

$$\Delta H = \sum \Delta H_f^\circ \text{(products)} - \sum \Delta H_f^\circ \text{(reactants)}$$

$$= [H_f^\circ(Ca) + 2H_f^\circ(NaCl)] - [H_f^\circ(CaCl_2) + 2H_f^\circ(Na)$$

$$= [0 + 2 \times (-97.7)] - [-(191.0) + 2 \times 0)$$

$= -195.4 + 191.0$

$= -4.4$ K.Cal

(5) أحسب التغيير فى الإنثالبى (ΔH)، للتفاعل التالى:

$$C_{(s)} + 2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow CH_3COOH_{(L)},\ \Delta H_{288°K} = -\ x\ Cal$$

من معرفة حرارة احتراق المواد المشتركة، وهى:

1) $C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)},\ \Delta H_{288°K} = -94.05$ Cal

2) $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(L)},\ \Delta H_{288°K} = -68.32$ Cal

3) $CH_3COOH_{(L)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(L)},\ \Delta H_{288°K} = -208.34$ Cal

الحل:

يمكن حساب قيمة التغير الحرارى "X" المصاحب لتكوين حمض الخليك المذكور، وذلك بتكوين معادلة شبيهة بمعادلة تكوين الحمض من المعادلات المعطاة. ويتم ذلك على النحو التالى:

بضرب كل من المعادلتين (1 ,2) فى (2)، وجمعها، ثم بطرح المعادلة (3) من حاصل الجمع السابق، نحصل على المعادلة التالية:

$$2C_{(s)} + 2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow CH_3COOH_{(L)},\ \Delta H_{288°K} = -116.4\ Cal$$

وحيث إن هذه المعادلة مماثلة تماما لمعادلة تكوين الحمض، وحيث إن المواد المتفاعلة والناتجة هى نفسها فى كل حالة، فيمكن تطبيق قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت. وبالتالى تكون قيمة التغير الحرارى المحسوبة من المعادلات السابقة وهى (-116.4 Cal) تكافئ قيمة "X" المجهولة فى المعادلة المعطاة.

أى أن: $X = -116.4$ Cal

وهى قيمة التغير فى الإنثالبى للتفاعل المذكور.

(6) إذا أعطيت المعادلات الكيميائية الحرارية التالية:

$$4NH_{3(g)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2N_{2(g)} + 6H_2O_{(L)}, \quad \Delta H = -1531\ KJ$$

$$N_2O_{(g)} + H_{2(g)} \longrightarrow N_{2(g)} + H_2O_{(L)}, \quad \Delta H = -367.4\ KJ$$

$$H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(L)} \quad \Delta H = -285.9\ KJ$$

أحسب قيمة ΔH للتفاعل التالى:

$$2NH_{3(g)} + 3N_2O_{(g)} \longrightarrow 4N_{2(g)} + 3H_2O_{(L)}, \quad \Delta H_f = ?$$

الحل:

نحاول باستخدام المعادلات الثلاث المعطاة تكوين معادلة مماثلة للتفاعل المطلوب حساب ΔH له. وباستخدام قانون هيس تكون التغيرات فى ΔH المصاحبة للتفاعلات فى المعادلات المعطاة والتى يتم من خلالها تكوين معادلة مشابهة مساوية للـ ΔH المطلوب تعينها فى معادلة التفاعل.

ولتحقيق ذلك: نضرب المعادلة الأولى فى ½، ونضرب المعادلة الثانية فى 3 ، ويضرب المعادلة الثالثة فى 3، نحصل على:

$$2NH_{3(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow N_{2(g)} + 3H_2O_{(L)}, \quad \Delta H = -765.5\ KJ$$

$$3N_2O_{(g)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow 3N_{2(g)} + 3H_2O_{(L)}, \quad \Delta H = -1102.2\ KJ$$

$$3H_{2(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 3H_2O_{(L)}, \quad \Delta H = -857.7\ KJ$$

وبجمع المعادلتين 1 ,2 وطرح المعادلة الثالثة، نحصل على:

$$2NH_{3(g)} + 3N_2O_{(g)} \longrightarrow 4N_{2(g)} + 3H_2O$$

ويكون التغير الحرارى المصاحب

$$\Delta H = -765.5 - 1102.2 + 857.7 = 1010\ KJ$$

وحيث أننا حصلنا على معادلة مماثلة لمعادلة التفاعل المطلوب حساب ΔH له.

وبذلك تكون $\Delta H = -1010\ KJ$

(7) أحسب حرارة تكوين الميثان من عناصره إذا علمت حرارة احتراق المركبات التالية:

1) $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O, \quad \Delta H = 211.930\ Cal$

2) $2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O, \quad \Delta H = 136.420\ Cal$

3) $C + O_2 \longrightarrow CO_2, \quad \Delta H = 96.960\ Cal$

الحل:

يتكون الميثان من عناصره الأولية، طبقا للمعادلة التالية:

4) $C + 2H_2 \longrightarrow CH_4 \quad \Delta H = ?$

فإذا أمكن باستخدام المعادلات السابقة تكوين معادلة مماثلة لتلك التى تكون الميثان من عناصره الأولية، يكون مجموع التغيرات الحرارية فى تلك المعادلات مساوية لتلك القيمة المصاحبة لتكوينه من عناصره الأولية.

ولتحقيق ذلك: نجمع المعادلتين (2) و (3)، نحصل على:

$$C + 2H_2 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O, \quad \Delta H = 233.380\ Cal$$

ويطرح المعادلة (1) من حاصل الجمع السابق:

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O, \quad \Delta H = 211.930\ Cal$$

نحصل على:

$$C + 2H_2 \longrightarrow CH_4, \quad \Delta H = 233.380 - 211.930\ Cal$$

$$\Delta H = 21.450\ Cal$$

وهكذا تكون ΔH لتفاعل تكوين الميثان من عناصره الأولية، هى:

$$\Delta H = 21.450\ Cal$$

(8) أجرى تفاعل كيميائى فى مسعر حرارى يحتوى على (1.2 K.gm) من الماء، فارتفعت درجة الحرارة من 20° إلى 25°، علما بأن السعة الحرارية

للمسعر هى 2.21 KJ/°C، والحرارة النوعية للماء هى 4.18 J/gm.°C. أحسب كمية الحرارة المنطلقة من هذا التفاعل.

الحل:

يمكن حساب السعة الحرارية للماء (C_{H_2O}) باستخدام العلاقة:

$$C_{H_2O} = C_{H_2O} \times m_{H_2O}$$

$$C_{H_2O} = 4.18 \times 1200$$

$$C_{H_2O} = 5.016 \text{ J/°C}$$

والسعة الحرارية الكلية (C_{total}) تحسب من العلاقة:

السعة الحرارية للمسعر + السعة الحرارية للماء = السعة الحرارية الكلية

$$C_{total} = C_{H_2O} = + C_{calorimeter}$$

$$= 5.016 + 2.210$$

$$C_{total} = 7.226$$

ويمكن حساب كمية الحرارة المنطلقة "q" من العلاقة:

$$q = C_{total} (T_2 - T_1)$$

$$q = 7.226 (298 - 293)$$

$$q = 7.226 \times 5$$

$$q = 36.130 \text{ KJ}$$

(9) إذا وضعت 3 gm من الجلوكوز فى مسعر مملوء بالأكسجين تحت ضغط والذى يحتوى 1.5 K.gm من الماء، وكانت درجة الحرارة الابتدائية هى 19°C، احترق الخليط المتفاعل بالتسخين الكهربى بالسلك، وسبب التفاعل زيادة فى درجة حرارة المسعر ومشتملاته إلى 25.5°. فإذا كانت السعة

الحرارية للمسعر هى 2.21 KJ/°C، أحسب كمية الحرارة المنطلقة عند حرق مول واحد من الجلوكوز، علما بأن الحرارة النوعية للماء هى 4.18 J/gm.°C.

الحل:

كتلة الماء × الحرارة النوعية للماء = السعة الحرارية للماء

$$C_{H_2O} = C_{H_2O} \times m_{H_2O}$$

$$C_{H_2O} = 4.18 \times 1500$$

$$C_{H_2O} = 6.270 \text{ KJ/°C}$$

ولكن

$$C_{total} = C_{H_2O} + C_{calorimeter}$$

$$= 6.270 + 2.21$$

$$C_{total} = 8.48 \text{ KJ/°C}$$

ويمكن حساب كمية الحرارة المنطلقة باستخدام العلاقة:

$$q = C_{total} (T_2 - T_1)$$

$$q = 8.48 (298.5 - 292)$$

$$q = 8.48 \times 6.5$$

$$q = 55.12 \text{ KJ}$$

أى إن كمية الحرارة المنطلقة عن حرق (3 gm) من الجلوكوز هى (55.12 KJ)، وبالتالى فإن كمية الحرارة المنطلقة من حرق مول واحد من الجلوكوز "X" أى ما يعادل (180 gm)، فإنه يمكن حسابها على النحو التالى:

3 gm ⟶ 55.12 KJ

180 gm ⟶ X KJ

$$X = \frac{55.12 \times 180}{3}$$

$$X = 3307.2 \text{ KJ}$$

وبذلك تكون كمية الحرارة المنطلقة عن حرق مول واحد من الجلوكوز هى (3307.2 KJ).

(10) أحسب حرارة تكوين الكحول الإيثيلى من الإيثيلين والماء عند 25°C من معرفة حرارة تكوين كل من المواد المتفاعلة والناتجة طبقا للمعادلة:

$$C_2H_{4(g)} + H_2O_{(L)} \longrightarrow C_2H_5OH_{(L)},\ \Delta H_f^\circ = ?$$

ΔH_f°	12.5 K.Cal	−68.3 K.Cal	−66.4 K.Cal

الحل:

$$\Delta H_f^\circ = \sum \Delta H_f^\circ \text{ (products)} - \sum \Delta H_f^\circ \text{ (reactants)}$$

$$\Delta H_f^\circ = [\Delta H_f^\circ (C_2H_5OH)] - [\Delta H_f^\circ (C_2H_4)_{(g)} + \Delta H_f^\circ (H_2O)_{(L)}]$$

$$\Delta H_f^\circ = -66.4 - [12.5 + (-68.3)]$$

$$\Delta H_f^\circ = -66.4 - (-55.8)$$

$$\Delta H_f^\circ = -10.6 \text{ K.Cal}$$

(11) أحسب التغير الحرارى ΔH_f° للتفاعل التالى من معرفة حرارة تكوين كل من المواد المتفاعلة والمواد الناتجة، طبقا للمعادلة:

	$C_{(s)}$	+	$O_{2(g)}$ ⟶	$CO_{2(g)}$
ΔH_f°	0		0	−94.052 Cal

الحل:

$$\Delta H_f^\circ = \sum \Delta H_f^\circ \text{ (products)} - \sum \Delta H_f^\circ \text{ (reactants)}$$

$$\Delta H_f^\circ = [\Delta H_f^\circ (CO_2)_g] - [\Delta H_f^\circ (C)_{(s)} + \Delta H_f^\circ (O_2)_{(g)}]$$

$$\Delta H_f^\circ = (-94.052) - (0 + 0)$$

$$\Delta H_f^\circ = -94.052 \text{ Cal}$$

(12) أحسب حرارة تكوين $H_2O_{(L)}$ عند 90°C، علما بأن حرارة التكوين عند (25°C) هى (68.37 K.Cal)، وقيم السعة الحرارية المحسوبة هى:

$C_P(H_2O) = 18, \quad C_P(O_2) = 7.05, \quad C_P(H_2) = 6.90$

الحل:

باستخدام معادلة كيرشوف، والتعويض عن القيم المعطاة، نجد أن:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + [C_P(\text{products}) - C_P(\text{reactants})](T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_2 = -68370 + [18 - (6.9 + \tfrac{1}{2} \times 7.05)\ (363 - 298)$$

$$\Delta H_2 = -68370 + 492.370$$

$$\Delta H_2 = -67877.63 \text{ Cal}$$

$$\Delta H_2 = -67.877 \text{ K.Cal}$$

(13) أحسب حرارة تكوين الإيثان عند (200°C):

$$2C_{(s)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow C_2H_6, \ \Delta H_{25^\circ C} = -20.24 \text{ K.Cal}$$

من المعلومات التالية:

$C_P(C) = 2.7 \qquad C_P(H_2) = 6.9 \qquad C_P(C_2H_6) = 15.4$

الحل:

بالتعويض عن القيم المعطاة فى معادلة كيرشوف، نجد أن:

$$\Delta H_{200^\circ C} = \Delta H_{25^\circ C} + [C_P(\text{prod.}) - C_P(\text{react.})\ (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{200^\circ C} = -20240 + [15.4 - (2 \times 2.7 + 3 \times 6.9)]\ (473 - 298)$$

$$\Delta H_{200^\circ C} = -22112.5 \text{ Cal.}$$

$$\Delta H_{200^\circ C} = 22.112 \text{ K.Cal}$$

(14) أحسب حرارة احتراق حمض البنزويك عند حجم ثابت وعند 25°C، إذا كانت حرارة احتراقه عند ضغط ثابت هى 771.4 Cal−، علما بأن R = 1.987 L.atm/°K.mol.

الحل:

يحترق حمض البنزويك طبقا للمعادلة التالية:

$$C_6H_5COOH_{(s)} + 7.5O_{2(g)} \longrightarrow 7CO_{2(g)} + 3H_2O_{(L)}$$

ومن المعطيات، نجد أن

$\Delta H = -771.4$ Cal., $\Delta E = ?$, $T = 25 + 273 = 298°K$,

$R = 1.987$

$\Delta H = 7-7.5 = 0.5$ mol.

وبالتعويض فى المعادلة: $\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$

$\therefore \quad \Delta E = \Delta H - \Delta nRT$

$\Delta E = -771.4 - (-0.5)\ (1.987)\ (298)$

$\Delta E = -476.38$ Cal.

(15) سائل البنزين يحترق فى وجود الأكسجين، طبقا للمعادلة:

$$C_6H_{5(L)} + 7.5O_{2(g)} \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 3H_2O_{(L)}$$

فإذا كانت الحرارة المتصاعدة عند 300°K وعند ثبوت الحجم هى (782.5 Cal). أحسب الحرارة المتصاعدة إذا حدث التفاعل عند ضغط ثابت، علما بأن: R = 1.987 L.atm/°K.mol

الحل:

من المعطيات، نجد أن:

الحرارة المتصاعدة عن ثبوت الحجم = ΔE

الحرارة المتصاعدة عن ثبوت الضغط = \H

$\Delta E = -782.5$ Cal, $T = 300°K$, $R = 1.987$,

$\Delta n = 6 - 7.5 = -1.5$

وبالتعويض عن القيم السابقة فى المعادلة التالية:

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

$$\Delta H = -782.5 + (-1.5)\ (1.987)\ (300)$$

$$\Delta H = -782.5 - 894.15$$

$$\Delta H = -1676.65 \text{ Cal}$$

(16) أحسب قيمة كمية الحرارة (ΔH) للتفاعل التالى:

$$2NH_{3(g)} + 3Cl_{2(g)} \longrightarrow N_{2(g)} + 6HCl_{(g)}$$

علما بأن (ΔH KJ) للروابط هى:

N–H = 389, H—Cl = 431, N≡N=941, Cl–Cl = 243

الحل:

المحتوى الحرارى للتفاعل (ΔH) = – (الطاقة الناتجة عند تكوين الروابط فى المواد الناتجة من التفاعل + الطاقة الممتصة عند تفكك الروابط فى المواد المتفاعلة)

$$\Delta H = -(\Delta H_{N\equiv N} + 6\Delta H_{H-Cl}) + (6\Delta H_{N-H} + 2\Delta H_{Cl-Cl})$$

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

$$\Delta H = -(941 + 2586) + (2334 + 729)$$

$$\Delta H = -3527 + 3063$$

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

(17) أحسب ΔH_{25}° للتفاعل التالى:

$$2C_{(s)} + 3H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow CH_3—O—CH_3,\ \Delta H = \Delta H_1 \qquad (1)$$

علما بأن (ΔH K.Cal) للروابط هى C—H = 99، H—H = 104، O=O = 118، C—O = 168، وأن حرارة تحويل $C_{(s)}$ إلى $C_{(g)}$، هى (344 K.Cal).

الحل:

التفاعل بالمعادلة رقم (1) هو عبارة عن مجموع التفاعلين:

$$2C_{(g)} + 3H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow \begin{array}{c} H \quad\quad H \\ | \quad\quad | \\ H—C—O—C—H \\ | \quad\quad | \\ H \quad\quad H \end{array},\ \Delta H = \Delta H_2 \qquad (2)$$

$$2C_{(s)} = 2C_{(g)} \qquad \Delta H_3 = 344\ Cal \qquad (3)$$

وتشتمل المعادلة رقم (1) على مجموع التفاعلين (2) و (3).

ولحساب ΔH_2 فى المعادلة رقم (2)، نجد أن:

$$\Delta H_2 = -(\Delta H_{C-O} + 6\Delta H_{C-H}) + (3\Delta H_{H-H} + \Delta H_{O-O})$$

$$= -(2 \times 84 + 6 \times 99) + (3 \times 104 + \tfrac{1}{2} \times 118)$$

$$= -(168 + 594) + (312 + 59)$$

$$\Delta H_2 = -391\ K.Cal$$

ولكن $\Delta H_{25}^{\circ} = \Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$

$$\Delta H_{25}^{\circ} = -391 + 344 = -47\ K.Cal$$

(18) عند إذابة مول من HCl فى 10 مول من الماء كان التغير الحرارى تساوى -69.49 ك.ج، وعندما أذيب فى 25 مول كان التغير الحرارى =-72.27 ك.ج. احسب حرارة تخفيف المحلول الأول إلى المحلول الثانى

الحل:

حرارة التخفيف = حرارة ذوبان المحلول الثانى – حرارة ذوبان المحلول الأول

$$-72.27 \quad - \quad (-69.49)$$

$$= -2.78 \text{ ك.ج}$$

التخفيف طارد للحرارة.

أسئلة غير محلولة

1- عرف كلا مما يأتى:

- التفاعلات الطاردة للحرارة
- التفاعلات الماصة للحرارة

2- ما المقصود بالحرارة النوعية لمادة، والحرارة النوعية للماء.

3- ما السعة الحرارية لمادة.

4- اكتب نبذة عن المسعر الحرارى وأنواعه واستخداماته.

5- وضح – بالتجربة – كيفية قياس الحرارة المنطلقة من تفاعل احتراق باستخدام المسعر الحرارى.

6- ما المقصود بالظروف القياسية.

7- عرف كلا مما يأتى:

- حرارة التفاعل
- حرارة التكوين
- حرارة التعادل
- حرارة الذوبان

8- "عند إذابة مذاب ما فى مذيب معين، فإنه تحدث عمليتان" وضحهما؟.

9- ما طاقة الرابطة (حرارة تكوين أو كسر الرابطة).

10- اذكر العوامل التى تؤثر على حرارة التفاعل الكيميائى. ثم اشرح أثنين منها.

11- ناقش تأثير درجة الحرارة على حرارة التفاعل.

12- أذكر نص قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت، ثم اشرح هذا القانون موضحا أجابتك بمثال.

13- أكتب ما تعرفه عن قانون "لافوازييه – لابلاس".

اختار الإجابة الصحيحة من البدائل فيما يأتي:

1 . يتم تحويل درجة الحرارة بالكلفن إلى الدرجة المئوية (السيليزية) :

أ. بإضافة 273 ب. بالقسمة على 273 ج. بالضرب في 273 د. بطرح 273

2 . كتلتان صلبتان متساويتان من الألمنيوم والرصاص تكتسبان نفس الكمية من الطاقة الحرارية فإذا كانت الحرارة النوعية للألمنيوم والرصاص هي على الترتيب 0.897 J / g.K ، 0.129 J / g.K ، فإن:

أ. درجة حرارة الألمنيوم ترتفع أكثر ب. درجة حرارة الرصاص ترتفع أكثر

ج. درجة حرارة الألمنيوم والرصاص ترتفعا بالقدر نفسه

د. جميع الإجابات محتملة بحسب الدرجة الابتدائية لكلٍ منهما.

3- لا تتأثر قيمة ΔH لتفاعل كيميائي بـ :

أ . بتغير عدد مولات المتفاعلات والنواتج. ب. بتغير كمية المتفاعلات والنواتج

ج. بتغير الحالة الفيزيائية للمتفاعلات والنواتج. د. بتغير درجة الحرارة.

4- في التفاعلات الكيميائية الماصة للحرارة يكون :

أ . طاقة المتفاعلات = طاقة النواتج ب . طاقة المتفاعلات > طاقة النواتج

ج . طاقة المتفاعلات < طاقة النواتج د . اشارة حرارة التفاعل سالبة

5- موظفاً التفاعل

$$2\ N_{2\,(g)} + 5\ O_{2\,(g)} \rightarrow 2\ N_2O_{5\,(g)},\ \Delta H = 28.4\ kJ$$

فإن الطاقة الممتصة من تكوّن 0.5 mol من خامس أكسيد النيتروجين الثنائي :

أ . + 28.4 kJ ب . − 14.2 kJ ج . + 14.2 kJ د . + 7.1 kJ

6- حرارة التكوين القياسية للعناصر :

أ . موجبة دوماً ب. سالبة دوماً ج. قد تكون موجبة أو سالبة د . صفر

7- أي الخصائص التالية تتعلق بحرارة الاحتراق فقط :

أ . تعرف بدلالة مول واحد من الناتج ب . جميع المواد تكون في حالتها القياسية

ج . تعرف بدلالة مول واحد من المتفاعل د . تعبر عن الطاقة الممتصة

8- قيمة ΔH للتفاعل: $N_{2(g)} + O_{2(g)} + 106.5\ kJ \rightarrow 2NO_{(g)}$ تعبر عن :

أ . حرارة التكوين ب . ضعف حرارة التكوين

ج . ضعف حرارة الاحتراق د . نصف حرارة التكوين

9- أي المركبات التالية أكثر استقراراً :

أ . $CuO \quad \Delta H^0_f = -175\ kJ/mol$ ب . $CaO \quad \Delta H^0_f = -635\ kJ/mol$

ج . $NO_2 \quad \Delta H^0_f = +82\ kJ/mol$ د. $C_2H_2 \quad \Delta H^0_f = +228\ kJ/mol$

أكتب الاسم أو المصطلح العلمي الذي تدل علية العبارات التالية:

1- كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة واحدة مئوية.

2- قياس لمعدل الطاقة الحركية لجسيمات عينة من مادة.

3- صورة الطاقة التي تنتقل تلقائياً من جسم ساخن إلى جسم بارد.

4- كمية الطاقة الممتصة أو المنطلقة على صورة حرارة من قبل نظام معين خلال عملية تجري تحت ضغط ثابت .

5- المعادلة التي تتضمن كمية الطاقة الممتصة أو المنطلقة كحرارة خلال تفاعل كيميائي .

6- هي كمية الطاقة المنتقلة كحرارة أثناء التفاعل الكيميائي .

7- تغير الحرارة المرافق لتكوّن مول واحد من مركب من عناصره في حالتها القياسية .

8- كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق مول واحد من المادة بالأكسجين احتراقاً تاماً

مسائل غير محلولة

1- أجرى تفاعل كيميائى فى مسعر حرارى يحتوى على (2.4 K.gm) من الماء، فارتفعت درجة الحرارة من 20°C إلى 30°C. فإذا كانت السعة الحرارية للمسعر هى 2.21 KJ/°C والحرارة النوعية للماء هى (4.18 J/gm °C). أحسب كمية الحرارة المنطلقة من هذا التفاعل.

2- أحسب حرارة تكوين الكحول الإيثيلى من الإيثيلين والماء عند 25°C، من معرفة حرارة تكوين كل من المواد المتفاعلة والناتجة طبقا للمعادلة التالية:

$$C_2H_{4(g)} + H_2O_{(L)} \longrightarrow C_2H_5OH_{(L)},\ \Delta H_f^\circ = ?$$

ΔH_f° 12.5 K.Cal −68.6 K.Cal 66.4 K.Cal

3- أحسب إنثالبى (ΔH°) التفاعل من معرفة حرارة تكوين المواد المشتركة فى التفاعل التالى:

$$Fe_2O_{3(s)} + 3CO_{(g)} \quad Fe_{(s)} + 3CO_{2(}$$

ΔH_f° 196.5 K.Cal −28.4 K.Cal 0 −94.1 K.Cal

4- أحسب حرارة احتراق حمض البنزويك عند حجم ثابت وعند 25°C، إذا كانت حرارة احتراقه عند ضغط ثابت هى (−771.4)، علما بأن: R = 1.987 L.atm/°K.mol.

5- أجرى تفاعل كيميائى فى مسعر يحتوى على 1.8 K.gm من الماء، فارتفعت درجة الحرارة من 30°C إلى 40°C. أحسب كمية الحرارة المنطلقة من هذا التفاعل، علما بأن السعة الحرارية للمسعر هى 2.21 KJ/°C، والحرارة النوعية للماء هى (4.18 J/gm.°C).

6- أحسب ΔH للتفاعل التالى:

$$SO_2 + 2O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

إذا كانت ΔE تساوى (23.190 K.Cal) عند 25°C، علما بأن ($R = 1.987$ L.atm/°K.mol).

7- إذا أعطيت التفاعل التالى:

$$Fe_2O_{3(s)} + 3CO_{(g)} \longrightarrow 2Fe_{(s)} + 3CO_{2(g)}$$

وعلمت أن حرارة التكوين القياسية $\Delta H_f°$ لكل من CO_2 و Fe_2O_3 و CO هى (−393.5 KJ/mol) و (−822.2 KJ/mol) و (−110.5 KJ/mol)، على الترتيب. فما هى $\Delta H°$ لهذا التفاعل.

8- من المعادلات التالية:

$$Fe_{(s)} + 3/2\ Cl_{2(g)} \longrightarrow FeCl_{3(s)}, \quad \Delta H = -399.4\ KJ$$

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2HCl, \quad \Delta H = -84.6\ KJ$$

أحسب ΔH للتفاعل:

$$FeCl_{3(s)} + 3/2H_{2(g)} \longrightarrow Fe_{(s)} + 3HCl_{(g)}$$

9- عند تعيين السعة الحرارية لمسعر القنبلة أحرق (2 gm) من حمض البنزويك فى المسعر، فارتفعت درجة حرارة 4.84 K.gm من الماء فى المسعر من 23.1°C إلى 25.1C°. فإذا كانت حرارة احتراق حمض البنزويك هى (−26.42 KJ/gm)، فما هى السعة الحرارية للمسعر.

10- حمام سباحة يحتوى على (220 m^3) من الماء، فما هى كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة الماء فى الحمام من 18°C إلى 25°C (افترض عدم فقد حرارة إلى الوسط المحيط).

11- ما هى كمية الحرارة اللازمة لتسخين المواد الآتية من 40°C إلى 55°C:

أ- 10 gm من الماء.

ب- 100 gm من النحاس، الحرارة النوعية للنحاس = 0.389J/gm.°C

جـ- 20 gm من البلاتين، الحرارة النوعية للبلاتين = 0.84 J/gm.°C

12- عند تعيين السعة الحرارية لمسعر، أضيفت (150) جرامات من الماء عند درجة الحرارة 60°C إلى المسعر عند 25°C، فأصبحت درجة الحرارة النهائية فى المسعر (30°C). احسب السعة الحرارية للمسعر.

13- احسبي حرارة تفاعل تكوين غاز أول أكسيد الكربون

$$C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} \quad \Delta H^0 = ?$$

موظفاً التفاعلين

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H^0 = -393.5 \text{ kJ}$$

$$2CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} \quad , \Delta H^0 = -566.0 \text{ kJ}$$

14- يتفاعل الأوزون مع ثاني أكسيد النيتروجين حسب المعادلة :

$$2NO_{2(g)} + O_{3(g)} \rightarrow N_2O_{5(g)} + O_{2(g)} \quad \Delta H = -198 \text{ kJ}$$

$[\ \Delta H^0_f = 11 \text{ kJ/mol})\ N_2O_5\ ,\ \Delta H^0_f = 143 \text{ kJ/mol})\ O_3\ ]$

والمطلوب احسبي ΔH^0_f لثاني أكسيد النيتروجين ؟

15- مستخدما البيانات التالية :

$$H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2\ H_2O_{(g)} \quad \Delta H = -483.6 \text{ kJ} \quad 2$$

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H = -393.5 \text{ kJ}$$

$$2C_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow C_2H_{2(g)} \quad \Delta H = +228.2 \text{ kJ}$$

أحسبي حرارة التفاعل

$$2C_2H_{2(g)} + 5O_{2(g)} \rightarrow 4CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$$

16- ما الحرارة النوعية لمادة إذا سخن منها 20 g من الدرجة 25^0C إلى الدرجة 60^0C ، امتصت 560 J.

17- عينة من الماء كتلتها 50.0 g ودرجة حرارتها $27\ ^0C$ امتصت طاقة حرارية مقدارها 800 kJ. ما درجة حرارتها النهائية علماً أن الحرارة النوعية للماء $4.18\ J / g.^0C$.

18- أحسب كمية الحرارة المكتسبة لرفع درجة حرارة قطعة من الحديد كتلتها 20جم. عشر درجات مئوية، علماً بأن الحرارة النوعية للحديد تساوي 0.449 جول/جم.م5 ؟ الجواب (89.8جول).

المراجع

أولا: المراجع العربية

1- الكيمياء الفيزيائية- جوردن م. باور- الدار الدولية للنشر والتوزيع دار ماكجروهيل للنشر- 1990 ص 190-347 (الديناميكا الحرارية) ص 351-375 قاعدة الصنف.

2- الحرارة الديناميكا الحرارية - مارك و. زيمانسكي وريتشارد هـ. ديتمان- دار ماكجروهيل للنشر- جمهورية مصر العربية – القاهرة- 1981م.

3- أسس الكيمياء العامة لطلاب الجامعات- د. عباس عباس العوضي وآخرون- مكتبة دار زهران للنشر والتوزيع- جدة- المملكة العربية السعودية- 2003م.

4- الكيمياء الفيزيائية- د. حسن شحاتة، د. محمد فكرى الهادى- الدار المصرية اللبنانية- 2004م.

5- مبادئ الكيمياء الفيزيائية- د. السيد على حسن وآخرين- دار المعارف المصرية- 1986 م.

6- الكيمياء الفيزيائية- د. أحمد محمد عزام – الدار الدولية للنشر والتوزيع - 1990م.

7- أسئلة ومسائل على الكيمياء الفيزيائية - د. محمد فكرى الهادى. د. حسن شحاتة- دار النشر للجامعات – 2002م.

8- الكيمياء العامة- د.أحمد عبد العزيز العويس وآخرون- دار الخريجي للنشر والتوزيع- الرياض- المملكة العربية السعودية- ط 3- 2000م.

9- المرجع السهل في علم الكيمياء- د.إبراهيم أبو عواد- دار اليازوري العلمية للنشر والتوزيع- عمان- الأردن- ط 1- 2007م.

10- موسوعة الكيمياء الشاملة- الجزء الثاني- د. حسام خليل- دار أسامة للنشر والتوزيع- عمان- الأردن- ط 1- 2005م.

11- الكيمياء العامة- د.عادل أحمد جرار وآخرون- دار الضياء للنشر- عمان- الأردن- ط 2- 1992م.

12- أسس ومباديء الكيمياء- د. محمد بشير صالح وآخرون- الدار العربية للنشر والتوزيع- القاهرة- ط 1- 2000م.

13- أسس الكيمياء العامة لطلاب الجامعات- د. عباس عباس العوضي وآخرون- مكتبة دار زهران للنشر والتوزيع- جدة- المملكة العربية السعودية- 2003م.

14- الكيمياء العامة..شوم الجديدة- د. أحمد صبحي سيد- دار ومكتبة الهلال للطباعة والنشر- بيروت- لبنان- 2000م.

15- الكيمياء العامة- د. إبراهيم صادق الخطيب وآخر- دار المسيرة للنشر والتوزيع والطباعة- عمان- الأردن- ط 2- 2004م.

16- أساسيات الكيمياء العامة الحديثة- د. عبد الرازق محمد جعفر- جهينة للنشر والتوزيع- ط 1- 2002م.

ثانيا: المراجع الأجنبية

(1) J.H. Sullivan, J. Chem. Phys., 30 (1959), 1292; J. Chem. Phys., 36 (1962), 1925.
(2) J.O. Edwards, E.F. Greene and J. Ross, From Stoichiometry and rate law to mechanism. J. Chem. Ed., 45 (1968), 381.
(3) L. Batt. Coomprehensive Chemical Kinetics, 1 (1969), 1.
(4) A.M. James. Practical Physical Chemistry, Churchill, London (1967).
(5) H. Melivlle and B.G. Gowenlock. Experimental Methods in Gas Reactions, Macmillan, London (1964).
(6) J.H. Purnell. Gas Chromatography, Wiley, New York (1962).
(7) J.M. Wilson, R.J. Newcombe, R.R. Denaro and R.M.W. Rickett. Experiments in Physical Chemistry (2nd Edition), Pergamon, Oxford (1968).
(8) W.F.K. Wynne – Jones and H. Eyring, J. Chem. Phys., 3 (1935), 492.

(9) K.J. Laidler and J.C. Polanyi. Theories of Biochemical Reactions. Progr. Reaction Kinetics, 1 (1963), 41.
(10) B.S. Rabinoutich and M.C. Flowers. Chemical activation. Q. Rev., Chem. Soc., 18 (1964), 122.
(11) L. Rratt. Gaskinetics, Wiley, London (1969).
(12) F.A. Lindemann. Trans Farady Soc., 17 (1922), 598.
(13) C.N. Hinshelwood. Proc. R. Soc., A113 (1927), 230.
(14) H.O. Pritchard, R.G. Sowden and A.F. Trotman – Dickenson. Proc. R. Soc., A218 (1953), 224.
(15) B.G. Gowenlock. Arrhenius Factors in Unimolecular reactions. Q. Rev. Chem. Soc., 14 (1960), 133.
(16) P.J. Robinson and K.A. Holbrook. Unimolecular Reaction, Wiley, London (1971).
(17) N.B. Slater. Theory of Unimolecular Reactions, Methuen, London (1959).
(18) K.J. Laidler and M.T.H. Liu Proc. R. Soc., A297 (1967), 365.
(19) R.S. Baldwin and R.W. Walker, Branching Chain Reactions. Essays in Chem., 3, Academic Press (1972).
(20) G.M. Burnett. The Study OF Radical Polymerization in Solution. Progr. Reaction Kinetics, 3 (1965), 449.
(21) V.N. Kondratiev. Chain Reactions. Comprehensive Chemical Kinetics, 2 (1969), 81.
(22) F.G.R. Gimblett. Introduction to the Kinetics of Chemical Chain Reactions, McGraw – Hill, London (1970).
(23) C.W. Davie. Salt effects in solution kinetics. Progr. Reaction Kinetics, 1 (1963)m 161.
(24) B. Perlmutter – Hayman. The Primary Kinetic Salt Effect in Aqueous Solution. Progr. Reaction Kinetics, 6 (1971), 239.
(25) C.H. Rochester. Salt and Medium Effects on Reaction Rates in Cocentrated Solutions of Acdis and Bases. Progr. Reaction Kinetics, 6 (1971), 143.

(26) G. Kohnstam. The Kinetic Effects of Pressure. Progr. Reaction Kinetics, 5 (1970), 335.
(27) E.A. Moelwyn – Hughes. Chemical Statics and Kinetics of Solution, Academic Press – London (1971).
(28) R.P. Bell. Rates of Simple Acid – Base Reactions. Q. Rev. Chem. Soc., 13 (1959), 169.
(29) D. Shooter. Experimental Methods for the Study of Heterogeneous Reactions. Comprehensive Chemical Kinetics, 1 (1969), 180.
(30) S. Doonan. Chemistry and Physics in Enzyme Catalysis R. Inst. Chem. Rev., 2 (1969), 117.
(31) P.G. Ashmore – Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions, Butterworths, London (1963).
(32) S.J. Thomson and g. Webb. Heterogeneous Catalhysis, Oliver and Boyd, Edinburgh (1968).
(33) B.S. Yamanashi and A.W. Nowak, J. Chem. Ed., 45 (1968), 705.
(34) J.N. Bradley and G.B. Kistiakowsky, J. Chem. Phys., 35 (1961), 256.
(35) D.N. Hague, Experimental Methods for the Study of Fast Reactions. Comprehensive Chemical Kinetics, 1 (1969), 112.
(36) F.W. Willetts. The Evolution of Flash Photolysis and Laser Photolysis Technique. Progr. Reaction Kinetics, 6 (1971), 1.
(37) A. Blythe. M.A.D. Fluendy and K.P. Lawleg. Molecular Beamscattering Q. Rev. Chem. Soc., 20 (1966), 465.
(38) E.F. Greene and J. Ross. Molecular Beams and a Chemical Reactions. Science, 159 (1968), 587.
(39) N.D. Hauge, Fast Reactions, Wiley, London (1971).

ملحق (1)

وحدات درجات الحرارة وكيفية التحويل بينها

في العصر الحاضر، ينتشر استخدام 3 وحدات لقياس درجات الحرارة، في حين أنه هناك عشرات الوحدات للتعبير عن درجة الحرارة.

ففي النظام الدولي للوحدات، يتم اعتبار الوحدة الرسمية لقياس درجة الحرارة هي وحدة "الكلفن".

لكن رغم الاعتراف الدولي الكبير بالنظام الدولي للوحدات، إلا أنه قد شاع استخدام النظام المئوي (سلسيوس) في قياس درجة الحرارة، لسهولته وبساطته.

إلا دولة واحدة لا يشاع فيها استخدام النظام المئوي، وهي الولايات المتحدة، التي تستخدم نظام الفهرنهايت.

سوف نقدم لكم هنا شرح للدرجات الحرارة الثلاثة المستخدمة في الوقت الحالي (الكلفن، والسيلسيوس، والفهرنهايت).

وكذلك سوف نضع المعادلات المستخدمة للتحويل بين الوحدات الثلاثة.

أولا: النظام المئوي (السلسيوس)

سيلزيوس: هي وحدة قياس لدرجات الحرارة ويرمز لها بالرمز (C) مقياس مئوي، والدرجة الواحدة بقياس سيلزيوس هي واحد على مئة من الفرق بين درجة غليان الماء ودرجة تجمده تحت قياس الضغط القياسي. كانت تعرف بأسماء أخرى، مثل: مئويّة (centigrade) وذلك قبل أن يتم تغيير الاسم بصفة رسمية إلى سيلزيوس، سنة 1948. وسميت هذه الوحدة سلسيوس نسبة إلي الفلكي السويدي اندرس سلزيوس، والذي اقترح في الأصل أن تكون درجة الصفر مطابقة لدرجة تجمد الماء وان تكون درجة غليانه مقابلة للمائة، ولكن ذلك وقع تعديله سنة 1747.

يتم استعمال وحدة السلسيوس بصفة يومية في أغلب أرجاء العالم، مثلا في ميدان التنبؤات الجوية، وما انفكت وسائل الاعلام تستعمل تسمية السنتيغريد (centigrade) إلى حدود أوائل التسعينيات. أما بالنسبة للميادين العلمية فيقع استعمال السلزيوس والكلفن.

ثانيا: الفهرنهايت

الفهرنهايت هو وحدة لقياس درجة الحرارة ويرمز له بالرمز (F) سمي باسم منشئه العالم الفيزيائي الألماني دانيال غابرييل فهرنهايت (بالألمانية: Daniel Gabriel Fahrenheit) وكان ذلك عام 1724.

يشيع استعمال الفهرنهايت في العالم حاليا في أمريكا فقط في حين أن باقي دول العالم تستعمل سيلزيوس، ويرمز له بالرمز (C).

ثالثا: المطلقة (الكلفن – Kelvin)

كيلفن (Kelvin) من وحدات القياس المعتمدة في النظام الدولي للوحدات لقياس درجة الحرارة ويرمز له بالرمز (K). سميت بهذا الاسم نسبة إلى الفيزيائي والمهندس البريطاني اللورد كيلفن.

ومقياس الكلفن هو ذلك المقياس الذي يوضح العلاقة بين حجم غاز معين ودرجة الحرارة المطلقة (وحدتها كلفن) وأيضاً العلاقة بين ضغط وحجم غاز معين ودرجة الحرارة الكلفنية، فعند كل زيادة مقدارها 1 درجة كلفنية يزداد حجم كمية معينة من غاز بمقدار 273/1 من حجمة الأصلي وكذلك ضغطه.

ونادراً ما تستخدم وحدة الكيلفن في الحياة العامة، ولكنها ذات أهمية خاصة في المجالات العلمية المختلفة. يُستخدم الكلفن في القياسات العلمية لأنه مقياس لدرجة نشاط الجزيئات في المادة، أي أنه عند درجة 0 كلفن (الصفر المطلق) تتوقف حركة الجزيئات تماماً.

نادراً ما تستخدم وحدة غير الكلفن في المجالات العلمية (خصوصاً علم الفلك)، وحتى لو استخدمت فيُذكر بجانبها ما تساويه درجة الحرارة على مقياس الكلفن.

الصفر المطلق (0 كلفن) هو أخفض درجة حرارة في الطبيعة وتتوقف عندها حركة الجزيئات. لا يُمكن عملياً الوصول إلى درجة الصفر المطلق، ولكن يمكن فقط الاقتراب منها. فنظرياً، إذا وصل الجسم إلى درجة الصفر المطلق فإن حجمه سيساوي صفر، لأن العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة علاقة طردية. وإذا ما وصلت المواد إلى درجة الصفر المطلق فإن خصائصها وسلوكها جميعاً سيُصبح شيئاً واحداً، ولن تعود هناك إمكانية للتفريق بين المواد المختلفة.

التحويل بين درجات الحرارة

أ- التحويل من كلفن إلى مئوية (أو العكس)

يعتبر التحويل من كلفن إلى سلزيوس أو العكس أمر بسيط جدًا حيث أن العلاقة بينهم ثابتة، فيكفي إضافة عدد ثابت معيّن للدرجة المئوية للحصول على الكلفن، ويكفي طرح نفس العدد الثابت والمعيّن من الكلفن للحصول على المئوية، ذاك العدد هو 273:

الكلفن = الدرجة المئوية + 273

الدرجة المئوية = الكلفن - 273

ب- التحويل من فهرنهايت إلى مئوية (أو العكس)

التحويل من فهرنهايت إلى مئوية أصعب من الكلفن، حيث أنها تعتمد على عملية طرح وقسمة على أعداد كسرية..لذلك قد تحتاج آلة حاسبة للقيام بذلك..

الدرجة المئوية = (الفهرنهايت - 32) ÷ 1.8

الفهرنهايت = (المئوية × 1.8) + 32

جداول قيم بعض الثوابت المهمة

جدول (1): كتل الجزيءالجرامي لذرات بعض العناصر

Element	Molar mass g mol^{-1}	Element	Molar mass g mol^{-1}
Hydrogen	1	Sodium	23
Carbon	12	Magnesium	24
Nitrogen	14	Potassium	39
Oxygen	16	Calcium	40
Phosphorous	31	Copper	64
Sulphur	32	Zinc	65
Chlorine	35.5	Silver	108
Iodine	127	Lead	207

جدول (2): كثافة الماء عنددرجات الحرارة المختلفة

كثافة(ضغط جوي 1)	درجة الحرارة	
كجم لكل متر مكعب	°F فارنهايت	°C سيلزيوس
999.8425	32.0	0.0
999.9750	39.2	4.0
999.1026	59.0	15.0
998.2071	68.0	20.0
997.0479	77.0	25.0
993.3316	98.6	37.0
988.04	122.0	50.0
958.3665	212.0	100.0

جدول (3): كثافة الهواء عند درجات الحرارة المختلفة

درجة الحرارة °C	كثافة (بضغط جوي1) كغم لكل متر مكعب
10-	1.342
5-	1.316
0	1.293
5	1.269
10	1.247
15	1.225
20	1.204
25	1.184
30	1.164

جدول (4): ازوجة الماء السائل عند درجات حرارة مختلفة

Temperature [°C]	Viscosity, η [mPa·s]
10	1.308
20	1.002
30	0.7978
40	0.6531
50	0.5471
60	0.4658
70	0.4044
80	0.3550
90	0.3150
100	0.2822

جدول (5): كثافة الماء عند درجات حرارة مختلفة

Sl. no	Temperature in ^0C	Density in Kg/m^3
1	100	958.4
2	80	971.8
3	60	983.2
4	40	992.2
5	30	995.65
6	25	997.04
7	22	997.77
8	20	998.2
9	15	999.1
10	10	999.70
11	4	998.97
12	0	999.83
13	-10	998.12
14	-20	993.547
15	-30	983.854

جدول (6): التوتر السطحي للماء عند درجات حرارة مختلفة

Temperature *(°C)*	Surface Tension *- σ -(N/m)*
0	0.0757
10	0.0742
20	0.0728
30	0.0712
40	0.0696
50	0.0679
60	0.0662
70	0.0644
80	0.0626
90	0.0608
100	0.0588

جدول (7): المحتويات الحرارية القياسية للتكوين بدرجة (298.15) كلفن

المركب	الحالة	ΔH_{298} كيلو جول مول$^{-1}$	المركب	الحالة	ΔH_{298} كيلو جول مول$^{-1}$
H_2O	غاز	241.826−	H_2S	غاز	20.63 −
H_2O	سائل	285.830 −	H_2SO_4	سائل	814.00 −
H_2O_2	غاز	133.2 −	SO_4	غاز	296.80 −
HF	غاز	271.1 −	SO_3	غاز	395.70 −
HCl	غاز	92.312 −	CO	غاز	110.523 −
HB	غاز	36.48 −	CO_2	غاز	393.513 −
Hl	غاز	26.48 −	$COCl_2$	سائل	205.9 −
HlO_3	صلب	238.6 −	S_2Cl_2	غاز	28.85 −
NO	غاز	90.25 +	NH_3	غاز	46.11 −
N_2O	غاز	82.05 −	HN_3	غاز	294.10 +

جدول (8): قيم المحتويات لتكوين بعض المواد الهيدروكاربونية بطور الغاز

المادة	الصيغة الكيميائية	ΔH_{298} كيلو جول مول$^{-1}$	المادة	الصيغة الكيميائية	ΔH_{298} كيلو جول مول$^{-1}$
الميثان	CH_4	74.75 −	سز −2− بيوتين	C_4H_8	5.81 −
الإيثان	C_2H_6	84.48 −	ترانس − بيوتين	C_4H_8	9.78 −
البر وبان	C_3H_8	103.60 −	2− مثيل بروبين	C_4H_8	13.41 −
n- بيوتان	C_4H_{10}	124.30 −	استيلين	C_2H_2	226.9 +
ايسوبيوتان	C_4H_{10}	131.20 −	مثيل استيلين	C_3H_4	185.4 +
الاثيلين	C_2H_4	52.58 +			
البروبيلين	C_3H_6	20.74 +			
1 بيوتين	C_4H_8	1.60 +			

جدول (9): حرارات الاحتراق القياسية لمول واحد بدرجة 25 مئوي

المادة	الحالة	ΔH_{298} كيلو جول مول$^{-1}$	المادة	الحالة	ΔH_{298} كيلو جول مول$^{-1}$
الميثان	غاز	882.70 –	حامض ألخليك	سائل	864.19 –
الاثيلين	غاز	1398.83 –	خلات الاثيل	سائل	236.19 –
الايثان	غاز	1546.46 –	البنزين	سائل	323.51 –
الاستيلين	غاز	1288.45 –	حامض	صلب	320110 –
الكحول الاثيلي	سائل	1355.15 –	البنزويك	صلب	5108.68–
الكحول الميثيلي	سائل	720.30 –	نفثالين	صلب	5595.24–

Gallossary

أ

اتحاد Combination

تفاعل يتم بين مادتين أو أكثر لتكوين مادة واحدة جديدة . يتم التعبير عن تفاعل الإتحاد بشكل عام كالآتي :

$$A + B \rightarrow AB$$

من الأمثلة على هذا النوع من التفاعلات تفاعل احتراق المغنيسيوم:

$$2\,Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$$

$$2MgO + O_2 \rightarrow 2MgO$$

اتزان كيميائي **Chemical equilibrium**

حالة تكون فيها سرعة التفاعل الأمامي مساوية لسرعة التفاعل العكسي، ويعبر عادة عن التفاعل المتزن بأسهم متعاكسة. من أمثلة الأنظمة المتزنة الاتزان الآتي:

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2\,NO_{2(g)}$$

احتراق **Combustion**

تفاعل المادة مع الأكسجين، وينتج عنه طاقة. عند حرق المادة يتكون أكسيد العنصر أو أكاسيد العناصر المحترقة. فمثلاً: عند حرق الكربون (الفحم) في جو شحيح الأكسجين يتكون أكسيد للكربون (أول أكسيد الكربون):

$$2c + o_2 \rightarrow 2co$$

ولكن عند حرق الكربون (الفحم) في جو غني بالأكسجين يتكون أكسيد للكربون (ثاني أكسيد الكربون):

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

وعند حرق المغنيسيوم يتكون أكسيد المغنيسيوم :

$$2\ Mg + O_2 \rightarrow 2\ MgO$$

وعند حرق الميثان يتكون أكسيد للكربون (ثاني أكسيد الكربون)، وأكسيد لهيدروجين (الماء) :

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

احلال احادي **Single displacement**

تفاعل يتم فيه إحلال عنصر نشط محل عنصر آخر أقل نشاطاً في أحد مركباته. يتم التعبير عن تفاعل الإحلال الأحادي بشكل عام كالآتي :

$$A + BC \rightarrow AC + B$$

من الأمثلة على هذا النوع من التفاعلات تفاعل محلول كبريتات النحاس مع فلز الخارصين :

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$$

احلال مزدوج **Double displacement**

تفاعل يتم بين مركبين، بأن يحل الأيون الموجب من أحدهما محل الأيون الموجب في الآخر. يتم التعبير عن تفاعل الإحلال المزدوج بشكل عام كالآتي:

$$AB + CD \rightarrow AD + CB$$

من الأمثلة على هذا النوع من التفاعلات تفاعل محلول هيدروكسيد الصوديوم مع محلول حمض الهيدروكلوريك :

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + HOH$$

اختزال **Reduction**

عملية تكتسب فيها الذرة أو الأيون الكتروناً واحداً أو أكثر .

استخلاص **Extraction**

يعد الاستخلاص من أقدم العمليات الكيميائية فتحضير فنجان من القهوة أو الشاي يعد مثالاً على استخلاص النكهة والرائحة من أوراق الشاي أو حبيبات البن باستخدام الماء الساخن. كما تعد عملية عزل الزيوت العطرية والمركبات الطبية من النباتات بواسطة المذيبات العضوية أمثلة أخرى على الاستخلاص. يمكنك استخلاص مادة الكلوروفيل من ورقة نبات في البيت وذلك بوضع الورقة في كحول طبي (سبيرتو) لمدة دقيقتين، تلاحظ بعدها تغير لون الكحول الى اللون الأخضر.

أشعة تحت الحمراء **Infrared rays**

أمواج كهرمغناطيسية، لها تردد أقل من تردد الأشعة الحمراء. اكتشفت الأشعة تحت الحمراء من قبل هيرزكل Herschel عام 1800.

أشعة جاما **Gamma Rays**

أمواج كهرمغناطيسية ذات طول موجي قصير وتردد عال، لا شحنة ولا كتلة لها، ولها قدرة عالية على الاختراق، وتستخدم في الطب لعلاج الأورام السرطانية .

أشعة سينية **X- Rays**

تيار من الفوتونات ذات طاقة عالية، تنتج من قصف العنصر بالكترونات ذات طاقة عالية. اكتشفت الأشعة السينية من قبل العالم رونتجن Roentgn عام 1896 نتيجة ملاحظة أن الأشعة المهبطية عندما تنطلق في أنابيب التفريغ الكهربائي وتصطدم بالقطب الموجب، تسبب إصدار إشعاعات من القطب الموجب ذات طاقة عالية، ولعدم معرفته بماهية هذه الإشعاعات سماها أشعة (X) أو الأشعة السينية. وتعتمد طاقة الأشعة السينية على نوع مادة المصعد. تستخدم الأشعة السينية في تصوير أجهزة الجسم.

أشعة فوق بنفسجية **Ultraviolet rays**

أمواج كهرمغناطيسية، لها تردد أكبر من تردد الأشعة البنفسجية، وهي أشعة غير مرئية تستخدم لأغراض التعقيم، ولها دور مهم فيتكوين فيتامين (د) في الجسم، ولكن إذا تعرض الجسم لهذه الأشعة لفترة طويلة تؤدي إلى حدوث سرطان الجلد.

أشعة مهبطية **Cathode Rays**

سيل من الإلكترونات ينتج عند إمرار تيار كهربائي ذي جهد عال بين قطبين فلزيين في أنبوب التفريغ الكهربائي.

ألفة إلكترونية **Electron affinity**

الطاقة المصاحبة لإضافة إلكترون إلى الذرة.

إلكترون **Electron**

جسيم يحمل شحنة سالبة، يدور في مدارات حول النواة، كتلته1840/1 من كتلة البروتون أو النيوترون تقريباً.

آلية التفاعل **Reaction mechanism**

مجموعة من الخطوات الأولية تمثل تتابع حدوث التفاعل وتكوين النواتج. وكمثال على ذلك يتفاعل الأوزون مع أكسيد النيتروجين (IV) وفق المعادلة الآتية:

$$O_3 + 2NO_2 \rightarrow O_2 + N_2O_5$$

والتفاعل السابق لا يحدث مباشرة بخطوة واحدة ، وقد افترضت له الآلية الآتية:

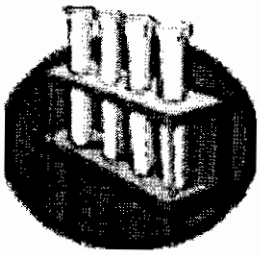
$$O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3 + O_2$$

$$NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$$

تسمى الخطوتان السابقتان آلية التفاعل لأن مجموعهما يساوي التفاعل الأصلي .

أنبوب اختبار **Test tube**

انبوب زجاجي يستخدم في المختبرات لأخذ عينات .



اندماج نووي **Nuclear Fission**

اتحاد أنوية خفيفة لتكوين نواة ثقيلة. ومن الأمثلة على هذا النوع من التفاعلات اندماج أنوية نظائر الهيدروجين لإنتاج ذرة هيليوم وكمية هائلة من الطاقة. ويعتقد أن هذا التفاعل هو المسؤول عن الطاقة الشمسية.

انشطار نووى **Nuclear Fusion**

إنشطار أنوية العناصر الثقيلة الى أنوية أصغر منها عند قصفها بمقذوف ذرى. لتفاعل الإنشطار النووى أهمية بالغة فى توليد الطاقة الكهربائية، ففى المفاعلات النووية يتم قصف أنوية اليورانيوم بنيوترون، وينشأ عن ذلك تكون كتلتين صغيرتين وكمية هائلة من الطاقة، وتستخدم هذه الآلية أيضاً في القنابل النووية.

أوزون **Ozone**

جزيء يحتوي على ثلاث ذرات أكسجين، صيغته O_3، وينتج في طبقات الجو العليا بتأثير الأشعة فوق البنفسجية أو البرق على الأكسجين O_2. تكمن أهمية الأوزون في طبقات الجو العليا في حماية الجسم من الأشعة البنفسجية المسببة للسرطان وبخاصة سرطان الجلد، ويستخدم الأوزون في تعقيم المياه نظراً لقدرته على قتل الجراثيم.

أيون **Ion**

ذرة أو مجموعة ذرات مشحونة كهربائياً بشحنة سالبة أو موجبة.

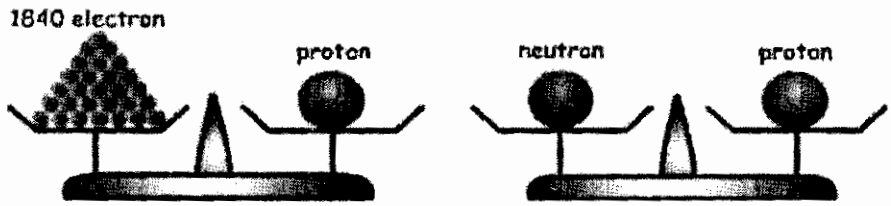
أيون مزدوج **Zwitterion**

أيون ناتج عن انتقال البروتون من مجموعة الكربوكسيل الحمضية الى مجموعة الأمين القاعدية في الحمض الأميني .

ب

بروتون **Proton**

جسيم موجب الشحنة يوجد في أنوية الذرات، كتلته تعادل كتلة النيوترون، وتزيد عن كتلة الإلكترون بـ 1480 مرة تقريباً .



بلانك **Planck**

ماكس بلانك Max Plank فيزيائي الماني (1858 – 1947) وضع أسس نظرية الكم Quantum theory

ت

تآصل **Allotropy**

ظاهرة وجود العنصر الواحد بأكثر من شكل واحد بلوري أو غير بلوري. من الأمثلة على ظاهرة التآصل عنصر الكربون الذي يوجد على شكلين تآصليين هما الماس والغرافيت.

تأكسد **Oxidiation**

عملية تفقد فيها الذرة أو الأيون الكتروناً واحداً أو أكثر.

تحلل نووي تلقائي **Radioactive Decay**

تحول نواة عنصر غير مستقرة الى نواة أكثر استقراراً، وينتج عنه إشعاعات نووية.

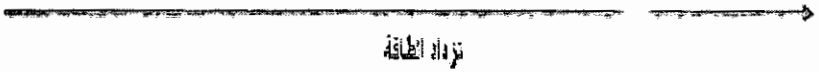
تفاعل متسلسل **Chain Reaction**

تفاعل مستمر يكون فيها ناتج التفاعل سبباً في حدوث نواتج جديدة.

توزيع (تركيب) الكتروني **Electron configuration**

توزيع الالكترونات في مستويات الطاقة في الذرة، ويتم توزيع الالكترونات بدءً من المستوى الأقل طاقة فالأعلى وهكذا. هنالك أكثر من طريقة لكتابة التوزيع الالكتروني وأهمها طريقة توزيع الالكترونات على مستويات الطاقة الرئيسة، وذلك وفق سعات محددة لكل مستوى. وهذه الطاقة يستخدمها المبتدئين في الكيمياء. ويمكن استخدام طريقة التوزيع الالكتروني باستخدام المستويات الفرعية وذلك من الأقل طاقة الى الأعلى ويكون ترتيب هذه المستويات على النحو الآتي:

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d



تأين ذاتي **Auto ionization**

عملية يمنح فيها أحد جزيئات الماء بروتوناً لجزيء ماء آخر، فيسلك بذلك أحدهما سلوك الحمض والآخر سلوك القاعدة.

ث

ثابت بلانك **Planck's constant**

ثابت التناسب في علاقة بلانك الرياضية التي تربط بين طاقة الضوء وتردده. علاقة بلانك: طاقة الضوء = ثابت بلانك × تردد الضوء. تساوي قيمة ثابت بلانك 6.63×10^{-34} جول.ثانية.

ج

جسيمات الفا **Alpha particles**

دقائق مشابهه لنواة الهيليوم، وتحتوي على بروتونين ونيوترونين، وتخرج من أنوية الذرات غير المستقرة.

جسيمات بيتا **Beta Particles**

دقائق مشابهه للإلكترونات، وتخرج من أنوية الذرات غير المستقرة.

جرافيت **Graphite**

أحد الأشكال التآصلية للكربون، يتكون من طبقات تترابط فيما بينها بقوى لندن الضعيفة مما يكسبه الملمس الناعم، ولهذا السبب يستخدم في أعمال التزييت والتشحيم. تتكون طبقات الغرافيت من حلقات سداسية التركيب ترتبط كل ذرة كربون فيها بثلاث ذرات كربون أخرى .

جزيء قطبي **Polar molecule**

جزيء يحمل شحنة جزئية موجبة و أخرى سالبة على طرفيه نتيجة وجود محصلة عزم قطبي لروابطه.

جهاز قياس الحموضة **pH meter**

جهاز يستخدم لقياس قيمة الرقم الهيدروجيني pH للمحاليل.

ح

حجم مولي **Molar volume**

الحجم الذي يشغله مول واحد من أي غاز في الظروف المعيارية ، ويساوي 22.4 لتر تقريباً .

حجر محترق **Brimestone**

الإسم القديم للكبريت، وسمي بذلك لإمكانية احتراقه.

حجر جيري **Limestone**

حجر أبيض اللون، يوجد في القشرة الأرضية ، صيغته $CaCO_3$.

حمض **Acid**

مركب يمتاز بالصفات الآتية:

1. له طعم حمضي. 2- محلوله المائي موصل للتيار الكهربائي.
3. يغير لون صبغة عباد الشمس الى اللون الأحمر.
4. يتفاعل مع الفلزات النشطة ، وينطلق من الحمض غاز الهيدروجين.

حمض أحادي البروتون **Monoprotic acid**

حمض يحتوي على بروتون حمضي واحد. من الأمثلة عليها حمض الهيدروكلوريك HCl.

حمض أكسجيني **Oxoacid**

حمض يحتوي على أكسجين في تركيبه. من الأمثلة على الحموض الأكسجينية حمض الكبريتيك H_2SO_4

حمض الخليك (الأسيتيك) **Acetic acid**

حمض عضوي كربوكسيلي، صيغته $COOH_3CH$. محلوله المخفف يعرف بالخل ويستخدم في صناعة المخللات. يسمى حمض الخليك بحمض الأسيتيك، واسمه النظامي حمض الإيثانويك. حمض الخليك في الحالة اللامائية مادة متبلورة وتشبه الجليد، لذا يطلق على حمض الخليك ذي التركيز 100% اسم حمض الخليك الثلجي. يحتوي حمض الخليك التجاري على 70 – 80 % من حمض الخليك. أما خل الطعام فهو عبارة عن محلول مخفف لحمض الخليك تركيزه 3 – 5 % .

حمض ضعيف **Weak Acid**

حمض يتفكك جزئياً عند اذابته في الماء ، وتكون ايصالية محلوله المائي للتيار الكهربائي ضعيفة. من الأمثلة عليه حمض الخليك $COOH_3CH$.

حمض قوي **Strong acid**

حمض يتفكك كلياً عند اذابته في الماء، وتكون ايصالية محلوله المائي للتيار الكهربائي عالية. من أمثلته: حمض الهيدروكلوريك HCl .

خ

خاصية بارامغناطيسية **Paramagnetism**

خاصية مغناطيسية ناتجة عن وجود الكترونات منفردة في أفلاك الذرة.

خاصية ديامغناطيسية **Diamagnetism**

خاصية مغناطيسية ناتجة عن وجود الكترونات مزدوجة في أفلاك الذرة .

د

دالتون **Dalton**

جون دالتونJohn Dalton (1766 – 1844)فيزيائي وكيميائي بريطاني، وضع أسس النظرية الذرية الحديثة، وكان أول من وصف عمى الألوان.

درجة التجمد **Freezing point**

الدرجة الحرارية التي تتحول عندها المادة من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة، ولكل مادة درجة تجمد خاصة بها وتساوي درجة إنصهارها.

درجة الحرارة المطلقة **Absolute temperature**

درجة الحراراة باستخدام وحدة الكلفن. يتم تحويل درجة الحرارة بالتدريج المئوي بوحدة السيلسيوس إلى التدرج المطلق بوحدة الكلفن من العلاقة:

درجة الحرارة المطلقة = درجة الحرارة المئوية + 273

درجة الغليان **Boiling point**

درجة الحرارة التي يكون عندها ضغط بخار السائل مساوياً للضغط الخارجي المؤثر على السائل.

ديوتيريوم **Deuterium**

أحد نظائر الهيدروجين، عدده الذري (1) وعدده الكتلي (2)، ويحتوي على الكترون واحد وبروتون واحد ونيوترون واحد. يدخل الديوتيريوم في تركيب الماء الثقيل المستخدم كمادة مبردة في المفاعلات النووية.

ذ

ذائبية **Solubility**

أكبر كمية من المذاب يمكن أن تذوب في المذيب لتكوين محلول مشبع .

ذرة **Atom**

أصغر دقيقة في العنصر، وتتألف من دقائق أصغر، ويمكن أن توجد منفردة أو متحدة مع ذرات أخرى من نفس النوع أو مختلفة.

ذرة متعادلة **Neutral Atom**

الذرة التي تتساوى فيها عدد الإلكترونات السالبة مع عدد البروتونات الموجبة ، ولا تحمل أي شحنة .

ذرة مركزية **Central Atom**

ذرة في جزيء تقوم بعمل أكبر عدد من الروابط.

ذرة مهيجة **Exited atom**

ذرة امتصت طاقة كافية لنقل الإلكترونات من مستوى رئيس معين الى مستوى رئيس آخر.

ذرية (تكافؤ) **Valency**

عدد الالكترونات التي تفقدها أو تكتسبها ذرة عنصر ما عندما تتحد بغيرها من العناصر لتكوين المركبات.

رابطة أحادية **Single bond**

رابطة تساهمية (مشتركة) تنشأ عندما تتشارك ذرتين بزوج من الالكترونات. من أمثلتها: الرابطة بين ذرتي الهيدروجين في جزيء H_2

رابطة أيونية **Ionic bond**

التجاذب بين الأيونات المختلفة في الشحنة في الحالة الصلبة.

ر

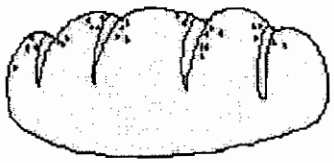
ز

س

ص

صودا الخبيز **soda Baking**

الإسم الشائع لبيكربونات الصوديوم (كربونات الصوديوم الهيدروجينية)، صيغتها الجزيئية $NaHCO_3$، وهي من القواعد الضعيفة. تستخدم صودا الخبيز في صناعة العجين، فعند تحللها بالحرارة تعطي غاز ثاني أكسيد الكربون الذي يعمل على نفخ العجين مكوناً فقاعات تتخلل العجين. كما وتضاف الى برك السباحة لمعادلة قيمة الرقم الهيدروجيني pH والتي تتغير بفعل إضافة مواد لقتل البكتيريا.



صودا الغسيل **Washing soda**

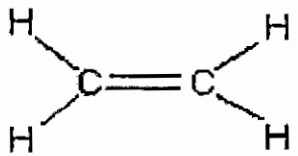
محلول لكربونات الصوديوم المائية $Na_2CO_3.10H_2O$، ويسلك سلوكاً قاعدياً بسبب تميه أيون الكربونات CO_3^{-2}.

صودا كاوية **soda Caustic**

الإسم الشائع والتجاري لهيدروكسيد الصوديوم NaOH وهي قاعدة قوية تباع تجارياً على شكل قشور بيضاء اللون ، وتستخدم في معالجة أنابيب الصرف الصحي المسدودة ، وتستخدم في الصناعة بشكل واسع في صناعة الصابون.

صيغة بنائية **Structural formula**

الصيغة التي تمثل طريقة الارتباط بين الذرات الداخلة في تركيب المركب. مثالاً على ذلك الصيغة الآتية تمثل الصيغة البنائية للإيثين.



صيغة جزيئية **Molecular formula**

الصيغة التي تمثل العدد الفعلي للذرات التي تدخل في تركيب المركب. مثالاً على ذلك الصيغة الآتية تمثل الصيغة الجزيئية للغلوكوز $C_6H_{12}O_6$، وتوضح هذه الصيغة أن الجلوكوز يحتوي على (6) ذرات كربون، و(6) ذرات أكسجين، و(12) ذرة هيدروجين.

ض

ضغط بخاري **Osmotic pressure**

الضغط الناتج من جزيئات بخار السائل الموجود في وعاء مغلق.

ط

طاقة التأين **Ionization energy**

الطاقة اللازمة لفصل الالكترون الأبعد عن النواة من ذرة العنصر المتعادلة وهي في الحالة الغازية.

طاقة التأين الثانية **Second ionization energy**

الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون الأبعد عن النواة من الأيون الأحادي الموجب وهو في الحالة الغازية.

طاقة التبخر **Heat of vaporization**

الطاقة اللازمة لتبخير مول واحد من السائل وتحويله الى بخار.

طاقة التنشيط **Activation energy**

الحد الأدنى من الطاقة الذي يجب توافره للمواد المتفاعلة لكي تتفاعل.

طاقة الرابطة **energy Bond**

كمية الطاقة اللازمة لكسر الرابطة بين الذرتين ، وهي كمية الطاقة نفسها الناتجة عند تكوين الرابطة.

طاقة تحرير الذرات **Atomization energy**

الطاقة اللازمة لتحرير مول واحد من الذرات في الحالة الصلبة الى الحالة الغازية.

طلاء كهربائي **Electroplating**

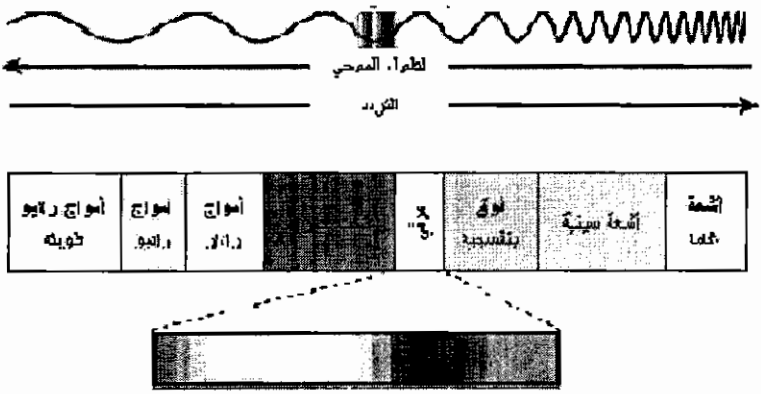
تغطية الفلز بطبقة رقيقة من فلز آخر باستخدام التيار الكهربائي، بهدف إكسابه مظهراً جميلاً أو تحسين صفاته، كطلاء النحاس بالذهب أو الكروم. مبدأ عملية الطلاء بسيط، ويتمثل في اختزال أيونات مادة الطلاء وترسيبها على المادة التي نريد طلاءها.

طيف ذري **Atomic spectrum**

طيف خطي يتألف من خطوط محددة ومتباعدة كل خط منها يمثل ضوءاً بتردد معين، ويصدر عن ذرات عنصر متهيج في الحالة الغازية.

طيف كهرمغناطيسي **Electromagnetic spectrum**

مجموعة مناطق الضوء التي تتفاوت فيما بينها في الطول الموجي والتردد.



طيف متصل **Continuous spectrum**

الطيف الناتج من تحليل حزمة ضوئية مصدرها ضوء الشمس أو ضوء مصباح كهربائي، عن طريق امرار حزمة الضوء خلال منشور زجاجي، واستقباله على شاشة بيضاء، ويتكون بفعل ذلك ألوان قوس قزح. وقد سمي هذا الطيف بهذا الاسم لعدم وجود مناطق فاصلة بين لون وآخر

ظ

ظروف معيارية(قياسية) **Standard Conditions**

شروط تجريبية اتفق عليها العلماء وهي: تركيز 1 مول/لتر للأيونات، وضغط جوي واحد، درجة حرارة 25°م. ويرمز لها بالرمز STP وهي اختصار لـ: Standard Temperature Conditions، وتعني درجة الحرارة والضغط (القياسيين).

ع

عامل مؤكسد **Oxidizing agent**

مادة تكتسب الكترونات في التفاعل الكيميائي وتسبب تأكسداً لغيرها.

عامل مختزل **Reducing agent**

مادة تفقد الكترونات في التفاعل الكيميائي وتسبب إختزالاً لغيرها.

عامل مساعد **Catalyst**

مادة كيميائة تضاف للتفاعل الكيميائي لزيادة سرعته دون أن تتأثر. تعمل العوامل المساعدة على زيادة سرعة التفاعل عن طريق تقليل طاقة التنشيط للتفاعل.

عباد الشمس **Litmus**

كاشف يتغير لونه من أحمر الى أزرق ضمن مدى pH في حدود 5 – 7.

عداد غايغر **Geiger counter**

أداة تلتقط الإشعاعات النووية وتقيسه.

عدد التأكسد **Oxidation number**

الشحنة التي تبدو على الذرة بناءً على حساب الشحنات عليها وفق قواعد معينة.

عدد التناسق **Coordination number**

عدد الروابط المشتركة التناسقية التي تربط المتصلات بالأيون المركزي.

عدد ذري **Atomic number**

عدد البروتونات في نواة الذرة ، ويساوي عدد الإلكترونات في الذرة المتعادلة.

عدد كتلي **Atomic mass**

مجموع عدد البروتونات والنيوترونات في نواة الذرة .

عدد كمي رئيس **Principal quantum number**

العدد الذي يشير الى معدل بعد الفلك عن النواة ، وينتج من حل معادلة شرودنغر الرياضية .

ويرمز له بالرمز (n) ويأخذ القيم..... n= 1 ، 2 ، 3 ، 4 أو بالرموز n ، m ، l ، k =n ...

عدد كمي فرعي **Azimuthal quantum number**

العدد الذي يشير الى الشكل العام للف ، وينتج من حل معادلة شرودنغر الرياضية. ويرمز له بالرمز(l).

عدد كمي مغزلي **Spin quantum number**

العدد الذي يشير إلى دوران الالكترون حول نفسه أثناء دورانه حول النواة . ويرمز له بالرمز (ms)

عدد كمي مغناطيسي **Magnetic quantum number**

العدد الذي يشير الى الاتجاه الفراغي للفلك، وينتج من حل معادلة شرودنغر الرياضية. ويرمز له بالرمز (ml)

عناصر مخلقة (عناصراصطناعية) **Synthetic elements**

عناصر غير متوفرة في الطبيعة ويتم الحصول عليها بقذف بعض العناصر بنيوترونات فيحدث تغيير في أنوية العنصر المستهدف فيتحول الى عنصر جديد

أكبر كتلة من سابقه توجد أغلب العناصر المخلقة في أسفل الجدول الدوري وتمتلك أعداد ذرية عالية.

عناصر مشعة **Radioactive elements**

عنصر يعاني من تغيرات في نواة ذرته نتيجة الإشعاع.

عناصر انتقالية **Transition elemints**

عناصر ينتهي التركيب الإلكتروني لذراتها بفلك من نوع d أو f غير ممتليء تماماً.

عناصر انتقالية داخلية **Inner transition elements**

عناصر ينتهي التركيب الإلكتروني لذرتها بفلك من نوع f غير ممتليء تماماً. وتبدأ هذه العناصر في الظهور من الدورة السادسة في الجدول الدوري.

عناصر انتقالية رئيسة **Main transition elements**

عناصر ينتهي التركيب الإلكتروني لذرتها بفلك من نوع d غير ممتليء تماماً. وتبدأ هذه العناصر في الظهور من الدورة الرابعة في الجدول الدوري.

عناصر مخلقة " عناصر اصطناعية **Synthetic elements**

عناصر غير متوفرة في الطبيعة ويتم الحصول عليها بقذف بعض العناصر بنيوترونات فيحدث تغيير في أنوية العنصر المستهدف فيتحول الى عنصر جديد أكبر كتلة من سابقه توجد أغلب العناصر المخلقة في أسفل الجدول الدوري وتمتلك أعداد ذرية عالية.

عناصر مشعة **Radioactive elements**

عنصر يعاني من تغيرات في نواة ذرته نتيجة الإشعاع.

غ

ف

فترة نصف العمر **Half Life period**

الفترة الزمنية اللازمة لتحول نصف كمية النظير المشع الى رصاص، ويرمز لعمر النصف بالرمز $t^1/_2$.

فلك **Orbital**

منطقة من الفراغ المحيط بالنواة يوجد فيها أكبر احتمال لوجود الإلكترون.

فوتون **Photon**

وحدة طاقة من اشعاع الكهرمغناطيسي.

ق

ك

ل

م

محب للماء **Hydrophilic**

الطرف المشحون في جزيء الصابون والذي ينجذب الى جزيئات الماء أثناء عملية التنظيف.

محلول **Solution**

خليط متجانس يتألف من مكونين هما المذيب والمذاب. المكون الموجودة بنسبة كبيرة هو المذيب، والمكون الموجود بنسبة صغيرة هو المذاب.

محلول حمضي **Acidic solution**

محلول يكون تركيز أيون الهيدرونيوم فيه أكبر من 1×10^{-7} مول/لتر، وتكون قيمة pH فيه أقل من 7 .

محلول قاعدي **solution Basic**

محلول يكون تركيز أيون الهيدرونيوم فيه أقل من 1×10^{-7} مول/لتر، وتكون قيمة pH فيه أكبر من 7 .

محلول متعادل **solution Nutralized**

محلول يكون تركيز أيون الهيدرونيوم فيه يساوي 1×10^{-7} مول/لتر، وتكون قيمة pH فيه تساوي 7 .

محلول مخفف **solution Dilute**

المحلول الذي يكون تركيز المذاب فيه قليلاً .

محلول مركز **Concentrated solution**

المحلول الذي يكون تركيز المذاب فيه عالياً .

محلول مشبع **Saturated solution**

المحلول الذي لا يمكنه أن يستوعب أي كمية إضافية من المذاب عند نفس الدرجة الحرارية.

محلول منظم **solution Buffer**

محلول يقاوم التغيرات المفاجئة في قيمة pH الخاصة به عند إضافة حمض أو قاعدة اليه بكميات قليلة. للمحاليل المنظمة أهمية كبرى في دم الإنسان حيث تحافظ على قيمة pH ثابتة للدم بحيث لا تزيد عن 7.8 ولا تقل عن 7 .

مذاب **Solute**

المادة الموجودة في المحلول بنسبة ضئيلة.

مذيب **Solvent**

المادة الموجودة في المحلول بنسبة كبيرة.

مستوى الطاقة **Energy level**

منطقة محيطة بنواة الذرة ، وذات قيمة طاقة معينة.

ك

ل

م

معادلة كيميائية **Chemical Equation**

تعبير بالرموز عن تفاعل كيميائي، ويوضح العلاقة الكمية بين المتفاعلات والنواتج.

معادلة موزونة **Balanced Equation**

معادلة كيميائية يكون عدد ذرات كل عنصر متساوياً في طرفيها، ومجموع الشحنات الظاهرة على المواد المتفاعلة يساوي مجموع الشحنات الظاهرة على المواد الناتجة.

مفاعل نووي **Nuclear reactor**

جهاز يجرى بداخلة التفاعل النووي، ويحتوي على قلب بداخله الوقود النووي، ويحتوي على مبادل حراري يقوم بنقل الحرارة من قلب المفاعل النووي الى خارجة، ويستفاد من الحرارة الناتجة في توليد التيار الكهربائي.

منحنى ماكسويل – بولتزمان **Maxwell–Boltzmann Curve**

منحنى بياني يبين العلاقة بين عدد الجزيئات وطاقتها الحركية.

مول **Mole**

كتلة المادة التى تحتوى على عدد أفوجادرو (6.022×10^{23}) من الذرات أو الجزيئات أو الأيونات.

مول **Mole**

كتلة المادة التي تحتوي على عدد أفوجادرو (6.022×10^{23}) من الذرات أو الجزيئات أو الأيونات.

مولارية **Molarity**

تركيز المحلول بالمول/لتر.

مونومر **Monomer**

الوحدة البنائية الأساسية الصغيرة التي ترتبط مع بعضها لتكوين المبلمر.

ميكانيكية التفاعل **Reaction mechanism**

مجموعة من الخطوات الأولية تمثل تتابع حدوث التفاعل وتكوين النواتج . وكمثال على ذلك يتفاعل الأوزون مع أكسيد النيتروجين (IV) وفق المعادلة الآتية:

$$O_3 + 2NO_2 \longrightarrow O_2 + N_2O_5$$

والتفاعل السابق لا يحدث مباشرة بخطوة واحدة ، وقد افترضت له الآلية الآتية:

$$O_3 + NO_2 \longrightarrow NO_3 + O_2$$

$$NO_3 + NO_2 \longrightarrow N_2O_5$$

تسمى الخطوتان السابقتان آلية التفاعل لأن مجموعهما يساوي التفاعل الأصلي .

ن

نشاط اشعاعى **Radioactivity**

التحلل المستمر لأنوية العناصر غير المستقرة بانبعاث أشعاعات نووية.

نصف العمر **Half Life**

الفترة الزمنية اللازمة لتحول نصف كمية النظير المشع الى رصاص، ويرمز لعمر النصف بالرمز. t1/2

نصف قطر الذرة **Atomic radius**

نصف المسافة المقاسة بين نواتي ذرتين متجاورتين في بلورة عنصر فلزي نقي.

نظائر **Isotopes**

عنصر واحد له عدة هيئات، تتشابه في العدد الذري، وتختلف في العدد الكتلي.

نظرية التصادم **Collision theory**

نظرية تعالج سرعة التفاعلات بناءً على التصادمات التي تحدث بين المواد المتفاعلة.

نواة الذرة **Atomic nucleus**

الجزء الذي يقع في مركز الذرة، ويحتوي على البروتونات والنيوترونات.

نوبل **Noble**

الفرد نوبل (1833 – 1896) Alfred Nobel كيميائى سويدى اخترع الديناميت عام 1867م. أوصى بثروته لإنشاء جوائز عالمية عرفت بإسمه، بعد أن تبين له أن اختراعه للديناميت قد جلب الدمار الى الأرض.

نيوترون **Neutron**

جسيم متعادل يوجد فى أنوية الذرات، كتلته تعادل كتلة البروتون، وتزيد عن كتلة الإلكترون بـ 1480 مرة تقريباً.

هـ

و

ي