

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 تسمى المواد الناتجة أو النواتج. وهناك من يستبدل جملة "كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة بجملة" التغير في الإنثالبي ΔH "



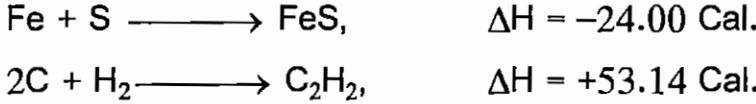
وقد تتخذ حرارة التفاعل (q) أشكالا متعددة، فعملية حرق الأوكسجين في وجود الأوكسجين هي تفاعلا كيميائيا، ولكن هذا التفاعل له خصوصية، حيث أنه تفاعل يتم فيه احتراق الكربون فتسمى الحرارة المصاحبة حرارة التفاعل أو بصورة أدق "حرارة الاحتراق". وكذلك عندما يتفاعل حمض مع قاعدة، فيتكون ملحا وماء وتنتج كمية من الحرارة، 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

هي التغير في الإنثالبي (ΔH_f)، عندما يتكون جزئ جرامى واحد (مول واحد) من المادة من عناصرها الأولية.

كما ذكرنا، فإن حرارة التكوين هي: "التغير في الإنثالبي ، عندما يتكون جزئ جرامى واحد (مول) من المادة من عناصرها الأولية" ويرمز لها بالرمز " ΔH_f ".
ومن أمثلتها، ما يأتى:



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 هي $(+53.140 \text{ Cal})$ ؛ أى إنه يصاحب تكوين "الأسيتيلين" من عناصره، امتصاص كمية من الحرارة قدرها (53.140 Cal) .

كذلك، يتكون حمض الهيدروكلوريك من عناصره، طبقا للمعادلة:



ومن المعادلة السابقة، يتضح أن كمية الحرارة المنطلقة من تكوين (2) جزئ جرامى من حمض الهيدروكلوريك هي (-44.000 Cal) . وبالتالي، 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 في المحتوى الحرارى الناتج عند تكوين جزئ جرامى (مول) واحد من المادة من عناصرها الأولية فى حالاتها القياسية"، ويرمز لها بالرمز (ΔH_f°) .

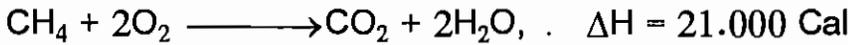
والتغير في الإنثالبي لأي عنصر في حالته القياسية يساوى "الصفر"، وذلك لأنه بمفهوم حرارة التكوين، فإنها تعنى تكوين العنصر من نفسه. وعلى العموم، فإن قيمة (ΔH_f°) للتفاعل، نحصل عليها بطرح إنثالبيات التكوين القياسية للمتفاعلات من إنثالبيات التكوين القياسية للنواتج؛ أى إن:

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

مفهوم حرارة التكوين

كما ذكرنا، فإن حرارة التكوين، هي: "التغير الحرارى (التغير في الإنثالبي)، الذى يصاحب احتراق جزئى جرامى واحد من المادة حرقاً تاماً فى وجود وفرة من غاز الأوكسجين".

ومن المعلوم أن جميع المركبات العضوية (الهيدروكربونية) تحترق حرقاً تاماً فى وجود وفرة من الأوكسجين لتعطى ثانى أكسيد الكربون (CO_2) والماء (H_2O). فمثلاً، يحترق الميثان (CH_4)، وتكون حرارة احتراقه هى (-21.000 Cal)، والذى يمكن تمثيله بالمعادلة:



وحتى نتفهم ما المقصود بـ "حرقاً تاماً" التى جاءت فى التعبير، نعتبر المعادلات الحرارية الكيمائية التالية:



فإنه يجب ملاحظة أن حرارة احتراق الكربون هى (-94.30 Cal) وليست (-) (26.00 Cal)، حيث أن احتراق الكربون يكون تاماً فى حالة المعادلة الأولى (التي تكون فيها CO_2) أما المعادلة الثانية فهى لاتمثل احتراق الكربون حرقاً تاماً

(التي تكون فيها CO)، حيث أن غاز أول أكسيد الكربون (CO) يمكن أن يحترق ليكون غاز ثاني أكسيد الكربون (CO₂).

ملاحظات:

- حرارة تكوين المركب = المحتوى الحرارى له.
- يمكن حساب حرارة أى تفاعل من العلاقة التالية.
- التغيير 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 هي ذات الطاقة المنخفضة .
 - ينتج من التفاعلات الطاردة للحرارة مركبات أكثر ثباتاً من التفاعلات الماصة للحرارة .
 - في التفاعلات الطاردة للحرارة: يزداد ثبات المركبات بزيادة الحرارة المنطلقة من التفاعل والعكس صحيح .
 - في التفاعلات الماصة للحرارة: تقل ثباتية المركبات بزيادة الحرارة 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 .

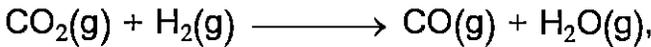
- لأن له حرارة تكوين عالية نسبياً فهو غير مستقر ويتفكك في درجة حرارة الغرفة إلى غازالهيدروجين العديم اللون وأبخرة اليود البنفسجية .

علل: يحفظ الأسيتيلين C_2H_2 محلولاً في الأسيتون .

- لأن حرارة تكوينه موجبة وكبيرة وبالتالي فهو غير مستقر تماماً حيث يتفاعل بقوة مع الأكسجين

مثال

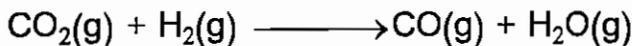
أحسب ΔH° للتفاعل التالي:



علما بأن قيم ΔH_f° لكل من $\text{CO}_2(\text{g})$ ، و $\text{CO}(\text{g})$ ، و $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ هي -393.5، و -111.31، و -241.80 (kJ mol^{-1}) ، علي التوالي.

الحل

طبقا للمعادلة التالية، والقيم المعطاه:



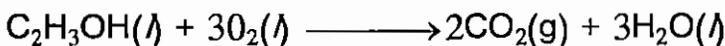
$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{products}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactants})$$

$$\begin{aligned} &= \{\Delta H_f^\circ[\text{CO}(\text{g})] + \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]\} - \{\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + \Delta H_f^\circ[\text{H}_2(\text{g})]\} \\ &= [-111.3 + (-241.8)] - [-393.5 + 0] \\ &= -353.1 + 393.5 \\ &= 40.41 \text{ kJ} \end{aligned}$$

مثال:

حرات التكوين القياسية لكل من $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ ، و $\text{CO}_2(\text{g})$ ، و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ هي -277.0 ، -393.5 ، و -285.5 (kJ mol^{-1})، علي التوالي. احسب ΔH°

للتفاعل التالي:



الحل

يمكن التعبير عن حرارة التفاعل السابق بالمعادلة التالية:

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

وبالتعويض عن القيم المعطاه في المعادلة السابقة:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \{2 \times \Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 3 \times \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]\} \\ &\quad - \{\Delta H_f^\circ[\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}(\text{l})] + 3 \times \Delta H_f^\circ[\text{O}_2(\text{g})]\} \\ &= [2 \times (-393.5) + 3 \times -285.5] - [-277.0 - 0] \\ &= -1643.5 - (-277) \\ &= -1366.5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

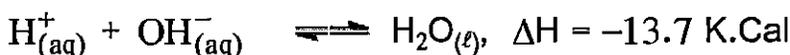
حرارة التعادل

هى التغير الحرارى (التغير فى الإنثالپى) 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.

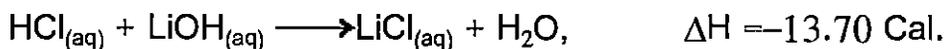
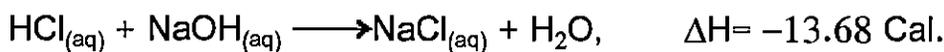
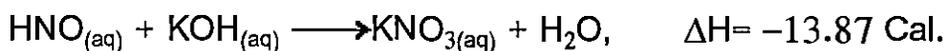
مفهوم حرارة التعادل

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

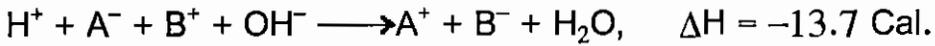
والمقصود بالمحاليل المخففة: هى تلك المحاليل التى تحتوى على كمية كبيرة من الماء، حيث تكون المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل ثابتة التفكك، ومحصلة التفاعل هى ببساطة عملية تكوين الماء غير المتفكك، والذى يمكن تمثيله بالمعادلة:



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:



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

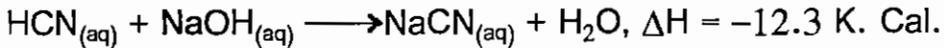
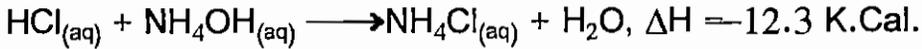


ويحذف الأيونات المتشابهة الموجودة في طرفي المعادلة، نحصل على:



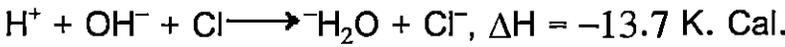
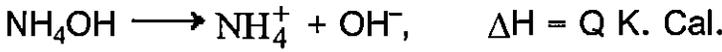
وهكذا يمكن اعتبار أن حرارة تعادل حمض قوى مع قاعدة قوية هي مجرد حرارة تكوين الماء من أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل.

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

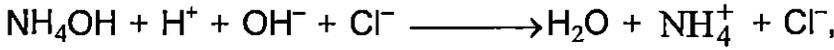


ففي مثل تلك الحالات السابقة من عمليات التعادل، فإنها لا تشمل فقط على اتحاد أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل، ولكنها تشمل أيضا تفكك الحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة. وبالتالي، فإن حرارة التعادل المقاسة تساوي الحرارة الناتجة عن اتحاد أيونات الهيدروجين (H^+) وأيونات الهيدروكسيل (HO^-) مضافا إليها الحرارة المصاحبة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



وبجمع المعادلتين، نحصل على:



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

ولكن الحرارة المقاسة لتفاعل التعادل السابق هي (-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 تساوي (1.4 K Cal). ونلاحظ إن إشارة (Q) موجبة، مما يدل على أنها حرارة ممتصة، أي 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 في كأس به ماء، فإن عملية الذوبان تكون مصحوبة دائماً بارتفاع في درجة الحرارة (طارد أو ناشر للحرارة). وعند إذابة كمية من نترات الأمونيوم أو كلوريد الصوديوم في كأس به ماء، فإن عملية الذوبان تكون مصحوبة بانخفاض في درجة الحرارة؛ أى أن عملية الذوبان تكون مصحوبة بانخفاض في درجة الحرارة (ماص للحرارة).

تعريف حرارة الذوبان

هي التغير فى الإنتالپى (كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة) الناتج عند إذابة واحد مول (جزئى 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 تمييه 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 لا يحدث أى تغير حرارى عند إضافة مزيد من المذيب".

ويمكن التعبير عن حرارة الذوبان، على النحو التالى:

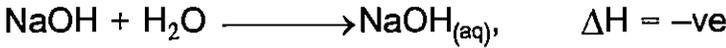
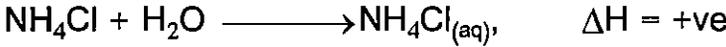


وحرارة ذوبان إلكتروليت قد تعود إلى تغير الطاقة الناشئ أثناء تأينه أو تكوين "الهيدرات"، كما هو الحال بالنسبة لحمض الكبريتيك. ولكن بالنسبة للأملاح، مثل: كلوريد الصوديوم (NaCl)، فإن حرارة فصل الأيونات تكون مساوية تقريباً للحرارة الهيدرة (الإماهة). وهكذا، يكون هناك تأثير ضئيل للتغير الحرارى.

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 عملياً، من برودة الإناء الذى تتم فيه عملية الإذابة. بينما نجد أن حرارة إذابة هيدروكسيد الصوديوم

سالية، 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:

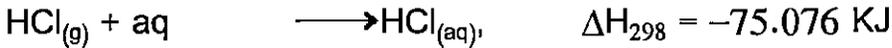
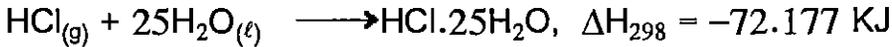
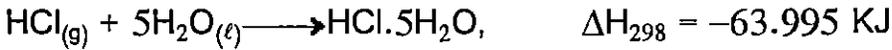


وتعتمد قيمة التغير الحرارى - عند درجة حرارة وضغط معينين - على كمية المذيب الذى تحدث فيه الإذابة. ولذلك، يلزم تحديد عدد مولات المذيب لكل مول من المذاب، عند الإشارة إلى حرارة الإذابة.

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:



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:



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 لا ينتج عنه تأثيرات

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

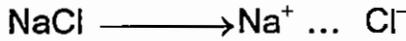
عمليتان تصاحب عملية الإذابة

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

العملية الأولى: عملية ماصة للحرارة

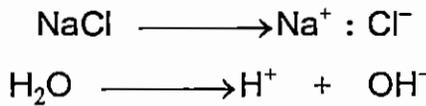
وفى هذه العملية، يتم تكسير هيكل بلورة المادة المذابة. فإذا كانت المادة المذابة أيونية، فإنها تنقسم إلى أيوناتها، أما إذا كانت مادة عضوية غير أيونية، مثل: السكر أو اليوريا، فإنها تنقسم (تتفتت) إلى جسيمات دقيقة. وعملية التكسير هذه تحتاج إلى طاقة، ولذلك - غالبا - ما تكون هذه العملية "ماصة للحرارة".

مثال ذلك:



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:



أو يتم احتواء دقيقات المادة المذابة (غير الأيونية) بين جزيئات المذيب. وتسمى هذه العملية بـ "الهيدرة" أو "الإماهة" (Hydration).

وتكون عملية "الهيدرة" أو "الإماهة" هي عملية طاردة للحرارة. والمجموع الجبرى لقيمة التغير الحرارى للعملياتين السابقتين يحدد حرارة الإذابة للمادة المذابة. وبصفة عامة، فعند إذابة مذاب ما فى مذيب معين يحدث تغير حرارى، ويتوالى 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، لا يحدث بعده تغير حرارى، ويسمى "تخفيف لانهاى". ويسمى مجموع التغيرات الحرارية حتى الوصول إلى "تخفيف لانهاى" بـ "حرارة الإذابة" فى كمية لانهاية 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 لانهاى (التركيز = صفر)، وحينئذ نحصل على قيمة التغير الحرارى الكلى الناتج عن إذابة جزئ جرامى من المذاب فى كمية لانهاية 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 في أننا لانستطيع قياس حرارة تكوين الأيون المنفرد؛ لأنه طبقا لقانون التبادل الكهربي، لا بد من وجود أيونين على الأقل في أى تفاعل (تفكك) يشمل الأيونات.

فلو اعتبرنا - مثلا - تفاعل إذابة غاز كلوريد الهيدروجين في الماء، والذي تمثله المعادلة:



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:

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

وبالتالى، يمكن حساب بقية درجات التكوين للأيونات المختلفة، على أساس أن حرارة تكوين (H_{aq}⁺) تساوى الصفر.

المحتوى الحراري وطاقة الرابطة (حرارة تكوين أو كسر الرابطة)

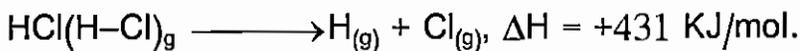
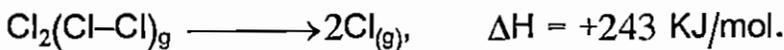
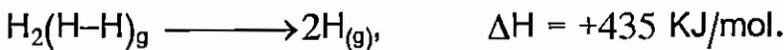
يمكن اعتبار حرارة تكوين الجزيء صفة للأواصر التي تكون الجزيء وتدعى هذه الصفة بطاقة الأصرة (bond energy) أو طاقة الرابطة أو المحتوى الحراري. ويمكن تعريف طاقة الرابطة بأنها: "التغير بالطاقة عند الصفر المطلق أو التغير بالمحتوى الحراري عند الصفر المطلق (ΔH)". وهذان التعريفان مفيدان عند مناقشة التركيب الجزيئي الذي يعني أحيانا بالمعلومات الطفيفة لطاقات تفكك الجزيئات. ويمكن تعريف طاقة الرابطة بأنه التغير بالمحتوى الحراري عند درجة (298.15) كلفن. وهذا التعريف يعد مناسباً جداً للاستخدام في المعلومات الكيمياء حرارية وحسابات درجات التفاعل. واستناداً الى التعريف الأخير تعرف طاقة الرابطة ΔH(A-B) للرابطة (A-B) بأنها ΔH_{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 في جزيئ ما، وتفككه إلى الذرات المكونة له".
أو "التغير في الإنثالبي (ΔH) عند كسر الروابط في جزيئ جرامي (مول) واحد من المادة وهي في الحالة الغازية، لإعطاء ذرات في الحالة الغازية".

مفهوم طاقة الرابطة

وكما هو واضح من التعريف، فإن طاقة الرابطة تكون ذات إشارة موجبة؛ أي إن الحرارة (في هذه الحالة) تكون ممتصة.
ومن أمثلتها:



وكما نلاحظ، فإن جميع القيم السابقة هي قيم موجبة؛ لأنها تمثل الطاقة التي يمتصها الجزيئ لكسر الرابطة به. وكما هو واضح من القيم السابقة، فإن الرابطة في جزيئ الهيدروجين (H_2) هي أقوى الروابط؛ لأنها تحتاج إلى قدر أكبر من الطاقة لكسرها.

ونشير هنا، إلى أن كمية الطاقة التي يحتاجها جزيء مادة لكسر الرابطة به، تساوى عددياً كمية الطاقة المنطلقة عند تكوين هذا الجزيء (تكوين رابطة بين ذرات الجزيء).

وإذا كانت الروابط في النواتج أقوى منها في المتفاعلات، فإن النواتج ستكون أكثر ثباتاً، وأقل طاقة من المتفاعلات. وبالتالي، تكون (ΔH) سالبة، ويكون التفاعل طارداً 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



احسب طاقة الرابطة في الجزيء كلوريد الكلورين ($F-Cl$).

الحل

يمكن كتابة التفاعل المذكور علي الصورة التالية:



من المعطيات في المسألة:

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

$$\text{B.E. of } Cl-Cl = 580\ kcal\ mol^{-1}$$

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:

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

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

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

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

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

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

طاقة الشبكة البلورية

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

حرارة الهدرجة

هي التغير في الإنثالبي المصاحب لتحويل مول واحد من مركب عضوي غير مشبع إلى مركب مشبع بإضافة الهيدروجين.
مثال ذلك: عند هدرجة البنزين (السائل) بواسطة استخدام غاز الهيدروجين، فإنه يتحول إلى الهكسان الحلقي (المشبع)، ويصاحب ذلك انطلاق كمية من الحرارة قدره (205 KJ). وتعرف كمية الحرارة المنطلقة في هذه الحالة بـ "حرارة هدرجة البنزين"، والذي تمثله المعادلة:



حرارة الاحتراق

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

الاحتراق (Heat of Combustion) بأنها التغير بالمحتوى الحراري الذي يصاحب احتراق كامل لمول واحد من المادة حرقاً تاماً في وجود الأكسجين. فإذا كانت جميع المواد المشتركة بالتفاعل في حالاتها القياسية تسمى عندئذ بـحرارة 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

ΔH_{298} كـيـو جـول/مـول	الحالة	المادة	ΔH_{298} كـيـو جـول/مـول	الحالة	المادة
- 864.19	سائل	حامض	- 882.70	غاز	الميثان
- 236.19	سائل	ألكليك	- 1398.83	غاز	الاثيلين
- 323.51	سائل	خلات	- 1546.46	غاز	الايثان
- 320110	صلب	الاثيل	- 1288.45	غاز	الاستيلين
- 5108.68	صلب	البنزين	- 1355.15	سائل	الكحول
- 5595.24	صلب	حامض البنزويك نفتالين سكروز	- 720.30	سائل	الاثيلي الكحول الميثيلي

إن حرارات احتراق البروتينات والمواد الكربوهيدراتية 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.

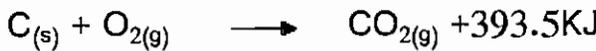
وفي ضوء ما سبق، تعرف حرارة الاحتراق بأنها: "التغير الحرارى أو التغير فى الإنتالبي الذى يصاحب حرق جزيئا جراميا واحدا من تلك المادة حرقا تاما فى وجود الأكسجين.

إذا كان عددالمولات المحترقة = عدد المولات المتكونة، فإن:

حرارة الاحتراق = حرارة التكوين

فسر ما يأتي:

في التفاعل التالي:



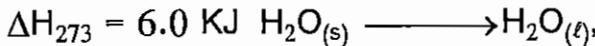
حرارة الاحتراق تساوي حرارة التكوين.

الإجابة: لأن عدد مولات الجرافيت المحترقة (1mol) يساوي عدد مولات CO₂ المتكونة (1mol)

حرارة الإنصهار

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

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



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}) .

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

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

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 كالتالى:

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.

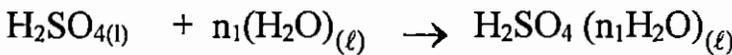
حرارة المحلول Heat of Solution

فى العديد من التفاعلات الكيميائية، تكون إحدى المواد المتفاعلة أو أكثر فى 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 الانتالبي عند إضافة مول واحد من المذاب إلى n_1 مول من المذيب. أما حرارة المحلول التفاضلية فتعرف بأنها: "التغير في الانتالبي عند إذابة مول واحد من المذاب في كمية كبيرة من المحلول، بحيث أن إضافة مول آخر من المذاب لن يؤدي إلى تغير التركيز بصورة واضحة. ولا يمكن 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 فإن 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 حاراً عندما يضاف الحامض المركز للماء تدريجياً 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:



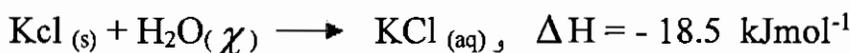
إن التغير في المحتوى الحراري لهذا التفاعل (ΔH_s) لمول واحد من حامض الكبريتيك يدعى بحرارة المحلول التكاملية لمول واحد من حامض الكبريتيك وبدلالة الكسور المولية (χ).

$$\frac{1}{(n_1+1)} = {}_2(\text{H}_2\text{SO}_4)\chi$$

$$\frac{n_1}{(n_1+1)} = {}_1(\text{H}_2\text{O})\chi$$

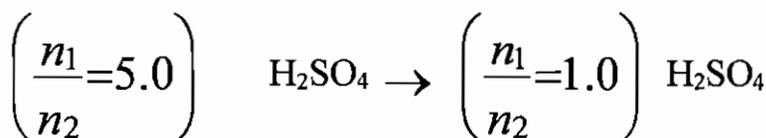
ويوضح الجدول التالي حرارة المحلول (ΔH_s) لسلسلة من قيم مختلفة لـ (n_1) ويلاحظ من الجدول بأن ازدياد قيمة (n_1) يؤدي بالمحلول النهائي أن يكون أكثر تخفيفاً، أي تزداد قيمة $(-\Delta H_s)$ لكل مول من حامض الكبريتيك بصورة ثابتة إلى أن تصل إلى القيمة المحددة وهي -96.19 كيلو جول مول⁻¹ والتي تدعى بحرارة المحلول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

وتعرف حرارة المحلول التكاملية عند التخفيف اللانهائي بأنها التغير في الإنثالبي عند إذابة مول من المذاب في كمية من المذيب حيث إن أي تخفيف آخر للمحلول لا يؤدي إلى أي تغير في الإنثالبي، ومثال ذلك:

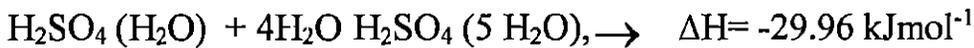


حيث إن (aq) وهي اختصار لكلمة (aqueous) وتعني مائي ومعناها أنه محلول مائي مخفف لدرجة بحيث أن أي إضافة أخرى من الماء سوف لن تؤدي إلى تغير الإنثالبية، وبمعنى آخر فإن القيمة (-18.5 kJmol^{-1}) تمثل الإنثالبي التكاملي للمحلول عند التخفيف اللانهائي لمول واحد من.

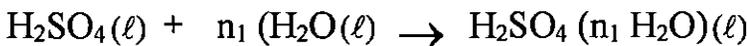
يعطي الفرق بين حرارات المحلول التكاملية لتركيزين مختلفين حرارة التخفيف (Heat of dilution) ومثال على ذلك:



$$\Delta H = (-58.03) - (-28.07) = -29.96 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ KJ mol}^{-1}$$



جدول (2-2): حرارات المحلول التكاملية



$-\Delta H_s (298.15) \text{ of H}_2\text{SO}_4$ كيلو جول مول ⁻¹	$\frac{\text{مول } \text{H}_2\text{O}}{\text{مول } \text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{n_1}{n_2}$
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 مثلاً (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 $\Delta H_2(n_1, n_2)$. 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) واقترب (Δn_2) من الصفر، أي:

$$\Delta H_2 \lim_{\Delta n_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta H}{\Delta n_2} \right)_{n_1} = \left(-\frac{\partial \Delta H}{\partial n_2} \right)_{n_1}$$

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:

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

ويتكامل 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 معرفة قيم ΔH_s و ΔH_2 من

المعادلة السابقة.

حرارة التفاعل عند حجم ثابت (q_v)

لاستنتاج حرارة التفاعل عند حجم ثابت (q_v):

من القانون الأول للديناميكا الحرارية، فإنه يمكن التعبير عن حرارة التفاعل طبقاً

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:

$$v_1 = v_2 = v$$

$$(v_2 - v_1) = 0$$

أي إن

وبالتالي، فإن:

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

$$w = 0$$

وبالتعويض في المعادلة السابقة عن قيمة w ، نحصل على:

$$\Delta E = q$$

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

تؤول المعادلة إلي:

$$\Delta E = q_v$$

وبناء على المعادلة السابقة، فإنه بالنسبة للتفاعلات التي تتم عند حجم ثابت،

فإنه لا يصاحبها حدوث شغل؛ أي إن التغير في الطاقة الداخلية للنظام يظهر

على 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 الإنتالبي، والتي يعبر عنها رياضيا بالعلاقة:

$$H = E + PV$$

وبإجراء التفاضل لهذه المعادلة:

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

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 إلى:

$$\Delta H = q$$

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

$$\Delta H = q_p$$

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

وفي ضوء ذلك، يمكن تعميم الكلام السابق على 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 المحتوى الحراري (H).

العلاقة بين كميتي الحرارة عند حجم ثابت q_v وعند ضغط ثابت q_p

نفرض أنه لدينا نظاما يتغير من حالته الابتدائية، حيث المحتوى الحراري لها
هو H_1 ، إلى حالته النهائية، حيث المحتوى الحراري لها هو H_2 ، وبالتالي يكون
التغير في الإنتالبي لهذه العملية، والذي يمكن حسابه باستخدام العلاقة التالية:

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

وحيث أن:

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

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 الإنتالبي 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 قياس الضغط، وقياس الحجم في البداية V_1 والحجم في النهاية V_2 ، وجميعها صعبة وتحتاج أجهزة معينة ويزداد فيها نسبة الخطأ. ولذلك، كان البحث عن قيمة أخرى 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 الأخرى 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 $\Delta n =$ اعداد جزيئات المواد الناتجة (في الحالة الغازية) - اعداد جزيئات المواد المتفاعلة (في الحالة الغازية).

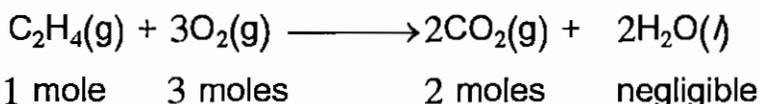
أمثلة محلولة

مثال 1

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

الحل

يمكن كتابة معادلة احتراق غاز الأيثيلين علي النحو التالي:



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

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

$$\Delta E = -332.19 \text{ kcal}, T = 273 + 17 = 290\text{K}, R = 2 \text{ cal}$$

وبالتعويض بالقيم السابقة في العلاقة التالية:

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

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

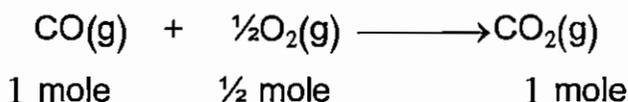
$$\Delta H = - \mathbf{333.3 \text{ kcal}}$$

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 $(R = 8.314 \text{ J degree}^{-1} \text{ mol}^{-1})$.

الحل

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



No.of moles of products = 1, No.of moles of reactants = $1\frac{1}{2}$

$$\begin{aligned} \Delta n &= \text{No. of moles of products} - \text{No. of moles of reaction.} \\ &= 1 - 1\frac{1}{2} = -\frac{1}{2} \end{aligned}$$

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

وبالتعويض بالقيم السابقة في العلاقة التالية:

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

$$\begin{aligned} \Delta H &= -283.3 + [-\frac{1}{2} \times (8.314 \times 10^{-3}) \times 290] \\ &= -283.3 - 1.20 \end{aligned}$$

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

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

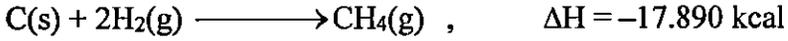
17.890 kcal .- احسب حرارة تكوين غاز الميثان عند ثبوت الحجم، علما

بأن $(R = 1.987 \text{ cal degree}^{-1} \text{ mol}^{-1})$

الحل

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

التالي:



ومن المعطيات ، نجد أن:

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

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

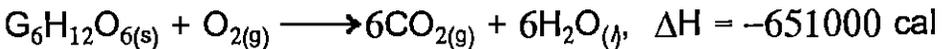
حرارة احتراق سكر الجلوكوز عند الضغط الثابت ودرجة الحرارة (17°C) هي

651000 - سعر. احسب حرارة الجلوكوز عند ثبوت الحجم وعند نفس درجة

الحرارة.

الحل

يمكن التعبير عن التفاعل المذكور بالمعادلة التالية:



من المعطيات، نجد أن:

$$\Delta n = n_p - n_R = 6 - 6 = 0 \quad , \quad \Delta H = -651000 \text{ cal}$$

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

وبالعويض عن القيم السابقة في المعادلة التالية:

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

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

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

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

مثال 5

عند حرق 0.16 جرام من غاز الميثان عند درجة حرارة 27°C في مسعر القنبلية، وجد أن حرارة المسعر بمقدار 0.5°C . فإذا علمت أن السعة الحرارية للمسعر هي 17.7 kJ K^{-1} ، وأن $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ، 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

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

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

$\Delta E =$ 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:



من المعطيات، نجد أن:

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

$$\Delta n = n_p - n_R = 1 - 3 = -2 , \quad T = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

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 جزئى جرامى واحد من الماء هى 9720 Cal. أحسب التغير الحرارى إذا حدث ذلك التغير عند ثبوت الحجم، علما بأن ($R = 1.987 \text{ L.atm/}^\circ\text{K.mol}$).

الحل:

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



وتكون

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

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

$$T = 100 + 273 = 373^\circ\text{K}$$

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

$$\therefore \Delta H = 9720 \text{ Cal}$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في العلاقة التالية:

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

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

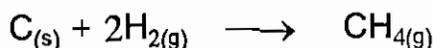
$$\Delta E = 9720 - (1) (1.987) (373)$$

$$\Delta E = 9720 - 738.54$$

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

مثال 7

أحسب ΔH بالنسبة للتفاعل التالي:



والذي يتم عند حجم ثابت، إذا علمت أن الحرارة المنبعثة هي (511.24 Cal)،
والتفاعل يتم عند (25°C)، وعلمنا بأن: $R = 1.987 \text{ L.atm/}^\circ\text{K.mol}$.

الحل:

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

$$\Delta E = -511.24 \text{ Cal.}, \Delta n = 1 - 2 = -1, T = 25 + 273 = 298^\circ\text{K},$$

$$R = 1.987, \Delta H = ?$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة التالية:

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

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

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

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