الباب الثالث
الكيمياء الحرارية

الباب الثالث

الكيمياء الحرارية

Thermohemistry

الكيمياء الحرارية هي جزء من الديناميكا الحرارية ، تهتم بدراسة التغيرات الحرارية المصاحبة للتفاعلات الكيميائية ، وكذلك إيجاد العلاقة بين حرارة التفاعل عند حجم ثابت وعند ضغط ثابت ، والتفاعلات الكيميائية تقسم إلي قسمين . القسم الأول وهو الذي يكون مصحوباً بانطلاق كمية من الحرارة ويسمي بالتفاعلات الطاردة للحرارة ، والقسم الثاني والذي يحدث بامتصاص كمية من الحرارة ويسمي بالتفاعلات الماصة للحرارة . وحرارة التفاعل هي كمية الحرارة التي تنطلق أو تمتص عندها يتفاعل عدد من الجزيئات مع بعضها لينتهي التفاعل بالنواتج والفرق بين حرارة المواد المتفاعلة وحرارة المواد الناتجة يسمي أيضاً بحرارة التفاعل ، ويرمز الي ذلك بالرمز ΔH فإذا كان التفاعل مصحوباً بامتصاص الحرارة فتكون ΔH بالموجب ، وإذا كان التفاعل مصحوباً بإطلاق الحرارة فتكون ΔH بالسالب أي

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

وإذا كان الرمز ΔH هكذا ΔH^{0} فهذا يدل علي أن حرارة التفاعل عند الظروف القياسية أي عند 25^{c} وضغط 1 جو.

وتوضح الأمثلة الآتية بعض التفاعلات الكيميائية الحرارية :

$$C_{(s)} + \tfrac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H = -94.05 \quad \text{كيلو سعر}$$

$$2C_{(s)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow C_2H_{4(g)} \quad \Delta H = +12.5 \quad \text{كيلو سعر}$$

وفي التفاعلات التي تتم عند ضغط ثابت وجد أن التغير في المحتوي الحراري يعطي بالمعادلة :

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

وثبت أن التفاعلات التي تحتوي علي المواد الصلبة والسوائل يكون التغير في المحتوي الحراري عند ثبوت الضغط ΔH_P مساوياً للتغير في المحتوي الحراري عند ثبوت الحجم ΔE_P أما في التفاعلات التي تحتوي علي غازات فإن

$$P\,\Delta V = \Delta nRT.$$

وعلي ذلك تكون معادلة التغير في المحتوي الحراري :

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

مثال 1 : إذا كانت حرارة احتراق الميثان عند حجم ثابت هي (-211.615) سعر لكل جزئ جرام عند 25°م . احسب التغير في المحتوي الحراري من المعادلة :

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

الحل :

حيث أن الماء الناتج في الحالة السائلة فيمكن إهمال حجمه

$$\Delta n = 1 \qquad (1+2) = -2$$

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

$$= -211.615 + (-2)(1.987)(278)$$

$$= -212.798 \quad \text{سعر}$$

مثال 2 : عند إذابة الخارصين في حمض الكبريتيك المخفف أنبعث **34.2** سعر لكل جرام ذرة من الخارصين عند ضغط ثابت . إحسب حرارة التفاعل عند حجم ثابت ودرجة حرارة 25°م .

الحل :

التفاعل يكون كما يلي :

$$Zn_{(S)} + H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow Zn\,SO_{4(aq)} + H_{2(g)}$$

$\Delta H = -34.2$ سعر

حيث أن التغير في عدد الجزيئات هو $\Delta n = 1$. وأن النظام قد بذل شغل أي أن

$$\Delta H = < \Delta E$$

الشغل المبذول $= \Delta n\,RT$

$= 1 \times 2 \times 298 = 586$ سعر

$\Delta E = 34.2 + 0.586 = 34.786$ سعر

مثال 3 :

إحسب حرارة إحتراق حمض البنزويك عند حجم ثابت إذا كانت حرارة الإحتراق عند ضغط ثابت ونفس درجة الحرارة 25°م هي – **771.4** سعر .

الحل :

التفاعل يكون كما يلي :

$$C_6H_5COOH_{(S)} + 7\frac{1}{2}\,O_{2(g)} \longrightarrow 7CO_{2(g)} + 3H_2O_{(L)}$$

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

$$\Delta H = \Delta E + (7 - 7\frac{1}{2}) \times 2 \times 298$$

$$\Delta H = 771.4$$

$$-771.4 = \Delta E - 0.298$$

$$\Delta E = -771.102 \quad \text{سعر}$$

ويلاحظ في هذا المثال أن الحرارة المنبعثة عند ضغط ثابت أكبر من الحرارة المنبعثة عند حجم ثابت نظراً للنقص الحادث في الحجم عند إجراء التفاعل عند ضغط ثابت أي أن شغلاً قد حدث في النظام ويساوي 98 سعراً تضاف قيمته إلي التغير في الطاقة الداخلية ΔE

حرارة التكوين :

هي كمية الحرارة التي تنطلق أو تمتص عند تكوين واحد مول من المركب من عناصرة . وعندما تكون كلاً من المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل في الحالة القياسية . فإن حرارة التكوين عند ذلك يطلق عليها حرارة التكوين القياسية مثال ذلك ما يلي :

a - $C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta H^0 = -393.5$ كيلو سعر

b - $2C_{(s)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow CH{\equiv}CH_{(g)}$ $\Delta H = -53.14$ كيلو سعر

c - $C_{(s)} + 2C_{(s)} \longrightarrow CS_{2(g)}$ $\Delta H = 21$ كيلو سعر

d - $S_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow SO_{2(g)}$ $\Delta H = -70.96$ كيلو سعر

مثال 4 : أحسب الحرارة القياسية لإختزال أكسيد الحديديك بواسطة الألومنيوم كما في التفاعل التالي :

$$2AL_{(S)} + Fe_2O_{3(S)} \longrightarrow 2Fe_{(S)} + AL_2O_3$$

علماً بأن حرارة تكوين Fe_2O_3 هي 196.5- كيلو سعر ، وحرارة تكوين أكسيد الألومنيوم هي 399.1- كيلو سعر

الحل :

$$\Delta H^0 = H \text{ (النواتج)} - H \text{ (المتفاعلات)}$$

$$= [\, 2\, H^0Fe_{(S)} + H^0AL_2O_{3(S)} \,] - [\, 2H^0AL_{(S)} + H^0Fe_2O_{3(S)} \,]$$

$$= (0 - 399.1) - (0 - 196.5) = -202.6 \quad \text{كيلوسعر}$$

حرارة التخفيف :

هي كمية الحرارة التي تنطلق أو تمتص عند تخفيف محلول يحتوي علي واحد مول من المذاب في كمية معينة من المذيب .

ولكن عند ذوبان واحد مول من غاز كلوريد الهيدروجين في كمية معينة من الماء ولتكن 50 مل ، فإن $\Delta H = -73$ كيلو سعر

$$HCL_{(g)} + 50\ ml\ H_2O \longrightarrow HCL\ (50\ ml\ H_2O)$$

$$\Delta H = -73 \quad \text{كيلو سعر}$$

وعند ذوبان غاز كلوريد الهيدورجين في كمية كبيرة جداً من الماء تتكون المعادلة كما يلي :-

$$HCL_{(g)} + aq\ (\text{مائي}) \longrightarrow HCL_{(aq)} \quad \Delta H = -73 \quad \text{كيلو سعر}$$

حرارة التعادل :

هي كمية التغير في المحتوي الحراري عندما يتعادل واحد جرام مكافئ من الحمض مع واحد جرام مكافئ من القاعدة في محلول مخفف وهذه الكمية تكـون مقدار ثابت دائما في حالة الأحماض والقواعد القوية وتساوي **13.7** سعر لأن حرارة التعادل هي دائما في حالة الأحماض والقواعد القوية وتساوي **13.7** سعر لأن حرارة التعادل هي حرارة تكوين مول واحد من الماء كما يلي :

$$HCL_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow NaCL_{(aq)} + H_2O \quad \Delta H = -13.7 \text{ كيلو سعر}$$

$$H^+ + CL^- + Na^+ + OH^- \longrightarrow Na^+ + CL^- + H_2O$$

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O \qquad \Delta H = -13.7 \text{ كيلو سعر}$$

وهناك أمثلة أخري أخري كما في :

$$HNO_{3(aq)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow NaNO_{3(aq)} + H_2O \quad \Delta H = -13.7 \text{ كيلو سعر}$$

$$CH_3COOH_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow CH_3COONa_{(aq)} + H_2O$$

$$\Delta H = -13.7 \text{ كيلو سعر}$$

حرارة تكون الأيونات في المحلول :

الحرارة القياسية لتكوين واحد مول مـن المـاء مـن أيـون الهيـدروجين وأيـون الهيدروكسيل تكون **13.7** كيلو سعر كما يلي :

$$H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow H_2O_{(L)} \quad \Delta H^0 = -13.7 \text{ كيلو سعر}$$

ونحن نعلم أن حرارة التكوين القياسية للماء من عناصرة هي :

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(L)} \qquad \Delta H^0 = -68.3 \text{ كيلو سعر}$$

وعندما نريد الحصول علي أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل من الماء أي يحدث تفكك لمول واحد كما يلي :

$$H_2O_{(L)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \qquad \Delta H^0 = +13.7 \text{ كيلو سعر}$$

ومن المعادلتين الثانية والثالثة نجد أن الحرارة القياسية لتكوين أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل من الماء هي كما يلي :

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \qquad \Delta H^0 = -54.96 \text{ كيلو سعر}$$

مثال 5 : احسب حرارة التكوين القياسية لأيون الكلور باستخام حرارة التكوين القياسية لكلوريد الهيدروجين المائي عند 25°م كما في التفاعل التالي :

$$\frac{1}{2} H_{2(g)} + \frac{1}{2} CL_{2(g)} + aq \longrightarrow H^+_{(aq)} + CL^-_{(aq)} \qquad \Delta H^0 = -40.02 \text{ كيلو سعر}$$

الحل :

بما أن $\frac{1}{2} H_{2(g)} + aq \longrightarrow H^+_{(aq)}$ $\Delta H^0 =$ صفر

$$\frac{1}{2} CL_{2(g)} + aq \longrightarrow CL^-_{(aq)} \qquad \Delta H^0 = -40.02 \text{ كيلو سعر}$$

مثال 6 : احسب التغير في المحتوي الحراري عند تخفيف ما لا نهاية لمحلول كلوريد الكالسيوم وكربونات الصوديوم حيث تم خلطهما عند الظروف القياسية إذا علمت أن حرارة التكوين القياسية لأيون الكالسيوم هي **129.8-** كيلو سعر ، ولأيون الكربونات هي **161.6-** كيلو سعر وجزيء كربونات الكالسيم هي **288.45** كيلو سعر .

الحل :

$$Ca^{+2}_{(aq)} + 2CL^-_{(aq)} + 2Na^+_{(aq)} + CO_3^{-2}{}_{(aq)} \longrightarrow CaCO_{3(s)} + 2Na^+_{(aq)} + 2CL^-_{(aq)}$$

$$Ca^{+2}_{(aq)} + CO_3^{-2}{}_{(aq)} \longrightarrow CaCO_{3(s)} \quad \Delta H^0 = ?$$

$$\Delta H^0 = H^0_{CaCO_3(s)} - \left(H^0_{Ca^{+2}(aq)} = H^0_{CO_3^{-2}(aq)} \right)$$

$$\Delta H^0 = (-288.45) - (-129.77) + (-161.63)$$

= +2.95 كيلو سعر

حرارة الإحتراق :

حرارة إحتراق المركب أو العنصر هي المحتوي الحراري عندما يحترق مول واحد منهما احتراقاً كاملاً في وجود الأكسجين عند ثبات الضغط مثال ذلك :

a) $C_6H_{6(L)} + 7\frac{1}{2}\ O_{2(g)} \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 3H_2O_{(L)}$ $\Delta H^0 =$ -781 كيلو سعر

b) $C_{(S)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta H^0 =$ -393.3 كيلو جول

c) $CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(L)}$ $\Delta H^0 =$ -850 كيلو جول

d) $C_2H_5OH_{(L)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(L)}$ $\Delta H^0 =$ -136 كيلو جول

ولحرارة الإحتراق أهمية كبيرة جداً في تقدير القيمة الحرارية للوقود والأغذية . لأنها تعتبر مقياس لجودة نوع الوقود .

اختلاف حرارة التفاعل بدرجة الحرارة :

تختلف حرارة التفاعل باختلاف درجة الحرارة ، كما نعلم أن حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت تساوي الفرق بين حرارة المواد الناتجة وحرارة المواد المتفاعلة أي أن :

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

وبتفاضل المعادلة السابقة بالنسبة لدرجة الحرارة عند ثبوت الضغط نجد أن :

$$\left(\frac{d(\Delta H)}{dT}\right)_P = \left(\frac{dH_P}{dT}\right)_P - \left(\frac{dH_r}{dT}\right)_P$$

ومن المعلوم أن السعة الحرارية تحت ضغط ثابت هي :

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_P = C_P$$

أي أن :

$$\left(\frac{d(\Delta H)}{dT}\right)_P = Cp_{(Prod)} - Cp_{(rect)} = \Delta C_P$$

وهذه المعادلة تبين معدل تغير حرارة التفاعل مع تغير درجة الحرارة بواسطة السعة الحرارية للمواد الناتجة والمواد الناتجة والمواد المتفاعلة . وتسمي معادلة كير شوف . وبإجراء تكامل لمعادلة كير شوف بين درجتي حرارة T_1 , T_2 نجد أن :

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

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta Cp\,(T_2 - T_1)$$

كما يمكن إيجاد تغير حرارة التفاعل بتغير درجة حرارة التفاعل تحت حجم ثابت أي أن :

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

حيث E_1 , E_2 هي الطاقات الداخلية للمواد المتفاعلة والناتجة وعند إجراء تفاضل للمعادلة السابقة بالنسبة لدرجة الحرارة عند ثبوت الحجم نجد أن :

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

ونحن نعلم أن السعة الحرارية تحت حجم ثابت هي :

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_V = C_V$$

أي أن :

$$\left(\frac{d(\Delta E)}{dT}\right)_V = C_{V(Prod)} - C_{V(rect)} = \Delta C_V$$

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

$$\Delta E_2 - \Delta E_1 = \Delta C_V (T_2 - T_1)$$

مثال 7 : إذا علمت أن حرارة التفاعل عند 27°م هي – **22.1** سعر للتفاعل التالي :

$$\tfrac{1}{2} H_2 + \tfrac{1}{2} CL \longrightarrow HCL$$

إحسب حرارة التفاعل عند 77°م إذا كانت السعة الحرارية تحت ضغط ثابت للهيدروجين هي **6.82** وللكلورهي **7.7** ولكلوريد الهيدروجين هي **6.8** سعر ؟

الحل :

$$\tfrac{1}{2} H_2 + \tfrac{1}{2} CL \longrightarrow HCL \qquad \Delta H = -22.1 \text{ سعر}$$

$$\Delta Cp = Cp_{(\text{النواتج})} - Cp_{(\text{المتفاعلات})}$$

$$\Delta Cp = 6.8 - \{½(6.82) + ½(7.71)\} = -0.46$$

بالتعويض في معادلة كير شوف

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta Cp\,(T_2 - T_1)$$

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

$$= -22.1 + (-0.46 \times 50) = +45.1 \quad \text{سعر}$$

مثال 8 :

إذا كانت حرارة التفاعل عند 50°م . إذا كانت السعة الحرارية تحت ضغط ثابت للنيتروجين هي 6.8 وللهيدروجين هي 6.77 وللنشادر هي 8.86 سعر .

الحل :

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

$$\Delta Cp = Cp_{\text{(النواتج)}} - Cp_{\text{(المتفاعلات)}}$$

$$\Delta Cp = (2 \times 8.86) - [6.8 + 3\,(6.77)]$$

$$= -9.39 \quad \text{كيلو سعر}$$

بالتعويض في معادلة كير شوف بالقيم السابقة :

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

$$= -21.976 + [23 \times (-9.39)]$$

$$= -237.946 \quad \text{كيلو سعر}$$

قانون هيس

ينص قانون علي أن " حرارة التفاعل مقدار ثابت مهما كانت الخطوات التي يتم بها

التفاعل أي علي خطوة واحدة أو عدة خطوات ولتوضيح ذلك نفرض أن التفاعـــل التالي :

$$\boxed{A} \longrightarrow \boxed{B} + \Delta H_1$$

حيث ΔH_1 كمية التغير في المحتوي الحراري عند حدوث التفاعل علي خطوة واحدة ولكن يمكن أن يحدث هذا التفاعل كما يلي :

$$\boxed{A} \longrightarrow C + \Delta H_2$$

$$C \longrightarrow D + \Delta H_3$$

$$D \longrightarrow \boxed{B} + \Delta H_4$$

ويكون التغير في المحتوي الحراري الكلي لتحول **A** الي**B** علـــي عـــدة خطـــوات يساوي :

$$\Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

وطبقاً لقانون هيس نجد أن

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

ولتوضيح ذلك عملياً نأخذ تحضير محلول مخفف من كلوريد الأمونيوم مـــن تفاعـــل الأمونيا وكلوريد الهيدروجين بطريقتين :

الطريقة الأولي :

i) $NH_{3(g)} + HCL_{(g)} \longrightarrow NH_4CL_{(g)}$ $\quad \Delta H_1 = X$ كيلو سعر

ii) $NH_4CL_{(g)} + aq_{(aq)} \longrightarrow NH_4CL_{(aq)}$ $\quad \Delta H_2 = Y$ كيلو سعر

الطريقة الثانية :

i) $NH_{3(g)} + aq \longrightarrow NH_{3(aq)}$ $\quad \Delta H_3 = Z$ كيلو سعر

ii) $HCL_{(g)} + aq \longrightarrow HCL_{(aq)}$ $\Delta H_4 = r$ كيلو سعر

iii) $NH_{3(aq)} + HCL_{(aq)} \longrightarrow NH_4CL_{(aq)}$ $\Delta H_5 = S$ كيلو سعر

حسب قانون هيس وجد أن :

$$X + Y + = Z + r + S$$

أي أن المجموع الجبري للتغير الحراري علي خطوتين يساوي تماماً المجموع الجبري للتغير الحراري علي ثلاث خطوات .

والمثال التالي لتوضيح قانون هيس عملياً هو عملية احتراق الميثان :

الطريقة الأولي :

$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(L)}$ $\Delta H = -890$ كيلو جول

الطريقة الثانية :

i) $CH_{4(g)} \longrightarrow C_{(S)} + 2H_{2(g)}$ $\Delta H_1 = +74.8$ كيلو جول

ii) $C_{(S)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta H_2 = -393.5$ كيلو جول

iii) $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(L)}$ $\Delta H_3 = -571.3$ كيلو جول

بجمع المعادلات الثلاث وكذلك قيم ΔH

$$CH_{4(g)} + C_{(S)} + O_{2(g)} + 2H_{2(g)} + O_{2(g)} = C_{(S)} + 2H_{2(g)} + CO_{2(g)} + 2H_2O_{(L)}$$

$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(L)}$ $\Delta H'' = -890$ كيلو جول

ونلاحظ أن التغير في المحتوي الحراري في الطريقة الأولي التي تمت علي خطوة واحدة يساوي تماماً الطريقة الثانية علي ثلاث خطوات ويساوي **890-** كيلو جول .

مثال 9 :

إذا كانت حرارة احتراق الكحول الايثلي تساوي **330-** كيلو سعر فاحسب حرارة تكوين الكحول الايثلي كما في المعادلة :

$$2C + 3H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow C_2H_5OH \qquad \Delta H = ?$$

إذا علمت أن حرارة تكوين ثاني أكسيد الكربون هي 94.6 – كيلو سعر وحرارة تكوين الماء هي 68.5 - كيلو سعر مستعيناً بالمعادلات الآتية :

i) $C_2H_5OH_{(L)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(L)}$ $\Delta H = -330$ كيلو سعر

ii) $C_{(S)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta H = -94.3$ كيلو سعر

iii) $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(L)}$ $\Delta H = -68.5$ كيلو سعر

الحل :

بضرب المعادلة الثانية والثالثة في (3) ثم جمعهما نجد أن :

$2C + 3H_2 + 7\frac{1}{2} O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$ $\Delta H = 394.1$ كيلو سعر

وبطرح المعادلة الأولى من المعادلة السابقة نجد أن :

$2C + 3H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow C_2H_5OH$ $\Delta H = 64.1$ كيلو سعر

حرارة تكوين الكحول الإيثلي يساوي **64.1** كيلو سعر

مثال 10 :

أوجد قيمة التغير في المحتوي الحراري للتفاعل الآتي

$$2C_{(S)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow C_2H_{4(g)} \qquad \Delta H = ?$$

مستعيناً بالمعادلات الآتية :

i) $C_{(S)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta H = -94$ كيلو سعر

ii) $H_{2(g)} + ½ O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(L)}$ $\Delta H = -63.3$ كيلو سعر

iii) $C_2 H_{4(g)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(L)}$ $\Delta H = -342$ كيلو سعر

الحل :

بضرب كل من المعادلة الأولي والثانية في (2) :

$2C_{(S)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)}$ $\Delta H = -2 \times 94$ كيلو سعر

$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(L)}$ $\Delta H = -2 \times 68.3$ كيلو سعر

بالجمع نجد أن

$2C_{(S)} + 2H_{2(g)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(L)}$ $\Delta H = -324.6$ كيلو سعر

بقلب المعادلة الثالثة في المعطيات نجد أن :

$2CO_2 + 2H_2O_{(L)} \longrightarrow C_2 H_{4(g)} + 3O_2$ $\Delta H = 342$ كيلو سعر

وبالطرح نحصل علي

$2C_{(S)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow C_2 H_{4(g)}$ $\Delta H = 17.4$ كيلو سعر

" أمثلة محلولة "

مثال 1:- أوجد حرارة التفاعل التالي عند حجم ثابت إذا تم عند عند **298 K** وعند ثبوت الضغط والتفاعل هو :

$$C_3H_{8(g)} + 5O_{2(g)} \longrightarrow 3CO_{2(g)} + 4H_2O_{(L)}$$

علماً بأن التغير في المحتوي الحراري القياسي ΔH^0 يساوي $-2200\ KJ\ mol^{-1}$

الحل :

يمكن التعبير عن كمية الحرارة كما يلي :

$$\Delta H^0 = \Delta E^0 + P\Delta V$$

حيث ΔH^0 ، ΔE^0 عبارة عن حرارتي التفاعل عند حجم ثابت وضغط ثابت .
وبفرض أن الغازات الموجودة في التفاعل غازات مثالية .

$$\Delta H^0 = \Delta E^0 + \Delta nRT$$

$$\Delta n = 3 - (5+1) = -3$$

وعلي ذلك فإن ΔE^0 يمكن الحصول عليها من العادلة التالية :

$$\Delta U^0 = \Delta H^0 + \Delta nRT$$

$$-2200 \times 10^{-3} = \Delta E^0 + (-3) \times 8.314 \times 298$$

$$\Delta E^0 = -2196\ KJ\ mol^{-1}$$

مثال 2 :- إذا علمت أن حرارة تكوين الميثان ، ثاني أوكسيد الكربون وبخار الماء هي كما يلي $-241.61KJ\ mol^{-1}$ & $-394.8KJ\ mol^{-1}$ & $-76.24KJ\ mol^{-1}$.

فإحسب

ΔH^0 المتكونة من إحتراق متر مكعب من غاز الميثان عند درجة حرارة **273.16K** وضغط واحد جو . حسب المعادلة التالية :

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

الحل :

بناءاً علي قانون هيس فإن حرارة الإحتراق القياسية هي مجموع حرارة التكوين القياسية للمواد الناتجة ناقص مجموع حرارة التكوين القياسية للمواد المتفاعلة أي أن

$$\Delta H^0 = 2\,(\Delta H^0_f)_{H_2O} + (\Delta H^0_f)_{CO_2} - (\Delta H^0_f)_{CH_4}$$

$$= 2\times(-241.61) + (-394.8) - (-76.24)$$

$$= -2 \times 241.61 - 394.8 + 76.24$$

$$= -801.78\ KJ\ mol^{-1}$$

ولما كان المتر المكعب الواحد من غاز الميثان يحتوي علي **1000/22.4** مول . فإن حرارة الإحتراق القياسية للمتر المكعب الواحد لهذا الغاز تصبح :

$$(1000/22.4) \times 801.78 = 35.79\ KJ\ mol^{-1}$$

مثال3 :- إذا كانت حرارة التكوين الرئيسية لغاز الأمونيا عند **298 K** تساوي $-46\ KJ\ mol^{-1}$ ، وحرارة التكوين الرئيسية لغاز فلوريد الهيدروجين عند **298 K** تساوي $-271\ KJ\ mol^{-1}$ فإحسب مقدار التغير في المحتوي الحراري القياسي ΔH للتفاعل التالي :

$$__NH_3 + __F_{2(g)} \longrightarrow N_{2(g)} + 6HF_{(g)}$$

الحل :

التغير في المحتوي الحراري القياسي = مجموع حرارة التكوين للمواد الناتجة – مجموع حرارة التكوين للمواد الداخلة .

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H^0_f \text{ (products)} - \sum \Delta H^0_f \text{ (reactants)}$$

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_{f(N2)} + 6\,\Delta H^0_{f(HF)} - 2\,\Delta H^0_{f(NH3)} - \Delta H^0_{f(F_2)}$$

$$\Delta H^0(298K) = 0 + 6 \times (-271) - 2\,(-46) - 3 \times 0$$

$$\Delta H^0(298K) = -1554 \text{ KJ mol}^{-1}$$

مثال 4 :- المعادلات الآتية تمت عند 298.1K . أوجد منها مقدار حرارة التكوين لحامض النيتروز المائي وذلك عند ثبوت الضغط وعند ثبوت الحجم :

1- $NH_4NO_{2(S)} \longrightarrow N_{2(g)} + 2H_2O_{(L)}$ $\Delta H = -300.4$ KJ

2- $2H_2O_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(L)}$ $\Delta H = -569.2$ KJ

3- $N_{2(g)} + 3H_{2\,(g)} + aq \longrightarrow 2NH_{3(aq)}$ $\Delta H = -170.8$ KJ

4- $NH_{3(aq)} + HNO_{2(aq)} \longrightarrow NH_4NO_{2(aq)}$ $\Delta H = -38.08$ KJ

5- $NH_4NO_{2(S)} + aq \longrightarrow NH_4NO_{2(aq)}$ $\Delta H = +19.88$ KJ

الحل :

عند جمع المعادلة 2 مع المعادلة 5 ونطرح منهما مجموع المعادلتين 1 و 4 ثم حاصل قسمة المعادلة 3 علي 2 لنحصل علي معادلة التفاعل المطلوب وهي :

$$6 - \tfrac{1}{2} H_{2(g)} + \tfrac{1}{2} N_{2(g)} + O_{2(g)} + aq = HNO_{2(aq)} .$$

$$\Delta H = -569.2 + 19.88 - (-300.4 - 30.08 - \frac{170.8}{2})$$

$$= -569.2 + 19.88 + 423.88 = -125.44 \ KJ\ mol^{-1}$$

ثانياً عند ثبوت الضغط والحجم علي التوالي يمكن ايجاد ΔE من المعادلة :

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

$$-152.44 \times 10^{3} = \Delta E + 0 - (\tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2} + 1 + 0)\ 8.314 \times 298.16 .$$

$$\Delta E = -125.44 \times 10^{3} + 4957.8 = -120.48\ KJ\ mol^{-1}$$

مثال 5 :- من التفاعل التالي

$$4C_2 H_5 CL_{(g)} + 13O_{(g)} \longrightarrow 2CL_{2(g)} + 8CO_{2(g)}\ 10H_2O_{(g)}$$

نجد أن كلوريد الإيثيل يحترق وينتج عن ذلك كمية من الحرارة مقدارها **5139.73KJ** فإذا علمت أن حرارة إحتراق غاز الإيثان هي **1425.38KJ-** لكل مول . وحرارة تكوين غاز كلوريد الهيدروجين تساوي **87.78KJ-** لكل مول . وحرارة تكوين بخار الماء تساوي **241.6KJ** لكل مول . فإحسب قيمة ΔH عند **398K** إذا كانت ΔC_P تساوي $-41.8\ JK^{-1}$

الحل :

$$\Delta H_{398} = \Delta H_{398} + \Delta C_P \times \Delta T$$

$$\Delta H_{398} = -5139.73 + (10 \times 100) / 1000$$

$$= -5140.73\ KJ .$$

مثال 6 : – إحسب حرارة التكوين للبنزين من الإستيلين عند 25°C طبقاً للمعادلة التالية :

$3C_2H_{2(g)} \longrightarrow C_6H_{6(L)}$. إذا علمت أن حرارة الإحتراق 2 مول من البنزين والإستيلين هي **1580.700-** و **620.100** سعر علي الترتيب .

الحل :

يمكن كتابة معادلة إحتراق كل من البنزين والإستيلين كما بالمعادلتين :

$$1- C_6H_{6(L)} + 7½\ O_{2(g)} \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 3H_2O_{(L)} - 795.35\ K.cal.$$

$$2- C_2H_{2(g)} + 2½\ O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + H_2O_{(L)} - 31.05\ K.cal.$$

بضرب المعادلة **2** في **3** نحصل علي :

$$3- 3C_2H_{2(g)} + 7½\ O_2 \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 3H_2O_{(L)} - 930.15\ K.cal.$$

وبطرح المعادلة **3** من المعادلة **1** نحصل علي :

$$4- 3C_2H_{2(g)} \longrightarrow C_6H_{6(L)} - 134.8\ K.cal.$$

7مثال :– إحسب حرارة تكوين الميثان من عناصرة إذا علمت أن حرارة إحتراق كل من الميثان والهيدروجين والكربون تساوي **211.93** & **136.42** & **96.9** كيلو سعر علي التوالي كما بالمعادلات الآتية :

$$1- CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} + 211.93\ K.cal$$

$$2- 2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)} + 136.42\ K.cal$$

$$3- C_{(S)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 96.9\ K.cal$$

الحل :

يتكون الميثان من الكربون والهيدروجين كما يلي :

$$4\text{- } C_{(S)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow CH_{4(g)} + Q$$

ولإيجاد كمية الحرارة الناتجة من تكوين الميثان نجمع المعادلة **2** و **3** نحصل علي :

$$5\text{- } 2H_{2(g)} + C_{(S)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)} + CO_{2(g)} + 233.38\ K.cal$$

وبطرح المعادلة **1** من المعادلة **5** نحصل علي :

$$6\text{- } 2H_{2(g)} + C_{(S)} - CH_{4(g)} \longrightarrow 21.45\ K.cal$$

ومن هذه المعادلة نستنتج أن :

$$2H_{2(g)} + C_{(S)} \longrightarrow CH_{4(g)} + 21.45\ K.cal$$

أي أن حرارة تكوين الميثان تساوي **21.45** كيلو سعر .

مثال 8:- إحسب حرارة تكوين أكسيد النيتروز N_2O من المعادلة :

$$C_{(S)} + 2N_2O_{(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2N_{2(g)} + 133\ K.cal.$$

علماً بأن حرارة تكوين غاز ثاني أوكسيد الكربون تساوي **94** كيلو سعر/ مول .

الحل :

$$1\text{- } 2N_2O_{(g)} \longrightarrow 2N_{2(g)} + O_{2(g)} + Q\ K.cal$$

$$2\text{- } C_{(S)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 94.\ K.cal$$

وبجمع الحرارة الناتجة من المعادلتين نحصل علي التغير الكلي للتفاعل :

Q K.cal + 94 K.cal = 133 K .cal

ومن هذا نستنتج أن **Q = 39 K. cal .** وهذه الكمية تتكون من 2 مول من أكسيد النيتروز . وعلي ذلك فإن حرارة تكون أكسيد النيتروز = **39/2-=19.5-** كيلو سعر.

" الاسئلة "

1-عرف ما يلي :

أ- حرارة التكوين ب- حرارة التخفيف

ج- حرارة التعادل د- حرارة تكوين الأيونات في المحلول

هـ- حرارة الإحتراق

2- أستنتج مع الشرح معادلة كيرشوف بين درجتي حرارة T_2 , T_1

3- أذكر قانون هيس مع ذكر أمثلة عليه .

4- إذا كانت حرارة الإحتراق لغاز أول أكسيد الكربون عند **300K** تساوي $284.3KJ.mol^{-1}$ فما هي حرارة الإحتراق لهذا الغاز عند **600K** . إذا علمت أن السعة الحرارية لكل من أول أكسيد الكربون والأكسجين وثاني أكسيد الكربون محسوبة جميعها بالوحدات $JK^{-1}\ mol^{-1}$ طبقاً للمعادلات :

$$Cp\ (CO) = 27.2 + 0.0042\ T$$

$$Cp\ (O_2) = 27.2 + 0.0042\ T$$

$$Cp\ (CO_2) = 29.29 + 0.0297\ T - 7.78 \times 10^{-6}\ T^2$$

حيث **T** هي درجة الحرارة المطلقة

5- إحسب مقدار التغير في المحتوي الحراري للتفاعل التالي :

$$SO_2CL_2 + 2H_2O + aq \longrightarrow H_2SO_{4(aq)} + 2HCL_{(aq)}$$

إذا علمت أن قيمة ΔH لكل من SO_2CL_2 , $HCL_{(aq)}$, $H_2SO_{4(aq)}$, H_2O هي كما يلي بالكيلو جول لكل مول : **-375.7 & -164.4 & -878.6 & -286.2** علي الترتيب .

6- إحسب قيمة التغير الحراري الناتج عند إحتراق غاز الميثان طبقاً للمعادلة :

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

إذا علمت أن حرارة تكوين كل من ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء والميثان هـــي 94كيلوسعر/ مول & 57.8 كيلو سعر / مول &17.9 كيلو سعر علي الترتيب .

7- إحسب كمية الحرارة الناتجة عند تحضير 300 جم من حمض الميثاسفوريك من أندريد حمض الفوسفوريك P_2O_5 إذا علمت أن حرارة تكوين كل من أندريد حمـــض الفوسفوريك وحمض الميثافوسفوريك والماء هي 360 كيلو سعر/ مـــول &221.15 كيلو سعر/ مول & 68.3 كيلو سعر/ مول علي التوالي .