

الباب السادس

الكيمياء الحرارية



## الباب السادس

### الكيمياء الحرارية

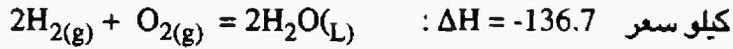
- . حرارة التفاعل .
- . العوامل التي تؤثر على حرارة التفاعل .
- . حرارة التكوين .
- . حرارة الاحتراق .
- . حرارة الذوبان .
- . حرارة التخفيف .
- . حرارة التعادل .
- . حرارة تكوين الأيونات .
- . حرارة التفاعل من المحتوى الحرارى للرابطة .
- . قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت .
- . قانون بقاء الطاقة .
- . الطاقة والشغل والتغير الحرارى .
- . أمثلة محلولة .
- . الأسئلة .

## الكيمياء الحرارية :

تهتم الكيمياء الحرارية بدراسة التغيرات الحرارية التي تصاحب التفاعلات الكيميائية . والتفاعلات الكيميائية عادة إما أن تكون مصحوبة بإطلاق كمية من الحرارة وتسمى في هذه الحالة بالتفاعلات الطاردة للحرارة ، أو أن تكون مصحوبة بامتصاص كمية من الحرارة وتسمى في هذه الحالة بالتفاعلات الماصة للحرارة ومن المعروف أن كثيراً من التفاعلات الكيميائية تحدث عند ضغط ثابت ، وعلى ذلك يمكن معرفة التغيرات الحرارية بواسطة  $q_p$  حيث أن الحرارة الممتصة في هذه الحالة تكون تحت ضغط ثابت وهذا أيضا يساوى الزيادة في الانتالبي  $\Delta H$  تحت نفس الظروف . وحرارة التفاعل يمكن القول بأنها الفرق في الانتالبي للمواد الناتجة من التفاعل والمواد المتفاعلة عند ضغط ثابت كما يمكن تعريف حرارة التفاعل كما يلي:

### حرارة التفاعل :

هي كمية الحرارة مقدرة بالسعرات التي تنطلق أو تمتص عندما يتم التفاعل بين العدد من الجزيئات الجرامية من المواد المتفاعلة الذي تبنيه معادلة التفاعل . ويرمز لتلك الحرارة بالرمز  $(\Delta H)$  ، ويدل الرمز  $(+\Delta H)$  على أن التفاعل ماص للحرارة كما يدل الرمز  $(-\Delta H)$  على أن التفاعل طارد للحرارة كما في المعادلة التالية :



تدل هذه المعادلة على أنه عند إتحاد جزيئين جراميين من غاز الهيدروجين مع جزيء جرامى من غاز الأكسجين لتكوين جزيئين جراميين من الماء السائل ينطلق ١٣٦٧ كيلو سعر .

أما المعادلة التالية :



فهذه المعادلة تدل على أنه عند إتحاد جزئى جرامى من النيتروجين مع جزئى جرامى من الأكسجين لتكوين جزيئين جراميين من أكسيد النترىك يكون مصحوبا بامتصاص ٤٣٢ كيلو سعر .

العوامل التى تؤثر على حرارة التفاعل :

#### ١ - حدوث التفاعل تحت حجم ثابت أو ضغط ثابت :

نعلم أن حدوث التفاعل تحت حجم ثابت يعنى أنه لا يحدث شغل خارجى من الجو أو ضده وذلك لأننا لو أجرينا التفاعل بحيث يحدث عند عدة حجوم فهذا معناه أن يتمدد وينكمش حسب الحجم المراد . فلو تركنا النظام لكى يتمدد أثناء التفاعل فإنه يعمل عند ذلك شغلا ضد الجو الخارجى ، على حساب حرارة التفاعل وهذا يعنى أن تكون كمية الحرارة الناتجة أقل مما لو حدث التفاعل عن حجم ثابت ، والحالة الثانية لو تركنا النظام لكى ينكمش . فسوف يبذل كمية الشغل على النظام من الوسط المحيط ، وهذا يعنى أن تكون كمية الحرارة القياسية أكبر من تلك الناتجة لو حدث التفاعل عن حجم ثابت .

وهناك علاقة تربط بين  $\Delta H$  و  $\Delta E$  .

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

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

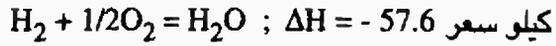
حيث  $\Delta H$  هى حرارة التفاعل عند ضغط ثابت . و  $\Delta E$  هى حرارة التفاعل عند حجم ثابت . و  $V\Delta P$  الشغل المبذول بواسطة النظام .

وإذا كانت المواد المتفاعلة غازات ، فإما أن يحدث التفاعل تحت حجم ثابت كما سبق كما سبق شرحه وهذا يعنى أنه لا يبذل الغاز أى شغل خارجى ضد الضغط الجوى ، كما لا يبذل الضغط الخارجى أى شغل على الغاز ، أو أن يحدث التفاعل تحت ضغط ثابت وفى هذه الحالة

فإن حجم الغازات يتغير . ويتبع ذلك أن يبذل الغاز شغلا خارجيا ضد الضغط الخارجى ، وفى هذه الحالة تكون حرارة التفاعل مساوية لحرارة التفاعل تحت حجم ثابت مضافا إليه المكافئ لهذا الشغل الحرارى لهذا الشغل من حرارة التفاعل تحت حجم ثابت .

٢ - الحالة التى توجد عليها المواد الداخلة فى التفاعل والنتيجة :

يتفاعل غاز الهيدروجين مع غاز الأوكسجين لتكوين بخار الماء كما يلى :



أما إذا تكون الماء السائل فإن حرارة التفاعل تصبح ( - 68.32 ) وينتج الفرق من الحرارة المنطلقة عند تكثف البخار إلى سائل . ولذلك يجب عند كتابة المعادلات الحرارية أن توضح الحالة التى توجد عليها المواد المتفاعلة أو الناتجة فيكتب مثلا :



ففى حالة الفسفور الأصفر تكون حرارة التفاعل 720 كيلو سعر . أما إذا استخدم الفسفور الأحمر فإن حرارة لتفاعل تصبح ٧٠٢.٤ كيلو سعر ويرجع الفرق إلى أن بعض الحرارة قد استخدمت فى تحويل الفوسفور الأصفر إلى الفسفور الأحمر .

٢ - تأثير درجة الحرارة على حرارة التفاعل :

لتوضيح ذلك نفرض أن لدينا تفاعل بالصيغة العامة التالية



حيث A المواد الداخلية فى التفاعل . و B المواد الناتجة من التفاعل .

نجد أن حرارة التفاعل  $\Delta\text{H}$  تحت ضغط ثابت تساوى الفرق بين  $\text{H}_\text{B}$  و  $\text{H}_\text{A}$  للحالة النهائية

والحالة الابتدائية على الترتيب أى :

$$\Delta H = H_B = H_A$$

بتفاضل المعادلة السابقة بالنسبة لدرجة الحرارة عند ضغط ثابت ، فنحصل على :

$$\left(\frac{d(\Delta H)}{dT}\right)_p = \left(\frac{dH_B}{dT}\right)_p - \left(\frac{dH_A}{dT}\right)_p$$

ومن المعلوم أن السعة الحرارية عند ضغط ثابت  $C_p$  هى :

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

$$\therefore \left(\frac{d(\Delta H)}{dT}\right)_p = C_{P(B)} - C_{P(A)} = \Delta C_p$$

حيث  $\Delta C_p$  هو الفرق فى السعة الحرارية عند ضغط ثابت بين الحالة النهائية والحالة الابتدائية ، أو بمعنى آخر ، بين المواد الناتجة والمواد المتفاعلة وهذه المعادلة الأخيرة تسمى معادلة كيرشوف . وواضح أنها تعطى معدل تغير حرارة التفاعل مع تغير درجة الحرارة بواسطة السعة الحرارية للمواد الناتجة والمواد المتفاعلة فى تفاعل كيميائى . وبإجراء تكامل لمعادلة كيرشوف بين حدود درجتى الحرارة  $T_1, T_2$  نجد أن :

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

حيث  $\Delta H_2$  ،  $\Delta H_1$  حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت عند درجات الحرارة  $T_2, T_1$  ولكى نحصل على تغير السعة الحرارية لكل من A, B وبالتالي  $\Delta C_p$  مع تغير درجة الحرارة . ولذلك نفرض أن  $\Delta C_p$  ثابتة ولا يعتمد على درجة الحرارة ، وذلك فى مدى محدود أى نحصل على :

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

### حرارة التكوين :

حرارة التكوين لمركب ما هي كمية الحرارة التي تنطلق أو تمتص عند تكوين جزيء جرامي من المركب من عناصره ، فحرارة تكوين ثاني أكسيد الكبريت هي (٧٠٩٦٠ كيلو سعر) كما يلي :



وحرارة تكوين ثاني كبريتيد الحديدوز هي (٢٤ كيلو سعر) كما يلي :



وحرارة تكوين الاستيلين هي (٥٣١٤ - كيلو سعر) كما يلي :

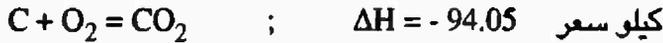
وتسمى المركبات التي تتكون من عناصرها مع إنطلاق الحرارة بالمركبات الطاردة للحرارة



مثل ثاني أكسيد الكبريت وثاني أكسيد الكربون والماء ، أما المركبات التي تتكون من عناصرها مع إمتصاص بعض الطاقة فتسمى مركبات ماصة للحرارة مثل أكسيد النترينك وثاني كبريتيد الكربون .

### حرارة الإحتراق :

هي كمية الحرارة التي تنطلق عند احتراق جزيء جرامي من العنصر أو المركب احتراقا كاملا في جو من الأكسجين كما يلي :



ولحرارة الإحتراق أهمية كبيرة عند مقارنة أنواع الوقود المختلفة أو المواد الغذائية التي

تستخدم فى توليد الحرارة فى الجسم مقدرة بالسعر - التى تنطلق عند احتراق جرام واحد من المادة احتراقا تاما . أى أن القيمة الحرارية لمركب ما هى إلا النسبة بين حرارة إحتراقه والوزن الجزيئى للمركب .

القيمة الحرارية = حرارة الاحتراق / الوزن الجزيئى .

فإذا كان لدينا مادة AB تحترق طبقا للمعادلة :



حيث (احتراق)  $-q$  = حرارة احتراق المادة AB .

(تكوين)  $q$  = حرارة تكوين المادة من عناصرها B, A

$q_1, q_2$  = حرارة احتراق هذه المادة بسيطة ومن المعادلة نجد أن :

أولا ، حرارة احتراق أى مركب كيميائى تساوى الفرق بين مجموع حرارة احتراق المواد

البسيطة التى يتكون منها المركب ، ومجموع حرارة تكوين هذا المركب أى أن :

$$q \text{ (تكوين)} = (q_1 + q_2) - q \text{ (احتراق)}$$

$$q \text{ (احتراق)} = (q_1 + q_2) - q \text{ (تكوين)}$$

ثانيا ، حرارة تكوين أى مركب كيميائى تساوى الفرق بين مجموع حرارة احتراق المواد

البسيطة التى يتكون منها المركب ومجموع حرارة احتراق نفس المركب .

**حرارة الذوبان :**

هى كمية الحرارة التى تنطلق أو تمتص عند إذابة جزيء جرامى من المذاب فى حجم كبير

من المذيب بحيث أن تخفيف المحلول بعد ذلك لا ينتج عنه تغير فى كمية الحرارة . فمثلا عند

نوبان كلوريد الصوديوم في الماء وهو سائل قطبي نجد أن بين أيونات الصوديوم والكلور رباطة أيونية ويوجد بين جزيئات الماء قوتين هما : الأولى قوى فان درفال والثانية هي الرباط الهيدروجيني . وعلى ذلك ينشأ بين جزيئات الماء وأيونات الصوديوم والكلور رباط أيوني قطبي . وتتصارع جميع هذه القوى فيما بينها . فيتجه القطب السالب ناحية أيون الصوديوم ويتجه القطب الموجب لجزء الماء ناحية أيون الكلور وينتج عن ذلك ما يسمى بعملية الأدردة .

ولقد تبين أن الرباط الأيوني القطبي أقوى بكثير من الرباط بين أيونات الصوديوم والكلور ، ونتيجة لذلك تضعف القوى التي تجذب الأيونات على سطح البللورة ، وتنفصل أيونات الصوديوم والكلور عن البللورة وتصبح متأدردة تماما وتتحرك داخل السائل ، ويساعد على ذلك حركة جزيئات المذيب الناشئة عن الحرارة . وبذلك تنتشر بللورات كلوريد الصوديوم إلى أيونات متأدردة موزعة بانتظام مكونة محلول حقيقي .

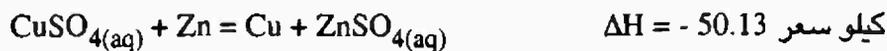
وعلى وجه العموم فعلمية النوبان يتحكم فيها عاملان : عامل حركي ، وعامل نتيجة للتأثير الحراري ، وينشأ العامل الأول عن ميل الجسيمات إلى أن تتوزع بانتظام في السائل ، وذلك بمساعدة حركة الجزيئات ، وانتشارها . أما العامل الآخر فهو عبارة عن المجموع الجبري لعاملين آخرين وهما : طاقة الأدردة وهي عملية طاردة للحرارة دائما والطاقة اللازمة لتفكيك البللورات وهي عملية ماصة للحرارة .

وهناك فرق بين قيمة حرارة التفاعل عندما يتم بين المواد الجافة وقيمتها عندما يتم وهي في محلول . مثال ذلك تفاعل كبريتيد الهيدروجين مع اليود .

#### حرارة التخفيف :

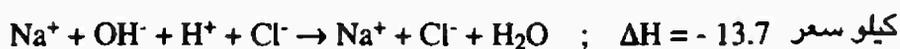
هي كمية الحرارة التي تنطلق أو تمتص عند تخفيف محلول يحتوى على جزئ جرامى من المذاب . وقد دلت المشاهدات على أن نوبان معظم الأملاح يكون مصحوبا بإمتصاص بعض

الحرارة كما أن نوبان الكثير من المواد المتميعة يكون مصحوبا بإنطلاق بعض الحرارة وهذا يرجع إلى إتحاد الماء بهذه المواد إتحادا كيميائيا ، وتكتب عادة المعادلة الدالة على تفاعل المواد وهى على صورة محلول مخفف كما يأتى :

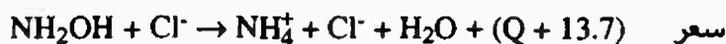
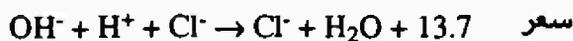
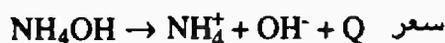


حرارة التبادل ،

هى كمية الحرارة التى تنطلق عند معادلة مكافىء جرامى من القاعدة . ويلاحظ أن حرارة التبادل مقدار ثابت يساوى ١٣٧ سعر فى حالة الأحماض والقواعد القوية وذلك لأن التبادل فى هذه الحالة يتضمن إتحاد أيونات الهيدروجين بأيونات الهيدروكسيل لتكوين الماء كما يتضح من المعادلة :



فمثلا يمكن التعبير عن تعادل هيدروكسيد الأمونيوم مع حمض الهيدروكلوريك كما يلى :



ولكن وجد أن حرارة التبادل المقاسة عمليا تساوى ١٢٣ سعرا .

$$\therefore Q + 13.7 = 12.2$$

$$Q = - 13.7 + 12.2 = 1.4 \text{ سعرا}$$

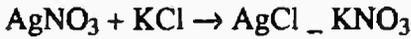
وبذلك فإن حرارة في تفكك هيدروكسيد الأمونيوم إلى أيونات تساوى (1.4- سعر) .

أما إذا كان الحمض أو القاعدة ضعيفا فإن حرارة التفاعل قد تكون أكثر أو أقل من 13.7 سعر ، وذلك لأنه يدخل في إعتبار حرارة التعادل أيضاً ما يعرف بحرارة التفكك ، وحرارة التأين وغيرها من الظواهر مثل حرارة تجمع الجزيئات الناتجة وغيرها .

وعند خلط محاليل إلكترونية مخففة تتفاعل مع بعضها تفاعلا عكسيا نجد أنه لا يوجد تأثير حرارى مخلوط ، فمثلا عند تفاعل المواد الآتية فى المحاليل :



نلاحظ عدم إنبعاث أو إمتصاص حرارة ، والسبب فى ذلك أنه لم يحدث أى تغيير بالنسبة للأيونات ، أى أنها تبقى كما هى على هيئة أيونات  $\text{Li}^+$  ,  $\text{Br}^-$  ,  $\text{Cl}^-$  ,  $\text{K}^+$  كما لو كانت أيونات حرة متأددة قبل وبعد خلط محاليلها مع بعض ولكن عندما تتفاعل المحاليل الإلكترونية مع بعضها ويتكون راسب هذا الراسب هو كلوريد الفضة فإنه فى هذه الحالة يلاحظ التأثير الحرارى والذي يسمى حرارة الترسيب كما يلى :



حرارة تكوين الأيونات ،

الحرارة القياسية لتكوين إلكتروليت فى الماء ، هى عبارة عن مجموع حرارة تكوين الأيونات كل على حده ويمكن استخدام هذه الكميات من الحرارة فى حساب التغيرات الحرارية بالنسبة لتفاعلات أخرى تشترك فيها الأيونات وفى المعادلة الآتية :

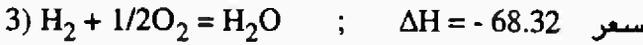


نرى أن الحرارة القياسية لتكوين واحد مول من الماء من أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل عند ٢٥م . تشمل على تصاعد كمية من الحرارة قدرها ١٣٣٦٠ سعر .

وبالعكس فإنه يجب إمداد واحد مول من الماء بهذه الكمية من الحرارة لكي يتفكك إلى هذه الأيونات .



ومن ناحية أخرى ، فإن الحرارة القياسية لتكوين واحد مول من الماء من غاز الهيدروجين والأكسجين هي :



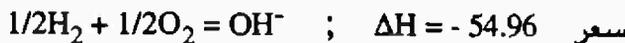
ويطرح المعادلة (٢) - (٣) نحصل على الحرارة القياسية لتكوين أيونات الهيدروجين ، والأكسجين .



وقد اتفق على أن حرارة تكوين أيونات (H<sup>+</sup>) ذات الفاعلية المساوية للوحدة في المحاليل المائية وعند درجة حرارة ٢٥ تساوى الصفر كما يلي :



وينتج من هذا الافتراض أنه يمكن تقدير حرارة تكوين أيونات الهيدروكسيل مباشرة .



وبالمثل ، فإنه يمكن حساب حرارة تكوين أيونات أخرى ، وبالنسبة للتفاعل التالي :



نجد من معادلة تكوين أيون الهيدروكسيل أن :

$$- 112.24 = \Delta H_{\text{Na}^+} + \Delta H_{\text{OH}^-} = \Delta H_{\text{Na}^+} - 54.96$$

$$\therefore \Delta H_{\text{Na}^+} = - 57.28 \text{ سعر}$$

ويمكن بطرق أخرى مماثلة تقدير حرارة تكوين كثير من الأيونات الأخرى في محاليل مائية.

حرارة التفاعل من المحتوى الحرارى للرابطة ،

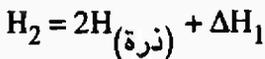
عند دراسة التفاعلات بين المواد الغازية التي تحتوى على نوع واحد من الروابط ولتكن الرابطة التساهمية وجد عدة افتراضات لدراسة علاقة حرارة التفاعل بالمحتوى الحرارى للرابطة وهى :

(أ) تكون جميع الروابط فى جزيء المركب المدروس من نوع واحد . ففى الميثان مثلا تكون الرابطة C - H متماثلة .

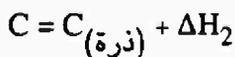
(ب) لا يعتمد المحتوى الحرارى للرابطة على المركب الذى يحتويها . وتؤدى هذه الطريقة إلى دراسة بسيطة ، ومقنعة للمحتوى الحرارى لكثير من التفاعلات الكيميائية ، كما يعتبر المحتوى الحرارى للروابط الموجودة فى المواد مثل  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$  ، هى عبارة عن تلك القيمة الناتجة عن تفكك جزيئاتها إلى ذرات ويمكن تقديرها بالطرق الحرارية .

ولكى يمكن تقدير طاقة الرابطة C - H فى الميثان وهو ناتج من تفاعل الهيدروجين مع الكربون ، فإنه يلزم تقدير كميات الحرارة التالية :

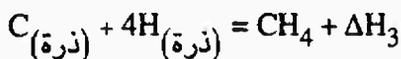
(i) حرارة تفكك الهيدروجين إلى ذرات أى :



(ب) حرارة تسامى الكربون إلى ذرات أى :



(ج) حرارة إتحاد ذرات الكربون مع ذرات الهيدروجين لتكوين الميثان :



والمجموع الجبرى لهذه الكميات :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

يعطى دلالة الحرارة اللازمة لتفك جزئى جرامى واحد من الميثان إلى ذرات فى الحالة الغازية ، ويقسمة القيمة الناتجة على  $C_4$  نحصل على قيمة طاقة الرابطة C - H تقريبا .

ويمكن تكرار هذه الطريقة على أنواع أخرى من المركبات والتفاعلات لإيجاد قيم المحتوى الحرارى للرابطة وتدل الإشارة الموجبة للمحتوى الحرارى للرابطة على عملية تفكك الرابطة (إمتصاص حرارة) بينما تدل الإشارة السالبة على عملية تكوين الرابطة (حيث تنطلق حرارة).

#### قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت ،

ينص هذا القانون على أن حرارة التفاعل ما هى إلا مقدار ثابت سواء تم هذا التفاعل على خطوة واحدة أو على عدة خطوات) .

ويمكن توضيح ذلك بتحضير ثانى أكسيد الكربون ، فيمكن أن يحضر بإتحاد الكربون مع الأكسجين مباشرة ، أو بتفاعل الكربون مع الأكسجين لتكوين أول أكسيد الكربون أولا : ثم إتحاد أول أكسيد الكربون بمقدار آخر من الأكسجين لتكوين ثانى أكسيد الكربون كما فى المعادلات الآتية :

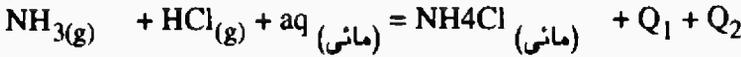
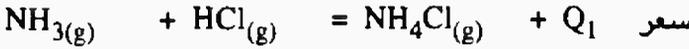


أو في خطوة واحدة مثل :

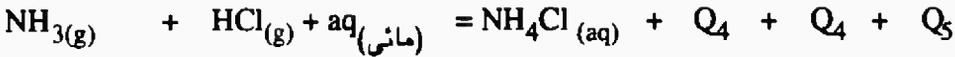
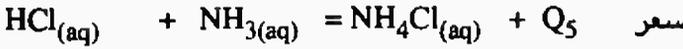
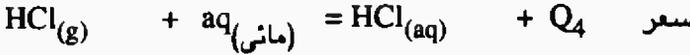
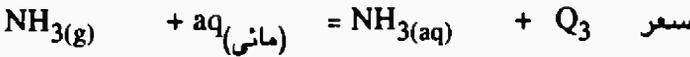


مثال آخر لتوضيح هذا القانون وهو عملية تحضير محلول مخفف من كلوريد الأمونيوم من النشادر وكلوريد الهيدروجين بطريقتين .

الطريقة الأولى :



الطريقة الثانية :



وقد وجد أن المجموع أن المجموع الجبري للتأثير الحرارى فى الطريقة الأولى = التأثير الحرارى فى الطريقة الثانية . أى أن :

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5$$

### قانون بقاء الطاقة :

من المعروف أن قانون بقاء المادة ينص « أنه في أى تفاعل كيميائى لا يحدث تغير فى الكتلة » وبعد أن اكتشفت أنواع الطاقة المختلفة وجد أن أى نوع من الطاقة يمكن تحويله إلى كمية مكافئة تماما من أى نوع آخر من الطاقة فمرور تيار كهربى فى مقاومته يحول الطاقة الكهربائية إلى طاقة حرارية ، كما أن الطاقة الكهربائية يمكن تحويلها عن طريق موتور كهربائى إلى طاقة حركية .

وعلى ذلك فإنه : « عندما تختفى كمية معينة من الطاقة تظهر كمية مكافئة تماما من نوع آخر من الطاقة أى أن الطاقة لا تفنى ولا تستحدث » .

### الطاقة والشغل والتغير الحرارى :

عند حدوث تغير فى وسط ما بين الحالة A إلى الحالة B و زاد بذلك محتوى طاقة هذا الوسط بمقدار  $\Delta E$  . فلو كانت كمية الحرارة التى يمتصها الوسط هى Q ، والشغل المبذول من الوسط W فإنه بتطبيق القانون الأول للديناميكا الحرارية نجد أن :

$$\Delta E = Q - W$$

وإذا كان التغير تحت ضغط ثابت ، فإن الشغل المبذول يصبح :

$$W = P\Delta V$$

حيث  $\Delta V$  هو التغير فى الحجم (التغير فى الحجم الغازى) ، P هو الضغط الواقع على الوسط المتغير ، ولو كان التغير عند الحجم ثابت فإن  $\Delta V$  تصبح صفرا ، وعلى ذلك نجد أن :

$$\Delta E + Q_v$$

أى أن الزيادة فى محتوى طاقة الوسط المتغير يساوى الحرارة التى يمتصها الوسط ، وعند الضغط الثابت يمكن كتابة المعادلة التالية :

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta E + W = \Delta E + P\Delta V \\ &= (E_B - E_A) + P(V_B - V_A) \\ &= (E_B + P V_B) - (E_A + P V_A) \end{aligned}$$

وحيث أن  $V, P$  خاصتان من خواص الحالة الموجودة عليها وسط التفاعل كالطاقة  $E$  ، فإن المقدار  $(E + PV)$  يصبح خاصية معتمدة على حالة الوسط فقط ، ولا يعتمد على ما كان عليه الوسط ، ويستعمل الرمز  $H$  بدلا من  $E + PV$  ويسمى المحتوى الحرارى وبذلك تصبح المعادلة :

$$Q_p = H_B - H_A = \Delta H$$

حيث  $\Delta H$  هي الزيادة في محتوى الحرارة نتيجة للتغير في الوسط وعلى ذلك نجد أن

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

فلو كان التغير في الجسم ناتجا عن تغير في عدد جرام جزيئات من الغاز التام يساوى  $n$  نجد أن:

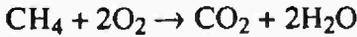
$$P\Delta V = \Delta nRT$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT \quad \text{أى أن :}$$

أمثلة محلولة

مثال (١) :

إحسب قيمة التغير الحرارى الناتج عند إطراق غاز الميثان طبقا للمعادلة :



إذا علمت أن حرارة تكوين كل من  $\text{CO}_2$  وبخار الماء والميثان هي : 94 كيلو سعر / مول ؟  
57.8 كيلو سعر / مول ، 17.9 كيلو سعر / مول على التوالى .

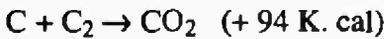
الحل

نفرض أن هذا التفاعل يضم ثلاث تفاعلات وهى :

أ - تحلل الميثان إلى الكربون والهيدروجين كما يلي :



ب - تكوين ثانى أكسيد الكربون من الكربون والأكسجين كما يلي :

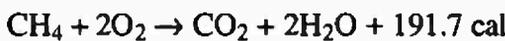


ج - تكوين بخار الماء من غازى الاكسجين والهيدروجين كما يلي :



بجمع المعادلات الثلاث نحصل على معادلة إحتراق الميثان وكذلك التغير الحرارى الكلى كما

يلي :



مثال (٢) ،

من المعادلة التالية :

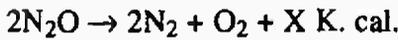


إحسب حرارة تكوين أكسيد النيتروز  $N_2O$  ، إذا علمت أن حرارة تكوين غازي  $CO_2$  تساوي 94 كيلو سعر / مول .

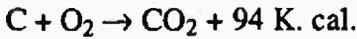
الحل

يمكن تقسيم التفاعل إلى إثنين كما يلي :

أ - تحلل أكسيد النتروز إلى نيتروجين وأكسجين كما يلي :



ب - تكوين ثاني أكسيد الكربون من الكربون والأكسجين كما يلي :



بجمع المعادلتين السابقتين نحصل على التغير الحراري للتفاعل أي :

$$X = 39 \text{ K. cal}$$

من هذا يتضح أنه عند تحلل 2 جرام جزيء من أكسيد النتروز يتصاعد 39 كيلو سعر ، نفس هذه الكمية تمتص عند تكوين 2 مول من نفس المادة ، وعلى ذلك فإن حرارة تكوين أكسيد النتروز =  $\frac{-39}{2}$  تساوي 19.5 كيلو سعر / مول .

مثال (٢) ،

إحسب كمية الحرارة الناتجة عند تحضير 300 جم من حمض الميثانفوسفوريك من اندريد

حمض الفوسفوريك  $P_2O_5$  ، إذا علمت أن حرارة تكوين كل من اندريد حمض الفوسفوريك وحمض الميتافوسفوريك والماء هي على التوالي 360 ، 221.15 ، 68.3 كيلو سعر .

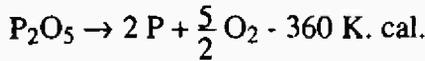
### الحل

تكوين معادلة التفاعل كما يلي :

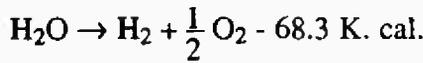


ويمكن تقسيم هذا التفاعل إلى :

أ - تحلل أندريد حمض الفوسفوريك إلى الفوسفور والأكسجين :



ب - تحلل الماء إلى الهيدروجين والأكسجين :



ج - تكوين حمض الميتاسفوريك :



بجمع المعادلات السابقة نحصل على التغير الحرارى كما يلي :

$$X = 14 \text{ K. cal}$$

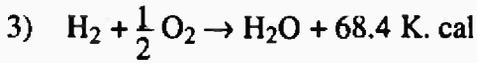
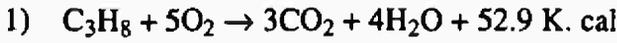
أى أن تكوين 2 مول من حمض الميتاسفوريك (120 جم) يصحبه إنطلاق 14 كيلو سعر . وبالتالي فإن كمية الحرارة Y المصاحبة لتكوين 300 جم من الحمض تكون :

$$\frac{120}{300} = \frac{14}{Y}$$

$$\therefore Y = 35 \text{ K. cal}$$

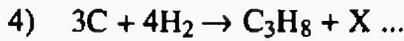
مثال (٤) :

إحسب حرارة تكوين البروبان  $C_3H_8$  عناصره باستخدام المعادلات الآتية :

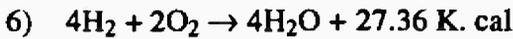


الحل

يمكن كتابة معادلة تكوين البروبان من عناصره كما يلي :



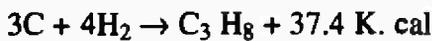
أى أنه لتكوين جزيء واحد يلزم 3 ذرات كربون ، 8 ذرات هيدروجين وعلى ذلك بضرب المعادلة (2) فى 3 والمعادلة (3) فى 4 ويجمع المعادلتين نحصل على :



بالجمع نحصل على :



ب طرح المعادلة رقم (١) من المعادلة رقم (٧) نحصل على :



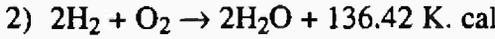
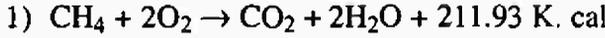
أى أن حرارة تكوين البروبان = 37.4 كيلو سعر .

مثال (5) ،

إحسب حرارة تكوين الميثان  $CH_4$  من عناصره إذا علمت أن حرارة إحتراق كل بين الميثان والهيدروجين والكربون تساوى 211.93 ، 136.42 ، 96.9 كيلو سعر على الترتيب .

الحل

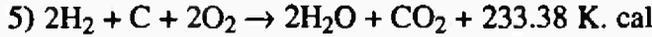
يمكن كتابة معادلات إحتراق كل من الميثان والهيدروجين والكربون كما يلي :



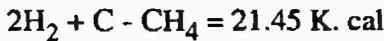
ويمكن كتابة معادلة تكوين الميثان من عناصره كما يلي :



وبجمع المعادلة (2) مع (3) نحصل على :



ويطرح المعادلة (1) من المعادلة (5) نحصل على :



ومنه نستنتج أن



أى أن حرارة تكوين الميثان هى 21.45 كيلو سعر .

### الأسئلة

- ١ - تكلم عن حرارة التفاعل والعوامل التي تؤثر على حرارة التفاعل ؟
- ٢ - إشرح مع الأمثلة معنى حرارة التكوين ؟
- ٣ - بين بالتفصيل معنى حرارة الاحتراق ؟
- ٤ - أكتب مذكرات وافية عن كل من :
  - أ - حرارة النوبان .
  - ب - حرارة التخفيف .
  - ج - حرارة التعادل .
- ٥ - إشرح مع الأمثلة مفهوم حرارة تكوين الأيونات ؟
- ٦ - وضح بالتفصيل حرارة التفاعل من المحتوى الحرارى للرابطة ؟
- ٧ - أذكر مع الشرح بالأمثلة قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت ؟
- ٨ - أكتب مذكرات عن :
  - أ - الطاقة والشغل والتغير الحرارى .
  - ب - قانون بقاء الطاقة .