

## الباب التاسع

### الكيمياء الحرارية

يعرف التطبيق الخاص للقانون الأول للديناميكا الحرارية على دراسة التفاعلات الكيميائية بالكيمياء الحرارية. وتختص الكيمياء الحرارية بقياس أو حساب التغيرات الحرارية المصاحبة للتفاعلات الكيميائية. كما تعطينا الكيمياء الحرارية البيانات اللازمة للمحتويات الحرارية للمركبات الكيميائية ويتضح من ذلك أهمية الكيمياء الحرارية في دراسة الروابط الكيميائية.

Measurements of heat reaction : قياسات حرارة التفاعل

هناك عدد قليل جداً من التفاعلات الكيميائية الكثيرة الممكنة هي التي يمكن تقدير حرارات تفاعلاتها مباشرة وبدقة. ولكي يكون التفاعل ملائماً للقياسات السريعة الدقيقة لا بد وأن يكون التفاعل "سريعاً" و "كاملاً" و "تطبيقياً". ويطلب عادة تفاعل سريع لدرجة أن حرارة التفاعل الممتصة أو الناتجة تحدث في وقت قصير وبذلك يكون من الأسهل والأضمن منع أي تبادل حراري بين النظام والوسط المحيط أثناء قياس التغير في درجة حرارة النظام. كما يطلب "تفاعل تام" لضمان أن قيمة الحرارة المقاسة تنطبق على التفاعل المفروض كي نتجنب إجراء التصحيح اللازم والصعب لأي من المواد المتفاعلة المتبقية دون تفاعل. وأخيراً يطلب تفاعل نظيف أي أن يكون التفاعل كاملاً ومعطياً لمجموعة من النواتج دون أية تعقيدات من تفاعلات جانبية.

وفي الواقع تعتبر هذه الشروط صارمة لدرجة أنه أصبح لا مجال إلا لعدد محدود من التفاعلات التي تحقق هذه الشروط.

التغيرات في الطاقة الداخلية والإنثالبي في التفاعلات الكيميائية

Internal energy and enthalpy changes in chemical reactions

تتعامل الكيمياء الحرارية مع عملية خاصة وهي تفاعل كيميائي. فإذا أمكن

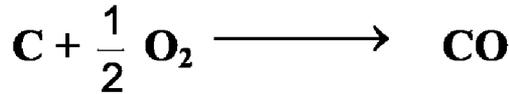
تمثيل التفاعل كما يلي : مواد متفاعلة ← نواتج

فإن التغيرات الحادثة في الطاقة الداخلية والإنثالبي للعملية ترتبط مع الطاقة الداخلية والمحتويات الحرارية للمتفاعلات والنواتج بواسطة:

$$\Delta E = E_{\text{prod.}} - E_{\text{react.}}$$

$$\Delta H = H_{\text{prod.}} - H_{\text{react.}}$$

وعلى سبيل المثال التغير في الإنثالبي ( $\Delta H$ ) للتفاعل:



يعطى إنثالبي واحد مول (1 mole) من أوكسيد الكربون بالمقارنة بإنثالبي مول من الكربون بالإضافة إلى نصف إنثالبي مول من الأوكسجين. أي:

$$\Delta H = H_{CO} - (H_C + \frac{1}{2} H_{O_2})$$

التغير في التفاعل الكيميائي ، إذا امتصت كمية من الحرارة في التفاعل تصبح النواتج محتوية على طاقة أكبر من طاقة المتفاعلات ولذلك تكون  $\Delta E$  (إذا أجريت العملية تحت حجم ثابت) ذات قيمة موجبة أي أن ( $E$ ) تزداد نتيجة للتفاعل. وتسمى مثل هذه التفاعلات الماصة للحرارة **endothermic** أما التفاعلات التي تكون فيها قيمة  $\Delta E$  أو  $\Delta H$  سالبة، أي تكون مصحوبة بنقص في  $E$ ،  $H$  ولذلك تطلق حرارة وتسمى تفاعلات طاردة للحرارة **exothermic** ويمكن تلخيص ذلك:

( $\Delta H$  أو  $\Delta E$ ) موجبة: حرارة ممتصة ← تفاعلات ماصة للحرارة

( $\Delta H$  أو  $\Delta E$ ) سالبة: حرارة منطلقة ← تفاعلات طاردة للحرارة

العلاقة بين التغير في الطاقة الداخلية والتغير في الإنثالبي Relation between  $\Delta E$  and  $\Delta H$

تعطى القياسات العملية لحرارة تفاعل كيميائي إما التغير في الطاقة الداخلية ( $\Delta E$ ) أو التغير في الإنثالبي ( $\Delta H$ ) ولكن يمكن استخدام أي منها لحساب الآخر. فإذا أجريت التجربة في جهاز حجم ثابت مثل مسعر القنبلة لا يكون هناك شغل مبذول ولذلك فإن حرارة التفاعل تساوى التغير في الطاقة الداخلية فقط. أما إذا تم التفاعل تحت ضغط ثابت فإن حرارة التفاعل تصبح مساوية للتغير في الإنثالبي، ويمكن استنباط العلاقة التي تربط بين ( $\Delta H$ ) ، ( $\Delta E$ ) من العلاقة التالية:

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

وفي التفاعلات التي تتضمن سوائل وجوامد متفاعلة أو ناتجة فإن قيمة الحد أو في حالة الضغوط الثابتة يكون الحد ( $P\Delta V$ ) - صغير جداً لدرجة الإهمال. أما إذا تضمن التفاعل مواد غازية فإن قيمة الحد ( $PV$ )  $\Delta$  تصبح ذات شأن وأن الفرق بين  $\Delta H$  ،  $\Delta E$  يصبح ملحوظاً ولنفرض أن التغير الحادث في عدد الجزيئات الجرامية

مقداره ( $\Delta n_g$ )، فحسب دقة إستخدام معادلة الغاز المثالى وإهمال حجوم السوائلوالجوامد تكون قيمة (PV) للنواتج أكبر من (PV) للمتفاعلات بمقدار:

$$\Delta(PV) = \Delta (n_g RT) = \Delta n_g RT$$

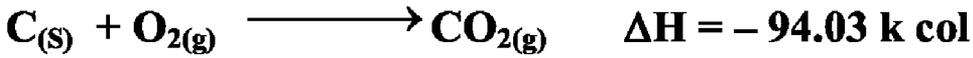
وبذلك يكون الفرق بين التغير فى الإنثالبي والتغير فى الطاقة الداخلية للتفاعل

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_g RT \quad : (\Delta n_g RT) \text{ مساوياً المقدار}$$

حرارة التفاعل : Heat of reaction

هى كمية الحرارة التى تنطلق أو تمتص عندما تتفاعل عدد من الجرامات الجزيئية من مواد تحدها المعادلة الكيميائية تفاعلاً تاماً.

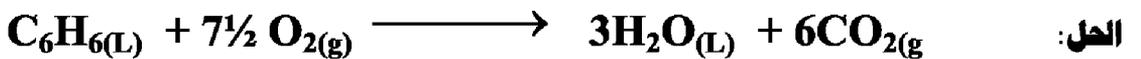
فعد إتحد واحد مول من الكربون (12 جم) مع واحد مول من غاز الأوكسجين (32 جم) ليعطى واحد مول من غاز ثانى أكسيد الكربون (44 جم) فى هذا التفاعل تتصاعد كمية من الحرارة مقدارها 94.03 كيلو سعر من الحرارة. ويمكن أن يرمز للتفاعل كالاتى:



$$(\Delta H)_p = (\Delta E) + P\Delta V \quad \text{وعند ضغط ثابت:}$$

$$(\Delta H)_p = \Delta E + \Delta n_g RT \quad \text{وللتفاعلات التى تشمل الغازات:}$$

مثال : عندما يحرق واحد مول من سائل البنزين فى أكسجين الهواء الجوى تماماً ليكون الماء وغاز أكسيد الكربون  $\Delta H = - 781.0$  كيلو سعر عند درجة حرارة  $25^\circ C$ . إحسب حرارة التفاعل عند حجم ثابت وعند نفس درجة الحرارة؟



$$\Delta H = - 781.0 \text{ k cal}$$

$$n_A = 7\frac{1}{2} \quad \text{عدد جزيئات الغازات المتفاعلة:}$$

$$N_B = 6 \quad \text{بينما عدد جزيئات الغازات الناتجة:}$$

$$\therefore \Delta n = n_B - n_A = 6 - 7\frac{1}{2} = - 1\frac{1}{2}$$

$$R = 2 \times 10^{-3} \text{ k cal / deg / mole k cal/deg}$$

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

$$- 78.1 = \Delta E - 1.5 \times 298 \times 2 \times 10^{-3}$$

$$- 78.1 = \Delta E - 0.9$$

$$\Delta E = - 78.1 + 0.9 = - 780.1 \text{ k cal.}$$

وهذه هي حرارة التفاعل عند حجم ثابت.

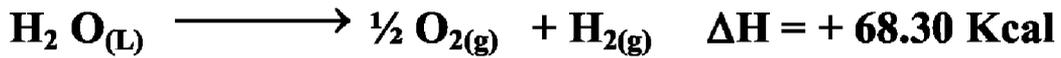
قوانين الكيمياء الحرارية : The law of thermochemistry

القانونان الأساسيان في الكيمياء الحرارية يعتمدان على قانون بقاء الطاقة.

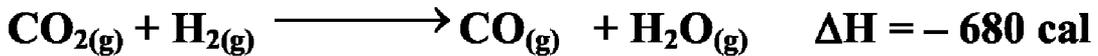
القانون الأول قانون لا فوزية ولا بلاس 1780 وهو ينص على :

"كمية الحرارة اللازمة لتفكك مركب إلى عناصره الأولية تساوي كمية الحرارة المتصاعدة عندما يتكون المركب من نفس عناصره"

فإذا عكس التفاعل فيجب أن نعكس إشارة  $\Delta H$  ولكن قيمتها تكون ثابتة، فمثلاً الحرارة المتصاعدة تكون الماء من الأكسجين والهيدروجين تساوي الحرارة الممتصة عندما يتحلل الماء إلى أكسجين وهيدروجين. يوضح ذلك المعادلات الآتية :



مثال: آخر على ذلك:

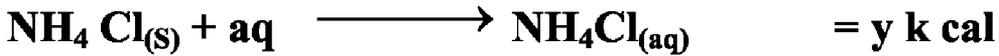
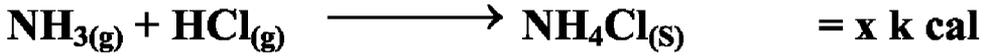


قانون هيس : Hess's law

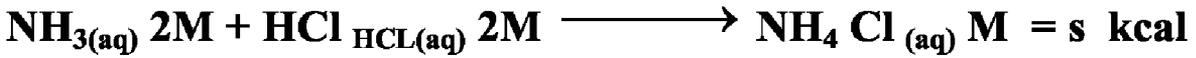
وضع هذا القانون عام 1940 بواسطة العالم هيس وهو ينص على :

" التغير الحرارى المصاحب للتفاعلات الكيميائية عند ضغط ثابت أو حجم ثابت هو نفسه بغض النظر إذا كانت هذه التفاعلات تتم فى خطوة واحدة أو عدة خطوات "

وهذه النتيجة المباشرة للقانون الأول للديناميكا الحرارية حيث  $\Delta E$ ،  $\Delta H$  تساوى حرارة التفاعل عند حجم ثابت وضغط ثابت على التوالي تعتمدان فقط على بداية ونهاية التفاعل. وبفرض أننا أخذنا واحد مول من غاز الأمونيا وواحد مول من كلوريد الهيدروجين لنحصل على واحد مول من محلول كلوريد الأمونيوم، وفي نفس الوقت نقيس التغيرات الحرارية المصاحبة لهذه العملية أولاً يجب أن نتخذ الغازات لتكون المادة الصلبة ثم تذاب هذه المادة في الماء وهذا ممكن أن نرسم له كالاتي :



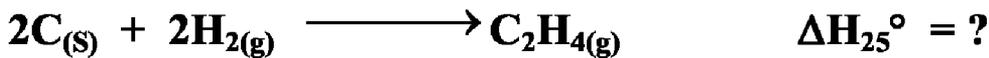
حيث (M) هي المولارية القياسية للمحلول. والحرارة الكلية المنتقلة ستكون  $(x + y)$  كيلو سعر ويمكن إجراء هذا التفاعل بطريقة أخرى هكذا:



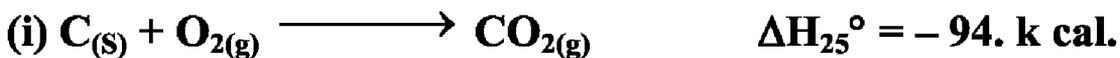
حرارة التفاعل الكلية ستكون  $(z + r + S)$  والتي يمكن أن تصاغ في صورة أخرى وهي "مهما اختلفت الطرق التي تحدث بها التفاعلات الكيميائية فإن التغير الحراري المصاحب لها ثابت".

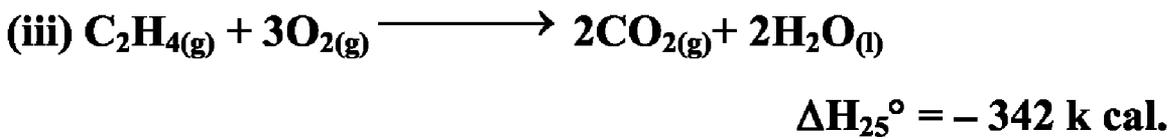
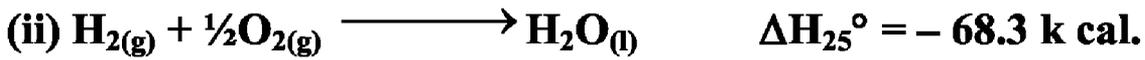
وترجع أهمية قانون هيس إلى أنه يمكن عن طريقه حساب التغيرات الحرارية المصاحبة للتفاعلات التي لا يمكن إجراؤها بالمعمل، وذلك بالطرق الحسابية من المعادلات الكيميائية الحرارية. ويتم ذلك بضربها وطرحها أو قسمتها جبرياً. ويوضح ذلك المثال الآتي:

مثال : إحص  $\Delta H$  للتفاعل:

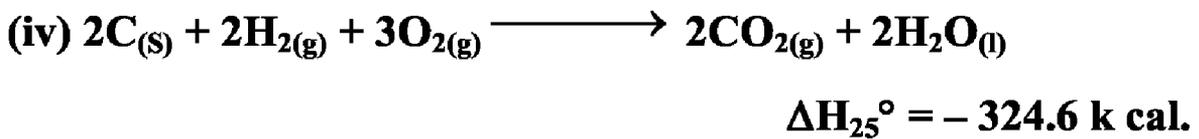
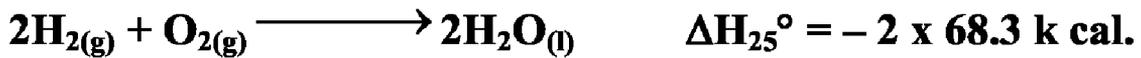
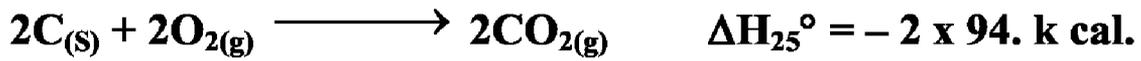


وبالتجارب العملية نحصل على المعادلات التالية:

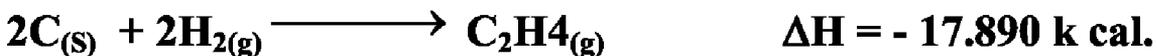
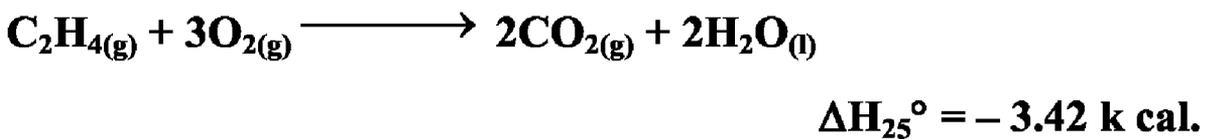
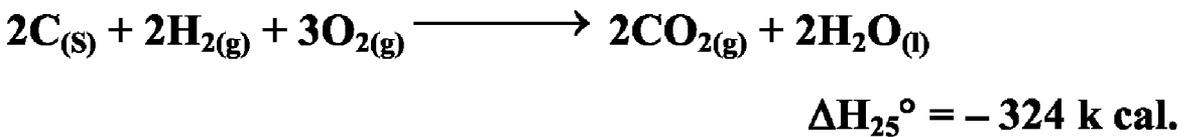




الحل: بضرب المعادلة (i) ، (ii) في 2 وبالجمع نحصل على :



وبطرح المعادلة (iii) من المعادلة (iv) نحصل على المعادلة المطلوبة:

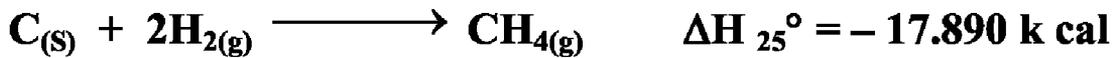


حرارة التكوين : Heat of formation

التغير الحرارى المصاحب لتكوين واحد مول من المركب من عناصره الأولية تعرف بأنها حرارة التكوين للمادة. فلو أن المواد المتفاعلة والنواتج التى يشملها التفاعل فى الحالة القياسية فالتغير الحرارى المصاحب يسمى بحرارة التكوين القياسية.

عند قياس حرارة التكوين نقابل عدة صعوبات حيث إن المحتوى الحرارى عند الحالة القياسية للعناصر تؤخذ على أنها تساوى الصفر. فلو وجد العنصر فى أكثر من

شكل، في هذه الحالة الشكل الأكثر ثباتاً هو الذى يعتبر المحتوى الحرارى له فى الحالة القياسية يساوى صفر. باعتبار حرارة تكوين الميثان عند درجة 25°C وواحد ضغط جو تمثل بالمعادلة الآتية :



$$\Delta H_{25^\circ} = -17.890 \text{ k cal} \quad \text{وكما نعرف أن:}$$

$$= H^\circ_{\text{CH}_4(g)} - (H^\circ_{\text{C}(s)} + H^\circ_{\text{C}(s)} + 2 H^\circ_{\text{H}_2(g)})$$

حيث  $H^\circ_{\text{C}_{\text{H}_4}}$  هى المحتوى الحرارى القياسى لكل مول وحيث إن المحتوى الحرارى للعناصر فى الحالة القياسية تساوى الصفر وبالتالي فإن المحتوى الحرارى لكل من الكربون والهيدروجين يساوى صفر = 1.

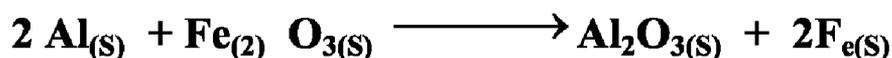
$$\Delta H_{25^\circ} = -17.890 = H^\circ_{\text{C}_{\text{H}_4}}$$

وبالمثل حرارة تكوين غاز كلوريد الهيدروجين تعطى بالمعادلة الآتية :



وحرارة التكوين لها أهمية كبيرة فهى توضح مدى ثبات المركبات المكونة حيث إن حرارة التكوين الكبيرة وذات القيمة الموجبة توضح أن المركب غير ثابت أما إذا كانت قيمتها سالبة فهى تدل على أن المركب ثابت. فمثلاً القيمة المنخفضة لحرارة تكوين كربونات الكالسيوم تدل على ثباتها.

مثال : إحسب حرارة إختزال أكسيد الحديدك بواسطة الألومنيوم طبقاً للمعادلة الآتية:



حيث إن حرارة تكوين كلا من أكسيد الحديدك وأكسيد الألومنيوم

هى :  $-196.5 \text{ k cal}$  ،  $-399.1 \text{ k cal}$  - على التوالى ؟

الحل: بفرض أن حرارة إختزال أكسيد الحديدك بواسطة الألومنيوم تكون  $x \text{ k cal}$



$$\Delta H^\circ = x = [2 H^\circ_{\text{Fe}_{(s)}} + H^\circ_{\text{Al}_2 \text{O}_{3(s)}}] - [2H^\circ_{\text{Al}_{(s)}} + H^\circ_{\text{Fe}_2 \text{O}_{3(s)}}]$$

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

حرارة الذوبان : Heat of solution

" هي كمية الحرارة المصاحبة لذوبان واحد جرام جزئ من المادة في كمية محددة من المذيب". فعند إذابة مادة ما في مذيب حيث تتصاعد حرارة أو تمتص حرارة وذلك يعتمد على كمية الحرارة التي تستعمل في كسر الشبكة البلورية للجزيئات، ومن ناحية أخرى على الحرارة المتصاعدة نتيجة لعملية الهدرة للمادة المذابة. وكمية الحرارة المتصاعدة ليست ذات قيمة ثابتة بل تتغير تبعاً لتركيز المحلول النهائي.

∴ التغير الحرارى الكلى يكون عبارة عن المجموع الجبرى لحرارة تكسير

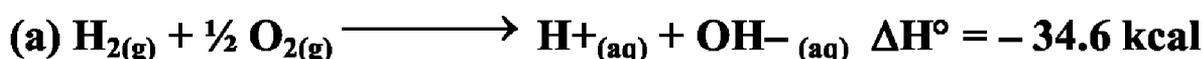
الشبكة البلورية وحرارة الهدرة.

حرارة تكوين الأيونات فى المحلول : Heat of formation of ions in solution

التغير الحرارى المصاحب لتكوين الأيونات فى المحلول يعتمد على نوع الأيونات. وحرارة التكوين للأيونات فى حالتها القياسية أى عندما تكون فاعلية تلك الأيونات تساوى الوحدة ، فحرارة التكوين لجزئ الماء الذى يتكون من اتحاد أيون OH<sup>-</sup> مع أيون الهيدروجين H<sup>+</sup> (وهى التى تساوى حرارة التعادل) وحرارة تكوين الماء من عناصره الأولية تعطى كالاتى :



وبعكس المعادلة الأولى وجمعها مع المعادلة الثانية نحصل على :



وهذه القيمة تمثل مجموع حرارة تكوين أيون (OH<sup>-</sup>)، (H<sup>+</sup>) فى المحلول، وللحصول على حرارة تكوين أيون الهيدروكسيد فقط ، وحيث إن حرارة تكوين أيون الهيدروجين فى المحلول المائى تساوى الصفر عند 25°C وفعالية تساوى الوحدة، ولهذا التفاعل:



وعند طرح المعادلة (b) من المعادلة (a) سوف نحصل مباشرة على حرارة تكوين  $\text{OH}^-$  أيون:



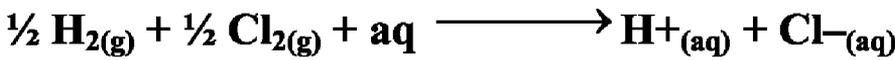
$$\Delta H^\circ_{25^\circ \text{C}} = \Delta H^\circ_{25} = -54.6$$

ولهذا فحرارة التكوين ( $\text{OH}^-$ ) تكون  $-54.6$  كيلو سعر؟.

مثال : إحصب حرارة التكوين القياسية لأيون الكلوريد مستخدماً حرارة التكوين القياسية ( $\text{HCl}$  فى الماء عند  $25^\circ \text{C}$ )؟

$$\Delta H^\circ_{25^\circ \text{C}} = -40.02 \text{ kcal}$$

الحل : التفاعل يكون كالاتى :

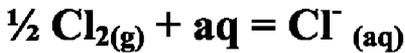


$$\Delta H^\circ_{25^\circ \text{C}} = -40.024 \text{ kcal}$$

وبطرح هذه المعادلة من المعادلة التالية:



نحصل على :



$$\Delta H^\circ_{25^\circ \text{C}} = -40.02 \text{ kcal}$$

وهى حرارة تكوين أيون الكلوريد.

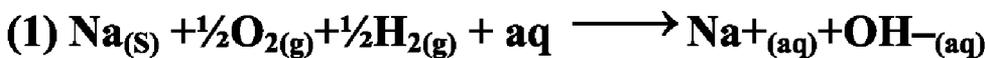
مثال : إحصب حرارة التكوين القياسية لأيون الصوديوم فى المحلول المائى من التفاعل الآتى:



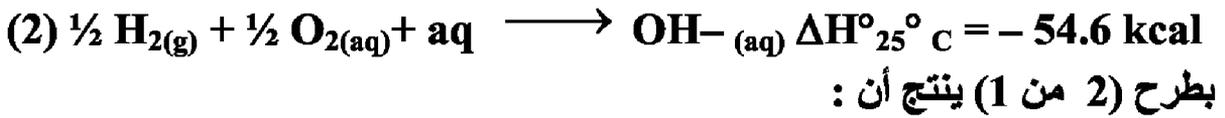
$$\Delta H^\circ = -112.24 \text{ kcal}$$

وحرارة تكوين  $\text{OH}^-$  فى المحلول المائى عند درجة  $25^\circ \text{C}$  هى  $-54.6 \text{ K cal}$ .

الحل:



$$\Delta H^\circ_{25^\circ \text{C}} = -112.24 \text{ kcal}$$



$$\Delta H^\circ \text{Na}^+(\text{aq}) + \Delta H^\circ (\text{OH}^-)_{\text{aq}} = -112.24 \text{ kcal}$$

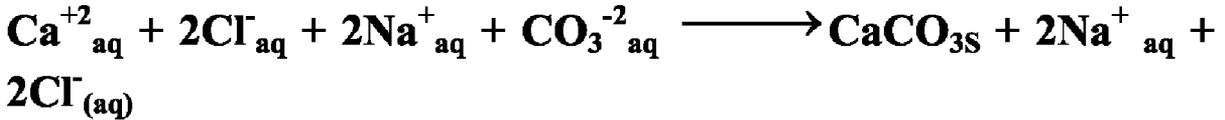
$$\Delta H^\circ (\text{OH}^-)_{\text{aq}} = -54.6 \text{ kcal} \quad \text{وحيث إن:}$$

$$\therefore \Delta H^\circ \text{Na}^+(\text{aq}) + (-54.6) = -112.24 \text{ kcal.}$$

$$\therefore \Delta H^\circ \text{Na}^+(\text{aq}) = +54.6 - 112.24 = -57.64 \text{ kcal.}$$

مثال : إحسب التغير في المحتوى الحرارى عند حفظ محلول مخفف تخفيف لا نهائى من كلوريد الكالسيوم وكربونات الصوديوم فى الحالة القياسية حيث إن الحرارة القياسية لكل من  $\text{Ca}^{+2}(\text{aq})$  ،  $\text{CO}_3^{-2}(\text{aq})$  ،  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  هى  $-129.8$  ،  $-161.63$  ،  $-288.45$  كيلو كالورى على التوالى؟

الحل:



ويشطب حرارة التكوين لكل من  $\text{Na}^+$  ،  $\text{Cl}^-$  من طرفى المعادلة:



$$\therefore \Delta H^\circ_{25^\circ \text{C}} = H^\circ_{\text{CaCO}_3(\text{s})} - \left[ H^\circ_{\text{Ca}^{+2}(\text{aq})} + H^\circ_{\text{CO}_3^{-2}(\text{aq})} \right]$$

$$= -288.45 - [-129.77 + (-161.63)] = +2.95 \text{ kcal}$$

تغيير حرارة التفاعل مع درجة الحرارة :

حرارة التفاعل المحسوبة من جدول حرارات التكوين القياسية أو التى نحصل عليها بواسطة المسعر تكون معروفة عند درجة حرارة معينة، وحيث إن التفاعلات يتم

إجراؤها عند درجات حرارة مختلفة يكون من الضروري معرفة درجات التفاعل عند درجة حرارة تختلف عن تلك التي تحسب عندها.

Reactions ----- Products وباعتبار التفاعل العام:

والمحتوى الحرارى للتفاعل يعطى بواسطة:

$$\Delta H = H_{(\text{product})} - H_{(\text{reactions})}$$

وبتفاضل طرفى هذه المعادلة بالنسبة لدرجة الحرارة عند ثبوت الضغط

نحصل على :

$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial H_{(\text{product})}}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial H_{(\text{reactions})}}{\partial T} \right)_P \quad (1)$$

من معرفتنا للسعة الحرارية تحت ضغط ثابت على أنها تعطى بالعلاقة:

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

ولهذا فإن بالتعويض فى المعادلة (1) ينتج :

$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = C_{P(\text{product})} - C_{P(\text{reactions})} = \Delta C_P \quad (2)$$

وبطريقة مماثلة تكون:

$$\left( \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_V = C_{V(\text{products})} - C_{V(\text{reactions})} = \Delta C_V \quad (3)$$

ومن المهم أن نعلم هنا قيمة الفرق بين السعتين الحراريتين للمواد الناتجة والمتفاعلة لتعيين الاختلاف فى حرارة التفاعل بالنسبة لدرجة الحرارة.

وللتغير الصغير جداً فى درجة الحرارة ممكن أن نعتبر  $\Delta C_P$  مقدار ثابت

وتؤول المعادلة (2) إلى:

$$\int d(\Delta H) = \int \Delta C_P dT \quad (4)$$

وبالتكامل نحصل على المعادلة (5) وفيها نجد أن التكامل يعتمد على إذا ما كانت  $\Delta C_p$  ثابتة أو تعتمد على درجة الحرارة. وعندما تكون  $\Delta C_p$  ثابتة فالتكامل للمعادلة يكون بين درجتى الحرارة  $T_1$  ،  $T_2$  نحصل على :

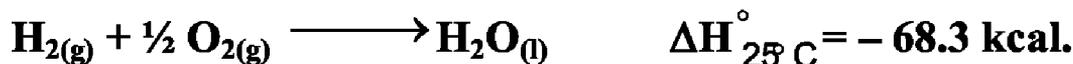
$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_p (T_2 - T_1) \quad (5)$$

وهذه المعادلة تسمى معادلة كيرشوف.

مثال : حرارة التكوين لسائل الماء  $68.3 \text{ kcal}$  - عند درجة حرارة  $25^\circ\text{C}$ . احسب القيمة عند  $100^\circ\text{C}$ . والسعة الحرارية الجزيئية عند ضغط ثابت فى مدى من درجات الحرارة المعطاه لكل من  $\text{H}_2(\text{g})$  ،  $\text{O}_2(\text{g})$  ،  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  هى  $6.89$  ،  $6.97$  ،  $18.0$  سعر درجة -1. مول -1 على التوالى:

الحل:



$$\begin{aligned} \Delta C_p &= C_{p \text{ prod}} - C_{p \text{ react}} = 18.0 - [6.89 + \frac{1}{2} \times 6.97] \\ &= 7.63 \times 10^{-3} \text{ k cal/deg.} \quad (T_2 - T_1) = 100 - 25 = 75^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$\Delta H_1 = -68.3 \text{ k cal}$$

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

$$\Delta H_2 - 68.3 = 7.63 \times 10^{-3} (100 - 25) \quad \Delta H_2 = -67.7 \text{ k cal.}$$

مثال : السعة الحرارية لليود الصلب والبخار هما  $0.055$  ،  $0.031$  على الترتيب وإذا كانت حرارة التبخير لليود هى  $24 \text{ cal/gm}$  عند درجة حرارة  $200^\circ\text{C}$ . احسب حرارة التبخير عند  $250^\circ\text{C}$ ؟



$$\Delta C_p = C_{p \text{ prod}} - C_{p \text{ react}} \quad \Delta C_p = 0.031 - 0.055 = -0.024$$

$$T_1 = 273 + 200 = 473^\circ \text{ K}$$

$$T_2 = 273 + 250 = 523^\circ \text{ K}$$

$$\Delta H_1 = 24 \text{ cal/gm}$$

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

$$= 24 - 0.024 \times 50$$

$$= 22.8 \text{ cal/gm}$$

طاقة الروابط : Bond energies

من أهم الطرق التي يمكن استخدامها لحساب حرارة التفاعل لأي عملية غير معلومة حرارتها هي استخدام طاقة الرابطة وبواسطتها هي:

"متوسط كمية الطاقة اللازمة لكسر رابطة معينة موجودة في الجزيء وفصل ذراته فصلاً كاملاً أو شقوقه بعضها عن البعض الآخر".

وللجزيء الثنائي مثل  $\text{H}_2$  ،  $\text{O}_2$  ،  $\text{N}_2$  ،  $\text{Cl}_2$  أو جزيء AB تسمى هذه الطاقة بطاقة التفكك ومن الأسهل قياسها بواسطة الطرق الطيفية، وطاقة الرابطة أو التفكك تكون متكافئة وذلك بالنسبة للجزيء ثنائي الذرات فقط. وفي الجزيئات عديدة الذرات فإن الطاقة اللازمة لكسر رابطة معينة تعتمد إلى حد ما على طبيعة باقى الجزيء، وسوف تتغير من مركب إلى آخر، فمثلاً الطاقة اللازمة لكسر (O-H) في جزيء الكحول مختلفة عن الطاقة اللازمة لكسر نفس الرابطة في حمض عضوى. وطاقة الرابطة في مركب عديد الذرات: هي متوسط كمية الطاقة اللازمة لكسر رابطة معينة في واحد مول لمركب. فمثلاً جزيء الماء:



ومن ناحية أخرى لكسر الرابطة O-H في مجموعة الهيدروكسيد نجد أن هناك اختلافاً في كمية الحرارة اللازمة:



وطاقة الرابطة  $e_{\text{O-H}}$  لكل منهما تساوى متوسط القيمتين

$$e_{\text{O-H}} = \frac{119.095 + 101.19}{2} = 110.57 \text{ k cal/mole.}$$

وفي حالة الجزيء ثنائي الذرات مثل  $\text{H}_2$  طاقة الربط وطاقة التفكك متماثلتين في القيمة ولكن تختلف الإشارة ، ويشير التفاعل الآتى لكل منها:



ولكى نعين طاقة الربط لرابطة معينة مثل رابطة C-H أولاً يجب أن نعين



فلو كانت  $\Delta H$  هي التغير المصاحب لهذا التفاعل، ولو أخذنا طاقة الربط لـ C-H

$$\therefore e_{\text{C-H}} = \frac{\Delta H}{4}$$

حيث إن للميثان أربعة روابط C-H متماثلة، ومن حرارة الإحتراق الموجودة

فى الجداول القياسية للميثان وجدت أنها 398 كيلو كالورى ولهذا:

$$e_{\text{C-H}} = \frac{3980}{4} = 99.5 \text{ kcal/mole}$$

وبالمثل فإن طاقات الربط لكل من الرابطة H-S ، H-N ، H-O (ممکن

تعيينها من حرارة التفاعل التى تتكون فيها جزيئات الماء والنشادر وكبريتيد

الهيدروجين من ذراته) وعندما تنكسر هذه الروابط فالمحتوى الحرارى يكون موجبا،

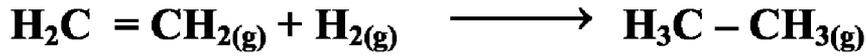
بينما تتكون هذه الروابط فالمحتوى الحرارى يكون بالسالب، والجدول التالى يوضح

بعض طاقات الرابطة:

| Bond  | Energy<br>(k cal/mole) | Bond    | Energy<br>(k cal/mole) |
|-------|------------------------|---------|------------------------|
| H-H   | 104.18                 | Cl - Cl | 57                     |
| Li-Li | 25*                    | Br - Br | 45                     |
| K-K   | 11.8*                  | I - I   | 35                     |
| C-C   | 80                     | Na - Cl | 98                     |
| C=C   | 145                    | C - N   | 66                     |
| C≡C   | 198                    | C≡N     | 210                    |
| N-N   | 39                     | F - Cl  | 60.5                   |
| N=N   | 225.5                  | C - Cl  | 81                     |
| O-C   | 34                     | N - Cl  | 46                     |

\* القيم حسبت عند درجة الصفر المطلق.

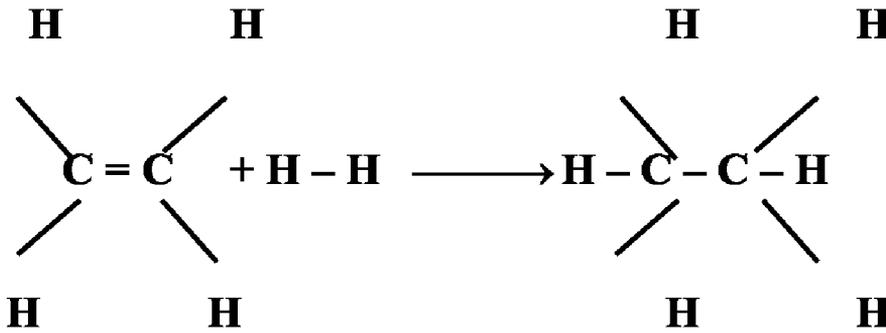
مثال : أوجد التغير في المحتوى الحرارى بالنسبة للتفاعل التالى عند  $25^{\circ}\text{C}$ :



علماً بأن إنثالبي الرابطة لكل من الروابط  $\text{H}-\text{H}$ ،  $\text{C}=\text{C}$ ،  $\text{C}-\text{H}$ ،  $\text{C}-\text{C}$  هو:

83، 99، 147، 104 كيلو سعر على الترتيب؟

الحل:



وفى هذا التفاعل يتفكك عدد 4 روابط  $\text{C}-\text{H}$  وكذلك  $\text{C}=\text{C}$ ، علاوة على الرابطة  $\text{H}-\text{H}$  فى غاز الهيدروجين وينتج عند التفاعل تكون 6 روابط  $\text{C}-\text{H}$  ورابطة  $\text{C}-\text{C}$  فى المركب الناتج ويعبر عن  $\Delta H$  للتفاعل بالمعادلة التالية :

$$\Delta H_{25^{\circ}\text{C}} = -(\Delta H_{\text{C}-\text{C}} + 6 \Delta H_{\text{C}-\text{H}}) + (\Delta H_{\text{C}=\text{C}} + 4 \Delta H_{\text{C}-\text{H}} + \Delta H_{\text{H}-\text{H}})$$

وحيث إن تفكك الرابطة تكون  $\Delta H$  موجبة بينما تكون  $\Delta H$  بالسالب عند تكون الرابطة:

$$\begin{aligned} \therefore \Delta H_{25^{\circ}\text{C}} &= -[(83 + 6 \times 99)] + [(147 + 4 \times 99 + 104)] \\ &= -(83 + 6 \times 99) + (147 + 104 + 396) \\ &= -677 + 647 \\ &= -30 \text{ k cal} \end{aligned}$$

وقد وجد عملياً أن هذه القيمة هي :  $-33 \text{ k cal}$