الفصل السابع

الكيمياء الحرارية

أولاً: أسئلة عامة (مجاب عنها)

- التغيرات الحرارية – وحدة الحرارة (السعر)
- الحرارة النوعية – السعة الحرارية – السعة الحرارية الجزيئية.
- المسعر الحراري – قياس كمية الحرارة
- حرارة التفاعل و المحتوى الحراري
- الظروف القياسية
- أنواع حرارة التفاعل
- أنواع أخرى من الحرارات
- العوامل التي تؤثر علي حرارة التفاعل
- السعة الحرارية
- قوانين الكيمياء الحرارية

ثانياً: مسائل وحلولها

ثالثاً: أسئلة عامة (غير مجاب عنها).

رابعاً: مسائل عامة (غير محلولة).

obeikandl.com

obeikandl.com

أولاً: أسئلة عامة (مجاب عنها)

التغيرات الحرارية – وحدة الحرارة (السعر)

س: تكلم عن أنواع التفاعلات الكيميائية، طبقاً للتغيرات الحرارية المصاحبة لها؟

جـ : تقسم التفاعلات الكيميائية - طبقاً للتغيرات الحرارية المصاحبة لها - إلى نوعين ، وهما :

أ- **تفاعلات طاردة للحرارة** (Exothermic reactions): وهى تلك التفاعلات التى يصاحبها انطلاق (انبعاث) كمية من الحرارة. ومن أمثلتها: اتحاد غاز الهيدروجين (H_2) مع غا النيتروجين (N_2) لتكوين غاز النوشادر (NH_3)، طبقاً للمعادلة التالية:

$$N_2\,(g) + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3\,(g) + Q$$

ب- **تفاعلات ماصة للحرارة** (Endothermic reactions): وهى تلك التفاعلات التى يصاحبها امتصاص كمية من الحرارة (من الوسط المحيط). و من أمثلتها: اتحاد غاز الأكسجين (O_2) مع غاز النيتروجين لتكون أكسيد النيتريك (NO_2)، طبقاً للمعادلة:

$$N_2\,(g) + 2\,O_2 + Q \rightleftharpoons 2\,NO_2\,(g)$$

س : عرف وحدة الحرارة « السعر» ؟

جـ : السعر الحراري (الكالوري): هو كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء من (14.5°C) إلى (15.5°C)، ولذلك يسمى سعر الـ (15°C).

س : بماذا يهتم علم الكيمياء الحرارية؟

جـ : يهتم علم الكيمياء الحرارية بدراسة كل ما يتعلق بالحرارة المنطلقة (المنبعثة) أو الممتصة نتيجة حدوث أى تفاعل كيميائي أو تغير فيزيائى. فالكيمياء الحرارية علم يهتم بدراسة التغيرات الحرارية التى تصاحب التفاعلات الكيميائية.

الحرارة النوعية – السعة الحرارية – السعة الحرارية الجزيئية

س: عرف كل مما يأتي : الحرارة النوعية لمادة – السعة الحرارية لمادة – السعة الحرارية الجزيئية؟

جـ : الحرارة النوعية لمادة (Specific Heat): هى كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة

جرام واحد من المادة بمقدار درجة مئوية واحد. ويرمز لها بالرمز ($\bar{C}$).

الحرارة النوعية للماء (Specific Heat of Water): هى كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء درجة مئوية واحدة. وهى قيمة ثابتة مقدارها (1 Cal. gm. °C) أو (4.184 Joule. gm.°C).

السعة الحرارية لمادة (Heat Capacity) : هى كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة المادة درجة مئوية واحدة. ووحداتها هى أما سعر لكل درجة حرارة (Cal/°C) أو جول لكل درجة حرارة (J/°C) ويرمز لها بالرمز «C» ويعبر عنها رياضياً بالعلاقة: $C = q/dT$.

السعة الحرارية الجزيئية (Molar Heat Capacity): هى كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جزئ جرامى واحد من المادة درجة مئوية واحدة عند درجة الحرارة المعطاة. ووحدة السعة الحرارية الجزيئية هى سعر/ جزئ جرام . درجة.

س: وضح العلاقة بين السعة الحرارة المادة و الحرارة النوعية لها؟

جـ : يتضح من التعريفات السابقة أن هناك علاقة بين السعة الحرارية لمادة والحرارة النوعية لها، والعلاقة بينهما توضحها المعادلة التالية:

السعة الحرارية = الحرارة النوعية x كتلة المادة

$$m \times \bar{C} = C$$

س: استنتج العلاقة بين الحرارة النوعية لمادة و كمية الحرارة الممتصة؟

جـ : من تعريف السعة الحرارية ، فإن:

$$C = q / dT$$

$$q = C. dT$$

وحيث يمكن حساب كمية الحرارة الممتصة «q» عند ارتفاع درجة حرارة كتلة من مادة ما ، بين درجة حرارة ابتدائية «t_1» ودرجة حرارة نهائية «t_2» ، فإن

$$q = C\ (t_2 - t_1)$$

ولكن ، ومن العلاقة بين السعة الحرارية «C» و الحرارة النوعية «$\bar{C}$»

$$C = \bar{C} \times m$$

وبالتعويض عن قيمة «C» فى المعادلة السابقة:

$$q = \bar{C} \times m (t_2 - t_1)$$

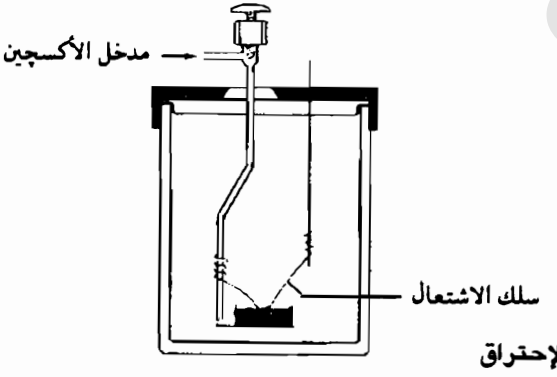
وهذه المعادلة هى الأساس الذى بنيت عليه فكرة قياس كمية الحرارة المتصة أو المنطلقة من التفاعلات الكيميائية، وذلك باستخدام جهاز خاص يعرف باسم «المسعر» (Calorimeter).

المسعر الحرارى – قياس كمية الحرارة

س : اكتب نبذة مختصرة عن المسعر الحراري (Calorimeter)؟

جـ : المسعر الحراري هو جهاز يستخدم لقياس التغيرات الحرارية (كمية الحرارة المتصة أو المنبعثة) المصاحبة للتفاعلات الكيميائية. ويتحدد نوع المسعر الحرارى المطلوب استخدامه تبعاً لنوع التفاعل الكيميائى المدروس، بمعنى إذا كان التفاعل يتم عند ضغط ثابت أو يتم عند حجم ثابت. فمثلاً، نجد أن مسعر القنبلة يستخدم لتعيين الحرارة المنطلقة أثناء عمليات الاحتراق.

ويتكون المسعر الحرارى عادة من إناء خارجى معزول عزلاً حرارياً جيداً، حتى يمنع تسرب الحرارة من داخل أو خارج هذا الإناء. وتوضع فى هذا الإناء الخارجى كتله معلومة من الماء حيث يغمر به الوعاء الذى سيتم به التفاعل. ويتم إجراء التفاعل باستخدام كميات معروفة من المواد المتفاعلة، حيث ترتفع درجة حرارة المسعر ومحتوياته من الماء نتيجة انطلاق الحرارة من التفاعل الكيميائى. ويمكن حساب كمية الحرارة المنطلقة من التفاعل بقياس الارتفاع فى درجة الحرارة و السعة الحرارية للمسعر ومحتوياته من الماء.



نموذج قنبلة الإحتراق

س : وضح – بتجربة عملية – كيفية قياس كمية الحرارة المنطلقة باستخدام مسعر القنبلة ؟

جـ: التجربة التالية توضح طريقة تعيين وحساب الحرارة المنطلقة فى تفاعل كيميائى (احتراق مادة، مثلاً).

١- توزن كمية قليلة من المادة المراد قياس حرارة احتراقها، وتوضع فى المسعر الذى يملأ بغاز الأكسجين تحت ضغط عالى.

٢- يغمر المسعر فى كمية معلومة من الماء التى توضع فى وعاء معزول عزلاً تاماً. ويستخدم مقلب (Stirrer) لجعل درجة حرارة الماء متجانسة وتعين درجة الحرارة الابتدائية للعينة« t_1 ».

٣- تبدأ عملية الاحتراق بالتسخين الكهربى (سلك كهربى) الموضوع فى المسعر.

٤- الحرارة المنطلقة من الاحتراق تؤخذ بالمسعر و مشتملاته، وتسبب زيادة فى درجة الحرارة، تصبح درجة الحرارة النهائية هى « t_2 ».

٥- يمتص الماء و المسعر الحرارة المنطلقة، وتكون السعة الحرارية الكلية للمسعر ومشتملاته هى (C_{total})، وتحسب كما يلى:

$$C_{total} = C_{H_2O} + C_{calorimeter}$$

السعة الحرارية للمسعر السعة الحرارية للماء السعة الحرارية الكلية

C_{H_2O} : السعة الحرارية للماء تحسب من كتلة الماء المستخدم و الحرارة النوعية للماء.

$C_{calorimeter}$: السعة الحرارية للمسعر تحدد بالتجربة، وتتضمن الطريقة قياس الزيادة فى حرارة المسعر بعد استخدام كمية حرارة محددة لتسخينه. والحرارة المستخدمة لهذا الغرض تأتى إما من تفاعل تنطلق منه كمية حرارة معروفة فى المسعر أو باستخدام كمية من الطاقة الكهربية المقاسة لتسخينه.

٦- كمية الحرارة المنطلقة فى التجربة « q »، تحسب من السعة الحرارية الكلية « C_{total} » ومن الزيادة فى درجة الحرارة ($t_2 - t_1$)، باستخدام المعادلة:

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

س : عرف حرارة التفاعل؟

جـ : تعرف حرارة التفاعل بإنها كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة عندما يتفاعل جزئ جرامى واحد من مادة مع جزئ جرامى واحد من مادة أخرى، من مواد تحددها معادلة التفاعل.

أو هى التغير فى الإنثالبى (ΔH) عندما يتفاعل جزئ جرامى من مادة مع جزئ جرامى من مادة أخرى، من مواد تحددها معادلة التفاعل.

س : ما هو « الإنثالبي» أو المحتوي الحراري؟

جـ : **الإنثالبى (Enthalpy)** أو المحتوى الحرارى (Heat Content)، ويرمز لها بالرمز «H» هى دالة تستخدم فى حالة التفاعلات التى تتم عند ثبوت الضغط (مثل: التفاعلات التى تتم فى آنية مفتوحة، حيث تكون معرضه للضغط الجوى، وهو ضغط ثابت).

$$H = E + PV$$

و الحرارة الممتصة أو المنبعثة من تفاعلات كيميائية تحت ضغط ثابت يمكن إرجاعها إلى التغير فى المحتوى الحرارى (الإنثالبى). وكل مادة نقية لها إنثالبى محدد عند ثبوت الضغط و درجة الحرارة. ولذلك، و بالنسبة لأى تفاعل كيميائى، فإنه يمكن التعبير عن التغير فى محتواه الحرارى (ΔH) عن طريق الفرق بين المحتوى الحرارى للمواد الناتجة (H_2(products)) والمحتوى الحرارى للمواد المتفاعلة (H_1 (reactants)، طبقاً للمعادلة:

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

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

و الحرارة المنطلقة أو الممتصة فى أى تفاعل يجرى تحت ضغط ثابت ماهى إلا الفرق بين مجموع المحتوى الحرارى للنواتج ومجموع المحتوى الحرارى للمتفاعلات، أى أن:

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

الظروف القياسية

س : ما المقصود بالظروف القياسية ؟

جـ : الظروف القياسية هى ظروف معينة من الضغط و درجة الحرارة يتم عندها التفاعل حيث تكون درجة الحرارة هي (25°C) وعند ضغط يعادل ضغطاً جوياً واحداً (1 atm.).

أنواع حرارة التفاعل (حرارة التكوين – حرارة الاحتراق – حرارة التعادل – حرارة الذوبان)

س: عرف كلاً مما يأتي : حرارة التكوين – حرارة الاحتراق – حرارة التعادل– حرارة الذوبان.

جـ : **حرارة التكوين** (Heat of Formation) لمادة:

هى كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة (التغير فى الإنثالبى) عندما يتكون جزئ جرامى واحد (مول واحد) من المادة من عناصرها الأولية فى حالاتها القياسية. مثال ذلك: التغير الحرارى الذى يصاحبا اتحاد غاز النيتروجين (N_2) مع غاز الهيدروجين (H_2) لتكوين غاز النوشادر (NH_3).

$$N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3\,(g) + Q$$

(حيث Q هى حرارة تكوين جزيئين من غاز النوشادر)

حرارة الاحتراق (Heat of Combustion) لمادة:

هى التغير فى الإنثالبى (ΔH) الذى يصاحب حرق جزئ جرامى واحد من تلك المادة حرقاً تاماً فى وجود الأكسجين.

ومن المعلوم أن جميع المركبات العضوية تحترق حرقاً تاماً فى وجود الأكسجين لتعطى غاز ثانى أكسيد الكربون (CO_2) والماء (H_2O).

مثال ذلك: سائل البنزين يحترق فى وجود الأكسجين ليعطى ثانى أكسيد الكربون والماء، ويصاحب ذلك انطلاق كمية من الحرارة (Q) وهى حرارة احتراق البنزين، طبقاً للمعادلة التالية:

$$C_6H_6\,(l) + 7.5\,O_2\,(g) \rightarrow 6\,CO_2\,(g) + 3\,H_2O(l) + Q$$

حرارة التعادل (Heat of Neutralization):

هي التغير الحراري (التغير فى الإنثالبى، ΔH)الناتج عندما يتعادل جرام مكافئ من حمض قوى مع جرام مكافئ من قاعدة قوية فى المحاليل المخففة. و المقصود بالمحاليل المخففة هى تلك المحاليل التى تحتوى على كمية كبيرة من الماء، حيث تكون المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل ثابتة التأين. ومحصلة التفاعل هى - ببساطة - عملية تكوين الماء غير المتأين.

ومن الثابت أن قيم حرارة التعادل للأحماض و القواعد القوية واحدة وثابتة ، بغض النظر عن نوع الحمض أو القاعدة. وقيمة حرارة التعادل للأحماض والقواعد القوية تساوى (– 13.7 K. Cal) أو (– 57.4 J).

مثال ذلك :

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O, \Delta H = -57.4 \text{ KJ.}$$

$$HNO_3 + KOH \rightarrow KNO_3 + H_2O, \Delta H = -57.4 \text{ KJ.}$$

أى أنه، وبصفة عامة، ولأى تفاعل تعادل، فإنه يمكن تمثيله بالمعادلة التالية:

$$H^+ (aq) + OH^- (aq) \rightleftharpoons H_2O (L), \Delta H = -57.4 \text{ KJ.}$$

أما فى حالة الأحماض و القواعد الضعيفة (غير تامة التأين)، فإن حرارة التعادل الناتجة سوف تختلف عن المقدار(-57.4 KJ)، لأن التفاعل سوف يشتمل على عملية تفكك الحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة (تفاعل ماص للحرارة، وعملية تكوين الماء من أيونات (H^+) , (OH^-) (تفاعل طارد للحرارة) وتكون حرارة التعادل فى هذه الحالة هى محصلة العمليتين السابقتين. وبالتالى، فإن حرارة التعادل فى حالة الأحماض و القواعد الضعيفة تتوقف على نوع الحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة.

حرارة الذوبان Heat of Solution

هى التغير فى الإنثالبى (ΔH) الناتج عن ذوبان مول واحد (جزئ جرامى) من المادة المذابة (Solute) فى كمية وفيرة من المذيب (Solvent)، بحيث لا يحدث أى تغير فى حرارة المحلول عند تخفيفه.

وتعدّ حرارة الذوبان هى التغير الحرارى الناشئ عن إضافة كمية معينة من مذاب نقى إلى كمية معينة من مذيب عند ظروف من درجة الحرارة و الضغط الثابتين. ويمكن أن تمثل عملية الذوبان بالمعادلة التالية:

$$HCl\ (g) + n\ aq \rightarrow HCl.\ n\ aq.$$

و الرمز« aq » يمثل المذيب، وهو فى هذه الحالة الماء، و « n » هى عدد مولات المذيب. علماً بأن كمية الحرارة المنطلقة تعتمد على قيمة « n » ، كما هو موضح فى المعادلات التالية:

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

$HCl\ (g) + 25\ H_2O = HCl.\ 25\ H_2O, \quad \Delta H_{298} = -72.177\ KJ$

$HCl\ (g) + aq = HCl\ (aq), \qquad \Delta H = -75.076\ KJ.$

وفى كل حالة من الحالات الثلاث السابقة، فإن الحرارة المنطلقة لكل مول من المذيب هى حرارة الذوبان الصحيحة عند هذه الظروف. والقيمة الأخيرة 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 بحرارة الذوبان الحقيقية لحمض الهيدروكلوريك.

س : «عند إذابة مذاب في مذيب ما، فإنه تحدث عمليتان». وضحهما؟

ج: العمليتان اللتان تصاحبان عملية ذوبان مذاب من مذيب، هما:

العملية الأولي: (وهى عملية ماصة للحرارة). وهى العملية التى تصاحب تكسير هيكل البللورة المذابة إلى أيونات منفردة فى المحلول (بالنسبة للمركب الأيونى)، أو إلى جسيمات دقيقة (بالنسبة للمواد العضوية غير المتأنية، مثل : السكر أو اليوريا).

العملية الثانية: (وهى غالباً عملية طاردة للحرارة). وهى عملية تحدث بعد تكسير البللورات، وهى تنتج عن تجاذب الأيونات الناتجة عن تفكك المادة المذابة مع جزيئات المذيب. وتسمى هذه العملية بالهيدرة أو الإماهة (Hydration).

أنواع أخرى من الحرارات

س : عرف ما يأتي: حرارة تكوين ذرات غازية – طاقة الرابطة – حرارة الهدرجة؟

جـ: حرارة تكوين ذرات غازية: هى كمية الحرارة اللازمة للحصول على ذرة غازية من عنصر مستقل. وفى حالة المواد الصلبة، فإن حرارة الذرية تساوى حرارة التسامى.

مثال ذلك: حرارة التذرية للكربون هى (716.68 KJ)، حيث إن:

$C(s) \rightarrow C\ (g),\ \Delta H^{\circ}_{298^{\circ}C} = -\ 716.78\ KJ.$

طاقة الرابطة (حرارة تكوين أو كسر الرابطة): هى التغير فى الإنثالبى (ΔH) عند كسر مول واحد من الروابط فى الحالة الغازية لإعطاء ذرات فى الحالة الغازية. ومن أمثلة ذلك:

$H—H\ (g) \rightarrow 2H\ (g),\qquad \Delta H = +\ 4\ 35\ KJ/mol.$

$H—Cl\ (g) \rightarrow H\ (g) + Cl(g),\quad \Delta H = +\ 431\ KJ/mol.$

حرارة الهدرجة (Heat of Hydrogentation):

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

مثال ذلك: عند هدرجة البنزين (السائل) بواسطة استخدام غاز الهيدرجين، فإنه يتحول إلى الهكسان الحلقى المشبع، ويصاحب ذلك انطلاق كمية من الحرارة قدرها (205 KJ). وتعرف كمية الحرارة المنطلقة فى هذه الحالة بحرارة هدرجة البنزين، طبقاً للمعادلة التالية:

$C_6H_6\ (l) + 3\ H_2\ (g) \rightarrow C_6H_{12}\ (l),\ \Delta H = -\ 205\ KJ.$

س : تكلم عن حرارة الإنصهار – حارة التبخير – حرارة التسامي؟

جـ : حرارة الانصهار (Heat of Fussion): (ΔH_{fus})

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

مثال ذلك: حرارة انصهار مول واحد من الماء (لصلب) تعادل (6.0 KJ).

$H_2O\ (s) \rightarrow H_2O(L),\ \Delta H_{273^{\circ}K} = 6.0\ KJ.$

حرارة التبخير (Heat of Vaporization): (ΔH_{vap})

هى التغير الحرارى المصاحب لتحول واحد من مادة سائلة إلى الحالة البخارية (الغازية) عند درجة الحرارة و الضغط المعين.

فعلى سبيل المثال، تكون حرارة التبخير لكل مول من الماء عند (298°K) وضغط واحد جوى (1 atm.) هى (44.0 KJ).

$H_2O\ (L) \rightarrow H_2O(g),\ \Delta H_{298°K} = 44.0\ KJ.$

حرارة التسامى Heat of Sublimation: (ΔH_{sub})

هى التغير الحرارى المصاحب لتحول مول واحد من مادة فى حالتها الصلبة إلى الحالة الغازية مباشرة دون المرور بالحالة السائلة. وهى تساوى مجموع حرارة الانصهار وحرارة التبخير المقاسة عند نفس درجة الحرارة

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

العوامل التى تؤثر على حرارة التفاعل

س: اذكر العوامل المختلفة التي تؤثر علي حرارة التفاعل؟

جـ : العوامل المختلفة التى تؤثر على حرارة التفاعل، هى:

١- الظروف التى يحدث عندها التفاعل (حجم ثابت أم ضغط ثابت).

٢- كمية المواد المتفاعلة.

٣- الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة و الناتجة.

٤- الحرارة النوعية للمواد (أو السعة الحرارية لها).

٥- تأثير درجة الحرارة على حرارة التفاعل (معادلة كيرشوف).

س : ما المقصود بالظروف التي يحدث عندها التفاعل، وكيف تؤثر علي حرارة التفاعل؟

جـ : يقصد هنا بالظروف ما إذا كان التفاعل يحدث عند ثبوت الحجم أو عند ثبوت الضغط. وهذا العامل له أهمية كبيرة فى حالة التفاعلات التى تشتمل على غازات.

ولقد تناولنا هذا الموضوع بالتفصيل عند دراستنا لموضوع الديناميكا الحرارية (الفصل

openkanal.com

السابق). ووجدنا أن حرارة التفاعل عند حجم ثابت هى: $q_v = \Delta E$، والحرارة عن ضغط ثابت هى: $q_p = \Delta H$. كما وجدنا أن هناك علاقة تربط بينهما، وهى:

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

أو

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

س : وضح كيف تؤثر كمية المواد المتفاعلة علي حرارة التفاعل؟

جـ : تتناسب حرارة التفاعل (الممتصة أو المنبعثة) تناسباً طردياً مع كميات المواد الداخلة فى التفاعل. فكلما زادت أو تضاعفت كميات المواد المتفاعلة زادت أو تضاعفت كميات الحرارة الممتصة أو المنطلقة من التفاعل.

ويمكن توضيح ذلك كمايلى:

عند احتراق (2 moles) من الهيدروجين، تنطلق كمية من الحرارة قدرها (68.32 Cal)، طبقاً للمعادلة:

$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O,\ \Delta H = -\,68.32\ Cal.$$

أما عند احتراق (4 moles) من الهيدروجين (ضعف الكمية السابقة ، فإنه تنطلق كمية من الحرارة قدرها (136.64 Cal).

$$4H_2 + O_2 \rightarrow 4\,H_2O,\ \Delta H = -136.64\ Cal.$$

أى أن كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق (4 mols) من الهيدروجين تكون ضعف كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق (2 mols) من الهيدروجين. وهذا يوضح أن حرارة التفاعل تعتمد على كميات المواد المتفاعلة.

س : وضح كيف تؤثر الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والناتجة علي حرارة التفاعل؟

جـ: لقد وجد أن الحالة الفيزيائية للمواد، سواء أكانت متفاعلة أو ناتجة، لها تأثير كبير على التغير الحرارى الحادث و المصاحب للتفاعل. ويمكن توضيح ذلك بالمثالى التالى:

عند تفاعل غاز الأكسجين وغاز الهيدروجين لتكوين الماء فى حالتة السائلة، فإنه

تتصاعد كمية من الحرارة أكبر من تلك التى تنطلق عند تكوين الماء فى حالته الغازية، كما يتضح من المعادلات التالية:

$H_2\,(g) + 0.5\,O_2\,(g) \rightarrow H_2O\,(g) + 58.0$ KCal.

$H_2\,(g) + 0.5\,O_2\,(g) \rightarrow H_2O(l) + 68.0$ KCal.

حيث استهلك الفرق بينهما (10.0 KCal) فى تحويل الماء المتكون من حالته السائلة إلى الحالة الغازية.

السعة الحرارية

س: عرف السعة الحرارية عند حجم ثابت وعند ضغط ثابت، ثم استنتج العلاقة بينهما؟

ج: السعة الحرارية عند حجم ثابت« C_V »، تساوى:

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

و السعة الحرارية عند ضغط ثابت « C_P » ، تساوى:

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

ومن تعريف الإنثالبى،

$$H = E + PV$$

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

وبالقسمة على (dT)

$$\frac{\Delta H}{dT} = \frac{\Delta E}{dT} + \frac{P\Delta V}{dT} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

ولكن

$$C_v = \frac{\Delta E}{dT} \;\&\; C_p = \frac{\Delta H}{dT}$$

وبالتعويض عن هذه القيم فى معادلة رقم (١)

$$\therefore\ C_p = C_v + \frac{P\Delta V}{dT} \quad (2)$$

obeikandl.com

ولكن، ومن قوانين الغازات المثالية: فإن $P\Delta V = RdT$

$$\therefore \frac{P\Delta V}{dT} = R$$

وبالتعويض عن هذه القيمة فى معادلة رقم (2)، نحصل على:

$$C_p = C_v + R$$

$$C_p - C_v = R$$

أى أن السعة الحرارية لمول واحد من غاز مثالى عند ضغط ثابت تكون أكبر من قيمة السعة الحرارية له عند حجم ثابت بمقدار قدره (R).

قوانين الكيمياء الحرارية

س : اشرح قانون لافوازييه-لابلاس؟

ج : ينص القانون على أن: **كمية الحرارة اللازمة لتفكك مركب معين إلى عناصره الأولية المكونة له تساوى عددياً كمية الحرارة المنطلقة أثناء تكوين ذلك المركب من عناصره الأولية.**

مثال ذلك: كمية الحرارة المنطلقة عند تكون غاز ثانى أكسيد الكربون من عناصره الأولية تساوى عددياً (94.0 KCal)، وهى نفس كمية الحرارة التى يحتاجها الغاز كى يتفكك إلى عناصره الأولية، كما يتضح مما يأتى:

$$CO_2\,(g) \rightarrow C(s) + O_2(g), \qquad \Delta H = +\,94.0\ KCal.$$

$$C\,(s) + O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g), \qquad \Delta H = -\,94.0\ KCal.$$

س : تكلم عن قانون هيس للحاصل الحراري الثابت؟

ج : ينص القانون على أن: **عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة، فإن التغير فى الإنثالبى (ΔH) لأى تفاعل كيميائى مقدار ثابت سواء تم هذا التفاعل فى خطوة واحدة أو مجموعة خطوات، بشرط أن تكون المواد المتفاعلة و الناتجة هى نفسها فى كل حالة.**

أو بصيغة أخرى: « التغير فى الإنثالبى (ΔH) لأى تفاعل مقدار ثابت مهما كانت الخطوات أو المراحل التى يتم من خلالها التغير، بشرط أن تكون المواد المتفاعلة والناتجة هى نفسها فى كل حالة».

ولنأخذ - مثلاً - تحضير محلول كلوريد الأمونيوم، $NH_4Cl\ (aq)$، من غاز النوشادر، $NH_3\ (g)$، وغاز كلوريد الهيدروجين، $HCl(g)$، بإحدى الطريقتين التاليتين:

الطريقة الأولي: (تتم في خطوتين)

$$NH_3\ (g) + HCl\ (g) \rightarrow NH_4Cl\ (s),\ \Delta H_1$$

$$NH_4Cl\ (s) + aq \rightarrow NH_4Cl\ (aq),\quad \Delta H_2$$

ويجمع المعادلتين:

$$NH_3\ (g) + HCl\ (g) + aq \rightarrow NH_4Cl\ (aq),\quad \Delta H_1 + \Delta H_2$$

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

الطريقة الثانية : (تتم فى ثلاث خطوات)

$$NH_3\ (g) + aq \rightarrow NH_3\ (aq)\ ,\ \Delta H_3$$

$$HCl\ (g) + aq \rightarrow HCl\ (aq),\ \Delta H_4$$

$$NH_3\ (aq) + HCl\ (aq) \rightarrow NH_4Cl\ (aq),\ \Delta H_5$$

ويجمع المعادلات الثلاث:

$$NH_3\ (aq) + HCl(g) + aq \rightarrow NH4Cl\ (aq),\ (\Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5)$$

أى إن التغير الحرارى فى هذه الطريقة هو $(\Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5)$

وحيث إن المواد المتفاعلة و الناتجة هى نفسها فى الطريقتين، وطبقاً لقانون هيس للحاصل الحرارى الثابت، فإن:

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

obeikandl.com

ثانياً: مسائل وحلولها

١- اجرى تفاعل كيميائى فى مسعر حرارى يحتوى على (1.2 Kgm)من الماء، فارتفعت درجة حرارته من 20°C إلى 25°C. احسب كمية الحرارة المنطلقة من هذا التفاعل، علماً بأن السعة الحرارية للمسعر هى (2.21 KJ/°C)، و الحرارة النوعية للماء هى (4.18 J/gm°C)؟

الحـل : يمكن حساب السعة الحرارية للماء (C_{H_2O}) من العلاقة:

كتلة الماء x الحرارة النوعية للماء = السعة الحرارية للماء

$$C_{H_2O} = \overline{C}\,(H_2O) \quad x \quad m\,(H_2O)$$

$$= 4.18 \times 1200 = 5016\ J/°C$$

$$C_{H_2O} = 5.016\ KJ/°C$$

وحيث إن السعة الحرارية للمسعر ($C_{Calorimeter}$) هى 2.21 KJ/°C

ومن العلاقة:

$$C_{total} = C_{H_2O} + C_{Calorimeter}$$

$$C_{total} = 5.016 + 2.210 = 7.226\ KJ/°C$$

و بالتالى ، يمكن حساب كمية الحرارة المنطلقة «q»، من العلاقة:

$$q = C_{total}\,(t_2 - t_1) = 7.226\,(25 - 20) = 36.130\ KJ.$$

٢- يستخدم مسعر القنبلة لقياس الحرارة المنطلقة من احتراق الجلوكوز ($C_6H_{12}O_6$). فإذا وضعت (3 gm) من الجلوكوز فى المسعر المملوء بالأكسجين تحت ضغط والذى يحتوى على (1.5 Kgm) من الماء، وكانت درجة الحرارة الابتدائية هى (19°C)، احترق الخليط المتفاعل بالتسخين الكهربى بالسلك وسبب التفاعل زيادة فى درجة حرارة المسعر ومشتملاته إلى (25.5°C)، علماً بأن السعة الحرارية للمسعر هى (2.21 KJ/°C). احسب كمية الحرارة المنطلقة عند حرق مول واحد من الجلوكوز، علماً بأن الحرارة النوعية للماء هى4.18 J/gm°C.

الحـل: C_{H_2O} = كتلة الماء X الحرارة النوعية للماء

$$= 4.18 \times 1500$$

$$C_{H_2O} = 6.270 \text{ KJ/°C}$$

ولكن :

$$C_{total} = C_{H_2O} + C_{Calorimeter} = 6.270 + 2.210$$

$$C_{total} = 8.480 \text{ KJ .C}$$

ولكن $q = C_{total} (t_2 - t_1)$

$$= 8.48 (25.5 - 19.5) = 55.12 \text{ KJ}$$

أى أن كمية الحرارة المنطلقة عن حرق (3 gm) من الجلوكوز هى (55.12 KJ) وبالتالى، فإن كمية الحرارة المنطلقة من حرق مول واحد من الجلوكوز (X)، أى مايعادل (180 gm)، يمكن حسابه على النحو التالى:

3 gm (of glucose) $\rightarrow$ 55.12 KJ

180 gm (of glucose) $\rightarrow$ X KJ

$X = 3.31 \times 10^3$ KJ.

٣- احسب حرارة تكوين الكحول الإيثيلى (C_2H_5OH) من الإيثيلين والماء عند25°C من معرفة حرارة تكوين كل من المواد المتفاعلة والناتجة، طبقاً للمعادلة:

$$C_2H_4 (g) + H_2O(l) \rightarrow C_2H_5OH (l), \Delta H_f^{o} = ?$$

ΔH_f^o	12.5 K.Cal.	–68.3 K.Cal	–66.4 K.Cal.

الحـل:

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

$$\Delta H_f^o = \left[\Delta H_{f(C_2H_5)L}^o\right] - \left[\Delta H_{f(C_2H_4)\,g}^o + \Delta H_{f(H_2O)\,L}^o\right]$$

$$= -66.4 - [12.5 + (-68.3)] = -66.4 - (-55.8)$$

$$\Delta H_f^o = 10.6 \text{ K.Cal}$$

٤- احسب إنثالبي التفاعل التالي (ΔH°) من معرفة حرارة تكوين المواد المشتركة في التفاعل:

$$Fe_2O_3\,(s) + 3\,CO(g) \rightarrow 2\,Fe\,(s) + 3\,CO_2\,(g)$$

ΔH_f^o $\quad -196.5$ K.Cal $\quad 26.4$ K.Cal $\quad 0 \quad -94.1$ K.Cal.

الحل:

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

$$\Delta H_f^o = \left[\Delta H_{f\,(Fe)s}^o + 3\,\Delta H_{f\,(CO_2)\,g}^o\right] - \left[\Delta H_{f\,(Fe_2O_3)\,s}^o + 3\,\Delta H_{f\,(CO)\,g}^o\right]$$

$$= [(2 \times 0) + (3 \times -94.1)] - [(-1.96.5) + (3 \times -26.4)]$$

$$= [0 + (-282.3)] - [-196.5 + (-79.2)] = -282.3 - (-275.7)$$

$$= -282.3 + 275.7$$

$$\Delta H^\circ = -6.6 \text{ K Cal}$$

٥- احسب التغير الحراري (ΔH°) للتفاعل التالي، من معرفة حرارة تكوين كل من المواد المتفاعلة و الناتجة، طبقاً للمعادلة :

$$C\,(s) + O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g)$$

ΔH_f^o $\quad 0 \quad 0 \quad -94.052$ Cal.

الحـــل:

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

$$\Delta H_f^o = \left[\Delta H_{f\,(CO_2)\,g}^o\right] - \left[\Delta H_{f\,(C)\,s}^o + \Delta H_{f\,(O_2)\,g}^o\right]$$

$$= (-94.052) - (0 + 0)$$

$$\Delta H^\circ = -94.052 \text{ Cal}$$

أى أن $\quad \Delta H^o = \Delta H_{f\,(CO_2)\,g}^o$

أى أن التغير فى الإنثالبى الذى يصاحب تكوين غاز ثاني أكسيد الكربون من عناصره الأولية يساوى حرارة تكوين غاز ثانى أكسيد الكربون.

٦- سائل البنزين يحترق في وجود الأكسجين طبقاً للمعادلة التالية:

$$C_6H_6\,(l) + 7.5\,O_2(g) \rightarrow 6\,CO_2\,(g) + 3\,H_2O\,(l)$$

فإذا كانت الحرارة المتصاعدة عند (300°K)، وعند ثبوت الحجم هى (782.5 Cal.).
احسب الحرارة المتصاعدة إذا حدث التفاعل عند ضغط ثابت، علماً بأن:

(R = 1.987 L.atm/°K.mol.) ؟

الحل:

$$\Delta E = -782.5 \text{ Cal}$$

$$T = 300°K$$

$$R = 1.987 \text{ L. atm/ °K. mol.}$$

$$\Delta H = ?$$

Δn = عد جزيئات النواتج (فى الحالة الغازية) - عدد جزيئات المتفاعلات (فى الحالة الغازية).

$$\Delta n = 6 - 7.5 = -1.5$$

ولكن :

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

$$= -782.5 + (-1.5)\ 1.987 \times 300 = -782.5 - 891.0$$

$$\Delta H = -1673.5 \text{ Cal}$$

٧- احسب حرارة احتراق حمض البنزويك عند حجم ثابت وعند 25°C، إذاكانت حرارة احتراقه عند ضغط ثابت هى (-771.4 Cal)، علماً بأن:

(R = 1.987 L. atm/ °K.mol)

الحل:

$\Delta H = -771.4$ Cal, $T = 25 + 273 = 298°K$, $\Delta E = ?$

R = 1.987 L.atm./mol. °K

يحترق حمض البنزويك طبقاً للمعادلة التالية:

$$C_6H_5COOH\ (s) + 7.5\ O_2\ (g) \rightarrow 7\ CO_2\ (g) + 3\ H_2O\ (l)$$

$$\Delta n = 7 - 7.5 = -0.5$$

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

oberkandl.com

$$\Delta E = \Delta H - \Delta n\, RT = -771.4 - (-0.5)\,(1.987)\,(298)$$
$$= -771.4 + 295.02 = -476.38 \text{ Cal}$$

ويلاحظ أن الحرارة المنطلقة عند ضغط ثابت أكبر من تلك المنطلقة عند حجم ثابت، وذلك لأنه عند ضغط ثابت، فإن الحجم يقل (ينضغط) ، أى أنه يحدث شغل على النظام. وهذا الشغل قدره (295.02 Cal). وهو يمثل قيمة الفرق فى كميتى الحرارة عند ضغط ثابت وحجم ثابت.

٨- احسب حرارة تكوين $H_2O(L)$ عند (90°C)، علماً بأن حرارة التكوين عند 25°C هى ($\Delta H_{25°C} = -68.37$ Cal)، وقيم السعة الحرارية المحسوبة بالسعر/مول. درجة، هى : $Cp_{(H_2O)} = 18$, $Cp_{(O_2)} = 7.05$, $Cp_{(H_2)} = 6.90$

الحل:

$$H_2\,(g) + 1/2\,O_2\,(g) \rightarrow H_2O\,(\ell)$$

$\Delta H_2 = \Delta H_{90°C} = ?$, $\Delta H_1 = \Delta H_{25\,°C} = -8.37$ Cal, $t_1 = 25°C$, $t_2 = 90°C$

وبالتعويض في معادلة كيرشوف:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + [Cp_{(products)} - Cp_{(reactants)}]\,(t_2 - t_1)$$

$$\Delta H_{90°C} = -68.37 + [18 - (6.9 + 0.5 \times 7.05)]\,(90 - 25)$$

$$\Delta H_{90°C} = -67.877 \text{ Cal.}$$

٩- احسب حرارة تكوين الإيثان عند (200°C) من المعلومات الآتية:

$$2\,C\,(s) + 3\,H_2 \rightarrow C_2H_6\,(g)$$

$\Delta H_{25°C} = -20.24$ K. Cal, $\Delta H_{200°C} = ?$

$Cp_{(C)} = 2.7$, $Cp_{(H2)} = 6.9$, $Cp_{(C2H6)} = 15.4$

الحـــل

بالتعويض فى معادلة كيرشوف:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + [Cp\,(prod) - Cp\,(react)]\,(t_2 - t_1)$$

$$\Delta H_{200°C} = -20.24 + [15.4 - (2 \times 2.7) + (3 \times 6.9)]\,(200 - 25)$$

$\Delta H_{200°C} = -22.112$ Cal.

٩- احسب حرارة تكوين غاز الميثان (CH_4) من معرفة حرارة احتراقه وكذلك حرارة احتراق عناصره:

1) $C_{(graphite)} + O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g)$, $\Delta H_{288°K} = -94.0$ Cal

2) $2\,H_2\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow 2\,H_2O\,(L)$, $\Delta H_{288°K} = -136.0$ Cal

3) $CH_4\,(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2\,(g) + 2H_2O\,(L)$, $\Delta H_{288°K} = -12.6$ Cal?

الحل:

حرارة تكوين غاز الميثان هى الحرارة الناتجة عندما يتكون حزئ جرامى واحد من غاز الميثان من عناصره طبقاً للمعادلة التالية:

$C_{(graphite)} + 2\,H_2\,(g) \rightarrow CH_4\,(g)$, $\Delta H_{288°K} = ?$

ويمكن الحصول على المعادلة السابقة من المعادلات المعطاة، ويكون التغير الحرارى المحسوب من هذه المعادلات يساوى التغير الحرارى المصاحب لتكوين غاز الميثان طبقاً لمعادلة تكوينه، حيث إن المواد المتفاعلة و الناتجة هى نفسها فى كل حالة.

أى أنه، يجمع المعادلتين (1, 2) ، ثم بطرح المعادلة رقم (3) من حاصل الجمع، نحصل على:

$C_{(graphite)} + 2H_2\,(g) \rightarrow CH_4\,(g)$, $\Delta H_{288°K} = (-94.0 - 136.0) - (-212.6)$

$\Delta H_{288°K} = -230.0 + 212.6$

$\Delta H_{288°K} = -17.4$ Cal.

أى أن حرارة تكوين غاز الميثان هى (- 17.4 Cal)

١٠- احسب التغير فى الإنثالبى (ΔH)، للتفاعل التالى:

$2\,C\,(s) + 2\,H_2\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow CH_3COOH\,(L)$, $\Delta H_{288°K} = -x$ Cal

من معرفة حرارة احتراق المواد المشتركة، وهى:

1) $C(s) + O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g)$, $\Delta H_{288°K} = -94.05$ Cal.

2) $H_2(g) + 0.5O_2\,(g) \rightarrow H_2O(L)$, $\Delta H_{288°K} = -68.32$ Cal.

3) $CH_3COOH(\ell) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2 + 2H_2O(\ell)$, $\Delta H_{288°K} = -208.34$ Cal.

الحل:

يمكن حساب قيمة التغير الحرارى« x » المصاحب لتكوين حمض الخليك المذكور، وذلك بتكوين معادلة شبيهة بمعادلة تكوين الحمض من المعادلات المعطاة. ويتم ذلك على النحو التالى:

بضرب كل من المعادلتين (1 ,2) فى 2، وجمعها. ثم بطرح المعادلة (3) من حاصل الجمع السابق، نحصل على المعادلة التالية:

$2C(s) + 2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow CH_3COOH(\ell) + \Delta H_{288°K} = -116.4$ Cal.

وحيث إن هذه المعادلة مماثلة تماماً لمعادلة تكوين الحمض، وحيث إن المواد المتفاعلة و الناتجة هى نفسها فى كل حالة، فيمكن تطبيق قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت، وبالتالى، تكون قيمة التغير الحرارى المحسوبة من المعادلات السابقة وهى (-116.4 Cal)، تكافئ قيمة « X » المجهولة فى المعادلة المعطاة

أى أن : $X = -116.4$ Cal

وهى قيمة التغير فى الإنثالبى للتفاعل المذكور.

ثالثاً: أسئلة عامة (غير مجاب عنها)

١- تكلم بايجاز عن: التفاعلات الطاردة للحرارة - التفاعلات الماصة للحرارة؟

٢- عرف : السعة الحرارية لمادة؟

٣- ما المقصود بالحرارة النوعية لمادة و الحرارة النوعية للماء؟

٤- ما هو المسعر الحرارى؟

٥- اشرح تجربة توضح بها كيفية قياس الحرارة المنطلقة باستخدام المسعر الحرارى؟

٦- ما المقصود بالظروف القياسية؟

٧- عرف : حرارة التفاعل - حرارة التكوين - حرارة الاحتراق - حرارة التعادل؟

٨- اشرح العمليتين اللتين تصاحبان عملية ذوبان مذاب فى مذيب؟

٩- ما هى طاقة الرابطة؟

١٠- اذكر العوامل التى تؤثر على حرارة التفاعل؟

١١- عرف السعة الحرارية عند حجم ثابت « C_v »؟

١٢- عرف السعة الحرارية عند ضغط ثابت (C_p)؟

١٣- استنتج العلاقة بين (Cv) , (C_p) لغاز مثالى؟

١٤- ناقش تأثير درجة الحرارة على حرارة التفاعل؟

رابعاً: مسائل عامة (غير محلولة)

١- احسب حرارة احتراق حمض البنزويك عند حجم ثابت وعند (25°C) ، إذا كانت حرارة احتراقه عند ضغط ثابت هى (-771.4 Cal)

علماً بأن (R = 1.987 L.atm/mol. °K)؟

٢- اجرى تفاعل كيميائى فى مسعر حرارى يحتوى على (1.8 Kgm) من الماء فارتفعت درجة الحرارة من 30°C إلى 40°C. احسب كمية الحرارة المنطلقة من هذا التفاعل علماً بأن السعة الحرارية للمسعر هى (2.21 KJ/°C)، و الحرارة النوعية للماء هى (4.18 J/gm. °C)؟

٣- احسب حرارة تكوين الكحول الإيثيلى (C_2H_5OH) من الإيثيلين و الماء عند 25°C، من معرفة حرارة تكوين كل من المواد المتفاعلة والناتجة طبقاً للمعادلة التالية:

$$C_2H_{4\,(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow C_2H_5OH_{(l)},\ \Delta H_f^o = ?$$

ΔH_f^o	12.5 K.Cal	– 68.3 K.Cal	66.4 K.Cal.

٤- احسب إنثالبى التفاعل التالى (ΔH°) من معرفة حرارة تكوين المواد المشتركة فى التفاعل:

$$Fe_2O_3\,(s) + 3\,CO(g) \rightarrow 2\,Fe\,(s) + 3\,CO_2\,(g)$$

ΔH_f^o	– 196.5K Cal	– 26.4 K Cal.	0	– 94.1 K Cal.

obeikandi.com