



الجامعة السورية الخاصة

مقرر الكيمياء الفيزيائية

PT2105

لطلاب كلية هندسة البترول

الكيمياء الحرارية

المحاضرة 7



٣ - مقدمة :

- الكيمياء الحرارية هي دراسة تغيرات الطاقة التي ترافق العمليات الكيميائية والتحويلات الطورية وانحلال المواد وتمديد المحاليل ، ويلعب هذا النوع من الدراسة دوراً مهماً في تطوير الاسس النظرية للكيمياء وفي مختلف العمليات التقنية.
- على مصمم المنشأة التي تتعامل بالمواد الكيميائية كمصدر للطاقة أن يعرف كمية الطاقة التي يحتاجها أو يُحررها تفاعل ما او انتقال ما، وذلك لتشغيل المصنع بشكل اقتصادي ويجب معرفة كمية الطاقة اللازمة أو المنطلقة من كل جزء من الدارات المختلفة وترشيد استخدام الطاقة وذلك بدفع الطاقة من وحدة منتجة إلى وحدة مستهلكة، ولذلك نجد أن دراسات الكيمياء الحرارية ستساعد بالتأكيد على إعطاء المؤشر الأولي لتوفر الطاقة وحساب مقاديرها .



٣-١- الحرارة في التفاعلات الكيميائية :

Heat in chemical reactions

➤ تهتم الكيمياء الحرارية بكمية الحرارة الممتصة أو المنتشرة عن تفاعل كيميائي فإذا تم نقل الحرارة عند حجم ثابت وإذا لم يكم بمقدور المنظومة أن تقوم بأي نوع آخر من العمل فإن $(dq)_V$ تساوي تغير الطاقة الداخلية.

$$(\Delta U)_V = q_V$$

➤ ومن أجل تحول محدد للحالة فإن ΔU تابع حالة لا يتعلق بالطريق الذي تتبعه المنظومة أثناء التحول لذلك فإن الدليل V يمكن إهماله، ونكتب :

$$\Delta U \equiv q_V$$

وتعني هذه المعادلة أننا إذا قسنا كمية الحرارة المنتقلة عند حجم ثابت فإنه بإمكاننا أن نقارنها مع توابع الحالة الترموديناميكية.



➤ وإذا تم نقل الحرارة إلى منظومة ما عند ضغط ثابت فيمكن مقارنتها مع تغير الانتالبية ΔH والتي هي تابع حالة ترموديناميكي أيضاً، وبالمثل وكما أسلفنا فإذا تم نقل الحرارة بدون حدوث أي نوع من العمل باستثناء العمل الميكانيكي (PV) فنستطيع أن نكتب :

$$\Delta H \equiv q_p$$

➤ ينتج بالتالي أنه إذا تم التفاعل عند ضغط ثابت فإن الحرارة الناتجة والمقاسة هي تغير الانتالبية.
➤ نميز نوعين من التفاعلات :

١ - تفاعلات ناشرة للحرارة: (Exothermic Reactions)

وتكون الحرارة المنتشرة (q_p أو q_v) ويكون التغير الترموديناميكي الموافق هو (ΔH أو ΔU) ، وفيها ترتفع درجة الحرارة بعد حدوث التفاعل في منظومة معزولة، ولذلك يجب أن تتدفق الحرار q من المنظومة إلى الوسط المحيط بها وبمقادير

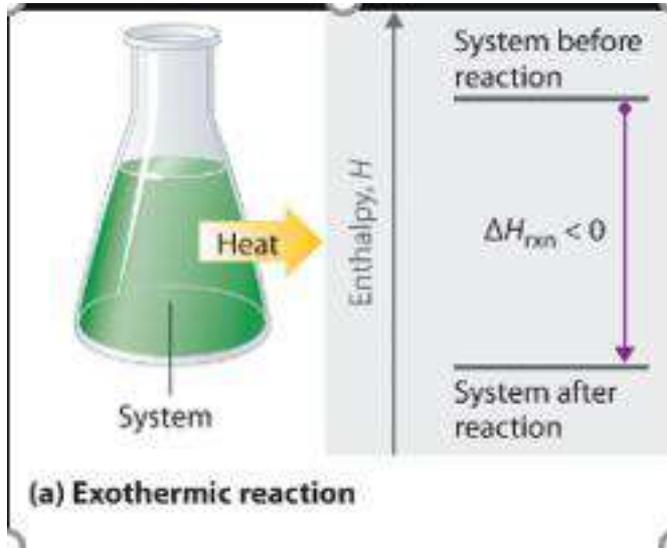


تضمن محافظة المنظومة على درجة حرارتها الابتدائية، ويقال عن مثل هذا التفاعل بأنه ناشر للحرارة وفق مصطلح الإشارة الذي بيناه سابقاً.

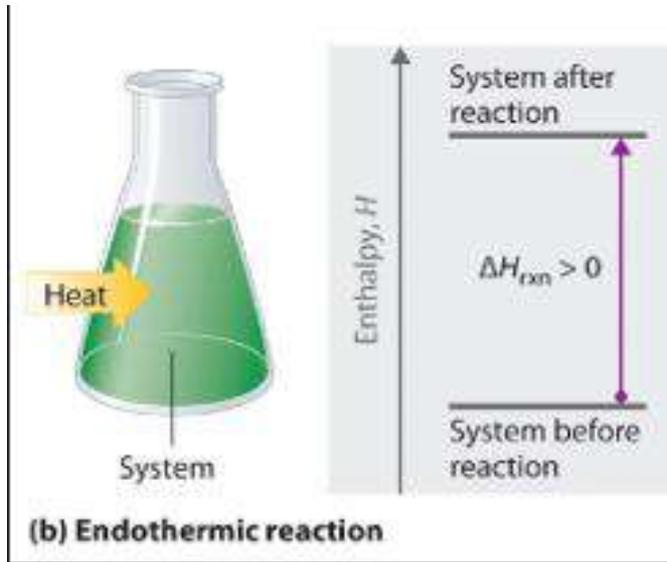
٢- تفاعلات ماصة للحرارة: (Endothermic Reactions)

وتكون الحرارة المنتشرة (q_V أو q_P) ويكون التغير الترموديناميكي الموافق هو (ΔU أو ΔH)، وفيها تنخفض درجة الحرارة إذا حدث التفاعل في منظومة مغلقة ويجب أن تتدفق الحرارة q من الوسط المحيط إلى المنظومة بمقادير تضمن محافظة المنظومة على درجة حرارتها الابتدائية، ويُقال عن مثل هذا التفاعل بأنه ماص للحرارة وتكون q موجبة وفق مصطلح الإشارة الذي بيناه سابقاً .

➤ تقاس الحرارة المنتشرة أو الممتصة بواسطة المسعر الحراري (Calorimeter)، وتوجد أنواع عديدة منه ويوضح الشكل اللاحق نموذجاً شائع الاستخدام وهو يحوي بداخله قنبلة مسعرية (Bomb Calorimeter)



تفاعل ناشر للحرارة



تفاعل ماص للحرارة



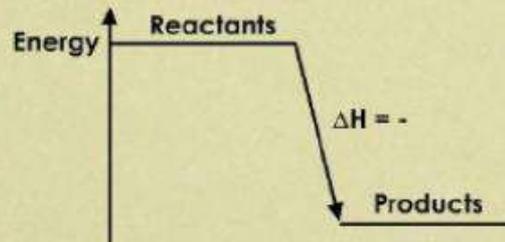
ما هو مصدر الحرارة في التفاعلات الكيميائية؟؟
نميز نوعين من التفاعلات هما (أنظر الشكل):

١- تفاعلات ناشرة للحرارة : Exothermic Reactions

٢- تفاعلات ماصة للحرارة : Endothermic Reactions

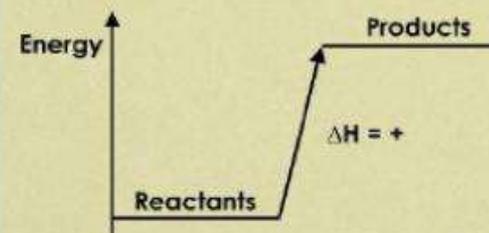
Exothermic Reaction

- Is a reaction that **release heat** to the surrounding
- Temperature of the surrounding **increase**
- Energy level diagram



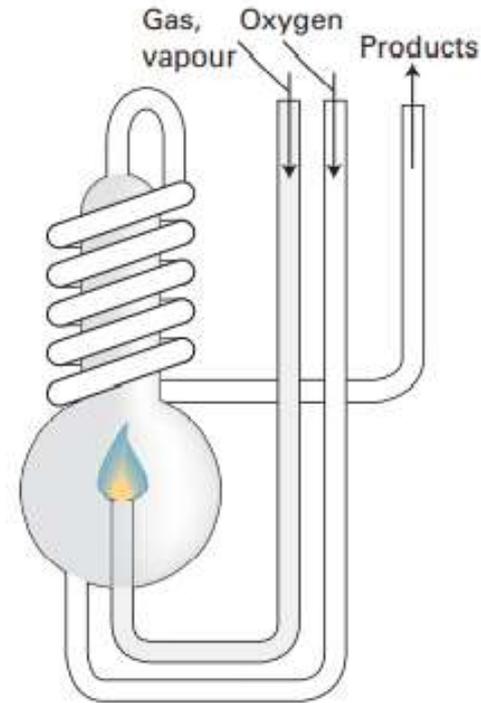
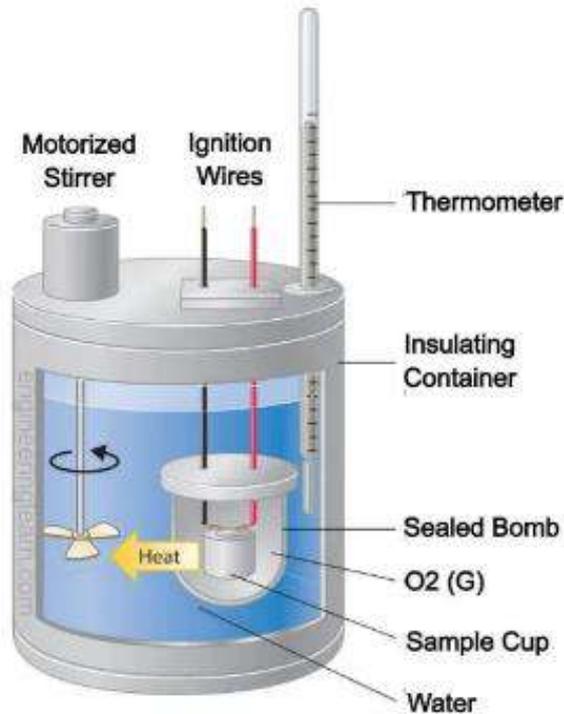
Endothermic Reaction

- Is a reaction that **absorb heat** from the surrounding
- Temperature of the surrounding **decrease**
- Energy level diagram





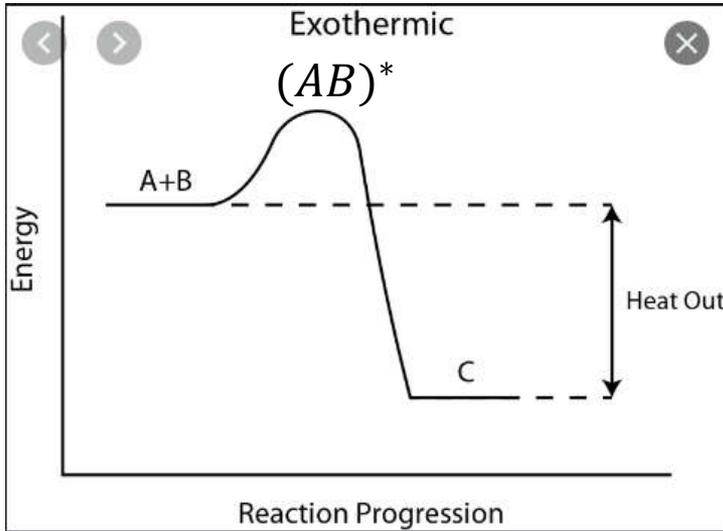
ولا يترافق القياس بحدوث عمل لأن الحجم ثابت ، ولذلك فإن $(q_v = \Delta U)$ ، أما إذا تم القياس عند ضغط ثابت فيحدث عمل ميكانيكي ويكون في هذه الحالة $(q_p = \Delta H)$ فيما يأتي نموذج للمسعر الحراري (للغازات - وللسوائل والمواد الصلبة).





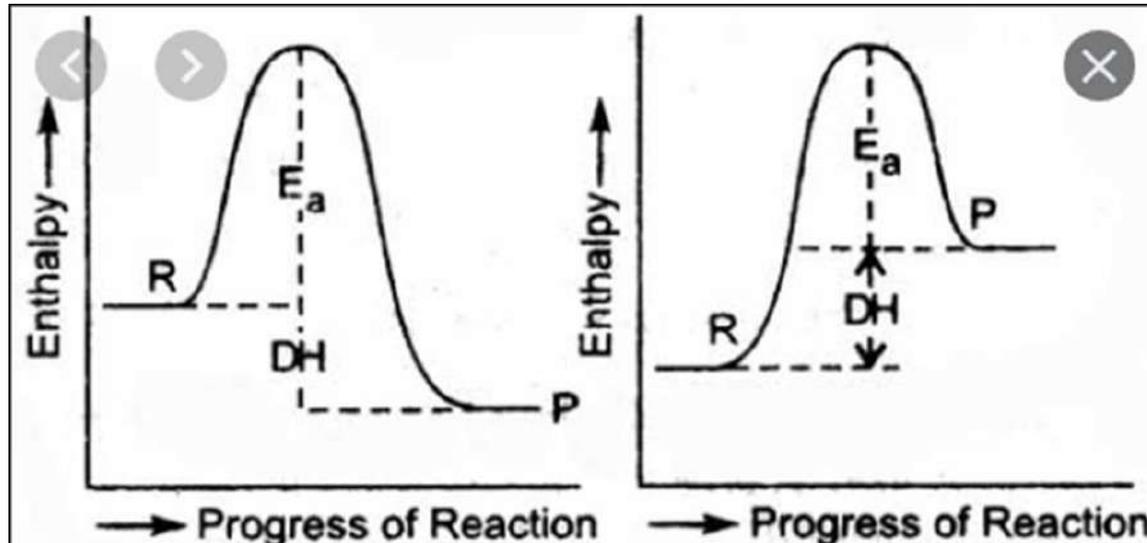
المسعر الحراري:

ويدعى (القنبلة المسعرية) وله جدار مضاعف وهو معزول عن الوسط المحيط، وبداخلة أسطوانة معدنية صغيرة مصنوعة من معدن ستتلس ستيل تدعى القنبلة المسعرية حيث توضع داخلها كمية من المادة الموزونة في بوتقة من البلاتين مع فتيل إشعال (لتأمين احتراق المادة) بداخل القنبلة وتُملأ بكمية كافية بل زائدة من الأكسجين وتغلق بإحكام وتوضع بكاملها داخل الماء الذي يملأ المسعر ويوجد خلاط لتأمين التجانس الحراري مع ميزان حرارة ودارة إشعال الفتيل (في الخارج).



- تتم التفاعلات بتصادم جزيئات المواد المتفاعلة والتحامها مع بعضها البعض حيث يتشكل في البدء معقد منشط ويلزم للوصول إلى هذه الحالة كمية من الطاقة

مقدارها طاقة التنشيط E_a (Activation Energy) وبعد ذلك يتفكك المعقد المنشط إلى النواتج:





ونلخص ما سبق كما يأتي :

$\Delta H > 0$ ماص للحرارة	$\Delta H < 0$ ناشر للحرارة	شروط التحول
دخول حرارة إلى منظومة التفاعل	خروج حرارة من منظومة التفاعل	متساوي درجة الحرارة
$q_p > 0$	$q_p < 0$	ضغط ثابت
$q_v > 0$	$q_v < 0$	حجم ثابت
تنخفض درجة حرارة المنظومة	ترتفع درجة حرارة المنظومة	كظوم

➤ من المهم أن نُعرّف الحالة التي تتواجد فيها المتفاعلات والنواتج ، ونعد بشكل عام أنّ المتفاعلات موجودة في حالتها المعيارية وتتحول إلى نواتج في الحالة المعيارية .

➤ نُعرّف الحالة المعيارية (STP) للمواد بأنها الشروط التي توجد فيها المواد بحالتها الثابتة وهي : درجة الحرارة (25 °C) أي (298.15 K) والضغط (1 atm) .



➤ وعندما تكون المواد في الحالة المعيارية فنذل عليها بوضع رمز هذه الحالة وهو الدليل صفر (0) (رمز درجة الحرارة)، عند كل درجة حرارة، وللسوائل والجوامد فإنّ الحالة المعيارية هي للمادة النقية عند الضغط (١ جو) عند كل درجة حرارة .

➤ وإذا كانت المادة توجد في أكثر من طور صلب فنختار واحداً منها ، إنّ الحالة المعيارية للعناصر هي الحالة الأكثر ثباتاً عند الدرجة (٢٥ م°) والضغط (١ جو) ولذلك فالحالة المعيارية للهيدروجين هي $H_2(g)$ وليس $H(g)$ ، والحالة المعيارية للكربون هي الغرافيت وللكبريت هي الكبريت المعيني (Rhombic) ، ولذلك نكتب المعادلة

$$\Delta H^{\circ} = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot H_i^{\circ} \quad (3.8) \text{ كما يأتي :}$$



ومن الضروري أن نُعرّف الحالة التي توجد فيها المادة فنتبع ما يأتي :

١- إن الحالة المعيارية للمواد الغازية النقية ندل عليها بالدليل (g) عند الدرجة المعطاة ، وهي الضغط (١ بار) عند تلك الدرجة .

٢- الحالة المعيارية للمواد السائلة النقية هي عند الضغط (١ بار) وندل عليها بالدليل (l) عند تلك الدرجة.

٣- الحالة المعيارية للمواد الصلبة النقية هي عند الضغط (١ بار) وندل عليها بالدليل (cr أو s) عند تلك الدرجة .

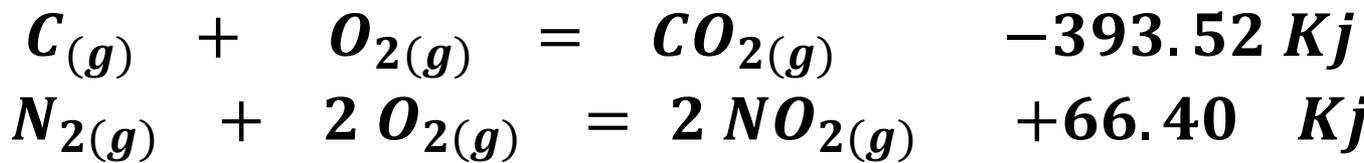
٤- الحالة المعيارية للمواد في الحالة السائلة (محاليل) هي عند المولالية المعيارية (1 mol/Kg) عند الضغط (1 bar) عند تلك الدرجة.

٥- تتشرد المحاليل الكهرليتية وندل على المادة المتشردة بشكل كامل بالدليل (ai) ولغير المتشردة (ao) وللمتشردة في الماء ندل عليها بالدليل (aq) لنبين أنه لا يحدث المزيد من التشرد في المحلول المائي.



٣-٢- المعادلات الترموكيميائية : Thermochemical equations

- هي نفس المعادلة الكيميائية المعتادة ولكن يضاف اليها بعض الأمور الأخرى مثل : الإشارة إلى الحالة الفيزيائية للعنصر أو المركب لأنها تلعب دوراً مهماً في تحديد القيم الحرارية للتفاعل ، كأن يكون في محلول مائي (aq = aqua) أو بالحالة الصلبة (s= Solid) أو بالحالة السائلة (l = liquid) و بالحالة الغازية (غاز أو بخار) (g = gas) ، وتستخدم الأحرف الأولى من الكلمات السابقة للإشارة إلى الحالة الفيزيائية.
- كما يشار على يمين المعادلة إلى الانتالبية الحرارية مع الإشارة الجبرية التي تدل على أن التفاعل ناشر أو ماص للحرارة.
- أمثلة :





ملاحظة : المعادلة الترموكيميائية مثلها مثل المعادلة الجبرية، فهي تخضع لكل العمليات الجبرية المعروفة (ضرب طرفيها بعدد ، أو قسمة طرفيها على نفس العدد، وجمعها إلى بعضها البعض أو طرحها)، كما ويمكن ضرب طرفيها ب (١-) وهنا تنقلب المعادلة فتصبح المتفاعلات نواتج والنواتج متفاعلات (أي تنعكس المعادلة) ولا ننسى هنا أن حرارة التفاعل أو الانتالبية تخضع لنفس العمليات الجبرية المذكورة ، وعند ضرب طرفي المعادلة مثلاً بالعدد ٢ يجب ضرب قيمة الانتالبية بالعدد ٢ كذلك.

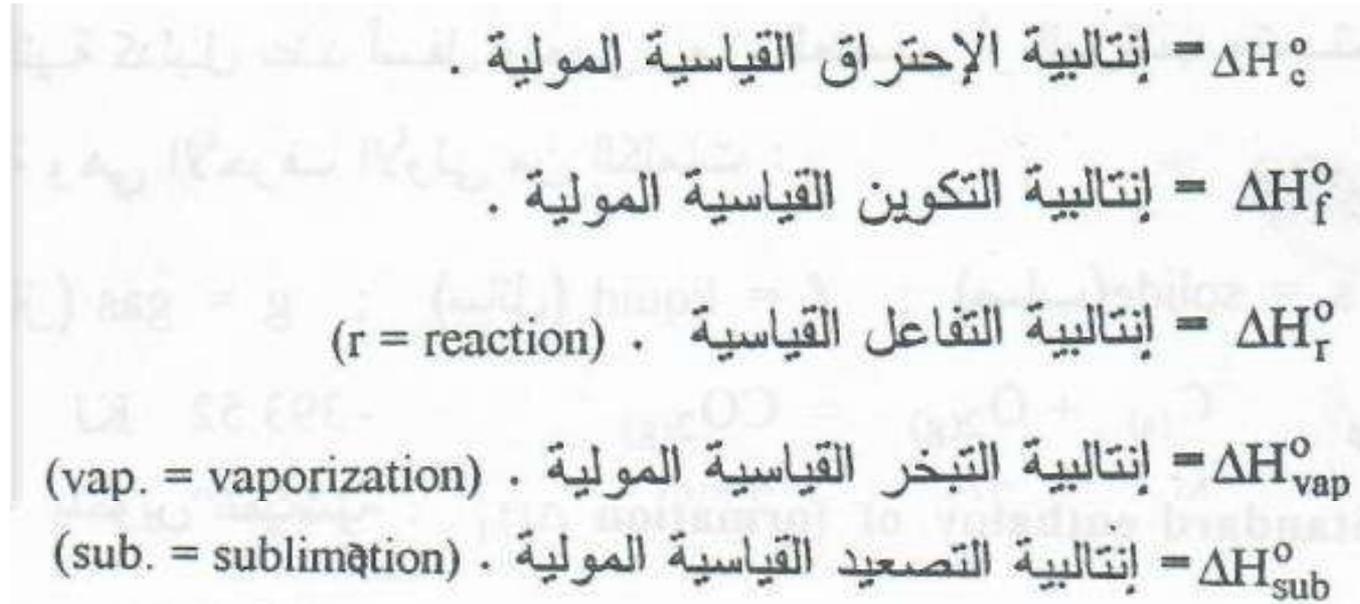
٣-٣- حرارة التفاعل القياسية : Standard Heat of reaction

تتعلق قيمة حرارة التفاعل بالضغط المطبق ودرجة الحرارة، ولكي نستطيع مقارنة حرارات التفاعل مع بعضها فمن الضروري قياسها عند شروط متطابقة (قياسية أو مرجعية standard) ، وقد اعتمدت الشروط القياسية الاتية :

$$P = 1 \text{ atm} \quad ; \quad t = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$$



- وإن رمز الحالة القياسية (0) يوضع أعلى ويمين تابع الحالة ΔH° وتتسب الحالة القياسية إلى (1 مول) من المادة .
- كما ندل بحرف صغير أسفل ويمين التابع للدلالة على مصدر الحرارة (الطاقة) فنقول انتالبية الاحتراق القياسية ΔH_c° أي حرارة التفاعل القياسية عند ضغط ثابت والنااتجة عن عملية احتراق (c= combustion) وتلك الناتجة عن عملية تكوين ΔH_f° (f= formation) وهكذا، و نُذكر بأهم توابع الحالة الترموديناميكية والتي تقاس بوحدة (KJ/mol) .





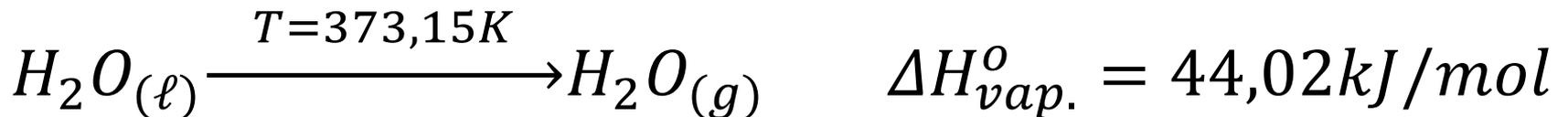
٣-٤ - انتالبية التحولات الطورية :

➤ إنَّ انتالبية التحول الطوري هي كمية الحرارة ($\Delta H = q_p$) التي توافق تحول جزيئة غرامية واحدة من طور إلى آخر وهما في حالة توازن (من سائل إلى بخار أو من صلب إلى سائل وبالعكس ، ويُعد التصعيد أو التسامي حالة خاصة بالتحول الطوري) .

$$\Delta H_{vap}^{\circ} \quad ; \quad \Delta H_{sub}^{\circ} \quad ; \quad \Delta H_{fus}^{\circ}$$

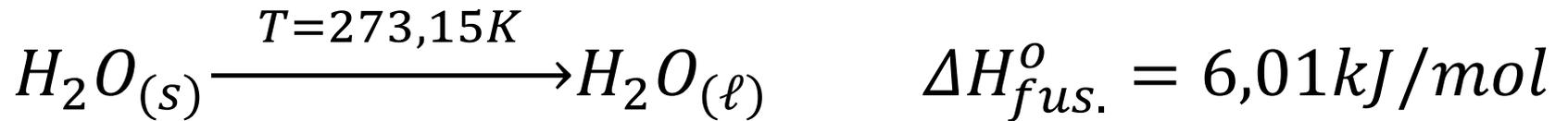
انصهار تصعيد تبخر

١- إننا نرمز لحرارة التبخر (Heat of vaporization) المعيارية عند درجة الغليان (حيث يكون السائل والبخار متوازنان) في الشروط المعيارية من أجل جزيئة غرامية واحدة بالمقدار ΔH_{vap}° ، مثال :





٢- إننا نرمز لحرارة الانصهار (Heat of fusion) المعيارية عند درجة الانصهار (بوجود الطور الصلب والسائل وهما متوازنان) في الشروط المعيارية من أجل جزيئة غرامية واحدة بالمقدار ΔH_{fus}^0 ، مثال :



٣- إننا نرمز لاننتالبية التصعيد (Heat of sublimation) لمادة صلبة بالمقدار ΔH_{sub}^0 وهي كمية الحرارة اللازمة لتحويل جزيء غرامي واحد من مادة صلبة (أو ذرة غرامية) في الحالة المعيارية الى الحالة الغازية دون المرور بالحالة السائلة (بوجود الصلب والغاز وهما متوازنان)، كما يحدث للنفثالين مثلاً وكذلك ثنائي أكسيد الكربون الصلب.



٣-٥- قانون هيس : Hess Law 1840

ينص على ان " كمية الحرارة المرافقة لتفاعل ما هي نفسها سواء تم التفاعل بطريق مباشر أو بطريق غير مباشر وعبر عدة خطوات ". يتوافق هذا القانون مع كون ΔH تابع حالة، ونستفيد من القانون في :
(١) قياس انتالبية تفاعل ما بحساب بسيط دون الحاجة لإجراء تجربة في المختبر.

(٢) قياس انتالبية تفاعل لا يمكن قياسها مخبرياً (انتالبية تكوين أول أكسيد الكربون مثلاً).

وكنتيجة لقانون هيس يمكن قياس توابع الحالة لأي تفاعل بعلاقة بسيطة كما يأتي :

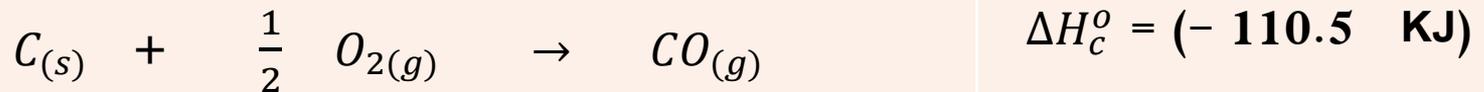
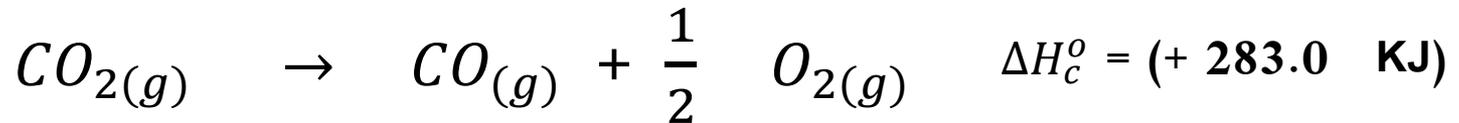
مثال (١) : احسب انتالبية احتراق الكربون لتشكل أول أكسيد الكربون مستفيداً من المعادلات الآتية :



الحل : نقوم بضرب المعادلة الثانية بالعدد (- ١) ، ومن ثم نقوم بجمع

المعادلتين (إن ضرب المعادلة ب -١ يعني أن تصبح المتفاعلات نواتج والنواتج متفاعلات، ولا ننسى تغيير

إشارة الانتالبية)، نجد بعد إعادة كتابتها بعد التعديل :



إذن استطعنا أن نحسب انتالبية احتراق أول أكسيد الكربون ($CO_{(g)}$) وهي تساوي $\Delta H_c^\circ = (-110.5 \text{ KJ})$.



٣-٦- انتالبية التكوين القياسية ΔH_f^0 : Standard enthalpy of formation

هي تغير الانتالبية الموافق لتكوين مول واحد من المركب بدءاً من عناصره الأولية المكونة له في حالتها القياسية، وبما أن انتالبية العناصر لا يمكن قياسها فقد اصطلح على أن تُعد مساوية للصفر (مبدأ القياس تماماً كما نختار سطح البحر مثلاً مبدأً لقياس

الارتفاعات)، وبناء على ما تقدم نعد :

" انتالبية تكوين العناصر مساوية للصفر "

ونذكر من العناصر: Na , H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , Al , $C_{(s)}$

نذكر أن انتالبيات التكوين للكثير من العناصر يمكن الحصول عليها من المراجع المتوفرة في مكتبة الجامعة أو من أي مصدر آخر.

التفاعلات والتحويلات مثل التحويلات الطورية.



٣-٧- تغيرات الانتالبية المعيارية التي توافق التحولات المختلفة

Standard Enthalpy of Formation ΔH_f^0

➤ يهمننا في الكيمياء عادة التغيرات الانتالبية التي توافق مختلف أنواع التفاعلات وتُحسب من أجل موا واحد من المادة موجود في الحالة المعيارية و بدءاً من عناصرها الأولية بنسب ثابتة مأخوذة في الحالة المعيارية أيضاً، ووفق هذا التعريف فإن : انتالبية تكوين العناصر تساوي الصفر عند كل درجات الحرارة .

➤ إن قيم ΔH_f^0 منشورة في جداول ترموديناميكية نجدها في المكتبات و لمواد كثيرة جداً موجودة في المراجع مثل : (NBS) أو

(Selected values of the chemical thermodynamic properties)

➤ ويمكن الاستفادة من انتالبيات التكوين المعيارية لحساب انتالبية التفاعل المعيارية.



نماذج من انتالبيات عدد من المواد الشائعة الاستخدام

Table A.1—(Continued)

Substance	$\Delta_f H^\circ$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_f G^\circ$ kJ mol ⁻¹	S° J K ⁻¹ mol ⁻¹	C_p° J K ⁻¹ mol ⁻¹
I ₂ (g)	62.438	19.327	260.69	36.90
HI(g)	26.48	1.70	206.594	29.158
S(rhombic)	0	0	31.80	22.64
S(monoclinic)	0.33			
S(g)	278.805	238.250	167.821	23.673
S ₂ (g)	128.37	79.30	228.18	32.47
S ²⁻ (ao)	33.1	85.8	-14.6	
SO ₂ (g)	-296.830	-300.194	248.22	39.87
SO ₃ (g)	-395.72	-371.06	256.76	50.67
SO ₄ ²⁻ (ao)	-909.27	-744.53	2.01	-293
HS ⁻ (ao)	-17.6	12.08	62.8	
H ₂ S(g)	-20.63	-33.56	205.79	34.23
H ₂ SO ₄ (l)	-813.989	-690.003	156.904	138.91
H ₂ SO ₄ (ao)	-909.27	-744.53	20.1	-293
N(g)	472.704	455.563	153.298	20.786
N ₂ (g)	0	0	191.61	29.125
NO(g)	90.25	86.57	210.761	29.844
NO ₂ (g)	33.18	51.31	240.06	37.20
NO ₃ ⁻ (ao)	-205.0	-108.74	146.4	-86.6
N ₂ O(g)	82.05	104.20	219.85	38.45
N ₂ O ₄ (l)	-19.50	97.54	209.2	142.7
N ₂ O ₄ (g)	9.16	97.89	304.29	77.28
NH ₃ (g)	-46.11	-16.45	192.45	35.06
NH ₃ (ao)	-80.29	-26.50	111.3	
NH ₄ ⁺ (ao)	-132.51	-79.31	113.4	79.9
HNO ₃ (l)	-174.10	-80.71	155.60	109.87
HNO ₃ (ai)	-207.36	-111.25	146.4	-86.6
NH ₄ OH(ao)	-366.121	-263.65	181.2	
P(cr, white)	0	0	41.09	23.840
P(g)	314.64	278.25	163.193	20.786
P ₂ (g)	144.3	103.7	218.129	32.05
P ₄ (g)	58.91	24.44	279.98	67.15
PCl ₃ (g)	-287.0	-267.8	311.78	71.84
PCl ₅ (g)	-374.9	-305.0	364.58	112.8
C(graphite)	0	0	5.74	8.527
C(diamond)	1.895	2.900	2.377	6.113
C(g)	716.682	671.257	158.096	20.838
C ₂ (g)	0	-0.0330	144.960	29.196
CO(g)	-110.525	-137.168	197.674	29.116
CO ₂ (g)	-393.509	-394.359	213.74	37.11
CO ₂ (ao)	-413.80	-385.98	117.6	
CO ₃ ²⁻ (ao)	-677.14	-527.81	-56.9	
CH(g)	595.8			
CH ₂ (g)	392.0			
CH ₃ (g)	138.9			
CH ₄ (g)	-74.81	-50.72	186.264	35.309
C ₂ H ₂ (g)	226.73	209.20	200.94	43.93
C ₂ H ₄ (g)	52.26	68.15	219.56	43.56
C ₂ H ₆ (g)	-84.68	-32.82	229.60	52.63
HCO ₃ ⁻ (ao)	-691.99	-586.77	91.2	



Enthalpy of reaction : ΔH_r^o كيف نحسب انتالبية التفاعل ٣-٨-
➤ ليكن لدينا التفاعل الآتي :



$$\Delta H_r^o = \sum \gamma_i \Delta H_f^o(\text{prod.}) - \sum \gamma_i \Delta H_f^o(\text{react.}) \dots\dots (3)$$

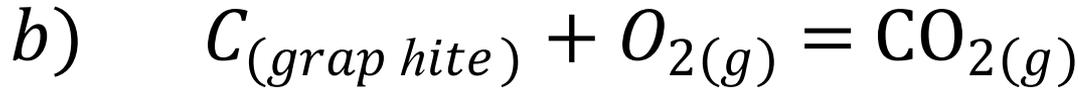
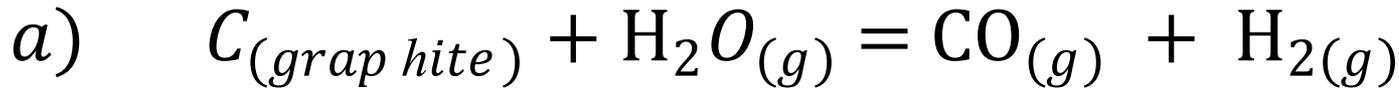
حيث $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$ هي أمثال الموازنة المادية في المعادلة الكيميائية الموزونة وتعد γ موجبة للنواتج وسالبة للمتفاعلات.

➤ إن تغير الانتالبية المعيارية للتفاعل السابق يحسب من العلاقة الآتية باستخدام انتالبيات التكوين المعيارية للمواد المتفاعلة والناتجة وفق الآتي:

$$\Delta H_r^o = \sum_{i=1}^N v_i \cdot \Delta H_i^o$$



مثال (٢): عند تفاعل الفحم المتوهج مع بخار الماء يمتص التفاعل حرارة .
حدد حرارة التفاعل $\Delta H(500K)$ لكلا التفاعلين الآتيين:



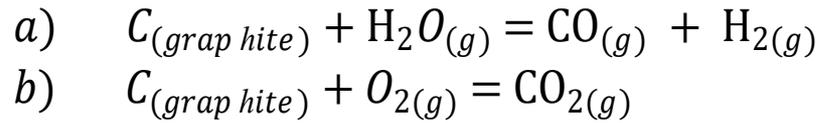
ثم بين كم مول من الكربون C يلزم لإنتاج ١ مول من H_2 .
الحل :

يجب أن نستخرج من الجداول الترموديناميكية المعطيات اللازمة وهي:

$$\Delta H_f^\circ CO_{(g)} (500 K) = -110,022 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ H_2O_{(g)} (500 K) = -243,831 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ CO_{2(g)} (500 K) = -393,677 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_r^o(500 K) = \sum \gamma_i \Delta H_f^o(500 K)(\text{prod.}) - \sum \gamma_i \Delta H_f^o(500 K)(\text{react.})$$

من أجل التفاعل a نجد :

$$\Delta H_r^o(500 K) = (-110,022 + 0) - (-243,831 + 0) = 133,599 \text{ kJ/mol}$$

ومن أجل التفاعل b نجد :

$$\Delta H_r^o(500K) = (-393,677 \text{ kJ/mol}) - (0 + 0) = -393.677 \text{ KJ/mol}$$

وهكذا فإن: كل 393.677 KJ يلزم لإنتاجها 1 مول من C

وكل 133.599 KJ يلزم لإنتاجها x مول من C

$$x = \frac{133.599 \text{ KJ}}{393.677 \text{ KJ}} = 0.339$$

إذن يلزم (0.339) مول من الكربون لتحترق وتزود التفاعل (a) بالحرارة اللازمة ، فيكون عدد المولات من الكربون اللازم لإنتاج 1 مول من الهيدروجين هو :

$$(1.0 + 0.339 = 1,339)$$



٣-٩- حساب انتالبية الاحتراق المعيارية : ΔH_c°

- هي تغير الانتالبية الموافق للاحتراق الكامل (تفاعل أكسدة تام) لجزيء غرامي واحد من المادة بحيث تكون المواد الأولية و النواتج في الشروط المعيارية ، وتُدعى بحرارة الاحتراق .
- تقاس بواسطة القنبلة المسعرية للمواد السائلة والصلبة ، أما للغازات فتقاس باستخدام مسعر خاص بالغازات.
- إن مثل هذه القيم منشورة في الجداول الترموديناميكية وللكتير من المواد المعروفة.
- لاحظ أن حرارة الاحتراق ليست إلا تغير الانتالبية الذي يوافق تفاعل الأكسدة أي أن حرارة الاحتراق حالة خاصة من حرارة التفاعل بشكل عام.
- إن حرارة إحتراق الفحم إلى ثنائي أكسيد الكربون هي نفسها انتالبية تكوين ثنائي أكسيد الكربون بدءاً من عناصره الأولية ومن هنا نرى أنه من الممكن الربط بين حرارة الاحتراق وحرارة التكوين ($\Delta H_f^\circ = -393,509 \text{ kJ/mol}$)



٣-١٠- حساب حرارة احتراق مادة ما بمعرفة انتالبيات التكوين :

➤ تنتج حرارة الاحتراق عن حرق المادة بالأكسجين وهو تفاعل كيميائي، لذلك تتطابق هنا قيمتي حرارة الاحتراق وحرارة التفاعل ($\Delta H_r^\circ = \Delta H_c^\circ$) ولذلك نحسب ΔH_c° باستخدام المعادلة السابقة ومن انتالبيات التكوين للمواد المشاركة في التفاعل.

مثال (٣) :

لدى احتراق (172 g) من الهكسان العادي السائل $(C_6H_{14})_l$ بزيادة من الأكسجين يتكون غاز ثنائي أكسيد الكربون $CO_2(g)$ والماء السائل $H_2O(l)$ وتتطلق كمية من الحرارة مقدارها (8326 KJ) عند الشروط القياسية. والمطلوب :



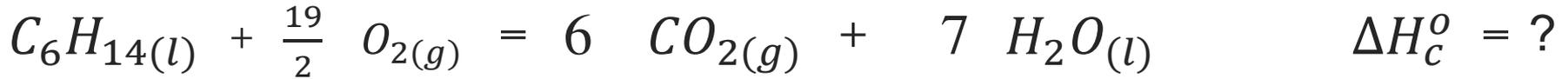
١- اكتب معادلة التفاعل الموزونة.

٢- أحسب الانتالبية القياسية لتكوين الهكسان العادي السائل $\Delta H_f^\circ (C_6H_{14})_l$

إذا علمت أن (نحصل على هذه القيم من الجداول المنشورة):

$$\Delta H_f^\circ (H_2O_{(l)}) = -285.83 \text{ KJ} \quad ; \quad \Delta H_f^\circ (CO_{2(g)}) = -393.5 \text{ KJ}$$

الحل : نكتب معادلة الاحتراق ونقوم بموازنتها :



يجب أن ننتبه هنا إلى أن كمية الحرارة المنطلقة عن التفاعل هي من أجل

(172 g) ولذلك يجب حساب هذه الكمية من أجل مول واحد من الهكسان ،

وفق الآتي :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{172}{86} = 2 \text{ mol}$$



$$x = \frac{-8326}{2} = -4163 \text{ KJ}$$

$$\Delta H_r^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \Delta H_i^0$$

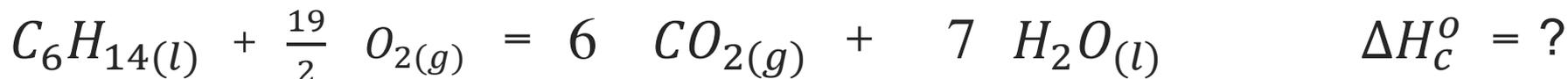
$$\Delta H_c^0 = [6 \Delta H_f^0(CO_2)_{(g)} + 7 \Delta H_f^0(H_2O)_{(l)}]_{prod.} - [\Delta H_f^0(C_6H_{14})_{(l)} + \frac{19}{2} \Delta H_f^0(O_2)_{(g)}]_{react.}$$

$$-4163 = [6x(-393.5) + 7x(-285.83)]_{prod.} - [\Delta H_f^0(C_6H_{14})_{(l)} + 0]_{react.}$$

$$= -2361 - 2000 - \Delta H_f^0(C_6H_{14})_{(l)}$$

$$\Delta H_f^0(C_6H_{14})_{(l)} = -198.81 \text{ KJ/mol}$$

تذكر معادلة التفاعل الآتية





ملاحظات :

- إذا تم التفاعل في القنبلة المسعرية المغلقة فلا يوجد عمل ميكانيكي (PV) ويمكن أن نكتب القانون الأول $\Delta U = q_v$ فنحصل على تغير الطاقة الداخلية للتفاعل.
- عندما يتم التفاعل عند ضغط ثابت يكون $\Delta H = q_p$.
- يهتم العاملون في حقل الكيمياء بحساب قيم ΔH أكثر من ΔU لأن معظم التفاعلات الكيميائية تتم عند ضغط ثابت غالباً هو الضغط الجوي العادي.
- إذا قيست ΔU بواسطة القنبلة المسعرية فإنه يمكن حساب ΔH بالاستفادة من العلاقة $(H = U + PV)$.
- إذا حوى التفاعل مواد غازية (مثالية) إضافة إلى مواد سائلة أو صلبة ، وبما ان تغير حجم المواد الصلبة والسائلة صغير بالمقارنة مع حجم الغازات فيمكن إهماله ، كما يمكن البرهان ببساطة على أن :

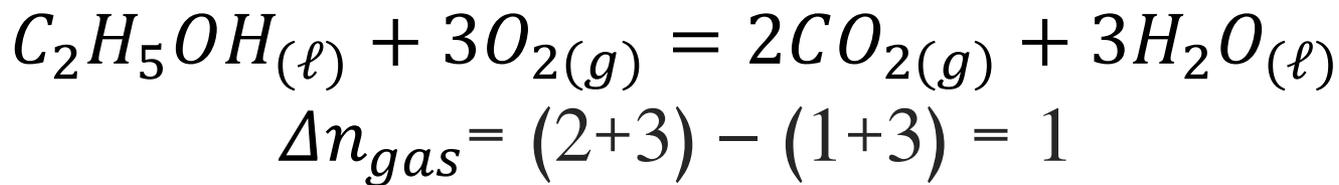


$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{gas} \cdot RT \quad (3.11)$$

حيث Δn_{gas} هي تغير عدد المولات للمواد الغازية فقط المشاركة في التفاعل، ونحسبها كما يأتي :

$$\Delta n_{gas} = \sum n_{(products)} - \sum n_{(reactants)}$$

مثال (٤) : ينتج عن احتراق الغول الاثيلي $C_2H_5OH_{(l)}$ في حجم ثابت حرارة مقدارها (1364.34 KJ/mol) عند الدرجة (25 °C) .
ما قيمة ΔH_c^0 لتفاعل الاحتراق الآتي :





الحل :

$$\Delta H_c^0 = \Delta U_c^0 + \Delta n_{gas} \cdot RT$$

$$= -1364,34 \text{ kJ/mol} + (+1)(8,314 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \text{K})(298,15\text{K})$$

$$= -1361,86 \text{ kJ/mol}$$

وهذه هي كمية الحرارة التي يمكن أن تنتشر بعد احتراق الغول الايتيلي عند ضغط ثابت والدرجة (25 °C).

- تستخدم حرارة الاحتراق لحساب معطيات ترموديناميكية أخرى ولها أيضاً أهمية عملية ونظرية.
- مثلاً إن من يشتري الفحم يهمله جداً معرفة كمية الحرارة التي تنتشر بعد احتراق طن واحد من المادة .
- وإن طبيب التغذية يهمله معرفة عدد الحريرات التي تنتج عن احتراق المواد الغذائية المختلفة .



٣-١١- انتالبية تفكك الرابطة : $\Delta H_D^0 = ?$ (Bond Dissociation)

➤ هي تغير الانتالبية المعيارية المرافق لتفكك رابطة (A-B) في مول واحد من المادة بحيث ينتج عنه تشكل ذرات غازية في الشروط المعيارية.

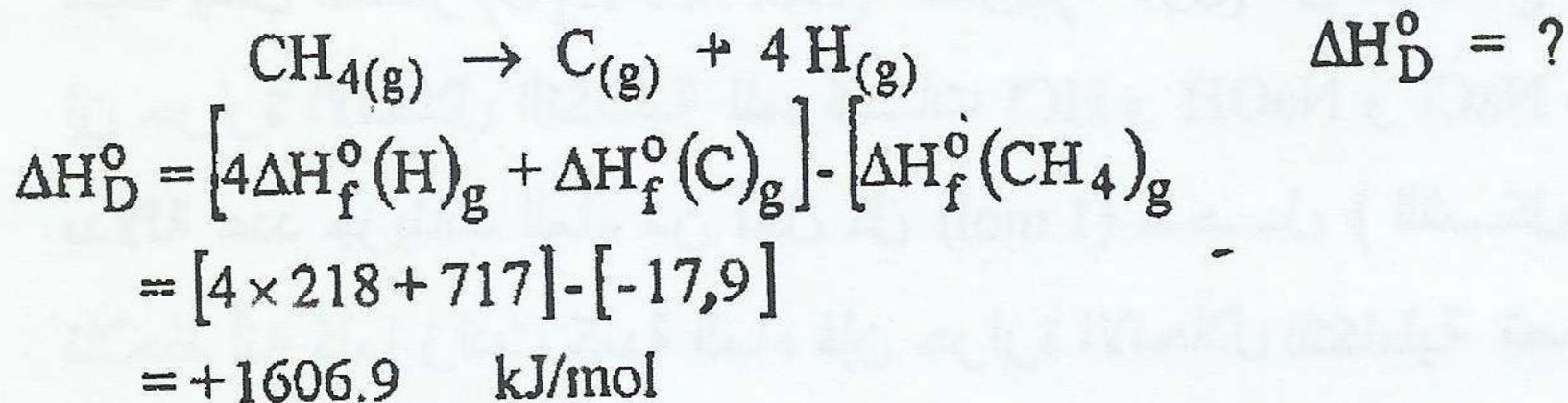


➤ وتكون الطاقة اللازمة لشطر (او فصم) الرابطة هي نفسها الطاقة المتحررة عند تشكل رابطة في الشروط نفسها مع تغير اشارتها.

➤ في المركبات التي تحوي أكثر من رابطة واحدة فإن لكل رابطة طاقة خاصة بها ولذلك نلجأ أحياناً الى حسابة الطاقة الوسطية.

مثال (٥):

احسب القيمة الوسطية لطاقة تفكك الرابطة في جزئ الميثان واستعن بالجداول الترموديناميكية المنشورة للحصول على انتالبيات تكوين المواد المساهمة في هذا التفاعل.



وسطية $\Delta H_{\text{D}}^{\circ}(\text{CH}_4)_{\text{g}} = \frac{1606,9}{4} \approx 402 \quad \text{kJ/mol}$



الجدول (٣-٣) : انتالبيات تفكك الروابط الكيميائية $\Delta H_D^{\circ}(A-B)$, kJ/mol عند الدرجة (298,15 K)

جزيئات ثنائية الذرة				جزيئات متعددة الذرات			
H-H	436	O=O	497	H-CH ₃	435	CH ₃ -OH	377
O-H	428	C=O	1074	H-NH ₂	431	CH ₃ -Cl	452
F-H	565	N≡N	945	H-OH	492	CH ₃ -Br	293
Cl-H	431	F-F	155	H-C ₆ H ₅	469	CH ₃ -I	234
Br-H	366	Cl-Cl	242	H ₃ C-CH ₃	368	O=CO	531
I-H	299	Br-Br	193	H ₂ C=CH ₂	699	HO-OH	213
		I-I	151	HC≡CH	962	O ₂ N-NO ₂	57

Source: *Handbook of chemistry and physics*, Chemical Rubber Co.; G. W. C. Kaye and T. H. Laby. *Tables of physical and chemical constants*, Longmans.



٣-٢-١ - حساب تغيرات الانتالبية في تفاعلات المحاليل :

يترافق ذوبان أو انحلال مادة ما في مذيب بانتشار أو امتصاص حرارة وهي تعتمد على التركيز النهائي.

١- حرارة الانحلال الكلية : Integral Heat of solution

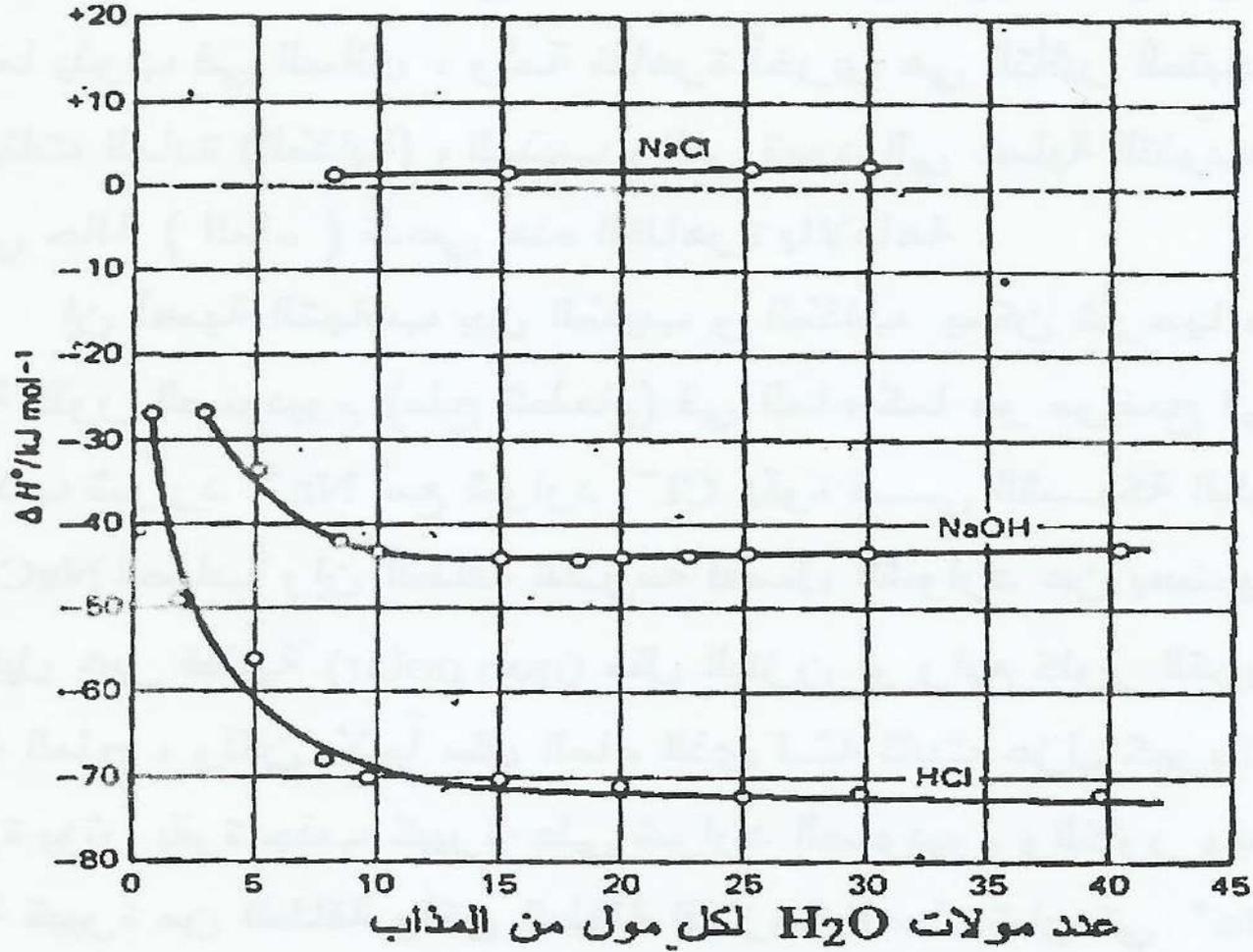
➤ هي حرارة الانحلال الناتجة عن انحلال (١ مول) من المذاب في n مول من المذيب.

➤ يمكن تمثيل عملية انحلال حمض كلور الماء الغازي بالمعادلة الآتية:



حيث يمثل المقدار ($HCl \text{ in } 5 H_2O$) محلول (١ مول) من HCl في 5 مول من الماء H_2O .

➤ إن حرارة الانحلال الكلية للمركبات HCl و $NaOH$ و $NaCl$ مثلت بيانياً بدلالة عدد جزيئات الماء من أجل كل (١ مول) منحل (الشكل ٣-٢) وفيه نلاحظ أنه كلما زادت كمية الماء فإن حرارة الانحلال الكلية تصل الى قيمة شبه ثابتة .



الشكل (٣-٢) : حرارة الانحلال الكلية عند الدرجة (٢٥ م ٥) .



٣-١٣ - حساب حرارة التمديد الكلية : Integral heat of dilution

- هي الحرارة المرافقة لعملية تمديد كمية من محلول ذو تركيز مولالي m_1 يحوي (١ مول) من المذاب بإضافة مذيب نقي لتجعل التركيز المولالي m_2 .
- إن حرارة الانحلال الكلية و حرارة التمديد الكلية و حرارة التفاعل في المحلول ، يُمكن حسابها من القيم المنشورة في الجداول لحرارة التكوين في المحاليل (أنظر الملحق) .
- تُهمل حرارة تكوين الماء في الحسابات إذا كان الماء يدخل ويخرج بنفس العدد من المولات في طرفي المعادلة الموزونة كما و تستخدم حرارة تكوين الماء النقي لأجل الماء في المحاليل المائية .



مثال (٦):

احسب $\Delta H^\circ(298K)$ لأجل التفاعل الآتي :



$$\begin{aligned}\Delta H^\circ(298K) &= (-406,923 - 285,830) - (-165,925 - 469,646) \\ &= -57,182 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

٣-١٤- حساب انتالبية تكوين الشوارد:

➤ لقد تبين أن حرارة تفاعل المحاليل الممددة للأسس القوية مثل $NaOH$ ، KOH ، مع الحموض القوية مثل HCl ، HNO_3 ، مستقلة عن طبيعة الحمض أو الأساس .

➤ وإن حرارة التفاعل في هذه الحالة ناتجة أصلاً عن التشرذم التام للحموض والأسس القوية و الملح الناتج عن عملية التعديل.



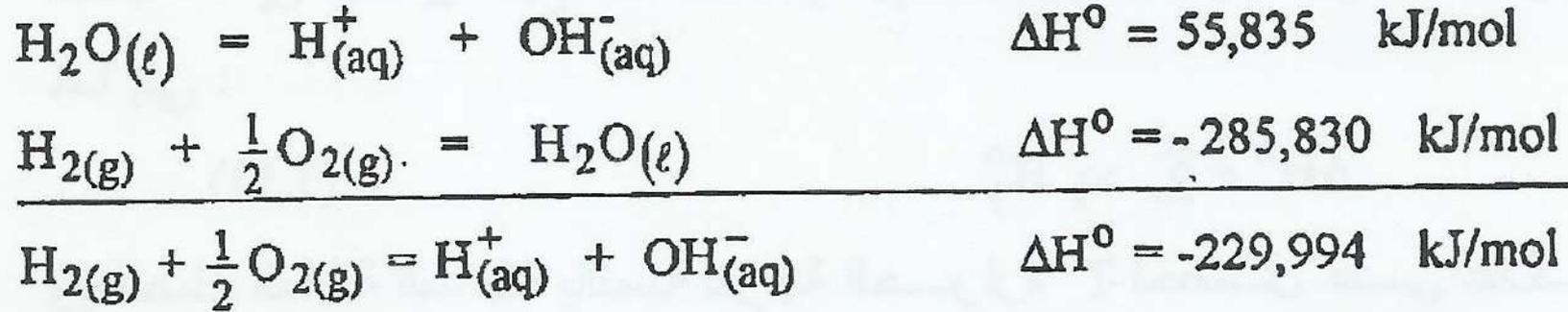
➤ ، ولذلك فإنه عند إضافة محلول ممدد من حمض قوي إلى محلول ممدد من أساس قوي فإن التفاعل الوحيد هو الآتي مهما كان نوع الحمض القوي أو الأساس القوي المستخدم :



➤ عند تعديل حمض ضعيف مع اساس ضعيف فإن حرارة التعديل تكون أقل بسبب امتصاص الحرارة في تشرذ الحمض أو الأساس الضعيف.

➤ إن الخصائص الحرارية للشوارد في المحاليل الممددة للكهرليات القوية تكون مستقلة عن نوع الشوارد المرافقة ، و إنه من المناسب استخدام انتالبيات التكوين للشوارد المنفردة .

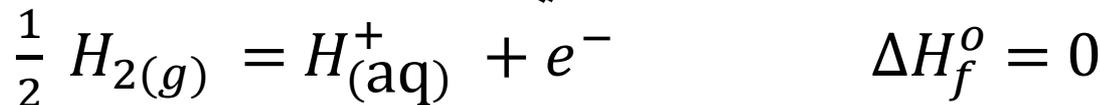
➤ إن مجموع إنتالبيات التكوين لشاردة H^{+} و OH^{-} يمكن حسابه من :



➤ لا يمكن حساب انتالبية كل شاردة H^+ أو OH^- لوحدها ولكي نستطيع حساب قيمة انتالبية كل شاردة لوحدها و جدولة هذه القيم لجميع الشوارد فإنه من الضروري اعتماد اصطلاح معياري وهو أن انتالبية تكوين شاردة الهيدروجين تساوي الصفر أي أن :

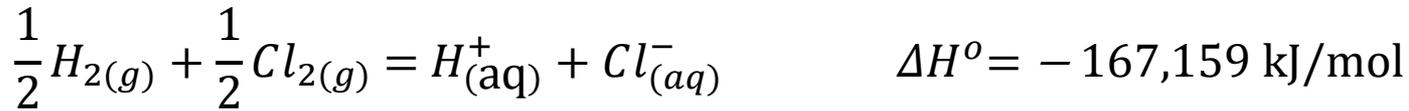


➤ وينطلق هذا الاصطلاح من أن السعة الحرارية لشاردة الهيدروجين تساوي الصفر، ونعبر عن ذلك كما يأتي :





تطبيق : يمكن استناداً إلى ما سبق حساب انتالبيات التكوين للشوارد الأخرى من الكهروليئات القوية . فمن انتالبية تكوين $HCl_{(ai)}$ يمكن حساب انتالبية التكوين للشاردة $Cl_{(aq)}^-$.





٣-١٥- حساب تغيرات الانتالبية بدلالة درجة الحرارة:

Dependance of enthalpy change on temperature

- تكلمنا حتى الآن عن تغير الانتالبية المعيارية لتفاعل ما عند (298.15 K) ولكي نحسب تغير الانتالبية المعيارية عند درجات حرارة غير الدرجة المعيارية فإنه من الضروري معرفة السعة الحرارية سواء لمادة نقية أو لمزيج مواد متفاعلة . إن الانتالبية تابع حالة لذلك فإنه بإمكاننا ايجاد تابعيتها لدرجة الحرارة كما يأتي :
- وبمفاضلة العلاقة السابقة بالنسبة لدرجة الحرارة T نحصل على علاقة كيرشوف الشهيرة :

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_P = \sum v_i \left(\frac{\partial H_i}{\partial T}\right)_P$$
$$= \sum v_i C_{pi}^o = \Delta C_p^o$$



وبالتكامل بين $(\Delta H_1^0, T_1)$ و $(\Delta H_2^0, T_2)$ نحصل على :

$$\int_{\Delta H_1^0}^{\Delta H_2^0} d(\Delta H) = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^0 \cdot dT$$

$$\Delta H_2^0 = \Delta H_1^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^0 \cdot dT$$

➤ إذا افترضنا أن ΔC_p^0 لا تتغير كثيراً بتغير درجة الحرارة، أي أنه يمكن ان نعد أن ΔC_p^0 ثابتة تقريباً ضمن المجال الحراري المدروس (T_2, T_1) فيمكن كتابة المعادلة السابقة بالشكل :

$$\Delta H_2^0 = \Delta H_1^0 + \Delta C_p^0 (T_2 - T_1)$$

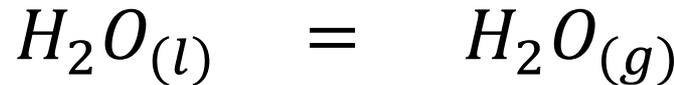


مثال (٧) :

ما تغير الانتالبية الموافق لتبخر (١ مول) من الماء السائل عند الدرجة (0 °C) .

الحل :

نستعين بالجدول (١) في الملحق، ونفترض أن C_p ثابتة ضمن مجال درجة الحرارة المدروس (0,25 °C) فنجد :



$$\Delta H^{\circ}(298) = -241.818 - (-285.830) = +44.01 \text{ Kj/mol}$$

$$T_2 = 273 \quad ; \quad T_1 = 298$$

$$\Delta H_2^{\circ} = \Delta H_1^{\circ} + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H^{\circ}(273) = \Delta H^{\circ}(298) + [C_p(H_2O, g) - C_p(H_2O_{(l)})]. [273 - 298]$$

$$= 44.011 + (33.577 - 75.291).(-25)$$

$$= 42.970 \quad \text{Kj/mol}$$



➤ إذا توفرت معلومات عن تابعة السعات الحرارية لدرجة الحرارة في مزيج متفاعل وللمتفاعلات والنواتج فيمكن حساب تغير الانتالبية عند درجة حرارة أخرى غير المعيارية وبدقة وفق الطريقة التالية :

$$\Delta C_{p,r}^0 = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2$$

$$\Delta a = \sum v_i \cdot a_i; \quad \Delta b = \sum v_i \cdot b_i \quad ; \Delta c = \sum v_i \cdot c_i$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T [\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2] \cdot dT$$

$$\Delta H_T^0$$

$$= \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} (T^3 - 298^3)$$



➤ تعطي بعض الجداول المنشورة في المراجع قيم انتالبيات التكوين عند سلسلة من درجات الحرارة ويمكن استخدام هذه القيم مباشرة لحساب الانتالبية عند الدرجة المرغوبة في حال توفرها ، كما تعطي بعض الجداول الترموديناميكة قيماً مثل $(H_T^0 - H_{298}^0)$ ويمكن استخدامها لحساب تغير انتالبية التفاعل او التحولات الطورية بالاستفادة من العلاقة الآتية :

$$H_T^0 - H_{298}^0 = \int_{298}^T C_p^0 \cdot dT$$

وفي حال وجود تحول طوري خلال الانتقال من الدرجة 298 الى T فيضاف يمين المعادلة انتالبية التحول الطوري.

شكراً لانتصاتكم