كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء فيزيائية١

المحاضرة : **الثالثة** /نظري/د. سمير معروف

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

2026

١١

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

الفصل الثاني

الكيمياء الحرارية

Thermo chemistry

Introduction مقدمة :*2-1*

تترافق التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية للجمل الترموديناميكية، بتغير في كمية الحرارة، وتعتبر الكيمياء الحرارية هي التطبيق الخاص للقانون الأول في الترموديناميك على دراسة التفاعلات الكيميائية. تهتم الكيمياء الحرارية بدراسة الأثر الحراري المرافق للتفاعل الكيميائي، أي تهتم بقياس وحساب كمية الحرارة الممتصة أو الناتجة في التفاعلات الكيميائية. فضلا عن ذلك تعطي الكيمياء الحرارية معلومات يمكن بواسطتها تحديد الطاقة النسبية وإنتالبية المركبات وهذه تسمح بدورها بدراسة الروابط الكيميائية وتزودنا بالبيانات الضرورية للدراسات الترموديناميكية للتوازن الكيميائي.

يعتمد موضوع الكيمياء الحرارية على مبدأ انحفاظ الطاقة، حيث يمكن للطاقة الكلية لنواتج التفاعل أن تختلف عن الطاقة الكلية للمواد المتفاعلة، وبالتالي فيكون التفاعل إما ماصا للحرارة إذا اكتسب كمية من هذه الحرارة أو يكون ناشرا للحرارة إذا أطلق كمية معينة من الحرارة.

عندما يحدث التفاعل الكيميائي ويترافق بتغير في الحجم كما في حالة الغازات، فإن تغير الحرارة يتعلق فيما إذا كان التفاعل يتم تحت ضغط ثابت أو حجم ثابت، ولذلك يجب دوما تحديد هذين الشرطين كي تكون كمية الحرارة محددة تماما، أي تكون مستقلة عن الطريق الذي يسلكه التفاعل.

وبما أن معظم التفاعلات تحدث بصورة عامة تحت ضغط ثابت (الضغط الجوي) فيتم التعبير عن التحول الحراري باستخدام المقدار q_p الذي يساوي إلى تغير

الإنتالبية ΔH ، ويدعى بحرارة التفاعل، ويمكن أن نحصل على كمية الحرارة تحت حجم ثابت q_1 المساوية للمقدار ΔU من خلال معرفة ΔH.

تعالج الكيمياء الحرارية ما ينشر أو يمتص من الحرارة خلال حدوث التفاعل الكيميائي أو حدوث التغير الطوري، فإذا ارتفعت درجة الحرارة لدى حدوث التفاعل (تفاعل ناشر للحرارة) في جملة معزولة ما فلا بد من تدفق الحرارة إلى الوسط المحيط وذلك كي تعود الجملة إلى درجة حرارتها الابتدائية. أما إذا انخفضت درجة الحرارة لدى حدوث التفاعل (تفاعل ماص للحرارة) في جملة معزولة ما، فلا بد من تدفق الحرارة من الوسط الخارجي إلى الجملة كي تعود الجملة إلى درجة حرارتها الابتدائية إذا لم تكن معزولة.

يحتاج الربط بين الحرارة الممتصة أو المنتشرة وبين التفاعل الكيميائي إلى معرفة التحول الكيميائي الحاصل وإلى تحديد قيمة هذا التحول، ومن الأسهل في ترموديناميك التفاعلات الكيميائية تمثيل هذه التفاعلات بالعلاقة العامة الآتية:

$$\sum_{i}^{N} \nu_i A_i = 0 \qquad (1\text{-}2)$$

حيث ν_i الأمثال الستكيومترية، A_i الصيغ الجزيئية للمواد التي عددها N المتضمنة في التفاعل. تكون الأعداد الستكيومترية عديمة الأبعاد وتعتبر هذه الأعداد موجبة من أجل نواتج التفاعل وسالبة من أجل المواد الداخلة في التفاعل، فمثلا يكتب التفاعل

$$H_2 + 1/2O_2 = H_2O$$

وفق هذه الطريقة بالشكل:

$$-1H_2 - 1/2O_2 + 1H_2O = 0 \qquad (2\text{-}2)$$

ويجعل هذا الاصطلاح كتابة المعادلات الترموديناميكية أكثر سهولة.

أما مقدار التفاعل الحاصل في كل حين فيعبر عنه بمصطلح مدى التفاعل (*extent of reaction*) والذي يعرف بالعلاقة:

تكتب معادلة التفاعل الكيميائي في الكيمياء الحرارية بشكل محدد، حيث تكتب مكونات التفاعل (المواد المتفاعلة والناتجة)، وتوضع الأمثال الستكيومترية قبل الرمز الكيميائي، ويوضع دليل صغير تحت الرمز الكيميائي وإلى اليمين يحدد الحالة الطورية لكل مركب من مكونات التفاعل، ومن ثم تكتب قيمة حرارة التفاعل ΔH على يمين التفاعل مقدرة بواحدات الطاقة ($k.cal$ أو $k.J$) ونوضح ذلك بالمعادلة العامة الآتية:

$$aA_{(S)} + bB_{(L)} = cC_{(aq)} + dD_{(g)} \qquad \Delta H = ...$$

حيث d,c,b,a تشير إلى الأمثال الستكيومترية، وتشير الرموز aq,g,l,s إلى الحالات الطورية للمادة وهي الصلبة والسائلة والغازية والمائية على الترتيب.

مثال (1):

$$C_{(S)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -94.03\ k.cal$$

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} = 2HI_{(g)} \qquad \Delta H = 11.90\ k.cal$$

$$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} = NaCl_{(aq)} \qquad \Delta H = -13.7\ k.cal$$

2-2: قوانين الكيمياء الحرارية:

The Laws of Thermochemistry

يتم حساب حرارة التفاعل اعتمادا على القانون الأول في الترموديناميك، أي مبدأ انحفاظ الطاقة، وذلك باستخدام قانونين أساسيين:

1-2-2 : قانون لافوازيه- لابلاس:

صاغ كل من لافوازيه ولابلاس *(1780)* القانون الأول في الكيمياء الحرارية والذي ينص على أن: كمية الحرارة اللازمة لتفكيك مركب ما إلى عناصره الأساسية تساوي كمية الحرارة اللازمة لتشكيل هذا المركب انطلاقا من عناصره الأساسية ولكن بإشارة معاكسة، أو بتعبير آخر: حرارة تفكك مركب تساوي بالقيمة المطلقة حرارة تشكله وتعاكسها بالإشارة.

يستخدم هذا القانون من أجل جميع التفاعلات المباشرة والعكوسة، وتكون بالتالي كمية الحرارة المرافقة لاتجاهي التفاعل هي نفسها ولكن بإشارة معاكسة.

مثال(2):

تساوي كمية الحرارة المرافقة لتشكل ثاني أوكسيد الكربون القيمة $-7.63k.cal$

$$C_{(S)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -67.63\ k.cal$$

وتكون حرارة تفككه تساوي القيمة السابقة نفسها ولكن بإشارة معاكسة:

$$CO_{2(g)} = C_{(S)} + O_{2(g)} \qquad \Delta H = 67.63\ k.cal$$

2-2-2: قانون هيس *Hess's law*

استنتج هيس *(1840)* القانون الثاني في الكيمياء الحرارية، وهو يعتبر نتيجة حتمية للقانون الأول في الترموديناميك، وينص على ما يلي: تكون كمية الحرارة المرافقة لتفاعل كيميائي في شروط معينة هي نفسها سواء تم التفاعل على مرحلة واحدة أو على عدة مراحل في أثناء انتقاله من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية، أي أن الأثر الحراري للتفاعل الكيميائي يعتمد فقط على الحالتين الابتدائية والنهائية، ولا يتعلق بالطريق الذي يسلكه التفاعل.

يمكن التعبير عن قانون هيس بشكل آخر: تساوي كمية الحرارة المرافقة للتفاعل الكيميائي في شروط معينة إلى المجموع الجبري لكميات الحرارة المرافقة لجميع المراحل المؤدية إلى المكونات النهائية للتفاعل ابتداء من مكوناته الابتدائية في الشروط نفسها.

يستفاد من قانون هيس كثيرا في الحسابات الكيميائية وخاصة في تعيين الحرارة المرافقة للتفاعل الكيميائي والتي لا يمكن أو من الصعب حسابها بشكل مباشر وذلك بالاعتماد على التفاعلات غير المباشرة، والتي يكون الأثر الحراري المرافق لها معلوما.

5-2: العلاقة بين تغير الطاقة الداخلية وتغير الإنتالبية:

Relation Between ΔU and ΔH

تعطي القياسات العملية لحرارة تفاعل كيميائي إما التغير في الطاقة الداخلية (وذلك إذا حدث التفاعل تحت حجم ثابت أي $\Delta U = q_v$ كما في حالة التفاعلات في القنبلة المسعرية)، أو التغير في الإنتالبية (وذلك إذا حدث التفاعل تحت ضغط ثابت أي $\Delta H = q_p$)، ولكن يمكن دوما استخدام أحدهما لحساب الآخر. نلاحظ من تعريف الإنتالبية $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ أن الفرق بين ΔH و ΔU يعتمد على التغير في الحجم المرافق لحدوث التفاعل، وفي حالة كون جميع المواد الناتجة عن التفاعل والداخلة فيه مواد سائلة أو صلبة، يكون التغير في الحجم مهملا (حجم مول واحد من مادة صلبة نموذجية لا يتعدى $0.1L$ وأكبر تغير في الحجم يكون $0.01\ L$ وعند الضغط النظامي $(1atm = 101325\ Nm^{-2})$ يكون:

$$\Delta(PV) = P\Delta V = 101325(0.01\times10^{-3}) = 1J$$

أي أن تغير الإنتالبية يكون أصغر أو أكبر من ΔU بمقدار $1J$ وهذا يكون مهملا مقارنة مع أخطاء التجربة أثناء القياس، ولذلك يمكن اعتبارهما متساويين بالقيمة ضمن خطأ التجربة.

أما إذا تضمن التفاعل مواد غازية، فتكون قيمة $\Delta(PV)$ كبيرة، ويصبح الفرق بين ΔH و ΔU ملحوظا. بما أن التفاعلات التي تحدث في القنبلة المسعرية لا تكون تحت ضغط ثابت، لذلك تكون الطاقة الداخلية للنواتج وللمواد المتفاعلة عمليا مستقلة عن الضغط، وبفرض أن التغير الحادث في عدد المولات الغازية Δn_g، وبإهمال تغير حجوم السوائل والمواد الصلبة تكون قيمة (PV) للمواد الناتجة أكبر من قيمة (PV) للمواد المتفاعلة ومن معادلة الحالة للغاز المثالي يكون:

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

ويكون الفرق في هذه الحالة بين الإنتالبية والطاقة الداخلية مساويا إلى المقدار $(RT\Delta n_g)$ ويكون بالتالي:

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n_{(g)} \qquad (14\text{-}2)$$

حيث

$$\Delta n_g = \Sigma n_g(prod) - \Sigma n_g(react). \qquad (15\text{-}2)$$

لنأخذ على سبيل المثال التفاعل الآتي:

$$2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$$

يمكن دراسة حرارة هذا التفاعل في قنبلة مسعرية، حيث أن احتراق $2mol$ من أول أوكسيد الكربون يعطي كمية من الحرارة قدرها $563.5kJ$ انظر الجدول (1-1)، وبما أن التفاعل يحدث تحت حجم ثابت، وبالتالي تكون هذه القيمة هي تغير الطاقة الداخلية أي:

$$\Delta U = -563.5kJ.$$

ويحتوي الناتج على $2mol$ من الغاز، بينما تحتوي المواد المتفاعلة على $3mol$ من الغاز وبالتالي يكون $\Delta n_g = -1$ ويكون التغير في إنتالبية التفاعل مساويا:

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

$$= -563.5\ kJ + 8.3\times10^{-3}\times298(-1) = -565.98\ kJ$$

مثال (4):

تبلغ حرارة احتراق مول واحد من نظامي الهيبتان في القنبلة المسعرية وعند الدرجة $25C^\circ$ القيمة $4811.2kJ$، احسب التغير في إنتالبية التفاعل.

الحل:

تكتب معادلة الاحتراق بالشكل:

$$C_7H_{16}(l) + 11O_2(g) \rightarrow 7CO_2(g) + 8H_2O(l)$$

بما أن التفاعل يتم في القنبلة المسعرية فتكون حرارة الاحتراق مساوية للتغير في الطاقة الداخلية أي:

$$Q_V = \Delta U = -4811.2kJ$$

$$\Delta n = \Sigma n_{prod.} - \Sigma n_{react.}$$

$$= 7 - 11 = -4$$

وبالتالي يكون تغير الإنتالبية مساويا إلى:

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

$$= -4811.2 + 8.3 \times 10^{-3} \times 298(-4) = -4801.3\ kJ$$

مثال (5):

تبلغ حرارة احتراق $1g$ من فحم الغرافيت في القنبلة المسعرية $32792.5J$ عند الدرجة $25C^{\circ}$ احسب إنتالبية التفاعل عند نفس الدرجة.

الحل:

$$C(graph.) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

بما أن التفاعل يحدث في القنبلة المسعرية يكون $\Delta U = q_v$

$$\Delta U = q_v = -12 \times 32792.5 \times 10^{-3} = -393.51kJ/mol$$

$$\Delta n = 1-1 = 0$$

$$\Rightarrow \quad \Delta H = \Delta U = -393.51kJ/mol$$

مثال (6):

احسب حرارة التفاعل التالي، عند الدرجة $25^{0}C$ وتحت حجم ثابت.

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O_{(l)}$$

$$\Delta H^{0}_{298} = -2200kJ/mol$$

الحل:

الحرارة المعطاة هي إنتالبية التفاعل، نحسب Δn:

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

وبالتالي:

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

تعتبر العلاقة *(2-16)* هي العلاقة الثانية في الكيمياء الحرارية، والتي تعبر عن قانون هيس الذي يمكن التعبير عنه بالشكل الآتي:

" تكون حرارة التفاعل الكيميائي هي نفسها إذا تم التفاعل بمرحلة واحدة أو بعدة مراحل "

مثال *(7)*:

احسب ΔH^0_{298} للتفاعل:

$$(a) \quad H_2(g) + 1/2O_2 \rightarrow H_2O(g) \quad ; \quad \Delta H^0_{298}$$

إذا علمت أن:

$$(1) \quad H_2(g) + 1/2O_2 \rightarrow H_2O(l) \quad ; \quad \Delta H^0_{298} = -285.85\ kJ$$

$$(2) \quad H_2O(l) \rightarrow H_2O(g) \quad ; \quad \Delta H^0_{298} = 44.02\ kJ$$

نحصل على التفاعل المطلوب *(a)* من حاصل جمع التفاعلين *(1)* و *(2)* أي:

$$a = (1)+(2)$$

وبالتالي يكون:

$$\Delta H^0_{298}\ (a) = \Delta H^0_{298}\ (1) + \Delta H^0_{298}\ (2)$$

$$= -285.85 + 44.02 = -241.83\ kJ$$

مثال *(8)*:

احسب ΔH^0_{298} للتفاعل:

$$(a) \quad C(graph.) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$$

إذا علمت أن حرارات احتراق كل من $C(graph.)$, $H_2(g)$, $CH_4(g)$ عند الضغط $1atm$ والدرجة 25^oC هي على التوالي:

$$-393.51\ kJ\ ,\ -285.84\ kJ\ ,\ -890.35\ kJ$$

الحل:

نستطيع أن نكتب:

$$(1) \quad CH_4(g)+2O_2(g)\rightarrow CO_2(g)+H_2O(l) \; ; \; \Delta H^0_{298}=-890.35kJ$$

$$(2) \quad H_2(g)+1/2O_2(g)\rightarrow H_2O(l) \; ; \; \Delta H^0_{298}=-285.84kJ$$

$$(3) \quad C(graph.)+O_2(g)\rightarrow CO_2 \; ; \; \Delta H^0_{298}=-393.51\ kJ$$

ويكون التفاعل المطلوب هو:

$$(a)= 2\ (2)+(3)-\ (1)$$

$$\Delta H^0_{298}=2\ \Delta H^0_{298}\ (2)+\ \Delta H^0_{298}\ (3)-\ \Delta H^0_{298}(1)$$

$$=2(-285.84)+(-393.51)-(-890.35)$$

$$=-74.84\ kJ$$

8-2: حرارة التشكل القياسية

Standard Heats Of Formation

تعرف الحالة القياسية لعنصر بأنها الحالة الفيزيائية والشكل الثابت لهذا العنصر عند الضغط الجوي $(101325Nm^{-2}$ أو $1atm)$ ودرجة الحرارة العادية والتي تكون عادة هي الدرجة $25C^\circ$ أو $298K$.

فمثلا الحالة القياسية لكل من الهيدروجين $H_2(g)$ والزئبق $Hg(l)$ والنحاس $Cu(s)$ والكبريت $S(r)$ (حيث أن الشكل البلوري الثابت عند الدرجة $25C^\circ$ والضغط $1atm$ هو الشكل المعياري).

يتم اعتبار إنتالبية العناصر في الحالة القياسية مساوية الصفر، فمثلا تكون إنتالبية الهيدروجين في الحالة القياسية مساوية الصفر، بينما عند درجة حرارة أعلى تكون موجبة وعند درجة حرارة أخفض تكون سالبة. تدعى الإنتالبات التي تعتمد على الحالة القياسية بالإنتالبات القياسية *(Standard Enthalpies)*. يعتبر اختيار القيمة صفر (الاختيارية) للإنتالبية القياسية عند الشروط $(1atm\ ,\ 25^oC)$ منطقيا حيث لا

يحدث تفاعل كيميائي للعنصر يتحول بنتيجته إلى عنصر آخر. تميز الحالة القياسية بوضع الدليل *(0)* فوق يمين الإنتالبية.

تعرف الحالات القياسية التي تستخدم في الترموديناميك الكيميائي بالشكل الآتي:

1- الحالة القياسية لمادة سائلة نقية (يرمز للحالة السائلة ب *l*) في درجة حرارة معينة هي حالة السائل النقي تحت ضغط جو واحد *(1bar)*.

2- الحالة القياسية لمادة غازية نقية (يرمز للحالة الغازية ب *g*) في درجة حرارة معينة هي حالة الغاز المثالي (الافتراضية) تحت ضغط جو واحد *(1bar)*.

3- الحالة القياسية لمادة بلورية نقية (يرمز لحالة الصلبة ب *s*) في درجة حرارة معينة هي حالة المادة البلورية النقية تحت ضغط جو واحد *(1bar)*.

4- الحالة القياسية لمادة في محلول هي الحالة الافتراضية للمادة في محلول مثالي في حالته القياسية (بتركيز جزيئي وزني *1mol/kg* تحت ضغط جو واحد، وفي كل درجة من درجات الحرارة. تستخدم جداول الخواص الترموديناميكية الكيميائية *(NBS)* لعام *1982* رمزين للتعبير عن الحالة القياسية للكهرليت، فيشار إلى الخواص الترموديناميكية للكهرليت التام التفكك في الماء بالرمز *ai* أما الخواص الترموديناميكية للجزيئات غير المتفككة في الماء فيشار إليها بالرمز *ao*، كذلك يشار إلى الخواص الترموديناميكية للشوارد في الماء بـ *ao* للدلالة على عدم حصول مزيد من التفكك، ويرمز عادة للمحلول المائي بالرمز *aq*.

يجب الإشارة إلى أن الحالة القياسية عند الضغط *1atm* والدرجة 25^oC هي كما ذكرنا حالة اختيارية، ولكن يمكن اعتبار أي درجة اختيارية أخرى وعندها يجب التنويه بها وذلك بوضع دليل سفلي، فمثلا تكون الحالة القياسية للكبريت عند الدرجة 100^oC هي (*Sm*، الشكل وحيد الميل).

يمكن بعد تعريف الحالة القياسية للعناصر تحديد الإنتالبات القياسية للمركبات والتي تدعى بالإنتالبية القياسية للتشكل أو حرارة التشكل القياسية *(Standard Heat*

$$-1/2\ H^0(I_2,s)-1/2\ H^0(Cl_2,g)+1/2\ H^0(I_2,s)$$
$$=\Delta H_f^0(NaI,s)+\Delta H_f^0(HCl,g)-\Delta H_f^0(NaCl,s)-\Delta H_f^0(HI,g)$$

أو

$$\Delta H_{298}^0=\sum\Delta H_f^0(products)-\sum\Delta H_f^0(reactants) \qquad (19\text{-}2)$$

وبشكل عام من أجل التفاعل:

$$aA+bB+\ldots=mM+nN+\ldots$$

يكون:

$$\Delta H_{298}^0=m\Delta H_f^0(M)+n\Delta H_f^0(N)+\ldots-a\Delta H_f^0(A)-b\Delta H_f^0(B)-\ldots \qquad (20\text{-}2)$$

مثال (9):

إذا علمت أن ΔH_f^0 لكل من CO_2 و CO على التوالي هي:

$$-393.5kJ/mol,-110.5kJ/mol$$

احسب H_{298}^0 للتفاعل:

$$CO(g)+1/2\ O_2(g)=CO_2(g)$$

الحل:

$$\Delta H^0=\Delta H_f^0(prod.)-\Delta H_f^0(react.)$$
$$=\Delta H_f^0(CO_2)-\left[\Delta H_f^0(CO)+\frac{1}{2}\Delta H_f^0(O_2)\right]$$
$$=-393.5+110.5-0=-283\ kJ/mol$$

مثال (10):

احسب H_{298}^0 للتفاعل الآتي:

$$(a)\qquad C_2H_6(g)+1/2\ O_2(g)=C_2H_5OH(l)$$

إذا علمت أن:

$$\Delta H_f^0(C_2H_5OH,l)=-66.3\ k.cal$$

إن التفاعل المطلوب هو :

$$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$$

وتكون حرارة التفاعل القياسية هي:

$$\Delta H^0_{298} = \Delta H^0_f(C_2H_6,g) - \Delta H^0_f(C_2H_4,g) - \Delta H^0_f(H_2,g)$$

$$= -84.68 - 52.30 - 0$$

$$= -136.98\ kJ$$

مثال (14):

احسب ΔH^0_{298} للتفاعل:

$$(a) \quad C_2H_6(g) + 1/2O_2(g) = C_2H_5OH(l)$$

إذا علمت أن:

$$\Delta H^0_f(C_2H_5OH,l) = -277.63\ kJ \quad ; \quad \Delta H^0_f(C_2H_6,g) = -84.67\ kJ$$

الحل:

نكتب تفاعلات التشكل:

$$(1) \quad 2C(s) + 3H_2(g) = C_2H_6(g) \quad ; \quad \Delta H^0_f = -84.67\ kJ$$

$$(2) \quad 2C(g) + 3H_2(g) + 1/2O_2(g) = C_2H_5OH(l); \quad \Delta H^0_f = -277.63 kJ$$

نلاحظ أن التفاعل المطلوب هو :

$$(a) = (2) - (1)$$

وبالتالي:

$$\Delta H^0_{298} = \Delta H^0_f(2) - \Delta H^0_f(1)$$

$$= -277.63 - (-84.67)$$

$$= -192.96\ kJ$$

$$\Delta U_2 - \Delta U_1 = \Delta C_V (T_2 - T_1) \qquad (50\text{-}2)$$

مثال (17):

إذا علمت أن:

$$H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(g) \; ; \; \Delta H_{298} = -241.83kJ$$

احسب ΔH_{398} لهذا التفاعل علما أن $C_{P,m}(J/K.mol)$ هي:

$H_2(g)=28.84$ و $O_2(g)=29.36$ و $H_2O(g)=33.58$

الحل:

نحسب أولا ΔC_P:

$$\Delta C_P = 33.58 - 1/2\,(29.36) - 28.84 = -9.94J/K.mol$$

وبالتعويض في العلاقة (2-49) نجد:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$
$$= -241.83 + (-9.94 \times 10^{-3})\,(398 - 298)$$
$$= -242.824kJ/mol.$$

14-2: إنتالبية الرابطة وطاقة الرابطة

Bond Enthalpy and Bond Energy

تترافق التفاعلات الكيميائية عادة بتحطيم وتشكيل روابط، وتترافق عمليات تحطيم وتشكيل الروابط بتغيرات حرارية، وبالتالي تتأثر حرارة التفاعل بهذه التغيرات.

تدعى إنتالبية التفاعل الذي يتحول بموجبه مول واحد (جزيئة غرامية) حر من الغاز إلى ذرات بإنتالبية الجزيئة، أو بطاقة المركب. تكون هذه الإنتالبية مميزة لكل مركب وتوزع على الروابط داخل جزيئة المركب وهي تعطي إنتالبات الروابط وتزودنا بمعلومات عن الجزيئة.

وجدنا سابقا أن إنتالبية أي تفاعل يمكن حسابها باستخدام العلاقة:

$$\Delta H = H_{prod.} - H_{ract.}$$

أو باستخدام العلاقة:

$$\Delta H^0_{298} = m\,\Delta H^0_f(M) + n\,\Delta H^0_f(N) + \ldots - a\,\Delta H^0_f(A) - b\,\Delta H^0_f(B)$$

وبالتالي فإن إنتالبية تحول جزيئة إلى ذرات يمكن حسابها إذا عرفنا إنتالبات التشكل القياسية للجزيئة الأصلية والذرات الحرة الغازية ΔH^0_f المعطاة في الجدول. يعتمد تحديد إنتالبات التشكل للذرات الحرة على طبيعة الجزيئة نفسها، فإذا كانت الجزيئات الغازية ثنائية الذرة، فيمكن معرفة ΔH^0_f للذرات الحرة من الدراسات الطيفية لتفكك الجزيئة. أما إذا كانت الحالة القياسية للعناصر ليست غازية فتستخدم طرائق أخرى لتحديد ΔH^0_f للذرات الحرة الغازية منها مثلا حرارة التصعد، فالكربون مثلا يوجد في حالته القياسية على شكل الغرانيت وللحصول على إنتالبية تشكل $C(g)$ يمكن استخدام حرارة التصعيد وتحليل الطور الغازي المتوازن (الذي يحتوي $C_2(g)$، $C(g)$) والتي تعطي القيمة $718.38KJ/mol$ من أجل $\Delta H^0_f(C,g)$. سوف نوضح كيفية حساب إنتالبية الرابطة بدلالة البيانات الإنتالبية.

1- الجزيئات ثنائية الذرة:

تكون إنتالبية الرابطة هي إنتالبية تفاعل تفكك الجزيئة الغازية إلى ذرات غازية، ففي حالة الأوكسجين مثلا يكون:

$$O_2(g) \rightarrow 2O(g) \quad ; \quad \Delta H^0$$

تكون إنتالبية التفاعل هي:

$$\Delta H^0 = 2\,\Delta H^0_f(O,g) - \Delta H^0_f(O_2,g)$$
$$= 2(247.52) - 0$$
$$= 495.04\ kJ$$

تكون إنتالبية هذا التفاعل هي إنتالبية الرابطة لجزيئة الأوكسجين والتي تدعى بطاقة التفكك ويرمز لها ب D.

مثال (18):

احسب إنتالبية رابطة HCl إذا علمت أن حرارة التشكل القياسية بوحدات kJ/mol هي:

$$\Delta H_f^{\circ}(Cl) = 121.6 \; ; \; \Delta H_f^{\circ}(H) = 218 \; ; \; \Delta H_f^{\circ}(HCl) = -92.3$$

الحل:

نحسب أولا إنتالبية التفاعل:

$$HCl(g) \rightarrow H(g) + Cl(g)$$

فيكون:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}(Cl) + \Delta H_f^{\circ}(H) - \Delta H_f^{\circ}(HCl)$$

$$= 121.6 + 218 - (-92.3)$$

$$= 432 \; kJ/mol$$

وتكون إنتالبية الرابطة هي إنتالبية التفاعل السابق.

2- الجزيئات متعددة الذرات

تستخدم لحساب إنتالبية الروابط الفرضية التالية: تكون إنتالبية رابطة معينة في جزيئة مستقلة عن غيرها من الروابط داخل الجزيئة وتعتمد فقط على طبيعة الذرات المرتبطة والمشكلة للرابطة.

تدعى إنتالبية الروابط وفقا لهذه الفرضية بالإنتالبية الوسطية، إذ يكون هناك اختلاف في قيمة إنتالبية الرابطة الحقيقية عن القيمة المحسوبة بحوالي عدة كيلو جول/ رابطة، وهذا ما أدى إلى نشوء مفهوم الطنين (*Resonance*)، ويمكن في هذه الحالة أن نميز حالتين:

آ- الجزيئات تحوي على نوع واحد من الروابط:

كما في حالة الجزيئات CH_4, CCl_4 .....الخ فتكون إنتالبية تفاعل تفكك الجزيئة الغازية إلى ذرات غازية حرة موزعة على الروابط بالتساوي ولتوضيح ذلك نأخذ على سبيل المثال جزيئة الميتان:

$$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g)$$

وتكون إنتالبية هذا التفاعل وفقا لما مر معنا سابقا هي:

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_f(C,g) + 4\Delta H^0_f(H,g) - \Delta H^0_f(CH_4,g)$$

$$= 718.4 + 4(217.94) - (-74.85)$$

$$= 1664.99\ kJ/mol$$

وتكون إنتالبية الرابطة الواحدة $C-H$ وسيطا هي:

$$\frac{1664.99}{4} = 416.44\ kJ$$

ب- الجزيئات تحوي على روابط مختلفة:

كما في حالة الجزيئات CH_3NH_2 و CH_3OH .....الخ، حيث نلاحظ بالنسبة للميتانول وجود ثلاث روابط $C-H$ ورابطة واحدة $C-O$ ورابطة واحدة $O-H$. نحسب في مثل هذه الحالة أولا طاقة المركب (تحول الجزيئة إلى ذرات حرة) بدلالة إنتالبات التشكل القياسية وبالأخذ بالفرضية السابقة نستطيع حساب إنتالبية أية رابطة. تكون في مثالنا الروابط $C-H$ كما في حالة CH_4 والرابطة $O-H$ كما في الماء وتحسب إنتالبية الرابطة $C-O$ جبريا.

$$CH_3OH(g) \rightarrow C(g) + 4H(g) + O(g)$$

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_f[C(g) + 4H(g) + O(g)] - \Delta H^0_f(CH_3OH,g)$$

$$= (718.4 + 4(217.94) + 247.25 - (-201.25)$$

$$= 2038.91\ kJ/mol$$

وتكون هذه الطاقة مساوية إلى:

$$\Delta H^0 = 3\Delta H^0_{C-H} + \Delta H^0_{O-H} + \Delta H^0_{C-O}$$

$$\Delta H''_{C-O} = \Delta H^{0} - 3\Delta H''_{C-H} - \Delta H''_{O-H}$$

$$= 2039 - 3(415) - 463$$

$$= 328\ kJ$$

ويبين الجدول الآتي إنتالبات الروابط المتوسطة لبعض الروابط.

الجدول (2-3): إنتالبات الروابط المتوسطة بواحدة $kJ.mol^{-1}$ عند الدرجة $25^{o}C$.

آ – الروابط الأحادية

$H-H$	436	$C-H$	415	$O-O$	143
$H-F$	563	$C-C$	344	$N-H$	391
$H-Cl$	432	$C-CL$	328	$N-N$	391
$H-Br$	366	$C-Br$	276	$N-O$	175
$H-I$	299	$C-O$	350	$N-F$	270
$F-F$	158	$C-N$	292	$N-Cl$	200
$Cl-Cl$	243	$O-H$	463	$Br-Cl$	218
$Br-Br$	193	$O-F$	212	$I-Cl$	210
$Cl-F$	251	$S-H$	368	$I-Br$	178
$I-I$	151	$S-S$	266		

ب – الروابط المتعددة (المضاعفة والثلاثية):

$C=C$	682	$N=N$	418	$C=O$	732
$C\equiv C$	962	$N\equiv N$	941	$O=O$	498

أساسية (إضافة قوى تجاذب فاندرفالس بين الأيونات على هذه القيمة المحسوبة من العلاقة *(2-68)* يعزز التوافق مع قيم بورن هابر).

يجب الإشارة إلى أن مثل هذه الحسابات لا يمكن إجراؤها بنجاح للبلورات الأيونية الحاوية على أيونات متعددة الذرات، أو للبلورات لجزيئات متعددة الذرات، وذلك لأنه لا يمكن التعبير عن أي من قوى التجاذب وقوى التنافر بعلاقات بسيطة، وبصورة عامة يدخل عدد أكبر من الثوابت في العلاقة الرياضية اللازمة.

2-17: حرارة الانحلال: *Heat of Solution*

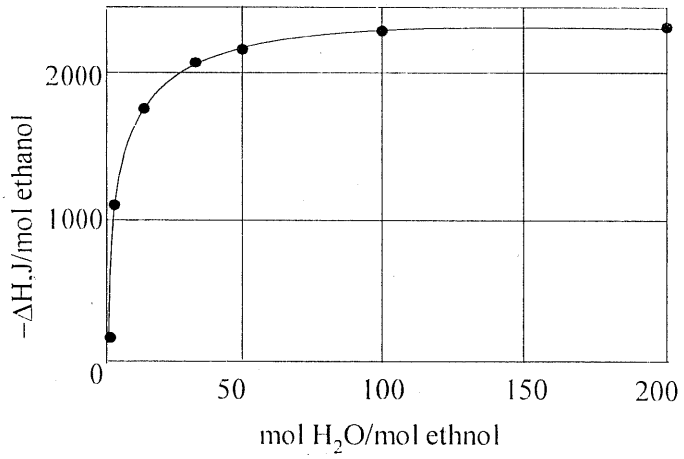
عند مزج مادتين أو أكثر تنتقل نتيجة ذلك المادة المنحلة من حالتها الابتدائية الموجودة فيها (صلبة- سائلة- غازية) مشكلة مزيجا متجانسا أو محلولا متجانسا.

تترافق عملية الانحلال بتغيرات حرارية، فإما أن تكون هذه العملية ماصة للحرارة أو ناشرة لها، ويعتمد التغير الحراري على طبيعة المواد وتركيبها.

يبين الشكل الآتي التأثيرات الحرارية المرافقة (تغير إنتالبية الجملة) للتحول:

$$(C_2H_5OH(l)+nH_2O(l)= C_2H_5OH(nH_2O)\ ;\ \Delta H\ (sol,\ nH_2O)$$

كتابع لدرجة التمديد للمحلول المتشكل.



الشكل *(2-7)*: حرارة الانحلال للإيتانول.

٢٨ من الواضح أن عملية تمديد الإيثانول هي عملية ناشرة للحرارة، وبحيث تزداد كمية الحرارة المنتشرة بازدياد التمديد (ازدياد القيمة السالبة لـ ΔH بازدياد كمية الماء).

نميز نوعين من حرارة الانحلال:

1- حرارة الانحلال التكاملية *Integral Heat of Solution*

تعرف حرارة الانحلال التكاملية بأنها تغير الإنتالبية الناتج عن انحلال مول واحد من المادة المنحلة في عدد محدد من جزيئات المحل، أو هي كمية الحرارة الممتصة أو المنتشرة في أثناء انحلال مول واحد من المادة المنحلة في عدد محدد من جزيئات المحل.

ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلة:

$$HCl(g) + 5H_2O(l) = HCl(in\ 5H_2O) \qquad ;\Delta H = -63.95kJ$$

$$C_2H_5OH(l) + 5H_2O(l) = C_2H_5OH(in\ 5H_2O) \;;\Delta H = -4.69kJ$$

بشكل عام وكما يبدو من الشكل (2-5) أن حرارة الانحلال التكاملية تزداد بازدياد التمديد، وتقترب من قيمة حدية تدعى بحرارة الانحلال عند تمديد لانهائي *(Heat of Solution at Infinite Dilution)* ويمكن أن نكتب في هذه الحالة:

$$HCl(g) + \infty H_2O = HCl(aq) \qquad ;\Delta H = -75.07\ kJ$$

$$C_2H_5OH(l) + \infty H_2O = C_2H_5OH(aq) \qquad ;\Delta H = -10.46\ kJ$$

عندما تكون الحالة الابتدائية عبارة عن محلول له تركيز معين والحالة النهائية هي إضافة كمية من المحل إلى المحلول الابتدائي أي:

(مول من مادة منحلة، n مول من المحل)+ محل ← (مول من المنحل. n_2 مول من المحل).

يترافق هذا التحول بانتشار حرارة تدعى بحرارة التمديد التكاملية. بتطبيق قانون هيس يمكن حساب تغير الإنتالبية المرافق لعملية التمديد، فمثلا من أجل التمديد:

$$C_2H_5OH(5H_2O) + \infty H_2O = C_2H_5OH(\infty H_2O)\ ;\ \Delta H(dil,5H_2O)$$

حيث يدل الرمز $\Delta H(dil,5H_2O)$ على تغير الإنتالبية المرافق لتمديد محلول يحوي خمسة مولات من الماء لكل مول مادة منحلة.

$$\Delta H(dil,5H_2O) = \Delta H(sol,\infty H_2O) - \Delta H(dil,5H_2O)$$
$$= -10.46 - (-4.68) = -5.77\ kJ$$

عند إعطاء حرارات التمديد (تغيرات الإنتالبية للتمديد) يجب أن تخصص التراكيز الابتدائية والنهائية، لكن وكما هو شائع فإن الحالة النهائية يفترض أنها عند تمديد لا نهائي إلا إذا أشير إلى ما يخالف ذلك.

تستخدم تغيرات الإنتالبية التكاملية للانحلال والتمديد لحساب التأثيرات الحرارية الناتجة عند مزج محلولين مختلفي التركيز بعضهما مع بعض. فمثلا وعند مزج محلول لمول واحد من الإيتانول في خمسة مولات من الماء إلى محلول آخر مؤلف من مولين من الإيتانول في عشرين مول من الماء، فإن الناتج سيكون محلولا لثلاثة مولات من الإيتانول في خمسة وعشرين مولا من الماء، وتمثل العملية بالعلاقة:

$$(a)\quad C_2H_5OH(5H_2O) + 2C_2H_5OH(20H_2O) = 3C_2H_5OH(25H_2O)$$

لحساب تغير الإنتالبية المرافق لهذه العملية نلاحظ وباستخدام الشكل السابق أن:

$$(1)\quad C_2H_5OH(5H_2O) + C_2H_5OH(5H_2O)\ ;\ \Delta H(sol,5H_2O) = -4.69\ kJ$$

$$(2)\quad C_2H_5OH + 20H_2O = C_2H_5OH(20H_2O)\ ;\ \Delta H(sol,20H_2O) = -7.36\ kJ$$

$$(3)\quad C_2H_5OH + 25/3H_2O = C_2H_5OH(8.33H_2O)\ ;\ \Delta H(sol,8.33H_2O) = -6.90\ kJ$$

يمكن حساب ΔH للعملية بتطبيق قانون هيس كما يلي:

$$\Delta H = 3\times\Delta H(8.33) - 2\times\Delta H(20) - \Delta H(5)$$

$$= 3(-6.90) - 2(-7.36) - (-4.69) = -1.29\ kJ$$

وجد تجريبيا أن ΔH من أجل الانحلال تتغير بصورة مشابهة لتغيرات ΔV، أي أنه عندما يكون هناك تناقصا في الحجم نتيجة الانحلال فإن ΔH تكون سالبة وبالتالي العملية ناشرة للحرارة، وبالعكس إذا كان هناك تزايدا في الحجم نتيجة الانحلال فإن ΔH تكون موجبة أي أن العملية ماصة للحرارة.

2- حرارة الانحلال التفاضلية *Differential Heat of Solution*

تعرف حرارة الانحلال التفاضلية بأنها كمية الحرارة الممتصة أو المنتشرة في أثناء انحلال مول واحد من المادة المنحلة في حجم كبير جدا من محلول ذي تركيز معين وبحيث لا يحدث تغير يذكر في التركيز، وتتعلق هذه الحرارة بتركيز المحلول.

تعطى حرارة الانحلال التفاضلية عند تركيز معين بميل المماس لمنحني إنتالبية الانحلال التكاملية عند هذا التركيز.

يبين الجدول الآتي إنتالبية الانحلال التكاملية لبعض المركبات

الجدول (2-7): إنتالبية الانحلال التكاملية في الماء بواحدات *kJ/mol* عند الدرجة 25^oC .

المركب	عدد مولات H_2O	ΔH kJ/mol	المركب	عدد مولات H_2O	ΔH kJ/mol
$HCl(g)$	5	-63.95	$CuSO_4(s)$	200	-67.78
	200	-72.22	$KOH(s)$	5	-48.24
	1000	-75.07		200	-54.56
$HBr(g)$	200	-83.89	$KCl(s)$	5	-17.57