

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

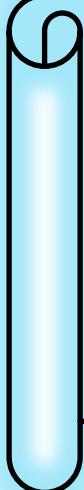
السنة : الثانية



١

المادة : كيمياء فизيائية ١

المحاضرة : الرابعة / نظري / د. سمير معرف



{{{ A to Z مكتبة }}}}

مكتبة A to Z Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية



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

2-3: حرارة التفاعل وقياسها

Heat of Reaction and its Determination

تعرف حرارة التفاعل بشكل عام بأنها كمية الحرارة الممتصة أو المنتشرة عندما تتفاعل كمية مولية من المواد الأولية بشكل كامل، والتي تظهر في المعادلة الموزونة لتفاعل ما.

تستخدم الفياسات المسعرية (*calorimetry*) بشكل واسع لتحديد الأثر الحراري المرافق للتفاعلات الكيميائية، وذلك باستخدام أجهزة خاصة تدعى بالمساعر.

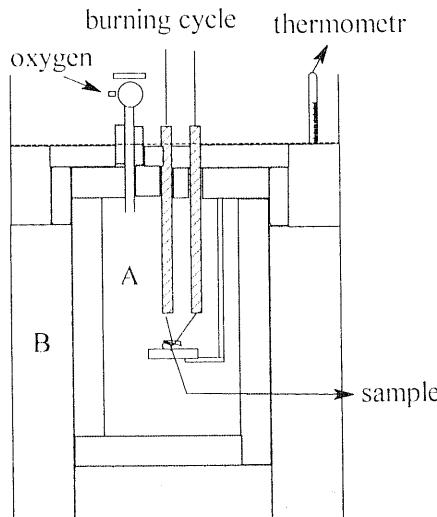
تشكل التفاعلات الكيميائية التي يمكن تحديد الأثر الحراري لها باستخدام الفياسات المسعرية جزءاً صغيراً من التفاعلات، حيث أن التفاعل في هذه الحالة يجب أن يكون سريعاً وتماماً ونظيفاً. حيث إن التفاعل السريع يجعل امتصاص أو انتشار الحرارة يتم خلال فترة زمنية قصيرة، وبالتالي يمكن التحكم بمنع ضياع الحرارة من جملة التفاعل إلى الوسط الخارجي عند قياس التغير في درجة الحرارة.

عندما يكون التفاعل تماماً يمكن تجنب صعوبات التصحيحات الواجب اتخاذها من أجل المواد غير المتفاعلة، والتفاعل التام (النظيف) الذي يعطي نواتج محددة يجنبنا التعقيدات الناتجة عن التفاعلات الجانبية.

تحقق تفاعلات الاحتراق (*Combustion reactions*) للمواد العضوية هذه الشروط، فعند احتراق المركبات العضوية المكونة من الكربون والهيدروجين والأوكسجين يوجد كمية إضافية من الأوكسجين تعطي دوماً ناتجين رئيسيين هما CO_2 و H_2O ، أما إذا كانت المواد العضوية تحتوي على عناصر أخرى فلا تكون النواتج دوماً معروفة بصورة جيدة، إلا أن تفاعلات الاحتراق تكون عملية، حيث يمكن أن تبدأ باستخدام سلك كهربائي ومن ثم تتم بسرعة وبشكل تام.

يتم التحديد المسعرى بالاعتماد على أن الطاقة الكيميائية تتطلق كلها على شكل حرارة أو تصرف جزئياً لتحقيق عمل خارجي لتمدد الغاز، بحيث يمكن حساب هذا العمل، وتحسب حرارة التفاعل اعتماداً على قانوني لافوازيه- لابلس وهيس.

يستخدم في الكيمياء الحرارية عادة جهاز يدعى بالقنبة المسعرية ويظهر الشكل الآتي صورة تخطيطية لها:



الشكل (2-2): القنبة المسعرية

حيث يوضع وزن معين من المادة المراد حرقها في حوض صغير داخل القنبة A ذات الجدران السميكة، ويدخل الأوكسجين إلى القنبة حتى الضغط $20atm$ ، يغمس في المادة سلك رفيع ويُسخن باستخدام التيار الكهربائي حتى يبدأ التفاعل، وحالما يبدأ التفاعل يستمر بسرعة مع انتشار كمية كبيرة من الحرارة. تفاصيل هذه الحرارة بقياس ارتفاع درجة حرارة الماء الموجود حول القنبة في الوعاء B . إذا كانت C_1 السعة الحرارية النوعية لمادة القنبة التي كتلتها m_1 و C_2 السعة الحرارية النوعية للماء المحيط بالقنبة وكتلته m_2 فإن كمية الحرارة التي امتصتها القنبة والماء هي:

$$q = (C_1 m_1 + C_2 m_2) \Delta T \quad (7-2)$$

يجب عزل القنبة والماء جيداً عن الوسط الخارجي وذلك حتى تكون الجملة معزولة، بدون أي ضياع في الحرارة وعندما يدعى المسعر بالمسعر الكظوم (Adiabatic Calorimeter)، ولتحقيق ذلك تحاط القنبة والماء المحيط بها بواء

خارجي C يحوي على الماء، ويُسخن بوساطة سخانة كهربائية وبحيث تكون درجة حرارته بصورة مستمرة متساوية بقدر الإمكان لدرجة حرارة الماء والقابلة.

يتم اعتبار بعض التصحيحات التي تنتج عن بدء عملية الاحتراق وعن عملية التحريك المستمر وذلك بمعايرة المسرع قبل التجربة بقياس ارتفاع درجة الحرارة باستخدام مادة قياسية ذات حرارة احتراق معلومة.

إذا تم اختيار صحيح لكمية المادة فإن تغير درجة الحرارة يكون محدوداً إلى بضع درجات فقط، وبالتالي فإنه يمكن اعتبار تفاعل الاحتراق يتم عملياً بصورة متساوية الدرجة.

تكون حرارة الاحتراق عادة كبيرة جداً (عدة مئات-عدة آلاف كيلو حريرة لكل مول) ومن خلال القياسات المسرعية يمكن تحديد حرارة الاحتراق لمادة بدقة تصل إلى 99.99% وهذه الدقة ضرورية جداً، فمن الممكن أن يكون الفرق بين طاقتى مركبتي يدخلان في التفاعل من المقدار نفسه، حيث يكون في هذه الحالة هو الفرق بين كميتين كبيرتين.

تعتبر تفاعلات هدرجة المركبات العضوية غير المشبعة (تكون حرارتها عادة أقل من حرارة الاحتراق) من التفاعلات التي يمكن تعين حرارات تفاعلاتها أيضاً وفق الطريقة المسرعية. كما يمكن استخدام الطريقة المسرعية في بعض التفاعلات اللاعضوية والتي تتم عادة في المحاليل المائية، وبحيث تكون معزولة ومفتوحة إلى الجو (تحت ضغط ثابت) كما في حالة قياس حرارة تفاعلات التعديل والانحلال وتشكل المقدادات.

تكون كمية الحرارة للتفاعلات الجارية تحت حجم ثابت (كما في تفاعلات الاحتراق التي تجري في القبالة المسرعية ذات الحجم الثابت) مقياساً مباشراً لغير الطاقة الداخلية ΔU ، وتكون كمية الحرارة للتفاعلات الجارية تحت ضغط ثابت (في الأوعية المفتوحة) مقياساً مباشراً لغير إنتالبيا التفاعل ΔH أي:

$$q_V = \Delta U \quad ; \quad q_P = \Delta H \quad (8-2)$$

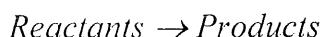
الجدول (I-2): حرارة الاحتراق لبعض المواد تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة (الحرارة المنتشرة) $25^{\circ}C$

المادة	حرارة الاحتراق $kJ.mol$	المادة	حرارة الاحتراق $kJ.mol$
H_2	285.84	<i>n-heptane</i>	48112
<i>C,graphit</i>	393.51	$CH_4(g)$	1410.97
$CO(g)$	282.99	$C_2H_2(g)$	1299.63
$CH_4(g)$	890.35	$C_6H_6(g)$	3301.51
$C_2H_6(g)$	1559.88	$C_2H_5OH(l)$	1366.95
$C_3H_8(g)$	2220.07	$CH_3COOH(l)$	872.4
<i>n-butane(g)</i>	2878.51	<i>Glucose(s)</i>	2185.8
<i>Iso-butane(g)</i>	2871.65	<i>Sucrose(s)</i>	5646.7

2-4: تغيرات الطاقة الداخلية و الإنثالبية لـ التفاعلات الكيميائية:

Internal Energy and Enthalpy Changes for chemical reactions:

تعامل الكيمياء الحرارية مع التفاعلات الكيميائية، ونستطيع بشكل عام تمثيل أي تفاعل كيميائي بالشكل:



يرتبط تغير الطاقة الداخلية و الإنثالبية لـ التفاعل بالطاقة الداخلية و الإنثالبية للمواد المتفاعلة و الناتجة بالعلاقة:

$$\Delta U = U_{prod} - U_{react} \quad (9-2)$$

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

تعتبر هذه العلاقات هي الأساس في الكيمياء الحرارية. فعلى سبيل المثال فإن تغير إنتالبيه التفاعل:



يعطي إنتالبيه مول واحد من CO بمقارنته مع مول واحد من الكربون ونصف مول من الأوكسجين أي:

$$\Delta H = H_{CO} - H_C - \frac{1}{2} H_{O_2} \quad (10-2)$$

إذا حدث أثناء التفاعل امتصاص كمية من الحرارة تصبح نواتج التفاعل محتوية على طاقة أكبر من طاقة المواد المتفاعلة، وبالتالي تكون إشارة كل من ΔU (إذا حدث التفاعل تحت حجم ثابت) و ΔH (إذا حدث التفاعل تحت ضغط ثابت) موجبة، أي أن U و H تزداد قيمتها بنتيجة التفاعل، وتدعى مثل هذه التفاعلات بالتفاعلات الماصة للحرارة (Endothermic). إذا حدث العكس أي انتشرت كمية من الحرارة في أثناء حدوث التفاعل، أي تكون طاقة المواد الناتجة أقل من طاقة المواد المتفاعلة وبالتالي يكون ΔU و ΔH إشارة سالبة، أو أن U و H تتناقصان في أثناء حدوث التفاعل، ويكون التفاعل في هذه الحالة ناشر للحرارة (Exothermic)، أي:

موجبة (ΔU or ΔH) \Rightarrow حرارة ممتصة \Rightarrow تفاعل ماص للحرارة

سالبة (ΔU or ΔH) \Rightarrow حرارة منتشرة \Rightarrow تفاعل ناشر للحرارة

جميع عمليات الاحتراق هي تفاعلات ناشرة للحرارة، وبالتالي تكون ΔU و ΔH سالبة لمثل هذا النوع من التفاعلات.

إذا طبقنا العلاقات (9-2) على التفاعل العام الآتي:



نجد:

$$\Delta U = mU(M) + nU(N) + \dots - aU(A) - bU(B) - \dots$$

$$\Delta H = mH(M) + nH(N) + \dots - aH(A) - bH(B) \dots \quad (11-2)$$

حيث تمثل $U(M)$ و $H(M)$ الخ القيم المطلقة للطاقة الداخلية والإنتالبية المولية للمواد الناتجة والمواد المتفاعلة، والتي لها قيم محددة من أجل حالة معينة ولكن لا يمكن تحديدها (لا يمكن تحديد القيمة المطلقة للطاقة بل يمكن تحديد تغيرات الطاقة). وبالتالي يمكن تحديد ΔU و ΔH بدقة، وتكون هي نفسها من أجل تحول معين (من حالة ابتدائية إلى حالة نهائية نفسها)، دون أي اعتبار للطريق أو المسار الذي يتبعه التفاعل (تتابع حالة).

تبين العلاقة (11-2) أن U و H هي مقادير سعة (تناسب مع كمية المادة)، وحتى إذا ضربنا كل حد في هذه العلاقة بالعامل (α) فيجب أن تضرب قيم ΔU و ΔH بنفس العامل، وفي الحالة الخاصة إذا كان هذا العامل هو (-1) فتعطي ΔU و ΔH قيم تغير الطاقة الداخلية والإنتالبية للتفاعل المعاكس (Reverse) أي أن:

$$\begin{aligned}\Delta U_R &= -\Delta U_F \\ \Delta H_R &= -\Delta H_F\end{aligned}\quad (12-2)$$

حيث ΔU_F و ΔH_F تغيرات الطاقة الداخلية والإنتالبية للتفاعل المباشر كما هو مبين في معادلة التفاعل، وتعبر العلاقة (12-2) عن قانون انحفاظ الطاقة (القانون الأول في الترموديناميكي) وتعتبر من قوانين الكيمياء الحرارية وتدعى بقانون لافوازيه- لابلاس، الذي ذكرناه سابقا.

فمثلاً:

$$S(s) + O_2(g) = SO_2(g) \quad ; \quad \Delta H_{298}^0 = -296.06 \text{ kJ}$$

$$SO_2(g) = S(s) + O_2(g) \quad ; \quad \Delta H_{298}^0 = 296.06 \text{ kJ}$$

يمكن تطبيق العلاقة (12-2) على كافة التفاعلات، وليس فقط على تفاعلات التشكيل والنفكاك، مثل:

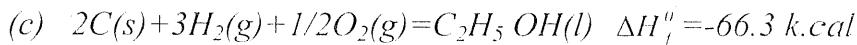
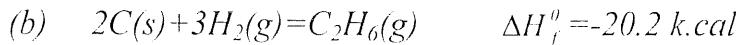
$$CO_2(g) + H_2(g) = CO(g) + H_2O(g) \quad ; \quad \Delta H_{298}^0 = -2.845 \text{ kJ}$$

$$CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g) \quad ; \quad \Delta H_{298}^0 = 2.845 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_f^\theta (C_2H_6.g) = -20.2 \text{ k.cal}$$

الحل:

تكتب تفاعلات التشكك كما يلي:



نلاحظ أن:

$$(a) = (c) - (b)$$

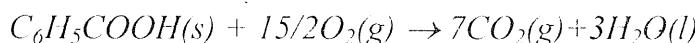
$$= -66.3 - (-20.2) = -46.1 \text{ k.cal}$$

9-2: حرارة الاحتراق

تعتبر تفاعلات الاحتراق من أهم التفاعلات المستخدمة لحساب حرارة التفاعل التي لا يمكن تحديدها بشكل مباشر. يعطي الاحتراق الكامل للمركبات العضوية الهيدروكربونية (الأكسدة التامة) ناتجين أساسيين هما الماء وثاني أوكسيد الكربون. يساوي تغير الإنثالبيّة لتفاعل الاحتراق تحت ضغط ثابت حرارة التفاعل، $\Delta H = q_p$.

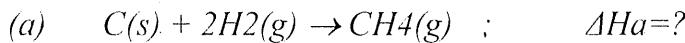
تعرف حرارة الاحتراق بأنّها الأثر الحراري لتفاعل أكسدة مول واحد من مركب بوساطة الأوكسجين بشكل تام، وتكون قيمة حرارة الاحتراق ذات إشارة سالبة لأن هذه التفاعلات ناشرة للحرارة.

تعرف إنثالبيّة الاحتراق المولية القياسيّة ΔH_{comb}^θ بأنّها مقدار التغيير في الإنثالبيّة في أثناء تفاعل الاحتراق الذي تكون فيه المواد المتفاعلة والنتائج في الحالة القياسيّة عند الضغط الجوي النظامي ودرجة الحرارة المعتبرة. فمثلاً يكون تغير الإنثالبيّة القياسيّة لتفاعل احتراق حمض البنزوينيك عند الدرجة $298K$ مساوياً تغير الإنثالبيّة لتفاعل:

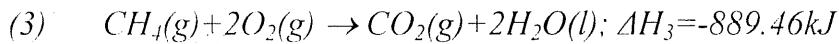
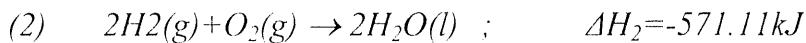
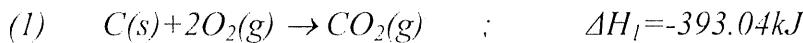


مثال (II):

احسب الأثر الحراري للتفاعل



يمكن استخدام تفاعلات الاحتراق لحساب قيمة ΔH_a وذلك كما يأتي:

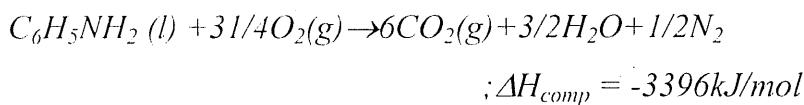


وباستخدام قانون هيس يمكن الحصول على التفاعل (a) وذلك بجمع التفاعلات (1) و (2) و (3) بعد ضرب الأخير بإشارة ناقص، وبالتالي نحصل على:

$$\begin{aligned} \Delta H_a &= \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 \\ &= -393.04 - 571.11 + 889.46 \\ &= -74.69 \text{ kJ} \end{aligned}$$

يستفاد من حرارة الاحتراق في تحديد المحتوى الحراري لمختلف أنواع الوقود.

يمكن أن تحتوي نواتج الاحتراق فضلاً عن الماء وثاني أوكسيد الكربون مركبات أخرى وذلك عند احتواء المركب على عناصر مختلفة مثل N , S , Cl ... الخ: فمثلاً التفاعل الآتي:



يتم حساب الأثر الحراري للتفاعل باستخدام حرارة الاحتراق على أساس قاعدة تنتج من قانون هيس وهي: الأثر الحراري للتفاعل الكيميائي يساوي مجموع حرارات احتراق المواد الداخلة في التفاعل مطروحاً منها مجموع حرارات احتراق المواد الناتجة عن التفاعل أي:

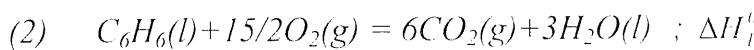
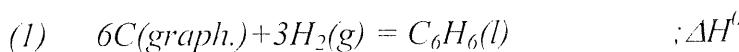
$$\Delta H = \sum V \Delta H_{comp}^0 (reactants) - \sum V \Delta H_{comb}^0 (products) \quad (21-2)$$

مثال (12):

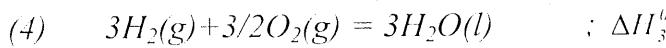
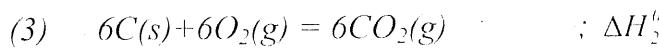
أوجد المعادلة لحساب الأثر الحراري لتفاعل تشكيل مول واحد من البنزين السائل انطلاقاً من فحم الغرافيت والهيدروجين، إذا علمت حرارة الاحتراق المولية لكل من البنزين السائل ΔH_1^θ ولفحم الغرافيت ΔH_2^θ والهيدروجين ΔH_3^θ (تؤخذ هذه القيم من الجدول).

الحل:

بفرض أنه وفق المرحلة الأولى تحدث عملية تشكيل البنزين من الفحم والهيدروجين ثم تليها عملية احتراق البنزين



يمكن الوصول إلى النتيجة الأخيرة بطريق آخر وهو :



ويكون وبالتالي:

$$\Delta H^\theta + \Delta H_1^\theta = 6\Delta H_2^\theta + 3\Delta H_3^\theta$$

أو:

$$\Delta H^\theta = 6\Delta H_2^\theta + 3\Delta H_3^\theta - \Delta H_1^\theta$$

حيث $(3\Delta H_3^\theta + 6\Delta H_2^\theta)$ مجموع حرارات احتراق المواد الداخلة في التفاعل و ΔH_1^θ حرارة احتراق المادة الناتجة عن التفاعل.

10-2: الطرائق التقريبية لحساب حرارة التشكيل وحرارة الاحتراق.

Approximate Method for Calculating the Heat of Formation and Heat of combustion

إذا كانت الجداول المتوفرة لا تحوي معلومات عن حرارة التشكّل وحرارة الاحتراق، فيمكن حساب هذه القيم باستخدام طرائق تقريبية مختلفة، ومن أكثر الطرائق المستخدمة لحساب حرارة التشكّل هي طريقة الحساب باستخدام طاقة الروابط وإدخال بعض التصحيحات الحرارية، وأيضاً طريقة الحساب النسبي (طريقة المنحني القياسي).

تتميز طريقة حساب حرارة التشكّل للمركبات العضوية (غاز، بخار) باستخدام طاقات الروابط، بدقة ليست كبيرة، وتلخص هذه العملية بالشكل الآتي:

أ- يمكن فصل المركبات البسيطة إلى ذرات غازية، ومن ثم تتشكل المركبات العضوية من اتحاد هذه الذرات في الحالة الغازية، وأثناء هذه العملية يتم صرف (استهلاك) طاقة لفصم (تحطيم) الروابط في المركبات البسيطة، وتنشر حرارة في أثناء تشكّل الروابط الجديدة. طاقة الرابطة هي جزء من الطاقة الممتصّ أثناء تفكيك الجزيئة إلى ذرات واللازمة لتحطيم الرابطة الموجودة. يستخدم في طريقة الأثر الحراري بوساطة طاقة الروابط التقريب التالي: طاقة الرابطة بين ذرتين وفي مختلف الجزيئات العضوية تكون متساوية، مثلاً $C-O$, $C \equiv C$, $C = C$, $C-C$ تكون طاقة الرابطة هي نفسها أينما وجدت هذه الرابطة في الجزيئات العضوية، ويمكن حساب حرارة تشكّل المركبات الغازية من العلاقة التقريبية الآتية:

$$\Delta H_f^0 = \sum v \varepsilon(\text{reactants}) + v_C Q_{\text{comb}}^C - \sum v \varepsilon(\text{products}) \quad (22-2)$$

حيث ΔH_f^0 حرارة التشكّل ($\sum v \varepsilon(\text{reactants})$) المجموع الوسطي لطاقات الروابط في جزيئات المواد المتفاعلة، $v_C Q_{\text{comb}}^C$ حرارة تحول $1/2$ مول من الغرافيت إلى الحالة الغازية، $\sum v \varepsilon(\text{products})$ المجموع الوسطي لطاقات الروابط في جزيئات المواد الناتجة.

تستخدم هذه الطريقة لحساب حرارة تشكّل المركبات العضوية الأليفاتية فقط، حيث أنه في المركبات العطرية والمركبات العضوية ذات الحلقات غير المتاجسة

تتعلق طاقة الرابطة وبشكل قوي ببنية الجزيئه، لذلك تكون القيمة الناتجه لحرارة التشكيل في هذه الحالة مختلفه عن القيمة الحقيقية.

تعطي طريقة إدخال التصحیحات الحراریة نتائج أكثر دقة، حيث يتم الأخذ بالحسبان وتقریبیا تأثیر الذرات المتجاورة في طاقة الروابط في المركبات العضویة، وستستخدم في هذه الحالة جداول خاصة تحتوي على معاملات التصحیح الحراري من أجل الأنواع المختلفة للمجموعات الوظیفیة، ویمکن وفق هذه الطريقة حساب حرارة التشكيل بدقة حتی 5% من أجل المركبات العضویة الألیفانیة والعطریة.

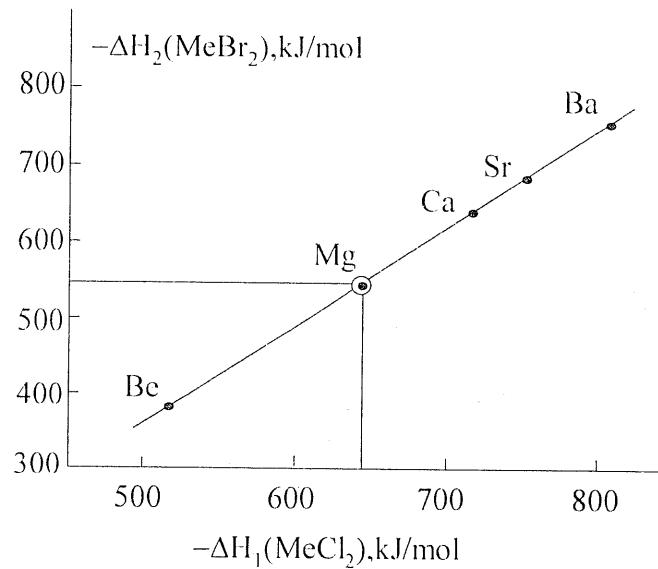
ب- يمكن حساب حرارات التشكيل وبعض القيم الترمودینامیکیة باستخدام طریقة الحساب النسبی (طریقة المنحنی القياسی) من أجل المركبات الكیمیائیة المتشابهه، وذلك باستخدام قاعدة تنص على: يكون تغیر حرارة التشكيل وبعض القيم الترمودینامیکیة هو نفسه من أجل صفتین من المواد المتشابهه، تم اقتراح هذه الطريقة من قبل لوته Lotte وکراپتیانس Kraptians. ونورد فيما يلي مثلا على ذلك:

حساب حرارة تشكيل برومید المغذیزیوم الغازی وذلك بعد معرفة حرارة تشكيل کلورید وبرومید البيریلیوم والکالسیوم والسترونسیوم والباریوم وحرارة تشكيل کلورید المغذیزیوم. إذا أخذنا محاور إحداثیة ووضعنی قيم حرارة تشكيل کلوریدات البيریلیوم والکالسیوم والسترونسیوم والباریوم على محور العینات، وحرارات تشكيل برومیدات العناصر السابقة على محور العینات، فنلاحظ أن هذه القيم التجربیة تقع على امتداد خط مستقيم كما في الشکل (3-2) والذي يمكن كتابة معادله بالشكل الآتی:

$$\Delta H_{f,2} = a \Delta H_{f,1} + b \quad (23-2)$$

حيث $\Delta H_{f,2}$ حرارة تشكيل برومید العنصر، $\Delta H_{f,1}$ حرارة تشكيل کلورید العنصر و $a=1.10$ و $b=192$ معاملات تجربیة.

وبمعرفة حرارة تشكيل کلورید المغذیزیوم $\Delta H_{f,2} = -642 \text{ kJ/mol}$ يمكن بیانیا أو وفق العلاقة (23-2) حساب حرارة تشكيل برومید المغذیزیوم، والتي تساوی $\Delta H_{f,1} = -514 \text{ kJ/mol}$.



الشكل (3-2) تحديد حرارة تشكيل المركبات وفق طريقة لوتيه-كريبنيانس.

من عيوب هذه الطريقة أنه لا يكون واضحاً دوماً أي المركبات تكون متشابهة.

يبين الجدول الآتي حرارة التشكيل القياسية ($\Delta H_f^\circ(298)$) وحرارة الاحتراق ($\Delta H_C^\circ(298)$) لبعض المركبات.

الجدول (2-2) : حرارة التشكيل القياسية وحرارة الاحتراق لبعض المركبات عند 25°C.

المادة	M	$\Delta H_f^\circ, \text{kJ/mol}$	$-\Delta H_C^\circ, \text{kJ/mol}$
$CH_4(g)$	16.043	-74.81	890.4
$C_2H_2(g)$	26.038	+226.8	1300
$C_2H_4(g)$	28.054	+52.30	1411
$C_2H_6(g)$	30.070	-84.68	1560

صاغ كل من كوب *Kopp* ونيمان *Niemann* (1831) قاعدة لحساب السعة الحرارية المولارية للمركبات البلورية عند درجة حرارة الغرفة، وبناء على هذه القاعدة تأخذ السعة الحرارية للعناصر المعدنية القيم الآتية:

Element	C	H	B	Si	O	F	P	S
$C_p, J/mol.K$	7.6	9.6	11.3	15.9	16.8	21.0	22.6	22.6

وتكون السعة الحرارية لكربونات الكالسيوم $CaCO_3$ متساوية:

$$C_p = 26.0 + 7.6 + 3 \times 16.8 = 84.0 \text{ J/mol.K}$$

بينما القيمة التجريبية للسعة الحرارية للكربونات تساوي 82.2 J/mol.K

مثال (16):

احسب السعة الحرارية المولارية للفضة عند الدرجة $173K$ ، علما أن درجة

الحرارة المميزة للفضة البلورية هي $\theta = 214$

الحل:

من العلاقة $C_p = C_p(X)$

$$X = \frac{\theta}{T} = \frac{214}{173} = 1.237$$

ومن أجل هذه القيمة لـ X وإيجاد تابع دينامي من الجداول تكون

$$C_p = 23.4 \text{ J/mol.K}$$

13-2: العلاقة بين الأثر الحراري للتفاعل ودرجة

الحرارة (علاقة كيرشوف):

Relation Between Thermal Effect and Temperature (Kirchoff's Equation)

يتتأثر التغير الحراري الذي يرافق العمليات الفيزيائية والكيميائية بتغير درجة الحرارة، ويمكن وبالتالي اشتقاق العلاقة التي تربط التغير المذكور بالخواص الأخرى للجملة، وذلك بدءاً من القانون الأول في الترموديناميك.

اعتمدنا في ما سبق تحديد إنتالبية التفاعل ΔH عند درجة حرارة محددة، وغالباً ما تكون الدرجة $298K$ ، لنرى كيف يمكن تحديد الإنتالبية عند تغير درجة الحرارة. من أجل التفاعل العام الآتي:

$$aA + bB + \dots = nM + nN + \dots$$

وجدنا أنه عند درجة حرارة معينة T وعند ضغط ثابت يكون:

$$\Delta H_T = mH_T(M) + nH_T(N) - aH_T(A) - bH_T(B)$$

ولحساب تغير الإنتالبية ΔH_T مع درجة الحرارة، نأخذ المشتق الجزئي له بالنسبة لدرجة الحرارة وعند ضغط ثابت:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial(\Delta H_T)}{\partial T} \right)_p = & m \left(\frac{\partial H(M)}{\partial T} \right)_p + n \left(\frac{\partial H(N)}{\partial T} \right)_p + \dots - a \left(\frac{\partial H(A)}{\partial T} \right)_p - \\ & - b \left(\frac{\partial H(B)}{\partial T} \right)_p + \dots \end{aligned} \quad (43-2)$$

لكن وجدنا سابقاً أن تغير الإنتالبية بالنسبة لدرجة الحرارة ما هو إلا المسعة الحرارية تحت ضغط ثابت C_p لهذه المادة، بشرط ألا يكون هناك تغير في طور المادة، أي:

$$\left(\frac{\partial H(M)}{\partial T} \right)_p = C_p(M) \quad (44-2)$$

وبالتعويض في العلاقة (43-2) من أجل المواد الناتجة والمواد الداخلة نحصل على:

$$\left(\frac{\partial(\Delta H_T)}{\partial T} \right)_p = mC_p(M) + nC_p(N) - aC_p(A) - bC_p(B)$$

أو

$$\left(\frac{\partial(\Delta H_r)}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p \quad (45-2)$$

حيث

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= m C_p(M) + n C_p(N) - a C_p(A) - b C_p(B) \\ \Delta C_p &= \Sigma C_p(products) - \Sigma C_p(reactants) \end{aligned} \quad (46-2)$$

وبمكاملة العلاقة (45-2) من أجل تغير محدود لدرجة الحرارة نحصل على:

$$\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT \quad (47-2)$$

حيث $\Delta H(T)$ تغير الإنثالبي متساوي الدرجة عند الدرجة T_2 و $\Delta H(T_1)$ تغير إنثالبي التحول نفسه عند الدرجة T_1 .

ويمكن من أجل الطاقة الداخلية أن نتبع الخطوات السابقة نفسها ويكون

بالتالي:

$$\Delta U(T_2) - \Delta U(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v \cdot dT \quad (48-2)$$

تدعى العلاقة (47-2) أو (48-2) بعلاقة كيرشوف أو قانون كيرشوف الذي يمكن صياغته بالشكل الآتي: إن معامل الأثر الحراري للعملية بالنسبة لدرجة الحرارة يساوي إلى تغير السعة الحرارية للجملة.

نلاحظ من علاقة كيرشوف أن الأثر الحراري يكون مستقلاً عن درجة

الحرارة عندما يكون $\Delta C = 0$ ويكون: $\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) = const.$

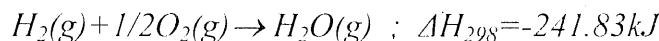
إذا كان الفرق بين T_2 و T_1 ليس كبيراً، أو أن الحساب لا يتطلب دقة عالية يمكن اعتبار السعة الحرارية مستقلة عن درجة الحرارة وتصبح العلاقات السابقة بالشكل:

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_p (T_2 - T_1) \quad (49-2)$$

$$\Delta U_2 - \Delta U_1 = \Delta C_p (T_2 - T_1) \quad (50-2)$$

مثلاً (17):

إذا علمت أن:



لحسب ΔH_{398} لهذا التفاعل علماً أن $C_{p,m}$ هي:

$$H_2O(g) = 33.58 \quad O_2(g) = 29.36 \quad H_2(g) = 28.84$$

الحل:

لحسب أولاً:

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

وبالتعويض في العلاقة (40-2) نجد:

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

14-2: إنتالبيّة الرابطة وطاقة الرابطة

Bond Enthalpy and Bond Energy

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

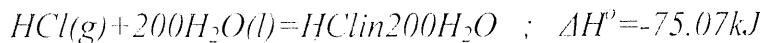
تدعى إنتالبيّة التفاعل الذي يتحول بموجبه مول واحد (جزيئه غراميّة) حر من الغاز إلى ذرات بإنثالبيّة الجزيئه، أو بطاقة المركب. تكون هذه الإنثالبيّة مميزة لكل مركب وتوزع على الروابط داخل جزيئه المركب وهي تعطى إنثالبات الروابط وتزودنا بمعلومات عن الجزيئه.

مثال (20):

احسب إنتالبيه تشكيل HCl في 200 مول من H_2O حيث إن إنتالبيه الانحلال

معلومة.

الحل:



$$\Delta H^\circ = \Delta H_{f,HCl(g)}^\circ - \Delta H_{f,HCl}^\circ$$

$$-75.07 = \Delta H_{f,HCl}^\circ \text{ in } 200H_2O - (-92.22)$$

$$\Delta H_{f,HCl}^\circ \text{ in } 200H_2O = -167.29 \text{ kJ}$$

18-2: الكمية الحرارية للمحاليل الشاردية

Thermochemistry of Inoic Solutions

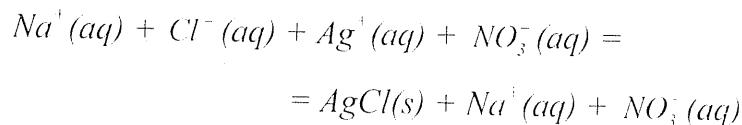
تحدث معظم التفاعلات الكيميائية الهامة في المحاليل، وتترافق هذه التفاعلات غالباً بتأثيرات حرارية تظهر على شكل امتصاص أو انتشار حرارة. نرمز إلى المحاليل الممدة بوضع الدليل (*aq*) عندما يكون محلل هو الماء وبكميات كبيرة.

عند مزج محلولين ملحيين مختلفين دون أن تترافق هذه العملية بتفاعل كيميائي، يكون عندئذ التأثير الحراري مهماً. كما في حالة مزج محلول نترات الصوديوم مع محلول كلوريد البوتاسيوم، حيث لا يحدث أي تفاعل كيميائي وتبقي الشوارد كما هي في محلول الناتج. تعرف هذه الظاهرة العامة بمبدأ التعادل الحراري للمحاليل الملحية (*Principle of the Theronutrality of Salt Solutions*).

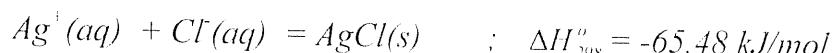
لا تظهر التأثيرات الحرارية إلا عندما يتم تفاعل كيميائي مثل عمليات الترسيب والتعديل والتشرد، حيث تترافق هذه العمليات بامتصاص أو انتشار كمية من الحرارة، كما في الأمثلة الآتية:

1- عند إضافة محلول نترات الفضة إلى محلول كلوريد الصوديوم، يتشكل راسب من كلوريد الفضة، ويرافق هذه العملية انتشار كمية من الحرارة، ففي محلول

الأول توجد الشوارد المميه $NO_3^- (aq)$ ، $Ag^+ (aq)$ و توجد في المحلول الثاني الشوارد المميه $Cl^- (aq)$ ، $Na^+ (aq)$ ويمثل التفاعل بالشكل:

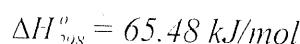


و حسب مبدأ التعادل الحراري لمحاليل الأملاح فإن الحرارة المنتشرة يكون سببها تشكيل الراسب كلوريد الفضة.

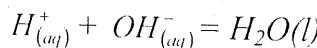


حيث بقيت الشوارد $NO_3^- (aq)$ ، $Na^+ (aq)$ كما هي في المحلول الناتج.

نلاحظ أن التفاعل السابق هو عكس تفاعل الانحلال، وبالتالي فإن تغير الإنثالبيه لعملية انحلال $AgCl(s)$ في الماء ستكون:

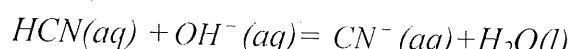


2- تبدي تفاعلات تعديل الحموض والأسس القوية في المحاليل المائية تقريراً انتشار الكمية نفسها من الحرارة، وتدعى التغيرات الحرارية في هذه الحالة بحرارة التعديل (*Heat of Neutralization*). أي أن حرارة التعديل لكل مكافئ تكون ثابتة تقريراً ويرافقها انتشار كمية من الحرارة تعادل $\Delta H(298) = -55.9 \text{ kJ}$ فتكون كمية الحرارة ثابتة لأنه كما نعلم يحدث تفاعل التعديل بالشكل الآتي:

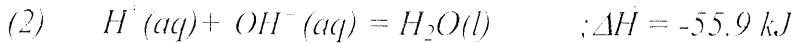
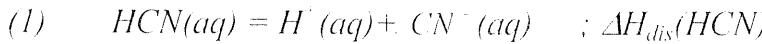


و حيث تكون $\Delta H(298) = -55.9 \text{ kJ}$ محدودة فقط لمحاليل الممدة جداً.

أما عند تفاعل حمض ضعيف مع أساس قوي (أو حمض قوي مع أساس ضعيف) فتوجد في هذه الحالة حرارة إضافية يجب أخذها بالحسبان، وهي حرارة تفكك الحمض الضعيف (ΔH_{dis}) ولوضوح ذلك بالمثال الآتي:



ونلاحظ أن الحرارة المنتشرة (تغير إنتالبيه تفاعل التعديل) هي -12.13 kJ وهذا التفاعل يتم على مرحلتين:



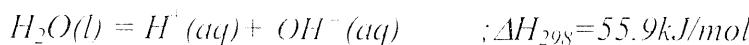
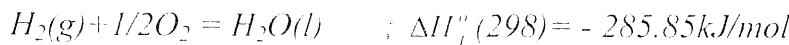
وبتطبيق قانون هيس يكون تغير إنتالبيه التفكك مساوياً:

$$\Delta H_{dis}(HCN) = -12.13 - (-55.9) = 43.77 \text{ kJ/mol}$$

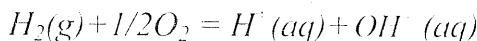
3- تعطى بيانات الكيمياء الحرارية لتفاعلات الكهروليات في المحاليل المائية بدلاله إنتالبيه تشكل الشوارد المميئه، حيث تقدر باستقراء البيانات إلى تمديد لانهائي وذلك حتى يكون التأثير المتبادل بين الشوارد المتعاكسة معادلاً، ويرمز لها بـ (aq) . لكن تشكل الشوارد المميئه في المحاليل يتضمن شاردين أو أكثر وبحيث تكون الشحنة الكلية لها معروفة، لذلك لا يمكن الحصول على تغير إنتالبيه تشكل شاردة واحدة فقط، ولكن يمكن معرفة الفرق بين إنتالبيه شاردين.

بما أن إنتالبيه تشكل الماء معلومة، فإن تغير إنتالبيه التعديل يستخدم لإعطاء

حرارة أو إنتالبيه تشكل محلول $OH^-(aq)$ و $H^+(aq)$



وبتطبيق قانون هيس نحصل على:

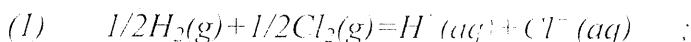


$$\Delta H_{298} = -285.85 + 55.9 = -229.95 \text{ kJ/mol}$$

مثال (21):

احسب الفرق بين تغير إنتالبيه تشكل الشاردين $H^+(aq)$ و $Ag^+(aq)$ إذا

علمت أن:



$$\Delta H = -167.46 \text{ kJ/mol}$$