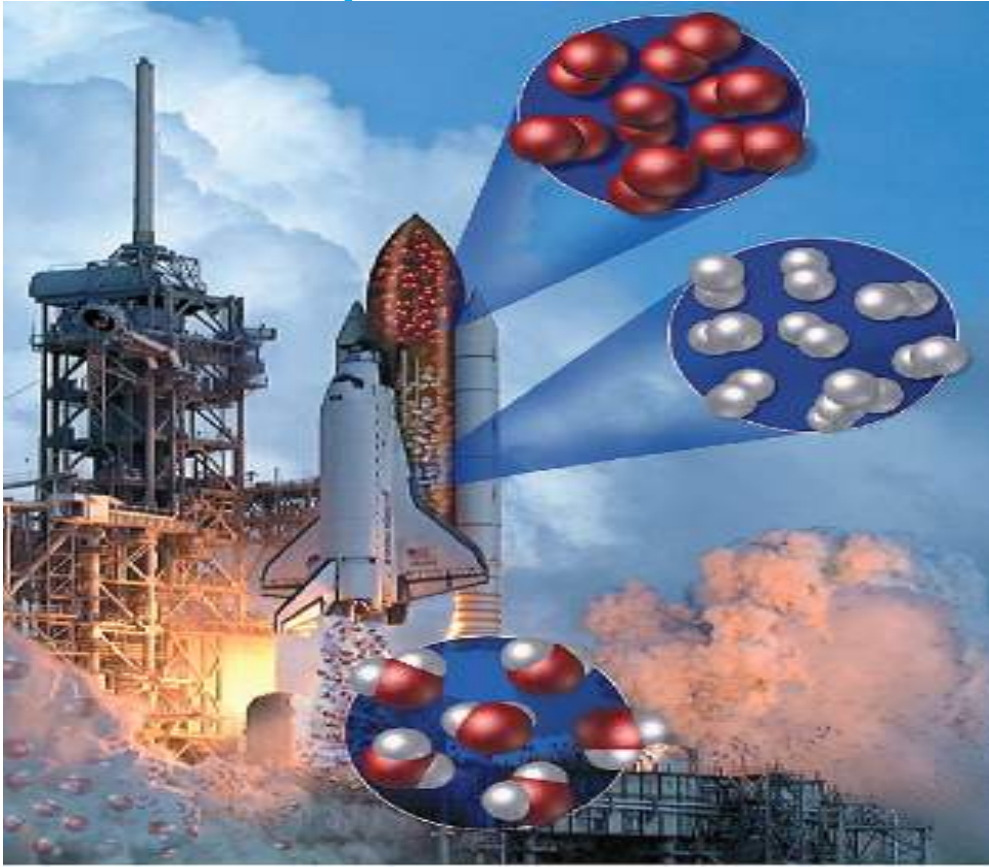


Thermodynamics

1



بعد الإنتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- ☐ يُعرّف علم الثرموداينمك ، الطاقة ، وحدات الطاقة ، النظام ، المحيط ، المجموعة ، انواع الانظمة .
- ☐ يتعرف على مصطلحات الحرارة ، السعة الحرارية ، الحرارة النوعية ، حرارة التفاعل المقاسة تحت ضغط ثابت .
- ☐ يتعلم ماذا تعني الانثاليبي وما هي علاقتها مع حرارة التفاعل وهل هي دالة حالة من الخواص الشاملة ام المركزة وما هي وحداتها .
- ☐ يحدد هل ان التفاعل باعث للحرارة ام ماص للحرارة وربط هذا مع اشارة التغير في انثاليبي التفاعل .
- ☐ يكتب المعادلة الحرارية مُحدداً بشروط كتابتها ويبين اختلافها عن المعادلة الكيميائية .
- ☐ يميز بين انثاليبي التفاعل القياسية وانثاليبي التكوين القياسية وانثاليبي الاحتراق القياسية ويتمكن من استخراج قيمها من بعضها .
- ☐ يتعرف على الطرق المستخدمة لحساب انثاليبي التفاعل
- ☐ يميز بين العمليات التلقائية وغير التلقائية ويتعرف على دالة الانتروبي وطاقة كبس الحرة .
- ☐ يتعلم حساب انتروبي التفاعل القياسية من قيم الانتروبي المطلقة وحساب طاقة كبس الحرة للتفاعل القياسية من قيم طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية .
- ☐ يفهم معادلة كبس ويبين طريقة استخدامها لمعرفة اتجاه سير التفاعلات الكيميائية بالاعتماد على قيم الانثاليبي والانتروبي ، ويشترك علاقه تروتن .

تعرفنا في دراستنا السابقة على عدة انواع من الطاقة مثل الطاقة الحرارية والطاقة الكهربائية والطاقة الميكانيكية والطاقة الضوئية والطاقة النووية والطاقة الكيميائية... الخ، ان هذه الانواع المختلفة من الطاقات تكون مخزونة في جميع المواد وتظهر عند تحولها من شكل الى آخر. يوحى الاختلاف في اشكال الطاقة ان كلاً منها قائم بحد ذاته ولا يوجد بينها علاقة، الا ان هذا غير صحيح، لانه تحت ظروف معينة يمكن تحويل الطاقة من شكل الى آخر. الشروموداينمك علم يهتم بدراسة الطاقة وتحولاتها ويهدف نحو تحويل اكبر قدر ممكن من الطاقة الحرارية الناتجة من احتراق الوقود الى انواع اخرى من الطاقات مثل الطاقة الميكانيكية للاستفادة منها في عمل المحركات. يفسر علم الشروموداينمك ظواهر عديدة اهمها:

- 1- سبب حدوث التفاعلات الكيميائية.
 - 2- التنبؤ بحدوث التغيرات الكيميائية والفيزيائية عندما توجد مادة او اكثر تحت ظروف معينة.
 - 3- حدوث بعض التفاعلات تلقائيا واخرى لا تحدث ابداً بشكل تلقائي عند نفس الظروف.
 - 4- سبب حدوث الطاقة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية سواء في التفاعلات نفسها او في الوسط المحيط بها.
- ومن ناحية اخرى، لا يهتم علم الشروموداينمك بعامل الزمن الذي يستغرقه حدوث التفاعلات، فهو ينبئ فقط فيما اذا كان تفاعل معين (او اي تغير بصورة عامة) قابل للحدوث او غير قابل للحدوث، دون ان يبين سرعة حدوث هذا التغير، لان سرعة حدوث التفاعل من اهتمام علم الحركات الذي درسناه في المرحلة الخامسة. يمكن تقسيم الطاقة بشكل عام الى قسمين رئيسين هما الطاقة الكامنة (Potential Energy) والطاقة الحركية (Kinetic Energy).
- تشمل الطاقة الكامنة الطاقة الكيميائية المخزونة في جميع انواع المواد وجميع انواع الوقود. اما بالنسبة للطاقة الحركية فهي تشمل طاقة جميع الاجسام المتحركة مثل الجزيئات والماء المتحرك وكذلك السيارات والطائرات والصواريخ وغيرها. فعلى سبيل المثال، تتحول الطاقة الكامنة في الماء الى طاقة حركية اذا تمت حركة الماء من اعلى الشلال الى اسفله لان الطاقة الناتجة يمكن ان تدور المحرك لتوليد الطاقة الكهربائية. لذا ينص القانون الاول في علم الشروموداينمك على ان "الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم ولكن يمكن تحويلها من شكل الى آخر".

2-1 وحدات الطاقة ودرجة الحرارة

هل تعلم

ان كل دقة قلب تستهلك
1 J من الطاقة.

ان الوحدات المستخدمة للتعبير عن الطاقة حسب النظام الدولي للوحدات (SI) هي الجول (Joule) ورمزه (J) ويعبر عنه حسب الاتي :

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 / \text{s}^2$$

حيث kg وحدة الكيلوغرام (kilogram) و m وحدة المتر (meter) و s وحدة الثانية (second).

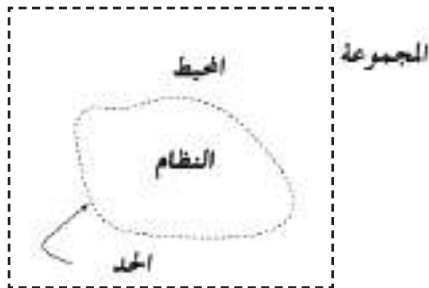
انتبه !

يجب التفريق بين وحدة المتر
(m) و الكتلة (m)

كما ان وحدات درجة الحرارة المستخدمة في الترموداينمك هي الكلفن (K) وتحسب من درجة الحرارة بالوحدات السيليزية $^{\circ}\text{C}$ باستخدام العلاقة المعروفة الاتية :

$$T (\text{K}) = t (^{\circ}\text{C}) + 273$$

3-1 بعض المصطلحات الترموداينمكية



من اهم المصطلحات الترموداينمكية هو النظام (System) الترموداينمكي والذي هو عبارة عن جزء معين من الكون (نهتم بدراسته) يتكون من المادة او المواد المشتركة في حدوث تغيرات فيزيائية وكيميائية محدودة داخل حدود معينة (Boundaries) قد تكون حقيقية او تخيلية اما ما تبقى خارج هذه الحدود فيسمى بالمحيط (Surrounding). يسمى النظام والمحيط بالكون (Universe) ولكننا سنطلق عليهما بالمجموعة :

مخطط للنظام والمحيط والحد
والمجموعة.

$$\text{المجموعة} = \text{النظام} + \text{المحيط}$$

وقد توجد علاقة بين النظام والمحيط وحسب هذه العلاقة يمكن تقسيم النظام الى ثلاثة انواع وهي :

1- النظام المفتوح Open System

يكون النظام مفتوحاً اذا كانت حدود النظام تسمح بتبادل مادة النظام وطاقته مع المحيط . مثال ذلك ، اناء معدني يحتوي على ماء مغلي ، فانه يلاحظ ان مادة النظام ، وهي الماء تتصاعد على شكل بخار الى المحيط ، كما ان حرارة الماء (طاقته) تتسرب الى المحيط ايضاً .

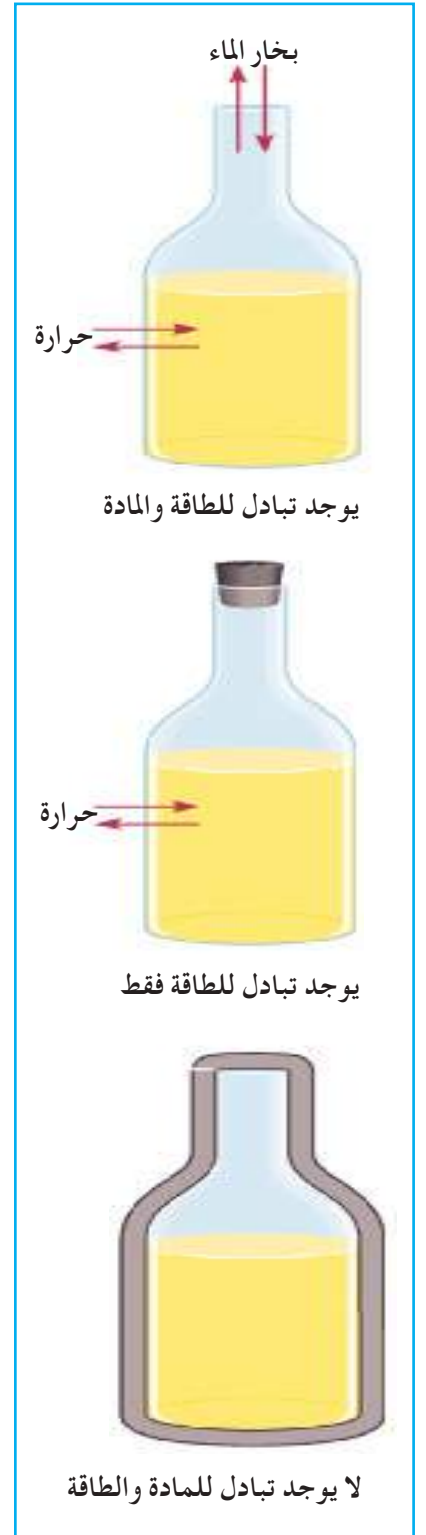
2- النظام المغلق Closed System

يكون النظام مغلقاً اذا كانت حدود النظام تسمح بتبادل الطاقة فقط ولا تسمح بتغيير كمية مادة النظام . فإذا تم اغلاق الاناء المعدني المذكور اعلاه باحكام ، فسوف تتسرب حرارة الماء في هذه الحالة الى المحيط بينما تبقى كمية الماء (مادة النظام) ثابتة .

3- النظام المعزول Isolated System

ويكون النظام معزولاً اذا كانت حدود النظام لا تسمح بتبادل المادة والطاقة مع المحيط اي ان النظام لا يتأثر ابداً بالمحيط ، مثال ذلك ، الثرموس ، حيث انه يحفظ حرارة النظام ومادته من التسرب للمحيط .

وتسمى المتغيرات الفيزيائية للنظام ، التي من الممكن ملاحظتها او قياسها مثل عدد مولات المادة او المواد الموجودة في النظام و الحالة الفيزيائية للمواد والحجم والضغط ودرجة الحرارة بخواص النظام .



الحرارة Heat

4-1

انواع الانظمة في الثرموداينمك

تُعَدُّ الحرارة احد أشكال الطاقة الشائعة في حياتنا اليومية ونرمز للحرارة بالحرف (q)، والحرارة هي انتقال الطاقة الحرارية بين جسمين ، درجة حرارتهما مختلفة ، اما درجة الحرارة فهي مقياس للطاقة الحرارية . تتناسب الحرارة المفقودة او المكتسبة لجسم ما طردياً مع التغير في درجات الحرارة . ويرمز للتغير بالرمز (Δ) الذي يوضع قبل رمز الدالة المتغيرة . فالتغير في درجة الحرارة يكون على الصورة الآتية :

$$\Delta T = T_f - T_i$$

حيث T_f درجة الحرارة النهائية (f من final وتعني نهائي)، و T_i درجة الحرارة الابتدائية (i من initial وتعني ابتدائي)، لذا فالتناسب بين الحرارة (q) والتغير في درجة الحرارة يمكن كتابته على الصورة الآتية:

الجدول 1-1

قيم الحرارة النوعية لبعض المواد
عند درجة حرارة (25 °C)

الحرارة النوعية ζ (J/g . °C)	المادة
4.18	ماء (سائل)
2.44	كحول الايثيل
2.03	ماء (صلب)
2.01	ماء (غاز)
1.83	بريليوم
1.023	مغنيسيوم
0.90	المنيوم
0.65	كالسيوم
0.45	حديد
0.30	سترونتيوم
0.24	فضة
0.20	باريوم
0.13	رصاص
0.13	ذهب

$$q \propto \Delta T \quad (1)$$

ويحول التناسب الى مساواة بضرب ΔT بثابت تناسب يدعى السعة الحرارية C:

$$q = C \cdot \Delta T \quad (2)$$

وتعرف السعة الحرارية (Heat capacity) بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة m مقدرة بالغرام {m (g)} من اي مادة درجة سيليزية واحدة ووحدتها هي (J / °C). وترتبط السعة الحرارية مع الحرارة النوعية (C) (Specific heat) بالعلاقة الآتية:

$$C = \zeta \times m \quad (3)$$

اما الحرارة النوعية فتعرف على انها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة غرام واحد (1 g) من اي مادة درجة سيليزية واحدة، وحدة الحرارة النوعية هي (J / g . °C). وبتعويض قيمة C من المعادلة (3) في المعادلة (2) نحصل على العلاقة الآتية:

$$q (J) = \zeta (J/g . °C) \times m(g) \times \Delta T(°C)$$

يوضح الجدول (1-1) قيم الحرارة النوعية لبعض المواد.

انته !

الحرف اللاتيني (ζ) يقرأ
زيتا (Zeta)

مثال 1-1

ما مقدار الحرارة اللازمة لتسخين قطعة من الحديد كتلتها 870 g من 5 °C الى 95 °C ؟ علماً أن الحرارة النوعية للحديد 0.45 J / g . °C.

الحل:

نجد التغير في درجة الحرارة

$$\Delta T = (T_f - T_i)^\circ \text{C} = (95 - 5)^\circ \text{C} = 90^\circ \text{C}$$

باستخدام العلاقة التالية نحسب كمية الحرارة q :

$$q (\text{J}) = c (\text{J/g} \cdot ^\circ \text{C}) \times m (\text{g}) \times \Delta T (^\circ \text{C})$$

$$q (\text{J}) = 0.45 (\text{J/g} \cdot ^\circ \text{C}) \times 870 (\text{g}) \times 90 (^\circ \text{C}) = 35235 \text{ J}$$

والحرارة المستهلكة من تسخين قطعة الحديد بوحدة kJ كالآتي :

$$q (\text{kJ}) = q (\text{J}) \times \frac{1 (\text{kJ})}{1000 (\text{J})}$$

$$q (\text{kJ}) = 35235 (\text{J}) \times \frac{1 (\text{kJ})}{1000 (\text{J})} = 35.2 \text{ kJ}$$

تمرين 1-1

تغيرت درجة حرارة قطعة من المغنيسيوم كتلتها 10 g من 25°C الى 45°C مع اكتساب حرارة مقدارها 205 J. احسب الحرارة النوعية لقطعة المغنيسيوم.

$$c : 1.025 \text{ J/g} \cdot ^\circ \text{C}$$

5-1 حرارة التفاعل (التغير في الانثالبي) Enthalpy

تحدث اغلب العمليات الكيميائية عند ضغط ثابت ، وقليل جداً منها يحدث عند حجم ثابت. لذلك فان الحرارة المصاحبة للتفاعل الكيميائي يجري قياسها بشكل اسهل عند ضغط ثابت (الضغط الجوي) من عملية قياسها عند حجم ثابت . يسمى التغير في حرارة التفاعل عند ضغط ثابت بانثالبي التفاعل (Enthalpy of reaction) والتي يرمز لها بالرمز (H) وللتغير بالانثالبي ΔH والتي تساوي بالضبط حرارة التفاعل المقاسة عند ضغط ثابت اي :

$$\Delta H = q_p$$

حيث q_p تمثل الحرارة المقاسة عند ضغط ثابت (P من Pressure وتعني ضغط) .

فاذا تم اعتبار التفاعل الكيميائي عبارة عن نظام ، فقيم التغير في الانثالبي تخبرنا هل ان التفاعل باعث للحرارة او ماص للحرارة. فاذا رمز لانثالبي التفاعل بالرمز ΔH_r (حيث r من reaction وتعني تفاعل) فيكون الآتي :

● اذا كانت ΔH_r اصغر من صفر ($\Delta H_r < 0$) اي: قيم ΔH_r سالبة ($\Delta H_r = -$) فالتفاعل يكون بـساعاً للحرارة . (Exothermic reaction)

● اذا كانت ΔH_r اكبر من صفر ($\Delta H_r > 0$) اي قيم ΔH_r موجبة ($\Delta H_r = +$) فالتفاعل يكون ماصاً للحرارة . (Endothermic reaction)

ويجب ملاحظة ان التغير في انثالي التفاعل يساوي:

$$\Delta H_r = \Delta H (\text{Products}) - \Delta H (\text{Reactants})$$

الالعب النارية تفاعلات باعثة للحرارة

حيث (Products) تعني النواتج و (Reactants) تعني المتفاعلات .

6-1 دالة الحالة State Function

هي تلك الخاصية او الكمية التي تعتمد على الحالة الابتدائية (Initial state) للنظام قبل التغير، والحالة النهائية (Final state)

لنظام بعد التغير بغض النظر عن الطريق او المسار الذي تم من خلاله التغير . ومن امثلة دالة الحالة ، الانثالي . وسنتعرف لاحقاً على دوال اخرى مثل الانتروبي وطاقة كبس الحرارة التي تمثل دوال حالة ايضاً [الشكل (1-1)] .

اما الحرارة او الشغل فقيمهما تتغير كثيرا بتغير ظروف التجربة، وبالتالي فهي لاتعتبر دوال حالة حيث انها تعتمد على المسار والخطوات التي تم من خلالها التغير،

لذا فهي لاتعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام فقط .

لايمكن قياس القيمة المطلقة لدوال الحالة وانما يمكن قياس مقدار التغير (Δ) لهذه الدوال . على سبيل المثال ، لايمكن قياس القيمة المطلقة للانثالي وانما قياس مقدار التغير بالانثالي والتي تساوي:

$$\Delta H = H_f - H_i$$

حيث f من final وتعني نهائي، و i من initial وتعني ابتدائي .



الشكل 1-1

دالة الحالة تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية للنظام فقط ولا تعتمد على المسارات التي يسلكها النظام. ان الزيادة في الطاقة الكامنة التي تحدث عندما يتسلق متسلق الجبل من القاعدة الى القمة لا تعتمد على المسار الذي يسلكه .

7-1 الخواص العامة للمواد

تقسم الخواص العامة للمواد الى نوعين:

1- الخواص الشاملة (Extensive Properties): وهي تشمل جميع

الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة والحجم والسعة الحرارية والانتالبي والانتروبي والطاقة الحرة .. الخ.

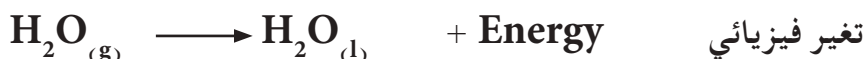
2- الخواص المركزة (Intensive Properties): وتشمل جميع

الخواص التي لا تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الضغط ودرجة الحرارة والكثافة والحرارة النوعية ... الخ.

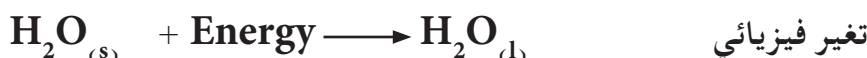
مما تقدم يلاحظ ان الانتالبي دالة حالة وهي خاصية شاملة لانها تعتمد على كمية المادة. فالتغير في انتالبي تفاعل 2 mole من مادة يساوي ضعف التغير في انتالبي تفاعل 1 mole من المادة نفسها.

8-1 الكيمياء الحرارية Thermochemistry

علم يهتم بدراسة الحرارة الممتصة (Absorbed heat) والمنبعثة (المتحررة) (Evolved heat) نتيجة التغيرات الفيزيائية والكيميائية، أو بمعنى أبسط تهتم الكيمياء الحرارية بحساب انتالبي التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية. وكما اشرنا سابقاً اذا كانت قيم ΔH_r سالبة فالتفاعل يكون باعث للحرارة، اما عندما تكون موجبة فالتفاعل ماص للحرارة. فاذا اعتبرنا ان التفاعل هو النظام، فالتفاعل الباعث للحرارة يحول الطاقة الحرارية من النظام الى المحيط وكما هو في التفاعل الكيميائي والتغير الفيزيائي الاتيين:

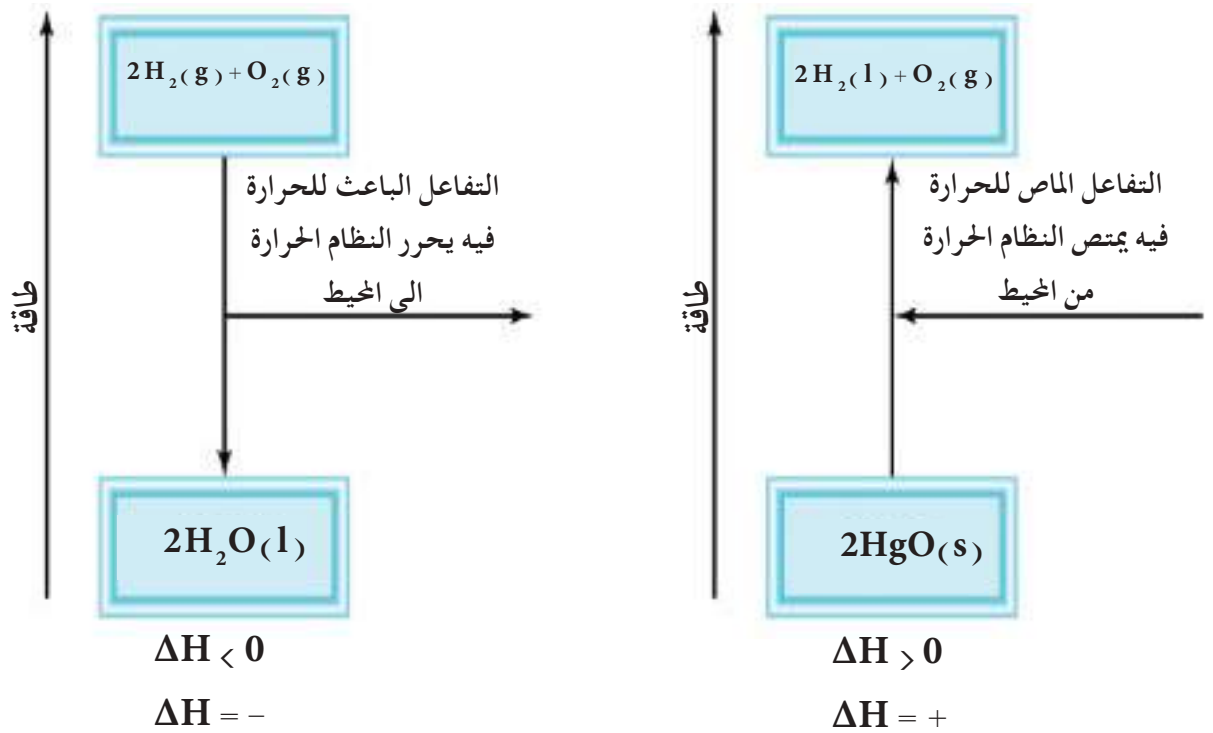


اما التفاعل الماص للحرارة ففيه يمتص النظام الطاقة الحرارية من المحيط وكما هو في التفاعل الكيميائي والتغير الفيزيائي الاتيين:



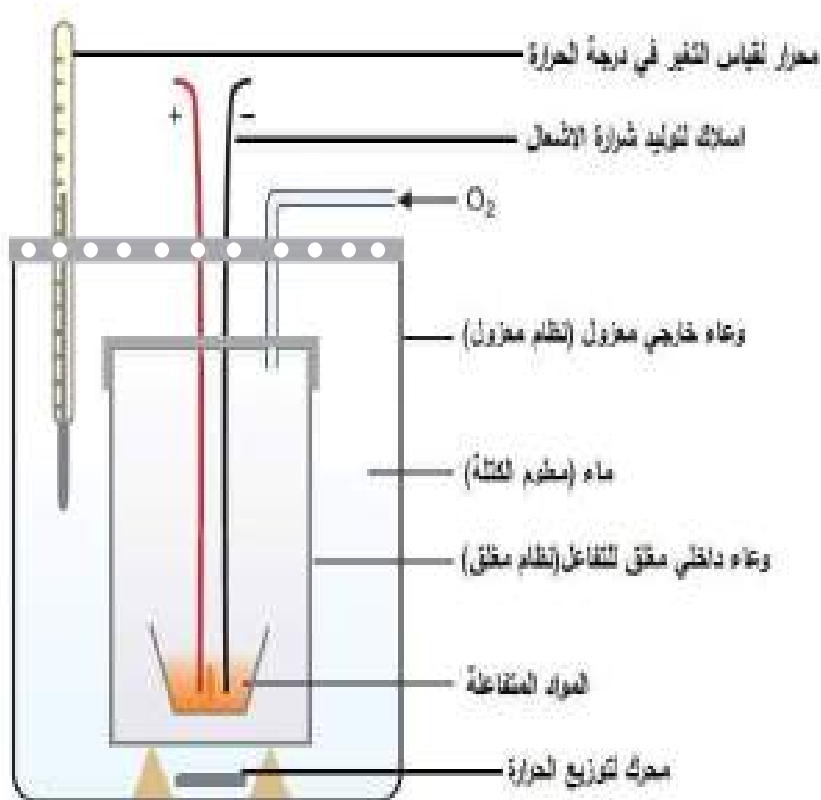
النتيجة !

عندما تُكتب كلمة الطاقة (Energy) في جهة المتفاعلات فالتفاعل ماص للحرارة. وعندما تُكتب كلمة الطاقة (Energy) في جهة النواتج فالتفاعل باعث للحرارة.



تفاعلات باعثة وماصة للحرارة

9-1 قياس انثاليبي التفاعل



الشكل 2-1
المسعر الحراري

يستخدم لقياس حرارة التفاعل (انثاليبي التفاعل) الممتصة أو المتحررة في التفاعلات الكيميائية أو التغيرات الفيزيائية بجهاز يسمى المسعر (Calorimeter). حيث توضع فيه كميات معروفة من المواد المتفاعلة وهناك عدة أنواع من المساعِر وأغلبها يتكون من وعاء للتفاعل مغمور في كمية معينة من الماء (معلوم الكتلة) موجودة في وعاء معزول عزلاً جيداً. ويوضح الشكل (2-1) أحد المساعِر الحرارية وعند قياس انثالية تفاعل باعث للحرارة فإن الحرارة المتحررة من التفاعل ترفع درجة حرارة الماء والمسعر لذا يمكن قياس كميتها من الزيادة في درجة الحرارة إذا كانت السعة الحرارية للمسعر ومحتوياته معروفة.

باستخدام المسعر، وضعت 3 g من مركب الكلوكوز ($C_6H_{12}O_6$) الكتلة المولية للكلوكوز (180 g/mole) في وعاء العينة ثم ملئ وعاء التفاعل بغاز الاوكسجين. وضع هذا الوعاء داخل الوعاء المعزول الذي ملئ بكمية 1200 g من الماء (الحرارة النوعية للماء $4.2 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$) وكانت درجة الحرارة الابتدائية تساوي 21.0°C . احرق بعد ذلك المزيج وعند قياس درجة الحرارة وجد ان التفاعل رفع درجة حرارة المسعر ومحتوياته الى 25.5°C . احسب كمية الحرارة المتحررة بوحدة kJ/mol نتيجة احتراق 1 mole من الكلوكوز. على فرض ان السعة الحرارية للمسعر مهملة.

الحل:

التغير في درجات الحرارة

$$\Delta T = (T_f - T_i)^\circ\text{C} = (25.5 - 21.0)^\circ\text{C} = 4.5^\circ\text{C}$$

يمكن إيجاد كمية الحرارة باستخدام العلاقة التالية لان السعة الحرارية للمسعر مهملة.

$$q (\text{J}) = C (\text{J/g} \cdot ^\circ\text{C}) \times m (\text{g}) \times \Delta T (^\circ\text{C})$$

$$q (\text{J}) = 4.2 (\text{J/g} \cdot ^\circ\text{C}) \times 1200 (\text{g}) \times 4.5 (^\circ\text{C}) = 22680 \text{ J}$$

وبما اننا نريد حساب الحرارة المتحررة فإن هذه الكمية من الحرارة يجب أن تكون سالبة، أي تساوي (-22680 J) . ولكوننا نحتاج الحرارة المتحررة من احتراق 1 mole من الكلوكوز فيجب ان نقسم هذه الحرارة على عدد المولات المكافئة في 3 g من الكلوكوز. ونستخدم لهذا الغرض العلاقة التي تربط عدد المولات (n) مع الكتلة (m) والكتلة المولية (M).

$$n (\text{mol}) = \frac{m (\text{g})}{M (\text{g/mol})} = \frac{3 (\text{g})}{180 (\text{g/mol})} = 0.017 \text{ mol}$$

لذا فالحرارة المتحررة من احتراق 1 mole من الكلوكوز تساوي:

$$q = \frac{-22680 \text{ J}}{0.017 \text{ mol}} = -1334118 \text{ J / mol}$$

وطالما ان هذه الحرارة تم قياسها في المسعر المفتوح تحت تأثير الضغط الجوي اي بثبوت الضغط فمعنى انها تمثل انثالي التفاعل اي :

$$\Delta H = q_p = -1334118 \text{ J / mol}$$

والوحدة J / mol هي وحدة الانثالي. ولايجادها بوحدة kJ تحول وحدة J الى kJ وحسب الاتي :

$$\Delta H (\text{kJ / mol}) = \Delta H (\text{J / mol}) \times \frac{1 (\text{kJ})}{1000 (\text{J})}$$

$$\Delta H (\text{kJ / mol}) = -1334118 (\text{J / mol}) \times \frac{1 (\text{kJ})}{1000 (\text{J})} = -1334 \text{ kJ / mol}$$

لذا فكمية الحرارة، اي : انثالي احتراق مول واحد من الكلوكوز تساوي -1334 kJ / mol .

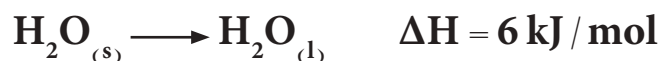
تمرين 2-1

اذا تم حرق 3 g من مركب الهيدرازين (N_2H_4) (كتلته المولية تساوي 32 g / mole) في مسعر مفتوح يحتوي على 1000 g من الماء (الحرارة النوعية للماء $4.2 \text{ J / g. }^\circ\text{C}$) فإن درجة الحرارة ترتفع من 24.6°C الى 28.2°C . احسب الحرارة المتحررة نتيجة الاحتراق والانثالي لاحتراق 1 mole من الهيدرازين بوحدة kJ / mol على افتراض ان السعة الحرارية للمسعر مهملة.
ج: -161 kJ / mol

10-1 المعادلة الكيميائية الحرارية

تختلف كتابة المعادلة الكيميائية الحرارية (التي تعبر عن التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية) عن كتابة المعادلات الكيميائية الاخرى. فلا بد للمعادلة الكيميائية الحرارية ان تبين ما يأتي :

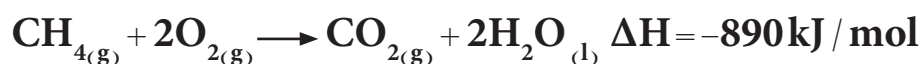
1 - اشارة التغير في الانثالي المصاحبة للتفاعل الكيميائي او التغير الفيزيائي اي ان تكون ذات اشارة سالبة او موجبة. فالاشارة الموجبة للانثالي تعني ان التفاعل او العملية ماصة للحرارة. فعلى سبيل المثال، يعبر عن عملية انصهار الجليد :



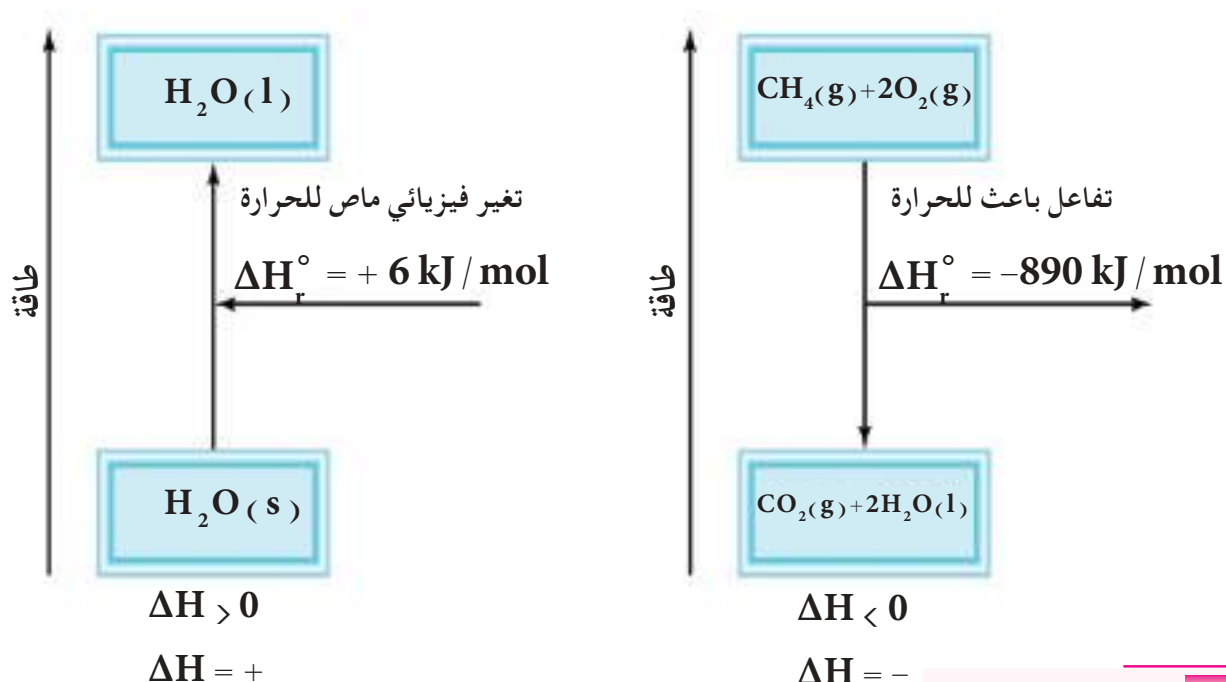
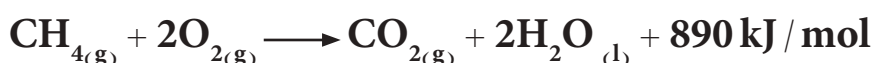
وهذا يعني انه يتم امتصاص حرارة مقدارها 6 kJ / mol عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm . ويمكن تضمين الحرارة الممتصة في المعادلة الحرارية نفسها بوضعها مع المواد المتفاعلة (الطرف الايسر للتفاعل) وعلى الشكل الاتي :



اما الاشارة السالبة للانثالبي فانها تعني ان العملية باعثة للحرارة. فعلى سبيل المثال ، التفاعل الاتي :

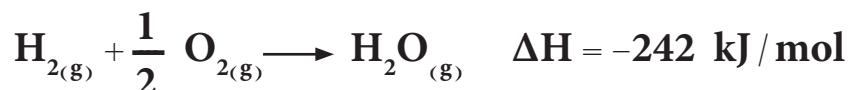
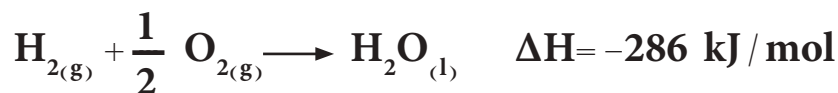


وهذا يعني انه تم تحرر (انبعاث) حرارة مقدارها 890 kJ / mol عند حرق 1 mole من غاز الميثان عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm . وعندما تكون الحرارة منبعثة في التفاعل الحراري فيمكن كتابتها ضمن التفاعل الكيميائي مع النواتج ، فالتفاعل اعلاه يمكن اعادته كتابته على الصورة الاتية :



انصهار الجليد ماص للحرارة
وتفاعل احتراق الميثان تفاعل باعثة
للحرارة.

2 - يجب ذكر الحالة الفيزيائية للمواد الداخلة في التفاعل والنتيجة منه وتستخدم لهذا الغرض عادة حروف هي s (من solid وتعني صلب) و l (من liquid وتعني سائل) و g (من gas وتعني غاز) و aq (من aqueous وتعني "محلول مائي"). ويعود السبب في ذلك لان كمية الحرارة الممتصة او المتحررة تتغير بتغير الحالة الفيزيائية لمواد التفاعل، والمثال التالي يوضح ذلك :



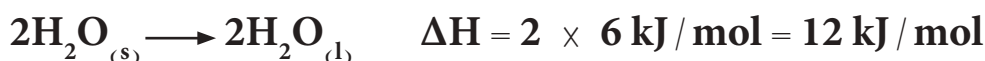
النتيجة !

ان الفقرة (3) هي احدى تطبيقات قانون لابلاس. حيث ان مفهومه كمية الحرارة المنبعثة تساوي كمية الحرارة الممتصة لأي تفاعل كيميائي أو تغير فيزيائي.

3 - اذا تم عكس العملية (تفاعل كيميائي أو تغير فيزيائي) فإشارة انثالبي التفاعل تتغير من الموجب للسالب اذا كانت اشارتها موجبة في الاصل، ومن السالب للموجب اذا كانت اشارتها سالبة في الاصل.



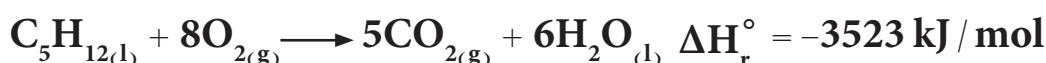
4 - عند ضرب أو قسمة طرفي المعادلة بمعامل عددي معين يجب ان تجري نفس العملية على قيمة الانثالبي.



11-1 انثالبي التفاعل القياسية Standard Enthalpy of Reaction

عندما يتم قياس قيمة الانثالبي عند الظروف القياسية المحيطة بالتفاعل والتي هي درجة حرارة 25°C (298 K) وضغط 1 atm ، تسمى القيمة المقاسة بالانثالبي القياسية للتفاعل ويرمز لها بالرمز ΔH_r° . ولابد هنا ان نشير الى عدم الالتباس مع الظروف القياسية التي اشرنا لها في السنوات السابقة عند دراستنا للغازات ورمزنا لها بالرمز (Standard Temperture and Pressure) (STP) والتي هي درجة حرارة 0°C (273 K) وضغط 1 atm .

لنكتب الان تفاعلاً حرارياً يشتمل على جميع النقاط التي اشير اليها اعلاه.



والتي نقرأها على الصورة الآتية:

ان مول واحد من البنتان السائل C_5H_{12} تم حرقه مع 8 مول من غاز الاوكسجين

لينتج 5 مول من ثنائي اوكسيد الكربون الغاز و 6 مول من الماء السائل وتحررت حرارة مقدارها 3523 kJ من عملية الحرق عند ظروف قياسية هي 25 °C وضغط 1 atm .

12-1 انواع الانتالبيات

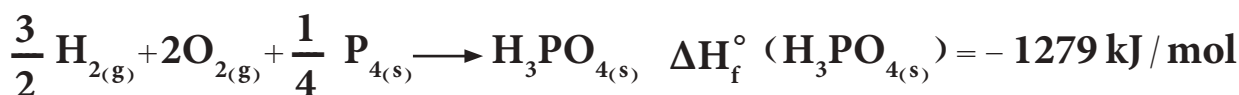
1-12-1 انتالبي التكوين القياسية Standard Enthalpy of Formation

يرمز لانتالبي التكوين القياسية بالرمز ΔH_f° (من formation وتعني تكوين) وتعرف بانها الحرارة اللازمة (ممتصة او منبعثة) لتكوين مول واحد من اي مركب من عناصره الاساسية المتواجدة بأثبت صورها في الظروف القياسية 25 °C وضغط 1 atm . ونعني العناصر بأثبت صورها اي حالتها القياسية عند الظروف القياسية المشار اليها . فالهيدروجين تكون حالته الغازية هي الصورة الاثبت والزئبق السائل والمغنسيوم الصلب هي الصور الاثبت لانها تمثل الحالات الموجودة تحت الظروف القياسية 25 °C وضغط 1 atm . توجد لبعض العناصر اكثر من صورة في الظروف القياسية، مثال ذلك فعنصر الكربون يمكن ان يوجد على شكل كرافيت (graphite) وماس (diamond)، ولكن يعتبر الكرافيت هو الصورة الاثبت، والكبريت يمكن ان يوجد على صورة كبريت معينى (S_{rhombic}) وكبريت موشوري ($S_{\text{orthorhombic}}$) لكن المعينى هو الاثبت . ومن المتفق عليه (حسب الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية IUPAC) ان قيمة ΔH_f° لجميع العناصر في حالتها القياسية (اثبت صورة للعنصر) تساوي صفراً .

$$\Delta H_f^\circ (\text{Element}) = 0 \text{ kJ / mol}$$

حيث ان (Element) تعني عنصراً .

فطالما ان الاوكسجين الغاز هو أثبت صورة للاوكسجين فقيمة $\Delta H_f^\circ (\text{O}_2) = 0 \text{ kJ / mol}$ وكاربون الكرافيت (graphite) هو اثبت صورة من كاربون الماس (diamond) لذا $\Delta H_f^\circ (\text{C}_{(\text{graphite})}) = 0 \text{ kJ / mol}$ وهكذا . والامثلة التالية توضح معادلات التكوين لبعض المواد :



الجدول 2-1

قيم انثالي التكوين القياسية
 ΔH_f° لبعض المركبات

ΔH_f° (kJ/mol)	المادة
-32	$\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$
-1219	$\text{BaCO}_{3(s)}$
-795	$\text{CaCl}_{2(s)}$
-75	$\text{CH}_{4(g)}$
-239	$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$
-394	$\text{CO}_{2(g)}$
+227	$\text{C}_2\text{H}_{2(g)}$
-125	$\text{C}_4\text{H}_{10(g)}$
-770	$\text{CuSO}_{4(s)}$
-391	$\text{KClO}_{3(s)}$
-1278	$\text{MgSO}_{4(l)}$
-286	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
-242	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
-173	$\text{HNO}_{3(l)}$
-36	$\text{HBr}_{(g)}$
+26	$\text{HI}_{(g)}$

يبين الجدول (2-1) قيم ΔH_f° لبعض المركبات الكيميائية.

نلاحظ أحياناً ظهور كسور في المعادلة الحرارية، ويعود ذلك بسبب كتابة المعادلة الكيميائية التي تمثل تكوين مول واحد من المركب المراد تكوينه. لذا نلجأ لتغيير عدد مولات المواد المتفاعلة.

يجب الانتباه الى أن المعادلة الحرارية التي تحقق شروط الانثالي القياسية

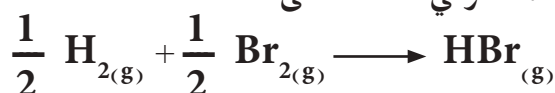
للتكوين ΔH_f° تمثل تكون مول واحد من المادة ومن عناصرها الأساسية باثبات صورها. لكن يجب ان نتذكر ان حرارة التفاعل القياسية لتفاعل ما ΔH_r° قد لا تساوي حرارة التكوين القياسية ΔH_f° . فعلى سبيل المثال، نجد ان ΔH_r° للتفاعل التالي الباعث للحرارة تساوي -72 kJ.



وعند النظر لهذه المعادلة نجد ان مولين من HBr قد تكون نتيجة هذا التفاعل. لذا فان نصف الحرارة اي -36 kJ يجب ان تنبعث عندما يتكون مول واحد من HBr من عناصرها الأساسية بأثبات صورها لذا فأنثالي التكوين القياسية للمركب HBr تساوي :

$$\Delta H_f^\circ (\text{HBr}) = \frac{1}{2} \Delta H_r^\circ = \frac{-72}{2} \text{ kJ/mol} = -36 \text{ kJ/mol}$$

وهذا تم استنتاجه من قسمة طرفي المعادلة على 2

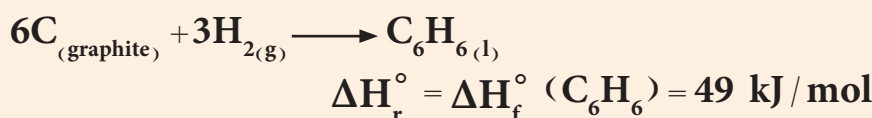


مثال 3-1

إذا علمت ان انثالي التكوين القياسية للبنزين C_6H_6 تساوي $\Delta H_f^\circ (C_6H_6) = 49 \text{ kJ/mol}$ اكتب المعادلة الكيميائية الحرارية للفاعل بحيث تكون ΔH_r° مساوية الى $\Delta H_f^\circ (C_6H_6)$.

الحل:

لا بد ان يتكون مول واحد من C_6H_6 من عناصره الاساسية باثبت صورها عند الظروف القياسية $25^\circ C$ وضغط 1 atm .

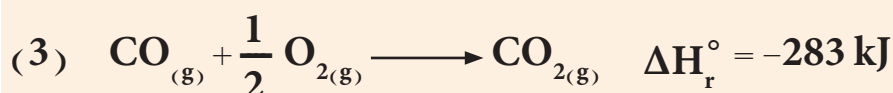
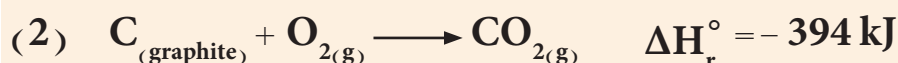
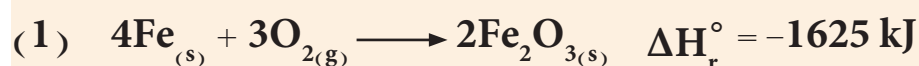


تمرين 3-1

إذا علمت ان حرارة التكوين القياسية لحامض الكبريتيك $\Delta H_f^\circ (H_2SO_4)$ تساوي (-814 kJ/mol) . اكتب المعادلة الكيميائية الحرارية للفاعل بحيث تكون ΔH_r° مساوية الى $\Delta H_f^\circ (H_2SO_4)$.

مثال 4-1

اي من التفاعلات التالية تساوي قيمة انثالي التفاعل القياسية ΔH_r° لها الى قيمة انثالي التكوين القياسية ΔH_f° للمركبات المتكونة.



الحل:

التفاعل (1) لا تساوي انثالي التفاعل القياسية له الى انثالي التكوين القياسية للمركب Fe_2O_3 لان الناتج هو 2 mole .

التفاعل (2) تساوي انثالي التفاعل القياسية له الى انثالي التكوين القياسي للمركب CO_2 وذلك لانه يحقق الشرطين بتكوين مول واحد من CO_2 من عناصره الاساسية باثبت صورها.

التفاعل (3) لا تساوي ΔH_r° له الى $\Delta H_f^\circ (CO_{2(g)})$ وذلك لان المواد المتفاعلة ليست عناصر باثبت صورها لانه CO مركب.

الجواب التفاعل (2)

تمرين 4-1

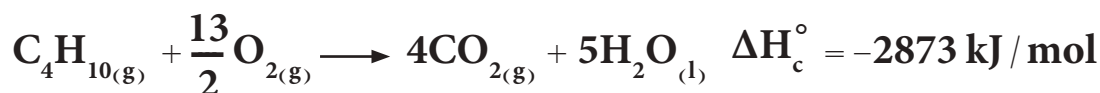
احسب انثالي التفاعل القياسية ΔH_r° للتفاعل التالي اذا علمت ان انثالي التكوين القياسية لفلوريد الهيدروجين (HF) تساوي $\Delta H_f^\circ (HF) = -271 \text{ kJ/mol}$

$$H_{2(g)} + F_{2(g)} \longrightarrow 2HF_{(g)}$$

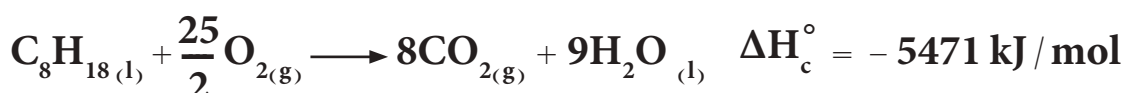
ج: -542 kJ

1-12-2 انثالبي الاحتراق القياسية Standard Enthalpy of Combustion

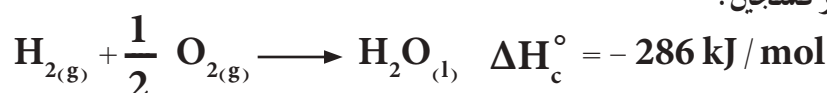
تشمل تفاعلات الاحتراق تفاعل المواد (الوقود) مع الاوكسجين. ففي الانظمة البايولوجية يُعدُّ الغذاء هو الوقود وعند حرقه داخل الجسم تتحول المواد الكربوهيدراتية الى سكر الكلوكوز لتزويد الجسم بالطاقة. واحدى طرائق تدفئة المنازل او طبخ الغذاء هي حرق غاز البيوتان. ان حرق مول واحد من غاز البيوتان يحرر 2873 kJ - من الطاقة حسب المعادلة الاتية:



معظم السيارات تسير نتيجة لحرق الكازولين في محركاتها. ويعبر عن الكازولين على الاغلب بسائل الاوكتان (C_8H_{18}). ان حرق مول واحد من الاوكتان يحرر 5471 kJ من الطاقة.

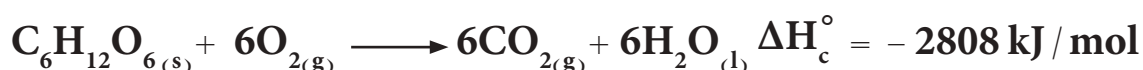


ومثال آخر لتفاعلات الاحتراق هو التفاعل الحاصل بين الهيدروجين والاكسجين.



يزود احتراق الهيدروجين الطاقة التي ترفع سفن الفضاء الى القمر. يرمز لانثالبي الاحتراق القياسية بالرمز ΔH_c° (من combustion وتعني احتراق) وتعرف بانها الحرارة المصاحبة من حرق مول واحد من اي مادة حرقاً تاماً مع الاوكسجين عند الظروف القياسية من درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm. يبين الجدول (1-3) قيم انثالبي الاحتراق القياسية لبعض العناصر والمركبات الكيميائية.

من المفيد أن نذكر أن نواتج حرق العناصر مع الاوكسجين يؤدي الى تكوين أكاسيدها. اما حرق المواد العضوية الشائعة فينتج عنها غاز ثنائي أوكسيد الكربون والماء السائل باعثاً حرارة نتيجة هذا الاحتراق. فعلى سبيل المثال عند حرق الكلوكوز $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ داخل جسم الكائن الحي يزود الجسم بالطاقة الكافية ليقوم بمهامه الحيوية.



ان الشرط الاساسي لتساوي انثالبي التفاعل القياسية ΔH_r° وانثالبي الاحتراق القياسية ΔH_c° هي حرق مول واحد من المادة مع كمية وافية من الاوكسجين. ان أغلب تفاعلات الاحتراق هي تفاعلات باعثة للحرارة.

مثال 5-1

اكتب المعادلة الكيميائية الحرارية لحرق الكحول الايثيلي السائل
($C_2H_5OH_{(l)}$). اذا علمت ان

$$\Delta H_c^\circ (C_2H_5OH_{(l)}) = -1367 \text{ kJ/mol}$$

الحل:

يحرق مول واحد من كحول الايثيل السائل ($C_2H_5OH_{(l)}$) مع كمية وافية من O_2 ليعت حرارة مقدارها -1367 kJ/mol .



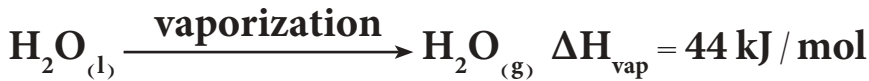
$$\Delta H_c^\circ (C_2H_5OH_{(l)}) = -1367 \text{ kJ/mol}$$

تمرين 5-1

اكتب معادلة تفاعل احتراق غاز البروبان (C_3H_8) اذا علمت ان
 $\Delta H_c^\circ (C_3H_8) = -2219 \text{ kJ/mol}$

3-12-1 انتالبي التغيرات الفيزيائية Enthalpy of physical changes

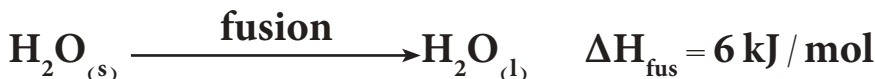
تعرفنا في دراستنا السابقة بان حالات المادة تتغير من طور الى طور آخر . فالتحول من الحالة السائلة الى الحالة الغازية تسمى عملية التبخر (vaporization) . وتسمى الحرارة اللازمة لتبخر مول واحد من اي مادة بانثالبي التبخر ويرمز لها ΔH_{vap} (vap من vaporization وتعني تبخر) . فمثلاً يتبخر مول واحد من الماء السائل الى بخار الماء ممتصاً حرارة مقدارها 44 kJ وحسب المعادلة الاتية :



وعكس هذا التفاعل هو التكثيف اي تحول بخار الماء الى سائل . يرمز لانثالبي التكثيف بالرمز ΔH_{cond} (cond من condensation وتعني تكثيف) . وبما ان هذا التفاعل هو عكس عملية التبخر لذلك فقيمة ΔH_{cond} للماء هي نفسها ΔH_{vap} وبعكس الاشارة .



وهناك عملية فيزيائية اخرى هي انتقال حالة المادة من الطور الصلب الى الطور السائل وتسمى عملية الانصهار (Fusion) ويرمز للحرارة اللازمة لانصهار مول واحد من اي مادة صلبة وتحويلها الى الطور السائل بانثالبي الانصهار ΔH_{fus} (fus من fusion وتعني انصهار) . فانصهار مول واحد من الجليد الى الماء السائل يجري بامتصاص حرارة مقدارها 6 kJ/mol .



الجدول 3-1

قيم انثالبي الاحتراق القياسية
 ΔH_c° لبعض العناصر والمركبات

ΔH_c°	المادة
kJ/mol	
-5644	$C_{12}H_{22}O_{11(s)}$
-5471	$C_8H_{18(l)}$
-2808	$C_6H_{12}O_{6(s)}$
-2219	$C_3H_{8(g)}$
-891	$CH_{4(g)}$
-394	$C_{(graphite)}$
-286	$H_{2(g)}$
-1367	$C_2H_5OH_{(l)}$
-1411	$C_2H_{4(g)}$
-298	$S_{(rhombic)}$
-383	$NH_{3(g)}$

وعكس عملية الانصهار هي التبلور (الانجماد) (crystallization) ويرمز لانتالبي الانجماد او التبلور بالرمز ΔH_{cryst} (cryst من crystallization وتعني التبلور). ولانجماد مول واحد من الماء اي تحوله من الطور السائل الى الطور الصلب يمكن تمثيله بالمعادلة الاتية :



وملخص لما جاء اعلاه يمكن كتابة العلاقات الاتية :

$$\Delta H_{\text{vap}} = - \Delta H_{\text{cond}} \quad \text{و} \quad \Delta H_{\text{fus}} = - \Delta H_{\text{cryst}}$$

تكون انتالبي التبخر والانصهار جميعها ذات قيم موجبة اي انها حرارة ممتصة .
بينما تكون انتالبي التكثيف والانجماد ذات قيم سالبة ، اي : انها حرارة منبعثة .

مثال 6-1

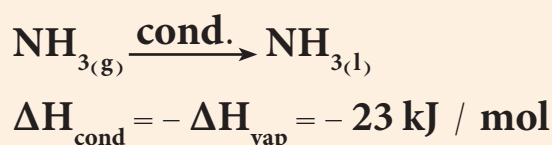
اذا علمت ان انتالبي التبخر للامونيا تساوي 23 kJ / mole . احسب انتالبي التكثيف للامونيا .

الحل:

معادلة التبخر للامونيا تكتب على الصورة الاتية :



وبما ان عملية التكثيف هي عكس عملية التبخر اي ان :



تمرين 6-1

اذا علمت ان انتالبي الانصهار لحمض الخليك (CH_3COOH) الثلجي 5.11 kJ / mol . احسب انتالبي الانجماد لهذا الحمض .
ج : -5.11 kJ / mol

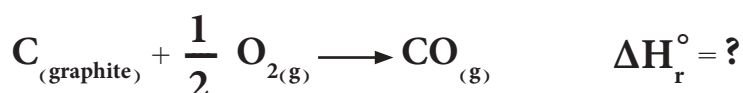
13-1 طرائق حساب انتالبي التفاعل القياسية

1-13-1 طريقة استخدام قانون هيس

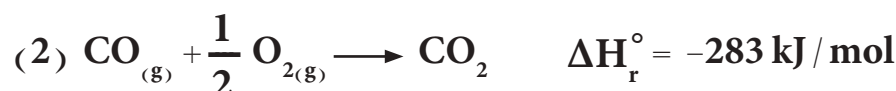
هنالك العديد من المركبات الكيميائية لا يمكن تصنيعها بشكل مباشر من عناصرها وذلك لاسباب عديدة منها ان التفاعل قد يسير ببطء شديد او تكون مركبات جانبية غير مرغوبة . لذا يتم اللجوء الى قياس ΔH_r° لهذه التفاعلات بطريقة غير مباشرة ، وتعتمد هذه الطريقة على قانون هيس (Hess law) الذي ينص على ان ”عند تحويل المتفاعلات الى نواتج فان التغير في انتالبي التفاعل هو نفسه سواء تم التفاعل في خطوة واحدة او في سلسلة من الخطوات“ .

وبكلمات أخرى، إذا استطعنا تجزئة التفاعل الى سلسلة من تفاعلات يمكن قياس ΔH_r° لها، فانه يمكن حساب ΔH_r° للتفاعل الكلي. يعتمد قانون هيس على حقيقة ان ΔH_r° هي دالة حالة اي انها تعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام فقط (اي على طبيعة المتفاعلات والناتج). ولا تعتمد على المسارات التي يسلكها التفاعل للتحويل من المواد المتفاعلة الى المواد الناتجة. ويمكن تمثيل قانون هيس بالطاقة التي يصرفها المصعد عند الانتقال من الطابق الاول للسادس في عمارة مباشرة او توقفه عند كل طابق خلال صعوده.

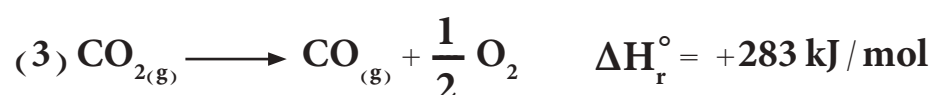
فعلى سبيل المثال، لا يمكن قياس الحرارة المنبعثة مباشرة عندما يتفاعل الكربون (كرافيت) مع الاوكسجين ليكونا احادي او كسيد الكربون:



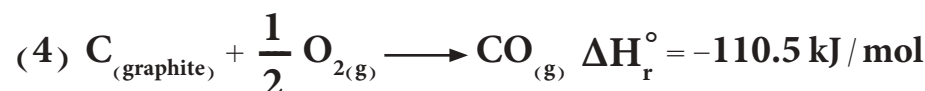
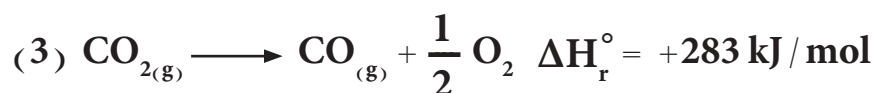
لانه من المستحيل منع تكون ثنائي او كسيد الكربون CO_2 . وعلى كل حال، فانه يمكن قياس الحرارة المنبعثة نتيجة احتراق الكربون (كرافيت) احتراقاً تاماً ليعطي CO_2 . وكذلك ايضاً يمكن قياس الحرارة المنبعثة نتيجة احتراق CO الى CO_2 وحسب التفاعلين الاتيين:



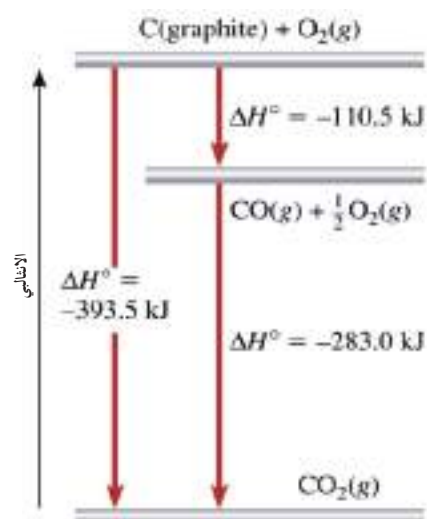
نلاحظ ان تفاعل تكوين CO من $C_{graphite}$ و O_2 لا يحتوي على CO_2 لذا يجب التخلص من CO_2 ويمكن عمل ذلك بعكس المعادلة (2) لنحصل على:



ولان المعادلات الكيميائية وقيمة الانثالبي التي تمثلها يمكن جمعها وطرحها مثل المعادلات الجبرية، لذلك يمكن جمع المعادلة (1) و (3) لنحصل على:



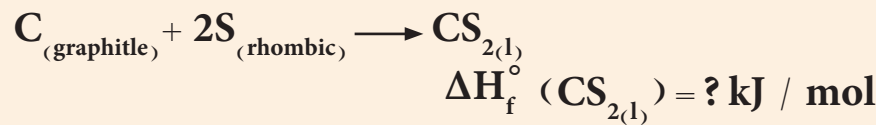
وهذه المعادلة هي نفسها معادلة تفاعل $C_{(graphite)}$ مع $O_{2(g)}$ لتكوين غاز CO المراد ايجاد ΔH_r° لها وهذا يعني ان هذا التفاعل يحدث بانبعث حرارة مقدارها 110.5 kJ/mol ، ويوضح الشكل (3-1) مخططاً اجمالياً لما عملناه.



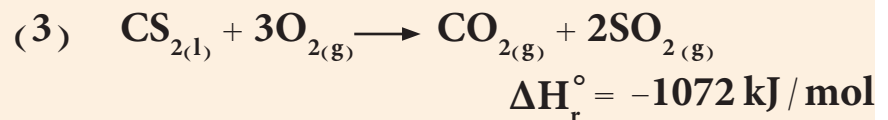
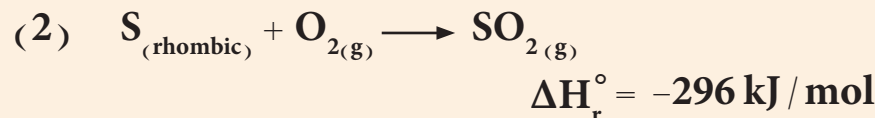
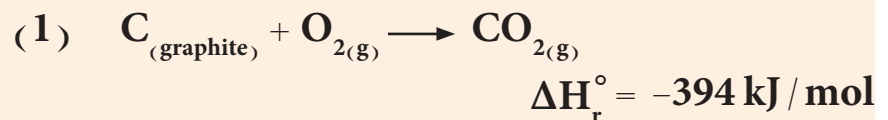
الشكل 3-1

تغير الانثالبي لتفاعل تكوين مول واحد من CO من $C_{(graphite)}$ و $O_{2(g)}$ يمكن تقسيمه الى خطوتين حسب قانون هيس.

احسب انثالبي التكوين القياسية للمركب $CS_{2(l)}$ من عناصره الاساسية باثبت صورها .

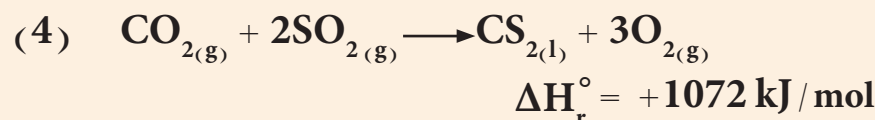


اذا اعطيت المعادلات الحرارية الاتية :

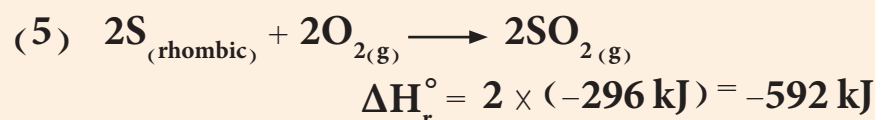


الحل:

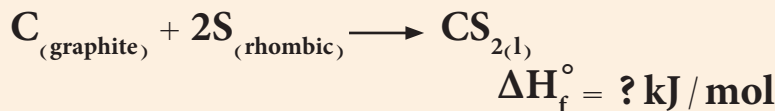
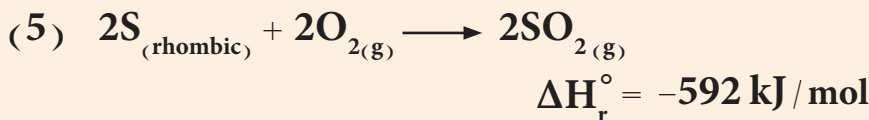
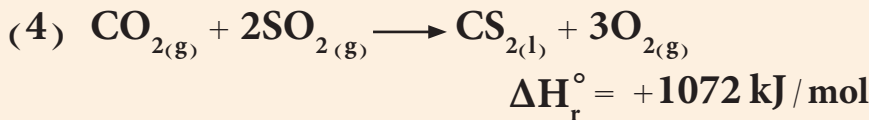
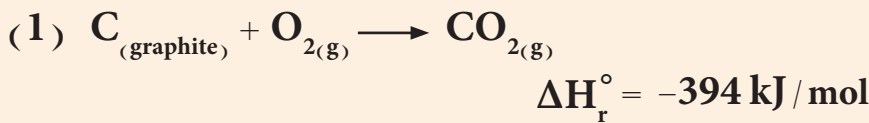
لننظرنا الى المعادلة التي نريد ان نجد لها $\Delta H_f^\circ (CS_{2(l)})$ نلاحظ ان CS_2 موجودة في النواتج بينما نجدها في المتفاعلات في المعادلة (3) لذا يجب عكس المعادلة (3) لتصبح كالآتي:



ونلاحظ ان المعادلة المطلوب حساب $\Delta H_f^\circ (CS_{2(l)})$ لها تحتوي على 2 مول من S لذا يجب ضرب المعادلة (2) بالعدد 2 لنحصل على:



وبجمع المعادلتين (4) و (5) مع المعادلة (1)

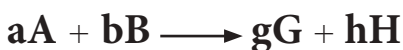


وهي نفسها المعادلة المراد ايجاد $\Delta H_f^\circ (CS_{2(l)})$ لها لذا

$$\Delta H_f^\circ (CS_{2(l)}) = -394 \text{ kJ} + 1072 \text{ kJ} + (-592 \text{ kJ}) = 86 \text{ kJ/mol}$$

1-13-2 طريقة استخدام قيم انتالبي التكوين القياسية

يمكن استخدام قيم ΔH_f° للمركبات الكيميائية لحساب ΔH_r° للتفاعل الكيميائي. فالتفاعل الحراري الاتي:



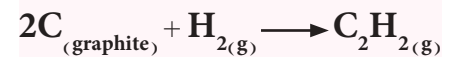
تحتسب قيمة ΔH_r° لهذا التفاعل باستخدام العلاقة الاتية:

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{Products}) - \sum n \Delta H_f^\circ (\text{Reactants})$$

حيث n تمثل عدد المولات للمواد المتفاعلة (Reactants) والناجمة (Products) اما ($\sum$) فتعني مجموع.

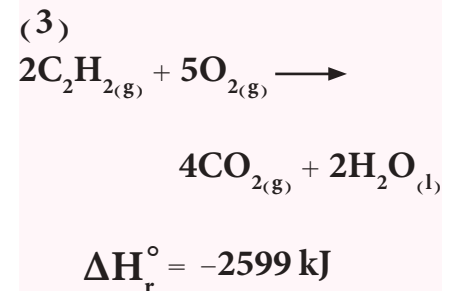
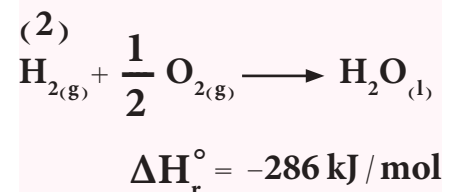
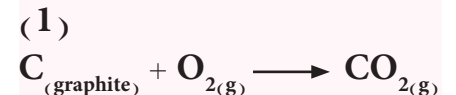
تمرين 1-7

احسب انتالبي التكوين القياسية للاستيلين $C_2H_{2(g)}$ من عناصره الاساسية.



$$\Delta H_f^\circ (C_2H_{2(g)}) = ? \text{ kJ/mol}$$

اذا اعطيت المعادلات الحرارية الاتية:



$$225.5 \text{ kJ/mol}$$

ويمكن حساب ΔH_r° للتفاعل الحراري اعلاه على الصورة الاتية :

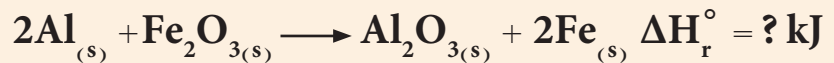
$$\Delta H_r^\circ = [g\Delta H_f^\circ (G) + h\Delta H_f^\circ (H)] - [a\Delta H_f^\circ (A) + b\Delta H_f^\circ (B)]$$

ولا بد لنا هنا ان نذكر ان ΔH_f° لاي عنصر (Element) باثبت صورة تساوي صفراً وكما أُشير لهذا سابقاً .

$$\Delta H_f^\circ (\text{Element}) = 0 \text{ kJ / mol}$$

مثال 8-1

يجري التفاعل الذي يتضمن الالمنيوم وأوكسيد الحديد (III) كالآتي :



احسب انثالبي التفاعل القياسية لهذا التفاعل اذا علمت ان :

$$\Delta H_f^\circ (\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}) = -1670 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}) = -822 \text{ kJ / mol}$$

تمرين 8-1

يحترق البنزين (C_6H_6) في الهواء ليعطي ثنائي اوكسيد الكربون الغاز والماء السائل . احسب ΔH_r° لهذا التفاعل اذا علمت ان :

$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_{6(l)}) = 49 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{CO}_{2(g)}) = -394 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -286 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta H_r^\circ = -3271 \text{ kJ / mol} \quad \text{ج}$$

الحل :

باستخدام العلاقة اعلاه يمكن كتابتها للتفاعل على الصورة الاتية :

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{Products}) - \sum n \Delta H_f^\circ (\text{Reactants})$$

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

يجب ان نعرف قيمة $\Delta H_f^\circ (\text{Al}_{(s)}) = 0$ لان Al باثبت صورته وهي حالته الصلبة . كذلك قيمة $\Delta H_f^\circ (\text{Fe}_{(s)})$ تساوي صفراً وذلك لان الحديد الصلب هو الصورة الاثبت بالظروف القياسية .

$$\Delta H_r^\circ = [(-1670) + 2(0)] - [2(0) + (-822)] = -848 \text{ kJ}$$

14-1 العمليات التلقائية Spontaneous Processes

تعرف العملية التلقائية بأنها اي عملية فيزيائية او كيميائية يمكن ان تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة دون تأثير من اي عامل خارجي . والتفاعل الذي يحدث من تلقاء نفسه عند ظروف معينة من درجة حرارة وضغط او تركيز يسمى تفاعلاً تلقائياً (Spontaneous reaction) .

ومن امثلة العمليات التلقائية الفيزيائية والكيميائية هي الاتي :

- سقوط الماء من اعلى الشلال ، ولكن صعوده اليه مستحيل .
- انتقال الحرارة من الجسم الحار الى الجسم البارد ، ولكن عكس ذلك لا يحدث مطلقاً .

- ذوبان قطعة السكر تلقائياً في كوب القهوة ، ولكن السكر المذاب لا يتجمع تلقائياً كما في شكله الابتدائي .

- انجماد الماء النقي تلقائياً تحت 0°C وينصهر الجليد تلقائياً فوق 0°C (عند ضغط 1 atm) .

- يصدأ الحديد تلقائياً عندما يتعرض للاوكسجين وللرطوبة (الماء) ، ولكن صدأ الحديد لا يمكن ان يتحول تلقائياً الى حديد .

- تتفاعل قطعة الصوديوم Na بشدة مع الماء مكونة NaOH وهيدروجين H_2 ، ولكن H_2 لا يتفاعل مع NaOH ليكون الماء والصوديوم .

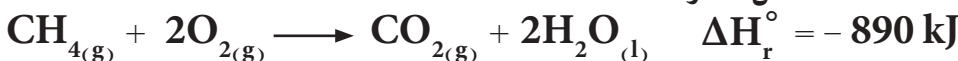
- يتمدد الغاز تلقائياً في الاناء المفرغ من الهواء ، ولكن تجمع جزيئات الغاز جميعها في وعاء واحد يعد عملية غير تلقائية ، لاحظ الشكل (1-4) .

توضح هذه الامثلة ان العمليات التي تجري تلقائياً باتجاه معين لا يمكنها ان تجري بشكل تلقائي بالاتجاه المعاكس في ظل الظروف نفسها .

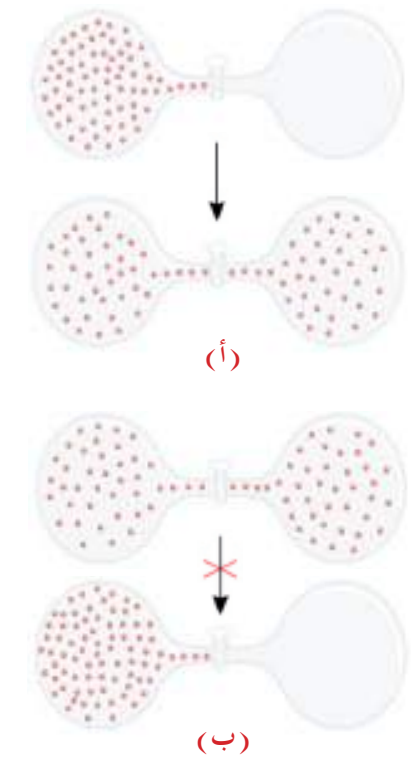
لنسأل ماهو السبب الذي يجعل بعض العمليات تحدث تلقائياً .

ان احد الاجوبة المقنعة لهذا السؤال هو ان جميع العمليات التلقائية يرافقها انخفاض في طاقة النظام الكلية (طاقة اقل تعني اكثر استقراراً) ، اي : ان الطاقة النهائية اقل من الطاقة الابتدائية للنظام ، وهذا يوضح سبب انتقال الحرارة من الجسم الساخن الى الجسم البارد ، وسبب سقوط الماء من اعلى الشلال .

يلاحظ ان اغلب التفاعلات التي يرافقها انخفاض في الطاقة اي الانثالي ، كما هو الحال في التفاعلات الباعثة للحرارة تحدث تلقائياً عند الظروف القياسية مثل احتراق الميثان .



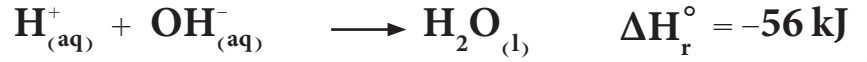
العمليات التلقائية وغير التلقائية



الشكل 1-4

(أ) يتمدد الغاز تلقائياً في الاناء المفرغ من الهواء (ب) تجمع جزيئات الغاز جميعها في وعاء واحد يعد عملية غير تلقائية .

وتفاعلات تعادل الحامض مع القاعدة

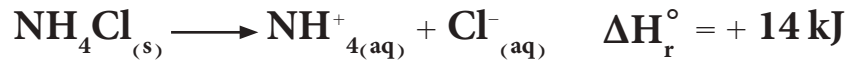


ولكن هل ان هذا الافتراض يقودنا للقول ان اي تفاعل تلقائي يجب ان يكون باعثاً للحرارة؟

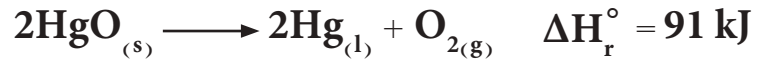
الجواب:

لا يمكن تعميم هذا الافتراض وذلك لسبب بسيط جداً هو ان هنالك بعض التغيرات الفيزيائية والكيميائية تكون ماصة للحرارة وتحدث تلقائياً، وعلى سبيل المثال:

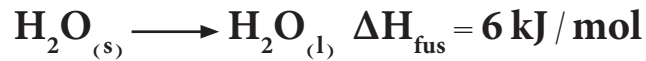
● ذوبان كلوريد الامونيوم NH_4Cl في الماء يحدث تلقائياً وهو عملية ماصة للحرارة.



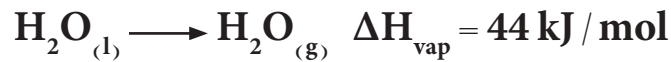
● وتفكك اوكسيد الزئبق HgO هو تفاعل تلقائي وهو تفاعل ماص للحرارة.



● وانصهار الجليد في درجة حرارة الغرفة عملية تلقائية بالرغم من ان العملية ماصة للحرارة.

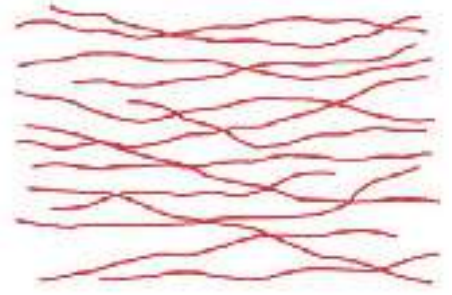


● وتبخر الماء عملية ماصة للحرارة لكنها تحدث تلقائياً ايضاً.



ومما تقدم يمكن القول انه من الممكن حدوث تفاعل ماص للحرارة تلقائياً، ويمكن لتفاعل باعث للحرارة ان يكون غير تلقائي. او بكلمات اخرى، لا يمكننا ان نقرر بشكل مطلق فيما اذا كان التفاعل يجري ام لا يجري بشكل مبسط اذا كان باعثاً او ماصاً للحرارة. ولعمل هذا النوع من التوقع نحتاج الى دالة ثرموداينمكية جديدة تسمى بالانتروبي.

من اجل التنبؤ بتلقائية عملية ما نحتاج الى ادخال دالة ثرموداينمكية جديدة تسمى الانتروبي ويرمز لها بالرمز (S) والتي تعرف بانها مقياس للعشوائية او لانتظام النظام. فالانتروبي دالة ثرموداينمكية تصف الى اي مدى تصل درجة لا انتظام النظام. فكلما كان الانتظام قليلاً في النظام (عشوائية اكبر) كانت قيمة الانتروبي كبيرة. وكلما كان النظام اكثر انتظاماً (اقل عشوائية) كانت قيمة الانتروبي صغيرة.

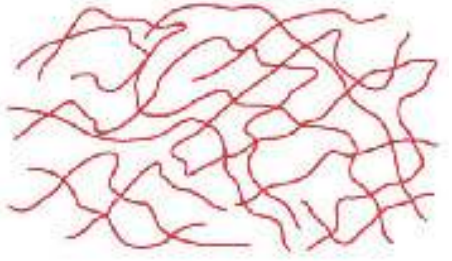


↓ S ↑ انتظام

ان الانتروبي دالة حالة شأنها شأن الانثاليبي حيث تم حسابها نظرياً وتكاد تكون قريبة للقيمة الحقيقية ويقاس التغير الحاصل في الانتروبي.

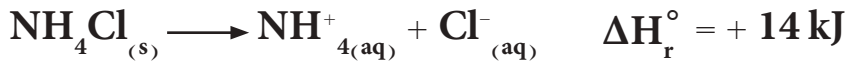
$$\Delta S = S_f - S_i$$

حيث S_f الانتروبي النهائية (f من final وتعني نهائي)، و S_i الانتروبي الابتدائية (i من initial وتعني ابتدائي).



↑ S ↑ لا انتظام (عشوائية)

ان جميع التفاعلات الكيميائية والتحويلات الفيزيائية السابقة والتي تجري بشكل تلقائي يرافقها دائماً زيادة في اللانتظام (اي زيادة في قيمة الانتروبي). فكلوريد الامونيوم يذوب في الماء تلقائياً.



يصاحب عملية الذوبان هذه تكون ايونات في المحلول المائي التي هي اقل انتظاماً من جزيئات كلوريد الامونيوم الصلب. وعندما يتبخر الماء السائل، تكون جزيئات البخار اقل انتظاماً من جزيئات الماء السائل التي بدورها تكون اقل انتظاماً من جزيئات الجليد. وبشكل عام فإن انتروبي الحالة الغازية تكون دائماً اكبر من انتروبي الحالة السائلة التي بدورها تكون اكبر من قيمة انتروبي الحالة الصلبة، لاحظ الشكل (1-5).

تحدث الزيادة في انتروبي النظام نتيجة للزيادة في طاقة التشتت، والان سندرس عدداً من العمليات التي تقود الى تغير في انتروبي النظام بدلالة التغير في حالات النظام.

ففي عملية الانصهار تكون الذرات او الجزيئات في الحالة الصلبة محصورة في مواقع ثابتة. وعند الانصهار فان هذه الذرات او الجزيئات تبدأ بالحركة لذا تتحرك خارج الشبكة البلورية مما يزيد من عشوائيتها لذا يحدث انتقال في الطور من الانتظام الى اللانتظام يصاحبه زيادة في الانتروبي. وبشكل مشابه، نتوقع ان تؤدي عملية التبخر الى زيادة في انتروبي النظام كذلك.

ان هذه الزيادة اكبر من تلك التي في عملية الانصهار، بسبب ان الذرات والجزيئات في الطور الغازي تنتشر بشكل عشوائي اكثر للملئ فراغات جميع الحيز الذي تتواجد فيه .

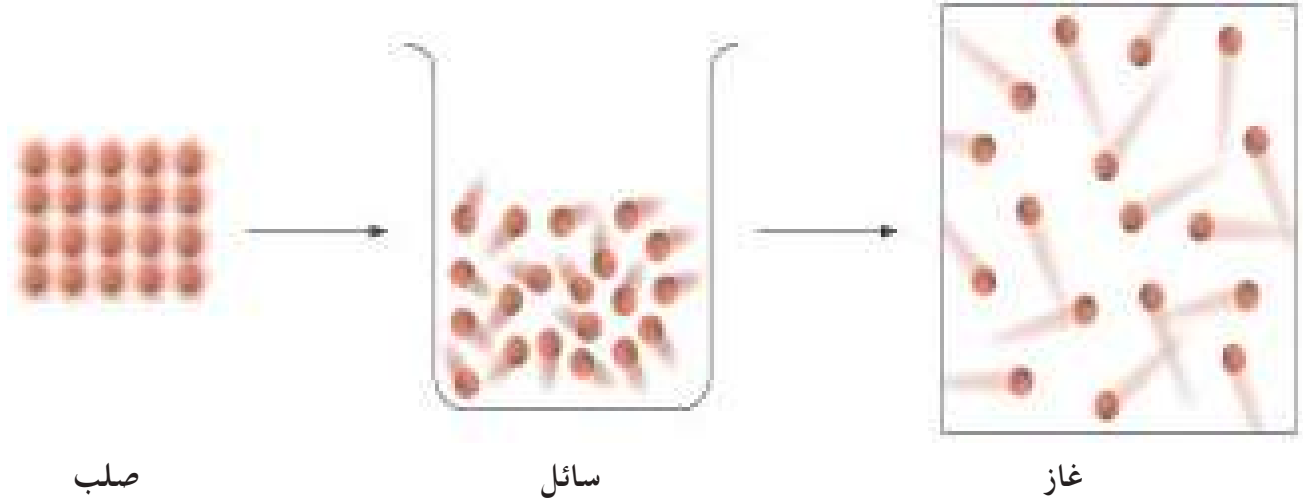
تقود العمليات التي تجري في المحلول غالباً الى زيادة في الانتروبي . فعندما تذوب بلورات السكر في الماء، يتكسر النظام الهيكلي المنتظم للسكر (المذاب) وكذلك جزء من الانتظام الهيكلي للماء (المذيب) . وعليه يكون للمحلول لا انتظام اكثر مما للمذيب النقي والمذاب النقي معاً . وعند اذابة مادة صلبة ايونية مثل كلوريد الصوديوم NaCl ، فان الزيادة في الانتروبي تحصل نتيجة عاملين هما :

أ - عملية تكوين المحلول (خلط المذاب مع المذيب)

ب- تفكك المركب الصلب الى ايونات .

يزيد التسخين ايضاً من انتروبي النظام، فالتسخين اضافة لزيادته الحركات الانتقالية للجزيئات يقوم بزيادة الحركات الدورانية والاهتزازية . اضافة لذلك ، بزيادة درجة الحرارة، تزداد انواع الطاقات المرتبطة جميعها بالحركة الجزيئية . وعليه ان التسخين يزيد من عشوائية النظام لذا تزداد انتروبي النظام .

$$\Delta S_{(g)} > \Delta S_{(l)} > \Delta S_{(s)}$$

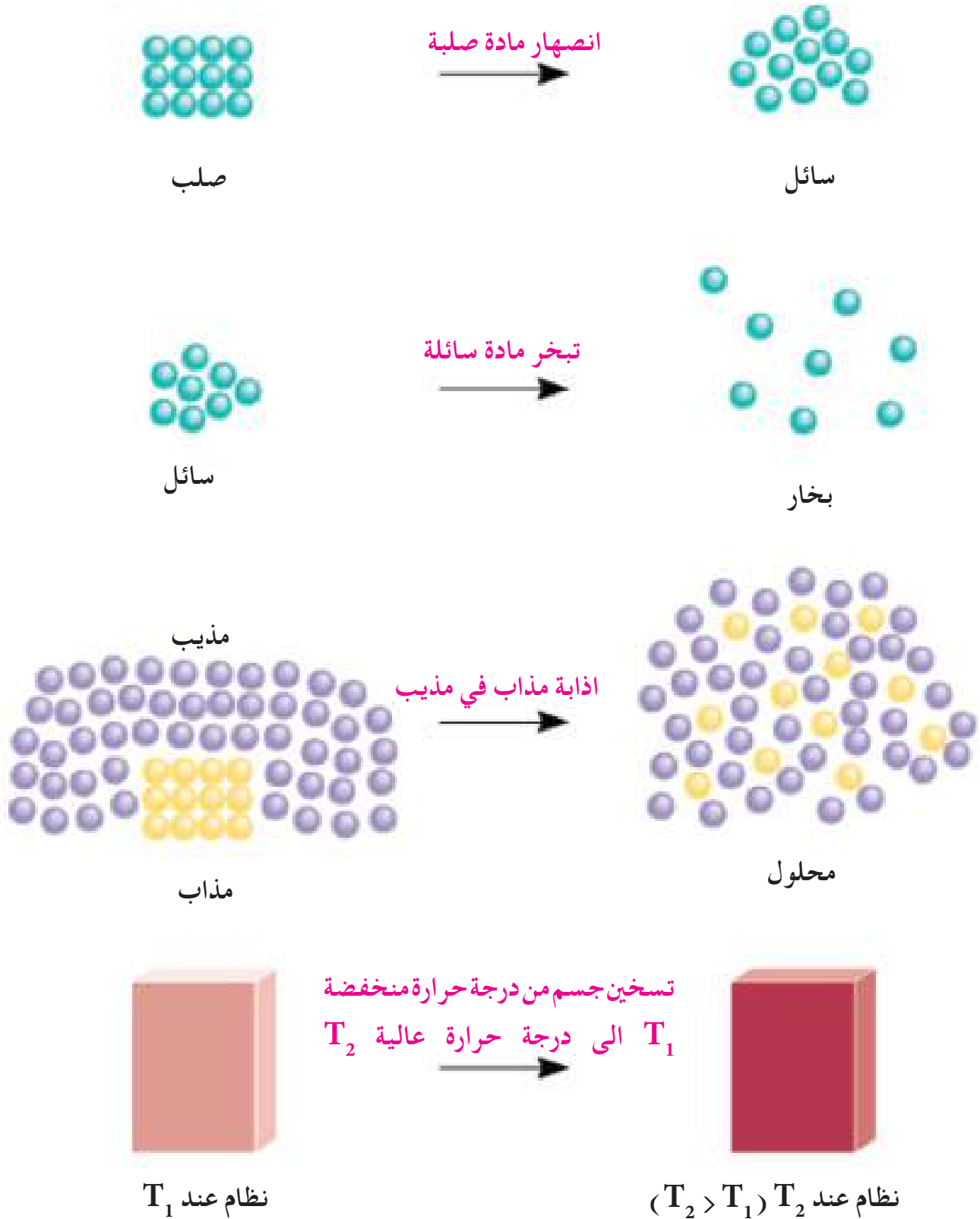


زيادة في العشوائية
زيادة في الانتروبي

الشكل 5-1

انتروبي الغازات اكبر من انتروبي السوائل وهذه بدورها اكبر من انتروبي المواد الصلبة.

ويوضح الشكل (1-6) بعض العمليات التي يصاحبها زيادة في الانتروبي.



الشكل 1-6
بعض العمليات التي
يصاحبها زيادة في الانتروبي.

تنبأ فيما اذا كان التغير في الانتروبي ΔS اكبر او اقل من الصفر للعمليات الاتية :

أ) تجمد كحول الاثيل

ب) تبخر سائل البروم

ج) ذوبان الكلو كوز في الماء

د) تبريد غاز النتروجين من 80°C الى 20°C .

الحل:

أ) بما ان عملية الانجماد تحول كحول الاثيل السائل الى كحول الاثيل الصلب الذي تكون فيه جزيئات الكحول اكثر انتظاماً لذا فالتغير في الانتروبي اصغر من الصفر ($\Delta S < 0$).

ب) تحول البروم السائل الى بخار البروم يزيد من عشوائية الجزيئات وبالتالي فالتغير في الانتروبي اكبر من الصفر ($\Delta S > 0$).

ج) تنتشر جزيئات الكلو كوز الصلب في الماء ما يؤدي الى زيادة العشوائية اي التغير في الانتروبي اكبر من الصفر ($\Delta S > 0$).

د) يقلل تبريد غاز النتروجين من 80°C الى 20°C من عشوائية النظام ما يؤدي الى نقصان في الانتروبي ($\Delta S < 0$).

1-15-1 حساب الانتروبي القياسية للتفاعلات الكيميائية

يُمكننا علم الثرموداينمك من حساب قيمة الانتروبي التي سنرمز لها بالرمز S° لجميع العناصر والمركبات الكيميائية والتي يمكن استخدامها لقياس التغير في انتروبي التفاعل القياسية ΔS_r° للتفاعل الكيميائي باستخدام العلاقة الاتية :

$$\Delta S_r^\circ = \sum n S^\circ (\text{Products}) - \sum n S^\circ (\text{Reactants})$$

حيث n تمثل عدد المولات للمواد المتفاعلة (Reactants) والناجمة (Products) اما ($\sum$) فتعني مجموع.

تمرين 1-9

كيف تتغير انتروبي النظام للعمليات الاتية :

أ) تكثف بخار الماء.

ب) تكون بلورات السكر من محلوله فوق المشبع.

ج) تسخين غاز H_2 من 20°C الى 80°C .

د) تسامي اليود الصلب.

فللتفاعل الكيميائي العام الاتي :



التغير في الانتروبي القياسية ΔS_r° لهذا التفاعل تساوي باستخدام العلاقة اعلاه الى الاتي :

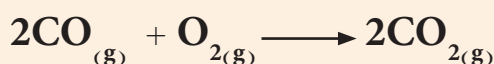
$$\Delta S_r^\circ = [g S^\circ(G) + h S^\circ(H)] - [a S^\circ(A) + b S^\circ(B)]$$

يوضح الجدول (4-1) بعض قيم الانتروبي القياسية لبعض العناصر والمركبات الكيميائية. ولابد ان نشير هنا الى ان وحدة الانتروبي حسب النظام الدولي للوحدات هي (J / K.mol).

قيم الانتروبي لبعض العناصر والمركبات الكيميائية	
المواد	S° (J / K.mol)
$H_2O_{(l)}$	70
$H_2O_{(g)}$	189
$Br_{2(l)}$	152
$Fe_{(s)}$	27
$C_{(diamond)}$	2
$C_{(graphite)}$	6
$CH_{4(g)}$	186
$C_2H_{6(g)}$	230
$Ag_{(s)}$	43
$Ba_{(s)}$	67
$O_{2(g)}$	205
$Cl_{2(g)}$	223
$CO_{2(g)}$	214
$Fe_2O_{3(s)}$	87
$C_2H_{2(g)}$	201
$C_2H_{4(g)}$	220
$CuSO_{4(s)}$	66

مثال 10-1

احسب التغير في انتروبي التفاعل القياسية ΔS_r° للتفاعل التالي عند الظروف القياسية $25^\circ C$ وضغط 1 atm.



إذا علمت ان

$$S^\circ(CO) = 198 \text{ J / K.mol} \text{ و } S^\circ(CO_2) = 214 \text{ J / K.mol}$$

$$S^\circ(O_2) = 205 \text{ J / K.mol}$$

الحل:

$$\Delta S_r^\circ = \sum n S^\circ(\text{Products}) - \sum n S^\circ(\text{Reactants})$$

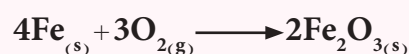
$$\Delta S_r^\circ = [2 S^\circ(CO_2)] - [2 S^\circ(CO) + S^\circ(O_2)]$$

$$\Delta S_r^\circ = [2 \times 214] \text{ J / K.mol} - [2 \times 198 + 205] \text{ J / K.mol}$$

$$\Delta S_r^\circ = -173 \text{ J / K.mol}$$

تمرين 10-1

احسب التغير في الانتروبي ΔS_r° للتفاعل التالي عند الظروف القياسية $25^\circ C$ وضغط 1 atm.



إذا علمت ان

$$S^\circ(Fe_2O_3) = 87 \text{ J / K.mol}$$

$$S^\circ(O_2) = 205 \text{ J / K.mol}$$

$$S^\circ(Fe) = 27 \text{ J / K.mol}$$

$$\text{ج: } -549 \text{ J / K.mol}$$

16-1 طاقة كبس الحرة Gibbs Free Energy

في العام 1800 وجد العالم كبس (Gibbs) علاقة تربط بين الانثالي (H) والانتروبي (S)، تتيح لنا التنبؤ بتلقائية التفاعل بشكل ابسط من الاعتماد على استخدام قيم الانثالي والانتروبي كلاً على انفراد. لذا ادخل العالم كبس دالة ثرموداينمكية جديدة سميت باسمه طاقة كبس الحرة ويرمز لها بالرمز G والتي تصف الطاقة العظمى التي يمكن الحصول عليها من قياس ΔH و ΔS بثبوت درجة الحرارة والضغط. ويعرف التغير في طاقة كبس الحرة ΔG بعلاقة كبس الاتية:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{بثبوت درجة الحرارة والضغط})$$

وطاقة كبس الحرة (بعض الاحيان تسمى بالطاقة الحرة للسهولة) هي دالة حالة شأنها شأن الانثالي والانتروبي. وتعدُّ طاقة كبس الحرة ΔG مؤشراً حقيقياً لتلقائية التغيرات الفيزيائية والتفاعلات الكيميائية من عدمها. وتدل اشارة طاقة كبس الحرة على الاتي:

ΔG قيمة سالبة ($\Delta G < 0$) يعني ان التفاعل او التغير الفيزيائي يجري تلقائياً.

ΔG قيمة موجبة ($\Delta G > 0$) يعني ان التفاعل او التغير الفيزيائي غير تلقائي (يحدث بشكل تلقائي بالاتجاه المعاكس).

ΔG صفراً ($\Delta G = 0$) يعني ان التفاعل او التغير الفيزيائي في حالة اتزان.

16-1-1 طاقة كبس الحرة القياسية للتفاعل

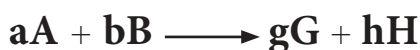
Standard Gibbs Free Energy of Reaction

تعرف طاقة كبس الحرة القياسية للتفاعل والتي يرمز لها بالرمز ΔG_f° (حيث r من reaction وتعني تفاعل) بانها التغير في قيمة الطاقة الحرة للتفاعل عندما يجري تحت الظروف القياسية للتفاعل (25°C وضغط 1 atm). ولحساب ΔG_f° لأي تفاعل يمكن استخدام قيم طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية (Standard Gibbs free energy of formation) التي يرمز لها بالرمز ΔG_f° (حيث f من formation وتعني تكوين). تعرف طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية بأنها مقدار التغير في الطاقة الحرة عند تكوين مول واحد من اي مركب من عناصره الاساسية باثبت صورها عند الظروف القياسية 25°C وضغط 1 atm.

ويمكن ايجاد قيم طاقة كبس الحرة للتفاعل القياسية ΔG_f° بمعادلة تشبه معادلة ايجاد انثالبي التفاعل القياسية للتفاعل من قيم انثالبي التكوين القياسية وعلى الصورة الآتية :

$$\Delta G_r^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ (\text{Products}) - \sum n \Delta G_f^\circ (\text{Reactants})$$

حيث n تمثل عدد المولات للمواد المتفاعلة (Reactants) والناجمة (Products) اما ($\sum$) فتعني مجموع .
فللتفاعل العام الاتي :



يكون التغير في طاقة كبس الحرة القياسية لهذا التفاعل كالآتي :

$$\Delta G_r^\circ = [g\Delta G_f^\circ (G) + h\Delta G_f^\circ (H)] - [a\Delta G_f^\circ (A) + b\Delta G_f^\circ (B)]$$

ويبين الجدول (5-1) قيم طاقة كبس الحرة القياسية للتكوين لبعض المركبات . ولا بد ان نذكر هنا ان قيمة ΔG_f° للعناصر باثبت صورها تساوي صفراً .

$$\Delta G_f^\circ (\text{Element}) = 0 \text{ kJ / mol}$$

حيث (Element) تعني عنصر ، وان وحدة الطاقة الحرة القياسية حسب الوحدات الدولية هي (J / mol) .

الجدول 5-1

قيم طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية لبعض المركبات

المادة	ΔG_f° (kJ / mol)
$C_6H_{6(l)}$	173
$SO_{2(g)}$	-300
$CO_{(g)}$	-137
$CO_{2(g)}$	-394
$NO_{(g)}$	87
$NO_{2(g)}$	52
$NaCl$	-348
$HCl_{(g)}$	-95
$HBr_{(g)}$	-53
$CH_{4(g)}$	-51
C_2H_6	-33
C_2H_4	68
$Al_2O_{3(s)}$	-1576
Fe_2O_3	-741
$AgCl$	-110
ZnO	-318
$H_2O_{(g)}$	-229
$H_2O_{(l)}$	-237
$HF_{(g)}$	-273
$HI_{(g)}$	2
$H_2S_{(g)}$	-33
$NH_{3(g)}$	-17
$CaO_{(s)}$	-604

مثال 1-11

احسب طاقة كبس الحرة القياسية للتفاعل التالي عند الظروف القياسية $25^\circ C$ وضغط 1 atm . وبين هل التفاعل يجري تلقائياً ام لا يجري عند هذه الظروف ؟



اذا علمت ان

$$\Delta G_f^\circ (C_6H_{6(l)}) = 173 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta G_f^\circ (CO_{2(g)}) = - 394 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta G_f^\circ (H_2O_{(l)}) = - 237 \text{ kJ / mol}$$

الحل :

$$\Delta G_r^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ (\text{Products}) - \sum n \Delta G_f^\circ (\text{Reactants})$$

$$\Delta G_r^\circ = [12 \Delta G_f^\circ (CO_2) + 6 \Delta G_f^\circ (H_2O)]$$

$$- [2 \Delta G_f^\circ (C_6H_6) + 15 \Delta G_f^\circ (O_2)]$$

$$\Delta G_r^\circ = [12 \times (-394 \text{ kJ/mol}) + 6 \times (-237 \text{ kJ/mol})] - [2 \times 173 \text{ kJ/mol} + 15 \times 0]$$

$$\Delta G_r^\circ = -6496 \text{ kJ}$$

وبما ان القيمة سالبة فالتفاعل يجري بشكل تلقائي .

1-16-2 تطبيقات معادلة كبس واتجاه سير التفاعلات الكيميائية

تعدُّ معادلة كبس معادلة مهمة جدا عند تطبيقها على التفاعلات الكيميائية، وذات علاقة وثيقة بالتغيرات التي تحدث في خواص النظام :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

وذلك لان استخدام قيم ΔG تغنيانا عن اخذ التغيرات التي تحدث في الانثالي والانتروبي . يتضمن التغير في الطاقة الحرة ΔG حسب معادلة كبس عاملين مهمين يؤثران على تلقائية التفاعل الكيميائي .

العامل الاول :

يتجه التفاعل على الاغلب الى الحالة التي تكون فيها الطاقة (الانثالي) اقل مايمكن وتكون التلقائية اكثر احتمالا اذا كانت قيمة ΔH سالبة اي ان التفاعل باعث للحرارة

العامل الثاني :

يتجه التفاعل على الاغلب الى الحالة التي تكون فيها الانتروبي اعلى مايمكن . وتكون التلقائية اكثر احتمالا اذا كانت قيمة ΔS موجبة (اي تزداد خاصية عدم الانتظام) . وسبب ذلك يعود الى وجود ΔS ضمن الحد $(-T \Delta S)$ لذا فالقيمة الموجبة للانتروبي ΔS تساعد على جعل قيمة ΔG سالبة .

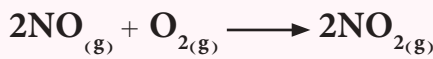
وملخص العاملين اعلاه الواجب توفرها حتى تكون العملية تلقائية بغض النظر عن تأثير درجة الحرارة هما ان تكون $(\Delta S > 0)$ و $(\Delta H < 0)$.

وبشكل عام تؤثر إشارة كل من ΔH و ΔS على قيم ΔG بالمعطيات الاربعة الاتية :

- 1- اذا كان كل من ΔH و ΔS قيماً موجبة ، فستكون ΔG سالبة فقط عندما يكون الحد $T \Delta S$ اكبر بالمقدار من ΔH . ويتحقق هذا الشرط عندما تكون T كبيرة .
- 2- اذا كانت ΔH قيمة موجبة و ΔS قيمة سالبة ، فستكون قيمة ΔG دائما موجبة بغض النظر عن تأثير درجة الحرارة T .
- 3- اذا كانت ΔH قيمة سالبة و ΔS قيمة موجبة فستكون ΔG دائما سالبة بغض النظر عن تأثير درجة الحرارة T .
- 4- اذا كان كل من ΔH و ΔS قيم سالبة فستكون ΔG سالبة فقط عندما يكون الحد $T \Delta S$ اصغر بالمقدار من ΔH . ويتحقق هذا الشرط عندما تكون T صغيرة .

تمرين 1-11

جد قيمة ΔG_r° للتفاعل التالي عند الظروف القياسية 25°C وضغط 1 atm وبين هل التفاعل يحدث تلقائياً ام لا يحدث ؟



اذا علمت ان

$$\Delta G_f^\circ (\text{NO}) = 87 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ (\text{NO}_2) = 52 \text{ kJ/mol}$$

ج : -70 kJ/mol ، يحدث تلقائياً .

وتعتمد درجة الحرارة التي ستجعل ΔG سالبة للحالتين 1 و 4 على القيم الحقيقية لكل من ΔH و ΔS للنظام. ويلخص الجدول (6-1) التأثيرات الممكنة التي تم وصفها ترواً.

العوامل المؤثرة على اشارة ΔG في العلاقة $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$		الجدول 6-1	
ΔH	ΔS	ΔG	مثال
+	+	يجري التفاعل تلقائيا عند درجات الحرارة العالية. وعند درجات الحرارة المنخفضة يكون التفاعل تلقائيا في الاتجاه الخلفي.	$2\text{HgO}_{(s)} \longrightarrow 2\text{Hg}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$
+	-	ΔG دائما موجبة، يكون التفاعل غير تلقائي (يجري التفاعل تلقائيا بالاتجاه الخلفي) عند درجات الحرارة جميعها.	$3\text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{O}_{3(g)}$
-	+	ΔG دائما سالبة يجري التفاعل تلقائيا عند درجات الحرارة جميعها.	$2\text{H}_2\text{O}_{2(l)} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$
-	-	يجري التفاعل تلقائيا عند درجات الحرارة المنخفضة. وعند درجات الحرارة العالية يصبح التفاعل تلقائيا بالاتجاه الخلفي.	$\text{NH}_{3(g)} + \text{HCl}_{(g)} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$

يمكن استخدام علاقة كبس اذا تم قياس ΔH_r° و ΔS_r° للتفاعل عند الظروف القياسية 25°C وضغط 1 atm على الصورة الاتية:

$$\Delta S_r^\circ T - \Delta H_r^\circ = \Delta G_r^\circ$$

مثال 12-1

فسر على ضوء علاقة كبس. يذوب غاز ثنائي اوكسيد الكبريت في الماء تلقائياً، ويبعث حرارة اثناء عملية ذوبانه.

الحل: يذوب غاز ثنائي اوكسيد الكبريت في الماء تلقائياً، فالعملية باعثة للحرارة لذلك

$$\Delta H = (-)$$

عملية ذوبان الغاز في الماء (تحوله من غاز الى سائل) تكون مصحوبة بانخفاض انتروبي النظام (تحوله من اللانظام الى نظام) لذلك

$$\Delta S = (-)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta G = (-\Delta H) - (-T \Delta S)$$

$$\Delta G = -\Delta H + T \Delta S$$

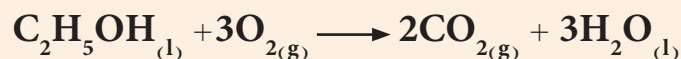
$$\Delta G = (-)$$

في درجات الحرارة المنخفضة او الاعتيادية تكون قيمة الحد ΔH اكبر من قيمة الحد $T \Delta S$ لذلك تكون $\Delta G = (-)$ و الذوبان تلقائي. مما يعني أن العامل المؤثر في هذه العملية هو الانثاليبي.

تمرين 12-1

فسر على ضوء علاقة كبس. لا يتحلل الماء الى عناصره الاولى بالظروف الاعتيادية.

للتفاعل الآتي:



بالاستعانة بالمعلومات الآتية:

المادة	ΔH_f° kJ/mol	S° J/K.mol
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$	-278	161
$\text{O}_{2(g)}$	0	205
$\text{CO}_{2(g)}$	-394	214
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-286	70

احسب:

أ) ΔH_r°

ب) ΔS_r°

ج) ΔG_r° عند الظروف القياسية للتفاعل.

الحل:

أ) حساب ΔH_r°

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{Products}) - \sum n \Delta H_f^\circ (\text{Reactants})$$

$$\Delta H_r^\circ = [2\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + 3\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 3\Delta H_f^\circ (\text{O}_2)]$$

$$\Delta H_r^\circ = [2(-394) + 3(-286)] - [(-278) + 3(0)]$$

$$= -1368 \text{ kJ/mol}$$

ب) حساب ΔS_r°

$$\Delta S_r^\circ = \sum n S^\circ (\text{Products}) - \sum n S^\circ (\text{Reactants})$$

$$\Delta S_r^\circ = [2S^\circ (\text{CO}_2) + 3S^\circ (\text{H}_2\text{O})] - [S^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 3S^\circ (\text{O}_2)]$$

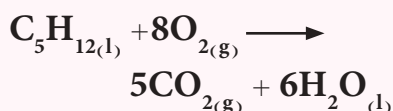
$$\Delta S_r^\circ = [2(214) + 3(70)] \text{ J/K.mol} - [(161) + 3(205)] \text{ J/K.mol}$$

$$\Delta S_r^\circ = -138 \text{ J/K.mol}$$

$$\Delta S_r^\circ (\text{kJ/K.mol}) = \Delta S_r^\circ (\text{J/K.mol}) \times \frac{1 (\text{kJ})}{1000 (\text{J})}$$

تمرين 13-1

احسب ΔG_r° للتفاعل التالي عند الظروف القياسية 25°C وضغط 1 atm .



حيث تم حساب ΔH_r° للتفاعل من قيم انثالي التكوين القياسية وكانت تساوي $\Delta H_r^\circ = -3536 \text{ kJ/mol}$.

وكذلك تم حساب ΔS_r° وكانت تساوي $\Delta S_r^\circ = 374 \text{ J/K.mol}$.
ج: -3647.5 kJ/mol

$$\Delta S_r^\circ (\text{kJ} / \text{K} \cdot \text{mol}) = -138 \cancel{\text{J}} / \text{K} \cdot \text{mol} \times \frac{1 (\text{kJ})}{1000 \cancel{\text{J}}}$$

$$\Delta S_r^\circ (\text{kJ} / \text{K} \cdot \text{mol}) = - 0.138 \text{ kJ} / \text{K} \cdot \text{mol}$$

(ج) حساب ΔG_r°

نحول درجة الحرارة من وحدة $^\circ\text{C}$ الى وحدة الكلفن K.

$$T (\text{K}) = t (^\circ\text{C}) + 273 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ$$

$$\Delta G_r^\circ = - 1368 \text{ kJ} / \text{mol} - 298 \text{ K} \times (- 0.138 \text{ kJ} / \text{K} \cdot \text{mol})$$

$$\Delta G_r^\circ = - 1327 \text{ kJ} / \text{mol}$$

بما ان قيمة ΔG_r° للتفاعل سالبة فالتفاعل يحدث بشكل تلقائي عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm .

النتيجة !

لابد ان نهتم هنا في هذا النوع من الاسئلة بوحدة ΔH_r° و ΔS_r° التي يجب ان تكون هي نفسها. لذا لابد ان نحول وحدة $\text{J} / \text{K} \cdot \text{mol}$ للانتروبي الى وحدة $\text{kJ} / \text{K} \cdot \text{mol}$.

17-1 حساب انتروبي التغيرات الفيزيائية

عرفنا في الفقرات السابقة الانثالبي القياسية للتغيرات الفيزيائية مثل انثالبي التبخر ΔH_{vap} والانصهار ΔH_{fus} ، ونعلم جيداً ان المادة تتحول من حالتها الصلبة الى الحالة السائلة بدرجة حرارة تسمى درجة حرارة الانصهار T_m (من **m** melting وتعني انصهار)، وتتحول المادة من حالتها السائلة الى حالتها الغازية (البخار) عند درجة حرارة تسمى بدرجة الغليان T_b (من **b** boiling وتعني غليان). ان درجة حرارة الانصهار ودرجة حرارة الغليان هما درجتان حراريتان يحدث عندهما اتزان بين ضغط بخار الماء الصلب او السائل مع الضغط الجوي، هذا يعني ان قيمة ΔG عند هذه الدرجات بالتحديد تساوي صفراً. لذا تصبح علاقة كبس:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$0 = \Delta H_{\text{tr}} - T_{\text{tr}} \Delta S_{\text{tr}}$$

ومنها نحصل على ان:

$$\Delta S_{\text{tr}} = \frac{\Delta H_{\text{tr}}}{T_{\text{tr}}}$$

حيث (tr من **transition** وتعني انتقال). فمثلاً تحول المادة من الحالة الصلبة الى السائلة (عملية الانصهار) تجري عند درجة حرارة الانصهار. لذا تكون المعادلة للانصهار على الصورة الاتية:

$$\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_m}$$

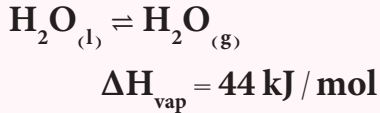
حيث (fus من fusion وتعني انصهار). اما عند تحول المادة من الحالة السائلة الى الغازية (عملية التبخر) فتحدث عند درجة حرارة الغليان وتكتب المعادلة اعلاه للتبخر على الشكل الاتي:

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b}$$

حيث (vap من vaporization وتعني تبخر). يجب التأكيد هنا على ان هذه المعادلات تكون سارية المفعول فقط عندما يكون النظام في حالة الاتزان (مثل الانصهار والتبخر والتسامي).

تمرين 1-14

احسب التغير في الانتروبي للتحول الاتي بوحدة J / K.mol :



عند درجة غليان الماء 100°C .
ج: 118 J / K.mol

انتبه !

هناك تغير فيزيائي اخر لم يتم التطرق اليه وهو تحول المادة من حالتها الصلبة الى الحالة الغازية مباشرة دون المرور بالحالة السائلة ويدعى هذا التغير بالتسامي (Sublimation). وتساوي انثالبي التسامي مجموع انثالبيات الانصهار والتبخر لكونها دالة حالة.

1-1 عرف المصطلحات الاتية : النظام، المحيط، المجموعة، النظام المفتوح، دالة الحالة، النظام المعزول، الجول، النظام المغلق، القانون الاول الثرموداينمكي.

2-1 ما هي وحدات الانثالبي والانتروبي وطاقة كبس الحرة بالوحدات الدولية (SI).

3-1 ما المقصود بالتعابير الاتية : الكيمياء الحرارية، عملية باعثة للحرارة، عملية ماصة للحرارة.

4-1 ماذا نعني بدالة الحالة، واعط مثلاً على كميتين تعدان دالة حالة ومثال على دالة مسار (دالة غير حالة).

5-1 لماذا من الضروري بيان الحالة الفيزيائية عند كتابة التفاعلات الحرارية.

6-1 ما الفرق بين الحرارة النوعية والسعة الحرارية ؟ ما هي وحدات هاتين الكميتين.

7-1 ما الفرق بين الخواص المركزة والخواص الشاملة مع اعطاء امثلة لكل منها.

8-1 صف المسعر الحراري الذي تتم بواسطته قياس الحرارة الممتصة او المنبعثة عند ثبوت الضغط (q_p) اي الانثالبي (ΔH).

9-1 قطعة من الفضة كتلتها 360 g وسعتها الحرارية ($86 \text{ J} / ^\circ \text{C}$) احسب حرارتها النوعية.
ج : $0.24 \text{ J} / \text{g} \cdot ^\circ \text{C}$

10-1 احسب كمية الحرارة المنبعثة بوحدة (kJ) من 350 g زئبق عند تبريدها من 77°C الى 12°C .
اذا علمت ان الحرارة النوعية للزئبق ($0.14 \text{ J} / \text{g} \cdot ^\circ \text{C}$).
ج : -3.2 kJ

11-1 اذا تم رفع درجة حرارة 34 g من الايثانول من 25°C الى 79°C . احسب كمية الحرارة الممتصة بواسطة الايثانول اذا علمت ان الحرارة النوعية للايثانول ($2.44 \text{ J} / \text{g} \cdot ^\circ \text{C}$).
ج : 4479.8 J

12-1 4.5 g من حبيبات ذهب امتصت 276 J من الحرارة عند تسخينها، فإذا علمت ان الحرارة الابتدائية كانت 25°C. احسب درجة الحرارة النهائية التي سُخِنَت إليها، اذا علمت ان الحرارة النوعية للذهب 0.13 J / g. °C.
ج : 496.8°C

13-1 جد قيمة ΔG_r° للتفاعل $2\text{CO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{CO}_{2(g)}$ الذي يجري بالظروف القياسية اذا اعطيت المعلومات الاتية :

$$\Delta H_f^\circ (\text{CO}) = -110.5 \text{ kJ / mol}, \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) = -393.5 \text{ kJ / mol}$$

$$S^\circ (\text{O}_2) = 205 \text{ J / K.mol}, S^\circ (\text{CO}) = 198 \text{ J / K.mol}, S^\circ (\text{CO}_2) = 214 \text{ J / K.mol}$$

ج : -514.4 kJ

14-1 اذا تم حرق عينة كتلتها 1.5 g من حامض الخليك CH_3COOH (الكتلة المولية للحامض = 60 g / mol) بوجود كمية وافية من الاوكسجين، وكان المسعر يحتوي على 750 g من الماء (الحرارة النوعية للماء 4.2 J / g. °C). فإذا ارتفعت درجة حرارة المسعر ومحتوياته من 24°C الى 28°C، احسب كمية الحرارة التي يمكن ان تنبعث نتيجة احتراق مول واحد من الحامض، على فرض ان السعة الحرارية للمسعر مهملة.
ج : -504000 J / mol

15-1 ماذا تعني ظروف التفاعل القياسية في الكيمياء الحرارية وما هي اوجه الاختلاف عن الظروف القياسية (STP) التي تستخدم في الغازات .

16-1 في مسعر حراري وضع 2.6 g من الاستيلين C_2H_2 (M= 26 g / mol) فوجد ان كمية الحرارة المنبعثة من الاحتراق تساوي 130 kJ. احسب انثالبية التكوين القياسية للاستيلين اذا علمت ان :

$$\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) = -393.5 \text{ kJ / mol}, \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -286 \text{ kJ / mol}$$

ج : 227 kJ / mol

17-1 احسب التغير في انثالي التكوين القياسية $\Delta H_f^\circ (\text{Al}_2\text{O}_3)$ والتغير في انثالبي الاحتراق القياسية

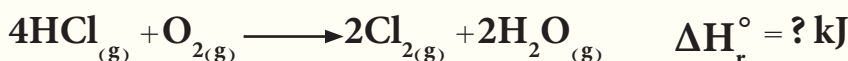
$$4\text{Al}_{(s)} + 3\text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_{3(s)} \quad \Delta H_r^\circ = - 3340 \text{ kJ} \quad \Delta H_c^\circ (\text{Al}) \text{ في التفاعل الآتي :}$$

ج : -1670 kJ / mol ; -835 kJ / mol

18-1 اكتب نص قانون هيس وفسر فائدته في الكيمياء الحرارية. من المعادلات الحرارية التالية عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm .

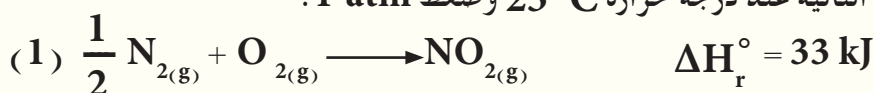


احسب ΔH_r° للتفاعل الآتي :

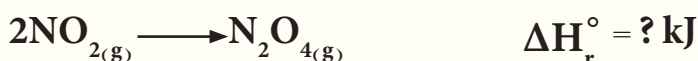


ج : -114 kJ

19-1 اذا اعطيت المعادلات الحرارية التالية عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm .



احسب ΔH_r° للتفاعل الآتي :



ج : -55 kJ

20-1 تتفكك كاربونات الكالسيوم حسب المعادلة الآتية : $\text{CaCO}_{3(s)} \longrightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ قيمة ΔS_r° للتفاعل 160 J/K.mol فإذا علمت ان ΔH_f° لكل من CaCO_3 , CaO , CO_2 هي على التوالي بوحدة kJ/mol (-1207 , -635 , -393.5) جد :

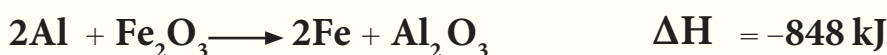
(1) ΔH_r° للتفاعل ثم ارسم مخطط للطاقة

(2) ΔG_r° للتفاعل

(3) درجة الحرارة التي سيصبح عندها التفاعل تلقائي

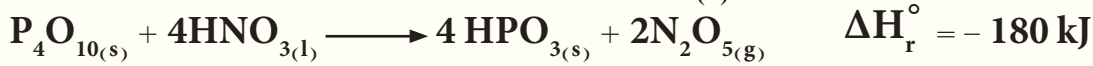
ج : (1) 178.5 (2) 130.8 (3) اكبر من 1115.6 K

21-1 جد ΔH_f° لـ Fe_2O_3 من انشالبيات التفاعلات الآتية :



ج : -822 kJ/mol

22-1

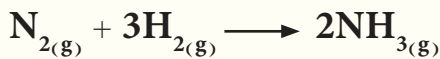
احسب انثالي التكوين القياسية للمركب $\text{HPO}_{3(s)}$ اذا اعطيت المعلومات الاتية : ΔH_f° للمركبات الاتية :

$$\Delta H_f^\circ (\text{P}_4\text{O}_{10}) = -2984 \text{ kJ/mol} \quad \text{و} \quad \Delta H_f^\circ (\text{HNO}_3) = -174 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{N}_2\text{O}_5) = -43 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{ج : } -943.5 \text{ kJ/mole}$$

23-1

احسب ΔS_r° للتفاعل الاتي عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm .

اذا علمت ان :

$$S^\circ (\text{N}_2) = 192 \text{ J/K.mol} \quad \text{و} \quad S^\circ (\text{H}_2) = 131 \text{ J/K.mol}$$

$$S^\circ (\text{NH}_3) = 193 \text{ J/K.mol}$$

$$\text{ج : } -199 \text{ J/K.mol}$$

24-1

ماذا نعني بالعملية التلقائية . وضح ذلك ثم اعط مثالين لكل من العمليات التلقائية وغير التلقائية .

25-1

اي من العمليات التالية تلقائية وايها غير تلقائية :

(أ) ذوبان ملح الطعام في الماء .

(ب) انتشار رائحة العطر في الغرفة بعد رفع غطاء قنينة العطر .

(ج) فصل الهليوم والنيون من مزيج من الغازات .

26-1

عرف الانتروبي . ماهي وحدات الانتروبي حسب النظام الدولي للوحدات (SI) .

27-1



علماً بأن :

$$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -242 \text{ kJ/mol} , \quad \Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -228 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{ج : } -94 \text{ J/K.mol}$$

28-1 احسب ΔS_r° للتفاعل التالي عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm .



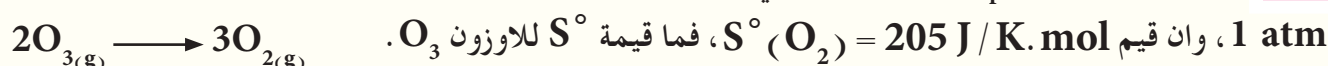
إذا أعطيت المعلومات الآتية :

$$S^\circ(\text{SiH}_4) = 206 \text{ J/K.mol} \quad \text{و} \quad S^\circ(\text{O}_2) = 205 \text{ J/K.mol}$$

$$S^\circ(\text{SiO}_2) = 42 \text{ J/K.mol} \quad \text{و} \quad S^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 70 \text{ J/K.mol}$$

$$\text{ج : } -434 \text{ J/K.mol}$$

29-1 إذا علمت ان قيمة ΔS_r° للتفاعل التالي تساوي 137 J/K.mol عند درجة حرارة 25°C وضغط

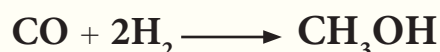


$$\text{ج : } 239 \text{ J/K.mol}$$

30-1 عرف طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية وما هي وحداتها.

31-1 إذا علمت ان انثالبي احتراق كل من غاز CO ، H_2 ، CH_3OH بوحدة

kJ/mol هي على التوالي $(-284, -286, -727)$ احسب ΔH_r° باستخدام قانون هيس للتفاعل الآتي :



$$\text{ج : } -129 \text{ kJ}$$

32-1 جد درجة الحرارة التي ستصبح عندها التفاعلات التالية تلقائية إذا علمت أن قيم ΔH و ΔS لها.

$$\text{التفاعل : A} \quad \Delta H = +126 \text{ kJ/mol} \quad \text{و} \quad \Delta S = +48 \text{ J/K.mol}$$

$$\text{التفاعل : B} \quad \Delta H = -12 \text{ kJ/mol} \quad \text{و} \quad \Delta S = -105 \text{ J/K.mol}$$

$$\text{ج : A أكبر من } 2625 \text{ K} \quad ; \quad \text{B أقل من } 114.3 \text{ K}$$

33-1 التفاعل الآتي $\text{CaCO}_{3(s)} \longrightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ غير تلقائي بالظروف الاعتيادية بين حسابياً بأي

درجة حرارة يصبح عندها التفاعل تلقائي عند $(627^\circ\text{C}$ أو $927^\circ\text{C})$ إذا علمت ΔH_r° للتفاعل تساوي

$$178.5 \text{ KJ/mol} \quad \text{و} \quad \Delta S_r^\circ \text{ تساوي } 160 \text{ J/K.mol} \quad ?$$

$$\text{ج : } 927^\circ\text{C}$$

34-1 فسر على ضوء علاقة كبس $(\Delta G = \Delta H - T \Delta S)$ الآتي :

1 - عند أي درجة حرارة ينصهر الجليد تلقائياً .

2 - تتفكك كاربونات الكالسيوم تلقائياً عند درجات الحرارة العالية .

3 - تفكك أو أكسيد الزئبق II يكون تلقائي دائماً عند درجات الحرارة العالية وليس درجات الحرارة المنخفضة .

4 - لا ينجمد الماء تلقائياً بالظروف الاعتيادية .