جامعة الانبار
كلية التربية الأساسية / حديثة
قسم العلوم العامة

اسم التدريسي: اوس زبن عبدالمجيد

المرحلة الدراسية: الثانية – كيمياء

الفصل الدراسي: الاول

اسم المادة باللغة العربية: الكيمياء الفيزياوية

اسم المادة باللغة الإنكليزية: Physical chemistry

اسم المحاضرة باللغة العربية: حرارة التكوين

اسم المحاضرة باللغة الإنكليزية:Heat of formation

م.م اوس زبن عبدالمجيد

بعض انواع الانثالبي :

حرارة التكوينHeat of Formation :

تعرف حرارة التكوين القياسيةΔHf° للمادة بانها **التغير في الانثالبي عند تكوين مول واحد من المادة من عناصرها الاولية في ظروف قياسية**. ولأغراض حسابية فقد تم اعتبار ان قيمة الانثالبي المولارية لجميع العناصر عند الظروف القياسية مساوية الى الصفر .ويحسب التغير في الانثالبي القياسي في التفاعلات عادة اما بقياس ΔH للتفاعل الذي يتضمن تكوين المركب من عناصره ، او من المعادلة

$$\Delta H^{\circ} = \Sigma nH^{\circ}_{(r)} - \Sigma nH^{\circ}_{(p)}$$

حرارة الاحتراقHeat of Combustion :

ويعرف انثالبي الاحتراق القياسي بأنه التغير في الانثالبي المصاحب للاحتراق الكامل لواحد مول من هذا المركب في الحالة القياسية. ويعتبر تفاعل الاحتراق وخصوصاً احتراق المواد العضوية الى ثاني اوكسيد الكاربون والماء من اهم التفاعلات لما لها اهمية في مجال الايض العضوي واستخدامات الوقود .

احسب الانثالبي القياسية لتكوين الميثان عند 25° م .علماً ان الانثالبيات القياسية لاحتراق الكاربون والهيدروجين والميثان هي 393.5- ، 285.8- ، 890.4- على التوالي عند هذه الدرجة.

انثالبي الذوبان Enthalpies of Solution :عند اذابة مادة في مذيب ما فان كمية من الحرارة تمتص او تنبعث خلال عملية الاذابة وتسمى هذه الحرارة بانثالبي الذوبان. من المتوقع ان تصاحب عملية ذوبان المذاب في المذيب امتصاص حرارة، وذلك للتغلب على قوى التجاذب بين الايونات.

ولكن هنالك عملية اخرى تحدث عادة هي الاتحاد القوي مع المذيب وتدعى بالتذاوب Solvation الذي يحرر حرارة، وفي حالة تذاوب الماء تدعى العملية بالتميؤ Hydration حيث يلاحظ ان هنالك عاملين يتحكمان باشارة ΔH وهما التأين الذي يصاحبه امتصاص حرارة، والتذاوب الذي يصاحبه تحرر حرارة. ويمكن توضيح اهمية التجاذب الذي يقوم به المذيب نحو جزيئات المذاب من خلال عملية تكون محلول كلوريد الصوديوم في الماء .حيث تقوم ايونات الصوديوم الموجبة في الشبكة البلورية بالتجاذب بقوة مع ايونات الكلور السالبة، وان الطاقة اللازمة لفصلهما تكون عالية جداً لذلك فان المذيبات اللاقطبية مثل البنزين ورابع كلوريد الكاربون لا يمكن ان تذيب كلوريد الصوديوم .الا ان مذيبا مثل الماء الذي يمتلك ثابت عزل عالٍ وقطبية عالية، له قوة تجاذب عالية مع ايونات كلوريد الصوديوم وبذلك يذاوب هذه الايونات مع تحرر كمية كبيرة من الحرارة.

حرارة التعادلHeat of Neutralization :

تعرف حرارة التعادل بانها الحرارة الناتجة من تعادل مول واحد من الحامض مع مول واحد من القاعدة .ولقد وجد في المحاليل المخففة ان حرارة التفاعل للقواعد القوية KOH, NaOH مع الحوامض القوية HCl, HNO3 لا تعتمد على طبيعة الحامض او القاعدة، حيث يعزى ثبوت قيمة حرارة التعادل الى التأين التام للحوامض القوية والقواعد القوية وتكوين الاملاح نتيجة التعادل .لذا فعند اضافة محلول مخفف من حامض قوي الى محلول مخفف من قاعدة قوية فان التفاعل الوحيد الذي يحدث هو:

$$OH^-_{(aq.)} + H^+_{(aq.)} \longrightarrow H2_{(l)} \quad \Delta H^\circ = -55.835\ KJ.mol^{-1}$$

الا ان هذا الكلام لا ينطبق على الحوامض والقواعد الضعيفة او بمعنى آخر غير تامة التأين .حيث ان حرارة التعادل لمحلول مخفف من حامض ضعيف او قاعدة ضعيفة تكون اقل نوعاً ما، وذلك بسبب امتصاص كمية من الحرارة لغرض تفكك الحامض الضعيف او القاعدة الضعيفة .اي ان

الحرارة اللازمة لتعادل الحامض الضعيف مع القاعدة القوية تمثل مجموع حدين :الاول يمثل الحرارة اللازمة لتفكك الحامض الضعيف، والثاني يمثل تعادل الايونات في المحلول .

الأنتروبي والقانون الثاني للديناميكا الحرارية

العمليات التلقائية Spontaneous Processes هي العملية (الفيزيائية أو الكيميائية) التي يمكن أن تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معنية(دون تأثير من أي عامل خارجي) تعتبر العمليات التلقائية Spontaneous processes والتي تحدث بشكل طبيعي من العمليات الشائعة في حياتنا اليومية. كجريان الماء في المنحدرات، وتمدد الغاز ليملأ الحجم الذي يشغله، وبرودة اليدين عند لمس كرات الثلج، وعملية صدأ الحديد، وغيرها من العمليات التي تحدث تلقائياً وبدون وجود مؤثر خارجي. ان جميع العمليات التلقائية لا يمكن ان تتم بالاتجاه المعاكس بصورة تلقائية، اي لا يمكن ان تعكس نفسها تلقائياً .فلا يمكن للماء ان يصعد الى الاعالي من تلقاء نفسه، وهكذا بالنسبة لباقي العمليات .الا انه يمكن عكس هذه العمليات وذلك بتزويد النظام بطاقة خارجية من المحيط وتدعى هذه العملية بالعملية غير التلقائية Non-spontaneous processes كما في حالة رفع الماء الى الاعلى باستخدام المضخة. لقد نص القانون الاول في الثرموداينميك على حفظ الطاقة عندما تتحول من شكل لآخر، الا انه لا يشير الى اي تحديدات

حول هذه العملية .وهناك سؤال مهم يطرح نفسه وهو هل ستحدث العملية ام لا؟ .ان القانون الاول لا يعطي جواباً على هذا السؤال، وهذا يستوجب البحث عن دليل آخر لمدى التفاعل. ومن هنا جاء القانون الثاني في الثرموداينميك والذي يمكن بواسطته معرفة فيما اذا كان التفاعل الكيميائي تلقائياً تحت ظرو ف معينة .فمن خلال التجارب يمكن القول ببساطة انه عند نقل حرارة من المستودع الساخن الى المستودع البارد يمكن الحصول على شغل خارجي على المحيط باستخدام عملية دائرية، وان نقل الحرارة بالاتجاه المعاكس يتطلب القيام بشغل على النظام .وفي عام 1824 تمكن

العالم سادي كارنوت Sadi Carnot من ايجاد الكفاءة النظرية لماكنة البخار، وكانت هذه البداية الاولى لأحد اشكال القانون الثاني للثرموداينميك .

تعبيرات للقانون الثاني :

صيغة بلانك :"لا يمكن تركيب آلة تعمل على خطوات لتحويل الحرارة إلى شغل بدون أن تفقد جزءا من هذه الحرارة أو أن تكون هناك تأثيرات جانبية**."**

صيغة كلفن :من المستحيل استعمال العملية الدائرية لنقل الحرارة من مستودع حراري وتحويل هذه الحرارة الى شغل وبدون نقل كمية معينة من الحرارة من جسم ذي درجة حرارية عالية الى جسم ذي درجة حرارية منخفضة وبنفس الوقت".

صيغة كلاسيوس : "من المستحيل استعمال العمليات الدائرية لنقل الحرارة من جسم ذي درجة حرارية منخفضة الى جسم آخر درجة حرارته عالية بدون تحويل كمية معينة من الشغل الى حرارة .

ومثل هذه الصياغات للقانون الثاني لا يمكن تطبيقها مباشرة في الإجابة على السؤال فيما إذا كان من الممكن حدوث تفاعل كيميائي معين أو عملية فيزيائية معينة بشكل تلقائي أ أم لا .لذلك يلزم تقديم دالة ثيرموديناميكية جديدة لهذا الغرض وهذه الدالة هي الانتروبي

ان ادخال الانتروبي يؤدي الى تعريف آخر للقانون الثاني وهو **في الانظمة المعزولة تتم العمليات التلقائية باتجاه زيادة الانتروبي** .او **العمليات التلقائية تكون دائما مصحوبة بزيادة في الانتروبي او العشوائية**