

الكيمياء الحرارية: Thermochemistry

تعد الكيمياء الحرارية أحد فروع الكيمياء الفيزيائية التي تعنى بدراسة التغيرات الحرارية المرافقة للتحولات الكيميائية والفيزيائية. ومن المهم معرفة ما إذا كان التفاعل باعثاً أو ماصاً للحرارة. حيث يعتبر التفاعل باعثاً للحرارة (Exothermic reaction) إذا ارتفعت درجة حرارة النظام، حيث يؤدي ذلك إلى تسلل الحرارة إلى المحيط وذلك للمحافظة على درجة حرارة النظام ثابتة، وتكون كمية الحرارة فيها q سالبة و ΔH سالبة. أما إذا انخفضت درجة حرارة التفاعل فإن الحرارة يجب أن تتسرب من المحيط إلى النظام لابقاء درجة حرارته ثابتة، حيث تدعى هذه التفاعلات بالتفاعلات الماصة للحرارة (Endothermic reactions)، وتكون فيها قيمة q و ΔH موجبة.

يوجد نوعان من التجارب الحرارية، النوع الأول يتم تحت حجم ثابت والنوع الثاني يتم تحت ضغط ثابت. وبصورة عامة تقلس كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة من التفاعل الكيميائي بواسطة المسعر. إن الناحية المميزة للمسعر هي أنه يعمل تحت ظروف الحجم الثابت وبذلك فإن كمية الحرارة المنبعثة هي مقياس للطاقة الداخلية ΔE . إن الكيميائيين يهتمون عادة بقيمة ΔH وذلك لأن التفاعلات الكيميائية تتم عادة تحت ضغط ثابت. وعندما يتم إيجاد ΔE في مسعر التقطير فإنه يصبح بالامكان الحصول على ΔH من المعادلة التالية:

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

حيث Δn تمثل عدد مولات النواتج الغازية ناقصاً عدد مولات المواد المتفاعلة الغازية. حيث تتطبق هذه المعادلة بشرط الآخذ بنظر الاعتبار أن الغازات مثالية، أي أن:

$$P \Delta V = \Delta n RT$$

مثال:

يحترق سائل الأيثanol تحت حجم ثابت وينتج عن احتراقه $1364.34\text{ KJ.mol}^{-1}$ - كيلو جول. مول $^{-1}$ عند 25°C . ما هي قيمة ΔH لتفاعل الاحتراق الآتي:



الحل:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT \quad \Delta n = 2 - 3 = -1$$

$$\begin{aligned} &= -1364.34 \text{ KJ.mol}^{-1} + (-1) (8.314 \times 10^{-3} \text{ KJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (298 \text{ K}) \\ &= -1366.81 \text{ KJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

وهي تمثل كمية الحرارة المنبعثة من احتراق الأيثanol تحت ضغط ثابت.

تقدير حرارة التفاعل بطرائق غير مباشرة:

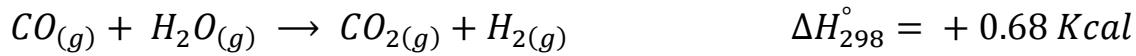
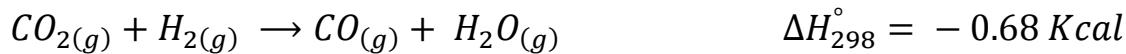
لقد لاحظ كل من لافوازيه ولابلاس عام 1780 ان الحرارة الممتصة عند تفكك المركب يجب ان تساوي الحرارة المنبعثة عند تكوين نفس المركب من عناصره تحت نفس الظروف. ان هذه النتيجة تتفق تماماً مع القانون الاول في الترموديناميك، اذ لا يمكن استحداث او خلق طاقة حرارية عند تكوين المركب من عناصره ثم تفككه او العكس. لذا فعند كتابة التفاعل الكيميائي بصورة معكوسه فان اشارة ΔH تتغير ايضاً، اي ان حرارة تفكك المركب تساوي حرارة تكوينه ولكن بعكس الاشارة. فمثلاً تفاعل تكوين غاز SO_2 من عناصره:



مثال آخر:



ان قانون لافوازيه ولابلاس لا يقتصر على التفاعلات التي تتضمن تكوين المركب من عناصره وإنما تتعداها لتشمل جميع انواع التفاعلات، لذا فان:



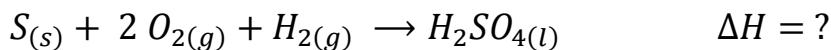
بعد ذلك اكتشف العالم هيس عام 1840 القانون الثاني في الكيمياء الحرارية والذي ينص على ان **الحرارة الكلية لتفاعل كيميائي معين تحت ضغط ثابت تكون نفسها فيما اذا تم التفاعل بخطوة واحدة او اكثر ولا تعتمد على خطوات التفاعل**. وهذا يعني ان حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت او تحت حجم ثابت تعتمد على الحالات الابتدائية والنهائية فقط ولا تعتمد على الحالات الوسطية التي يتضمنها التفاعل. وبذلك تتجلى اهمية قانون هيس في امكانية جمع او طرح المعادلات الكيميائية جبرياً والحصول على حرارة التفاعلات التي لا يمكن حسابها بصورة مباشرة. فمثلاً من الناحية العملية لا يمكن حساب كمية الحرارة المنبعثة عند احتراق الكاربون في كمية محددة من الاوكسجين لانتاج غاز اول اوكسيد الكاربون، وذلك لان الناتج سيكون عبارة عن مزيج غير محدد من غازي اول اوكسيد الكاربون و ثاني اوكسيد الكاربون. الا انه يمكن قياس حرارة تفاعل حرق الكاربون الكامل في زيادة من الاوكسجين وكذلك حرارة تفاعل حرق اول اوكسيد الكاربون الى ثاني اوكسيد الكاربون مباشرة. وبترتيب وجمع التفاعلين ممكن ان نحصل على حرارة احتراق الكاربون الى اول اوكسيد الكاربون:



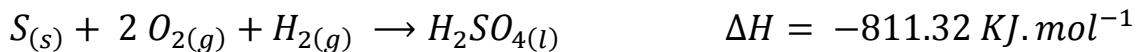
الإشارة موجبة
لأنه تم عكس
التفاعل



مثال آخر هو حساب حرارة تكوين حامض الكبريتيك وحسب المعادلة التالية:



حيث من الواضح انه لا يمكن خلط الهيدروجين بالاوكسجين والكبريت في مسرع لتكوين حامض الكبريتيك مباشرة، ولكن يمكن اختيار تفاعلات حقيقة نستطيع حساب حرارة تفاعلاتها، وبجمعها تعطينا التفاعل المطلوب:



حرارة التكوين

تعرف حرارة التكوين القياسية ΔH_f° للمادة بانها **التغير في الانثالي عند تكوين مول واحد من المادة من عناصرها الاولية في ظروف قياسية**. فمثلاً حرارة تكوين مول واحد من غاز الميثان عند درجة 25°C يمكن تمثيلها بالمعادلة التالية:



ولقد تم اعتبار ان قيمة الانثالي المولاري لجميع العناصر عند الظروف القياسية مساوية الى الصفر. ويحسب التغير في الانثالي القياسي في التفاعلات عادة اما بقياس ΔH للتفاعل الذي يتضمن تكوين المركب من عناصره او بتطبيق المعادلة الآتية:

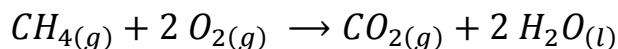
$$\Delta H_{298}^\circ = \sum v_j \Delta H_{f\ (prod.)}^\circ - \sum v_i \Delta H_{f\ (react.)}^\circ$$

حيث ان v_j و v_i تمثل معاملات نسب الاتحاد في المعادلة الكيميائية للمواد الناتجة والمواد المتفاعلة على التوالي.

جدول (1.3) ص 155 يوضح الانثاليات المولارية القياسية للتكون عند 25°C لبعض المواد.

حرارة الاحتراق: Heat of Combustion

تعرف حرارة الاحتراق المولارية القياسية بانها مقدار التغير في الانثالي في تفاعل الاحتراق الذي تكون فيه المواد المتفاعلة والناتج في ظروفها القياسية (1 جو) عند درجة الحرارة المعينة. ويعتبر تفاعل الاحتراق خصوصاً احتراق المواد العضوية الى ثاني اوكسيد الكربون والماء من اهم التفاعلات لما لها اهمية في مجال الايض العضوي واستخدامات الوقود. فمثلاً تفاعل احتراق الميثان:



والذي يحدث نتيجة لحرق الغاز الطبيعي، حيث يتم التفاعل في المسعر لينتج طاقة على شكل حرارة (تحت ضغط ثابت) مقدارها 890.4 كيلو جول/مول، وبذلك فان حرارة الاحتراق المولارية للميثان تساوي 890.4 - كيلو جول/مول (الإشارة السالبة تشير الى تحرر طاقة عند الاحتراق).

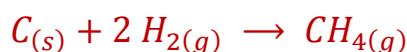
جدول (2.3) ص 156 يوضح انتالبيات الاحتراق المولارية القياسية عند 25 °م لبعض المواد.

مثال:

احسب الانثالي المولاري القياسي لتكوين الميثان عند 25 °م. علماً ان انتالبيات المولاري القياسية لاحتراق الكربون والهيدروجين والميثان هي 890.4، -285.8، -393.5 على التوالي عند هذه الدرجة.

الحل:

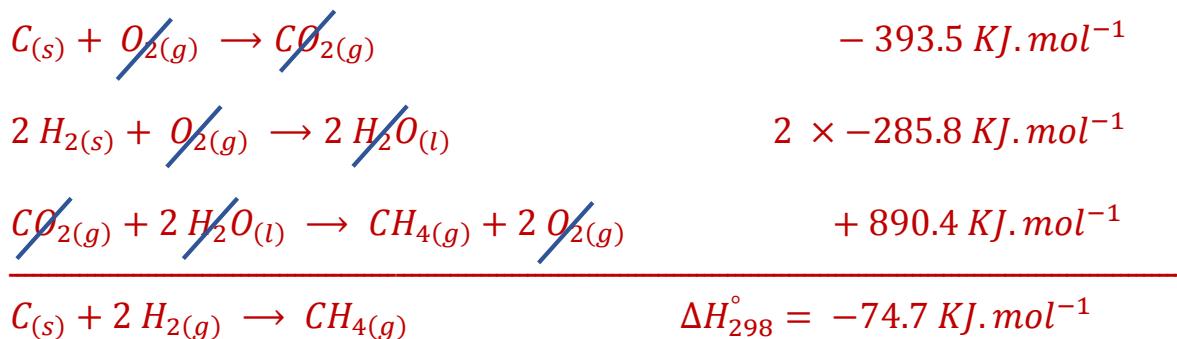
1- نكتب معادلة التفاعل الكيميائي:



2- بما ان قيم انتالبيات الاحتراق اعطيت في السؤال لذلك نكتب معادلات الاحتراق:



3- اعادة ترتيب المعادلات وجمعها مع بعض للحصول على المعادلة المطلوبة:



مثال:

يشتعل B_5H_9 في الهواء تلقائياً بشرارة خضراء مكوناً B_2O_3 وماء. ما هي حرارة التفاعل تحت ظروف القياسية؟

الحل:

1- نكتب معادلة التفاعل الكيميائي:



2- نوجد حرارة تكوين المواد المتفاعلة والناتجة من الجدول:

$\Delta H_{298}^\circ \text{ (KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	المادة
---	--------

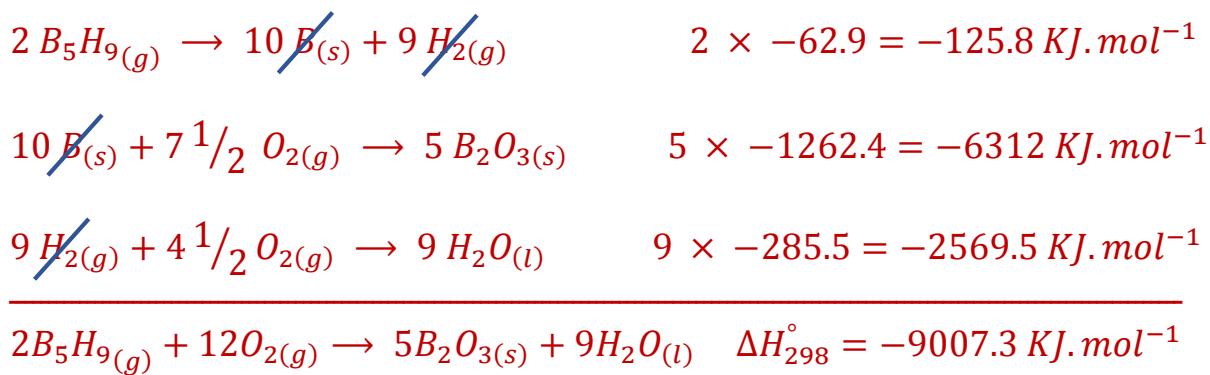
62.9	$B_5H_9(g)$
------	-------------

0.0	$O_{2(g)}$
-----	------------

-1262.4	$B_2O_{3(s)}$
---------	---------------

-285.5	$H_2O_{(l)}$
--------	--------------

3- كتابة تفاعلات التكوين للمواد المشتركة وجمعها مع بعض للحصول على المعادلة المطلوبة:



انثالبيات انتقال الطور: Enthalpies of Phase transition

بعد انتقال الطور (تغير الطور) مثل الانصهار او التبخر ابسط انواع العمليات. ولكي يتم تبخير الماء فاننا نحتاج الى طاقة، وبذلك فان الطاقة اللازمة بشكل حرارة لغرض تبخير كمية معينة من الماء عند 1 جو تمثل التغير في الانثالبي لعملية تحول الماء الى بخار الماء عند 100 °م. اما الانثالبي المولاري للتبخر ΔH_{vap} للماء فانها تمثل التغير في الانثالبي عند ظروف محددة من درجة الحرارة لكمية محددة من المادة. فمثلاً لمول واحد من الماء:



اي انه لتبخير مول واحد من الماء (18 غم) فيجب تجهيز كمية من الحرارة مقدارها 40.7 كيلوجول.

كما يمكن تعين الانثالبي المولاري للانصهار، فمثلاً انصهار الثلج عند 0 °م يحدث نتيجة التغير في الانثالبي للعملية التالية:



اي انه يلزم 6 كيلوجول لصهر 1 مول (18 غم) من الثلج.

انثالبي المحلول: Enthalpies of Solution

عند اذابة مادة في مذيب ما فان كمية من الحرارة تمتضى او تتبع خلال عملية الاذابة وتسمى هذه الحرارة بحرارة المحلول. 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 بالتناوب (Solvation) الذي يحرر حرارة، وفي حالة تناوب الماء تدعى العملية بالتمبيؤ (Hydration). حيث يلاحظ ان هنالك عاملين يتحكمان باشاره ΔH وهما التأين الذي يصاحبه امتصاص حرارة، والتناوب الذي يصاحبه تحرر حرارة.

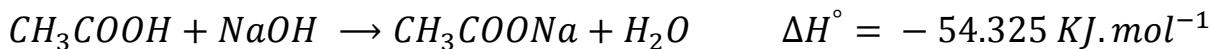
ويمكن توضيح اهمية التجاذب الذي يقوم به المذيب نحو جزيئات المذاب من خلال عملية تكون محلول كلوريد الصوديوم في الماء. حيث تقوم ايونات الصوديوم الموجبة في الشبكة البلورية بالتجاذب بقوة مع ايونات الكلور السالبة، وان الطاقة اللازمة لفصلهما تكون عالية جداً لذلك فان المذيبات اللاقطبية مثل البنزرين ورابع كلوريد الكاربون لا يمكن ان تذيب كلوريد الصوديوم. الا ان مذيباً مثل الماء الذي يمتلك ثابت عزل عالي وقطبية عالية، له قوة تجاذب عالية مع ايونات كلوريد الصوديوم وبذلك يذاب هذه الايونات مع تحرر كمية كبيرة من الحرارة.

حرارة التعادل: Heat of Neutralization

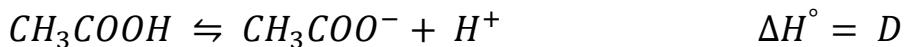
تعرف حرارة التعادل بأنها الحرارة الناتجة من تعادل مول واحد من الحامض مع مول واحد من القاعدة. ولقد وجد في المحاليل المخففة أن حرارة التفاعل للقواعد القوية (KOH, NaOH) مع الحوامض القوية (HCl, HNO₃) لا تعتمد على طبيعة الحامض أو القاعدة، حيث يعزى ثبوت قيمة حرارة التعادل إلى التأين التام للحوامض القوية والقواعد القوية وتكون الاملاح نتيجة التعادل. لذا فعند إضافة محلول مخفف من حامض قوي إلى محلول مخفف من قاعدة قوية فإن التفاعل الوحد الذي يحدث هو:



الآن هذا الكلام لا ينطبق على الحوامض والقواعد الضعيفة أو بمعنى آخر غير تامة التأين. حيث أن حرارة التعادل لمحلول مخفف من حامض ضعيف أو قاعدة ضعيفة تكون أقل نوعاً ما، وذلك بسبب امتصاص كمية من الحرارة لغرض تفكك الحامض الضعيف أو القاعدة الضعيفة. أي أن الحرارة اللازمة لتعادل الحامض الضعيف مع القاعدة القوية تمثل مجموع حدين: الأول يمثل الحرارة اللازمة لتفكك الحامض الضعيف، والثاني يمثل تعادل الأيونات في المحلول. فمثلاً يتفاعل حامض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم وحسب المعادلة التالية:



حيث يتم هذا التفاعل بمراحلتين:



حيث D تمثل حرارة التفكك.

$$(-54.325) = D + (-55.835)$$

$$\therefore D = 55.835 - 54.325 = 1.51 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

طاقات الاواصر: Bond energies

تشتمل التفاعلات الكيميائية وكما هو معروف على كسر وتكون الاواصر الكيميائية في الجزيئات المتفاعلة والناتجة. وتعرف طاقة تفكك الأصارة (Bond dissociation energy) بأنها الطاقة اللازمة لكسر أصارة معينة في جزيئه ذات ذرتين لتكون ذرات (أو جذور حرة) في حالتها المستقرة. ويسمى التغير في الانثالبي في هذه العملية بانثالبي الأصارة (طاقة الأصارة).

فللجزيء ذات الذرتين فإن طاقة الأصارة تساوي طاقة التفكك:

$$E_{(AB)} = D_{(AB)}$$

اما للجزيئة AB_n (حيث ان جميع اواصر n متماثلة) فان طاقة الآصرة تساوي $1/n$ من طاقة التفكك. وتسخدم قيم طاقات الاواصر لحساب حرارات التفاعل بافتراض ان التفاعل يتكون من خطوتين:

الخطوة الاولى هي تفكك المواد المتفاعلة الى اجزاء (اي كسر الاواصر).

الخطوة الثانية هي تكوين النواتج من الاجزاء (اي تكوين الاواصر).

لذا فان:

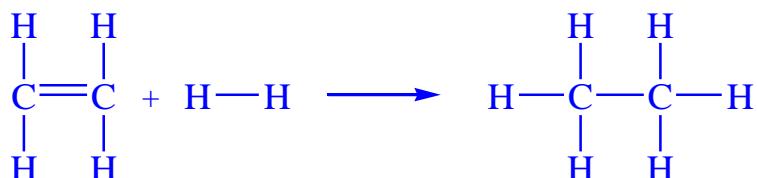
$$\Delta H_{T^\circ}^{\text{(للتفاعل)}} = \sum_j n_j BE - \sum_i n_i BE$$

حيث تمثل BE طاقة الآصرة، n_i و n_j تمثلان عدد مولات الاواصر المتضمنة في التفاعل. بمعنى آخر تحسب حرارة التفاعل باضافة طاقات الاواصر المنكسرة ويطرح منها طاقات الاواصر المتكونة في التفاعل.

جدول (7.3) ص 172 يوضح معدل طاقات الاواصر لعدد من الاواصر المعروفة.

مثال:

باستخدام طاقات الاواصر احسب التغير في الانثالبي للتفاعل الآتي:



الحل:

يشمل هذا التفاعل على كسر آصرة $(C - H)$ و $(C = C)$ وتكون آصرة $(C - C)$ وآصرتين $(C - H)$ ، لذا فان انثالبي التفاعل تساوي:

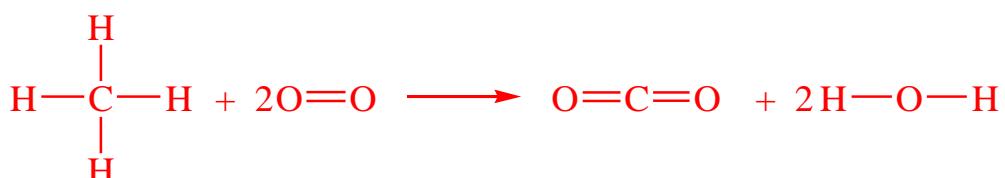
$$\begin{aligned} \Delta H_{T^\circ}^{\text{(للتفاعل)}} &= \sum_j n_j BE - \sum_i n_i BE \\ &= [\Delta H (H - H) + \Delta H (C = C)] - [\Delta H (C - C) + 2 \Delta H (C - H)] \\ &= [(436) + (619)] - [(347) + (2 \times 414)] \\ &= 1055 - 1175 \\ &= -120 \text{ KJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

مثال:

احسب طاقة احتراق الميثان من المعادلة:



عند 298 ° مطافقة وضغط 1 جو؟

الحل:يشمل هذا التفاعل على كسر اربعة او اصر ($C - H$) وآصرتين ($O = O$).يشمل هذا التفاعل على تكوين اربعة او اصر ($O - H$) وآصرتين ($C = O$).

لذا فان انتالبي التفاعل تساوي:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_T^\circ_{(\text{للتفاعل})} &= \sum_j n_j \text{BE}_{\text{المواد التفاعلية}} - \sum_i n_i \text{BE}_{\text{المواد الناتجة}} \\
 &= [4 \Delta H (C - H) + 2 \Delta H (O = O)] - [2 \Delta H (C = O) + 4 \Delta H (O - H)] \\
 &= [(4 \times 414) + (2 \times 498.8)] - [(2 \times 724) + (4 \times 460)] \\
 &= 2653 - 3288 \\
 &= -634.4 \text{ KJ.mol}^{-1}
 \end{aligned}$$