

الكيمياء الحرارية: Thermochemistry

تعد الكيمياء الحرارية احد فروع الكيمياء الفيزيائية التي تعنى بدراسة التغيرات الحرارية المرافقة للتحويلات الكيميائية والفيزيائية. ومن المهم معرفة ما اذا كان التفاعل باعثاً او ماصاً للحرارة. حيث يعتبر التفاعل باعثاً للحرارة (Exothermic reaction) اذا ارتفعت درجة حرارة النظام، حيث يؤدي ذلك الى تسرب هذه الحرارة الى المحيط وذلك للمحافظة على درجة حرارة النظام ثابتة، وتكون كمية الحرارة فيها q سالبة و ΔH سالبة. اما اذا انخفضت درجة حرارة التفاعل فان الحرارة يجب ان تتسرب من المحيط الى النظام لابقاء درجة حرارته ثابتة، حيث تدعى هذه التفاعلات بالتفاعلات الماصة للحرارة (Endothermic reactions)، وتكون فيها قيم q و ΔH موجبة.

يوجد نوعان من التجارب الحرارية، النوع الاول يتم تحت حجم ثابت والنوع الثاني يتم تحت ضغط ثابت. وبصورة عامة تقاس كمية الحرارة الممتصة او المنبعثة من التفاعل الكيميائي بواسطة المسعر. ان الناحية المميزة للمسعر هي انه يعمل تحت ظروف الحجم الثابت وبذلك فان كمية الحرارة المنبعثة هي مقياس للطاقة الداخلية ΔE . ان الكيميائيين يهتمون عادة بقيم ΔH وذلك لان التفاعلات الكيميائية تتم عادة تحت ضغط ثابت. وعندما يتم ايجاد ΔE في مسعر التفجير فانه 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 تنطبق هذه المعادلة بشرط الاخذ بنظر الاعتبار ان الغازات مثالية، اي ان:

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

مثال:

يحترق سائل الايثانول تحت حجم ثابت وينتج عن احتراقه -1364.34 كيلو جول. مول⁻¹ عند 25 °م. ما هي قيمة ΔH لتفاعل الاحتراق الآتي:



الحل:

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

$$\Delta n = 2 - 3 = -1$$

$$= -1364.34 \text{ KJ.mol}^{-1} + (-1) (8.314 \times 10^{-3} \text{ KJ.mol}^{-1}.K^{-1})(298 \text{ K})$$

$$= -1366.81 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

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

تقدير حرارة التفاعل بطرائق غير مباشرة:

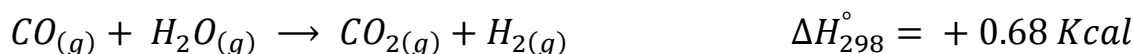
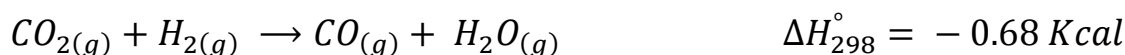
لقد لاحظ كل من لافوازييه ولابلاس عام 1780 ان **الحرارة الممتصة عند تفكك المركب يجب ان تساوي الحرارة المنبعثة عند تكوين نفس المركب من عناصره تحت نفس الظروف**. ان هذه النتيجة تتفق تماماً مع القانون الاول في الثرموداينميك، اذ لا يمكن استحداث او خلق طاقة حرارية عند تكوين المركب من عناصره ثم تفكيكه او العكس.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



مثال آخر:



ان قانون لافوازييه ولابلاس لا يقتصر على التفاعلات التي تتضمن تكوين المركب من عناصره وانما تتعدها لتشمل جميع انواع التفاعلات، لذا فان:



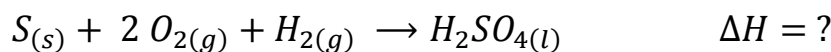
بعد ذلك اكتشف العالم هيس عام 1840 القانون الثاني في الكيمياء الحرارية والذي ينص على ان **الحرارة الكلية لتفاعل كيميائي معين تحت ضغط ثابت تكون نفسها فيما اذا تم التفاعل بخطوة واحدة او اكثر ولا تعتمد على خطوات التفاعل**. وهذا يعني ان حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت او تحت حجم ثابت تعتمد على الحالات الابتدائية والنهائية فقط ولا تعتمد على الحالات الوسيطة 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 الكربون في كمية محددة من الاوكسجين لانتاج غاز اول اوكسيد الكربون، وذلك لان الناتج سيكون عبارة عن مزيج غير محدد من غازي اول اوكسيد الكربون و ثاني اوكسيد الكربون. الا انه يمكن قياس حرارة تفاعل حرق الكربون الكامل في زيادة من الاوكسجين وكذلك حرارة تفاعل حرق اول اوكسيد الكربون الى ثاني اوكسيد الكربون مباشرة. وبترتيب وجمع التفاعلين ممكن ان نحصل على حرارة احتراق الكربون الى اول اوكسيد الكربون:



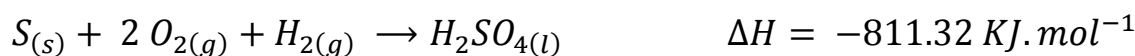
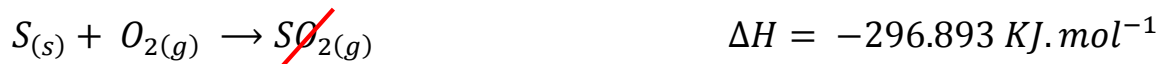
الإشارة موجبة
لأنه تم عكس
التفاعل



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



حيث من الواضح انه لا يمكن خلط الهيدروجين بالاكسجين والكبريت في مسعر لتكوين حامض الكبريتيك مباشرة، ولكن يمكن اختيار تفاعلات حقيقية نستطيع حساب حرارة تفاعلاتها، وجمعها تعطينا التفاعل المطلوب:



حرارة التكوين: Heat of Formation

تعرف حرارة التكوين القياسية ΔH_f° للمادة بأنها **التغير في الانثالبي عند تكوين مول واحد من المادة من عناصرها الأولية في ظروف قياسية**. فمثلاً حرارة تكوين مول واحد من غاز الميثان عند درجة 25 °م يمكن تمثيلها بالمعادلة التالية:



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

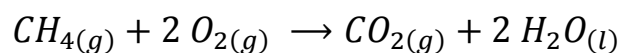
$$\Delta H_{298}^\circ = \sum v_j \Delta H_{f (prod.)}^\circ - \sum v_i \Delta H_{f (react.)}^\circ$$

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

جدول (1.3) ص155 يوضح الانثالبيات المولارية القياسية للتكوين عند 25 °م لبعض المواد.

حرارة الاحتراق: Heat of Combustion

تعرف حرارة الاحتراق المولارية القياسية بأنها مقدار التغير في الانتالبي في تفاعل الاحتراق الذي تكون فيه المواد المتفاعلة والنواتج في ظروفها القياسية (1 جو) عند درجة الحرارة المعينة. ويعتبر تفاعل الاحتراق وخصوصاً 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 (الاشارة السالبة تشير الى تحرر طاقة عند الاحتراق).

جدول (2.3) ص156 يوضح انتالبيات الاحتراق المولارية القياسية عند 25 °م لبعض المواد.

مثال:

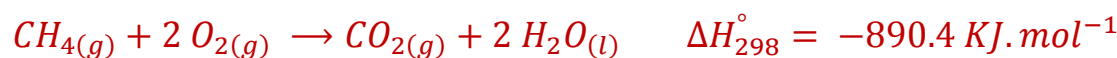
احسب الانتالبي المولارية القياسية لتكوين الميثان عند 25 °م. علماً ان الانتالبيات المولارية القياسية لاحتراق الكربون والهيدروجين والميثان هي -393.5، -285.8، -890.4 على التوالي عند هذه الدرجة.

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:

يشتمل 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 والنااتجة من الجدول:

المادة	$\Delta H_{298}^{\circ} \text{ (KJ.mol}^{-1}\text{)}$
$B_5H_9_{(g)}$	62.9
$O_{2(g)}$	0.0
$B_2O_{3(s)}$	-1262.4
$H_2O_{(l)}$	-285.5

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



انثالبيات انتقال الطور: Enthalpies of Phase transition

يعد انتقال الطور (تغير الطور) مثل الانصهار أو التبخر أبسط أنواع العمليات. ولكي يتم تبخير الماء فإننا نحتاج إلى طاقة، وبذلك فإن الطاقة اللازمة بشكل حرارة لغرض تبخير كمية معينة من الماء عند 1 جـ تمثل التغير في الانثالبي لعملية تحول الماء إلى بخار الماء عند 100 °م. أما الانثالبي المولارية للتبخير ΔH_{vap} للماء فإنها تمثل التغير في الانثالبي عند ظروف محددة من درجة الحرارة لكمية محددة من المادة. فمثلاً لمول واحد من الماء:



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

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



أي أنه يلزم 6 كيلوجول لصهر 1 مول (18 غم) من الثلج.

انثالبي المحلول: Enthalpies of Solution

عند إذابة مادة في مذيب ما فإن كمية من الحرارة تمتص أو تنبعث خلال عملية الإذابة وتسمى هذه الحرارة بحرارة المحلول. من المتوقع أن تصاحب عملية ذوبان المذاب في المذيب امتصاص حرارة، وذلك للتغلب على قوى التجاذب بين الأيونات. ولكن هنالك عملية أخرى تحدث عادة هي الاتحاد القوي مع المذيب وتدعى بالتذائب (Solvation) الذي يحرر حرارة، وفي حالة تذائب الماء تدعى العملية بالتميم (Hydration). حيث يلاحظ أن هنالك عاملين يتحكمان بإشارة ΔH وهما التأين الذي يصاحبه امتصاص حرارة، والتذائب الذي يصاحبه تحرر حرارة.

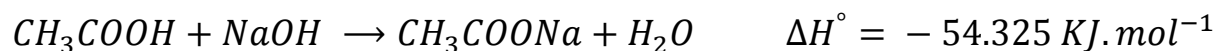
ويمكن توضيح أهمية التجاذب الذي يقوم به المذيب نحو جزيئات المذاب من خلال عملية تكون محلول كلوريد الصوديوم في الماء. حيث تقوم أيونات الصوديوم الموجبة في الشبكة البلورية بالتجاذب بقوة مع أيونات الكلور السالبة، وأن الطاقة اللازمة لفصلهما تكون عالية جداً لذلك فإن المذيبات اللاقطبية مثل البنزين ورابع كلوريد الكربون لا يمكن أن تذيب كلوريد الصوديوم. إلا أن مذيباً مثل الماء الذي يمتلك ثابت عزل عالٍ وقطبية عالية، له قوة تجاذب عالية مع أيونات كلوريد الصوديوم وبذلك يذوب هذه الأيونات مع تحرر كمية كبيرة من الحرارة.

حرارة التعادل: Heat of Neutralization

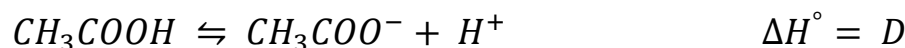
تعرف حرارة التعادل بأنها الحرارة الناتجة من تعادل مول واحد من الحامض مع مول واحد من القاعدة. ولقد وجد في المحاليل المخففة ان حرارة التفاعل للقواعد القوية (KOH, NaOH) مع الحوامض القوية (HCl, HNO₃) لا تعتمد على طبيعة الحامض او القاعدة، حيث يعزى ثبوت قيمة حرارة التعادل الى التأين التام للحوامض القوية والقواعد 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:



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. فمثلاً يتفاعل حامض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم وحسب المعادلة التالية:



حيث يتم هذا التفاعل بمرحلتين:



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 وتكوين الاواصر الكيميائية في الجزيئات المتفاعلة والناتجة. وتعرف طاقة تفكك الأصرة (Bond dissociation energy) بأنها الطاقة اللازمة لكسر أصرة معينة في جزيئة ذات ذرتين لتكوين ذرات (او جذور حرة) في حالتها المستقرة. ويسمى التغير في الانتالبي في هذه العملية بانتالبي الأصرة (طاقة الأصرة). فللجزيئة ذات الذرتين فان طاقة الأصرة تساوي طاقة التفكك:

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

اما للجزيئة AB_n (حيث ان جميع اواصر n متماثلة) فان طاقة الأصرة تساوي $1/n$ من طاقة التفكك. وتستخدم قيم طاقات الأواصر 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:

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

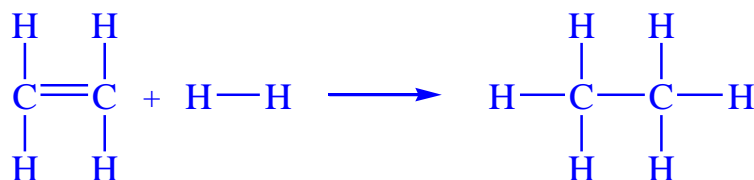
المواد المتفاعلة المواد الناتجة

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

جدول (7.3) ص172 يوضح معدل طاقات الاواصر لعدد من الاواصر المعروفة.

مثال:

باستخدام طاقات الاواصر احسب التغير في الانتالبي للتفاعل الآتي:



الحل:

يشمل هذا التفاعل على كسر أصرة $(\text{H}-\text{H})$ و $(\text{C}=\text{C})$ وتكوين أصرة $(\text{C}-\text{C})$ وأصرتين $(\text{C}-\text{H})$ ، لذا فان انتالبي التفاعل تساوي:

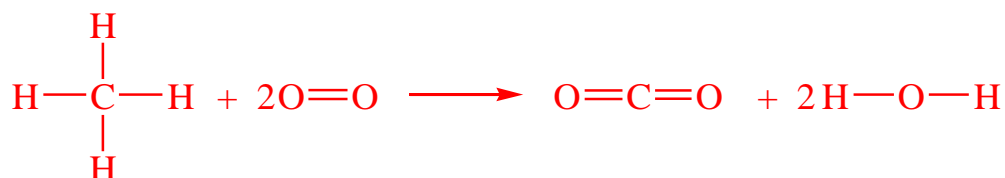
$$\begin{aligned} \Delta H_T^\circ (\text{للتفاعل}) &= \sum_j n_j BE - \sum_i n_i BE \\ &= [\Delta H (\text{H}-\text{H}) + \Delta H (\text{C}=\text{C})] - [\Delta H (\text{C}-\text{C}) + 2 \Delta H (\text{C}-\text{H})] \\ &= [(436) + (619)] - [(347) + (2 \times 414)] \\ &= 1055 - 1175 \\ &= -120 \text{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

مثال:

احسب طاقة احتراق الميثان من المعادلة:



عند 298 °مطلقة وضغط 1 جو؟

الحل:

يشمل هذا التفاعل على كسر اربعة اواصر (C - H) وأصرتين (O = O).

يشمل هذا التفاعل على تكوين اربعة اواصر (O - H) وأصرتين (C = O).

لذا فان انتالبي التفاعل تساوي:

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