



جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

الكيمياء الفيزيائية

الكيمياء الحرارية

لطلبة المرحلة الثانية

المحاضرة الخامسة

الأستاذ المساعد الدكتور

صدام محمد احمد المحمود

s_almahmoud@tu.edu.iq



الكيمياء الحرارية

Thermochemistry

تعد الكيمياء الحرارية (*Thermochemistry*) أحد فروع الكيمياء الفيزيائية التي تعنى بدراسة التغيرات الحرارية المرافقة للتحويلات 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 تسرب هذه 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 لبقاء 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 الأول يتم تحت حجم ثابت والنوع الثاني يتم تحت ضغط ثابت. وبصورة عامة تقاس 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 بقيم ΔH وذلك لأن التفاعلات الكيميائية تتم عادة تحت ضغط ثابت. وعندما يتم إيجاد ΔE في مسعر التفجير فإنه يصبح بالإمكان 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 الأخذ بنظر الاعتبار أن الغازات مثالية، أي أن:

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

مثال:

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





الحل:

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

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

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

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

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

تقدير حرارة التفاعل بطرائق غير مباشرة:

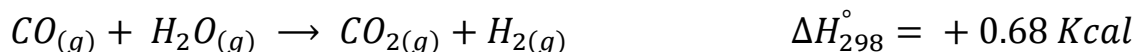
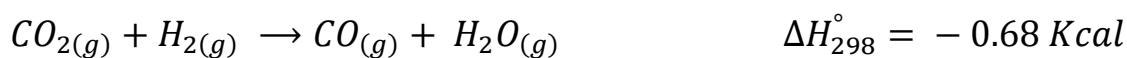
لقد لاحظ كل من لافوازيه ولابلاس عام 1780 ان **الحرارة الممتصة عند تفكك المركب يجب ان تساوي الحرارة المنبعثة عند تكوين نفس المركب من عناصره تحت نفس الظروف**. ان هذه النتيجة تتفق تماماً مع القانون الاول في الثرموداينميك، اذ لا يمكن استحداث او خلق طاقة حرارية عند تكوين المركب من عناصره ثم تفكيكه او العكس. 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 لافوازيه ولابلاس لا يقتصر على التفاعلات التي تتضمن تكوين المركب من عناصره وانما تتعداها لتشمل جميع انواع التفاعلات، لذا فان:





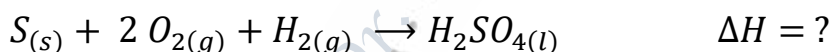
بعد ذلك اكتشف العالم هيس عام 1840 القانون الثاني في الكيمياء الحرارية والذي ينص على ان **الحرارة الكلية لتفاعل كيميائي معين تحت ضغط ثابت تكون نفسها فيما إذا تم التفاعل بخطوة واحدة او أكثر ولا تعتمد على خطوات التفاعل**. وهذا يعني ان حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت او تحت حجم ثابت تعتمد على الحالات الابتدائية 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 وثاني 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:



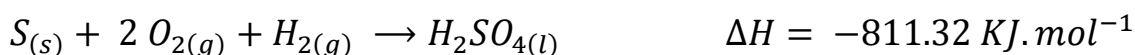
الاشارة موجبة
لانه تم عكس
التفاعل



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



حيث من الواضح انه لا يمكن خلط الهيدروجين بالاوكسجين والكبريت في 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 بانها **التغير في الانثالي في عند تكوين مول واحد من المادة من عناصرها الاولى في ظروف قياسية**. فمثلاً حرارة تكوين مول واحد من غاز الميثان عند درجة 25 °م يمكن تمثيلها بالمعادلة التالية:



ولقد تم اعتبار ان قيمة الانثالي المولارية 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:

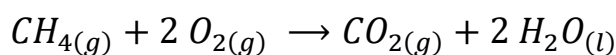
$$\Delta H_{298}^\circ = \sum v_j \Delta H_f^\circ (prod.) - \sum v_i \Delta H_f^\circ (react.)$$

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

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

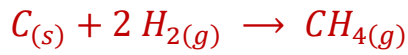


مثال:

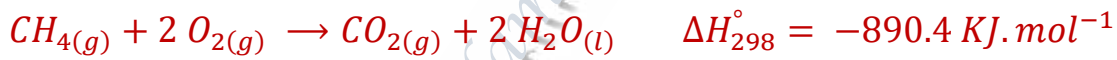
احسب الانثالبي المولارية القياسية لتكوين الميثان عند 25 °م. علماً أن الانثالبيات المولارية القياسية لاحتراق الكربون والهيدروجين والميثان هي -393.5، -285.8، -890.4 على التوالي عند هذه الدرجة.

الحل:

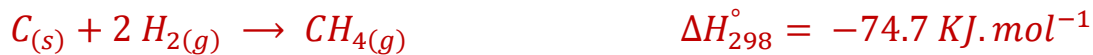
1- نكتب معادلة التفاعل الكيميائي:



2- بما ان قيم انثالبيات 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 بدرجة حرارة 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 والنواتجة من الجدول:

المادة	$\Delta H_{298}^\circ (KJ.mol^{-1})$
$B_5H_9(g)$	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:





انثاليات انتقال الطور: Enthalpies of Phase transition

يعد انتقال الطور (تغير الطور) مثل الانصهار او التبخر ابسط انواع العمليات. ولكي يتم تبخير الماء فإننا نحتاج الى طاقة، وبذلك فان الطاقة اللازمة بشكل حرارة لغرض تبخير كمية معينة من الماء عند 1 جو تمثل التغير في الانثالي لعملية تحول الماء الى بخار الماء عند 100 °م. اما الانثالي المولارية للتبخير ΔH_{vap} للماء فانها تمثل التغير في الانثالي 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 تعيين الانثالي المولارية للانصهار، فمثلاً انصهار الثلج عند 0 °م يحدث نتيجة التغير في الانثالي للعملية التالية:



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

انثالي المحلول: Enthalpies of Solution

عند اذابة مادة في مذيب ما فان كمية من الحرارة تمتص او تنبعث 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 بالتذاب (*Solvation*) الذي يحرر حرارة، وفي حالة تذاب الماء تدعى العملية بالتميو (*Hydration*). حيث يلاحظ ان هنالك عاملين يتحكمان بإشارة ΔH وهما التآين الذي يصاحبه امتصاص حرارة، والتذاب 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 المذبيات اللاقطبية مثل البنزين ورابع كلوريد الكربون لا يمكن ان تذيب كلوريد الصوديوم. الا ان مذيباً مثل الماء الذي يمتلك ثابت عزل عالٍ وقطبية عالية، له قوة تجاذب عالية مع ايونات كلوريد الصوديوم وبذلك يذوب هذه الايونات مع تحرر كمية كبيرة من الحرارة.

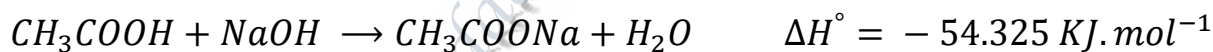


حرارة التعادل: *Heat of Neutralization*

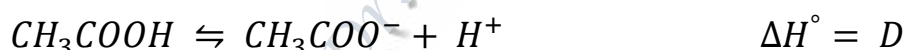
تعرف حرارة التعادل بانها **الحرارة الناتجة من تعادل مول واحد من الحامض مع مول واحد من القاعدة**. ولقد وجد في المحاليل المخففة ان حرارة التفاعل للقواعد القوية (KOH, NaOH) مع الحوامض القوية (HCl, HNO₃) لا تعتمد على طبيعة الحامض او القاعدة، حيث يعزى ثبوت قيمة حرارة التعادل الى التأين التام للحوامض القوية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



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 والنتيجة. 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 بانثالبي الأصرة (طاقة الأصرة).

فلجزيئة 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:

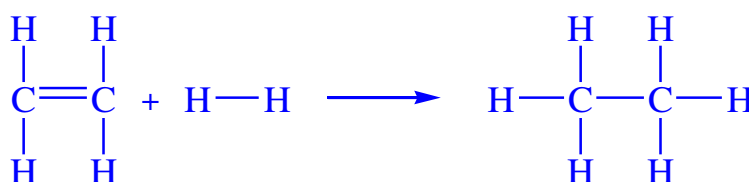
$$\Delta H_T^\circ (\text{للتفاعل}) = \sum_j n_j BE (\text{المواد المتفاعلة}) - \sum_i n_i BE (\text{المواد الناتجة})$$

حيث تمثل BE طاقة الأصرة، n_i و n_j 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 (H - H) و (C = C) وتكوين أصرة (C - C) وأصرتين (C - H) ، لذا فان انتالبي التفاعل تساوي:

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

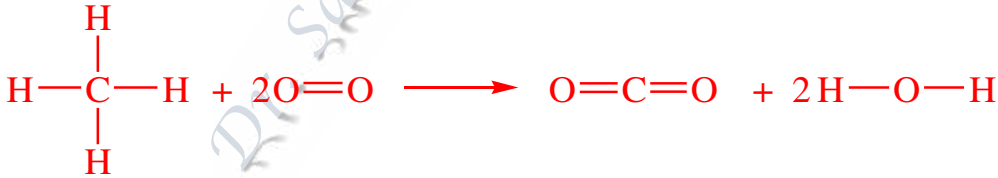
مثال:

احسب طاقة احتراق الميثان من المعادلة:



عند 298 °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:

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