

الفصل الثالث

الكيمياء الحرارية

1- مقدمة:

الكيمياء الحرارية هي دراسة التبادلات الحرارية بين النظام و الوسط الخارجي أثناء التفاعلات الكيميائية (النظام هنا عبارة عن التفاعل الكيميائي).

2- تغير حالة المادة:

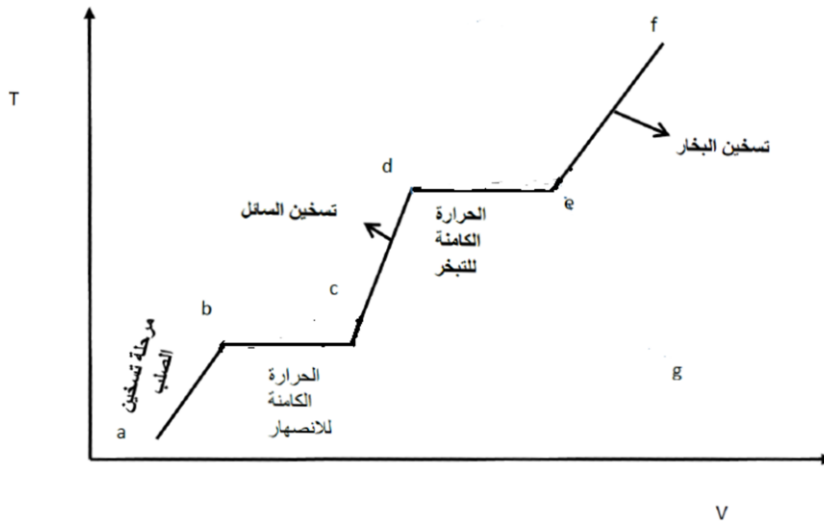
للمادة في حالتها الطبيعية ثلاث حالات:

الحالة الصلبة، الحالة السائلة و الحالة الغازية.

كما يمكن للمادة التحول من حالة إلى أخرى:

- من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة تسمى العملية بالانصهار.
- من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية تسمى العملية بالتبخر.
- من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة تسمى العملية بالتجمد.
- من الحالة الغازية إلى الحالة السائلة تسمى العملية بالتكثيف.
- من الحالة الغازية إلى الحالة الصلبة تسمى العملية بالتكثيف.
- من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية تسمى العملية بالتسامي.

تسخين مادة صلبة نقية بصفة مستمرة يؤدي إلى مرورها بالتحويلات الممثلة في المخطط التالي:



يبين الرسم البياني بين درجة الحرارة T و الحجم V لكثلة معينة من مادة خاضعة لضغط ثابت فالمنحني (abcdef) يوضح كيفية تغير الحجم مع درجة الحرارة عند تسخين المادة ابتداءً من الصفر المطلق الذي نفرض انه يمثل في النقطة (a) حتى تحوله الى غاز في النقطة (f) .

تكون المادة في الحالة الصلبة عند درجة حرارة الصفر المطلق وعند تسخينها يتمدد الحجم وترتفع درجة حرارتها حتى تصل الى نقطة الانصهار التي عندها تبدء بالتحول الى سائل وتتمثل هذه العملية بالمنحني (a الى b) وباستمرار التسخين تمتص المادة كمية من الحرارة ويتمدد حجمها ولكن تبقى درجة حرارتها ثابتة وهذه العملية تتمثل بالخط الافقي من (b الى c) عملية التحول من الحالة الصلبة الى الحالة السائلة دون تغير درجة الحرارة وتسمى كمية الحرارة اللازمة لتحول المادة من الحالة الصلبة الى الحالة السائلة دون تغير درجة الحرارة بالحرارة الكامنة للانصهار . عند النقطة (c) تتحول المادة كلياً الى سائل وباستمرار التسخين يتمدد السائل وترتفع درجة حرارته حتى يصل النقطة (d) حيث تتباعد الجزيئات وتنهال قوى التجاذب بينها وتأخذ المادة بالتبخر ويمثل الخط الأفقي من (d الى e) عملية تحول المادة من الحالة السائلة الى الحالة الغازية تحت درجة حرارة ثابتة. وتسمى كمية الحرارة اللازمة لتحويل المادة من الحالة السائلة الى بخار دون تغير درجة حرارتها بالحرارة الكامنة للتبخر . وتمثل النقطة e نهاية عملية التبخر وتحول المادة بأكملها إلى الحالة الغازية. وتسمى المادة عند أي نقطة من نقاط الخط (de) بالبخار الرطب حيث يتألف من غاز يحتوي على قطرات صغيرة من السائل وعند النقطة e يصبح البخار جافاً تماماً ويسمى بخار مشبع وجاف وباستمرار التسخين فإن

المنحني (ef) يمثل عملية تسخين البخار وتسمى هذه العملية بالتحميص او التسخين الفائق ويسمى البخار عندئذ بخاراً محمصاً ويدخل في الحالة الغازية ويخضع لقوانين الغازات.

3- الحالات الخاصة للمعادلة $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$:

1- تفاعلات تشترك فيها مواد غازية حيث: $(n_R \neq n_P)$:

وفيهما تكون تغيرات الحجم كبيرة ولا يمكن إهمالها، وبفرض سلوك الغازات سلوكاً مثالياً فإن :

$$PV_R = n_R RT$$

$$PV_P = n_P RT$$

حيث:

n_P : عدد المولات الغازية الناتجة.

n_R : عدد مولات المواد الغازية المتفاعلة (عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين).

R : ثابت الغازات العام (8.314 J/K. mol)، T : درجة الحرارة بالكالفن (K).

ومن المعادلة :

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

فإننا سنجري تحويراً على القيمة $P\Delta V$ كما يلي :

$$P\Delta V = P (V_P - V_R)$$

$$P\Delta V = PV_P - PV_R$$

$$P\Delta V = n_P RT - n_R RT$$

$$P\Delta V = RT (n_P - n_R)$$

$$P\Delta V = \Delta n_{(g)} RT$$

بالتعويض بـ $P\Delta V = \Delta n_{(g)} RT$ في المعادلة $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ نتحصل على:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{(g)} RT$$

حيث $\Delta n_{(g)}$: التغير في عدد المولات الغازية، ويمثل الفرق بين عدد المولات الغازية الناتجة والمتفاعلة.

2- تفاعلات تشترك فيها غازات متفاعلة ونواتجة حيث: $(n_R = n_P)$

وبالتالي فإن قيمة $\Delta n = 0$ و منه:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta v$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT, \quad \Delta n = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta U$$

3- تفاعلات تشترك فيها مواد صلبة أو سائلة فقط (لا تشترك فيها مواد غازية) :

تكون فيها تغيرات الحجم صغيرة ($\Delta V \approx 0$) وبالتالي يمكن إهمالها، حينئذ تؤول المعادلة

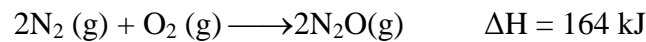
$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta v$$

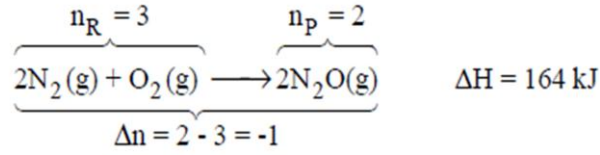
$$\Rightarrow \Delta H = \Delta U$$

مثال:

أحسب ΔU عند 25°C للتفاعل التالي:



الحل:



بتطبيق العلاقة:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_R RT$$

$$= (164 \text{ kJ}) - (-1 \times 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \times 298 \text{ K})$$

$$\Delta U = (164 \times 10^3 \text{ J}) - (-1 \times 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \times 298 \text{ K})$$

$$\Delta U = 166.48 \text{ kJ}$$

4- حرارة التفاعل:

تعريف:

حرارة التفاعل هي الطاقة الحرارية المتبادلة مع الوسط الخارجي عندما تتفاعل المتفاعلات لتكوين النواتج، فالتفاعل الذي يحدث بامتصاص حرارة يدعى تفاعل ماص للحرارة، والتفاعل الذي يحدث بنشر حرارة يدعى تفاعل ناشر للحرارة.

- إذا حدث التفاعل تحت حجم ثابت، حرارة التفاعل تساوي التغير في الطاقة الداخلية $\Delta U = Q_V$
- وفي العادة نعمل تحت ضغط ثابت أي حرارة التفاعل تساوي التغير في الأنتالبي $\Delta H = Q_P$ (أو أنتالبي التفاعل).
- ΔH_R تدعى أنتالبي التفاعل.
- ΔU_R تدعى التغير في الطاقة الداخلية للتفاعل.

بعض أنواع الانتالبي:

أ- أنتالبي تغيير الحالة الفيزيائية للمادة:

فمثلا أنتالبي الإانصهار المولية (الذوبان):

هي الحرارة الممتصة من طرف مول من المادة الصلبة لانصهارها تحت ضغط ثابت و درجة حرارة معينة.

$$\Delta H_{fus} = Q_{p(fus)}$$

$$\Delta H_{vap} \text{ أنتالبي التبخر المولية} \quad -$$

$$\Delta H_{sol} = -\Delta H_{fus} \text{ أنتالبي التجمد المولية} \quad -$$

$$\Delta H_{liq} = -\Delta H_{vap} \quad \text{- أنتالبي الإسالة المولية}$$

تمرين:

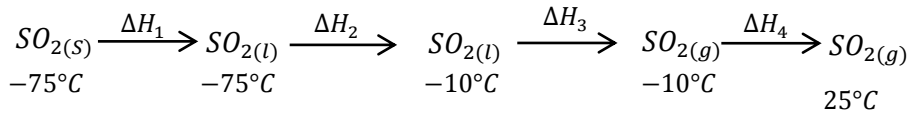
أحسب التغير في الأنتالبي المرافق لتحول 2 مول من ثاني أكسيد الكبريت SO_2 صلب عند $-75^\circ C$ إلى SO_2 غاز عند $25^\circ C$ تحت الضغط الجوي.

قبل ذلك مثل مراحل التحول و احسب التغير في الطاقة الداخلية لهذا التحول.

$$C_{p(SO_2)L} = 30 \text{ cal/mol.K}, C_{p(SO_2)g} = 12 \text{ cal/mol.K}$$

$$\Delta H_{fus} = 2 \text{ kcal/mol}, \Delta H_{eb} = 6 \text{ kcal/mol}$$

$$T_{fus} = -75^\circ C, T_{eb} = -10^\circ C$$



الحل:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

$$\Delta H = n\Delta H_{fus} + \int_{-75}^{-10} nC_{P(SO_2)l} dT + n\Delta H_{vap} + \int_{-10}^{25} nC_{P(SO_2)g} dT$$

$$= 2 \times (2.10^3) + 2 \times 30(263 - 198) + 2 \times (6.10^3) + 2 \times 12(298 - 263)$$

$$= 20740 \text{ cal} = 20,74 \text{ Kcal}$$

الطاقة الداخلية:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \Rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta nRT, T = 298^\circ C$$

$$\Delta n = \sum n_{\text{produits gazeux}} - \sum n_{\text{Réactifs gazeux}} = 2 - 0 = 2 \text{ moles}$$

$$\Delta U = 20,74 - 2 \times 2.10^{-3}(298)$$

$$\Delta U = 19,55 \text{ Kcal}$$

ب- أنتالبي التكوين القياسية ΔH_f° :

الحالة القياسية لأي جسم:

هي الحالة الفيزيائية التي يكون فيها الجسم أكثر استقراراً فمثلاً:

الجسم	الأكسجين	الهيدروجين	الماء	الكربون	ثاني أكسيد الكربون
الحالة القياسية	$O_{2(g)}$	$H_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$C_{(g)}$	$CO_{2(g)}$

انثالبي التكوين القياسية تعرف بأنها التغير في الانثالبي عند تكوين واحد مول من المركب من عناصره الأولية. وعادة توجد هذه العناصر في حالتها القياسية، ودرجات تكوين المركبات المستخدمة في تفاعل كيميائي علاقة هامة بحرارة التفاعل، وللأغراض الحسابية فقد اصطلح على اعتبار أن حرارة التكوين تساوي صفرًا لجميع العناصر في حالاتها القياسية عند جميع درجات الحرارة. ويكون الانثالبي لمركب ما عندئذ مساوياً لحرارة تكوينه.

$$\Delta H_f^\circ(H_2) = \Delta H_f^\circ(O_2) = \Delta H_f^\circ(N_2) = \Delta H_f^\circ(C) = 0$$

مثال:

ما هي أنتالبي التكوين القياسية لـ $CO_{2(g)}$ عند درجة حرارة $298^\circ K$.



$\Delta H_f^\circ(CO_2) = -393.5 \text{ KJ}$ لأن أنتالبي التكوين القياسية لكل من الأكسجين والكربون تساوي الصفر وعليه أنتالبي التفاعل هنا هي نفسها أنتالبي التكوين القياسية لثاني أكسيد الكربون.

ج- أنتالبي التفكك ΔH_d :

هي الحرارة اللازمة لتفكك مركب إلى مكوناته البسيطة في حالتها المستقرة.



- طاقات الروابط:

كل تفاعل كيميائي يمكن اعتباره تحول يتم أثناءه تفكيك روابط المتفاعلات لتكوين روابط النواتج، أنتالبي التفاعل في علاقة مع قيم طاقات الروابط المعينة في التحول.

- طاقة الرابطة:

هي الطاقة المتحررة أثناء تشكيل مركب غازي إنطلاقاً من ذراته في حالتها الغازية، فمهما كانت

$$E_1 < 0$$

- طاقة التفكك:

هي الطاقة اللازم توفرها لتكوين الرابطة و تكون مساوية لطاقة الربط بالقيمة المطلقة

$$E_d = -E_1 > 0$$

5- قياس أنثالبي التفاعل:

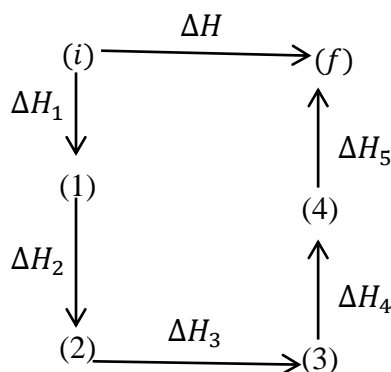
أ- الطريقة المباشرة:

تتم بقياس مباشر للحرارة تجريبياً و ذلك بإجراء التفاعل داخل حوض معزول حرارياً (مسعر حراري) به سائل مناسب (ماء، زيت...) و بقياس التغير في درجة حرارة السائل بعد نهاية التفاعل يكن حساب الحرارة الممتصة أو المتحررة من التفاعل.

ب- الطريقة غير المباشرة:

قانون هيس (la loi de HESS):

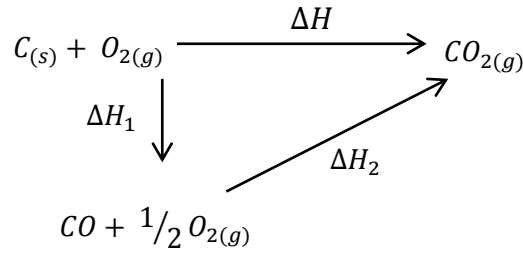
استنتج هيس أن التغير في الأنثالبي لكل التفاعلات لا يتعلق إلا بطبيعة المتفاعلات و النواتج و غير متعلق بالمسلك.



حيث:

$$\Delta H_{i}^f = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

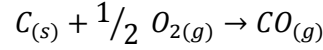
مثال:



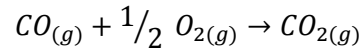
ΔH المقاسة تجريبياً تساوي: $\Delta H = -393,5 \text{ KJ}$

هذا التفاعل يتم على مرحلتين:

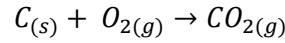
$$\Delta H_1 = -110,5 \text{ KJ}$$



$$\Delta H_2 = -283 \text{ KJ}$$

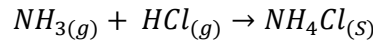


بجمع المعادلتين:



6- تحديد حرارة التفاعل ابتداءً من أنتالبي التكوين القياسية:

مثال: أحسب ΔH_R° للتفاعل التالي:

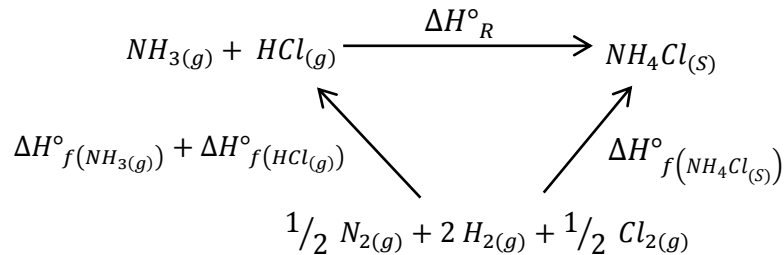


علما أن:

$$\Delta H_f^\circ(NH_{3(g)}) = -46,9 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta H_f^\circ(HCl_{(g)}) = -92,3 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(NH_4Cl_{(s)}) = -314,4 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

حسب قانون هيس:



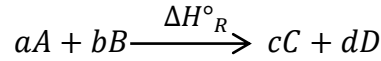
$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(NH_4Cl_{(s)}) - [\Delta H_f^\circ(NH_{3(g)}) + \Delta H_f^\circ(HCl_{(g)})]$$

$$\Delta H_R^\circ = -314,4 - (-46,9 - 92,3) = -175,2 \text{ KJ}$$

و منه يكون وبشكل عام لكل التفاعلات:

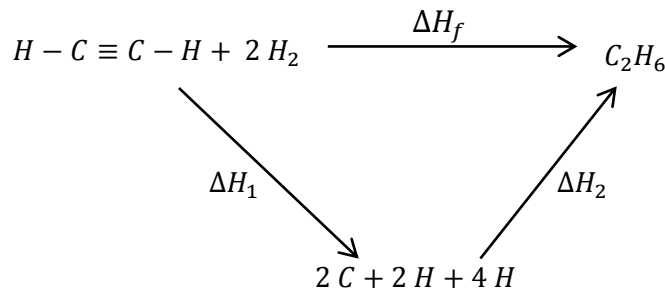
أنتالبي التفاعل يساوي إلى مجموع أنتالبي التكوين القياسية للنواتج مطروح منه مجموع أنتالبي التكوين القياسية للمتفاعلات.

$$\Delta H^{\circ}_R = \sum n_p (\Delta H^{\circ}_f)_p - \sum n_R (\Delta H^{\circ}_f)_R$$



$$\Delta H^{\circ}_R = [c \Delta H^{\circ}_{f(C)} + d \Delta H^{\circ}_{f(D)}] - [a \Delta H^{\circ}_{f(A)} + b \Delta H^{\circ}_{f(B)}]$$

7- العلاقة بين أنتالبي التفاعل و طاقة الرابطة:



ΔH_1 : هي التغير في الانتالبي المرافق لتكسير رابطة ثلاثية ($C \equiv C$) و رابطتين بسيطتين أحاديتين ($C - H$) و رابطتين من نوع ($H - H$) و بالتالي:

$$\Delta H_1 = E_{C \equiv C} + 2E_{C-H} + 2E_{H-H} = \sum E_d = \sum -E_l(\text{متفاعلات})$$

ΔH_2 : هي التغير في الانتالبي المرافق لتشكل رابطة ($C - C$) و ست روابط ($C - H$)

$$\Delta H_2 = E_{C-C} + 6E_{C-H} = \sum E_l(\text{مشكلا بنواتج})$$

$$\Delta H_f = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \sum E_d + \sum E_l$$

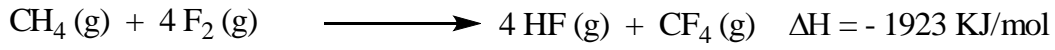
$$= \sum -E_l(\text{متفاعلات}) + \sum E_l(\text{نواتج})$$

$$= \sum E_l(\text{نواتج}) - \sum E_l(\text{متفاعلات})$$

$$\Delta H_f = \sum E_l(\text{نواتج}) - \sum E_l(\text{متفاعلات})$$

مثال:

أحسب طاقة الرابطة C-F و ذلك بالاستعانة بالمعطيات التالية:



تعطى طاقات الروابط التالية:

$$E_{\text{C-H}} = - 412.6 \text{ KJ/mol}, E_{\text{H-F}} = - 562.6 \text{ KJ/mol}, E_{\text{F-F}} = - 153.0 \text{ KJ/mol}$$

الحل:

$$\Delta H_f = \sum E_{I(\text{نواتج})} - \sum E_{I(\text{متفاعلات})}$$

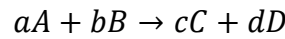
$$\Delta H_f = 4E_{I(\text{H-F})} + 4E_{I(\text{C-F})} - 4E_{I(\text{C-H})} - 4E_{I(\text{F-F})}$$

$$E_{I(\text{C-F})} = -483,75 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

8- التغير في أنتالبي التفاعل مع درجة الحرارة (قانون Kirchoff):

بمعرفة تغير الأنتالبي لتفاعل ما عند درجة حرارة معينة يمكن معرفة الأنتالبي لنفس التفاعل في درجة حرارة مختلفة.

لنفرض التفاعل التالي:



$$\Delta H_R = \sum n_p (\Delta H^\circ_f)_p - \sum n_R (\Delta H^\circ_f)_R$$

$$\Delta H_R = d\Delta H(D) + c\Delta H(C) - a\Delta H(A) - b\Delta H(B)$$

نعلم أن:

$$C_p = \left(\frac{d\Delta H}{dT} \right)_p$$

باشتقاق المعادلة السابقة بالنسبة لـ T:

$$\frac{d\Delta H_R}{dT} = \frac{d}{dT} \left[\sum n_p (\Delta H)_p - \sum n_R (\Delta H)_R \right]$$

$$= \sum n_p C_{P(\text{produits})} - \sum n_R C_{P(\text{réactifs})}$$

$$\frac{d\Delta H_R}{dT} = \Delta n C_p \dots \dots \dots (1)$$

$$\Delta nC_p = dC_p(D) + cC_p(C) - aC_p(A) - bC_p(B)$$

بتكامل العلاقة (1) نجد:

$$\int_{\Delta H_{T_0}}^{\Delta H_T} d(\Delta H_R) = \int_{T_0}^T \Delta nC_p dT$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta nC_p dT$$

بنفس الطريقة نتحصل على:

$$\Delta U_T = \Delta U_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta nC_v dT$$