



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية

المادة : كيمياء فيزيائية ١

المحاضرة : الرابعة / نظري / د. سمير معروف

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960



3-2: حرارة التفاعل وقياسها

Heat of Reaction and its Determination

تعرف حرارة التفاعل بشكل عام بأنها كمية الحرارة الممتصة أو المنتشرة عندما تتفاعل كمية مولية من المواد الأولية بشكل كامل، والتي تظهر في المعادلة الموزونة لتفاعل ما.

تستخدم القياسات المسعرية (*calorimetry*) بشكل واسع لتحديد الأثر الحراري المرافق للتفاعلات الكيميائية، وذلك باستخدام أجهزة خاصة تدعى بالمساعر.

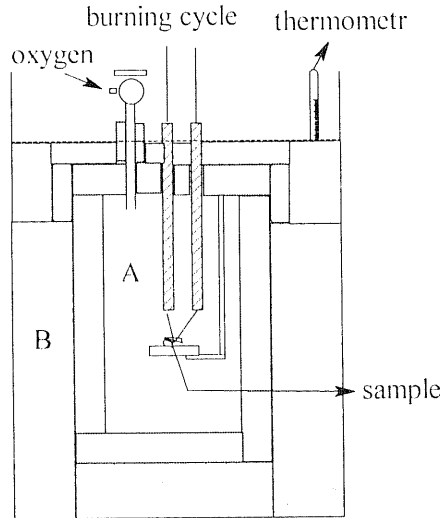
تشكل التفاعلات الكيميائية التي يمكن تحديد الأثر الحراري لها باستخدام القياسات المسعرية جزءا صغيرا من التفاعلات، حيث أن التفاعل في هذه الحالة يجب أن يكون سريعا وتاما ونظيفا. حيث إن التفاعل السريع يجعل امتصاص أو انتشار الحرارة يتم خلال فترة زمنية قصيرة، وبالتالي يمكن التحكم بمنع ضياع الحرارة من جملة التفاعل إلى الوسط الخارجي عند قياس التغير في درجة الحرارة.

عندما يكون التفاعل تاما يمكن تجنب صعوبات التصحيحات الواجب اتخاذها من أجل المواد غير المتفاعلة، والتفاعل التام (النظيف) الذي يعطي نواتج محددة يجنبنا التعقيدات الناتجة عن التفاعلات الجانبية.

تحقق تفاعلات الاحتراق (*Combustion reactions*) للمواد العضوية هذه الشروط، فعند احتراق المركبات العضوية المكونة من الكربون والهيدروجين والأوكسجين بوجود كمية إضافية من الأوكسجين تعطي دوما ناتجين رئيسيين هما CO_2 و H_2O ، أما إذا كانت المواد العضوية تحوي على عناصر أخرى فلا تكون النواتج دوما معروفة بصورة جيدة، إلا أن تفاعلات الاحتراق تكون عملية، حيث يمكن أن تبدأ باستخدام سلك كهربائي ومن ثم تتم بسرعة وبشكل تام.

يتم التحديد المسعري بالاعتماد على أن الطاقة الكيميائية تنطلق كلها على شكل حرارة أو تصرف جزئيا لتحقيق عمل خارجي لتمدد الغاز، بحيث يمكن حساب هذا العمل، وتحسب حرارة التفاعل اعتمادا على قانوني لافوازييه- لابلاس وهيس.

يستخدم في الكيمياء الحرارية عادة جهاز يدعى بالقنبلة المسعرية (Calorimetric Bomb) ويظهر الشكل الآتي صورة تخطيطية لها:



الشكل (2-2): القنبلة المسعرية

حيث يوضع وزن معين من المادة المراد حرقها في حوض صغير داخل القنبلة A ذات الجدران السميكة، ويدخل الأوكسجين إلى القنبلة حتى الضغط 20atm ، يغمس في المادة سلك رفيع ويسخن باستخدام التيار الكهربائي حتى يبدأ التفاعل، وحالما يبدأ التفاعل يستمر بسرعة مع انتشار كمية كبيرة من الحرارة. تقاس هذه الحرارة بقياس ارتفاع درجة حرارة الماء الموجود حول القنبلة في الوعاء B . إذا كانت السعة الحرارية النوعية لمادة القنبلة التي كتلتها m_1 و C_1 السعة الحرارية النوعية للماء المحيط بالقنبلة وكتلته m_2 فإن كمية الحرارة التي امتصتها القنبلة والماء هي:

$$q = (C_1 m_1 + C_2 m_2) \Delta T \quad (7-2)$$

يجب عزل القنبلة والماء جيدا عن الوسط الخارجي وذلك حتى تكون الجملة معزولة، بدون أي ضياع في الحرارة وعندها يدعى المسعر بالمسعر الكظوم (Adiabatic Calorimeter)، ولتحقيق ذلك تحاط القنبلة والماء المحيط بها بوعاء

خارجي C يحوي على الماء، ويسخن بواسطة سخانة كهربائية وبحيث تكون درجة حرارته بصورة مستمرة مساوية بقدر الإمكان لدرجة حرارة الماء والقنبلة.

يتم اعتبار بعض التصحيحات التي تنتج عن بدء عملية الاحتراق وعن عملية التحريك المستمر وذلك بمعايرة المسعر قبل التجربة بقياس ارتفاع درجة الحرارة باستخدام مادة قياسية ذات حرارة احتراق معلومة.

إذا تم اختيار صحيح لكمية المادة فإن تغير درجة الحرارة يكون محدودا إلى بضع درجات فقط، وبالتالي فإنه يمكن اعتبار تفاعل الاحتراق يتم عمليا بصورة متساوية الدرجة.

تكون حرارة الاحتراق عادة كبيرة جدا (عدة مئات-عدة آلاف كيلو حريرة لكل مول) ومن خلال القياسات المسعرية يمكن تحديد حرارة الاحتراق لمادة بدقة تصل إلى 99.99% وهذه الدقة ضرورية جدا، فمن الممكن أن يكون الفرق بين طاقتي مركبتين يدخلان في التفاعل من المقدار نفسه، حيث يكون في هذه الحالة هو الفرق بين كميتين كبيرتين.

تعتبر تفاعلات هدرجة المركبات العضوية غير المشبعة (تكون حرارتها عادة أقل من حرارة الاحتراق) من التفاعلات التي يمكن تعيين حرارات تفاعلاتها أيضا وفق الطريقة المسعرية. كما يمكن استخدام الطريقة المسعرية في بعض التفاعلات اللاعضوية والتي تتم عادة في المحاليل المائية، وبحيث تكون معزولة ومفتوحة إلى الجو (تحت ضغط ثابت) كما في حالة قياس حرارة تفاعلات التعديل والانحلال وتشكل المعقدات.

تكون كمية الحرارة للتفاعلات الجارية تحت حجم ثابت (كما في تفاعلات الاحتراق التي تجري في القنبلة المسعرية ذات الحجم الثابت) مقياسا مباشرا لتغير الطاقة الداخلية ΔU ، وتكون كمية الحرارة للتفاعلات الجارية تحت ضغط ثابت (في الأوعية المفتوحة) قياسا مباشرا لتغير إنتالبية التفاعل ΔH أي:

$$q_V = \Delta U \quad ; \quad q_P = \Delta H \quad (8-2)$$

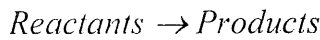
الجدول (1-2): حرارة الاحتراق لبعض المواد تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة
25°C (الحرارة المنتشرة)

المادة	حرارة الاحتراق kJ.mol	المادة	حرارة الاحتراق kJ.mol
H ₂	285.84	n-heptane	48112
C,graphit	393.51	CH ₄ (g)	1410.97
CO(g)	282.99	C ₂ H ₂ (g)	1299.63
CH ₄ (g)	890.35	C ₆ H ₆ (g)	3301.51
C ₂ H ₆ (g)	1559.88	C ₂ H ₅ OH(l)	1366.95
C ₃ H ₈ (g)	2220.07	CH ₃ COOH(l)	872.4
n-butane(g)	2878.51	Glucose(s)	2185.8
Iso-butane(g)	2871.65	Sucrose(s)	5646.7

4-2: تغيرات الطاقة الداخلية و الإنتالبية للتفاعلات الكيميائية:

Internal Energy and Enthalpy Changes for chemical reactions:

تتعامل الكيمياء الحرارية مع التفاعلات الكيميائية، ونستطيع بشكل عام تمثيل
أي تفاعل كيميائي بالشكل:



يرتبط تغير الطاقة الداخلية و الإنتالبية للتفاعل بالطاقة الداخلية و الإنتالبية
للمواد المتفاعلة و الناتجة بالعلاقات:

$$\Delta U = U_{\text{prod}} - U_{\text{react}} \quad (9-2)$$

$$\Delta H = H_{\text{prod}} - H_{\text{react}}$$

تعتبر هذه العلاقات هي الأساس في الكيمياء الحرارية. فعلى سبيل المثال فإن تغير إنتالبية التفاعل:



يعطي إنتالبية مول واحد من CO بمقارنته مع مول واحد من الكربون ونصف مول من الأوكسجين أي:

$$\Delta H = H_{CO} - H_C - \frac{1}{2} H_{O_2} \quad (10-2)$$

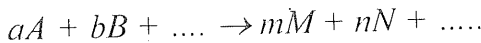
إذا حدث أثناء التفاعل امتصاص كمية من الحرارة تصبح نواتج التفاعل محتوية على طاقة أكبر من طاقة المواد المتفاعلة، وبالتالي تكون إشارة كل من ΔU (إذا حدث التفاعل تحت حجم ثابت) و ΔH (إذا حدث التفاعل تحت ضغط ثابت) موجبة، أي أن H و U تزداد قيمتها بنتيجة التفاعل، وتدعى مثل هذه التفاعلات بالتفاعلات الماصة للحرارة (Endothermic). إذا حدث العكس أي انتشرت كمية من الحرارة في أثناء حدوث التفاعل، أي تكون طاقة المواد الناتجة أقل من طاقة المواد المتفاعلة وبالتالي يكون ل ΔU و ΔH إشارة سالبة، أو أن U و H تتناقصان في أثناء حدوث التفاعل، ويكون التفاعل في هذه الحالة ناشرا للحرارة (Exothermic)، أي:

موجبة (ΔU or ΔH) \Rightarrow حرارة ممتصة \Rightarrow تفاعل ماص للحرارة

سالبة (ΔU or ΔH) \Rightarrow حرارة منتشرة \Rightarrow تفاعل ناشر للحرارة

جميع عمليات الاحتراق هي تفاعلات ناشرة للحرارة، وبالتالي تكون ΔU و ΔH سالبة لمثل هذا النوع من التفاعلات.

إذا طبقنا العلاقات (9-2) على التفاعل العام الآتي:



نجد:

$$\Delta U = mU(M) + nU(N) + \dots - aU(A) - bU(B) - \dots$$

$$\Delta H = mH(M) + nH(N) + \dots - aH(A) - bH(B) \dots \quad (11-2)$$

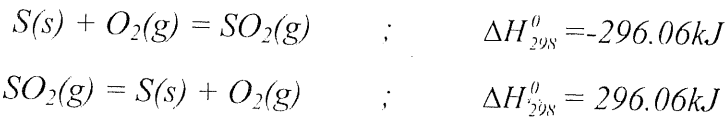
حيث تمثل $U(M)$ و $H(M)$ الخ القيم المطلقة للطاقة الداخلية والإنتالبية المولية للمواد الناتجة والمواد المتفاعلة، والتي لها قيم محددة من أجل حالة معينة ولكن لا يمكن تحديدها (لا يمكن تحديد القيمة المطلقة للطاقة بل يمكن تحديد تغيرات الطاقة). بالتالي يمكن تحديد ΔU و ΔH بدقة، وتكون هي نفسها من أجل تحول معين (من حالة ابتدائية إلى حالة نهائية نفسها)، دون أي اعتبار للطريق أو للمسار الذي يتبعه التفاعل (توابع حالة).

تبين العلاقة (11-2) أن U و H هي مقادير سعة (تناسب مع كمية المادة)، وحتى إذا ضربنا كل حد في هذه العلاقة بالعامل (α) فيجب أن تضرب قيم ΔU و ΔH بنفس العامل، وفي الحالة الخاصة إذا كان هذا العامل هو (-1) فتعطي ΔU و ΔH قيم تغير الطاقة الداخلية والإنتالبية للتفاعل المعاكس (Reverse) أي أن:

$$\begin{aligned}\Delta U_R &= -\Delta U_F \\ \Delta H_R &= -\Delta H_F\end{aligned}\quad (12-2)$$

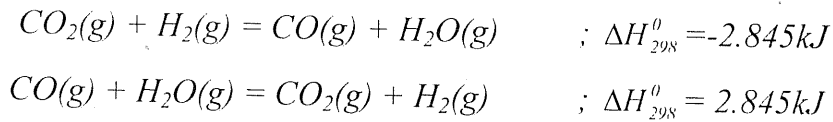
حيث ΔU_F و ΔH_F تغيرات الطاقة الداخلية والإنتالبية للتفاعل المباشر (Forward) كما هو مبين في معادلة التفاعل، وتعبّر العلاقة (12-2) عن قانون انحفاظ الطاقة (القانون الأول في الترموديناميك) وتعتبر من قوانين الكيمياء الحرارية وتدعى بقانون لافوازييه-لابلاس، الذي ذكرناه سابقاً.

فمثلاً:



يمكن تطبيق العلاقة (12-2) على كافة التفاعلات، وليس فقط على تفاعلات

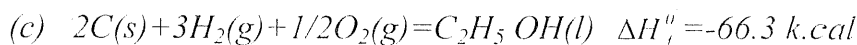
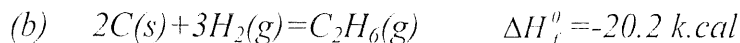
التشكل والتفكك، مثل:



$$\Delta H_f^0 (C_2H_6, g) = -20.2 \text{ k.cal}$$

الحل:

تكتب تفاعلات التشكل كما يلي:



نلاحظ أن:

$$(a) = (c) - (b)$$

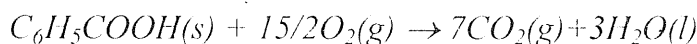
$$= -66.3 - (-20.2) = -46.1 \text{ k.cal}$$

9-2: حرارة الاحتراق Heat Of Combustion

تعتبر تفاعلات الاحتراق من أهم التفاعلات المستخدمة لحساب حرارة التفاعل التي لا يمكن تحديدها بشكل مباشر. يعطي الاحتراق الكامل للمركبات العضوية الهيدروكربونية (الأكسدة التامة) ناتجين أساسيين هما الماء وثنائي أوكسيد الكربون. يساوي تغير الإنتالبية لتفاعل الاحتراق تحت ضغط ثابت حرارة التفاعل، $\Delta H = q_p$.

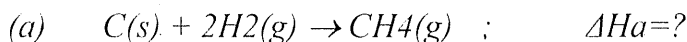
تعرف حرارة الاحتراق بأنها الأثر الحراري لتفاعل أكسدة مول واحد من مركب بوساطة الأوكسجين بشكل تام، وتكون قيمة حرارة الاحتراق ذات إشارة سالبة لأن هذه التفاعلات ناشرة للحرارة.

تعرف إنتالبية الاحتراق المولية القياسية ΔH_{comb}^0 بأنها مقدار التغير في الإنتالبية في أثناء تفاعل الاحتراق التي تكون فيه المواد المتفاعلة والنتيجة في الحالة القياسية عند الضغط الجوي النظامي ودرجة الحرارة المعتبرة. فمثلا يكون تغير الإنتالبية القياسية لتفاعل احتراق حمض البنزويك عند الدرجة $298K$ مساويا لتغير الإنتالبية للتفاعل:

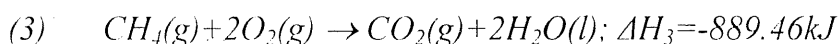
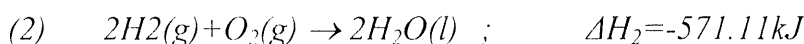
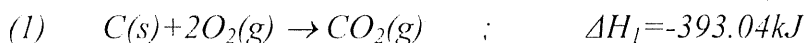


مثال (11):

احسب الأثر الحراري للتفاعل



يمكن استخدام تفاعلات الاحتراق لحساب قيمة ΔH_a وذلك كما يأتي:



وباستخدام قانون هيس يمكن الحصول على التفاعل (a) وذلك بجمع

التفاعلات (1) و (2) و (3) بعد ضرب الأخير بإشارة ناقص، وبالتالي نحصل على:

$$\begin{aligned} \Delta H_a &= \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 \\ &= -393.04 - 571.11 + 889.46 \\ &= -74.69 \text{ kJ} \end{aligned}$$

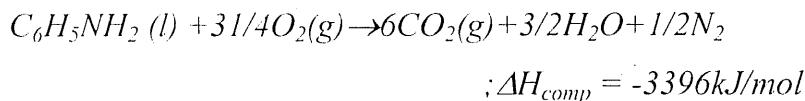
يستفاد من حرارة الاحتراق في تحديد المحتوى الحراري لمختلف أنواع

الوقود.

يمكن أن تحتوي نواتج الاحتراق فضلا عن إلى الماء وثنائي أوكسيد الكربون

مركبات أخرى وذلك عند احتواء المركب على عناصر مختلفة مثل N, S, Cl الخ:

فمثلا التفاعل الآتي:



يتم حساب الأثر الحراري للتفاعل باستخدام حرارة الاحتراق على أساس

قاعدة تنتج من قانون هيس وهي: الأثر الحراري للتفاعل الكيميائي يساوي مجموع

حرارات احتراق المواد الداخلة في التفاعل مطروحا منها مجموع حرارات احتراق

المواد الناتجة عن التفاعل أي:

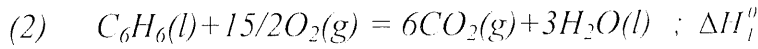
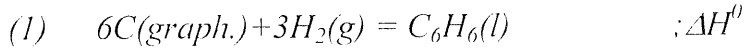
$$\Delta H = \sum v \Delta H_{comp}^0(\text{reactants}) - \sum v \Delta H_{comb}^0(\text{products}) \quad (21-2)$$

مثال (12):

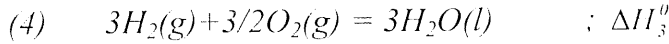
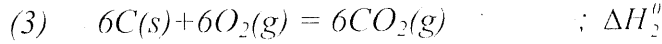
أوجد المعادلة لحساب الأثر الحراري لتفاعل تشكل مول واحد من البنزن السائل انطلاقاً من فحم الغرافيت والهيدروجين، إذا عُلِّمت حرارة الاحتراق المولية لكل من البنزن السائل ΔH_1^0 وللغرافيت ΔH_2^0 وللهيدروجين ΔH_3^0 (تؤخذ هذه القيم من الجدول).

الحل:

بفرض أنه وفق المرحلة الأولى تحدث عملية تشكل البنزن من الفحم والهيدروجين ثم تليها عملية احتراق البنزن



يمكن الوصول إلى النتيجة الأخيرة بطريق آخر وهو:



ويكون بالتالي:

$$\Delta H^0 + \Delta H_1^0 = 6\Delta H_2^0 + 3\Delta H_3^0$$

أو:

$$\Delta H^0 = 6\Delta H_2^0 + 3\Delta H_3^0 - \Delta H_1^0$$

حيث $(3\Delta H_3^0 + 6\Delta H_2^0)$ مجموع حرارات احتراق المواد الداخلة في التفاعل و ΔH_1^0 حرارة احتراق المادة الناتجة عن التفاعل.

2-10: الطرائق التقريبية لحساب حرارة التشكل وحرارة الاحتراق.

Approximate Method for Calculating the Heat of Formation and Heat of combustion

إذا كانت الجداول المتوفرة لا تحوي معطيات عن حرارة التشكل وحرارة الاحتراق، فيمكن حساب هذه القيم باستخدام طرائق تقريبية مختلفة، ومن أكثر الطرائق المستخدمة لحساب حرارة التشكل هي طريقة الحساب باستخدام طاقة الروابط وإدخال بعض التصحيحات الحرارية، وأيضاً طريقة الحساب النسبي (طريقة المنحني القياسي).

تتميز طريقة حساب حرارة التشكل للمركبات العضوية (غاز، بخار) باستخدام طاقات الروابط، بدقة ليست كبيرة، وتتلخص هذه العملية بالشكل الآتي:

أ- يمكن فصل المركبات البسيطة إلى ذرات غازية، ومن ثم تتشكل المركبات العضوية من اتحاد هذه الذرات في الحالة الغازية، وأثناء هذه العملية يتم صرف (استهلاك) طاقة لفصم (تحتيم) الروابط في المركبات البسيطة، وتنتشر حرارة في أثناء تشكل الروابط الجديدة. طاقة الرابطة هي جزء من الطاقة الممتص أثناء تفكك الجزيئة إلى ذرات واللازمة لتحتيم الرابطة الموجودة. يستخدم في طريقة الأثر الحراري بوساطة طاقة الروابط التقريب التالي: طاقة الرابطة بين ذرتين وفي مختلف الجزيئات العضوية تكون متساوية، مثلاً $C-O$, $C \equiv C$, $C = C$, $C-C$ تكون طاقة الرابطة هي نفسها أينما وجدت هذه الرابطة في الجزيئات العضوية، ويمكن حساب حرارة تشكل المركبات الغازية من العلاقة التقريبية الآتية:

$$\Delta H_f^0 = \sum \nu \epsilon(\text{reactants}) + \nu_c Q_{comb}^c - \sum \nu \epsilon(\text{products}) \quad (22-2)$$

حيث ΔH_f^0 حرارة التشكل $\sum \nu \epsilon(\text{reactants})$ المجموع الوسطي لطاقات الروابط في جزيئات المواد المتفاعلة، $\nu_c Q_{comb}^c$ حرارة تحول ν_c مول من الغرافيت إلى الحالة الغازية، $\sum \nu \epsilon(\text{products})$ المجموع الوسطي لطاقات الروابط في جزيئات المواد الناتجة.

تستخدم هذه الطريقة لحساب حرارة تشكل المركبات العضوية الأليفاتية فقط، حيث أنه في المركبات العطرية والمركبات العضوية ذات الحلقات غير المتجانسة

تتعلق طاقة الرابطة وبشكل قوي ببنية الجزيئة، لذلك تكون القيمة الناتجة لحرارة التشكل في هذه الحالة مختلفة عن القيمة الحقيقية.

تعطي طريقة إدخال التصحيحات الحرارية نتائج أكثر دقة، حيث يتم الأخذ بالحسبان وتقريباً تأثير الذرات المتجاورة في طاقة الروابط في المركبات العضوية، وتستخدم في هذه الحالة جداول خاصة تحتوي على معاملات التصحيح الحراري من أجل الأنواع المختلفة للمجموعات الوظيفية، ويمكن وفق هذه الطريقة حساب حرارة التشكل بدقة حتى 5% من أجل المركبات العضوية الأليفاتية والعطرية.

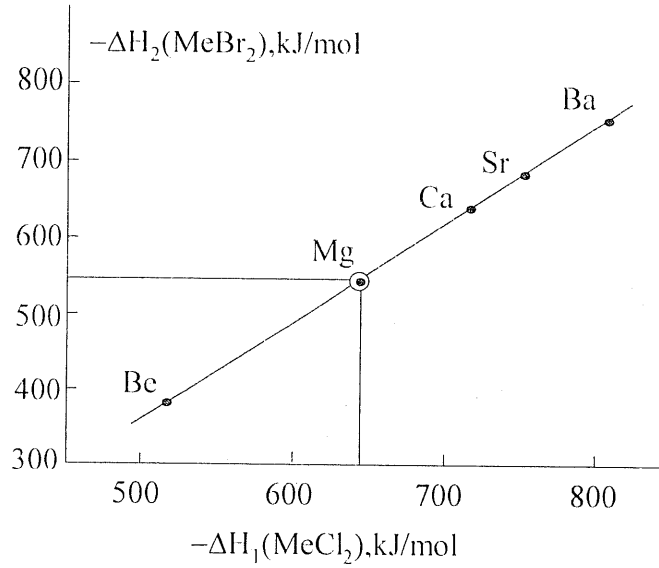
ب- يمكن حساب حرارات التشكل وبعض القيم الترموديناميكية باستخدام طريقة الحساب النسبي (طريقة المنحني القياسي) من أجل المركبات الكيميائية المتشابهة، وذلك باستخدام قاعدة تنص على: يكون تغير حرارة التشكل وبعض القيم الترموديناميكية هو نفسه من أجل صفتين من المواد المتشابهة، تم اقتراح هذه الطريقة من قبل لوتيه *Lotte* وكرابتيانس *Kraphtians*. ونورد فيما يلي مثالاً على ذلك:

حساب حرارة تشكل بروميد المغنيزيوم الغازي وذلك بعد معرفة حرارة تشكل كلوريد وبروميد البيريلىوم والكالسيوم والسترونسيوم والباريوم وحرارة تشكل كلوريد المغنيزيوم. إذا أخذنا محاور إحداثية ووضعنا قيم حرارة تشكل كلوريدات البيريلىوم والكالسيوم والسترونسيوم والباريوم على محور السينات، وحرارات تشكل بروميدات العناصر السابقة على محور العيّنات، فنلاحظ أن هذه القيم التجريبية تقع على امتداد خط مستقيم كما في الشكل (2-3) والذي يمكن كتابته معادلته بالشكل الآتي:

$$\Delta H_{f_2} = a\Delta H_{f_1} + b \quad (23-2)$$

حيث ΔH_{f_2} حرارة تشكل بروميد العنصر، ΔH_{f_1} حرارة تشكل كلوريد العنصر و $a=1.10$ و $b=192$ معاملات تجريبية.

وبمعرفة حرارة تشكل كلوريد المغنيزيوم $\Delta H_{f_1} = -642 \text{ kJ/mol}$ يمكن بياناً أو وفق العلاقة (23-2) حساب حرارة تشكل بروميد المغنيزيوم، والتي تساوي $\Delta H_{f_2} = -514 \text{ kJ/mol}$.



الشكل (3-2) تحديد حرارة تشكل المركبات وفق طريقة لوتيه-كرابنيانس.

من عيوب هذه الطريقة أنه لا يكون واضحاً دوماً أي المركبات تكون متشابهة.

يبين الجدول الآتي حرارة التشكل القياسية $\Delta H_f^\circ(298)$ وحرارة الاحتراق $\Delta H_c^\circ(298)$ لبعض المركبات.

الجدول (2-2) : حرارة التشكل القياسية وحرارة الاحتراق لبعض المركبات عند الدرجة 25°C .

المادة	M	$\Delta H_f^\circ, \text{kJ/mol}$	$-\Delta H_c^\circ, \text{kJ/mol}$
$\text{CH}_4(\text{g})$	16.043	-74.81	890.4
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	26.038	+226.8	1300
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	28.054	+52.30	1411
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	30.070	-84.68	1560

صاغ كل من كوب *Kopp* ونيمان *Niemann* (1831) قاعدة لحساب السعة الحرارية المولارية للمركبات البلورية عند درجة حرارة الغرفة، وبناء على هذه القاعدة تأخذ السعة الحرارية للعناصر المعدنية القيم الآتية:

Element	C	H	B	Si	O	F	P	S
$C_p, J/mol.K$	7.6	9.6	11.3	15.9	16.8	21.0	22.6	22.6

وتكون السعة الحرارية لكربونات الكالسيوم $CaCO_3$ مساوية:

$$C_p = 26.0 + 7.6 + 3 \times 16.8 = 84.0 J/mol.K$$

بينما القيمة التجريبية للسعة الحرارية للكربونات تساوي $82.2 J/mol.K$.

مثال (16):

36

احسب السعة الحرارية المولارية للفضة عند الدرجة $173K$ ، علماً أن درجة الحرارة المميزة للفضة البلورية هي $\theta = 214$

الحل:

$$C_p = C_p(X) \text{ من العلاقة}$$

$$X = \frac{\theta}{T} = \frac{214}{173} = 1.237$$

ومن أجل هذه القيمة لـ X وإيجاد تابع ديباي من الجداول تكون

$$C_1 = 23.4 J/mol.K$$

2-13: العلاقة بين الأثر الحراري للتفاعل ودرجة

الحرارة (علاقة كيرشوف):

Relation Between Thermal Effect and Temperature (Kirchoff's Equation)

يتأثر التغير الحراري الذي يرافق العمليات الفيزيائية والكيميائية بتغير درجة الحرارة، ويمكن بالتالي اشتقاق العلاقة التي تربط التغير المذكور بالخواص الأخرى للجسملة، وذلك بدءا من القانون الأول في الترموديناميك.

اعتمدنا في ما سبق تحديد إنتالبية التفاعل ΔH عند درجة حرارة محددة، وغالبا ما تكون الدرجة $298K$ ، لنرى كيف يمكن تحديد الإنتالبية عند تغير درجة الحرارة. من أجل التفاعل العام الآتي:



وجدنا أنه عند درجة حرارة معينة T وعند ضغط ثابت يكون:

$$\Delta H_T = mH_f(M) + nH_f(N) - aH_f(A) - bH_f(B)$$

ولحساب تغير الإنتالبية ΔH_T مع درجة الحرارة، نأخذ المشتق الجزئي له بالنسبة لدرجة الحرارة وعند ضغط ثابت:

$$\left(\frac{\partial(\Delta H_T)}{\partial T} \right)_P = m \left(\frac{\partial H(M)}{\partial T} \right)_P + n \left(\frac{\partial H(N)}{\partial T} \right)_P + \dots - a \left(\frac{\partial H(A)}{\partial T} \right)_P - b \left(\frac{\partial H(B)}{\partial T} \right)_P + \dots \quad (43-2)$$

لكن وجدنا سابقا أن تغير الإنتالبية بالنسبة لدرجة الحرارة ما هو إلا السعة الحرارية تحت ضغط ثابت C_P لهذه المادة، بشرط ألا يكون هناك تغير في طور المادة، أي:

$$\left(\frac{\partial H(M)}{\partial T} \right)_P = C_P(M) \quad (44-2)$$

وبالتعويض في العلاقة (43-2) من أجل المواد الناتجة والمواد الداخلة نحصل على:

$$\left(\frac{\partial(\Delta H_T)}{\partial T} \right)_P = mC_P(M) + nC_P(N) - aC_P(A) - bC_P(B)$$

أو

$$\left(\frac{\partial(\Delta H_r)}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p \quad (45-2)$$

حيث

$$\Delta C_p = m C_p(M) + n C_p(N) - a C_p(A) - b C_p(B)$$
$$\Delta C_p = \Sigma C_p(\text{products}) - \Sigma C_p(\text{reactants}) \quad (46-2)$$

وبمكاملة العلاقة (45-2) من أجل تغير محدود لدرجة الحرارة نحصل على:

$$\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT \quad (47-2)$$

حيث $\Delta H(T_2)$ تغير الإنتالبية متساوي الدرجة عند الدرجة T_2 و $\Delta H(T_1)$ تغير إنتالبية التحول نفسه عند الدرجة T_1 .

ويمكن من أجل الطاقة الداخلية أن نتبع الخطوات السابقة نفسها ويكون

بالتالي:

$$\Delta U(T_2) - \Delta U(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v \cdot dT \quad (48-2)$$

تدعى العلاقة (47-2) أو (48-2) بعلاقة كيرشوف أو قانون كيرشوف الذي يمكن صياغته بالشكل الآتي: إن معامل الأثر الحراري للعملية بالنسبة لدرجة الحرارة يساوي إلى تغير السعة الحرارية للجسم.

نلاحظ من علاقة كيرشوف أن الأثر الحراري يكون مستقلاً عن درجة

الحرارة عندما يكون $\Delta C = 0$ ويكون: $\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) = \text{const.}$

إذا كان الفرق بين T_1 و T_2 ليس كبيراً، أو أن الحساب لا يتطلب دقة عالية

يمكن اعتبار السعة الحرارية مستقلة عن درجة الحرارة وتصبح العلاقات السابقة

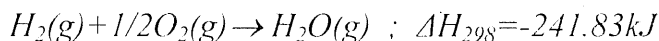
بالشكل:

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_p (T_2 - T_1) \quad (49-2)$$

$$\Delta U_2 - \Delta U_1 = \Delta C_p (T_2 - T_1) \quad (50-2)$$

مثال (17):

إذا علمت أن:



احسب ΔH_{398} لهذا التفاعل علما أن $C_{p,m}(J/K.mol)$ هي:

$$H_2O(g) = 33.58 \quad O_2(g) = 29.36 \quad H_2(g) = 28.84$$

الحل:

نحسب أولا ΔC_p :

$$\Delta C_p = 33.58 - 1/2 (29.36) - 28.84 = -9.94 J/K.mol$$

وبالتعويض في العلاقة (49-2) نجد:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$$= -241.83 + (-9.94 \times 10^{-3}) (398 - 298)$$

$$= -242.824 kJ/mol.$$

14-2: إنتالبية الرابطة وطاقة الرابطة

Bond Enthalpy and Bond Energy

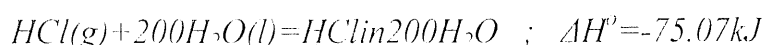
تترافق التفاعلات الكيميائية عادة بتحطيم وتشكيل روابط، وتترافق عمليات تحطيم وتشكيل الروابط بتغيرات حرارية، وبالتالي تتأثر حرارة التفاعل بهذه التغيرات.

تدعى إنتالبية التفاعل الذي يتحول بموجبه مول واحد (جزيئة غرامية) حر من الغاز إلى ذرات بإنتالبية الجزيئة، أو بطاقة المركب. تكون هذه الإنتالبية مميزة لكل مركب وتوزع على الروابط داخل جزيئة المركب وهي تعطي إنتالبيات الروابط وتزودنا بمعلومات عن الجزيئة.

مثال (20):

احسب إنتالبية تشكل HCl في 200 مول من H_2O حيث إن إنتالبية الانحلال معلومة.

الحل:



$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta H_{f, HCl(g)}^\circ \text{ In } 200H_2O - \Delta H_{f, HCl}^\circ \\ -75.07 &= \Delta H_{f, HCl}^\circ \text{ In } 200H_2O - (-92.22) \\ \Delta H_{f, HCl}^\circ \text{ In } 200H_2O &= -167.29 kJ \end{aligned}$$

2-18: الكيمياء الحرارية للمحاليل الشاردية

Thermochemistry of Inoic Solutions

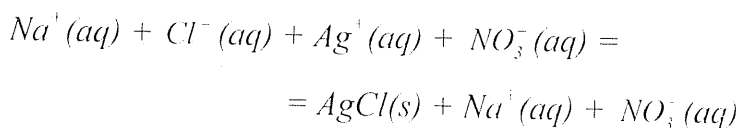
تحدث معظم التفاعلات الكيميائية الهامة في المحاليل، وتترافق هذه التفاعلات غالبا بتأثيرات حرارية تظهر على شكل امتصاص أو انتشار حرارة. نرمز إلى المحاليل الممددة بوضع الدليل (aq) عندما يكون المحل هو الماء وبكميات كبيرة.

عند مزج محلولين لمالحين مختلفين دون أن تترافق هذه العملية بتفاعل كيميائي، يكون عندئذ التأثير الحراري مهملاً. كما في حالة مزج محلول نترات الصوديوم مع محلول كلوريد البوتاسيوم، حيث لا يحدث أي تفاعل كيميائي وتبقى الشوارد كما هي في المحلول الناتج. تعرف هذه الظاهرة العامة بمبدأ التعادل الحراري للمحاليل الملحية (*Principle of the Theronutrality of Salt Solutions*).

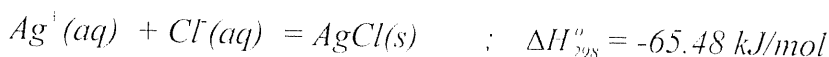
لا تظهر التأثيرات الحرارية إلا عندما يتم تفاعل كيميائي مثل عمليات الترسيب والتعديل والتشرد، حيث تترافق هذه العمليات بامتصاص أو انتشار كمية من الحرارة، كما في الأمثلة الآتية:

1- عند إضافة محلول نترات الفضة إلى محلول كلوريد الصوديوم، يتشكل راسب من كلوريد الفضة، ويرافق هذه العملية انتشار كمية من الحرارة، ففي المحلول

الأول توجد الشوارد المميهة $Ag^+(aq)$ ، $NO_3^-(aq)$ وتوجد في المحلول الثاني الشوارد المميهة $Na^+(aq)$ ، $Cl^-(aq)$ ويمثل التفاعل بالشكل:



وحسب مبدأ التعادل الحراري. لمحاليل الأملاح فإن الحرارة المنتشرة يكون سببها تشكل الراسب كلوريد الفضة.

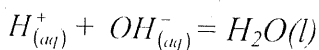


حيث بقيت الشوارد $Na^+(aq)$ ، $NO_3^-(aq)$ كما هي في المحلول الناتج.

نلاحظ أن التفاعل السابق هو عكس تفاعل الانحلال، وبالتالي فإن تغير الإنتالبية لعملية انحلال $AgCl(s)$ في الماء ستكون:

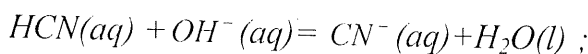
$$\Delta H_{298}^o = 65.48 \text{ kJ/mol}$$

2- تبدي تفاعلات تعديل الحموض والأسس القوية في المحاليل المائية تقريبا انتشار الكمية نفسها من الحرارة، وتدعى التغيرات الحرارية في هذه الحالة بحرارة التعديل ($Heat of Neutralization$). أي أن حرارة التعديل لكل مكافئ تكون ثابتة تقريبا ويرافقها انتشار كمية من الحرارة تعادل $\Delta H(298) = -55.9 \text{ kJ}$ فتكون كمية الحرارة ثابتة لأنه كما نعلم يحدث تفاعل التعديل بالشكل الآتي:



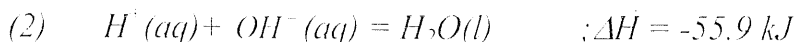
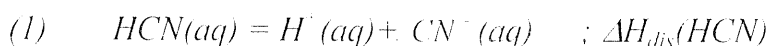
وحيث تكون $\Delta H(298) = -55.9 \text{ kJ}$ محدودة فقط للمحاليل الممددة جدا.

أما عند تفاعل حمض ضعيف مع أساس قوي (أو حمض قوي مع أساس ضعيف) فتوجد في هذه الحالة حرارة إضافية يجب أخذها بالحسبان، وهي حرارة تفكك الحمض الضعيف (ΔH_{dis}) ولنوضح ذلك بالمثال الآتي:



$$\Delta H_{298}(HCN) = -12.13 \text{ kJ}$$

ونلاحظ أن الحرارة المنتشرة (تغير إنتالبية تفاعل التعديل) هي -12.13 kJ وهذا التفاعل يتم على مرحلتين:



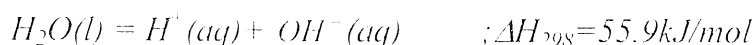
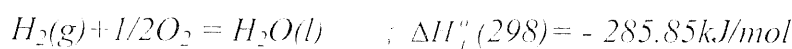
وبتطبيق قانون هيس يكون تغير إنتالبية التفكك مساويا:

$$\Delta H_{\text{dis}}(\text{HCN}) = -12.13 - (-55.9) = 43.77 \text{ kJ/mol}$$

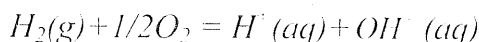
3- تعطى بيانات الكيمياء الحرارية لتفاعلات الكهرلتيات في المحاليل المائية بدلالة إنتالبية تشكل الشوارد المميّهة، حيث تقدر باستقراء البيانات إلى تمديد لانتهائي وذلك حتى يكون التأثير المتبادل بين الشوارد المتعاكسة معدوماً، ويرمز لها بـ (aq) . لكن تشكل الشوارد المميّهة في المحاليل يتضمن شاردتين أو أكثر وبحيث تكون الشحنة الكلية لها معدومة، لذلك لا يمكن الحصول على تغير إنتالبية تشكل شاردة واحدة فقط، ولكن يمكن معرفة الفرق بين إنتالبية شاردتين.

بما أن إنتالبية تشكل الماء معلومة، فإن تغير إنتالبية التعديل يستخدم لإعطاء

حرارة أو إنتالبية تشكل محلول $\text{H}^+(aq)$ و $\text{OH}^-(aq)$



وبتطبيق قانون هيس نحصل على:

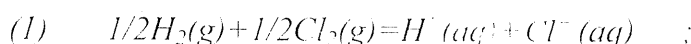


$$\Delta H_{298} = -285.85 + 55.9 = -229.95 \text{ kJ/mol}$$

مثال (21):

احسب الفرق بين تغير إنتالبية تشكل الشاردتين $\text{H}^+(aq)$ و $\text{Ag}^+(aq)$ إذا

علمت أن:



$$\Delta H = -167.46 \text{ kJ/mol}$$