الكيمياء الحرارية

يختص هذا العلم بدراسة التغيرات الحرارية المصاحبة للعمليات الكيميائية

- **تظهر اهمية الكيمياء الحرارية بأنها :**

1- تعطي معلومات عن الطاقة او الانثالبي

2- مهمة لدراسة الروابط الكيميائية

3- مهمة لمعرفة الاتزان الكيميائي

- قوانين الكيمياء الحرارية تعتمد على القانون الاول للديناميكا الحرارية
- مدى الكيمياء الحرارية محدود وذلك لأن عدد محدود من التفاعلات الكيميائية هى التى يمكن قياس حرارة التفاعل لها.

شروط التفاعل الكيميائى الذى يمكن دراسته كالوريمتريا هي:

1- ان يكون التفاعل سريع حتى لايكون هناك فقد ملحوظ في الحرارة المفقودة أو المكتسبة من التفاعل للوسط المحيط او العكس.
2- ان يكون التفاعل كاملاً بألا يكون هناك متفاعلات متبقية .
3- ان يكون التفاعل نقي بأن لا يكون هناك تفاعلات جانبية

الحالة القياسية والعلاقات المستخدمة فى انتقال الحرارة :

تعتمد قيم الانثالبي والطاقة الذاتية على درجة الحرارة والضغط لذا لابد من اختيار نقطة مرجع تسمى الحالة القياسية للمادة وهي :

1- درجة الحرارة $25^{o}C$

2- الضغط 1جو

للتفاعل العام :

$$reactants \rightarrow products$$

$$\Delta U = U(products) - U(reactants)$$

$$\Delta H = H(products) - H(reactants)$$

الحالة القياسية والعلاقات المستخدمة في انتقال الحرارة :

فإذا كانت كل من المتفاعلات والنواتج في حالتها القياسية فإن الحرارة لهذا النظام تسمى بالحرارة القياسية وتأخذ التغيرات في الطاقة والانثالبي على التوالي الرموز $\Delta H, \Delta U$ ولأي عنصر في حالته القياسية فإن ($H°=0$) لجميع العناصر الكيميائية .

اشارة المتغيرات $\Delta H, \Delta U$:

موجبة (+) اذا كان التفاعل ماص للحرارة

سالبة (-) اذا كان التفاعل طارد للحرارة

التغير في الانثالبي The Enthalpy change:

هو التغير في الانثالبي عندما تتفاعل كميات مولارية من المتفاعلات تفاعل تام.

مثال:

$$C(s)+O_2(g)\rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H=-94.03k.cal$$

$$1\,\text{mol}\,(12\,\text{gm})\,\text{of}\ \text{C}+1\,\text{mol}\,(32\,\text{gm})\,\text{of}\ \text{O}_2\rightarrow 1\,\text{mol}\,(44\,\text{gm})\,\text{of}\ \text{CO}_2$$

التفاعل تحت ضغط ثابت :

$$\Delta H = q_p$$

$$(\Delta H)_p = q_p = (\Delta U)_p + P\Delta V$$

للتفاعلات المتضمنة سوائل وصلب : حيث ΔV صغيرنسبة الى $(\Delta U)_P$ فإن $P\Delta V$ تهمل لذا:(الحرارة الممتصة عند حجم ثابت = الحرارة الممتصة عند ضغط ثابت)

التفاعلات المتضمنة للغازات: فإن

$$P\Delta V = \Delta nRT$$

$$(\Delta H)_p = (\Delta U)_p + \Delta nRT$$

حيث ان Δn الفرق في عدد مولات الغاز الناتجة من المتفاعلة

وعلى فرض أن الغازات تسلك سلوكا مثاليا فإننا نستخدم العلاقة السابقة فى تحويل ΔH الى ΔU والعكس صحيح كما فى المثال التالى:

مثال: عند حرق 1 مول من البنزين وتحوله الى الماء السائل وثانى أكسيد الكربون فإن .ΔH=-781 K Cal عند 25°C إحسب حرارة التفاعل عند حجم ثابت عند نفس درجة الحرارة

$$C_6H_6(\ell) + 7.5O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 3H_2O(\ell); \Delta H^o = -781 kcal$$

$$\Delta n = n_{(\text{products})} - n_{(\text{reactants})}$$

$$\Delta n = 6 - 7.5 = -1.5\text{mol}$$

$$R = 2x10^{-3}\, Kcal / K^{o} / mol$$

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

$$-781 = \Delta U + (-1.5)(2x10^{-3})(298)$$

$$\Delta U = -78.1\text{kcal}$$

وهذه هي قيمة حرارة التفاعل عند حجم ثابت

قوانين الكيمياء الحرارية

- **القانون الاول : (لافوازيه -لابلاس)**
- **كمية الحرارة اللازمة لتكسير مركب ما الى عناصره الاولية تساوي كمية الحرارة المنطلقة من نفس المركب عند تكوينه من عناصره .**
- **فإذا انعكس التفاعل انعكست اشارة الانثالبي من غير تغير في قيمته**
- **مثال :**

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(\ell) \qquad ;\Delta H^o = -68300cal$$

$$H_2O(\ell) \rightarrow H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \qquad ;\Delta H^o = +68300cal$$

القانون الثاني قانون هس Hess'sLaw:

التغير الكلي في إنثالبي أي تفاعل كيميائي يجرى تحت ضغط أو حجم ثابت يساوي مقدارا ثابتا سواء حدث التفاعل خلال خطوة واحدة أو خلال عدد من الخطوات.

(هذا القانون نتيجة طبيعية للقانون الاول للديناميكا الحرارية)وفي هذه الحالة تكون :

$$\Delta H = q_p$$

$$\Delta U = q_V$$

تكمن اهمية قانون هس عند ايجاد صعوبة في تقدير التغير في المحتوى الحراري بسبب ان تكون هناك تفاعلات جانبية او انه بطيء جدا تصعب دراسته

مثال: يستحيل منع تكون غاز ثاني اكسيد الكربون من احتراق الجرافيت وللحصول على حرارة التكوين لاول اكسيد الكربون نتبع الاتي :

$$C(graphite)+\tfrac{1}{2}O_2(g)\rightarrow CO(g) \quad ; \quad \Delta H=?$$

$$a) \quad C(gr)+O_2\rightarrow CO_2(g) \quad ; \quad \Delta H^o=-393.13kJ$$

$$b) \quad CO(g)+\tfrac{1}{2}O_2(g)\rightarrow CO_2 \quad ; \quad \Delta H^o=-282.74kJ$$

وبجمع المعادلتين (a) و معكوس (b) نحصل على :

$$a) \quad C(gr)+O_2\rightarrow CO_2(g) \quad ; \quad \Delta H^o=-393.13kJ$$

$$b) \quad CO_2\rightarrow CO(g)+\tfrac{1}{2}O_2(g) \quad ; \quad \Delta H^o=+282.74kJ$$

$$C(gr)+\tfrac{1}{2}O_2(g)\rightarrow CO(g) \quad ; \quad \Delta H^o=-110.39kJ$$

أو بطرح المعادلة (b) من المعادلة (a) نحصل على :

$$a) \quad C(gr)+O_2 \rightarrow CO_2(g) \quad ; \quad \Delta H^o = -393.13kJ$$

$$b) \quad CO(g)+\tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2 \quad ; \quad \Delta H^o = -282.74kJ$$

$$C(gr)-CO(g)+O_2-\tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2(g)-CO_2(g) \quad ; \quad \Delta H^o = -393.13-(-282.74)kJ$$

$$C(gr)+\tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g) \quad ; \quad \Delta H^o = -110.39kJ$$

يمكن ايضاً استخدام قانون هس للحصول على الانثالبي القياسي لتكون بعض المركبات التي لايمكن قياسها مباشرة

المثال الاتي لا يمكن قياس حرارة تكوينه مباشرة لان تفاعل الكربون مع الهيدروجين ينتج عنه مركبات هيدروكربونية اخرى

$$6C(s) + 3H_2(g) \rightarrow C_6H_6(\ell) \qquad , \qquad \Delta H^o{}_f = ?$$

نختار تفاعلات عند تجميعها تعطى نفس التفاعل السابق وهي :

$$a)\quad C_6H_6(\ell)+\frac{15}{2}O_2(g)\rightarrow 6CO_2+3H_2O(\ell);\Delta H^o=-3264.50kJ$$

$$b)\quad C(gr)+O_2(g)\rightarrow CO_2(g)\quad ;\quad \Delta H^o=-393.13kJ$$

$$c)\quad H_2(g)+\tfrac{1}{2}O_2(g)\rightarrow H_2O(\ell)\quad ;\quad \Delta H^o=-285.58kJ$$

بعكس المعادلة a وضرب المعادلة b في 6 وضرب المعادلة c فى 3:

$$d)\quad 6CO_2+3H_2O(\ell)\rightarrow C_6H_6(\ell)+\frac{15}{2}O_2(g);\Delta H^o=+3264.50kJ$$

$$e)\quad 6C(s)+6O_2(g)\rightarrow 6CO_2(g)\quad ;\quad \Delta H^o=-6(393.13)kJ=23358.78$$

$$f)\quad 3H_2(g)+\tfrac{3}{2}O_2(g)\rightarrow 3H_2O(\ell)\quad ;\quad \Delta H^o=-3(285.58)kJ=856.74$$

بجمع المعادلة e و f و dنحصل على انثالبي تكوين البنزين 48.98kJ/mol

$$d)\quad 6CO_2 + 3H_2O(\ell) \rightarrow C_6H_6(\ell) + \frac{15}{2}O_2(g); \Delta H^o = +3264.50kJ$$

$$e)\quad 6C(s) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) \quad ; \quad \Delta H^o = -6(393.13)kJ = 23358.78$$

$$f)\quad 3H_2(g) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \rightarrow 3H_2O(\ell) \quad ; \quad \Delta H^o = -3(285.58)kJ = 856.74$$

$$6C(s) + 3H_2(g) \rightarrow C_6H_6(\ell) \quad , \Delta H^o{}_f = 48.98kJ/mol$$

الأنواع المختلفة لحرارة التفاعل :

وجد أن من الأنسب أن تصنف حرارة التفاعل حسب نوع التفاعل الذي بموجبه حدث هذا التغير الحراري كأن تسمى مثلا حرارة التكوين .. وحرارة الاحتراق..

إنثالبى التكوين القياسية ΔH^{o}_{f}:

- هوالتغير في الإنثالبي عندما يتكون 1مول من المركب من اتحاد عناصره الأولية وهي في حالاتها القياسية (ضغط = 1جو و25 درجة مئوية)
- وقد ساعد الاصطلاح على ان $\Delta H^{o}_{f}=0$ لجميع العناصر في حالتها القياسية على حساب كثير من انثاليبات التكوين .

$$a) \quad C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \quad ; \quad \Delta H^o = -393.13kJ$$

$$b) \quad H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(\ell) \quad ; \quad \Delta H^o = -285.58kJ$$

حرارة التكوين خاصية توضح مدى ثبات المركب :المركب الذي له حرارة تكوين موجبة يكون غير مستقر بينما المركب ذو قيمة سالبة مستقرة وكلما انخفضت حرارة التكوين للمركب كلما كان المركب اكثر ثباتاً

مثال :

احسبي إنثالبي التكوين القياسية عند درجة (298K) لبروميد الفضة (AgBr(s)) اعتمادا على التفاعل التالي :

$$AgBr(s) + \tfrac{1}{2} Cl_2(g) \rightarrow AgCl(s) + \tfrac{1}{2} Br_2(\ell); \Delta H^o = -27.5kJ$$

$$; \Delta H^o{}_f (AgCl(s)) = -127.0kJ \qquad mol^{-1}$$

الحل:

$$\Delta H^o = \left[\Delta H^o_f (AgCl(s)) + \tfrac{1}{2} \Delta H^o_f (Br_2(l))\right] - \left[\Delta H^o_f (AgBr(s)) + \tfrac{1}{2} \Delta H^o_f (Cl(g))\right]$$

$$-27.5 = \left[-127 + 0\right] - \left[\Delta H^o_f (AgBr(s)) - 0\right]$$

$$\Delta H^o_f (AgBr(s)) = -99.5$$

إنثالبي الإحتراق القياسية Standard Enthalpy of Combustion :

- تعرف إنثالبي الاحتراق القياسية ΔH^o_C بأنها التغير في الإنثالبي الناتج عن حرق مول واحد من مادة ما إحتراقاً تاما في جو من الأكسجين عند درجة حرارة (298K) وعند ضغط ثابت 1جو .

- ملاحظة : حقيقة احتراق معظم المواد لا يحدث عند (298K) لذا فإن انثالبي الاحتراق القياسي تساوي كمية الحرارة المنطلقة او الممتصة حالما تصل درجة المواد الناتجة الى (298K)

- ان انثالبي الاحتراق الذى يقاس عند حجم ثابت فهو يساوي التغير في الطاقة الداخلية ΔU وهذه تحول الى ΔH باستخدام علاقات الثرموديناميك .

مثال:

$$C_6H_6(\ell)+7.5O_2(g)\rightarrow 6CO_2+3H_2O(\ell);\Delta H^o=-781kcal$$

اهمية انثالبي الاحتراق:

1- تقدر بسهولة عملياً

2- تستخدم قيمها في حساب انثالبي التكوين

3- تقدير الفرق في انثالبي عنصر له صور تآصلية مختلفة

4- معرفة الطاقة المصاحبة لوجود مجموعات وظيفية

$$a)C(diam)+O_2(g)\rightarrow CO_2(g);\Delta H_C^o=-395.4kJmol^{-1}$$

$$b)C(groph)+O_2(g)\rightarrow CO_2(g);\Delta H_C^o=-393.5kJmol^{-1}$$

الطاقة الداخلية للماس أعلى لان الطاقة المنطلقة أعلى

مثال :

تم حرق كمية من النفثالين مقدارها جرام واحد في مسعر ثابت الحجم عند درجة حرارة (18^oC)فإذا كان الماء الناتج عن الاحتراق في الحالة السائلة وكانت الحرارة المنطلقة تساوي (40.25kJ) فاحسبي التغير في انثالبي الاحتراق .

$$C_{10}H_8(s)+12O_2(g)\rightarrow 10CO_2(g)+4H_2O(\ell)$$

مثال :

إذا علمت أن الإنثالبيات القياسية للاحتراق لكل من الهيدروجين والاستيلين و الايثيلين هن على التوالي (-285.58kJ) و (-1300kJ) و (-1410kJ) لكل مول . فاحسبي التغير في الانثالبي المصاحب لتكوين (C_2H_4) نتيجة لتفاعل الهيدروجين مع الاستيلين حسب المعادلة :

$$H_2(g)+C_2H_2(g)\rightarrow C_2H_4(g)$$

حرارة التعادل :

يعرف انثالبي التعادل بأنه كمية الحرارة المصاحبة لتفاعل مول واحد من أيونات الهيدروجين H^+ من حمض ما مع مول واحد من أيونات الهيدروكسيل OH^- من قاعدة ما على أن يتم التفاعل في وسط مائي مخفف وقد وجد ان حرارة التعادل لحمض قوي مع قاعدة قوية قيمة ثابته مهم اختلف نوع الحمض او القاعدة :

$$H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -57.85 kJ \cdot mol^{-1}$$

أما في حالة الأحماض الضعيفة أو القواعد الضعيفة فإن انثالبي التعادل يقل عن القيمة المعروفة والسبب في ذلك أن جزء من تلك الحرارة يستخدم في تأين الحمض أو القاعدة المستخدمة .

$$HCN_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow NaCN_{(aq)} + H_2O_{(l)} \Delta H^\circ = -10.30 kJ \cdot mol^{-1}$$

فالتفاعل السابق يتضمن في الواقع تفاعلين هما :

$$HCN_{(aq)} \leftrightarrow H^+(aq) + CN^-(aq) \Delta H^\circ = \Delta H_i^\circ$$

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O_{(l)} \Delta H^\circ = -57.85 kJmol^{-1}$$

$$\Delta H_i^\circ + (-57.85) = -10.30$$

$$\Delta H_i^\circ = +47.55 kJmol^{-1}$$

ΔH°_i : انثالبي التأين لحمض سيانيد الهيدروجين

مثال : إذا كان تعادل حمض ضعيف مع قاعدة قوية تساوي (-42.02kJ) احسبي انثالبي التأين للحمض الضعيف؟

$$HX_{(aq)} \leftrightarrow H^{+}(aq) + X^{-}(aq) \Delta H^{\circ} = \Delta H_{i}^{\circ}$$

$$H^{+}(aq) + OH^{-}(aq) \rightarrow H_2O_{(l)} \Delta H^{\circ} = -57.85 kJmol^{-1}$$

$$\Delta H_{i}^{\circ} + (-57.85) = -42.02 KJmol^{-1}$$

$$\Delta H_{i}^{\circ} = +15.83 kJmol^{-1}$$

انثالبي الذوبان والتخفيف Enthalpy of Solution and Dilution:

عند ذوبان مادة ما في مذيب يصاحب ذلك اما انطلاق أوامتصاص كمية من الحرارة خلال عملية الإذابة وذلك لان الطاقة الحرارية تستخدم للتكسير البلوري ولهدرة المذاب لذلك هي غير ثابته حيت تعتمد على التركيز لذلك يعرف على :

التغير في الإنثالبي ΔH°_{dil} المصاحب لذوبان مول واحد من مذاب ما في كمية معينة من المذيب.

$$HCl_{(g)} + 50H_2O \rightarrow HCl(50H_2O)(l) \qquad \Delta H^{\circ} = -73kJ \cdot mol^{-1}$$

$$HCl_{(g)} + aq \rightarrow HCl(aq) \qquad \Delta H_{aq}^{\circ} = -75kJmol^{-1}$$

المعادلة الاولى: يتضح انه عند اذابة **1**مول من غاز **HCl** في **50** مول من الماء فإن **73**كيلو جول من الحرارة تنطلق .

المعادلة الثانية : يتضح انه عندما يخفف المحلول الى ما لانهاية لدرجة انه بزيادة التخفيف لا يحدث أي تغير في الحرارة ..

فلفرق بين حرارتي الذوبان هي **-2kJ**

اذا كانت عملية ذوبان n_2 مول من المذاب في n_1 مول من المذيب فإن حرارة الذوبان تعتمد عليهما كالاتي:

$$\Delta H = f(n_1, n_2)$$

$$\partial \Delta H = \left[\frac{(\partial \Delta H)}{\partial n_1}\right]_{n_2} dn_1 + \left[\frac{(\partial \Delta H)}{\partial n_2}\right]_{n_1} dn_2$$

حرارة الذوبان المولالية الجزئية للمذاب :

$$\overline{\Delta H_1} = \left[\frac{(\partial \Delta H)}{\partial n_2}\right]_{n_1}$$

حرارة الذوبان المولالية الجزئية للمذيب :

$$\overline{\Delta H_2} = \left[\frac{(\partial \Delta H)}{\partial n_1}\right]_{n_2}$$

وهذه القيم لا يمكن قياسها مباشرة ولكن يمكن حسابها من قيم حرارة الذوبان

وحرارة الذوبان المولارية الجزيئية للمذيب هى الفرق بين قيم $\overline{\Delta H_1}$ لتركيزين مختلفين بمعنى أن

$$\overline{\Delta H_1} = \overline{(\Delta H_1)_2} - \overline{(\Delta H_1)_1}$$

حيث 1 و2 خارج القوس ترمز للتركيزين الابتدائى والنهائى

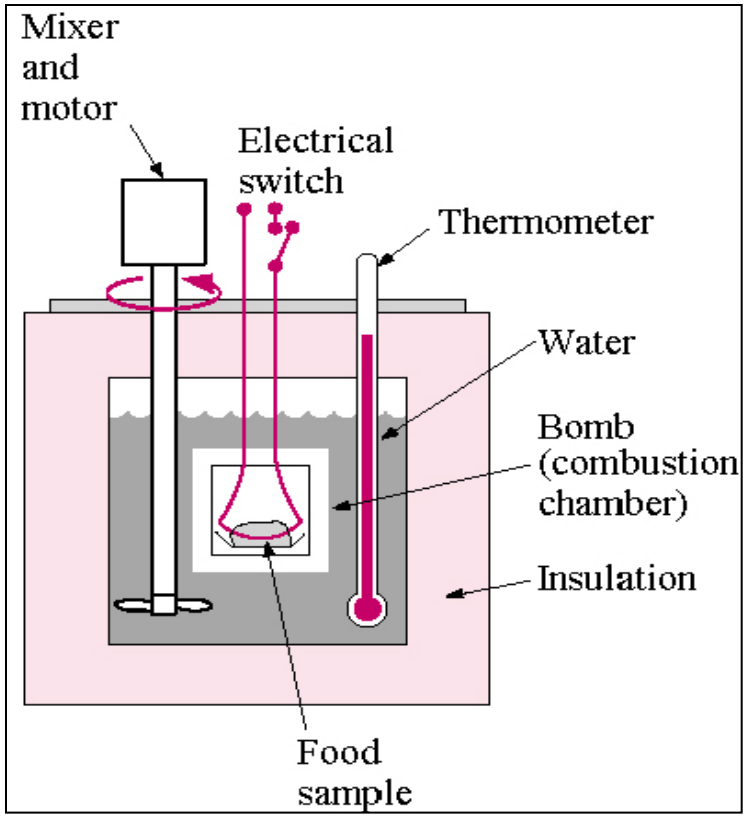
أيضا حرارة الذوبان الجزيئية للمذاب هى:

$$\overline{\Delta H_2} = \overline{(\Delta H_2)_2} - \overline{(\Delta H_2)_1}$$

قياس حرارة التفاعل عند حجم ثابت

تستخدم في حالة انثالبي الاحتراق و عندما يكون التفاعل يحتوي على غازات

المادة المراد قياس حرارتها توضع في وعاء بلاتين وفوقها سلكي بلاتين ملتحمان بواسطة سلك لولبي حديد وفيه توضع كمية من المادة المتفاعلة موزنة بدقة ثم ادخال اوكسجين الى ان يصل الى ضغط 20 ضغط جو يغمر الوعاء في مستودع معزول مملوء بكمية من الماء ويحرك الماء الى ان تثبت درجة حرارة المجموعة(المسعر والماء)



(تسجل درجة الحرارة T1) تبدأ الحرق بامرار تيار كهربي لسلك الاشتعال , تقاس حرارة المجموعة الى ان تثبت (تسجل درجة الحرارة T2) تحسب الحرارة المنطلقة من المعادلة :

$$\Delta U = q_V = C(T_2 - T_1) = C\Delta T$$

C:تمثل السعة الحرارية للماء والمسعر

تحسب السعة الحرارية للماء من كتلة الماء وحرارة الماء النوعية اما السعة الحرارية للمسعر تحسب عملياً

قياس حرارة التفاعل عند ضغط ثابت

تستخدم لقياس حرارة التفاعل في حالة غير انثالبي الاحتراق مثل تفاعلات المحاليل ذو ضغط ثابت يسساوي الضغط الجوي

- يكون هنا المسعر مشابهه للسابق ولكن الوعاء يكون من زجاج توضع فيه المادة (1) (مثلاً القاعدة) ويوضع في المستودع وهو خارج الوعاء المادة (2)(مثلاً الحامض) والتي سوف تتفاعل مع المادة (1)ويغطى المسعر بإحكام حتى تثبت درجة الحرارة وتسجل ثم يكسر الوعاء الزجاجي بقضيب موجود بالمسعر دون فتح المسعر ويترك ليتم التفاعل وتسجل الدرجة النهائية بعد ثباتها وتحسب الحرارة باستخدام المعادلة الاتية :

$$\Delta H = q_p = C(T_2 - T_1) = C\Delta T$$

اختلاف حرارة التفاعل باختلاف درجة الحرارة (معادلة كيرشوف)

للتفاعل الاتي فإن الانثالبي :

$$reac\tan t \rightarrow products$$

بمفاضلة طرفي المعادلة :

$$\Delta H = H(products) - H(reactants) \qquad \rightarrow (1)$$

$$\left[\frac{(\partial \Delta H)}{\partial T}\right]_p = \left[\frac{(\partial H_{products})}{\partial T}\right]_p + \left[\frac{(\partial H_{reactants})}{\partial T}\right]_p \qquad \rightarrow (2)$$

وحيث ان :

$$\left[\frac{(\partial H)}{\partial T}\right]_p = C_p$$

so

$$\left[\frac{(\partial \Delta H)}{\partial T}\right]_p = C_p(products) - C_p(reactants)$$

or :

$$\left[\frac{(\partial \Delta H)}{\partial T}\right]_p = \Delta C_p \qquad \rightarrow (3)$$

لذا يلزم معرفة الفرق بين السعات الحرارية للمتفاعلات و النواتج لتحديد التغير في حرارة التفاعل بتغير درجة الحرارة وهذه المعادلة تسمى معادلة كيرشوف

بتكامل المعادلة الاخيرة بعتبار ان ΔCp ثابتة نحصل على:

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P \cdot dT$$

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

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1) \qquad \rightarrow (4)$$

حيث ΔH_2 عبارة عن حرارة التفاعل عند درجة حرارة T_2 وΔH_1 عبارة عن حرارة التفاعل عند درجة حرارة T_1

بالمثل يمكن استنباط علاقة الطاقة :

$$\left[\frac{(\partial \Delta U)}{\partial T}\right]_v = C_V(products) - C_V(reac\tan ts)$$

or :

$$\left[\frac{(\partial \Delta U)}{\partial T}\right]_V = \Delta C_V$$