

الفصل 4: الكيمياء الحرارية

2	تمهيد	1
2	أجهزة قياس الأثر الحراري للتفاعلات	2
2	المسعر الحراري البسيط (THERMOS)	2.1
2	المسعر الحراري الدقيق (CALORIMETRE ADIABATIQUE)	2.2
3	الدراسة الرياضية	2.3
5	قانون HESS (1836)	3
6	الظروف المعيارية	3.1
7	تطبيق قانون HESS	4
9	حساب أنثالبية التفاعل ΔH_r° باستعمال الأنثالبية المعيارية (الاعتيادية) للتشكل ΔH_f°	4.1
10	تغير أنثالبية التفاعل بدلالة درجة الحرارة	4.2
10	علاقة KIRCHHOFF	4.3
12	طاقة الربط ENERGIE DE LIAISON	4.4
12	الفرق بين طاقة الربط ϵ و أنثالبية التشكل ΔH_f	4.5
12	أنثالبية التفاعل $\Delta H_{r,T}^\circ$ بدلالة طاقة الربط ϵ_x	4.6

الفصل 4: الكيمياء الحرارية

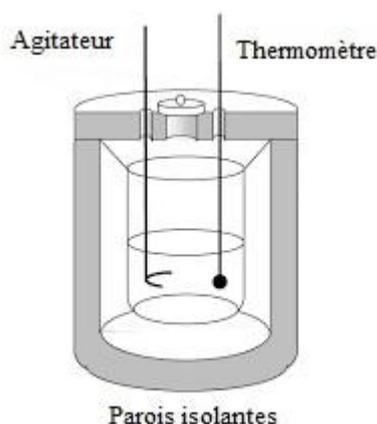
1 تمهيد

تهتم الكيمياء الحرارية بدراسة الآثار الحرارية للتفاعلات الكيميائية، حيث أن بعض التفاعلات الكيميائية ناشرة للحرارة (-) وأما ما هو ماص للحرارة (+). يمكن قياس الأثر الحراري بطريقة تجريبية باستعمال أجهزة قياس الأثر الحراري أو بطريقة نظرية باستعمال العلاقات الترموديناميكية.

2 أجهزة قياس الأثر الحراري للتفاعلات

يقاس الأثر الحراري للتحويلات الترموديناميكية بصفة عامة، وللتفاعلات الكيميائية بصفة خاصة بواسطة أجهزة معزولة حرارياً عن المحيط، تدعى أجهزة **أدياباتيكية**، توجد منها عدة أنواع: البسيط والدقيق.

2.1 المسعر الحراري البسيط (Thermos)



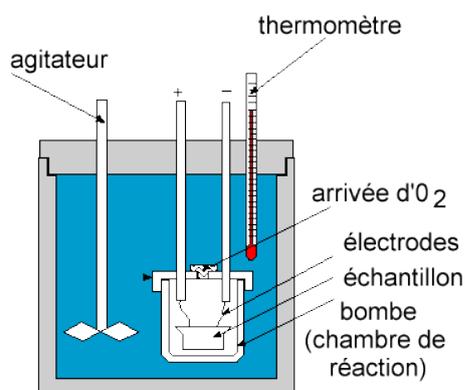
يتكون من حوض Dewar مغمور في إناء معزول حرارياً ويمر عبره مخطط يدوي ومحرار. توضع الجملة المراد قياس أثرها الحراري أثناء تحولها، داخل المسعر. في حالة تفاعل كيميائي، ننتظر حتى تستقر درجة حرارة المحرار، ثم نمزج المتفاعلات ونستعمل المخطط اليدوي للخلط. تتغير درجة حرارة المحرار بدلالة الأثر الحراري:

- ترتفع درجة الحرارة إذا كان التفاعل ناشراً للحرارة.
- تنخفض درجة الحرارة إذا كان التفاعل ماصاً للحرارة.
- تبقى درجة الحرارة ثابتة إذا كان التفاعل لا حرارياً.

يجب أن تتم عملية القياس بسرعة وهذا لتفادي الضياع في الطاقة على شكل حرارة.

الشكل 1: مسعر أدياباتيك بسيط

2.2 المسعر الحراري الدقيق (Calorimètre adiabatique)



الشكل 2: مسعر أدياباتيك دقيق

يستعمل هذا المسعر الدقيق في مخبر البحث والبتروكيميا، حيث تقاس به السعات الحرارية (Pouvoir Calorique CP) لمختلف المواد وللبترول ومشتقاته نظراً لأهمية السعة الحرارية لهاته المواد والمركبات. يتكون هذا المسعر من قنبلة، وهي عبارة عن أسطوانة فولاذية معتبرة السمك، تغلق الأسطوانة بواسطة سدادة ملولبة (avec filetage) يتخلله سلك ناقل بحيث يكون على اتصال مباشر مع العينة المراد قياس سعتها الحرارية والموضوعة في بوتقة Creuset (يتصل هذا السلك بالضغط العالي ودوره توليد شرارة كهربائية بغرض حرق العينة).

كما يتواجد في السداد ثقوب محكم الإغلاق يمر عبره الأكسجين اللازم لاحتراق العينة المراد قياس سعته الحرارية PC.

تغمر القنبلة في إناء معدني يحتوي على كمية معلومة من الماء، به محرار قصد قياس الفرق في درجة حرارة التفاعل (إثر التوازن الحراري بين القنبلة والماء).

توضع الجملة (قنبلة + إناء الماء) في إناء أكبر، مصنوع من مادة عازلة حراريا بحيث يكون التماس الإناء الأول مع الإناء الأكبر أقل ما يمكن لتحسين مردود العزل الحراري.

2.3 الدراسة الرياضية

بما أن أجهزة قياس الأثر الحراري أدياباتية، فإن:

$$\sum Q_i = 0$$

تطبيق 1

لحساب الحرارة المولية $Q_R(molaire)$ لاحتراق السكاروز $C_{12}H_{22}O_{11}$ داخل مقياس حراري ذي قنبلة مغمور في $m_{eau} = 1,2 \text{ Kg}$ من الماء، نحرق $m_{saccharose} = 1 \text{ Kg}$ بعد إضافة كمية كافية من O_2 فترتفع درجة الحرارة من $22,90^\circ C$ إلى $25,54^\circ C$.

السعة الحرارية الداخلية للجهاز من دون الماء $C_c = C_{calorim\grave{e}tre} = 1230 \text{ J/K}$

السعة الحرارية الكتلية للماء $c_e = c_{eau} = 75,3 \frac{\text{J}}{\text{K.mol}}$

الحل

$$\sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_e + Q_c + Q_R = 0$$

$$n_{eau}c_{eau}\Delta T + C_c\Delta T + n_{saccharose}Q_R(molaire) = 0$$

$$Q_R = \frac{-\left(\left[\frac{m}{M}\right]_{eau}c_{eau} + C_c\right)\Delta T}{\left[\frac{m}{M}\right]_{saccharose}}$$

$$Q_R(molaire) = \frac{-\left(\frac{1200}{18} \times 75,3 + 1230\right) \times (25,54 - 22,90)}{\frac{1000}{342}} = -5643 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

تطبيق 2

لتعيين حرارة الاحتراق المولية للكوديين $C_{18}H_{23}O_4N$ Codéine أجريت تجربتين متتاليتين في مسعر أدياباتيكى دقيق (ذي قنبلة).

- التجربة 1: احتراق كتلة من حمض البنزويك $m_{Benzoïque} = 0,8624g$ في قنبلة مغمورة في الماء $m_{eau} = 1,046 Kg$ فينتج تغير في درجة الحرارة بمقدار $\Delta T_1 = 3,478 K$.
- التجربة 2: احتراق كتلة من الكوديين $m_{Codéine} = 0,7421g$ في قنبلة مغمورة في الماء $m_{eau} = 1,089 Kg$ فينتج تغير في درجة الحرارة بمقدار $\Delta T_2 = 3,976 K$.

$$M_{Benzoïque} = M_{C_6H_5COOH} = 122 g/mol \quad c_e = c_{eau} = 75,3 \frac{J}{K \cdot mol}$$

إذا كانت الحرارة المولية لاحتراق حمض البنزويك $Q_R(Benzoïque) = -3227 \frac{KJ}{mol}$ فما هي الحرارة المولية لاحتراق الكوديين؟

الحل

- التجربة 1: نحسب السعة الحرارية للمسعر دون ماء

$$\sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_e + Q_c + Q_{Benzoïque} = 0$$

$$n_{eau}c_{eau}\Delta T_1 + C_c\Delta T_1 + n_{Benzoïque}Q_{R(Benzoïque)} = 0$$

$$C_c = \frac{-(n_{eau}c_{eau}\Delta T_1 + n_{Benzoïque}Q_{R(Benzoïque)})}{\Delta T_1}$$

$$C_c = \frac{-\left(\frac{1046}{18} \times 75,30 \times 3,478 + \frac{0,8624}{122} \times (-3227 \times 10^3)\right)}{3,478} = 2182 J/K$$

- التجربة 2: حساب الحرارة المولية لاحتراق الكوديين

$$\sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_e + Q_c + Q_{Codéine} = 0$$

$$n_{eau}c_{eau}\Delta T_2 + C_c\Delta T_2 + n_{Codéine}Q_{Codéine(molaire)} = 0$$

$$Q_{Codéine(molaire)} = \frac{-(n_{eau}c_{eau}\Delta T_2 + C_c\Delta T_2)}{n_{Codéine}}$$

$$Q_{\text{Codéine(molaire)}} = \frac{-\left(\frac{1089}{18} \times 75,30 \times 3,976 + 2182 \times 3,976\right)}{\frac{0,7421}{317}}$$

$$= -11443 \text{ KJ/mol}$$

3 قانون Hess (1836)

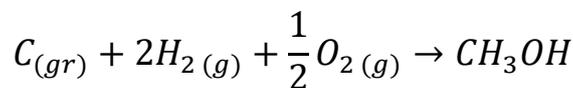
توصل Hess إلى هذا القانون بعد عمل تجريبي حيث استنتج أن الأثر الحراري لتفاعل كيميائي عند حجم ثابت أو ضغط ثابت لا يتعلق بالطريق المتبع. قبل أن تتطرق إلى كيفية استعمال هذا القانون لحساب الأثار الحرارية للتفاعلات الكيميائية، سنقدم بعض التعاريف والمصطلحات التي ستساعدنا على ذلك:

- أنثالبية التفاعل ΔH_r Enthalpie de réaction

تعرف على أنها الفرق بين أنثالبية التشكل للنواتج وأنثالبية التشكل للمتفاعلات وهي الأثر الحراري للتفاعل الكيميائي عند ضغط ثابت.

- أنثالبية تشكل مادة ΔH_f Enthalpie de formation

هي أنثالبية التفاعل الذي يؤدي إلى تشكل 1 mol من هاته المادة انطلاقا من المواد البسيطة التي تتشكل من ذراتها. فمثلا تشكل الميثانول CH_3OH ، على سبيل المثال: انطلاقا من $C_{(gr)}$ كربون غرافيت، $H_2(g)$ ثنائي الهيدروجين و $O_2(g)$ ثنائي الأوكسجين:



$$\Delta H_r = \Delta H_{f,CH_3OH}$$

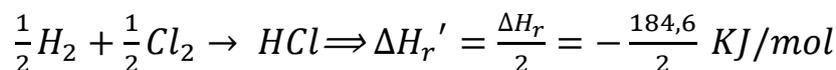
بصفة عامة نعرف أنثالبية التحول (حالة خاصة لأنثالبية التفاعل الكيميائي) على أنه الفرق بين أنثالبية النواتج وأنثالبية المتفاعلات أو أنثالبية الجملة في حالتها النهائية وأنثالبيتها في حالتها الابتدائية.

أمثلة:

Combustion	ΔH_c	أنثالبية الاحتراق
Dilution	ΔH_{dil}	أنثالبية التمديد
Fusion	ΔH_{fus}	أنثالبية الانصهار
Vaporisation	ΔH_{vap}	أنثالبية التبخر
Sublimation	ΔH_{sub}	أنثالبية التسامي
Condensation	ΔH_{con}	أنثالبية التكثيف

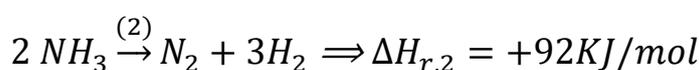
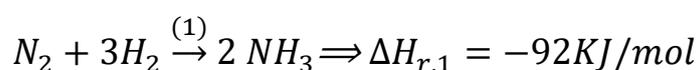
إن أنثالبية التحول الترموديناميكي بصفة عامة والتحول الكيميائي بصفة خاصة مقدار سعوي.

مثال



ملاحظة مهمة: إذا كان التفاعل عكوسا فإن الحرارة التي تتبادلها الجملة مع المحيط في الاتجاه المباشر تساوي وتعاكس في الإشارة الحرارة التي تتبادلها للجملة المتفاعلة في الاتجاه المعاكس.

مثال



3.1 الظروف المعيارية

إن الأثار الحرارية للتفاعلات الكيميائية تتعلق بعدة عوامل نذكر من أهمها:

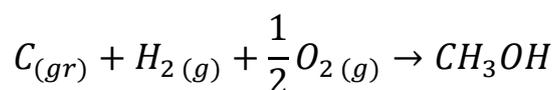
- الحالة الفيزيائية للمتفاعلات
- درجة الحرارة
- الضغط

لذلك اختيرت الظروف المعيارية وهي التي تكون فيها المتفاعلات في حالتها البسيطة النقية والمستقرة عند الضغط $P = 1 \text{ atm}$ ، أما درجة الحرارة فهي غير محددة وتؤخذ عموما $T = 25^\circ C = 273 \text{ K}$. يرمز لأنثالية التفاعل المعيارية أو الاعتيادية (الشروط المعيارية) بالرمز: $\Delta H_{r,T}^\circ$ ، إذا كانت درجة الحرارة $T = 25^\circ C$ نكتب ΔH_r° .

حالة خاصة: أنثالية التشكل المعيارية $\Delta H_{f,T}^\circ$

إن هاته الأنثالية هي أنثالية التفاعل الذي ينتج 1 mol من المادة في الظروف المعيارية أي انطلاقا من المواد البسيطة المشكلة من ذرات الناتج (أو النواتج) عند ضغط $P = 1 \text{ atm}$ وتكون هاته التفاعلات نقية بسيطة مستقرة.

مثال: تشكل 1 mol من الميثانول



$$\Delta H_{f,T}^\circ = \Delta H_{f(CH_3OH),T}^\circ$$

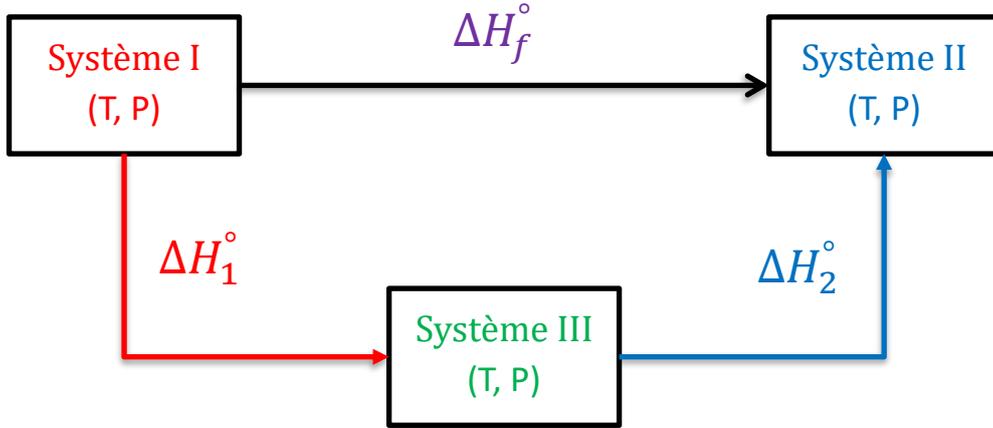
نتيجة: إن أنثالبية تشكل المواد البسيطة يساوي الصفر

$$\Delta H_f^\circ (O_2) = 0$$

$$\Delta H_f^\circ (H_2) = 0$$

4 تطبيق قانون Hess

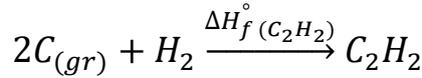
يطبق هذا القانون باستعمال مخطط Hess وهو مخطط مواز للتحويل الترموديناميكي بصفة عامة والتفاعل الكيميائي بصفة خاصة: تحول نفس المواد الابتدائية (أو نفس المتفاعلات) في نفس الظروف من ضغط ودرجة حرارة (I) إلى نفس المواد النهائية (أو نفس النواتج) في نفس الظروف من ضغط ودرجة حرارة (II) ويكون معلوم الأثر الحراري و نساوي في النهاية بين الأثر الحراري للتحويل المدروس والتحول الموازي له (III)، لنستنتج الأثر الحراري لهذا التحول.



$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ$$

تطبيق 1

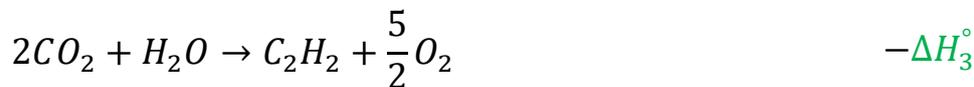
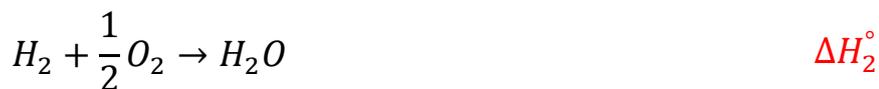
أحسب الأنثالبية المعيارية لتشكيل الأستلين $\Delta H_f^\circ (C_2H_2)$ حيث:



إذا علمت أن أنثالبيات الاحتراق للمركبات هي:

$\Delta H_c^\circ (C_{gr}) = \Delta H_1^\circ = -393,5 \text{ KJ/mol}$	$C_{(gr)} + O_2 \rightarrow CO_2$
$\Delta H_c^\circ (H_2) = \Delta H_2^\circ = -285,8 \text{ KJ/mol}$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
$\Delta H_c^\circ (C_2H_2) = \Delta H_3^\circ = -1300 \text{ KJ/mol}$	$C_2H_2 + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$

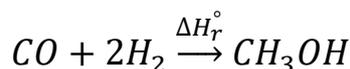
لحساب الأنثالبية المعيارية لتشكيل الأستلين $\Delta H_f^\circ (C_2H_2)$ نقوم بجمع المعادلات الثلاث:



$$\Delta H_f^\circ(C_2H_2) = 2 \times (-393,5) + (-285,8) - (-1300) = 227,2 \text{ KJ/mol}$$

تطبيق 2

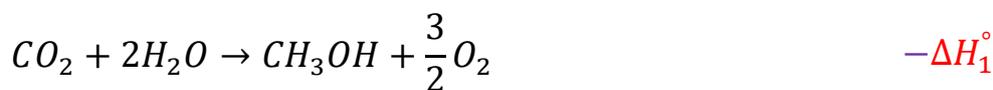
أحسب الأنتالبية التفاعل للتحويل التالي ΔH_r° حيث:



إذا علمت أن أنثالبيات الاحتراق للمركبات هي:

$\Delta H_c^\circ(CH_3OH) = \Delta H_1^\circ = -638 \text{ KJ/mol}$	$CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
$\Delta H_c^\circ(H_2) = \Delta H_2^\circ = -285,8 \text{ KJ/mol}$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
$\Delta H_c^\circ(CO) = \Delta H_3^\circ = -283 \text{ KJ/mol}$	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$

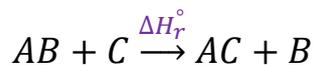
لحساب الأنتالبية المعيارية لتشكيل الأستلين $\Delta H_f^\circ(C_2H_2)$ نقوم بجمع المعادلات الثلاث:



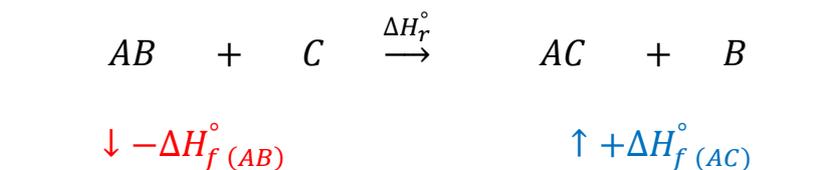
$$\Delta H_r^\circ = -(-638) + 2(-285,8) + (-283) = -216,6 \text{ KJ/mol}$$

4.1 حساب أنثالية التفاعل ΔH_r° باستعمال الأنثالية المعيارية (الاعتيادية) للتشكل ΔH_f°

ليكن التفاعل الكيميائي التالي والذي معادلته:

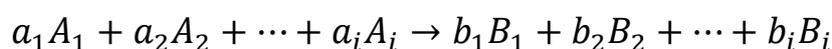


حيث: A و B و C مواد بسيطة مستقرة، و AB و AC مواد مركبة من A و B و C .



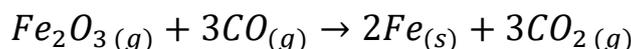
$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (AC) - \Delta H_f^\circ (AB)$$

تعميم: لنعتبر التفاعل الذي معادلته كالتالي:



$$\Delta H_r^\circ = \sum_{j=0}^j b_j \Delta H_f^\circ B_j - \sum_{i=0}^i a_i \Delta H_f^\circ A_i$$

تطبيق: أحسب $\Delta H_r^\circ = \Delta H_{r,298 K}^\circ$



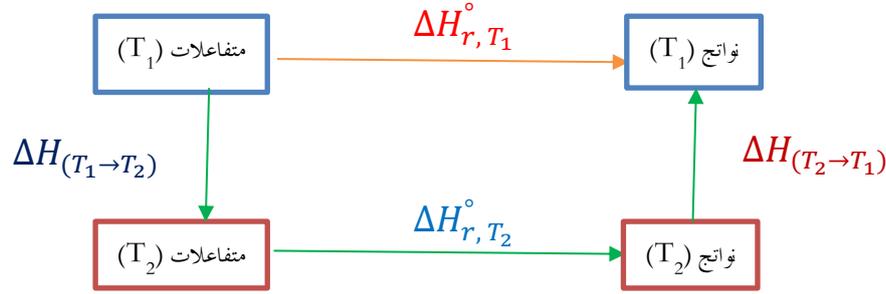
$\Delta H_f^\circ (Fe_2O_3) = -826 \text{ KJ}$
$\Delta H_f^\circ (CO) = -110,5 \text{ KJ}$
$\Delta H_f^\circ (CO_2) = -393,5 \text{ KJ}$

$$\Delta H_r^\circ = (2\Delta H_f^\circ (Fe) + 3\Delta H_f^\circ (CO_2)) - (\Delta H_f^\circ (Fe_2O_3) + 3\Delta H_f^\circ (CO))$$

$$\Delta H_r^\circ = (2 \times 0 + 3 \times (-393,5)) - ((-826) + 3 \times (-110,5)) = -23 \text{ KJ}$$

4.2 تغير أنثالبية التفاعل بدلالة درجة الحرارة

الهدف هو حساب $\Delta H_{r,T_2}^\circ$ انطلاقا من $\Delta H_{r,T_1}^\circ$ معلوم القيمة.



$$\text{متفاعلات} \quad \Delta H_{(T_1 \rightarrow T_2)} = \sum n_i C_{P,A_i} (T_2 - T_1)$$

$$\text{نواتج} \quad \Delta H_{(T_2 \rightarrow T_1)} = \sum n_j C_{P,B_j} (T_1 - T_2)$$

$$\Delta H_{r,T_1}^\circ = \Delta H_{(T_1 \rightarrow T_2)} + \Delta H_{r,T_2}^\circ + \Delta H_{(T_2 \rightarrow T_1)}$$

$$\Delta H_{r,T_1}^\circ = \sum n_i C_{P,A_i} (T_2 - T_1) + \Delta H_{r,T_2}^\circ + \sum n_j C_{P,B_j} (T_1 - T_2)$$

$$\Delta H_{r,T_2}^\circ = \Delta H_{r,T_1}^\circ - \sum n_j C_{P,B_j} (T_1 - T_2) - \sum n_i C_{P,A_i} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{r,T_2}^\circ = \Delta H_{r,T_1}^\circ + \sum n_j C_{P,B_j} (T_2 - T_1) - \sum n_i C_{P,A_i} (T_2 - T_1)$$

إذن تصبح العلاقة كالتالي:

$$\Delta H_{r,T_2}^\circ = \Delta H_{r,T_1}^\circ + \left(\sum n_j C_{P,B_j} - \sum n_i C_{P,A_i} \right) (T_2 - T_1)$$

4.3 علاقة Kirchhoff

$$C_{P,m,i} \neq f(t)$$

$$C_{P,m,j} \neq f(t)$$

حيث هاته الثوابت لا تتعلق بدرجة الحرارة

حالة خاصة: $T_1 = 298K$

$$\Delta H_{r,T}^\circ = \Delta H_{r,298}^\circ + \Delta C_P (T - 298)$$

$$\Delta C_P = \left(\sum n_j C_{P,B_j} - \sum n_i C_{P,A_i} \right)$$

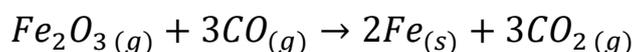
في حالة تعلق الثوابت بدرجة الحرارة، تصبح علاقة Kirchhoff من الشكل:

$$\Delta H_{r, T_2}^\circ = \Delta H_{r, T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P \cdot dT$$

ملاحظة: في حالة عدم تقديم عدد مولات مواد التفاعل، نستعمل المعاملات الكمية.

تطبيق

أحسب $\Delta H_{r, 60^\circ C}^\circ$ للتفاعل السابق



$$T = 273 + 60 = 333 \text{ K}$$

$$\Delta H_{r, 333}^\circ = \Delta H_{r, 298}^\circ + \Delta C_P (333 - 298)$$

$$\Delta C_P = \left(\sum n_j C_{P,B_j} - \sum n_i C_{P,A_i} \right)$$

$$\Delta C_P = (2C_{P,Fe} + 3C_{P,CO_2}) - (C_{P,Fe_2O_3} + 3C_{P,CO})$$

	$Fe_2O_3(g)$	$CO(g)$	$Fe(s)$	$CO_2(g)$
$C_P \left(\frac{J}{mol \cdot K} \right)$	103,85	29,14	25,10	37,22

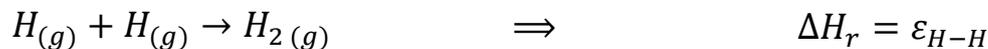
$$\Delta C_P = (2 \times 25,10 + 3 \times 37,22) - (103,85 + 3 \times 29,14)$$

$$\Delta C_P = -29,41 \frac{J}{K}$$

$$\Delta H_{r, 333}^\circ = -23 \times 10^3 + (-29,41) \times (333 - 298) = -24029 \text{ J} = -24 \text{ KJ}$$

4.4 طاقة الربط Energie de liaison

إن أنثالية الربط هي الأثر الحراري لتشكل رابطة كيميائية (الطور الغازي) انطلاقا من الذرات في الحالة الحرة (الطور الغازي) فمثلا عند:



4.5 الفرق بين طاقة الربط ε و أنثالية التشكل ΔH_f

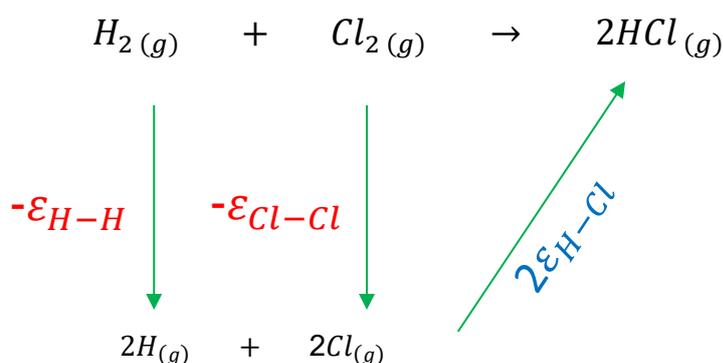
ذرات حرة	$H_{(g)} + Cl_{(g)} \rightarrow HCl_{(g)}$	ε_{H-Cl}
مركبات مستقرة	$\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Cl_{2(g)} \rightarrow HCl_{(g)}$	$\Delta H_{f,HCl}^\circ$

$$\varepsilon_{H-Cl} \neq \Delta H_{f,HCl}^\circ$$

أي أن:

لذلك فإن طاقة ربط المواد المستقرة ليست معدومة.

4.6 أنثالية التفاعل $\Delta H_{r,T}^\circ$ بدلالة طاقة الربط ε_x

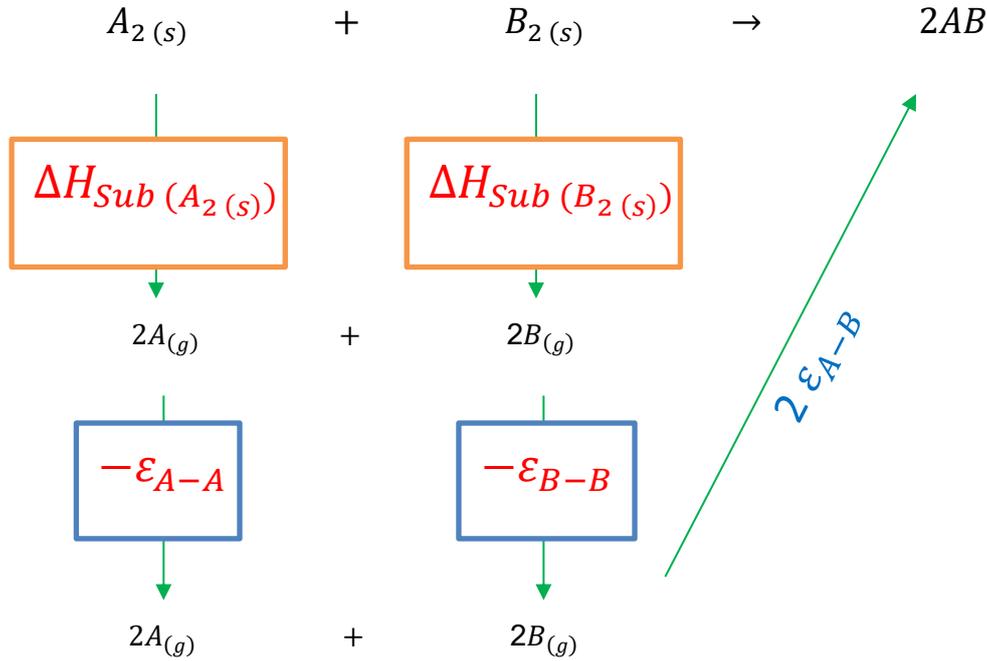


$$\Delta H_{r,T}^\circ = 2\varepsilon_{H-Cl} - (\varepsilon_{Cl-Cl} + \varepsilon_{Cl-Cl}) = 2\Delta H_{f,HCl}^\circ$$

تعميم: حالة متفاعلات غازية ونواتج غازية

$$\Delta H_{r,T}^\circ = \left(\sum \nu_j \varepsilon_j - \sum \nu_i \varepsilon_i \right)$$

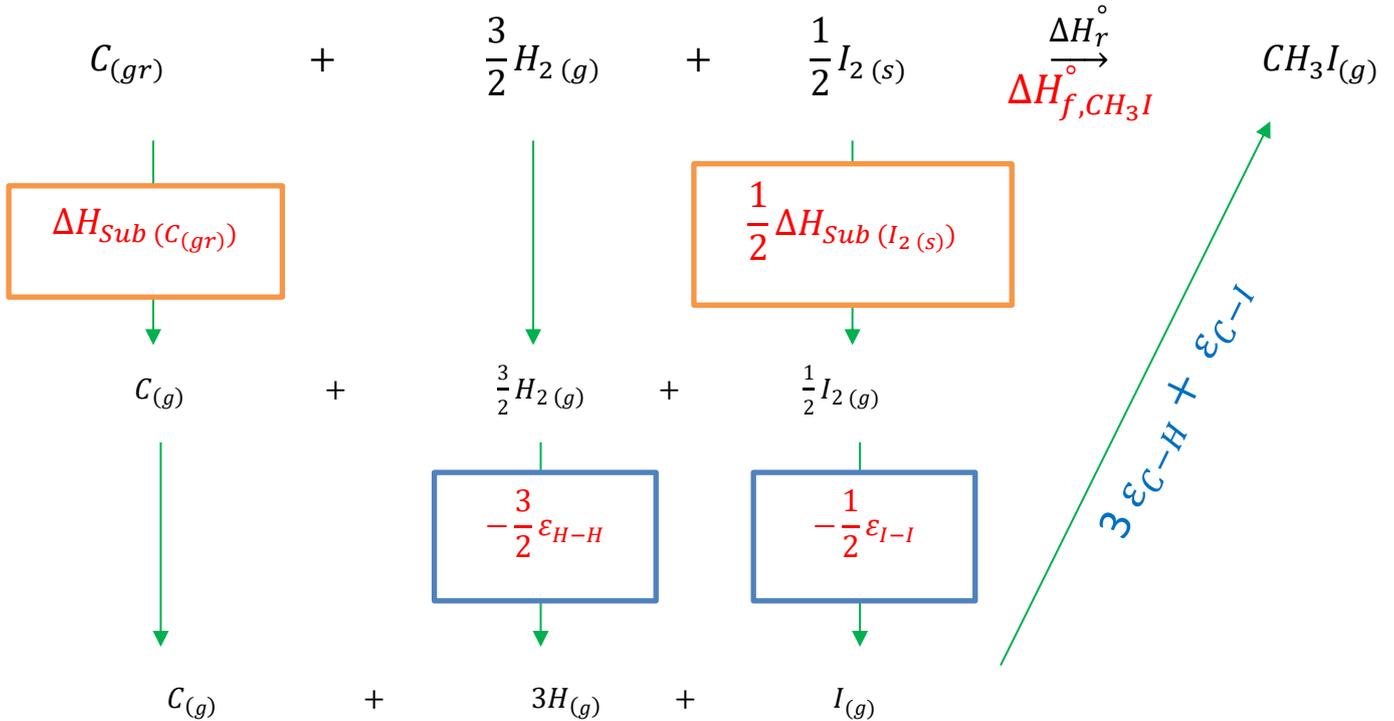
تعميم: حالة متفاعلات صلبة



بصفة عامة

$$\Delta H_{r,T}^{\circ} = \sum a_i \Delta H_{Sub}(A_i(s)) + \left(\sum \gamma_j \epsilon_j - \sum \gamma_i \epsilon_i \right)$$

تطبيق



عبارة الأنتالبية المعيارية للتفاعل ΔH_r°

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_{f,CH_3I}^\circ = \frac{1}{2} \Delta H_{Sub}(I_{2(s)}) + \Delta H_{Sub}(C_{(gr)})$$

$$+ (3\varepsilon_{C-H} + \varepsilon_{C-I} - \frac{3}{2}\varepsilon_{H-H} - \frac{1}{2}\varepsilon_{I-I})$$

المعطيات: بوحدة $Kcal/mol$

$\Delta H_{Sub}(I_{2(s)}) = 4,881$	$\varepsilon_{C-H} = -85,6$	$\varepsilon_{H-H} = -103,2$
$\Delta H_{Sub}(C_{(gr)}) = 125$	$\varepsilon_{C-I} = -43$	$\varepsilon_{I-I} = -35,6$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_{f,CH_3I}^\circ = \frac{1}{2}(4,881) + 125$$

$$+ \left(3(-85,6) + (-43) - \frac{3}{2}(-103,2) - \frac{1}{2}(-35,6) \right) = 0,24 Kcal/mol$$