الفصل الرابع

الكيمياء الحرارية

Thermochemistry

المقدمة :-introduction

يشمل موضوع الكيمياء الحرارية Thermochemistry ) دراسة تأثيرات الحرارة التي تصاحب التفاعلات الكيمياوية وتكوين المحاليل وتغيرات الحالة مثل الانصهار والتبخير . ان التغير الحراري الذي يصاحب التفاعلات الكيميائية يصنف الى نوعين :-

الاول - التفاعلات الماصة للحرارة ( Endothermic reactions) وهي التفاعلات التي يصاحبها امتصاص الحرارة من المحيط مثل تجزؤ بخار الماء :-

وفي هذه الحالة يتم امتصاص حرارة من المحيط وتكتب  *باشارة موجبة .*

*والثاني التفاعلات الباعثة للحرارة reactions Exothermic وهي التفاعلات التي تحرر حرارة مثل حرق الهيدروجين .*

وفي هذه الحالة يتم يتحرر حرارة من النظام لذلك تكتب  *بإشارة سالبه .*

*4-2 حرارة التفاعل الكيمياوي Heat of chemical Reaction*

*يعتمد نغير كمية الحرارة على التفاعل فيما لو كان تحت الضغط ثابت او حجم ثابت وكما سيناقش ذلك في الفقرة التالية في هذه الفصل . وبما ان العديد من التفاعلات تجرى بثبوت الضغط الجوي فمن المعتاد إعطاء كمية الحرارة الرمز QP في هذه الحالة وهي الحرارة الممتصة بثبوت الضغط وهذه بالطبع تمثل أي ان الزيادة بالمحتوى الحراري بثبوت الضغط او تحت الظروف نفسها تدعى هذه بحرارة التفاعل Heat of reaction وتمثل الفرق بين المحتويات الحرارية لنواتج التفاعل والمواد المتفاعلة بثبوت الضغط ودرجة حرارة معلومة وبحالة فيزياوية معروفه لكل مادة .*

*تعين كمية الحرارة بثبوت الحجم QV او ) مباشرة من قيم (*QP*) او اذا علم التغير بالحجم ) بثبوت الضغط كما سنرى ذلك في الفقرة القادمة من هذا الفصل .*

*يتمثل تغير الحرارة الذي يصاحب التفاعل الكيماوي مثلا بين الكاربون الصلب ( الكرافيت )وغاز الاوكسجين بدرجة 298.15 كلفن بالمعادلة الكيمياء حرارية .*

وهذا معناه عند تفاعل 12 غرام من الكاربون الصلب ( الكرافيت )و 32 غرام من غاز الاوكسجين تفاعلا تاما بدرجة 298.15 كلفن يتكون 44غرام من غاز ثاني أوكسيد الكاربون بثبوت الضغط وينقص المحتوى الحراري بمقدار 393.5 كيلو جول لان إشارة سالبة كما ذكر في الفقرة 4-1 من هذا الفصل .

تستخدم الرموز ( S) و ( g) و (e) للتعبير عن المادة الكيمياوية التي تشترك بالتفاعل اذا كانت صلبة او غازية او سائله على التوالي .

4-3 حرارة التفاعل بثبوت الحجم وثبوت الضغط

Heat of Reaction volume and pressure

كما ذكر الفقرتين السابقتين من هذا الفصل بان حرارة التفاعل الكيمياوي تعتمد على ظروف العملية التي تنجز بها . هناك خاصان ومهمان في هذه الدراسة .

الأول – حصول التفاعل عند حجم ثابت اذا حجم النظام فليس هناك شغل منجز علية .عندئذ يصبح قانون الثرمودنياميك الأول كما يأتي :-

وهذه معناه ان حرارة التفاعل المقاسة عند حجم ثابت تكون مساوية بالضبط الى التغير في الطاقة الداخلية لنظام التفاعل يطبق هذا الظرف بصورة تقريبية ممتازة عندما تنجز العملية في مسعر التفجير BOMb calorimeter وحصول التفاعل عند ثبوت الضغط . وهنالك مساعر كثيرة تعمل بثبوت ال غط الجوي عندئذ :-

أي ان حرارة التفاعل المقاسة تحت الضغط ثابت تكون مساوية بالضبط الى التغير في المحتوى الحراري للنظام التفاعل . عند الحصول على قيمة من قيمة المسعر الوعائي يمكن حساب بموجب المعادلة 4-6:-

تعني  *ان التغير في pv يكون للنظام برمته او بخاصه حاصل ضرب (pv) للنواتج مطروحا منه حاصل ضرب ( pv) للمواد المتفاعلة للتفاعل الكيمياوي الخاص .*

*اذا كانت جميع المواد المتفاعلة والناتجة بطور السائل او الصلب تكون قيم تغير(*pv*) قليلة جدا خلال التفاعل شريطة ان ضغط واطئ (ضغط جو واحد او ما يقاربه ) في هذه الحالة تصبح قيمة عادة قليلية بالمقارنة مع قيم عندئذ يمكن اهمالها وتحت هذا الشرط تتساوى علة وجه التقريب قيم* QV *,* QP *لكن التفاعلات التي تجري تحت الضغوط العالية . مثل تلك التي تجري في قاع المحيط . تكون قيمة غير قليلة اهمالها حتى في المحيطات الكثيفة .*

*تعتمد قيم لتفاعلات الغازات على التغير بعدد مولات الغاز نتيجة للتفاعل .لذا وبموجب معادلة الغاز المثالي :-*

واستنادا الى المعادلة 4-6 وبعد ادخال المعادلة 4-7 فيها ينتج ما يأتي :-

يجب الملاحظة بانه لا يمكن انجاز تفاعل بثبوت الضغط ودرجة الحرارة او ثبوت الحجم ودرجة الحرارة وبالوقت نفسه يتطلب من الشروط الابتدائية والنهائية للضغط والحجم ودرجة الحرارة ان تكون نفسها في كلتا الحالتين , لذلك تصبح المعادلة 4-8 في حالتها العامة كما يأتي :-

أي ان :

معتمدة بذلك علة اختبار اجراء بثبوت الضغط او بثبوت الحجم تساوي ( في المعادلة 4-8 عدد مولات النواتج بطور الغاز فقط مطروحا منها مولات المواد الابتدائية بطور الغاز أيضا . فمثلا في التفاعل الاتي :-

تساوي المقاسة بالمسعر الوعائي 97.03- كيلو جول عند 298 كلفن يمكن حساب للتفاعل وكالاتي :

وبموجب المعادلة 4-8 ينتج ما يأتي :-

نلاحظ عدم وجود اختلاف كبير بين النتيجتين .

4-4- قانون هيس Hess s law

لغرض حساب حرارة التفاعل من الضروري كتابة المعادلة الكيمياوية الدقيقة للتفاعل وتعين حالات جميع المواد المتفاعلة والناتجة ودرجة الحرارة التي تم بها التفاعل . بما ان اغلب التفاعلات الكيمياوية تدرس جوهريا تحت ضغط ثابت لذلك فمن المعتاد ان تمثل حرارة التفاعل كما هو مبين فب التفاعل الاتي :-

( 1.0) ( 1.0) ( 1.0) ( 1.0)

نلاحظ ان التفاعل الموضح بالمعادلة 4-14 يبين حالة المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل وكذلك ظروف التفاعل من ضغط ودرجة حرارة إضافة الى نوع التفاعل فيما اذا كان ماصا للحرارة endothermic او باعثا للحرارة exothermic .

لاتعتمد و على المسار الذي يسلكه التفاعل استنادا الى القانون الثرموديناميك الأول . أي تعتمد على التفاعلات الوسيطة والتي يمكن ان تحدث وبناءا على ذلك تمت صياغة ذلك بقانون هيس Hess s والذي يسمى أيضا بقانون the law of constant heat summation) وبموجب ذلك يمكن حساب حرارة التفاعل ما من تفاعلات أخرى مختلفة.

يعد قانون هيس التطبيق العملي للقانون الأول للثروديناميك وتم وضعه

من قبل العالم هنري هيس ( 1802-1850) والذي ينص على

( الانثالبية القياسية للتفاعل الكلي هي عبارة عن مجموع الانثالبيات القياسية للتفاعلات الفردية التي يتضمنها التفاعل الكلي )

وبصيغه أخرى

( الانثالبية القياسية للتفاعل الكلي هي نفسها سوءا أنجزت في مرحلة واحدة او عدة مراحل )

لتوضيح ذلك يمكن ان نأخذ المثال الاتي :-

اذا كان لدينا بين المادة A والمادة B وفق المعادلة

ناتج اخر ( y) وحسب المعادلة الاتية

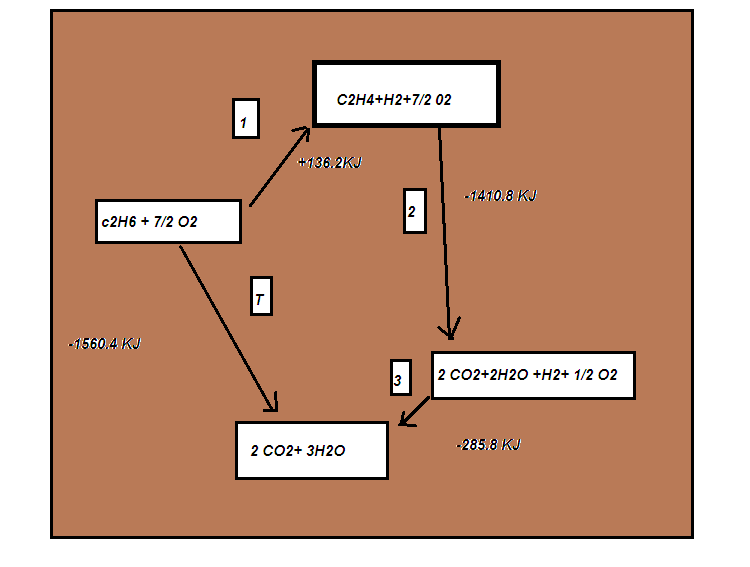
واستنادا الى قانون هيس فان التفاعل الكلي يمكن كتابته وفق المعادلة الاتية

2

يمكننا باستخدام قانون هيس ان نقيس انثالبية التفاعلات بصورة غير مباشرة

ا-المخطط الموضح بالشكل 4-1 يوضح احتراق الايثان بثلاث خطوات وهي ( 1.2.3) حيث ان التغيير بالانثالبية يساوي

136.2- 1410.8 -285.8=1560.4 Kj



* شكل 4-1 مخطط احتراق الايثان بخطوة واحدة T وعده خطوات 1.2.3

وعند حصول التفاعل بخطوة واحدة وهي (T) فان قيمة الانثالبية تساوي أيضا 1560.4 كيلو جول . وهذا ما يثبت صحة فانون هيس .

ان التغير في المحتوى الحراري ( الانثالبية ) للتفاعل بأخذ صيغ مختلفة وكل صيغه من هذه الصيغ يعتمد على نوع التفاعل وسيتم التطرق الى بعض أنواع الانثالبيات .

4-5 المحتوى الحراري للتكوين ( انثالبية التكوين )

Enthalpy of formation

ان الحالة القياسية ( standard state) لأية مادة كيمياوية هي تلك التي تكون بها المادة مستقرة بدرجة 298.15 كلفن وضغط جو واحد مثل الاوكسجين O2(g) والزئبق Hg(e) والكبريت s(s) كبلورات معينه . لذلك تعد المحتويات الحرارية للعناصر الكيمياوية في تلك الحالات القياسية مساوية الى الصفر .

يعرف المحتوى الحراري القياسي للتكوين او الانثالبية القياسية للتكوين standard enthalpy of formation .

لأي مركب بانه التغير الحاصل في الانثالبية عند تكون مول واحد من ذلك المركب من عناصره الأولية اذا تكون جميع المواد المتفاعلة والناتجة في حالتها القياسية وكما هو مبين ادناه :

تدل الإشارة على اليمين اعلى ) بان) هنا تمثل المحتوى الحراري القياسي أي ان ضغط المواد المتفاعلة والمواد الناتجة يساوي الضغط الجوي يبين الجدول 4-1 قيم المحتويات الحرارية القياسية للتكوين بدرجة 298.15 كلفن لبعض المواد الكيمياوية المحسوبة من الفرق بين المحتويات الحرارية القياسية لتكوين المواد الناتجة والمتفاعلة .

جدول 4-1 المحتويات القياسية للتكوين بدرجة( 298.15) كلفن

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| المركب | الحالة | كيلو جول -1  241.826 | المركب | الحالة | كيلو جول -1 -20.63 |
| H2O | غاز | -241.826 | H2S | غاز | -20.63 |
| H2O | سائل | -285.830 | H2SO4 | سائل | -814.00 |
| H2O2 | غاز | -133.2 | SO4 | غاز | -296.80 |
| HF | غاز | -271.1 | SO3 | غاز | -395.70 |
| HCL | غاز | -92.312 | CO | غاز | -110.523 |
| HB | غاز | -36.48 | CO2 | غاز | -393.513 |
| HL | غاز | -26.48 | COCL3 | سائل | -205.9 |
| HLO3 | صلب | -238.6 | S2CL2 | غاز | -28.85 |
| NO | غاز | +90.25 | HN3 | غاز | -46.11 |
| N2O | غاز | -82.05 | HN3 | غاز | +294.10 |

ان اغلب المعلومات الكيمياء حرارية تم الحصول عليها من قياسات حرارات الاحتراق Heat of combustion)) فاذا علمت قيم حرارات تكوين المواد الناتجة المحترقة يمكن عندئذ حساب حرارة تكوين المركب من حرارة الاحتراق وكما هو في المثال الاتي :

جدول 4-2 قيم المحتويات الحرارية لتكوين بعض المواد الهيدروكاربونية بطور الغاز .

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| المادة | الصيغة الكيميائية | كيلو جول مول-1 | المادة | الصيغة الكيميائية | كيلو جول مول-1 |
| الميثان | CH4 | -74.75 | سنز-2-بيوتين | C4H8 | -5.81 |
| الايثان | C2H6 | -84.48 | ترانس-بيوتين | C4H8 | -9.78 |
| البروبان | C3H8 | -103.60 | 2-مثيل بروبيين | C4H8 | -13.41 |
| * بيوتان | C4H10 | -123.30 | استلين | C2H2 | +226.9 |
| ايسوبيوتان | C4H10 | -131.20 | مثيل استيلين | C3H4 | +185.4 |
| الاثيلين | C2H4 | +52.58 |  |  |  |
| البروبييلين | C3H6 | +20.74 |  |  |  |
| 1-بيوتين | C4H8 | +1.60 |  |  |  |

عند تغير حالة تجمع جزيئات المادة من شكل الى اخر مثل تغير حالة الكبريت من الشكل البلوري المعيني (Rhombic) الى الشكل الموشوري احادي الميل monoclinic)) يجب ادخال الحرارة الكامنة ( latent heat) وكما يأتي

4-6 حرارة الاحتراق Heat of combustion

تحترق المركبات العضوية التي تحتوي على الاوكسجين والهيدروجين والكاربون بغاز الاوكسجين مكونه ثاني أوكسيد الكاربون والماء . تعرف حرارة الاحتراق heat of combustion) بانها التغير بالمحتوى الحراري الذي يصاحب كامل لمول واحد من المادة فاذا كانت المواد المشتركة بالتفاعل في حالات القياسية تسمى عندئذ بحرارة الاحتراق القياسية heat of combustion standard) ويرمز لها بالرمز اذا كانت درجة حرارة الاحتراق مساوية الى 25 مئوي يبين الجدول 4-3 حرارات الاحتراق القياسية لبعض المواد العضوية .

ان حرارات احتراق البروتينات والمواد الكربوهيدراتية والشحوم ( اساسيات المواد الغذائية ) مهمة جدا من الناحية الغذائية . وقد ذكر في الفقرة 4-4 من هذا الفصل كيفية استخدام حرارة الاحتراق لحساب حرارة تكون المادة العضوية التي لا يمكن تعينها بصورة مباشرة .

جدول 4-3 حرارات الاحتراق القياسية لمول واحد بدرجة 25 مئوي

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| المادة | الحالة | كيلو جول)-1 | المادة | الحالة | كيلو جول)-1 |
| الميثان  الاثيلين  الايثان  الاستيلين  الكحول الاثيلي  الكحولي الميثيلي | غاز  غاز  غاز  غاز  سائل  سائل | -882.70  -1398.83  -1546.64  -1288.45  -1355.15  -720.30 | حامض خليك  خلات الاثيل  البنزين  حامض البنزويك  نفثالين  سكروز | سائل  سائل  سائل  صلب  صلب  صلب | -864.19  -236.19  -323.51  -320110  -5108.68  -559.24 |

4-7 حرارة المحلول Heat of solution

في العديد من التفاعلات الكيمياوية تكون احدى المواد المتفاعلة او اكثر في المحلول . وتعد دراسات حرارة المحلول heat of solution من اهم فروع الكيمياء الحرارية وهنا يجب ان التفرق بين حرارة المحلول Integral heat of solution وحرارة المحلول التفاضلية Differential heat of solution تعرف حرارة المحلول التكاملية بانها:

التغير في الاثالبية عند اضافه مول واحد من المذاب الى n1 واحد من مذيب.

اما حرارة المحلول التفاضلية فتعرف بانها التغير في الاثالبية عند اذابه مول واحد من المذاب في كمية كبيرة من المحلول. بحيث ان اضافه مول اخر من المذاب لن يؤدي التركيز بصوره وأضحه.

لا يمكن قياس حرارة المحلول التفاضلية بطريقة عملية مباشرة ولكن يمكن حسابها من المعلومات المتوفرة عن حرارة المحلول التكاملية تأثير حرارة تكون محلول يحتوي على m مول من المذاب و 1000غم من المذيب تساوي حيث ان هي حرارة المحلول التكاملية لكل مول من مذاب اذا رسمنا هذه الكمية من الغير في الحرارة مقابل عدد مولات المذاب او هو حرارة المذاب M فان الميل في لتركيز معين هو تأثير الحرارة مول واحد من المذاب او هو حرارة المحلول التفاضلية d/(m عند ذلك التركيز من المعلوم عند تحضير حامض الكبريتيك المخفف يصبح المحلول حارا عندما يضف الحامض المركز للماء تدريجيا مع الرج ثم يصبح معدل التسخين بنهاية الإضافة اقل بكثير من ذلك عند بدا الإضافة وبخاصه عندما يضيف حامض الكبريتيك المركز الى الحامض المركز في الماء يمكن كتابه معادلة هذا التغير عند إضافة مول واحد من الحامض السائل الى n من عدد المولات الماء كما يأتي :-

ان التغير في المحتوى الحراري لهذا التفاعل () لمول واحد من حامض الكبريتيك يدعى بحرارة المحلول لمول واحد من حامض الكبريتيك وبدلاله الكسور المولية ( x*) .*

يبن الجدول 4-4 حرارة المحلول () لسلسلة من قيم مختلفة ل n1 ويلاحظ من الجدول بان ازياد قيمة ( n1) يؤدي بالمحلول النهائي ان يكون اكثر تخفيفا أي تزداد قيمة () لكل مول من حامض الكبريتيك بصورة ثابتة الى ان تصل الى قيمة المحددة وهي 96.19- كيلو جول مول -1 والتي تدعى بحرارة المحلول التكاملية للتخفيف المطلق او اللانهائي Integral heat of solution at infinite dilution .

تعرف حرارة المحلول التكاملية عند تخفيف اللانهائي بانها التغير في الانثالبية عند اذابه عند اذابه مول من المذاب في كمية من المذيب حيث ان أي تخفيف اخر للمحلول لا يؤدي الى أي تغير في الانثالبية ومثال على ذلك .

حيث ان وهي اختصار لكلمة aqueous وتعني مائي ومعناها محلول مائي مخفف لدرجة بحيث ان أي اضافه أخرى من الماء سوف لن تؤدي الى تغير الانثالبية وبمعنى اخر ان القيمة -18.5kmol-1) تمثل الانثالبية التكاملية للمحلول عند تخفيف اللانهائي لمول واحد من kcl.

يعطي الفرق بين حرارات المحلول التكاملية لتركيزين مختلفين حرارة التخفيف ( heat of dilution)) ومثال ذلك :

)

او

جدول 4-4 حرارات المحلول التكاملية

|  |  |
| --- | --- |
|  | كيلو جول مول-1 |
| 0.5 | 15.73 |
| 1.0 | 28.07 |
| 1.0 | 27.07 |
| 1.5 | 36.90 |
| 2.0 | 41.62 |
| 5.0 | 58.03 |
| 5.0 | 58.03 |
| 10.0 | 67.03 |
| 50.0 | 73.35 |
| 100.0 | 73.97 |
| 1000.0 | 78.58 |
| 10000.0 | 87.07 |
| 100000.0 | 93.64 |
|  | 96.19 |

تدعى المبينة الجدول 4-4 بحرارات المحلول التكاملية لأنها تمثل مجموع جميع (*) عند إضافة للمحاليل التي تتغير أجزاء تركيبها من الماء النقي الى التركيز النهائي* n1 *مول من الماء لكل مول من حامض الكبريتيك .*

*اذا قيس التغير في المحتوى الحراري لكل مول من حامض الكبريتيك المتسبب عند اضافه الحامض الى المحلول الذي يحتوي على الحامض والماء بتركيب ثابت معرف مثلا (* n1*) من مولات الملء و* n2 *من مولات حامض الكبريتيك .*

*يعتمد التغير في المحتوى الحراري لهذه العملية على التركيب المعرف لذلك يمكن كتابته كدالة ل n1) و(n1) أي (n1.* *n1)* *() تعرف هذه الكمية بحرارة المحلول التفاضلية لحامض الكبريتيك عند تركيب معرف . ولكن من الناحية العملية لا يمكن اذابه حامض الكبريتيك بمحلول يحتوي على حامض الكبريتيك والماء بدون التغير في تركيب المحلول .لذلك يجب تعريف الحرارة التفاضلية بانها حدود الكمية ( ) بثبوت ( n1) واقتراب () من الصفر أي .*

يمكن اشتقاق العلاقة بين حرارات المحلول التكاملية والتفاضلية كما يأتي تعتمد () التكاملية على عدد مولات المكونين ( n1) و ( n2) أي :-

يصبح التغير بثبوت درجة الحرارة والضغط كما يأتي :-

بإدخال المعادلة 4-33 في المعادلة 4-35 يتنج ما يأتي :-

يمكن الحصول على قيمة عند معرفه قيم و من المعادلة 4-37

الجول 4-5 يوضح حرارة المحلول لبعض المحاليل المائية حيث يلاحظ بعضها باعث للحرارة والأخر ماص للحرارة .

جدول 4-5 حرارة المحلول لبعض المحاليل المائية

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| حرارة المحلول | الناتج | المذاب |
| ا-باعثه للحرارة  -0.86kj/mol | H+(aq)+CHo2-(aq) | CH2O2(1) |
| -1.5 kj/mol | H+(aq)+c2H3O2-(aq) | C2H4O2(1) |
| -0.2kj/mol | CH4O(aq) | C2H4O2(1) |
| -82.9kj/mol | Ca+2(aq) +2Cl-(aq) | Cacl2(s) |
| -240kj/kg | Ca2+(aq) +2Cl-(aq) | Cacl2(s) |
| -16.2 KJ/Kg | Ca2+(aq)+2OH-(aq) | Ca(OH)2(S) |
| -19.4kj/mol | Co2(aq) | CO2(g) |
| -3.5kj/mol | H2O2(aq) | H2O2(1) |
| -58kj/mol | H+(aq)+OH-(aq) | H2O(1) |
| -96.2kj/ mol | 2H+(aq)+ SO4 2-(aq) | H2SO4(1) |
| -91.2kj/mol | 2H+(aq)+SO4 2-(aq) | H2SO4(1) |
| -78.8kj/mol | Mg2+(aq)+so42-(aq) | MgSO4(S) |
| -88.8kj/mol | H+(aq) +cl-(aq) | HCl(g) |
| -33.3kj/mol | H+(aq)+NO3-(aq) | HCLO4(1) |
| -56kj/mol | K+(aq)+OH-(aq) | HNO3(1) |
| -49kj/mol | Li+(aq) +Br-(aq) | LiBr(s) |
| -23kl/ m0l | Li+(aq)+Br-( aq0 | liBr.H2O |
| -9kj/mol | Li+(aq)+Br-(aq) | liBr.2H2O |
| -37kj/mol | Li+(aq)+Cl-(aq) | Li cl(s) |
| -23.6 kj/mol | Li+(aq)+ OH-(aq) | LioH(S) |
| -44.3kj/mol | Na+(aq)+OH-(aq) | NaoH(S) |
| 5kj/mol | NH3(aq) | NH3(g) |
| -11.7kj/mol | O2(aq) | O2(g) |
| -39.5 kj/mol | SO2(aq) | So2(g) |
| ب- ماصه للحرارة |  |  |
| 5.4KJ/mol | C12H22O11(aq) | C12H22O11(S) |
| 11KJ/mol | C6H12O6(aq) | C6H12O6(S) |
| 19KJ/mol | C6H12O6.H2O(aq) | C6H12O6.H2O(aq) |
| 15kj/mol | Co(NH2)2(aq) | Co(NH2)2(s) |
| 20kj/mol | K+(aq)+Br-(aq) | kBr(s) |
| 17kj/mol | K+(aq)+cl-(aq) | Kcl(s) |
| 42kj/mol | K+(aq)+clo3-(aq) | Kclo3(s) |
| 44kj/mol | K+(aq)+mno4-(aq) | Kmno4(s) |
| 35kj/mol | K+(aq)+NO3(aq) | KNO3(S) |
| 150KJ/Kg | Nac2H3O2.3H2O(aq) | Nac2H3O2.3H2O(S) |

4-8 المحتوى الحراري وطاقات الاواصر heat content and bond energy

يمكن اعتبار حرارة تكوين الجزيئة صفه للأواصر التي تكون الجزيئة وتدعى هذه الصفة بطاقة الاصرة bond energy او المحتوى الحراري للأصرة bond energy فعند انكسار اصرة بين ذرتين مثل

يمكن تعريف طاقة الاصرة بانها التغير بالطاقة عند الصفر المطلق او ( *الحراري عند الصفر المطلق () وهذان التعريفان مفيدان عند مناقشة التركيب الجزيئي الذي يعني أحيانا بالمعلومات الطفيفة لطاقات تفكك الجزيئات . ويمكن تعريف طاقة الاصرة بانه التغير بالمحتوى الحراري عند درجة)298.15) كلفن وهذا التعريف يعد مناسبا جدا للاستخدام في المعلومات الكيميا حرارية وحسابات حرارات التفاعل . واستنادا الى التعريف الأخير تعرف طاقة الاصرة ( A-B) للأصرة ( A-B) بانها للتفاعل أعلاه وتمثل بصورة ادق المحتوى الحراري للأصرة . وتعرف بانها معدل كمية الطاقة للمول الواحد اللازمة لكسرة اصرة معينة في الجزيئة وتكوين الذرات او الجذور الحرة وبموجب ذلك تساوي طاقة الاصرة ( C-H) ربع كمية الطاقة اللازمة لتفكيك مول واحد من جزيئة الميثان الى ذرة الكاربون وذرات الهيدروجين بطور الغاز أي ان الطاقات اللازمة لرفع اربع ذرات هيدروجين من جزيئة الميثان هي طاقات مختلفة وما هو موضح ادناه . ولذلك تعرض طاقات الاصرة بصورة عامة بشكل متوسط قيم تلك الطاقات ولهذا السبب تختلف هذه الطاقات من مركب الى اخر للأصرة نفسها :*

تمثل هذه القيم الموضحة مقابل كل معادلة من المعادلات أعلاه. قيما تقريبية لأنه من الصعب الحصول على المعلومات دقيقة جدا في هذا الخصوص يمثل الجدول 4-5 متوسط قيم طاقات الاصرة المنفردة لبعض الاواصر الكيمياوية .

جدول 4-5 متوسط قيم طاقات الاصرة لبعض الكيميائية / كيلو جول مول-1

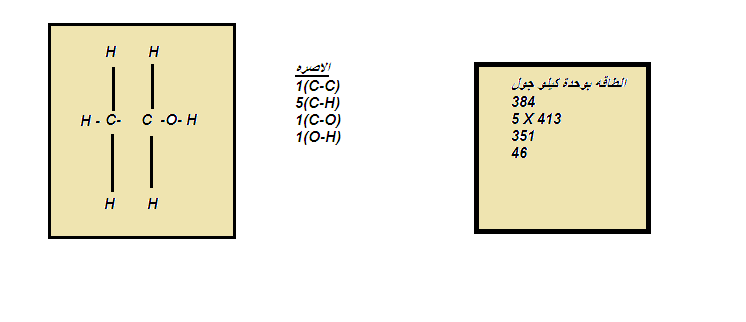
|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| الاصرة | الطاقة | الاصرة | الطاقة | الاصرة | الطاقة |
| H-S | 339 | C-L | 240 | O-CL | 203 |
| H-I | 299 | C-Br | 276 | O-F | 185 |
| H-Br | 366 | C-CL | 328 | O-O | 139 |
| H-C | 342 | C-F | 441 | F-I | 258 |
| H-F | 563 | C-O | 351 | F-Br | 237 |
| H-O | 463 | C-N | 391 | F-CL | 254 |
| H-N | 319 | C-C | 348 | F-F | 153 |
| H-C | 413 | N-CL | 200 | cl-I | 210 |
| H-H | 436 | N-F | 270 | cl-Br | 219 |
| C-S | 259 | N-N | 161 | cl-cl | 243 |

وكما يمثل الجدول 4-6 قيم طاقات الاصرة المنفردة والمزدوجة والثلاثية لبعض المركبات الكيمياوية .

جدول 4-6 قيم طاقات المنفردة والمزدوجة والثلاثية لبعض المركبات

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| الاصرة | الطاقة | الاصرة | الطاقة | الاصرة | الطاقة |
|  | 946 | H3C-CH3 | 268 | H3C-F | 452 |
|  | 962 | H2N-NH2 | 243 | H3C-L | 234 |
|  | 937 | HO-HO | 21 | Br-I | 178 |
| O=C | 1075 | H3C-CL | 349 | Br-Br | 193 |
| H2C=CH2 | 682 | H2N-CL | 251 | I-I | 151 |
| CH2=O | 732 | HO-CL | 251 | Si-si | 177 |
| O=O | 498 | H2N-H | 431 | S-S | 213 |
| O=NH | 481 | HO-H | 498 |  |  |
| HN=NH | 458 | H3C-NH2 | 331 |  |  |
|  | 644 | H3C-OG | 381 |  |  |

يوضح المثال الاتي استخدام طاقات الاصرة لحساب المحتوى الحراري القياسي لتكوين المركب الكيمياوي والمثال هو تكوين جزيئة الكحول الاثيلي :



C(g)+O(g)+6H2(g)C2H5OH

ومن قيم المحتويات الحرارية لتكوين الذرات ( Atomization)

ان القيمة التجريبية للمحتوى الحراري القياسي تساوي -237kj ويعني هذا ان هناك توافقا كبيرا بين القيمة التجريبية والقيمة المحسوبة من التفاعلات الكيمياوية .

4-9 حرارة التعادل heat of neutralization

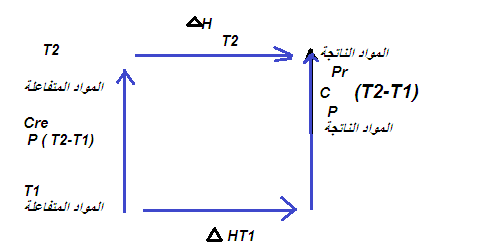
تعرف حرارة التعادل heat of neutralization بانها التغير الحاصل عندما يعادل مكافئ غرامي واحد من الحامض مكافئ غرامي من القاعدة او بالعكس في محلول مخفف مثال على حرارة التعادل ما يأتي :-

ان حرارة التعادل للحامض القوي والقاعدة القوية هو بحدود بغض النظر عن القاعدة او الحامض المقابل لها . ان هذه الحقيقية تم تفسيرها بشكل مرض بالإسناد الى النظرية التأين Ionization theory .

4-10 تأثير درجة الحرارة على الانثالبية

Effect of temperature on enthalpy

تقاس في بعض الأحيان لتفاعل ما بدرجة حرارة واحدة والمطلوب معرفة قيمتها بدرجة أخرى كما هو مبين في الشكل التخطيطي الاتي :-



يفترض في هذا الشكل التخطيطي ان السعات الحرارية ( cp) ثابتة بمدى درجات الحرارة وتمثل () مجموع السعات الحرارية لجميع المواد المتفاعلة بمعادلة الاتحاد الجزيئي للتفاعل و () مجموع السعات الحرارية للمواد الناتجة .

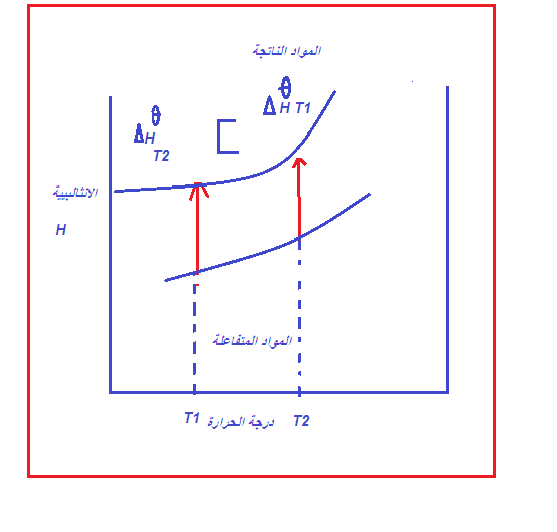
استنادا الى القانون الأول للثرمودنياميك فان :-

خلال الحدود ( ) أي عند اقتراب () من الصفر يعطي الفرق في المعادلة 4-55 الهيئة التفاضلية الاتية :-

لقد اشتقت هذه المعادلات لأول مرة من قبل العالم كروتشوف عام 1858 وسميت باسمه ( معادلة كروتشوف Kirchhoff's equation) وتوضح بان معدل تغير الانثالبية لتفاعل ما مع درجة الحرارة يساوي الفرق بين السعات الحرارية للمواد الناتجة والمواد المتفاعلة .

هنالك تبسيط واحد قد يؤدي الى الخطأ في هذه المعالجة. بما ان السعات الحرارية بالحقيقة تتغير مع درجة الحرارة فغالبا ما يكون من الدقة الكافية استخدام متوسط قيمة السعه الحرارية على مدى درجات الحرارة قيد الدرس .

يوضح الشكل 2-4 محتويات قانون كروتشوف law Kirchhoff's عندما تزداد درجة الحرارة فان الانثالبية للمواد الناتجة والمواد المتفاعلة تزداد ولكن زيادتها ليست متساويو كما موضح بالشكل



شكل 2-4 محتويات قانون كروتشوف

ان التغير بالانثالبية الكلية للتفاعل يعكس الفرق بين النثالبيات المواد الناتجة والمواد المتفاعلة.

ومثالا على استخدام المعادلة 4-56 هو التفاعل الاتي :-

والمطلوب حساب ) بمدى درجات الحرارة القليل تكون قيم ( CP) الفعالة لكل مول كالاتي :-

CP=0.02883+0.02192-0.03356=0.02439 KJK-1 MOL-1

بتطبيق المعادلة 4-56

يتطلب تكامل المعادلة بدقه اكثر تعبيرات السعه الحرارية للمواد الناتجة والمتفاعلة بمدى درجات الحرارة قيد الاهتمام ويمكن تمثيل المعلومات التجريبية للسعه الحرارية كما يأتي :-

CP=a+bT+CT2+……. 4-61

توافق الحدود الثلاثة للمعادلة 4-61 المعلومات التجربيبية بنسبة الخطأ تتراوح حوالي 0.5 % ضمن درجات الحرارة من 273 الى 1500كلفن

وبإدخال المعادلة 4-61 بالمعادلة 4-62 ينتج الاتي :-

تمثل C.B.A مجاميع ( a) و ( b) و ( c) في المعادلة 4-61 و () ثابت التكامل . ان قياس ) بدرجة حرارة معلومة يجعل حساب () ممكنا بموجب المعادلة 4-64 ولذلك يمكن حساب ) باي درجة الحرارة من المعادلة 4-64 ضمن مدى فعالية معادلات السعه الحرارية .

4-11 المسعرية calorimetry

المسعرية calorimetry هي علم قياس حرارة التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية والسعه الحرارية يستخدم المسعر لقياس المسعرية و

المسعر calorimeter هو اله لقياس المسعرية ان كلمة calorimeter تعني مقياس الحرارة.

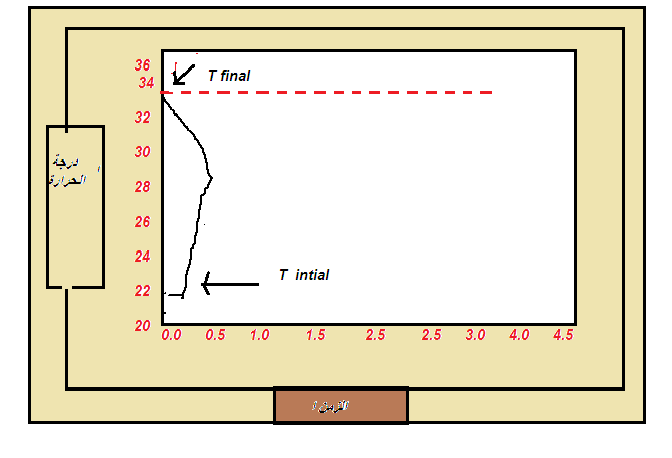
يتم حساب كمية الحرارة عند حصول التفاعل داخل المسعر وفق المعادلة الاتية :-

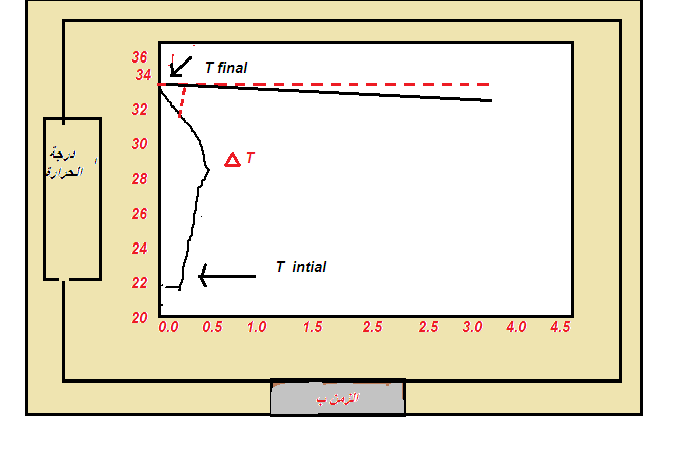
حيث تمثل Q التغير في كية الحرارة و M هي كتله المادة في المحيط و C السعه الحرارية النوعية و يمثل الفرق ما بين درجتي الحرارة المحيط قبل وبعد التفاعل

ولحساب الاتثالبية المولارية نستخدم المعادلة الاتية:-

حيث تمثل n عدد مولات المادة المتفاعلة .

يتضح من المعادلتين 4-65 و 4-66 بان قيمة التغير بدرجة الحرارة عامل مهم جدا لحساب انثالبية التفاعل. الشكل 4-3 ا يمثل التغير بدرجة حرارة المحيط في بداية التفاعل وعند نهايته. حيث نلاحظ بقاء درجة الحرارة النهائية ثابتة مع مرور مدة من الزمن يمثل الشكل 4-3 ا مسعر تام العزل . وهذا هو افتراض نظري .ان الحقيقة هي غير ذلك حيث نرى تغير بدرجة الحرارة النهائية مع مرور الزمن وذلك بسبب تسرب درجة الحرارة الى خارج ( لاحظ الشكل 4-3 ب )





شكل 3-4 تغير درجة الحرارة مع الزمن لتفاعل باعث للحرارة في ا-مسعر تام الغزل ( نظري ) ب- مسعر حقيقي

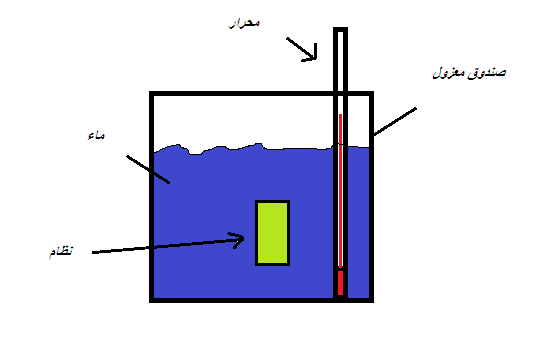
4-12 أنواع المساعر types of calorimeter

هنالك أنواع مختلفة من المساعر وتصنف حسب الغرض الذي تستخدم من اجله الى أنواع الاتية :-

1. مساعر التفاعل الكيميائي Reaction calorimeter
2. مسعر الضغط الثابت constant –pressure
3. مسعر المسح التفاصلي differential scanning of calorimeter
4. مسعر التسيحيح المتماثل حراريا :- lsothermal titration calorimeter
5. مسعر الأشعة السينية x- ray microcalrimeter
6. مسعر الدقائق العالية الطاقة high-energy particles calorimeter

هنالك نوع اخر من المساعر المايكروية يدعى مسعر الجريان المستمر continuous flow calorimeter يتم قياس حرارة التفاعل بهذه النوع من المساعر وذلك بالسماح لمحلولي التفاعل المتوازن حراريا بالمرور خلال انبوبتين من البلانين وبعدها يتم جمع المحلولين بتجويف المزج وعندها يتم قياس التغير بدرجة الحرارة عند انتهاء التفاعل..

الشكل 4-4 يبين الرسم التخطيطي للمسعر التقليدي حيث ان المسعر محاط بوعاء خارجي مصنوع من مواد تضمن عزلا تاما عن المحيط الخارجي لضمان عدم تسرب الحرارة من والى النظام. يملا الوعاء بالماء. لضمان أكبر عزل عن المحيط (يستخدم الماء عادة في المساعر وذلك لان سعته الحرارية النوعية specific heat capacity عالية. وهذا يعني قدرة الماء على حفظ كمية كبيرة من الحرارة دون حصول تغير كبير في درجة الحرارة ز ويعني هذا أيضا قدرة الماء على اطلاق كمية من الحرارة دون الحصول تغير كبير في درجة الحرارة ) يتم تحريك الماء باستمرار ويتم قياس الفرق بين درجتي الحرارة قبل وبعد اجراء التفاعل بواسطة محرار مثبت داخل الماء . يتم معايرة الجهاز بأجراء تفاعل معلوم درجة الحرارة .



شكل 4-4 رسم تخطيطي للمسعر التقليدي

4-13 العلاقة ما بين  *و*

*Relationship between and*

في مساعر التفجير وأنواع المساعر الأخرى يتم أجزاء التفاعل عند حجم ثابت لذلك فان قياس التغير بالطاقة الداخلية يعود الى صممت بعض المساعر الأجزاء التفاعل تحت ضغط عندئذ يمكن قياس .

من المعلوم ان الحصول على القيمة الثانية باستخدام المعادلة الاتية :-

اذا كانت جميع المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل بالحالة السائلة او الصلبة فان التغبير بالحجم يكون صغيرا جدا. وبذلك يمكن اهمال قيمة الحد ) وبذلك تكون مساوية الى *) ان حجم مول واحد من المادة الصلبة او سائلة غالبا ما يساوي 1 دسم3 وان التغبير بالحجم يساوي تقريبا اقل من 0.01 دسم3 أي انه اقل من 1% عندما يكون الضغط 1 بار والتغير بالحجم يساوي 0.01 دسم 3 فان*

ان هذا التغير بالطاقة والذي يساوي 1 جول مول -1 هو قليل جدا عند المقارنة بقياسات *و او*  وهو اقل الخطا التجربيبي experinmental Error وعليه يمكن اهماله وبذلك فان القياس عند ضغط ثابت او حجم ابت لا يغير من قيمة *و او*  .

اذا كان واحد او جميع المواد المتفاعلة او الناتجة من التفاعل بالحالة الغازية فان كمية سوف تختلف كثيرا عند قيمة وذلك لان التغير بالحجم سيكون كبيرا وعلى سبيل المثال فان الاحتراق الكامل للايثانول في حالته السائلة بكمية من الاوكسجين وفق المعادلة الاتية :-

نجد ان قيمة تساوي -1364470 جول مول-1 في حين ان قيمة تساوي 1366950- جول مول-1 وبذلك نرى بان الفرق يساوي 2880 جول مول-1 وهذا الفرق كبير بحيث لا يمكن اهماله .