الكيمياء الحرارية والترموديناميك الكيميائي

تسمى دراسة تغيرات الحرارة في التفاعلات الكيميائية بالكيمياء الحرارية. والكيمياء الحرارية فرع من فروع الكيمياء الفيزيائية، وهي جزء من الترموديناميك (Thermodynamics) وتهتم بـ:

- دراسة التغيرات الحرارية المرافقة للتفاعلات الكيميائية والتحولات الفيزيائية.

- ايجاد العلاقة بين حرارة التفاعل عند حجم ثابت وحرارة التفاعل عند ضغط ثابت.

وتهدف الكيمياء الحرارية الى:

- تقدير كميات الطاقة التي تنطلق أو تُمتص على شكل حرارة في التفاعلات المختلفة.
- استخدام طرق مناسبة لحساب هذه التغيرات الحرارية دون اللجوء الى التجارب المخبرية.

وذلك من أجل أخذ الاحتياطات لإزالة هذه الحرارة في حالة التفاعل الناشر للحرارة، ومن أجل تزويد التفاعل بالحرارة اللازمة في حالة التفاعل الماص للحرارة.

الحرارة:

إن أهم ما يميز بعض التفاعلات الكيميائية هي الطاقة التي ترافق هذه التفاعلات، فكل تفاعل كيميائي يخضع لقانونين رئيسين هما: قانون انحفاظ المادة، وقانون انحفاظ الطاقة. فعندما يأكل شخص مواد تحتوي على سكريات، تتفاعل مع الأكسجين لإنتاج H_2O, CO_2 وينتشر نتيجة لهذا التفاعل طاقة حرارية تساعد الجسم على القيام بتحريك أعضائه وتحافظ على درجة حرارة مناسبة للجسم. إن إعادة تنظيم الذرات في التفاعلات الكيميائية يشترك فيها تحطيم الروابط الكيميائية في جزيئات المواد المتفاعلة (تمتص كمية من الطاقة عند تحطيم الروابط) وتكوين روابط جديدة في جزيئات المواد الناتجة (تتحرر كمية من الطاقة عند تكوين روابط).

وهناك أمثلة كثيرة في هذه الحياة على التفاعلات الناشرة أو الماصة للحرارة، فمثلاً تنبعث كمية كبيرة من الحرارة عند حرق الفحم الحجري والغاز الطبيعي ومشتقات البترول الأخرى، وتستخدم هذه الحرارة أو الطاقة في نواحي الحياة المختلفة.

وهناك أيضاً بعض التفاعلات الكيميائية التي تمتص الحرارة، ومنها تفكك الماء لتحضير الأكسجين والهدروجين. وعلى الكرة الأرضية يتم إنتاج أكثر من 90 % من الطاقة من التفاعلات الكيميائية وخصوصاً تلك الناتجة من حرق الفحم والبترول والغاز الطبيعي.

ومن ميزات الحرارة الجريان من الأجسام الساخنة الى الأجسام الباردة، ويعتمد ذلك الجريان على نوع وطبيعة المادة.

تدعى الطاقة التي تأخذها الجملة من الوسط الخارجي أو تعطيها إليه **بالحرارة. والحرارة كالعمل هي شكل من أشكال انتقال الطاقة. وفي الكيمياء الحرارية تكون كمية الحرارة سالبة إذا امتصتها جملة المواد المتفاعلة من الوسط الخارجي وموجبة إذا أعطتها الجملة إلى الوسط الخارجي.**

درجة الحرارة: هي مقياس لمدى سخونة الجسم، ويتم انتقال الطاقة الحرارية بين جسمين مختلفين في درجة الحرارة. فهي تنتقل من جسم أو جملة (نظام) الى جسم أو جملة أخرى عند درجات حرارة مختلفة. وتنساب الحرارة دائماً وبشكل تلقائي من الجسم الساخن الى الجسم البارد المجاور، وكلما كان الفرق في درجة الحرارة كبراً كلما زادت قابلية انتقال الحرارة.

الإنتالبية:

تحدث معظم التغيرات الكيميائية تحت ظروف ضغط ثابت هو الضغط الجوي. ففي المخبر مثلاً نجد أن التفاعلات عادة ما تجري في الأنابيب أو الدوارق والتي تترك مفتوحة مع محيطها وبالتالي تتعرض لضغط هو تقريباً الضغط الجوي .ويُعبّر الكيميائيون عن كمية الحرارة التي تُمتص أو تنبعث بوساطة عمليات كيميائية عند ضغط ثابت بالإنتالبية، حيث أن إنتالبية التفاعل تساوي الفرق بينُ الانتاليية للنواتج والإنتالبية للمواد المتفاعلة.

ويمكن وصفها بالطاقة المختزنة في مول من المادة، ويرمز لها بـ (H)، وهي خاصية مميزة للمادة (تماماً كالكتلة والحجم)، وهي شكل من أشكال الطاقة الداخلية لا يمكن قياسها وإنما يمكن قياس الفرق بين حالتين انتقلت اليها المادة(أولية ونهائية)، فكل مادة لها كمية محددة من الإنتالبية. وتعتمد مقدار الإنتالبية للمادة على كمية المادة، فمولان من المادة يحتويان كمية من الإنتالبية ضعف ما يحتويه مول واحد من هذه المادة. ويكون التغير في الإنتالبية (ΔH) عند ضغط ثابت يساوي الفرق بين الإنتالبية في نهاية العملية (إنتالبية النواتج) والإنتالبية عند البداية (إنتالبية المواد المتفاعلة) أي أن:

$$\Delta H = H_f - H_i$$

وحدات الطاقة:

الجول: هو وحدة الطاقة حسب النظام العالمي للوحدات ويرمز له بالرمز J وهي مشتقة من تعريف الطاقة الحركية:

وحدة الطاقة = وحدة الكتلة × (وحدة السرعة)^2

= كغ × (متر / ثانية)^2

1 جول = 1 kg m^2 / s^2

وعادة يستخدم kJ كوحدة أكبر لحساب الطاقة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية:

1 kJ = 1000 J

الكالوري (السعر الحراري): هو كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد من الماء درجة مئوية واحدة. والعلاقة بين الجول والكالوري : 1 cal = 4.18 J

وهناك ما يعرف بالكيلو كالوري وهو أكبر من الكالوري بـ 1000 مرة ويستخدم في حساب طاقة الأجسام: 1 kcal. = 1000 cal

أنواع الطاقة:

الطاقة الضوئية: تعتبر الشمس المصدر الرئيس للطاقة الضوئية على الأرض فهي أساس عملية التركيب الضوئي في النبات والتي ينتج عنها الغذاء لكل سكان الأرض. ويحاول العلماء الحصول على الطاقة النظيفة بتحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة حرارية أو كهربائية وتشغيل بعض المحركات عليها مثل السيارات. وفي بعض دول العالم أصبحت بعض البيوت تنتج ما تحتاجه من الطاقة باستخدام الطاقة الشمسية.

طاقة الحركة: طاقة الحركة هي الطاقة الناتجة عن حركة الأجسام وتعتمد على كتلة الجسم ومربع سرعته:

$$k_E = 1\backslash 2\, mv^2$$

حيث k_E طاقة حركة الجسم، m كتلة الجسم، v سرعة الجسم

تتناسب طاقة الحركة طرداً مع الكتلة والسرعة، لذلك فإن شاحنة كتلتها واحد طن تتحرك بسرعة 60 كيلو متر في الساعة مثلاً تبذل عملاً (قدرة على الاصطدام) أكبر من دراجة هوائية تتحرك بنفس السرعة.

طاقة الوضع: هي الطاقة الكامنة أو المختزنة في الجسم بسبب وضعه أو مكانه بالنسبة للأجسام الأخرى.

- فمثلاً الكرة الموجودة على سطح أحد المباني تمتلك طاقة وضع بسبب قوة الجاذبية الأرضية، وإذا سقطت تتحول عندها طاقة الوضع إلى طاقة حركة.

- والماء الموجود في أعلى شلال يملك طاقة وضع، وعندما يسقط تتحول هذه الطاقة إلى طاقة حركة تستخدم في توليد الكهرباء.
- وأيضاً الجسم الممغنط من أحد أشكال طاقة الوضع إذ إنه يميل إلى التحرك في مجال مغناطيسي، حيث تستخدم الأجسام الممغنطة في رفع الحديد.

الطاقة الكيميائية: هي الطاقة الناتجة من تفاعل كيميائي معين، **وهي إحدى أشكال طاقة الوضع فهي طاقة مختزنة في روابط المواد الكيميائية**، وتعتمد على طبيعة المادة ونوع ذراتها وطريقة ترابطها. فقبل التفاعل تكون تلك الطاقة مختزنة ولكن أثناء التفاعل الكيميائي تنكسر الروابط ثم ترتبط الذرات بطريقة جديدة مما يُحدث تغير في طاقة الوضع وينتج عن ذلك إما فقد أو كسب للطاقة. ففي التفاعل التالي:

$$1/2\ H_{2\,(g)} + 1/2\ I_{2\,(s)} \longrightarrow HI_{(g)} \qquad \Delta H = +25.9\ kJ$$

تمتص المواد المتفاعلة تحت ضغط ثابت كمية من الحرارة قدرها 25.9 KJ ، أي تزداد الإنتالبية بذلك المقدار. أما في التفاعل التالي:

$$C_6H_{6\,(L)} + 15/2\ O_{2\,(g)} \longrightarrow 3\ H_2O_{(L)} + 6\ CO_{2\,(g)} \qquad \Delta H = -3265\ kJ$$

نلاحظ من هذا التفاعل أن تغير الإنتالبية سالب وبالتالي التفاعل ناشر للحرارة بمقدار 3265 kJ/mol وكذلك إذا أخذنا تفاعل آخر وهو تفكك أكسيد الزئبق الذي يرافقه امتصاص كمية من الحرارة قدرها 87 kJ/mol . ويعبر عنه بالمعادلة التالية:

$$HgO_{(s)} \longrightarrow Hg_{(L)} + 1/2\ O_{2\,(g)} \qquad \Delta H = +87\ kJ$$

الطاقة الحرارية:

تعتبر الحرارة من أهم الطرق لقياس التغير في الطاقة فعندما يحترق الوقود نشعر بالدفء وهي الحرارة الناتجة عن احتراق الوقود. وإذا وضع سلك ساخن في كأس من الماء نلاحظ انتقال الحرارة من السلك إلى الماء أي أن الحرارة تنتقل من الجسم الساخن إلى الجسم البارد، ويفسر ذلك بأن جسيمات المادة الساخنة تكون سريعة الحركة بالنسبة لجسيمات المادة الأكثر برودة وعندما تصطدم الجسيمات الساخنة السريعة بتلك الباردة تقل سرعتها وتزيد سرعة الباردة البطيئة حتى يحدث توازن حراري بين الجسمين.

حرارة التفاعل:

لقد لوحظ من خلال التجارب أن التفاعلات الكيميائية إما أن تكون **ناشرة للحرارة** exothermic أو **ماصة للحرارة** endothermic . ومن المعروف من دراسة الروابط أن

الأمر يتعلق بالقوة التي ترتبط بها الذرات أو الشوارد داخل الجزيئات. **ففي أي تفاعل كيميائي تتحطم روابط قديمة وتتشكل روابط جديدة**. ففي التفاعل:

$$H_{2\,(g)} + Cl_{2\,(g)} \longrightarrow 2HCl_{\,(g)}$$

يجب أولاً كسر الرابطة المشتركة في كل من H – H و Cl – Cl لتتحول إلى ذرات، وهذا الأمر يتطلب طاقة. وبالمقابل تنتشر طاقة عندما تتحد الذرات مع بعضها لتشكيل جزيء H -Cl هذا **الاختلاف في الطاقة** اللازمة لكسر روابط معينة والمنتشرة عن تشكل روابط أخرى هو الذي يؤدي إلى تكوّن الحرارة وانتشارها والتي تُعد أحد الصفات الرئيسة للتفاعل الكيميائي.

وفي التفاعلات الماصة أو الناشرة للحرارة يجب أن يكون مجموع طاقة الحركة والوضع قبل وبعد التفاعل ثابت دائماً وذلك طبقاً لقانون حفظ الطاقة.

السعة الحرارية:

تعرّف بأنها مقدار الطاقة الحرارية اللازمة لرفع **درجة حرارة جسم معين** أو كمية معينة من المادة كتلتها m درجة مئوية واحدة ويرمز لها بالرمز C، وحدتها J \ °C .

الحرارة النوعية:

هي كمية الحرارة اللازمة **لتغيير درجة حرارة غرام واحد** من المادة بمقدار درجة مئوية واحدة، ويرمز لها بالرمز c ووحدتها J \ gr °C .

وترتبط الحرارة النوعية بالسعة الحرارية بالعلاقة التالية:

$$C = c \times m$$

حيث m كتلة الجسم بالغرام.

الحرارة النوعية لبعض المواد الشائعة (J/gr. °C)	
الهواء	1.01
البنزن	1.05
النحاس	0.38
الغول الإيتيلي	2.42
الزجاج	0.78
الماء	4.184

يمكن الاستفادة من قيمة الحرارة النوعية في التمييز بين المواد من حيث تأثرها بالحرارة، حيث أنها كلما قلت الحرارة النوعية للمادة فإن هذا يدل على أنها تمتص كمية صغيرة من الحرارة وترتفع درجة حرارتها بشكل ملحوظ، بينما كلما زادت الحرارة النوعية للمادة فإن هذا يدل على أن المادة تمتص كمية كبيرة من الحرارة دون أن ترتفع درجة حرارتها
بشكل ملحوظ.

إن ارتفاع الحرارة النوعية للماء تؤدي إلى المحافظة على مياه البحار والأنهار من التبخر السريع والجفاف. وأيضاً هذا ما يحدث مع سوائل جسم الإنسان حيث تقاوم التغير السريع في الحرارة والبرودة وتحافظ على درجة حرارة الجسم ثابتة.

بالاعتماد على السعة الحرارية يمكن حساب كمية الحرارة (Q) اللازمة لرفع درجة حرارة جملة كتلتها ثابتة من درجة حرارة ابتدائية (T_1) إلى درجة حرارة نهائية (T_2) :

$$Q = C\ (T_2 - T_1)$$

$$Q = C\ \Delta T$$

بما أن السعة الحرارية = الكتلة × الحرارة النوعية، وبالتالي لحساب كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جسم ما كتلته m بمقدار ΔT نستخدم القانون:

$$Q = m \times c \times \Delta T$$

حيث Q كمية الحرارة المكتسبة أو المفقودة، c الحرارة النوعية.ΔT الفرق في درجات الحرارة ولها نفس القيمة سواء كانت درجات مئوية أو مطلقة.

إذا كانت الحرارة النوعية للمادة كبيرة فهذا يعني أن المادة تحتاج كمية كبيرة نسبياً من الحرارة لكل غرام كي تتغير حرارتها بمقدار معين وإذا كانت صغيرة فهي تحتاج كميات صغيرة من الحرارة كي تتغير حرارتها.

مثال: ما هي كمية الحرارة اللازمة لتغيير درجة حرارة 400 gr من الماء من 18 °C إلى 23 °C محسوبة بالجول.

الحل :

$$\Delta T = T_1 - T_2$$

$$23 - 18 = 5\ ^{o}C$$

$$Q = \Delta T \times c \times m$$

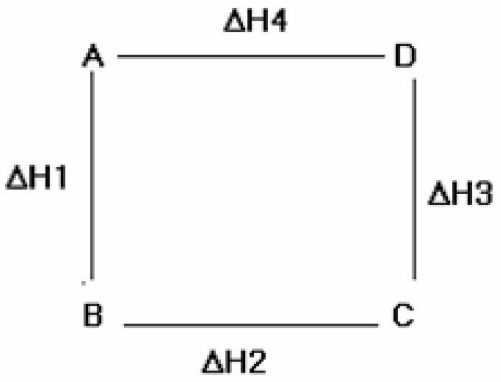
$$= 5 \times 4.18 \times 400 = 8370 \quad J$$

قانون هيس:

ينص قانون هيس على أن حرارة التفاعل الكلية لتفاعل كيميائي معين تساوي قيمة ثابتة سواء حدث التفاعل مباشرة خلال خطوة واحدة أو خلال عدد من الخطوات.

أو بعبارة أخرى عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة، فإن التغير في الإنتالبية (ΔH) لأي تفاعل كيميائي مقدار ثابت، سواء تم هذا التفاعل في خطوة واحدة أو مجموعة خطوات، بشرط أن تكون المواد المتفاعلة والناتجة هي نفسها في كل حالة.

فإذا كان لدينا المادة (D) إما أن تنتج عن طريق واحد ابتداءً من (A) أو يمكن أن تنتج عن عدة طرق أيضا ابتداءً من (A) حسب المخطط التالي:



فان ΔH_4 تمثل الإنتالبية لتكوّن المركب (D) مباشرة من (A) ، وطبقاً لقانون هيس فإن:

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

وإذا جمعنا الإنتالبيات ابتداءً من (A) عبر(B) ، (C) ، (D) ثم إلى (A) مرة أخرى، يجب أن يساوي صفراً حسب قانون حفظ المادة والطاقة:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + (-\Delta H_4) = 0$$

تكمن أهمية قانون هيس في أنه من خلاله يمكن حساب تغيرات الإنتالبية لتفاعلات لا يمكن إجراؤها في المختبر بسبب بطئها الشديد. كما يمكن استخدامها لحساب التغير في الإنتالبية للتفاعلات التي فيها نواتج جانبية.

مثال: يشكل الغرافيت graphite (C) والماس diamond (C) الشكلان المتآصلان للكربون، حيث أن الغرافيت (الفحم) هو الشكل المستقر أكثر تحت ظروف الضغط الجوي العادي، ولكن عملية تحوله أي (الماس) إلى غرافيت تأخذ ملايين السنين. وبالتالي فإنه من

الصعب جداً عملياً قياس التغير في الإنتالبية للتفاعل السابق بسبب الزمن الذي يستغرقه. ولكن بالاعتماد على قانون هيس يمكننا حل هذه المشكلة.

من الممكن حساب التغير في المحتوى الحراري لكلٍ من التفاعلين الآتيين كلٍ على حدة:

1 - $C\ (\text{الماس}) + O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)}$ $\Delta H = -395.4\ kJ$

2- $C\ (\text{غرافيت}) + O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)}$ $\Delta H = -393.5\ kJ$

وإذا عكسنا المعادلة (2) نحصل على:

3- $CO_{2\,(g)} \longrightarrow C\ (\text{غرافيت}) + O_{2\,(g)}$ $\Delta H = +393.5\ kJ$

وبجمع المعادلة (1) و (3) نحصل على:

1 - $C\ (\text{الماس}) + O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)}$ $\Delta H = -395.4\ kJ$

3- $CO_{2\,(g)} \longrightarrow C\ (\text{غرافيت}) + O_{2\,(g)}$ $\Delta H = +393.5\ kJ$

$C\ (\text{الماس}) \longrightarrow C\ (\text{غرافيت})$ $\Delta H = -1.9\ kJ$

إذن يحدث تحول الماس إلى غرافيت في عملية ناشرة للحرارة.

مثال: من الصعوبة بمكان حساب تغير الإنتالبية المرافقة لتكون أول أكسيد الكربون CO من عناصره الأولية: الكربون والأكسجين.

$C\ (\text{graphite}) + 1/2O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{(g)}$ $\Delta H = ?$

والسبب يعود إلى أنه عند حرق الفحم في جو من الأكسجين لابد أن ينتج بالإضافة إلى ثنائي أكسيد الكربون أول أكسيد الكربون. إذن فحساب تغير الإنتالبية لتكوين CO من عناصره الأولية يتم باستخدام قانون هيس كما يلي:

1 – نحسب تغير الإنتالبية الناتج عن احتراق الفحم احتراقاً كاملاً ليعطي CO_2:

$C\ (\text{graphite}) + O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)}$ $\Delta H = -395.4\ kJ$

2 – نحسب تغير الإنتالبية الناتج عن احتراق (CO) إلى (CO_2) مخبرياً:

$CO_{(g)} + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO_{2\,(g)}$ $\Delta H = -283\ kJ$

ويمكن الحصول على تفاعل تكوين CO من عكس المعادلة رقم (2) وجمعها مع المعادلة (1)

$C\ (\text{graphite}) + O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)}$ $\Delta H = -393.5\ kJ$

$CO_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + 1/2\ O_2$ $\Delta H = +283\ kJ$

$C\ (\text{graphite}) + 1/2O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{(g)}$ $\Delta H = -110.5\ kJ$

وبالتالي فان تشكل مول واحد من غاز CO ينشر حرارة إلى الجو المحيط قدرها 110.5 kJ .

مثال: إذا كان لديك التفاعلات التالية احسب إنتالبية (المحتوى الحراري) تكوين الميتان ابتداءً من الهدروجين والفحم.

1 - $C_{(graphite)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)}$ $\Delta H = -393.5$ kJ

2 - $H_{2\,(g)} + 1/2\,O_{2\,(g)} \longrightarrow H_2O_{(L)}$ $\Delta H = -285.9$ kJ

3 - $CH_{4\,(g)} + 2O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)} + 2H_2O_{(L)}$ $\Delta H3 = -890$ kJ

الحل: سيتم حساب التغير في المحتوى الانتالبي للتفاعل بشكل غير مباشر لأن تفاعل الفحم والهدروجين ينتج عنهما خليط من مركبات الفحوم الهدروجينية. وسنستخدم التفاعلات السابقة من أجل الوصول إلى معادلة التكوين التالية:

$$C_{(graphite)} + 2H_{2\,(g)} \longrightarrow CH_{4\,(g)}$$

نبقي على المعادلة الأولى كما هي، ونضرب المعادلة الثانية بـ 2 ونعكس المعادلة الثالثة ثم نجمع المعادلات الثلاث:

1 - $C_{(graphite)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)}$ $\Delta H_1 = -393.5$ kJ

2 - $2H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(L)}$ $\Delta H_2 = -571.8$ kJ

3 - $\underline{CO_{2\,(g)} + 2H_2O_{(L)} \longrightarrow CH_{4\,(g)} + 2O_{2\,(g)}}$ $\underline{\Delta H_3 = +890}$ kJ

$C_{(graphite)} + 2H_{2\,(g)} \longrightarrow CH_{4\,(g)}$ $\Delta H_2 = -75.3$ kJ

حرارة التكوين: (ΔH_f حرارة التشكل)

حرارة التكوين هي كمية الحرارة الناتجة عن تشكل مول واحد من مركب كيميائي ما (تحت ضغط ثابت) انطلاقا من العناصر البسيطة المشكلة له. وقد تم الاتفاق على أن تقاس المتغيرات الترموديناميكية بما فيها حرارة التكوين لحالة تسمى بالحالة العيارية، وهي في وضعها المستقر في الدرجة 25 ^oC (298 ^oK) وتحت الضغط الجوي النظامي (1 atm). ويرمز لحرارة التكوين العيارية بـ ΔH_f^o . **وسوف نفترض دوماً أن حرارة تكوين العناصر أو المكونات النقية تساوي الصفر في الحالة العيارية.**

مثال: احسب **حرارة تكوين** الماء الأكسجيني H_2O_2 :

$H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow H_2O_{2\,(L)}$ $\Delta H_{f\,(H2O2)} = ?$

إذا علمت أن:

$H_2O_{2\,(L)} \longrightarrow H_2O_{(L)} + 1/2O_{2\,(g)}$ $\Delta H = -98$ kJ

$2H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(L)}$ $\Delta H = -571.6$ kJ

الحل: نكتب المعادلة الأولى بشكل معكوس، ثم نقّسم أمثال المعادلة الثانية على اثنان ونجمع المعادلتين الحاصلتين:

$H_2O_{(L)} + 1/2\,O_{2\,(g)} \longrightarrow H_2O_{2\,(L)}$ $\Delta H = +98$ kJ

$H_{2\,(g)} + 1/2\,O_{2\,(g)} \longrightarrow H_2O_{(L)}$ $\Delta H = -285.8.6$ kJ

$H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow H_2O_{2\,(L)}$ $\Delta H^o_{f\,(H2O2)} = -187.8$ kJ

طاقة الاحتراق: (ΔH_{com}) combustion

هي الإنتالبية لتفاعل أكسدة مركب ما بوساطة الأكسجين حيث تتكون الأكاسيد. أما طاقة احتراق المركبات العضوية فهي الإنتالبية لتفاعل احتراق المركب احتراقا كاملاً حتى الحصول على ثنائي أكسيد الكربون وبخار الماء. ومن أجل احتراق مول واحد من المادة العضوية احتراقاً كاملاً عند الدرجة 25 °C (298 °K) وتحت الضغط الجوي النظامي (1 atm) تسمى بإنتالبية الاحتراق العيارية ΔH^o_{com} .

مثال: احسب حرارة احتراق غاز الأسيتيلين الممثل بالمعادلة التالية:

$$C_2H_{2\,(g)} + 5/2\,O_{2\,(g)} \longrightarrow 2CO_{2\,(g)} + H_2O_{(L)}$$

اعتماداً على طاقات التكوين العيارية التالية:

$2C_{(s)} + H_{2\,(g)} \longrightarrow C_2H_{4\,(g)}$ $\Delta H^o_f = +226.7$ kJ

$C_{(S)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)}$ $\Delta H^o_f = -393.5$ kJ

$H_{2\,(g)} + 1/2O_{2\,(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$ $\Delta H^o_f = -273$ kJ

وللحصول على معادلة احتراق الأسيتيلين C_2H_2 ، يجب عكس المعادلة الأولى وضرب الثانية بـ 2 ثم جمع المعادلات الثلاث:

$C_2H_{2\,(g)} \longrightarrow 2C_{(s)} + H_{2\,(g)}$ $\Delta H^o_f = -226.7$ kJ

$2C_{(S)} + 2O_{2\,(g)} \longrightarrow 2CO_{2\,(g)}$ $\Delta H^o_f = -787$ kJ

$H_{2\,(g)} + 1/2O_{2\,(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$ $\Delta H^o_f = -273$ kJ

$C_2H_{2\,(g)} + 5/2\,O_{2\,(g)} \longrightarrow 2CO_{2\,(g)} + H_2O_{(L)}$ $\Delta H^o_{com} = -1299.6$ kJ

طاقة الرابطة:

تتعلق إنتالبية التفاعل بشكل كبير ببنية المواد الداخلة في التفاعل والمواد الناتجة عن التفاعل. **إن العلاقة التي تربط بين بنية الجزيئات وطاقة الروابط هي مقياس لثبات الرابطة الكيميائية.** كذلك تُمكننا معرفة طاقات الروابط من مقارنة قوة الروابط، فمثلاً:

طاقة الرابطة H-H هو (436 kJ/mol) وطاقة الرابطة F-F هو (158 kJ/mol)، وبالتالي فان الرابطة بين ذرتي الهدروجين اقوى من الرابطة بين ذرتي الفلور. **وتعتبر طاقة الرابطة مقياس لثبات هذه الرابطة.**

أما من أجل الجزيئات الحاوية على أكثر من ذرتين مثل الماء H_2O ، النشادر NH_3 و الميتان CH_4 فيمكن أن تحسب طاقة الرابطة الوسطية من معطيات حرارية خاصة بالجزيء كما يبين المثال التالي:

مثال: احسب طاقة الرابطة C-H اذا علمت أن حرارة تكوين الميتان $CH_{4\,(g)}$ هي: (-74.7 kJ)، وان حرارة تكوين $C_{(g)}$ هي (+716.68 kJ)، وان حرارة تشكل $H_{(g)}$ هي: (+218 kJ).

الحل: من أجل تفاعل تكوين غاز الميتان:

$$C_{(g)} + 4H_{(g)} \longrightarrow \begin{matrix} & H & \\ H & C & H \\ & H & \end{matrix}\ (g)$$

لدينا:

$$\Delta H_{react} = \Delta H_f^o\ CH_{4\,(g)} - [\Delta H_f^o\ C_{(g)} + (4 \times \Delta H_f^o\ H_{(g)})]$$

$$\Delta H_{react} = -74.73 - [+716.68 + (4 \times 217.97)] = -1663.29 \quad kJ$$

وبالتالي طاقة الرابطة الواحدة هو: $\frac{-1663.29}{4} = -416 \quad kJ$

وأخيراً يجب التنويه إلى أن عملية تكوين الرابطة هي عملية ناشرة للحرارة أما عملية كسر الروابط فهي عملية ماصة للحرارة.

إن من أكثر الفوائد الرئيسة للطاقة الحرارية هو إمكانية تحويلها إلى عمل مفيد. فاحتراق الوقود في محرك المركبات يؤدي إلى دفع المركبة، وقد بينت التجارب العملية أن هناك ضياع جزء من الطاقة الحرارية بدون فائدة، أي انه لا يمكن الاستفادة من كل الطاقة الحرارية المتولدة. بالإضافة إلى ذلك، نرى أن زيوت التشحيم تساعد على تقليل تحول العمل إلى حرارة ضائعة عن طريق الاحتكاك.

وبما أن الحرارة والعمل شكلان من أشكال الطاقة فإننا نستعمل وحدة الجول للتعبير عن كل أشكال الطاقة. ويمكن أن نلخص كل ما سبق بما يسمى:

القانون الأول في الترموديناميك:

يمكن تحويل الطاقة من شكل إلى آخر، ولكن لا يمكن الحصول عليها من لا شيء أو إفناؤها.
أي يمكن أن نقول إن القانون الأول في الترموديناميك ينص على انحفاظ الطاقة، ونتيجة لذلك تكون طاقة الكون ثابتة.

لنفترض أنه لدينا واحد غرام من الماء في درجة حرارة محددة وتحت الضغط الجوي النظامي (1 atm). فطاقة هذه الجملة E_1 ثابتة ومحددة بالمعطيات السابقة. عندما تتغير احدى هذه المعطيات، كتسخين الماء أو تحلله إلى أكسجين وهدروجين، أو تغير في الضغط مثلاً، عندها تتغير طاقة هذه الجملة وتصبح E_2. فالتغير في الطاقة في هذه الحالة هو:

$$E_2 - E_1 = \Delta E$$

وهذا التغير في الطاقة ΔE هو لا يتغير بتغير الطريق المتبع لتغيير طاقة الجملة من E_1 إلى E_2. ومن الواضح هنا أيضا:

- إذا سخنت الجملة فإن طاقتها تزداد، وإذ بُرّدت فإن طاقتها تنقص.

- إذا قمنا بعمل على الجملة فان طاقتها تزداد، وإذا قامت الجملة بعمل فان طاقتها تنقص.

ويمكن توضيح ذلك بالعلاقة التالية:

$$E_2 - E_1 = \Delta E = q - w$$

حيث q هي كمية الحرارة التي تمتصها الجملة من الوسط المحيط Surrounding و w هي العمل الذي تقوم به الجملة على المحيط. هذه العلاقة هي شكل أخر من أشكال المبدأ الأول في الترموديناميك. وهي تنص على أن طاقة الجملة تزداد إذا امتصت الجملة كمية من الحرارة، وتنقص إذا قامت هذه الجملة بعمل. وعند تطبيق العلاقة السابقة يجب الانتباه إلى إشارة كل من q و w. فكمية الحرارة q موجبة إذا امتصت الجملة حرارة، والعمل w موجب إذا قامت الجملة بعمل مثل الغاز في مكبس، فالجملة تقوم هنا بعمل على المحيط.

تقاس ΔE للتفاعلات الكيميائية عادة تحت حجم ثابت، أي يجري التفاعل في وعاء مغلق حجمه ثابت، أو تكون المواد المتفاعلة والناتجة سوائل أو أجسام صلبة بحيث لا يحصل لها أي تغير يذكر في الحجم. في هذه الحالة لا يوجد أي عمل تقوم به الجملة أو المحيط، أي:

$$W = 0$$

وبالتالي يقتصر التغير في الطاقة ΔE على الحرارة المتبادلة بين الجملة والمحيط.

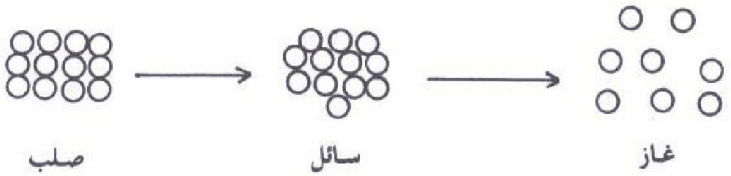
الإنتروبية: ENTROPY

الإنتروبية والتي يرمز لها بالرمز (S) هي مقياس مباشر لخاصية عدم الانتظام، أو درجة الفوضى، أو العشوائية (بين الجسيمات، أو الأيونات، أو الذرات، أو الجزيئات) المكوّنة للجملة. أو باختصار: الإنتروبية هي مقياس للعشوائية أو مقياس لعدم الانتظام. وبالتالي هي خاصة ترموديناميكية تصف إلى أي مدى تصل درجة الفوضى وعدم انتظام جسيمات الجملة، وتشتت الطاقة المصاحبة لهذه الجسيمات. **وكلما كان الانتظام قليلاً في الجملة (العشوائية أكبر) كلما كانت قيمة الإنتروبية كبيرة، وكلما كانت الجملة أكثر انتظاماً (أقل عشوائية) كلما كانت قيمة الإنتروبية صغيرة.**

يستفيد الكيميائيون من الإنتروبية في معرفة ما إذا كان تفاعل كيميائي ما يمكن أن يحدث تلقائياً أم لا، عند ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة. جميع التفاعلات الكيميائية والتحولات الفيزيائية السابقة يرافقها زيادة في عدم الانتظام (زيادة في العشوائية أي زيادة في قيمة الإنتروبية).

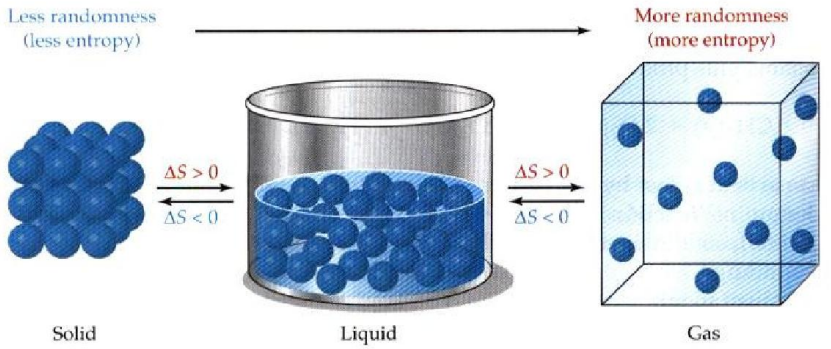
مثال: $H_2O_{(s)} \xrightarrow{\Delta} H_2O_{(L)} \xrightarrow{\Delta} H_2O_{(g)}$

جزيئات الماء في الحالة البخارية أقل انتظاماً من جزيئات الماء في الحالة السائلة، والمتجمدة في الحالة الصلبة، وبشكل عام فإن الحالة الغازية أقل انتظاماً من الحالة السائلة، والحالة السائلة أقل انتظاماً من الحالة الصلبة كما يتضح من الشكل التالي:



وبالتالي فإن الاتجاه المفضل للتغير هو الاتجاه الذي تزداد فيه درجة الفوضى أو عدم الانتظام.

$$S_{(s)} < S_{(L)} < S_{(g)}$$



والشكل السابق يوضح بعض العمليات التي أدت لزيادة الإنتروبية حيث أنه في كل حالة تتغير الجملة من حالة أكثر انتظاماً إلى أخرى أقل انتظاماً. ومن الواضح أن كلا عمليتي الانصهار والتبخر تقودان لتغير في الإنتروبية أكبر من الصفر ($\Delta S > 0$). عندما تنحل المادة الصلبة الأيونية في الماء فإن البناء البلوري عالي التنظيم للمادة الصلبة والبنية المنتظمة للماء يتحطمان. ونتيجة لذلك فإن المحلول يمتلك عشوائية أكبر من المادة النقية أو المحل النقي. كذلك فإن التسخين يزيد من انتروبية الجملة حيث تزداد الطاقة الحركية للجزيئات المختلفة بزيادة درجة الحرارة. وهذا يعني أن الزيادة في التبعثر على المستوى الجزيئي تزيد من الإنتروبية.

إذا افترضنا أن كمية من الحرارة مقدارها (q) تُمتص من قبل جملة مكوّنة من قطعة ثلج حيث يلاحظ أن التركيب البلوري للثلج والذي تحتل فيه جزيئات الماء مواقع منتظمة في الشبكة البلورية يتحطم تدريجياً، وتصبح جزيئات الماء أقل انتظاماً نتيجة لذوبانها أي تزداد درجة الفوضى أو العشوائية في الجملة. وإذا كانت كمية الحرارة قد امتُصت من قبل الجملة عند درجة الحرارة المطلقة (T) فإن مقدار التغير في أنتروبية الجملة يعطى بالمعادلة:

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

بشرط أن تتم عملية امتصاص الحرارة ببطء لتفادي أي فرق في الضغط أو درجة الحرارة بين الجملة ومحيطها. ومن المعادلة السابقة نجد أن الانتروبية تقاس بوحدة (J/°K) ولمول واحد من المادة تصبح الوحدة (J/°K mol).

يمكن أن يكون التغير في أنتروبية الجملة دون التغير في أنتروبية الوسط المحيط سالباً أو موجبا حسب نوع التفاعل. كما أنه ليست جميع العمليات مصحوبة بزيادة في الانتروبية، **ومثال ذلك:** عملية التركيب الضوئي في النبات Photosynthesis والتي يتم فيها تحويل غاز CO_2 و H_2O ومواد أخرى في وجود الطاقة الشمسية إلى جملة منتظمة جداً. وبالتالي فان معرفة إشارة تغير الانتروبية موجبة أو سالبة لتفاعل ما لا يتيح التنبؤ بتلقائية هذا التفاعل.

مثال: احسب التغير في الانتروبية ΔS للعملية التالية:

$$H_2O_{(L)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)} \qquad \Delta H^o = 40617.1 \text{ J/mol}$$

وذلك عند ضغط جوي واحد، ودرجة غليان الماء العادية 100 °C

الحل: نطبق المعادلة: $\Delta S = \frac{q}{T}$ وبما أن العملية تجري تحت ضغط ثابت وهو الضغط الجوي فإننا نكتب:

$$\Delta S = \frac{\Delta H^o}{T} = \frac{40617.1}{100+273} = 108.9 \qquad \text{J/°K mol}$$

مثال: اذا كانت حرارة تصعّد CO_2 هي (16.2 kJ/mol) وقيمة الانتروبية للتصعيد هي (88.5 J/mol. K)، احسب درجة الحرارة التي يتصعّد عندها CO_2.

الحل: نطبق العلاقة $\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \Longrightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$

$$T = \frac{6.2 \times 10^3}{88.5} = 183.05 \text{ K}^o \Longrightarrow t = -89.95 \ ^oC$$

الطاقة الحرة لجبس: Gibbs Free Energy

إن احدى المسائل الرئيسة في العلوم هي معرفة اتجاه التفاعل أو التحول سواء كان التحول فيزيائياً أو كيميائياً. فالجليد مثلاً: هل سيتحول إلى ماء بشكل تلقائي إذا وضع في درجة حرارة الغرفة؟ وكذلك مركب كلور الأمونيوم NH_4Cl الصلب هل سيتفكك إلى غازي كلور

الهدروجين HCl ونشادر NH_3 في الشروط العادية من الحرارة والضغط؟ فضلاً عن ذلك إذا كان لدينا التفاعل العام التالي:

$$A + B \longrightarrow C + D$$

فهل سيحدث هذا التفاعل تلقائيا باتجاه السهم أي بالاتجاه المباشر أم الاتجاه العكسي؟ ولدراسة هذا الموضوع ثمة عاملين أساسيين محددين لاتجاه التحول، تغير الانتالية ΔH ، وتغير الانتروبية ΔS المرافقة للتفاعل أو التحول الفيزيائي.

فالجملة دائماً **تميل إلى الوضع التي يكون فيه طاقتها أصغرية**، أي تكون ناشرة للحرارة (ΔH سالبة)، ومن جهة أخرى تميل الجملة أيضا باتجاه **التحول الذي يؤدي إلى زيادة العشوائية** (ΔS سالبة) كما بيّنا سابقا. ففي الحالة التي يحصل فيها ذلك أي تنقص الانتالية وتزداد الانتروبية، يمكن معرفة اتجاه التحول بسهولة.

لقد بين **العالم جبس** من خلال دراسته لهذا الموضوع الهام أن تلقائية التفاعلات تتوقف على متغير ترموديناميكي يجمع بين الانتالية والانتروبية، سمي بطاقة جبس الحرة ويعبر عنه رياضيا بالعلاقة التالية فيما إذا حصل التحول في درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

والتابع الجديد G هو تابع لا يتعلق بالطريق الذي تسلكه الجملة وإنما بالحالة الابتدائية والنهائية للجملة. أي:

$$\Delta G = G_{fin} - G_{int}$$

ولكي يكون تفاعل ما تلقائياً **يجب أن تكون قيمة G_{fin} أصغر من قيمة G_{int} أي أن قيمة ΔG سالبة**. واعتماداً على علاقة جبس يمكن التنبؤ بحدوث تفاعل ما تلقائياً أم لا، حسب الحالات الثلاث التالية:

1 - إذا كان التفاعل مصحوباً بانخفاض في الانتالية (ΔH سالبة أي ناشر للحرارة) وزيادة في الانتروبية (ΔS موجبة) تكون ΔG سالبة، ويكون التفاعل تلقائياً بغض النظر عن درجة الحرارة.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

2 - إذا كان التفاعل مصحوبا ً بزيادة في الانتالبية (ΔH موجبة أي ماص للحرارة) ونقصان في الانتروبية (ΔS سالبة) تكون ΔG موجبة، فيكون التفاعل غير تلقائي مهما كانت درجة حرارة التفاعل.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$$

3 – اذا كان لـ ΔH و ΔS الإشارة نفسها أي موجبة أو سالبة، فعندها تلعب درجة حرارة التفاعل دوراً كبيراً وأساسيا في تعيين جهة التفاعل، فاذا كان كلاهما موجب فلا يحصل التحول تلقائيا إلا فوق درجة حرارة معينة بحيث تصبح ΔG سالبة.

4 - إذا كانت قيمة $\Delta G = 0$ فإن هذا يعني أن التفاعل ليس لديه القابلية أن يحدث سواء في الاتجاه المباشر أو الاتجاه العكسي، أي أن التفاعل في حالة توازن.

الطاقة الحرة العيارية:

عندما تحسب قيمة ΔG في الدرجة 25 ^oC وتحت الضغط الجوي النظامي نحصل على ما يسمى بالطاقة الحرة العيارية ΔG^o . وعملياً يمكن تعيينها تجريبياً كما يمكن تعيينها حسابياً من ΔH^o و ΔS^o .

مثال: تبين من تفاعل تفكك حمض النمل وفق التفاعل التالي:

$$HCOOH_{(L)} \longrightarrow CO_{(g)} + H_2O_{(L)}$$

إن قيمة ΔH للتفاعل تساوي (15.79 kJ) والتغير في الانتروبية ΔS تساوي (232.63 J/K^o). احسب قيمة التغير في الطاقة الحرة ΔG عند الدرجة 25 ^oC . وهل يحدث التفاعل تلقائياً أم لا ؟

الحل: نكتب علاقة الطاقة الحرة: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$G = (15.79 \times 10^3) - (298 \times 232.63) = 53533.74 \quad J/mol$$

$$G = -53.53 \quad kJ/mol$$

وبما أن التغير في الطاقة الحرة سالب فهذا يعني أن التفاعل يجري تلقائياً.

مثال: إذا كانت قيمة التغير في الانتالبية $(\Delta H^o = 68.95\ kJ)$، وقيمة التغير في الانتروبية $\Delta S = 114.2\ J/K^o$ للتفاعل التالي:

$$C_2H_5OH_{(g)} \longrightarrow CH_3CHO_{(g)} + H_{2\ (g)}$$

احسب قيمة الطاقة الحرة العيارية ΔG^o ، وهل سيحدث التفاعل تلقائياً؟

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

$$\Delta G^o = (68.95 \times 10^3) - (298 \times 114.2) = +34918.4\ J/mol$$

$$\Delta G^o = +34.918\ KJ/mol$$

وبالتالي فان التفاعل غير تلقائي عند الدرجة 25 °C لأن قيمة التغير في الطاقة الحرة موجبة.