

الفصل الخامس

العوامل المؤثرة علي حرارة التفاعل

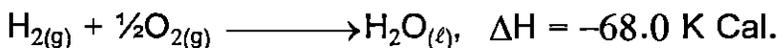
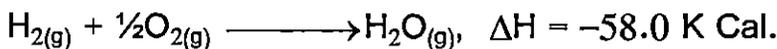
مقدمة

يعتمد التغير الحرارى المصاحب للتفاعل الكيميائى، على عدة عوامل، منها:
نوع التفاعل، والظروف التى يتم عندها التفاعل، وكمية المواد المتفاعلة، والسعة الحرارية، ودرجة الحرارة، وغيرها.

أثر الحالة الفيزيائية لكل من المواد المتفاعلة والناجمة علي حرارة التفاعل
لقد وجد أن الحالة الفيزيائية للمادة سواء كانت متفاعلة أو ناتجة، لها تأثير
كبير على التغير الحرارى الحادث والمصاحب للتفاعل.

ويمكن توضيح ذلك، بالمثال التالى:

عند تفاعل غاز الأوكسجين وغاز الهيدروجين لتكوين الماء فى الحالة السائلة،
تتصاعد كمية من الحرارة أكبر من تلك المنطلقة عند تكوين الماء فى الحالة
الغازية، كما يتضح من المعادلات التالية:



حيث استهلك الفرق بينهما (10 KCal) فى تحويل الماء المتكون من حالته
السائلة إلى الحالة الغازية.

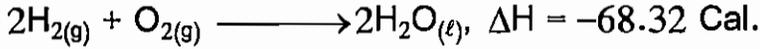
كذلك، تختلف حرارة احتراق الكبريت المعينى عن حرارة احتراق الكبريت
المنشورى، والفرق بينهما عبارة عن حرارة تحويل الكبريت المعينى إلى المنشورى،
أو العكس.

أثر كمية المواد المتفاعلة على حرارة التفاعل

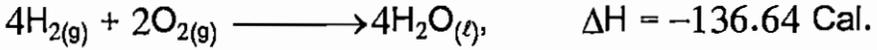
تتناسب حرارة التفاعل (الممتصة أو المنبعثة) تناسباً طردياً مع كميات المواد المتفاعلة؛ فكلما زادت أو تضاعفت كميات المواد المتفاعلة، زادت أو تضاعفت كميات الحرارة الممتصة أو المنطلقة من التفاعل.

ويمكن توضيح ذلك، بالمثال التالي:

عند احتراق (2) مول من الهيدروجين، فإنه تنطلق كمية حرارة قدرها (68.32 Cal)، طبقاً للمعادلة:



أما عند احتراق (4) مول من الهيدروجين (ضعف الكمية السابقة)، فإنه تنطلق كمية حرارة قدرها (136.64 Cal)، طبقاً للمعادلة:



أى إن كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق (4) مول من الهيدروجين تكون ضعف كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق (2) مول من الهيدروجين. وهذا، يؤكد أن حرارة التفاعل تتوقف على كميات المواد المتفاعلة.

أثر الظروف التي يحدث عندها التفاعل على حرارة التفاعل

يقصد هنا بالظروف، ما إذا كان التفاعل يحدث ويتم عند حجم ثابت أو ضغط ثابت. وهذا العامل له أهمية كبيرة في حالة التفاعلات التي تشمل على غازات. ففي التجارب العملية التي تجرى تحت ضغط ثابت، قد يكون التفاعل فى إناء مفتوح معرض للضغط الجوى (وهو ضغط ثابت)، أو يحدث التفاعل فى إناء يبقى عليه الضغط الخارجى ثابتاً. وفى حالة مثل هذه التفاعلات، وبالإضافة إلى التغير فى الطاقة الداخلية لمحتويات النظام، فإنه يحدث أيضاً شغل نتيجة تمدد النظام أو انكماشه.

وبالتالى، فإن التغير الحرارى لتفاعل يتم عند ضغط يعزى للفرق فى المحتوى الحرارى (ΔH) بين نواتج التفاعل والمواد المتفاعلة. بينما يعزى التغير الحرارى لتفاعل يتم عند حجم ثابت إلى الفرق بين مجموع الطاقات الداخلية لنواتج التفاعل ومجموع الطاقات الداخلية للمواد المتفاعلة.

ومما سبق، فإن حرارة التفاعل عند ضغط ثابت (q_p)، تعطى بالعلاقة:

$$q_p = \Delta H = H_2 - H_1$$

كذلك، فإن حرارة التفاعل عند حجم ثابت (q_v)، تعطى بالعلاقة:

$$q_v = \Delta E = E_2 - E_1$$

والعلاقة بين حرارتي التفاعل عند حجم ثابت وضغط ثابت، تحددها المعادلة:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

وبالنسبة للتفاعلات التى تشتمل على مواد صلبة أو سائلة فقط، فإن التغير فى الحجم الذى يصاحب تلك التفاعلات، يكون عادة بسيطا جدا لدرجة أنه يمكن إهماله؛ أى إن: $\Delta V = 0$ (ما لم يكن الضغط كبيرا جدا). وحينئذ فإن: $P\Delta V = 0$ ، وعليه لا يكون هناك شغل مبذول، وتؤول المعادلة السابقة إلى:

$$\Delta H = \Delta E$$

أما بالنسبة للتفاعلات التى تشتمل على غازات، فإنه فى هذه الحالة يكون التغير فى الحجم كبيرا ولا يمكن إهماله. ويمكن حينئذ حساب المقدار ($\Delta H - \Delta E$)، بفرض أن الغاز مثالى، حيث يمكن استخدام العلاقة:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

حيث إن " Δn " تمثل التغير فى أعداد الجزيئات؛ فهى تساوى الفرق بين أعداد جزيئات المواد الناتجة (فى الحالة الغازية)، وأعداد جزيئات المواد المتفاعلة (فى الحالة الغازية).

$$\begin{aligned} \Delta E < \Delta H & : \Delta n = \text{موجبة، فإن} : n_2 > n_1 \\ \Delta E > \Delta H & : \Delta n = \text{موجبة، فإن} : n_2 < n_1 \\ \Delta E = \Delta H & : \Delta n = \text{موجبة، فإن} : n_2 = n_1 \end{aligned}$$

أثر الحرارة النوعية أو السعة الحرارية للمواد على حرارة التفاعل

بالنسبة للتفاعلات التي يصاحبها امتصاص حرارة، على سبيل المثال، فلا يقتصر دور الحرارة الممتصة على إحداث التغيرات الفيزيائية والكيميائية فقط، بل تشارك في رفع درجات الحرارة أيضا.

وكما ذكرنا سابقا، فإن الحرارة النوعية لمادة، تعرف بأنها: "كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة". وحيث إن الحسابات الكيميائية تجرى غالبا على أساس الأوزان الجزيئية الجرامية، فمن الملائم استعمال "السعة الحرارية الجزيئية"؛ التي تعرف بأنها: "كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جزئ جرامى واحد من المادة درجة مئوية واحدة عند درجة الحرارة المعطاة". ووحدة السعة الحرارية هي (سعر/جزئ جرامى.درجة- Cal/mol.°K).

ويمكن التعبير عن السعة الحرارية، كما يلي:

$$C = q/dT$$

ويمكن تعيين السعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت أو ضغط ثابت. ويعبر

عن السعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت (C_v) رياضيا كما يلي:

$$C_v = q_v/dT = \Delta E / dT$$

أما السعة الحرارية الجزيئية عند ضغط ثابت (C_p) فيعبر عنها:

$$C_p = q_p/dT = \Delta H / dT$$

ولاتحوى السعة الحرارية عند الحجم الثابت " C_v " إلا الحرارة الممتصة فى زيادة الطاقة الداخلية. أما السعة الحرارية عند الضغط الثابت (C_p)، فهى أكبر من

(C_v)؛ لأنها تحوى بالإضافة إلى هذه الحرارة مقدار الشغل المبذول فى التمدد. وبالتالي، فإن السعة الحرارية عند ضغط ثابت (C_p) أكبر منها عند الحجم الثابت (C_v)، بمقدار كمية الشغل المبذول فى التمدد، عندما ترتفع درجة الحرارة بمقدار درجة مئوية واحدة. وبعبارة أخرى، فإنه عند الضغط الثابت، فإنه يلزم لرفع درجة حرارة كتلة معينة من المادة، كمية من الحرارة أكبر من تلك التى تلزم عند الحجم الثابت.

والعلاقة التى تربط بينهما، فى حالة الغاز المثالى، هى:

$$C_p - C_v = R$$

أى إن السعة الحرارية لمول واحد من غاز مثالى عند ضغط ثابت تكون أكبر منها عند حجم ثابت، بمقدار (R)؛ وهو الثابت العام للغازات؛ أى بمقدار: (1.987 Cal).

وعلاوة على ذلك، فإن الشغل "W" الذى يبذله مول واحد من غاز، عندما يتمدد من الحجم (V_1) إلى الحجم (V_2)، عندما تتغير الحرارة من (T_1) إلى (T_2)، يتحدد من العلاقة:

$$W = P\Delta V = P(V_2 - V_1)$$

أو

$$W = R\Delta T = R(T_2 - T_1)$$

وعند رفع درجة الحرارة بمقدار درجة مئوية واحدة، فإن:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 1$$

وبذلك، فإن:

$$W = R = 1.987 \text{ Cal.} \quad \therefore$$

وبمعلومية أن (C_v) للغازات الأحادية الذرية تساوى 2.98، وحيث إن (C_p) و (C_v) تربطهما العلاقة:

$$C_p = C_v + R$$

$$C_p = 2.980 + 1.987$$

$$C_p = 4.967$$

وحيث إن:

$$C_p/C_v = \gamma$$

$$\therefore \gamma = C_p/C_v$$

$$\gamma = 4.967/2.980$$

$$\gamma = 1.67$$

ولقد وجد عمليا أنه بالنسبة للغازات الأحادية الذرية (الغازات الخاملة)، أن:

$$\gamma = 1.67$$

أثر درجة الحرارة على حرارة التفاعل (معادلة كيرشوف)

لدراسة تأثير درجة الحرارة على حرارة تفاعل ما، فإنه يمكن إجراء تفاعل، تتحول فيه المواد المتفاعلة عند درجة حرارة (T_2) في الحالة: $A \rightarrow B$ ، بإحدى طريقتين:

الطريق الأول: Path I

تسخن المواد المتفاعلة من درجة الحرارة T_1 ، إلى T_2 ، ثم تخلط المواد المتفاعلة عند درجة الحرارة؛ لتتفاعل وتعطى نواتج عند هذه الدرجة T_2 .
وحيث، فإن قيمة التغير في المحتوى الحرارى (ΔH)، فى اتجاه الطريق الأول، تساوى كمية الحرارة التى اكتسبتها المواد المتفاعلة، بالإضافة إلى التغير فى المحتوى الحرارى (ΔH_2)؛ نتيجة تفاعل تلك المواد مع بعضها.

وبالتالى، فإن:

$$\Delta H (\text{Path I}) = C_{p(\text{reactants})} (T_2 - T_1) + \Delta H_2$$

الطريق الثانى: Path II

يسمح للمواد المتفاعلة بأن تتفاعل، وهى عند درجة الحرارة T_1 ، فيحدث تغير حرارى قدره " ΔH ". ثم بعد ذلك تسخن المواد الناتجة من التفاعل من درجة الحرارة (T_1) إلى (T_2) ، فتكتسب المواد الناتجة كمية من الحرارة قدرها:

$$C_{p(\text{products})}(T_2 - T_1)$$

وبالتالى، يكون التغير الكلى فى المحتوى الحرارى (الإنتالپى) الحادث بهذا الطريق، هو:

$$\Delta H (\text{Path II}) = \Delta H_1 + C_{p(\text{products})} (T_2 - T_1)$$

وطبقا لقانون بقاء الطاقة، وكذلك قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت، فلا بد أن تكون قيمتا " ΔH " الناتجة عن الطريقتين متساوية؛ حيث أن المواد الأولية والنهائية هى نفسها فى كلا الطريقتين. أى إن:

$$\Delta H (\text{Path I}) = \Delta H (\text{Path II})$$

$$C_{p(\text{reactants})} (T_2 - T_1) + \Delta H_2 = \Delta H_1 + C_{p(\text{products})} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + [C_{p(\text{products})} - C_{p(\text{reactants})}] (T_2 - T_1) \quad \therefore$$

وتعرف المعادلة السابقة بـ "معادلة كيرشوف".

حيث إن: ΔH_1 و ΔH_2 ، هما حرارة التفاعل أو التغير فى المحتوى الحرارى عند درجتى T_1 و T_2 ، على الترتيب.

$C_{p(\text{prod.})}$: هى السعة الحرارية للمواد الناتجة

$C_{p(\text{react.})}$: هى السعة الحرارية للمواد المتفاعلة

ويمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية:

$$= \Delta C_p \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{T_2 - T_1}$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \Delta H_2 - \Delta H_1 \quad \therefore$$

ويمكن وضع المعادلة السابقة على الصورة التالية:

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

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

وعند حجم ثابت، نجد أن:

$$= \Delta C_v \left[\frac{\partial(\Delta E)}{\partial T} \right]_v$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT \quad \int_{\Delta E_1}^{\Delta E_2} d(\Delta E)$$