

الفصل السادس

قوانين الكيمياء الحرارية

مقدمة

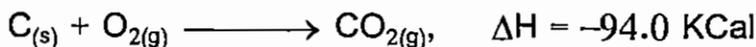
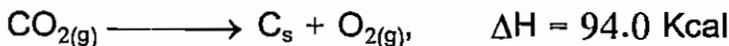
هناك مجموعة من القوانين المختلفة التي تعتبر أساسا مهما عند دراسة الكيمياء الحرارية. ومن أهم هذه القوانين، قانون لافوازييه - لابلاس، وقانون هيس للحصول الحراري الثابت.

وسوف نتناول دراسة هذين القانونين بشيء من التفصيل في السطور التالية:

قانون لافوازييه - لابلاس La Voisier-La Place Law

ينص القانون على أن: "كمية الحرارة اللازمة لتفكك مركب معين إلى عناصره الأولية المكونة له تساوى عدديا كمية الحرارة المنطلقة عند تكوين ذلك المركب من عناصره الأولية".

مثال ذلك: كمية الحرارة المنطلقة عند تكون غاز ثاني أكسيد الكربون من عناصره الأولية تساوى عدديا كمية الحرارة الممتصة اللازمة لتفكك غاز ثاني أكسيد الكربون إلى عناصره الأولية مرة أخرى.



قانون هيس للحصول الحراري الثابت Hess's Law of Constant Heat Sum

من الثابت، أن التغيرات الحرارية في التفاعلات الكيميائية تكافئ الفرق في الطاقات الداخلية (ΔE) أو المحتويات الحرارية (ΔH) للنواتج والمتفاعلات، معتمدا على ما إذا كان التفاعل يدرس عند حجم ثابت أو ضغط ثابت.

وحيث إن كلا من ΔE و ΔH تعتبر دوال في حالة النظام، فإن الحرارة المنطلقة أو الممتصة للتفاعل لا تعتمد على المسار الذي يسرى فيه التفاعل، وإنما تعتمد فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام. وهذا المفهوم يعرف بـ "قانون هيس".

وتعتمد العديد من الحسابات الكيميائية على قانون وضعه العالم الألماني هس (Hess) عام 1840. وهذا القانون يؤكد على أن قيمة حرارة التفاعل (التغير في المحتوى الحراري، أو التغير في الإنثالبي القياسي لتكوين مركب)؛ أي تفاعل كيميائي تحت ضغط ثابت يساوي كمية ثابتة سواء تم التفاعل في خطوة واحدة أو عدة خطوات. وهذا يعني أن حرارة التفاعل تعتمد فقط على خواص المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل، أي على الحالتين الابتدائية والنهائية للتفاعل ولا تتأثر بالطريق الذي يسلكه التفاعل.

وتتضح أهمية هذا القانون في إمكانية حساب حرارة التفاعل وذلك أيضا للتفاعلات التي لا يمكن قياسها بطرق تجريبية بسبب حدوثها ببطء شديد بحيث تتعذر دراستها أو أن تحدث تفاعلات جانبية تنتج موادا غير مرغوب فيها بجانب المواد المطلوبة. ويمكن صياغة هذه الحقيقة، على النحو التالي:

"التغير في الإنثالبي ΔH الحادث أثناء إحدى العمليات التامة هو مجموع تغيرات

الإنثالبي لجميع الخطوات المتتالية للعملية"

ونسنتج من هذا القانون أن إنثالبي التفاعل لا يتغير بتغير مسار التفاعل وإنما يعتمد فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للتفاعل .

ويمكن صياغة قانون هيس على النحو التالي: "عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة، فإن التغير في الإنثالبي (ΔH) لأي تفاعل كيميائي مقدار ثابت، سواء تم هذا التفاعل في خطوة واحدة أو مجموعة من الخطوات، بشرط أن تكون المواد المتفاعلة والناتجة هي نفسها في كل حالة".

و بصيغة أخرى

"إذا كان هناك تغيرا كيميائيا، يمكن أن يحدث بطريقتين أو أكثر، وفي خطوة واحدة أو أكثر، فإن التغير الحرارى (التغير فى الإنتالبي) يكون هو نفسه، بشرط أن تكون المواد الأولية والنهائية هى نفسها فى كل حالة".

الصيغة الرياضية

يسهل لنا قانون هيس حساب تغير الإنتالبي (ΔH) خلال التفاعل فى حالة عدم إمكانية قياسها عمليا مباشرة. ونقوم بحسابها بعدة عمليات حسابية بسيطة مع استخدام معادلة التفاعل المعنية، ونستخدم أيضا بعض القيم للإنتالبي المعروفة والتي عينت من قبل .

وبناء على ما سبق، يمكن تجزئة تفاعل تام، مثل احتراق الجرافيت (كربون) للحصول على ثاني أكسيد الكربون. ويقول قانون هيس أن التغير الإنتالبي الكلي للتفاعل يكون مساويا لتغيرات الإنتالبي لكل خطوة من خطوات التفاعل. أي أن ΔH لإحدى خطوات التفاعل يمكن حسابها عن طريق معرفة الفرق فى حرارة التكوين لمركب كيميائي (ناتج) وحرارة التكوين للمواد الداخلة فى التفاعل :

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reaction}} = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{products}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{reactants}}$$

حيث العلامة ° تعني القيم فى الظروف القياسية للمواد.

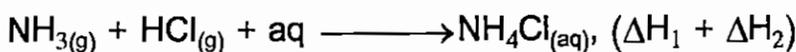
مفهوم قانون هيس لتحاصل الحراري الثابت

يمكن تحضير محلول كلوريد الأمونيوم $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$ ، من غاز النوشادر $\text{NH}_3(\text{g})$ وغاز كلوريد الهيدروجين $\text{HCl}(\text{g})$ ، بإحدى الطريقتين التاليتين:

الطريقة الأولى: تتم في خطوتين

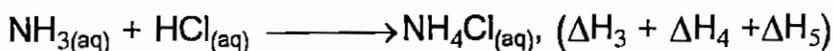
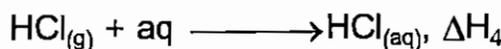
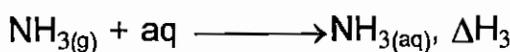


ويجمع المعادلتين، نحصل على:

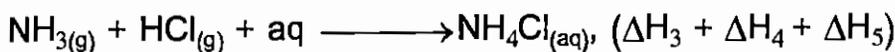


أى إن التغير الحرارى فى هذه الطريقة هو $(\Delta H_1 + \Delta H_2)$.

الطريقة الثانية (تتم فى ثلاث خطوات)



ويجمع المعادلات السابقة الثلاث، نحصل على:



أى إن التغير الحرارى فى هذه الطريقة هو $(\Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5)$. وحيث إن المواد المتفاعلة والنواتجة هى نفسها فى الطريقتين، وطبقا لقانون هيس للحاصل الحرارى الثابت، فإن:

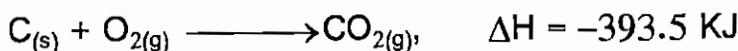
$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

مثال آخر:

يتم تحضير غاز ثانى أكسيد الكربون (CO_2) من عناصره، بإحدى الطريقتين

التاليتين:

الطريقة الأولى: تتم فى خطوة واحدة



الطريقة الثانية: تتم في خطوتين



وبجمع الخطوتين، نحصل على:



وكما هو واضح، فإن التغير الحرارى فى الطريقتين ثابت (-393.5 KJ)، مع الأخذ فى الاعتبار أن المواد الناتجة والمتفاعلة هى نفسها فى كل حالة؛ مما يعنى أن قانون "هيس" محقق فى هذه الحالة.

يمكننا قانون هس حساب التغير فى الإنتالبي (ΔH) لتفاعل حتى ولو لم يمكن تعيينه عمليا. وتتضمن الطريقة إجراء بعض الحسابات البسيطة على معادلة التفاعل مع استخدام القيم المعروفة عن للإنتالبيات القياسية للتكوين للمواد الداخلة والناتجة من التفاعل .

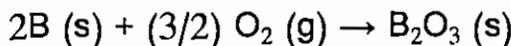
يمكن بجمع عدة معادلات كيميائية الحصول على محصلة للتفاعل. فإذا كان التغير فى الإنتالبي لكل معادلة معروفا فنحصل على حصيلة تغير الإنتالبي للتفاعل الكلى. فإذا كان التغير الكلى فى الإنتالبي سالبا الإشارة ($\Delta H_{net} < 0$) . يكون التفاعل تفاعل ناشر للحرارة. أما إذا كانت ΔH موجبة الإشارة يكون التفاعل تفاعل ماص للحرارة. وتلعب الإنتروپيا دورا هاما فى معرفة عما إذا كان التفاعل الكيمايى يسير تلقائيا إم لا، حيث أن بعض التفاعلات التى يكون التغير للإنتالبي موجبا الإشارة ورغم ذلك يسير التفاعل تلقائيا من نفسه .

ويقول قانون هس أن تغيرات الإنتالبي يمكن جمعها. أي أن ΔH لأحد التفاعلات يمكن حسابها كالفرق بين انتالبي قياسي للتكوين لنواتج التفاعل مطروحا منه انتالبي قياسي لتكوين المواد الداخلة فى التفاعل، طبقا للمعادلة:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reaction}} = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{products}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{reactants}}$$

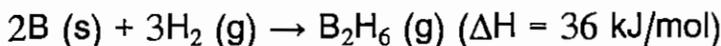
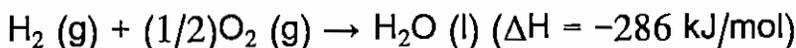
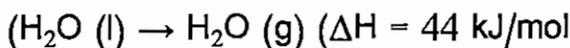
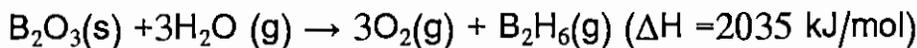
حيث العلامة ° تعني القيم في الظروف القياسية للمواد.

والآن نريد حساب ΔH_f للتفاعل :



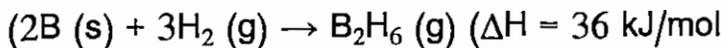
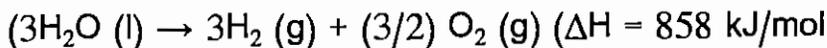
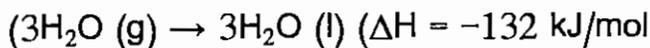
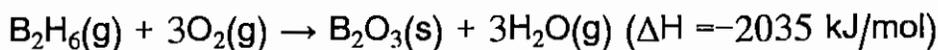
تقول المعادلة نريد إضافة بروم (Solid) إلى الأكسجين (gas) بالكميات الموجودة لنحصل على أكسيد البروم (solid) .

يمكن أن تكون تلك المعادلة الكيميائية حصيلة للتفاعلات التالية :

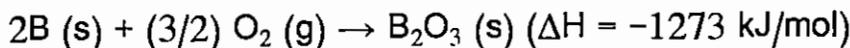


مع ملاحظة طور المواد، هل هي صلبة أم سائلة أم غازية (تحويلات طور المادة تقترن بإنتالبية تحول الطور).

نجري بعض عمليات الضرب ونعكس معادلات التفاعل (تتبعكس بالتالي إشارة تغير الإنتالبي) ، وينتج :



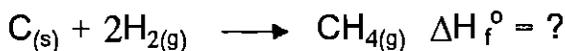
ونجمع الأربعة معادلات مع شطب المقادير المتماثلة على جهتي المعادلة، فينتج :



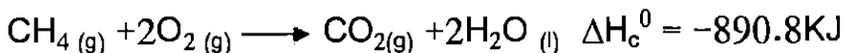
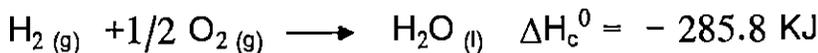
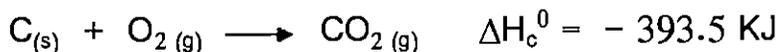
وتخبرنا تلك النتيجة أن تكوين أكسيد البروم من تفاعل البروم والأكسجين هو تفاعل ناشر للحرارة (أي من المفروض أن يسير تلقائياً)، وتنتشر منه حرارة قدرها 1273 كيلو جول /مول .

مثال:

احسب حرارة التفاعل التالي :

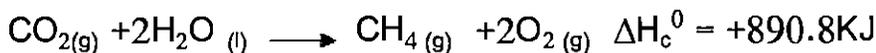
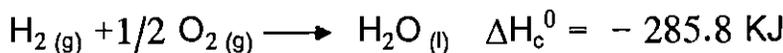
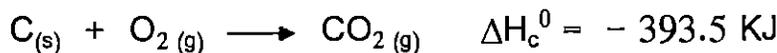


باستخدام المعادلات التالية :

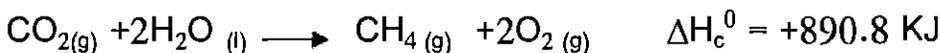
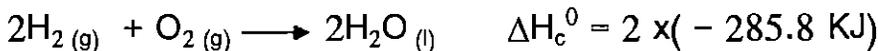
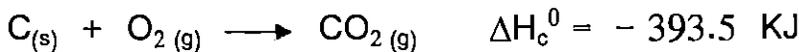


الحل:

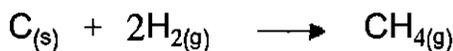
1- عكس المعادلة الثالثة وإشارة ΔH لأنها تخالف المعادلة الأصلية بينما المعادلتان الأوليتان تتفقان، كما يلي:



2- ضرب المعادلة الثانية بـ 2 وكذلك ΔH (حتى يتساوى عدد مولات H_2 مع المعادلة الأصلية)



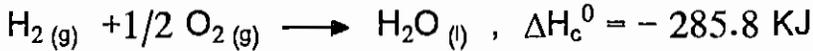
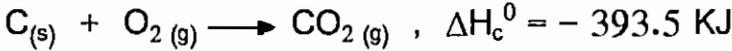
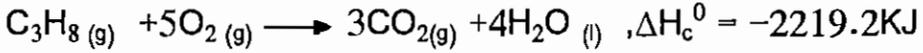
3- بجمع المعادلات:



$$\Delta H_f^\circ = (-393.5) + [2 \times (-285.8)] + (+890.8) = -74.3 \text{ kJ/mol}$$

مثال:

احسب حرارة تكوين غاز البروبان مستخدماً المعادلات التالية



الحل :

يمكن تمثيل معادلة تكوين غاز البروبان بالمعادلة التالية:



فإذا تمكنا من كتابة معادلة شبيهة بالمعادلة السابقة باستخدام المعادلات المعطاة،

فإن قيمة التغير الحراري المحسوب من تلك المعادلات لابد أن يساوي ΔH_f°

المجهولة. ولتحقيق ذلك، نتبع الخطوات التالية:

1- نعكس المعادلة الأولى

2- نضرب المعادلة الثانية بـ 3 والثانية بـ 4

3- نجمع المعادلات.

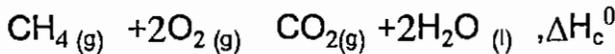
مثال:

احسب حرارة تفاعل احتراق غاز الميثان $\text{CH}_4(\text{g})$ لتكوين $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ،

علماً بأن حرارة التكوين للمركبات المتفاعلة والنااتجة هي كما يلي:

$$\text{CH}_4(\text{g}) = 74.9, \text{CO}_2(\text{g}) = -393.5, \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285.6$$

الحل :



$$\Delta H = \sum H_f(\text{prod.}) - \sum H_f(\text{react.})$$

$$\Delta H = [\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}] - [\text{CH}_4 + 2\text{O}_2]$$

$$\Delta H = [-393.5 + (2 \times -285.6)] - [74.9 - (2 \times 0)]$$

$$\Delta H = -890.2 \text{ kJ/mol}$$

مثال:

احسب حرارة احتراق 1mol من النيتروجين N_2 لتكوين NO_2 ، علماً بأن حرارة تكوين $\text{NO}_2 = +33.2 \text{ kJ/mol}$

الحل

يمكن كتابة المعادلة التي تمثل التفاعل الحادث، علي النحو التالي:



ويمكن حساب ΔH من المعادلة التالية:

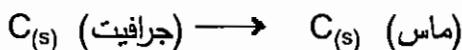
$$\Delta H = \sum H_{f(\text{prod.})} - \sum H_{f(\text{react.})}$$

$$\Delta H = 2\text{NO}_2 - [\text{N}_2 + 2\text{O}_2]$$

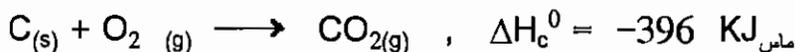
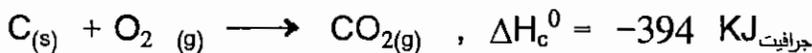
$$\Delta H = [2 \times (+33.6)] - [0 + (2 \times 0)] = +66.4 \text{ kJ/mol}$$

مثال:

احسب ΔH^0 لعملية تحويل الجرافيت إلى ماس في التفاعل التالي :



مستخدماً المعادلتين التاليتين :

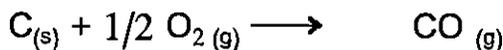


الحل

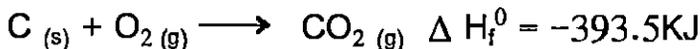
اعكس المعادلة الثانية ثم اجمع مع الأولى

مثال

احسب حرارة تكوين أول اكسيد الكربون CO



مستخدما المعادلتين التاليتين:



الحل

اعكس المعادلة الثانية ثم اجمع مع الأولى

مثال:

اكتب المعادلة الكيميائية الحرارية المعبرة عن احتراق غاز البيوتان C_4H_{10} ،

ثم احسب حرارة تكوين غاز البيوتان علماً بأن حرارة احتراقه -2877.6kJ/mol

وحارة التكوين (kJ/mol) $\text{CO}_2(g) = -393.5$, $\text{H}_2\text{O}(l) = -285.6$

الحل



حرارة التفاعل = حرارة الاحتراق

$$\Delta H = \sum H_f(\text{prod.}) - \sum H_f(\text{react.})$$

$$\Delta H = [4\text{CO}_{2(g)} + 5\text{H}_2\text{O}] - [\text{C}_4\text{H}_{10(g)} + 13/2 \text{O}_{2(g)}]$$

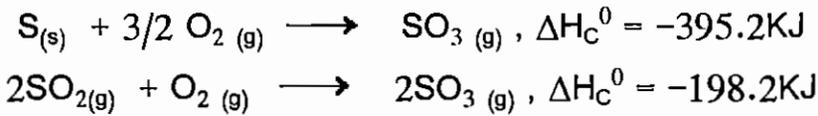
$$-2877.6 = [(4x-393.5)+(5x-285.8)] - [\Delta H_f^0 + (13/2 \times 0)]$$

$$\Delta H_f^0 = -125.4 \text{kJ/mol}$$

مثال:

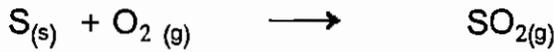
احسب حرارة تكوين ثاني أكسيد الكبريت SO_2 من عنصريه الكبريت والأكسجين

مستخدما المعادلة الكيميائية الموزونة والمعلومات التالية



الحل

معادلة تكوين ثاني أكسيد الكبريت



1- ا عكس المعادلة الثانية .

2- اضرب المعادلة الثانية بـ 1/2 أو اقسم على 2

3- اجمع المعادلتين (الجواب : -296.1 kJ)

علاقة قانون هيس بالإنتروبي والطاقة الحرة

يمكن صياغة قانون هس لكي يحتوي تغيرات الإنتروبيا وطاقة جيبس الحرة، التي تشكل أيضا دوال لحالة النظام. وتعتبر دورة بورويل الترموديناميكية مثلا على هذا التطبيق، حيث يستفيد من قياسات سهلة للتوازن الكيميائي ولجهود الأوكسدة-اختزال بغرض تعيين طاقة جيبس الحرة التي لا يمكن قياسها عمليا مباشرة. كذلك يربط القيم ΔG^0 من دورة بورويل بقيم تغير الإنثالبي ΔH^0 التي نحصل عليها من قانون هس، يمكننا تعيين تغير الإنتروبيا أيضا حسابيا .

بالنسبة إلى طاقة جيبس الحرة نحصل على :

$$\Delta G^0_{\text{reaction}} = \sum \Delta G^0_{\text{products}} - \sum \Delta G^0_{\text{reactants}}$$

ويختلف الوضع بالنسبة إلى الإنتروبيا حيث أن الإنتروبيا يمكن قياسها وتعيين

قيمتها المطلقة (انظر إنتروبيا مولية قياسية).

ونستخدم قيم الإنتروبيا المطلقة للمواد الداخلة والمواد الناتجة من التفاعل :

$$\Delta S^0_{\text{reaction}} = \sum \Delta S^0_{\text{products}} - \sum \Delta S^0_{\text{reactants}}$$