الباب السادس

الكيمياء الحرارية

البـــاب الســادس

الكيمياء الحرارية

حرارة التفاعل .

العوامل التى تؤثر على حرارة التفاعل .

حرارة التكوين .

حرارة الرحتراق .

حرارة النوبان .

حرارة التخفيف .

حرارة التعادل .

حرارة تكوين الأيونات .

حرارة التفاعل من المحتوى الحرارى للرابطة .

قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت .

قانون بقاء الطاقة .

الطاقة والشغل والتغير الحرارى .

أمثلة محلولة .

الأسئلة .

الكيمياء الحرارية :

تهتم الكيمياء الحرارية بدراسة التغيرات الحرارية التى تصاحب التفاعلات الكيميائية . والتفاعلات الكيميائية عادة إما أن تكون مصحوبة بإنطلاق كمية من الحرارة وتسمى فى هذه الحالة بالتفاعلات الطاردة للحرارة ، أو أن تكون مصحوبة بإمتصاص كمية من الحرارة وتسمى فى هذه الحالة بالتفاعلات الماصة للحرارة ومن المعروف أن كثيراً من التفاعلات الكيميائية تحدث عند ضغط ثابت ، وعلى ذلك يمكن معرفة التغيرات الحرارية بواسطة q_p حيث أن الحرارة الممتصة فى هذه الحالة تكون تحت ضغط ثابت وهذا أيضا يساوى الزيادة فى الانثالبى ΔH تحت نفس الظروف . وحرارة التفاعل يمكن القول بأنها الفرق فى الانثالبى للمواد الناتجة من التفاعل والمواد المتفاعلة عند ضغط ثابت كما يمكن تعريف حرارة التفاعل كما يلى:

حرارة التفاعل :

هى كمية الحرارة مقدرة بالسعرات التى تنطلق أو تمتص عندما يتم التفاعل بين العدد من الجزيئات الجرامية من المواد المتفاعلة الذى تبنيه معادلة التفاعل . ويرمز لتلك الحرارة بالرمز (ΔH) ، ويدل الرمز ($\Delta H+$) على أن التفاعل ماص للحرارة كما يدل الرمز ($\Delta H-$) على أن التفاعل طارد للحرارة كما فى المعادلة التالية :

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(L)} \qquad : \Delta H = -136.7 \text{ كيلو سعر}$$

تدل هذه المعادلة على أنه عند إتحاد جزئيين جرامين من غاز الهيدروجين مع جزىء جرامى من غاز الأكسجين لتكوين جزيئين جراميين من الماء السائل ينطلق ١٣٦٫٧ كيلو سعر .

أما المعادلة التالية :

$$N_2 + O_2 = 2NO \qquad : \Delta H = 43.2 \text{ كيلو سعر}$$

فهذه المعادلة تدل على أنه عند إتحاد جزئ جرامى من النيتروجين مع جزىء جرامى من الأكسجين لتكوين جزيئين جراميين من أكسيد النتريك يكون مصحوبا بإمتصاص ٢ر٤٣ كيلو سعر .

العوامل التى تؤثر على حرارة التفاعل :

١ - حدوث التفاعل تحت حجم ثابت أو ضغط ثابت :

نعلم أن حدوث التفاعل تحت حجم ثابت يعنى أنه لا يحدث شغل خارجى من الجو أو ضده وذلك لأننا لو أجرينا التفاعل بحيث يحدث عند عدة حجوم فهذا معناه أن يتمدد وينكمش حسب الحجم المراد . فلو تركنا النظام لكى يتمدد أثناء التفاعل فإنه يعمل عند ذلك شغلا ضد الجو الخارجى ، على حساب حرارة التفاعل وهذا يعنى أن تكون كمية الحرارة الناتجة أقل مما لو حدث التفاعل عن حجم ثابت ، والحالة الثانية لو تركنا النظام لكى ينكمش . فسوف يبذل كمية الشغل على النظام من الوسط المحيط ، وهذا يعنى أن تكون كمية الحرارة القياسية أكبر من تلك الناتجة لو حدث التفاعل عن حجم ثابت .

وهناك علاقة تربط بين ΔH و ΔE .

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

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

حيث ΔH هى حرارة التفاعل عند ضغط ثابت . و ΔE هى حرارة التفاعل عند حجم ثابت . و $P\Delta V$ الشغل المبذول بواسطة النظام .

وإذا كانت المواد المتفاعلة غازات ، فإما أن يحدث التفاعل تحت حجم ثابت كما سبق كما سبق شرحه وهذا يعنى أنه لا يبذل الغاز أى شغل خارجى ضد الضغط الجوى ، كما لا يبذل الضغط الخارجى أى شغل على الغاز ، أو أن يحدث التفاعل تحت ضغط ثابت وفى هذه الحالة

فإن حجم الغازات يتغير . ويتبع ذلك أن يبذل الغاز شغلا خارجيا ضد الضغط الخارجى ، وفى هذه الحالة تكون حرارة التفاعل مساوية لحرارة التفاعل تحت حجم ثابت مضافا إليه المكافىء لهذا الشغل الحرارى لهذا الشغل من حرارة التفاعل تحت حجم ثابت .

٢ - الحالة التى توجد عليها المواد الداخلة فى التفاعل والناتجة :

يتفاعل غاز الهيدروجين مع غاز الأكسجين لتكوين بخار الماء كما يلى :

$H_2 + 1/2O_2 = H_2O$; $\Delta H = -57.6$ كيلو سعر

أما إذا تكون الماء السائل فإن حرارة التفاعل تصبح (68.32 -) وينتج الفرق من الحرارة المنطلقة عند تكثف البخار إلى سائل . ولذلك يجب عند كتابة المعادلات الحرارية أن توضح الحالة التى توجد عليها المواد المتفاعلة أو الناتجة فيكتب مثلا :

P_4 (أصفر) $+ 5O_2 = 2P_2O_5$; $\Delta H = -720$ كيلو سعر

P_4 (أحمر) $+ 5O_2 = 2P_2O_5$; $\Delta H = -702.4$ كيلو سعر

ففى حالة الفسفور الأصفر تكون حرارة التفاعل 720 كيلو سعر . أما إذا استخدم الفسفور الأحمر فإن حرارة لتفاعل تصبح ٧٠٢ر٤ كيلو سعر ويرجع الفرق إلى أن بعض الحرارة قد استخدمت فى تحويل الفوسفور الأصفر إلى الفسفور الأحمر .

٣ - تأثير درجة الحرارة على حرارة التفاعل :

لتوضيح ذلك نفرض أن لدينا تفاعل بالصيغة العامة التالية

$$A \longrightarrow B$$

حيث A المواد الداخلية فى التفاعل . و B المواد الناتجة من التفاعل .

نجد أن حرارة التفاعل ΔH تحت ضغط ثابت تساوى الفرق بين H_A و H_B للحالة النهائية

والحالة الإبتدائية على الترتيب أى :

$$\Delta H = H_B = H_A$$

بتفاضل المعادلة السابقة بالنسبة لدرجة الحرارة عند ضغط ثابت ، فنحصل على :

$$\left(\frac{d(AH)}{dT}\right)_P = \left(\frac{dH_B}{dT}\right)_P - \left(\frac{dH_A}{dT}\right)_P$$

ومن المعلوم أن السعة الحرارية عند ضغط ثابت C_p هى :

$$\left(\frac{dH}{dT}\right) = C_p$$

$$\therefore \left(\frac{d(\Delta H)}{dT}\right)_p = C_{P_{(B)}} - C_{P_{(A)}} = \Delta C_P$$

حيث ΔCp هو الفرق فى السعة الحرارية عند ضغط ثابت بين الحالة النهائية والحالة الإبتدائية ، أو بمعنى آخر ، بين المواد الناتجة والمواد المتفاعلة وهذه المعادلة الأخيرة تسمى معادلة كيرشوف . وواضح أنها تعطى معدل تغير حرارة التفاعل مع تغير درجة الحرارة بواسطة السعة الحرارية للمواد الناتجة والمواد المتفاعلة فى تفاعل كيميائى . وبإجراء تكامل لمعادلة كيرشوف بين حدود درجتى الحرارة T_1, T_2 نجد أن :

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d(\Delta H) = \Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P \, dT$$

حيث ΔH_1 ، ΔH_2 حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت عند درجات الحرارة T_1, T_2 ولكى نحصل على تغير السعة الحرارية لكل من A, B وبالتالى ΔCp مع تغير درجة الحرارة . ولذلك نفرض أن ΔCp ثابتة ولا يعتمد على درجة الحرارة ، وذلك فى مدى محدود أى نحصل على :

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_P (T_2 - T_1)$$

حرارة التكوين :

حرارة التكوين لمركب ما هي كمية الحرارة التي تنطلق أو تمتص عند تكوين جزيء جرامي من المركب من عناصره ، فحرارة تكوين ثاني أكسيد الكبريت هي (٧٠٫٩٦٠ كيلو سعر) كما يلي :

$S + O_2 = SO_2$; $\Delta H = -70.960$ كيلو سعر

وحرارة تكوين ثاني كبريتيد الحديدوز هي (٢٤ كيلو سعر) كما يلي :

$Fe + S = FeS$; $\Delta H = 24$ كيلو سعر

وحرارة تكوين الاستيلين هي (٥٣٫١٤- كيلو سعر) كما يلي :

وتسمى المركبات التي تتكون من عناصرها مع إنطلاق الحرارة بالمركبات الطاردة للحرارة

$2C + 2H \rightarrow CH \equiv CH$; $\Delta H = -53.14$ كيلو سعر

مثل ثاني أكسيد الكبريت وثاني أكسيد الكربون والماء ، أما المركبات التي تتكون من عناصرها مع إمتصاص بعض الطاقة فتسمى مركبات ماصة للحرارة مثل أكسيد النتريك وثاني كبريتيد الكربون .

حرارة الإحتراق :

هي كمية الحرارة التي تنطلق عند احتراق جزيء جرامي من العنصر أو المركب احتراقا كاملا في جو من الأكسجين كما يلي :

$C + O_2 = CO_2$; $\Delta H = -94.05$ كيلو سعر

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$; $\Delta H = -212$ كيلو سعر

ولحرارة الاحتراق أهمية كبيرة عند مقارنة أنواع الوقود المختلفة أو المواد الغذائية التي

تستخدم فى توليد الحرارة فى الجسم مقدرة بالسعر - التى تنطلق عند احتراق جرام واحد من المادة احتراقا تاما . أى أن القيمة الحرارية لمركب ما هى إلا النسبة بين حرارة إحتراقه والوزن الجزيئى للمركب .

القيمة الحرارية = حرارة الاحتراق / الوزن الجزيئى .

فإذا كان لدينا مادة AB تحترق طبقا للمعادلة :

$$AB + O_2 = AO + BO \quad ; \quad \Delta H = -q \text{ (احتراق)}$$

$$q\text{(تكوين)} \qquad q_1 \qquad q_2$$

حيث (احتراق) q - = حرارة احتراق المادة AB .

(تكوين) q = حرارة تكوين المادة من عناصرها B, A

q_1, q_2 = حرارة احتراق هذه المادة بسيطة ومن المعادلة نجد أن :

أولا ، حرارة احتراق أى مركب كيميائى تساوى الفرق بين مجموع حرارة احتراق المواد البسيطة التى يتكون منها المركب ، ومجموع حرارة تكوين هذا المركب أى أن :

$$q \text{ (احتراق)} = (q_1 + q_2) - q \text{ (تكوين)}$$

$$q \text{ (تكوين)} = (q_1 + q_2) - q \text{ (احتراق)}$$

ثانيا ، حرارة تكوين أى مركب كيميائى تساوى الفرق بين مجموع حرارة احتراق المواد البسيطة التى يتكون منها المركب ومجموع حرارة احتراق نفس المركب .

حرارة الذوبان :

هى كمية الحرارة التى تنطلق أو تمتص عند إذابة جزىء جرامى من المذاب فى حجم كبير من المذيب بحيث أن تخفيف المحلول بعد ذلك لا ينتج عنه تغير فى كمية الحرارة . فمثلا عند

ذوبان كلوريد الصوديوم فى الماء وهو سائل قطبى نجد أن بين أيونات الصوديوم والكلور رباطة أيونية ويوجد بين جزيئات الماء قوتين هما : الأولى قوى فان درفال والثانية هى الرباط الهيدروجينى . وعلى ذلك ينشأ بين جزيئات الماء وأيونات الصوديوم والكلور رباط أيونى قطبى . وتتصارع جميع هذه القوى فيما بينها . فيتجه القطب السالب ناحية أيون الصوديوم ويتجه القطب الموجب لجزىء الماء ناحية أيون الكلور وينتج عن ذلك ما يسمى بعملية الأدردة .

ولقد تبين أن الرباط الأيونى القطبى أقوى بكثير من الرباط بين أيونات الصوديوم والكلور ، ونتيجة لذلك تضعف القوى التى تجذب الأيونات على سطح البللورة ، وتنفصل أيونات الصوديوم والكلور عن البللورة وتصبح متأدرة تماما وتتحرك داخل السائل ، ويساعد على ذلك حركة جزيئات المذيب الناشئة عن الحرارة . وبذلك تنتشر بللورات كلوريد الصوديوم إلى أيونات متأدرة موزعة بإنتظام مكونة محلول حقيقى .

وعلى وجه العموم فعملية الذوبان يتحكم فيها عاملان : عامل حركى ، وعامل نتيجة للتأثير الحرارى ، وينشأ العامل الأول عن ميل الجسيمات إلى أن تتوزع بإنتظام فى السائل ، وذلك بمساعدة حركة الجزيئات ، وانتشارها . أما العامل الآخر فهو عبارة عن المجموع الجبرى لعاملين آخرين وهما : طاقة الأدردة وهى عملية طاردة للحرارة دائما والطاقة اللازمة لتفكيك البللورات وهى عملية ماصة للحرارة .

وهناك فرق بين قيمة حرارة التفاعل عندما يتم بين المواد الجافة وقيمتها عندما يتم وهى في محلول . مثال ذلك تفاعل كبريتيد الهيدروجين مع اليود .

حرارة التخفيف :

هى كمية الحرارة التى تنطلق أو تمتص عند تخفيف محلول يحتوى على جزىء جرامى من المذاب . وقد دلت المشاهدات على أن ذوبان معظم الأملاح يكون مصحوبا بإمتصاص بعض

الحرارة كما أن ذوبان الكثير من المواد المتميعة يكون مصحوبا بإنطلاق بعض الحرارة وهذا يرجع إلى إتحاد الماء بهذه المواد إتحادا كيميائيا ، وتكتب عادة المعادلة الدالة على تفاعل المواد وهى على صورة محلول مخفف كما يأتى :

$$CuSO_{4(aq)} + Zn = Cu + ZnSO_{4(aq)} \qquad \Delta H = -50.13 \text{ كيلو سعر}$$

حرارة التعادل :

هى كمية الحرارة التى تنطلق عند معادلة مكافىء جرامى من القاعدة . ويلاحظ أن حرارة التعادل مقدار ثابت يساوى ١٣ر٧ سعر فى حالة الأحماض والقواعد القوية وذلك لأن التعادل فى هذه الحالة يتضمن إتحاد أيونات الهيدروجين بأيونات الهيدروكسيل لتكوين الماء كما يتضح من المعادلة :

$$Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O \quad ; \quad \Delta H = -13.7 \text{ كيلو سعر}$$

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O \quad ; \quad \Delta H = -13.7 \text{ أى أن : كيلو سعر}$$

فمثلا يمكن التعبير عن تعادل هيدروكسيد الأمونيوم مع حمض الهيدروكلوريك كما يلى :

$$NH_4OH \rightarrow NH_4^+ + OH^- + Q \text{ سعر}$$

$$OH^- + H^+ + Cl^- \rightarrow Cl^- + H_2O + 13.7 \text{ سعر}$$

$$NH_2OH + Cl^- \rightarrow NH_4^+ + Cl^- + H_2O + (Q + 13.7) \text{ سعر}$$

ولكن وجد أن حرارة التعادل المقاسة عمليا تساوى ١٢ر٣ سعرا .

$$\therefore Q + 13.7 = 12.2$$

$$Q = -13.7 + 12.2 = 1.4 \text{ سعرا}$$

وبذلك فإن حرارة فى تفكك هيدروكسيد الأمونيوم إلى أيونات تساوى (1.4- سعر) .

أما إذا كان الحمض أو القاعدة ضعيفا فإن حرارة التفاعل قد تكون أكثر أو أقل من 13.7 سعر ، وذلك لأنه يدخل فى إعتبار حرارة التعادل أيضًا ما يعرف بحرارة التفكك ، وحرارة التأين وغيرها من الظواهر مثل حرارة تجمع الجزيئات الناتجة وغيرها .

وعند خلط محاليل إليكترونية مخففة تتفاعل مع بعضها تفاعلا عكسيا نجد أنه لا يوجد تأثير حرارى مخلوط ، فمثلا عند تفاعل المواد الآتية فى المحاليل :

$$LiCl + KBr \rightleftharpoons LiBr + KCl$$

نلاحظ عدم إنبعاث أو إمتصاص حرارة ، والسبب فى ذلك أنه لم يحدث أى تغيير بالنسبة للأيونات ، أى أنها تبقى كما هى على هيئة أيونات Li^+, Br^-, Cl^-, K^+ كما لو كانت أيونات حرة متأدردة قبل وبعد خلط محاليلها مع بعض ولكن عندما تتفاعل المحاليل الإلكتيرونية مع بعضها ويتكون راسب هذا الراسب هو كلوريد الفضة فإنه فى هذه الحالة يلاحظ التأثير الحرارى والذى يسمى حرارة الترسيب كما يلى :

$$AgNO_3 + KCl \rightarrow AgCl _ KNO_3$$

حرارة تكوين الأيونات :

الحرارة القياسية لتكوين إلكتروليت فى الماء ، هى عبارة عن مجموع حرارة تكوين الأيونات كل على حده ويمكن استخدام هذه الكميات من الحرارة فى حساب التغيرات الحرارية بالنسبة لتفاعلات أخرى تشترك فيها الأيونات وفى المعادلة الآتية :

1) $OH^- + H^+ = H_2O \qquad \Delta H = -13.36$ سعر

نرى أن الحرارة القياسية لتكوين واحد مول من الماء من أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل عند ٢٥°م . تشمل على تصاعد كمية من الحرارة قدرها ١٣٫٣٦٠ سعر .

وبالعكس فإنه يجب إمداد واحد مول من الماء بهذه الكمية من الحرارة لكى يتفكك إلى هذه الأيونات .

2) $H_2O = OH^- + H^+$; $\Delta H = + 13.36$ سعر

ومن ناحية أخرى ، فإن الحرارة القياسية لتكوين واحد مول من الماء من غاز الهيدروجين والأكسجين هى :

3) $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$; $\Delta H = - 68.32$ سعر

وبطرح المعادلة (٢) - (٣) نحصل على الحرارة القياسية لتكوين أيونات الهيدروجين ، والأكسجين .

$H_2 + 1/2O_2 = H^+ + OH^-$; $\Delta H = - 54.96$ سعر

وقد اتفق على أن حرارة تكوين أيونات (H^+) ذات الفاعلية المساوية للوحدة فى المحاليل المائية وعند درجة حرارة ٢٥ تساوى الصفر كما يلى :

$1/2H_2 = H^+$; $\Delta H = 0.0$ سعر

وينتج من هذا الإفتراض أنه يمكن تقدير حرارة تكوين أيونات الهيدروكسيل مباشرة .

$1/2H_2 + 1/2O_2 = OH^-$; $\Delta H = - 54.96$ سعر

وبالمثل ، فإنه يمكن حساب حرارة تكوين أيونات أخرى ، وبالنسبة للتفاعل التالى :

$Na + 1/2H_2 + 1/2O_2 = Na^+ + OH^-$; $\Delta H = - 5112.24$ سعر

نجد من معادلة تكوين أيون الهيدروكسيل أن :

$$-112.24 = \Delta H_{Na^+} + \Delta H_{OH^-} = \Delta H_{Na^+} - 54.96$$

$$\therefore \Delta H_{Na^+} = -57.28 \quad \text{سعر}$$

ويمكن بطرق أخرى مماثلة تقدير حرارة تكوين كثير من الأيونات الأخرى فى محاليل مائية.

حرارة التفاعل من المحتوى الحرارى للرابطة :

عند دراسة التفاعلات بين المواد الغازية التى تحتوى على نوع واحد من الروابط ولتكن الرابطة التساهمية وجد عدة افتراضات لدراسة علاقة حرارة التفاعل بالمحتوى الحرارى للرابطة وهى :

(أ) تكون جميع الروابط فى جزىء المركب المدروس من نوع واحد . ففى الميثان مثلا تكون الرابطة C - H متماثلة .

(ب) لا يعتمد المحتوى الحرارى للرابطة على المركب الذى يحتويها . وتؤدى هذه الطريقة إلى دراسة بسيطة ، ومقنعة للمحتوى الحرارى لكثير من التفاعلات الكيميائية ، كما يعتبر المحتوى الحرارى للروابط الموجودة فى المواد مثل H_2, N_2, Cl_2, O_2 ، هى عبارة عن تلك القيمة الناتجة عن تفكك جزيئاتها إلى ذرات ويمكن تقديرها بالطرق الحرارية .

ولكى يمكن تقدير طاقة الرابطة C - H فى الميثان وهو ناتج من تفاعل الهيدروجين مع الكربون ، فإنه يلزم تقدير كميات الحرارة التالية :

(أ) حرارة تفكك الهيدروجين إلى ذرات أى :

$$H_2 = 2H_{(\text{ذرة})} + \Delta H_1$$

(ب) حرارة تسامى الكربون إلى ذرات أى :

$$C = C_{(ذرة)} + \Delta H_2$$

(جـ) حرارة إتحاد ذرات الكربون مع ذرات الهيدروجين لتكوين الميثان :

$$C_{(ذرة)} + 4H_{(ذرة)} = CH_4 + \Delta H_3$$

والمجموع الجبرى لهذه الكميات :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

يعطى دلالة الحرارة اللازمة لتفك جزئ جرامى واحد من الميثان إلى ذرات فى الحالة الغازية ، وبقسمة القيمة الناتجة على C_4 نحصل على قيمة طاقة الرابطة C - H تقريبا .

ويمكن تكرار هذه الطريقة على أنواع أخرى من المركبات والتفاعلات لإيجاد قيم المحتوى الحرارى للرابطة وتدل الإشارة الموجبة للمحتوى الحرارى للرابطة على عملية تفكك الرابطة (إمتصاص حرارة) بينما تدل الإشارة السالبة على عملية تكوين الرابطة (حيث تنطلق حرارة).

قانون هيس للمحاصل الحرارى الثابت :

ينص هذا القانون على أن حرارة التفاعل ما هى إلا مقدار ثابت سواء تم هذا التفاعل على خطوة واحدة أو على عدة خطوات) .

ويمكن توضيح ذلك بتحضير ثانى أكسيد الكربون ، فيمكن أن يحضر بإتحاد الكربون مع الأكسجين مباشرة ، أو بتفاعل الكربون مع الأكسجين لتكوين أول أكسيد الكربون أولا : ثم إتحاد أول أكسيد الكربون بمقدار آخر من الأكسجين لتكوين ثانى أكسيد الكربون كما فى المعادلات الآتية :

1) $C + 1/2O_2 = CO$; $\Delta H = - 26.416$ كيلو سعر

2) $CO + 1/2O_2 = CO_2$; $\Delta H = - 67.636$ كيلو سعر

$C + O_2 = CO_2$; $\Delta H = - 94.052$ كيلو سعر

أو فى خطوة واحدة مثل :

$C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad \Delta H = -94.052$ كيلو سعر

مثال أخر لتوضيح هذا القانون وهو عملية تحضير محلول مخفف من كلوريد الأمونيوم من النشادر ولكوريد الهيدروجين بطريقتين .

الطريقة الأولى :

$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} = NH_4Cl_{(g)} + Q_1$ سعر

$NH_4Cl_{(g)} + aq_{(مائى)} = NH4Cl_{(مائى)} + Q_2$ سعر

$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} + aq_{(مائى)} = NH4Cl_{(مائى)} + Q_1 + Q_2$

الطريقة الثانية :

$NH_{3(g)} + aq_{(مائى)} = NH_{3(aq)} + Q_3$ سعر

$HCl_{(g)} + aq_{(مائى)} = HCl_{(aq)} + Q_4$ سعر

$HCl_{(aq)} + NH_{3(aq)} = NH_4Cl_{(aq)} + Q_5$ سعر

$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} + aq_{(مائى)} = NH_4Cl_{(aq)} + Q_4 + Q_4 + Q_5$

وقد وجد أن المجموع الجبرى للتأثير الحرارى فى الطريقة الأولى = التأثير الحرارى فى الطريقة الثانية . أى أن :

$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5$

قانون بقاء الطاقة :

من المعروف أن قانون بقاء المادة ينص «أنه فى أى تفاعل كيميائى لا يحدث تغير فى الكتلة» وبعد أن اكتشفت أنواع الطاقة المختلفة وجد أن أى نوع من الطاقة يمكن تحويله إلى كمية مكافئة تماما من أى نوع آخر من الطاقة فمرور تيار كهربى فى مقاومته يحول الطاقة الكهربية إلى طاقة حرارية ، كما أن الطاقة الكهربية يمكن تحويلها عن طريق موتور كهربائى إلى طاقة حركية .

وعلى ذلك فإنه : «عندما تختفى كمية معينة من الطاقة تظهر كمية مكافئة تماما من نوع آخر من الطاقة أى أن الطاقة لا تفنى ولا تستحدث» .

الطاقة والشغل والتغير الحرارى :

عند حدوث تغير فى وسط ما بين الحالة A إلى الحالة B وزاد بذلك محتوى طاقة هذا الوسط بمقدار ΔE . فلو كانت كمية الحرارة التى يمتصها الوسط هى Q ، والشغل المبذول من الوسط W فإنه بتطبيق القانون الأول للديناميكا الحرارية نجد أن :

$$\Delta E = Q - W$$

وإذا كان التغير تحت ضغط ثابت ، فإن الشغل المبذول يصبح :

$$W = P\Delta V$$

حيث ΔV هو التغير فى الحجم (التغير فى الحجم الغازى) ، P هو الضغط الواقع على الوسط المتغير ، ولو كان التغير عند الحجم ثابت فإن ΔV تصبح صفرا ، وعلى ذلك نجد أن :

$$\Delta E + Q_v$$

أى أن الزيادة فى محتوى طاقة الوسط المتغير يساوى الحرارة التى يمتصها الوسط ، وعند الضغط الثابت يمكن كتابة المعادلة التالية :

$$Q_p = \Delta E + W = \Delta E + P\Delta V$$
$$= (E_B - E_A) + P(V_B - V_A)$$
$$= (E_B + Pv_B) - (E_A + PV_A)$$

وحيث أن V, P خاصتان من خواص الحالة الموجودة عليها وسط التفاعل كالطاقة E ، فإن المقدار (E + PV) يصبح خاصية معتمدة على حالة الوسط فقط ، ولا يعتمد على ما كان عليه الوسط ، ويستعمل الرمز H بدلا من E + PV ويسمى المحتوى الحرارى وبذلك تصبح المعادلة :

$$Q_P = H_B - H_A = \Delta H$$

حيث ΔH هى الزيادة فى محتوى الحرارة نتيجة للتغير فى الوسط وعلى ذلك نجد أن

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

فلو كان التغير فى الجسم ناتجا عن تغير فى عدد جرام جزيئات من الغاز التام يساوى n Δ نجد أن:

$$P\Delta V = \Delta nRT$$

أى أن : $\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$

أمثـلة محلـولة

مثال (١) :

إحسب قيمة التغير الحرارى الناتج عند إطراق غاز الميثان طبقا للمعادلة :

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

إذا علمت أن حرارة تكوين كل من CO_2 وبخار الماء والميثان هى : 94 كيلو سعر / مول ؟ 57.8 كيلو سعر / مول ، 17.9 كيلو سعر / مول على التوالى .

الحـــل

نفرض أن هذا التفاعل يضم ثلاث تفاعلات وهى :

أ - تحلل الميثان إلى الكربون والهيدروجين كما يلى :

$$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C \quad (- 17.9 \text{ K. cal})$$

ب - تكوين ثانى أكسيد الكربون من الكربون والأكسجين كما يلى :

$$C + C_2 \rightarrow CO_2 \quad (+ 94 \text{ K. cal})$$

جـ - تكوين بخار الماء من غازى الأكسجين والهيدروجين كما يلى :

$$H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \quad (2 \times 57.8 \text{ K. cal})$$

بجمع المعادلات الثلاث نحصل على معادلة إحتراق الميثان وكذلك التغير الحرارى الكلى كما يلى :

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 191.7 \text{ cal}$$

مثال (٢) :

من المعادلة التالية :

$$C_{(s)} + 2N_2O_{(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2N_{2(g)} + 133 \text{ K. cal}$$

إحسب حرارة تكوين أكسيد النيتروز N_2O ، إذا علمت أن حرارة تكوين غازى CO_2 تساوى 94 كيلو سعر / مول .

الحل

يمكن تقسيم التفاعل إلى إثنين كما يلى :

أ – تحلل أكسيد النتروز إلى نيتروجين وأكسجين كما يلى :

$$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2 + X \text{ K. cal.}$$

ب – تكوين ثانى أكسيد الكربون من الكربون والأكسجين كما يلى :

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 + 94 \text{ K. cal.}$$

بجمع المعادلتين السابقتين نحصل على التغير الحرارى للتفاعل أى :

$$X = 39 \text{ K. cal}$$

من هذا يتضح أنه عند تحلل 2 جرام جزىء من أكسيد النتروز يتصاعد 39 كيلو سعر ، نفس هذه الكمية تمتص عند تكوين 2 مول من نفس المادة ، وعلى ذلك فإن حرارة تكويناكسيد النتروز = $\frac{-39}{2}$ تساوى 19.5 كيلو سعر / مول .

مثال (٣) :

إحسب كمية الحرارة الناتجة عند تحضير 300 جم من حمض الميتافوسفوريك من اندريد

حمض الفوسفوريك P_2O_5 ، إذا علمت أن حرارة تكوين كل من اندريد حمض الفوسفوريك وحمض الميتافوسفوريك والماء هى على التوالى 360 ، 221.15 ، 68.3 كيلو سعر .

الحـــل

تكوين معادلة التفاعل كما يلى :

$$P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\ HPO_3 + X\ K.\ cal.$$

ويمكن تقسيم هذا التفاعل إلى :

أ - تحلل أندريد حمض الفوسفوريك إلى الفوسفور والأكسجين :

$$P_2O_5 \rightarrow 2\ P + \frac{5}{2}\ O_2 - 360\ K.\ cal.$$

ب - تحلل الماء إلى الهيدروجين والأكسجين :

$$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}\ O_2 - 68.3\ K.\ cal.$$

جـ - تكوين حمض الميتاسفوريك :

$$2P + H_2 + 3O_2 \rightarrow 2HPO_3 + 2\ (221.15)\ K.\ cal$$

بجمع المعادلات السابقة نحصل على التغير الحرارى كما يلى :

$$X = 14\ K.\ cal$$

أى أن تكوين 2 مول من حمض الميتاسفوريك (120 جم) يصحبه إنطلاق 14 كيلو سعر .

وبالتالى فإن كمية الحرارة Y المصاحبة لتكوين 300 جم من الحمض تكون :

$$\frac{120}{300} = \frac{14}{Y}$$

$$\therefore\ Y = 35\ K.\ cal$$

مثال (٤) :

إحسب حرارة تكوين البروبان C_3H_8 عناصره باستخدام المعادلات الآتية :

1) $C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O + 52.9$ K. cal

2) $C + O_2 \rightarrow CO_2 + 97.6$ K. cal

3) $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O + 68.4$ K. cal

الحـــل

يمكن كتابة معادلة تكوين البروبان من عناصره كما يلى :

4) $3C + 4H_2 \rightarrow C_3H_8 + X$ ...

أى أنه لتكوين جزىء واحد يلزم 3 ذرات كربون ، 8 ذرات هيدروجين وعلى ذلك بضرب المعادلة (2) فى 3 والمعادلة (3) فى 4 وبجمع المعادلتين نحصل على :

5) $3C + 3O_2 \rightarrow 3CO_2 + 29.28$ K. cal

6) $4H_2 + 2O_2 \rightarrow 4H_2O + 27.36$ K. cal

بالجمع نحصل على :

7) $3C + 4H_2 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O + 56.64$ K. cal

بطرح المعادلة رقم (١) من المعادلة رقم (٧) نحصل على :

$3C + 4H_2 \rightarrow C_3H_8 + 37.4$ K. cal

أى أن حرارة تكوين البروبان = 37.4 كيلو سعر .

مثال (٥) :

إحسب حرارة تكوين الميثان CH_4 من عناصره إذا علمت أن حرارة إحتراق كل بين الميثان والهيدروجين والكربون تساوى 211.93 ، 136.42 ، 96.9 كيلو سعر على الترتيب .

الحـــل

يمكن كتابة معادلات إحتراق كل من الميثان والهيدروجين والكربون كما يلى :

1) $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 211.93$ K. cal

2) $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + 136.42$ K. cal

3) $C + O_2 \rightarrow CO_2 + 96.9$ K. cal

ويمكن كتابة معادلة تكوين الميثان من عناصره كما يلى :

$C + 2H_2 \rightarrow CH_4 + X$ K. cal

وبجمع المعادلة (2) مع (3) نحصل على :

5) $2H_2 + C + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 233.38$ K. cal

وبطرح المعادلة (1) من المعادلة (5) نحصل على :

$2H_2 + C - CH_4 = 21.45$ K. cal

ومنه نستنتج أن

$2H_2 + C \rightarrow CH_4 + 21.45$ K. cal

أى أن حرارة تكوين الميثان هى 21.45 كيلو سعر .

الأسئلة

١ – تكلم عن حرارة التفاعل والعوامل التى تؤثر على حرارة التفاعل ؟

٢ – إشرح مع الأمثلة معنى حرارة التكوين ؟

٣ – بين بالتفصيل معنى حرارة الرحتراق ؟

٤ – أكتب مذكرات وافية عن كل من :

أ – حرارة النوبان .

ب – حرارة التخفيف .

جـ – حرارة التعادل .

٥ – إشرح مع الأمثلة مفهوم حرارة تكوين الأيونات ؟

٦ – وضح بالتفصيل حرارة التفاعل من المحتوى الحرارى للرابطة ؟

٧ – أذكر مع الشرح بالأمثلة قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت ؟

٨ – أكتب مذكرات عن :

أ – الطاقة والشغل والتغير الحرارى .

ب – قانون بقاء الطاقة .