المحاضرة الثانية: **التفاعلات الكيميائية وطاقة الترموديناميك**

التفاعلات الكيميائية هي عمليات تترافق بتحولات مادية ويُعبر عن هذه التحولات بمعادلات كيميائية...

2-1 أنواع التفاعلات الكيميائية:

تقسم التفاعلات الكيميائية إلى:

2-1-1 تفاعلات مع انتقال بروتون: يقوم هذا النوع من التفاعل على تشكل البروتون كأصغر كاتيون، يمتلك البروتون بسبب صغر حجمه كثافة شحنة عالية تجعل البروتون من الناحية الكيميائية ذات نشاط عالٍ. لايتواجد البروتون بشكل حر بل يرتبط دائماً بدقائق أخرى، مثلاً:

$$H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$$

- **الحموض:**

تعتبر الحموض حسب ARRHENIUS مركبات كيميائية تتفكك في المحاليل المائية معطية أيونات حرة الحركة H^+ وباقي أيونات الحمض. مثلاً تفكك حمض HCl :

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

تلون الحموض الكواشف الحمضية (ملونات عضوية تعطي حسب قيمة pH ألوان مختلفة) وتشكل مع معظم المعادن أوكسيد المعدن وملح ماءات المعدن.

من أهم الحموض: حمض الكبريت H_2SO_4، حمض الآزوت HNO_3، حمض الفوسفور H_3PO_4، حمض الكربون H_2CO_3، وحمض الخل CH_3COOH.

- **الأسس:**

تعتبر الأسس حسب ARRHENIUS مركبات كيميائية تتفكك في المحاليل المائية معطية أيونات OH^- حرة الحركة وأيونات المعدن. مثلاً تفكك ماءات الصوديوم NaOH:

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

تسمى المحاليل المائية للأسس بالمحاليل القلوية، تلون الكواشف القلوية وتتفاعل مع الحموض مشكلة أملاحاً.

من أهم الأسس: ماءات البوتاسيوم KOH، ماءات الأمونيوم NH_4OH، وماءات الكالسيوم $Ca(OH)_2$.

تتعلق قوة الحمض وقوة الأساس بدرجة التفكك α والتي تعبر عن تركيز الجزء المتفكك C منسوباً إلى التركيز الأولي C_0 للمادة: $\boxed{\alpha = \frac{C}{C0}}$ وتزداد درجة التفكك مع التمديد ومع ارتفاع درجة الحرارة.

يوضح الجدول التالي مقارنة بين قوة عدة أنواع من الحموض.

جدول (1-2): قوة الحمض ودرجة التفكك

قوة الحمض	مجال درجة التفكك α	مثال
قوي	1-0.2	HNO_3
متوسط القوة	0.2-0.01	HF
ضعيف	0.01-0.001	H_3PO_4
ضعيف جداً	$< 10^{-3}$	H_2CO_3 , H_4SiO_4

تأثير تبادل البروتون يمكن أن يظهر على النحو التالي:

أولاً تفاعلات التعادل:

في هذه الحالة تتفاعل أيونات H^+ و OH^- إلى H_2O وتتفاعل باقي أيونات الحمض والأساس مشكلة ملحاً أو محلولاً ملحياً مثلاً:

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$

أمثلة أخرى من الهندسة المدنية:

تفاعل تصلب الكلس $Ca(OH)_2 + H_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O$

تشكل النترات على الجدران $Ca(OH)_2 + HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2.2H_2O$

التفاعل القلوي السيليسي $2NaOH + H_2SiO_3 \rightarrow NaSio_3.2H_2O$

ثانياً تفاعلات الإزاحة:

يزيح الحمض القوي الحمض الضعيف من أملاحه. من الأمثلة في الهندسة المدنية:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O + CO_2$$

(تحطم الحجر الكلسي والأحجار الرملية المرتبطة بملاط كلسي في الأجواء الصناعية)

تحميض سطح البيتون $3CaCO_3 + H_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2O + 3CO_2$

ثالثاً الحلمهة:

هي التفاعلات المتبادلة بين شوارد الملح المنحل وشوارد الماء وهو تفاعل عكوس ينتج عنه حمض وأساس أحدهما أو كلاهما ضعيف التشارد ويكون المحلول الناتج ذو صفة حمضية أو أساسية أو معتدلة..بمعنى:

تعبر الحلمهة عن تفاعل ملح مع أيونات H_3O^+ , OH^- الموجودة في الماء، فإذا حُل مثلاً ملح AB لحمض قوي وأساس قوي بالماء فإنه يتشرد كلياً وتتشكل في الوسط المائي أيونات A^+ , B^- , OH^- H_3O^+ (ليست عملية حلمهة). عند حل ملح لحمض قوي وأساس ضعيف أو العكس فإن التفاعل يحصل مع تشكل الحمض أو الأساس السائد (حسب نوع الملح).

بسبب ضعف تشرد الحموض الضعيفة والأسس الضعيفة في الماء يحصل عدم توازن بين جذور H_3O^+ , OH^- وتتغير درجة القلوية. مثال على ذلك تفاعل سيليكات الكالسيوم Ca_2SiO_4 مع الماء.

$Ca_2SiO_4 + 4H_2O \rightarrow 2Ca^{+2} + H_4SiO_4 + 4OH^-$

حمض السيليس المتشكل حمض ضعيف جداً ويبقى بالتالي غير متشرد وهذا يؤدي إلى توفر فائض من أيونات OH^- في المحلول وبالتالي pH>>7 ويكون الوسط قاعدياً.

2-1-2 تفاعلات الأكسدة والإرجاع: تقوم تفاعلات الأكسدة والإرجاع على تبادل الالكترونات بين الذرات المختلفة

الأكسدة: ضم الأكسجين، طرح الهيدروجين، طرح الكترونات وارتفاع رقم الأكسدة.

الإرجاع: طرح الأكسجين، ضم الهيدروجين، ضم الكترونات وانخفاض رقم الأكسدة.

تشكل مادة الأكسدة ومادة الإرجاع وحدة تفاعل متكاملة تعرف بزوج REDOX (أحدهما يطرح إلكترون والآخر يكسب إلكترون) حيث يجري تفاعل الأكسدة والإرجاع بشكل متزامن:

$2Fe^{+2}O^{-2} + C^{\pm 0} \rightarrow 2Fe^{\pm 0} + C^{+4}O_2^{-2}$

↓ إرجاع ↓ أكسدة

$2Fe^{\pm 0} + H^{+1}Cl^{-1} \rightarrow 2Fe^{+2}Cl_2^{-1} + H_2^{\pm 0}$

↓ أكسدة ↓ إرجاع

أمثلة من الهندسة المدنية:

- تشكل طبقة واقية على سطح المعدن في الأجواء الحارة: $4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$
- تشكل صدأ الحديد: $4Fe + 3O_2 \rightarrow 4FeO(OH)$
- تشكل طبقة باتينا خضراء على سطح النحاس في الأجواء الحارة، (بحضور SO_2 تتشكل طبقة سوداء اللون).

2-1-3 تفاعلات الترسيب والمعقدات: يُفهم من تفاعل الترسيب تشكل مركبات صعبة الانحلال في الماء، أمثلة من الهندسة المدنية:

- تأثير حمض الكربون على البيتون (كربنة البيتون)

$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$

في تفاعل المعقدات إما أن تتشكل معقدات أو تتفكك معقدات:

$CaO + SO_3 \rightarrow CaSO_4$

$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

2-1-4 تفاعلات الحالة الصلبة: تقسم التفاعلات حسب الأطوار المشاركة في التفاعل إلى:

- تفاعلات متجانسة مثلاً:

$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ (فقط غازات)

$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$ (فقط سوائل)

- تفاعلات غير متجانسة مثلاً:

$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ (مادة صلبة مع غاز)

جميع تفاعلات المواد الصلبة ومعظم تفاعلات مواد البناء هي تفاعلات غير متجانسة. تكون تفاعلات المادة الصلبة بين مادتين أو أكثر إما تفاعلات ضم المواد الداخلة في التفاعل أو تفاعل استبدال.

- **تفاعل ضم** مثلاً حالة تفاعل أكسيدي معدن $CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$

- **تفاعل استبدال** مثلاً $CaCO_3 + BaO \rightarrow BaCO_3 + CaO$

يتطلب حدوث التفاعل في الحالة الصلبة طاقة وأن تكون شركاء التفاعل مطحونة بشكل ناعم وأن يكون سطح التماس مرتفع.

2-2 التوازن الكيميائي:

تكون المنظومة الكيميائية في حالة توازن عندما لا يلاحظ تغير في تركيز دقائق المواد المتفاعلة، بمعنى أنه في حالة التوازن الكيميائي تكون سرعة التفاعل المباشر والعكسي متساوية ويُرمز لذلك بسهمين متعاكسين يمثلان التفاعل المباشر والتفاعل العكسي.

2-2-1 ثابت التوازن:

إن جداء تراكيز المواد الناتجة عن التفاعل المنجَز إلى جداء تراكيز المواد الداخلة في التفاعل في لحظة التوازن الكيميائي عند درجة حرارة معينة هو مقدار ثابت يسمى ثابت التوازن K_C.

بفرض لدينا التفاعل العكوس التالي: $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

$$K_C = \frac{[D]^d \times [C]^c}{[B]^b \times [A]^a}$$

وهذا مايسمى **بقانون فعل الكتلة** الذي ينص على أن ثابت التوازن الكيميائي عند درجة حرارة معينة يساوي نسبة جداء تراكيز المواد الناتجة إلى جداء تراكيز المواد المتفاعلة وكل منها مرفوع إلى الأس الذي يساوي عدد الأمثال التفاعلية المشاركة بها في المعادلة الموزونة.

مبدأ لوشاتلييه: إذا حدث تغير في أحد العوامل المؤثرة في جملة كيمياءية متوازنة مثل: درجة الحرارة أو التركيز أو الضغط ... انزاح التوازن في الاتجاه الذي يعاكس فيه هذا التغير.

2-2-2 العوامل المؤثرة على حالة التوازن:

أولاً تأثير تغير التركيز: عند زيادة تركيز إحدى مواد الجملة المتوازنة ينزاح هذا التوازن في اتجاه التفاعل الذي ينقص تركيز هذه المادة، وعند نقص تركيز إحدى المواد ينزاح التوازن في اتجاه التفاعل الذي تم فيه زيادة تركيز هذه المادة. يمكن أن يصبح التفاعل العكوس تاماً إذا سحبت من وسط التفاعل إحدى المواد الناتجة عن التفاعل باستمرار.

ثانياً تأثير درجة الحرارة: من المعروف أن معظم التفاعلات الكيميائية إما ناشرة للحرارة أو ماصة للحرارة، فعند رفع درجة الحرارة ينزاح التوازن في الاتجاه الذي تنخفض فيه درجة الحرارة أي في الاتجاه الماص للحرارة.

ثالثاً تأثير الضغط: يتغير ثابت التوازن مع تغير الضغط فقط في التفاعلات التي يتغير فيها عدد المولات، أي في التفاعلات الغازية. بمعنى: إن زيادة الضغط تزيح التوازن في الاتجاه الذي يتكون فيه عدد أقل من مولات الغاز، وإن خفض الضغط يزيح التوازن في الاتجاه الذي يتكون فيه عدد أكبر من مولات الغاز، وإذا كان عدد جزيئات الغاز متساوٍ في طرفي المعادلة فلا يؤثر تغير الضغط على التوازن.

دور الوسيط في حالة التوازن والتفاعلات العكوسة: بما أن الوسيط يزيد سرعة كل من التفاعل المباشر والتفاعل العكسي زيادةً متساوية، فالوسيط لا يؤثر على حالة جملة متوازنة ولكن يسرع الوصول إلى حالة التوازن من دون رفع درجة الحرارة.

مثال: لدى تسخين ثنائي أكسيد الآزوت في وعاء مغلق حتى درجة مناسبة من الحرارة حدث التفاعل المتوازن التالي: $2NO_2 \leftrightarrow 2NO + O_2$

وكانت التراكيز عند التوازن: $[NO_2]=0.06mol/l$, $[NO]=0.24mol/l$, $[O_2]=0.12mol/l$ والمطلوب:

1- احسب ثابت التوازن لهذا التفاعل.

2- أوجد التركيز الابتدائي لـNO_2، واحسب النسبة المئوية المتفككة.

3- بيِن إلى أي جهة ينزاح التوازن عند زيادة الضغط مع بقاء درجة الحرارة ثابتة.

الحل: 1- حسب قانون ثابت التوازن:

$K_C=[NO]^2 \times [O_2] / [NO_2]^2 = 0.12\times(0.24)^2/(0.06)^2 = 1.92$

2-

$2NO_2 \leftrightarrow 2NO + O_2$

التراكيز الابتدائية	T	0	0
التغير في التراكيز نتيجة التفاعل	-2X	2X	X
التراكيز عند التوازن	T-2X	2X	X
	0.06	0.24	0.12

$T-2X = 0.06$

$T-0.24 = 0.06 \rightarrow T = 0.3\ mol/l$ (التركيز الابتدائي)

NO_2 الجزء المتفكك من $2x = 0.24\ mol/l$=

كل 0.3 mol/l من NO_2 يتفكك منها 0.24 mol/l

كل 100 mol/l من NO_2 يتفكك منها Y mol/l

$Y = (100 * 0.24)/0.3 = 80\ mol/l \leftarrow$ النسبة المتفككة من NO_2 = 80%

3- ينزاح التوازن باتجاه تشكل NO_2 أي نحو عدد المولات الغازية الأقل.

2-3 الكيمياء الحرارية وطاقة الترموديناميك:

الترموديناميك: هو علم يبحث في التفاعلات الكيميائية وتحولات الطاقة الحرارية إلى طاقة ميكانيكية (عمل) أو بالعكس. فعلى سبيل المثال إن تسخين آلة بخارية يؤدي إلى تحريك محركاتها ومسنناتها (عمل ميكانيكي)، كما يتبدد قسم من الحرارة، فإذا قمنا بالتسخين بمقدار 100KJ فإن 70KJ تتحول إلى عمل ميكانيكي مثلاً والباقي يتبدد.

لايدرس علم الترموديناميك الزمن الذي يستغرقه التفاعل وإنما يدرس إمكانية حدوثه. تتعلق معظم التفاعلات الكيميائية بدرجة الحرارة وترتبط بآثار حرارية..

مثال: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

إن هذا التفاعل بطيء جداً إذا حدث دون تدخل خارجي، لكن بوجود شرارة كهربائية يصبح سريعاً جداً، أما من وجهة نظر علم الترموديناميك ففي الحالتين لدينا التحول الكيميائي نفسه.

من أهم أهداف الحسابات الترموديناميكية:

- معرفة الإمكانيات الحرارية لوجهة سير التفاعل الكيميائي
- معرفة كمية الحرارة الناتجة عن التفاعل وهي ضرورية للموازنة الحرارية في العمليات الكيميائية.
- اختيار تفاعلات محددة عند توفر احتمالات متعددة للتفاعل.
- ثباتية نواتج التفاعل.

2-3-1 الجملة الترموديناميكية:

يمكن تحديد الجملة بوساطة المتحولات الترموديناميكية: (الضغط – الحجم – درجة الحرارة – كمية المادة) وهي مقادير تميز الجملة عن غيرها وهذه المتحولات ليست مستقلة عن بعضها وترتبط مع بعضها بعلاقة رياضية تدعى معادلة الحالة:

ففي حالة جملة تحوي n مول من غاز كامل يكون قانون الغازات: $P \times V = n \times R \times T$

P: ضغط الغاز(pascal) V: الحجم (m^3)

n: عدد مولات الغاز R: ثابت الغازات وقيمته (8.31 J/mol.K)

T: درجة الحرارة المطلقة وتقدر بالكلفن

يُسمى هذا القانون بقانون الغازات الكاملة ومن أجل تحول من حالة ابتدائية 1 إلى حالة نهائية 2 لعدد معين من المولات:

$$(P_1 \times V_1)/T_1 = (P_2 \times V_2)/T_2 = (n \times R)$$

<u>استنتاج قيمة ثابت الغازات R:</u>

إن قيمة ثابت الغازات R تتعلق بالواحدات المستعملة للضغط والحجم، فإذا كان الضغط بالجو (atm) والحجم بالليتر (L) فيمكن حساب قيمة R، من أجل جزيئة غرامية واحدة من غاز n=1

يكون حجمه في الدرجة $0C^{\circ}$ والضغط 1atm هو 22.4L فإذا عوضنا بعلاقة قانون الغازات العام نجد:

$$R = P.V / n .T = (1atm . 22.4L) / (1mol . 273K^{\circ}) = 0.082\ atm.L/mol.K^{\circ}$$

أما باستعمال الواحدات الدولية SI حيث يكون الضغط مقدراً بالباسكال والحجم بالمتر المكعب فإن قيمة R تكون:

$$R = (101325\ Nm^{-2} . 0.0224\ m^3) / (1mol . 273\ K^{\circ}) = 8.31\ J/K^{\circ}.mol$$

2-3-1-1 الطاقة الداخلية للجملة:

تتعلق الطاقة الداخلية لجملة ما بحالتها الترموديناميكية، وتمثل مجموع مختلف أشكال الطاقات المحتملة فيها. مثل الطاقة الناتجة عن الحركة الدورانية والاهتزازية للجزيئات والذرات، والأفعال المتبادلة بين الالكترونات فيما بينها وبين نوى الذرات.

إن تغير الطاقة الداخلية ΔE الموافق لانتقال الجملة من حالة ابتدائية (1) إلى حالة نهائية (2) يبقى ثابتاً سواءً تم التحول خلال مرحلة واحدة أو عدة مراحل وسواء كان التحول عكوساً أم تلقائياً ومهما كانت طريقة الانتقال فإن تغير الطاقة الداخلية للجملة المرافق لايعتمد على الطريق المسلوك وإنما على الحالتين الابتدائية والنهائية.

تُقاس الطاقة في الجملة الدولية بـالجول، ويمكن أن تُقاس بالحريرة حيث:

1 حريرة = 4.18 جول

2-3-1-2 أنواع التحولات:

- **تحول عكوس:** وهو تحول لا متناه في الصغر يمكن للجملة في أي نقطة منه العودة في الاتجاه المعاكس معيدةً وبدقة تامة الشروط نفسها التي كانت قد مرت في التحول الأصلي المباشر.
- **تحول لاعكوس:** هو تحول سريع غير قابل للعكس وتتصف جميع التحولات الطبيعية بأنها لاعكوسة.
- **الدورة المغلقة:** هو تحول تعود فيه الجملة إلى نقطة البدء بعد أن تكون قد مرت بعدة مراحل.

2-3-1-2 عمل قوة الضغط أثناء تغير الحجم:

بفرض لدينا جملة مؤلفة من غاز داخل اسطوانة مغلقة بواسطة مكبس مهمل الكتلة قادر على الحركة دون احتكاك، وخاضع من الخارج لضغط ثابت P، فإذا انتقلت الجملة من حالة ابتدائية 1 إلى حالة نهائية 2 بتحول عكوس فإن العمل الذي تنجزه الجملة (عمل قوة الضغط) يُعطى بالعلاقة:

$$W = F.L$$

$$F= P.A$$

W: عمل قوة الضغط

F: القوة الضاغطة المؤثرة في المكبس

L: مقدار انتقال المكبس

A: سطح المكبس

$W= P. A. L = P . \Delta V \quad : \Delta V= V_2 - V_1$

$$\mathbf{W= P . \Delta V}$$

إن العمل الذي تتبادله الجملة مع الوسط الخارجي هام فقط في التحولات التي يشارك فيها طور غازي، لأنه في حالة التحولات التي يشارك فيها سائل أو صلب يكون تغير الحجم صغيراً جداً بحيث يمكن إهماله.

مثال: احسب العمل الميكانيكي الذي يقوم به مول من الماء السائل عند تحوله إلى بخار تحولاً عكوساً في الضغط النظامي والدرجة ($100C^{\circ}$). بفرض أن بخار الماء يسلك سلوك غاز كامل. يعتبر الضغط الجوي النظامي 1.013×10^5 pascal .

الحل: $W= P . \Delta V$

ΔV = حجم البخار، إن حجم السائل يُهمل لصغره أمام حجم البخار والتغير في الحجم ناتج فقط عن حجم البخار المتشكل.

$$(P_1 . V_1)/ t_1 = (P_2 . V_2)/ t_2$$

وباعتبار أن الضغط ثابت فإن: $(V_1/t_1) = (V_2/t_2) \leftarrow P_1 = P_2$

$(22.4 \times 1 \text{ mol})/(0+273) = V_2/(100 + 273) \rightarrow V_2 = 30.6 \times10^{-3} m^3$

$\rightarrow W = 1.013\times10^5 \times30.6 \times10^{-3} \approx 3100$ Jol

2-3-1-3 مبادئ علم الترموديناميك:

المبدأ الأول في الترموديناميك: يعرف بقانون مصونية الطاقة وينص " أن الطاقة الكلية الموجودة في منظومة مغلقة -لا تطرح أو تأخذ طاقة - ثابتة ولا تتغير"، بمعنى آخر يمكن تحويل الطاقة من شكل لآخر ولكن لايمكن الحصول عليها من العدم أو إفناؤها.

بفرض تم تزويد مكبس حاوي على غاز بالحرارة مما يجعل الغاز يدفع المكبس نحو الأعلى(أي تحولت الطاقة الحرارية المقدمة إلى عمل ميكانيكي) وإذا قمنا بقياس حرارة الغاز بعد ارتفاع المكبس بوساطة مسعر نلاحظ ارتفاع درجة الحرارة(مما يدل على وجود حرارة متبددة)، وعلى اعتبار أن طاقة الجملة الداخلية في الوضع الأول E_1 وفي الوضع الثاني E_2 يكون التغير في الطاقة هوΔE : فيكون القانون الأول في الترموديناميك:

التغير في الطاقة بين الوضعين يساوي(العمل الميكانيكي + حرارة التفاعل)

$\Delta E=E_2-E_1=q+W$

لكن: $W= F . \Delta L$

W: العمل الميكانيكي

F: القوة الضاغطة

ΔL: انتقال المكبس

$W= (P. a) .\Delta L \quad ; \Delta V = a . \Delta L$

P: مقدار الضغط

a: مساحة السطح

ΔV: التغير الحجمي للمكبس

$\Delta E = q + P . \Delta V$

حرارة التفاعل: هي كمية الحرارة المتبادلة مع الوسط الخارجي لتفاعل ما، وتمثل الفرق بين تغير الطاقة الداخلية والعمل.

إذا خسرت الجملة عملاً يكون تغير الطاقة سالباً وإذا اكتسبت عملاً يكون التغير موجباً.

مناقشة:

التغير تحت حجم ثابت: إذا كان لدينا ذات المكبس الحاوي على الغاز ولكنه ثابت لا يتحرك ,وقمنا بتزويد الغاز بالحرارة فإن الحرارة ستتبدد في الوسط دون القيام بأي عمل.

$\Delta E=q+P. \Delta V \; ; \qquad V=Counst \qquad \Rightarrow \Delta V=0$

$\Delta E=q$

أمثلة:

- تفاعلات تتم من غير مشاركة الغازات كا في التفاعل:

$$Fe_2O_{3(s)} + 2Al_{(s)} \rightarrow Al_2O_{3(s)} + 2Fe_{(s)}$$

- تفاعلات تتم بثبات عدد المولات الغازية:

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

- تفاعلات تحصل مع تغير في عدد المولات الغازية شريطة حدوثها في حيز مغلق:

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrow 2NH_{3(g)}$$

التغير تحت ضغط ثابت:(هام كيميائيا لأن كل التفاعلات الكيميائية تتم بانبوب غير مغلق أي تحت ضغط ثابت)

نعرف ما يسمى **بانتالبية الجملة**: والذي يساوي حاصل جداء الضغط الذي تتعرض له الجملة في حجمها مضافا إليه الطاقة الداخلية المختزنة فيها: $H=E+P.V$

عند حدوث تفاعل كيميائي وانتقال الجملة من وضع 1 إلى وضع 2 تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة نميز حالتين:

- حالة اكتساب الجملة لعمل وفيها يكون:

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

- وحالة خسارة الجملة لعمل عندها:

$\Delta E=q-P. \Delta V$

فيصبح تغير الانتالبية:

$\Delta H=q-P. \Delta V+P. \Delta V \quad ; \quad \Delta H=q_p$

ونسميها الحرارة المتبادلة تحت ضغط ثابت(ورمزها يصبح q_p أي تحت ضغط ثابت)

عندما نكون ΔH لتفاعل ما سالبة , فهذا يعني أن استقرار المواد الناتجة عن التفاعل أكثر من استقرار المواد المتفاعلة,لأن المواد الناتجة تحوي كمية من المحتوى الحراري والطاقة الكامنة التي تريد التخلص منها أقل من كميتها في المواد التفاعلة، وإن أغلب التفاعلات الكيميائية ناشرة للحرارة أي ΔH لها سالبة (لأن التفاعلات والجملة المتفاعلة تتجه من الحالة الأقل استقرارا إلى الأكثر استقراراً) مثل تفاعل تفكك الماء الأوكسجيني:

$H_2O_2 \rightarrow H_2O+1/2O_2 \quad ; \quad \Delta H=-98KJ$

يعتمد حساب تغير الانتالبية المرافق للتفاعلات الكيميائية على قانونين هما:

القانون الأول: إن حرارة تفكك مركب ما تساوي بالقيمة المطلقة حرارة تكونه وتخالفها بالإشارة.

القانون الثاني: وضعه العالم هِس ويُسمى باسمه ونصه:

إن الحرارة المتبادلة (تغير الانتالبية) المرافقة لتفاعل كيميائي تحافظ دائماً على قيمتها سواء جرى التفاعل على مرحلة واحدة أو على عدة مراحل

أو أن تغير الانتالبية المرافق لتفاعل هو مجموع الانتالبيات المعيارية لمراحل هذا التفاعل.

مثال (1): احسب تغير الانتالبية المرافق لتكوين ثنائي كبريت الكربون $\Delta H=?$ وذلك استناداً على تفاعلات الاحتراق التالية:

1) $CS_{2\,(l)} + 3O_{2\,(g)} \rightarrow CO_{2\,(g)} + 2SO_{2\,(g)}$: $\Delta H_1= -1107.7$ Kj

2) $C_{(s)} + O_{2\,(g)} \rightarrow CO_{2\,(g)}$: $\Delta H_2= -393.5$ Kj

3) $S_{(s)} + O_{2\,(g)} \rightarrow SO_{2\,(g)}$: $\Delta H_3= -293.4$ Kj

الحل: يجب ترتيب المعادلات (1)، (2)، (3) بحيث إذا جمعت نتجت المعادلة المطلوب حساب تغير انتالبيتها.

نعكس المعادلة (1) ونضاعف المعادلة (3) ونجمع مع المعادلة (2)

1) $CO_{2\,(g)} + 2SO_{2\,(g)} \rightarrow CS_{2\,(l)} + 3O_{2\,(g)}$

2) $C_{(s)} + O_{2\,(g)} \rightarrow CO_{2\,(g)}$

3) $2S_{(s)} + 2O_{2\,(g)} \rightarrow 2SO_{2\,(g)}$

$C + 2S \rightarrow CS_2$

$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 1107.7 + (-393.5) + (-293.4 \times 2) = 127.4 Kj$

مثال (2): حساب انتالبية التفاعل تحت ضغط ثابت:

إن انتالبية التفاعل تحت ضغط ثابت تساوي انتالبية تكوُن المركبات الناتجة عن التفاعل منقوصاً منها انتالبية تكوُن المركبات الداخلة في التفاعل.

احسب ΔH للتفاعل : $C_2H_{4\,(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow C_2H_5OH_{(l)}$

علماً أن $\Delta H\,(C_2H_{4\,(g)}) = 52.7\ Kj/mol$

$\Delta H\,(H_2O_{(l)}) = -285.8\ Kj/mol$

$\Delta H\,(C_2H_5OH_{(l)}) = -277\ Kj/mol$

$\Delta H = [\Delta H\,(C_2H_5OH_{(l)})] - [\Delta H\,(H_2O_{(l)}) + \Delta H\,(C_2H_{4\,(g)})] =$

$= -277 - (-285.8 + 52.7) = -43.9\ Kj$

طاقة الرابطة: تعريف طاقة الرابطة (A-B) التشاركية:

هي الطاقة اللازمة لتفكيك مول واحد من المادة (AB) في حالتها الغازية إلى ذرات A و B في الحالة الغازية أيضاً وفق: $AB_{(g)} \rightarrow A_{(g)} + B_{(g)}$ ، فطاقة الرابطة هي الطاقة الممتصة عند التفكك التام لمول من المادة إلى ذرات حرة في الحالة الغازية، وتقدر بـ (Jol/mol).

ملاحظة: عند تفكيك رابطة بين ذرتين يجب تقديم طاقة إلى الجزيء ونعدها طاقة موجبة، وعند تكوُن رابطة تنطلق طاقة ونعدها طاقة سالبة، وتكون طاقة التكوُن مساوية لطاقة التفكك بالقيمة المطلقة.

يمكن استخراج ΔH وحسابها عن طريق طاقات الروابط ومثالها الميتان CH_4 : حيث يتكون من ذرة كربون يرتبط فيها 4 ذرات هيدروجين بروابط مشتركة, وتحتوي كل رابطة منها على طاقة مختزنة لذا وعند تكسر هذه الروابط لتشكيل روابط جديدة سيحصل فرق في الطاقة بينها . وحاصل هذا الفرق هو انتالبية التفاعل .فيكون:

$\Delta H = \sum$ انتالبيات روابط الدواخل - $\sum$ انتالبيات روابط النواتج

مثال : إذا كان لدينا التفاعل:

$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$

والمطلوب حساب انتالبية هذا التفاعل وطاقة الرابطة H-Cl علما أن:

$\Delta H_f^o(Hcl) = -95{,}40KJ/mol$	$(H-H) = 435KJ$	$(Cl-Cl) = 243KJ$

الحل: إن الانتالبية القياسية لتفاعل ما تساوي مجموع انتالبيات تشكل النواتج ناقص مجموع انتالبيات تشكل الدواخل:

Δ H= 2* Δ H (HCl) –[Δ H(H) + Δ H(Cl)]

Δ H = 2* (-95.40) – [0 + 0]

Δ H = -190.8KJ

ولحساب طاقة الرابطة المطلوبة نطبق القانون:

Δ H=[D(H-H) + D(Cl-Cl)] − [2D(H-Cl]

−190.8 = [435+243] − [2D(H-Cl)]

D(H-Cl)= =434.4KJ

مثال: احسب اعتمادا على قانون هس طاقة الرابطة C-H في الميتان إذا علمت أن:

$C_{(S)}+2H_{2(g)} \rightarrow CH_{4(g)}$ $\Delta H = -75KJ/mol$

$C_{(s)} \rightarrow C_{(g)}$ $\Delta H\ (C)=715KJ$

$1/2H_{2(g)} \rightarrow H_{(g)}$ $\Delta H\ (H)=218KJ$

نقلب المعادلة الأولى ونضرب المعادلة الثالثة برقم 4 ثم نجمع المعادلات دون أن ننسى أن نجري تغييرا على Δ H لكل تفاعل بما يتوافق مع التغيير الذي أجريناه على التفاعل نفسه فنحصل على:

$CH_{4(g)} \rightarrow C_{(s)}+2H_{2(g)}$ $\Delta Hfo=75KJ/mol$

$C_{(s)} \rightarrow C_{(g)}$ $\Delta Ho(c)=715KJ$

$2H_{2(g)} \rightarrow 4H_{(g)}$ $\Delta Ho(H)=872KJ$

وبجمع المعادلات واختصار المتشابهات بين الطرفين:

$\boldsymbol{CH_{4(g)} \rightarrow C_{(g)}+4H_{(g)}}$ $\boldsymbol{\Delta Hf = 1662KJ}$

ثم نحسب طاقة الرابطة $D(C-H)$ من القانون:

Δ H=[$4D(C-H)$] وهي الرابطة الوحيدة في التفاعل

$$1662=4D(C-H)$$

$$D(C-H)=1662/4=415.5KJ$$

مثال: احسب تغير الانتالبية للتفاعل: $H_{2\,(g)} + Cl_{2\,(g)} \rightarrow 2HCl_{(g)}$ استناداً إلى جدول الطاقات الرابطية:

الرابطة	H-H	Cl-Cl	H-Cl
طاقة الرابطة Kj/mol	436	243	431

الحل:

1) تفكيك الجزيئات إلى ذرات غازية:

(1) $\begin{cases} H_{2(g)} \rightarrow 2H_{(g)} \\ Cl_{2(g)} \rightarrow 2Cl_{(g)} \end{cases}$

(2) $\Delta H_1 = E_{H-H} + E_{Cl-Cl} = 436 + 243 = 679\ Kj$

2) تكون 2 مول من HCl

$2H_{(g)} + 2Cl_{(g)} \rightarrow 2HCl_{(g)}$: $\Delta H_2 = -2\ .\ E_{H-Cl} = -2\times431 = -862\ Kj$

$H_{2\,(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2H\text{-}Cl_{(g)}$ (2) + (1)

واستناداً لقانون هِس: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

$\Delta H = 679 - 862 = -183\ Kj$

مثال: احسب انتالبية الرابطة $O-H$ في جزيء الماء علما أن:

$\Delta H_f^o(H_2O_l) = -285.8$	$\Delta H_f^o(H_g) = 217.9$	$\Delta H_f^o(O_g) = 247.5KJ/mol$

وتعطى أيضا انتالبية تبخر الماء(لأنه سائل)وينبغي ان يتحول لغاز حتى يمكن دراسة تفاعل تحطمه وتساوي: $\Delta H_{\text{تبخر}} = 40\ KJ$

الحل: نكتب تفاعل تحول الماء السائل إلى غازي:

$(H_2O)_l \rightarrow (H_2O)_g \quad \Delta H_{\text{تبخر}} = 40\ KJ$

ونحسب منه انتالبية تشكل الماء الغازي عن طريق قانون هس :

$\Delta H_{\text{تبخر}} = \Delta H\,(H_2O)g - \Delta H\,(H_2O)_l$

$\Delta H\,(H_2O)g = 40-(-285.80) = 325.8KJ$

ثم نكتب تفاعل تحطم الماء الغازي:

$(H_2O)_g \rightarrow 2H_g + O_g \qquad \Delta Ho = 325.8KJ$

ومن القانون الخاص بالروابط:

$\Delta Ho=2D(O-H) \Rightarrow D(O-H)=325.8/2=162.9KJ$

ملاحظة: في التفاعلات الكيميائية عادة ما يحصل تغير حجمي في حالة التفاعلات الغازية.

$A_g+B_g \longrightarrow 2C_g$

ومن قانون الغازات العام : $P.\Delta V=\Delta n.R.T \quad \leftarrow : PV=nR.T$

وبالتالي : $\Delta H=\Delta E+\Delta n . R.T$

حيث : Δn عدد المولات الناتجة – عدد المولات الداخلة (للغازات حصرا)!!

مثال :احسب ΔE لاحتراق سائل الأوكتان $C_8H_{10(l)}$ في درجة حرارة 250 علما أن حرارة الاحتراق لسائل الأوكتان تحت ضغط ثابت $\Delta Hc=-5470.71Kj/$.

<u>الحل</u> :

نكتب معادلة احتراق الأوكتان:

$(C_8H_{10})_l+(23/2)O_{2(g)} \longrightarrow 8(CO_2)_g+5(H_2O)_l$

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

$\Delta n=8-11.5=-3.5mol$

$-5470.71=\Delta E+(-3.5)(8.3*10^{-3})\ (25+273)$

تحويل الدرجة إلى كلفن ثابت الغازات بعد تحويله

$\Delta E=-8.6569+5470.71=5462.05\ KJ$

المبدأ الثاني في الترموديناميك: يهتم المبدأ الثاني في الترموديناميك بمسألة تحويل العمل إلى حرارة والعكس. ويبين أن جميع التحولات التي تحدث في الطبيعة تلقائياً دون تدخل عامل خارجي هي تحولات غير عكوسة.

ويعرف التحول التلقائي بأنه التحول الذي يحدث بطريقة تجعل من غير الممكن في نهاية التحول إرجاع الجملة إلى الحالة الأولية دون إحداث أي تغيير في أي جزء من العالم المحيط بالجملة.

وأمثلة التحولات الطبيعية اللاعكوسة كثيرة منها انتقال الحرارة من جسم ساخن إلى جسم أبرد، انتقال غاز من مكان ضغطه مرتفع إلى آخر ضغطه أخفض، امتزاج غازين خاملين غير متشابهين، امتزاج الماء مع الكحول.