

$Zn + Cu^{+2} \leftrightarrow Zn^{+2} + Cu$  تقاس القوة الدافعة الكهربائية ، وكذلك المقدار  $p (dE / dT)$  ثم يمكن حساب  $\Delta H^\circ$  بعد ذلك بسهولة من المعادلة التالية:

$$\Delta H^\circ = -nE^\circ F + nFT (dE / dT)_p$$

وأيضاً قيمة  $\Delta S^\circ$  من العلاقة التالية:

$$\Delta H^\circ = nF (dE / dT)_p$$

وسوف نتحدث في القانون الثاني على طريقة اشتقاق هذه المعادلات بالتفصيل.

### (ج) الحسابات:

تستخدم هذه الطريقة عندما تفشل الطريقتان السابقتان في قياس حرارة تكوين المركبات العضوية.

### (د) طاقة الرابطة: Bond energy

وهي واحدة من أهم الطرق لقياس حرارة التفاعل ، تعتمد على طاقات الروابط وتستخدم هذه الطريقة أساساً للتفاعلات الغازية حيث تتميز هذه المواد بالروابط التساهمية، وتعتمد هذه الطريقة على فرضين أساسيين:

1-طاقات كل الروابط المعينة متماثلة في نفس المركب أي أن الأربع روابط C-H في الميثان متماثلة تماماً.

2-طاقات الروابط ال تعتمد على نوع المركب وهذا يعني أن أي رابطة C-H مثلا متماثلة في أي مركب كان وعند استعمال هذه الطاقات للروابط تعطي اشارة موجبة للطاقة التي تستعمل في كسر الرابطة حيث تمتص حرارة وتعطي اشارة سالبة للطاقة التي تستعمل في تكوين رابطة جديدة حيث تنطلق كمية من الحرارة .

وتعرف طاقة الرابطة بأنها كمية الطاقة الحرارية بالكيلو سعر أو بالكيلو جول اللازمة لكسر رابطة أو المنطلقة عند تكوين رابطة جديدة . وحرارة التفاعل باستخدام طاقة الرابطة كالتالي: حرارة التفاعل  $\Delta H^\circ =$  مجموع الطاقات الممتصة - مجموع الطاقات المنطلقة نتيجة تكوين روابط جديدة في كسر الروابط ولكن يوجد قيود على هذه الطريقة في حساب حرارة التفاعل وهي:-

1-لا بد وأن تكون جميع الروابط المكسورة تساهمية.

2-لا بد وأن تكون المركبات المستخدمة في حالتها الغازية .

### بعض أنواع الانثاليبي:

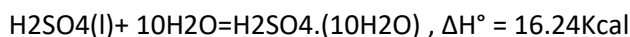
(أ) انثاليبي التكوين القياسي:  $\Delta H^\circ_f$  ويعرف بأنه التغير في الانثاليبي عند تكوين واحد مول من المركب من عناصره الأولية. وعادة توجد هذه العناصر في حالتها القياسية ، وحراريات تكوين المركبات المستخدمة في تفاعل كيميائي علاقة هامة بحرارة التفاعل، وللأغراض الحسابية فقد اصطلح على اعتبار أن حرارة التكوين تساوي صفراً لجميع العناصر في حالاتها القياسية عند جميع درجات الحرارة. ويكون الانثاليبي لمركب ما عندئذ مساوياً لحرارة تكوينه. وعلى هذا الأساس فإنه يمكن حساب التغير الحراري ألي تفاعل بمعرفة حرارات تكوين المواد المشتركة في هذا التفاعل والنتيجة منه، ولو اكتملت حراريات تكوين جميع المركبات الكيميائية الممكن حساب حرارة أي تفاعل بدون اجرائه عملياً في مسعر. وفي الصورة العامة يمكن التعبير عن حرارة التفاعل كالاتي:

$$\Delta H^{\circ} = \sum n H^{\circ}(\text{لنواتج}) - \sum n H^{\circ}(\text{للمتفاعلات})$$

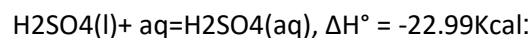
ب-انثالي الاحترق: يمكن حرق المواد العضوية المحتوية على الكربون والهيدروجين والأكسجين في جو من الأكسجين لتعطي ثاني أكسيد الكربون والماء. ويعرف انثالي الاحترق بأنه التغير في الانثالي المصاحب للاحتراق الكامل لواحد مول من هذا المركب منسوباً إلى الحالة القياسية. وكما سنرى فيما بعد فإن لحرارة الاحتراق أهمية كبيرة بالنسبة لحساب حرارة تكوين المواد العضوية يصعب قياسها عملياً بطريقة مباشرة.

ج-انثالي الهدرجة: ويعرف بأنه الزيادة في الانثالي منسوباً إلى الحالة القياسية عند تحويل واحد مول من مادة هيدروكربونية غير مشبعة إلى المادة المشبعة المقابلة لها بواسطة الهيدروجين.

د- انثالي الذوبان: يصاحب ذوبان مادة ما في أخرى إما امتصاص أو انطلاق حرارة ويسمى هذا التأثير الحراري بحرارة الذوبان للمادة لكل مول ، وتعتمد حرارة الذوبان عند أي درجة حرارة وضغط على كمية المذيب المستخدمة، لهذا السبب فإنه يعتبر ضرورياً عند ذكر حرارة الذوبان تحديد عدد مولات المذيب المستخدمة لكل مول من المادة المذابة مثلاً

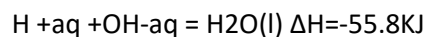


ومع ذلك فعندما تكون كمية المذيب لكل مول من المذاب كبيرة نجد أن اضافة مزيد من المذيب في هذه الحالة ال تؤدي إلى أي تغير حراري ، وعندما نصل إلى هذه الحالة من التخفيف يستخدم الرمز  $aq$  وتوضح القيمة المعينة لحرارة الذوبان كما يلي



ويعطى الفرق بين أي اثنين من حرارات الذوبان التغير في الحرارة أثناء تخفيف المادة من حالتها الأولى إلى حالتها النهائية وسمى هذا التغير بحرارة التخفيف للمادة.

ه-انثالي التعادل: هو التغير في الانثالي الناتج عند تعادل واحد مكافئ جرامي من محلول مائي لحامض مع مثله من قلوي. وعندما يكون المحلول مخففاً لدرجة أن يكون كل من الحمض والقلوي والملح متأيناً تآيناً تاماً، فإن التفاعل الذي يحدث أثناء التعادل هو اتحاد أيون الهيدروجين بأيون الهيدروكسيد لتكوين جزئ الماء غير المتأين، وتكون المعادلة الكيميائية الحرارية عندئذ كما يلي:



وبناء عليه فإن انثالي التعادل لجميع الأحماض القوية مع القلويات القوية في المحاليل المخففة تكون عملياً ذات قيمة 55.8 KJ. أما في حالة إذا كان أي من الحامض أو القلوي ضعيفاً، أو كليهما ضعيفاً، أي يتأين تآيناً جزئياً، فإن حرارة التعادل تكون مختلفة ألن حرارة تأين الحمض أو القلوي يجب أن تضاف أيضاً إلى حرارة اتحاد أيون الهيدروجين بأيون الهيدروكسيد.

### قوانين الكيمياء الحرارية: Laws of thermochemistry:

تعتمد حسابات حرارات التفاعل المبينة سابقاً على مبدأ الحفاظ على الطاقة (القانون الأول في الديناميكا الحرارية) ويعتمد قانونان من القوانين الهامة للكيمياء الحرارية على هذا المبدأ:

#### 1- قانون لافوازييه ولابلاس :

سنة 1780 بناء على ملاحظات لافوازيه ولابلاس تبين أن " كمية الحرارة اللازمة لتحلل مركب إلى عناصره الأولية تساوي نفس الحرارة المنبعثة عند تكوين هذا المركب من عناصره" وهذا معناه أن حرارة تحلل مركب تساوي عددياً حرارة تكوينه ولكن بإشارة مخالفة. وأيضاً يمكن كتابة المعادلة الكيميائية بالعكس مع مخالفة إشارة الحرارة والإبقاء على قيمتها العددية.

## 2- قانون هيس للجمع الحراري الثابت Hess's law of constant heat summation:

ينص على أن التغير في المحتوى الحروري للتفاعل الكيميائي يكون كمية ثابتة سواء تم التفاعل في خطوة واحدة أو في عدة خطوات. وكنتيجة هامة لقانون هيس فإن المعادلات الكيميائية الحرارية يمكن استخدامها كمعادلات جبرية تُجمع وتُطرح وأيضاً تُضرب وتُقسم. وبذلك فإنها يمكن حساب المحتوى الحروري للتفاعل الذي يصعب تعيينه عملياً.

## تغيير $\Delta E$ , $\Delta H$ مع درجة الحرارة: معادلات كيرشوف: Kirchhoff's equations:

هذه المعادلات تعطي تغير حرارات التفاعل مع درجة الحرارة.

اولاً: عند ثبوت الحجم،  $\Delta E$  هي حرارة التفاعل حيث ان

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$d \Delta E / d T = d E_2 / d T - d E_1 / d T$$

ولكن عند ثبوت الحجم  $C_v = d E / d T$

$$d \Delta E / d T = (C_v)_2 - (C_v)_1 = \Delta C_v$$

وهذه معادلة كيرشوف الاولى

ثانياً: عند ثبوت الضغط:  $\Delta H$  هي حرارة التفاعل حيث أن

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$d \Delta H / d T = d H_2 / d T - d H_1 / d T$$

ولكن عند ثبوت الضغط  $C_p = d H / d T$

$$d \Delta H / d T = C_p(2) - C_p(1) = \Delta C_p$$

وهذه هي معادلة كيرشوف الثانية.

وباستخدام هذه المعادلات ، يمكن تعيين الطريقة التي بها تتغير حرارة التفاعل مع درجة الحرارة.

الفصل الخامس: الانتروبي والقانون الثاني للديناميكا الحرارية

العمليات التلقائية Spontaneous Processes :

## المراجع

- 1-مقدمة في ديناميك الحرارة الكيميائي ترجمة الدكتور حسيب يحيى احمد-رقم الايداع في المكتبة الوطنية ببغداد 1541 لسنة 1988
  - 2-الدينامية الحرارية-تأليف باسل الصدر وسلمان رشيد -جامعة البصرة لسنة 1993
  - 3-مجموعة مسائل في الكيمياء الفيزيائية-ترجمة ليلى محمد نجيب -جامعة الموصل -لسنة 1985
  - 4-مجموعة مسائل وحلول في الكيمياء الفيزيائية-تأليف انيس عبدالوهاب وخالد عيسى -جامعة البصرة -لسنة 1980
  - 5-الدينامية الحرارية للغازات-تأليف فلاح حسن حسين -لسنة 1990
- 6- P. Atkins and J. De Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, eighth edition, W. H. Freeman Company, 2006.