

الفصل الخامس المبدأ الأول في التارموديناميك

القانون الذي يتعامل مع الطاقة هو نفسه قانون حفظ الطاقة

هناك عدد من النصوص المختلفة تعبر جميعها عن نتيجة مهمة جدا وهي حصيلة تجارب لا يمكن حصرها تتعلق بتغيرات الطاقة المرافقة لتغيرات الحالة:

* نص هلمهولتز (Helmholtz)

" عندما تختفي كمية من شكل معين من الطاقة فإنه لا بد وأن تنتج كمية مكافئة لها بشكل آخر "

* نص كلاوسيويس (Clausius)

على الرغم من أنه يمكن أن يتحول من شكل إلى آخر.

* نص قانون بقاء الطاقة

" الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم ولكنها يمكن أن تتحول من صورة إلى أخرى مكافئة لها" ويمكن صياغة القانون الأول في الديناميكا الحرارية كما يلي:

"الطاقة الكلية لنظام معزول تظل ثابتة ويمكن تحول الطاقة من صورة إلى أخرى"

*الطاقة الكلية لنظام معزول تبقى دائما ثابتة، أي أن التغير في الطاقة الداخلية للنظام = كمية الحرارة الممتصة بالنظام مطروحا منها الشغل الذي يبذله النظام.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = q - w$$

وهذا هو التعبير الرياضي للقانون الأول في الديناميكا الحرارية كما أنها صيغة قانون حفظ الطاقة. هذه العلاقة صحيحة بالنسبة لجميع التغيرات في الحالة التي تتضمن حرارة وشغل كما يجب الحرص على الإشارات أثناء التعامل بهذه العلاقة .

إذا حدث تغير متناهي في الصغر للنظام فإن الصيغة

$$dE = \partial q - \partial w$$
 هي التفاضلية للقانون الأول

$\partial w, \partial q$ لا يعتبران معاملين تفاضليين لدوال حالة نظام.

الشغل المبذول عند التمدد والانكماش لغاز:

عندما يكون تمدد الغاز متزنا أو انعكاسيا ويتضمن ذلك أن يكون الضغط الخارجي أقل من الضغط الداخلي ، بمقدار متناه في الصغر طوال عملية التمدد وفي هذه الحالة $P = P_{ext}$ ،

$$w = - \int_{v_1}^{v_2} P_{ext} dv$$

بتكامل المعادلة السابقة مع اعتبار الغاز مثاليا ويتكون من عدد من المولات، إذن يمكن استخدام قانون

$$PV = nRT$$
 الغاز المثالي

وإذا كانت العملية أيزوثيرمالية

$$W = - \int_{v_1}^{v_2} nRT/V \cdot dv$$

$$=-nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$=-nRT \ln V_2/V_1$$

$$P_1V_1=P_2V_2$$

من قانون بويل فإن

$$W=-nRT \ln P_1/P_2$$

حالات خاصة من المعادلة $\Delta E = q - P\Delta V$

أ- عند حجم ثابت Isochoric Process

عند الحجم الثابت فإن ($\Delta V=0$) وبما أن العملية تحدث دون تغير في الحجم فإن الشغل $w=0$

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

$$\Delta E = q_v$$

حيث أن q_v : حرارة التفاعل عند ثبوت الحجم ،

وهذا يعني أن التغير في الطاقة الداخلية (ΔE) يكون مساوياً لكمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة (q).

ب) عند درجة حرارة ثابتة Isothermal Process

وفيه تكون درجة حرارة النظام ثابتة أثناء تغير النظام من حالة إلى أخرى، أي أن ($\Delta T = 0$)

التغير في الطاقة الداخلية يساوي صفرًا ($\Delta E = 0$) وتؤول المعادلة

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

$$q = -w = P\Delta V$$

وهذا يعني أن الشغل المنجز يكون مساوياً لكمية الحرارة.

ج) عملية مكظومة (أديباتيكية) (نظام معزول) Adiabatic Process

وفي هذه الحالة لا يحدث أي تبادل حراري بين النظام والمحيط بحيث لا يضاف الى النظام ولا يؤخذ منه أي طاقة

حرارية ($q = 0$) إلى $\Delta E = q - P\Delta V$ وبذلك تؤول المعادلة

$$\Delta E = w = - P\Delta V$$

في هذه الحالة التغير في الطاقة الداخلية يساوي عندئذ الشغل المنجز.

الطاقة الداخلية (ΔE) والإنثالبي (ΔH) Internal Energy and Enthalpy

١) إذا أُجري تفاعل عند حجم ثابت:

أي أن ($\Delta V = 0$) فإنه لن ينجز شغلاً نتيجة للتغير الكيميائي، وبالتالي فالمعادلة: $\Delta E = q - P\Delta V$

$$\Delta E = q_v$$

٢) أما عند إجراء التفاعلات الكيميائية عند ضغط ثابت،

و حدوث تغير ملحوظ في الحجم نتيجة اشتراك بعض المواد الغازية سواء كانت متفاعلة أو ناتجة أو كلاهما، بالتالي لا

يمكن إهمال الحد ($P\Delta V$) في المعادلة

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

فإذا افترضنا أن

E_R : المواد المتفاعلة طاقة : E_P : طاقة المواد الناتجة

V_P : الغازية، حجم المواد الناتجة

V_R : الغازية، حجم المواد المتفاعلة

وبالتالي فإن : $\Delta E = E_P - E_R$

$$\Delta V = V_P - V_R$$

وبإعادة تنظيم المعادلة: $\Delta E = q - P\Delta V$

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

$$q_P = (E_P - E_R) + P(V_P - V_R)$$

$$q_P = E_P - E_R + PV_P - PV_R$$

$$q_P = (E_P + P V_P) - (E_R + P V_R)$$

حيث أن $H = E + PV$

ووحدة الإنثالبي هي وحدة الطاقة لأن PV ، E ، P ، V ، E ، P ، V تابع للحالة فإن H تابع للحالة .

$$q_P = H_P - H_R$$

$$\Rightarrow q_P = \Delta H$$

حيث:

H_R إنثالبي المواد المتفاعلة ، H_P : إنثالبي المواد الناتجة

وهذا يعني أن:

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

دالة المحتوى الحراري (دالة الأنثالبي) :

يعرف الفرق بين مستوى طاقة وضع المواد الناتجة وطاقة وضع المواد المتفاعلة بحرارة التفاعل الكيميائي ويرمز (

له بالرمز (H)

وعليه فعندما تكون قيمة حرارة التفاعل موجبة يكون التفاعل ماص للحرارة ، أما القيمة السالبة فتعني أن طارد

للحرارة التفاعل.

$$\Delta H = H (\text{products}) - H (\text{reactants})$$

التغير في الإنثالبي بالنسبة لنظام يعتبر مقياساً عند ضغط ثابت للتغير في طاقة وضع النظام. ومن الضروري في دراستنا هذه أن نختبر التغيرات في الإنثالبي التي تصاحب ما يعرف بالعمليات التلقائية

(spontaneous processes) وغير التلقائية (non spontaneous processes)

ومن المسلم به أن التلقائية في حياتنا اليومية، ترتبط بنقص في طاقة الوضع ، فالماء يهبط دائماً من مكان أعلى ، إلى مكان منخفض . ولم يلاحظ أبداً حجارة مثلاً قد ارتفعت تلقائياً إلى أعلى تل ، أو جبل. وعندما تمط شرائط مطاطية ، فإنها تنكمش ثانية مرتدة إلى طولها الأصلي بعد زوال قوة الشد. وتشتمل جميع هذه العمليات على نقص في طاقة وضع النظام ، حيث يتحول هذا النقص إلى طاقة حركية، والنقطة الهامة هنا هي الإشارة إلى أنه يمكن استنباط شغل من جميع تلك العمليات التلقائية ، ومثال ذلك التربين المائي والساقية... الخ. وفي الحقيقة ، فإنه يمكن أن تعكس العملية التلقائية هذه ، بحيث يمكن عن طريقها مثلاً دفع الأحجار إلى أعلى جبل، وذلك إذا عمل شغل على النظام .

العملية التلقائية: العملية الفيزيائية أو الكيميائية التي يمكن أن تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة (دون تأثير

من أي عامل خارجي)

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad \text{الحالات الخاصة للمعادلة}$$

$$(1) \quad \text{تفاعلات تشترك فيها مواد غازية حيث: } (n_R \neq n_P)$$

وفيهما تكون تغيرات الحجم كبيرة ولا يمكن إهمالها ، وبفرض سلوك الغازات سلوكاً مثالياً فإن:

$$PV_R = n_R RT$$

$$PV_P = n_P RT$$

حيث :

n_P : عدد المولات الغازية الناتجة

n_R : عدد المولات الغازية المتفاعلة (عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين)

R : ثابت الغازات العام (8.314 J/K. mol) ، T : درجة الحرارة بالكالفن (K).

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad \text{ومن المعادلة}$$

فإننا سنجري تحويلاً على القيمة $P\Delta V$ كما يلي :

$$P\Delta V = P (V_P - V_R)$$

$$P\Delta V = PV_P - PV_R$$

$$P\Delta V = n_P RT - n_R RT$$

$$P\Delta V = RT (n_P - n_R)$$

$$P\Delta V = \Delta n(g) RT$$

$$\text{وبالتعويض } P\Delta V = \Delta n(g)RT$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad \text{في المعادلة}$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n(g)RT \quad \text{نحصل على}$$

حيث أن: $\Delta n(g)$: التغير في عدد مولات الغازية، ويمثل الفرق بين عدد المولات الغازية الناتجة والمتفاعلة.

٢) تفاعلات تشترك فيها غازات متفاعلة و ناتجة حيث

$$(n_R = n_P) \text{ وبالتالي فإن قيمة } \Delta n = 0$$

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

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$$

$$\text{بما أن } \Delta n = 0$$

$$\therefore \Delta H = \Delta E$$

٣) تفاعلات تشترك فيها مواد صلبة أو سائلة فقط لا تشترك فيها مواد غازية:

تكون فيها تغيرات الحجم صغيرة ($\Delta V \approx 0$) وبالتالي يمكن إهمالها، حيث تؤول المعادلة $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$

$$\text{بما أن } \Delta n = 0$$

$$\therefore \Delta H = \Delta E$$

تطبيقات القانون الأول في الديناميكا الحرارية:

1. العمليات الأديباتية
2. تجربة جول طومسون
3. الكيمياء الحرارية.

أولاً: العمليات الأديباتية:

هي تلك العملية لا يحدث تبادل حراري بين النظام ووسطه المحيط أي أن لا تدخل حرارة إلى النظام ، ولا تخرج منه بحيث أن $q=0$.

اشتقاق العلاقات بين T, V, P في العمليات الأديباتية المنعكسة:

ولنعتبر لدينا واحد مول من غاز مثالي ، وبالنسبة لعملية أديباتية ($q=0$) ومن القانون الأول نجد أن :

$$(1) \text{ ----- } dE = -W = -PdV$$

$$(2) \text{ ----- } dE = CvdT$$

من معادلة (1) و(2) نحصل على

$$(3) \text{ ----- } -PdV = CvdT$$

$$(4) \text{ ----- } P = RT/V \text{ فإن } P = RT/V$$

بالتعويض من معادلة (4) في معادلة (3) نحصل على

$$(5) \quad -R \frac{dV}{V} = C_V \frac{dT}{T}$$

وهنا نعتبر أن C_V لا تعتمد على مدى درجات الحرارة الضيق وبالنسبة لعملية يتحول فيها حجم الغاز من V_1

عند درجة حرارة T_1 ، إلى حجم جديد V_2 ، ودرجة حرارة T_2 ، نجد أن

$$(6) \quad -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$(7) \quad -\ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{C_V}{R} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

وبإعادة ترتيب العلاقة (7) نجد أن

$$(8) \quad \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_V} = \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{P_2 V_2}{R} (V_2)^{\delta-1} = \frac{P_1 V_1}{R} (V_1)^{\delta-1}$$

$$(12) \quad P_2 V_2^{\delta} = P_1 V_1^{\delta}$$

$$\implies PV^{\delta} = \text{Constant}$$

وبالمثل، فإنه بالتعويض عن V بالمقدار RT/P في العلاقة (13) نجد أن

$$P_2 \left(\frac{RT_2}{P_2} \right)^{\delta} = P_1 \left(\frac{RT_1}{P_1} \right)^{\delta}$$

$$(13) \quad T_1^{\delta} P_1^{1-\delta} = T_2^{\delta} P_2^{1-\delta}$$

ويمكن تلخيص النتائج في المعادلات (11)، (12)، (13) بالشكل الملانم التالي:

$$TV^{\delta-1} = \text{Constant}, \quad PV^{\delta} = \text{Constant}, \text{ and}$$

$$TP^{1-\delta/\delta} = \text{Constant}$$

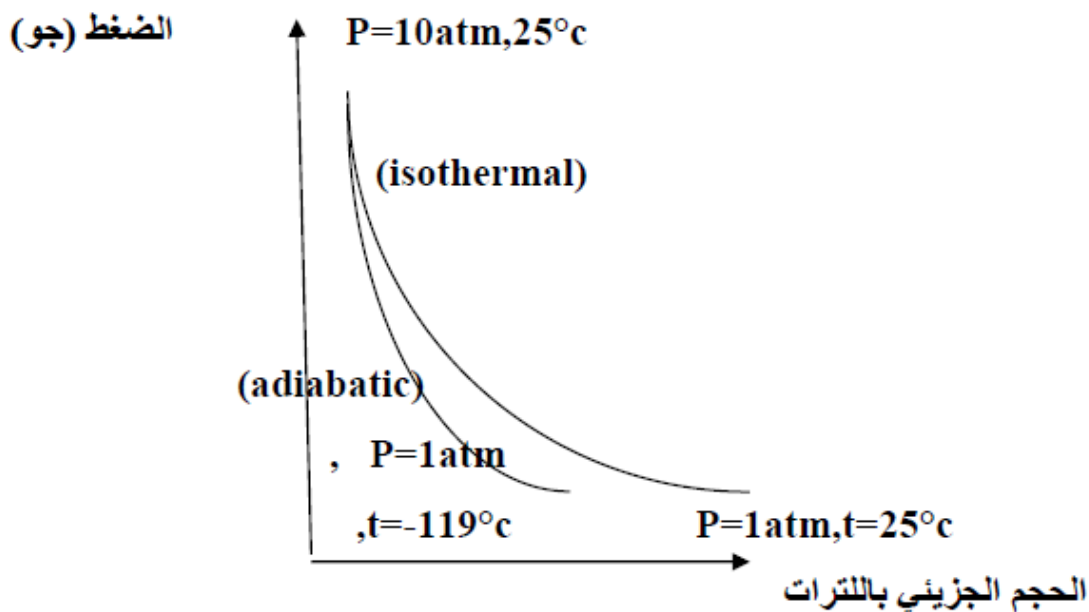
وتنطبق هذه العلاقات بالنسبة لتغير أدياباتي ميكانيكي لغاز مثالي. وفي التغير الأيزوثيرمالي حيث أن

$PV = \text{constant}$ ، فإن الغاز عندما يتمدد أيزوثيرمالياً، فإنه يمتص كمية من الحرارة تعادل الشغل الذي يبذله

الغاز.

أما بالنسبة للتمدد الأدياباتي حيث $PV^{\delta} = \text{constant}$ وأن $\delta > 1$.

فإن الغاز يستهلك جزءاً من طاقته الداخلية عند أدائه للشغل المبذول في التمدد ، ونتيجة لذلك تنخفض درجة حرارة الغاز . وإذا أجريت مقارنة للعلاقة بين P ، مقابل V لهاتين العمليتين الانعكاسيتين، يمكننا أن نرى أنه عند نفس قيمتي الضغط ، والحجم الابتدائيتين . فإن التمدد الإيزوثيرمالي ينتهي إلى قيمة ضغط نهائي أعلى منه بالنسبة للضغط النهائي في حالة التمدد الأدياباتي، حيث يكون مقدار التغير في الضغط بالنسبة لعملية تمدد معطاه أكبر منه بالنسبة للتمدد الإيزوثيرمالي الذي يعطي علاقة ذات انحدار أكبر ويتضح ذلك بالشكل التالي. ويعزي السبب في ذلك إلى حقيقة أن التمدد الأدياباتي يكون مصحوباً بنقص في درجة الحرارة الذي تميل إلى تقليل الحجم.



الشكل "التمدد الإيزوثيرمالي، و الأدياباتي الانعكاسيين لوحد مول من $(8=1.4)N_2$ "

شغل التمدد في عملية أدياباتيية انعكاسية:

تعطي العلاقة $W=PdV$ شغل التمدد في خطوة متناهية في الصغر بالنسبة لعملية أدياباتيية انعكاسية أي أن

$$PdV = -C_v dT$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad \text{----- (1)}$$

وباعتبار أن $C_v = \text{constant}$ فإنه يمكن تكامل العلاقة (1) لنجد أن

$$W = -C_v(T_2 - T_1) = C_v(T_1 - T_2) \text{-----(2)}$$

$$\text{Or } W = C_v T_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$$

ولكن حيث أن

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{8-1/8}$$

$$\therefore W = C_v T_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{8-1/8} \right] \text{---(3)}$$

ويمكن الحصول على تعبير آخر بالنسبة لأقصى كمية شغل تمدد أدياباتي انعكاسي لغاز مثالي ، كما يلي:

$$PV^8 = \text{const.}$$

وبالتفاضل نجد أن

$$8PV^{8-1}dV + V^8dV$$

$$8PdV + VdP = 0$$

$$VdP = -8PdV \text{--- (4)}$$

وبالإضافة إلى ذلك، فإنه بالتفاضل التام للعلاقة $PV=RT$ ، نجد أن

$$PdV + VdP = RdT$$

$$VdP = RdT - PdV \text{--- (5) Or}$$

وبالتعويض بقيمة VdP في العلاقة (5) نجد أن

$$RdT - PdV = -8PdV$$

$$PdV = \frac{RdT}{(1-8)} \text{--- (6) Or}$$

$$PdV = \frac{nRdT}{(1-8)} \text{--- (7) وبالنسبة } n \text{ moles ، تصبح هذه العلاقة كما يلي}$$

وبالإضافة إلى ذلك فإنه

$$W_{\max} = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

وعندما تكون $T_2 > T_1$ ، وقيمة W_{\max} بالسالب، فإن ذلك يعني أن شغلا قد عمل على الغاز. ولكن $T_2 < T_1$ وقيمة

W_{\max} بالموجب، كان ذلك دلالة على أن الغاز قد عمل شغلاً.

ولقد ناقشنا حتى الآن بصفة أساسية العمليات التي يشترك فيها غاز، ولكن يجب أن نؤكد ، بأن الديناميكا الحرارية شاملة، وتنطبق على جميع الأنظمة الفيزيائية والكيميائية : غازات، تفاعلات كيميائية وبطاريات ، خلايا جافة ، مساقط المياه، كذلك جسم الانسان ، والأشرطة المطاطية...الخ.

ولكن يجب الحرص بصفة خاصة على التفرقة بين المعادلات العامة (مثل $\Delta E = q - w$) وتلك التي تنطبق عند ظروف معينة (مثل $C_p - C_v = R$) والتي تنطبق فقط على غاز مثالي.

الكيمياء الحرارية Thermochemistry

تختص الكيمياء الحرارية بقياس أو حساب الحرارة الممتصة أو المنطلقة من التفاعلات الكيميائية، ولذلك فهذا الموضوع ذو أهمية كبيرة ومباشرة ، كما تعطينا الكيمياء الحرارية أيضاً البيانات اللازمة لاستنباط الطاقة النسبية أو المحتويات الانتالبية للمركبات الكيميائية ، وتتضمن هذه الخاصية أهمية الكيمياء الحرارية في دراسة الروابط الكيميائية.

يمكن حساب قيمة ΔH° لتفاعل كيميائي بعدة طرق:

(أ) الطريقة المباشرة (طريقة المسعر):

أمثلة:- (1) حرارة تعادل هيدروكسيد الصوديوم مع حمض الهيدروكلوريك .

(2) حرارة احتراق الهيدروكربونات.

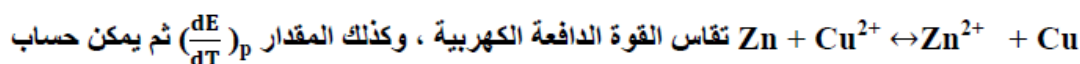
والطريقة هي: توضع أوزان معروفة من المواد المتفاعلة في المسعر calorimeter المعروف سعته الحرارية وتحسد الحرارة المنطلقة من السعة الحرارية ، ΔT كما يلي:

$$Q = C(T_2 - T_1) = C\Delta T$$

حيث C السعة الحرارية للمسعر ومحتوياته، ΔT التغير في درجة الحرارة ، Q كمية الحرارة الناتجة من n مول من المتفاعلات. إذن الحرارة الناتجة /مول = $\frac{Q}{n}$ كيلو سعر.

(ب) الطريقة غير المباشرة:

تستخدم هذه الطريقة إذا تعذر استخدام الطريقة السابقة في إيجاد ΔH° للتفاعل ، مثلاً في تفاعل خلية دانيال



ΔH° بعد ذلك بسهولة من المعادلة التالية:

$$\Delta H^\circ = -nE^\circ F + nFT \left(\frac{dE}{dT}\right)_p$$

وأيضاً قيمة ΔS° من العلاقة التالية:

$$\Delta S^\circ = nF \left(\frac{dE}{dT}\right)_p$$

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

(د) طاقة الرابطة : Bond energy

وهي واحدة من أهم الطرق لقياس حرارة التفاعل ، تعتمد على طاقات الروابط وتستعمل 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 لا تعتمد على نوع المركب وهذا يعني أن أي رابطة (C-H) مثلاً متماثلة في أي مركب كان وعند استعمال هذه الطاقات للروابط تعطي إشارة موجبة للطاقة التي تستعمل في كسر الرابطة حيث تمتص حرارة وتعطي إشارة سالبة للطاقة التي تستعمل في تكوين رابطة جديدة حيث تنطلق كمية من الحرارة ،

وتعرف طاقة الرابطة بأنها كمية الطاقة الحرارية بالكيلوسعر أو بالكيلو جول اللازمة لكسر رابطة أو المنطلقة عند تكوين رابطة جديدة. وحرارة التفاعل باستخدام طاقة الرابطة كالتالي:

$$\text{حرارة التفاعل } (\Delta H^\circ) = \text{مجموع الطاقات الممتصة} - \text{مجموع الطاقات المنطلقة}$$

في كسر الروابط نتيجة تكوين روابط جديدة

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 الانتالبي:**(أ) انتالبي التكوين القياسي: (ΔH_f°)**

يعرف بأنه التغير في الانتالبي عند تكوين واحد مول من المركب من عناصره الأولية. وعادة توجد هذه العناصر في حالتها القياسية ، ولحارات 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 الانتالبي لمركب ما عندئذ مساوياً لحرارة تكوينه.

وعلى هذا الأساس فإنه يمكن حساب التغير الحراري لأي تفاعل بمعرفة حرارات تكوين المواد المشتركة في هذا التفاعل والنتيجة منه، ولو اكتملت حرارات تكوين جميع المركبات الكيميائية لأمكن حساب حرارة أي تفاعل بدون اجرائه عملياً في مسعر. وفي الصورة العامة يمكن التعبير عن حرارة التفاعل كالتالي:

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

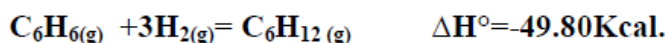
(ب) انتالبي الاحتراق:

يمكن حرق المواد العضوية المحتوية على الكربون والهيدروجين والاكسجين في جو من الاكسجين لتعطي ثاني أكسيد الكربون والماء.

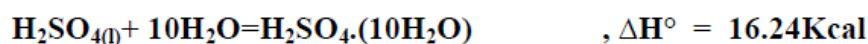
ويعرف انتالبي الاحتراق بأنه التغير في الانتالبي المصاحب للاحتراق الكامل لوحد مول من هذا المركب منسوباً إلى الحالة القياسية. وكما سنرى فيما بعد فإن لحرارة الاحتراق أهمية كبيرة بالنسبة لحساب حرارة تكوين المواد العضوية يصعب قياسها عملياً بطريقة مباشرة.

(ج) انتالبي الهدرجة:

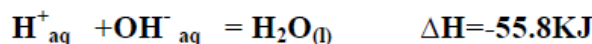
ويعرف بأنه الزيادة في الانتالبي منسوباً إلى الحالة القياسية عند تحويل واحد مول من مادة هيدروكربونية غير مشبعة إلى المادة المشبعة المقابلة لها بواسطة الهيدروجين، وتعطى المعادلات الكيميائية الحرارية التالية قيمة درجات الهدرجة للأثيلين والبنزين

**(د) انتالبي 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

**(هـ) انتالبي التعادل:**

هو التغير في الانتالبي 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 انتالبي التعادل لجميع الأحماض القوية مع القلويات القوية في المحاليل المخففة تكون عملياً ذات قيمة (55.8KJ).

أما في حالة إذا كان أي من الحمض أو القلوي ضعيفاً، أو كليهما ضعيفاً، أي يتأين تآيناً جزئياً، فإن حرارة التعادل تكون مختلفة لأن 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 الحفظ على الطاقة (القانون الأول في الديناميكا الحرارية) ويعتمد قانونان من القوانين الهامة للكيمياء الحرارية على هذا المبدأ:

1- قانون لافوازيه 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 والابقاء على قيمتها العددية.

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

ينص على أن التغير في الأنتالبي 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 تضرب وتُقسم. وبذلك فإنه يمكن حساب انتالبي التفاعل الذي يصعب تعيينه عملياً.

تغير ΔH ، ΔE مع درجة الحرارة:**معادلات كيرشوف: Kirchhoff's equations:**

هذه المعادلات تعطي تغير حرارات التفاعل مع درجة الحرارة.

أولاً: عند ثبوت الحجم ، ΔE هي حرارة التفاعل حيث أن

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

بتفاضل هذه المعادلة بالنسبة لدرجة الحرارة نحصل على:

$$\frac{d\Delta E}{dT} = \frac{dE_2}{dT} - \frac{dE_1}{dT}$$

$$C_v = \frac{dE}{dT} \quad \text{ولكن عند ثبوت الحجم}$$

$$\therefore \frac{d\Delta E}{dT} = (C_v)_2 - (C_v)_1 = \Delta C_v \quad \text{--- (1)}$$

وهذه هي معادلة كيرشوف الأولى.

ثانياً: عند ثبوت الضغط: ΔH هي حرارة التفاعل حيث أن

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \frac{dH_2}{dT} - \frac{dH_1}{dT}$$

$$C_p = \frac{dH}{dT} \text{ عند ثبوت الضغط}$$

$$\therefore \frac{d\Delta H}{dT} = (C_p)_2 - (C_p)_1 = \Delta C_p \text{-----(2)}$$

وهذه هي معادلة كيرشوف الثانية.

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