

الفصل الأول

مفاهيم الكيمياء الحرارية

مقدمة

الكيمياء الحرارية هي إحدى فروع علم الكيمياء والتي تهتم بدراسة الخصائص الحرارية للتفاعلات الكيميائية. وتهتم عامة بدراسة تبادل الحرارة المرافق للتحويلات، مثل: الاختلاط، وتحول الحالة، والتفاعلات الكيميائية وما إلى ذلك. وتشمل حسابات هذه الكميات من حيث سعة الحرارة وحرارة الاحتراق وحرارة التشكيل.

تعريف الكيمياء الحرارية

الكيمياء الحرارية هي فرع من علم الكيمياء يهتم بدراسة وحساب التغيرات الحرارية التي تصاحب التفاعلات الكيميائية .

توجد الطاقة الكيميائية في المادة في كل من:

1- الذرة، وهي توجد في طاقة المستوى

2- الجزيء، سواء جزيء عنصر أو مركب وهي توجد في الروابط الأيونية والتساهمية

3- الجزيئات العديدة الموجودة في نظام واحد، مثل: الماء، ولأكسجين، والحديد، كما أنها توجد في قوى فاندرفالز

هدف الكيمياء الحرارية

يمكن تحديد الهدف من دراسة الكيمياء الحرارية في عاملين اثنين، وهما:

- تقدير كميات الطاقة التي تنطلق أو تمتص على شكل حرارة في العمليات المختلفة.

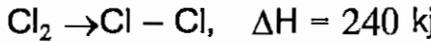
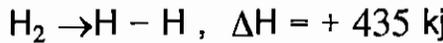
- ابتكار وتطوير طرق مناسبة لحساب هذه التغيرات الحرارية دون اللجوء إلى التجارب المخبرية

تعريف التفاعل الكيميائي

التفاعل الكيميائي عبارة عن عملية يتم فيها تكسير الروابط بين جزيئات المواد الداخلة في التفاعل (المتفاعلات)، حيث تتفكك هذه الجزيئات إلى الذرات المكونة لها، حيث تكون هذه الذرات حرة علي هيئة أيونات، ويتم إعادة ارتباط الذرات بطريقة جديدة من خلال روابط جديدة بين الذرات لتكوين جزيئات مواد جديدة هي المواد الناتجة من التفاعل والتي تسمى (النواتج).

مثال: اتحاد جزيء من غاز الهيدروجين مع جزيء من غاز الكلور لتكوين كلوريد الهيدروجين، حيث يتم هذا التفاعل في خطوتين، وهما:

1- عملية تكسير روابط: وهو تفاعل ماص للحرارة



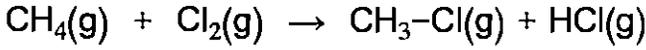
2- عملية تكوين روابط: وهو تفاعل طارد للحرارة.



توضيح

يحدث، في أي تفاعل كيميائي، تحطم روابط وتكوين روابط جديدة. ومن أجل تحطيم الروابط تلزم طاقة (عملية ماصة للحرارة)، وعند تكوين الروابط تنتج طاقة (عملية طاردة للحرارة). إذن يمكن كتابة حرارة التفاعل في هذه الحالة:
حرارة التفاعل = حرارة تشكل الروابط في المواد الناتجة - حرارة تشكل الروابط في المواد المتفاعلة .

مثال : يتفاعل غاز الكلور مع غاز الميثان تفاعل تبادل حسب المعادلة :



التحليل: لنبحث في الروابط التي تحطمت والروابط التي تشكلت في هذا التفاعل:

- تحطمت رابطة من نوع C - H طاقتها (413) كيلوجول/مول.
- تحطمت رابطة من نوع Cl - Cl طاقتها (242) كيلوجول/مول.
- تشكلت رابطة من نوع C - Cl طاقتها (328) كيلوجول/مول.
- تشكلت رابطة من نوع H - Cl طاقتها (431) كيلوجول/مول.

$$\text{إذن طاقة حرارة التفاعل} = (431 + 328) - (242 + 413)$$

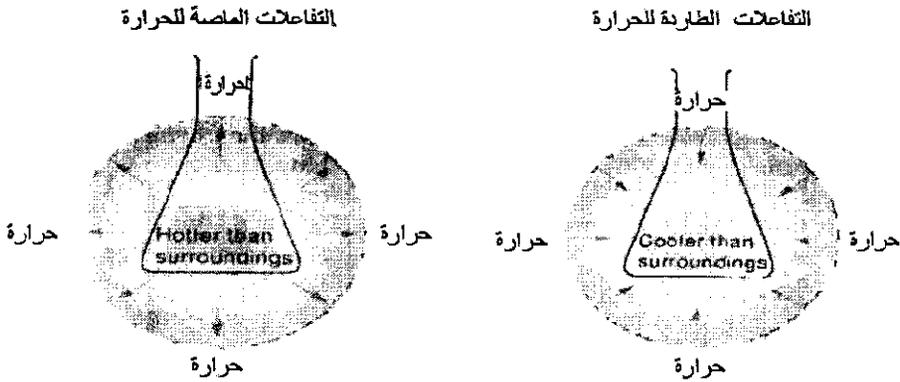
$$= 655 - 759$$

$$= -104 \text{ كيلوجول/مول}$$

أنواع التفاعلات طبقاً للحرارة:

تنقسم التفاعلات الكيميائية طبقاً للتغيرات الحرارية المصاحبة لها إلى نوعين،

وهما: تفاعلات طاردة للحرارة، وتفاعلات ماصة للحرارة، شكل (1-1).

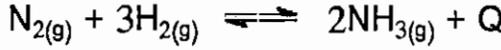


شكل (1-1): أنواع التفاعلات طبقاً للحرارة

أ- التفاعلات الطاردة (المنتجة) للحرارة

هى تلك التفاعلات التى يصاحب حدوثها انبعاث كمية من الحرارة. ومن

أمثلتها:



وتمتاز التفاعلات الطاردة للحرارة، بأنها:

- هى تفاعلات تكون مصحوبة بانطلاق طاقة حرارية
- هى تفاعلات تكون فيها الحرارة أحد النواتج
- هى تفاعلات تكون مصحوبة بارتفاع فى درجة حرارة الإناء



- المحتوى الحرارى للمواد الناتجة من التفاعل أقل من المحتوى الحرارى للمواد

الداخلة فى التفاعل.

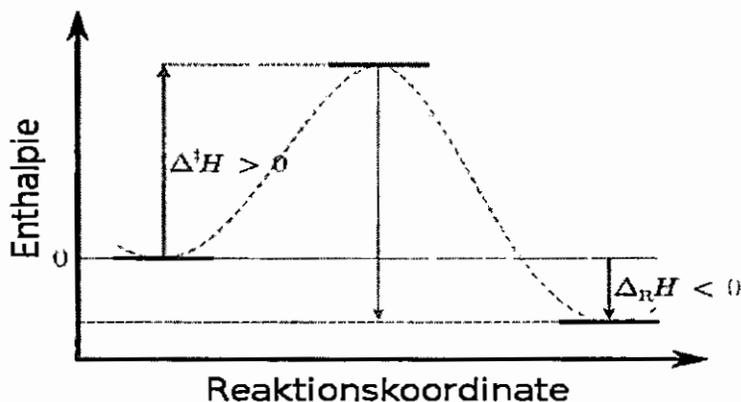
- ينتج من التفاعلات الطاردة للحرارة مركبات ثابتة حراريا.
- مقدار التغير فى المحتوى الحرارى ΔH هو قيمة سالبة.

مسار التفاعل (الطارد) المنتج للحرارة

يكون مخلوط التفاعل عادة فى حالة شبه مستقرة (حرجة)، وعن طريق اكتسابه لكمية معينة من الطاقة، تسمى "طاقة التنشيط" أو "إنتالبي التنشيط" يُرفع النظام إلى الحالة غير المستقرة ويسير التفاعل. وعن طريق التنشيط يبدأ سريان التفاعل ويستمر التفاعل من ذاته بدون الاحتياج إلى تنشيط آخر.

يصدر النظام الكيميائي طاقة وينشرها فى الوسط المحيط، وتسمى تلك الحرارة الصادرة منه "إنتالبي التفاعل"، ثم توجد نواتج التفاعل فى حالة مستقرة.

ومثال على طاقة التنشيط (شكل 1-2)، عندما نشعل عود كبريت من أجل إشعال الخشب، حيث ينتج احتكاك عود الكبريت بالسطح لخشن، تلك الحرارة الأولية المنشطة. أما في الغازات فيجري اشتعالها بشرارة كهربائية.



شكل (1-2): طاقة التنشيط في التفاعلات الطاردة للحرارة

مثال: يحترق الكربون ويتحد مع أكسجين الهواء مكونا ثاني أكسيد الكربون، ويصاحب ذلك إنبعاث حرارة. إنثالبي التفاعل (فرق الإنثالبي) الناتج عن التفاعل سالب الإشارة، ويمكن حسابها من "الإنثالبي العياري للتفاعلات" إذا كانت طاقة التنشيط قليلة جدا فقد يمكن سريان التفاعل بدون تزويد المخلوط بحرارة من الخارج، حيث يستمد النظام طاقة التنشيط من جوه المحيط، ويشتعل النظام فوراً (خطورة تخزين المفرعات).

بعض الأمثلة على التفاعلات الطاردة للحرارة:

- احتراق الوقود، مثل: الخشب، والفحم، والنفط.
- تفاعل الثيرميت.
- تفاعل الفلزات القلوية وغيرها من المعادن موجبة الكهربية مع الماء.
- تكثيف الأمطار من بخار الماء.

- خلط الماء الأحماض القوية أو قواعد قوية.
- خلط الأحماض والقواعد.
- تجفيف الكربوهيدرات بواسطة حمض الكبريتيك.
- بعض تفاعلات البلمرة، مثل: راتنجات الايبوكسي.
- تفاعل معظم المعادن مع الهالوجين أو الأكسجين.
- الاندماج النووي في القنابل الهيدروجينية ولب النجوم (مع الحديد).
- الانشطار النووي في العناصر الثقيلة.

تجربة توضح التفاعلات الطاردة للحرارة

ماذا يحدث عند حرق الوقود؟

هل تمتص طاقة أم تنبعث طاقة؟

كما ذكرنا سابقا، فإن التفاعلات التي تعطي طاقة عند حدوثها تسمى

بالتفاعلات الطاردة للطاقة، ومن الأمثلة عليها احتراق الوقود.

التجربة

ضع 25 سم³ من محلول كبريتات النحاس في دورق صغير، أضف مقدار

ملعقة من مسحوق الخارصين إلى المحلول السابق. حرك المزيج بقضيب زجاجي،

المس الجدار الخارجي للدورق.

لاحظ ما يأتي:

- ماذا حدث ؟

- هل الدورق بارد أم ساخن ؟

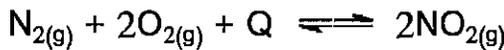
- هل أعطى التفاعل حرارة ؟

- اكتب معادلة لفظية للتفاعل ؟

يعطي تفاعل الإحلال الذي حدث بين الخارصين وكبريتات النحاس حرارة، لذا فهو يصنف من التفاعلات الطاردة للحرارة.

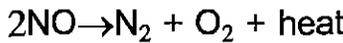
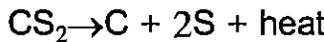
ب- التفاعلات الماصة للحرارة

هي تلك التفاعلات التي يصاحب حدوثها امتصاص كمية من الحرارة (من الوسط الخارجي).
ومن أمثلتها:



وتمتاز التفاعلات الماصة للحرارة، بأنها:

- التفاعلات التي تكون مصحوبة بامتصاص طاقة حرارية.
- التفاعلات التي تكون مصحوبة بانخفاض في درجة حرارة الإناء.

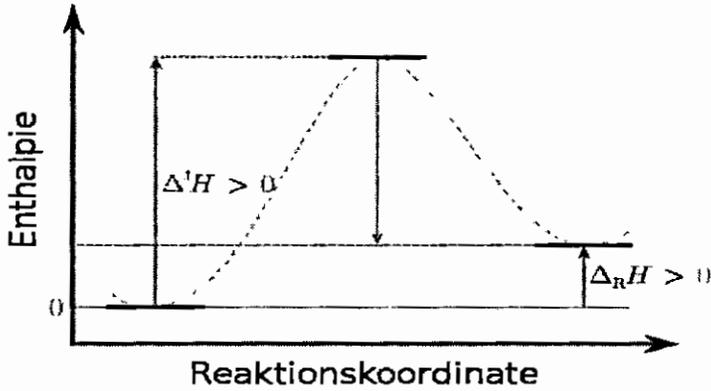


- المحتوى الحراري للمواد الداخلة في التفاعل أكبر من المحتوى الحراري للمواد الناتجة ، حيث إن مقدار التغير في المحتوى الحراري ΔH قيمه موجبة.
- ينتج من التفاعل الماص للحرارة مركب غير ثابت حراريا

سريان التفاعل الماص للحرارة

مثلما يسير التفاعل الناشر للحرارة يسير التفاعل الماص للحرارة على خطوتين. تلزم طاقة تنشيط معينة تعطى إلى المواد الداخلة في التفاعل، وبعد التفاعل سيتحرر جزء من تلك الطاقة وتتطلق حرة. والاختلاف بين ذلك وتفاعل الناشر للحرارة هو ان تلك الطاقة الناتجة من التفاعل تكون اقل من الطاقة المنشطة ، وهي من أجل ذلك لا تكفي لاستمرار التفاعل.

وتكون طاقة التفاعل موجبة، ولذلك إذا أردنا أن يستمر التفاعل فلا بد من أن نقوم بتزويد التفاعل بطاقة من الخارج باستمرار. ولكي يسير التفاعل الماص للحرارة لا بد من السماح لإنتروبي النظام من الزيادة، بذلك يمتلك النظام إنتالبي حر نو إشارة سالبة. ولذلك تحتاج التفاعلات الماصة للحرارة عادة إلى درجة حرارة عالية، حيث أنه تحت تلك الظروف يتزايد جزء الإنتروبي المنتمي إلي الإنتالبي (شكل 3-1).



شكل (3-1): طاقة التنشيط في التفاعلات الماصة للحرارة

مثال: عندما نمرر بخار الماء على سطح فحم حجري يجري تفاعل ماص للحرارة، ينتج عنه غاز الهيدروجين وغاز أول أكسيد الكربون .

ملاحظات مهمة

- التفاعلات الكيميائية الطاردة للحرارة تعطي مركبات أكثر ثباتاً من المركبات الناتجة عن التفاعلات الماصة للحرارة.
- المركبات الثابتة حرارياً (المركبات الطاردة) تكون طاقتها أقل من طاقة المتفاعلات بمقدار الطاقة المنطلقة.
- كلما زادت الطاقة المنطلقة زاد ثبات المركب الكيميائي.

- المركبات غير الثابتة حرارياً (المركبات الماصة) تكون طاقتها أكبر من طاقة المتفاعلات بمقدار الطاقة الممتصة.
- كلما زادت الطاقة الممتصة قل ثبات المركب.

تجربة توضح التفاعلات الماصة للحرارة

كما ذكرنا سابقاً، فإن بعض التفاعلات تحتاج إلى طاقة لكي تتم، يسمى هذا النوع من التفاعلات بالتفاعلات الماصة للطاقة.

التجربة

- أضف مقدار (3) ملاعق من نترات الأمونيوم إلى 25 سم³ من الماء في دورق زجاجي، حرك المزيج بقضيب زجاجي.
- ضع الدورق على راحة يدك، هل تشعر بالحرارة أم البرودة؟
- عند ذوبان نترات الأمونيوم في الماء ، تأخذ حرارة من مواد المحيط . تشمل مواد المحيط الدورق والقضيب الزجاجي والماء وحتى يدك .
- التفاعلات الطاردة للطاقة تعطي طاقة عند حدوثها .

علل: بعض التفاعلات الكيميائية ماصة للحرارة والبعض الآخر طارد للحرارة ؟

- الإجابة: يرجع ذلك إلى الفرق في المحتوى الحرارى (ΔH) للنواتج والمتفاعلات:
- إذا كان (ΔH) للنواتج أكبر منه للمتفاعلات كان التفاعل ماصاً للحرارة .
 - إذا كان (ΔH) للنواتج أقل منه للمتفاعلات، كان التفاعل طارداً للحرارة.

مقارنة بين التغيرات الفيزيائية والتغيرات الكيميائية

التغيرات الحرارية ناتجة من حدوث تغيرات فيزيائية أو كيميائية، وهناك فرق بين التغيرات الفيزيائية والكيميائية يوضحها الجدول (1-1):

جدول (1-1): مقارنة بين التغيرات الفيزيائية و التغيرات الكيميائية

م	التغيرات الفيزيائية	التغيرات الكيميائية
1	لا تحدث تغير في تركيب المادة الأساسي	تحدث تغير في تركيب المادة الأساسي
2	لا ينتج عنها مواد جديدة	ينتج عنها مواد جديدة.
3	يصاحبها تغيرات حرارية طفيفة	يصاحبها تغيرات حرارية كبيرة نسبياً
4	تزول بزوال المؤثر	لا تزول بزوال المؤثر.
5	مثال: انصهار الثلج- تبخر الماء	مثال: احتراق الكربون.

مقارنة بين التفاعلات الماصة والتفاعلات الطاردة للحرارة

جدول (1-2) يوضح مقارنة بين كل من التفاعلات الماصة والتفاعلات

الطاردة للحرارة:

جدول (1-2): مقارنة بين التفاعلات الماصة والتفاعلات الطاردة للحرارة

م	التفاعلات الماصة للحرارة	التفاعلات الطاردة للحرارة
1	التفاعلات التي تمتص طاقة عند حدوثها، تكون مصحوبة بامتصاص حرارة (امتصاص حرارة).	التفاعلات التي تطلق طاقة عند حدوثها، أي أنه تنتقل الحرارة من التفاعل إلى محيطه (انبعاث حرارة).
2	تنخفض درجة حرارة المحيط	ترتفع درجة حرارة المحيط
3	ΔH قيمتها موجبة	ΔH قيمتها سالبة
4	المحتوى الحراري للنواتج أكبر من المحتوى الحراري للمتفاعلات	المحتوى الحراري للمتفاعلات أكبر من المحتوى الحراري للنواتج
5	الطاقة تظهر في المواد المتفاعلة في المعادلة الحرارية الموزونة مواد متفاعلة + طاقة ← مواد ناتجة	الطاقة تظهر في المواد المتفاعلة في المعادلة الحرارية الموزونة مواد متفاعلة ← مواد ناتجة + طاقة
6	مجموع طاقة الروابط المتكسرة أكبر من مجموع طاقة الروابط المتكونة.	مجموع طاقة الروابط المتكسرة أقل من مجموع طاقة الروابط المتكونة

وصف التفاعل الكيميائي

لوصف أحد التفاعلات الكيميائية يجب معرفة:

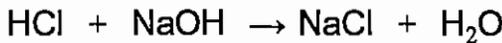
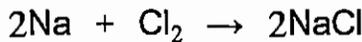
- 1- نوعية المواد المتفاعلة والنواتج
 - 2- تركيب وكميات المتفاعلات والنواتج
 - 3- الحالة الفيزيائية للمتفاعلات والنواتج
 - 4- شروط التفاعل من ضغط وحرارة وعوامل حفازة.
- المواد المتفاعلة: المواد التي يمكن أن يحدث لها تغير كيميائي.
- المواد الناتجة: المواد الجديدة المتكونة نتيجة حدوث التفاعل الكيميائي.
- المواد الحفازة: هي مواد تزيد من سرعة التفاعل دون أن تستهلك فيها.

المعادلة الكيميائية الموزونة

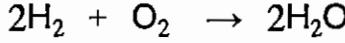
يعبر عن التفاعل الكيميائي بكتابة معادلة كيميائية تظهر التغيرات التي تحدث نتيجةً للتفاعل الكيميائي، وتسمى المواد على يسار السهم المواد المتفاعلة (وهي المواد الموجودة قبل حدوث التفاعل)، وتسمى المواد على يمين السهم المواد الناتجة (وهي المواد المتكونة بعد انتهاء التفاعل). ويجب أن تكون المعادلة الكيميائية موزونة بحيث تحتوي على العدد نفسه من الذرات لجميع العناصر على طرفي السهم؛ ويتم ذلك من خلال وضع معاملات (أعداد) قبل المواد المتفاعلة والناتجة بحيث تتساوى أعداد الذرات على طرفي المعادلة. ولا يجوز إجراء أي تغيير في الأعداد الموجودة في داخل الصيغة الكيميائية للمركب.

ويمكن التعبير عن التفاعلات السابقة بتفاعل الصوديوم والكلور، وكذلك تفاعل

حمض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم بالمعادلات التالية:



كذلك يعبر عن تفاعل الهيدروجين والأكسجين لتكوين الماء بالمعادلة التالية:



وتظهر بعض الرموز المعادلة الكيميائية لتوضيح بعض صفات المواد

المتفاعلة أو الناتجة، أو توضيح بعض شروط التفاعل؛ ومن هذه الرموز:

رمز المادة الغازية: يظهر الرمز (g - gas)، وأحياناً يوضع الرمز (↑) لتوضيح تكون ناتج غازي بعد رمز المركب المقصود.

رمز المادة السائلة: يظهر الرمز (l - liquid) بعد رمز المادة المقصودة.

رمز المادة الصلبة: يظهر الرمز (s- solid)، وأحياناً يوضع الرمز (↓) لتوضيح تكون ناتج صلب (راسب) بعد رمز المركب المقصود.

رمز المادة في محلول مائي: يظهر الرمز (aq - aqueous) بعد رمز المادة المقصودة.

وفي العادة توضع شروط التفاعل الكيميائي من ضغط وحرارة وعوامل مساعدة فوق السهم في المعادلة الكيميائية، والإشارة (Δ) فوق السهم تدل على أنه يجب تسخين المواد المتفاعلة لكي يحدث التفاعل.

والمعادلة التالية لتحلل بيكربونات الصوديوم (مسحوق الخبز - البيكنج باوذر) عند عمل الطويات توضح بعض هذه الرموز.



شروط كتابة المعادلة الكيميائية:

1- معرفة رموز العناصر والصيغ الكيميائية للمركبات التي تشملها المعادلة.

2- معرفة المتفاعلات والنواتج (تعتمد على التجربة والمشاهدة)

3- كتابة المتفاعلات على يسار السهم والنواتج على يمين السهم.

4- يكتب فوق السهم شروط التفاعل (إن وجدت)

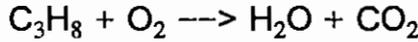
5- مساواة أعداد كل نوع من الذرات في طرفي المعادلة الكيميائية. (تحقيقاً لقانون بقاء المادة).

وزن المعادلة الكيميائية

هناك خطوات يجب اتباعها حتي يتم وزن معادلة التفاعل الكيميائي، وهي:

1- قم بكتابة المعادلة التي ترغب بوزنها

سوف نستخدم المعادلة التالية كمثال :



يحدث هذا التفاعل الكيميائي عندما يحترق غاز البروبان (C_3H_8) في وجود الأكسجين لإنتاج الماء وثنائي أكسيد الكربون.

2- قم بكتابة عدد ذرات كل عنصر من عناصر التفاعل على جهتي المعادلة

كي تستطيع إيجاد عدد الذرات ابحث عن العدد السفلي المكتوب إلى يمين كل ذرة من ذرات المعادلة .

الجهة اليسرى من المعادلة: عدد ذرات الكربون 3، وعدد ذرات الهيدروجين 8، وعدد ذرات الأكسجين 2.

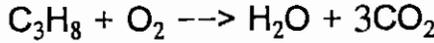
الجهة اليمنى من المعادلة: عدد ذرات الكربون 1، وعدد ذرات الهيدروجين 2، وعدد ذرات الأكسجين 3.

3- اترك الهيدروجين والأكسجين كخطوة أخيرة دائماً.

4- إذا بقي لديك أكثر من عنصر واحد تريد موازنته.

قم باختيار العنصر الذي يظهر في جزيء واحد فقط من المتفاعلات، وجزيء واحد فقط من النواتج. بالاعتماد على هذه القاعدة، سوف نقوم بموازنة ذرات الكربون أولاً .

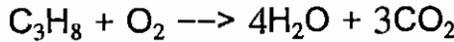
5- قم بإضافة مُعامل لذرة الكربون الوحيدة الموجودة على الجهة اليمنى من المعادلة لوزنها مع ذرات الكربون الثلاث الموجودة على الجهة اليسرى من المعادلة:



- إن المُعامل 3 الموجود إلى يسار الكربون على الجهة اليمنى من المعادلة يُشير إلى وجود 3 ذرات كربون، كما هو الحال مع العدد السفلي إلى يمين ذرة الكربون على الجهة اليمنى من المعادلة حيث يشير أيضًا إلى وجود 3 ذرات كربون.
- في المعادلات الكيميائية، يمكنك تغيير المُعاملات الموجودة إلى يسار الذرات، ولكن لا يمكنك تغيير العدد السفلي إلى يمين الذرات مطلقًا.

6- قم الآن بوزن ذرات الهيدروجين .

بما أن لديك 8 ذرات في جانب المتفاعلات، سوف نحتاج إلى 8 كذلك في جانب النواتج .



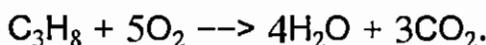
- بما أن لديك عدد 2 ذرات هيدروجين على الجانب الأيمن كما يشير العدد السفلي إلى يمين الهيدروجين، فإننا قد قمنا بإضافة المُعامل 4 إلى يسار الهيدروجين كي نقوم بوزنها مع الذرات الثمان في الجهة اليسرى من المعادلة.
- عندما نقوم بضرب المُعامل 4 في عدد ذرات الجزيء الواحد المُمتلئة في العدد السفلي 2 ينتهي ذلك بنا إلى وجود 8 ذرات مما يجعل الهيدروجين موزونًا على طرفي المُعادلة.

- أما ذرات الأوكسجين الست المتبقية فهي نتيجة 3CO_2 ($3 \times 2 = 6$ ذرات من الأوكسجين + 4 ذرات أخرى = 10).

7- قم بموازنة ذرات الأوكسجين

- حيث أننا قد قمنا بإضافة مُعاملات إلى الجزيئات الموجودة على الجانب الأيمن من المعادلة، فقد تغيّر عدد ذرات الأوكسجين، ف لديك الآن 4 ذرات أوكسجين في جزيء الماء، بالإضافة إلى 6 ذرات أوكسجين في جزيء ثاني أكسيد الكربون ممّا يجعل الحصيلة 10 ذرات أوكسجين على جانب المعادلة الأيمن.

- قم بإضافة المُعامل 5 إلى جزيء الأوكسجين على الجانب الأيسر من المعادلة، ممّا يجعل لديك 10 جزيئات أوكسجين على كلّ جانب.



ويمكن تلخيص كل ما سبق، في النقاط التالية:

1- نكتب المعادلة الكيميائية موزنة.

2- نوضح حالات المواد المتفاعلة والنااتجة فمثلاً في حالة المادة الصلبة نكتب

الحرف (S) ، والسائلة (L) ، والغازية (g) ، والمحلول المائي. (aq)

3- يجب كتابة قيمة (ΔH) موضعاً الإشارة () موجب في حالة التفاعل

الماص وسالب في حالة التفاعل الطارد.

4- إذا عكست معادلة الكيمياء الحرارية نعكس إشارة قيمة (ΔH)

5- وحدات (ΔH) هي الكيلو جول. (Kj)

6- في حالة ضرب أو قسمة المعادلة الكيميائية الحرارية بعامل ما فإن قيمة

(ΔH) تُعامل نفس المعاملة بالضرب أو بالقسمة.

ملحوظات هامة:

1- معظم المركبات العضوية خاصة الهيدروكربونية عندما تحترق في وجود

وفرة من الأوكسجين تعطي (+ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) حرارة منطلقة.

2- تفاعلات الانحلال أوالتفكك الحراري تفاعلات ماصة للحرارة فمثلاً جميع أملاح البيكربونات تتحلل بالحرارة وتعطي (كربونات+H2O+CO₂).