جامعة كركوك

كلية الهندسة - السنة الأولى - الفصل الدراسي الأول

كيمياء عامة (د. عمر قبله + د.إسراء)

المجموعات (A, B, C, D, E, F, G and H)

محاضرة (10)

الكيمياء الحرارية Thermal Chemistry

الكيمياء الحرارية: هي دراسة تغيرات الحرارة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية. مثل ايجاد العلاقة بين حرارة التفاعل عند حجم ثابت وحرارة التفاعل عند ضغط ثابت.

وتنقسم التفاعلات الكيميائية بناءا على ذلك إلى:

1- تفاعلات طاردة للحرارة exothermic reactions: وهي التي تبعث حرارة للبيئة الخارجية المحيطة.

مثل التفاعل $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrow 2NH_{3(g)}(-\Delta H)$

2- تفاعلات ماصة للحرارة endothermic reactions: وهي التي تمتص الحرارة من البيئة الخارجية المحيطة.

مثل التفاعل:

$$N_{2(g)} + 2O_{2(g)} \leftrightarrow 2NO_{2(g)}(+\Delta H)$$

** الهدف الرئيسي للكيمياء الحرارية هو تقدير كميات الطاقة التي تنطلق أو تمتص في شكل حرارة أثناء العمليات المختلفة.

** هناك عدد من أنواع الحرارة التي يمكن قياسها أو تقديرها:

1. الحرارة النوعية Specific Heat :

وهي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة و تميز **بالجول/جرام (J/g.)** وتعرف احيانا بأنها السعة الحرارية لجرام واحد من المادة. وكلما ازدادت الحرارة النوعية لمادة ما فإنها تمتص كمية أكبر من الحرارة دون أن ترتفع درجة حرارتها بصورة واضحة.

** ولأن الحرارة النوعية للماء كبيرة **(4.184 J/g.^{o}C)** فإنه يمتص كمية كبيرة من الحرارة ولذلك يستخدم الماء في تبريد المحركات والماكينات.

2. حرارة التفاعل Heat of reaction

وهي كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة عندما يتفاعل جزئ جرامي واحد (مول واحد) من مادة مع جزئ جرامي واحد من مادة أخرى في معادلة التفاعل. وهي التغير في المحتوى الحراري (الإنثالبي ΔH).

في حالة التفاعلات الطاردة للحرارة تكون قيمة ΔH سالبة، وفي حالة التفاعلات الماصة تكون قيمة ΔH موجبة وعند عكس معادلة التفاعل فإن إشارة ΔH تتغير وقيمتها تظل كماهي:

مثلا التفاعل التالي:

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)} (\Delta H = -242KJ)$$
$$H_2O_{(g)} \rightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} (\Delta H = +242KJ)$$

3. حرارة التكوين Heat of formation

إذا إعتبرنا أن حرارة التفاعل هي محصلة تغيرات الطاقة الناتجة عن تحطم الروابط القديمة وتكوين روابط جديدة. فإن حرارة التكوين هي التغير في المحتوى الحراري عندما يتكون مول واحد من مادة ما من عناصره الأولية. مثلا:

$$Cu_{(s)} + S + 2O_2 \rightarrow CuSO_4 (\Delta H = -771.4KJ)$$
$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} (\Delta H = -393.5KJ)$$
$$\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow HCl_{(g)} (\Delta H = -92.5KJ)$$
$$\frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \rightarrow NH_3 (\Delta H = -104KJ)$$

** يمكن كتابة معادلة التكوين لأي مادة بشرط:

1- أن يكون ناتج التفاعل فقط مول واحد من المادة المطلوب إيجاد حرارة التكوين لها.
2- أن تكون المواد المتفاعلة هي العناصر المكونة للمادة المراد إيجاد حرارة التكوين لها.
3- أن تكون كل المواد المتفاعلة موجودة في الحالة القياسية لها.

الحالة القياسية لمادة ما هي: الحالة الفيزيائية التي توجد عندها المادة في صورتها الأكثر إستقرارا عند ضغط جوي واحد (1atm) ودرجة حرارة 25 درجة مئوية، وهي درجة حرارة الغرفة تقريبا (صلبة, سائلة أو غاز).

مثلا في التفاعل التالي لا نستطيع حساب حرارة تكوين CO لأن الكربون عند الظروف القياسية (حرارة الغرفة والضغط الجوي الطبيعي) يكون صلبا وليست غازا.

$$C_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)}$$

عند إيجاد حرارة التكوين يجب مراعاة أن:

1- حرارة تكوين العناصر النقية تساوي صفر عند كل درجات الحرارة ($Na_{(s)}, Cl_{2(g)}, Hg_{(l)}$)

2- معظم قيم حرارة التكوين سالبة وهذا معناه أن تكوين المركب من عناصره الأولية غالبا تفاعل طارد للحرارة.

3- المركبات التي يصاحب تكوينها إنبعاث حرارة تكون أكثر إستقرارا (كلما زادت الطاقة الممتصة كلما قل ثبات المركب).

4- <u>حرارة الإحتراق:</u>

يمكن تعريف حرارة الإحتراق بأنها الحرارة التي تنبعث عندما يحترق مول واحد من مركب ما في حالته القياسية إحتراقا كاملا في جو من الأوكسجين عند درجة حرارة 25°C وضغط (1atm) ورمزها ΔH_C .

ولأن الإحتراق يصاحبه دائما انبعاث حرارة فإن قيم ΔH_C دائما تكون سالبة مثلما هو الحال في التفاعلات أدناه:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} (\Delta H = -89KJ)$$

$$C_6H_{6(l)} + \frac{15}{2} O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} (\Delta H = -3268KJ)$$

$$CH_3CH_2OH_{(g)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O (\Delta H_C = -1367KJ)$$

5. <u>حرارة التعادل Heat of neutralization</u>

و هي كمية الحرارة الناتجة عند تعادل مول من أيونات الهيدروكسيد (OH^-) مع مول من أيونات الهيدروجين (H^+) في المحاليل المخففة لتكوين مول واحد من الماء:

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O (\Delta H = -57.5KJ)$$

وقيمة ΔH ثابتة لكل تفاعلات الأحماض القوية والقواعد القوية ($-57.5KJ$)

$$HNO_3 + KOH \rightarrow KNO_3 + H_2O_{(L)} (\Delta H = -57.5KJ)$$

وتختلف هذه القيمة في حالة الأحماض والقواعد الضعيفة. وذلك نتيجة للتفكك الجزئي للأحماض والقواعد الضعيفة.

$$HCl_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightarrow NH_4Cl_{(L)} (\Delta H = -53.17)$$

$$HCN_{(aq)} + KOH \rightarrow NaCN_{(aq)} + H_2O_{(L)} (\Delta H = -54.1KJ)$$

6. حرارة الإذابة:

ويمكن تعريفها بأنها التغير في درجة الحرارة عند إذابة مول واحد من المادة المذابة في كمية كافية من المذيب.

أو هي التغيير الحراري (±) الناشئ عن إضافة كمية محددة من مذاب نقي إلى كمية محددة من مذيب عند درجة حرارة وضغط ثابتين.

$$H_2SO_4 + 10H_2O \rightarrow H_2SO_4.10H_2O(\Delta H = -16.24KJ)$$

تعتمد كمية الحرارة المنطلقة هنا على عدد جزيئات الماء المرتبطة بالمادة الذائبة مثلا:

$$HCl_{(g)} + 5H_2O \leftrightarrow HCl.5H_2O(\Delta H = -63.995KJ)$$
$$HCl + 25H_2O \leftrightarrow HCl.25H_2O(\Delta H = -72.127KJ)$$

وتعرف هذه العملية بالإماهة وهي عملية تفكك الجزيئات إلى أيونات ثم بعد ذلك حركة تجاذب الأيونات. وهي عملية يحاط فيها الأيون بجزيئات الماء.

**هناك عدد اخرمن التغيرات الحرارية مثل حرارة المحلول، الهدرجة، الإنصهار، التسامي، التبخر وغيرها.

7. حرارة الهدرجة:

هي التغير الحراري الناتج عن تحول مول واحد من مركب عضوي غير مشبع إلى مركب مشبع بإضافة الهيدروجين مثل:

$$H_2C = CH_2 + H_2 \rightarrow H_3C - CH_3$$

8. **حرارة الإنصهار:** هي التغير الحراري المصاحب لتحول مول واحد من المادة الصلبة إلى الحالة السائلة.

9. **<u>حرارة التبخر</u>:** هي التغير الحراري المصاحب لتحول مول واحد من المادة السائلة إلى الحالة الغازية.

$$HCl_{(g)} + 5H_2O \leftrightarrow HCl.5H_2O(\Delta H = -63.95KJ)$$

10.<u>حرارة التسامي:</u>

هي التغير الحراري المصاحب لتحول مول واحد من المادة الصلبة إلى الحالة الغازية.

*** بصورة عامة يعتمد التغير الحراري المصاحب لأي تفاعل كيميائي على نوع التفاعل والظروف التي يتم فيها التفاعل.