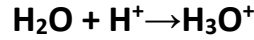


التفاعلات الكيميائية هي عمليات تترافق بتحولات مادية ويُعبر عن هذه التحولات بمعادلات كيميائية...

2-1 أنواع التفاعلات الكيميائية:

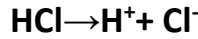
تقسم التفاعلات الكيميائية إلى:

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:



■ الحموض:

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

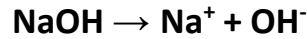


تلون الحموض الكواشف الحمضية (ملونات عضوية تعطي حسب قيمة pH ألوان مختلفة) وتشكل مع معظم المعادن أو أكسيد المعدن وملح ماءات المعدن.

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 :



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:

$$\alpha = \frac{C}{C_0}$$

وتزداد درجة التفكك مع التمديد ومع ارتفاع درجة الحرارة.

يوضح الجدول التالي مقارنة بين قوة عدة أنواع من الحموض.

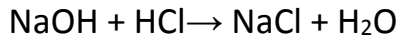
جدول (2-1): قوة الحمض ودرجة التفكك

مثال	مجال درجة التفكك α	قوة الحمض
HNO ₃	1-0.2	قوي
HF	0.2-0.01	متوسط القوة
H ₃ PO ₄	0.01-0.001	ضعيف
H ₂ CO ₃ , H ₄ SiO ₄	$< 10^{-3}$	ضعيف جداً

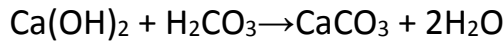
تأثير تبادل البروتون يمكن أن يظهر على النحو التالي:

أولاً تفاعلات التعادل:

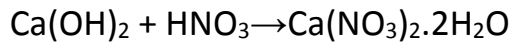
في هذه الحالة تتفاعل أيونات H⁺ و OH⁻ إلى H₂O وتتفاعل باقي أيونات الحمض والأساس مشكلة ملحاً أو محلولاً ملحياً مثلاً:



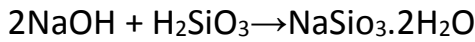
أمثلة أخرى من الهندسة المدنية:



تفاعل تصلب الكلس



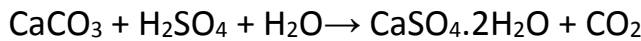
تشكل النترات على الجدران



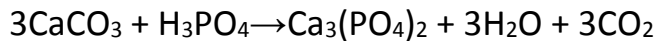
التفاعل القلوي السيلييسي

ثانياً تفاعلات الإزاحة:

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



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



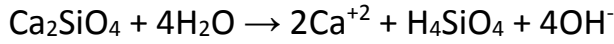
تحميض سطح البيتون

ثالثاً الحلمة:

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 الحلمة عن تفاعل ملح مع أيونات OH⁻ , H₃O⁺ الموجودة في الماء، فإذا حُلّ مثلاً ملح AB لحمض قوي وأساس قوي بالماء فإنه يتشرد كلياً وتتشكل في الوسط المائي أيونات OH⁻ , B⁻ , A⁺ (ليست عملية حلمة). 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 OH⁻ , H₃O⁺ وتتغير درجة القلوية. مثال على ذلك تفاعل سيليكات الكالسيوم Ca₂SiO₄ مع الماء.



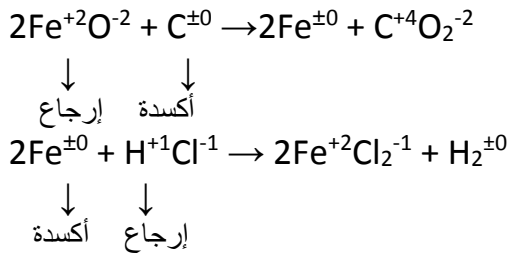
حمض السيليس المتشكل حمض ضعيف جداً ويبقى بالتالي غير متشرد وهذا يؤدي إلى توفر فائض من أيونات OH^- في المحلول وبالتالي $\text{pH} > 7$ ويكون الوسط قاعدياً.

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

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

الإرجاع: طرح الأكسجين، ضم الهيدروجين، ضم الكترولونات 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:

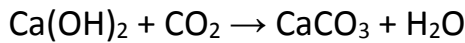


أمثلة من الهندسة المدنية:

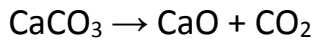
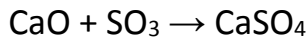
- تشكل طبقة واقية على سطح المعدن في الأجواء الحارة: $4\text{Al} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3$
- تشكل صدأ الحديد: $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{FeO}(\text{OH})$
- تشكل طبقة باتينا خضراء على سطح النحاس في الأجواء الحارة، (بحضور SO_2 تتشكل طبقة سوداء اللون).

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

- تأثير حمض الكربون على البيتون (كربنة البيتون)

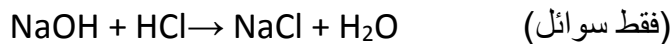


في تفاعل المعقدات إما أن تتشكل معقدات أو تتفكك معقدات:



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

• تفاعلات متجانسة مثلاً:



• تفاعلات غير متجانسة مثلاً:



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 $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$

- تفاعل استبدال مثلاً $\text{CaCO}_3 + \text{BaO} \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{CaO}$

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

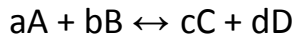
2-2 التوازن الكيميائي:

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

افرض لدينا التفاعل العكوس التالي:



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

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 كيميائية 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:

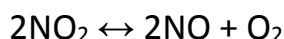
أولاً تأثير تغير التركيز: عند زيادة تركيز إحدى مواد الجملة المتوازنة ينزاح هذا التوازن في اتجاه التفاعل الذي ينقص تركيز هذه المادة، وعند نقص تركيز إحدى المواد ينزاح التوازن في اتجاه التفاعل الذي تم فيه زيادة تركيز هذه المادة. يمكن أن يصبح التفاعل العكوس تاماً إذا سحب من وسط التفاعل إحدى المواد الناتجة 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 تزيج التوازن في الاتجاه الذي يتكون فيه عدد أقل من مولات الغاز، وإن خفض الضغط يزيج 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:



وكانت التراكيز عند التوازن: $[\text{NO}] = 0.24 \text{ mol/l}$, $[\text{NO}_2] = 0.06 \text{ mol/l}$, $[\text{O}_2] = 0.12 \text{ mol/l}$ والمطلوب:

1- احسب ثابت التوازن لهذا التفاعل.

2- أوجد التركيز الابتدائي لـ NO_2 ، واحسب النسبة المئوية المتفككة.

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

الحل: 1- حسب قانون ثابت التوازن:

$$K_c = [\text{NO}]^2 \times [\text{O}_2] / [\text{NO}_2]^2 = 0.12 \times (0.24)^2 / (0.06)^2 = 1.92$$



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

$$T - 2X = 0.06$$

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

$$\text{NO}_2 \text{ الجزء المتفكك من } 2x = 0.24 \text{ mol/l}$$

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

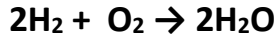
$$Y = (100 * 0.24) / 0.3 = 80 \text{ mol/l} \leftarrow \text{النسبة المتفككة من } \text{NO}_2 = 80\%$$

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

2-3 الكيمياء الحرارية و طاقة 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.

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



مثال:

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 الإمكانات 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 بواسطة 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:

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

استنتاج قيمة ثابت الغازات R:

إن قيمة ثابت الغازات R تتعلق بالوحدات 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° 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 للجلمة:

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

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

تُقاس الطاقة في الجلمة الدولية بالجول، ويمكن أن تُقاس بالحريرة حيث:

$$1 \text{ حريرة} = 4.18 \text{ جول}$$

2-3-1-2 أنواع التحولات:

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

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

بفرض لدينا جلمة مؤلفة من غاز داخل اسطوانة مغلقة بواسطة مكبس مهمل الكتلة قادر على الحركة دون احتكاك، وخاضع من الخارج لضغط ثابت P ، فإذا انتقلت الجلمة من حالة ابتدائية 1 إلى حالة نهائية 2 بتحول عكوس فإن العمل الذي تنجزه الجلمة (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

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

$$W = P \cdot \Delta V$$

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 (100°C). بفرض أن بخار الماء يسلك سلوك غاز كامل. يعتبر الضغط الجوي النظامي 1.013×10^5 pascal .

$$W = P \cdot \Delta V$$

الحل:

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

$$(P_1 \cdot V_1) / t_1 = (P_2 \cdot V_2) / t_2$$

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

$$(22.4 \times 1 \text{ mol}) / (0 + 273) = V_2 / (100 + 273) \rightarrow V_2 = 30.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\rightarrow W = 1.013 \times 10^5 \times 30.6 \times 10^{-3} \approx 3100 \text{ Jol}$$

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 لا يمكن الحصول عليها من العدم أو إفنائها.

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 هو ΔE : فيكون القانون الأول في الترموديناميك:

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

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

$$W = F \cdot \Delta L$$

لكن:

W: العمل الميكانيكي

F: القوة الضاغطة

ΔL : انتقال المكبس

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

P: مقدار الضغط

a: مساحة السطح

ΔV : التغير الحجمي للمكبس

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

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:

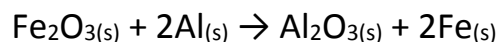
التغير تحت حجم ثابت: إذا كان لدينا ذات المكبس الحاوي على الغاز ولكنه ثابت لا يتحرك، وقمنا بتزويد الغاز بالحرارة فإن الحرارة ستتبدد في الوسط دون القيام بأي عمل.

$$\Delta E = q + P \cdot \Delta V ; \quad V = \text{const} \Rightarrow \Delta V = 0$$

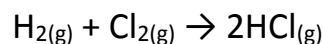
$$\Delta E = q$$

أمثلة:

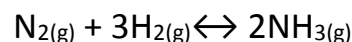
- تفاعلات تتم من غير مشاركة الغازات كما في التفاعل:



- تفاعلات تتم بثبات عدد المولات الغازية:



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



التغير تحت ضغط ثابت: (هام كيميائياً 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 مضافاً إليه الطاقة الداخلية المختزنة فيها:

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

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:

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

- وحالة خسارة الجملة لعمل عندها:

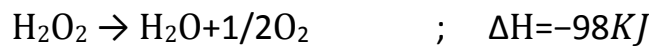
$$\Delta E = q - P \cdot \Delta V$$

فيصبح تغير الانتالبية:

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

ونسُميها 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 المتفاعلة, وإن أغلب التفاعلات الكيميائية ناشرة للحرارة أي ΔH لها سالبة (لأن التفاعلات والجملة المتفاعلة تتجه من الحالة الأقل استقراراً إلى الأكثر استقراراً) مثل تفاعل تفكك الماء الأوكسجيني:



يعتمد حساب تغير الانتالبية المرافق للتفاعلات الكيميائية على قانونين هما:

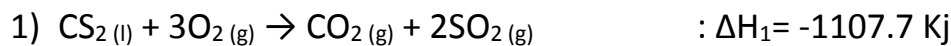
القانون الأول: إن حرارة تفكك مركب ما تساوي بالقيمة المطلقة حرارة تكونه وتخالفا بالإشارة.

القانون الثاني: وضعه العالم هس 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

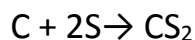
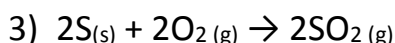
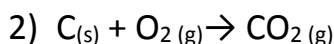
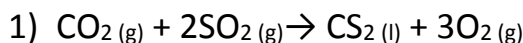
أو أن تغير الانتالبية المرافق لتفاعل هو مجموع الانتالبيات المعيارية لمراحل هذا التفاعل.

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



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

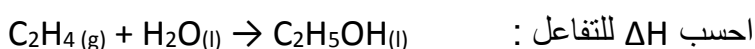
نعكس المعادلة (1) ونضاعف المعادلة (3) ونجمع مع المعادلة (2)



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

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

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



$$\Delta H (\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g})) = 52.7 \text{ Kj/mol} \quad \text{علماً أن}$$

$$\Delta H (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) = -285.8 \text{ Kj/mol}$$

$$\Delta H (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{l})) = -277 \text{ Kj/mol}$$

$$\Delta H = [\Delta H (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{l}))] - [\Delta H (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) + \Delta H (\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}))] =$$

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

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

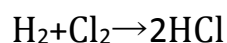
هي الطاقة اللازمة لتفكيك مول واحد من المادة (AB) في حالتها الغازية إلى ذرات A و B في الحالة الغازية أيضاً وفق: $\text{AB} (\text{g}) \rightarrow \text{A} (\text{g}) + \text{B} (\text{g})$ ، فطاقة الرابطة هي الطاقة الممتصة عند التفكك التام لمول من المادة إلى ذرات حرة في الحالة الغازية، وتقدر بـ (Jol/mol).

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

يمكن استخراج ΔH وحسابها عن طريق طاقات الروابط ومثالها الميثان 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 لتشكل روابط جديدة سيحصل فرق في الطاقة بينها . وحاصل هذا الفرق هو انتالبية التفاعل .فيكون:

$$\Delta H = \sum \text{انتالبيات الروابط النواتج} - \sum \text{انتالبيات روابط الدواخل}$$

مثال : إذا كان لدينا التفاعل:



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

$\Delta H_f^\circ(HCl) = -95,40KJ/mol$	$(H-H) = 435KJ$	$(Cl-Cl) = 243KJ$
--	-----------------	-------------------

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

$$\Delta H = 2 * \Delta H(HCl) - [\Delta H(H) + \Delta H(Cl)]$$

$$\Delta H = 2 * (-95.40) - [0 + 0]$$

$$\Delta H = -190.8KJ$$

ولحساب طاقة الرابطة المطلوبة نطبق القانون:

$$\Delta H = [D(H-H) + D(Cl-Cl)] - [2D(H-Cl)]$$

$$-190.8 = [435+243] - [2D(H-Cl)]$$

$$D(H-Cl) = 434.4KJ$$

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



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



وبجمع المعادلات واختصار المتشابهات بين الطرفين:



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

$$\Delta H = [4D(C-H)] \text{ وهي الرابطة الوحيدة في التفاعل}$$

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

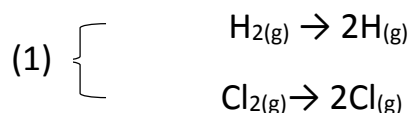
$$D(C-H) = 1662/4 = 415.5KJ$$

مثال: احسب تغير الانتالبية للتفاعل: $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$ استناداً إلى جدول الطاقات الرابطة:

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

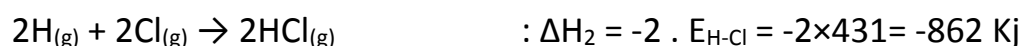
الحل:

(1) تفكيك الجزيئات إلى ذرات غازية:



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

(2) تكون 2 مول من HCl



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad \text{واستناداً لقانون هس:}$$

$$\Delta H = 679 - 862 = -183 \text{ KJ}$$

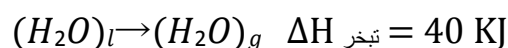
مثال: احسب انتالبية الرابطة $O-H$ في جزيء الماء علماً أن:

$\Delta H_f^\circ(O_g) = 247.5 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f^\circ(H_g) = 217.9$	$\Delta H_f^\circ(H_2O_l) = -285.8$
--	---------------------------------	-------------------------------------

وتعطى أيضاً انتالبية تبخر الماء (لأنه سائل) وينبغي أن يتحول لغاز حتى يمكن دراسة تفاعل تحطمه وتساوي:

$$\Delta H_{\text{تبخر}} = 40 \text{ KJ}$$

الحل: نكتب تفاعل تحول الماء السائل إلى غازي:



ونحسب منه انتالبية تشكل الماء الغازي عن طريق قانون هس:

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

$$\Delta H (H_2O)_g = 40 - (-285.80) = 325.8 \text{ KJ}$$

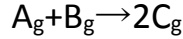
ثم نكتب تفاعل تحطم الماء الغازي:



ومن القانون الخاص بالروابط:

$$\Delta H_o = 2D(O-H) \Rightarrow D(O-H) = 325.8/2 = 162.9 \text{ KJ}$$

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



$$P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T \quad \leftarrow : PV = nR \cdot T \quad \text{ومن قانون الغازات العام :}$$

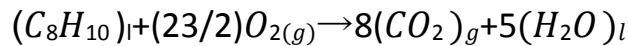
$$\Delta H = \Delta E + \Delta n \cdot R \cdot T \quad \text{وبالتالي :}$$

حيث : Δn عدد المولات الناتجة - عدد المولات الداخلة (للغازات حصراً) !!

مثال : احسب ΔE لاحتراق سائل الأوكتان $C_8H_{10(l)}$ في درجة حرارة 250 علماً أن حرارة الاحتراق لسائل الأوكتان تحت ضغط ثابت $\Delta H_c = -5470.71 \text{ KJ}$.

الحل :

نكتب معادلة احتراق الأوكتان:



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

$$\Delta n = 8 - 11.5 = -3.5 \text{ mol}$$

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

تحويل الدرجة إلى كلفن ثابت الغازات بعد تحويله

$$\Delta E = -8.6569 + 5470.71 = 5462.05 \text{ KJ}$$

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.