


تغيرات الطاقة في التفاعلات الكيميائية
Energy Changes in Chemical Reactions
الفصل الثالث

الديناميكا الحرارية Thermochemistry

يختص بدراسة التغيرات الحرارية المصاحبة للتفاعلات الكيميائية.

٣-١ قياس كمية الحرارة Calorimetry : 

عندما يتفاعل الأكسجين مع الميثان فإن كمية الحرارة الناتجة من هذا التفاعل تنتقل إلى الوسط المحيط مسببة ارتفاعاً في درجة حرارة المحيط، فهل هناك طريقة دقيقة لقياس كمية الحرارة الناتجة؟

يستخدم جهاز مصنوع من مادة معزولة يسمى المسعر *calorimeter* لقياس كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة في أثناء التغيرات الفيزيائية أو الكيميائية، وتعتمد عملية القياس على كتل المواد و التغير في درجة الحرارة.

يوجد نوعان من المسعر

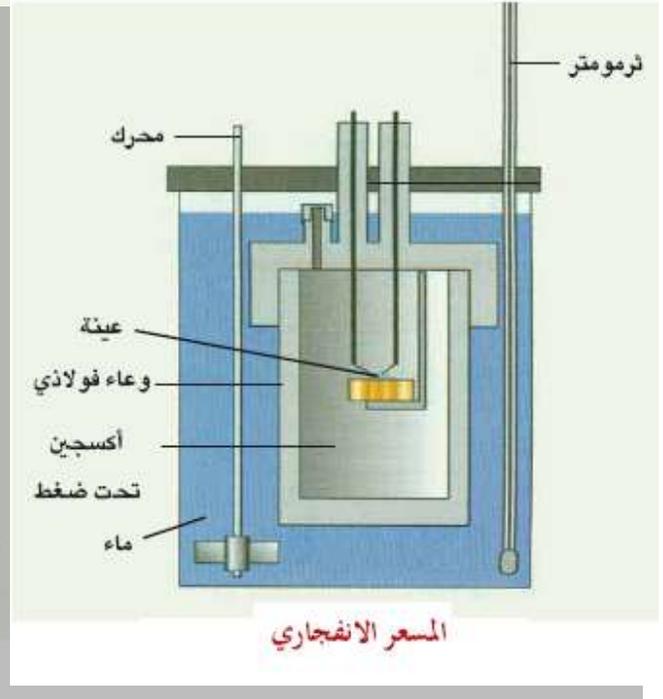
المسعر *calorimeter*

لقياس كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة في أثناء التغيرات الفيزيائية أو الكيميائية



المسعر الانفجاري *calorimeter bomb*

يستخدم في قياس الحرارة المنطلقة من احتراق مادة ما.



السعة الحرارية النوعية لمادة *specific heat capacity* وهي : كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من

المادة بمقدار درجة مئوية واحدة"

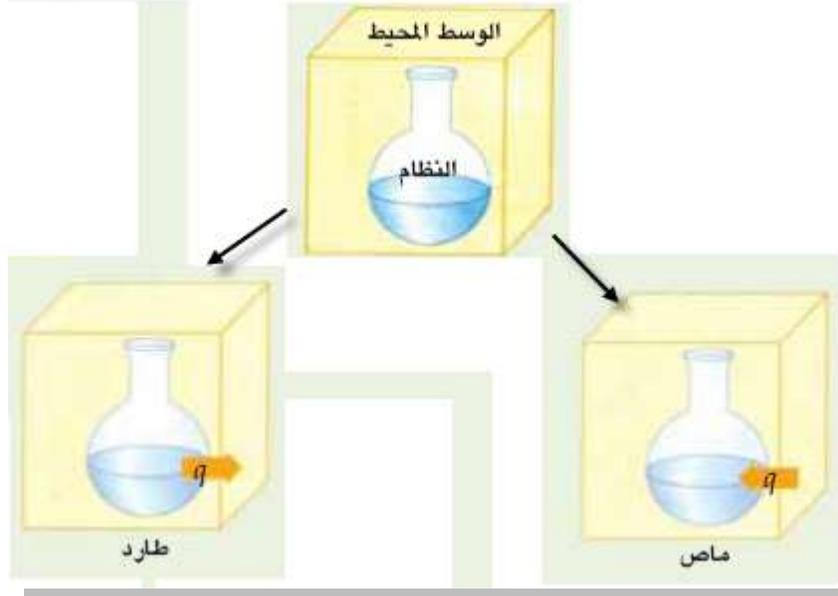
$$q = mc \Delta T$$

حيث q = كمية الحرارة ، m = كتلة المادة ، ΔT = التغير في درجة الحرارة ، c = السعة الحرارية النوعية .

ملاحظة: السعة الحرارية النوعية للماء = $4.18 \text{ kJ/kg.}^\circ\text{C}$

٢-٣ الحرارة وتغيرات الطاقة Heat & Energy Change

تحدث التفاعلات الكيميائية في حيز معين يسمى بالنظام *system* وتمتص أو تنطلق طاقة حرارية *thermal energy* من الوسط المحيط *surrounding* بالتفاعل



إن الطاقة الحرارية لا تنشأ من التفاعلات الطاردة ولا تفتنى في التفاعلات الماصة ، وإنما تنتقل من المواد في التفاعلات الكيميائية إلى الوسط المحيط والعكس، حيث إن مجموع طاقة التفاعلات الكيميائية والوسط يكون ثابتاً وهذا ما يتفق وقانون حفظ الطاقة .

أب أن:

إن العملية التي يتم فيها امتصاص حرارة من الوسط تسمى بالعملية الماصة للحرارة، وهي كغيرها من التفاعلات الماصة للحرارة تحدث بامتصاص الطاقة الحرارية بأي صورة من الصور، وفي هذه العمليات يكتسب النظام حرارة ويبرد الوسط المحيط.

أما عندما تنطلق الحرارة إلى الوسط فإن النظام يفقد حرارة للوسط المحيط وهو ما يؤدي إلى سخونته وتسمى هذه العملية بالعملية الطاردة للحرارة.

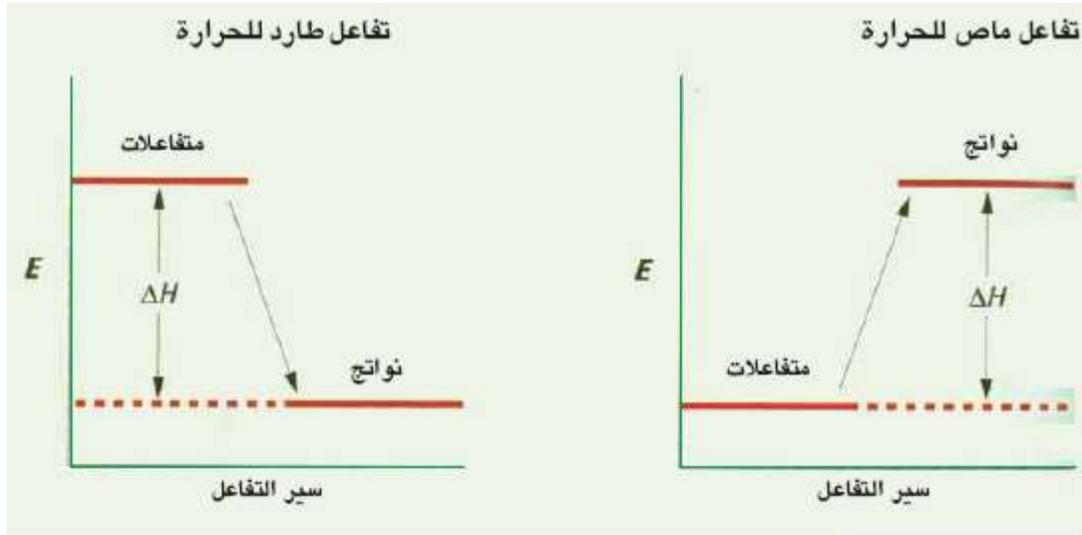
٣-٣ المحتوى الحراري والتغير في المحتوى الحراري : Enthalpy & Enthalpy change

تسمى الطاقة الكلية للنظام تحت ضغط ثابت بالمحتوى الحراري *enthalpy* ويرمز إليها بالرمز *H* وكل مادة نقية لها محتوى حراري ، وعندما يحدث تفاعل فإن كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة تساوي الفرق بين المحتوى الحراري للمواد الناتجة والمحتوى الحراري للمواد المتفاعلة، ويعبر عنه بالتغير في المحتوى الحراري للتفاعل ΔH طبقاً للمعادلة :

$$\Delta H = \sum H (\text{مواد ناتجة}) - \sum H (\text{مواد متفاعلة})$$

$$\Delta H_{rxn} = \sum H_{(products)} - \sum H_{(reactants)}$$

متى تكون قيمة ΔH سالبة ومتى تكون قيمة ΔH موجبة؟



التفاعلات الطاردة للحرارة والتفاعلات الماصة للحرارة

نستنتج الآتي:

التفاعلات الطاردة للحرارة	التفاعلات الماصة للحرارة
تطلق حرارة للوسط المحيط	تمتص الحرارة من الوسط المحيط
ترتفع درجة حرارة الوسط المحيط	تخفض درجة حرارة الوسط المحيط
ΔH تكون سالبة	ΔH تكون موجبة
المحتوى الحراري للمواد الناتجة أقل من المواد المتفاعلة	المحتوى الحراري للمواد الناتجة أكبر من المواد المتفاعلة

نظرا لأن جميع التفاعلات الحرارية التي تدرسها تتم تحت ضغط ثابت فإن كمية الحرارة q تساوي التغير في المحتوى الحراري ΔH .

$$\Delta H = q$$



٣-٤ المعادلات الكيميائية الحرارية : Thermochemical Equations

(١) التعبير عن إنطلاق الحرارة (-) $\Delta H =$

عند احتراق شريط ماغنيسيوم في الهواء تنطلق كمية من الحرارة مقدارها 601.6kJ يعبر عنها بإشارة سالبة فيكون التفاعل طارداً للحرارة، وذلك لأن النظام يفقد حرارة، ويعبر عن هذا التفاعل بمعادلة كيميائية تتضمن كمية الحرارة كنتاج للتفاعل:

(٢) التعبير عن إمتصاص الحرارة (+) $\Delta H =$

وفي التفاعلات الماصة تكتب كمية الحرارة مع المواد المتفاعلة ويعبر عنها بإشارة موجبة، لأن النظام يكتسب حرارة كما هو موضح في المعادلة الآتية:



(3) يجب ذكر الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والناجثة وذلك لاختلاف كمية الحرارة باختلاف الحالة الفيزيائية للمواد في المعادلات الحرارية

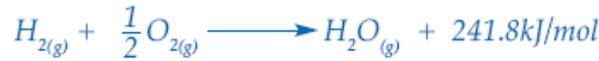
توضيح ذلك في المعادلتين التاليتين:



نلاحظ أنه رغم تشابه المعادلتين إلا أن هناك اختلافاً في الحالة الفيزيائية للماء تؤدي إلى اختلاف كمية الحرارة الناتجة .

٣-٥ المحتوى الحراري المولاري *Molar Enthalpy* :

عند تفاعل الأكسجين مع الهيدروجين لإنتاج بخار الماء فإن كمية الحرارة المنطلقة تساوي 241.8 kJ كما هو موضح في المعادلة الحرارية التالية:



لمعرفة قيمة التغير في المحتوى الحراري للتفاعل بمعلومية المحتوى الحراري المولاري تستخدم العلاقة التالية :

$$\Delta H = n \Delta H_x$$

حيث n تعبر عن عدد المولات، ويمكن معرفة قيمتها من المعادلة الكيميائية الموزونة مباشرة .

المحتوى المولاري

أمثلة	نوع المحتوى الحراري المولاري
$\text{NaBr}_{(s)} \longrightarrow \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Br}^-_{(aq)}$	ذوبان ΔH_{sol} Solution
$\text{CH}_{4(g)} + 2\text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	احتراق ΔH_{comb} combustion
$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	تبخر ΔH_{vap} Vaporization
$\text{NaOH}_{(aq)} + \text{HCl}_{(aq)} \longrightarrow \text{NaCl}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	تعادل ΔH_{neut} neutralization
$\text{C}_{(s)} + 2\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$	تكوين ΔH_f formation
$\text{H}_2\text{O}_{(l)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(s)}$	تجمد ΔH_{fr} freezing
$\text{H}_2\text{O}_{(s)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	انصهار ΔH_{fus} Fusion

٣-٦ التغير في المحتوى الحراري للانصهار والتجمد : Enthalpy change of Fusion and Freezing

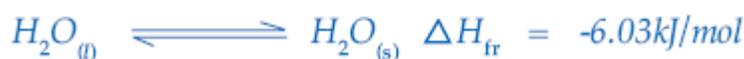
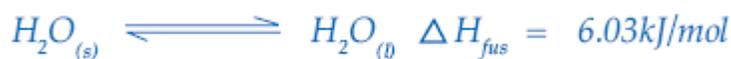
إن جميع المواد الصلبة تمتص حرارة عندما تتحول إلى سوائل، وتسمى كمية الحرارة التي يمتصها مول واحد من المادة الصلبة عند تحوله كلياً إلى سائل في درجة حرارة ثابتة بالتغير في المحتوى الحراري المولاري للانصهار *molar enthalpy change of fusion* ويرمز إليه بالرمز ΔH_{fu}

وتسمى كمية الحرارة التي يفقدها مول واحد من المادة السائلة عند تصلبها في درجة حرارة ثابتة بالتغير في المحتوى الحراري المولاري للتجمد *enthalpy change of freezing molar* ويرمز إليه بالرمز ΔH_{fr} ،

وكمية الحرارة التي يمتصها المادة الصلبة تساوي كمية الحرارة التي يفقدها السائل عندما يتصلب

$$\text{أي أن } \Delta H_{fr} = -\Delta H_{fus}$$

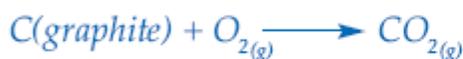
ويمكن توضيح ذلك في المعادلتين التاليتين:



٣-٧ المحتوى الحراري القياسي للتكوين : Standard Enthalpies of Formation (ΔH_f°)

المحتوى الحراري القياسي للتكوين (ΔH_f°) والذي يعبر عنه بكمية الحرارة المنطلقة أو الممتصة عند تكوين مول واحد من المادة من عناصرها الأولية في الظروف القياسية، ولقد اتفق على اعتبار أن المحتوى الحراري القياسي ΔH_f° لتكوين العنصر المنفرد في الظروف القياسية يساوي صفراً.

فمثلاً عند تكوين ثاني أكسيد الكربون كما هو موضح في المعادلة الآتية:



$$\Delta H_{f(CO_2)}^\circ = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

ΔH_f° (الأكسجين) = صفر، ΔH_f° (الكربون) = صفراً

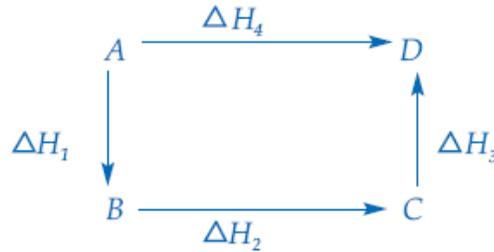
ونستطيع حساب التغير في المحتوى الحراري القياسي باستخدام المحتوى الحراري القياسي للتكوين، وذلك من خلال المعادلة الآتية:

$$\Delta H_{rxn}^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{مواد ناتجة}) - \sum n \Delta H_f^\circ (\text{مواد متفاعلة})$$

٣-٨ قانون هس : Hess's Law

ينص القانون على أن قيمة التغير في المحتوى الحراري القياسي ΔH^0 لأي تفاعل كيميائي كمية ثابتة سواء تم التفاعل في خطوة واحدة أو عدة خطوات

فمثلاً إذا تكون المركب (D) من المركب (A) مباشرة أو تكون نفس المركب من خلال عدة خطوات فإنه من خلال هذه الخطوات تتكون مركبات وسطية (B) و (C) ويمكن توضيح ذلك من خلال الشكل الآتي :



نستنتج من ذلك : $\Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

عند استخدام قانون هس يجب مراعاة ما يلي :

- ١- إذا عكست المعادلة الكيميائية تعكس إشارة التغير في المحتوى الحراري ΔH .
- ٢- إذا ضربت أو قسمت المعادلة الكيميائية بمعامل معين فإن ΔH أيضا تعدل بنفس الطريقة .



أمثلة محلولة

مثال :

يحتوي سخان ماء على 600mL من الماء، سخن من 20°C إلى 85°C وذلك لعمل الشاي، ما مقدار كمية الحرارة الممتصة؟

الإجابة:

نستخدم قانون كمية الحرارة : $q = mc \Delta T$

$$\Delta T = 85 - 20 = 65^{\circ}C$$

$$C = 4.18J/g.^{\circ}C$$

لايجاد كتلة الماء نستخدم قانون : كتلة المادة = الحجم \times الكثافة .

$$\text{كثافة الماء تساوي } 1.00g/ml$$

$$\text{كتلة الماء} = 600mL \times 1.00g/ml = 600g$$

$$\text{كمية الحرارة} = 600g \times 4.18J/g.^{\circ}C \times 65^{\circ}C$$

$$= 1.63 \times 10^5J$$

$$= 163 kJ$$

أي أن كمية الحرارة المنتقلة من السخان إلى الماء تساوي 163kJ



مثال (2) :

إذا علمت أن ΔH_{vap} للمادة المستخدمة للتبريد في الثلاجة تساوي 34.99 kJ/mol فإذا تبخر 500 g من هذه المادة فما قيمة التغير في المحتوى الحراري ΔH المتوقع؟ علماً بأن الكتلة المولية للمادة = 120.91 g/mol ؟

الإجابة:

نستخدم المعادلة $\Delta H = n \Delta H_x$

نحسب عدد المولات = $\frac{\text{كتلة المادة}}{\text{الكتلة المولية}}$

$$\text{عدد المولات} = \frac{500}{120.91}$$

$$= 4.13 \text{ mol}$$

$$\Delta H = 4.13 \times 34.99$$

$$= 144.5 \text{ kJ}$$

مثال (3) :

يتفاعل غاز ثاني أكسيد الكبريت مع غاز الأوكسجين في الهواء وينتج عن التفاعل غاز ثالث أكسيد

الكبريت كما في المعادلة ، فإذا علمت أن المحتوى الحراري المولاري لاحتراق ثاني أكسيد الكبريت ΔH_{comb}

يساوي -98.9 kJ/mol ، فأوجد قيمة التغير في المحتوى الحراري للتفاعل . $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{SO}_{3(g)}$

الإجابة:

$\Delta H = n \Delta H_x$

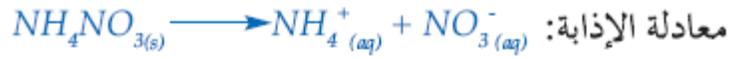
عدد مولات ثاني أكسيد الكبريت من المعادلة = 2

$$\Delta H = 2 \times -98.9 = -197.8 \text{ kJ}$$

مثال (4):

عند ذوبان 4.25g من نترات الأمونيوم في 60g من الماء في المسعر تنخفض درجة الحرارة من 21°C إلى 16.9°C. احسب التغير في المحتوى الحراري لعملية الذوبان.

الإجابة:



نحسب كمية الحرارة التي امتصها الماء

$$q = mc \Delta T$$

$$q = 60 \times 4.18 \times (16.9 - 21)$$

$$= 1.03 \times 10^3 \text{ J} = -1.03 \text{ kJ}$$

$$q = -n \Delta H_{sol}$$

$$\text{عدد مولات نترات الأمونيوم} = \frac{4.25}{80} = 0.053 \text{ mol}$$

$$\Delta H_{sol} = \frac{-1.03}{0.053}$$

$$\Delta H_{sol} = +19.4 \text{ kJ/mol} \quad (\text{تفاعل ماص للحرارة})$$

مثال (5) : احسب التغير في المحتوى الحراري القياسي للتفاعل التالي ومثله بيانياً:



نستخدم قيم المحتوى الحراري القياسي للتكوين في الجدول:

$$(\text{O}_2) \Delta H_f^0 = \text{صفر} , (\text{NH}_3) \Delta H_f^0 = -46 \text{ kJ/mol}$$

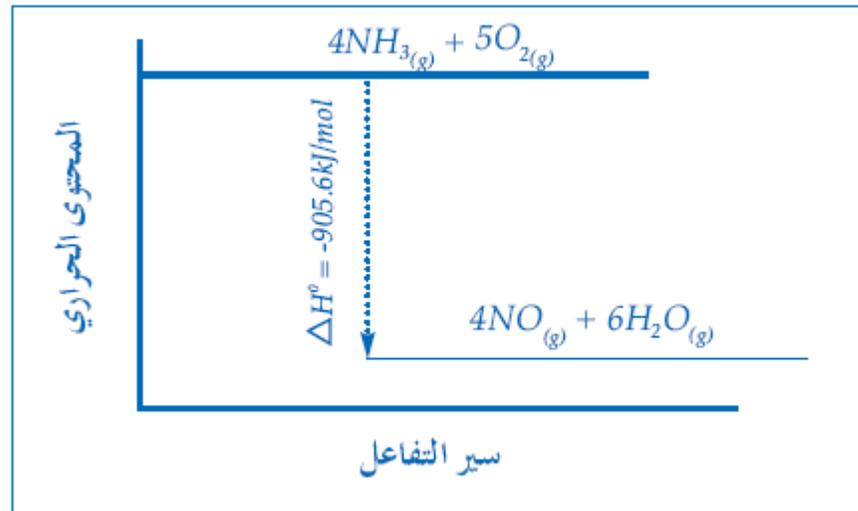
$$(\text{H}_2\text{O}) \Delta H_f^0 = -241.8 , (\text{NO}_3) \Delta H_f^0 = 90.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = \sum n \Delta H_f^0 (\text{مواد ناتجة}) - \sum n \Delta H_f^0 (\text{مواد متفاعلة})$$

$$\Delta H^0 = [(4 \times 90.3) + (6 \times -241.8)] - (4 \times -46) + \text{صفر}$$

$$\Delta H^0 = -905.6 \text{ kJ/mol}$$

يوضح سير التفاعل بيانياً:



تفاعل الأمونيا مع غاز الأكسجين

Energy Changes and Rate of Reactions

تغيرات الطاقة في التفاعلات الكيميائية

الفصل الثالث

مثال (6) : يستخدم غاز البروبان لتسخين الماء في عمليات التدفئة للمناطق الباردة . إذا احترق $3.20g$ من البروبان فما التغير في درجة الحرارة إذا علمت أن جميع الكمية استخدمت لتسخين $4.0kg$ من الماء.
(علمًا بأن $\Delta H_f^0(C_3H_8) = -104.7kJ/mol$)

علمت أن $\Delta H = q$ ولنحصل على ΔH نستخدم:

$$\Delta H_{rxn}^0 = \sum n \Delta H_f^0 (\text{مواد ناتجة}) - \sum n \Delta H_f^0 (\text{مواد متفاعلة})$$



$$\Delta H^0 = (3x - 393.5 + 4x - 241.8) - (-104.7)$$

$$\Delta H^0 = (-2323.7 + 104.7)$$

$$\Delta H^0 = -2219 \text{ kJ}$$

إن كمية الحرارة المنطلقة من احتراق البروبان هي نفس كمية الحرارة التي يمتصها الماء وتساوي $\Delta H^0_{(propane)} = q_{(water)}$ وبالتعويض بالمعادلة $n\Delta H_{comb} = mc\Delta T$

$$\text{الكتلة المولية للبروبان} = 8 + 36 = 44 \text{ g/mol}$$

$$\text{عدد مولات البروبان} = (n) = 3.2/44 = 0.073 \text{ mol}$$

$$\text{والسعة الحرارية النوعية للماء} = 4.18 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = \frac{0.073 \times 2219}{4.0 \times 4.18}$$

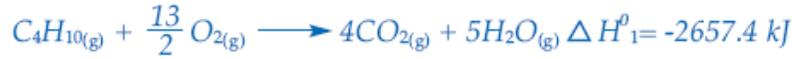
$$\Delta T = 9.7^\circ\text{C}$$

Energy Changes and Rate of Reactions

تغيرات الطاقة في التفاعلات الكيميائية

الفصل الثالث

مثال (7) : احسب التغير في المحتوى الحراري القياسي لتكوين مول من غاز البيوتان (C_4H_{10}) من عناصره مستخدمًا المعادلات التالية :



لتحصل على المعادلة المطلوبة تعكس المعادلة الأولى وتضرب المعادلة الثانية في 4 والمعادلة الثالثة تضرب بمعامل 5 فتكون المعادلات كالتالي :



بجمع المعادلات الثلاث نحصل على:

$$\Delta H^0 = 4 \Delta H^0_2 + 5 \Delta H^0_3 - \Delta H^0_1$$



$$\Delta H^0_{f(C_4H_{10})} = -125.6 \text{ kJ/mol}$$

Energy Changes and Rate of Reactions

تغيرات الطاقة في التفاعلات الكيميائية

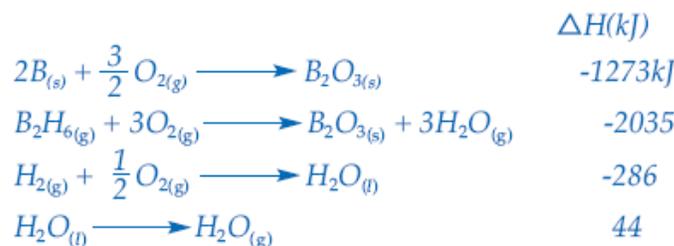
الفصل الثالث

مثال (8) :

يعتبر مركب ثنائي البوران B_2H_6 من أنشط مركبات هيدريد البورون الذي استخدم كمصدر للطاقة في مراكز الفضاء. احسب التغير في المحتوى الحراري للتفاعل التالي:

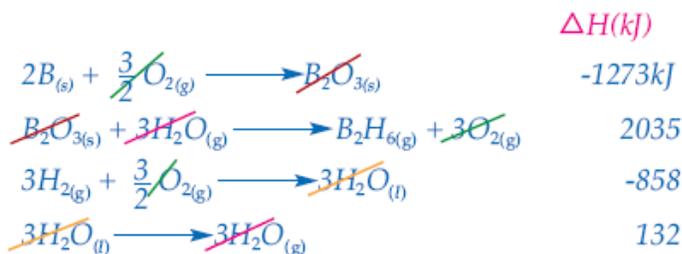


مستخدماً المعادلات الآتية :



الإجابة:

للحصول على المعادلة المطلوبة تبقى المعادلة الأولى كما هي، وتعكس المعادلة الثانية وتضرب كلا من المعادلة الثالثة والرابعة بمعامل 3 فتكون المعادلات كالتالي :



بجمع المعادلات الأربعة نحصل على :



وهذه القيمة لتكوين مول واحد من $B_2H_{6(g)}$

خريطة مفاهيم الفصل

