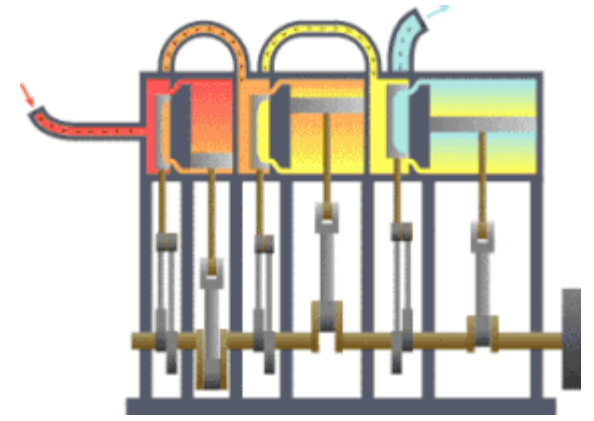
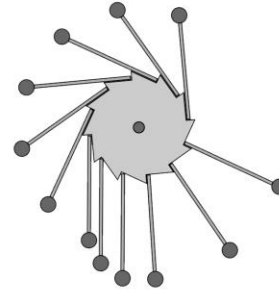


أساسيات الديناميكا الحرارية



محاضرات في الديناميكا الحرارية
لطلاب الفرقة الرابعة تربية (عام)
شعبة الكيمياء



إعداد

د/ صفاء النحاس

الفصل الاول

الديناميكا الحرارية

- علم الديناميكا الحرارية
- تلقائية التفاعل
- النظام وأنواعه
- الخواص الماكروسكوبية والميكروسكوبية
- عمليات الديناميكا الحرارية
- العمليات العكسية وغير العكسية
- الطاقة وأشكالها
- الطاقة والحرارة
- علاقة الطاقة والكتلة لأينشتاين
- الحالة الداخلية والطاقة الداخلية للجسم
- محارِب جيمس چول
- شغل الضغط - الحجم (الشغل المبدول عند التمدد):
 - أ - عند ضغط خارجي ثابت.
 - ب - عند ضغط خارجي متغير.
- العمليات الانعكاسية - تبخر السائل .
- الشغل الأقصى للتمدد ثابت درجة الحرارة.
- التمدد الأديباتيكي لغاز.
- القانون الصفري للديناميكا الحرارية.
- الطاقة الداخلية.
- دالة الحالة
- اعتماد w ، q على المسار
- حرارة التفاعل عند حجم ثابت (q_v)، وعند ضغط ثابت (q_p).
- المحتوى الحراري (الإنتالبي).
- العلاقة بين q_p & q_v .

الفصل الثاني

الكيمياء الحرارية

- نوعية التفاعلات الكيميائية.
- قياس الحرارة المصاحبة للتفاعل الكيميائي.
- السعة الحرارية لمادة.
- المسعر الحراري.
- طريقة قياس الحرارة المنطلقة باستخدام المسعر الحراري.
- حرارة التفاعل والمحتوى الحراري.
- الظروف القياسية .
- حرارة التفاعل.
- أنواع حرارات التفاعل :
 - * حرارة التكوين.
 - * حرارة الاحتراق.
 - * حرارة التعادل.
 - * حرارة اللوبان.
- أنواع أخرى من الحرارات :
 - * حرارة تكوين ذرات غازية.
 - * حرارة تكوين الأيونات فى المحاليل المائية.
 - * طاقة الرابطة.
 - * حرارة الهدرجة.
 - * حرارة الانصهار.
 - * حرارة التبخير.
 - * حرارة التسامي.
- العوامل التى تؤثر على حرارة التفاعل :
 - * الظروف التى يحدث عندها التفاعل.
 - * كمية المواد المتفاعلة.
 - * الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والناجمة.
 - * الحرارة النوعية للمواد.
 - * تأثير درجة الحرارة على حرارة التفاعل.
 - * قوانين الكيمياء الحرارية.

المحتوى

علم الديناميكا الحرارية Thermodynamics

يتكون مصطلح "Thermodynamics" من مقطعين ، هما : كلمة "Thermo" أى الحرارة ، وكلمة "dynamics" أى المتحرك ، وبالتالي فإن هذا المصطلح يعنى الحرارة المتحركة ، والتي تتحول من شكل إلى آخر . ومن ذلك نفهم أن علم الديناميكا الحرارية "Thermodynamics" ، يتناول تحويل الحرارة أو الطاقة (لأن الحرارة صورة من صور الطاقة) بشكلها العام إلى أنواع الطاقة الأخرى ، من خلال الأنظمة المدروسة أثناء التغيرات أو التحولات الكيميائية والطبيعية .

وطبيعة هذا العلم أنه بني على أساس التجربة الإنسانية الكبرى أن الطاقة موجودة ، ولا يمكن خلقها أو فناؤها ، ومن هذه الحقيقة أمكن استنباط علاقات رياضية مختلفة بين خواص المادة ، التي تنطوي على امتصاص للحرارة ، وهذه العلاقات والمعادلات الرياضية على الرغم من جفائها وجمودها، إلا أنها ذات قيمة كبيرة بوتعد الأساس فى فهم الكثير من الأمور المتعلقة بالتغيرات الكيميائية والطبيعية .

وتعتمد دراسة الديناميكا الحرارية أساساً على ثلاثة تعميمات ، تعرف بالقوانين الثلاثة للديناميكا الحرارية ، وهى : القانون الأول ، والقانون الثانى ، والقانون الثالث للديناميكا الحرارية ، وهذه القوانين الثلاثة لا تعتمد على أى نموذج أو أى نظرية خاصة بالتركيب الذرى أو الجزيئى أو بطبيعة المادة ، ولذلك فإن أى تطور يحدث فى الأفكار والنظريات الحالية الخاصة بطبيعة الجزيئات لن يؤثر بأى طريقة على صحة أى نتيجة ديناميكية حرارية .

تلقائية التفاعل spontaneity of reaction

يعد علم الديناميكا الحرارية أحد فروع علم الكيمياء المهمة ، والذي يمكن بواسطته دراسة (نظرياً) إمكانية حدوث تفاعل كيميائى من عدمه ؛ أى إنه دون إجراء التجربة العملية ، يمكن أن نقرر ما إذا كانت مادتان كيميائيتان ستتفاعلان تلقائياً أم لا؛ مما يوفر كثيراً من الوقت والجهد والكلفة .

فباستخدام المبدأين العلميين المعروفين بالقانون الأول والقانون الثانى للديناميكا الحرارية ، يستطيع الكيميائيون إقرار ما إذا كان تفاعل كيميائى سيحدث (يمكن حيوته بطريقة تلقائية فى الظروف العادية) ، وإقرار المدى الذى يبلغه هذا التفاعل . فعلى سبيل المثال ، تحضير النوشادر (الأمونيا) فى الصناعة بتفاعل غازى الهيدروجين (H_2) والنيتروجين (N_2) طبقاً للمعادلة :



وباستخدام جداول الكميات الكيموحرارية ، نستطيع أن نستنتج أنه عند خلط غاز الهيدروجين مع غاز النيتروجين بنسبة ٣ : ١ عند درجة ($450^\circ C$) وتحت ضغط قدره (10جوى) ، فإن الضغط الجزئى للأمونيا يصل إلى 0.204 جوى، وأن كمية الحرارة الناتجة عن هذا التفاعل تساوى (13.37 كيلو سعر) .

ولكن علم الديناميكا الحرارية بمفرده لا يبين - مع الأسف - الوقت المطلوب لحدوث التفاعل الكيميائي. فمثلاً ، يتنبأ علم الديناميكا الحرارية بأن أكسدة الماس (بلورات نقية من الكربون) تحت ظروف عادية ، من الممكن أن تحدث ؛ أي إن التفاعل تلقائي . وبمعنى آخر يتنبأ علم الديناميكا الحرارية بأن التفاعل التالي يحدث عند درجة حرارة الغرفة :



ولكننا نعلم جيداً بأن هذا التفاعل لا يحدث بسرعة من الممكن ملاحظتها تحت الظروف العادية ؛ أي إن هذا التفاعل يستغرق وقتاً طويلاً جداً لكي يحدث . وهكذا ، يمكن القول بأن الفائدة المرجوة من دراسة قوانين الديناميكا الحرارية الكيميائية ، هي أنها تمكننا من القول بإمكانية حدوث تفاعل كيميائي معين أو عدم حدوثه . والتفاعل الذي يحدث من ذات نفسه في الظروف العادية يعرف بالتفاعل التلقائي . ويمكن الاستفادة من الديناميكا الحرارية في تحديد نوعية التفاعل التلقائي ، وكذا موضع الاتزان في التفاعل الكيميائي .

وفي الحقيقة ، فإن علم الديناميكا الحرارية لا يعطينا أية معلومات عن ميكانيكية التفاعلات التلقائية ، وتجيب عن مثل هذه التساؤلات دراسة حركية التفاعلات (الحركية الكيميائية) ، فهناك بعض التغيرات التلقائية التي تحدث ببطء شديد ؛ فنجد أن الصورة التأسيسية الثابتة لعنصر الكربون عند الظروف العادية هي الجرافيت وليس الماس . والتحول من الماس إلى الجرافيت هي عملية تلقائية من الوجهة الديناميكية الحرارية، وهذا التحول من البطء بحيث لا يمكن أن يلاحظ عند درجات الحرارة والضغط العادية .

النظام وأنواعه System and its types

عند إجراء أي دراسة على عملية معينة أو تفاعل بذاته ، فإنه يجب أولاً تحديد كل من النظام ووسطه المحيط . ويمكن أن يكون النظام جسماً أو كمية من مادة أو منطقة في الفراغ ، ... إلخ ، يطلب دراستها من الناحية الديناميكية الحرارية ، بحيث تتخيل فصلها عن كل ما عداها ؛ مما يعبر عنه بالوسط المحيط .

وفي الديناميكا الحرارية ، تعتبر جميع الأنظمة محدودة ، وتعالج ديناميكياً حرارياً من وجهة النظر الماكروسكوبية (Macroscopic) ، أكثر منها من الناحية الميكروسكوبية (Microscopic) ، أي إن التركيب التفصيلي للمادة لا يؤخذ في الاعتبار . ولكن ما يهمنا في هذا الصدد هو الخصائص الكلية للنظام كدرجة حرارته وضغطه ، التي تؤخذ كإحداثيات ديناميكية حرارية للنظام .

ويمكن تعريف النظام (System) بأنه : «جزء من العموم الطبيعي ، وله أسطح وحدود تميزه وتفصله عما حوله ويكون تحت الدراسة» . كما يعرف الوسط المحيط (Surroundings) بأنه : «جميع الأجزاء الأخرى التي تحيط بالنظام» ، أي إنه العموم الطبيعي باستثناء النظام . وقد توجد علاقة بين النظام والوسط المحيط به ، حيث يؤثر كل منهما في الآخر . وبما أن أي نظام لا يخلو من كونه مادة وطلاقة ، فإنه يمكن أن

يحدث تأثير متبادل بين النظام ووسطه المحيط، من خلال المادة أو الطاقة أو كليهما .

وبناءً على ما سبق ، يمكن تقسيم النظام إلى ثلاثة أنواع ، وهي :

- 1 - نظام مفتوح .
- 2 - نظام مغلق .
- 3 - نظام معزول .

أولاً : النظام المفتوح Open System

هو ذلك النظام الذي يبادل كلاً من مادته وطاقته مع الوسط ، ويمثل لذلك النظام بإناء معدني يحتوي على ماء يغلي ، فإنه يلاحظ أن مادة النظام ، وهي الماء ، تتصاعد على هيئة بخار ينتقل إلى الوسط المحيط من حوله ، كما أن حرارة الماء (طاقة) تتسرب إلى الوسط المحيط . ويقال إن هذا النظام قد بادل كلاً من مادته وطاقته مع الوسط المحيط .
ومن أمثلة هذا النظام أيضاً ، جميع التفاعلات الكيميائية التي تتم في المعمل ، وتجرى في أنية مفتوحة.

ثانياً : النظام المغلق Closed System

هو ذلك النظام الذي يبادل طاقته فقط دون مادته مع الوسط المحيط . ويمثل لذلك النظام بماء يغلي موضوع في إناء معدني مغلق بإحكام ؛ ففي هذه الحالة يلاحظ أن حرارة الماء تتسرب إلى الوسط المحيط ، بينما الماء (وهو مادة النظام) لا ينتقل إلى الوسط المحيط . ويقال إن هذا النظام قد بادل طاقته فقط، دون مادته مع الوسط المحيط .
ومن أمثلة هذا النظام أيضاً ، جميع التفاعلات الكيميائية التي تتم في المعمل ، وتجرى في أنية مغلقة ذات جدار موصل للحرارة .

ثالثاً : النظام المعزول Isolated System

هو ذلك النظام الذي لا يبادل أياً من مادته أو طاقته مع الوسط المحيط . ويمثل لذلك النظام بـ «الترمس» ، حيث إنه يحفظ حرارة النظام ومادته ، من التسرب إلى الوسط المحيط .
ومن الجدير بالذكر ، الإشارة إلى أن تبادل الطاقة بين النظام والوسط المحيط يمكن أن يحدث على صورتين ، وهما : الحرارة والشغل .

ومن المفيد أن نشير إلى أن النظام المميز بمجموعة من الخواص القابلة للتحديد، لا بد وأن يوجد في حالة ديناميكية حرارية معينة ، بغض النظر عما إذا كان النظام متوازناً أم لا . كذلك فإن قوانين الديناميكا الحرارية ذات طبيعة عامة ، وتنطبق في جميع الحالات ، وليست محدودة على حالات التوازن بالذات .

الخواص الماكروسكوبية والميكروسكوبية =

Macroscopic and Microscopic Properties

تعتمد الخواص الماكروسكوبية للنظام على التركيب الخارجى لمحتويات النظام ، بينما تعتمد الخواص الميكروسكوبية على التركيب الداخلى للذرات والجزيئات المكونة للنظام

الخواص الماكروسكوبية :

ويمكن تقسيم الخواص الماكروسكوبية (Macroscopic) إلى قسمين ، وهما :

أ - خواص داخلية Intensive Properties

وهى تلك الخواص التى لا تعتمد على كمية المادة الموجودة فى النظام .

ومن أمثلة تلك الخواص : الضغط ، ودرجة الحرارة ، والكثافة .

ب - خواص خارجية Extensive Properties .

وهى تلك الخواص التى تعتمد على كمية المادة الموجودة فى النظام .

ومن أمثلة تلك الخواص الحجم (V) ، وعدد المولات (No . of Moles) ، والكتلة (M) ، والإنتالبي

(H)، والطاقة الحرة (E) ، والانتروبي (S) ، ويوضح الجدول (1-3) ، بعض هذه الخواص

جدول (1-3) : أمثلة لبعض الخواص الداخلية والخارجية للنظام .

خواص خارجية Extensive Properties	خواص داخلية Intensive Properties
Volume	Pressure
mass	Temperature
number of moles	Density
Free energy	Viscosity
entropy	Surface Tension
enthalpy	Specific heat
Heat capacity	Boiling Point Freezing Point

عمليات الديناميكا الحرارية Thermodynamic Processes

عندما يتحول نظام ديناميكي حراري من حالة إلى حالة أخرى ، فإنه يطلق على ذلك التحول اسم عملية (Process) .

وفي الحقيقة ، فإن العمليات التي تتم بصاحبها تغير في بعض خواص الأنظمة الخاضعة للتغير ، مثل: الحجم والضغط ودرجة الحرارة .

وبناءً على هذه التغيرات ، يمكن تقسيم عمليات الديناميكا الحرارية إلى :

1 - عملية أيزوثيرمالية Isothermal Process

هي تلك العملية التي تتم بينما تكون درجة الحرارة للنظام ثابتة دون تغير . ويمكن تحقيق ذلك عن طريق وضع النظام في حمام مائي ذي درجة حرارة ثابتة . وهكذا ، فإن $dT = 0$ ، في حالة العملية الأيزوثيرمالية .

2 - عملية أدياباتيكية Adiabatic Process

هي تلك العملية التي تتم دون انتقال للحرارة من أو إلى النظام، ويمكن الوصول إلى ذلك بوضع النظام في إناء معزول (an insulated container) . وهكذا ، فإن $dq = 0$ ، في حالة العملية الأدياباتيكية .

3 - عملية أيزوباركية Isobaric Process

هي تلك العملية التي تتم عند ثبوت الضغط . ومن أمثلتها جميع العمليات التي تتم في أنية مفتوحة ، والتي تكون معرضة للضغط الجوي (الثابت) وهكذا ، فإن $dp = 0$ ، في حالة العملية الأيزوباركية

4 - عملية أيزوكورية Isochoric Process

هي تلك العملية التي تتم عند ثبوت الحجم . ومن أمثلتها العمليات التي تتم دون حدوث شغل أو تمدد . وهكذا ، فإن $dv = 0$ ، في حالة العملية الأيزوكورية .

5 - عملية مغلقة (دائرية) Cyclic Process

هي العملية التي يمر فيها النظام بعدد من التغيرات (العمليات) ، ثم يعود أخيراً إلى حالته الابتدائية مرة أخرى .

وبالنسبة للعملية المغلقة (Cyclic Process) ، فإن :

$$dE = 0 , dH = 0$$

حيث "dH" هي التغير في الانتالبي ، في حين أن dE هي التغير في الطاقة الداخلية .

العمليات العكسية وغير العكسية

Reversible and irreversible Processes

تعرف العملية العكسية (Reversible Process) بأنها تلك العملية التي تتم ببطء متناهٍ في الصغر ، والتي يمكن عكس اتجاهها عند أى لحظة (نقطة) ، بتغيير متناهٍ في الصغر في حالة النظام ، أو هي العملية التي يمكن عكسها عند الطلب بإحداث تغيرات متناهية في الصغر في درجة الحرارة أو الضغط أو أية متغيرات أخرى .

وتعرف العملية غير العكسية (Irreversible Process) بأنها تلك العملية ، التي تمر من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية في خطوة وحيدة ، ولا يمكن أن تسير في الاتجاه العكسي ، أو هي العملية التي لا يمكن عكسها عند الطلب بإحداث تغيرات متناهية في الصغر في أى من متغيرات الحالة للنظام .

الطاقة وأشكالها Energy and its Forms

كذلك ، يختص علم الديناميكا الحرارية بدراسة التغيرات في الطاقة المصاحبة للتغيرات الكيميائية والفيزيائية .

وتمثل قوانين الديناميكا الحرارية الضوابط العامة التي تنظم هذا التحولات. وهذه القوانين لا يمكن اشتقاقها من أى شيء أبسط منها ؛ إذ إنها نفسها عبارة عن قوانين بدائية . كذلك ، فإن التعبير عن هذه القوانين يحتاج إلى استخدام كلمات هي أيضاً بدائية ، من حيث إنه لا توجد تعريفات محددة أو مرادفات لهذه الكلمات .

وتعد كلمة «الطاقة» إحدى هذه الكلمات ، والطاقة ما هي إلا تعبير رياضى تجريدى، لا وجود لها في غياب علاقتها الوظيفية مع المتغيرات أو المحاور الأخرى ذات المفهوم الطبيعى ، والتي يمكن قياسها . وعلى سبيل المثال ، فإن طاقة حركة كتلة معينة من مادة ما هي إلا دالة لسرعتها ، وليس لها حقيقة أخرى .

والطاقة أشكال متعددة (انظر جدول رقم 2-3) ، منها : الطاقة الميكانيكية، والطاقة الكيميائية ، والطاقة الشمسية ، والطاقة الحرارية ، والطاقة الكهربائية، والطاقة الحركية ، وطاقة جسيمات مشحونة متحركة (الإلكترونات) .

وفى نظام سم . جم . ث (cm . gm . sec) ، يعبر عن وحدة الطاقة بالإرج (erg) ، ويعرف «الإرج» بأنه الشغل الناتج عندما تؤثر قوة مقدارها «داين» (dyne) واحد ، خلال مسافة قدرها أسم . ووحدة القوة هي «الداين» (dyne) . ويعرف «الداين» بأنه القوة التي تكسب كتلة مقدارها أجم عجلة قدرها أسم . ث¹ . وحيث إن «الإرج» يمثل كمية صغيرة جداً من الطاقة ، فمن الملائم استعمال وحدة أكبر ، وهي الجول "Joule" ، حيث إن : 1 جول = 10⁷ إرج .

ويمكن تحويل الطاقة الكهربائية والطاقة الميكانيكية وأنواع الطاقة الأخرى تحويلاً كاملاً إلى حرارة .
وتنتج كمية معينة من الطاقة دائماً الكمية نفسها من الحرارة. ووحدة الحرارة الشائعة الاستعمال في الكيمياء
الفيزيائية هي «السعر» (Calorie) ، ويعرف السعر (كالورى) بأنه : عبارة عن كمية الحرارة اللازمة لرفع
درجة حرارة جرام واحد من الماء من 14.5°C إلى 15.5°C ؛ ولذلك يسمى سعر 15.5°C .
جدول (3 - 2) بعض أشكال الطاقة ووحدها وعوامل الشدة والسعة .

عامل السعة	عامل الشدة	الوحدة	نوع الطاقة	
تغيير فى المسافة «سم»	قوة (داين)	إرج	طاقة ميكانيكية	1
سعة حرارية (سعر / درجة)	فرق فى درجة الحرارة	سعر	طاقة حرارية	2
كولومب (أمبير × ثانية)	فرق فى الجهد (فولت)	جول	طاقة كهربية	3
$\frac{1}{2}$ الكتلة (جم)	مربع السرعة (سم/ث) ²	إرج	طاقة حركة (طاقة حركية)	4
كتلة (جم)	ارتفاع × عجلة (سم/ث) ²	إرج	طاقة جهد (طاقة وضع)	5
تغيير فى المساحة (سم ²)	شدة السطح (داين/سم)	إرج	طاقة سطح	6
شحنة إلكترونية	فولت	إلكترون فولت	طاقة جسيمات مشحونة متحركة (إلكترونات)	7

والسعر (كالورى) كما يستعمله الآن الكيميائيون والفيزيائيون الأمريكيون يعرف بأنه يساوى 4.184

جول مطلق .

سعر (كالورى) = 4.184 جول مطلق

والطاقة - بأشكالها المختلفة - هى قدرة الجسم على بذل شغل .

وقد تختزن الطاقة فى مجموعة ما بحكم الوضع ، كما هو الحال فى حجر مرتفع عن سطح الأرض
أو فى لولب مضغوط . وقد تنطلق هذه الطاقة فى الظروف المناسبة ، فتبذل شغلاً كأن تدفع مكبساً داخل
أسطوانة آلة ، أو تبعث تياراً كهربياً فى لغات محرك كهربى . كذلك ، قد تتحول الطاقة إلى حرارة ، فترتفع
درجة المجموعة نفسها أو الوسط المحيط بها .

ويعبر عن أى من الطاقة أو الشغل أو الحرارة بالوحدات السابقة نفسها ، وهى: الإرج ، الجول

أو السعر .

وبصفة عامة لا يهمننا إلا التغير فى الطاقة ، الذى يحدث فى أثناء إجراء عملية تدرس .

فعند احتراق الفحم الحجري - مثلاً - تهمنا الطاقة المنطلقة من تحول الكربون والأكسجين إلى ثاني أكسيد الكربون (CO_2) ، وغالباً لاتهمنا الطاقة التي تكون متخلفة في ثاني أكسيد الكربون نفسه بحكم ارتفاع درجة حرارته عن الصفر المطلق ، أو بحكم ترتيب الذرات والإلكترونات داخل جزيئاته ، أو بحكم استقرار نويات ذراته .

كذلك يمكن حساب الطاقة اللازمة لرفع كتلة وزنها كيلو جرام واحد (1000جم) مسافة قدرها 10متر ضد قوة الجاذبية الأرضية (قوة الجاذبية الأرضية = 980.7 سم/ث²) .

الطاقة اللازمة = كتلة الجسم × المسافة × عجلة الجاذبية الأرضية

$$= 1000 \text{ جم} \times 1000 \text{ سم} \times 980.7 \text{ سم/ث}^2$$

$$= 980.7 \times 10^6 \text{ إرج}$$

وبذلك تزيد طاقة هذه الكتلة (بعد عملية رفعها) عن طاقتها في وضعها الأول (قبل الرفع) بمقدار 980.7×10^6 إرج . وعندما تسقط الكتلة إلى وضعها الأصلي ، تتحول طاقة الجهد الخاصة بالوضع إلى طاقة حركة . وعندما تتوقف باصطدامها بالأرض ، تتحول طاقة الحركة إلى طاقة حرارية (ينتج عنها سخونة في مكان الاصطدام) .

الطاقة والحرارة

إذا وضعنا جسماً ساخناً ملاصقاً لجسم مماثل أبرد منه ، فإننا نلاحظ - بمضى الوقت - أن حواسنا لا تميز بين الجسمين ، فلا نحس أن أحدهما أكثر سخونة أو برودة من الآخر ، كما كنا نحس في أول التجربة .

وفي هذه الحالة نقول إن الجسمين في حالة اتزان حراري (Thermal equilibrium) .

وتفسير ما حدث نقول : إن حرارة الجسم الساخن قد نقصت ، بينما ارتفعت حرارة الجسم البارد بالمقدار نفسه . ومن هذا يتضح أن شيئاً - طاقة - قد انتقل من الجسم الساخن نحو الجسم البارد حتى تساوت درجة الحرارة فيهما معاً ، وهذا الشيء الذي ينتقل يسمى الحرارة (Heat) .

وتعرف الحرارة بأنها الشيء الذي ينتقل من أي جسم إلى جسم آخر ، بناءً على فرق في درجة

الحرارة بين الجسمين .

ومن هذا التعريف يتضح أن كمية الحرارة المنتقلة تتوقف على الفرق بين درجة حرارة الجسمين .

والحرارة نوع من أنواع الطاقة ؛ لأن أغلب أنواع الشغل يمكن تحويلها إلى حرارة، ولكن يمكن

تحويل الحرارة تحويلاً جزئياً إلى شغل .

الديناميكا الحرارية

والحرارة والشغل أكثر صور الطاقة شيوعاً في حياتنا ، وفي الحقيقة ، فإنه في كثير من التفسيرات والتفاعلات الكيميائية ، يكون التغير في الطاقة على هيئة حرارة أو شغل أو كليهما معاً .

الحالة الحركية والطاقة الحركية :

تعرف الطاقة الحركية ، كما ذكرنا سابقاً ، بأنها الطاقة التي يمتلكها جسم ما بحكم حركته ، ومن الممكن حسابها باستخدام العلاقة :

$$\text{Kinetic Energy (K . E)} = \frac{1}{2} mc^2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

حيث "m" هي كتلة الجسم المتحرك ، و" c " هي سرعته ، والجسم الذي له طاقة وضع بحكم وضعه في مجال كهربائي أو مغناطيسي ، له أيضاً طاقة حركية ، إذا كان هذا الجسم في حالة حركة .

علاقة الطاقة والكتلة لأينشتاين

تنبأ أينشتاين (Binstein) بأنه من الممكن تحويل الكتلة إلى طاقة ، وأن العلاقة بينهما يمكن تمثيلها بمعادلة بسيطة ، ويعزى انطلاق الكميات الهائلة من الطاقة في التفاعلات النووية ، التي تحدث بين نويات الذرات إلى نقص فعلي في الكتلة .

واقدم أوضح أينشتاين أنه إذا تغيرت كتلة بمقدار "Δm" ، فإنه تنتج كمية من الطاقة طبقاً للمعادلة :

$$E_m = \Delta m c^2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

حيث :

E_m كمية الطاقة المنطلقة نتيجة تحول جزء من المادة .

Δm كتلة المادة المتحولة إلى طاقة .

c سرعة الضوء ، وتساوي تقريباً $(3 \times 10^{10} \text{ cm / sec})$.

وباستخدام معادلة «أينشتاين» ، نستطيع أن نحسب الطاقة الناتجة عن تحويل جسم كتلته (1 gm) ، وهي تساوي $(9 \times 10^5 \text{ erg})$. وهذه الكمية من الطاقة تكافئ (11000) طن من مادة (T . N . T) شديدة الانفجار .

وقد ثبتت صحة معادلة «أينشتاين» في عام 1945 ميلادي ، حين أسقطت الولايات المتحدة الأمريكية (في أواخر الحرب العالمية الثانية) القنبلتين الذريتين على مدينتي (هيروشيما) و(نجازاكي) في اليابان .

الحالة الداخلية والطاقة الداخلية للجسم

الحالة الداخلية لأي جسم تشير إلى حالته الكيميائية والطبيعية . وتصف هذه الحالة درجة الحرارة والكثافة والضغط البخاري ومعامل الانكسار ، وكذلك مكونات الجسم .

وتعتمد طاقة الجسم على الحالة الداخلية له ، وكذلك على موضعه في المجال ، وعلى سرعته إذا كان الجسم في حالة حركة . فقد تكون طاقة الوضع للجسم مساوية لطاقة حركته ، ولكن إذا كان ساخنًا ، فإنه يمكن استخدامه كمصدر للطاقة لتسيير آلة حرارية ، وإذا كان الجسم بارداً فإنه يكون أقل كفاءة من الجسم الساخن .

وتعتمد طاقة الجسم على درجة حرارته ، وكذلك على مكوناته . فمن الثابت أن حرق (1 Kgm) من الفحم يعطى حرارة أكثر من الحرارة التي يعطيها حرق (1 Kgm) من أول أكسيد الكربون . وعلى هذا ، فإن كمية الشغل التي يمكن الحصول عليها من الفحم أكبر من الكمية ، التي يمكن الحصول عليها من كتلة مساوية من أول أكسيد الكربون .

وتعتمد طاقة الجسم أيضاً على جميع الخواص الداخلية الأخرى ، التي ذكرناها سابقاً .

والطاقة الداخلية هي الطاقة التي يحتويها أى جسم بحكم حالته الداخلية .

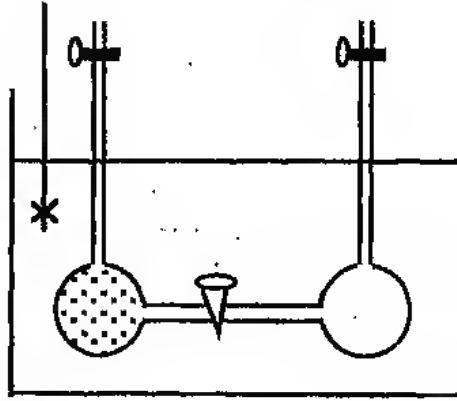
والطاقة الداخلية تعتبر ذات أهمية بالغة في علم الديناميكا الحرارية ، وبالنسبة للتفاعلات الكيميائية .

تجارب جيمس جول James Joule's Experiments .

درس «جيمس جول» في عام 1849 ميلادي تحول كل من الشغل الميكانيكي والكهربى إلى حرارة . ولقد استخدم الشغل المعمول بوزن هابط لإدارة عجلة دوارة مغموسة في وعاء به ماء ، وقام بقياس الحرارة الناتجة بقياس الزيادة الحادثة في درجة حرارة الماء . وفي مجموعة هذه التجارب استخدم «جول» أوزاناً مختلفة وكميات مختلفة من الماء ، ووجد أن الشغل يعطى الكمية نفسها من الحرارة .

ويتكون جهاز «جول» كما هو واضح في الشكل (1-3) من مجموعة أثقال هابطة ، متصلة بنظام من البدالات التي تدور في وعاء معزول مملوء بالماء . واستخدم «جول» في تجربته أثقالاً مختلفة تهبط مسافات رأسية مختلفة ، كما سجل الارتفاع في درجة حرارة الماء في كل تجربة . ولقد أوضحت هذه التجارب التناسب بين الشغل المبدول أو النقص في الطاقة الميكانيكية لثقل هابط ، وكمية الحرارة المكتسبة أو الزيادة في الطاقة الحرارية للماء . وأن كمية الطاقة الميكانيكية المفقودة يمكن مساواتها بكمية الطاقة الحرارية المكتسبة ، إذا ما أعطينا الواحدات التي قيست بها هاتين الصورتين المختلفتين من الطاقة في العلاقة الآتية باستخدام العامل الحديث :

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J} .$$



شكل (3 - 1) : تجربة جيمس جول في عام 1849

وهكذا ، وجدنا أن الحرارة والشغل ما هما إلا صورتين مختلفتين للطاقة ، فقد ثبت ، في حالة هذين النوعين من الطاقة ، مبدأ بقاء الطاقة ؛ أي إن الطاقة يمكن أن تتحول صورتها من شغل إلى حرارة أو العكس ، ولكن تظل كمية الطاقة ثابتة. وقد اتسعت حدود هذا المبدأ الآن بحيث يشمل جميع أنواع الطاقات ، التي يمكن وصفها كالطاقة الحرارية والطاقة الميكانيكية . ويعرف هذا المبدأ حالياً بمبدأ بقاء الطاقة (Conservation of energy principle) .

شغل الضغط - الحجم (الشغل المبذول عند التمدد)

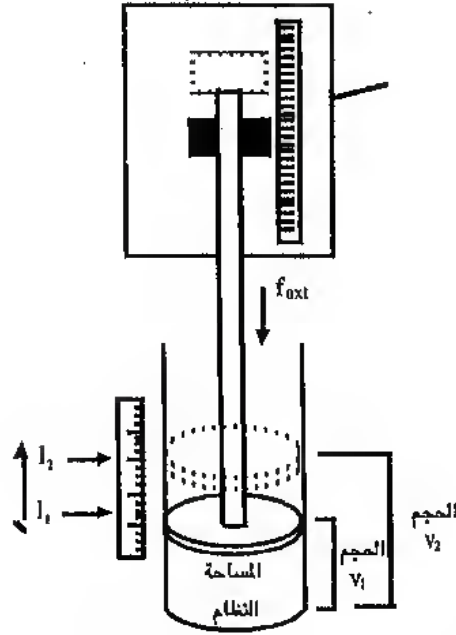
في الفيزياء ، يعرف الشغل الميكانيكي بأنه القوة مضروبة في المسافة ؛ أي القوة التي تعمل خلال المسافة .

أما في الديناميكا الحرارية ، فإن نوع الشغل الوحيد المقترح هو الشغل المبذول في التمدد (أو الانكماش) للغازات ، وهذا الشغل يعرف بشغل الضغط- الحجم أو شغل "pv" أو شغل التمدد .

أولاً : الشغل المبذول عند ضغط خارجي ثابت

ويمكن استنتاج الشغل المبذول بواسطة النظام ، عندما يتمدد ضد ضغط خارجي ثابت على النحو التالي ، انظر شكل (2-3) :

نفرض أنه لدينا غاز موجود في أسطوانة مساحة مقطعها هي $a \text{ (cm}^2\text{)}$ ، وأن هذه الأسطوانة مزودة بمكبس (عديم الاحتكاك) ، يؤثر عليه ضغط خارجي ثابت "p" (داين / سم²) . وتكون القوة الكلية المؤثرة على المكبس = pa (داين) .



شكل (3 - 2) : الشغل المبذول عند ضغط خارجي متغير .

وإذا افترضنا أن الغاز الموجود داخل الأسطوانة يتمدد بينما الضغط الخارجى ثابت ، فإن المكبس سوف يرتفع مسافة قدرها "h" (سم) ويكون الشغل المبذول ضد الضغط الخارجى = القوة × مسافة الارتفاع

$$\text{الشغل المبذول فى التمدد} = pah \text{ (ergs)} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$ah = \Delta v \quad \dots\dots\dots (6) \text{ ولكن}$$

حيث (Δv) تمثل مقدار الزيادة فى حجم الغاز نتيجة تمدده .

$$\text{الشغل المبذول فى التمدد} = p\Delta v \quad \dots\dots\dots (7)$$

ثانياً : الشغل المبذول عند ضغط خارجي متغير (غير ثابت)

أما فى حالة ما إذا كان الضغط الخارجى غير ثابت فى أثناء عملية التمدد ، فإنه من الممكن دراسة هذه الحالة من خلال سلسلة من التغيرات الصغيرة جداً فى الحجم و (dv) ، والذي يمكن اعتبار أن الضغط "p" ثابت فى كل منها تقريباً .

ويكون الشغل المبذول لكل تغير صغير فى الحجم "dv" هو $p dv$.

ويكون الشغل الكلى المبذول فى سلسلة التغيرات ، هو تكامل المقدار $p dv$.

$$W = \int p dv \quad \dots (8)$$

$$W = p \Delta v \quad \dots (9)$$

مثال (1):

احسب الشغل المبذول W عندما يتمدد غاز ضد ضغط خارجي ثابت مقداره (10 atm) من (1 litre) إلى (2 litre) .
الحل:

$$V_1 = 1L \quad \text{و} \quad V_2 = 2L \quad \text{و} \quad p = 10 \text{ atm} \quad \text{و} \quad W = ?$$

$$W = P \Delta V$$

$$W = P (V_2 - V_1)$$

$$W = 10 (2-1)$$

$$W = 10 L \cdot \text{atm} .$$

$$W = 10 L \cdot \text{atm} \times \frac{1.987 \text{ cal.}}{0.0821 L \cdot \text{atm.}}$$

$$W = 242 \text{ Cal}$$

ولكن :

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J} .$$

$$\therefore W = 242 \times 4.184 \text{ J}$$

$$W = 1012.528 \text{ J}$$

العمليات الانعكاسية - تبخر سائل

Reversible processes - Vaporization of Liquid

من المعروف أنه إذا زاد حجم غاز ، فإنه يبذل شغلاً ويدفع الجو المحيط إلى الوراء . فإذا تصورنا سائلاً موضوعاً في أسطوانة مزودة بمكبس عديم الوزن والاحتكاك (ولو أنه لا يمكن بناء آلة تعمل بمكبس عديم الوزن والاحتكاك ، فمثل هذه الآلة توصف بالمثالية) . ويفرض وضع الأسطوانة في مستودع كبير عند درجة غليان السائل ، ففي هذه الحالة يكون ضغط بخار السائل عند هذه الدرجة مساوياً تماماً للضغط الجوى ، وتكون المجموعة كلها في حالة اتزان . فإذا تم الآن رفع درجة حرارة المستودع ارتفاعاً متناهياً في الصغر ، فإن ضغط بخار السائل يزداد قليلاً ، ويدفع المكبس ضد الضغط الجوى . ويزيادة الحجم تتبخر كمية أخرى من السائل ، وبذلك يظل الضغط ثابتاً داخل الأسطوانة ، وتنتقل كمية من الحرارة من المستودع لتحفظ درجة حرارة الأسطوانة ثابتة ، وتعوض التبريد الناتج من تبخر السائل .

ويكون الشغل الذي يبذله البخار مساوياً لحاصل ضرب الضغط الخارجى "p" المضاد فى مقدار زيادة الحجم (Δv) ، حيث تساوى زيادة الحجم المسافة، التى يقطعها المكبس عند رفعه خارجاً (h) ، مضروبة فى مساحة مقطعه (a) .

$$W = p \Delta v \quad (10) \dots\dots\dots$$

$$(\Delta v = ah)$$

$$W = p \Delta v \quad \dots\dots (11)$$

فإذا كان السائل الموجود فى الأسطوانة هو الماء ، وكان الضغط مساوياً لضغط جوى واحد ، فإن درجة الحرارة تكون 100°C . فإذا تبخر جزئ جرامى من الماء ، فإنه يمكن حساب زيادة الحجم بفرض أن البخار يسلك مسلك الغاز المثالى ، وأنه يمكن إهمال حجم السائل (0.018 لتر) .

$$W = p \Delta v \quad \dots\dots (12)$$

$$= (1 \text{ atm.}) \times (22.41 \text{ l/gm. mol}) \times \frac{373.1}{273.1}$$

وحيث إننا فرضنا انطباق قوانين الغازات المثالية ، فيمكن التعويض عن ($p \Delta v$) بالكمية ($R T$) ؛ حيث

$$p \Delta v = R T .$$

$$\therefore W = RT$$

$$\dots\dots\dots (13)$$

$$W = 0.08205 \times 373.1$$

$$W = 30.6 \text{ Litre . atm / gm mol}$$

أو

$$W = RT$$

$$W = (1.987 \text{ cal}) (373.1)$$

$$W = 741.3 \text{ cal / gm mol}$$

ويعتمد الشغل المبذول فى هذه العملية على درجة الحرارة فقط ، ولا يعتمد على مساحة مقطع المكبس أو الضغط أو الحجم . غير أنه إذا أردنا الدقة التامة ، فلا يجوز اعتبار البخار عند درجة الغليان غازاً مثالياً . وعندئذ يلزم قياس تغير الحجم عملياً أو حسابه بمعادلات حالة أكثر دقة .

وتأتى الطاقة المستهلكة فى بذل هذا الشغل الخارجى (ضغط + حجم) من الحرارة التى يمتصها السائل المتبخر من المستودع ، غير أنه يلزم لهذه العملية امتصاص كمية من الطاقة من المستودع أكبر من ذلك بكثير ؛ لفصل الجزيئات عما يجاورها من جزيئات فى السائل . فنجد أنه لتبخير جرام واحد من الماء عند (373.1) مطلقة وتحت ضغط جوى واحد ، يلزم (539) سعراً ، وتقابل هذه الكمية (18.02×539) أى (9713) سعر / جزئى جرامى . وبذلك تكون الحرارة الممتصة فى هذه الظروف تحت الضغط الثابت مساوية لمجموع الكميتين فى المعادلة التالية :

$$q = \Delta E + W \quad \dots (14)$$

ومنها:

$$\Delta E = q - W \quad \dots (15)$$

وبذلك ، فإن :

$$\Delta E = 9713 - 741 = 8972 \text{ cal / mol}$$

وفى المثال السابق ، تمثل عملية امتصاص الحرارة مع بذل شغل خارجى عملية انعكاسية ؛ إذ إنه يمكن فى أية لحظة إيقاف التبخير بإنقاص درجة الحرارة بكمية متناهية فى الصغر ، أو بزيادة الضغط زيادة بسيطة حتى يتساوى الضغطان الخارجى والداخلى تماماً ، وإذا أزيد الضغط الخارجى زيادة أخرى متناهية فى الصغر ، فإن ذلك يسبب تكثف البخار ، وإعادة حرارة التبخير إلى المستودع .

الشغل الأقصى للتمدد ثابت درجة الحرارة

Maximum work by isothermal expansion

يعدّ الشغل الأقصى الذى يحدثه تمدد ثابت درجة الحرارة لغاز مثالى من القيم المهمة فى الكيمياء النظرية . فلو تخيلنا وجود غاز داخل أسطوانة مزودة بمكبس عديم الوزن والاحتكاك ، وأن هذه الأسطوانة موضوعة فى حوض درجة حرارته ثابتة (Thermostat) وهى "T" ، فإذا خفض الضغط الخارجى بكمية صغيرة "Δp" ، فإن الغاز يتمدد بكمية صغيرة هى "Δv" ، وبهذا التمدد ينقص ضغط الغاز داخل الأسطوانة حتى يتساوى مع الضغط الخارجى، وعندئذ يتوقف المكبس عن الارتفاع . وإذا خفض الضغط الخارجى مرة أخرى ، فإن الغاز سوف يتمدد ثانية حيث يزيد الحجم بمقدار "Δv" ، وهكذا ، فإنه بخفض الضغط الخارجى بكميات صغيرة متتالية، فإن الحجم يتمدد بكميات مقابلة صغيرة .

وفى كل تمدد صغير يكون الشغل المبذول مساوياً لحاصل ضرب قيمة الضغط الخارجى "p" ومقدار التغيير فى الحجم "Δv" ؛ فإذا فرضنا أن الحجم الابتدائى للغاز "V₁" وأن الحجم النهائى هو "V₂" ، فبذلك يكون الشغل الكلى المبذول نتيجة للتمدد من الحجم الابتدائى "V₁" إلى الحجم النهائى "V₂" مساوياً لمجموع مقادير الشغل المبذول من التمددات الصغيرة ، ويمكن الحصول على الشغل الأقصى "W_{max}" عن طريق التكامل التالى :

$$W_{\max} = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad \dots (16)$$

ولا يمكن اختزان طاقة كافية لعكس العملية بضغط الغاز ثانية وإرجاع المجموعة لحالتها الأصلية ، إلا إذا كان الشغل المبذول هو الشغل الأقصى . وفى الظروف التى يبذل فيها الشغل الأقصى ، يمكن الاستعاضة عن الضغط الخارجى أو الضغط المقاوم بالضغط الداخلى؛ حيث إن الاثنى لا يختلفان أبداً إلا

بكمية متناهية في الصغر " ΔP " ، وبذلك تكون المجموعة - عملياً - في حالة اتزان دائماً ؛ أى إن العملية تكون انعكاسية.

فإذا كانت كمية الغاز هي جزئ جرامى واحد من غاز مثالى ، فإن :

$$PV = RT \quad \dots\dots\dots (17)$$

أو

$$P = \frac{RT}{V} \quad \dots\dots\dots (18)$$

وبضرب طرفى المعادلة السابقة فى " dv " .

$$\therefore PdV = \frac{RT}{V} dV \quad \dots\dots\dots (19)$$

وبإجراء التكامل لطرفى هذه المعادلة ، فإن :

$$\int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dv \quad \dots\dots\dots (20)$$

وحيث إن " R " مقدار ثابت ، و" T " مقدار ثابت أيضاً عند ثبوت درجة الحرارة .

$$\therefore p\Delta v = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots\dots\dots(21)$$

$$W_{\max} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots\dots (22)$$

$$W_{\max} = 2.303 RT \log \frac{V_2}{V_1} \quad \dots\dots (23)$$

والشغل الأقصى المبنول عندما يتمدد غاز يساوى الشغل الأدنى اللازم لضغط الغاز ثانية ، ويمكن حساب الأخير بمجرد استبدال حدى التكامل بعضهما ببعض ، واستعمال الحجم الأصغر كحد أعلى . وفى التكاملات يعود الحد الأعلى دائماً إلى الحالة النهائية والحد الأدنى إلى الحالة الابتدائية . وعندئذ تتكفل العلامات (الموجبة والسالبة) بنفسها ، ويكون معنى القيمة السالبة للرمز " W " فى حالة الانضغاط أن الوسط المحيط قد بذل شغلاً على الغاز .

ويمكن حساب الشغل الأقصى لجزئ جرامى من غاز باستخدام الضغوط ، بدلاً من الحجم ، حيث يمكن تطبيق قانون بويل ، والذي ينص على أن :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \dots\dots\dots (24)$$

الديناميكا الحرارية

ومنه

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad \dots\dots\dots (25)$$

حيث إن:

$$W_{\max} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots\dots\dots (26)$$

فإنه يمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة :

$$W_{\max} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \dots\dots\dots (27)$$

أو

$$W_{\max} = - RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \dots\dots\dots (28)$$

مثال (2) :

ما قيمة الشغل الذي يبذله جزئ جرامى واحد من غاز مثالى عند درجة (25°C) ليتمدد عكسياً ، عند ثبوت درجة الحرارة من (10 litres) إلى (20 litres) ؛ علماً بأن R = 1.987 cal

الحل :

$$T = 25 + 273 = 298^\circ\text{K} \quad \text{و} \quad R = 1.987 \quad \text{و} \quad n = 1$$

$$V_1 = 10 \text{ L} \quad \text{و} \quad V_2 = 20 \text{ L}$$

$$W = n RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = (1) (1.987) (298) (2.303) \log \frac{20}{10}$$

$$W = 410.5 \text{ cal}$$

مثال (3) :

ما قيمة الشغل الأقصى الذى يمكن الحصول عليه نتيجة لتمدد ثابت درجة الحرارة لجزئ جرامى من غاز مثالى ، عند درجة الصفر المئوى من (2.24 litres) إلى (22.4 litres) ، علماً بأن R = 1.987

الحل :

$$V_1 = 2.24 \text{ L} \quad \text{و} \quad V_2 = 22.4 \text{ L}$$

$$T = 0 + 273 = 273^\circ\text{K} \quad \text{و} \quad R = 1.987 \quad \text{و} \quad n = 1$$

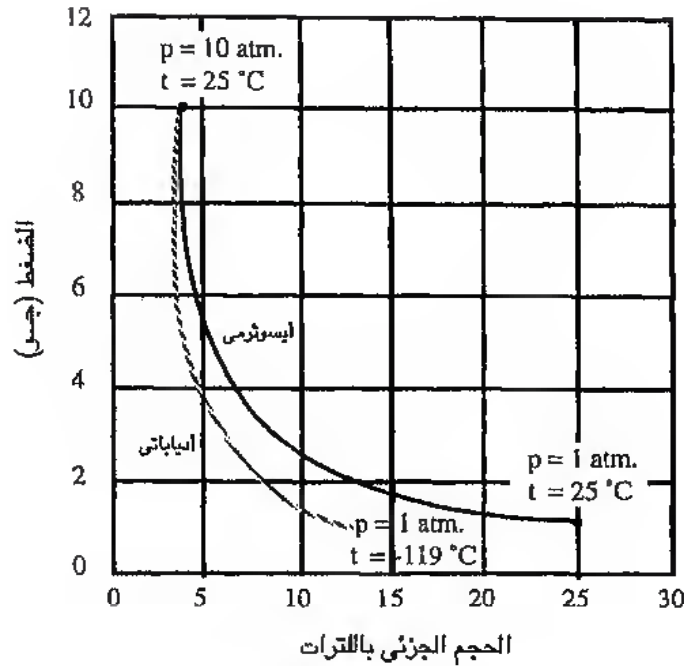
$$W = n RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = (1) (1.987) (273) (2.303) \log \frac{22.4}{2.24}$$

$$W = 1249.26 \text{ cal}$$

التمدد الأديباتيكي لغاز Adiabatic Expansion of a gas

العملية الأديباتيكية هي العملية التي تتم بون فقد أو كسب حرارة ؛ أي إنها العملية التي تكون فيها المجموعة الموضوعة تحت الاختبار معزولة حرارياً عن الوسط المحيط بها ؛ فعندما يتمدد جزئ جرامى من غاز ما تمدها أديباتيكيًا إلى حجم أكبر وضغط أقل ، يصبح الحجم أقل مما لو تمدد الغاز تمدها ثابت درجة الحرارة إلى الضغط نفسه ، لأن الشغل الخارجى المبذول فى التمدد الأديباتيكي يبرد الغاز ؛ مما يؤدي إلى انكماش حجمه كما هو موضح فى الشكل (3-3).



شكل (3 - 3) : مقارنة بين العمليات الأيزوثيرمالية والأديباتيكية .

فعندما يتمدد جزئ جرامى من الهيليوم عند النقطة "a" ، حيث يشغل حجماً قدره (22.4 litres) تحت ضغط (1 atm.) وعند درجة (0°C) ، تمدها ثابت درجة الحرارة إلى النقطة "B" ، فإنه يشغل حجماً قدره (44.8 litres) تحت ضغط (0.5 atm.) ، وعند درجة الحرارة نفسها ، أى (0°C) .
أما إذا تمدد الجزئ الجرامى من الهيليوم تمدها أديباتيكيًا من النقطة "a" فى طريقه إلى النقطة "c" ، فإنه يشغل حجماً قدره (33.6 litres) تحت ضغط (0.5 atm.) ، وتهبط درجة حرارته إلى (-66°C) .

وإذا سمح لغاز بالتمدد إلى أبعد من ذلك حتى يصير حجمه (44.8 litres) عند النقطة "c" ، فإن درجة حرارته تهبط إلى (-101°C) ، ويصبح ضغطه (0.32 atm.) . ويكون الشغل المبذول فى تمدد الغاز تمدها ثابت درجة الحرارة ، وتمثله المساحة التي تحت المنحنى "ab" ، أكبر من الشغل المبذول فى التمدد

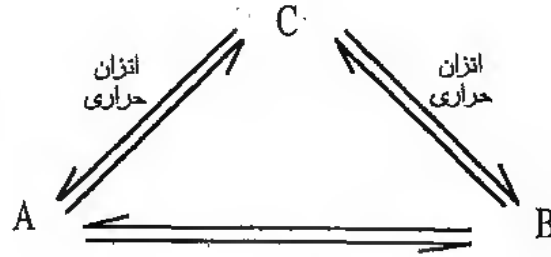
الديناميكا الحرارية

الأديباتيكي ، والذي تمثله المساحة التي تحت المنحنى "ac" ؛ مما يدل على أن الحرارة الممتصة من الوسط المحيط في التمدد ثابت درجة الحرارة تمد الغاز بكمية زائدة من الطاقة لأداء شغل ، أما الطاقة اللازمة للشغل المبذول في التمدد الأديباتيكي ، فلا تأتي إلا من تبريد الغاز نفسه .

القانون الصفري للديناميكا الحرارية

The Zeroth law of Thermodynamics

ينص القانون الصفري للديناميكا الحرارية على أنه «إذا كان هناك نظامان حراريان في حالة اتزان حراري مع نظام ثالث ، فإن هذين النظامين يكونان في حالة اتزان حراري مع بعضهما البعض» .
فإذا كان لدينا نظام حراري "A" في حالة اتزان حراري مع نظام "C" ، وكذلك إذا كان لدينا نظام حراري "B" ، في حالة اتزان حراري أيضاً مع النظام "C" ، فإن النظامين "A" و "B" يكونان في حالة اتزان حراري مع بعضهما البعض . ويتضح ذلك من الشكل التالي (3-4) :



شكل (3-4) : مثلث الاتزان .

والمقصود بالاتزان الحراري ، هو أن درجة حرارة النظامين تكون متساوية (ويتم ذلك عن طريق انتقال الحرارة من النظام الأكثر حرارة إلى النظام الأقل حرارة) ، حتى تتساوى درجة حرارة النظامين .

القانون الأول للديناميكا الحرارية

ينص القانون الأول للديناميكا الحرارية على أن :
«الطاقة لا تفتنى ولا تستحدث (تخلق من عدم) ، ولكن يمكن أن تتحول الطاقة من صورة إلى صورة أخرى ، في أثناء التفاعلات أو التغيرات الكيميائية» .
ويعنى هذا أن مجموع كل أنواع الطاقات ثابت في أى مجموعة معزولة ، ومن ذلك يأتي القول المعروف والقائل بأن طاقة الكون ثابتة ، على أساس أن الكون يعتبر نظاماً معزولاً .
ويعرف القانون الأول للديناميكا الحرارية بقانون بقاء الطاقة ؛ حيث إنه من الممكن أن تتحول الطاقة من صورة إلى صورة أخرى ، ولكن لا يمكن لها أن تخلق أو تفتنى .
ولقد كان للتجارب العملية التي أجراها جيمس چول (1840 - 1849م) . أكبر الأثر في دعم هذا القانون ، حيث أثبت بتجاربه أن الحرارة والشغل الميكانيكي هما وجهان لعملة واحدة وهي الطاقة ، وأنه يمكن تحويل صور الطاقة إلى بعضها البعض ، وأن الطاقة لا تفتنى .

فاستخدم «جول» الشغل المعمول بوزن هابط لإدارة عجلة دوارة مغموسة في وعاء به ماء ، وقام بقياس الحرارة الناتجة ، بقياس الزيادة الحادثة في درجة حرارة الماء . وفي مجموعة هذه التجارب استخدم «جول» أوزاناً مختلفة وكميات مختلفة من المياه .

ولقد وجد «جول» أن الشغل يعطى الكمية نفسها من الحرارة ، وأن كلا منهما يرتبط مع الآخر من خلال العلاقة التالية :

$$1 \text{ cal} = 4.1840 \text{ J}$$

والتجارب التي تثبت أن الطاقة لا تفنى ولا تخلق من عدم ، ولكنها تتحول من صورة إلى أخرى كثيرة، ومنها : عند بذل قدر من الطاقة في ضغط لولب من الصلب، ثم إذابته (وهو مضغوط) في حمض ؛ فقد يبدو أن الطاقة التي بذلت في ضغط اللولب قد فقدت . ولكن في الحقيقة إنها اختزنت باللولب ، ويؤكد ذلك أن كمية الحرارة التي تنتج من ذوبان اللولب المضغوط ، تكون أكبر من تلك التي تنتج عن ذوبان اللولب نفسه وهو غير مضغوط . والفرق بين القيمتين يساوى مقدار الشغل المبذول في ضغط اللولب (في هذه الحالة ، نجد أن الشغل قد تحول إلى حرارة).

ويمكن التعبير عن القانون الأول للديناميكا الحرارية بالصيغة التالية :

$$\Delta E = q - w \quad \dots\dots\dots (29)$$

حيث إن :

ΔE : هي مقدار التغير في الطاقة الداخلية للنظام .

q : كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة بواسطة النظام .

w : الشغل المبذول على أو بواسطة النظام .

الطاقة الداخلية "E" : Internal Energy .

الطاقة الداخلية لأي نظام معزول تكون قيمة ثابتة ، وهي تشمل كل أنواع الطاقة الخاصة بهذا النظام ؛ فهي مجموع طاقات التجاذب والتنافر بين الذرات والجزيئات والأيونات ، وكذلك طاقات الحركة لجميع أجزاء ذلك النظام . والقيمة الحقيقية للطاقة الداخلية "E" لأي نظام غير معروفة ولا يمكن حسابها بالضبط . والديناميكا الحرارية تهتم فقط بدراسة التغيرات في الطاقة الداخلية المصاحبة للتفاعلات والتغيرات الكيميائية ، والتي يمكن قياسها . وكما هو معروف ، فإن التفاعلات أو التغيرات الكيميائية يصاحبها كسر للروابط ، وإعادة ترتيب للذرات (ينتج عنه تكون مركبات جديدة وهي المواد الناتجة) ؛ مما يؤدي إلى تغير في الطاقة الداخلية (المواد الناتجة تكون لها طاقة داخلية تختلف عن طاقة المواد الأصلية) .

ويبدل الرمز "Δ" على تغير ، وفي الكيمياء الفيزيائية يشير هذا الرمز إلى الفرق بين قيمتي خاصية معينة في الحالتين الابتدائية والنهائية ؛ فمثلاً إذا عبرنا عن الطاقة الداخلية للنظام في الحالة الابتدائية بالرمز (E_1) ، وفي الحالة النهائية بالرمز (E_2) ، بالنسبة للتفاعل التالي :

state (1) \longrightarrow state (2)
 "E₁" "E₂"

فيكون

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad \dots\dots\dots (30)$$

وتتغير طاقة أية مجموعة إذا بذلت شغلاً أو بذل عليها شغل ، أو إذا امتصت أو أطلقت حرارة .
 وحيث إنه لا يستطيع خلق الطاقة من العدم أو إفنائها ، فإن الطاقة الداخلية للنظام في الحالة النهائية لا بد وأن تساوي مجموع الطاقة الداخلية في الحالة الابتدائية ، والطاقة المضافة على شكل حرارة أو أي نوع من الشغل ، ويعبر عنها بالصيغة التالية :

$$E_2 = E_1 + (q - w) \quad \dots\dots\dots (31)$$

$$\therefore E_2 - E_1 = \Delta E = q - w \quad \dots\dots\dots (32)$$

وتمثل المعادلة السابقة الصيغة الرياضية للقانون الأول للديناميكا الحرارية. ومن المهم أن ندرك أن E₁ و E₂ كميّتان ديناميكيّتان حراريتان من مميزات حالة المجموعة .
 وأن ΔE لا تتغير قيمتها مهما كان الطريق (المسار) الذي يسلكه التغير من الحالة (1) إلى الحالة (2)؛
 أي إن الطاقة الداخلية لأي نظام تعتمد فقط على حالة النظام ، وليس على الطريقة التي وصل بها النظام إلى تلك الحالة ؛ ولذلك تسمى الطاقة الداخلية (E) دالة حالة .

دالة الحالة : Function of state

هي تلك الخاصية أو الكمية التي تعتمد فقط على الحالة الابتدائية قبل التغير ، والحالة النهائية بعد التغير ، بغض النظر عن الطريق أو المسار الذي تم من خلاله التغير .
 ومن أمثلتها: الطاقة الداخلية "E" ، والمحتوى الحراري (الإنتالي) "H" .
 أما الكميات "q" و "w" فإن قيمتها قد تتغير كثيراً بتغير ظروف التجربة ، وبالتالي فهي لا تعتبر «دالة حالة» ، حيث إنها تعتمد على المسار والخطوات التي تم من خلالها التغير ، ولا تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية فقط .

كمية الحرارة "q" والشغل المبذول "w" .

الكميات q و w هي كميات متجهة ؛ أي لها قيمة واتجاه تمثله ، إما إشارة موجبة (+) أو إشارة سالبة (-) .

وتعرف "q" بأنها كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة من النظام ، أثناء حدوث التغير الكيميائي .
 فإذا كانت قيمة "q" موجبة (+ q) ، فيدل ذلك على أن النظام يمتص حرارة من الوسط المحيط به (ماص للحرارة) .

أما إذا كانت قيمة "q" سالبة (- q) ، فيدل ذلك على أن النظام قد فقد جزءاً من حرارته ، وتسربت إلى الوسط المحيط (طارد للحرارة) .

وتعرف "w" بأنها الشغل المبذول بواسطة أو على النظام . فإذا كان الشغل مبذولاً بواسطة النظام ، فإن "w" تأخذ إشارة موجبة (+ w) ، أما إذا كان الشغل مبذولاً على النظام ، فإن "w" تأخذ إشارة سالبة (- w) .

والحالتان الابتدائية والنهائية لمجموعة مهمتان بالنسبة لديناميكا الحرارية ، ويجب التمييز بينهما وبين العملية التي تمر خلالها المجموعة من حالة إلى أخرى. فإذا لم يحدث تغير في الطاقة الداخلية (كما هو الحال في التمدد ثابت درجة الحرارة لغاز مثالي) ، فإن الشغل المبذول لا بد وأن يساوي الحرارة الممتصة تماماً . ففي هذه الحالة، فإن $\Delta E = 0$.

ومن القانون الأول لديناميكا الحرارية ، نجد أن :

$$\Delta E = q - w \quad \dots\dots\dots (33)$$

$$0 = q - w \quad \dots\dots\dots (34)$$

$$\therefore q = w \quad \dots\dots\dots (35)$$

وعلى العموم ، يمكن القول أنه إذا حدث تفاعل كيميائي ، ونقصت الطاقة الداخلية للمجموعة ؛ أي أصبحت "E₂" أقل من "E₁" ، فإن الطاقة المنطلقة تظهر على شكل حرارة متصاعدة "q" ، وشغل مبذول "w" .

وايست هناك علاقة بين الكميتين النسبيتين للحرارة والشغل ، ولكن لا بد أن يكون الفرق بينهما (q - w) للتغير مساوياً للتغير في الطاقة الداخلية . ويمكن تحت ظروف خاصة أن تكون قيمة أي من "q" أو "w" أو كليهما مساوية للصفر .

ويمكن كتابة المعادلة السابقة في حالة التغيرات المتناهية في الصغر على الشكل :

$$\Delta E = dq - dw \quad \dots\dots\dots (36)$$

غير أنه يوجد تحفظ مهم، يلزم أخذه في الاعتبار عند استعمال dq و dw فالتغيرات في الطاقة الداخلية "E" مثل التغيرات في الضغط والحجم ، لا تعتمد إلا على الحالتين الابتدائية والنهائية ، دون حساب الخطوات المتخللة . وتعتبر في الرياضيات من نوع التفاضلات التامة ، ويمثل تكاملها بالصيغة :

$$\int_{E_1}^{E_2} = E_2 - E_1 = \Delta E \quad \dots\dots\dots (37)$$

ولكن على النقيض تماماً ، لا تمثل أي من "q" أو "w" فرقاً بين حالتين ابتدائية ونهائية ، بل إنهما بالأحرى يعودان على عمليات وليس على حالات ، وتعتمد قيمتها على الطريقة التي حدث بها التغير . ولذلك ، لا يعتبر أي من dq أو dw على الشكل q₁ ، q₂ ، w₁ ، w₂ ولكن يكتب تكاملهما ببساطة على الشكل "q" أو "w" .

اعتماد w ، q على المسار

تعتمد قيمة كل q و w على الطريقة ، التي يتم بها تغيير حالة النظام من الحالة البدائية إلى الحالة النهائية ، بينما يكون الفرق بينهما ($q - w$) مقداراً ثابتاً يساوي " ΔE " ، بغض النظر عن الطريقة التي تم بها التغيير .

ولتوضيح اعتماد كل من q و w على الطريقة والمسار ، الذي يتم من خلاله التغيير (التفاعل) ، نشرح

المثال التالي :

المثال :

في الشكل (3-5) تتكون الحالة الابتدائية "A" من ثقل معلق بخيط في سقف حجرة ، وتتكون الحالة النهائية "B" من الثقل ، وهو على أرضية الحجرة (مثلاً) ، ويمكن إجراء العملية المطلوبة ، والانتقال من الحالة "A" إلى الحالة "B" من خلال طريقتين مختلفتين ، وهما :

الطريقة الأولى :

وتتم هذه الطريقة بقطع الخيط المعلق به الثقل في سقف الغرفة ، حيث يهبط الثقل ويسقط سقوطاً حراً ، ويصل إلى الحالة "B" ، وفي هذه الطريقة ، لم يحدث أى شغل ميكانيكي ، ولكن تتغير طاقة الوضع الكامنة في الثقل عند هذا الارتفاع ، وتتحول إلى طاقة حركية ، يندفع بها الجسم نحو الأرض ، وعند اصطدامه بسطح الأرض تتحول هذه الطاقة الحركية إلى طاقة حرارية ، تظهر على هيئة ارتفاع في درجة حرارة الأرضية التي تم عندها الاصطدام .

ويعبر عن التغيرات الحادثة في هذه الطريقة على النحو التالي :

$$\Delta E = q - w \quad \text{و} \quad q = -ve \quad \text{و} \quad w = 0$$

الطريقة الثانية :

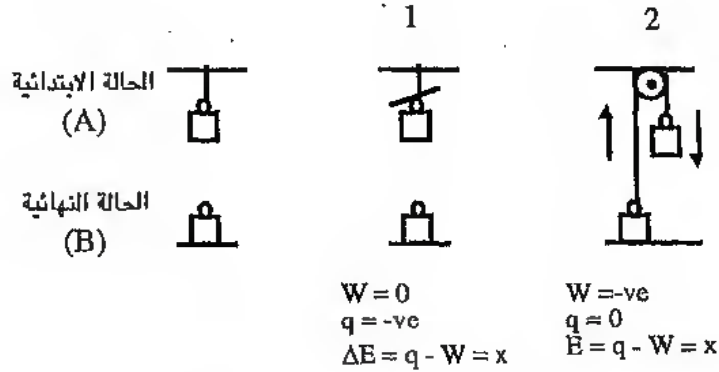
وتتم هذه الطريقة بربط الثقل بخيط معلق به ثقل آخر (أصغر قليلاً جداً) بحيث ينزلق الثقل على بكرة ببطء ؛ حتى يصل إلى أرضية الغرفة ، وبالتالي يرفع الثقل الآخر إلى سقف الغرفة .

وفي هذه الطريقة ، نلاحظ أن النظام لم يفقد أو يكتسب حرارة ، أما طاقة الوضع التي فقدتها النظام (نتيجة تغيير موضعه) ، فقد ظهرت على هيئة شغل بذله الثقل في رفع الثقل الآخر إلى سقف الحجرة (شغل مبذول بواسطة النظام) .

ويعبر عن التغيرات الحادثة في هذه الطريقة على النحو التالي :

$$\Delta E = q - w \quad \text{و} \quad q = 0 \quad \text{و} \quad w = +ve$$

وكما هو واضح ، فإن قيمة كل من q و w قد اختلفت في الطريقتين ، ولكن الفرق بينهما لم يختلف ؛ لأنه يساوي " ΔE " التي تساوي الفرق ($E_2 - E_1$) ، علماً بأن الحالة الابتدائية والحالة النهائية لم تتغير في الطريقتين .



شكل (3-5) : تغيير النظام من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية ،
وتأثير ذلك على قيم كل من w ، q .

مثال (4) :

عندما يتمدد غاز موضوع في أسطوانة مزودة بمكبس (عديم الوزن والاحتكاك) ضد ضغط خارجي ثابت قدره (1atm) من (5 liters) إلى (10 liters) ، فإنه يمتص حرارة قدرها (400 J) من الوسط المحيط. احسب " ΔE " لهذه العملية .
الحل :

$$P = 1 \text{ atm} \quad , \quad V_1 = 5 \text{ litres} \quad , \quad V_2 = 10 \text{ litres}$$

$$q = 400 \text{ J} \quad , \quad \Delta E = ?$$

$$\Delta E = q - w$$

واحساب " ΔE " ، فإننا نحتاج إلى حساب قيمة " w " :

$$W = P (V_2 - V_1)$$

$$W = 1 (10 - 5)$$

$$W = 5 \text{ L.atm} .$$

$$W = 5 \text{ L.atm.} \times \frac{1.987 \text{ Cal}}{0.0821 \text{ L.atm.}}$$

$$W = 121.01 \text{ cal}$$

$$W = 121.01 \times 4.184 \text{ J}$$

$$W = 506.31 \text{ J}$$

$$\Delta E = q - w$$

$$\Delta E = 400.00 - 506.31$$

$$\Delta E = 106.31 \text{ J}$$

حرارة التفاعل عند حجم ثابت (q_v) :

Heat of reaction at Const.Volume

في كثير من الحالات ، يكون الشغل المبذول "w" من النوع الذي ينشأ عن تغيرات الضغط والحجم :

أى إن :

$$dw = p\Delta v \quad \dots\dots\dots (38)$$

فإذا كان التفاعل يتم عند حجم ثابت ، أى إنه لا يكون هناك تغيير في الحجم ، أى إن :

$$V_1 = V_2 = V$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 0 \quad \text{مما يعنى أن}$$

$$p\Delta V = 0 \quad \dots\dots\dots (39)$$

ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية ، فإن :

$$dE = dq - p\Delta V \quad \dots\dots\dots (40)$$

وبالتعويض عن قيمة ($p\Delta V = 0$) في المعادلة السابقة ، فإن :

$$\Delta E = q - 0 \quad \dots\dots\dots (41)$$

$$\therefore \Delta E = q_v \quad \dots\dots\dots (42)$$

وبناءً على المعادلة السابقة ، فإنه بالنسبة للتفاعلات التي تتم عند حجم ثابت (لايصاحبها حدوث شغل)،

فإن التغير في الطاقة الداخلية للنظام يظهر على هيئة تغير حرارى فقط .

فإذا حدث التفاعل الكيميائى عند ثبوت الحجم ، ونقصت الطاقة للنظام ، أى أصبحت " E_2 " أقل من

" E_1 " ، فإن الطاقة المنطلقة تظهر على شكل حرارة متصاعدة فقط (تفاعل طارد للحرارة) .

أما إذا حدث التفاعل الكيميائى عند ثبوت الحجم ، وزادت الطاقة للنظام، أى أصبحت " E_2 " أكبر من

" E_1 " ، فإن الطاقة الزائدة تكون عبارة عن حرارة ممتصة من الوسط بواسطة النظام (تفاعل ماص

للحرارة) .

المحتوى الحرارى (الإنشالبي) :

Heat Content (Enthalpy) : "H"

في حالة العمليات التي تتم عند حجم ثابت ، فإن المحتوى الحرارى للنظام يكون مساوياً لطاقته

الداخلية "E" ، حيث إنه لا يحدث شغل في مثل هذه العمليات ، وبالتالي فإن $PV = 0$.

أما في حالة العمليات التي تتم عند ضغط ثابت (مثل التفاعلات التي تتم في أنية مفتوحة ؛ حيث تكون

معرضة للضغط الجوى وهو ضغط ثابت) ، حيث تشتمل على غازات ناتجة أو متفاعلة ، فإن النظام يبذل

طاقة على هيئة شغل (PV) .

وعلى ذلك ، يكون المحتوى الحرارى الكلى للنظام - عند ثبوت الضغط - يكافئ الطاقة الداخلية للنظام "E" ، بالإضافة إلى الطاقة المبثولة على هيئة شغل "PV" . وهكذا ، تتحدد الطاقة الكلية للنظام بحاصل الجمع (E + PV) ، وتعرف هذه الكمية بالمحتوى الحرارى للنظام أو الإنتالبي . ويرمز لها بالرمز "H"

$$H = E + PV \quad \dots\dots\dots (43)$$

والإنتالبي "H" مثله تماماً مثل "E" ، يعتبر دالة حالة ؛ حيث إنه يعتمد فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية ، بغض النظر عن المسار الذى تم من خلاله التغيير ،

حرارة التفاعل عند ضغط ثابت (q_p) :

Heat of reaction at Constant.Pressure

فى حالة التفاعلات التى تتم عند ضغط ثابت ، فإنه يكون من المناسب استخدام دالة الإنتالبي ، والتى يعبر عنها رياضياً :

$$H = E + PV \quad \dots\dots\dots (44)$$

وبإجراء التفاضل لهذه المعادلة ، فإن :

$$dH = dE + d(PV) \quad \dots\dots\dots (45)$$

$$dH = dE + PdV + VdP \quad \dots\dots\dots (46)$$

$$\therefore \Delta H = \Delta E + P\Delta V + V\Delta P \quad \dots\dots\dots (47)$$

وجيث إن $\Delta E = q - P\Delta V \leftarrow$ من القانون الأول :

$$\therefore \Delta H = q - P\Delta V + P\Delta V + V\Delta P \quad \dots\dots\dots (48)$$

$$\therefore \Delta H = q + V\Delta P \quad \dots\dots\dots (49)$$

وعند ثبوت الضغط ، فإن $\Delta P = 0$

$$\therefore \Delta H = q + 0 \quad \dots\dots\dots (50)$$

$$\Delta H = q_p \quad \dots\dots\dots (51)$$

أى إن الحرارة الممتصة أو المنبعثة فى عملية ما تتم تحت ضغط ثابت تساوى التغيير فى المحتوى الحرارى .

وبالتالى يمكن تعميم الكلام السابق كما يلى :

1 - فى مسعر ثابت الحجم ، تكون الحرارة المنطلقة مقياساً للنقص فى الطاقة الداخلية "E" .

2 - فى مسعر ثابت الضغط ، تكون الحرارة المنطلقة مقياساً للنقص فى المحتوى الحرارى "H" .

العلاقة بين كميتي الحرارة عند حجم ثابت و ضغط ثابت :

نفرض أنه لدينا نظام يرمز لمحتواه الحرارى فى حالته الابتدائية بالرمز (H₁) ، وفى حالته النهائية بالرمز (H₂) ، طبقاً للمعادلة التالية :



(الحالة الابتدائية) مواد متفاعلة (الحالة النهائية) مواد ناتجة

$$H_1 = E_1 + P_1 V_1 \quad H_2 = E_2 + P_2 V_2$$

فإن التغير في الإنتالبي لهذا التفاعل (التغير) يعبر عنه بالعلاقة التالية :

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad \dots\dots\dots (53)$$

$$\Delta H = (E_2 + P_2 V_2) - (E_1 + P_1 V_1) \quad \dots\dots\dots (54)$$

ولكن $P = P_2 = P_1$ ؛ لأن "H" دالة حالة عند ثبوت الضغط ، فإن :

$$\therefore \Delta H = E_2 + P V_2 - E_1 - P V_1 \quad \dots\dots\dots (55)$$

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة ، فإننا نحصل على :

$$\Delta H = (E_2 - E_1) + P (V_2 - V_1) \quad \dots\dots\dots (56)$$

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V \quad \dots\dots\dots (57)$$

$$q_p = \Delta H \quad , \quad q_v = \Delta E \quad \text{وحيث إن :}$$

فإن :

$$q_p = q_v + P \Delta V \quad \dots\dots\dots (58)$$

وفي حالة العمليات التي تشتمل على غازات ، فإنه يمكن تطبيق المعادلة العامة للغازات (باعتبار أن

الغاز يسلك سلوكاً مثالياً) :

$$P V = n R T \quad \dots\dots\dots (59)$$

(وحيث إن التغير في الحجم للغاز يكافئه تغير في أعداد الجزيئات ، بينما تكون العوامل الأخرى ثابتة).

$$P \Delta V = \Delta n R T \quad \dots\dots\dots (60)$$

ومن العلاقة :

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V \quad \dots\dots\dots (61)$$

فإن :

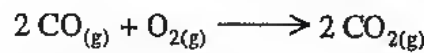
$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_g R T \quad \dots\dots\dots (62)$$

حيث " Δn_g " تمثل الفرق بين أعداد جزيئات النواتج وأعداد جزيئات المتفاعلات ، بشرط أن تكون

جميعها في الحالة الغازية .

مسئال (5) :

احسب (ΔE) بالنسبة للتفاعل التالي ، والذي يتم عند $(25^\circ C)$:



علمًا بأن : $\Delta H = -135.272 \text{ cal}$ ($R = 1.987 \text{ l. atm / }^\circ\text{K. mol.}$)

الحل :

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ }^\circ\text{K} , \Delta H = - 135.272 , R = 1.987$$

$$\Delta n_g = 2 - 3 = -1$$

وبالتعويض في العلاقة التالية :

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

$$\Delta E = \Delta H - \Delta n_g RT$$

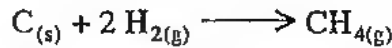
$$\Delta E = - 135.272 - (-1) (1.987) (298)$$

$$\Delta E = - 135.272 + 590.040$$

$$\Delta E = 454.768 \text{ cal .}$$

مثال (6) :

احسب ΔH بالنسبة للتفاعل التالي :



والذي يتم عند حجم ثابت إذا علمت أن الحرارة المنبعثة هي (511.24 cal.) مع فرض أن التفاعل يتم عند (25°C) ، علماً بأن (R = 1.987 l. atm /°K. mol.) .

الحل :

$$T = 25 + 273 + 298 \text{ }^\circ\text{K} , \Delta E = - 511.24 \text{ cal} , R = 1.987$$

$$\Delta n = 1 - 2 = -1$$

وبالتعويض في العلاقة التالية :

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

$$\Delta H = - 511.24 + (-1) (1.987) (298)$$

$$\Delta H = - 511.24 - 590.040$$

$$\Delta H = - 1101.280 \text{ cal .}$$

مثال (7) :

كمية الحرارة الممتصة عند الضغط الجوي لتبخير جزئى جرامى واحد من الماء (أى تحويل الماء من الحالة السائلة إلى بخار) هي (9720 cal) .

احسب التغير الحرارى إذا حدث ذلك التغير عند ثبوت الحجم ، علماً بأن :

$$R = 1.987$$

الحل :

تحويل جزئى الماء من سائل إلى بخار ، يتبع المعادلة التالية :

الديناميكا الحرارية



$$\therefore \Delta n = 1 - 0 = 1$$

درجة الحرارة التي يغلى عندها الماء هي (100°C) ، وعليه فإن :

$$T = 100 + 273 = 373 \text{ }^\circ\text{K}$$

وحيث إن الحرارة المنطلقة عند ثبوت الضغط = ΔH

$$\therefore \Delta H = 9720 \text{ Cal .}$$

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

وبالتعويض في العلاقة :

$$\Delta E = \Delta H - \Delta n_g RT$$

$$\Delta E = 9720.00 - (-1) (1.987) (373)$$

$$\Delta E = 9720.00 - 738.54$$

$$\Delta E = 8981.46 \text{ cal .}$$

مثال (8) :

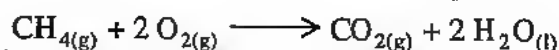
قيست حرارة الاحتراق لغاز الميثان عند حجم ثابت في مسعر القنبلة عند (25°C) ، ووجد أنها

$$(-211.613 \text{ cal})$$

احسب قيمة ΔH لهذا التفاعل ، علماً بأن $R = 1.987 \text{ cal / mol } \cdot \text{ }^\circ\text{K}$

الحل :

يحترق غاز الميثان طبقاً للمعادلة التالية :



$$\Delta n = 1 - 3 = -2$$

$$\Delta E = -211.613 \text{ cal .}$$

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ }^\circ\text{K}$$

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

$$\Delta H = -211.613 + (-2) (1.987) (298)$$

$$\Delta H = -211.613 - 1184.252$$

$$\Delta H = -1395.865 \text{ cal .}$$

أسئلة ومسائل عامة

- 1 - ما مفهوم علم الديناميكا الحرارية ؟ وما أهميته ؟
- 2 - ما المقصود بتلقائية التفاعل الكيميائي ؟
- 3 - عرف كلاً مما يأتي :
 - * النظام .
 - * المحيطات .
 - * العموم الطبيعي .
- 4 - اكتب مذكرات مختصرة عن أنواع النظام .
- 5 - عرف :
 - * الخواص الماكروسكوبية .
 - * الخواص الميكروسكوبية .
- 6 - ما المقصود بالعمليات العكسية والعمليات غير العكسية ؟
- 7 - عرف كلاً مما يأتي :
 - * العملية الأيزوثيرمالية .
 - * العملية الأدياباتية .
 - * العملية الأيزوبارية .
 - * العملية الأيزوكورية .
 - * العملية المغلقة .
- 8 - عرف الطاقة ، ثم تكلم عن أشكالها وأنواعها .
- 9 - تكلم عن تجارب جيمس چول والمكافئ الحرارى .
- 10 - وضح كيف يمكن استنباط الشغل المبذول عند ضغط خارجى ثابت .
- 11 - اذكر نص القانون الصفري للديناميكا الحرارية .
- 12 - ما المقصود بالاتزان الحرارى بين نظامين ؟
- 13 - ما الطاقة الداخلية لأى نظام معروف ؟
- 14 - ما معنى أن الشغل والحرارة كميات متجهة ؟

- 15- عرّف دالة الحالة .
- 16- وضح - بالتجربة - إذا ما كانت q و w دالتى حالة أم لا ، مع ذكر السبب .
- 17- ما حرارة التفاعل عند حجم ثابت ؟ ووضح كيف يمكن استنتاج قيمتها $\Delta E = q_v$.
- 18- ما حرارة التفاعل عند ضغط ثابت ؟ ووضح كيف يمكن استنتاج قيمتها $\Delta H = q_p$.
- 19 - استنتج العلاقة بين كميتى الحرارة عند حجم ثابت وعند ضغط ثابت (q_v , q_p) .
- 20 - ما المقصود بالمحتوى الحرارى (الإنتالى) ؟
- 21 - احسب الشغل المبذول (بالسعر والجول) ، عندما يتمدد غاز ضد ضغط خارجى ثابت مقداره (10 atm.) من (1 litre) إلى (2 litres) .
- 22 - عندما يتمدد غاز موضوع فى أسطوانة مزودة بمكبس (عديم الوزن والاحتكاك) ضد ضغط خارجى ثابت قدره (10 atm.) من (5 litres) إلى (10 litres) ، فإنه يمتص حرارة قدرها (400 J) من الوسط المحيط ، احسب ΔE لهذه العملية.
- 23 - قيست حرارة الاحتراق لغاز الميثان عند حجم ثابت فى مسعر القنبلة عند 25°C ، ووجد أنها (-211.613 cal) .
- احسب قيمة ΔE لهذا التفاعل ، علماً بأن : $(R = 1.987 \text{ L. atm} / ^\circ\text{K. mol})$.

حرارة التفاعل عند حجم ثابت (q_v) :

Heat of reaction at Const. Volume

في كثير من الحالات ، يكون الشغل المبذول "w" من النوع الذي ينشأ عن تغيرات الضغط والحجم :

أى إن :

$$dw = p\Delta v \quad \dots\dots\dots (38)$$

فإذا كان التفاعل يتم عند حجم ثابت ، أى إنه لا يكون هناك تغيير في الحجم ، أى إن :

$$V_1 = V_2 = V$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 0 \quad \text{مما يعنى أن}$$

$$p\Delta V = 0 \quad \dots\dots\dots (39)$$

ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية ، فإن :

$$dE = dq - p\Delta V \quad \dots\dots\dots (40)$$

وبالتعويض عن قيمة ($p\Delta V = 0$) في المعادلة السابقة ، فإن :

$$\Delta E = q - 0 \quad \dots\dots\dots (41)$$

$$\therefore \Delta E = q_v \quad \dots\dots\dots (42)$$

وبناءً على المعادلة السابقة ، فإنه بالنسبة للتفاعلات التي تتم عند حجم ثابت (لايصاحبها حدوث شغل) ،

فإن التغير في الطاقة الداخلية للنظام يظهر على هيئة تغير حرارى فقط .

فإذا حدث التفاعل الكيميائى عند ثبوت الحجم ، ونقصت الطاقة للنظام ، أى أصبحت " E_2 " أقل من

" E_1 " ، فإن الطاقة المنطلقة تظهر على شكل حرارة متصاعدة فقط (تفاعل طارد للحرارة) .

أما إذا حدث التفاعل الكيميائى عند ثبوت الحجم ، وزادت الطاقة للنظام ، أى أصبحت " E_2 " أكبر من

" E_1 " ، فإن الطاقة الزائدة تكون عبارة عن حرارة ممتصة من الوسط بواسطة النظام (تفاعل ماص

للحرارة) .

المحتوى الحرارى (الإنشالبي) :

Heat Content (Enthalpy) : "H"

في حالة العمليات التي تتم عند حجم ثابت ، فإن المحتوى الحرارى للنظام يكون مساوياً لطاقته

الداخلية "E" ، حيث إنه لا يحدث شغل في مثل هذه العمليات ، وبالتالي فإن $PV = 0$.

أما في حالة العمليات التي تتم عند ضغط ثابت (مثل التفاعلات التي تتم في أنية مفتوحة ؛ حيث تكون

معرضة للضغط الجوى وهو ضغط ثابت) ، حيث تشتمل على غازات ناتجة أو متفاعلة ، فإن النظام يبذل

طاقة على هيئة شغل (PV) .

الفصل الرابع

الكيمياء الحرارية

- ◆ نوعية التفاعلات الكيميائية.
- ◆ قياس الحرارة المصاحبة للتفاعل الكيميائي.
- ◆ السعة الحرارية لمادة.
- ◆ المسعر الحراري.
- ◆ طريقة قياس الحرارة المنطلقة باستخدام المسعر الحراري.
- ◆ حرارة التفاعل والمحتوى الحراري.
- ◆ الظروف القياسية .
- ◆ حرارة التفاعل.
- ◆ أنواع حرارات التفاعل :
 - * حرارة التكوين.
 - * حرارة الاحتراق.
 - * حرارة التعادل.
 - * حرارة الذوبان.
- ◆ أنواع أخرى من الحرارات :
 - * حرارة تكوين ذرات غازية.
 - * حرارة تكوين الأيونات فى المحاليل المائية.

* طاقة الرابطة.

* حرارة الهدرجة.

* حرارة الانصهار.

* حرارة التبخير.

* حرارة التسامي.

◆ العوامل التي تؤثر على حرارة التفاعل :

* الظروف التي يحدث عندها التفاعل.

* كمية المواد المتفاعلة.

* الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والناجمة.

* الحرارة النوعية للمواد.

* تأثير درجة الحرارة على حرارة التفاعل.

◆ قوانين الكيمياء الحرارية.

مقدمة :

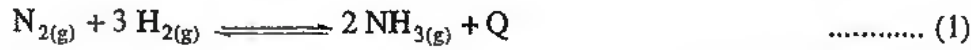
تهتم الكيمياء الحرارية بدراسة كل ما يتعلق بالحرارة المنطلقة (المنبعثة) ، أو الممتصة نتيجة حدوث أى تفاعل أو تغير كيميائى أو فيزيائى ؛ فالكيمياء الحرارية علم يهتم بدراسة التغيرات الحرارية ، التى تصاحب التفاعلات الكيميائية .

وتنقسم التفاعلات الكيميائية ، طبقاً للتغيرات الحرارية المصاحبة لها ، إلى نوعين، وهما :

أ - تفاعلات طاردة للحرارة : (Exothermic reactions) .

وهى تلك التفاعلات التى يصاحبها انطلاق (انبعاث) كمية من الحرارة .

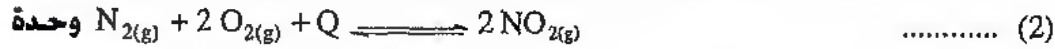
ومن أمثلتها : اتحاد غاز الهيدروجين (H_2) وغاز النيتروجين (N_2) لتكوين غاز النوشادر (NH_3) ؛ طبقاً للمعادلة :



ب - تفاعلات ماصة للحرارة : (Endothermic reactions) .

وهى تلك التفاعلات التى يصاحبها امتصاص كمية من الحرارة (من الوسط الخارجى) .

ومن أمثلتها : اتحاد غاز الاكسجين (O_2) مع غاز النيتروجين (N_2) لتكوين أكسيد النيتريك :



وحدة الحرارة :

ووحدة الحرارة الشائعة الاستعمال فى الكيمياء الفيزيائية هى السعر (Calorie) .

ويعرف السعر (كالورى) بأنه كمية الحرارة اللازمة ، لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء من

$14.5^{\circ}C$ إلى $15.5^{\circ}C$ ، وإذ ذلك يسمى سعر $15^{\circ}C$.

والسعر كما يستعمله الآن الكيميائيون والفيزيائيون الأمريكيون يعرف - كما سبق أن ذكرنا - بأنه

يساوى (4.184 Joule) .

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ Joule} .$$

قياس الحرارة المصاحبة للتفاعل الكيميائى

إن قياس كمية الحرارة المصاحبة لأى تفاعل كيميائى يتطلب تفهم وتعريف بعض المصطلحات

والتعريفات المستخدمة فى هذه القياسات ، مثل : الحرارة النوعية ، والسعة الحرارية ، والمسعر ، وغيرها مما

سيرد ذكره فى الأجزاء التالية .

الحرارة النوعية للمادة (\bar{C}) Specific Heat :

تعرف الحرارة النوعية لمادة بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة ،

بمقدار درجة مئوية واحدة .

الحرارة النوعية للماء Specific Heat of Water :

هى كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء درجة مئوية واحدة ، وهى قيمة ثابتة مقدارها 1 Cal . gm^oc أو (4.184 Joule . gm^oC) .

السعة الحرارية لمادة Heat Capacity :

هى كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة كتلة المادة درجة مئوية واحدة . ووحداتها هى إما سعر لكل درجة حرارة (Cal / °C) ، أو جول لكل درجة حرارة (J / °C) .

ويتضح من التعريفات السابقة أن هناك علاقة بين السعة الحرارية لمادة والحرارة النوعية لها ، والعلاقة بينهما توضحها المعادلة التالية :

$$\text{السعة الحرارية} = \text{الحرارة النوعية} \times \text{كتلة المادة} .$$

السعة الحرارية الجزيئية (C) Molar Heat Capacity :

تجرى الحسابات الكيميائية غالباً على أساس الأوزان الجزيئية الجرامية ، ولذلك فإنه من الملائم استعمال السعة الحرارية الجزيئية ، وهى عبارة عن الحرارة النوعية مضروبة فى الوزن الجزيئى للمادة . وتعرف السعة الحرارية الجزيئية بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جزئى جرامى واحد من المادة درجة مئوية مئوية ، عند درجة الحرارة المعطاة . ووحدة السعة الحرارية الجزيئية هى (سعر / جزئى جرامى . درجة) .

ويمكن التعبير عن السعة الحرارية رياضياً ، كما يلى :

$$C = \frac{q}{dT} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ومنها ، فإن

$$q = C dT \quad \dots\dots\dots (4)$$

حيث يمكن حساب كمية الحرارة الممتصة "q" عند ارتفاع درجة حرارة كتلة من مادة ما ، بين درجة حرارة ابتدائية "t₁" ، ودرجة حرارة نهائية "t₂" ، باستخدام معادلة السعة الحرارية السابقة باعتبار أن :

$$q = \bar{C} \times m \times (t_2 - t_1) \quad \dots\dots\dots (5)$$

مقدار الارتفاع فى درجة الحرارة
 كتلة المادة
 الحرارة النوعية للمادة
 كمية الحرارة الممتصة

وهذه المعادلة هى الأساس الذى بنيت عليه فكرة قياس كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة من التفاعلات الكيميائية ، باستخدام جهاز خاص يعرف باسم المسعر "Calorimeter" .

المسعر الحرارى "Calorimeter" :

هو جهاز يستخدم لقياس التغيرات الحرارية (كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة) المصاحبة للتفاعلات الكيميائية .

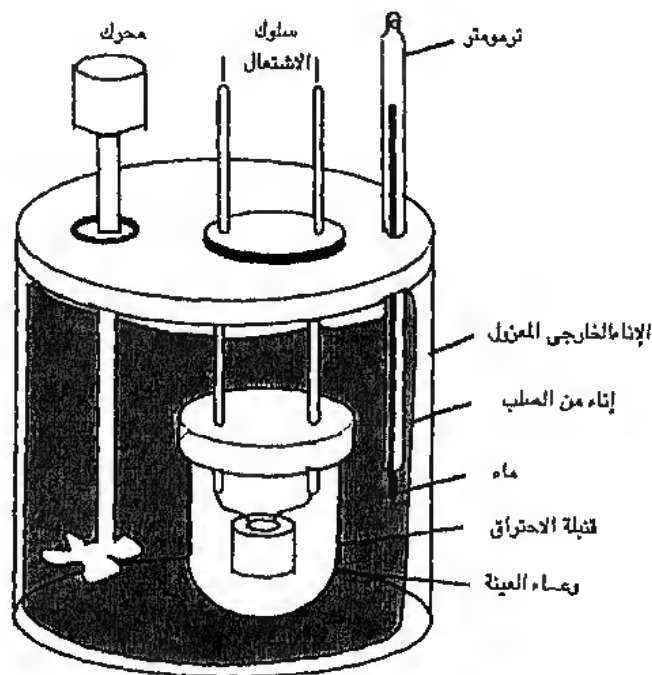
الكيمياء الحرارية

شرح جهاز يستخدم لقياس كمية الحرارة المنطلقة في التفاعلات الكيميائية.

ويتحدد نوع المسعر الحرارى المطلوب استخدامه تبعاً لنوع التفاعل الكيميائى المدروس ؛ بمعنى ما إذا كان التفاعل يتم عند ضغط ثابت أم يتم عند حجم ثابت . فمثلاً ، نجد أن مسعر القنبلة يستخدم لقياس الحرارة المنطلقة فى أثناء عمليات الاحتراق .

ويتكون المسعر الحرارى عادة - كما هو موضح بالشكل (1-4) - من إناء خارجى معزول عنزلاً حرارياً جيداً ؛ حتى يمنع تسرب الحرارة من داخل أو خارج هذا الإناء . وتوضع فى هذا الإناء الخارجى كتلة معلومة من الماء ؛ حيث يغمر به الوعاء الذى سيتم به التفاعل .

ويتم إجراء التفاعل باستخدام كميات معروفة من المواد المتفاعلة ، حيث ترتفع درجة حرارة المسعر ومحتوياته من الماء نتيجة انطلاق الحرارة من التفاعل الكيميائى . ويمكن حساب كمية الحرارة المنطلقة من التفاعل بقياس الارتفاع فى درجة الحرارة والسعة الحرارية للمسعر ومحتوياته من الماء .



شكل (1 - 4) المسعر الحرارى (Bomb Calorimeter)

طريقة قياس الحرارة المنطلقة فى تفاعل احتراق عينة باستخدام مسعر القنبلة ؛
 والتجربة التالية توضح طريقة تعيين وحساب الحرارة المنطلقة فى تفاعل كيميائى (احتراق مادة ،
 مثلاً) :

خطوات التجربة

- 1 - توزن كمية قليلة من المادة المراد قياس حرارة احتراقها ، وتوضع فى المسعر الذى يملأ بغاز الأكسجين تحت ضغط عال .
- 2 - يغمر المسعر فى كمية معلومة من الماء التى توضع فى وعاء معزول عزلاً تاماً ، ويستخدم مقلب (Stirrer) لجعل درجة حرارة الماء متجانسة وتعين درجة الحرارة الابتدائية للعينة "t₁" .
- 3 - تبدأ عملية الاحتراق بالتسخين الكهربى للمادة (سلك كهربي مغموس فى المادة).
- 4 - الحرارة المنطلقة من الاحتراق تؤخذ بالمسعر ومشمولاته ، وتسبب زيادة فى درجة الحرارة ، وتصبح درجة الحرارة النهائية هى "t₂" .
- 5 - يمتص الماء والمسعر الحرارة المنطلقة ، وتكون السعة الحرارية الكلية للمسعر ومشمولاته هى

(C_{total}) ، وتحسب كما يلى :

$$C_{total} = C_{H_2O} + C_{Calorimeter} \quad \dots\dots\dots (6)$$

السعة الحرارية للمسعر السعة الحرارية للماء السعة الحرارية الكلية

C_{H₂O} السعة الحرارية للماء ، تحسب من كتلة الماء المستخدم والحرارة النوعية للماء ،

C_{Calorimeter} السعة الحرارية للمسعر ، تحدد بالتجربة ، وتتضمن الطريقة قياس الزيادة فى حرارة المسعر بعد استخدام كمية حرارة معروفة لتسخينه والحرارة المستخدمة لهذا الغرض تأتى إما من تفاعل تنطلق منه كمية حرارة معروفة فى المسعر ، أو باستخدام كمية من الطاقة الكهربائية المقاسة لتسخينه .

- 6 - كمية الحرارة المنطلقة فى التجربة (q) تحسب من السعة الحرارية الكلية (C_{total}) ، ومن الزيادة فى درجة الحرارة (t₂ - t₁) ، باستخدام المعادلة التالية :

$$q = (C_{total}) (t_2 - t_1) \quad \dots\dots\dots (7)$$

مثال (1) :

أجرى تفاعل كيميائى فى مسعر حرارى ، يحتوى على 1.2 Kgm من الماء ، فارتفعت درجة الحرارة من 20°C إلى 25°C ، علماً بأن السعة الحرارية للمسعر هى 2.21 KJ / °C ، والحرارة النوعية للماء هى 4.18 J / gm°C .

احسب كمية الحرارة المنطلقة من هذا التفاعل .

الحل :

$$\begin{aligned} \text{كتلة الماء} \times \text{الحرارة النوعية} &= C_{H_2O} \text{ السعة الحرارية للماء} \\ &= 4.18 \times 1200 \\ &= 5016 \text{ J / }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$= 5.016 \text{ KJ} / ^\circ\text{C}$$

$$C_{\text{Calorimeter}} = 2.21 \text{ KJ} / ^\circ\text{C}$$

$$C_{\text{total}} = C_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{Calorimeter}}$$

$$C_{\text{total}} = 5.016 + 2.21 = 7.226 \text{ KJ} / ^\circ\text{C}$$

وبالتالى ، يمكن حساب كمية الحرارة المنطلقة "q" من العلاقة :

$$q = C_{\text{total}} (t_2 - t_1)$$

$$q = 7.226 (25 - 20)$$

$$q = 7.226 \times 5$$

$$q = 36.130 \text{ KJ} .$$

مثال (2) :

يستخدم مسعر القنبلة لقياس الحرارة المنطلقة من احتراق الجلوكوز ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) ، فإذا وضعت (3 gm) من الجلوكوز فى المسعر المملوء بالأكسجين تحت ضغط ، والذي يحتوى (1.5 kgm) من الماء ، وكانت درجة الحرارة الابتدائية هى (19°C) .

احترق الخليط المتفاعل بالتسخين الكهربى بالسلك ، وسبب التفاعل زيادة فى درجة حرارة المسعر ومشمطاته إلى (25.5°C) ، علماً بأن السعة الحرارية للمسعر هى ($2.21 \text{ KJ} / ^\circ\text{C}$) .

احسب كمية الحرارة المنطلقة عند حرق مول واحد من الجلوكوز (الحرارة النوعية للماء هى $4.18 \text{ J} / \text{gm}^\circ\text{C}$) .

الـحـل :

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \text{كتلة الماء} \times \text{الحرارة النوعية}$$

$$= 4.18 \times 1500$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 6.270 \text{ KJ} / ^\circ\text{C}$$

$$C_{\text{total}} = C_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{Calorimeter}}$$

$$= 6.27 + 2.21$$

$$C_{\text{total}} = 8.48 \text{ KJ} / ^\circ\text{C}$$

$$q = C_{\text{total}} (t_2 - t_1)$$

$$= 8.48 (25.5 - 19.0)$$

$$= 8.48 \times 6.5$$

$$q = 55.12 \text{ KJ}$$

أى إن كمية الحرارة المنطلقة عن حرق (3 gm) من الجلوكوز هى (55.12 KJ) ، وبالتالي فإن كمية الحرارة المنطلقة من حرق مول واحد من الجلوكوز (X) ، أى ما يعادل (180 gm) ، يمكن حسابه على النحو التالى :

$$\begin{array}{l} 3 \text{ gm} \longrightarrow 55.12 \text{ KJ} \\ 180 \text{ gm} \longrightarrow X \text{ KJ} \end{array}$$

$$\therefore X = \frac{180 \times 55.12}{3} = 65 \times 55.12 = 3307.20 \text{ KJ}$$

$$= 3.31 \times 10^{-10} \text{ KJ}$$

وبذلك تكون كمية الحرارة المنطلقة عن حرق مول واحد من الجلوكوز هي (3.31×10^{-10}) كيلو جول .

حرارة التفاعل والمحتوى الحرارى

كمية الحرارة المصاحبة للتفاعل الكيميائى ، والتي درسنا كيفية تعيينها وحسابها فى الجزء السابق ، يمكن أن تنتج عن تفاعل يتم فى إناء مغلق ؛ بمعنى أن يبقى الحجم ثابتاً طوال فترة التفاعل ؛ حيث لا يكون هناك مجال لعمل أى شغل ؛ أى إن $(w=0)$ ، ويرمز للتغير الحرارى المصاحب للتفاعلات ، التى تتم عند حجم ثابت بالرمز "q_v" وهى تساوى مقدار التغير فى الطاقة الداخلية لمحتويات التفاعل ؛ أى إن :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = q_v \quad \dots (8)$$

كذلك ، يمكن أن ينتج هذا التغير الحرارى عن تفاعل يتم فى أنية مفتوحة ، معرضة للضغط الجوى ، بمعنى أن يبقى الضغط ثابتاً طوال فترة التفاعل ، ويرمز للتغير الحرارى فى هذه الحالة بالرمز "q_p" . والحرارة المتصلة أو المنطلقة من تفاعلات كيميائية تجرى تحت ضغط ثابت ، يمكن إرجاعها إلى التغير فيما يسمى بالمحتوى الحرارى أو الإنثالپى (Enthalpy) ، ويرمز له بالرمز "H" ، وكل مادة نقية لها إنثالپى محدد عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة ، ولذلك فى أى تفاعل كيميائى يمكن التعبير عن التغير فى المحتوى الحرارى "ΔH" ، عن طريق الفرق بين المحتوى الحرارى للمواد الناتجة (H products) والمحتوى الحرارى للمواد المتفاعلة (H reactants) ، طبقاً للمعادلة :

$$\Delta H = H \text{ products} - H \text{ reactants} = H \text{ reactants} \quad \dots (9)$$

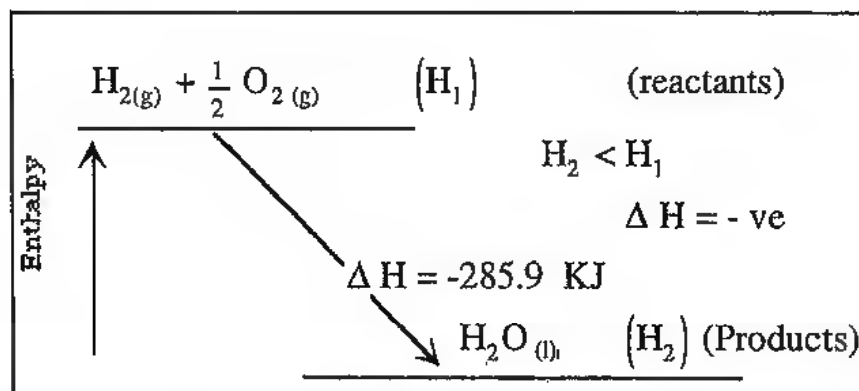
والحرارة المنطلقة أو المتصلة فى أى تفاعل يجرى تحت ضغط ثابت ، ما هى إلا الفرق بين مجموع المحتوى الحرارى للنواتج ومجموع المحتوى الحرارى للمتفاعلات ، أى إن :

$$\Delta H = H_2 - H_1 = q_p \quad \dots (10)$$

حيث "H₁" : الإنثالپى للمواد المتفاعلة ، "H₂" : الإنثالپى للمواد الناتجة ، وتسمى التفاعلات التى تنطلق منها حرارة بالتفاعلات الطاردة للحرارة ، وتسمى التفاعلات التى تمتص حرارة بالتفاعلات الماصة للحرارة .

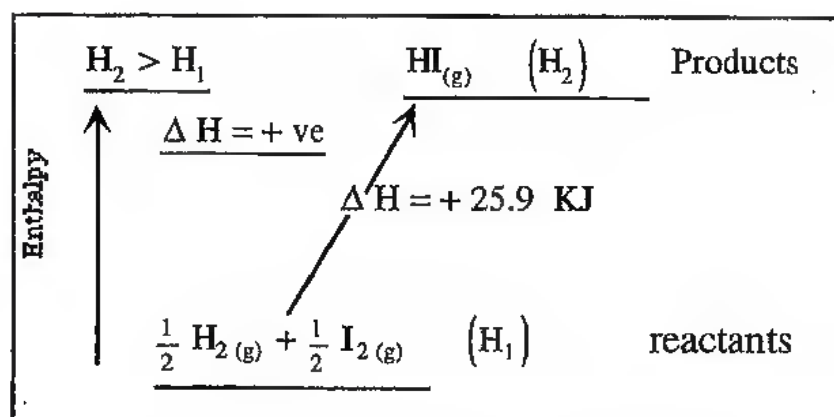
وفى حالة التفاعلات التى تنطلق منها حرارة ، يكون المحتوى الحرارى (الإنثالپى) للنواتج أقل من المحتوى الحرارى للمتفاعلات ، وبالتالي تكون "ΔE" ذات قيمة سالبة ، كما واضح من الشكل (5-1) . وفى حالة التفاعلات التى تمتص حرارة ، يكون المحتوى الحرارى للنواتج أكبر من المحتوى الحرارى للمتفاعلات ، وبالتالي تكون "ΔE" ذات قيمة موجبة . وفى هذه الحالة ، ولانتقال من المتفاعلات إلى النواتج

لا بد من إضافة حرارة إلى المتفاعلات ، كما هو واضح من الشكل (2-5) .



شكل (2-4) : رسم توضيحي لإنتالبي التفاعل الطارد للحرارة

$$(\Delta H = -ve \ \& \ H_2 < H_1)$$



شكل (3-4) : رسم توضيحي لإنتالبي التفاعل الماص للحرارة

$$(\Delta H = +ve \ \& \ H_2 > H_1)$$

الظروف القياسية Standard Condition :

ويتم - عادة - قياس التغير في الإنتالبي (ΔH) عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة .
والظروف القياسية هي عندما تكون درجة الحرارة (0°C) أى الصفر المئوي ، وعند ضغط يعادل ضغطاً
جويّاً واحداً ؛ أى إن ($p = 1 \text{ atm.}$) ، (الإنتالبي لأى عنصر فى حالته القياسية يساوى الصفر) .

حرارة التفاعل (Heat of reaction) :

تعرف حرارة التفاعل بأنها «كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة» ، عندما يتفاعل جزئى جرامى واحد من
مادة مع جزئى جرامى واحد من مادة أخرى ، من مواد تحدها معادلة التفاعل .

أو هي «التغير في الإنتالبي ΔH » عندما يتفاعل جزئ جرامى من مادة مع جزئ جرامى من مادة أخرى ، من مواد ، تحدها معادلة التفاعل ، وقد يكون هذا التغير الحرارى مصاحباً لعملية تكوين مادة من عناصرها الأولية، وفى هذه الحالة يسمى ذلك التغير الحرارى «حرارة التكوين» ، أو يكون هذا التغير الحرارى مصاحباً لعملية احتراق مادة ما فيسمى «حرارة الاحتراق» ، أو يكون مصاحباً لعملية تعادل بين حمض وقاعدة ، فيسمى «حرارة تعادل» ، ... وهكذا .

أنواع حرارات التفاعل

حرارة التكوين Heat of Formation :

تعرف حرارة التكوين بأنها «التغير في الإنتالبي (ΔH_f) » ، عندما يتكون جزئ جرامى واحد (مول واحد) من المادة من عناصرها الأولية فى حالاتها القياسية . والمقصود بالحالة القياسية هى عندما تكون درجة الحرارة هى (0°C) ، والضغط يساوى (1 atm) .

والإنتالبي لى عنصر فى حالته القياسية يساوى الصفر ، و ΔH_f° تعنى حرارة التكوين القياسية . وباستخدام حرارات التكوين للمركبات المختلفة ، يمكن حساب حرارة التفاعل الكيميائى الذى يحتوى على هذه المركبات كنواتج أو متفاعلات ، مع الأخذ فى الاعتبار أن حرارة تكوين العنصر فى حالته القياسية تساوى الصفر . (وذلك لأنه بمفهوم حرارة التكوين ، فإنها تعنى تكوين العنصر من نفسه) . وعلى العموم ، فإن قيمة ΔH_f° للتفاعل نحصل عليها بطرح إنتالبيات التكوين القياسية للمتفاعلات من إنتالبيات التكوين القياسية للنواتج ؛ أى إن:

$$\Delta H_f^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{Products}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactants}) \quad \dots (11)$$

مسئال (3) :

احسب حرارة تكوين الكحول الإيثيلى $(\text{C}_2\text{H}_5 \text{ OH})$ من الإيثيلين والماء عند 25°C من معرفة حرارة تكوين كل من المواد المتفاعلة والنااتجة طبقاً للمعادلة التالية :



$$\Delta H_f^\circ \quad 12.5 \text{ K Cal} . \quad - 68.3 \text{ K Cal} . \quad - 66.4 \text{ K cal}$$

الحل:

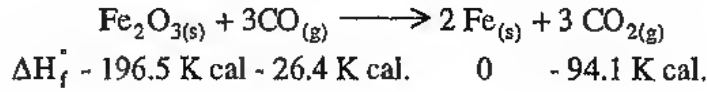
$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ &= \sum \Delta H_f^\circ(\text{Products}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactants}) \\ \Delta H_f^\circ &= \left[\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5 \text{ OH})_1 \right] - \left[\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4)_g + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_1 \right] \\ &= - 66.4 - [12.5 + (- 68.3)] \\ &= - 66.4 - (12.5 - 68.3) \\ &= - 66.4 - (-55.8) \end{aligned}$$

$$= -66.4 + 55.8$$

$$\Delta H_f^\circ = 10.6 \text{ K} \cdot \text{cal}.$$

مسألة (4) :

احسب إنتالبي التفاعل التالى (ΔH°) من معرفة حرارة تكوين المواد المشتركة فى التفاعل :



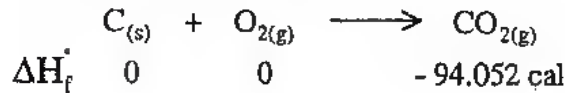
الحل :

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ &= \sum \Delta H_{f(\text{Products})}^\circ - \sum \Delta H_{f(\text{reactants})}^\circ \\ &= \left[\Delta H_{f(\text{Fe})}^\circ + \Delta H_{f(\text{CO}_2)}^\circ \right] - \left[\Delta H_{f(\text{Fe}_2\text{O}_3)}^\circ + \Delta H_{f(\text{CO})}^\circ \right] \\ &= \left[(2 \times 0) + (3 \times -94.1) \right] - \left[(-196.5) + (3 \times -26.4) \right] \\ &= \left[0 + (-282.3) \right] - \left[-196.5 + (-79.2) \right] \\ &= (0 - 282.3) - (-196.5 - 79.2) \\ &= -282.3 - (-275.7) \\ &= -282.3 + 275.7 \\ \Delta H_f^\circ &= -6.6 \text{ K cal}. \end{aligned}$$

مسألة (5) :

احسب التغير الحرارى (ΔH_f°) للتفاعل التالى من معرفة حرارة تكوين كل من المواد المتفاعلة والمواد

الناتجة ، طبقاً للمعادلة :



الحل :

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ &= \sum \Delta H_{f(\text{Products})}^\circ - \sum \Delta H_{f(\text{reactants})}^\circ \\ &= \left[\Delta H_{f(\text{CO}_2)}^\circ \right] - \left[\Delta H_{f(\text{C})}^\circ + \Delta H_{f(\text{O}_2)}^\circ \right] \end{aligned}$$

$$= (-94.052) - (0 + 0)$$

$$\Delta H_f^\circ = -94.052 \text{ cal}.$$

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{f(\text{CO}_2)}^\circ$$

أى إن التغير فى الإنتالبي (التغير الحرارى) ، الذى يصاحب تكوين غاز ثانى أكسيد الكربون من

عناصره الأولية ، يساوى حرارة تكوين غاز ثانى أكسيد الكربون .

حرارة الاحتراق Heat of Combustion :

تعرف حرارة احتراق مادة ما بأنها التغير الحرارى (التغير فى الإنتالپى) ، الذى يصاحب حرق جزئى جرامى واحد من تلك المادة حرقاً تاماً فى وجود الأكسجين .
ومن المعلوم أن جميع المركبات العضوية (الهيدروكربونية) تحترق حرقاً تاماً فى وجود الأكسجين لتعطي ثانى أكسيد الكربون والماء ، فمثلاً ، يحترق سائل البنزين حرقاً تاماً فى وجود الأكسجين ، ويتكون غاز ثانى أكسيد الكربون والماء ، ويصاحب احتراق البنزين انطلاق كمية من الحرارة ، تعرف بحرارة احتراق البنزين .
مثال (6) :

سائل البنزين يحترق فى وجود الأكسجين ، طبقاً للمعادلة التالية :



فإذا كانت الحرارة المتصاعدة عند (300°K) وعند ثبوت الحجم هي (782.5 Cal) .

احسب الحرارة المتصاعدة إذا حدث التفاعل عند ضغط ثابت ، علماً بأن :

$$(R = 1.987 \text{ l . atm / } ^\circ\text{K . mol})$$

الحل :

$$\Delta E = - 782.5 \text{ cal , } T = 300^\circ\text{K , } R = 1.987$$

$$\Delta n = 6 - 7.5 = - 1.5$$

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

$$\Delta H = - 782.5 + (-1.5) (1.987) (300)$$

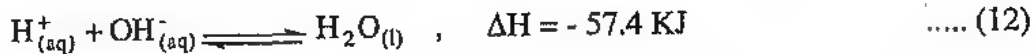
$$\Delta H = - 782.5 - 891.0$$

$$\Delta H = - 1673.5 \text{ cal .}$$

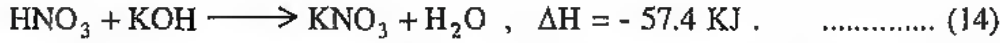
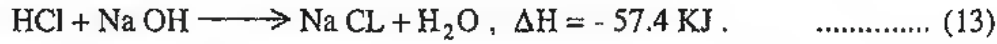
حرارة التعادل Heat of Neutralization :

هى التغير الحرارى (التغير فى الإنتالپى) الناتج ، عندما يتعادل جرام مكافئ من حمض مع جرام مكافئ من قاعدة فى المحاليل المخففة . والمقصود بالمحاليل المخففة هى تلك المحاليل التى تحتوى على كمية كبيرة من الماء ، حيث تكون المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل ثابتة التفكك ، ومحصلة التفاعل هى ببساطة عملية تكوين الماء غير المتفكك .

ومن الثابت أن قيم حرارة التعادل للأحماض والقواعد القوية واحدة وثابتة، بغض النظر عن نوع الحمض القوي أو القاعدة القوية المستخدمة فى عملية التعادل (وقيمة حرارة التعادل للأحماض والقواعد القوية تساوى (13.7 K. cal) ، أو (57.4KJ) . وقد أمكن ثبات قيمة حرارة التعادل للأحماض والقواعد القوية ، مهما اختلف نوعها ، على أساس أن التفاعل الحقيقى فى عملية التعادل هو اتحاد أيونات الهيدروجين (H⁺) وأيونات الهيدروكسيل (OH⁻) لتكوين الماء :



وعلى ذلك نجد أن :



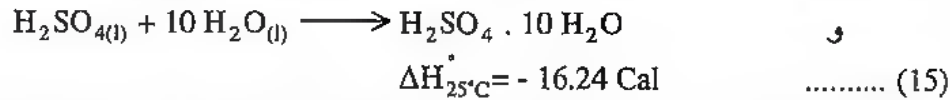
أما في حالة الأحماض والقواعد الضعيفة (غير تامة التفكك) ، فإن حرارة التعادل الناتجة سوف تختلف عن المقدار (- 57.4 KJ) ؛ لأن التفاعل سوف يشتمل على عملية تفكك الحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة (تفاعل ماص للحرارة) ، وعملية تكوين الماء من أيونات (H^+) و (OH^-) (تفاعل طارد للحرارة) ، وتكون حرارة التعادل في هذه الحالة ، هي محصلة العمليتين السابقتين . وبالتالي فإن حرارة التعادل في حالة الأحماض والقواعد الضعيفة سوف تتوقف على نوع الحمض أو القاعدة الضعيفة .

حرارة الإذابة Heat of Solution

هي التغير في الإنتالبي (كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة) الناتج عند إذابة واحد مول (جزئ جرامى واحد) من المادة المذابة (solute) في كمية وفيرة من المذيب (solvent) ، حيث لا يحدث أى تغير في حرارة المحلول عند تخفيفه.

وعند إذابة مادة ما في مذيب معين ، فإنه يحدث تغير حرارى ، بمعنى أنه يصاحب عملية الإذابة إما امتصاص حرارة وإما انطلاق حرارة ، ومن الثابت أن حرارة إذابة كلوريد الأمونيوم موجبة ؛ أى إنه يذوب في الماء مع امتصاص حرارة ، ويمكن ملاحظة ذلك عملياً ، من برودة الإناء الذى تتم فيه عملية الإذابة ، بينما نجد أن حرارة إذابة هيدروكسيد الصوديوم سالبة ، أى إنها تذوب في الماء مع إطلاق حرارة نشعر بها من خلال سخونة الإناء الذى تتم به عملية الإذابة .

وتعتمد قيمة التغير الحرارى - عند درجة حرارة وضغط معينين - على كمية المذيب الذى تحدث فيه الإذابة . ولذلك يلزم تحديد عدد مولات المذيب لكل مول من المذاب ، عند الإشارة إلى حرارة الإذابة :

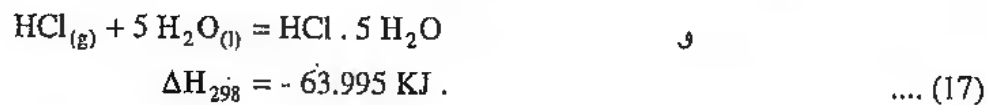


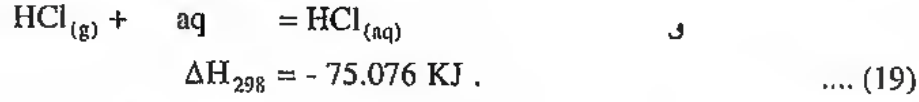
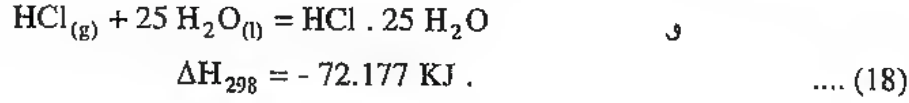
وتعتبر حرارة الإذابة هي التغير الحرارى الناشئ عن إضافة كمية معينة من مذاب نقى إلى كمية معينة من مذيب ، عند ظروف من درجة الحرارة والضغط الثابتين.

ويمكن أن تمثل عملية الإذابة بالمعادلة التالية :



والرمز "aq" يمثل المذيب ، وهو هنا الماء و "n" هي عدد مولات المذيب، علماً بأن كمية الحرارة المنطلقة تعتمد على قيمة "n" كما هو موضح في المعادلات التالية :





وفي كل حالة - من الحالات الثلاث السابقة - فإن الحرارة المنطلقة لكل مول من المذيب هي حرارة الإذابة الصحيحة عند هذه الظروف . والقيمة الأخيرة هي عبارة عن الحرارة الكلية المنطلقة من عملية الإذابة . والمقطع "aq" تمثل محلولاً مائياً مخففاً لدرجة أن أى تخفيف آخر لا ينتج عنه تأثيرات حرارية ، وتسمى قيمة " ΔH " الناتجة بحرارة الإذابة الحقيقية لحمض HCl .

العمليات التي تصاحب عملية الإذابة

عند إذابة مذاب ما فى مذيب معين ، فإنه تحدث عمليتان ، وهما :

العملية الأولى : وهي عملية ماصة للحرارة .

وهي العملية التي تصاحب تكسير هيكل البلورة المذابة إلى أيونات منفردة فى المحلول (بالنسبة للمركب الأيونى) ، أو إلى جسيمات دقيقة (بالنسبة للمواد العضوية غير المتأينة ، مثل : السكر أو اليوريا) .

العملية الثانية : وهي غالباً عملية طاردة للحرارة .

وهي عملية تحدث بعد تكسير البلورات ، وهي تنتج عن تجاذب الأيونات الناتجة مع جزيئات المذيب ، وتسمى هذه العملية الهيدرة (hydration) أو الإمالة .

فعند إذابة مذاب ما فى مذيب معين يحدث تغير حرارى . ويتوالى إضافة زيادة من المذيب يحدث تغير حرارى ، ويسمى هذا التغير الحرارى لكل مول من المذاب بحرارة التخفيف عند التركيز المعين .

ويستمر التغير الحرارى الناتج عن استمرار التخفيف ، ولكنه يكون بدرجة أقل حتى نصل إلى تخفيف معين ، لا يحدث بعده تغير حرارى . ويسمى مجموع التغيرات الحرارية حتى الوصول إلى تخفيف لانهاى بحرارة الإذابة فى كمية لانهاية من المذيب، وحينئذ يعبر عن المحلول بالرمز "aq" .

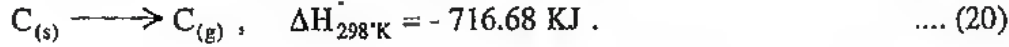
وعادة تقدر حرارة الإذابة عند تركيز معين ، ثم تقدر حرارة التخفيف حتى التركيزات الأخرى المطلوبة، ثم يخطط رسم بيانى للعلاقة بين التخفيف والتغير الحرارى الناتج ، ويمر المنحنى البيانى الناتج حتى تخفيف لانهاى (التركيز = صفر) . وحينئذ ، نحصل على قيمة التغير الحرارى الكلى الناتج عن إذابة جزئى جرامى من المذاب فى كمية لانهاية من المذيب .

أنواع أخرى من الحسرات

١ - حرارة تكوين ذرات غازية

هي كمية الحرارة اللازمة للحصول على ذرة غازية من عنصر مستقل . وفى حالة المواد الصلبة ، فإن حرارة التذرية تساوى حرارة التسامى .

مثال ذلك : حرارة التذرية للكربون هي (716.68 KJ) ؛ حيث إن :



٢ - حرارة تكوين الأيونات في المحلول المائي

من الممكن حساب حرارة تكوين الأيونات في المحاليل المائية ، وجدولة تلك القيم لاستخدامها في حساب حرارة التفاعلات في المحاليل المائية ، التي تشمل هذه الأيونات ، ولكن هناك مشكلة تتمثل في أننا لا نستطيع قياس حرارة تكوين الأيون المنفرد؛ لأنه طبقاً لقانون التعادل الكهربى ، لابد من وجود أيونين على الأقل في أى تفاعل (تفكك) يشمل الأيونات .

فلو اعتبرنا مثلاً : تفاعل إذابة غاز كلوريد الهيدروجين في الماء :



نلاحظ تكون أيونين ، وهما "H⁺" و "Cl⁻" .

ولحل هذه المشكلة فلقد تم الاتفاق على اعتبار أن حرارة تكوين أيون الهيدروجين (H_{aq}⁺) تساوى

الصفري .

$$\Delta H_f (H_{aq}^{+}) = 0$$

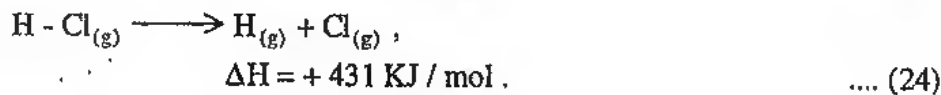
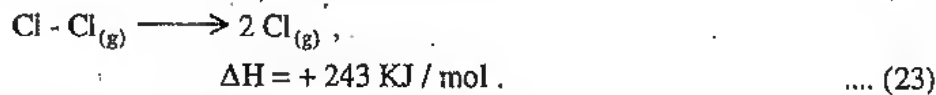
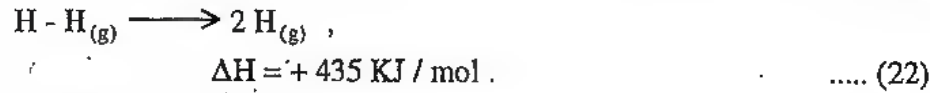
وبالتالى يمكن حساب بقية حرارات التكوين للأيونات المختلفة ، على أساس أن حرارة تكوين H_{aq}⁺

تساوى الصفر .

٣ - طاقة الرابطة (حرارة تكوين أو كسر الرابطة) Bond energy

من المعروف أن الذرات تكون فيما بينها روابط لتكوين الجزيئات ، وتحتاج إلى طاقة لكسر تلك الروابط والحصول على الذرات (اثناء التفاعلات) . والطاقة اللازمة لكسر الرابطة هي ما نسميه بطاقة الرابطة . وتعرف طاقة الرابطة بأنها : «التغير فى الإنتالبي (ΔH) عند كسر مول واحد من الروابط فى الحالة الغازية ؛ لإعطاء ذرات فى الحالة الغازية» .

ومن أمثلة ذلك :



وجميع القيم السابقة هي قيم موجبة ؛ لأنها تمثل الطاقة التى يمتصها الجزيء لكسر الرابطة به . وكما

هو واضح من القيم السابقة ، فإن الرابطة فى جزيء الهيدروجين هي أقوى الروابط ؛ لأنها تحتاج إلى قدر

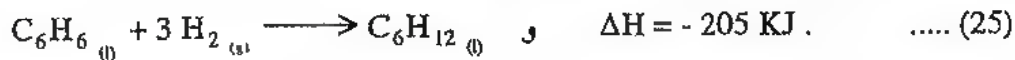
أكبر من الطاقة لكسرها . وإذا كنا نحتاج إلى طاقة لكسر الرابطة ، فإنه من المؤكد انطلاق كمية مساوية من الطاقة عند تكوين رابطة بين الذرات (الغازية) .

وإذا كانت الروابط في النواتج أقوى منها في المتفاعلات ، فإن النواتج ستكون أكثر ثباتاً ، وأقل طاقة من المتفاعلات . وبالتالي تكون (ΔH) سالبة ، ويكون التفاعل طارداً للحرارة ، والعكس صحيح .

٤ - حرارة الهدرجة (Heat of hydrogenation) :

تعرف حرارة الهدرجة بأنها التغير في الإنثالبي المصاحب ؛ لتحويل «مول» واحداً من مركب عضوي غير مشبع إلى مركب مشبع بإضافة الهيدروجين .

مثال ذلك ، عند هدرجة البنزين (السائل) بواسطة استخدام غاز الهيدروجين ، فإنه يتحول إلى الهكسان الطلي (المشبع) ويصاحب ذلك انطلاق كمية من الحرارة قدرها (205 KJ) . وتعرف كمية الحرارة المنطلقة في هذه الحالة بدرجة هدرجة البنزين ، طبقاً للمعادلة :



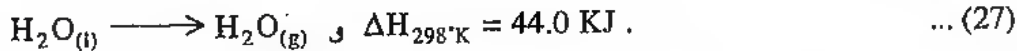
٥ - حرارة الانصهار : (ΔH_{fus}) Heat of Fussion :

هي التغير في الإنثالبي الحادث ، عند تحول مول واحد من مادة صلبة إلى الحالة السائلة .
مثال ذلك: حرارة انصهار مول واحد من الماء (الصلب) تعادل (6.0 KJ) .



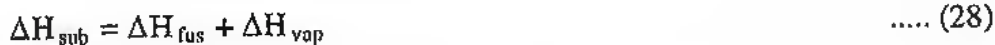
٦ - حرارة التبخير : (ΔH_{vap}) Heat of Vaporization :

هي التغير الحراري المصاحب لتحويل مول واحد من مادة سائلة إلى الحالة البخارية ، عند درجة الحرارة والضغط المعنية . فعلى سبيل المثال ، تكون حرارة التبخير لكل مول من الماء عند (298°K) وضغط واحد جوي هي (44.0 KJ) :



٧ - حرارة التسامي : (ΔH_{sub}) Heat of Sublimation :

هي التغير الحراري المصاحب لتحويل مول واحد من مادة صلبة إلى الحالة البخارية (الغازية) مباشرة ، وهي تساوي مجموع حرارة الانصهار وحرارة التبخير المقاسة عند درجة الحرارة نفسها .



العوامل التي تؤثر على حرارة التفاعل

يعتمد التغير الحراري المصاحب للتفاعل على نوع التفاعل ، والظروف التي يتم عندها ذلك التفاعل . وسوف نتناول بالتفصيل أهم العوامل التي تؤثر على حرارة التفاعل ، وهي :

أ - الظروف التي يحدث عندها التفاعل (حجم ثابت أم ضغط ثابت)

ويقصد هنا بالظروف ما إذا كان التفاعل يحدث عند حجم ثابت أو ضغط ثابت ، وهذا العامل له أهمية كبيرة في حالة التفاعلات التي تشتمل على غازات .

ففي التجارب العملية التي تجرى تحت ضغط ثابت ، إما أن يبقى النظام مفتوحاً للجو (معرضاً للضغط الجوي وهو ضغط ثابت) ، أو يحدث التفاعل في إناء يبقى عليه الضغط الخارجى ثابتاً . وفي حالة مثل هذه التفاعلات ، وبالإضافة إلى التغير في الطاقة الداخلية لاحتويات النظام ، فإنه يحدث أيضاً شغل نتيجة تمدد النظام أو انكماشه ، وبالتالي ، فإن التغير الحرارى لتفاعل يتم عند ضغط ثابت يعزى للفرق في المحتوى الحرارى (ΔH) بين نواتج التفاعل والمواد المتفاعلة . بينما يعزى التغير الحرارى لتفاعل ، يتم عند حجم ثابت إلى الفرق بين مجموع الطاقات الداخلية لنواتج التفاعل ، ومجموع الطاقات الداخلية للمواد المتفاعلة .

ومما سبق ، فإن الحرارة عند حجم ثابت ($\Delta E = q_v$) ، والحرارة عند ضغط ثابت ($\Delta H = q_p$) ، تربطهما العلاقة :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad \dots (29)$$

$$\Delta H - \Delta E = P\Delta V \quad \dots (30)$$

وبالنسبة للتفاعلات التي تشتمل على مواد صلبة أو سائلة فقط ، فإن التغير في الحجم الذى يصاحب تلك التفاعلات يكون عادة بسيطاً جداً لدرجة أنه يمكن إهماله ؛ أى إن $\Delta V = 0$ (ما لم يكن الضغط كبيراً جداً) ، وحينئذ فإن :

$$\Delta H = \Delta E \quad \dots (31)$$

أما بالنسبة للتفاعلات التي تشتمل على غازات ، فإنه في هذه الحالة يكون التغير في الحجم كبيراً ولا يمكن إهماله . ويمكن حينئذ حساب المقدار ($\Delta H - \Delta E$) بفرض أن الغاز مثالى ، حيث يمكن استخدام العلاقة :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT \quad \dots (32)$$

حيث إن " Δn " تمثل التغير في أعداد جزيئات المواد الناتجة والمواد المتفاعلة والموجودة في الحالة الغازية فقط .

فإذا كانت :

$$\Delta H > \Delta E \quad : \quad \Delta n = +ve \quad : \quad \text{أى إن} \quad : \quad n_2 > n_1$$

$$\Delta H < \Delta E \quad : \quad \Delta n = -ve \quad : \quad \text{أى إن} \quad : \quad n_2 < n_1$$

$$\Delta H = \Delta E \quad : \quad \Delta n = 0 \quad : \quad \text{أى إن} \quad : \quad n_2 = n_1$$

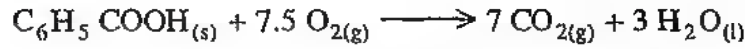
مثال (7) :

احسب حرارة احتراق حمض البنزويك عند حجم ثابت وعند 25°C ، إذا كانت حرارة احتراقه عند ضغط ثابت هي (-771.4 cal) ، علماً بأن :

$$R = 1.987 \text{ L. atm / }^{\circ}\text{K mol .}$$

الحل :

يحترق حمض البنزويك طبقاً للمعادلة التالية :



$$\Delta E = ? , \Delta H = -771.4 \text{ cal} , T = 25 + 273 = 298^{\circ}\text{K} ,$$

$$R = 1.987$$

$$\Delta n_g = 7 - 7.5 = -0.5$$

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

$$\Delta E = \Delta H - \Delta n_g RT$$

$$\Delta E = -771.4 - (-0.5)(1.987)(298)$$

$$\Delta E = -771.4 + 295.02$$

$$\Delta E = -476.38 \text{ cal .}$$

ويلاحظ أن الحرارة المنطلقة عند ضغط ثابت أكبر من تلك المنطلقة عند حجم ثابت ؛ لأنه عند ضغط ثابت ينقص الحجم ؛ أي إنه يحدث شغل على النظام ، وهذا الشغل قدره (295.02 cal) ، وهو يمثل قيمة الفرق في كميتي الحرارة عند ضغط ثابت وحجم ثابت .

ب - كمية المواد المتفاعلة

تناسب حرارة التفاعل (المتصصة أو المنبعثة) تناسباً طردياً مع كميات المواد المتفاعلة ؛ فكلما زادت أو تضاعفت كميات المواد المتفاعلة ، زادت أو تضاعفت كميات الحرارة المتصصة أو المنطلقة من التفاعل . ويمكن توضيح ذلك كما يلي :

عند احتراق (2 mol) من الهيدروجين ، فإنه تنطلق كمية حرارة ، قدرها (68.32 cal) ، طبقاً

للمعادلة التالية :



أما عند احتراق (4 mol) من الهيدروجين (ضعف الكمية السابقة) ، فإنه تنطلق كمية حرارة ، قدرها

136.64 cal :



الكيمياء الحرارية

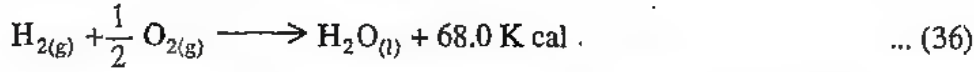
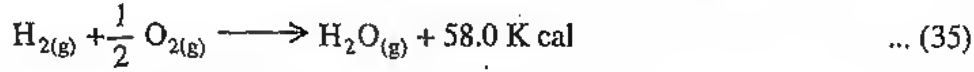
أى إن كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق (4 mol) من الهيدروجين تكون ضعف كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق (2 mol) من الهيدروجين . وهذا يؤكد أن حرارة التفاعل تتوقف على كميات المواد المتفاعلة .

ج - الحالة الفيزيائية لكل من المواد المتفاعلة والمنتجة

لقد وجد أن الحالة الفيزيائية للمادة سواء كانت متفاعلة أو ناتجة لها تأثير كبير على التغير الحرارى الحادث والمصاحب للتفاعل .

ويمكن توضيح ذلك بالمثال التالى :

عند تفاعل غاز الأوكسجين وغاز الهيدروجين لتكوين الماء فى الحالة السائلة، تتصاعد كمية من الحرارة أكبر من تلك المنطلقة عند تكوين الماء فى الحالة الغازية، كما يتضح من المعادلات التالية :



حيث استهلك الفرق بينهما فى تحويل الماء المتكون من حالته السائلة إلى الحالة الغازية . وكذلك ، تختلف حرارة احتراق الكبريت المعينى عن حرارة احتراق الكبريت المنشورى ، والفرق بينهما عبارة عن حرارة تحويل الكبريت المعينى إلى المنشورى، أو العكس .

د - الحرارة النوعية للمواد أو السعة الحرارية

لا يقتصر امتصاص الحرارة على التغيرات الفيزيائية والكيميائية فقط ، بل فى رفع درجات الحرارة أيضاً .

وكما ذكرنا سابقاً .. فإن الحرارة النوعية لمادة تعرف بأنها : «كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة» . وحيث إن الحسابات الكيميائية تجرى غالباً على أساس الأوزان الجزيئية الجرامية ، فمن الملائم استعمال السعة الحرارية الجزيئية ، وهى عبارة عن الحرارة النوعية ، مضروبة فى الوزن الجزيئى للمادة . وتعرف السعة الحرارية الجزيئية بأنها : «كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جزئى جرامى واحد من المادة درجة مئوية واحدة عند درجة الحرارة المعطاة» . ووحدة السعة الحرارية هى (سعر/ جزئى جرامى . درجة) .

ويمكن التعبير رياضياً عن السعة الحرارية ، كما يلى :

$$C = \frac{q}{dT} \quad \dots (37)$$

ويمكن تعيين السعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت أو عند ضغط ثابت . فإذا سخنت مادة ما تحت ظروف يبذل عندها حجمها ثابتاً ، فإن السعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت "C_v" يمكن التعبير عنها رياضياً كما يلى :

$$C_v = \frac{q_v}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{\Delta E}{dT} \quad \dots (38)$$

أما السعة الحرارية عند ضغط ثابت "C_p" ، فهي تساوى :

$$C_p = \frac{q_p}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{dT} \quad \dots (39)$$

ولا تحوى السعة الحرارية عند الحجم الثابت "C_v" إلا الحرارة الممتصة فى زيادة الطاقة الداخلية ، أما السعة الحرارية عند الضغط الثابت "C_p" فهي أكبر من "C_v" ؛ لأنها تحوى زيادة إلى هذه الحرارة مقدار الشغل المبذول فى التمدد ، وبالتالي فإن السعة الحرارية عند ضغط ثابت "C_p" أكبر من السعة الحرارية عند حجم ثابت "C_v" ، بمقدار كمية الشغل المبذول فى التمدد عندما ترتفع درجة الحرارة بمقدار درجة مئوية واحدة ، وبعبارة أخرى ، فإنه عند ضغط ثابت ، يلزم لرفع درجة حرارة كتلة معينة من المادة ، كمية من الحرارة أكبر من تلك التى تلزم عند حجم ثابت ،

وبالنسبة لمول واحد من غاز ، نجد أن :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad \dots (40)$$

وبالقسمة على ΔT ، فإن المعادلة السابقة تصبح :

$$\frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta E}{\Delta T} + \frac{P\Delta V}{\Delta T} \quad \dots (41)$$

$$\frac{\Delta E}{\Delta T} = C_v \quad \text{، وإن} \quad \frac{\Delta H}{\Delta T} = C_p$$

فإن المعادلة السابقة تؤول إلى :

$$C_p = C_v + \frac{P\Delta V}{\Delta T} \quad \dots (42)$$

ومن قوانين الغازات المثالية ، فإنه للمول الواحد :

$$P\Delta V = R\Delta T \quad \dots (43)$$

$$\frac{P\Delta V}{\Delta T} = R \quad \dots (44)$$

$$C_p = C_v + R \quad \dots (45)$$

$$C_p - C_v = R \quad \dots (46)$$

أى إن السعة الحرارية لمول واحد من غاز مثالى عند ضغط ثابت تكون أكبر من قيمة السعة الحرارية له ، عند حجم ثابت بمقدار (R) ؛ أى بمقدار (1.987 cal).

وعلاوة على ذلك .. فإن الشغل "W" الذي يبذله مول واحد من غاز ، عندما يتمدد من حجم "V₁" إلى حجم "V₂" عند ضغط ثابت ، وعندما ترتفع الحرارة من T₁ إلى T₂ ، فإن الشغل "W" يتحدد من العلاقة :

$$W = P\Delta V = p(V_2 - V_1) \quad \dots (47)$$

أو

$$W = R\Delta T = R(T_2 - T_1) \quad \dots (48)$$

وعند رفع درجة الحرارة بمقدار درجة مئوية واحدة ، فإن $T_2 - T_1 = 1$ وبذلك، فإن :

$$W = R = 1.987 \text{ Cal.}$$

ويرمز للنسبة C_p / C_v بالرمز "γ" ؛ أي إن :

$$\gamma = C_p / C_v \quad \dots (49)$$

وحيث إن "C_v" للغازات أحادية الذرية تساوي 2.98 .

وحيث إن

$$C_p = C_v + R \quad \dots (50)$$

$$C_p = 2.980 + 1.987$$

$$C_p = 4.967$$

وبالتالي ، فإن :

$$\gamma = C_p / C_v = 4.967 / 2.98 \quad \dots (51)$$

$$\gamma = 1.67 \quad \dots (52)$$

واقدر وجد عملياً أنه بالنسبة للغازات أحادية الذرية (الغازات الخاملة) ، أن :

$$\gamma = 1.67$$

هـ - تأثير درجة الحرارة على حرارة التفاعل (معادلة كيرشوف) :

. Kirchoff's equation

يمكن إجراء تفاعل ، تتحول فيه المواد المتفاعلة عند درجة حرارة T₂ في الحالة : A → B ، بإحدى طريقتين :

الطريق الأول : (Path I)

تسخن المواد المتفاعلة من درجة حرارة T₁ إلى T₂ ، ثم تخلط المواد المتفاعلة عند درجة الحرارة :

لتفاعل وتعطى نواتج التفاعل عند هذه الدرجة T₂ .

وحيث أن .. فإن قيمة التغير في المحتوى الحرارى " ΔH " - فى اتجاه الطريق الأول - تساوى كمية الحرارة التى اكتسبتها المواد المتفاعلة ، بالإضافة إلى التغير فى المحتوى الحرارى " H_2 " ؛ نتيجة تفاعل تلك المواد مع بعضها .

وبالتالى فإن :

$$\Delta H (\text{Path I}) = C_p (\text{reactants}) (T_2 - T_1) + \Delta H_2 \quad \dots (53)$$

الطريق الثانى : Path II

يسمح للمواد المتفاعلة بأن تتفاعل ، وهى عند درجة الحرارة T_1 ، فيحدث تغير حرارى قدره " ΔH_1 " ، ثم بعد ذلك تسخن المواد الناتجة من التفاعل من درجة الحرارة T_1 إلى T_2 ، فتكتسب المواد الناتجة كمية من الحرارة قدرها $C_p (\text{Products}) (T_2 - T_1)$ ، وبالتالي ، يكون التغير الكلى فى المحتوى الحرارى (الإنتالپى) بهذا الطريق هو :

$$\Delta H (\text{Path II}) = \Delta H_1 + C_p (\text{Product}) (T_2 - T_1) \quad \dots (54)$$

وطبقاً لقانون بقاء الطاقة ، وكذلك قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت ، فلا بد أن تكون قيمتا " ΔH "

للطريقين متساويتين . أى إن :

$$\Delta H (\text{Path I}) = \Delta H (\text{Path II}) \quad \dots (55)$$

$$C_p (\text{react}) (T_2 - T_1) + \Delta H_2 = \Delta H_1 + C_p (\text{Prod}) (T_2 - T_1) \quad \dots (56)$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + [C_p (\text{Prod}) - C_p (\text{react})] (T_2 - T_1) \quad \dots (57)$$

وتعرف هذه المعادلة بمعادلة «كيرشوف» .

حيث إن : ΔH_1 و ΔH_2 هما حرارة التفاعل أو التغير فى المحتوى الحرارى عند درجتى الحرارة T_1

و T_2 ، على الترتيب .

$C_p (\text{Prod})$: هى السعة الحرارية للمواد الناتجة .

$C_p (\text{react})$: هى السعة الحرارية للمواد المتفاعلة .

ويمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية :

$$\frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{T_2 - T_1} = \Delta C_p \quad \dots (58)$$

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \dots (59)$$

أو

$$\left(\frac{\partial (\Delta H)}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p \quad \dots (60)$$

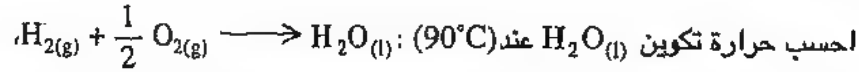
$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \dots (61)$$

وعند حجم ثابت ، نجد أن :

$$\left(\frac{\partial (\Delta E)}{\partial T} \right)_v = \Delta C_v \quad \dots (62)$$

$$\int_{\Delta E_1}^{\Delta E_2} (\Delta E) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT \quad \dots (62)$$

مثال (8) :



احسب حرارة تكوين $H_2O_{(l)}$ عند $90^\circ C$ ، $\Delta H_{25^\circ C} = -68.37 \text{ cal}$ ، وقيم السعة الحرارية المحسوبة
بالسعر / مول . درجة حرارة هي :

$$C_p(H_2O) = 18 , C_p(O_2) = 7.05 , C_p(H_2) = 6.90$$

الحل :

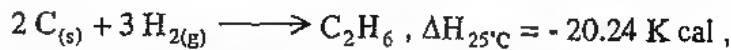
بالتعويض في معادلة كيرشوف :

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + [C_{p(\text{Prod})} - C_{p(\text{react})}] (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{90^\circ C} = -68.37 + \left[18 - \left(6.9 + \frac{1}{2} \times 7.05 \right) \right] (90 - 25)$$

$$\Delta H_{90^\circ C} = -67.877 \text{ cal}$$

مثال (9) :

احسب حرارة تكوين الإيثان عند $200^\circ C$ من المعلومات التالية :

$$C_{p(C)} = 2.7 , C_p(H_2) = 6.9 , C_p(C_2H_6) = 15.4$$

الحل :

بالتعويض في معادلة كيرشوف :

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + [C_{p(\text{Prod})} - C_{p(\text{react})}] (T_2 - T_1)$$

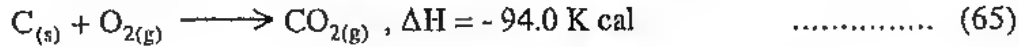
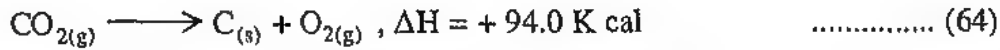
$$\Delta H_{200^\circ\text{C}} = -20.24 + [15.4 - (2 \times 2.7 + 3 \times 6.9)] (200 - 25)$$

$$\Delta H_{200^\circ\text{C}} = -22.112 \text{ cal}$$

قوانين الكيمياء الحرارية :

قانون لافوازييه - لابلاس La Voisier - La Place

ينص القانون على أن «كمية الحرارة اللازمة لتفكك مركب معين إلى عناصره الأولية المكونة له تساوى عددياً كمية الحرارة المنطلقة ، أثناء تكوين ذلك المركب من عناصره الأولية .
مثال ذلك : كمية الحرارة المنطلقة عند تكون غاز ثنائي أكسيد الكربون من عناصره الأولية تساوى عددياً كمية الحرارة اللازمة ؛ لتفكك غاز ثنائي أكسيد الكربون إلى عناصره الأولية مرة أخرى ، كما يتضح ذلك مما يأتي :



قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت

(Hess's Law of Constant Heat Sum)

ينص القانون على أن «عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة ، فإن التغير فى الإنتالبي (ΔH) لأى تفاعل كيميائى مقدار ثابت ، سواء تم هذا التفاعل فى خطوة واحدة أو مجموعة خطوات ، بشرط أن تكون المواد المتفاعلة والنواتجة هى نفسها فى كل حالة» .

أو بصيغة أخرى «التغير فى الإنتالبي لأى تفاعل مقدار ثابت مهما كانت الخطوات أو المراحل التى تم من خلالها التغير ، بشرط أن تكون المواد المتفاعلة والنواتجة هى نفسها فى كل حالة» .

ولنأخذ - مثلاً - تكوين المركب "ABCD" من عناصره ، فيمكن أن يتم فى خطوة واحدة ، ويصاحبه تغير حرارى قدره " ΔH " ، كالتالى :



ويمكن أن يتم تكوين المركب "ABCD" من عناصره على مراحل وخطوات ، كالتالى :



وطبقاً لقانون هيس للحاصل الحرارى الثابت ، فإن :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad \dots\dots (71)$$

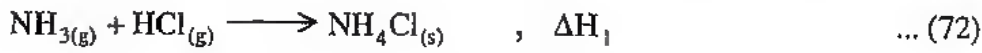
الكيمياء الحرارية

حيث إن المواد المتفاعلة والنتيجة هي نفسها في كل من الطريقتين ؛ أي إن التغير الحرارى للتفاعل ، سواء تم فى خطوة واحدة أو عدة خطوات يظل ثابتاً ، طالما أن الحالة الابتدائية والنهائية واحدة فى كلتا الحالتين .

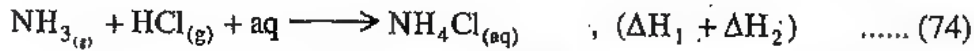
واتوضيح ذلك المفهوم ، سوف نعطي مثالاً آخر :

يمكن تحضير محلول كلوريد الأمونيوم ، $NH_4Cl_{(aq)}$ ، من غاز النشادر $NH_3_{(g)}$ وغاز كلوريد الهيدروجين $HCl_{(g)}$ ، بإحدى الطريقتين التاليتين :

الطريقة الأولى : (تتم فى خطوتين) :

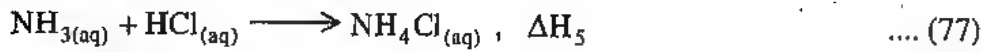
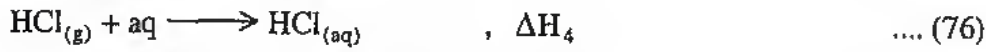
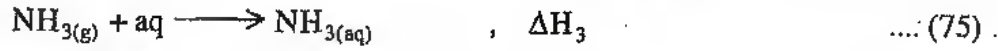


ويجمع المعادلتين :

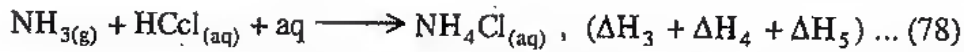


أى إن التغير الحرارى فى هذه الطريقة هو $(\Delta H_1 + \Delta H_2)$.

الطريقة الثانية : (تتم فى ثلاث خطوات) :



ويجمع المعادلات



أى إن التغير الحرارى فى هذه الطريقة هو $(\Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5)$.

وحيث إن المواد المتفاعلة والنتيجة هي نفسها فى الطريقتين ، وطبقاً لقانون هيس للحصول الحرارى

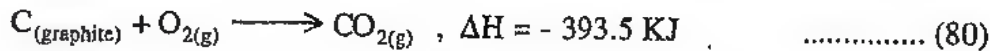
الثابت ، فإن :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 \quad \dots (79)$$

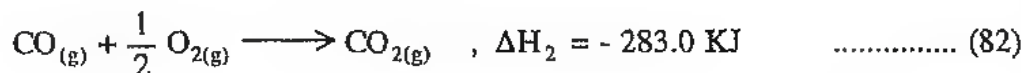
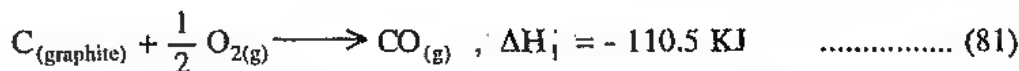
مثال آخر :

كذلك ، فإن غاز ثانى أكسيد الكربون يتكون من عناصره بإحدى الطريقتين التاليتين:

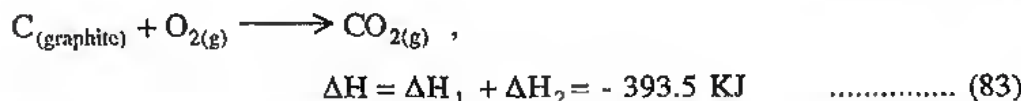
الطريقة الأولى : (تتم فى خطوة واحدة) :



الطريقة الثانية : (تتم فى خطوتين) :



ويجمع الخطوتين :

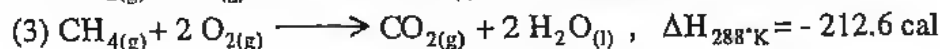
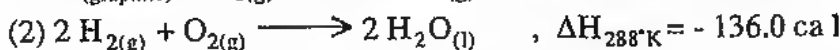


وكما هو واضح ، فإن التغير الحرارى فى الطريقتين ثابت ، مع الأخذ فى الاعتبار أن المواد المتفاعلة والنتيجة هى نفسها فى كل حالة .

مثلة محلولة على تطبيق قانون هيس للحصول الحرارى الثابت

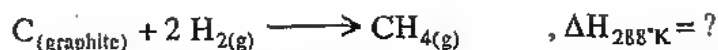
مسئال (10) :

احسب حرارة تكوين غاز الميثان (CH₄) من معرفة حرارة احتراقه ، وكذلك حرارة احتراق عناصره:

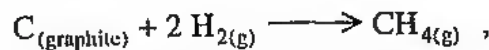


الحل :

حرارة تكوين غاز الميثان هى الحرارة الناتجة عندما يتكون جزئى جرامى واحد من غاز الميثان من عناصره ، طبقاً للمعادلة التالية :



ويمكن الحصول على المعادلة السابقة من المعادلات المعطاة ، ويكون التغير الحرارى المحسوب من هذه المعادلات مساوياً للتغير الحرارى المصاحب لتكوين غاز الميثان طبقاً لمعادلة تكوينه ، حيث إن المواد المتفاعلة والنتيجة هى نفسها فى كل حالة ؛ أى إنه بجمع المعادلتين (1 ، 2) ، ثم طرح المعادلة (3) من حاصل الجمع ، نحصل على:



$$\Delta H_{288^\circ K} = - 94.0 - 136.0 + 212.6$$

$$\Delta H_{288^\circ K} = - 230.0 + 212.6$$

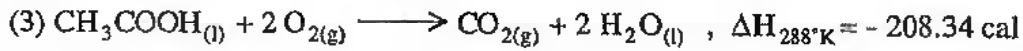
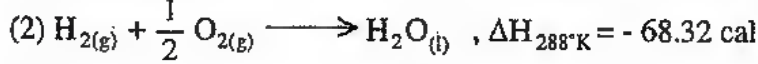
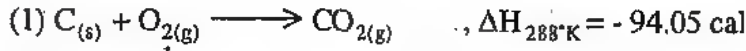
$$\Delta H_{288^\circ K} = - 17.4 \text{ cal} .$$

أى إن حرارة تكوين غاز الميثان هى (- 17.4 cal) .

مثال (11) :

احسب التغير في الإنتالبي (ΔH) لتفاعل التالي :

من معرفة حرارة احتراق المواد المشتركة في التفاعل ، وهي :



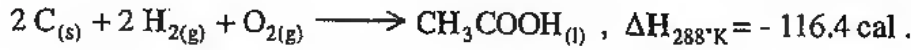
الحل :

يمكن حساب قيمة التغير الحراري "X" المصاحب لتكوين حمض الخليك المذكور؛ بتكوين معادلة شبيهة بمعادلة تكوين الحمض من المعادلات المعطاة .

ويتم ذلك على النحو التالي :

بضرب كل من المعادلتين (1 ، 2) في 2 ، وجمعهما ، ثم بطرح المعادلة (3) من حاصل الجمع السابق

نحصل على المعادلة التالية :



حيث إن هذه المعادلة مماثلة تماماً لمعادلة تكوين الحمض ، وحيث إن المواد المتفاعلة والنتيجة هي نفسها في كل حالة ، فيمكن تطبيق قانون هيس للحاصل الحراري الثابت ، وبالتالي تكون قيمة التغير الحراري المحسوبة من المعادلات السابقة وهي (-116.4 cal) تكافئ قيمة "X" المجهولة في المعادلة المعطاة.

$$. X = - 116.4 \text{ cal}$$

أى إن :

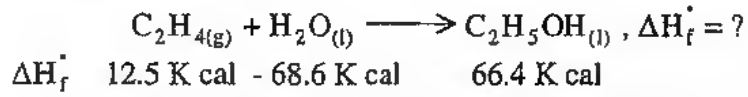
أسئلة ومسائل عامة

- 1 - عرّف كلاً مما يأتي :
 - * التفاعلات الطاردة للحرارة .
 - * التفاعلات الماصة للحرارة .
- 2 - ما السعة الحرارية لمادة ؟
- 3 - ما المقصود بالحرارة النوعية لمادة ، والحرارة النوعية للماء؟
- 4 - ما المسعر الحرارى؟
- 5 - اشرح تجربة توضح بها كيفية قياس الحرارة المنطلقة باستخدام المسعر الحرارى.
- 6 - ما المقصود بالظروف القياسية ؟
- 7 - ما حرارة التفاعل ؟
- 8 - عرّف :
 - * حرارة التكوين .
 - * حرارة الاحتراق .
 - * حرارة التعادل .
 - * حرارة النوبان .
- 9 - اشرح العمليتين اللتين تصاحبان عملية الإذابة .
- 10 - ما طاقة الرابطة (حرارة تكوين أو كسر الرابطة) ؟
- 11 - اذكر العوامل التى تؤثر على حرارة التفاعل الكيميائى .
- 12 - عرّف السعة الحرارية عند حجم ثابت (C_v) والسعة الحرارية عند ضغط ثابت (C_p) .
- 13 - استنتج العلاقة بين " C_p " ، " C_v " لغاز مثالى .
- 14 - ناقش تأثير درجة الحرارة على حرارة التفاعل .
- 15 - احسب حرارة احتراق حمض البنزويك عند حجم ثابت وعند 25°C ، إذا كانت حرارة احتراقه عند ضغط ثابت هي (-771.4 cal) ، علماً بأن :

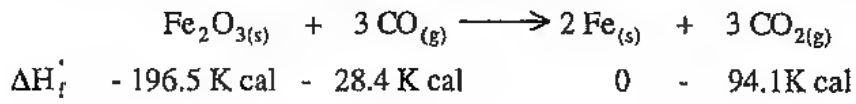
$$R = 1.987 \text{ L. atm / }^\circ\text{K mol}$$
- 16 - أجرى تفاعل كيميائى فى مسعر حرارى ، يحتوى على (1.2 Kg) من الماء فارتفعت درجة الحرارة من 20°C إلى 25°C . علماً بأن السعة الحرارية للمسعر هي $2.21 \text{ KJ / }^\circ\text{C}$ ، والحرارة النوعية للماء هي ($4.18 \text{ J / gm}^\circ\text{c}$) .

احسب كمية الحرارة المنطلقة من هذا التفاعل .
- 17 - احسب حرارة تكوين الكحول الإيثيلى من الإيثيلين والماء عند 25°C ، من معرفة حرارة تكوين كل من المواد المتفاعلة والناتجة طبقاً للمعادلة التالية :

الكيمياء الحرارية



18 - احسب إنتالبي التفاعل التالي (ΔH°) من معرفة حرارة تكوين المواد المشتركة في التفاعل :



المرجع

أساسيات

الكيمياء الفيزيائية

د. حسن أحمد شحاتة • د. محمد فكري الهادي

