

Fig. 2 : The enthalpy change for the reverse of a process is the negative of the enthalpy change for the forward process at the same temperature.

هدف الكيمياء الحرارية:

- تقدير كميات الطاقة التي تنطلق أو تمتص على شكل حرارة في العمليات المختلفة.
 - ابتكار وتطوير طرق مناسبة لحساب هذه التغيرات الحرارية دون اللجوء الى التجارب المخبرية.
- علل: من الأهمية بمكان لضمان استمرار التفاعل معرفة ما إذا كان التفاعل ماصاً أو طارداً للحرارة، وما مقدار هذه الحرارة.

الجواب :

ذلك من أجل أخذ الاحتياطات لإزالة هذه الحرارة في حالة التفاعل الطارد للحرارة، ومن أجل تزويد التفاعل بالحرارة اللازمة في حالة التفاعل الماص للحرارة.

قانون حفظ الطاقة

ينص هذا القانون على أن "الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم ولكنها تتحول من شكل لآخر".

الطاقة Energy

إن إعادة تنظيم الذرات في التفاعلات الكيميائية يشترك فيها تحطيم الروابط الكيميائية في جزيئات المواد المتفاعلة (تمتص كمية من الطاقة عند تحطيم الروابط) وتكوين روابط جديدة في جزيئات المواد الناتجة (تتحرر كمية من الطاقة عند تكوين روابط).
وكمية الطاقة الممتصة (لتحطيم الروابط) أو المتحررة (عند تكوين روابط) تعتمد على نوع الروابط بين الذرات، فمثلاً طاقات الروابط (H-H) و (Cl-Cl) و (H-Cl) مختلفة عن بعضها. لذا فإن طاقة جزيئات المواد الناتجة يمكن أن تكون أكبر أو أصغر من طاقة جزيئات المواد المتفاعلة، وهكذا فإنه يرافق التغيرات الكيميائية تغيرات في الطاقة خلال عمليات تحطيم الروابط وتكوينها ومحصلة تغيرات طاقة ناتجة عن تحطيم وتكوين الروابط الكيميائية يعرف بحرارة التفاعل (Heat of reaction).



حرارة التفاعل Heat of Reaction

يعتبر التفاعل الكيميائي (أو التغير الفيزيائي) ناشراً (طارداً) للحرارة (exothermic) عندما تنطلق كمية من الحرارة من النظام إلى المحيط. وبذلك فإن وعاء التفاعل (النظام) سوف يسخن. بينما يعتبر التفاعل الكيميائي ماصاً للحرارة (endothermic) عندما يمتص النظام كمية حرارة من المحيط، وبذلك فإن وعاء التفاعل سوف يبرد.

ويرمز للحرارة الممتصة أو المطرودة بالرمز (q) حيث أن :

(q = +ve) عندما تمتص الحرارة من قبل النظام، ويكون التفاعل حينها ماصاً للحرارة.

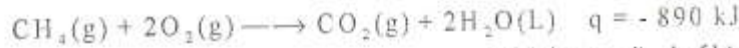
وتكون (q = -ve) عندما يكون التفاعل طارداً للحرارة.

تُعرف حرارة التفاعل بأنها " كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة " عندما يتفاعل جزيء جرامي واحد (مول واحد) من مادة مع جزيء جرامي واحد من مادة أخرى، من مواد تحددتها مواد التفاعل.

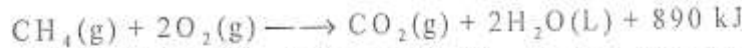
أو هي التغير في الإنثالبي (ΔH) عندما يتفاعل جزيء جرامي من مادة مع جزيء جرامي من مادة أخرى، من مواد تحددتها معادلة التفاعل.

أمثلة لتفاعلات طاردة للحرارة :

• لديك التفاعل التالي :



أو تكتب المعادلة على الصورة التالية :

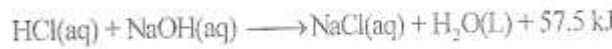


تنطلق من التفاعل السابق كمية من الحرارة مقدارها 890 kJ، وبالتالي فالتفاعل طارد للحرارة.

• تعادل مول واحد من حمض الكلور HCl مع مول من هيدروكسيد الصوديوم NaOH ينتج حرارة مقدارها 13.7 kCal (ما يعادل 57.5 kJ):

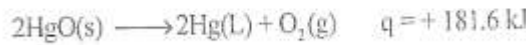


أو تكتب على الصورة التالية :

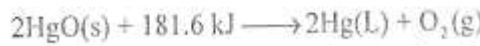


أمثلة لتفاعلات ماصة للحرارة

• لديك التفاعل التالي :



أو

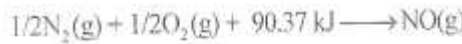


تمتص في هذا التفاعل كمية من الحرارة مقدارها 181.6 kJ، وبالتالي فإن التفاعل ماص للحرارة.

• اتحاد (0.5 mol) من النيتروجين (N_2) مع (0.5 mol) من الأكسجين (O_2) يحتاج إلى حرارة مقدارها 21.6 kCal (ما يعادل 90.37 kJ)



أو :



- دراسة التغيرات الحرارية المرافقة للتفاعلات الكيميائية والتحولات الفيزيائية.
 - إيجاد العلاقة بين حرارة التفاعل عند حجم ثابت وحرارة التفاعل عند ضغط ثابت.
- وتقسم التفاعلات الكيميائية الى قسمين :

١) تفاعلات طاردة للحرارة (Exothermic Reactions) :

وهي تلك التفاعلات التي يصاحبها انطلاق (انبعاث) كمية من الحرارة.
 مثالها : اتحاد غاز الهيدروجين (H_2) وغاز النيتروجين (N_2) لتكوين غاز النشادر وفقا للمعادلة التالية:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + \Delta H$$

٢) تفاعلات ماصة للحرارة (Endothermic Reactions) :

وهي تلك التفاعلات التي يصاحبها امتصاص كمية من الحرارة (من الوسط الخارجي).
 مثالها : اتحاد غاز الأوكسجين (O_2) مع غاز النيتروجين (N_2) لتكوين ثاني أكسيد النيتروجين (NO_2):

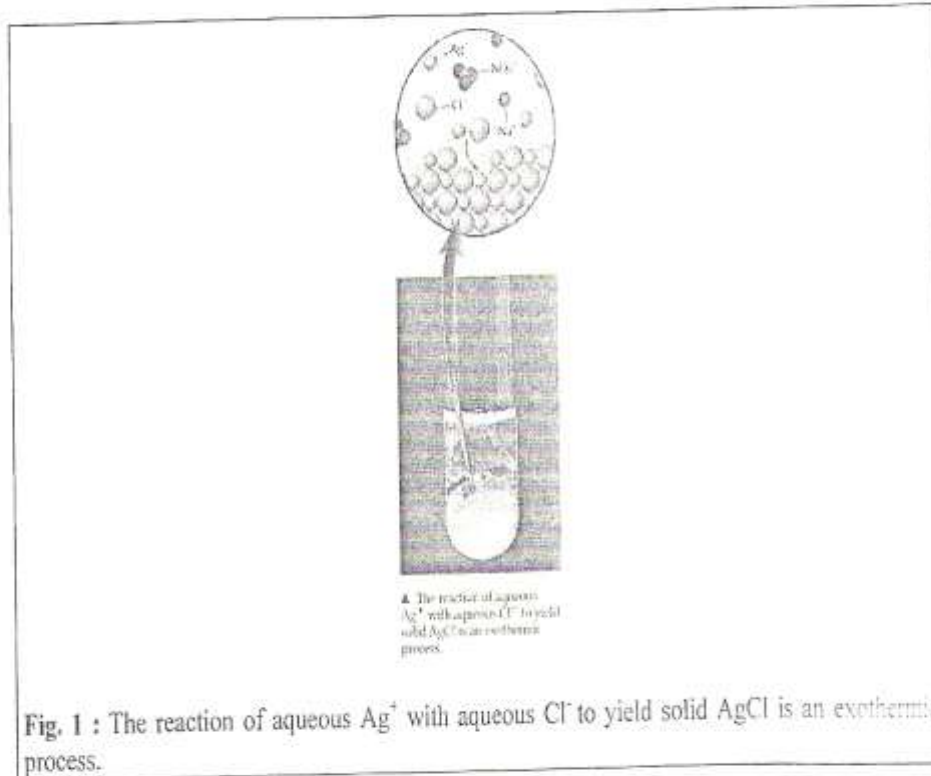
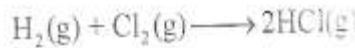
$$N_2(g) + 2O_2(g) + \Delta H \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$


Fig. 1 : The reaction of aqueous Ag^+ with aqueous Cl^- to yield solid $AgCl$ is an exothermic process.



فمن أجل أن يحدث انفجار، يجب أن تتحطم الروابط (H-H) ، (Cl-Cl) لكي تتكون رابطتي (H-Cl) ، ومن أجل فصل الذرات نحتاج إلى طاقة كافية للتغلب على القوى التي تربط بين الذرات.

الطاقة الحرارية Heats of Energy

تعتبر الحرارة أحد أهم الطرق التي نقيس بها التغير في الطاقة:

- فعندما يحترق الوقود نشعر بدفء وذلك ناتج عن الحرارة الناتجة عن تفاعل احتراق الوقود.
- وعندما تضع قضيب معدني ساخن في وعاء يحوي ماءً بارداً نشعر بعد مدة قصيرة بأن درجة حرارة الماء قد ارتفعت، وهذا يعني أن هناك جرياناً من الحرارة يسيّر من الأجسام الحارة إلى الأجسام الباردة، وبما أن طاقة الحركة تعتمد على درجة الحرارة، بل إن درجة الحرارة المطلقة هي مقياس طاقة الحركة، فيمكن اعتبار الحرارة والطاقة الحرارية نوع من أنواع طاقة الحركة، فعندما يكون الجسم حاراً يكون معدل طاقة حركة جسيماته (الذرات أو الجزيئات أو الأيونات) عالية لأنها تحتوي على كمية كبيرة من الحرارة، وأما إذا كان بارداً فإن معدل طاقة الحركة لجسيماته صغيراً، لذلك فالحرارة هي انعكاس لطاقة الحركة لجسيمات الجسم.
- ومن ميزات الحرارة الجريان من الأجسام الحارة إلى الأجسام الباردة، ويعتمد ذلك الجريان على نوع وطبيعة المادة.

الفرق بين درجة الحرارة والطاقة الحرارية

درجة الحرارة هي مقياس حرارة الجسم، ويتم انتقال الطاقة الحرارية بين جسمين مختلفين في درجة الحرارة. الطاقة الحرارية : هي طاقة مخزنة داخل الجسم، فمثلاً يحتوي جسم الإنسان على طاقة حرارية أكثر بكثير من الطاقة الحرارية الموجودة في قضيب حديد حرارته 300°C إذا كان هذا القضيب صغير الحجم بالنسبة لجسم الإنسان. ويمكن تعريف الحرارة بأنها "الطاقة التي تنتقل من جسم أو نظام إلى جسم أو نظام آخر عند درجات حرارة مختلفة". وتنساب الحرارة دائماً وبشكل تلقائي من الجسم الساخن إلى الجسم البارد المجاور، وكلما كان الفرق في درجة الحرارة كبيراً كلما زادت قابلية انتقال الحرارة. وبالتالي فدرجة الحرارة : "هي مقياس لشدة حرارة جسم ما".

وحدة قياس كمية الحرارة (الطاقة)

وحدة قياس كمية الحرارة هي الجول (Joule) ورمزه (J)، وهي الوحدة الموصى بها دولياً، وكان في السابق يستخدم السعر الحراري (Calorie) كوحدة لقياس كمية الحرارة.

السعر الحراري

السعر الحراري (Calorie) هو كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء من 14.5°C إلى 15.5°C . أو يعرف السعر الحراري بأنه " كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة نظام معين درجة مئوية واحدة".

والعلاقة بين السعر الحراري (الكالوري Cal) والجول (J)

$$1 \text{ Cal} = 4.184 \text{ J}$$



Fig. 3 : When we heat a system, we make use of a difference in temperature between it and the surroundings to induce energy to flow through the walls of the system. Heat flows from high temperature to low.



Fig. 4 : When energy leaves a system as result of a temperature difference between the system and the surroundings , we say that the system has lost energy as heat. This transfer of energy simulates the thermal motion of molecules in surroundings.

الحرارة النوعية للمادة (Specific Heat) :

الحرارة النوعية (S) لمادة ما هي "كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من مادة ما درجة مئوية واحدة". ووحدتها: $J/g \cdot ^\circ C$
أو تعرف الحرارة النوعية بأنها: "السعة الحرارية لجرام واحد من المادة".
جدول (١) : الحرارة النوعية لبعض المواد

Specific heat capacities of common materials	
specific heat capacity $J/g \cdot ^\circ C$	material
1.01	air: الهواء
1.05	benzene: البنزين
0.37	brass
0.38	copper: النحاس
2.42	ethanol: الإيثيلي
0.78	glass (Pyrex): الزجاج
0.80	granite
0.84	marble
2.3	polyethylene: البولي إيثيلين
0.51	stainless steel: الصلب
2.03	water/solid: الماء / ثلج
4.184	water /liquid: الماء / سائل
2.01	water/vapor: الماء / بخار
0.887	aluminium: الألومنيوم
0.787	sand: الرمل
0.774	NaCl: ملح الطعام
0.531	C: الكربون
0.452	Fe: الحديد
0.131	Au: الذهب
0.117	U: اليورانيوم

الحرارة النوعية للماء

: Specific Heat of Water

الحرارة النوعية للماء هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء درجة مئوية واحدة. وهي قيمة ثابتة مقدارها: $Cal/g \cdot ^\circ C$ وهي تساوي $4.184 J/g \cdot ^\circ C$

ملحوظة :

يمكن الاستفادة من قيمة الحرارة النوعية في التمييز بين المواد من حيث تأثرها بالحرارة، حيث أنه كلما قلت الحرارة النوعية للمادة فإن هذا يدل على أنها تمتص كمية صغيرة من الحرارة وترتفع

مثال توضيحي

- عند تعرض الماء (H_2O) للحرارة فإن 1g منه تمتص كمية من الحرارة مقدارها 4.184 J وترتفع درجة حرارته درجة مئوية واحدة فقط.
 - أما الألومنيوم (Al) فإن 1g منه يمتص كمية من الحرارة مقدارها 0.9 J فقط وترتفع درجة حرارته درجة مئوية واحدة.
- (س) علل يستخدم الماء في تبريد المحركات؟
- (ج) بسبب أن الحرارة النوعية للماء كبيرة ($S = 4.184 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$) لذلك فإنه يمتص حرارة المحرك دون أن تتأثر حرارته بشكل واضح.

السعة الحرارية

Heat Capacity (C)

السعة الحرارية هي "كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة مادة ما درجة مئوية واحدة". وكلما زادت السعة الحرارية للجسم كلما زادت الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارته بمقدار السعة

السعة الحرارية المولية

(Molar Heat Capacity)

السعة الحرارية الجزيئية

Molar Heat Capacity

هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من المادة درجة مئوية واحدة ووحدتها : $J/mol^{\circ}C$ ، وتُحسب عن طريق ضرب الحرارة النوعية بالوزن الجزيئي للمادة M_w

$$C = S \times M_w$$

العلاقة بين السعة الحرارية (C) والحرارة النوعية (S)

السعة الحرارية (C) = كتلة المادة m (g) × الحرارة النوعية S ($J/g^{\circ}C$)

$$C = S \times m$$

العلاقة بين كمية الحرارة (q) والسعة الحرارية (C)

يمكن التعبير عن السعة الحرارية (C) رياضياً كما يلي :

$$C = \frac{q}{\Delta t}$$

$$q = C \cdot \Delta t$$

حيث يمكن حساب كمية الحرارة الممتصة "q" عند ارتفاع درجة حرارة كتلة من مادة ما، بين درجة حرارة ابتدائية " t_1 " ودرجة حرارة نهائية " t_2 " باستخدام معادلة السعة الحرارية :

$$q = S \cdot m \cdot \Delta t$$

$$q = C \cdot \Delta t$$

حيث Δt تمثل التغير في درجة الحرارة وهي عبارة عن الفرق بين درجة الحرارة النهائية والابتدائية.

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

$$\Delta t = t_f - t_i$$

فإذا كانت درجة الحرارة الابتدائية ($20^{\circ}C$) والنهائية ($10^{\circ}C$) أي انخفضت درجة الحرارة فإن التغير في درجة الحرارة :

$$\Delta t = t_f - t_i$$

$$\Delta t = 10 - 20$$

$$\Delta t = -10^{\circ}C$$

لا حظ أن التغير في درجة الحرارة بالسالب و المعادلة:

$$q = S \times m \times \Delta t$$

هي الأساس الذي بنيت عليه فكرة قياس كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة من التفاعلات الكيميائية، باستخدام جهاز يعرف باسم المسعر "Calorimeter".

مثال (١)

إذا علمت أن (18.5 g) من معدن معين امتصت كمية من الحرارة مقدارها (1170 J)، وارتفعت درجة حرارتها من (25 °C) إلى (92.5 °C)، فاحسب الحرارة النوعية لهذا المعدن.

الحل

$$m = 18.5 \text{ g}$$

$$q = 1170 \text{ J}$$

$$\Delta t = 92.5 - 25 = 67.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\Rightarrow q = S \times m \times \Delta t$$

$$1170 \text{ J} = S \times (18.5 \text{ g}) \times (67.5 \text{ }^{\circ}\text{C})$$

$$S = \frac{1170 \text{ J}}{(18.5 \text{ g}) \times (67.5 \text{ }^{\circ}\text{C})} = 0.937 \text{ J/g. }^{\circ}\text{C}$$

مثال (٢)

احسب الحرارة النوعية للذهب إذا كان لدينا قطعة ذهب وزنها 360 g والسعة الحرارية لها 85.7 J/°C

الحل

$$C = S \cdot m$$

$$S = \frac{C}{m} = \frac{85.7 \text{ J/}^{\circ}\text{C}}{360 \text{ g}}$$

$$S = 0.238 \text{ J/g }^{\circ}\text{C}$$

مثال (٣)

سخنت عينة من الماء وزنها 46 g من 8.5 °C إلى 74.6 °C احسب كمية الحرارة الممتصة بواسطة الماء (الحرارة النوعية للماء 4.184 J/g °C)

الحل

$$q = S \cdot m \cdot \Delta t$$

$$q = 4.184 \times 46 (74.6 - 8.5)$$

$$q = 12721.87 \text{ J}$$

$$q = \left(\frac{12721.87}{1000} \right) \text{ kJ}$$

$$q = 12.72 \text{ kJ}$$

مثال (٤)

احسب الحرارة النوعية لمعدن ما إذا علم أنه يلزم كمية من الحرارة قدرها 9.98 Cal كي ترتفع درجة حرارة المعدن من 10 °C إلى 27 °C إذا علمت أن وزن قطعة المعدن 18.69 g

$$q = S \cdot m \cdot \Delta t$$

$$S = \frac{q}{m \cdot \Delta t}$$

$$S = \frac{9.98}{18.69 (27 - 10)}$$

$$S = 0.0314 \text{ Cal / g } ^\circ\text{C}$$

مثال (٥)

احسب درجة الحرارة النهائية لـ 150 g من الماء السائل عند 25°C إذا اكتسب 1000 J
(علماً بأن الحرارة النوعية للماء تساوي $4.184 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$).

الحل

$$q = S \cdot m \cdot \Delta t$$

$$q = S \cdot m \cdot (t_2 - t_1)$$

$$1000 = 4.184 \times 150 \times (t_2 - 25)$$

$$(t_2 - 25) = \frac{1000}{4.184 \times 150}$$

$$(t_2 - 25) = 1.59$$

$$t_2 = 1.59 + 25 = 26.59^\circ\text{C}$$

مثال (٦)

احسب كمية الحرارة اللازمة لتسخين 100 g من النحاس من 10°C إلى 100°C . وإذا أضيفت نفس كمية الحرارة إلى 100 g من Al عند 10°C ، أيهما يسخن أكثر النحاس أم الألومنيوم؟
علماً بأن الحرارة النوعية للنحاس ($0.39 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$) وللألومنيوم ($0.9 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$)

الحل

أولاً/ كمية الحرارة اللازمة لتسخين النحاس Cu :