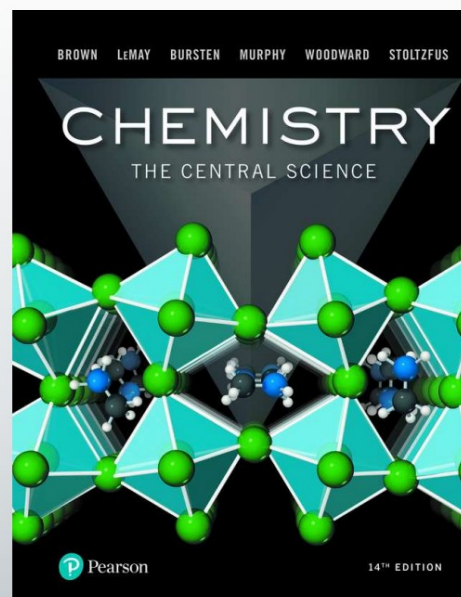


Chapter 5

Thermochemistry

Dr. Morad Mustafa
Department of Pharmacy
Al-Zaytoonah University of Jordan



5.1 طبيعة الطاقة الكيميائية

□ دراسة الطاقة وتحولاتها تعرف باسم الديناميكا الحرارية.

□ جزء من الديناميكا الحرارية، والذي يدرس العلاقات بين التفاعلات الكيميائية وتغيرات الطاقة التي تنطوي على الحرارة، تسمى **بالكيمياء الحرارية**.

□ يتم إطلاق الطاقة عند تكوين الروابط الكيميائية، في حين يتم استهلاك الطاقة عند كسر الروابط الكيميائية.

5.2 القانون الأول للديناميكا الحرارية

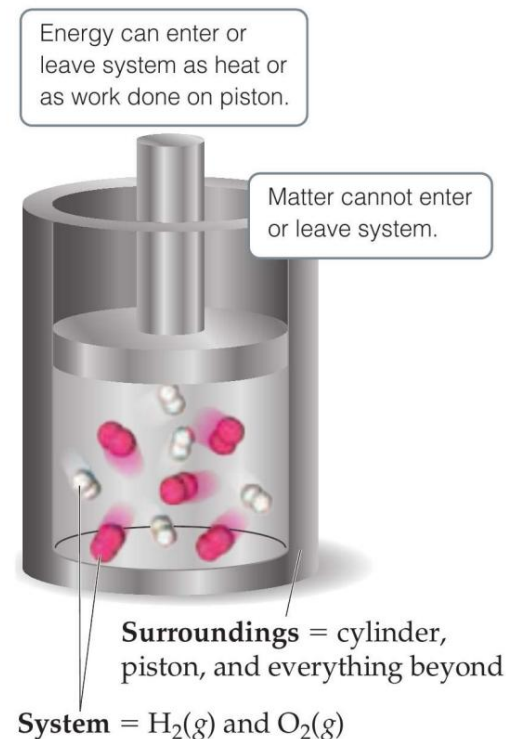
□ القانون الأول للديناميكا الحرارية: يمكن تحويل الطاقة من حالة إلى أخرى. من شكل إلى آخر، ولكنه لا يُخلق ولا يُفنى.

النظام والمحيط □ الجزء الذي نختاره للدراسة يسمى **النظام**؛ وكل شيء آخر يسمى **المحيط**. □ مثال: عندما ندرس تغير الطاقة المصاحب لتفاعل كيميائي في مختبر، فإن المتفاعلات والنواتج تشكل النظام. والحاوية وكل شيء خارجها يعتبر المحيط.

5.2 القانون الأول للديناميكا الحرارية

□ قد تكون الأنظمة مفتوحة أو مغلقة أو معزولة. □ النظام المفتوح هو النظام الذي يمكن فيه تبادل المادة والطاقة مع المناطق المحيطة. □ مثال: إناء مكشوف به ماء مغلي موضوع على موقد هو نظام مفتوح: تدخل الحرارة إلى النظام من الموقد، وينطلق الماء إلى المناطق المحيطة على شكل بخار.

□ الأنظمة التي يمكننا دراستها بسهولة في الكيمياء الحرارية تسمى الأنظمة المغلقة؛ وهي الأنظمة التي يمكنها تبادل الطاقة ولكن ليس المادة مع محيطها.



▲ Figure 5.4 A closed system.

5.2 القانون الأول للديناميكا الحرارية

□ النظام المعزول هو النظام الذي لا يمكن فيه نقل الطاقة أو المادة.
يتم تبادلها مع المحيط.

□ الترمس المعزول الذي يحتوي على القهوة الساخنة يقترب من النظام المعزول.

الطاقة الداخلية □ الطاقة **الداخلية**، E للنظام هي مجموع كل الطاقات الحركية والكامنة لمكونات النظام. □ نعرف
التغير في الطاقة الداخلية، والتي يشار إليها بـ ΔE على النحو التالي:

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}}$$

5.2 القانون الأول للديناميكا الحرارية

$$\Delta E > 0,$$

□ عندما يشير إلى أن

لقد اكتسب النظام الطاقة من

المحيط، Q ، في حين عندما $\Delta E < 0$

يشير إلى أن النظام فقد الطاقة

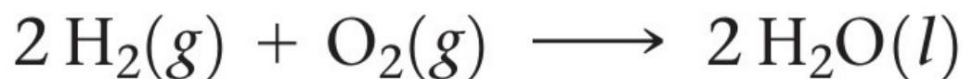
إلى محيطها.

□ في التفاعل الكيميائي، الحالة الأولية لـ

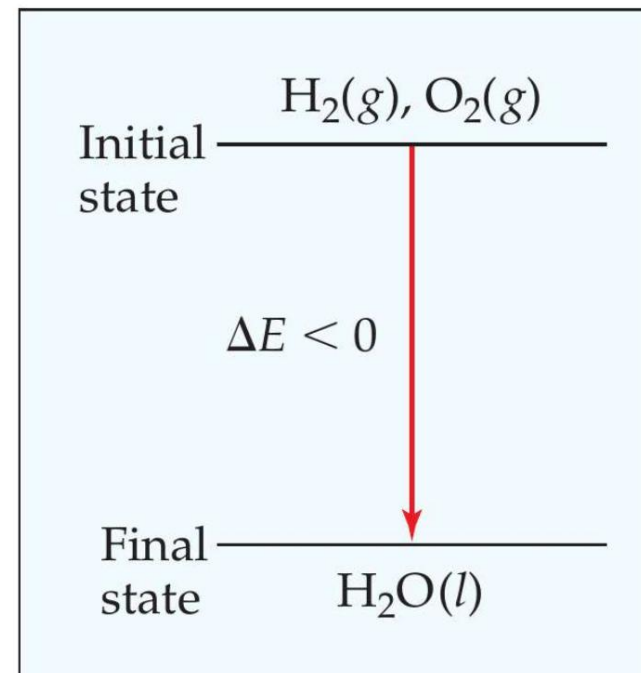
يشير النظام إلى المتفاعلات و

الحالة النهائية تشير إلى المنتجات.

□ مثال:



Internal energy, E



E_{initial} greater than E_{final} ;
therefore, energy is released
from system to surroundings
during reaction and $\Delta E < 0$.

5.2 القانون الأول للديناميكا الحرارية

العلاقة بين ΔE والحرارة والعمل \square يمكن للنظام أن يتبادل الطاقة مع محيطه بطريقتين عامتين: كحرارة (q) أو كعمل \square . عندما يخضع النظام لأي تغيير كيميائي أو فيزيائي، فإن التغيير المصاحب في الطاقة الداخلية، ΔE ، يُعطى بواسطة

$$\Delta E = q + w$$

\square عندما تنتقل الحرارة إلى النظام من البيئة المحيطة، يكون q قيمة موجبة. \square عندما يتم بذل عمل على النظام بواسطة البيئة المحيطة، يكون w قيمة موجبة.

5.2 القانون الأول للديناميكا الحرارية

TABLE 5.1 Sign Conventions for q , w , and ΔE

For q	+ means system <i>gains</i> heat	– means system <i>loses</i> heat
For w	+ means work done <i>on</i> system	– means work done <i>by</i> system
For ΔE	+ means <i>net gain</i> of energy by system	– means <i>net loss</i> of energy by system

تمرين نموذجي رقم 5.1

يتم حصر الغازات $A(g)$ و $B(g)$ في ترتيب أسطوانتي ومكبس وتتفاعل لتكوين منتج صلب $A(g) + B(g) \rightarrow C(s)$. أثناء حدوث التفاعل، يفقد النظام 1150 جول من الحرارة إلى المناطق المحيطة.

يتحرك المكبس إلى الأسفل بينما تتفاعل الغازات لتكوين مادة صلبة. ومع انخفاض حجم الغاز تحت الضغط الجوي المستمر، تبذل البيئة المحيطة 480 جول من العمل على النظام. ما هو التغير في الطاقة الداخلية للنظام؟

$$\Delta E = q + w$$

$$= (-1150) + (480) = -670 \text{ J}$$

5.2 القانون الأول للديناميكا الحرارية

العمليات الماصة للحرارة والطاردة للحرارة

□ عندما تحدث عملية يمتص فيها النظام الحرارة، تسمى هذه العملية **ماصة للحرارة**. □ تسمى العملية التي يفقد فيها النظام الحرارة **طاردة للحرارة**.

وظائف الدولة

□ الطاقة الداخلية هي مثال **لدالة الحالة**، وهي خاصية للنظام يتم تحديدها من خلال تحديد حالة النظام (من حيث درجة الحرارة والضغط وما إلى ذلك).

□ تعتمد قيمة دالة الحالة فقط على الحالة الحالية للنظام، وليس على المسار الذي اتخذته النظام للوصول إلى تلك الحالة.

5.2 القانون الأول للديناميكا الحرارية

□ وهذا يعني أنه على الرغم من أن $\Delta E = q + w$ لا تعتمد على كيفية حدوث التغيير، فإن الكميات المحددة من الحرارة والعمل تعتمد على الطريقة التي يحدث بها التغيير.

5.3 المحتوى الحراري

□ تحت ظروف الضغط الثابت توجد كمية ترموديناميكية تسمى **المحتوى الحراري** (H) وهي دالة حالة يتم تعريفها على أنها الطاقة الداخلية بالإضافة إلى حاصل ضرب الضغط، P ، والحجم، V ، للنظام:

$$H = E + PV.$$

العمل على أساس الضغط والحجم

□ العمل المبذول في تمدد أو ضغط الغازات هو يُسمى **عمل الضغط-الحجم** (عمل P - V).

□ عندما يكون الضغط ثابتاً في عملية ما، فإن إشارة وحجم يتم إعطاء العمل الضغط-الحجم بواسطة

$$w = -P\Delta V$$

5.3 المحتوى الحراري

□ للتعبير عن العمل بوحدة الجول الأكثر شيوعًا، نستخدم

عامل التحويل $1 \text{ atm} \cdot \text{L} = 101.325 \text{ J}$

□ عندما يتمدد الغاز، تكون ΔV موجبة (يزداد الحجم) وتكون w سالبة، مما يعني أن النظام يبذل عملاً على المناطق المحيطة. □ من ناحية أخرى، إذا تم ضغط الغاز، تكون ΔV سالبة (ينخفض الحجم) وتكون w موجبة، مما يعني أن المناطق المحيطة تبذل عملاً على النظام.

تمرين نموذجي رقم 5.2

يحترق وقود في أسطوانة مزودة بمكبس. الحجم الأولي للأسطوانة هو 0.250 لتر، والحجم النهائي هو 0.980 لتر. إذا تمدد المكبس ضد ضغط ثابت يبلغ 1.35 ضغط جوي، فما مقدار العمل (بالجول) الذي يتم بذله؟ (1 لتر ضغط جوي = 101.325 جول)

$$w = -P\Delta V$$

$$= -(1.35)(0.980 - 0.250) \left(\frac{101.325 \text{ J}}{1 \text{ L} \cdot \text{atm}} \right) = -99.9 \text{ J}$$

5.3 المحتوى الحراري

تغير المحتوى الحراري ΔH يعطى بالعلاقة $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$ عندما يحدث تغير عند ضغط ثابت، فإن التغير في المحتوى الحراري،

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

ΔH عند الضغط الثابت،

$$\Delta H = q_p$$

تمرين نموذجي رقم 5.3

أشر إلى إشارة التغير في المحتوى الحراري، ΔH ، في العمليات التالية التي تتم تحت الضغط الجوي وبيّن ما إذا كانت كل عملية ماصة للحرارة أم طاردة للحرارة: أ. يذوب مكعب ثلج

ب. يمتص مكعب الثلج الحرارة من المناطق المحيطة به أثناء ذوبانه، لذا فإن ΔH موجبة والعملية ماصة للحرارة.

ب. يتم حرق 1 جرام من البوتان (C_4H_{10}) في كمية كافية من الأكسجين لإعطاء الاحتراق الكامل لثاني أكسيد الكربون والماء .

ج. يؤدي احتراق البيوتان في الأكسجين إلى إطلاق الحرارة، لذا فإن ΔH تكون سالبة والعملية طاردة للحرارة.

5.4 إنثالبيات التفاعل

□ يسمى التغير في المحتوى الحراري المصاحب للتفاعل إما **المحتوى الحراري للتفاعل** أو **حرارة التفاعل** ويكتب أحياناً ΔH_{rxn} .

$$\Delta H_{\text{rxn}} = H_{\text{products}} - H_{\text{reactants}}$$

□ المعادلات الكيميائية المتوازنة التي تظهر التغير في المحتوى الحراري المصاحب بهذه الطريقة تسمى **المعادلات الكيميائية الحرارية**.



5.4 إنشالبيات التفاعل

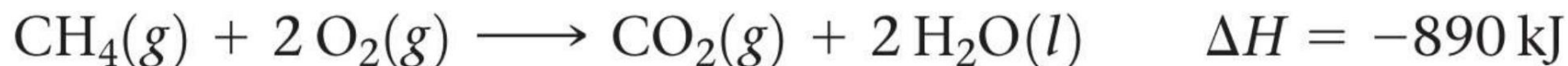
الإرشادات التالية مفيدة عند استخدام المعادلات الكيميائية الحرارية ومخططات المحتوى الحراري: 1. المحتوى الحراري هو خاصية واسعة النطاق: يتناسب حجم ΔH مع كمية المتفاعل المستهلكة في العملية.

2. التغير في المحتوى الحراري للتفاعل متساوي في المقدار، ولكن معاكس في الإشارة لـ ΔH للتفاعل العكسي.

3. يعتمد التغير في المحتوى الحراري للتفاعل على حالات المتفاعلات والنواتج.

تمرين نموذجي رقم 5.4

ما مقدار الحرارة المنطلقة عند حرق 4.50 جرام من غاز الميثان في نظام ذو ضغط ثابت؟



$$n = \frac{m}{MM}$$

$$= \frac{4.50}{16.05} = 0.2804 \text{ mol}$$

$$q_P = 0.2804 \text{ mol CH}_4 \left(\frac{-890 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CH}_4} \right) = -250 \text{ kJ}$$

5.5 قياس السرعات الحرارية

□ قياس تدفق الحرارة هو **قياس السرعات الحرارية**؛ وهو جهاز يستخدم لقياس قياس تدفق الحرارة هو **جهاز قياس الحرارة**.

السعة الحرارية والحرارة النوعية □ السعة **الحرارية** (C) لجسم ما هي كمية الحرارة المطلوبة لتسخينه.

رفع درجة حرارته بمقدار 1 كلفن (أو 1 درجة مئوية).

□ كلما زادت السعة الحرارية، كلما زادت الحرارة المطلوبة لإحداث زيادة معينة في درجة الحرارة.

□ السعة الحرارية لمول واحد من المادة تسمى **حرارتها المولية القدرة، سم.**

5.5 قياس السرعات الحرارية

□ تسمى السعة الحرارية لجرام واحد من المادة **سعتها الحرارية النوعية**، أو مجرد **حرارتها النوعية**، C_s .

$$q = C_s \times m \times \Delta T$$

تمرين نموذجي رقم 5.5

أ. ما مقدار الحرارة اللازمة لتسخين 250 جرامًا من الماء (حوالي كوب واحد) من 22 درجة مئوية (حوالي درجة حرارة الغرفة) إلى 98 درجة مئوية (بالقرب من نقطة الغليان)؟

$$q = C_s \times m \times \Delta T$$

$$= (4.184)(250)(98 - 22) = 7.9 \times 10^4 \text{ J}$$

ب. ما هي السعة الحرارية المولية للماء؟

$$C_m = 4.184 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \left(\frac{18.02 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \right) = 75.40 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$