

2-6-3 Heat Transactions

يحسب التغير في الطاقة الداخلية للنظام من خلال المعادلة (2-6) أي القانون الأول لحفظ الطاقة

$$dU = \delta q + \delta w \quad (2-6)$$

الطاقة الداخلية: هي مجموع الطاقة الحركية والكامنة لمكونات النظام (جزيئات، ذرات أو أيونات).

فعندما تنتقل الطاقة على شكل حرارة من وإلى نظام معين ولا يحصل هنالك تغير في حجم ($\Delta V = 0$) ذلك النظام أي لا يحصل شغل منجز ($w = 0$) فإن الحرارة المنتقلة عند ثبوت الحجم سوف تساوي الطاقة الداخلية للنظام وعندها يرمز للطاقة المنتقلة على شكل حرارة بالرمز q_v أو حسب المعادلة التالية:

$$\Delta U = q_v, \text{ at constant } V, \text{ means } \Delta V = 0 \quad (2-16)$$

إن انتقال الطاقة على شكل حرارة إلى النظام يؤدي إلى رفع حرارة النظام حتى وإن كانت الكمية المنتقلة متناهية في الصغر وبالتالي فإن العلاقة بين الطاقة المنتقلة على شكل حرارة ودرجة الحرارة هي علاقة طردية وتعطى كالآتي:

$$\delta q \propto dT \quad (2-18)$$

$$\delta q = C dT \quad (2-19)$$

وعند أخذ التكامل للمعادلة (2-19) تصبح بالشكل التالي:

$$q = C \Delta T \quad (2-20)$$

C هي قيمة ثابتة وتعتمد على تركيز النظام (سواء أكان بالمول أو بالغرام) ودرجة حرارته وتسمى السعة الحرارية للنظام أو ثابت المسعر (Heat Capacity or calorimeter constant)، والتي تُعرّف بأنها كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة النظام درجة مئوية واحدة، وتقاس بوحدة ($J K^{-1}$)، وهي خاصية شمولية حيث تتغير بتغير كتلة النظام.

و تسمى بالسعة الحرارية المولارية أو النوعية (Molar or specific heat capacity) والتي تُعرّف بأنها كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة غرام أو مول واحد من تلك المادة درجة مئوية واحدة، والأكثر استخداماً هو استخدام السعة الحرارية المولارية بدلاً من النوعية ($C_m = C/n$, Molar heat capacity) وتقاس بوحدة ($J K^{-1} mol^{-1}$)، حيث n تمثل عدد مولات المادة.

وعند تعويض C_m في المعادلة (2-20) نحصل على المعادلة (2-21)

$$q = nC_m \Delta T \quad (2-21)$$

أما عندما تحسب بالგრارات فتسمى بالسعة الحرارية النوعية ($C_s = C/m$, Specific heat capacity) وتقاس بوحدة ($J K^{-1} g^{-1}$)، حيث m تمثل كتلة المادة. و كذلك عند تعويض C_s في المعادلة (2-20) نحصل على المعادلة (2-22):

$$q = mC_s\Delta T \quad (2-22)$$

كلا السعتين المولارية والنوعية تمتلك خواص مركزة/لماذا؟ (Homework 1)

ملاحظة: في الحسابات الترموديناميكية التعامل مع السعة الحرارية المولارية أو النوعية هو أكثر فائدة من

التعامل مع السعة الحرارية فقط/لماذا؟ (Homework 2).

لكل مادة سعة حرارية نوعية، فعلى سبيل المثال السعة الحرارية النوعية للماء هي ($4.186 J g^{-1} ^\circ C$) تعني هذه القيمة، أنّ كل غرام واحد من الماء يحتاج الى امتصاص طاقة على هيئة حرارة مقدارها $4.186 J$ لرفع درجة حرارته درجة مئوية واحدة.

وبما إنّ السعة الحرارية النوعية تعطي فكرة عن كمية الحرارة المطلوب إمتصاصها لرفع درجة حرارة تلك المادة، فالمواد التي لها ساعات حرارية نوعية عالية تحتاج الى كمية عالية من الطاقة الممتصة لكي ترفع درجة حرارتها بشكل قليل، وبالمقابل تتطلب المواد ذوات السعات الحرارية النوعية الواطئة الى امتصاص طاقة قليلة لرفع درجة حرارتها بشكل كبير، مثال ذلك معظم المعادن تسخن بسرعة عند امتصاصها للحرارة.

Example: What is the specific heat capacity of a 22.8 g sample of metal that absorbs 1450 J of a heat from 21.8 °C to 75.0 °C?

Solution: $w_{\text{metal}} = 22.8 \text{ g}$, $T_1 = 21.8^\circ C$ and $T_2 = 75.0^\circ C$.

$$\Delta T = T_f - T_i = 75.0 - 21.8 = 53.2 \text{ } ^\circ C$$

$$q = C_s \Delta T \quad (2-22)$$

$$1450 J = C_s (22.8 \text{ g})(53.2 \text{ } ^\circ C)$$

c

$$C_s = \frac{1450 J}{(22.8 g)(53.2 ^\circ C)} = 1.2 JK^{-1}g^{-1}$$

Homework 3: How much energy is needed to heat 9 g of water from 25 °C to 85 °C?

$$C_s = 4.186 J g^{-1} ^\circ C^{-1}$$

عملياً يمكن قياس إنتقال الحرارة q خلال العملية الكيميائية أو الفيزيائية باستخدام ما يعرف بالمسعر (Calorimeter) ويعرّف بأنه جهاز يستخدم لغرض قياس إنتقال الطاقة على شكل حرارة، والمسعر الأكثر شيوعاً هو (Adiabatic calorimeter)، أما العملية التي يتم فيها قياس انتقال الحرارة فتسمى ((Calorimetry)). يتكون المسعر من وعاء ذو مقاومة عالية لارتفاع الضغط العالي الناجم عن اجراء التفاعل داخله ويسمى بالمفجر (Bomb) والذي يجهز بمنفذ لدخول غاز الاوكسجين، وفي وسط هذا المفجر يتم تثبيت جفنة خزفية (والتي تستخدم لاجراء التفاعل حيث يوضع النموذج) في الوسط العلوي من المفجر، ويثبت في أعلى الجفنة مقدحة لتوليد شرارة الاحتراق والتي تستخدم في عملية حرق النموذج.

يحاط المفجر بجدار مائي داخلي والذي يكون معزولاً عن المحيط والذي يستفاد منه في التأكد من أنّ عملية الاحتراق تكون بمعزل تام عن المحيط. يزود هذا الجدار بمحرار (Thermometer) لغرض قياس درجة حرارة الماء قبل (T_i) وبعد عملية الحرق (T_f) وكما في الشكل (2-5)، وبذلك فإن المحرار يعمل على قياس حرارة التفاعل المنتقلة أو المتحررة الناجمة من احتراق النموذج داخل المفجر الى الوعاء المائي وذلك من خلال قياس الفرق في درجة الحرارة (ΔT) للمسعر ويتم حسابها وفقاً للمعادلة (2-23).

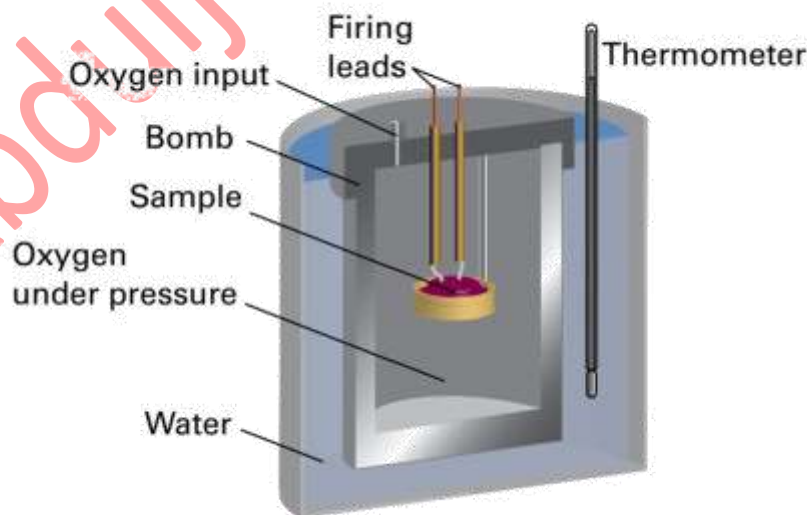


Figure 2-5: A constant-volume bomb calorimeter (adiabatic calorimeter).

$$q_v = C_v \Delta T \quad (2-23)$$

q_v تمثل حرارة التفاعل المتحررة أو الممتصة بثبوت الحجم. إنَّ الغرض من اجراء التجربة أعلاه هو معرفة قيمة C من خلال معرفة قيمة q عملياً لمادة معينة. يمكن تعيين ثابت المسعر بطريقتين:

1- الطريقة الأولى (الكهربائية): في هذه الطريقة يتم تمرير تيار كهربائي ثابت (I)، من مصدر ذو فرق جهد معروف وبمقدار $\Delta\phi$ ، من خلال مسخن ولفترة زمنية معلومة (t) وحسب المعادلة التالية:

$$q = It\Delta\phi \quad (2-24)$$

Example: Calculate the specific heat if a current of 10 ampere (A) from a 12 volte (V) supply is passed for 300 seconds (s).

Solution: $I = 10.0 \text{ A}$, $\Delta\phi = 12 \text{ V}$ and $t = 300 \text{ s}$.

$$q = It\Delta\phi \quad (2-24)$$

$$q = (10 \text{ A}) \times (300 \text{ s}) \times (12 \text{ V})$$

$$q = 3.6 \times 10^4 \text{ A V s} = 36 \text{ kJ}$$

The result in joules is obtained by using $1 \text{ A V s} = 1(\text{C s}^{-1}) \text{ V s} = 1 \text{ C V} = 1 \text{ J}$.

الشحنة الكهربائية تقاس (Coulombs) و يقاس التيار بوحدة C s^{-1} أو A وبذلك فإنَّ ($1\text{A} = 1\text{C s}^{-1}$) أما فرق الجهد فيقاس بوحدة الفولت ($1\text{V} = 1\text{J A}^{-1}$) وبذلك فإنَّ الوحدة النهائية للطاقة المتحررة هي كالآتي:

$$q = (\text{A j A}^{-1} \text{ s}) = \text{J}$$

If the observed rise in temperature is 5.5 K, then the calorimeter constant is:

$$q_v = C_v \Delta T \quad (2-23)$$

OR
$$C_v = \frac{q_v}{\Delta T}$$

$$C_v = \frac{36 \text{ kJ}}{5.5 \text{ K}} = 6.5 \text{ kJ K}^{-1} \quad (2-23)$$

2- الطريقة الثانية وفيها يتم حرق كتلة معلومة من مادة ماء، على سبيل المثال حامض البنزويك والذي يستخدم دائماً لتوضيح هذه الطريقة كون أن الحرارة الناجمة من احتراقه معلومة ومن قياس الفرق في درجة الحرارة يتم معرفة قيمة C من خلال المعادلة (2-23).

أما عند انتقال الطاقة على شكل حرارة ويحصل هنالك تغير في حجم النظام سواء أكانت عملية تمدد أو تقلص في النظام، فإن العملية في هذه الحالة ستتم تحت ضغط ثابت وإن الطاقة الداخلية للنظام سوف لن تساوي الطاقة المنتقلة كحرارة. تحت هذه الظروف فإن بعض من هذه الطاقة المنتقلة إلى النظام على شكل حرارة سوف تعود إلى المحيط على شكل شغل تمدد كما في الشكل (2-6) وإن الطاقة الداخلية للنظام سوف تكون أقل من الحرارة المنتقلة ($\Delta U < q$). في هذه الحالة فإن الطاقة المنتقلة إلى النظام على شكل حرارة تحت ضغط ثابت تكون مساوية إلى التغير في خاصية ثرموديناميكية أخرى للنظام يطلق عليها المحتوى الحراري (Enthalpy).



Figure 2-6: A system is subjected to constant pressure and is free to change its volume.

وبالتالي عند تطبيق معادلة القانون الأول لحفظ الطاقة أي المعادلة (2-6) لشغل التمدد وتحت ضغط ثابت نحصل على المعادلة (2-24).

$$\Delta U = q_p - w \quad (2-6)$$

$$q_p = \Delta U + w = H \text{ (Enthalpy) or } q_p = H \quad (2-24)$$

من المعادلة (2-24) فإنَّ H (الإنثالبي) يمثل كمية الحرارة المتحررة أو الممتصة من قبل النظام وتحت ضغطٍ ثابت. وفق المعادلة (2-24) فإنَّ:

$$H = U + w (p\Delta V) \quad (2-25)$$

من المعادلة أعلاه فإنَّ p تمثل ضغط النظام و V تمثل حجم النظام. و بما إنَّ ضغط وحجم وكذلك الطاقة الداخلية للنظام كلها دوال حالة عليه فإنَّ الإنثالبي هو أيضاً دالة حالة (State function) أي تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية للعملية الكيميائية أو الفيزيائية ($\Delta H = H_f - H_i$).

وعند حصول تغير طفيف في قيمة الإنثالبي (Infinitesimal change) تصبح المعادلة (2-25) كالآتي:

$$\int_{H_i}^{H_f} dH = \int_{H_i}^{H_f} dU + p \int_{V_i}^{V_f} dV \quad (2-26)$$

وبأخذ التكامل للمعادلة (2-26) نحصل على المعادلة (2-27).

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (2-27)$$

تمثل المعادلة (2-27) العلاقة بين الطاقة الداخلية والمحتوى الحراري وشغل التمدد للغازات تحت ضغطٍ ثابت. وبالتعويض عن قيمة $p\Delta V$ من المعادلة العامة للغازات بالمعادلة (2-27) نحصل على المعادلة (2-28)

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT, (p\Delta V = \Delta n RT \text{ Avogadro's equation}) \quad (2-28)$$

المعادلة (2-28) تمثل العلاقة بين التغير بالطاقة الداخلية (ΔU) والمحتوى الحراري (ΔH) للنظام (الغاز المثالي) وبثبوت درجة الحرارة (Isothermal process)، حيث تستخدم للحالة الغازية وعندما لا تكون لدينا معلومات عن حجم وضغط الغاز المثالي، بالمقابل لدينا معلومات عن عدد المولات للغاز المثالي.

Δn_g تمثل التغير بعدد المولات للغاز المثالي ويمكن الحصول عليها من المعادلة الكيميائية ووفق العلاقة التالية:

$$\Delta n = \sum n (\text{productes}) - \sum n (\text{reactants}) \quad (2-29)$$

أما تمدد الحجم الحاصل للمواد للسائلة أو الصلبة فيكون صغير جداً بحيث يمكن إهماله أي ($\Delta V \approx 0$) وبالتالي تصبح المعادلة (2-27) بالشكل التالي:

$$\Delta H = \Delta U (\text{because } p\Delta V = p \times \text{zero} \approx \text{zero}) \quad (2-30)$$

Example: If water vapour is assumed to be an ideal gas, molar enthalpy change for vaporization of 1.0 mole of vaporization of water at 1 atm and 100 °C is 41

KJ. Calculate the internal energy, when (a) 1 mole of water is vaporized at 1 atm and 100 °C. (b) 1 mole of water is converted into ice.

Solution: $n = 1 \text{ mol}$, $T = 100 \text{ °C} + 273 = 373 \text{ K}$, $p = 1 \text{ atm}$ and $\Delta H_{\text{vap}} = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$

The reaction is $\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$

$$(a) \quad \Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \quad (2-28)$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_g RT, \text{ (rearranging the above equation)}$$

$$\Delta U = 41 \text{ kJ mol}^{-1} - (1)(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(373 \text{ K})$$

$$\Delta U = 41 \text{ kJ mol}^{-1} - 3.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta U = 37.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(b) Here the water is converted to ice (solid), so this means $\Delta V = 0$

$$\Delta n_g RT = 0 \text{ and } p\Delta V_g = 0$$

$$\Delta U = \Delta H, \text{ and this means } \Delta U = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

الملاحظات:

- 1- الوحدة المستخدمة للطاقة الداخلية أو المحتوى الحراري هي (kJ mol^{-1}) وليس (J mol^{-1}) .
- 2- قيمة التغير في الطاقة الداخلية (ΔU) للنظام في الحالة الغازية أقل من قيمة التغير في المحتوى الحراري ($+\Delta H$) لنفس النظام والسبب في ذلك هو أن جزء من الحرارة الممتصة من قبل النظام قد صرف لإنجاز شغل تمدد وهو تحويل الماء من الحالة السائلة الى الغازية. ويمكن تصور أن قيم التغير تكون بالعكس في حالة شغل التقلص وانبعثت الحرارة من النظام بسبب أن $(-\Delta H)$.

2-6-3-1 Enthalpy change and heat transfer

بالرجوع للمعادلة (2-27) ثم التعويض عن الطاقة الداخلية للنظام ($\Delta U = q - w$)

$$\Delta H = q - w + p\Delta V \quad (2-31)$$

وبالتعويض عن w بما يعادلها و أعتبار أن الشغل الحاصل هنا هو شغل تمدد فقط وتحت ضغط ثابت وفقاً لتعريف المحتوى الحراري (Enthalpy) نحصل على المعادلة (2-31)

$$\Delta H = q_p - p\Delta V + p\Delta V \quad (2-32)$$

من المعادلة أعلاه نستنتج أن التغير في المحتوى الحراري يعتمد على الطاقة المنتقلة على شكل حرارة تحت ضغط ثابت ولا يعتمد على شغل التمدد المنجز خلال العملية.
المعادلة (2-23) تصبح كالآتي:

$$q_p = C_p \Delta T \quad (2-33)$$

q_p تمثل الحرارة المتحررة أو الممتصة تحت ضغط ثابت، عليه عند استخدام المعادلتين (2-23) و (2-33) يجب الإنتباه إلى العملية التي تنتقل خلالها الطاقة على شكل حرارة فيما لو كانت تحت حجم ثابت أم تحت ضغط ثابت!

Example: Water is heated to boiling under a pressure of 1.0 atm. When an electric current of 0.50 A from a 12 V supply is passed for 300 s through a resistance in thermal contact with the water, it is found that 0.798 g of water is vaporized. Calculate the enthalpy change.

Solution: $I = 0.50$ A, $\Delta\phi = 12$ V, $t = 300$ s, $p = 1$ atm (constant pressure) and wt of water $H_2O = 0.798$ g, (Vaporized means that the water is transferred from liquid to gas, and it can be represented the gas of water is ideal)

$$q = It\Delta\phi \quad (2-24)$$

$$\Delta H = q_p = It\Delta\phi = (0.50 \text{ A}) \times (300 \text{ s}) \times (12 \text{ V})$$

$$\Delta H = q_p = 1800 \text{ A Vs} = 1800 \text{ J} = 1.8 \text{ kJ}$$

Because 0.798 g of water is $(0.798 \text{ g}) / (18.02 \text{ g mol}^{-1}) = 0.0443$ mol, where $1 \text{ A V s} = 1 \text{ J}$.

Because 0.798 g of water, the enthalpy of vaporization per mole of H_2O is

$$\Delta H_m = \frac{1.8 \text{ kJ}}{0.044 \text{ mol}} = +41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

والسؤال هنا كيف يتم قياس التغير بالمحتوى الحراري باستخدام طريقة المسعر الحراري تحت ضغط ثابت. يتم ذلك باستخدام المسعر الموضح في الشكل (2-7)، وهذا المسعر هو مثال بسيط لوعاء معزول حرارياً ومعرض للضغط الجوي الاعتيادي (1 atm) أي تحت ضغط ثابت.

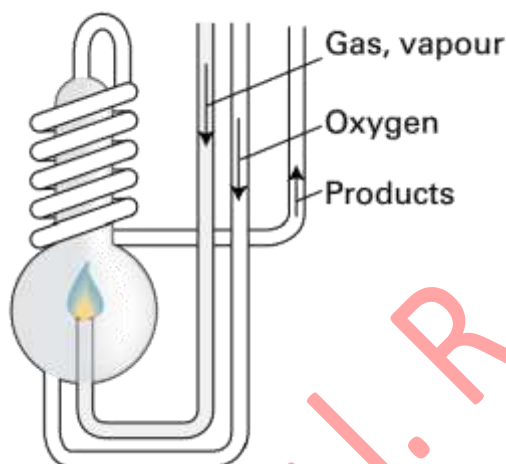


Figure 2-7: A constant-pressure flame calorimeter (Isobaric calorimeter)

يتم مراقبة انتقال الطاقة على شكل حرارة وذلك من خلال قياس التغير في درجة الحرارة (ΔT) للمواد المراد معرفة محتواها الحراري.

Example: How much enthalpy is produced for the 4 moles of an ideal gas absorbs 12 kJ energy under atmospheric pressure of (1.0 atm)?

Solution: $q = 12 \text{ kJ}$, $n = 4 \text{ mol}$ and $p = 1 \text{ atm}$ (atmospheric pressure).

$$\Delta H = q_p \quad (2-32)$$

نستخدم المعادلة أعلاه للحصول على قيمة المحتوى الحراري ولمول واحدة أما لعدد من المولات فتكون كالآتي:

$$n \Delta H = q_p$$

$$4 \text{ mol } \Delta H = 12 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \frac{12 \text{ kJ}}{4 \text{ mol}} = + 3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Homework 3: If 10.0 g of methane combust completely, how much energy is released?

The reaction is $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = - 890.3 \text{ kJ}$

Homework 4: 4.82 g of unknown metal is heated to 115.0°C and then placed in 35 mL of water at 28.7°C which then heats up to 34.5°C. What is the specific heat capacity of the metal?