

الفصل الخامس
الكيمياء الحرارية

obeikandi.com

1- حرارة التعادل :

في المحاليل المخففة عندما يتعادل حمض قوى مثل الهيدروكلوريك أو النيتريك مع قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم فإن كمية ثابتة من الحرارة سوف تنطلق وتسمى حرارة التعادل وتساوي 13.733 كالورى/مول من الماء المتكون. وهذا تفسير على أنه حدث تفكك كامل في المحلول لكل من الحمض والقاعدة وتكون ملح الحمض. ويمكن كتابة معادلة التعادل كما يلي:

في الصورة الأيونية كما يلي :



وللتبسيط تأخذ المعادلة الصورة الآتية :



وفى قول آخر فإن عملية التعادل ما هى إلا إتحاد بين أيونات الهيدروجين الموجبة والهيدروكسيل السالبة لتكوين جزئ ماء غير متفكك. والإشارة السالبة للحرارة تؤكد أن العملية طاردة للحرارة.

وعدا يتعادل أحماض أو قواعد ضعيفة فإن التأثيرات الحرارية لا تتضمن فقط حرارة إتحاد أيونات الهيدروجين والهيدروكسيد ولكن حرارة التأين للحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة وبالتالي فإن حرارة التعادل يمكن أن تقل عن 13.733 تبعاً لتأين الحمض أو القاعدة الضعيفة التى هى عملية ماصة للحرارة. ولتقدير حرارة التعادل عملياً يمكن تعيين السعة الحرارية للمسر بمحتوياته أولاً. "السعة الحرارية للجسم هى كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارته درجة واحدة مئوية" ويمكن تقدير السعة الحرارية للمسر بإدخال كمية معلومة من الحرارة للمسر تم قياس الإرتفاع فى درجة الحرارة. يمكن إدخال كمية الحرارة كهربياً. ويمكن إجراء ذلك بإمرار تيار كهربى ثابت I أمبير تحت جهد ثابت قدره E فولت خلال ملف ذو مقاومة معروفة R أوم مغموسة فى سائل. يستمر إمرار التيار لفترة زمنية قدرها t ثانية. يمكن حساب الطاقة الحرارية المكافئة كما يلي:

$$\begin{aligned} \text{Heat energy (Q)} &= E.I.t. \\ &= IR \text{ volt XIt coulomb} \end{aligned}$$

$$= I^2 \cdot R \cdot t \text{ volt. Coulomb (Joule.)}$$

$$= I^2 \cdot R \cdot t / 4.183 \text{ cal}$$

تجربة (A) : تقدير السعة الحرارية للمسر ومحتوياته

الطريقة :

- (1) يوضع 500 ml من ماء مقطر في المسر الذى تخمس فيه مسخن ذو مقاومة معلومة R، مقلب وترمومتر بكمان.
- (2) تدون قراءة الترمومتر كل دقيقة لفترة زمنية قدرها 10 min بينما يستمر تقليب الماء.
- (3) نستعمل تيار ثابت (I) في المسخن لمدة زمنية قدرها 10 min بينما نتابع الإرتفاع في درجة الحرارة على الترمومتر.
- (4) نقطع التيار ثم نتابع الإخفاض في درجة الحرارة لمدة عشر دقائق.
- (5) نعين الإرتفاع في درجة الحرارة Δt المصححة للفقد الحرارى الناتج عن الإشعاع

الحسابات :

- (1) بإستخدام العلاقة السابقة نحسب الحرارة المعطاه (Q).
- (2) السعة الحرارية للمسر ومشتملاته "C" يمكن حسابها بإستخدام العلاقة $C = Q / \Delta t$ حيث Δt هى الإرتفاع المصحح لدرجة الحرارة.

التجربة (B) : تقدير حرارة تعادل حمض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الصوديوم

طريقة العمل :

- (1) حضر 500 ml من حمض الهيدروكلوريك عياريته تقريباً 0.25N. ثم تعابير مع محلول كربونات الصوديوم القياسى.
- (2) حضر 500 ml من هيدروكسيد الصوديوم عياريته تقريباً 0.25N.
- (3) تقدر القوى النسبية للمحولين بمعايرتهم ضد بعضهم البعض. ثم نقوم بعمل التخفيفات اللازمة حتى الوصول إلى محلولين بنفس العيارية.
- (4) نضع ترمومتر بكمان بحيث أن الزئبق يكون في النهاية السفلى للمقياس عند درجة حرارة الغرفة.

(5) نضع 250ml من محلول الحمض في زجاجة ديوار ثم نضع 250ml من القلوى في المسعر المستخدم في التجربة (A) بعد التنظيف والتجفيف. يوضع ترمومتر بكمال بالقراءة السفلى في القلوى ثم نضع الترمومتر الآخر في محلول الحمض. نسجل قراءة الترمومتريين كل دقيقة لمدة خمس دقائق بينما نستمر في تقليب المحول.

(6) عند لحظة ثابتة (عند نهاية الدقيقة الخامسة) نصب الحمض بسرعة على القلوى ويتم خلط المحلولين جيداً مع التسجيل المستمر لدرجة الحرارة للمخلوط كل نصف دقيقة لفترة زمنية معينة حتى نصل إلى المرحلة التي يكون فيها الإنخفاض في درجة الحرارة متجانساً.

ملحوظة : ترتفع درجة الحرارة بسرعة أولاً ثم ببطء بعد ذلك ثم تبدأ في الإنخفاض. عندما ترتفع درجة الحرارة أعلى من درجة الحرارة للغرفة يبدأ الإشعاع من المسعر. تكون درجة الحرارة العليا المسجلة أقل منها لو لم يكن هناك إشعاع . للحصول على الإرتفاع في درجة الحرارة الحقيقي Δt نرسم العلاقة بين قراءات الترمومتر قبل وبعد الخلط وبين الزمن. يتم مد الخط المستقيم على إستقامته حتى لحظة الخلط كما هو موضح في الشكل (18).

الحسابات :

(1) على فرض أن السعة الحرارية للماء هي نفسها تقريباً مثل تلك الخاصة بمحلول كلوريد الصوديوم. لذا تكون كمية الحرارة المنطلقة Q.

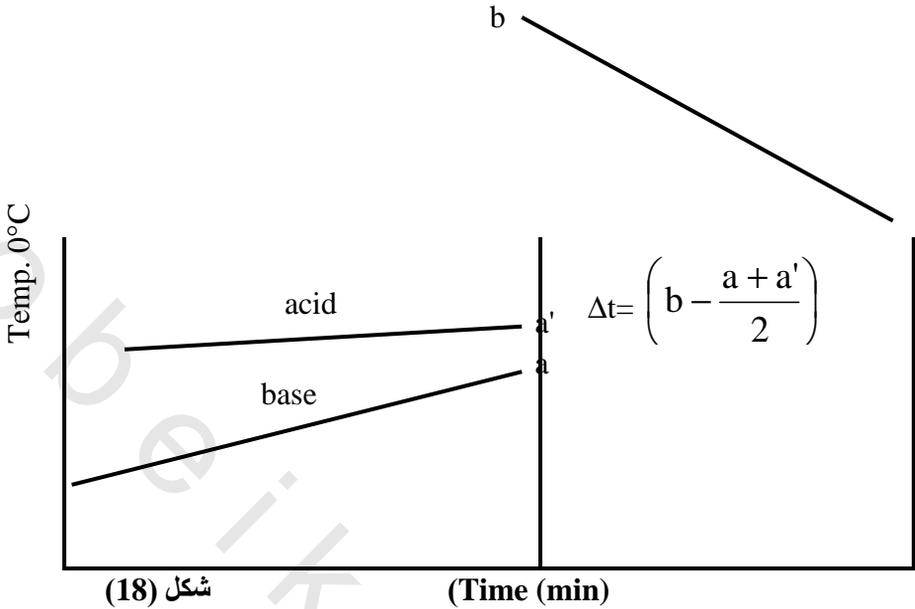
$$Q = C \cdot \Delta t \text{ cal}$$

حيث C هي السعة الحرارية للمسعر ومحتوياته كما سبق أن عينت في التجربة السابقة، Δt هي الإرتفاع في درجة الحرارة المصحح.

(2) حيث أن عيارية كل من الحمض والقاعدة هي $\frac{1}{4}$ ، كما أن $\frac{1}{4}$ litre إستخدمت من كل منهما. لذا فإن كمية الحرارة الناتجة من التفاعل بين $\frac{1}{16}$ جرام مكافئ من الحمض والقاعدة لتكوين $\frac{1}{16}$ مول من الماء. تكون كمية الحرارة لكل مول من الماء هي $Q \times 16$ سعرا أو أن الحالة العامة تكون :

$$\text{Heat of neutralisation} = \frac{Q}{N} \cdot \frac{1000}{V}$$

حيث N هي العيارية للحمض والقاعدة، V هي الحجم بالميليلتر لكل منهم.



2- حرارة الذوبان :

الاتزان بين المادة الصلبة ومحلولها المشبع يمكن تمثيله بالعلاقة التالية :



عند الاتزان يمكن استخدام K_s لتحديد ذلك الإتزان كما يلي :

$$K_s = \frac{[\text{dissolved solute}]}{[\text{solid solute}]} \propto [\text{dissolved solute}]$$

حيث إن C_s التركيز المولالى للمذاب الذائب (mol/1000 gm solvent)

إذا كانت ΔH هي التغير في المحتوى الحرارى عند ذوبان 1 مول من المذاب

في حجم كبير من محلول شبه مشبع (حرارة الذوبان) وتبعاً لفانت هوف أيزوكور

$$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

أو :

$$C_s = \frac{W_2}{W_1 - W_2} \times \frac{1000}{M}$$

Gm. mole/ 1000gm solvent

$$\frac{d \ln C_s}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

إذا كانت ΔH لا تعتمد على درجة الحرارة T لذا بالتكامل للعلاقة السابقة نصل إلى العلاقة التالية:

$$\ln C_s = 2.303 \log C_s = - \frac{\Delta H}{RT} + \text{constant}$$

$$\therefore \log C_s = - \frac{\Delta H}{2.303 RT} + \text{constant}$$

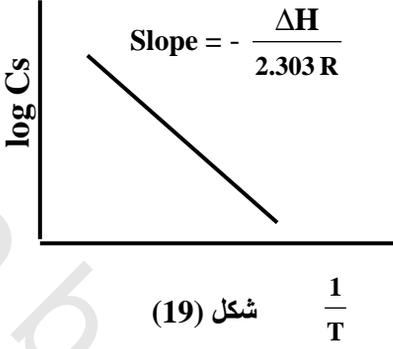
وتبعاً لذلك يرسم العلاقة بين $\log C_s$ ، $1/T$ يعطى خط مستقيم ميله يساوى $-\Delta H/2.303R$.

**التجربة : تقدير حرارة الذوبان من قياسات الذوبانية (حمض أكساليك فى الماء)
طريقة العمل :**

- (1) حضر 100 ml من محلول حمض الأكساليك القياسى (حوالى 0.1N)، 250ml من محلول برمجنات البوتاسيوم حوالى 0.1N تقريباً. عاير محلول البرمجنات مع محلول حمض الأكساليك.
- (2) فى أنبوبة إختبار كبيرة يحضر محلول مشبع من حمض الأكساليك (20gm من الحمض فى 70ml من الماء المقطر) عند حوالى 60°C ثم برد بالتدرج فى حمام مائى إلى درجة الحرارة المطلوبة. يصل الإتزان بسرعة عند إتباع هذه الطريقة أى من مذاب جزئى أكثر من الحالة البلورية.
- (3) نخفض درجة حرارة الحمام المائى ببطء من درجة 60°C إلى درجة 40°C. ثم إضبط الترموستات عند 40°C. بعد الوصول إلى الإتزان (حوالى 20 دقيقة) أنقل بواسطة ماصة 10ml من السائل الرائق الموجود أعلى المحلول إلى زجاجة ساعة سبق وزنها (W_1) (يقفل فتحة الماصة بقطعة من الصوف أو القطن لمنع سحب أى من البلورات الدقيقة من المحلول).
- أوزن المحلول ثم إنقله كميأ إلى 100 ml قارورة عيارية ثم أكمل بالماء المقطر حتى العلامة.

(4) عاير 10 ml من المحلول ضد محلول برمجنات البوتاسيوم القياسى.

(5) كرر الخطوات السابقة عند درجات الحرارة 0°C ، 10°C ، 20°C ، 30°C .



الحسابات :

(1) أحسب الذوبانية المولالية Cs عند

كل درجة حرارة.

(2) إرسم العلاقة بين $\log Cs$ ، $1/T$.

(3) من ميل المنحنى إحسب ΔH .

❖❖❖ ❖❖❖ ❖❖❖