

٢. التجارب

أسلوب العمل Work Pattern

يمكن إجراء نفس التجارب الكيميائية بأساليب مختلفة . ولا يقصد بأسلوب العمل هنا طريقة إجراء التجربة في المختبر بل النظام العام المطلوب اتباعه بغية :

«التمكن أولاً من معرفة هدف التجربة ، ومن ثم تطبيق طريقة إجرائها في المختبر وإدراك ماهية القيم العددية التي تم الحصول عليها إما كمعطيات وثوابت أو نتيجة للقياسات التي أجريت عملياً ، ثم التمكن من استخدام هذه القيم العددية لإجراء الحسابات الضرورية التي من شأنها أن تقود إلى تحقيق هدف التجربة ، وامتلاك القدرة على معرفة مصادر الخطأ المحتملة في عمل التجربة التي قد تكون ناتجة من سوء نوعية الأدوات أو الأجهزة أو المواد المستخدمة أو من تجاوزات معينة (كأن يفترض لمحلل معين أن كثافته تساوي كثافة الماء علماً بأنها قد تكون غير ذلك) ، ونحو ذلك من مصادر الأخطاء . فلمعرفة مصادر الأخطاء أهمية خاصة ، إذ إنها من أهم المفسرات لطبيعة النتائج النهائية للتجربة . وأخيراً تمكن الطالب من إعداد تقرير عن التجربة مكتوب بطريقة توضح ما سبق ذكره من نقاط» .

إن حجر الأساس في تحقيق تلك الأهداف هو الطالب نفسه فهو المسئول الأول والأخير عن إجراء التجربة من معرفته لهدف أي تجربة وطريقة إجرائها وعملياتها الحسابية وإعداد تقريرها . أما الأستاذ المشرف فلن يتجاوز دوره عملية الإشراف والتوجيه ولن يؤدي دور الطالب في تحديد هدف التجربة أو في معرفة الطريقة أو الحسابات . . . إلخ .

التجربة الأولى

النسبة بين السعة الحرارية للغاز

عند ضغط ثابت والسعة الحرارية له عند حجم ثابت

تسمى كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كمية معينة من المادة بمقدار درجة حرارية واحدة بوحدة التدرج المئوي أو الكالفن بالسعة الحرارية للمادة (C).

ولأن وحدة قياس كمية المادة هي المول فإن هذه الكمية من الحرارة لمول واحد من المادة تسمى بالسعة الحرارية المولية (\bar{C})، أما كميتها لجرام واحد من المادة فتسمى بالسعة الحرارية الجرامية وهي نفسها ما يعرف بالحرارة النوعية للمادة (P). وتختلف هذه الكمية من الحرارة باختلاف درجة الحرارة، حيث يتطلب رفع درجة الحرارة من (0°C) إلى (1°C) مثلاً مقداراً مختلفاً من الحرارة عن ذلك اللازم لرفع درجة الحرارة من (99°C) إلى (100°C) مثلاً وذلك لنفس الكمية من نفس المادة. غير أن ما هو جدير بالملاحظة هنا أن هذا الاختلاف في السعة الحرارية هو اختلاف يسير جداً حينما تكون المادة بحالتها الصلبة أو السائلة بحيث يمكن إهماله، ومن ناحية ثانية فإن هذه الكمية من الحرارة ستختلف اختلافاً ملحوظاً لا يمكن إهماله لنفس الكمية من نفس المادة باختلاف الحالة الفيزيائية للمادة فعلى سبيل المثال يتطلب رفع درجة الحرارة عند الضغط القياسي لنفس الكمية من الماء من (98°C) إلى (99°C) مقداراً يختلف اختلافاً لا يمكن إهماله عن ذلك اللازم لرفع درجة الحرارة عند نفس الظروف ولنفس الكمية من الماء من (101°C) إلى (102°C) وذلك لأن الماء في الحالة الأولى يكون سائلاً وفي الحالة الأخرى يكون غازاً والكمية الحرارية المطلوبة للحالتين ستكون مختلفة جداً على الرغم من تقارب درجات الحرارة.

أما بالنسبة للغازات فإنه وحسب النظرية الحركية للغازات تزداد درجة حرارة الغاز بمجرد زيادة الطاقة الحركية لجسيمات الغاز وتنخفض بانخفاضها ولقد أمكن التوصل إلى العلاقة الرياضية التالية التي تربط بين درجة الحرارة المطلقة للغاز (T) وطاقة الحركة :

$$KE = \frac{3}{2} RT \quad (1)$$

حيث (KE) هي الطاقة الحركية لمول واحد من الغاز. وهذا يعني أن رفع درجة حرارة مول واحد من الغاز من (T) إلى (T + 1) يتطلب أن تزداد طاقة الحركة من (KE) إلى (KE') حيث :

$$KE' = \frac{3}{2} R (T+1)$$

$$\therefore KE' = \frac{3}{2} RT + \frac{3}{2} R \quad (2)$$

وهذه الزيادة في الطاقة الحركية تحسب كما يلي :

$$\Delta KE = KE' - KE$$

$$\Delta KE = \frac{3}{2} RT + \frac{3}{2} R - \frac{3}{2} RT$$

$$\therefore \Delta KE = \frac{3}{2} R \quad (3)$$

وبالتعويض عن (R) بقيمتها المعروفة (8.314 J.K⁻¹. mol⁻¹) فإن :

$$\Delta KE = 12.471 \text{ J.K}^{-1} . \text{mol}^{-1}$$

أي أن رفع درجة حرارة مول واحد من الغاز بمقدار درجة كالفن واحدة يستدعي أن تزداد طاقة حركته بمقدار (12.471 J). ويمكن تحقيق هذه الزيادة لغرض رفع درجة الحرارة - بجعل الغاز يمتص كمية معينة من الطاقة الحرارية . ولكن لا بد هنا من ملاحظة المشكلة التالية :

«إذا امتص مول واحد من الغاز طاقة حرارية قدرها (12.471 J) فإن درجة حرارته لن ترتفع بمقدار درجة كالفن واحدة إلا إذا تحولت كل هذه الطاقة

الحرارية إلى طاقة حركية» .

وتعد هذه مشكلة لأنه ليس بالضرورة أن تتحول كامل الطاقة الحرارية إلى طاقة حركية، وفي الواقع توجد الحالتان التاليتان :

(أ) عند ثبوت الحجم :

لن يؤدي امتصاص الطاقة الحرارية إلى حدوث تمدد، وبالتالي لن يستهلك أي جزء منها لإنجاز شغل، وعندئذ ستتحول كل الطاقة الحرارية إلى طاقة حركية، ولذلك فإن كمية الحرارة الممتصة عند ثبوت الحجم والمؤدية إلى رفع درجة حرارة مول واحد من الغاز درجة كالفن واحدة والتي تسمى بالسعة الحرارية المولية عند ثبوت الحجم (\bar{C}_v) ستعطى بالمعادلة التالية :

$$\bar{C}_v = \frac{3}{2} R = 12.471 \text{ J.K}^{-1} . \text{mol}^{-1}$$

(ب) عند ثبوت الضغط :

سيؤدي امتصاص الطاقة الحرارية إلى حدوث تمدد وبالتالي سيستهلك جزء منها لإنجاز شغل، وعندئذ لن تتحول كل الطاقة الحرارية إلى طاقة حركية، ولذلك فإن كمية الحرارة الممتصة عند ثبوت الضغط والمؤدية إلى رفع درجة حرارة مول واحد من الغاز درجة كالفن واحدة والتي تسمى بالسعة الحرارية المولية عند ثبوت الضغط (\bar{C}_p) ستعطى بالمعادلة التالية :

$$\bar{C}_p = \frac{3}{2} R + W$$

$$\bar{C}_p = \bar{C}_v + W$$

$$\bar{C}_p = \bar{C}_v + P \Delta V$$

حيث (P) هو الضغط الخارجي و(ΔV) هو الزيادة في حجم الغاز. وبالتعويض عن ($P \Delta V$) بما يساويها حسب القانون العام للغازات فإن :

$$\bar{C}_p = \bar{C}_v + R \Delta T$$

حيث اختلفت كمية الغاز (n) من المعادلة لأن الكمية تساوي مول واحد،
وحيث إن :

$$\Delta T = 1$$

فإن :

$$\bar{C}_p = \bar{C}_v + R$$

وبالتعويض عن (\bar{C}_v) و (R) بقيمتيهما فإن :

$$\bar{C}_p = 20.785 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ومما سبق يمكن ملاحظة أن الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من الغاز بمقدار درجة كالفن واحدة تختلف كميتها حسب نوع العملية، (هل هي عند حجم ثابت أو عند ضغط ثابت؟) وأنها ستكون أكبر عند ثبوت الضغط منها عند ثبوت الحجم بمقدار ثابت يساوي لكل مول مقدارا قيمته (R) بحيث :

$$\bar{C}_p - \bar{C}_v = R = 8.314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

كما أن النسبة بين السعتين الحراريتين للغاز عند ثبوت الضغط وعند ثبوت الحجم تساوي هي الأخرى مقدارا ثابتا يرمز له بالرمز (γ) حيث :

$$\frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v} = (\gamma) = 1.667$$

وأخيرا فإنه لا بد من الإشارة إلى أنه افترض في العلاقات السابقة أن يكون الغاز مثاليا.

تهدف هذه التجربة إلى قياس قيم (γ) عمليا، ولتحقيق المطلوب تمكن كل من كلمنت وديزورمي (Clement and Desormes) من الاستفادة من الحقيقة التالية :

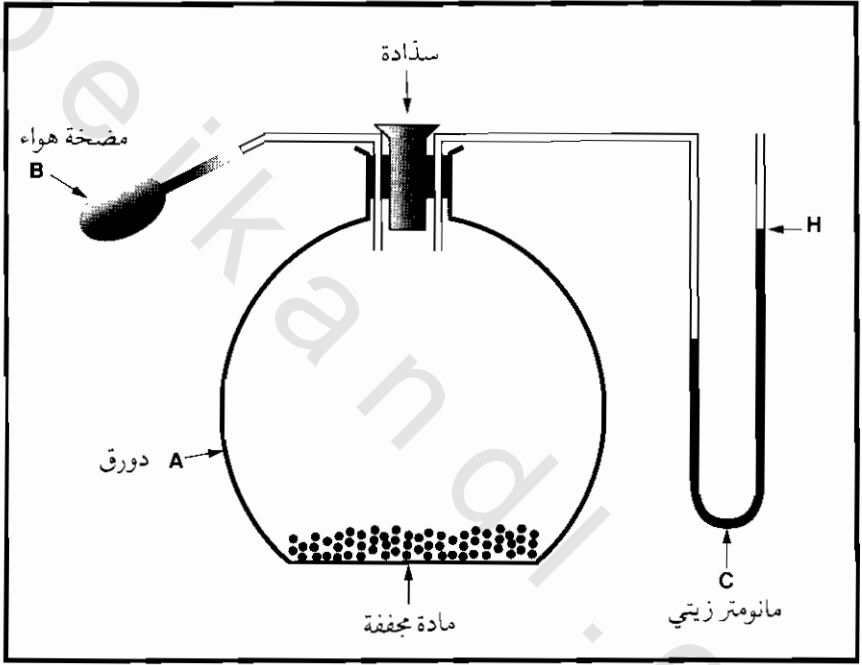
$$P \propto T^{\gamma/(\gamma-1)} \text{ 'adiabatic'} \quad (4)$$

والتي تعني أنه في أية عملية مكظومة تعتمد العلاقة بين ضغط الغاز

ودرجة حرارته على النسبة بين السعتين الحراريتين له عند ثبوت الضغط وعند ثبوت الحجم (γ) بالصورة التي تحددها المعادلة (4). ومن هذه المعادلة فإن:

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\gamma/(\gamma-1)} \quad (5)$$

وهذا ما جعلها يصمان تجربة بسيطة يمكن بواسطتها استخدام المعادلة (5) لإيجاد قيمة (γ). وتجري هذه التجربة كما في الرسم التخطيطي التالي:



جهاز كلمنت وديزورمي

باستخدام إناء (A) يملأ بالغاز بواسطة مضخة هوائية بسيطة (B) إلى أن يصبح الضغط داخل الإناء (P_1) أعلى منه خارج الإناء (P) بمقدار ضئيل، ويمكن تحديد هذا الفرق بواسطة المانومتر الزيتي (C) الموصول بالإناء. فإذا فتح النظام للمحيط الجوي ثم أغلق بسرعة يحدث انخفاض في الضغط (تمدد) سريع جدا وتنخفض إثر ذلك درجة حرارة النظام من (T_1) إلى (T_2) وهذا عبارة عن تمدد مكظوم بحيث إن:

$$\frac{P_1}{P} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\gamma/(\gamma-1)} \quad (6)$$

ولكن يعقب ذلك استعادة النظام لدرجة حرارته السابقة (T_1) ليرتفع ضغطه تبعاً لذلك ويصبح عند قيمة نهائية أخرى (P_2) وعندئذ فإن هذا تمدد غير مكظوم، أي أن:

$$\frac{P_2}{P} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right) \quad (7)$$

وبالتعويض عن $\left(\frac{T_1}{T_2}\right)$ في المعادلة (6) بما يساويها في المعادلة (7) فإن:

$$\frac{P_1}{P} = \left(\frac{P_2}{P}\right)^{\gamma/(\gamma-1)} \quad (8)$$

وبأخذ اللوغاريتم الطبيعي لطرفي المعادلة الأخيرة يمكن التوصل إلى ما يلي:

$$\ln \frac{P_1}{P} = \frac{\gamma}{(\gamma-1)} \ln \frac{P_2}{P}$$

$$(\gamma-1) \ln \left(\frac{P_1}{P}\right) = \gamma \ln \frac{P_2}{P}$$

$$(\gamma-1) (\ln P_1 - \ln P) = \gamma (\ln P_2 - \ln P)$$

$$\gamma \ln P_1 - \ln P_1 - \gamma \ln P + \ln P = \gamma \ln P_2 - \gamma \ln P$$

$$\gamma \ln P_1 - \ln P_1 + \ln P = \gamma \ln P_2$$

$$\gamma \ln P_1 - \gamma \ln P_2 = \ln P_1 - \ln P$$

$$\gamma (\ln P_1 - \ln P_2) = \ln P_1 - \ln P$$

$$\gamma = (\ln P_1 - \ln P) / (\ln P_1 - \ln P_2) \quad (9)$$

ومن الناحية الرياضية متى كانت الزيادة في الضغط منخفضة فإنه يمكن

أن تصبح المعادلة (9) كما يلي:

$$\gamma = \frac{P_1 - P}{P_1 - P_2} \quad (10)$$

وكما يتضح من الشكل التخطيطي لجهاز كلمنت وديزورمي فإنه بعد إدخال الهواء وقبل فتح النظام للمحيط الخارجي سيمثل الفرق في ارتفاع الزيت في الذراعين الفرق بين ضغطي الغاز داخل الإناء وخارجه ، أي أن :

$$P_1 - P = h_1 \quad (11)$$

وبعد فتح النظام وغلقه ثم استعادته لدرجة حرارته السابقة سيمثل الفرق في ارتفاع الزيت في الذراعين (h_2) الفرق بين ضغطي الغاز داخل الإناء وخارجه ، أي أن :

$$P_2 - P = h_2 \quad (12)$$

ومن المعادلتين (11) و (12) فإن :

$$P = P_1 - h_1$$

$$P = P_2 - h_2$$

$$P_1 - h_1 = P_2 - h_2$$

$$P_1 - P_2 = h_1 - h_2 \quad (13)$$

ومن المعادلتين (10) و (11) و (13) فإن :

$$\gamma = \frac{h_1}{h_1 - h_2} \quad (14)$$

الأدوات والمواد المستخدمة :

جهاز كلمنت وديزورمي - مادة مجففة - ثرمومتر.

طريقة العمل :

- ١ - ضع كمية من المادة المجففة داخل الإناء لامتصاص بخار الماء .
- ٢ - ضخ كمية من الهواء إلى الدورق حتى يصبح الفرق في ارتفاع الزيت في طرفي المانوميتر بين (17 cm) و (20 cm) .

٣ - حينما يستقر مستوى الزيت في الطرفين ، سجل الفرق بينهما (h_1)
بوحدة (cm) .

٤ - انزع سدادة الدورق ساعحا للهواء بالتمدد ضد المحيط الخارجي ، ثم
أعدھا بسرعة . (لا تنتظر لإعادتها أن يتساوى ارتفاع الزيت في الطرفين ،
وذلك لأنه لزوج إلى حد لا يجارى عنده سرعة التغير الحادث في الضغط) .

٥ - حينما يستقر مستوى الزيت في الطرفين ، سجل الفرق بينهما (h_2)
بوحدة (cm) .

٦ - يستحسن إعادة التجربة مرة أخرى عند ضغط ابتدائي آخر للتأكد من
صحة النتائج .

المطلوب :

احسب النسبة بين السعة الحرارية للغاز عند ضغط ثابت (C_p) والسعة
الحرارية للغاز عند حجم ثابت (C_v) .

تقرير التجربة

رقم الطالب :

اسم الطالب :

الشعبة :

المقرر :

التاريخ :

الفصل الدراسي :

اسم التجربة :

هدف (أهداف) التجربة :

النتائج التجريبية

المتوسط	النتيجة الثانية	النتيجة الأولى	
			h_1 (cm)
			h_2 (cm)

الحسابات :

احسب النسبة بين السعة الحرارية للهواء عند ضغط ثابت والسعة الحرارية له عند حجم ثابت .

أجب عن الأسئلة التالية :
١- أيهما أكبر قيمة (C_p) أم (C_v) وعلل ؟

٢- وضح الأساس الذي اعتمدت عليه طريقة كلمنت وديزورمي لإيجاد قيمة (γ) .

٣- ما نسبة الخطأ في تجربتك ؟ وما مصادر الخطأ المحتملة ؟

التغيرات الحرارية

مقدمة نظرية

لكل من التجارب

الثانية والثالثة والرابعة والخامسة

ملاحظة : تعد قراءة واستيعاب هذه المقدمة ضرورية قبل إجراء
أية تجربة من تلك التجارب .

التغيرات الحرارية

(ΔH) و (ΔU)

يفيد القانون الأول للثيرموديناميك أن التغيرات التي تحدث عند ثبوت درجة الحرارة ستكون مصحوبة بامتصاص (أو بطرد) مقدار معين من الطاقة الحرارية، وأن هذا المقدار سيؤدي إلى زيادة (أو انخفاض) إما الطاقة الداخلية للنظام (U) أو المحتوى الحراري (الأنثالي) له (H) وذلك حسب نوع التغير، هل هو حادث عند حجم أو عند ضغط ثابت؟

ولمعرفة مقدار (ΔU) أو (ΔH) أهمية بالغة، ولذلك تعددت وتطورت وسائل وطرق قياسها للتغيرات المختلفة. ولكن قبل الدخول في هذا الأمر لا بد من الإشارة إلى بعض المصطلحات. فمثلا التفاعل يقصد به عادة التغيرات الكيميائية، أما حرارة التفاعل فيفترض أن يقصد بها حرارة التغير الكيميائي فقط، ولكن جرت العادة على وصف حرارة أي تغير حتى ولو لم يكن كيميائياً على أنها (حرارة تفاعل). ومن ناحية أخرى فإن لأي تغير كيميائي أو فيزيائي - اسماً خاصاً به مثل التغيرات التالية:

«التعادل، التكوين، الانصهار، الانتقال، الذوبان»، ولهذا تسمى

التغيرات الحرارية لمثل هذه التغيرات كما يلي:

«حرارة التعادل، حرارة التكوين، حرارة الانصهار. . . إلخ» وأخيراً فإن

حرارة التغير ستكون إما (ΔU) وهي التي تسمى التغير في الطاقة الداخلية أو (ΔH) وهي التي تسمى إما التغير في المحتوى الحراري أو التغير في الأنثالي أو اختصاراً انثالبي التغير.

وكما سبق ذكره، فإن طرق قياس هذه التغيرات الحرارية متعددة، ولكن تعد الطريقة الكالوريمترية أو المسعرية أشهر هذه الطرق. إضافة إلى ذلك فإنه يمكن قياسها بالاستفادة من العلاقة الرياضية التي تربط بين ثابت التوازن ودرجة الحرارة. حيث تقاس قيمة ثابت التوازن عند درجات حرارة

مختلفة ويؤدي ذلك إلى معرفة قيمة التغير الحراري المصاحب للتغير الذي يطرأ على خاصية النظام .

(١) الطريقة الكالوريمترية *

يمكن قياس حرارة التفاعل (ΔU) أو (ΔH) بالطريقة الكالوريمترية (المسعرية) ، وذلك بإجراء التفاعل بطريقة مكظومة (adiabatic) لا يحدث فيها تبادل حراري بين النظام والمحيط ، أي أن :

$$q = 0$$

ولذلك فإن حدوث التغير (التفاعل) سيؤدي إما إلى طرد حرارة تبقى في النظام فتؤدي إلى ارتفاع درجة حرارته ، أو إلى امتصاص حرارة من مكونات النظام فتؤدي إلى خفض درجة حرارته . فإذا كان من الممكن قياس هذا التغير في درجة الحرارة (ΔT) وإذا كانت الحرارة النوعية (p) للنظام معروفة فإن الطاقة الحرارية الناتجة (q) يمكن حسابها من المعادلة :

$$q = C \Delta T$$

حيث (C) السعة الحرارية وتساوي :

$$C = p \cdot m$$

حيث (m) كتلة النظام ، ومنه فإن :

$$q = p \cdot m \cdot \Delta T$$

إنه من الضروري الانتباه إلى الملاحظات التالية :

(أ) قد يكون النظام مكوناً من عدة أجزاء مثلاً : الإناء الزجاجي أو المعدني الذي يحوي المواد والمحرك إن وجد وخليط (محلول) التفاعل . . . إلخ . وإذا كان الأمر كذلك فإن (C) في المعادلة السابقة يقصد بها مجموع السعات الحرارية لهذه المكونات أي أن :

$$C = C_1 + C_2 + \dots$$

* الطريقة الثانية سترد صفحة ٦٥ .

فإذا افترضنا أن مكونات النظام اثنتان فقط فإن :

$$q = (C_1 + C_2) \Delta T$$

$$q = C_1 \Delta T + C_2 \Delta T$$

$$q = P_1 m_1 \Delta T + P_2 m_2 \Delta T$$

ب) أن كمية الحرارة المحسوبة (q) ستكون قيمتها موجبة إذا حدث ارتفاع في درجة حرارة النظام، والعكس صحيح، وذلك لأن :

$$q = C(T_2 - T_1)$$

ج) أن كمية الطاقة الحرارية الناتجة من التفاعل أو الممتصة بفعل حدوثه هي إما (ΔH) وذلك إذا كانت العملية المكظومة قد أجريت في إناء مفتوح أي عند ثبوت الضغط أو أنها (ΔU) وذلك إذا كانت العملية المكظومة قد أجريت في إناء مغلق أي عند ثبوت الحجم .

د) حينها تكون قيمة (q) المحسوبة هي كمية الحرارة المكتسبة من قبل النظام وإشارتها عندئذ موجبة فإن قيمة (ΔH) أو (ΔU) ستكون هي نفس القيمة لكن بعكس الإشارة، وكذلك الأمر فإن قيمة (ΔH) أو (ΔU) ستكون هي نفس قيمة (q) ولكن بعكس الإشارة حينها تكون (q) سالبة أي حينها تكون (q) هي كمية الحرارة المأخوذة من النظام .
وهكذا فإن :

$$\Delta H = - q_p$$

$$\Delta U = - q_v$$

هـ) سواء أجريت العملية عند ثبوت الضغط وبالتالي أمكن حساب (ΔH) أو عند ثبوت الحجم وبالتالي أمكن حساب (ΔU) فإن المعادلة التالية :

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

تمكن من معرفة أحدهما بدلالة الآخر.

فيما يلي عدد من التجارب يتم بها قياس (ΔH) و (ΔU) مسعريًا، أي بالطريقة الكالوريمترية .

(أ) الطريقة الكالوريمترية عند ثبوت الحجم (*):

حينما تكون مواد النظام أو أحدها قبل أو بعد حدوث التغير في الحالة الغازية، فإن التغير لا يمكن إجراؤه في إناء مفتوح للمحيط الخارجي، بل في إناء مغلق، الأمر الذي يعني أن التغير يحدث عند حجم ثابت وعندئذ فإن كمية الحرارة المطرودة (أو الممتصة) ستكون عبارة عن التغير في الطاقة الداخلية (ΔU) .

ومن بين هذه التغيرات تفاعلات الاحتراق .

(*): الطريقة الكالوريمترية عند ثبوت الضغط سترد صفحة ٤٩ .