

التجربة الثانية

حرارة الاحتراق وحرارة التكوين

يؤدي حرق المركبات العضوية إلى انطلاق مقدار معين من الطاقة الحرارية بفعل تفكيك الروابط بين ذرات المادة العضوية وتكوين الروابط بين ذرات المواد الناتجة (ثاني أكسيد الكربون والماء).

ويمكن قياس هذه الطاقة الحرارية بالطريقة الكالوريمترية عند ثبوت الحجم . ويتم ذلك باستخدام أي جهاز من الأجهزة التي تعرف بالمسعرات القنبلية أو الانفجارية (Bomb Calorimeter).

وتعتمد فكرة هذه الأجهزة على وضع كمية معلومة من المادة المراد حرقها في إناء صغير يكون على اتصال بالمشعل الكهربائي بواسطة فتيل اشتعال ، وهذا الإناء والمشعل والفتيل موجودون داخل أسطوانة فولاذية مغلقة يضح بداخلها غاز الأوكسجين بكمية زائدة ومحددة . وقبل حرق المادة يتم تحديد درجة الحرارة . ثم تحرق المادة وتحدد درجة الحرارة بعد ذلك .

إن أهم ما يجب معرفته هو طريقة تحديد الزيادة في درجة الحرارة . وفي الواقع تختلف طريقة ذلك حسب نوع المسعر القنبلي وتصميمه .

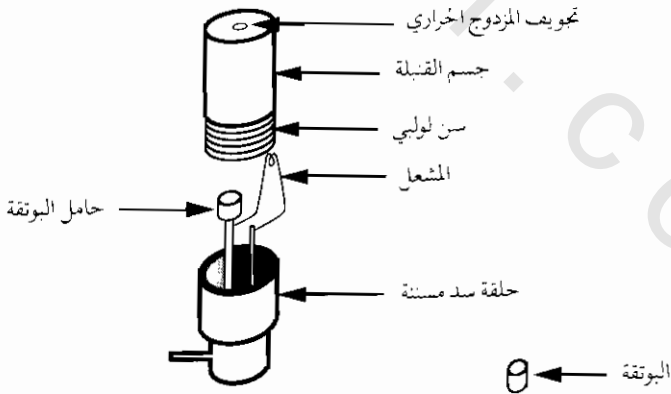
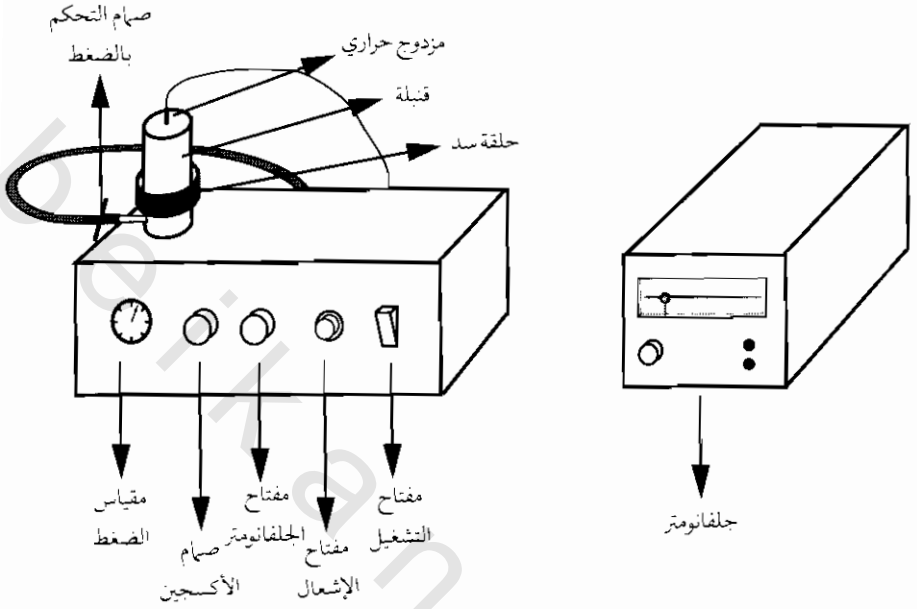
ومن بين الأجهزة الكثيرة يمكن استخدام المسعر القنبلي الباليستي (Balistic

Bomb Calorimeter) من صنع جالن كامب (Gallen Kamp) موديل (CBB - 330)

حيث يتم في هذا الجهاز امتصاص طاقة الحرارة الناتجة من الاحتراق من قبل الجدران السمكية للأسطوانة الفولاذية غير أنه يوجد في هذه الأسطوانة تجويف عميق (وليس ثقباً) معمول لهدف تحسس (قياس) الارتفاع في درجة الحرارة داخل الأسطوانة بشكل أسرع من وصول الطاقة الحرارية إلى السطح الخارجي للأسطوانة ، وبمعنى آخر فإنه يمكن قياس الارتفاع في درجة الحرارة قبل حدوث تسرب في طاقة الحرارة نحو المحيط الخارجي . ويتم هذا القياس

DIAGRAM for BOMB CALORIMETER

مخطط المسعر القنبي



بوساطة مزدوج حراري (Thermocouple) موصول بجلفانومتر، وبما أن الجلفانومتر يعطي قراءات مختلفة حسب درجة الحرارة فإنه يتم إدخال المزدوج الحراري في الثقب قبل الإشعال وتجعل قراءة الجلفانومتر على الصفر، وسيؤدي ارتفاع درجة الحرارة بعد الإشعال، إلى حرف مؤشر الجلفانومتر عن الصفر بمقدار معين ومحدد حسب الزيادة في درجة الحرارة. ولذلك يؤخذ مقدار الانحراف (Deflection) في الجلفانومتر على أنه معبر عن مقدار الزيادة في درجة الحرارة. وبمعرفة السعة الحرارية للمسعر (C_{cal}) فإنه يمكن حساب كمية الحرارة التي أدت إلى الارتفاع المقاس في درجة الحرارة.

وهنا لا بد من التوقف أمام السعة الحرارية للمسعر (C_{cal}) حيث يجب قياسها، وذلك بحرق مادة مثل حمض البنزين معروف مقدار ($q_{b.a.}$) أي مقدار الطاقة الحرارية الذي ينطلق عند حرق كتلة معلومة منها، ومن ثم قياس (ΔT) أي مقدار الارتفاع في درجة الحرارة، ومن ثم تطبيق العلاقة التي تحدد أن السعة الحرارية هي حاصل قسمة الطاقة الحرارية الناتجة على مقدار الارتفاع في درجة الحرارة.

إلا أنه من الضروري إدراك أن الارتفاع في درجة الحرارة لم يكن نتيجة الحرارة الناتجة من احتراق حمض البنزين ($q_{b.a.}$) فحسب بل والحرارة الناتجة من احتراق فتيل الاشتعال ($q_{c.c.}$) أيضاً، ولهذا السبب فلا بد من معرفة قيمة ($q_{c.c.}$) هي الأخرى، وذلك بقياس مقدار الارتفاع في درجة الحرارة نتيجة احتراق الفتيل نفسه، وبمعرفة مقدار السعة الحرارية للفتيل. وبعد هذا فإن مجمل الحرارة الناتجة (q) هو:

$$q = q_{b.a.} + q_{c.c.}$$

أما السعة الحرارية للمسعر فهي:

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

إلا أن الجهاز المستخدم لا يعطي قيم درجة الحرارة، وبالتالي فإنه من غير الممكن معرفة (ΔT) ، بل إنه يعطي مقدار الانحراف (D) في الجلفانوميتر بارتفاع درجة الحرارة، ولهذا فإنه يستعاض بهذه القيم لتحقيق المطلوب على النحو التالي :

يقاس أولاً مقدار الانحراف بفعل حرق كتلة محددة من فتيل الاشتعال منفرداً ($D_{c.c}$) ، ثم يقاس مقدار الانحراف بفعل حرق كتلة محددة من حمض البنزين ($m_{b.a}$) بوساطة الكتلة السابقة نفسها من فتيل الاشتعال ، ويرمز لهذا الانحراف بالرمز ($D_{b.a}$) . وبهذه الطريقة فإنه يمكن حساب مقدار الطاقة الحرارية الناتجة من حرق حمض البنزين من معرفة كلٍّ من :

– حرارة احتراق جرام واحد من حمض البنزين والتي تسمى أحياناً القيمة المسعرية ($Q_{b.a}$) وهي (6.43 kJ / g) .

– كتلة حمض البنزين ($m_{b.a}$) .
وذلك من المعادلة التالية :

$$q_{b.a} = Q_{b.a} \cdot m_{b.a} \quad (1)$$

وبما أن (ΔD) أي مقدار الفرق بين ($D_{b.a}$) و ($D_{c.c}$) :

$$\Delta D = D_{b.a} - D_{c.c} \quad (2)$$

هو مقدار تتحدد قيمته من مقدار التغير الحادث في درجة الحرارة فإن : $\frac{q_{b.a}}{\Delta D}$

عبارة عن مقدار تعبر قيمته عن مثل ما تعبر عنه قيمة السعة الحرارية للمسعر، ويسمى بالثابت المعياري للمسعر (Calorimeter Calibration Constant)

ولو رمزنا لهذا الثابت بالرمز (C_{cal}) فإن :

$$C_{cal} = \frac{q_{b.a}}{\Delta T} \quad (3)$$

وبذلك فإنه عند حرق كتلة معلومة من أي مادة أخرى (m_{un}) باستخدام الكتلة نفسها من الفتيل فإن ذلك سيؤدي إلى إحداث انحراف في الجلفانوميتر (D_{un}) وعندئذ فإن :

$$D_{un.} - D_{c.c.} = \Delta D_{un.} \quad (4)$$

حيث تعتمد قيمة المقدار ($\Delta D_{un.}$) على مقدار الارتفاع في درجة الحرارة نتيجة انطلاق (q_{un}) أي كمية الحرارة الناتجة من حرق تلك الكتلة من تلك المادة بوساطة الفتيل ولهذا فإن :

$$q_{un.} = C_{cal.} \times \Delta D_{un.} \quad (5)$$

ومن معرفة (q_{un}) يمكن حساب القيمة السعيرية (Calorific Value) للمادة المحترقة (Q_{un}) وذلك كما يلي :

$$Q_{un} = \frac{q_{un}}{m_{un}} \quad (6)$$

وإذا كانت المادة المحترقة غير مجهولة فإنه من معرفة كتلتها المولية (M_{un}) يمكن معرفة حرارة الاحتراق المولي لهذه المادة ($\Delta \bar{U}$) حيث :

$$\Delta \bar{U} = Q_{un} \times M_{un} \quad (7)$$

ومن هذه المعلومة أولاً، ومن معرفة انثالي التكوين المولي ($\Delta \bar{H}_f$) لكل من ناتج الاحتراق، وهما غاز ثاني أكسيد الكربون والماء السائل فإنه يمكن حساب انثالي التكوين المولي للمادة المحترقة ($\Delta \bar{H}_{f(un.)}$).

المواد والأدوات المستخدمة

حمض البنزين، مادة عضوية، أسطوانة أكسجين، ميزان، جهاز مسعر قبلي باليستي (CBB - 330 Gallenkamp)، جلفانومتر، مزدوج حراري. ملقط.

الجهاز وطريقة عمله الاعتيادية :

(أ) تركيب الجهاز:

يوضح المخطط أن الجهاز يتكون من :

- ١ - قنبلة : وتتكون من جسم وغطاء ، وكذلك حامل بوتقة ، ومشعل يمتدان فوق صندوق التحكم إلى داخل جسم القنبلة .
- ٢ - صندوق التحكم : ويتكون من صمامات تتحكم بضغط الأكسجين وبموازنة الجلفانومتر ، ومن مفتاح الإشعال .
- ٣ - صمام يتم من خلاله دخول وخروج الغاز إلى ومن وسط القنبلة .
- ٤ - جلفانوميتر .
- ٥ - مزدوج حراري .

(ب) طريقة عمل الجهاز الاعتيادية :

- ١ - تدخل فتيلة الاشتعال من خلال المشعل الكهربائي بحيث يكون أحد طرفيها في المشعل ، والآخر في مركز البوتقة .
- ٢ - يُركب جسم القنبلة على غطائها بإحكام .
- ٣ - يدخل المزدوج الحراري في التجويف المخصص له في جسم القنبلة .
- ٤ - يضخ الأكسجين إلى داخل القنبلة حتى يصل ضغطه إلى (25 atm) .
- ٥ - يوازن مؤشر الجلفانومتر على الصفر .
- ٦ - يضغط ضغطة واحدة غير طويلة على مفتاح الإشعال .
- ٧ - يقرأ مقدار انحراف الجلفانومتر .
- ٨ - تضخ الغازات إلى خارج القنبلة .

- ٩- ينزع المزدوج الحراري من مكانه .
١٠- يفك جسم القبلة عن غطائها .
١١- تنظف البوتقة والمشعل الكهربائي .

طريقة عمل التجربة :

(أ) قياس (D_{c.c})

تعمل طريقة العمل الاعتيادية بحيث لا يوجد في البوتقة أيّ مادة .
«ملاحظة : من الضروري معرفة طول الفتيل المستخدم لأنه هو الطول نفسه الذي يلزم استخدامه من الفتيل في المرات القادمة» .

(ب) قياس (D_{b.a})

تعمل طريقة العمل الاعتيادية على أن يوجد في البوتقة كتلة معلومة (m_{b.a}) من حمض البنزين .

«ملاحظة (١) : طول الفتيل المستخدم يجب أن يساوي طول الفتيل المستخدم في (أ)» .

«ملاحظة (٢) : انظر المكتوب في نهاية طريقة عمل التجربة لمعرفة كيفية إعداد ووضع حمض البنزين في البوتقة وكيفية غرز الطرف الآخر من الفتيل في حمض البنزين» .

(ج) قياس (D_{un})

تعمل طريقة العمل الاعتيادية على أن يوجد في البوتقة كتلة معلومة (m_{un}) من المادة الأخرى .

«نفس ملاحظتي فقرة (ب) السابقة»

ملاحظات :

— إعداد ووضع المادة في البوتقة :

لا بد من تجفيف المادة المراد حرقها قبل وضعها في البوتقة . ويتم التجفيف بواسطة عملية التفريغ حيث توضع العينة في أنبوبة موصولة بالفرغ ويجرى لها تفريغ لمدة كافية . كما يمكن إجراء التجفيف بتسخين العينة داخل فرن مع ملاحظة أن يتم ذلك عن درجة حرارة لا تسمح بحدوث تغيرات في طبيعة المادة وبعد ذلك فإنه توزن البوتقة فارغة ، ويوضع بها مقدار لا يزيد على (1g) من المادة المراد حرقها ، ثم يُدق على أطراف البوتقة بالإصبع لتجميع كل العينة أسفل البوتقة ، ثم يضغط على العينة قليلاً باستخدام أداة مناسبة وذلك لنفس الغرض (وهو التجميع) ، وأخيراً يعاد وزن البوتقة لضبط كتلة المادة الموجودة بها .

— غرز الفتيلة في العينة (المادة) :

(تعد هذه العملية مهمة جداً . لماذا؟) آخذاً بالاعتبار أن طول الفتيلة محدود أولاً، وثانياً أن الفتيلة يجب أن تكون متأكداً أنها على اتصال دائم بكل من المشعل والعينة في نفس الوقت فإن هذه العملية تعد من أهم الدلائل على دقتك العملية .

بيدك أو بملقط حاول قدر ما تستطيع أن تغرز نهاية الفتيل في مركز (وسط) العينة مع التأكد أن الطرف الآخر موجود في وسط حلقة المشعل .

تقرير التجربة

اسم الطالب : رقم الطالب :

المقرر : الشعبة :

الفصل الدراسي : التاريخ :

اسم التجربة :

هدف (أهداف) التجربة :

النتائج التجريبية

$$D_{cc} =$$

$$D_{b.a.} =$$

$$D_{un.} =$$

$$m_{b.a.} =$$

$$m_{un.} =$$

$$Q_{b.a.} = 26.43 \text{ kJ/g}$$

الحسابات :

١ - حساب الطاقة الحرارية الناتجة من احتراق الكمية المستخدمة من حمض

البنزين :

٢ - حساب الثابت المعياري للمسعر:

٣ - حساب كمية الحرارة الناتجة من احتراق الكمية المستخدمة من العينة:

٤ - حساب القيمة المسعرية أو الحرارية للعينة:

٥ - حساب حرارة الاحتراق المولي للعينة (إن أمكن):

٦ - حساب انثالي الاحتراق المولي للعينة (إن أمكن):

٧ - حساب انثالي التكوين المولي للعينة (إن أمكن):

٨ - حساب التغير في الطاقة الداخلية لتكوين العينة (إن أمكن):

(ب) الطريقة الكالوريمترية عند ثبوت الضغط:

حينما لا تكون مواد النظام أو أحدها قبل أو بعد حدوث التغير في الحالة الغازية ، فإن التغير يمكن إجراؤه في إناء مفتوح للمحيط الخارجي ، الأمر الذي يعني أن التغير يحدث عند ضغط ثابت . وعندئذ فإن كمية الحرارة المطرودة (أو الممتصة) ستكون عبارة عن التغير في الانثاليبي أي المحتوى الحراري (ΔH) .

ومن بين هذه التغيرات تفاعلات التعادل بين الأحماض والقواعد وعمليات الذوبان للمواد الصلبة في السوائل .

ويمكن قياس هذه الطاقة الحرارية بالطريقة الكالوريمترية عند ثبوت الضغط . ويتم ذلك باستخدام إناء يجري فيه التغير المطلوب بحيث يكون الإناء خلال حدوث التغير محاطاً أو مغلفاً بعازل حراري يمنع التبادل الحراري بين النظام والمحيط . أو أن يجري التفاعل داخل إناء ديور (Dewer Flask) وهو الإناء الذي يستخدم في الحافظات الحرارية للسوائل التي تسمى ثيرموس (Thermos) .

تعتمد فكرة عمل هذه التجهيزات على وضع أحد المواد - مثلاً (الحمض / أو القاعدة) في حالة تفاعلات التعادل ، أو المذيب في حالة الذوبان - في الإناء وقياس درجة حرارته ، وهي عبارة عن درجة الحرارة قبل حدوث التغير . وبعد ذلك توضع المادة الأخرى في الإناء حيث سيبدأ التغير في الحدوث ، مما يؤدي إلى تغيير درجة الحرارة ، ولذلك تحدد درجة الحرارة أيضاً بعد حدوث التغير . وبمعرفة كل من كتلة المواد المكونة للنظام والحرارة النوعية لها يمكن حساب الطاقة الحرارية الناتجة أو الممتصة من قبل النظام .

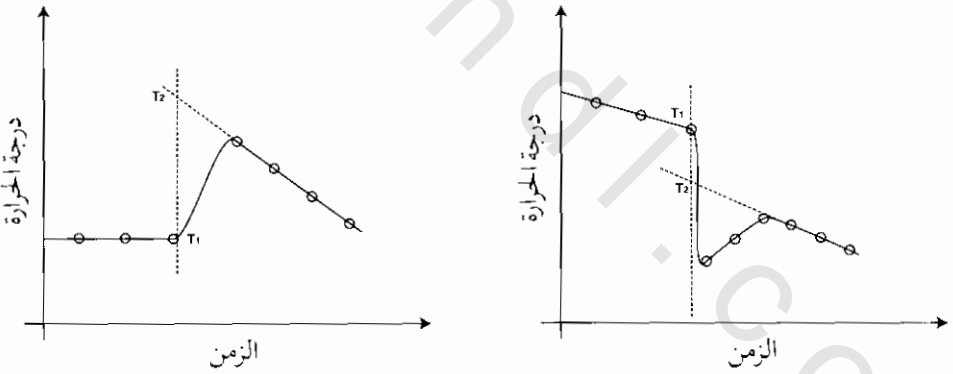
تحتاج هذه الطريقة إلى الدقة في تحديد درجة الحرارة قبل وبعد التغير وعادة ما يتم ذلك على النحو التالي :

١ - تؤخذ قياسات عديدة كل نصف دقيقة لدرجة الحرارة قبل إجراء التغير، ثم يجري التغير مباشرة بعد آخر قراءة عملت والتي هي عبارة عن درجة الحرارة الابتدائية .

٢ - تؤخذ قياسات عديدة أيضاً كل نصف دقيقة لدرجة الحرارة بعد إجراء التغير.

٣ - ترسم علاقة بيانية بين الزمن ودرجة الحرارة .

توضح الأشكال التالية بعض الأشكال البيانية التي يمكن أن تظهر بها العلاقة المذكورة .



حيث يمثل الجزء الأيسر من العلاقة درجات الحرارة قبل إجراء التغير، وتمثل (T_1) درجة الحرارة الابتدائية وهي الدرجة قبل حدوث التغير. بينما يمثل الجزء الأيمن من العلاقة درجات الحرارة بعد إجراء التغير، وفي هذا الجزء يتم تحديد درجة حرارة النظام بعد التغير (T_2) بمد الخط على استقامته ليتقاطع مع

الخط العمودي الذي يتم رسمه موازياً لمحور درجة الحرارة على أن يمر بدرجة الحرارة (T_1) المحددة مسبقاً .

أما بالنسبة للطاقة الحرارية المسؤولة عن حدوث التغير في درجة الحرارة فإنها تكتسب أو تؤخذ من مواد النظام فإذا ارتفعت درجة الحرارة فإن التغير طارد للحرارة والعكس صحيح أي أن :

$$\Delta H = - p m \Delta T$$

ويقصد بمواد النظام المواد الموجودة في الإناء وكتلتها (m) متى كان الإناء لا تتغير درجة حرارته ، أي متى كان لا يكتسب طاقة حرارية من الطاقة الناتجة عن التغير أو لا يعطي طاقة حرارية تمتص بفعل حدوث التغير. ويحدث هذا في إناء ديور. أما إذا كان الإناء يسمح بذلك فإن الطاقة الحرارية المفقودة (أو المكتسبة) من الإناء تساوي ($p_1 m_1 \Delta T$) حيث (p_1) و (m_1) الحرارة النوعية والكتلة على التوالي للإناء مضافاً إليها ($p_2 m_2 \Delta T$) حيث (p_2) و (m_2) الحرارة النوعية والكتلة على التوالي للمواد الموجودة في الإناء (*). وفي هذه الحالة فإن :

$$\Delta H = - (p_1 m_1 \Delta T + p_2 m_2 \Delta T)$$

(* الحرارة النوعية للماء تساوي ($4.8182 \text{ J/g}^\circ\text{C}$) .

الحرارة النوعية للزجاج تساوي ($0.836 \text{ J/g}^\circ\text{C}$) .