

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية



١



المادة : الكيمياء الفيزيائية ٢

المحاضرة : الثانية/ عملي /

{{{ A to Z مكتبة }}}
2025 2024

Facebook Group : A to Z مكتبة

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

٣

التجربة الثانية

حرارة التعديل Heat of neutralization

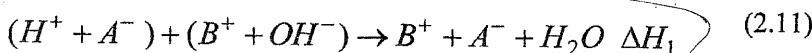
هدف التجربة: تحديد حرارة تعديل حمض قوي مع أساس قوي.

مقدمة

تنتشر عند تفاعل المحاليل المائية للحموض والأسas حرارة، تسمى حرارة التعديل والتي تعرف بأنها كمية الحرارة المنتشرة عند تعديل مكافئ غرامي واحد من حمض مع مكافئ غرامي واحد من الأساس، وذلك عندما يكون كل من محلولي الحمض والأسas ممددين.

- لقد تبين أن حرارة تعديل الحموض القوية مع الأساس القوية تعتبر ثابتة، وتساوي تقريراً 13.7 k cal

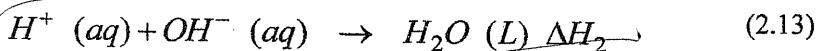
يكون تأين الحموض القوية والأسas القوية كاملاً في محاليلها المائية الممددة وفقاً لنظرية أرينوس، وبالتالي يمكن كتابة تفاعل تعديل حمض قوي HA مع أساس قوي BOH على النحو الآتي:



باختصار الأيونات المشتركة من الطرفين نحصل على:



بما أن هذه العملية تجري في جميع تفاعلات التعديل بين الحموض والأسas القوية، لذلك تكون حرارة التعديل ثابتة. نستخرج من ذلك بأنها حرارة تشكيل الماء.



لا تعتبر حرارة تعديل الحموض القوية مع الأساس الضعيفة ثابتة، وهذا ينطبق أيضاً على الحموض الضعيفة والأسas القوية أو الضعيفة. ويمكن تفسير ذلك كما يلي:

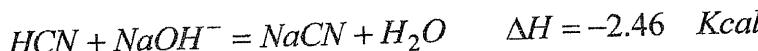
لدينا التفاعل:



وبقى الحمض HCN الضعيف غير متأين بصورة كاملة في المحاليل المائية، ونلاحظ أن حرارة التعديل أصغر من حرارة تعديل الحمض القوي مع الأساس القوي. يتم التفاعل السابق على مرحلتين:

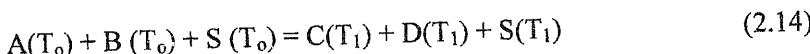


وبحسب قانون هيس يكون:



يعني هذا أنه يتم إلى جانب تفاعل تشكيل الماء، تفاعل تأين الحمض الضعيف (أو الأساس الضعيف) ويستهلك جزء من حرارة تفاعل H^+ و OH^- ، في تفاعل تأينه، لذلك يمثل الفرق بين حرارة التعديل والقيمة 13.7 Kcal - في هذه الحالات الحرارة المستهلكة في عملية تأين الحمض الضعيف.

يتم التفاعل الكيميائي في هذه التجربة وفقاً للمرحلة I الكظومة (انظر المقدمة النظرية في التجربة الأولى). فإذا رمزنا لأيونات الحمض بالرمز A، وأيونات الأساس بالرمز B، فيمكن أن نكتب استناداً إلى المرحلة الأولى التفاعل التالي:



يبين الفرق في درجة الحرارة ($T_0 - T_1$)، القياس الرئيس في هذه التجربة، إذا كانت المرحلة

(1) تحدث بصورة مثالية في مسغر كظوم فيمكن تمثيل تغير درجة الحرارة على الشكل 2-

(3a). في هذه الحالة يمكن تحديد التغير في درجة الحرارة ΔT بسهولة، لأن: $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ قبل

لحظة منزج المواد المتفاعلة وبعد تشكيل المواد المتكافئة حرارياً. إن سبب التغير في درجة الحرارة ناشئ عن التفاعل الكيميائي، ولكن لا تستطيع الافتراض بأن المرحلة كظومة بصورة مثالية، لأن التوزيع الحراري لا يعتبر كاملاً. قد يتسرّب بعض الحرارة في الحالة العامة إلى الجملة، أو تخرج

منها عند لحظة التغير في الحالة الجارية وبلغ ميزان الحرارة التوازن مع نواتج الجملة. يتمثل على الشكل (2-3b) تابعية درجة الحرارة بدالة الزمن. تحتاج في هذه الحالة إلى التحليل

المفصل من أجل استنتاج المقدار ΔT من نقاط المعطيات التجريبية.

يبين التحليل المفصل للمفعول الحراري وفقاً لقانون نيوتن (حيث $dq/dT = -k(T - T_s)$) حيث درجة حرارة المحيط و k ثابت المعدل الحراري المتعلق بالقدرة الحرارية للمادة العازلة في المسرع) أن:

$$\Delta T = (T_1 - T_0) = (T_f - T_i) - \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_i (t_f - t_i) - \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_f (t_f - t_i) \quad (2-15)$$

حيث يتم اختيار t_f بحيث تصبح المنطقتين المظللتين كما هو واضح من الشكل (2-3b) متساوين بالمساحة. وأخيراً يسمح التغير في درجة الحرارة قبل التفاعل وبعد التفاعل بتقدير $\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_f$ و $\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_i$ ، ومن ثم نرسم المخطط الشبيه بالشكل (2-3b). اختيار النقطة (T_f, t_f) ، ونحدد القيمة المطلوبة t_f ، ومن ثم نحسب ΔT من العلاقة (2.11). أما إذا كان المسرع مثاليًا فيجب تحديد ΔT وفقاً للشكل (2-3a). بفرض أن المسرع مثالي، عندئذ يمكن تحديد تغير الإنزيمية للتفاعل الحاصل في المسرع وفقاً للمرحلة (I)، أو العلاقة (2.10)، كما يلي: إذا علمنا السعة الحرارية للمسرع وذلك من التجربة الأولى وباستخدام العلاقة (2.5)، وقانون انفراط الطاقة نجد:

$$\Delta H = \Delta H_s + \Delta H_A + \Delta H_B \quad (2.16)$$

$$\Delta H = (C_s + m_A C_A + m_B C_B) (T_1 - T_0)$$

حيث C_s السعة الحرارية للمسرع، C_A, C_B السعة الحرارية للمادتين A, B ، m_A, m_B كتلة المادتين A, B ، فإذا افترضنا من أجل المحاليل الممدة بأن السعة الحرارية النوعية C_B, C_A تساوي السعة الحرارية النوعية للماء و المساوية للواحد، فتصبح العلاقة (2.12) على الشكل الآتي:

$$\Delta H = (C_s + m_A + m_B) \Delta T \quad (2.17)$$

ويتحدد الفرق $T_1 - T_0 = \Delta T$ وفقاً للشكل (2-3a).

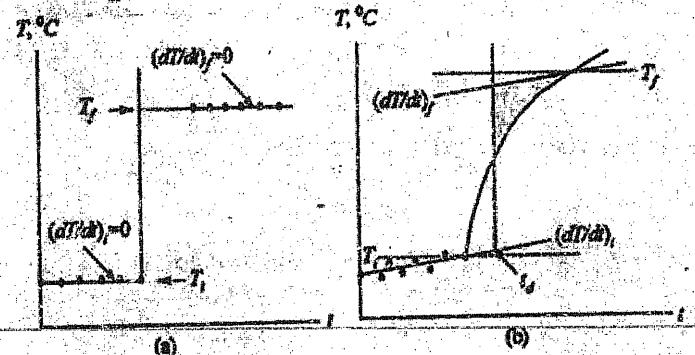
ولكن حسب تعريف حرارة التعديل يجب أن نهتم بالكميات المولية n و ΔH المطلوبة لها من المواد المتفاعلة، فإذا كان عدد مولات المادة المتفاعلة يساوي n ، فيمكن حساب هذه الكميات من العلاقة الآتية:

$$\Delta H \square = \frac{\Delta H}{n} ; P = \text{const} \quad (2.18)$$

$$\Delta E \square = \frac{\Delta E}{n} ; V = \text{const} \quad (2.19)$$

الأدوات والمواد اللازمة:

- مسعر مؤلف من وعاء أو بيسير سعته 500 cm^3
- خلاط، ميزان حرارة مدرج عدد 2/،
- ميقاتية، وميزان حرارة بيكمان،
- بالون معايرة سعة 250 cm^3 عدد 4/،
- ماصة سعة 50 cm^3 عدد 2/،
- حمام مائي مع منظم درجة حرارة، وحبات ماءات الصوديوم،
- حمض كلور الماء المركز، وحمض الحماص أو الأوكزاليك النقي (صلب)،
- فينول فتالين.



الشكل (٣-٢): تحديد التغير الكظوم في درجة الحرارة من القياسات التجريبية لـ $T(t)$ باستخدام:

(a) - مسعر مثالي في حالة عدم وجود تسرب حراري،

(b) - غير مثالي في حالة تسرب حراري صغير وكذلك طاقة تحرير الخلط صغيرة.

طريقة العمل:

- 1- ضع 100 cm^3 من محلول ماءات الصوديوم تركيزه 0.5 N في حجرة المسعر، و 100 cm^3 من محلول حمض كلور الماء تركيزه 0.5 N في ببشر.
- 2- امزج المحلولين في المسعر وسجل درجة الحرارة كل 30 ثانية حتى ثباتها. يمكن إجراء التجربة على مراحل كما في التجربة الأولى ولكن دون تسخين، حيث إن التغير في درجة الحرارة ينبع عن التفاعل الكيميائي، وذلك على الشكل التالي:
3- سجل درجة حرارة الجملة (قبل مزج المحلولين، كل 30 ثانية لمدة خمس دقائق).
- 4- سجل درجة الحرارة للمزيج بعد المزج مباشرة كل 30 ثانية لمدة خمس دقائق. مع ملاحظة أن معدل التغير متباين من لحظة إلى أخرى فيما إذا كان المسعر مثاليًا.
- 5- كرر هذه التجربة مرتين على الأقل.

الحسابات والنتائج:

رسم تغيرات درجة الحرارة بتابعية الزمن وفق المخطط المبين في الشكل (2-3a) إذا كان المسعر مثاليًا وحدد ΔT .

احسب التغير في إنتالية التفاعل من العلاقة (2.12). ومن ثم حدد ΔH من العلاقة (2.13)

إذا كانت النتائج التي حصلت عليها توافق المخطط الموضح في الشكل (2-3b)، أي في حالة تسرب حراري، حدد معادلات الاتحراف i (dT/dt) ، f (dT/dt) قبل التفاعل الكيميائي وبعده.

قم بعملية الاستقراء بشكل مناسب من أجل تحديد الفرق في درجات الحرارة ($T_1 - T_0$) في العلاقة (2.11).

حدد ΔH و ΔH من العلاقات (2.16) و (2.17).