



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية

المادة : الكيمياء الفيزيائية ٢

المحاضرة : الثانية/ عملي/

{{ مكتبة A to Z }}



مكتبة A to Z Facebook Group :

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

3

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

التجربة الثانية

حرارة التعديل Heat of neutralization

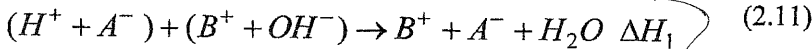
هدف التجربة: تحديد حرارة تعديل حمض قوي مع أساس قوي.

مقدمة

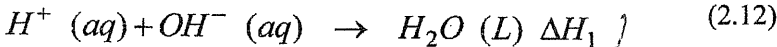
تنتشر عند تفاعل المحاليل المائية للحموض والأسس حرارة، تسمى حرارة التعديل والتي تعرف بأنها كمية الحرارة المنتشرة عند تعديل مكافئ غرامي واحد من حمض مع مكافئ غرامي واحد من الأساس، وذلك عندما يكون كل من محلولي الحمض والأساس ممددين.

- لقد تبين أن حرارة تعديل الحموض القوية مع الأسس القوية تعتبر ثابتة، وتساوي تقريباً 13.7 k cal.

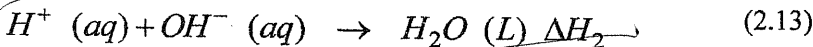
يكون تأين الحموض القوية والأسس القوية كاملاً في محاليلها المائية الممددة وفقاً لنظرية أرينوس، وبالتالي يمكن كتابة تفاعل تعديل حمض قوي HA مع أساس قوي BOH، على النحو الآتي:



باختصار الأيونات المشتركة من الطرفين نحصل على:



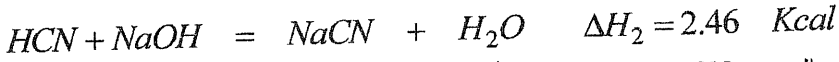
بما أن هذه العملية تجري في جميع تفاعلات التعديل بين الحموض والأسس القوية، لذلك تكون حرارة التعديل ثابتة. نستنتج من ذلك بأنها حرارة تشكل الماء.



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

محتوى + ملحق

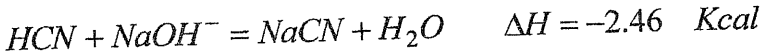
لدينا التفاعل:



ويبقى 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:



وحسب قانون هيس يكون:



يعني هذا أنه يتم إلى جانب تفاعل تشكل 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:

$$\text{A}(T_0) + \text{B}(T_0) + \text{S}(T_0) = \text{C}(T_1) + \text{D}(T_1) + \text{S}(T_1) \quad (2.14)$$

يبين الفرق في درجة الحرارة $(T_1 - T_0)$ ، القياس الرئيس في هذه التجربة. إذا كانت المرحلة (1) تحدث بصورة مثالية في مسعر كظوم فيمكن تمثيل تغير درجة الحرارة على الشكل (2-3a). في هذه الحالة يمكن تحديد التغير في درجة الحرارة ΔT بسهولة، لأن: $\partial T / \partial t = 0$ قبل لحظة مزج المواد المتفاعلة وبعد تشكيل المواد المتكافئة حرارياً. إن سبب التغير في درجة الحرارة ناشئ عن التفاعل الكيميائي، ولكن لا نستطيع الافتراض بأن المرحلة كظومة بصورة مثالية، لأن التوزيع الحراري لا يعتبر كاملاً. قد يتسرب بعض الحرارة في الحالة العامة إلى الجملة، أو تخرج منها عند لحظة التغير في الحالة الجارية وبلوغ ميزان الحرارة التوازن مع نواتج الجملة. يتمثل على الشكل (2-3b) تابعة درجة الحرارة بدلالة الزمن. نحتاج في هذه الحالة إلى التحليل المفصل من أجل استنتاج المقدار ΔT من نقاط المعطيات التجريبية.

يبين التحليل المفصل للمفعول الحراري وفقاً لقانون نيوتن $dq/dT = -k(T - T_s)$ (حيث T_s درجة حرارة المحيط و k ثابت المعدل الحراري المتعلق بالقدرة الحرارية للمادة العازلة في المسعر) 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 td بحيث تصبح المنطقتين المظللتين كما هو واضح من الشكل (2-3b) متساويتين بالمساحة. وأخيراً يسمح التغير في درجة الحرارة قبل التفاعل وبعده بتقدير $\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_i$ و $\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_f$ ، ومن ثم نرسم المخطط الشبيه بالشكل (2-3b). نختار النقطة (T_f, t_f) ، ونحدد القيمة الموافقة td ، ومن ثم نحسب ΔT من العلاقة (2.11). أما إذا كان المسعر مثالياً فيجب تحديد ΔT وفقاً للشكل (2-3a). بفرض أن المسعر مثالي، عندئذ يمكن تحديد تغير الإنتالبية للتفاعل الحاصل في المسعر وفقاً للمرحلة (I)، أو العلاقة (2.10)، كما يلي: إذا علمنا السعة الحرارية للمسعر وذلك من التجربة الأولى وباستخدام العلاقة (2.5)، وقانون انخفاض 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 للمسعر، C_B, C_A السعة الحرارية للمادتين B, A ، m_B, m_A كتلتيهما فإذا افترضنا من أجل المحاليل الممددة بأن السعة الحرارية النوعية C_B, C_A تساوي السعة الحرارية النوعية للماء و المساوية للواحد، فتصبح العلاقة (2.12) على الشكل الآتي:

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

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

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

$$\Delta H \square = \frac{\Delta H}{n} ; P = \text{const}$$

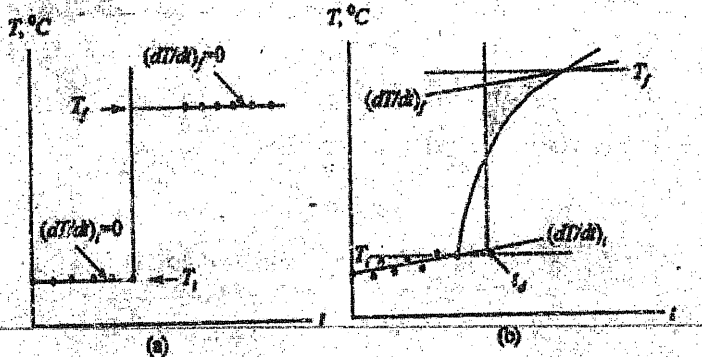
(2.18)

$$\Delta E \square = \frac{\Delta E}{n} ; V = \text{const}$$

(2.19)

الأموات والمواد اللازمة:

- مسعر مؤلف من وعاء أو بيشر سعته 500 cm^3
- خلطاء، 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، وحببات ماءات الصوديوم،
- حمض كلور الماء المركز، وحمض الحمض أو الأوكزاليك النقي (صلب)،
- فينول فتالئين.



الشكل (٢-٣): 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 تحريك الخلطاء صغيرة.

طريقة العمل:

- ١- 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 بيشر.
- ٢- 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 ينتج عن التفاعل الكيميائي، وذلك على الشكل التالي:
- ٣- سجل درجة حرارة الجملة (قبل مزج المحلولين، كل 30 ثانية لمدة خمس دقائق.)
- ٤- سجل درجة الحرارة للمزيج بعد المزج مباشرة كل 30 ثانية لمدة خمس دقائق. مع ملاحظة أن معدل التغير متساوٍ من لحظة إلى أخرى فيما إذا كان المسعر مثالياً.
- ٥- كرر هذه التجربة مرتين على الأقل.

الحسابات والنتائج:

ارسم تغيرات درجة الحرارة بتابعة الزمن وفق المخطط المبين في الشكل (2-3a) إذا كان المسعر مثالياً وحدد ΔT .

احسب التغير في إنتالبية 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 الانحراف $(\partial T/\partial t)_i$ ، و $(dT/\partial t)_f$ 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 العلاقتين (2.16) و (2.17).