

**أهمية تجربة جول-طومسون:**

تطبيقها على تبريد وإسالة الغازات، كما في حالة ثلاجة لند التي تعتمد على أن تمدد الغاز عند درجة حرارة أقل مندرجة حرارة الانقلاب يؤدي إلى انخفاض درجة حرارته لذلك فإن إسالة الغازات يجب أن تتم عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة الانقلاب) هي درجة الحرارة التي عندها معامل جول طومسون = صفر.

**ثالثا : الكيمياء الحرارية Thermochemistry**

تختص الكيمياء الحرارية بقياس أو حساب الحرارة الممتصة أو المنطلقة من التفاعلات الكيميائية، ولذلك فهذا الموضوع ذو أهمية كبيرة ومباشرة ، كما تعطينا الكيمياء الحرارية أيضاً البيانات اللازمة لاستنباط الطاقة النسبية أو المحتويات الانتالبية للمركبات الكيميائية ، وتتضمن هذه الخاصية أهمية الكيمياء الحرارية في دراسة الروابط الكيميائية . يمكن حساب قيمة  $\Delta H^\circ$  لتفاعل كيميائي بعدة طرق:

**(أ) الطريقة المباشرة)طريقة المسعر**

(أمثلة:-(1)حرارة تعادل هيدروكسيد الصوديوم مع حمض الهيدروكلوريك .(2) حرارة احتراق الهيدروكربونات. والطريقة هي: توضع أوزان معروفة من المواد المتفاعلة في المسعر calorimeter المعروف سعته الحرارية وتحسب الحرارة المنطلقة من السعة الحرارية،  $\Delta T$  كما يلي:  $Q = C(T_2 - T_1) = C\Delta T$  الحرارة المنطلقة حيث C السعة الحرارية للمسعر ومحتوياته،  $\Delta T$  التغير في درجة الحرارة، Q كمية الحرارة الناتجة من n مول من المتفاعلات . إذن الحرارة الناتجة /مول = n كيلو سعر.

**(ب) الطريقة غير المباشرة:**

تستخدم هذه الطريقة إذا تعذر استخدام الطريقة السابقة في إيجاد  $\Delta H^\circ$  للتفاعل ، مثلا في تفاعل خلية دانيال

$Zn + Cu^{+2} \leftrightarrow Zn^{+2} + Cu$  تقاس القوة الدافعة الكهربية ، وكذلك المقدار  $(dE / dT)_p$  ثم يمكن حساب  $\Delta H^\circ$  بعد ذلك بسهولة من المعادلة التالية:

$$\Delta H^\circ = -nE^\circ F + nFT (dE / dT)_p$$

وأیضا قيمة  $\Delta S^\circ$  من العلاقة التالية:

$$\Delta H^\circ = nF (dE / dT)_p$$

وسوف نتحدث في القانون الثاني على طريقة اشتقاق هذه المعادلات بالتفصيل.

**(ج) الحسابات:**

تستخدم هذه الطريقة عندما تفشل الطريقتان السابقتان في قياس حرارة تكوين المركبات العضوية.

**(د) طاقة الرابطة: Bond energy**

وهي واحدة من أهم الطرق لقياس حرارة التفاعل ، تعتمد على طاقات الروابط وتستعمل هذه الطريقة أساساً للتفاعلات الغازية حيث تتميز هذه المواد بالروابط التساهمية، وتعتمد هذه الطريقة على فرضين أساسيين:

1-طاقات كل الروابط المعينة متماثلة في نفس المركب أي أن الأربع روابط C-H في الميثان متماثلة تماماً.

2-طاقات الروابط ال تعتمد على نوع المركب وهذا يعني أن أي رابطة C-H مثلا متماثلة في أي مركب كان وعند استعمال هذه الطاقات للروابط تعطي اشارة موجبة للطاقة التي تستعمل في كسر الرابطة حيث تمتص حرارة وتعطي اشارة سالبة للطاقة التي تستعمل في تكوين رابطة جديدة حيث تنطلق كمية من الحرارة .

وتعرف طاقة الرابطة بأنها كمية الطاقة الحرارية بالكيلو سعر أو بالكيلو جول اللازمة لكسر رابطة أو المنطلقة عند تكوين رابطة جديدة. وحرارة التفاعل باستخدام طاقة الرابطة كالتالي: حرارة التفاعل  $\Delta H^\circ =$  مجموع الطاقات الممتصة - مجموع الطاقات المنطلقة نتيجة تكوين روابط جديدة في كسر الروابط ولكن يوجد قيود على هذه الطريقة في حساب حرارة التفاعل وهي:-

1- لا بد وأن تكون جميع الروابط المكسورة تساهمية.

2- لا بد وأن تكون المركبات المستخدمة في حالتها الغازية .

### بعض أنواع الانتالبي:

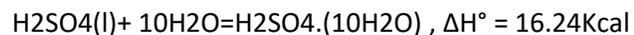
(أ) انتالبي التكوين القياسي:  $\Delta H^\circ_f$  ويعرف بأنه التغير في الانتالبي عند تكوين واحد مول من المركب من عناصره الأولية. وعادة توجد هذه العناصر في حالتها القياسية ، ولحراريات تكوين المركبات المستخدمة في تفاعل كيميائي علاقة هامة بحرارة التفاعل، وللأغراض الحسابية فقد اصطلح على اعتبار أن حرارة التكوين تساوي صفراً لجميع العناصر في حالاتها القياسية عند جميع درجات الحرارة. ويكون الانتالبي لمركب ما عندئذ مساوياً لحرارة تكوينه. وعلى هذا الأساس فإنه يمكن حساب التغير الحراري ألي تفاعل بمعرفة حرارات تكوين المواد المشتركة في هذا التفاعل والنتيجة منه، ولو اكتملت حراريات تكوين جميع المركبات الكيميائية الممكن حساب حرارة أي تفاعل بدون اجرائه عملياً في مسعر. وفي الصورة العامة يمكن التعبير عن حرارة التفاعل كالتالي:

$$\Delta H^\circ = \sum n H^\circ (\text{للنواتج}) - \sum n H^\circ (\text{للمتفاعلات})$$

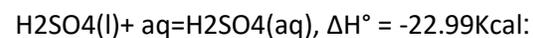
ب-انتالبي الاحتراق: يمكن حرق المواد العضوية المحتوية على الكربون والهيدروجين والأكسجين في جو من الأكسجين لتعطي ثاني أكسيد الكربون والماء. ويعرف انتالبي الاحتراق بأنه التغير في الانتالبي المصاحب للاحتراق الكامل لواحد مول من هذا المركب منسوباً إلى الحالة القياسية. وكما سنرى فيما بعد فإن لحرارة الاحتراق أهمية كبيرة بالنسبة لحساب حرارة تكوين المواد العضوية يصعب قياسها عملياً بطريقة مباشرة.

ج-انتالبي الهدرجة: ويعرف بأنه الزيادة في الانتالبي منسوباً إلى الحالة القياسية عند تحويل واحد مول من مادة هيدروكربونية غير مشبعة إلى المادة المشبعة المقابلة لها بواسطة الهيدروجين.

د- انتالبي الذوبان: يصاحب ذوبان مادة ما في أخرى إما امتصاص أو انطلاق حرارة ويسمى هذا التأثير الحراري بحرارة الذوبان للمادة لكل مول ، وتعتمد حرارة الذوبان عند أي درجة حرارة وضغط على كمية المذيب المستخدمة، لهذا السبب فإنه يعتبر ضرورياً عند ذكر حرارة الذوبان تحديد عدد مولات المذيب المستخدمة لكل مول من المادة المذابة مثلاً

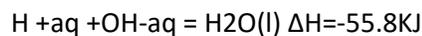


ومع ذلك فعندما تكون كمية المذيب لكل مول من المذاب كبيرة نجد أن اضافة مزيد من المذيب في هذه الحالة ال تؤدي إلى أي تغير حراري ، وعندما نصل إلى هذه الحالة من التخفيف يستخدم الرمز  $aq$  وتوضح القيمة المعينة لحرارة الذوبان كما يلي



ويعطى الفرق بين أي اثنين من حرارات الذوبان التغير في الحرارة أثناء تخفيف المادة من حالتها الأولى إلى حالتها النهائية وسمى هذا التغير بحرارة التخفيف للمادة.

هـ-انتالبي التعادل: هو التغير في الانتالبي الناتج عند تعادل واحد مكافئ جرامي من محلول مائي لحامض مع مثله من قلوي. وعندما يكون المحلول مخففاً لدرجة أن يكون كل من الحمض والقلوي والملح متأيناً تأيناً تاماً، فإن التفاعل الذي يحدث أثناء التعادل هو اتحاد أيون الهيدروجين بأيون الهيدروكسيد لتكوين جزئ الماء غير المتأين، وتكون المعادلة الكيميائية الحرارية عندئذ كما يلي:



وبناء عليه فإن انثاليي التعادل لجميع الأحماض القوية مع القلويات القوية في المحاليل المخففة تكون عملياً ذات قيمة 55.8 KJ. أما في حالة إذا كان أي من الحامض أو القلوي ضعيفاً، أو كليهما ضعيفاً، أي يتأين تأيناً جزئياً، فإن حرارة التعادل تكون مختلفة لأن حرارة تأين الحمض أو القلوي يجب أن تضاف أيضاً إلى حرارة اتحاد أيون الهيدروجين بأيون الهيدروكسيد.