

الكيمياء الفيزيائية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

هيئة التعليم التقني

التخصصات : الهندسية

القسم : الصناعات الكيماوية

الفرع : تشغيل الوحدات

عدد الساعات الاسبوعية			السنة الدراسية	الكيمياء الفيزيائية Physical Chemistry	باللغة العربية باللغة الانكليزية	اسم المادة
عدد الوحدات	المجموع	عملي				
12	6	3	3	العربية	لغة التدريس للمادة	

اهداف المادة

دراسة الخواص الفيزيائية والكيماوية للمواد والقوانين المتعلقة بذلك ، ودراسة القوانين الخاصة بتحويل الطاقة الحرارية الى شغل وبالعكس .

المفردات النظرية	
الاسبوع	تفاصيل المفردات
الاول	الغازات وتشمل : خواص الغازات ، النظرية الحركية لجزيئية للغازات مع بيان خواص الغازات بالنظرية الحركية ، تأثير حجم الغاز على ضغطه (قانون بويل) ، تأثير درجة الحرارة على حجم وضغط الغاز (قانون شارل) .
الثاني	اشتقاق القانون العام للغازات - حساب قيم ثابت الغاز (R) - الكثافة والوزن الجزيئي للغازات - خليط الغازات (قانون دالتون) .
الثالث والرابع	انتشار الغازات (قانون كراهام) - فرضية افوكادرو - الغازات الحقيقية - معادلة فاندرفالز .
الخامس والسادس	تعريف الديناميكية الحرارية - الشغل - تعريف المحيط - النظام (المتجانس - غير المتجانس - المفتوح - المعزول) - العملية الايزوثرمية - العملية الادياباتية - التوازن الترموديناميكي - الطاقة - الطاقة الداخلية - القانون الاول للترموديناميك .
السابع	العملية العكسية - الشغل الاكبر لعملية تمدد ايزوثرمية عكسية - المحتوى الحراري (الانتالبي) - السعة الحرارية تحت حجم ثابت - السعة الحرارية تحت ضغط ثابت .
الثامن والتاسع	العلاقة بين C_p ، C_v - السعة الحرارية دالة لدرجة الحرارة - حساب الحرارة الممتصة تحت ضغط ثابت - العمليات الادياباتية . العلاقة بين الضغط والحجم في التغير الادياباتي - العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة في التغير الادياباتي - العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة في التغير الادياباتي - الشغل المبذول في العملية الادياباتية .
العاشر الحادي عشر	الكيمياء الحرارية - تعاريف - التفاعلات الباعثة والماصة للحرارة - حرارة التفاعل بثبوت الضغط والحجم - حرارة التكوين - حرارة المحلول - حرارة الذوبان - حرارة الاحتراق - حساب حرارة التفاعل القياسية (تحت 25 درجة مئوية) - حساب حرارة التفاعل في اعلى من (25 درجة مئوية) - طاقة الاواصر .
الثاني عشر	مسائل وتمارين

القانون الثاني للثرموداينميك - ويشمل التغيرات التلقائية وغير التلقائية - تعريف القانون الثاني للثرموداينميك - الانتروبي - حساب التغير في الانتروبي للعمليات المختلفة - حساب التغير في الانتروبي في حالة كون السعة الحرارية دالة لدرجة الحرارة - تحويل الحرارة الى شغل (دورة كارنوت) مع حساب كفاءة الدورة .	الثالث عشر الرابع عشر
التغير في الانتروبي للعمليات غير الانعكاسية - الانتروبي لخليط من الغازات - الطاقة الحرة - دالة الشغل - مسائل وتمارين .	الخامس عشر السادس عشر
خواص السوائل : الضغط البخاري - اللزوجة - الشد السطحي - معامل الانكسار - الاطوار - قانون جيبس - النظام المكون من مركب واحد (الماء) .	السابع عشر الثامن عشر التاسع عشر
كيمياء السطوح والعامل المساعد العامل المساعد - الاسس العامة لعمل العامل المساعد - الامتزاز وتفسير ظاهرة الامتزاز - امتزاز الغازات على سطوح المواد الصلبة - العوامل المؤثرة على ظاهرة الامتزاز - انواع الامتزاز (كيميائي ، فيزيائي) ، خواصها .	العشرون
حركية التفاعل الكيميائي مقدمة - العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل - حساب سرعة التفاعل - تفاعلات المرتبة الاولى	الحادي والعشرون
تفاعلات المرتبة الثانية - تفاعلات المرتبة الثالثة - تفاعلات درجة الصفر العلاقة بين ثابت معدل سرعة التفاعل ودرجة الحرارة (معادلة ارينيوس)	الثاني والعشرون
مسائل وتمارين	الثالث والعشرون
الكيمياء الكهربائية : الوحدات المستعملة - قانون أوم - التوصيل الايكتروليتي (مواد صلبة ، مواد سائلة) - قوانين فاراداي الاول والثاني المقاومة النوعية - التوصيل النوعي - التوصيل المكافئ - التوصيل المكافئ عند التخفيف النهائي (قانون كولراوش) - درجة وثابت التآين .	الرابع والعشرون
خلية التوصيل - هجرة الايونات (اعداد الانتقال) - طريقة هتروف لإيجاد عند الانتقال - الخلايا الفولتائية (عكسية وغير عكسية) - قياس القوة الدافعة الكهربائية .	الخامس والعشرون
الطرق الطيفية الطبيعة الموجية والجسيمة للاشعاع الكهرومغناطيسي - الطيف الكهرومغناطيسي - مصادر الاشعاع - اختيار الطول الموجي - منحنيات التشتت للاطيف - النظرية الرياضية للامتصاص (قانون بير لاميرت) - اسباب الانحراف عن قانون بير لاميرت .	السادس والعشرون السابع والعشرون الثامن والعشرون
الكروموتوغرافيا : تعريفها - اهميتها - تصنيف طرق الكروموتوغرافيا الكروموتوغرافيا الغازية - الاجزاء الرئيسية في الجهاز	التاسع والعشرون الثلاثون

وحدات مختارة من النظام SI ومعاملات التحويل

الوحدات الأساسية :

m	المتر	الطول
Kg	الكيلو غرام	الكتلة
S	الثانية	الزمن
A	الامبير	التيار الكهربائي

وحدات مشتقة :

$N = Kg m^{-2} = J m^{-1}$	نيوتن	1. القوة
n / m^2	باسكال	2. الضغط
$J = kg m^2 s^{-2}$	الجول	3. الطاقة

معاملات التحويل :

$$1 \text{ لتر} = 10^{-3} m^3$$
$$1 \text{ جو} = 10^5 \frac{n}{m^2} = 101.325 \frac{n}{m^2}$$
$$273 k^o = oc^o$$
$$10^{-7} J = \text{erg}1$$
$$1 \text{ سرعة} = 4.184 J$$
$$1 N = 10^5 \text{ داين}$$

الفصل الاول

الغازات

خواص الغازات :

1. الغازات تشغل كل حجم في الاناء الذي توضع فيه .
عند وضع 0.1×10^{-3} كغم من غاز مافي وعاء حجمه 10^{-3} م³ فإن تلك الكمية تملأ الوعاء كله ويحدث نفس الشيء عند وضع تلك الكمية في وعاء اخر حجمه 1000 م³ اذ هذه الخاصية لا تنطبق على المواد الصلبة ...

2. الغازات قابلة للانضغاط بسهولة ...

لو اخذنا مول واحد من النتروجين في درجة 273 درجة مطلقة وضغط جوي واحد (10^5 نيوتن / م²) فإنه يشغل حجم قدره 22.400×10^{-3} م³ بينما يشغل حجماً قدره 0.441×10^{-3} م³ في درجة 273 K ، $5 \times 10^6 \frac{n}{m^2}$...

3. معظم الغازات التي لا تتفاعل مع بعضها كيميائياً جيدة الامتزاج. عند أخذ كمية من غاز CO_2 ووضعها في اناء فوق كمية من غاز البروم (Br) البني بحيث تكون الغازات منفصلين عن بعضهما بواسطة لوح زجاج وبعد رفع اللوح نلاحظ ان اللون البني قد انتشر في كل الحيز علماً بأن كثافة غاز البروم اعلى من كثافة غاز CO_2 ...

4. للغازات كثافات قليلة جداً مقارنة مع نفس العناصر في الحالات السائلة او الصلبة ...

النظرية الحركية الجزيئية للغازات

يمكن تلخيصها بالنقاط الرئيسية التالية :-

1. يتكون الغاز من دقائق صغيرة تدعى بالجزيئات وهي ذات كتل صغيرة جداً ويفترض انها دقائق كتلة وذات حركة عشوائية مستمرة وبينها مسافات بعيدة ويتخلل هذه الجزيئات ذراع كبير بالنسبة لحجمها ...

2. لما كانت المسافة بين الجزيئات كبيرة فأن بعض الجزيئات مستقل عن البعض الاخر حيث لاتوجد بينها قوى تجاذب او تنافر وبما ان هذه الجزيئات دقائق كتلية فأن قوى الجاذبية الارضية تهمل أيضاً .

3. تتحرك جزيئات الغاز بسرعة كبيرة تقترب من سرعة الصوت وتسير في خط مستقيم الا اذا اصطدمت بجزيئة اخرى وتتحرف بنفس معدل سرعتها اي بدون خسارة في الطاقة التي تحملها الجزيئة اي ان التصادم هو تصادم مرن وان جزيئات الغاز ذات مرونة تامة ..

4. ان معدل الطاقة الحركية لجزيئات الغاز هو مقياس لدرجة حرارة الغاز وتتغير هذه الطاقة بحسب سرعة الجزيئات ولما كانت سرعة الجزيئات مختلفة من موضع لآخر فمن المناسب هنا استعمال معدل السرعة للجزيئات كأساس في كافة الحسابات المتعلقة بحساب الطاقة الحركية للجزيئات

تفسير خواص الغازات حسب هذه النظرية ..

1. بسبب كون الجزيئات في حالة حركة مستمرة وسريعة فأن لها قابلية كبيرة على اشغال حجم الاناء الذي توضع فيه . اذا ان كمية صغيرة من الغاز يمكنها التمدد تمداً لانهاياً في حالة عدم تسليط ضغط عليها ، لكن جدران الاناء الداخلي الذي يحوي الغاز يعرقل تمدد الغاز اللانهائي ...

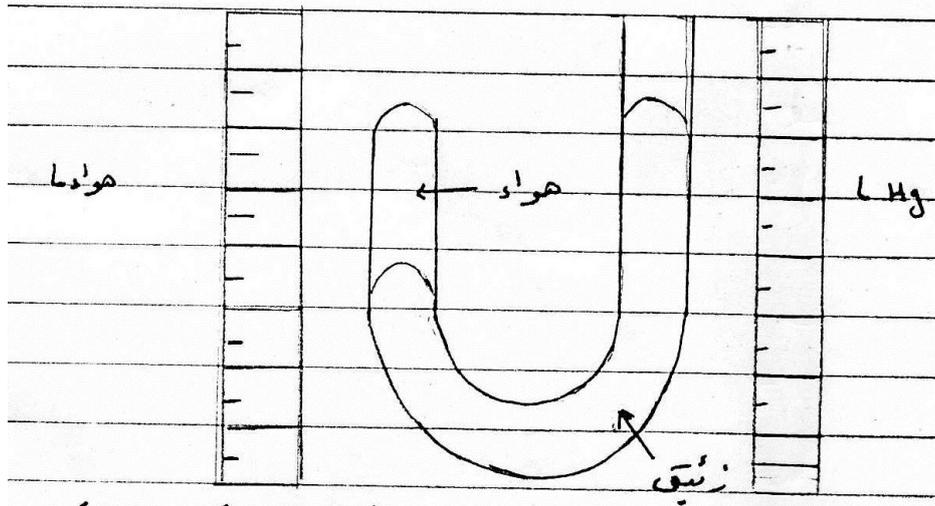
2. نظراً لكون الحجم الذي تتحرك فيه جزيئة الغاز كبير جداً مقارنة مع حجم الجزيئة نفسها فأننا نتوقع (ان تكون قابلية الغاز على الانضغاط) حسب القوة المسلطة عليه .. ولما كانت المسافة بين جزيئات السائل والصلب اقل بكثير مما هي عليه في الحالة الغازية فأن لهذه المواد قابلية انضغاط قليلة جداً او معدومة ..

3. بما ان المسافة بين جزيئات الغاز كبيرة وان هذه الجزيئات في حالة حركة عشوائية مستمرة وسريعة فأن للغازات قابلية جيدة على امتزاج بعضها ببعضها الاخر حيث ينتشر الغاز وبصورة أنية الى الغاز الاخر في الخليط شريطة الا يتفاعلا بينهما ...

4. لما كانت المسافة بين جزيئات الغاز كبيرة ويتخلل هذه الجزيئات فراغ فاننا نتوقع ان تكون كثافة الغازات قليلة مقارنة مع السوائل والمواد الصلبة والاخرى ...

* علاقة حجم الغاز بالضغط المسلط عليه (قانون بويل)

في سنة 1660 اجرى روبرت بويل سلسلة من التجارب وحاول بيان تأثير الضغط على حجم كمية معينة من الهواء في جهاز مماثل بشكل (1) فوضع كمية من الزئبق من خلال النهاية المفتوحة للانبوب لازاحة كمية من الهواء في النهاية المغلقة وقام بقياس ارتفاع كل من الهواء (L) والزئبق (LHg) وبأضافات كميات مختلفة من الزئبق ينتج تغير في حجم الهواء المحصور .. وهكذا فإن حاصل ضرب الضغط في الحجم كمية ثابتة ..



شكل رقم (1)

نتائج بويل تبين الضغط والحجم للهواء

هواء L	م	LHg م	هواء L × LHg
0.12		0.2913	0.0349
0.1		0.353	0.353
0.08		0.4419	0.353
0.06		0.5381	0.353

ومن الجدول يمكن ملاحظة انه كلما ازداد الضغط المسلط على الهواء فإن حجم الهواء يقل اي ان ضغط الغاز يتناسب عكسياً مع حجمه على فرض ان درجة الحرارة ثابتة .

$$v \propto \frac{1}{p}$$

$$v = \frac{\text{الثابت}}{p}$$

مقدار ثابت = pv

(1) ----

حيث ان

p . لضغط

V . حجم كمية معينة من الغاز .

ان قيمة الثابت يعتمد على

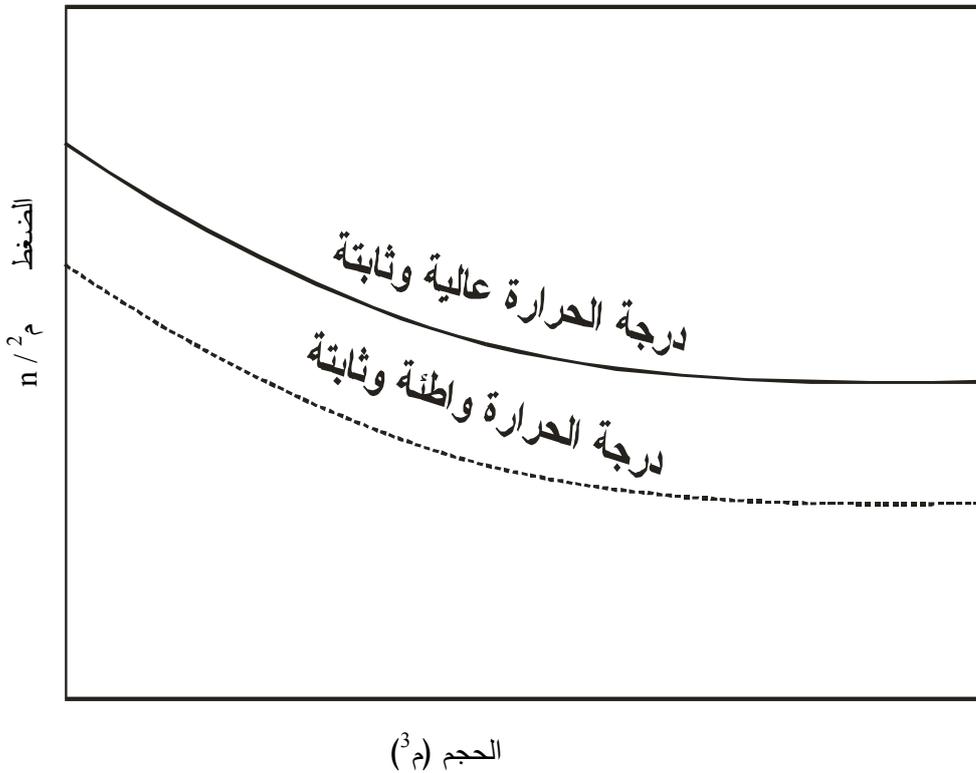
1. درجة الحرارة

2. كتلة الغاز

3. طبيعة الغاز

وان قانون بويل ينص : (ان حجم كمية معينة من الغاز تتناسب عكسياً مع الضغط عند ثبوت درجة الحرارة .

وان العملية التي تكون فيها درجة الحرارة ثابتة تعرف بالعملية ذات درجة الحرارة الثابتة (Isothermal process) وعند رسم العلاقة بين الضغط والحجم لغاز يخضع لقانون بويل فإن العلاقة تكون على شكل منحنى قطع مخروطي زائد كما في الشكل (2) وفي درجات حرارية ثابتة ..



شكل (2) غاز يخضع لقانون بويل

وعندما يتحول الغاز بعملية ايزوثرمية من شروط اولية V_1, p_1 .. الى شروط نهائية V_2, P_2 فإن

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

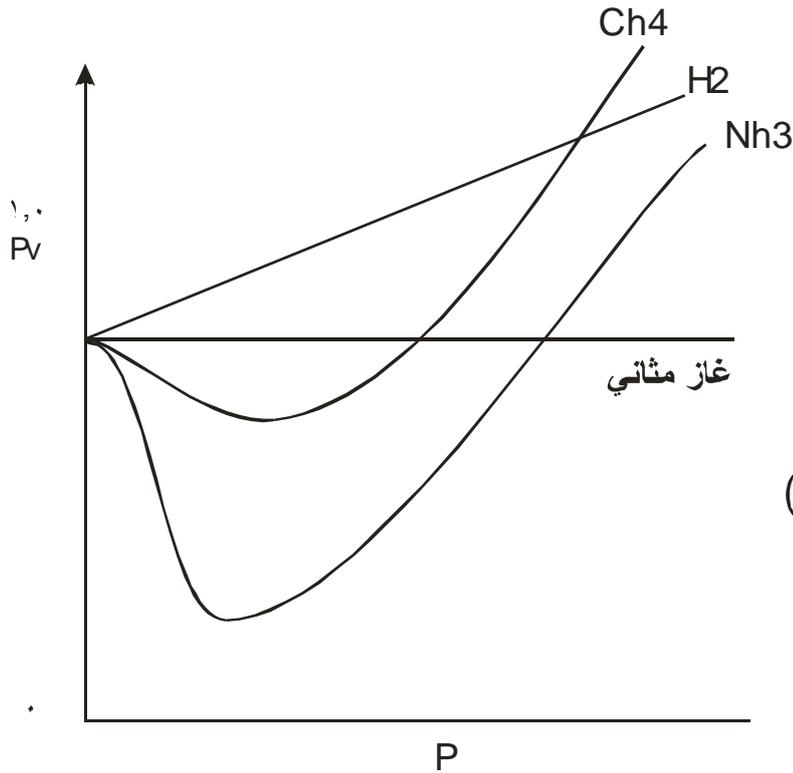
---- (2)

وبما ان حاصل ضرب الضغط في الحجم يساوي كمية ثابتة تحت درجة حرارة ثابتة فلذا عند رسم العلاقة بين PV ، P يجب ان يكون الخط افقي مستقيم وقد وجد رينو وامكات وان الخط السابق ليس افقياً اي ان الغازات لاتخضع خضوعاً تاماً لقانون بويل ..

وان النتائج التي استنتج بويل عليها قانونه غير كافية وان الشكل (3) يبين هذا الاختلاف وان كل خط موجود في الشكل هو تحت درجة حرارة ثابتة وان الغاز الذي يخضع لقانون بويل يعد مثالياً علماً بأن فكرة المثالية هذه هي فكرة نظرية بحتة .

وان الاختلاف عن السلوك المثالي للغازات يعود اما الى

1. زيادة الضغط
2. درجة الحرارة الواطئة
3. سهولة تسييل تلك الغازات .



العلاقة بين حاصل ضرب الضغط \times الحجم والضغط تحت درجة صفر مئوية لبعض الغازات والاختلاف عن الغاز المثالي .

سلوك الغاز المثالي بالنسبة للحجم ودرجة الحرارة :

ان دراسة تغير حجم الغاز بالنسبة لدرجة الحرارة وتحت ضغط ثابت يدعى بقانون غاي لوساك وفي بعض الاحيان يدعى بقانون شارل وينص القانون على انه :-

تحت ضغط ثابت فإن حجم اي كمية من الغاز تزداد بنسبة $\frac{1}{273}$ من حجمه وتحت ظروف درجة الصفر المئوية ولكل درجة حرارية.

نفرض ان V_0 هو حجم كتلة معينة من الغاز تحت 0° م فإن V_T هو حجم الكتلة نفسها تحت حرارة t° م يكون مساوياً

$$V_t = V_o + t \frac{V_o}{273} \quad \text{---- (3)}$$

فلو فرضنا ان الشروط الاولية للغاز هي V_1, t_1 فإن

$$V_1 = V_o + t_1 \frac{V_o}{273}$$

$$\text{---- (4) } V_1 = V_o \left(1 + \frac{t_1}{273}\right)$$

والشروط النهائية للغاز V_2, t_2 فإن

$$V_2 = V_o + t_2 \frac{V_o}{273}$$

$$V_2 = V_o \left(1 + \frac{t_2}{273}\right) \quad \text{---- (5)}$$

وبقسمة المعادلة 4 على المعادلة 5 ينتج

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{1 + \frac{t_1}{273}}{1 + \frac{t_2}{273}}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{t_1 + 273}{t_2 + 273} \quad \text{---- (6)}$$

نفرض وجود مقياس جديد لدرجات الحرارة ولكن قيمة الصفر فيه تمثل 273° اقل من الصفر المئوي وان الدرجة الجديدة (T) نحصل عليها بأضافة (273) الى الدرجة المئوية وهذه الدرجة تدعى بالدرجة المطلقة (k°) ..

* بالتعويض في معادلة (6) ..

$$\boxed{\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}} \quad \text{---- (7)}$$

وضرب طرفي المعادلة في $\frac{V_2}{T_1}$

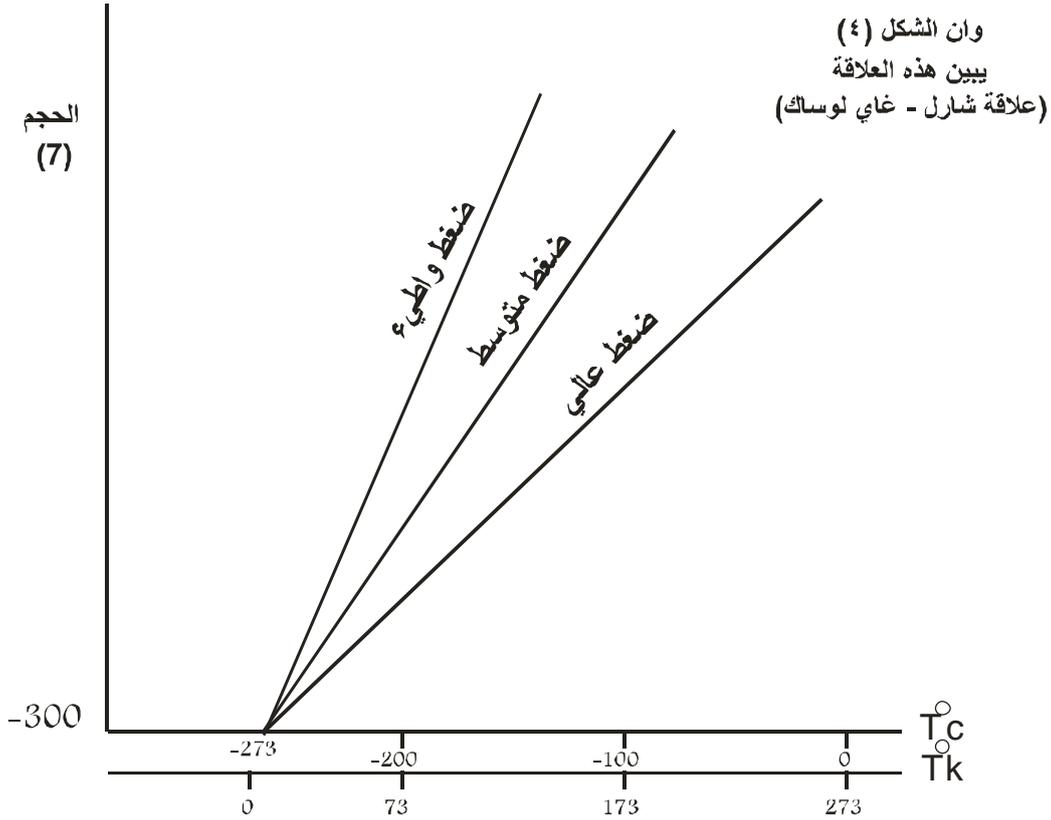
$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$\boxed{\frac{V}{T} = \text{CONSTANT}} \quad \text{---- (8)}$$

وبصورة عامة فأن

ويعرف القانون بالصيغة التالية :-

((ان حجم كمية معينة من الغاز تحت ضغط ثابت يتناسب طردياً مع الدرجة المطلقة وان حجم الغاز يكون مساوياً للصفر في درجة الصفر المطلق ($-273C^0$))) .



ميل المستقيمات الثلاثة تكون مساوية الى $\frac{V_0}{273}$

المعادلة العامة للغازات

عند دمج قانوني بويل و غاي لوساك تنتج علاقة بين حجم وضغط ودرجة الحرارة للغاز . مثل هذا التغير يدعى بالمعادلة العامة للغازات . نفرض وجود الغاز في حالة اولية حجمه V_1 وضغطه

P_1 ودرجة الحرارة الى T_1 . وعندما يتغير الضغط الى P_2 ودرجة الحرارة T_2 فإن حجمه سيتغير الى V_2 . ويمكن اشتقاق هذه العلاقة على النحو التالي :-
نفرض ان ضغط الغاز يتغير من P_1 الى P_2 وحجمه من V_1 الى V_1^- وان درجة حرارته بقيت ثابتة عند T_1 فينطبق قانون بويل ..

$$P_1 V_1 = P_2 V_1^-$$

$$V_1^- = \frac{P_1 V_1}{P_2} \quad \text{---- (9)}$$

ونفرض الان ان ضغط الغاز بقي ثابتاً تحت P_2 لكن درجة الحرارة ستتغير من T_1 الى T_2 وحجمه سيتغير من V_1^- الى V_2 وبتطبيق قانون غاي لوساك فإن .

$$\frac{V_1^-}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$V_1^- = \frac{T_1 V_2}{T_2} \quad \text{---- (10)}$$

وبالتعويض عن V_1^- من معادلة (9) بالمعادلة (10) ينتج

$$\frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{T_1 V_2}{T_2}$$

نضرب طرفي المعادلة في $\frac{P_2}{T_1}$

$$\frac{P_1 V_1}{P_2} \times \frac{P_2}{T_1} = \frac{T_1 V_2}{T_2} \times \frac{P_2}{T_1}$$

$$\boxed{\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}} \quad \text{---- (11)}$$

$$\boxed{\frac{PV}{T} = \text{constant}} \quad \text{---- (12)}$$

المعادلة 12 تمثل المعادلة العامة للغازات المثالية لكمية معينة من الغاز . وان قيمة الثابت في المعادلة (12) يدعى بثابت الغاز (R) وله قيمة ثابتة لكل الغازات..

$$\frac{PV}{T} = R$$

$$PV = RT$$

وفي حالة وجود (n) مول من الغاز فإن :
---- (13)

$$PV = nRT$$

وهذه المعادلة الاخيرة هي المعادلة العامة للغاز المثالي الذي يخضع خضوعاً تاماً لقانوني بويل وغازي لوساك أما بالنسبة للغازات غير المثالية (لغازات الحقيقية) فإن هذا القانون يعطي قيمة تقريبية وخاصة عندما يكون ضغط الغاز قليل ودرجة الحرارة عالية وبعيداً عن منطقة سيل الغاز .

حساب قيمة ثابت الغاز :

يمكن حساب قيمة ثابت الغاز من العلاقة (13) ..

$$R = \frac{PV}{nT}$$

ان لهذا الثابت وحدات الضغط مضروبة بالحجم ومقسومة على عدد المولات ودرجة الحرارة المطلقة .

وان وحدات الضغط عبارة عن وحدات قوة مقسومة على المساحة اي ان الضغط هو القوة المسلطة على وحدة المساحة ...

$$\text{الضغط} = \frac{\text{القوة}}{\text{المساحة}}$$

وحدات المساحة عبارة عن وحدات (الطول)² فإن ..

$$\frac{\text{القوة}}{(\text{الطول})^2} = \text{الضغط}$$

وحدات الحجم عبارة عن وحدات (الطول)³

ودرجة الحرارة هي درجات مطلقة فإن قيمة الثابت تكون

$$R = \frac{\frac{\text{القوة}}{(\text{الطول})^2} \times (\text{الطول})^3}{\text{عدد المولات} \times \text{درجة الحرارة المطلقة}}$$

$$R = \frac{(\text{الطول}) \times \text{القوة}}{\text{عدد المولات} \times \text{درجة الحرارة المطلقة}}$$

$$\text{الطاقة} = \text{القوة} \times \text{الطول}$$

$$R = \frac{\text{الطاقة}}{\text{عدد المولات} \times \text{درجة الحرارة المطلقة}}$$

ان وحدات الطاقة تكون بوحدات مختلفة :-

1- لتر - جو 2- ارك او وحدة اكبر هي الجول 3- السعرة

أ. الطاقة بوحدات لتر - جو :

وجد عملياً ان 1 مول من اي غاز مثالي يشغل حجماً مقداره 22.414 لتر تحت درجة حرارة 273.16 درجة مطلقة فأن قيمة الثابت تكون (تحت ضغط 1 جو)

$$R = \frac{PV}{nT}$$

$$R = \frac{1 \times 22.414}{1 \times 273.16} = 0.082 \quad \frac{\text{لتر - جو}}{\text{مول} \cdot \text{K}}$$

وفي حالة حساب ثابت الغاز بوحدات السنتيمتر المكعب - جو

$$1 \text{ لتر} = 1000 \text{ سم}^3$$

$$R = 82.054 \frac{\text{Cm}^3 \cdot \text{Atm}}{\text{K} \cdot \text{Mole}}$$

ب. الطاقة بوحدات الارك :

الضغط يكون بوحدات $\frac{\text{داين}}{\text{سم}^2}$ والحجم بوحدات (سم³) ولحساب الضغط في وحدات داين / سم² نقول ان الجو الاعتيادي يعادل عمود من الزئبق ارتفاعه 76 سم وكثافته 13.595 غم / سم³ في درجة الصفر المئوي

$$p = h \ell g$$

$$1 \text{ جو} = 76 \text{ cm} \times 13.595 \frac{\text{gm}}{\text{cm}^3} \times 980.66 \frac{\text{cm}}{\text{sec}^2}$$

$$1 \text{ جو} = 1.0132 \times 10^6 \frac{\text{داين}}{\text{سم}^2}$$

$$\text{داين} = \frac{gm.cm}{sec^2}$$

$$1 \text{ جو} = 1.0132 \times 10^6 \frac{\text{داين}}{\text{سم}^2}$$

وان الحجم الذي يشغله 1 مول من الغاز المثالي تحت الظروف القياسية (ضغط 1 جو ودرجة 273 K) هو 22414 سم³ (مللتر) وان قيمة الثابت تكون ..

$$R = \frac{PV}{NT}$$

$$R = \frac{1.0132 \times 10^6 + 22414}{1 \times 273}$$

$$R = 8.314 \times 10^7 \frac{\text{ارك}}{\text{مول} \cdot K^0}$$

$$R = 8.314 \frac{\text{جول}}{\text{مول} \cdot K^0}$$

الطاقة بوحدات السرعة :

$$1 \text{ سرعة} = 4.184 \times 10^7 \text{ ارك}$$

$$R = \frac{8.314 \times 10^7 \frac{\text{ارك}}{\text{مول} \cdot K^0}}{4.184 \times 10^7 \frac{\text{ارك}}{\text{سرعة}}}$$

$$R = 1.987 \frac{\text{سرعة}}{\text{مول} \cdot K^0}$$

خليط الغازات : (قانون دالتون للضغوط الجزئية)

ان العلاقة بين الضغط الكلي لخليط الغازات والضغط الجزئي كل غاز في الخليط يمثل قانون دالتون للضغوط الجزئية ..

الضغط الجزئي :

الضغط الذي يبذله الغاز كما لو كان وحده ليشغل كل حجم الخليط وفي نفس الدرجة الحرارية . وحسب قانون دالتون للضغوط الجزئية فأن الضغط الكلي لخليط الغازات هو مجموع الضغوط الجزئية للغازات المكونة له ...

$$P = P1 + P2 + P3$$

---- (14)

P ... الضغط الكلي

P1 + P2 + P3 ... الضغط الجزئي للغاز الاول والثاني والثالث وتتبع معظم مخاليط الغازات البسيطة قانون دالتون تحت الضغط الجوي ولكن كثير منها يظهر حيوداً تحت الضغوط العالية تماماً كما تظهر الغازات الحقيقية حيوداً عن القانون العام للغازات المثالية تحت الضغوط العالية ويمكن

استعمال القانون السابق مادام الغاز بعيداً عن منطقة التسييل للغازات المكونة للخليط .. وفي حالة كون الغازات مثالية فيمكن تطبيق المعادلة العامة للغاز المثالي لكل غاز شاغل حجم الاناء (7) بالنسبة للغاز الاول الذي كميته n_1 مول فإن :

$$P_1 V = n_1 RT \quad \dots\dots\dots \text{الغاز الاول}$$

$$P_2 V = N_2 RT \quad \dots\dots\dots \text{الغاز الثاني}$$

$$P_3 V = N_3 RT \quad \dots\dots\dots \text{الغاز الثالث}$$

$$p_i v = n_i RT \quad \dots\dots\dots \text{للغاز } i$$

وبجمع المعادلات السابقة .

$$(P_1 + P_2 + P_3 + \dots P_i) v = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots n_i) RT \quad \text{---- (15)}$$

وحسب قانون دالتون

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots P_i$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots n_i$$

نعوض

بالتعويض في معادلة 15

$$p v = n RT \quad \text{---- (16)}$$

وبقسمة المعادلات السابقة على المعادلة 16

$$\frac{P_1 V}{P V} = \frac{n_1 RT}{n RT}$$

$$P_1 = \frac{n_1}{n} P$$

$$P_2 = \frac{n_2}{n} P$$

$$P_3 = \frac{n_3}{n} P$$

$$P_i = \frac{n_i}{n} p$$

$$X: \text{يمثل الكسر المولي} = \frac{\text{عدد مولات الغاز}}{\text{مجموع مولات الخليط}}$$

$$p_1 = x_1 p$$

$$p_2 = x_2 p$$

$$p_3 = x_3 p$$

$$p_i = x_i p \quad \text{---- (17)}$$

* الضغط الجزئي :- الكسر المولي × الضغط الكلي

وبالطريقة نفسها لو فرضنا ان الضغط في الاناء ثابت وان درجة الحرارة ثابتة ففي هذه الحالة فإن :-

الحجم الكلي = مجموع الحجوم الجزئية للغازات المكونة للخليط .
الحجم الجزئي :

الحجم الذي يشغله الغاز في حالة وجوده لوحدة تحت درجة حرارية معينة وضغط كلي مساوي للضغط الكلي للخليط ...

* فالغاز الاول كميته n_1 مول فإن حجمه الجزئي v_1 يساوي

الغاز الاول $v_1 = \frac{n_1 RT}{P}$

الغاز الثاني

$v_3 = \frac{N_3 RT}{P}$

الغاز الثالث

$v_2 = \frac{N_2 RT}{P}$

الغاز i ...

$v_i = \frac{n_i RT}{P}$ ---- (18)

بما ان الحجم الكلي = مجموع الحجوم الجزئية ...

$v = v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_i$

وبجمع المعادلات السابقة ..

$v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_i = \left(\frac{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i}{P} \right) RT$

$V = \frac{NRT}{P}$ ---- (19)

وبقسمة المعادلات (18) على معادلة ... (19)

$\frac{v_i}{V} = \frac{N_i}{n}$

الكسر المولي = الكسر الحجمي

ان مجموع الكسور المولية = 1

$$\frac{n_1}{n} + \frac{n_2}{n} + \frac{n_3}{n} + \dots + \frac{n_i}{n} = 1$$

$$\sum x_i = 1$$

$$\sum \frac{v_i}{v} = 1$$

الكثافة والوزن الجزيئي للغاز :

المعادلة العامة للغازات ..

$$Pv = nRT$$

$$N = \frac{\text{الوزن}}{\text{الوزن الجزيئي}}$$

$$n = \frac{W}{M}$$

$$PV = \frac{W}{M} RT$$

نضرب طرفي المعادلة في $\frac{M}{V}$

$$PV \times \frac{M}{V} = \frac{W}{M} RT \times \frac{M}{V}$$

$$PM = \frac{W}{V} RT$$

ان النسبة بين وزن الغاز على حجمه تمثل كثافة الغاز (δ)

$$M = \frac{\delta}{P} RT$$

انتشار الغازات (Diffusion of gases)

قانون كراهام :

ان كلمة الانتشار تعني ميل المادة للتمدد وبانتظام وخلال الفضاء المسموح به فقط والانتشار من اهم خواص الغازات وهذه الصفة تميز بين الغازان من جهة والسوائل والمواد الصلبة من جهة اخرى . فالغازات تنتشر وتملأ كل الاناء الذي يشغله الغاز وفي كل الاتجاهات وحتى ضد الجاذبية الارضية ...

التنافذ :

عملية تمدد الغاز خلال الحواجز التنافذية او خلال انابيب ضيقة جداً .

وان معدل انتشار او تتافذ الغاز يعتمد على كثافة الغاز وهذه العلاقة تدعى بقانون كراهام في الانتشار وينص القانون :-

(معدل الانتشار او التفاضل للغاز يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافته) ...

حيث نترض :-

D_1 : معدل انتشار الغاز الاول

D_2 : معدل انتشار الغاز الثاني

δ_1 : كثافة الغاز الاول

δ_2 : كثافة الغاز الثاني

$$\frac{D_1}{D_2} = \sqrt{\frac{\delta_2}{\delta_1}}$$

* حسب صيغة قانون كراهام فأن

وبما ان كثافة الغاز تتناسب طردياً مع الوزن الجزيئي لذلك الغاز :

$$\frac{D_1}{D_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

ويجمع المعادلتين .

$$\frac{D_1}{D_2} = \sqrt{\frac{\delta_2}{\delta_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad \text{---- (22)}$$

M_1 = الوزن الجزيئي للغاز الاول

M_2 = الوزن الجزيئي من الغاز الثاني

ومن قانون كراهام يمكن الاستنتاج بأن الغازات الخفيفة تنتشر بسرعة اكبر من الغازات الثقيلة .. ويمكن حساب كثافة الغاز من هذا القانون وذلك بقياس الوقت اللازم لحجم معين من الغاز للنفوذ خلال ثقب صغير في قطعة معدنية تعاد التجربة نفسها وفي نفس الظروف لغاز معلوم الكثافة .. ان الوقت اللازم لهذا الحجم من الغاز للمرور خلال الثقب يتناسب عكسياً مع معدل الانتشار او التفاضل لذلك الغاز .

ولو فرضنا ان وقت الانتشار للغازين هما t_1 ، t_2 على التوالي فأن .

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{D_1}{D_2}$$

بالتعويض عن $\frac{D_1}{D_2}$ في المعادلة (22)

$$\frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{\delta_2}{\delta_1}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \quad \text{---- (23)}$$

فرضية افوكادرو:

ويثبتون من هذه الفرضية العلاقة بين كمية معينة من الغاز معيرة بالمول الغرامي وبين الحجم اللازم لهذه الكمية وتحت ظروف ثابتة من ضغط ودرجة حرارة .

وقد اكتشف افوكادرو بأنه في اية درجة حرارية وضغط معين فإن حجم الغاز V_1 يتناسب طردياً مع كمية n بالمول الغرامي ..

$$(V \propto n) \quad (\text{تحت درجة حرارة وضغط ثابت})$$

$$(V = Kn)$$

k : ثابت التناسب ويعتمد على قيمة الضغط ودرجة الحرارة ولو فرضنا وجود غازين مختلفين (A) ، (B) تحت نفس الضغط ودرجة الحرارة فإن المعادلة تكون كالآتي .

$$V_A = K n_A$$

$$V_B = K n_B$$

$$V_A, V_B \text{ تمثل حجوم الغازين } A, B \text{ على التوالي للكميات } n_A, n_B \dots$$

$$n_A = n_B$$

لو نفرض ان

وتحت نفس الضغط ودرجة الحرارة وجد افوكادرو بأن حجوم الغازين تتساوى اي

$$V_A = V_B$$

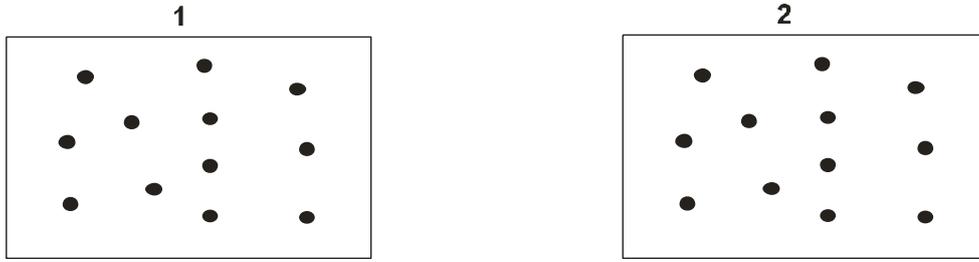
* عدد المولات المتساوية من الغازات المختلفة تحتوي على الحجم نفسه عند تساوي الضغط ودرجة الحرارة ولكن المول الواحد من الغازات المختلفة يحتوي على عدد افوكادرو (6.02×10^{23}) من الجزيئات ...

* الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة تحتوي على عدد متساوي من الجزيئات عند تساوي الضغط ودرجة الحرارة...

تفسير الفرضية من النظرية الحركية للغازات:

نفرض وجود غازين في أنائين منفصلين وذوي حجمين متساويين وتحت درجة حرارة وضغط

ثابتين ...



$$V_1 = V_2$$

$$P_1 = P_2$$

$$T_1 = T_2$$

$$KE_1 = KE_2$$

بما ان درجة الحرارة متساوية وهي دالة لمعدل الطاقة الحركية لذلك فأن معدل الطاقة الحركية للغازين متساوية وبغض النظر عن الاوزان المختلفة لها وبما ان ضغط الغاز هو دالة لعدد التصادمات على سطح الاناء وفي وحدة الزمن وان للغازين السابقين الضغط نفسه فلا بد لهذين الغازين ان يحتويوا على العدد نفسه من الجزيئات وهذا مايطابق فرضية افوكادرو.

الغازات الحقيقية : من الممكن توضيح سلوك الغازات المثالية بالعلاقة

$$PV = nRT$$

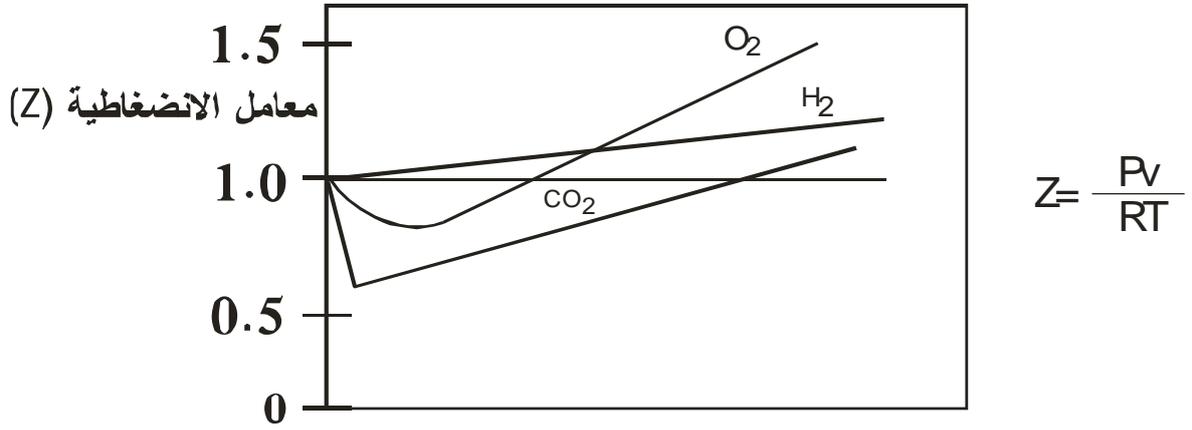
ولكن عند زيادة الضغط وتقليل درجات الحرارة فأن المعادلة السابقة تصبح عاجزة عن تمثيل الغاز بصورة صحيحة وهذا الغاز يسمى بالغاز الحقيقية ويمكن تحويل المعادلة السابقة بأضافة حدود اخرى اليها لاستعمالها في حالة الغازات الحقيقية وفي حالة الغازات المثالية فأنها تخضع لقانون بويل والذي ينص على اذ حاصل ضرب الضغط في الحجم كمية ثابتة وهو (22.414×10^{-3}) م³ وتحت كل الضغوط ولكن اتضح ان ناتج الضرب (pv) ليس ثابتاً تماماً وانه يختلف اختلافاً بيناً مع تغير الضغط وحتى تحت الضغط الجوي الاعتيادي فإنه يحيد حيوداً قليلاً عن السلوك المثالي ..

$$\frac{pv}{RT} = 1$$

وفي حالة الغاز المثالي فأن قيمة

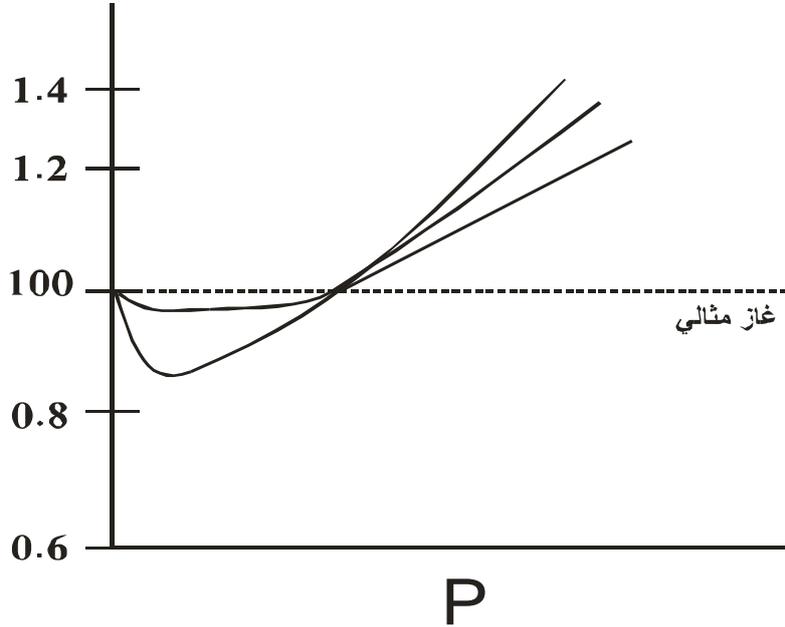
وقيمة هذه النسبة تسمى بمعامل الانضغاطية (Z) وهي تعطي احسن الطرق لبيان الحيود عن الغاز

المثالي كما هو موضح في الشكل الاتي :-



(تأثير الضغوط العالية في معامل الانضغاطية (Z) لبعض الغازات عند صفر 0 م .)

- وتدل القيمة المنخفضة للمعامل الانضغاطية على ان الغاز اكثر قابلية للانضغاطية من الغاز المثالي وتظهر كل الغازات نهاية صغرى في المنحني البياني الذي يمثل معامل الانضغاطية مقابل الضغط اذا كانت درجة الحرارة منخفضة انخفاضاً كافياً ولا يظهر الهيدروجين والهيليوم وهما من الغازات التي لها درجات غليان منخفضة جداً ...



(معامل الانضغاطية (Z) مقابل الضغط لغاز النيتروجين تحت درجات حرارة مختلفة ...)

أسالة الغازات :

يمكن اسالة غاز ما عند درجات الحرارة المنخفضة بتأثير الضغط ومن تقليل الحجم وتقريب بعض الجزيئات الى بعضها الاخر حتى تصبح قوة التجاذب التي فيها فعالة ...
غير انه توجد درجة حرارة معينة لا يمكن اسالة الغاز عندها اذا زادت درجة الحرارة عنها مهما كان الضغط المؤثر كبير وتسمى هذه الدرجة بدرجة الحرارة الحرجة واقل ضغط ضروري لاسالة الغاز عند درجة الحرارة الحرجة يسمى بالضغط الحرج . ويسمى الحجم الذي يشغله جزيء غرامي لغاز او سائل عند درجة الحرارة الحرجة والضغط بالحجم الحرج ...

* معادلة فان درفالز:-

بين فان درفالز سبب الحيود عن السلوط المثالي يعود الى ان المعادلة العامة للغازات أهملت ...

1. اهمال حجم جزيئات الغاز
2. اهمال قوى التجاذب بين الجزيئات .

1- العامل الاول :-

نفرض وجود n من الجزيئات الغرامية في اناء حجمه (V) في هذه الحالة فأن الحجم يكون مساوياً الى (V) في حالة واحدة هو اهمال حجم جزيئات الغاز نفسها ولكن تواجد جزيئات بحجم معين لابد ان يكون هناك حجم مستبعد غير متاح لتحرك الجزيئات خلاله ...

الحجم المستبعد لجزيء غرامي واحد = b

وبما ان عدد الجزيئات الغرامية $n =$

* الحجم المستبعد لمجموع الجزيئات = nb حيث يطرح من الحجم الكلي ..

$$P(v-nb) = nRt$$

2- العامل الثاني :-

هو ظهور قوى التجاذب بين الجزيئات نتيجة استخدام ضغوط عالية ودرجات حرارة منخفضة بحيث تقترب الجزيئات من بعضها .

$$\alpha \frac{n}{V}$$

قوى التماسك بين الجزيئات

قوى التماسك الكلية لمجموع الجزيئات $\alpha\left(\frac{n}{V}\right)^2$

$$\text{قوة التماسك الكلية} = \frac{an^2}{V^2}$$

a: مقدار ثابت

يضاف هذا الحد الى الضغط (p) لانه يتعاون مع الضغط في زيادة التماسك بين الجزيئات ...

$$(p + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT \quad \text{---- (24)}$$

الصيغة النهائية المعادلة فان درفالز .

$$b = \frac{T_c R}{8P_c}$$

Tc = درجة الحرارة الحرجة

$$a = \frac{27T_c^2 R^2}{64P_c}$$

PC = الضغط الحرج

مسائل الفصل الاول

1. تحت ضغط $1.0025 \times 10^5 \frac{n}{m^2}$ وفي 23° فأن كتلة (0.324×10^{-3}) كغم من غاز مثالي يشغل $0.28 \times 10^{-3} m^3$. ففي اية درجة حرارية يشغل 1×10^{-3} كغم من الغاز نفسه حجماً قدره $0.391 \times 10^{-3} m^3$ وفي الضغط الجوي الاعتيادي.

$$wt = \frac{0.324}{1000} \times 1000 = 0.324 \text{ gm}$$

$$pv = nRT$$

$$1.0025 \times 10^5 \frac{N}{m^2} \times 0.28 \times 10^{-3} m^3 = \frac{0.324}{M} \times 8.314 \frac{J}{\text{مول} \cdot K^\circ} \times 296 K^\circ$$

$$m = 28.4 \frac{\text{gm}}{\text{مول}}$$

$$wt = 1 \times 10^{-3} \times 10^3 = 1 \text{ gm}$$

$$1 \times 10^5 \frac{N}{m^2} \times 0.391 \times 10^{-3} m^3 = \frac{1}{28.4} \times 8.314 \frac{J}{\text{مول} \cdot K^\circ} \times T$$

$$T = 135.3 K^\circ$$

2- في 27 °م 500 سم³ من غاز الهيدروجين تحت ضغط 100 ملم زئبق و 1000 سم من غاز النروجين تحت ضغط 600 ملم زئبق . ارسلت الى اناء حجمه لتران ، فما هو الضغط لهما .

(H₂)

$$1 \text{ لتر} = 1000 \text{ cm}^3$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \dots\dots\dots \text{قانون بويل}$$

$$\text{لتر} \times 2 = p_2 \times \frac{199}{760} \times \frac{500}{1000} \text{ لتر}$$

$$p_2 = 0.032 \text{ جو}$$

(N₂)

$$\text{لتر} \times 2 = P_2 \times \frac{600}{760} \times \frac{1000}{1000} \text{ لتر}$$

$$p_2 = 0.395 \text{ جو}$$

$$pT = 0.032 + 0.395$$

$$= 0.427 \text{ جو}$$

$$= 0.427 * 10^5 \frac{n}{m_2}$$

الفصل الثاني

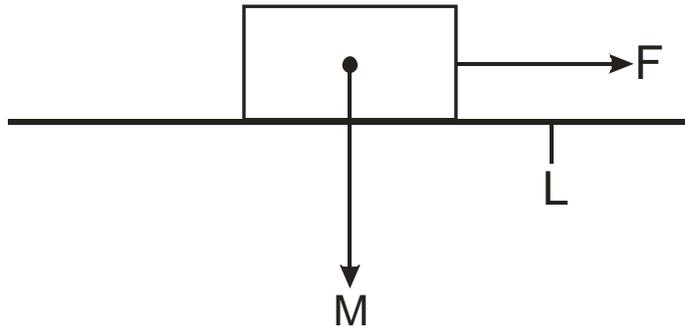
الديناميكا الحرارية

احد فروع الكيمياء الفيزيائية ويبحث عن خواص النظام في حالة التوازن . ومن الديناميكا الحرارية يمكن معرفة مدى استمرار التفاعل الكيميائي قبل الوصول الى حالة التوازن ولا تعتمد الديناميكا الحرارية على التركيب الجزيئي للمواد او على الاسلوب الذي يصل النظام فيه الى حالة التوازن بمعنى اخر انه يتعلق فقط بالحالات الابتدائية والنهائية للنظام فقط ولا يعتمد على الحالات الوسيطة للوصول الى حالة التوازن النهائية ...

الديناميكا الحرارية تعني :-

دراسة جريان الحرارة وبما ان الحرارة هي نوع من الطاقة فان الديناميكا الحرارية تبحث في انتقال الطاقات المختلفة من شكل الى اخر وطرق الوصول والاستفادة من هذا الانتقال
الشغل (W) :-

وعند تسليط قوة على جسم ما وتحريكه مسافة معينة هذا ما يدعى بالشغل ...
وفي حالة تسليط قوة مقدارها (F) على جسم كتلته M وحركته مسافة L فإن الشغل (W) الناتج يكون مساوياً لحاصل ضرب القوة في المسافة كما في شكل (1) اي ان
$$W = F \cdot L$$



الشكل (1)

القوة (F) هي القوة التي تكسب حجم كتلته M تعجلاً مقداره g ...

$$F = m \cdot g$$

وهي كمية اتجاهية لان التعجيل الارضي اتجاهاً اما اذا كانت القوة المؤثرة مائلة فأنها تتحلل الى مركبتين .

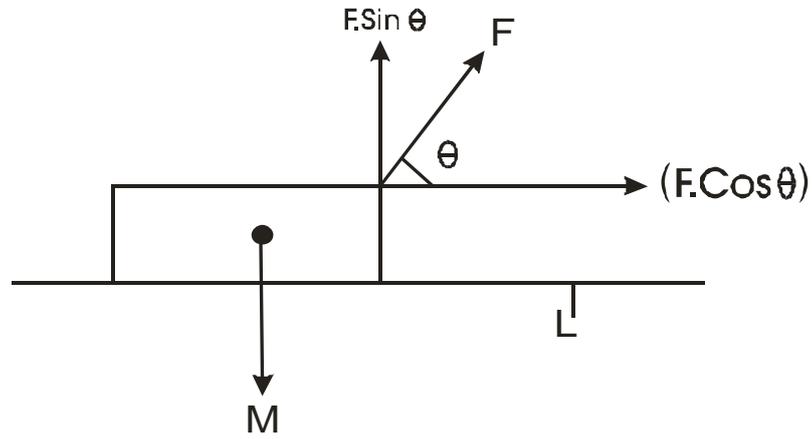
$$F \cdot \sin \theta$$

الاولى :- عمودية وهي معاكسة لوزن الجسم وتساوي

الثانية :- موازية للسطح والتي تسبب في تحريك الجسم المسافة (L).

$$F \cdot \cos \theta$$

المركبة الافقية (الموازية) تساوي



شكل (2) ..

* مقدار الشغل الذي ينجز من العملية يكون ... $W = F \cdot \text{Cos}\theta \cdot L$

ويكون بوحدات الجول والذي يعرف على انه الشغل اللازم لتحريك جسم مسافة متر واحد بقوة قدرها نيوتن واحد ...

$$1 \text{ Joule} = 1 \text{ نيوتن} \times 1 \text{ م}$$

أو الجول :- يعرف الشغل اللازم لتحريك جسم كتلته 1 كغم بتعجيل قدره ولمسافة متر واحد.
 أما الارك :- يعرف الشغل اللازم لتحريك جسم مسافة سنتمتر واحد بقوة قدرها دابن واحد ...
 والشغل يكون على عدة أنواع .

1. الشغل الميكانيكي
2. الشغل الكهربائي
3. الشغل التمددي
4. الشغل الانكماشى
5. شغل الجاذبية

ان كل نوع من انواع الشغل عبارة عن حاصل ضرب عاملي الشدة والسعة حيث ان عامل الشدة هو مقياس للقوة او المقاومة المعادلة للقوة ...

وان عامل السعة يمثل مدى سعة القوة او المقاومة المعادلة للقوة عند انجاز العملية التي ينتج منها الشغل ...

نوع الشغل :-

* شغل ميكانيكي	جول
* تمدد حجمي	جول

* زيادة السطح	جول
* شغل كهربائي	جول
* شغل الجاذبية	جول

عوامل الشدة :-

* القوة	نيوتن
* الضغط	نيوتن / م ²
* الشد السطحي	نيوتن / م
* تغير الجهد	(V) فولت
* الجهد التجاذبي =	الارتفاع × الجاذبية
	م ² × ثا ²

عوامل السعة :-

* تغير المسافة	متر
* تغير الحجم	متر ³
* تغير المساحة	متر ²
* كمية الكهربائية	كولومب
* الكتلة	الكيلو غرام

الشغل المبذول بواسطة الغاز : - عند تسليط قوة مقدارها (f) على جسم وتحريكه مسافة صغيرة (dL) فإن الشغل الناتج هو .

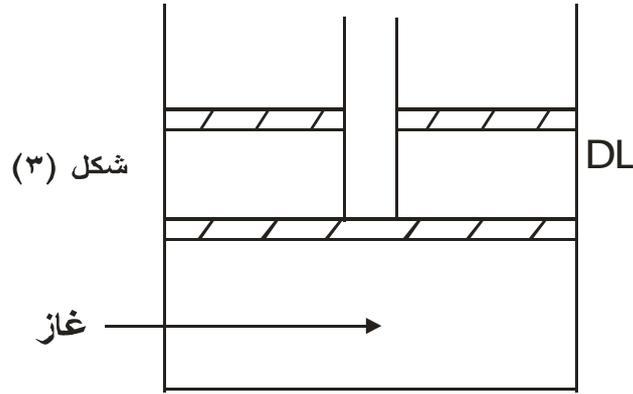
$$W = F \cdot dL \dots\dots\dots(2)$$

ومن تعريف الضغط : القوة العمودية المسلطة على وحدة المساحة اي ان

$$P = \frac{F}{A}$$

$$\underline{F = P.A}$$

فأنه في حالة وجود مكبس كما هو موضح في الشكل (3) ...



فأن القوة المسلطة على المكبس هي (F) وان (A) هي المساحة السطحية العمودية على اتجاه حركة المكبس وان الشغل الناتج من عملية تمدد الغاز داخل الاسطوانة ينتج بالتعويض عن قيمة (F) في المعادلة (2) ..

$$W = PA DL$$

حيث ان AdL يمثل الزيادة في حجم الغاز (dv)

$$AdL = dV$$

$$W = PdV$$

* الشغل الناتج يكون

$$w = p \int_{v_1}^{v_2} dv$$

$$W = PA V$$

ويأخذ الشغل قيمة موجبة عندما ينجز الشغل من النظام على الوسط المحيط (عملية تمددية) ويأخذ الشغل قيمة سالبة عندما ينجز الشغل على النظام من الوسط المحيط به (عملية انكماشية) ...

بعض التعاريف :

1. النظام :- هو جزء محدد تحدث فيه العملية الكيمياوية والتي يدرس فيها تأثير درجة الحرارة وغيرها من العوامل ...
2. المحيط :- وهي المنطقة التي تقع في خارج حدود النظام وقد تكون هذه الحدود حقيقية او خيالية ويمكن للطاقة ان تنتقل خلالها ...

3. النظام المتجانس :- يقال للنظام متجانساً عندما يكون له نفس التركيب الكيميائي مثل خليط من الغازات ... سائل او صلب نقي لوحده ، محلول حقيقي لمواد صلبة في سائلة ...
 4. النظام الغير متجانس:- وهو النظام الذي يحتوي على اكثر من طور بعضها مفصول عن بعضها بواسطة حدود سطحية مثل وجود الجليد مع الماء السائل في تماس احدهما مع الاخر ، سائلان غير قابلين للامتزاج . خليط لمادتين صلبتين او اكثر ...
 5. النظام المفتوح :- في حالة النظام المفتوح فأناً كلاً من الطاقة والكتلة يمكن ان تنتقل من النظام واليه او محيطه ...
 6. النظام المغلق:- يمكن للطاقة ان تنتقل من النظام واليه ولايسمح بأنتقال الكتلة ..
 7. النظام المعزول :- لايسمح بأنتقال كل من الكتلة والطاقة من النظام واليه او الطاقة فقط ..
 8. العملية الايزوثرمية:- (عملية ذات درجة حرارة ثابتة) عندما تبقى درجة حرارة النظام ثابتة اثناء العملية فلكي يقال للعملية الباعثة للحرارة بأنها ايزوثرمية فأناً الحرارة المنبعثة تترك النظام ذاتياً الى المحيط على ان تبقى درجة حرارة النظام ثابتة قبل العملية وبعدها وكذلك يقال عن العملية الماصة للحرارة بأنها عملية ايزوثرمية فانها يجب اضافة كمية من الحرارة من المحيط الى النظام ذاتياً بحيث تبقى درجة حرارة النظام ثابتة قبل العملية وبعدها ...
 9. العملية الادياباتيكية :- (عملية ثابتة كمية الحرارة) اذا لم يجري تبادل حراري بين النظام ومحيطه وفي حالة انبعاث او امتصاص حرارة من النظام فأناً درجة حرارة النظام تتغير تبعاً لتلك العملية ...
 10. التوازن الترموديناميكي:- يكون النظام متوازناً ترموديناميكياً عندما لا تتغير درجة الحرارة وضغط وحجم النظام مع تغير الزمن ...
 11. العملية الانعكاسية :- وهي حالة خاصة ما بين العملية الطبيعية وغير الطبيعية والتي يمكن حدوثها في كلا الاتجاهين اي اتجاه الوصول الى حالة الاتزان واتجاه بعيد عن الوصول الى حالة الاتزان ومثل هذه العمليات يمكن ان تحدث وذلك بالتحكم في العوامل الطبيعية والفيزيائية ...
- الطاقة :-** ان طاقة الجسم تعرف بأنها قابلية الجسم لانجاز شغل وهذه الطاقة تكون على اشكال مختلفة منها الطاقة الحركية وهي نتيجة لحركة الجسم والطاقة الكامنة (طاقة الوضع) وهي نتيجة لموضع الجسم ، والطاقة الحرارية والطاقة الكهربائية والطاقة الكيميائية نتيجة لترتيب الذرات والالكترونات داخل الجزيء وغيرها ...

ولكافة انواع الطاقة وحدات الكتلة مضروبة في وحدة مربع الطول ومقسومة على مربع وحدة

الزمن $\frac{\text{الكتلة}^2 \times (\text{الطول})^2}{\text{الزمن}^2}$ ويعبر عن وحدة الطاقة في نظام (سم . غم . ثا) بالارك وهو الشغل الناتج عندما تؤثر قوة مقدارها دابن واحد خلال مسافة قدرها سنتمتر واحد حيث ان الارك كمية صغيرة جداً من الطاقة فانه من الملائم استعمال وحدة اكبر هي الجول ويعرف بأنه الشغل اللازم لتحريك جسم كتلته 1 كغم بتعجيل قدره $1 \text{ م}^2 \text{ ثا}^{-2}$ ولمسافة متر واحد ... $1 \text{ جول} = 10^7 \text{ ارك}$

وقد دلت التجارب التي اجراها كل من رمفورد ودافي وجول ان كمية معينة من الشغل تعطي دائماً نفس الكمية من الحرارة وليس العكس ..

وهناك ميل طبيعي لتحويل الطاقات المختلفة الى حرارة فمثلاً الطاقة الكيمياوية تتحول الى حرارة نتيجة التفاعل الكيمياوي والطاقة الكهربائية تتحول الى حرارة نتيجة سريان التيار الكهربائي خلال مقاومة معينة والطاقة الميكانيكية تتحول الى حرارة نتيجة الاحتكاك وغيرها ..

لذلك فمن الملائم التعبير عن وحدة الطاقة بوحدة الحرارة وان وحدة الحرارة الشائعة الاستعمال في الكيمياء الفيزياوية هي السعرة وهو عبارة عن كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد من الماء من 14.5° م الى 15.5° م لذلك تدعى هذه الوحدة ايضاً (سعرة 15°)

$$\text{ارك} = 4.184 \times 10^7 = 1 \text{ سعرة}$$

$$= 4.184 \text{ جول}$$

$$\text{كيلوسعرة} = 1000 \text{ سعرة}$$

وان كمية الطاقة في الكون ثابتة وانه بالرغم من تحويل الطاقة من شكل الى اخر الا انه لا يمكن افتاءها او خلقها من العدم . وان اي ظهور في نوع من الطاقة فانه يعني بالضرورة اختفاء طاقة مكافئة لها من انواع اخرى وقد استنتج القانن الاول للثرمودايناميك من قانون حفظ الطاقة من ان الطاقات الكلية للنظام والمحيط تبقى ثابتة بالرغم من تغييرها من شكل لآخر

الطاقة الداخلية :-

كمية الطاقة التي تعتمد على الضغط والحجم ودرجة الحرارة وهي تشمل على عدة عوامل معقدة مثل التجاذب بين الجزيئات وحركة الالكترونات والذرات والجزيئات ويصحب التغيرات الكيمياوية اعادة ترتيب الذرات مما يؤدي الى تغير في الطاقة الداخلية . وان تغير طاقة النظام من الحالة (A) الى

الحالة (B) يعتمد فقط على الشروط الابتدائية والنهائية ولا يعتمد على المسارات الوسطية لتغير الحالة ومن الشروط الابتدائية الى الشروط النهائية . ويدل الرمز Δ دائماً على تغير وفي الكيمياء الفيزيائية يشير هذا الرمز الى الفرق بين الحالة الابتدائية والحالة النهائية ...

مثلاً اذا عبرنا عن الطاقة الداخلية في الحالة الابتدائية بالرمز (u_A) وفي الحالة النهائية بالرمز (u_B) بالنسبة للتفاعل ...



فإن الفرق في الطاقة الداخلية (ΔU) يكون مساوياً الى ...

$$\Delta U = u_B - u_A$$

وإذا كان حدوث التفاعل مصحوباً بخروج حرارة يدعى التفاعل باعث للحرارة وفي هذه الحالة تأخذ ΔU اشارة موجبة . وإذا تغيرت درجة حرارة النظام من T_1 الى T_2 فإنه يمكن ايجاد التغير في الطاقة الداخلية للنظام كما يأتي ...

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

حيث ان ..

$\Delta U =$ التغير في الطاقة الداخلية

$C_v =$ السعة الحرارية تحت حجم ثابت

$T_1, T_2 =$ درجات الحرارة المطلقة في الحالة الابتدائية والنهائية اذا كانت عدد المولات = n

$$\Delta U = n c_v \Delta T$$

* العلاقة بين الطاقة الداخلية والشغل والحرارة ...

* القانون الاول للثرموديناميك :-

عندما يتغير النظام من حالى الى اخرى فإنه في هذه الحالة ينجز النظام نوعاً من الشغل كالشغل الديناميكي التمديدي . شغل كهربائي او غيرها . واذا تم هذا الشغل بواسطة النظام كما في تمدد الغاز فإن قيمة الشغل تكون موجبة . واذا تم الشغل على النظام كما في انكماش الغاز فإن قيمة الشغل تكون سالبة وفي هذه الحالة فإن النظام يمتص او يطلق كمية من الحرارة من هذا التغير في حالة النظام وهذه الكمية من الحرارة يرمز لها بالرمز (q) ففي حالى امتصاص النظام لهذه الكمية من الحرارة فإن قيمة هذه الحرارة تكون موجبة وفي حالة انبعاث الحرارة من النظام الى المحيط فإن قيمة الحرارة (q) تكون سالبة .

* نص القانون :- (يكون مجموع كل انواع الطاقة ثابت في اي مجموعة معزولة)

او بمعنى اخر (يمكن اذا تحول الطاقة من نوع الى اخر ولكن لايمكن خلقها او افناؤها) ويعتبر القانون الاول للثرمودايناميك هو تعبير جزئي من قانون بقاء الطاقة الذي ينص على ان (الطاقة لاتفنى ولاتستحدث) . او ان الطاقات الكلية للنظام والمحيط تبقى ثابتة بالرغم من تغييرها من شكل الى اخر ...

* الصيغة الرياضية للقانون اول للثرمودايناميك :-

نفرض q هي كمية من الحرارة التي يكتسبها كمية معينة من الغاز لكي ترتفع درجة حرارته بمقدار dT ويزداد حجمه بمقدار dV ...

تنقسم كمية الحرارة q التي اكتسبها الغاز الى جزئين .

الجزء الاول : يستخدم لزيادة الطاقة الداخلية للغاز ونرمز لها بالرمز ΔU .

الجزء الثاني : سيحول الى شغل والذي يرمز له بالرمز w . وحسب القانون الاول للثرمودايناميك من ان كمية الطاقة ثابت لايتغير فانه يجب ان تكون كمية الحرارة q مساوية الى التغير في الطاقة الداخلية للنظام ΔU معبر عنها وحدات الحرارة مضافاً اليها الشغل الخارجي المبذول w ومعبر عنها بوحدات الحرارة ...

$$q = \Delta u + w$$

$$-\Delta u = -q + w$$

ي ضرب المعادلة في (-1) ...

$$\Delta u = q - w$$

* الصيغة الرياضية للقانون الاول للثرمودايناميك حيث كل الحدود الثلاثة التي تحتويها المعادلة يمكن ان تأخذ اشارة موجبة او سالبة وذلك تبعاً للظروف ...

العمليات العكسية (الانعكاسية) :-

في حالة وجود نظام ما في حالة معينة (A) فإنه يمكن تحويله الى حالي اخرى B وتحت مختلف الظروف . وفي كل حالة فان تغير الطاقة يكون محدداً اما الحرارة والشغل فتكون قيمها محددة او غير محددة . ومن دراسة الديناميكا الحرارية فإنه يمكننا ان نجعل التغير بطيئاً بحيث تبقى درجة الحرارة والضغط للنظام في حالة توازن مع محيطه ان مثل هذه العملية تنتج هذا التغير تدعى

بالعملية العكسية ويمكننا عكس العملية تماماً وفي اية مرحلة من مراحل تغير حالة النظام من A الى B . وان هذه الحالة وان تبدو مثالية ولا يمكن تحقيقها بسهولة الا ان ذلك لا يؤثر باي حال من الاحوال في الاستنتاجات التي يمكن ان نستخلصها من هذه العملية المثالية ...
ان الشغل المنجز من عملية تمدد النظام العكسية تكون مساوية الى حاصل ضرب الضغط الخارجي في زيادة الحجم ...

$$W = P\Delta V$$

ومن السلوك المهم في العمليات العكسية هو ثبوت درجة الحرارة اي انها عمليات ايزوثرمية وان الشغل اللازم لتحويل الحالة في العملية العكسية يدعى بالشغل الاكبر ...
ويمكن تعريف العملية العكسية :- العملية التي يمكن عكسها في اية لحظة بأحداث تغيرات متناهية في الصفر في درجة الحرارة او الضغط او اية متغيرات اخرى بحيث يبقى النظام والمحيط في حالة اتزان ...

الشغل الاكبر لعملية ايزوثرمية تمددية للغاز :-

نفرض وجود غاز مداخل اسطوانة مزودة بمكبس عديم الاحتكاك والوزن وموضوعة في حوض درجة حرارته ثابتة T فاذا انخفض الضغط الخارجي بكمية صغيرة dp فان الغاز يتمدد بكمية صغيرة dv وعند هذا التمدد فان ضغط الغاز في الاسطوانة يقل حتى يتساوى مع الضغط الخارجي لتعود حالة التوازن الى ماكانت عليه قبل انخفاض الضغط الخارجي ، عندئذ يتوقف المكبس عند الصعود واذا انخفض الضغط مرة ثانية ، فان حجم الغاز يزداد مرة ثانية بمقدار dv وهكذا لعمليات متتالية ، وفي كل عملية صغيرة من تمدد الغاز فان الشغل المبذول يكون مساوياً لحاصل ضرب الضغط الخارجي في الزيادة الصغيرة في الحجم ...

$$W = pdv$$

نفرض V_1 : الحجم الابتدائي للغاز

نفرض V_2 : والحجم النهائي للغاز

ولحساب الشغل الاكبر ...

$$W_{MAX} = W_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} pdv$$

لو نفرض ان الغاز مثالي السلوك ...

$$pv = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

وبالتعويض

$$W_{MAX} = W_{rev} = \int_{v_1}^{v_2} \frac{nRT}{V}$$

= n عدد المولات مقدار ثابت

R = ثابت الغاز مقدار ثابت

$$W_{MAX} = W_{rev} = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dv}{v}$$

$$W = W_{\text{العكسي}} = nRTLn \frac{V_2}{V_1}$$

L_n : تمثل اللوغارتم الطبيعي

وعند تحويل اللوغارتم الطبيعي L_n الى لوغارتم للاساس 15 فإن الشغل الاكبر يكون ...

$$W = W_{\text{العكسي}} = 2.303 nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$

بما ان العملية تتم تحت درجة حرارة ثابتة فإن ...

$$p_1 v_1 = p_2 v_2$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2}$$

وبالتعويض في المعادلتين السابقتين ينتج ...

$$W = W_{\text{العكسي}} = nRTLn \frac{P_1}{P_2}$$

$$W_{\text{الأكبر}} = w_{\text{العكسي}} = 2.303 nRT \log \frac{P_1}{P_2}$$

* المحتوى الحراري (الانتالبي) :

ان العمليات التي تتم تحت ضغط ثابت هي اكثر شيوعاً في الكيمياء الفيزيائية من العمليات التي تحدث عن حجم ثابت لان منظم العمليات تتم في اوعية مفتوحة (انظمة مفتوحة) وفي حالة كون الشغل المنجز هو حاصل ضرب الضغط في تغير الحجم وان الضغط ثابت فأن القانون الاول للثرمودايناميك يكون بالشكل التالي...

$$\Delta u = q - p\Delta v$$

Δu : التغير في الطاقة الداخلية ...

Δv : التغير في الحجم ...

$$u_2 - u_1 = q - p(v_2 - v_1)$$

$$q = (u_2 + pv_2) - (u_1 + pv_1) \dots\dots\dots (10)$$

وان العلاقة $(u + pv)$ تمثل المحتوى الحراري (الانتالبي) وان المحتوى الحراري مثل الطاقة

الداخلية لايعتمد على حالة النظام ...

نرمز للمحتوى الحراري بالرمز H حيث ان...

$$H = u + pv$$

بالتعويض في المعادلة 10 نحصل ...

$$q = H_2 - H_1 = \Delta H$$

في العمليات التي تحدث تحت حجم ثابت فأن فرق الحجم يكون مساوياً الى الصفر ...

$$\Delta V = 0$$

$$\Delta u = q_v$$

* المعادلة تصبح بالشكل الاتي ...

اي ان الحرارة الممتصة في عملية تحت حجم ثابت q_v تكون مساوية للزيادة في الطاقة الداخلية

لذلك النظام . وبما ان الحرارة الممتصة تحت ضغط ثابت q_p هي

$$q_p = \Delta u + p\Delta v$$

$$q_p = q_v + p\Delta v$$

بالتعويض عن Δu ...

اي ان الحرارة الممتصة بعملية تحت ضغط ثابت تزيد بمقدار الشغل عن العملية نفسها التي تحدث تحت حجم ثابت ويعود هذا الاختلاف الى ان النظام تحت الحجم الثابت لايقوم بأنجاز اي شغل ميكانيكي خارجي لعمليات التمدد والانكماش ...

وفي حالة اتمام العملية تحت ضغط ثابت فإن تغير الحجم سينجز شغلاً مقداره $p\Delta v$ فضلاً عن تغير في الطاقة الداخلية للنظام ...

وفي حالة اتمام العملية بدون تغير في حجم النظام فإن

$$p\Delta v = 0$$

وان ...

$$q_p = q_v$$

ولا يقتصر امتصاص الحرارة على التغيرات التي تحدث في النظام من فيزيائية وكيميائية بل يتعداه الى رفع درجة حرارة النظام ...

فتعرف (السعة الحرارية للنظام) :- بأنها الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة النظام درجة حرارية واحدة ...

وبما ان السعة الحرارية c تتغير تبعاً لتغير درجة الحرارة لذلك يمكن تعريف السعة الحرارية بأنها دالة لتغير الحرارة الممتصة بالنسبة لتغير درجة الحرارة ...

$$c = \frac{dq}{dT}$$

وان الحرارة الممتصة تحت حجم ثابت (q_v) لذا فإن السعة الحرارية تحت حجم ثابت c_v تكون مساوية لـ

$$c_v = \frac{dq_v}{dT} = \left(\frac{du}{dT} \right)_v$$

حيث يمثل $\left(\frac{du}{dT} \right)$ تغير الطاقة الداخلية للنظام تبعاً لتغير درجة الحرارة وتحت حجم ثابت ...

$$\int_{u_1}^{u_2} du = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$$

$$\Delta u = c_v \Delta T$$

اذا كانت عدد المولات = n مول ...

$$\Delta u = n c_v \Delta T$$

وعن الحرارة الممتصة تحت ضغط ثابت (q_p) يمكن تعريف السعة الحرارية تحت الضغط الثابت C_p ...

$$C_p = \frac{dq_p}{dT} = \frac{dH}{dT}$$

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} cpdT$$

$$\Delta H = cp\Delta T$$

إذا كانت عدد المولات = n

$$\Delta H = nc_p\Delta T$$

وان قيمة السعة الحرارية تحت الضغط الثابت تكون اكبر من قيمة السعة الحرارية تحت الحجم الثابت ...

* العلاقة بين C_p ، C_v :- نتبع الاسلوب البسيط التالي من المعادلة

$$q_p = q_v + p\Delta v$$

نفرض ان سلوك الغاز مثالياً . ومن المعادلة العامة للغازات المثالية فأن ..

$$p\Delta v = nR\Delta T$$

$$q_p = q_v + nR\Delta T$$

وبقسمة طرفي المعادلة على ΔT ..

$$\frac{q_p}{\Delta T} = \frac{q_v}{\Delta T} + \frac{nR\Delta T}{\Delta T}$$

$$C_p = \frac{q_p}{\Delta T}$$

$$C_v = \frac{q_v}{\Delta T}$$

بالتعويض ينتج ...

$$C_p = C_v + n R$$

إذا كانت عدد المولات = 1

$$C_p - C_v = R$$

وقد وجد ان قيمة السعة الحرارية تحت حجم ثابت للغاز المثالي تكون ثابتة وهي ..

$$C_V = \frac{3}{2}R$$

والسعة الحرارية تحت ضغط ثابت للغاز المثالي ايضاً ..

$$C = \frac{5}{2}R$$

وان النسبة بين السعة الحرارية تحت ضغط ثابت والسعة الحرارية تحت حجم ثابت هي ...

$$\delta = \frac{C_P}{C_V}$$

$$\delta = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R}$$

$$\delta = 1.67$$

ولحساب السعة الحرارية الممتصة عند رفع درجة حرارة الغاز فمن الملائم التعبير عن السعة الحرارية المولية تحت ضغط ثابتكدالة لدرجة الحرارة ...

$$cp = a + bT + cT^2$$

حيث CP = السعة الحرارية المولية تحت ضغط ثابت

T = درجة الحرارة

a,b,c = الثوابت تعتمد على طبيعة الغاز

وان هذه المعادلة تكون صحيحة في حدود درجات حرارة بين 300 - 1500 درجة مطلقة ...

ولحساب الحرارة الممتصة لكل مول من الغاز تحت ضغط ثابت عندما ترفع درجة حرارة الغاز من

درجة (T_1) الى درجة (T_2) وان الحرارة الممتصة في هذه الحالة عبارة عن فرق الانثاليبي ...

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT$$

وبأجراء التكامل نحصل ...

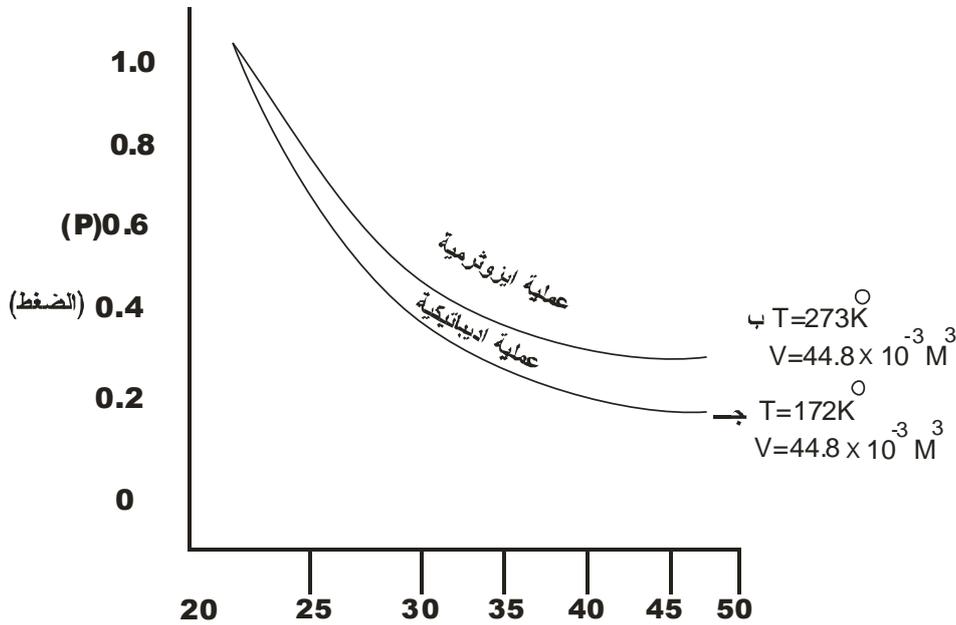
$$q_p = \Delta H = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3)$$

العمليات الادياباتيكية (ثابتة كمية الحرارة): -

ان العمليات التي لاتتضمن انتقال حرارة من النظام واليه بمعنى اخر معزولة حرارياً عن الوسط المحيط بها وتدعى بالعمليات الادياباتيكية اما الاختلاف بين العمليات الايزوثرمية (ثابتة درجة

الحرارة) عن العمليات الاديبياتيكية (ثابتة كمية الحرارة) فيمكن تفسيره بأن في العمليات الايزوثرمية تكون درجة الحرارة ثابتة وان النظام يتبادل الحرارة مع محيطه للمحافظة على ثبوت درجة الحرارة ... اما في العمليات الاديبياتيكية فإن النظام لايتبادل الحرارة عن محيطه لذلك فإن درجة حرارة النظام سوف تتغير ففي حالة تمدد الغاز اديبايكياً فإن النظام ينجز شغلاً خارجياً وبما ان النظام معزول عن محيطه فإن الطاقة الضرورية لانجاز الشغل تاتي من الطاقة الحركية للجزيئات ولذلك تقل هذه الطاقة

وبما ان الطاقة الحركية للجزيئات هي دالة لدرجة الحرارة فإن درجة الحرارة سوف تقل ... وبنفس الاستنتاج يتبين في حالة انكماش الغاز اديبايكياً فإن درجة حرارة الغاز سوف تزداد ... فعندما يتمدد مول واحد من غاز الهيليوم عن النقطة (أ) حيث يشغل حجماً مقداره $22.4 \times 10^{-3} \text{ م}^3$ تحت ضغط جوي واحد ودرجة حرارة الصفر المئوي الى النقطة (ب) وفي عملية ايزوثرمية فإنه يشغل حجماً مقداره $44.8 \times 10^{-3} \text{ م}^3$ وفي الدرجة الحرارية نفسها ... اما اذا اريد للغاز ان يتمدد الى حجم $44.8 \times 10^{-3} \text{ م}^3$ وعند النقطة (ج) اديبايكياً فإن درجة حرارته سوف تقل الى 172 K° ويصبح ضغطه $0.33 \times 10^5 \frac{\text{N}}{\text{م}^2}$



وبما ان المساحة اسفل المنحني تمثل الشغل المبذول في تمدد الغاز ومن الشكل يكون الشغل المبذول في تمدد الغاز ايزوثيرمياً والممثل بالمساحة في اسفل المنحني (أ ب) اكبر من الشغل المبذول من التمدد الاديبياتيكي والممثل بالمساحة اسفل المنحني (أ ج) وهذا مايدل على ان الحرارة

المتصلة من الوسط المحيط في التمدد الايزوثيرمي تمد الغاز بكمية كافية من الطاقة لانجاز الشغل
 اما الطاقة اللازمة للشغل المبذول في التمدد الاديباتيكي فلا تأتي الا من تبريد الغاز نفسه ...
 وللتمثيل الرياضي لهذه العملية يتبين ان الحرارة الممتصة (q) تكون مساوية للصفر ..
 وان القانون الاول للثرمودايناميك يكون بالشكل التالي ...

$$\Delta u = -w$$

وفي حالة تغير الضغط والحجم لغاز مثالي اديباتيكيًا من حالة ابتدائية p_1 ، v_1
 الى حالة نهائية p_2 ، v_2 فإن ...

$$p_1 v_1^\delta = p_2 v_2^\delta$$

حيث δ هي النسبة بين السعة الحرارية للغاز تحت ضغط ثابت الى السعة الحرارية للغاز تحت
 حجم ثابت ...

$$\delta = \frac{c_p}{c_v}$$

ومن المعادلة السابقة فإن ...

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^\delta \quad \text{---- (23)}$$

ويضرب طرفي المعادلة في $\frac{v_2}{v_1}$

$$\frac{p_2}{p_1} \times \frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^\delta \times \frac{v_2}{v_1}$$

$$\frac{p_2 v_2}{p_1 v_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\delta-1} \quad \text{---- (24)}$$

وفي حالة وجود مول واحد من الغاز فإن المعادلة العامة للغازات هي ..

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2}$$

$$\frac{p_2 v_2}{p_1 v_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

وبالتعويض في المعادلة 24 ...

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\delta-1}$$

---- (25)

ومن المعادلة 23 ...

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\delta$$

بقسمة الاسس على δ ...

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{\delta}} = \frac{V_1}{V_2}$$

ومن المعادلة 25 ...

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\delta-1}$$

بقسمة الاسس على $(\delta - 1)$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{1}{\delta-1}} = \frac{V_1}{V_2}$$

وبالتعويض ...

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{1}{\delta-1}} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{\delta}}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\delta-1}{\delta}}$$

وبضرب الاسس في $(\delta - 1)$

الشغل المبذول في العملية الادياباتيكية :

$$W = \frac{R}{\delta-1} (T_1 - T_2)$$

---- (27)

$W =$ الشغل المبذول

$R =$ ثابت الغاز

$$\frac{CP}{CV} = \delta$$

$T_1 =$ درجة الحرارة الابتدائية

$T_2 =$ درجة الحرارة النهائية

مسائل الفصل الثاني

1. أ- احسب الشغل المنجز الناتج من تمدد مولين من غاز الهيدروجين وفي عملية ثابتة درجة الحرارة من حجم $(15 \times 10^{-3}) \text{ م}^3$ الى حجم $(50 \times 10^{-3}) \text{ م}^3$ وتحت ضغط ثابت قدره ضغط جوي واحد وفي درجة 25° م^0 ..

الحل :

$$W = P\Delta V$$

$$W = 10^5 \frac{\text{N}}{\text{M}^2} (50 \times 10^{-3} - 15 \times 10^{-3}) \text{ م}^3$$

$$W = 35 \times 10^2 \text{ J}$$

ب- احسب الشغل المنجز للغاز السابق اذا كانت العملية ثابتة درجة الحرارة وانعكاسية ؟ .

الحل :

$$W_{\text{الأكبر}} = 2.303nRT \text{ Log } \frac{v_2}{v_1}$$

$$W_{\text{الأكبر}} = 2.303 \times 2 \times 8.314 \times 298 \text{ Log } \frac{50 \times 10^{-3}}{15 \times 10^{-3}}$$

$$W_{\text{الأكبر}} = 5965.8 \text{ J}$$

2 - تمدد غاز ما ضد الضغط المسلط عليه والذي يعتمد على حجم الغاز في اي مرحلة من مراحل التمدد حسب العلاقة التالية $p = \frac{1.0 \times 10^6}{v}$ نيوتن / م^2 وفي حالة التمدد من حجم

(1.0×10^{-2}) م³ الى حجم (0.10 م³) مما سبب تغيراً في الطاقة الداخلية مقداره 4184 جول
فما هي الحرارة التي يمتصها الغاز خلال هذه العملية ؟
الحل :

$$\Delta u = q - w$$

$$4184 = q - \frac{1 \times 10^6}{0.1} (0.1 - 1 \times 10^{-2})$$

$$4184 = q - 10^7 (0.1 - 0.01)$$

$$4184 = q - 10^7 \times 0.09$$

$$q = 904184 J$$

الفصل الثالث

الكيمياء الحرارية

ان كلمة كيمياء حرارية تعني الحرارة المصحوبة بتفاعل كيميائي وان قوانين الكيمياء الحرارية هي تطبيق لقانون حفظ الطاقة (القانون الاول للثرمودايناميك) ..

وان اختلاف المواد الداخلة في التفاعل والخارجة منه يعني اختلافاً في الطاقة الداخلية وان الطاقة الكلية لنواتج التفاعل تختلف عن الطاقة الكلية للمتفاعلات مما يؤدي الى امتصاص او انبعاث حرارة لموازنة الطاقات الكلية للمتفاعلات والنواتج في معادلة التفاعل ...

ففي حالة انبعاث حرارة فان العملية تسمى بالعملية الباعثة للحرارة (عملية اكسوثرمية) وفي حالة امتصاص حرارة فان العملية تسمى بالعملية الماصة للحرارة (عملية ايزوثرمية) وبما ان معظم المتفاعلات تتم تحت ضغط ثابت فان التغير الحراري (q_p) تحت الضغط الثابت يكون مساوياً للزيادة او النقصان في المحتوى الحراري (ΔH) ..

وهذه الكمية من الحرارة تشير الى حرارة التفاعل والتي تمثل الفرق في المحتوى الحراري لنواتج التفاعل والمتفاعلات تحت ضغط ثابت وتحت درجة حرارية معينة ...

وان الرموز (S) ، (L) ، (g) تمثل حالة المادة فيما اذا كانت صلبة او سائلة او غازية على التوالي ...

وان التفاعلات التي تحدث في محاليل مائية يرمز لها بالرمز (a_q) .. كما في المعادلة التالية :-



وان الاشارة السالبة لـ ΔH تعني الانخفاض في المحتوى الحراري اي ان المحتوى الحراري للنواتج اقل من المحتوى الحراري للمتفاعلات وتحت درجة معينة بذلك يكون التفاعل مصحوباً بأنبعاث حرارة ويسمى التفاعل بالمتفاعلات الباعثة ...

وان هذه الزيارة في المحتوى الحراري تأتي من امتصاص التفاعل للحرارة وان هذه التفاعلات التي تقوم بامتصاص الحرارة من المحيط الخارجي لها تسمى بالتفاعلات الاندوثرمية ...

حرارة التفاعل عند ثبوت الضغط والحجم :

ان العلاقة بين حرارة التفاعل وتحت ضغط وحجم ثابتين تمثل بالعلاقة التالية :

$$\Delta H = \Delta u + p\Delta v$$

ΔV -: يمثل الزيادة في الحجم عند حدوث التفاعل تحت ضغط ثابت وان $(p\Delta v)$ يمثل الشغل لخارجي المنجز بواسطة النظام ...

1. في حالة كون العملية متكونة من مواد صلبة او سائلة فقط فإن الزيادة في الحجم Δv تكون قليلة جداً مقارنة للصفر ويمكن اهمالها ...

$$\Delta v = 0$$

$$\Delta H = \Delta u \dots\dots\dots 1$$

$$q_p = q_v$$

أو

ΔH : حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت

Δu : حرارة التفاعل تحت حجم ثابت

2. في حالة وجود مواد غازية فإن التغير في الحجم يكون كبير وفي هذه الحالة فإن الاختلاف بين ΔH ، Δu يمكن حسابه ...

اذا كان

n_A : عدد مولات الغازات المتفاعلة

n_B : عدد مولات الغازات الناتجة

$$\Delta n = n_B - n_A$$

$$\Delta v = v\Delta n$$

$$\Delta H = \Delta u + pv\Delta n$$

إذا كان (V) يمثل حجم مول واحد من اي غاز تحت درجة حرارة وضغط معينين فأن ...
ولو نفرض ان سلوك الغاز مثالي ...

$$n = 1 \text{ مول}$$

$$\text{---- (2)}$$

$$pv = RT$$

$$\Delta H = \Delta u + \Delta n RT$$

3. إذا كانت عدد مولات الغازات المتفاعلة = عدد مولات الغازات الناتجة

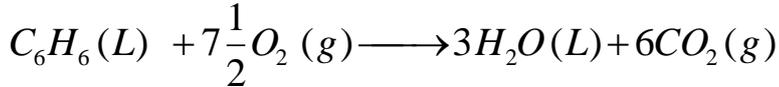
$$\Delta n = 0$$

$$\Delta H = \Delta u$$

مثال :-

عند حرق مول واحد من سائل البنزين حرقاً تاماً وبوجود الاوكسجين لتكوين الماء السائل وغاز CO_2 .. وجد ان ΔH مساوية ا. $(-3277.74) \text{ KJ}$ وتحت 18°C .. احسب حرارة التفاعل تحت حجم ثابت ...

الحل:



$$\Delta H^0 = -3277.74 \text{ KJ}$$

$$\Delta n = n_B - n_A$$

$$\Delta n = 6 - 7.5$$

$$= -1.5 \text{ مول}$$

$$T = 18 + 273$$

$$= 291 \text{ K}^0$$

$$\Delta H = \Delta u + \Delta n RT$$

$$-3277.74 \times 1000 = \Delta u + (-1.5)(8.314)(291)$$

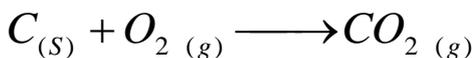
$$\Delta u = -3.274 \times 10^3 \text{ KJ}$$

وكمثال على التفاعلات التي يكون فيها المتفاعلات والنواتج في حالة سائلة صلبة هي :-



والتفاعلات التي يكون فيها عدد مولات الغازات متساوية على جانبي معادلة

التفاعل هي :-



حرارة التكوين :- وهي الزيادة في المحتوى الحراري عندما يتكون مول واحد من مركب ما من عناصره الأساسية وفي حالاتها المستقرة وفي درجة الحرارة والضغط الاعتياديين ويستعمل الرمز (ΔH^o_F) لحرارة تكوين مركب من عناصره المكونة له تحت ضغط ثابت وهو يمثل الفرق بين المحتوى الحراري للمركب ، والمحتوى الحراري للعناصر التي تكونه .. ويتغير هذا المحتوى الحراري للعناصر بتغير حالتها الفيزيائية ..

ويعتبر المحتوى الحراري للعناصر مساوية للصفر في الضغط الجوي الاعتيادي وعند درجة حرارة التفاعل وللصور الأساسية القياسية للعناصر فقط ...
ولحساب حرارة التفاعل ΔH من المعادلة الآتية ..

$$\Delta H^o = \sum_P \Delta H^o_F - \sum_R \Delta H^o_F$$

حيث تشير العلاقة $\sum \Delta H^o_F$ الى المجموع الجبري لحرارات التكوين

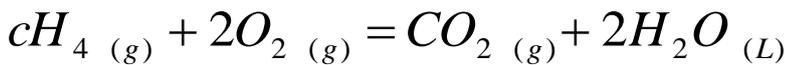
ΔH^o : حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت

R : مواد متفاعلة Reactants

P : مواد ناتجة Products

مثال

لو اريد حساب حرارة الاحتراق للميثان وحسب المعادلة التالية



علماً ان حرارات التكوين القياسية للمواد تكون كالآتي ...

$$\Delta H^o_f CH_4 = -74.89KJ$$

$$\Delta H^o_f CO_2 = -393.29KJ$$

$$\Delta H^o_f H_2O = -286.18KJ$$

ويتطبيق المعادلة (3)

$$\Delta H^o = \sum_P \Delta H^o_F - \sum_R \Delta H^o_F$$

$$\Delta H^{\circ} = \{(-393.29 + (2 \times -286.18))\} - \{(-74.89)\}$$

$$\Delta H^{\circ} = -890.77 \text{ KJ}$$

علماً ان حرارة التكوين لغاز الاوكسجين اعتبر مساوياً للصفر ...

مثال

لو اريد حساب حرارة التكوين لـ (AL_2CL_6) ومن التفاعل الكيماوي التالي



علماً ان حرارة التكوين لـ $(NaCl = -410.99 \text{ kJ})$...

$$\Delta H^{\circ} = \sum_P \Delta H^{\circ}_F - \sum_R \Delta H^{\circ}_F$$

$$-1071.94 = (6 \times -410.99) - \Delta H^{\circ}_F AL_2CL_6$$

$$\Delta H^{\circ}_F AL_2CL_6 = -1394 \text{ KJ}$$

القياسات المسعرية :-

تستعمل المساعر في قياس المتغيرات الحرارية التي تصحب التفاعلات الكيماوية ..

وفي النوع الاكثر شيوعاً يسمح للتفاعل بالحدوث في غرفة تفاعل محاطة بكمية موزونة من الماء في وعاء معزول ويقاس الارتفاع في درجة الحرارة بواسطة المحرار ...

ان اكثر التفاعلات ملائمة للقياس هي التي تسير بسرعة اذ تكون الاخطاء الناتجة من التبريد اقل مايمكن وكذلك التفاعلات التي تسير حتى التمام ...

ويجب تحريك الماء في المسعر تحريكاً كاملاً لضمان تساوي درجة الحرارة في المسعر كله وكذلك يجب ان يكون تبخر الماء قليلاً ...

حرارة الاحتراق :- من المعروف ان المركبات العضوية تتكون من الكربون والهيدروجين بصورة رئيسية ويمكن لهذه المواد ان تحترق بوجود الاكسجين لتكوين غاز CO_2 والماء كنواتج رئيسية وان التغير الحراري نتيجة هذا الاحتراق الكامل لمول واحد او غرام واحد من المادة يدعى بحرارة الاحتراق.

وحيث ان القياسات الكاملة والسريعة هي التفاعلات الوحيدة التي تصلح للقياسات الكيماوية الحرارية لذا كانت حرارة الاحتراق من اكثر البيانات الكيماوية شيوعاً . وان حرارة الاحتراق مفيدة جداً في حساب قيم كيماوية حرارية اخرى فمثلاً القيمة الحرارية للغازات والسوائل والمواد الصلبة

الهيدروكربونية التي تستعمل كوقود وان حرارة احتراق الدهن والكاربوهيدرات والبروتينات اهمية كبيرة لان هذه الحرارة تمثل كمية الطاقة الحرارية التي تجهز الجسم من ذلك الغذاء ...
حرارة المحلول :- عند اذابة مذاب مافي مذيب فأن كمية من الحرارة تتطلق او تمتص من هذه العملية .

وبصورة عامة فأن حرارة الحلول تعتمد على التراكيز النهائية له ...

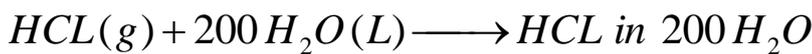
تكامل حرارة المحلول :- هي التغير في المحتوى الحراري لمحلول يتكون من مول واحد من المذاب n مول من المذيب ...
 المعادلة التالية تبين هذه العملية ...



وان حرارة التكامل . حرارة التخفيف وحرارة التفاعل تحسب من حرارات التكوين للمحلول ...
 وان المحتوى الحراري لتكوين الماء يهمل في هذا النوع من الحسابات بشرط ان تكون عدد مولاته متساوية على جانبي المعادلة الكيمياوية المتوازنة ...

مثال (1)

احسب الحرارة التكاملية لمحلول يتكون من مول واحد من كلوريد الهيدروجين في 200 مول من الماء ...



$$\Delta H^0_{298} = \sum_P \Delta H^0_f - \sum_R \Delta H^0_f$$

$$\Delta H^0_{298} = -166.515 - (-92.312)$$

$$= -74.203KJ$$

عدد مولات الماء متساوية على طرفي المعادلة الكيمياوية لذلك تم اهمال حرارة التكوين له ...

مثال (2)

احسب حرارة تكامل التخفيف اللازمة لاضافة 195 مول من الماء الى مول واحد من كلوريد الهيدروجين الموجود في خمسة مولات من الماء ...



$$\Delta H^{\circ} 298 = \sum_P \Delta H^{\circ} F - \sum_R \Delta H^{\circ} F$$

$$\Delta H^{\circ} 298 = \Delta H^{\circ} F_{HCL \text{ in } 200H_2O} - \Delta H^{\circ} F_{HCL \text{ in } 5H_2O}$$

$$= -166.515 - (-156.356)$$

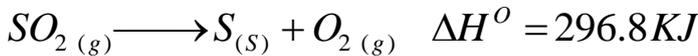
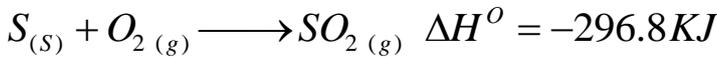
$$= -10.159KJ$$

قوانين الكيمياء الحرارية :- ان حسابات حرارات التفاعل والتكوين تعتمد على قوانين حفظ الطاقة او القانون الاول للثرمودايناميك ...

1- قانون لافوازية ولابلاس: كمية الحرارة الممتصة لتحليل المركب الى عناصره الاساسية مساوية للحرارة المنطلقة عند تكوينه وتحت نفس الظروف او ان

حرارة تحلل المركب تكون مساوية الى حرارة تكوينه ولكن بعكس الاشارة .

اذ اهمية هذا القانون تتخلص بإمكانية عكس المعادلة الكيمياوية الحرارية بشرط ان تتغير اشارة الحرارة وان القيمة العددية للحرارة تبقى ثابتة كما في المعادلة الاتية ...

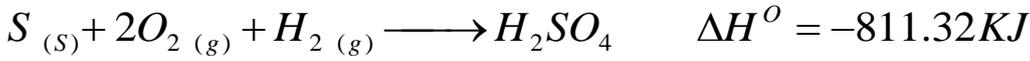
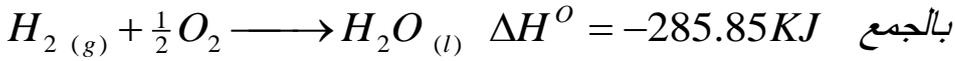
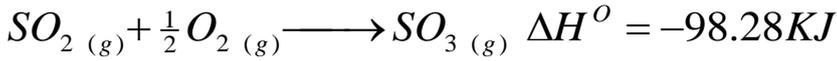
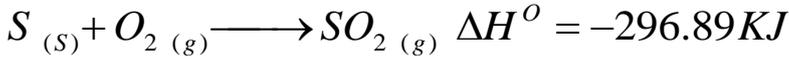


2- قانون هيس (G.H.Hess) :

محصلة التغير الحراري في التفاعل الكيمياوي هي نفسها فيما اذا حدث التفاعل الكيمياوي في مرحلة واحدة او في عدة مراحل ...

وهذا يعني بأن حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت أو حجم ثابت تعتمد فقط على الحالات الابتدائية والنهائية فقط . وان اهمية قانون هيس هي امكانية اضافة او طرح المعادلات الكيمياوية الحرارية مثل المعادلات الجبرية الاعتيادية .. وتستعمل هذه الطريقة للحصول على حرارة التفاعل للمركب لايمكن حسابها بصورة مباشرة ...

والتفاعلات التالية تبين مراحل هذه العملية ...



أعتماد حرارة التفاعل على درجة الحرارة :

من المعروف ان حرارات تكوين المركبات موضوعة على شكل جداول وتحت $298k^0$ وان حرارة التفاعل تحت هذه الدرجة تكون مساوية لـ

$$\Delta H^0_{298} = \sum_P \Delta H^0_F - \sum_R \Delta H^0_f$$

ولحساب حرارة التفاعل تحت درجة حرارية تختلف

عن الدرجة القياسية $298K^0$ ولنفرض T (T اكبر من $298K^0$) ...

1- اذا كانت السعات الحرارية للنواتج والمتفاعلات لاتعتمد على درجات الحرارة ...

$$\Delta H^0_{T_2} = \Delta H^0_{298} + \Delta CP (T_2 - T_1) \quad \text{---- (4)}$$

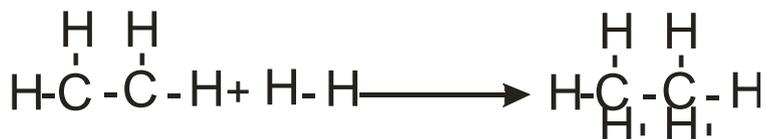
: مجموع السعات الحرارية للنواتج - مجموع السعات الحرارية للمتفاعلات ... ΔCP

2- في حالة اعتماد السعة الحرارية للنواتج والمتفاعلات على درجة الحرارة..

$$\Delta H^0_{T_2} = \Delta H^0_{298} + \Delta a (T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c}{3} (T_2^3 - T_1^3) \dots \dots \dots (5)$$

طاقة الاواصر :

وهي الطاقة اللازمة لفهم الاصرة الموجودة في مركب ما وانتاج الذرات .. وان طاقات الاواصر الموجودة بين ذرتين هي نفسها لهما كانت الاواصر الاخرى لهاتين الذرتين .. ويمكن تقدير حرارة تفاعل بجمع طاقات الاصرة للاواصر التي تنفصم وطرح طاقات الاصرة للاواصر التي تتكون نتيجة التفاعل الكيمياوي من المجموع الكلي للطاقات كما في هدرجة الاثيلين ...



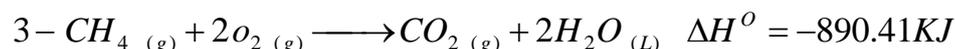
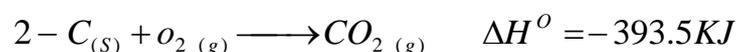
حيث H-H ، C=C ، وتتكون C-C وكذلك 2C-H

$$431.7 + 606.68 - (336.8 + 2 \times 821.7) = -121.3 \frac{\text{KJ}}{\text{مول}}$$



اسئلة الفصل الثالث

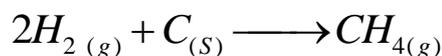
1- احسب حرارة التكوين $\Delta H^0 F$ في درجة 25^o م من حرارات الاحتراق القياسية للهيدروجين والكربون والميثان والتي تساوي (-285.8) ، (-393.5) ، (-890.4) $\frac{\text{KJ}}{\text{مول}}$ على التوالي ...
الحل :



تقلب المعادلة (3) ...

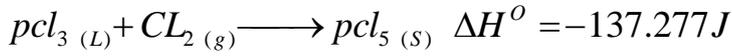
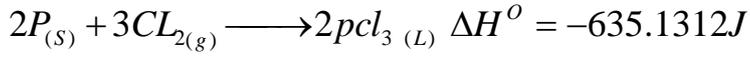


لجمع المعادلات 1,2,4



2. احسب المحتوى الحراري لتكوين $pcl_5 (s)$ وقد أعطيت حرارات التفاعل لكل من التفاعلين التاليين تحت 25^o م ..

الحل :



$$\Delta H^o = \sum_P \Delta H^o_F - \sum_R \Delta H^o_F$$

$$-635.1312 = 2\Delta H^o_F pcl_3 (L) - \text{صفر}$$

$$2\Delta H^o_F pcl_3 (L) = \frac{-635.1312}{2} = -317.565 J$$

$$\Delta H^o = \sum_P \Delta H^o_F - \sum_R \Delta H^o_F$$

$$-137.277 = \Delta H^o_F pcl_5 - (-317.565)$$

$$\Delta H^o_F pcl_5 = -454.842J$$

الفصل الرابع

التغيرات التلقائية وغير التلقائية

من الشائع حدوث بعض العمليات تلقائياً وهذا واضح من التغيرات التي تحدث في النظام وبصورة تلقائية فسقوط الماء من المرتفعات والتفاعلات الكيماوية تسير نحو التوازن وسريان الحرارة من الاجسام ذات درجات الحرارة العالية الى الاجسام ذات الدرجات الحرارية المنخفضة. كل هذه العمليات يمكن ان تحدث بصورة تلقائية . ومن هذه العمليات يمكن الحصول على شغل معين فالماء الساقط من المرتفعات يمكن ان يسير عجلة مائية والتفاعلات الكيماوية يمكن ان تعطي تياراً كهربائياً وكذلك استعمال مستودعات ذات درجات حرارية مختلفة كان تكون مرتفعة وواطئة لتسير المكائن الحرارية وبما انه يمكن الحصول على شغل من التغيرات التلقائية اي ان النظام يفقد من سعته لكي يتمكن من انجاز هذا الشغل..

وان العمليات التلقائية هذه لايمكن عكسها فالماء لايمكن صعوده الى المرتفعات وفي عملية تلقائية.. ولكن من الممكن القيام بهذا العمل لتجهيز النظام بطاقة خارجية من المحيط وهذه العملية تدعى بالعملية غير التلقائية وكاملة اخرى على العمليات غير التلقائية هي عملية شحن البطارية وانتقال الحرارة من مستودع ذي درجة حرارية واطئة الى مستودع ذي درجة حرارية عالية كما في عملية التجميد ...

القانون الثاني للثرموديناميك :- ان القانون الاول للثرموديناميك لا يذكر شيئاً عما اذا كان من الممكن حدوث عملية ما ام لا . فلو انه يمكن تحويل الشغل تحويلاً كلياً الى حرارة الا ان هذا لايعني انه يمكن تحويل الحرارة تحويلاً تاماً الى شغل ... اما القانون الثاني فإنه يعطي معلومات عن القيود التي يخضع لها تحويل الحرارة الى شغل كما انه يختص بمعرفة امكانية حدوث عملية ما من عدم حدوثها ...

صيغة كلدسيوس للقانون الثاني :- انه من المستحيل استعمال العمليات الدائرية لنقل الحرارة من جسم ذي درجة حرارية واطئة الى جسم آخر درجة حرارته عالية بدون تحويل كمية معينة من الشغل الى حرارة وفي نفس الوقت ..

وان مثل هذه الصياغة للقانون الثاني لا يمكن تطبيقها مباشرة في الاجابة عن السؤال فيما اذا كان من الممكن حدوث تفاعل كيميائي معين او عملية فيزيائية معينة تلقائياً ام لا لذلك يلزم تقديم دالة ثرموديناميكية جديدة لهذا الغرض وهذه الدالة هي الانتروبي ويرمز لها بالرمز (S) ..

الانتروبي (S) :- وهي دالة ثرموديناميكية لبيان حالة النظام الدالة التفاضلية للانتروبي (ds) تعرف كالاتي ...

بالنسبة للعمليات العكسية فإن دالة الانتروبي تكون مساوية للحرارة الممتصة من الوسط المحيط في عملية عكسية مقسومة على درجة الحرارة المطلقة ... وان تغير الانتروبي من حالة ابتدائية (اولية) ...

$$\int_1^2 ds = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T}$$

الى حالة نهائية (ثانوية) لايعتمد على المسار الذي يتم فيه التغير . وان تكامل المعادلة يكون ...

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T}$$

وان مشتقة الانتروبي (ds) تكون اما اكبر من $\frac{dq}{T}$ أو تساويها ولكل عملية

$$ds \geq \frac{dq}{T}$$

اي ان هناك نوعين من التغيرات

1- فالعمليات التي تكون فيها مشتقة الانتروبي اكبر من $\frac{dq}{T}$ هي تغيرات غير عكسية .

2- اما تلك التي تكون فيها مشتقة الانتروبي مساوية لـ $\frac{dq}{T}$ فانها تكون تغيرات عكسية . اي انه

في العمليات التلقائية فإن تغير الانتروبي يكون اكبر من الكمية $\frac{dq}{T}$...

$$ds > \frac{dq}{T}$$

حسب القانون الثاني للثرموديناميك يمكن استخدام الانتروبي كمقياس كمي لمدى الوصول لهذه الحالة التوازنية ...

نفرض ان نظاماً معزولاً حرارياً عن المحيط الخارجي بحيث لا تتفقد او تكتسب اي كمية من الحرارة خلال النظام فأذا اجريت العملية عكسياً فإن ..

$$ds = 0$$

وإذا لم تتم العملية عكسياً فإن كمية الحرارة الممتصة تكون مساوية للصفر وان $ds > 0$ وكلما كانت العملية قريبة من العملية العكسية فإن ds تقترب من الصفر وكذلك يمكن ان تعد الزيادة في الانتروبي التي تصحب عملية ما مقياساً لقرب النظام من حالة التوازن وحسب هذا الرأي فإن الانتروبي تكون مقياساً لعدم انتظامية النظام فكلما كانت الجزيئات في نظام ما موزعة بشكل غير منتظم (عشوائي) فإن الانتروبي تكون كبيرة وكلما زادت الانتروبي لنظام معين قلت قدرته على التغير التلقائي ...

ولهذا فإن الانتروبي للبخار تكون اكبر من تلك التي للسائل الذي يكون في حالة توازن معه ، وان الانتروبي للسائل تكون اكبر من تلك التي للصلب وفي درجة الانصهار ..
اذ جزيئات الغاز تكون اكثر عشوائية من تلك التي للسائل وان جزيئات السائل تكون اكثر عشوائية من تلك التي للمادة الصلبة ...

حساب التغير في الانتروبي :

1- ان انصهار المادة الصلبة في درجة الانصهار وتبخر السائل في ضغط جزئي ثابت مساو لضغط بخاره مثالان للعمليات العكسية ذات الدرجة الحرارية الثابتة ولحساب التغير في الانتروبي ...

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} \dots\dots\dots 1$$

q_{rev} : الحرارة الممتصة في عملية عكسية ، وعند ثبوت درجة الحرارة والضغط فان...

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \dots\dots\dots 2$$

ΔH : التغير في المحتوى الحراري .

مثال:- ان الهكسان يغلي في درجة 68.7°C وحرارة تبخره تحت ضغط ثابت هي $\frac{28852.864 \text{ J}}{\text{مول}}$ احسب التغير في الانتروبي ..

الحل:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

$$= \frac{28852864}{(68.7+273)}$$

$$= 84.41 \frac{J}{\text{مول} \cdot K^{\circ}}$$

2- عند تغير درجة الحرارة وتحت ضغط ثابت وفي عملية عكسية فإن حساب التغير في الانتروبي يمكن حسابها كالاتي ...

الحل :

$$ds = \frac{cpdT}{T}$$

$$\int_{s_1}^{s_2} ds = \int_{T_1}^{T_2} \frac{cpdT}{T}$$

$$\Delta S = cp \ln \frac{T_2}{T_1}$$

..... ويتكامل المعادلة

$$\Delta S = 2.303cp \log \frac{T_2}{T_1} \dots\dots\dots 3$$

3- وفي حالة اتمام عملية التسخين تحت حجم ثابت وبعملية عكسية فإن ...

الحل :

$$\int_{s_1}^{s_2} ds = \int_{T_1}^{T_2} \frac{cvdT}{T}$$

$$\Delta S = CV \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = 2.303cv \log \frac{T_2}{T_1} \dots\dots\dots 4$$

..... اذا كانت السعة الحرارية دالة لدرجة الحرارة

$$cp = a + bT + cT^2$$

$$\int_{s_1}^{s_2} ds = \int_{T_1}^{T_2} \frac{(a+bT+cT^2)dT}{T}$$

$$\Delta S = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) \dots\dots\dots 5$$

مثال : - احسب الزيادة في الانتروبي لغاز الاوكسجين عندما يسخن مول واحد منه وتحت ضغط ثابت من 25 م⁰ الى 600 م⁰ علماً ان ..

$$CP = 25.874 + 12.979 \times 10^{-3} T - 38.618 \times 10^{-7} T^2$$

$$\Delta S = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2)$$

$$\Delta S = 25.874 \ln \frac{873}{298} + 12.979 \times 10^{-3} (873 - 298) - \frac{38.618 \times 10^{-7}}{2}$$

$$(873^2 - 298^2)$$

$$\Delta S = 33.766 \frac{J}{\text{مول} \cdot \text{K}^0}$$

وفي حالة تغير درجة الحرارة او الحجم لمول واحد من اي غاز مثالي وفي عملية عكسية فإن ...

$$dq = du + pdv$$

$$dq = cvdT + \frac{RT}{v} dv$$

وبقسمة طرفي المعادلة على T ...

$$\int \frac{dq}{T} = \int \frac{cvdT}{T} + \int \frac{Rdv}{v}$$

$$\Delta s = cv \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \dots \dots \dots 6$$

وفي حالة ثبوت درجة الحرارة فإن ...

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = 0$$

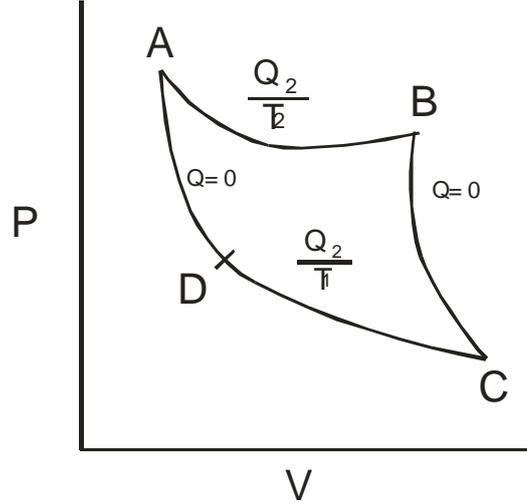
$$\Delta s = R \ln \frac{v_2}{v_1} \dots \dots \dots 7$$

تحويل الحرارة الى شغل (دورة كارنوت) : -

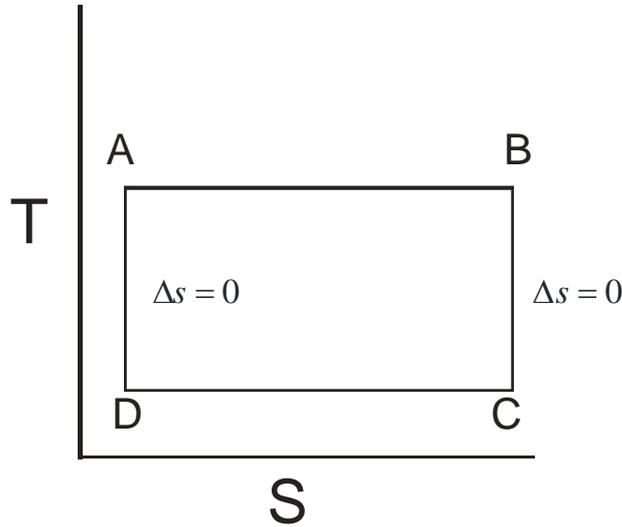
يمكن استخدام فكرة الانتروبي لاستنتاج العلاقة بين الحرارة التي تمد بها الة حرارية والشغل الاقصى الذي تبذله الالة ومثل هذه الالة تؤدي عملية دائرية ... وهي عملية دائرية مثالية تتكون من اربع خطوات ..

- 1- عملية تمددية عكسية ثابتة درجة الحرارة عند T_2
- 2- عملية تمددية عكسية اديباتيكية تتغير درجة الحرارة من T_2 الى T_1
- 3- عملية انكماشية عكسية ثابتة درجة الحرارة عند T_1
- 4- عملية انكماشية عكسية اديباتيكية تتغير درجة الحرارة من T_1 الى T_2

وكذلك الحجم والضغط الاصليين ...



وفي هذه الدورة تنتقل الحرارة من مستودع عند درجة حرارة T_2 الى مستودع اخر عند درجة حرارة اقل T_1 ..



وبما ان الغاز يعود الى حالته الاصلية من ضغط ودرجة حرارة وحجم فأن كل من Δu ، ΔH ، ΔS تساوي صفر اي ان ...

$$\Delta S = 0 = \frac{q_2}{T_2} + \frac{q_1}{T_1} \dots\dots\dots 8$$

حيث ان q_2 = الحرارة الممتصة من المستودع ذي الدرجة الحرارية T_2 في عملية تمدد ايزوثرمية ...

q_1 = الحرارة الممتصة من المستودع في عملية انكماشية وتحت درجة حرارة ثابتة ..
 وبتطبيق القانون الاول للثرمو دايناميك ...

$$\Delta u = q - w$$

وان كمية الحرارة عبارة عن q_1 ، q_2 فإن

$$\Delta u = 0 = q_1 + q_2 - w$$

$$w = q_1 + q_2 \quad \dots\dots\dots(9)$$

بالتعويض عن q_1 من المعادلة (8) في المعادلة (9) ينتج

$$\boxed{W_{MAX} = \frac{q(T_2 - T_1)}{T_2}} \quad \dots\dots\dots 10$$

W_{MAX} : الشغل الاكبر لان العملية عكسية ...

الكفاءة : كمية الحرارة الممتصة في درجة حرارة عالية التي تتحول الى شغل ...

$$\begin{aligned} \text{الكفاءة} &= \frac{W}{q_2} \\ &= \frac{q_1 + q_2}{q_2} \end{aligned}$$

أما

$$\boxed{\text{الكفاءة} = 1 + \frac{q_1}{q_2}} \quad \dots\dots\dots 11$$

أو

$$\begin{aligned} \text{الكفاءة} &= \frac{\frac{q_2 (T_2 - T_1)}{T_2}}{q_2} \\ &= \frac{T_2 - T_1}{T_2} \end{aligned}$$

$$\boxed{\text{الكفاءة} = 1 - \frac{T_1}{T_2}} \quad \dots\dots\dots 12$$

مثال :-

ماقيمة اكبر شغل يمكن الحصول عليه من 4184 جول من الحرارة اذا اعطيت لغلاية ماء عند درجة 100°م اذا كان المكثف عند 20°م . واذا رفعت درجة حرارة الغلاية الى 150°م بأستعمال بخار فوق التسخين وتحت ضغط معين فكم تبلغ الزيادة في الشغل الذي يمكن الحصول عليها ؟
الحل :

$$W_{MAX} = \frac{q_2(T_2 - T_1)}{T_2}$$

$$= \frac{4184(373 - 293)}{373}$$

$$= 897.372J$$

$$W_{MAX(2)} = \frac{4184(423 - 293)}{423}$$

$$= 1285.864J$$

$$\text{الزيادة في الشغل} = 1285.864 - 897.372$$

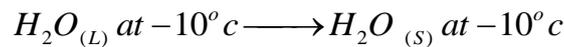
$$= 388.492J$$

التغير في الانتروبي نتيجة للتغيرات غير العكسية :

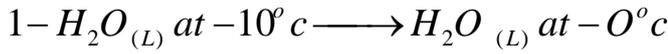
لايمكن حساب التغير في الانتروبي في العمليات غير العكسية بصورة مباشرة .. ولكن يمكننا ذلك بأجراء العملية نفسها وبصورة عكسية اي بالانتقال من الحالة الاولية التي يكون عليها النظام الى الحالة النهائية التي يصل اليها النظام وفي العملية غير العكسية وذلك بتقسيم المسار الى سلسلة من التغيرات العكسية الصغيرة ثم نحسب قيمة فرق الانتروبي لكل عملية عكسية ...

مثال

أنجماد الماء في درجة (10-°م) هو عملية غير عكسية ولكن انجاز العملية بسلسلة من العمليات العكسية توضح فيما يلي :-



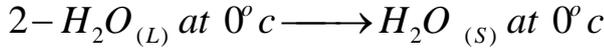
وهي عملية غير عكسية ويمكن تجزئتها الى عملية عكسية هي



$$\Delta s_1 = cp \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$CP_{(L)} = 4.184 \frac{J}{gm \cdot K} \times 18 \frac{gm}{\text{مول}}$$

$$\Delta s_1 = 4.184 \times 18 \ln \frac{273}{263}$$



$$\Delta s_2 = \frac{q_{rev}}{T}$$

$$q_{rev} = -333.465 \frac{J}{gm} \times 18 \frac{gm}{\text{مول}}$$



$$\Delta s_3 = cp \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$CP_{(S)} = 2.05 \frac{J}{gm \cdot K} \times 18 \frac{gm}{\text{مول}}$$

$$\Delta s_3 = 2.05 \times 18 \ln \frac{263}{273}$$

$$\Delta s = \Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3$$

$$\Delta s = 4.184 \times 18 \ln \frac{273}{263} + \frac{-333.465 \times 18}{273} + 2.05 \times 18 \ln \frac{263}{273}$$

$$\Delta s = 2.803 - 22.008 - 1.381$$

$$\Delta s = -20.586 \frac{J}{\text{مول} \cdot K}$$

الانتروبي لخليط الغازات المثالية

في حالة وجود غازين مثاليين تحت الدرجة الحرارية والضغط نفسهما . وفي حالة تماس بعضهما مع البعض الاخر فأنهما سينتشران بصورة تلقائية بينهما حتى يصل الى حالة التجانس وبما انه لا يوجد اي تفاعل بين جزيئات الغازين المثاليين فإنه لا يحدث تغير في الطاقة عند عملية المزج .. وان عملية المزج تحدث تلقائياً بسبب تغير الانتروبي .. وان تغير الانتروبي يكون نتيجة تمدد الغازين في عملية ايزوثرمية (ثابتة درجة الحرارة) من حجمه الابتدائي الى حجمه النهائي بعد حدوث عملية المزج

وان التغير في الانتروبي للغازين يمكن حسابه .

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{v_1+v_2}{v_1}$$

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{v_1+v_2}{v_2}$$

$$\Delta S_{mix} = n_1 R \ln \frac{v_1+v_2}{v_1} + n_2 R \ln \frac{v_1+v_2}{v_2}$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2} = \frac{v_1}{v_1+v_2}$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} = \frac{v_2}{v_1+v_2}$$

$$\Delta S_{mix} = R(n_1 \ln \frac{1}{x_1} + n_2 \ln \frac{1}{x_2})$$

$$\Delta S_{mix} = -R(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2)$$

وان الانتروبي لهذه العملية تكون موجبة لان كلا من X_1 ، X_2 اقل من الواحد ...

مثال -

احسب التغير في الانتروبي نتيجة مزج مول واحد من الهيدروجين تحت ضغط جوي واحد مع مول واحد من النتروجين وتحت الضغط نفسه ودرجة الحرارة ...

$$\Delta S_{max} = -R(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2)$$

$$X_1 = \frac{1}{1+1}$$

$$X_2 = 0.5$$

$$\Delta S_{mix} = -8.314(1 \times \ln 0.5 + 1 \times \ln 0.5)$$

$$= 11.548 \frac{J}{\text{مول} \cdot K^{\circ}}$$

الطاقة الحرة :

الطاقة الحرة ودالة الشغل الاكبر ...

من المعروف ان الانتروبي هي خاصية مهمة في الترمودايناميك وهي دالة لحالة النظام . ومن الاكثر ملائمة وللاغراض العملية وصف دالة جديدة بدلاً من الانتروبي لبيان شروط العمليات الذاتية وهذه الدالات هي (F) ، (A) حيث (F) يمثل الطاقة الحرة و (A) يمثل دالة الشغل وتعرف هذه الدالتين بالمعادلتين التاليتين

$$\begin{array}{l} \longrightarrow \boxed{\Delta A = \Delta u - T \Delta S} \\ \longrightarrow \boxed{\Delta F = \Delta H - T \Delta S} \end{array}$$

وبما ان

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

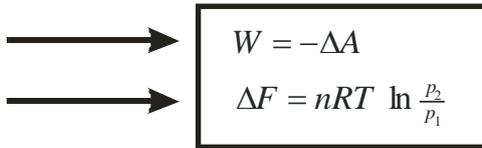
$$q = T\Delta s$$

$$\Delta A = \Delta u - q$$

$$\Delta u = q - w$$

$$\Delta A = q - w - q$$

بالتعويض



Two horizontal arrows point from the left towards a rectangular box. Inside the box, the following equations are written:

$$W = -\Delta A$$
$$\Delta F = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

شروط التغير التلقائي وعملية التوازن

في حالة كون

$$Tds \geq dq$$

وان القانون الاول للثرمودايناميك ينص على ان

$$dq = du + pdv$$

فأن

$$Tds \geq du + pdv$$

العملية غير عكسية اي عملية ذاتية ، وفي حالة كون الاشارة تساوي فإن :

$$Tds = du + pdv$$

فأن ذلك يشير الى ان العملية هي عملية عكسية وان النظام يكون في حالة توازن ...

اذا اريد حدوث اي عملية فيزيائية او كيميائية ذاتياً وتحت درجة حرارية وضغط ثابتين فإن الزيادة في الطاقة الحرة يجب ان تكون دائماً اقل من الصفر اي ان الاشارة سالبة وللعمليات التي تحدث عكسياً وتحت الشروط نفسها فإنه لا يحدث اي تغيير في الطاقة الحرة وان النظام يكون في حالة توازن وان ..

$$\Delta f = 0$$

مثال

في عملية ثابتة درجة الحرارة وعكسية تمدد مل واحد من غاز مثالي تحت 27°C من ضغط 10 جو الى ضغط مقداره جو واحد احسب :- $q, w, \Delta S, \Delta u, \Delta H \dots$

الحل :

$$W = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$= 1 \times 8.314 \times 300 \ln \frac{10}{1}$$

$$W = 5744.632 \text{ J}$$

$$\Delta u = nCV\Delta T$$

$$\Delta T = 0$$

$$\Delta u = 0$$

$$\Delta H = nCP\Delta T$$

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta U = q - w$$

$$0 = q - 5744.632$$

$$q = 5744.632 \text{ J}$$

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

$$\Delta S = \frac{5744.632}{300}$$

$$\Delta S = 19.149 \frac{\text{J}}{\text{K}^\circ}$$

مسائل الفصل الرابع

1- ماكينة بخارية تعمل بين درجات 140°م ، 30°م فما اقل كمية من الحرارة يجب ان تسحب من المستودع ذي الدرجة الحرارية العالية لكي يتم الحصول على 1000 جول من الشغل

الحل :

$$W_{MAX} = \frac{q_2(T_2-T_1)}{T_2}$$

$$T_2 = 140 + 273 = 413\text{K}^0$$

$$T_1 = 30 + 273 = 303\text{K}^0$$

$$1000 = \frac{q_2(413-303)}{413}$$

$$q_2 = 3754.5\text{J}$$

2- قارن بين الكفاءات الحرارية لماكينة الحرارة التي تعمل بـ (أ) بخار وبين 130°م ، 40°م ، (ب) بخار زيتيق بين 380°م ، 50°م .

الحل:

$$\text{الكفاءة} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\text{الكفاءة} = 1 - \frac{40+273}{130+273}$$

$$\text{الكفاءة} = 1 - \frac{313}{403}$$

$$\text{الكفاءة} = 1 - 0.776$$

$$\text{الكفاءة} = 0.223 \times 100\%$$

$$\text{الكفاءة} = 22.3\%$$

$$\text{الكفاءة} = 1 - \frac{50+273}{380+273}$$

$$= 1 - \frac{323}{653}$$

$$= 0.505 \times 100\%$$

$$= 50.5\%$$

الفصل الخامس

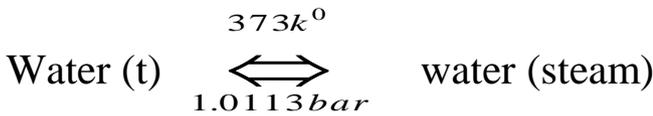
تطبيقات النظرية الحركية للسائل

- في حالة خفض درجة حرارة الغاز الى درجة حرارته الحرجة وزيادة ضغطه الى الضغط الحرج فإن الغاز يبدأ بالتكثف الى سائل وفي حالة تبريده فإنه يتحول الى الحالة الصلبة .
- ومن هذا يتضح ان السائل هو حالة وسطية بين الشكل العشوائي للجزيئات في الحالة الغازية وبين الترتيب المنتظم في الحالة الصلبة .
- وعند دراسة الحالة السائلة يتضح ان السائل يتكون من عدد كبير من الجزيئات تتحرك بشكل عشوائي وان المسافات بينها اقل مما في الحالة الغازية مما يؤدي الى وجود مناطق خالية من الجزيئات ولا وجود لأي فقدان في الطاقة ، نتيجة التصادم الحاصل بين هذه الجزيئات مما يجعل هذه التصادمات مرنة .
- ان للجزيئات في الحالة السائلة قوى تجاذب تعمل على حمل تلك الجزيئات وبهذا يحافظ السائل على حجمه ولكن قوى التجاذب هذه ليست بتلك القوة التي تجعلها تحافظ على شكلها كما في الحالة الصلبة .
- ولما كانت المسافة بين الجزيئات صغيرة فإن كثافة المادة في الحالة السائلة اكبر من كثافة الغاز .
- عند دراسة سطح السائل فإن محصلة القوة تكون بالاتجاه الداخلي للسائل بسبب عدم وجود قوة تجاذب للاعلى على السائل ومن خارجه .
- بالرغم من عدم وجود المسارات الحرة كالحالة الغازية فإن سرع الجزيئات للسائل تكون متغيرة مما يجعل بعض الجزيئات تمتلك طاقة حركية اكبر من معدل الطاقات الحركية الموجودة داخل السائل . وفي حالة اقتراب هذه الجزيئات من السطح فإن لها القابلية على الانتقال الى الفضاء المحيط بالسائل وهذا ما يدعى بالتبخر .
- ان عملية ازالة هذه الجزيئات يؤدي الى اختزال معدل الطاقة الحركية للسائل وبذلك تقل درجة حرارته وفي حالة عدم تغير درجة الحرارة النظام فإنه يجب تسليط حرارة من المحيط وهذه الحرارة تدعى بالحرارة الكامنة للتبخر وان جزيئات السائل المزالة تدعى بالبخر وان جزيئات البخر هذه تسلك سلوك الغاز الاعتيادي .

- ان قسماً من جزيئات البخار الموجودة فوق سطح السائل تتجذب بجزيئات السائل الموجودة على السطح وان هذه الجزيئات تتعجل عندما تدخل السائل وبالتالي رفع درجة حرارته وهذه العملية تدعى بالتكثف .

- نفرض الان سائلاً متبخراً في اناء مغلق فأن الجزيئات التاركة للسائل على شكل بخار تتجمع فوق السائل مما يزيد في تركيز البخار وان نسبة معينة منه تعود الى السائل حيث ان عدد الجزيئات العائدة للسائل بزمن معين تزداد بزيادة تركيز البخار وان عدد الجزيئات التاركة للسائل على شكل بخار تقل بزيادة تركيز البخار .

- وعندما تتساوى عدد جزيئات البخار المتكثفة الى السائل في زمن معين مع عدد الجزيئات المتبخرة وفي نفس الزمن فأن البخار يكون مشبعاً وان النظام يكون في حالة توازن .



وان ضغط البخار المتوازن مع سائله وفي اية درجة حرارة يدعى بالضغط البخاري للسائل .

خواص السائل

الضغط البخاري للسائل

الضغط البخاري للسائل هو الضغط الناتج عند اتزان السائل مع بخاره وعند درجة حرارة معينة .

وان الضغط البخاري يزداد بزيادة درجة الحرارة . فأذا كان الضغط المسلط على السائل ثابتاً وليكن (1 جو) فإنه من الممكن رفع درجة حرارة السائل حتى يتساوى الضغط البخاري مع الضغط المسلط وحينئذ يمكن رؤية فقاعات البخار التي تتكون خلال السائل تاركة السائل وهذه الدرجة هي درجة غليان السائل .

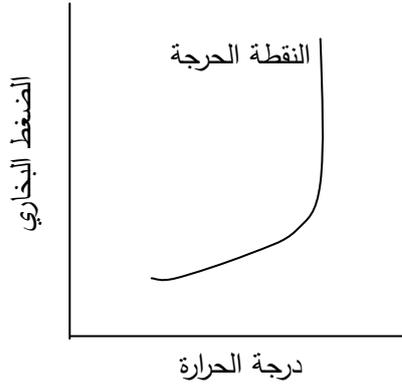
اي ان درجة غليان السائل يمكن تعريفها بأنها درجة الحرارة التي يتساوى عندها ضغط بخار السائل مع الضغط المسلط . لذلك فإنه بتخفيض الضغط الخارجي (الضغط المسلط) فإنه يعني انخفاض في نقطة غليان السائل .

ونستخدم هذه الحقيقة في الصناعة فمثلاً اذا اريد ازالة الماء من عصير مادة غذائية فأذا رفعنا درجة حرارة هذا العصير الى 100 °م لتبخير الماء فأن ذلك يعني تلف الفيتامينات الموجودة

في المادة الغذائية ولذلك تضطر الى تخفيض الضغط المسلط لتقليل درجة غليان الماء من 100⁰م الى درجات منخفضة لا يتم فيها تلف هذه الفيتامينات .

تطبيقات معادلة كلايرون - كلاسيوس

ان الضغط البخاري لكل المواد يزداد بزيادة درجة الحرارة كما هو موضح في الشكل .



وعندما تتغير حالة المادة من شكل الى آخر مثل التبخر او التسامي أو انصهار أو تغير من صورة الى أخرى من صور الصلب (كبريت معيني الى منشوري) .
فأن تغير الضغط مع درجة الحرارة يمكن تمثيلها بمعادلة كلايرون - كلاسيوس ويمكن وضعها في الصورة العامة التالية :-

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (1)$$

حيث

$$= \frac{dP}{dT} = \text{تمثل معدل تغير الضغط مع درجة الحرارة}$$

$$= \Delta H = \text{تمثل كمية الحرارة المنبعثة او الممتصة في حالة تغير المادة من صورة الى أخرى .}$$

$$= T = \text{درجة الحرارة المطلقة .}$$

$$= \Delta V = \text{تغير الحجم .}$$

من المعادلة السابقة نجد ان تغير الضغط مع درجة الحرارة الناتجة من تغير حالة النظام وفي حالة التوازن يتناسب طردياً مع الحرارة المنبعثة أو الممتصة من تغير تلك الحالة وعكسياً مع درجة الحرارة المطلقة وتغير الحجم .

وفي حالة تغير حالة النظام من سائل الى بخار فإن المعادلة السابقة تكون :-

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(V_g - V_l)} \quad (2)$$

وفي حالة اقتراب درجة الحرارة T من الدرجة الحرجة فإن حجم السائل (V_l) يكون صغيراً بالمقارنة مع حجم البخار (V_g) ويمكن اهماله واذا اعتبرنا ان البخار مثالي السلوك اي يتبع قوانين الغاز المثالي فإن

$$PV_g = RT$$

$$V_g = \frac{RT}{P} \quad (3)$$

وبالتعويض عن قيمة V_g من المعادلة (2) مع اهمال (V_l)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{TV_g}$$

$$\frac{dT}{P} * \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v \cdot P}{RT^2} * \frac{dT}{P}$$

$$\int \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_v}{P} \int \frac{dT}{T^2}$$

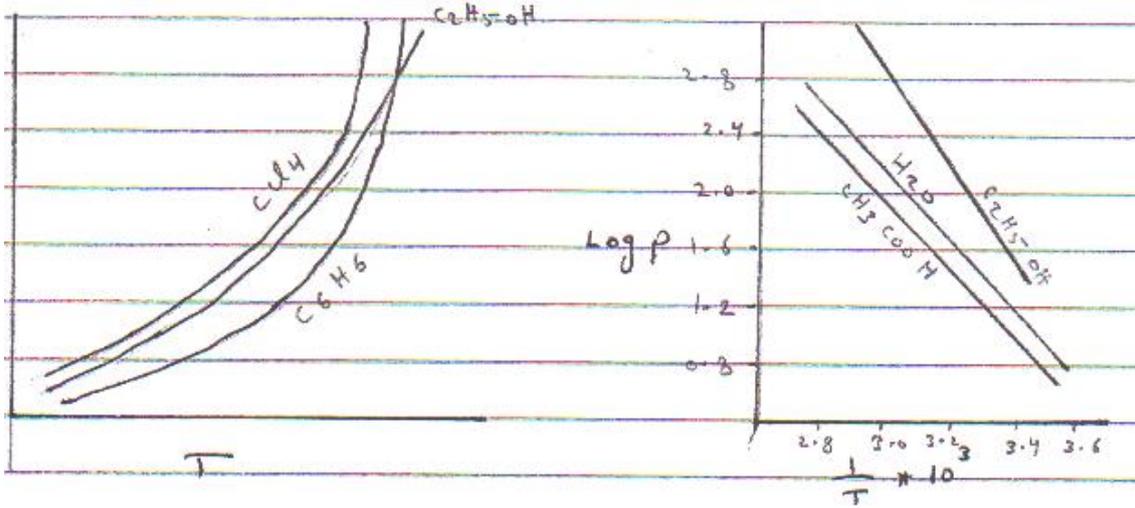
ويتكامل الطرفين مع اعتبار ان حرارة التبخر ΔH_v ثابتة

$$\ln P = \frac{\Delta H_v}{R} \left(-\frac{1}{T}\right) + C' \quad (5)$$

حيث C' هو ثابت التكامل ويمكن تحويل اللوغاريتم الطبيعي للأساس (e) الى لوغاريتم الاساس (10) بالقسمة على 2.303 .

$$\boxed{\log P = \frac{-\Delta H_v}{2.303 R} \left(\frac{1}{T}\right) + C} \quad (6)$$

تثبت المعادلة الاخيرة بأن لوغاريتم الضغط البخاري هو دالة عكسية لدرجة الحرارة المطلقة واذا رسمنا العلاقة بين ($\log P$) و ($\frac{1}{T}$) فأننا نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $\left(-\frac{\Delta H_v}{2.303 R}\right)$ وتقاطعه مع محور الصادات يعطي قيمة الثابت (C)



$$\text{الميل} = m = \frac{-\Delta H_v}{2.303 R}$$

$$\Delta H_v = -2.303 \cdot R \cdot m$$

$$= -4.576 m \text{ cal / mole}$$

وفي حالة تغير الضغط البخاري من (P_1) في درجة حرارة (T_1) الى ضغط (P_2) في درجة حرارة (T_2) فإن المعادلة تصبح

$$L_n \frac{P_2}{P_1} = \frac{-\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\boxed{\text{Log} \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)} \quad (7)$$

قاعدة تروتون

وهي خاصية أخرى للسوائل متعلقة بنقطة الغليان وهي تنص :

إذا قسمنا قيمة حرارة التبخر (ΔH_v) للسائل معبراً عنها بالـ (Calories) السرعات على قيمة درجة

حرارة الغليان (T_b) معبر عنها بالدرجة المطلقة فإن الناتج قيمة ثابتة وهي تقريباً تساوي 21

$$\frac{\Delta H_v}{T_b} \approx 21 \frac{\text{سعة}}{\text{مول} \cdot \text{درجة}}$$

نستنتج من قاعدة تروتون انه في حالة تغير السائل الى بخار وفي الضغط الجوي الاعتيادي وتحت درجة غليانه فإن فرق الانتروبي له ثابت ولكافة السوائل .

وتكون قيمة الثابت صحيحة في حالة السوائل الاعتيادية والتي لا تربط جزيئاتها اواصر هيدروجينية وليست لها درجات غليان عالية .

بالنسبة للسوائل التي ترتبط جزيئاتها بأواصر هيدروجينية مثل الماء والكحول فإن لها قيم ثوابت اكبر من القيمة المعتادة .

وبالنسبة للمواد ذات درجات الغليان المنخفضة كالهيدروجين والهليوم فإن لها قيم ثوابت اقل من القيمة المعتادة .

اسئلة الضغط البخاري

1- احسب حرارة تبخر سائل لكلوريد المثل (CH_3Cl) بالجول / كغم علماً بأن الضغط البخاري له بين (226) و (263 K^0) هي كما يلي

$$\text{Log mm} = \frac{-1149}{T} + 7.481$$

$$\text{Log } P_1 = \frac{-1149}{226} + 7.481$$

$$P_1 \text{ mm} = 249.9 \text{ mm Hg}$$

$$P_1 = \frac{249.9}{760} * 10^5$$

$$= 0.332 * 10^5 \frac{N}{m^2}$$

$$\text{Log } P_2 \text{ mm} = \frac{-1149}{263} + 7.481$$

$$P_2 = 1294.72 \text{ mm Hg}$$

$$= \frac{1294.72}{760} + 10^5$$

$$P_2 = 1.7 * 10^5 \frac{N}{m^2}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{-\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{1.7 * 10^5}{0.332 * 10^5} = \frac{-\Delta H_v}{8.314} \left(\frac{1}{263} - \frac{1}{226} \right)$$

الوزن الحزبيئي = $50.5 * 10^3$ كيلو / مول

$$\Delta H_v = 2.19 * 10^4 \frac{J}{\text{مول}}$$

$$\Delta H_v = \frac{2.19 * 10^4}{50.5 * 10^3} = 4.3 * 10^5 \frac{J}{kg}$$

2- احسب الضغط البخاري للزئبق وتحت 298 K⁰ علماً بأن درجة الغليان الطبيعية له (K⁰)

$$\frac{\Delta H_v}{T_b} = 94.33 \frac{J}{\text{مول} \cdot K^0} \text{ مع العلم ان } (629.8)$$

$$\frac{\Delta H_v}{629.8} = 94.33$$

$$\therefore \Delta H_v = 59409.034 \frac{J}{\text{مول}}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

$$\ln \frac{P_2}{10^5} = \frac{59409.034}{8.314} \left(\frac{298 - 629.8}{298 + 629.8} \right)$$

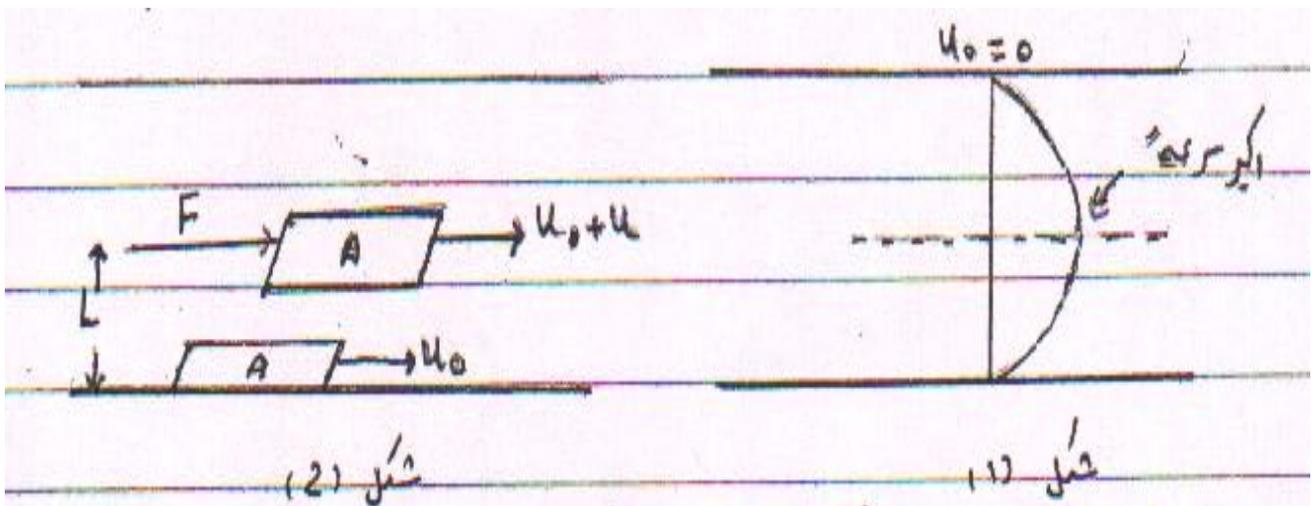
$$P_2 = 0.3304 \frac{N}{m^2}$$

2- اللزوجة Viscosity

عند جريان سائل في انبوبة فإن هذا السائل يقاوم بأحتكاك داخلي بين السائل وجدار الانبوبة الداخلي حيث ان طبقة السائل الملاصق لسطح الانبوبة الداخلية يعتبر ثابتاً وكلما ابتعدنا عن جدار الانبوبة الداخلية زادت سرعة طبقات السائل حتى تصل الى اقصى سرعة لها تتمثل في الوسط . كما هو موضح في الشكل (1) .

ولو فرضنا ان السائل مكون من طبقات متماثلة فإنه يمكن تمثيل هذه الطبقات المتماثلة ذات

المساحة (A) . شكل (2)



يتضح أن سرعة الطبقة العليا أكبر بمقدار u عن الطبقة السفلى التي تبعد عنها بمقدار L والتي تسببت في وجود قوة مؤثرة على الطبقة العليا مقدارها F . ووجد ان هذه القوة تتناسب طردياً مع مساحة الطبقة (A) ومع فرق السرعة (u) وعكسياً مع المسافة (L) بين الطبقتين .

$$F \propto \frac{Au}{L}$$

$$F = \eta \frac{Au}{L}$$

$$\eta = \frac{F.L}{A.u}$$

حيث (η) هو ثابت التناسب ويدعى معامل اللزوجة .

معامل اللزوجة η

هو القوة لوحدة المساحة اللازمة لجعل فرق السرعة (sec / /) بين طبقتين متوازيتين من السائل يفصل بينهما مسافة 1 سم .

وحدة قياس اللزوجة

تستخدم وحدة البواز (Poise)

$$\text{Poise} = \text{gm} \cdot \text{Cm} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$\text{Milli poise} = 0.001 \text{ poise}$$

$$1 \text{ centi poise} = 0.01 \text{ poise}$$

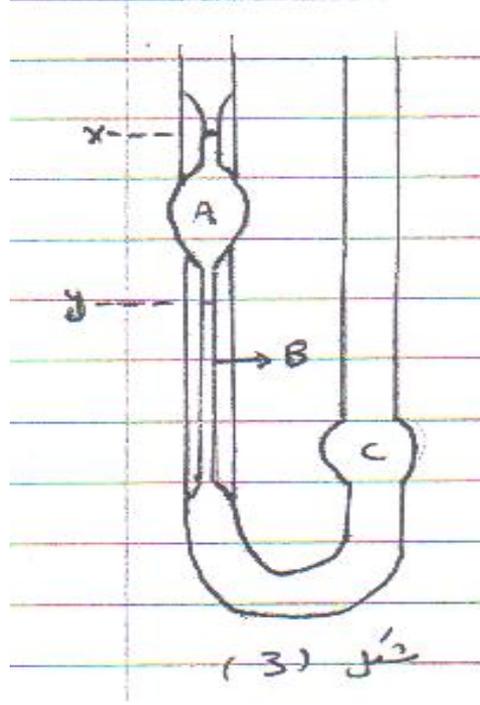
او تعرف اللزوجة :

المقاومة التي يبديها المائع لانزلاق احدى طبقاته فوق الاخرى .

طرق قياس معامل اللزوجة

1- قياس معامل اللزوجة باستخدام الانبوبة الشعرية

الجهاز كما هو موضح في شكل (3) ويدعى جهاز أوستولد لقياس اللزوجة (Ostwald viscometer) حيث يملأ الانتفاخ (C) بحجم معين من السائل المراد تعيين لزوجته وينتقل السائل خلال الانبوبة الشعرية (B) الى الانتفاخ (A) ولقياس الزمن (t) اللازم لمرور السائل خلال فترة معينة ولتكن (y , x) .



- وتعاد التجربة مع سائل آخر معلوم لزوجته وبنفس الحجم السابق .
 وبأستخدام معادلة بوازيل يمكن حساب معامل اللزوجة η .

$$\eta = \frac{\pi r^4 t P}{8 V L} \quad (8)$$

حيث (V) حجم السائل الذي لزوجته (η) والذي يجري خلال زمن (t) في انبوبة نصف قطرها r وطولها (L) وتحت فرق ضغط مقداره (P) .

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\pi r^4 t_1 P_1 / 8 L V}{\pi r^4 t_2 P_2 / 8 L V}$$

$$\therefore \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{P_1 t_1}{P_2 t_2}$$

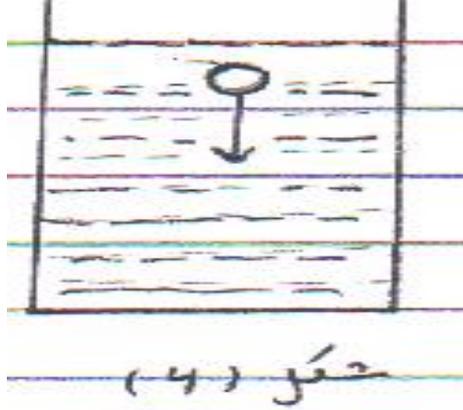
وبما ان ضغط السائلين يتناسب مع كثافتها (ρ_1) ، (ρ_2) ، فإن

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \quad (9)$$

يجب تثبيت درجة الحرارة اثناء التجربة .

2- قياس معامل اللزوجة باستخدام كرة معدنية

تستخدم هذه الطريقة في حالة السوائل ذات اللزوجة العالية (كالزيوت) حيث تسقط كرة معدنية معروفة الكثافة (ρ) ونصف قطرها (r) في السائل معروف كثافته (ρ_0). كما هو موضح في شكل (4). تكون الكتلة المؤثرة للكرة هي كتلة الكرة ($\frac{4}{3}\pi r^3 \rho$) مطروحاً منها كتلة السائل المزاح ($\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_0$).



$$\begin{aligned} \text{الكتلة المؤثرة} &= \frac{4}{3}\pi r^3 \rho - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_0 \\ &= \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0) \end{aligned}$$

تكون قوة جذب الارض للكرة الساقطة F_1 هي :

$$F_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0) g$$

g : التعجيل الارضي

وقوة السقوط هذه تقاوم بالقوة الاحتكاكية للسائل . ان هذه القوة F_2 تساوي

$$F_2 = 6\pi r u \eta$$

حيث (r) نصف قطر الكرة ، (η) معامل اللزوجة للسائل ، (u) السرعة الثابتة للكرة . وعند نزول الكرة بسرعة ثابتة فإن القوتين تتساويان

$$\begin{aligned} F_1 &= F_2 \\ \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0) g &= 6\pi r u \eta \end{aligned}$$

$$\eta = \frac{2 r^2 (\rho - p_0) g}{9 u} \quad (10)$$

$$\frac{\text{المسافة}}{\text{الزمن}} = u$$

تأثير درجة الحرارة على اللزوجة

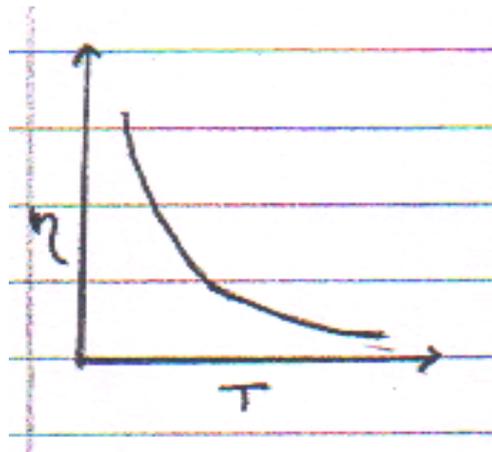
وجد ان اللزوجة بالنسبة الى معظم السوائل تنخفض بازياد درجة الحرارة كما هو موضح بالجدول الآتي حيث تحسب اللزوجة غرام / سم . ثانية .

75 ⁰ C	50 ⁰ C	25 ⁰ c	0 ⁰ C	السائل
0.00380	0.00549	0.00895	0.01793	الماء
-	0.00698	0.0109	0.0179	ايتانول
-	0.0044	0.0061	0.0090	بنزين

ويمكن تمثيل تغير معامل اللزوجة η مع درجات الحرارة تمثيلاً تاماً بأستخدام العلاقة

$$\eta = A e^{E/RT}$$

حيث (E) طاقة التنشيط للزوجة ، (T) درجة الحرارة المطلقة ، (A) ثابت



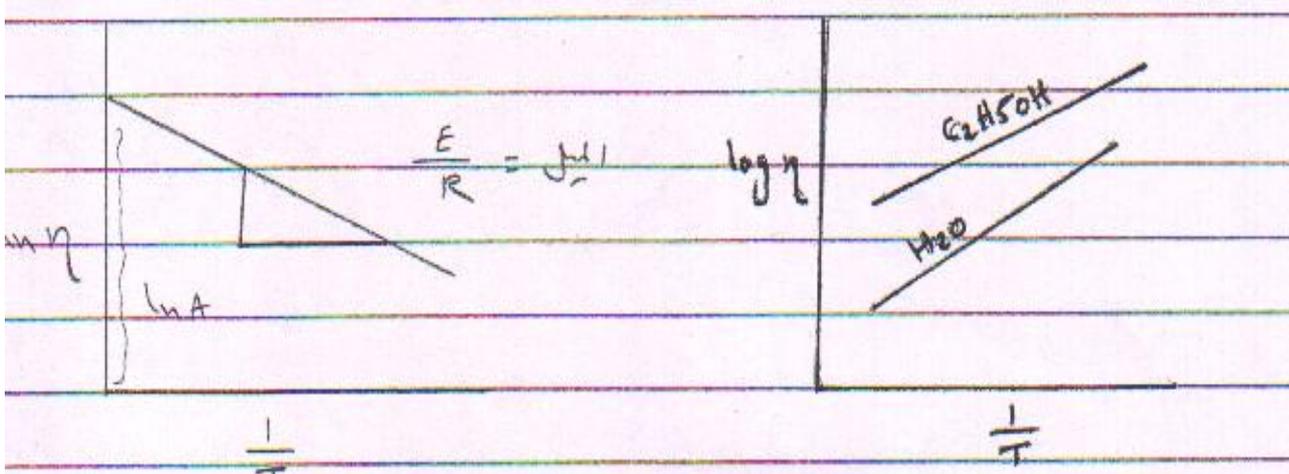
يمكن وضع العلاقة السابقة على الصورة الآتية

$$\log \eta = \frac{B}{T} + C$$

حيث B , C ثوابت

حسب المعادلة السابقة اذا رسمنا علاقة بين $\log \eta$ مع $\frac{1}{T}$ (مقلوب درجة الحرارة المطلقة) فأننا نحصل على خط مستقيم وهذه العلاقة تتحقق لعدد كبير من السوائل .

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E}{RT}$$



اسئلة اللزوجة

1- احسب لزوجة سائل في حالة جريان 135 سم³ منه خلال انبوبة شعرية طولها 8.56 سم وقطرها 1.1 ملم وتحت فرق ضغط ثابت قدره جو واحد علماً بأن زمن جريانه خلال الانبوبة هو 64.2 ثانية وان جميع القياسات تحت درجة حرارية ثابتة

$$\eta = \frac{\pi r^4 P t}{8lV}$$

$$\Delta P = \rho g h = 13.595 \frac{gm}{cm^3} * 980 \frac{cm}{sec^2} * 76 cm$$

$$= 1.01325 * 10^6 \frac{gm}{cm \cdot sec^2}$$

$$r = \frac{1.1}{2 * 10} = 0.055 \text{ cm}$$

$$\eta = \frac{\frac{22}{7} * 1.01325 * 10^6 * (0.055)^4 * 64.2}{8 * 8.56 * 135}$$

$$= 0.202 \text{ poise}$$

2- ما الزمن اللازم لجريان $10^{-4} * 1 \text{ م}^3$ من البنزين خلال انبوبة طولها (0.15) م وقطرها الداخلي $2 * 10^{-2} \text{ م}$ وتحت فرق ضغط ثابت قدره $2 * 10^3 \frac{N}{m^2}$ مع العلم ان لزوجة البنزين تحت 298 K^0 هي $6.1 * 10^{-4} \frac{\text{كغم}}{\text{م. ثانية}}$

$$\eta = \frac{\pi r^4 Pt}{8lv}$$

$$6.1 * 10^{-4} = \frac{3.14 \left(\frac{2 * 10^{-2}}{2}\right)^4 2 * 10^3 * t}{8 * 0.15 * 1 * 10^{-4}}$$

$$t = 11.65 \text{ ثانية}$$

3- كرة معدنية كثافتها 8550 كغم/م^3 وقطرها $5.5 * 10^{-3} \text{ م}$ سقطت ولمسافة 0.228 م في سائل كثافته 1170 كغم/م^3 وبزمن 12.3 ثانية فما هي لزوجة السائل مع العلم ان درجة الحرارة ثابتة .

$$\eta = \frac{2r^2 (\rho - \rho_0) g}{9u}$$

$$u = \frac{0.228}{12.3} = 0.0185 \frac{m}{sec}$$

$$r = \frac{5.5 * 10^{-3}}{2} = 2.75 * 10^{-3} \text{ m}$$

$$\eta = \frac{2(2.75 * 10^{-3})^2 (8550 - 1170) 9.8}{9 * 0.0185}$$

$$= 6.5 \frac{kg}{m \cdot sec}$$

4- كرة معدنية كثافتها 7.9 غم / سم^3 وقطرها 4 ملم تحتاج لزمن 55 ثانية تسقط مسافة متر واحد خلال سائل كثافته 1.1 غم / سم^3 . احسب لزوجة السائل .

$$\eta = \frac{2r^2 (\rho - \rho_0) g}{9u}$$

$$u = \frac{100}{55} = 1.8 \frac{\text{سم}}{\text{ثانية}}$$

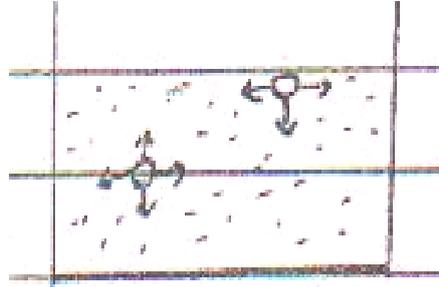
$$r = \frac{4}{2} = 2 \text{ mm}$$

$$r = \frac{2}{10} = 0.2 \text{ m}$$

$$\eta = \frac{2(0.2)^2 (7.9 - 1.1) 980}{9 * 1.8} = 32.9 \text{ (poise)}$$

3 الشد السطحي Surface tension

ان خواص الطبقة السطحية تختلف عن الطبقات الموجودة داخلها . فالجزء الموجود داخل السطح يكون محاطاً بجزئيات اخرى ومحصلة قوى التجاذب على هذا الجزء تكون متساوية . أما الجزء الموجود على السطح فأن محصلة التجاذب تكون الى اسفل كما هو موضح في الشكل .



حيث ان قوى التجاذب بين جزيئات السائل اكبر من قوى التجاذب بينها وبين جزيئات البخار الموجود فوق سطح السائل لذلك فأن قوى التجاذب الى اسفل تجعل سطح السائل يميل الى تكوين اصغر مساحة سطحية . ولهذا السبب فأن قطرات السائل وفقاعات الغاز تأخذ الشكل الكروي (لان المساحة السطحية للكرة هي اقل مساحة سطحية) ولكي نتغلب على قوى التجاذب بين الجزيئات وجلب الجزيئات من داخل السائل الى سطحه (اي لزيادة مساحة السطح) فإنه يجب بذل قوى لجعل جزيئات السائل تصعد الى السطح ضد قوى التجاذب بينها وهذه القوة تسمى بالشد السطحي ويرمز لها بالرمز (γ) .

ويعرف الشد السطحي : القوة العمودية المسلطة على وحدة الاطوال .

ووحدة الشد السطحي هي وحدة قوة لكل وحدة طول

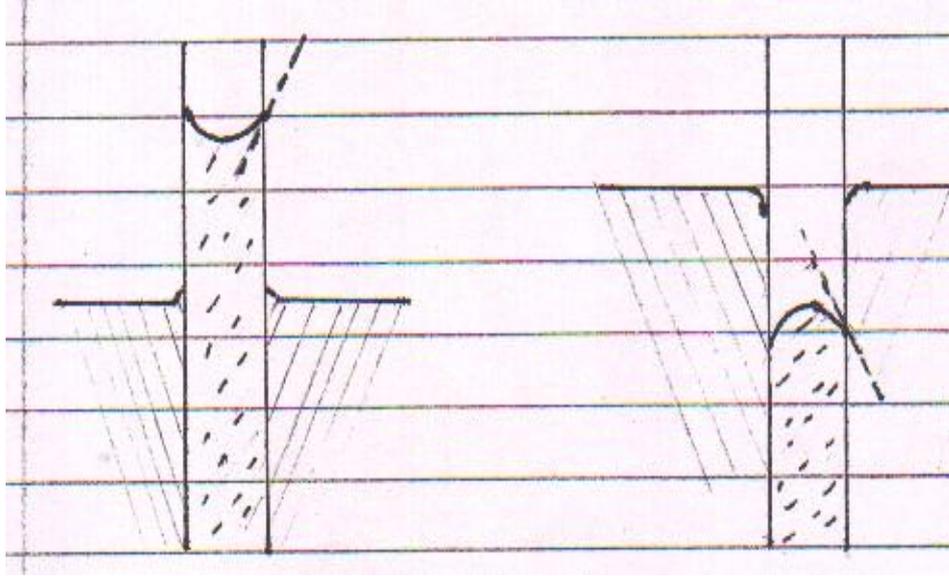
$$\frac{\text{داين}}{\text{سم}} \quad \text{او} \quad \frac{\text{نيوتن}}{\text{م}}$$

حساب الشد السطحي بطريقة الانابيب الشعرية

اذا غمرنا انبوبة شعرية (ذات قطر صغير جداً) في السائل فإنه نتيجة لذلك اما ان يرتفع او ينخفض السائل في الانبوبة كما هو موضح في الشكل .

والزاوية التي يضعها السائل مع جدار الانبوبة تدعى زاوية التماس (contact angle) وهي

تعتمد على قوة ترابط جزيئات السائل وقوة التلاصق بين جزيئات السائل وجدار الانبوبة .



الماء الماس للزجاج

الزئبق الماس للزجاج

$$\gamma = \frac{h \rho g r}{2 \cos \theta}$$

بالنسبة للسوائل التي تكون زاوية التماس لها صغيرة جداً (اي يمكن اعتبار θ مساوية للصفر) فإن قيمة $\cos \theta$ مساوية للواحد .

$$\gamma = \frac{1}{2} h \rho g r$$

ومن أمثلة هذه السوائل الماء الماس للزجاج .

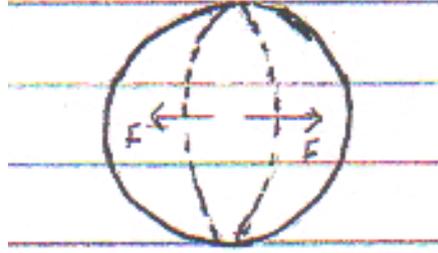
ولذلك يمكن قياس الشد السطحي من معرفة ارتفاع السائل (h) في الانبوب ونصف قطره (r) وكثافة السائل (ρ) ولكي نتغلب على صعوبة حساب نصف قطر الانبوبة الشعرية فإنه يتم مقارنة السائل المراد قياس الشد السطحي له (γ) مع سائل قياسي معروف الشد السطحي له γ_0 ومن المعادلة السابقة نستنتج

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{h \rho}{h_0 \rho_0}$$

اما بالنسبة للسوائل التي تكون فيها زاوية التماس اكبر من (90^0) فإن ($\cos \theta$) يكون سالباً وينخفض السائل في الانبوب الشعري كما في حالة الزئبق الماس للزجاج .

حساب الشد السطحي في حالة فقاعة غازية

نفرض وجود فقاعة غازية كروية الشكل كما هو موضح في الشكل . يكون فرق الضغط (Δp) يمثل الزيادة في الضغط داخل الفقاعة عن خارجها .



ضغط الغاز

$$\Delta p = P_{\text{inside}} - P_{\text{outside}}$$

فإذا كان نصف قطر الفقاعة (r) وان مستويًا قطع هذه الفقاعة الى قسمين فإن القوة (F_1) القوة اللازمة لفصل الجزئين تكون مساوية الى حاصل ضرب فرق الضغط * مساحة المقطع .

$$F_1 = \Delta p * \pi r^2$$

وهذه القوة مضادة للشد السطحي بالداين / سم وخلال محيط الفقاعة ($2\pi r$) والتي تحاول سحب القسمين المنفصلين وقوة الشد تمثل كالاتي :-

$$F_2 = \gamma * 2\pi r$$

وعند الاتزان تكون القوتان متساويتين اي ان

$$F_1 = F_2$$

$$\Delta P * \pi r^2 = \gamma * 2\pi r$$

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$$

اي ان الزيادة في الضغط داخل الفقاعة الكروية يتناسب عكسياً مع نصف قطر الفقاعة .

$$P_{\text{gas}} = \rho g h + \frac{2\gamma}{r}$$

out side

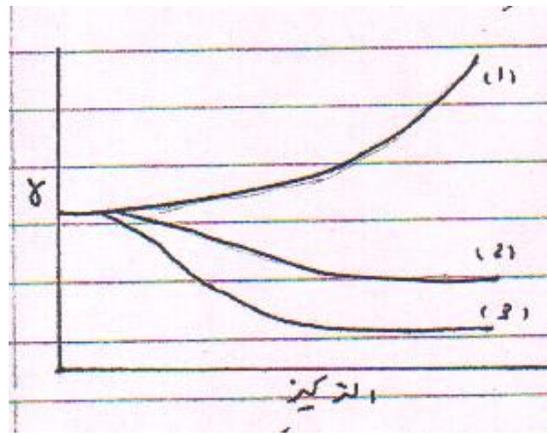
العوامل التي تؤثر على قوة الشد السطحي

1- درجة الحرارة : وجد ان قوة الشد السطحي للسائل تنخفض عند ارتفاع درجة الحرارة .

درجة الحرارة	H ₂ O	C Cl ₄	C ₆ H ₆
0 c ⁰	75.64	29.0	31.6
25 c ⁰	71.97	26.1	28.2

2- قوة تماسك جزيئات السائل :

ان قيمة الشد السطحي تعتمد على قوة التماسك بين الجزيئات وان السوائل التي لها قوى تجاذبية ضعيفة فأن شدها السطحي ضعيفاً وفي حالة الماء فأن قوى التماسك بين جزيئاته كبير بسبب وجود الاواصر الهيدروجينية لذلك فأن قوة الشد السطحي للماء عالية .



3- المواد المذابة في السائل :

ان تأثير المواد المذابة على الشد السطحي للمذيب يكون على ثلاثة انواع يمكن تمثيلها كالآتي :
 أ- محاليل النوع الاول :- عند اضافة المذاب يزداد الشد السطحي للمذيب ولكن هذه الزيادة ليست كبيرة . ومن هذه المحاليل السكروز ، حامض البنزويك ، المحاليل الالكتروليتية .
 ب- محاليل النوع الثاني والثالث :- عند اضافة المذاب ينخفض الشد السطحي للمذيب بنسب متفاوتة تعتمد على تركيز المذاب ، ومن هذه المحاليل الاحماض النباتية والمحاليل الالكتروليتية الضعيفة وتدعى هذه المواد بالمواد الفعالة للسطح حيث تعمل على تخفيض الشد السطحي للمذيب ولقيم منخفضة جداً وفي تراكيز قليلة .
 وتقوم هذه المواد بتقليل قوة شد جزيئات الاوساخ على الملابس او المواد المراد غسلها وبذلك يمكن ازلتها بسهولة .

اسئلة الشد السطحي

1- الشد السطحي للتلوين وتحت k^0 293 هو $0.0284 \frac{N}{m}$ والذي كثافته 860 كغم / م³ . فما نصف قطر الانبوب الشعري الذي يسمح للسائل بالارتفاع خلاله ولحد 0.02 م .

الحل

$$\gamma = \frac{1}{2} \rho g h r$$

$$0.0284 = \frac{1}{2} * 860 * 9.8 * 0.02 * r$$

$$r = 3.3 * 10^{-4} \text{ m}$$

2- عند غمر انبوبة زجاجية شعيرية نصف قطرها $1.2 * 10^{-3}$ م في الزئبق وتحت k^0 293 فإن مستوى الزئبق في الانبوبة الشعيرية ينخفض الى عمق $6.05 * 10^{-3}$ م عن سطح الزئبق خارج الانبوبة . احسب الشد السطحي للزئبق وتحت نفس الدرجة الحرارية مع العلم ان

$$\rho_{Hg} = 13.59 \frac{\text{غم}}{\text{سم}^3}$$

$$\gamma = \frac{1}{2} \rho g h r$$

$$\gamma = \frac{1}{2} * 13590 \frac{\text{kg}}{\text{م}^3} * 9.8 \frac{\text{م}}{\text{sec}^2} * 6.05 * 10^{-3} \text{ م} * 1.2 * 10^{-3} \text{ م}$$

$$\gamma = 0.48 \frac{N}{m}$$

3- اعلى ضغط لفقاعة هواء عندما يغمر انبوب نصف قطره $5 * 10^{-3}$ في سائل كثافته 918 كغم

/ م³ هو $146.654 \frac{N}{\text{م}^2}$ وان عمق الفقاعة هو $1.5 * 10^{-2}$ م اسفل سطح السائل احسب الشد

السطحي للسائل .

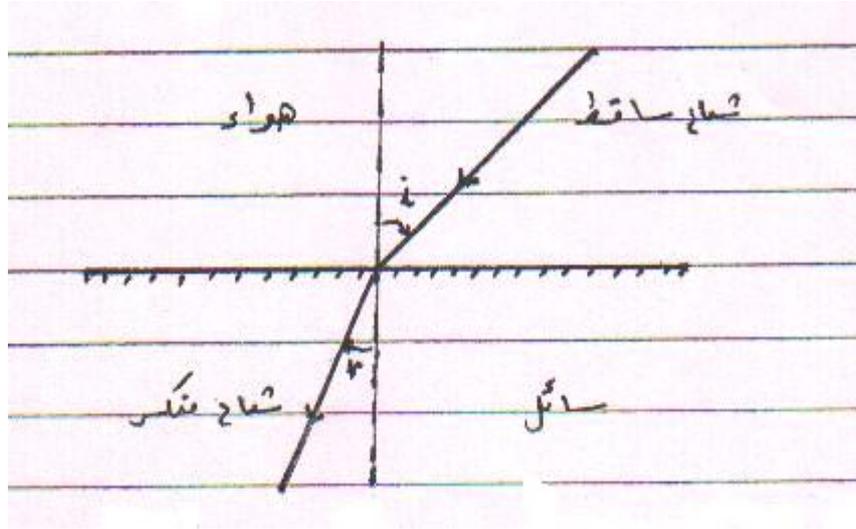
$$P_{gas} = \rho g h + \frac{2r}{r}$$

$$146.654 = 918 * 9.8 * 1.5 * 10^{-2} + \frac{2 \gamma}{5 * 10^{-3}}$$

$$\gamma = 0.029 \frac{N}{m}$$

معامل الانكسار Refractive index

من المعروف ان الضوء حينما ينتقل من وسط الى وسط آخر يحدث له انكسار اي تغير في الاتجاه فأذا انتقل شعاع من الضوء من الهواء (او وسط اقل كثافة) الى سائل (وسط اكثر كثافة) فإنه ينكسر مقترباً من العمود على سطح السائل .



حيث تدعى الزاوية (i) زاوية السقوط والزاوية (r) زاوية الانكسار كما هو موضح في الشكل . ويعرف معامل الانكسار للوسط بالرمز (n) حيث

$$n = \frac{\sin i}{\sin r}$$

وتعتمد قيمة معامل الانكسار (n) على طول موجة الضوء الساقط وعلى درجة الحرارة وتركيز السائل . ويقاس معامل الانكسار بالمقارنة مع الضوء الاصفر الوحيد اللون للصدويوم وقيمته خالية من الوحدات .

ويتغير معامل الانكسار تبعاً الى درجة الحرارة وذلك لتغيير عدد الجزيئات الموجودة في طريق شعاع الضوء ويقاس معامل الانكسار بأجهزة معامل الانكسار مثل

جهاز immersion Refractometer , Pulfrich , Abbe

ويستخدم معامل الانكسار لقياس

- 1- تركيز المحاليل .
- 2- التعرف على المركبات .
- 3- تعيين درجة نقاوة المواد .

الانكسار المولي

ان خاصية الانكسار المولي خاصة مميزة لكل من الحالة الغازية والسائلة والصلابة ولكنها تقاس عادة بالنسبة للسائل . ان الانكسار المولي للمركب يعرف كالاتي :

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

حيث M تمثل الوزن الجزيئي

ρ تمثل كثافة السائل

n يمثل معامل الانكسار للسائل

R_M يمثل الانكسار المولي

ويعتبر الانكسار المولي خاصية مميزة للمادة لا تعتمد على درجة الحرارة او الضغط وعند قياس الانكسار المولي (R_M) لعدد كبير من المركبات العضوية وغير العضوية وجد ان الذرات ومجموعة الذرات لها نفس قيمة الانكسار المولي في اي مركب موجودة فيه هذه الذرات او مجموعة الذرات . وحيث ان معامل الانكسار (n) خالي من الوحدات فأنا نلاحظ من المعادلة السابقة ان وحدة الانكسار المولي تمثل وحدة الوزن الجزيئي مقسومة على وحدة الكثافة ($\frac{M}{\rho}$) اي تمثل وحدة الحجم المولي .

$$R_M = \frac{\frac{gm}{mole}}{\frac{gm}{cm^3}} = \frac{cm^3}{mole}$$

لقد وجد ان الانكسار المولي يعتمد على ترتيب الذرات داخل المركب وعددها ونوعها وكذلك على الاواصر الموجودة .

مثال

اذا كان معامل انكسار الاسيتون 1.3591 وكثافته 0.791 غم / سم³ . احسب الانكسار المولي للاسيتون .

الوزن الجزيئي للاسيتون هو 58.08 غم / مول

$$R_M = \frac{(1.3591)^2 - 1}{(1.3591)^2 + 2} \cdot \frac{58.08}{0.791}$$

$$R_M = 16.17 \text{ cm}^3 / \text{mole}$$

اسئلة الانكسار المولي

1- معامل الانكسار لرابع كلوريد الكربون عند درجة 20⁰ م هو 1.4573 وكثافته عند نفس درجة الحرارة 1.595 غم / سم³ احسب الانكسار المولي له .

$$\text{الوزن الجزيئي (Cl}_4\text{)} = \frac{\text{غم}}{\text{مول}} = 153.8$$

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{M}{\rho}$$

$$R_M = \frac{1.4573^2 - 1}{1.4573^2 + 2} \cdot \frac{153.8}{1.595}$$

$$R_M = \frac{1.1237}{4.1237} + \frac{153.8}{1.595}$$

$$= 26.27 \frac{\text{سم}^3}{\text{مول}}$$

2- نقطة غليان الاسيتون عند الضغط الجوي الاعتيادي هي 56.5⁰ م ومعامل انكسارها 1.362 وكثافتها 0.7928 غم / سم³ وثابت تروتون له 1.88 $\frac{KJ}{\text{مول} \cdot K^0}$ احسب الانكسار المولي وكذلك

حرارة التبخر .

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{M}{\rho}$$

الوزن الجزيئي للاسيتون = 58 غم / مول

$$R_M = \frac{1.362^2 - 1}{1.362^2 + 2} \cdot \frac{58}{0.7928}$$

$$R_M = 16.06 \frac{\text{سم}^3}{\text{مول}}$$

$$\frac{\Delta H_V}{T_b} = 1.88$$

$$\frac{\Delta H_V}{56.5 + 273} = 1.88$$

$$\Delta H_V = 619.46 \frac{kJ}{\text{مول}}$$

قاعدة الأطوار phase rule

أول من وضع قاعدة الأطوار هو العالم J. WILLard في عام 1878 نتيجة لدراسة الرياضيات وعلم الترموديناميك وذلك بأهتمامه بالحالات التي يوجد فيها الأتزان في الأنظمة الغير متجانسة heterogeneous وتأثير كلاً من الحرارة والضغط والتركيز على حالة الأتزان .
تتص القاعدة على أنه " عدد الأطوار (P) number of phases وعدد المركبات number of component (C) وعدد درجات الحرية (F) degree of freedom في أي نظام متزن يكونوا دائماً مرتبطين بالعلاقة الآتية :-

$$F = C - P + 2$$

لكي نفهم معنى هذه العلاقة يجب توضيح معنى كل رمز منها

(أ) الأطوار (P) Phases

ان اي نظام غير متجانس يتكون من اجزاء متجانسة مختلفة وكل منها يلامس (contact) الآخر ولكن مع وجود حدود واضحة . هذه الأجزاء المتجانسة المختلفة تعرف بالأطوار (phases) وهي لها خواص فيزيائية وكيميائية محددة ويمكن فصل كل جزء عن الآخر بطرق ميكانيكية بسيطة .
يمكن تعريف الطور (phase) على انه اي جزء من النظام بحيث يحقق الشروط الآتية :
1- ان يكون متجانس ومفصول عن اجزاء النظام الأخرى بحدود واضحة distinct boundary
2- ان يكون مختلف في الخواص الفيزيائية والكيميائية عن الأجزاء الأخرى الموجودة في نفس النظام .
3- يمكن فصله بطرق ميكانيكية عن الأجزاء الأخرى للنظام .

والأمثلة الآتية توضح معنى الطور phase

عدد الأطوار Phases	النظام System
--------------------	---------------

1 (طور واحد غازي)	1- مخلوط من الغازات (بحيث لا تتفاعل مع بعضها)
2 (طور صلب و طور سائل)	2- ثلج وماء
2 (طور سائل و طور غاز)	3- ماء وبخار ماء
3 (طور صلب و طور سائل و طور غاز)	4- ثلج وماء وبخار ماء
1 (طور سائل)	5- سائلين ممتزجين
3 (طورين صلب و طور غاز)	6- كربونات كالسيوم - اكسيد كالسيوم وثاني اكسيد الكربون

ب) المركبات (C) Components

يمكن تعريف مركبات النظام بأنها " أقل عدد من المواد المنفصلة التي يجب ان تختار للتعريف الكامل بتركيب كل طور في النظام " .

ومن المهم ان نعرف أن مركبات النظام ليس من الضروري أن تكون هي نفسها المواد الحقيقية الموجودة في النظام .

في حالة النظام المكون من ثلج - ماء - بخار ماء ice - water - water vapour تكون المركبة هي الماء فقط ويقال لهذا النظام بأنه نظام ذو مركبة واحدة (One - Component System) .

ولكن في حالة النظام المكون من كربونات الكالسيوم - اكسيد الكالسيوم - ثاني اكسيد الكربون فإنه يحتوي على مركبتين فقط ويقال لهذا النظام بأنه نظام ذو مركبتين (Two - Component System) وذلك لأن كمية المركب الثالث يمكن التعبير عنها بدلالة المركبتين الآخرين حسب المعادلة الآتية :-



وعدد المركبات من أي نظام ثابت ومحدد .

ج) درجات الحرية degree of Freedom

يمكن تعريف درجات الحرية للنظام بأنها " اقل عدد من العوامل المتغيرة variable factors (مثل درجة الحرارة - الضغط - التركيز) التي يجب ان تثبت لكي يمكن للنظام ان يبقى دائماً في حالة أتران .

ففي حالة أتران السائل مع بخاره نجد أنه يعتمد على درجة الحرارة والضغط فإذا ثبتت درجة الحرارة نجد أن الضغط كذلك يثبت . وبالعكس عند تثبيت الضغط نجد أن درجة الحرارة تثبت ايضاً . أي أنه يمكن ان يكون السائل متزن مع بخاره تحت ضغط معين وعند درجة حرارة معينة . لذلك يقال ان نظام السائل - البخار liquid - vapour له درجة حرية واحدة فقط ويدعى بأنه وحيد المتغير univariant .

أما في حالة الغاز فأن كل من درجة الحرارة والضغط والتركيز يمكن ان تتغير . فإذا ثبتنا عامل واحد من هذه العوامل الثلاثة فأن العاملين الآخرين يمكن ان يظلا متغيرين ايضاً . أن الغاز عند درجة حرارة ثابتة يمكن ان يوجد تحت ضغوط مختلفة وعند احجام مختلفة ايضاً . ولكن اذا ثبتنا اثنين من العوامل الثلاثة السابقة فأننا نجد ان العامل الثالث سوف يثبت ايضاً . فمثلاً عند حجم ثابت لغاز عند درجة حرارة ثابتة سوف يعطى قيمة ثابتة للضغط ولذلك فأن الغاز له درجتين من الحرية ويدعى بأنه ثنائي المتغير bivariant .

النظام المكون من مركبة واحدة One – Component System

نظام ثلج - ماء - بخار ماء ice – water – water vapour

في هذا النظام يوجد ثلاثة أطوار three phases هم صلب (ثلج) وسائل (ماء) وبخار

(بخار ماء) وبتطبيق قاعدة الأطوار

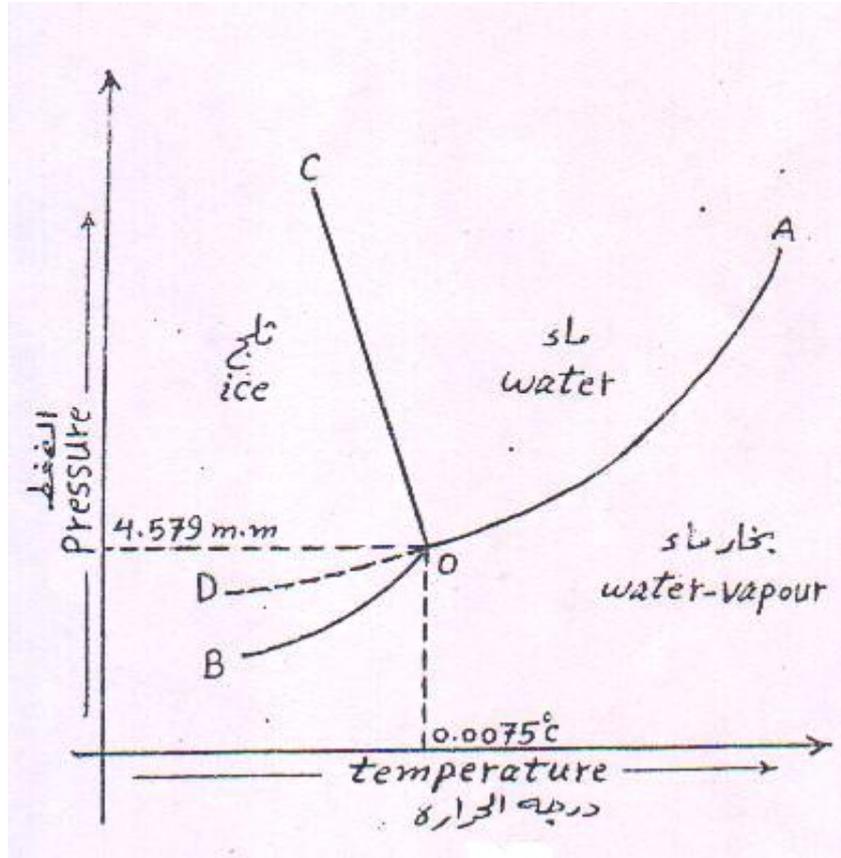
$$\therefore F = C - P + 2$$

$$F = 1 - 3 + 2$$

$$\therefore F = 0$$

أي أنه لا يوجد درجات حرية في هذا النظام . ويدعى النظام بأنه خالي من درجات الحرية invariant system وهذا يعني انه لا يوجد أي عوامل متغيرة variable factors من هذا النظام . أي أن هذا النظام الذي يحتوي على ثلاثة أطوار (ثلج - ماء - بخار ماء) يمكن ان يوجدوا مع بعض في حالة أتران فقط عند درجة حرارة ثابتة هي 0.0075°C وضغط ثابت مقداره 4.579 m.m

فإذا حدث تغير طفيف في درجة الحرارة أو الضغط فإن هذا التغير يؤدي إلى أختفاء طور phase من الأطوار الثلاثة الموجودة في النظام المتزن .
ويمكن تلخيص حالات الأتزان المختلفة التي يمكن أن توجد في هذا النظام بدراسة منحنى الضغط - درجة الحرارة كما هو موضح في شكل (1) .



شكل (1) منحنيات الضغط - درجة الحرارة للنظام - تليج - ماء - بخار ماء

- 1- **الخط (oA) :** يوضح ضغط بخار الماء الموجود في حالة أتزان مع الماء (السائل) عند درجات حرارة مختلفة . تدعى النقطة (A) بالنقطة الحرجة Critical point التي عندها يتحول السائل إلى بخار (أي أن الحد الأعلى Upper limit للخط oA عند نقطة A) .
- 2- **الخط (oB) :** يوضح ضغط بخار الماء الموجود في حالة اتزان مع التليج (الصلب) عند درجات حرارة مختلفة . أي هو منحنى الضغط - درجة الحرارة لتسامي التليج Sublimation of ice (الحد الأدنى lower limit للخط oB عند درجة حرارة -273^0k) .
- 3- **الخط (oC) :** يوضح تأثير الضغط على نقطة أنصهار التليج melting point أو نقطة تجمد الماء Freezing - point of water .

4- **النقطة (o)** : وتدعى النقطة الثلاثية triple point وهي النقطة التي يكون عندها الصلب (ice) والسائل (water) والبخار (water vapour) في حالة أتران . النظام عند هذه النقطة خالي من درجات الحرية degrees of freedom ويدعى invariant system وتوجد هذه النقطة الثلاثية عند درجة حرارة 0.0075°C وتحت ضغط 4.579 m.m كما هو موضح في شكل (1) .
على طول الخطوط (oA) , (oB) , (oC) يمكن أن يوجد طورين two phases في حالة أتران وهم على الترتيب :-

. (ماء - بخار ماء) يمثلهم الخط oA .

. (بخار ماء - ثلج) يمثلهم الخط oB .

. (ماء - ثلج) يمثلهم الخط oC .

عند أي نقطة على أي خط من الخطوط السابقة فإن النظام له درجة واحدة فقط من درجات الحرية وذلك بالتعويض من المعادلة

$$F = C - P + 2$$

$$\therefore F = 1 - 2 + 2$$

$$\therefore F = 1$$

حيث $C = 1$ ، $P = 2$

داخل المساحات AoC ، AoB ، BoC يوجد طور واحد فقط one - phase هو على الترتيب ماء ، بخار ماء ، ثلج وعند أي نقطة داخل هذه المساحات فإن النظام له درجتان من درجات الحرية وذلك بالتعويض في المعادلة

$$F = C - P + 2$$

$$F = 1 - 1 + 2$$

$$\therefore F = 2$$

حيث $C = 1$ ، $P = 1$

الحالات شبه المستقرة metastable System

أن الماء وهو في حالة سائل يمكن أن يبرد تحت درجة أقل من درجة تجمده بدون أن يتحول الى ثلج صلب وتدعى هذه العملية بالسائل فوق المبرد Super - cooling liquid وتمثل هذه الحالة بالخط المنقط (oD) في شكل (1) وهو امتداد للخط (Ao) ويكون النظام في هذه الحالة شبه مستقر metastable system .

الفصل السادس

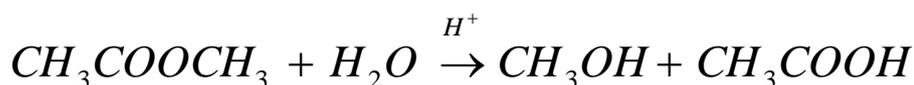
كيمياء السطوح والفعل المساعد Surface Chemistry and Catalysis

أ) الفعل المساعد Catalysis

تختلف التفاعلات الكيميائية في سرعة حدوثها ، بعضها بطيء والآخر سريع ، والآخر أيضاً لا يحدث مطلقاً الا بوجود مادة تزيد من سرعة التفاعل وتساعد على حدوث التفاعل وتسمى هذه المواد العوامل المساعدة (Catalyst) وتدعى هذه العملية بالعمل المساعد (Catalysis) .

وتعمل العوامل المساعدة على اسراع التفاعل من دون ان تتأثر كيميائياً ، فقد يحصل تغير فيزيائي عليها مثل تغير في شكلها او حالة المادة لها . ولكنها تبقى محتفظة بتركيبها الكيميائي . وعلى سبيل المثال فقد تتحول البلورات من حيث انها مادة مساعدة في التفاعل الى مسحوق ناعم بعد عملية التفاعل دون ان تغير من تركيبها الكيميائي .

ان وجود العامل المساعد في حيز التفاعل يعمل على خفض طاقة تنشيط التفاعل الى اقل درجة ممكنة وينشط اكبر عدد من الجزيئات وذلك لدخوله مع المواد المتفاعلة مكوناً مركباً معقداً يؤدي الى تكوين الناتج بسهولة ويتحرر المحفز ليعمل من جديد مرة اخرى . وقد تحدث عملية العمل المساعد في محيط متجانس وعند ذلك يكون العمل المساعد متجانساً (Homogeneous Catalysis) اي ان العامل المساعد والمواد المتفاعلة تكون من الطور نفسه اي تكون سائلاً او غازياً ، مثلاً



فيعمل الحامض على اسراع تحلل خلات المثيل .

وقد تحدث العملية في وسط غير متجانس كأن يكون العامل المساعد والمواد المتفاعلة من

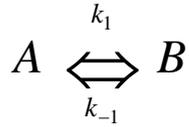
طورين مختلفين (Heterogeneous Catalysis)



وبذلك يكون التفاعل غازياً والمادة المساعدة في الحالة الصلبة .

وبالرغم من اختلاف العامل المساعد المتجانس عن غير المتجانس فان الاسس العامة لعمل العامل المساعد ثابتة وهي :

أ) تزداد سرعة التفاعل زيادة كبيرة عند زيادة اي كمية من العامل المساعد الى التفاعل مهما كانت صغيرة . وتعزى هذه الزيادة الى زيادة سرعة التفاعل بالاتجاه الامامي على حساب ببطء سرعة التفاعل الرجوعي ، وكما في المثال الآتي :



فيكون ثابت التوازن K من دون وجود العامل المساعد على النحو الآتي :

$$K = \frac{K_1}{K_{-1}}$$

او ان سرعة التفاعل للأمام = سرعة التفاعل الرجوعي :

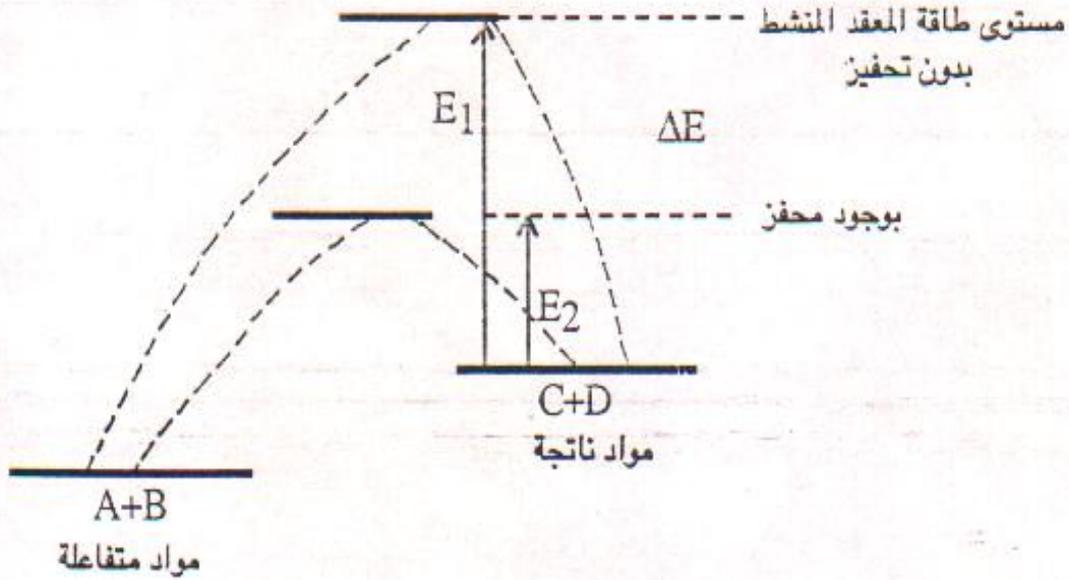
$$K_1 [A] = K_{-1} [B]$$

وعند اضافة العامل المساعد تصبح المعادلة في اعلاه على النحو الآتي :

$$K_1 [A] \gg K_{-1} [B]$$

(ب) يشترك العامل المساعد في التفاعل ولا يتغير كيميائياً بعد انتهاء التفاعل وقد تتغير صفاته الفيزيائية .

(ج) اضافة العامل المساعد لا تؤثر في ثابت التوازن ولذا لا يؤثر هو في مقادير الدينامية الحرارية كالطاقة الحرة والتغير في المحتوى الحراري والتغير في الاختلاج . واخيراً فالمواد المساعدة مواد متخصصة (Specific) ، فكل تفاعل عامل مساعد يعمل على اسرعه ولا يعمل على اسراع تفاعلات اخرى كما هو الحال مع الانزيمات التي يختص كل انزيم منها بتفاعل معين . ويبقى السبب الرئيسي في زيادة سرعة التفاعل هو خفض المحفز لطاقة تنشيط التفاعل وبذلك تزداد الجزيئات المنشطة وتزداد سرعة التفاعل على ما هو موضح بالشكل في ادناه .



عمل المحفز على خفض طاقة تنشيط التفاعل

حيث E_1 = طاقة تنشيط التفاعل من دون عامل مساعد

E_2 = طاقة تنشيط التفاعل بوجود عامل مساعد

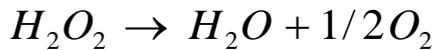
ΔE = مقدار الانخفاض في طاقة التنشيط بوجود المحفز ، وكلما كانت ΔE كبيرة كان

عمل العامل المساعد مؤثراً في زيادة سرعة التفاعل .

ومن الامثلة على عمل العوامل المساعدة في زيادة سرعة التفاعل ، ان مركب فوق اوكسيد

الهيدروجين يتفكك ببطء اذا ترك معرضاً للضغط الجوي الاعتيادي مولداً ماء وغاز الاوكسجين على

ما هو في المعادلة الآتية :



ان سرعة تفكك فوق الاوكسيد تزداد بوضوح عند اضافة مادة صلبة مثل ثاني اوكسيد

المنغنيز الذي يعمل على انه عامل مساعد على زيادة سرعة التفاعل ويعد هذا العمل المساعد غير

متجانس لكون العامل المساعد في الطور الصلب والمواد المتفاعلة (سائلة وغازية) . ويمكن متابعة

سرعة التفاعل بعملية تسحيح فوق الاوكسيد المتبقي مع برمنكنات البوتاسيوم بوجود حامض

الكبريتيك . كما سبق ان تم شرح بعض التفاعلات التي اشترك فيها العامل المساعد لزيادة سرعة

التفاعل .

ب) كيمياء السطوح Surface Chemistry

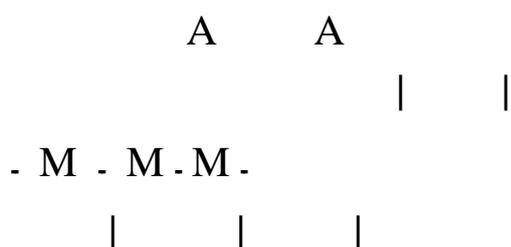
لقد وجد ان تفاعلات كثير من الغازات تزداد على سطوح المواد الصلبة ، وفي كثير من الاحيان فان مرتبة تفاعلاتها تتغير وتأخذ المرتبة الصفرية ، اي ان سرعة التفاعل لا تعتمد على تركيز الغازات المتفاعلة بل على مقدار آخر يمثل بعدد الجزيئات التي تكون ملاصقة للسطح الصلب وتدعى بالجزيئات الممتزة ويدعى السطح الصلب بالماز .

ج) الامتزاز Adsorption

ان اول من درس ظاهرة الامتزاز ووضع اسس تأثير سطح المحفز الصلب في التفاعلات الكيميائية العالم لانكمير (Langmuir) الذي اقترح بان الجزيئات ترتبط بسطح المحفز بواسطة قوى تدعى اواصر الامتزاز ، وتدعى عملية تجمع الجزيئات المتفاعل وارتباطها بقوى على سطح العامل المساعد الصلب بالامتزاز (Adsorption) وهناك توزيع لنوعية الامتزاز على حسب القوى التي تربط الجزيئات الممتزة على سطح الماز وهما :

1- الامتزاز الكيميائي

في هذا النوع من الامتزاز على سطح المواد الصلبة التي تكون ذراتها غير مشبعة الكترونياً على الرغم من الاواصر التي تربطها مع الذرات المجاورة في السطح وفيه يحدث انتقال الكتروني جزئي او كلي بين الجزيئات الممتزة وسطح المادة الصلبة وفيه يحدث الارتباط بشكل اواصر اشبه ما تكون بالاواصر الكيميائية



امتزاز كيميائي

خواص الامتزاز الكيميائي

- 1- لا يكون انعكاسياً .
- 2- تبلغ سمك طبقة الغاز الممتز سمك جزيء واحد من الغاز .
- 3- كبر حرارة الامتزاز تقدر من 20 - 100 كيلو سعرة وتصل هذه الحرارة الى قيم الحرارة المنطلقة من التفاعلات الكيميائية .
- 4- لا يحدث في جميع الحالات اي يتوقف على نوع الغاز والصلب فهو بذلك اكثر نوعية من الامتزاز الفيزيائي لانه يعتمد على الخواص الكيميائية لكل من الغاز والصلب .

5- الامتزاز الكيميائي هو النوع السائد من الامتزاز عند درجات الحرارة العالية .

2- الامتزاز الفيزيائي

في هذا النوع من الامتزاز يكون ارتباط الجزيئة الممتزة مع سطح المحفز الصلب بأواصر ضعيفة اشبه ما يكون بقوى فان درفالز . والامتزاز الفيزيائي يدعى احياناً بالامتزاز الطبيعي ولا يمتاز بأية خصوصية لان الذرة او الجزيئة الممتزة على سطح المحفز لا ترتبط مع ذراته ارتباطاً كيميائياً بتكوين اواصر كيميائية ولكنها ترتبط بقوى ضعيفة نسبياً .

خواص الامتزاز الفيزيائي

- 1- يكون الامتزاز انعكاسياً ويتم بسرعة .
- 2- يبلغ سمك طبقة الغاز الممتز بضعة جزيئات .
- 3- صغر حرارة الامتزاز تقدر بحوالي 10 كيلو سعرة أو اقل .
- 4- يحدث في جميع الحالات اي لا يتوقف على نوع الغاز أو الصلب .

A - A

| |

- M - M - M -

| | |

مع افتراض ان (A_2) الجزيئة ثنائية الذرة التي تمتز على سطح المادة الصلبة .

والتفاعل الذي يحدث على سطح المادة الصلبة يكون مصاحباً بالعمليات الآتية :-

- 1- انتشار الجزيئات المتفاعلة على سطح العامل المساعد الماز .
 - 2- امتزاز الجزيئات المتفاعلة وتكوينها قوى ارتباط مع سطح الماز .
 - 3- تكسير قوى الارتباط بين ذرات المواد المتفاعلة وتكوين اواصر جديدة .
 - 4- انفصال الذرات او الجزيئات الناتجة من التفاعل على سطح المادة المازة .
 - 5- انتشار المادة الناتجة من التفاعل الى حيز التفاعل وابتعادها عن السطح الصلب للمادة المازة .
- وتعد الخطوتان (2) ، (4) من العمليات . من الخطوات المهمة في دراسة تفاعلات الامتزاز الكيمياوية وتشمل التطورات الكيميائية على سطح المادة المازة والتي وضع أسسها العالم لانكمير والتي تفترض ان المادة المتفاعلة يمكن ان يحدث لها امتزاز جزئي او كلي ولا سيما في التفاعلات

الغازية على سطح المواد الصلبة . وان الحالة القصوى للامتزاز الفعال هي تغطية سطح المادة الصلبة بطبقة واحدة من المادة الممتزة سمكها جزيئة واحدة من ذلك الغاز وان سرعة التفاعل تعتمد على المساحة السطحية للجزيئات الممتزة على سطح المادة الصلبة أو ما يسمى كسر السطح المغطى بالجزيئات المتفاعلة θ عندما يكون ضغط الغاز (P) وان العلاقة تكون كما يلي عند ثبوت درة الحرارة .

إذا كانت

θ : كسر السطح المغطى بالجزيئات الممتزة فأن

$1 - \theta$: يمثل كسر السطح غير المغطى لجزيئات الغاز الممتز عندما يكون الضغط = P .

وعند حصول التفاعل وحصول حالة التوازن فأن

سرعة الامتزاز = سرعة الابتزاز (Desorption) وتعتمد سرعة الامتزاز على مساحة السطح غير المغطى $(1 - \theta)$

في حين ان سرعة الابتزاز يعتمد على θ لذلك

$$k_1 \theta = k_2 (1 - \theta) P$$

k_1 : ثابت سرعة الابتزاز (Desorption)

k_2 : ثابت سرعة الامتزاز (Adsorption)

أو ان

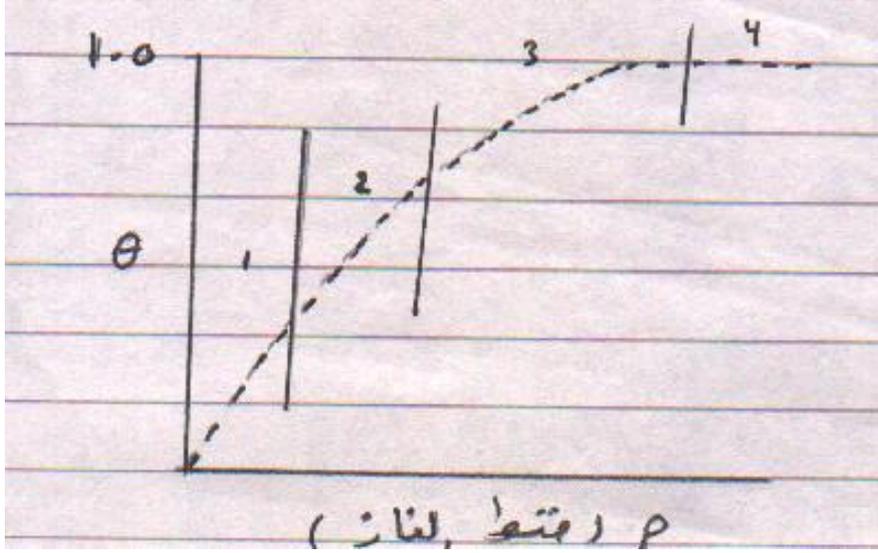
$$\theta = \frac{k_2 p}{k_1 + k_2 p}$$

وإذا كان

$$a = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{بقسمة المعادلة على } k_2$$

$$\theta = \frac{\frac{k_2 p}{k_2}}{\frac{k_1}{k_2} + \frac{k_2}{k_2} p}$$

معادلة لانكبير $\theta = \frac{p}{a + p}$



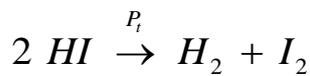
علاقة كسر السطح المغطى مع ضغط الغاز المتفاعل على حسب معادلة لانكماير

المنطقة (1) نلاحظ ان قيمة θ تعتمد على الضغط بعلاقة خطية عندما يكون ضغط الغاز واطناً جداً ، وان قيمة θ صغيرة حيث انها تعتمد على ضغط الغاز وبذلك تصبح معادلة لانكماير على النحو الآتي

$$k_1 \theta = k_2 \theta$$

$$\theta = \frac{P}{a}$$

ولذا سرعة التفاعل تعتمد على قيمة θ ولكونها تعتمد على الضغط لذلك تعتمد سرعة التفاعل على ضغط الغاز وتكون مرتبة التفاعل على سطوح المواد المساعدة احادية المرتبة وكما في كثير من التفاعلات ومنها



وعند حدوث حالة تشبع سطح المحفز بالمادة الممتزة فأن $\theta = 1$ وبذلك

$$k_2 (1 - \theta) p = k_1$$

أو ان

$$1 - \theta = \frac{a}{P}$$

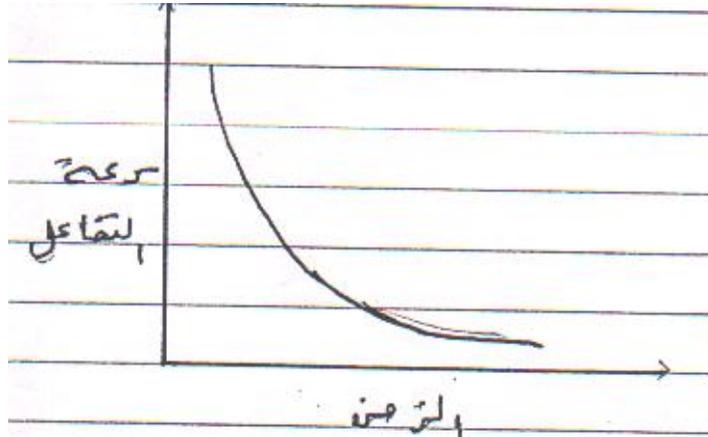
وبذلك فإن الكسر غير المغطى من السطح يتناسب عكسياً مع ضغط الغاز ، واية زيادة في ضغط الغاز تؤدي في تقليل سرعة التفاعل الكيميائي ، اي ان زيادة الضغط تؤدي الى خفض انتشار الجزيئات المتفاعلة وانفصالها من السطح وبذلك تؤدي الى تقليل سرعة التفاعل .
اما اذا كانت $\theta = 1$ اي ان السطح مشبع كلياً فإن مرتبة هذا التفاعل تصبح صفرية .

الفصل السابع

حركية التفاعل الكيميائي

مقدمة

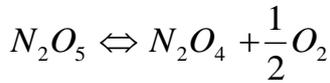
يعتبر الغرض من دراسة الكيمياء الحركية للتنبؤ بسرع التفاعلات الكيمياوية وفهم ميكانيكية التفاعل ، فكل تفاعل يحدث بسرعة تختلف عن سرع التفاعلات الكيمياوية الأخرى وتختلف هذه السرع باختلاف التراكيز والضغط الجزئية للمواد المتفاعلة ، درجة الحرارة ، العوامل المساعدة وكذلك الاشعاع مثل وجود ضوء معين من طول موجي معين .
فبعض التفاعلات تكون سريعة جداً وتبدو وكأنها ذاتية مثل تعادل الحامض باستعمال القاعدة وبعضها الآخر تكون بطيئة جداً مثل تفاعل الهيدروجين مع الاوكسجين . وعند الدرجات الحرارية الاعتيادية قد يستغرق سنين عديدة دون ملاحظة اي تغيير في حالة انعدام العامل المساعد .
وفي حالة تطبيق قانون فعل الكتلة على هذا التفاعل فإن سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع تراكيز المواد المتفاعلة والتي يتم استهلاكها من التفاعل وبذلك يقل تركيزها مع الزمن كما وان سرعة التفاعل الكيمياوي تقل كثيراً حتى تتفاعل كل المواد المتفاعلة وتتحول الى نواتج وان الشكل التالي يبين علاقة سرعة التفاعل الكيمياوي مع الزمن .



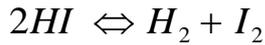
علاقة سرعة التفاعل بالزمن

ومن الملائم عند دراسة الكيمياء الحركية تصنيف التفاعلات حسب عدد المولات الداخلة في التفاعل :-

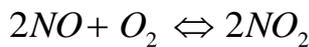
1- ففي حالة تفاعل مول واحد من المواد المتفاعلة فإن التفاعل يدعى احادي الجزيئية مثل تحلل خامس اوكسيد النتروجين



2- وفي حالة تفاعل مولين فإن التفاعل يدعى ثنائي الجزيئية مثل تحلل يوديد الهيدروجين



3- وفي حالة وجود ثلاثة مولات متفاعلة فإن التفاعل يدعى ثلاثي الجزيئية مثل



ويمكن تعيين سرعة التفاعل بقياس معدل نقصان تراكيز المواد المتفاعلة او بقياس معدل زيادة تراكيز النواتج .

ويمثل معدل الزيادة في التراكيز بالعلاقة $\frac{dx}{dt}$ ومعدل النقص في التراكيز بالعلاقة $-\frac{dc}{dt}$.

من هذا يتضح ان تراكيز المواد المتفاعلة تأثير كبير على سرعة التفاعل حيث صنفت سرعة التفاعلات بدرجات مختلفة سميت درجات او مراتب التفاعل .

ففي التحلل الحراري لخامس اوكسيد النتروجين فإن نقصان تراكيز المادة المتفاعلة مع الزمن يتناسب طردياً مع تركيزه ففي هذه الحالة فإن التفاعل يدعى بأنه احادي الدرجة (احادي المرتبة) وكذلك الحال مع تميؤ الاستر بالرغم من انه ثنائي المواد المتفاعلة بسبب كون تركيز الماء عالي وتأثيره قليل جداً خلال زمن التفاعل لذلك فإن سرع التفاعلات يحسب من تركيز الاستر فقط .

اما تحلل HI فإنه تفاعل من المرتبة الثانية وان سرعة التفاعل تتناسب مع مربع تركيز يوديد الهيدروجين .

اما تفاعل اوكسيد النتروجين والاكسجين فإنه تفاعل من المرتبة الثالثة .

العوامل المؤثرة على معدل سرعة التفاعل الكيميائي

ان معدل سرعة التفاعل الكيمياوي تعتمد وبصورة اولية على خواص الجزيئات المتفاعلة وان

هذا المعدل يتغير مع

- أ- تراكيز المواد المتفاعلة
ب- درجة الحرارة
ج- وجود العوامل المساعدة او المواد الممانعة د- تراكيز المواد الناتجة
هـ- الاشعة فوق البنفسجية و- الاشعة المتأينة كأشعة α , β , γ

حساب معدل سرعة التفاعل الكيمياوي

في التفاعلات الكيمياوية المختلفة يجب ملاحظة ما يلي :

أ- طبيعة ونوعية التفاعلات الجانبية .

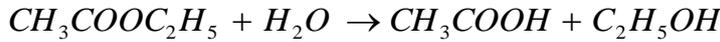
ب- موقع التوازن .

ج- دراسة معدل سرعة تكوين المواد الناتجة .

لذلك فأن معدل سرعة التفاعل الكيمياوي وعند درجة حرارية ثابتة يمكن تعيينه بتتبع تغير

تراكيز المواد المتفاعلة او الناتجة من التفاعل مع الزمن وذلك خلال الملاحظات التالية :

1- التحلل الوزني او الحجمي للنموذج المزال من المحلول المتفاعل وفي فترات زمنية معينة كما في التحلل المائي للأستر



2- قياس تغير الضغط في الانظمة الغازية المتفاعلة وعند حجم ثابت والذي يحدث تغيراً في العدد الكلي من الجزيئات الموجودة كما في



3- قياس بعض التغيرات المتعلقة بالخواص الفيزياوية لتراكيز المواد المتفاعلة او الناتجة او كلاهما

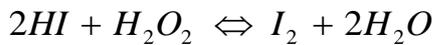
وهي

أ- معامل الانكسار .

ب- الحجم النوعي .

ج- شدة اللون :- للمواد المتفاعلة او الناتجة مثلاً جهاز مقياس اللون يستعمل لقياس معدل انتاج

اليود في تأكسد حامض الهيدروايوديك في المحلول

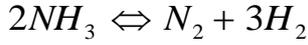


د- دوران مستوى الضوء المستقطب النوعي في حالة كون المركبات فعالة بصرياً .

هـ- التوصيل النوعي :- والذي ينخفض خلال عملية صوبنة الاستر في محلول مائي .

و- اللزوجة التي تزداد خلال عمليات البلمرة .

ز- التوصيل الحراري :- حيث ان معدل تحلل الامونيا على سطح سلك من التكتستن المسخن كهربائياً يتعلق بزيادة التيار اللازم لحفظ السلك في درجة حرارته الابتدائية لان ناتج العملية يوصل اكثر حرارة من السلك الى جدار اناء التفاعل



4- قياس الحرارة المنبعثة من التفاعل الاكسوثيرمي وذلك بتحليل الحرارة التفاضلية .

تفاعلات الرتبة الاولى First Order Reation

في هذه التفاعلات فأن سرع التفاعلات تتناسب تناسباً طردياً مع تراكيز المواد المتفاعلة ويمكن تمثيل معادلة هذه التفاعلات بالشكل التالي :

نتج $A \rightarrow$

$$-\frac{dc_A}{dt} = K_1 C_A \quad \text{---- (1)}$$

حيث ان C_A تمثل تركيز المادة المتفاعلة

في هذه الحالة فأن النقصان في تركيز المادة المتفاعلة مع الزمن (t) يتناسب طردياً مع تراكيز المواد المتفاعلة

وأما K فيمثل ثابت التناسب أو ثابت السرعة
نفرض

a : التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة (قبل اجراء التفاعل)

x : تركيز المادة المتفاعلة بعد زمن (t) (الجزء المتحلل من المادة المتفاعلة)

a-x : كمية المادة المتبقية

بالتعويض في المعادلة

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = K_1 (a-x) \quad \text{---- (2)}$$

وبما ان التركيز الابتدائي ثابت فأن مشتقة الثابت = صفر

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

$$= \frac{dx}{dt} = \text{سرعة التفاعل في زمن (t)}$$

$$\frac{dx}{dt} = K_1 (a-x)$$

وبتكامل المعادلة الاخيرة ينتج

$$K_1 \int_0^t dt = \int_0^x \frac{dx}{(a-x)}$$

$$K_1 t = \ln \frac{a}{a-x}$$

$$\boxed{K_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}} \quad \text{---- (3)}$$

وحدات K_1

$$K_1 = \frac{1}{\text{الزمن}} \log \frac{\text{التركيز}}{\text{التركيز}}$$

$$K_1 = \frac{1}{\text{الزمن}}$$

half life time زمن عمر النصف

في حالة وصول تراكيز المادة الناتجة الى قيمة مساوية الى نصف تركيز المادة المتفاعلة في

الحالة الابتدائية فأن الزمن اللازم للوصول الى هذا التركيز يدعى زمن عمر النصف

$$K_1 = \frac{2.303}{t_{\frac{1}{2}}} \log \frac{a}{a - \frac{1}{2}a}$$

$$K_1 = \frac{2.303}{t_{\frac{1}{2}}} \log 2$$

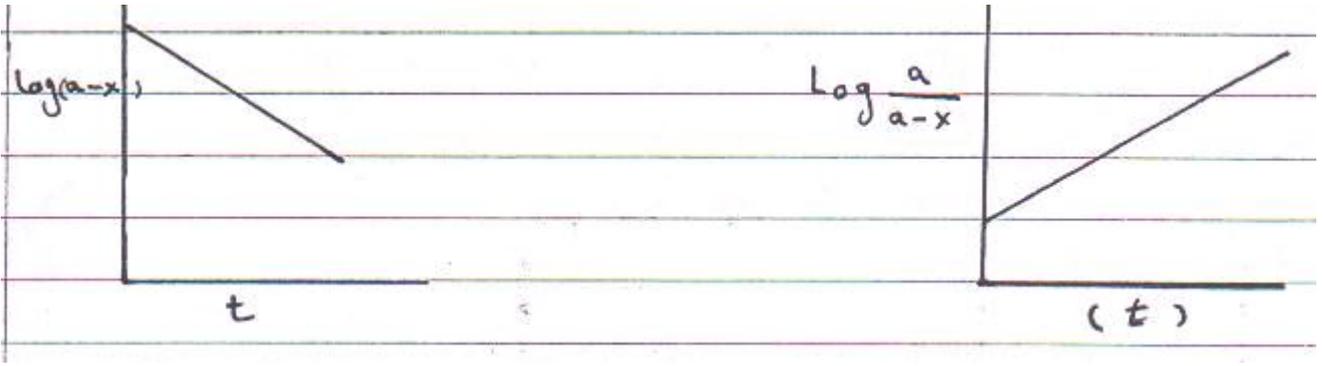
$$\boxed{K_1 = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}}} \quad \text{---- (4)}$$

$$\boxed{t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{K_1}} \quad \text{---- (4)}$$

ان زمن عمر النصف لا يعتمد على تراكيز المواد المتفاعلة

وعند رسم العلاقة بين $\log(a-x)$ والزمن (t) فأن العلاقة خطية وان قيمة ثابت السرعة منه عبارة

عن ميل الخط المستقيم مضروب بـ (2.303)



ويمكن اجراء التكامل للمعادلة (1) بفيمتي تركيز (CA_1) (CA_2) ولزمني (t_1) ، (t_2) على التوالي

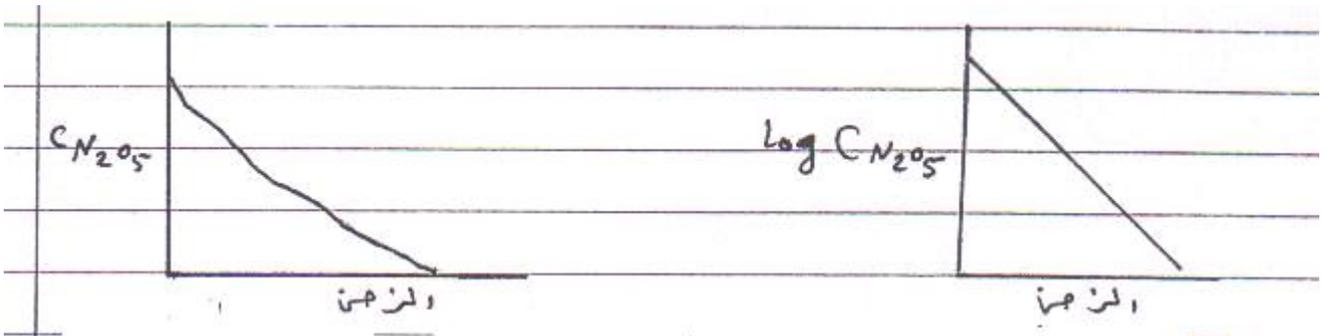
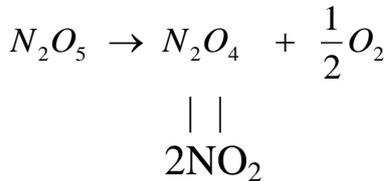
$$\frac{-dCA}{dt} = K_1 CA$$

$$K_1 \int_{t_1}^{t_2} dt = \int_{CA_1}^{CA_2} \frac{-dCA}{CA}$$

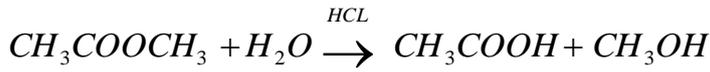
$$K_1 (t_2 - t_1) = - \ln \frac{CA_2}{CA_1}$$

$$K_1 = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log \frac{CA_1}{CA_2} \quad \text{---- (5)}$$

ومن امثلة تفاعلات المرتبة (الرتبة) الاحادية تحلل N_2O_5



ومثال آخر على تفاعلات المرتبة الاحادية هو تحلل الاستر في محلول مائي فان التفاعل يكون بطيئاً جداً ويمكن زيادة السرعة بأستعمال عامل مساعد وهو الحامض حيث يبقى تركيزه ثابتاً في التفاعل



ان وجود الماء في هذا التفاعل يكون فائض عن الكمية اللازمة وان تركيزه يبقى ثابتاً اثناء التفاعل لذلك فإن سرعة التفاعل تحسب من تركيز الاستر فقط وان التفاعل يعتبر تفاعلاً من الرتبة الاولى وان التفاعل يدعى ايضاً بالتفاعل الكاذب ولتتبع مسار هذا التفاعل فإن حجوماً محددة من المحاليل المتفاعلة المحتوية على استر مذاب في ماء يحتوي على عامل مساعد (HCl) تركيز (0.05N) ويسحح الناتج مع قاعدة معروفة العيارية (NaOH) وان كمية القاعدة تكون مساوية الى الكمية المكافئة لحمض HCl وحامض CH₃COOH الناتج من هذا التفاعل .

T_0 : كمية القاعدة المكافئة للعامل المساعد فقط .

T_t : كمية القاعدة بعد مضي (t) من الزمن

$T_t - T_0$: كمية حامض الخليك المنتج اي ان

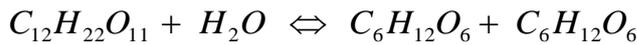
$$x = T_t - T_0$$

T_∞ : كمية القاعدة تكون مكافئة الى العامل المساعد وحامض الخليك المتحلل من الاستر

$a = T_\infty - T_0$: (التركيز الابتدائي للاستر)

$$K_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{T_\infty - T_0}{T_\infty - T_t} \quad \text{---- (6)}$$

ومثال آخر على تفاعلات الرتبة الاولى هو التحلل المائي للسكرور



السكرور ليفلوز دكستروز

ويمكن تتبع التفاعل باستخدام جهاز الاستقطاب لقياس زاوية دوران الضوء المستقطب حيث يقوم السكرور بتدوير مستوى الاستقطاب الى اليمين بينما يقوم كل من الدكستروز والليفلوز بالتدوير بالاتجاه المعاكس

وفي حالة كون α_0 و α_∞ تمثل زوايا الدوران في البداية وعند نهاية التفاعل

و α_t : زاوية الدوران بعد مضي t من الزمن

لذا

$\alpha_0 - \alpha_\infty$ تتناسب مع a

$\alpha_t - \alpha_\infty$ تتناسب مع a-x بعد زمن (t)

$$K_1 = \frac{2.303}{t} \text{Log} \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad 106$$

مثال : يتحلل بيروكسيد الهيدروجين واعطى النتائج الآتية

الزمن (دقيقة)	0	5	10
حجم برمنغنات البوتاسيوم (cm ³)	46.1	37.1	29.8

اوجد فترة نصف العمر علماً ان التفاعل من الرتبة الاولى

$$K_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

$$K_1 = \frac{2.303}{5} \log \frac{46.1}{37.1}$$

$$K_1 = 0.0435 \text{ (دقيقة)}^{-1}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{0.0435} = 15.931 \text{ دقيقة}$$

تفاعلات الرتبة الثانية

أ- ان سرعة التفاعل تتناسب مع تركيز المادتين (A) ، (B) كما في حالة التفاعل العام التالي
 $A - B \rightarrow$ ناتج

وان سرعة التفاعل هي

$$\frac{-dc_A}{dt} = \frac{-dc_B}{dt} = K_2 C_A \cdot C_B$$

في حالة كون (a) ، (b) تراكيز المادتين المتفاعلتين (A) ، (B) في الحالة الابتدائية وان

x : يمثل كمية المادة المتفاعلة بعد مضي (t) من الزمن

a-x : تركيز (A) بعد t من الزمن

b-x : تركيز B بعد t من الزمن

$$\frac{dx}{dt} = K_2 (a-x)(b-x)$$

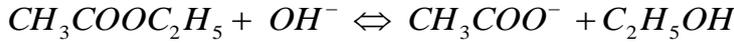
وعند تكامل المعادلة

$$K_2 \int_0^t dt = \int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)}$$

$$K_2 = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

$$K_2 = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad \text{---- (7)}$$

ومن الامثلة على هذا النوع هو تصويب الاستر



وحدات K_2

يتضح ان وحدات K_2 تكون مقلوب وحدات الزمن * التركيز

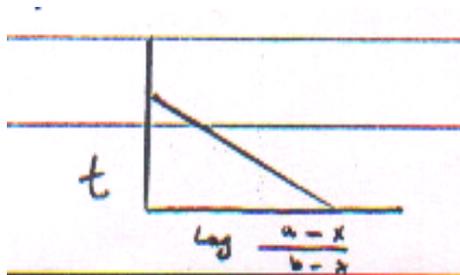
$$K_2 = \frac{1}{\text{Conc. time}}$$

وفي حالة كون التركيز بوحدة مول / لتر والزمن بوحدة الثانية

$$K = \frac{\text{لتر}}{\text{مول} \cdot \text{ثانية}}$$

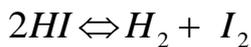
وبما ان a, b ثوابت فان رسم العلاقة بين الزمن (t) و $\log \frac{a-x}{b-x}$ فان الخط الناتج مستقيم ميله

$$\frac{2.303}{K(a-b)} =$$

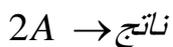


تحلل استرات الاثيل بوجود القاعدة

ب- وقد يكون التناسب مع مركب متفاعل واحد كما في تحلل يوديد الهيدروجين



وفي هذه الحالة ولحالة عامة فان



وان سرعة التفاعل تمثل بالمعادلة التالية

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_2 C_A^2$$

حيث

C_A : تركيز المادة المتفاعلة (A) في زمن (t)
a : عدد المولات الابتدائية الموجودة في حجم معين للمركب A
x : تمثل كمية الناتج من التفاعل بعد مضي (t) من الزمن
a-x : تمثل (C_A) وان المعادلة تكون

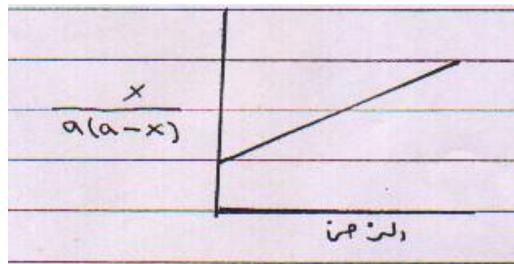
$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = K_2(a-x)^2$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = K_2 \int_0^t dt$$

$$K_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$$

$$\boxed{K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}} \quad \text{---- (8)}$$

وعند رسم العلاقة بين $\frac{x}{a(a-x)}$ والزمن نحصل على خط مستقيم



الميل = K_2

وحدات ثابت السرعة

تكون مشابهة للوحدات السابقة

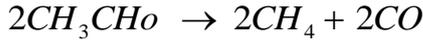
$$K_2 = \frac{1}{\text{الزمن} \cdot \text{التركيز}^*}$$

فترة عمر النصف

$$K_2 = \frac{1}{t_{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{\frac{1}{2}a}{\left(a - \frac{1}{2}a\right)}$$

$$\boxed{t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K_2 a}} \quad \text{---- (9)}$$

ومن أمثلة هذا النوع من التفاعلات التفكك الحراري للاستلديهايد



ففي هذا التفاعل نلاحظ ازدياد الضغط عند حجم ثابت اثناء عملية التحلل هذه ومن تغير الضغط

هذا يمكن حساب ثابت السرعة (K_2)

نفرض :

P_i : الضغط الابتدائي للاستلديهايد

x : الانخفاض في الضغط بعد مضي (t) من الزمن

$P_i - x$: ضغط المتفاعلات بزمن (t)

وعند انخفاض ضغط الاستلديهايد بمقدار x فإن ضغط CH_4 . CO يزداد بمقدار x .

(الضغط الكلي) $P = P_{CH_3CHO} + P_{CH_4} + P_{CO}$

$$P = P_i - x + x + x$$

$$P = P_i + x$$

$$x = P - P_i$$

$$(P_i - x) \propto (a - x)$$

وبما ان

$$P_i \propto a$$

$$K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

$$K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{P_i(P_i - x)}$$

---- (10)

تفاعلات الرتبة الثالثة

هناك ثلاث حالات لتفاعلات الرتبة الثالثة

1- الحالة الاولى هو ان تتكون المتفاعلات من ثلاث مواد متفاعلة



وفي حالة وجود المواد المتفاعلة بتراكيز مختلفة ابتدائية

$$\frac{dx}{dt} = K_3(a-x)(b-x)(c-x)$$

وان تكامل المعادلة هذه معقد

2- الحالة الثانية هي في حالة تساوي (a) ، (b)

$$\frac{dx}{dt} = K_3(a-x)^2(c-x)$$

وعند التكامل

$$K_3 = \frac{1}{t(c-a)^2} \cdot \left[\frac{x(c-a)}{a(a-x)} + \ln \frac{c(a-x)}{a(c-x)} \right] \quad \text{---- (11)}$$

نتائج $2A + B \rightarrow$

وفي حالة تساوي (C , A) فإن

$$\frac{dx}{dt} = K_3(a-2x)^2(b-x)$$

$$K_3 = \frac{1}{t(2b-a)^2} \left[\frac{2x(2b-a)}{a(a-2x)} + \ln \frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \right] \quad \text{---- (12)}$$

4- واما الحالة الثالثة التي تمثل ابسط الانواع

نتائج $3A \rightarrow$

$$\frac{dx}{dt} = K_3(a-x)^3$$

$$K_3 = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] \quad \text{---- (13)}$$

وحدات ثابت السرعة

$$K_3 = \frac{1}{\text{الزمن}} \left[\frac{1}{(\text{التركيز})^2} - \frac{1}{(\text{التركيز})^2} \right]$$

$$K_3 = \frac{1}{\text{الزمن} \cdot (\text{التركيز})^2}$$

فترة عمر النصف

$$K_3 = \frac{1}{2t_{\frac{1}{2}}} \left[\frac{1}{(a-\frac{1}{2}a)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$$

$$K_3 = \frac{1}{2t_{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{3}{a^2}$$

$$\boxed{t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2K_3 a^2}}$$

---- (14)

تفاعلات المرتبة الصفرية

في هذه التفاعلات فإن سرعة التفاعل لا تتأثر بالتركيز لأنها تتوقف على بعض العوامل كإمتصاص الضوء في بعض التفاعلات الكيميائية الضوئية أو كمية العوامل المساعدة في التفاعلات المحفزة .

$$\frac{-dCA}{dt} = K_0$$

$$\int_{CA_1}^{CA_2} -dCA = K_0 \int_{t_1}^{t_2} dt$$

$$CA_1 - CA_2 = K_0 (t_2 - t_1)$$

$$K_0 = \frac{CA_1 - CA_2}{t_2 - t_1}$$

$$\begin{aligned} CA_1 &= a & CA_2 &= a-x \\ t_1 &= 0 \\ t_2 &= t \\ a - (a-x) &= K_0 t \\ x &= K_0 t \end{aligned}$$

$$K_0 = \frac{x}{t}$$

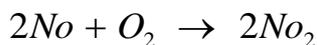
---- (15)

وحدات K_0 :-

$$K_0 = \frac{\text{التركيز}}{\text{الزمن}}$$

تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل

لقد عرف سابقاً بأن ارتفاع درجة الحرارة يسبب ارتفاعاً في معدل سرعة معظم التفاعلات الكيميائية وان هذه الزيادة تختلف من تفاعل لآخر وان لاعتماد سرعة التفاعل على درجة الحرارة فائدة كبيرة لامكانية السيطرة على معدل سرعة التفاعل بتنظيم درجة الحرارة للنظام المتفاعل . وقد وجد عملياً ان التفاعل



يشذ عن قاعدة تأثير درجة الحرارة على معدل السرعة وقد وجد العالم ارينوس بأن تغير المعدل الثابت مع درجة الحرارة يمثل بمعادلة مشابهة لمعادلة التوازن الكيميائي

$$\frac{d \ln K}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \text{---- (16)}$$

وتدعى هذه المعادلة بمعادلة ارينوس وان

K : يمثل معدل ثابت السرعة

T : درجة الحرارة المطلقة

R : ثابت الغاز بوحدة مشابهة لوحدات E_a

E_a : طاقة التنشيط قيمتها تعتمد على سلوكية التفاعل

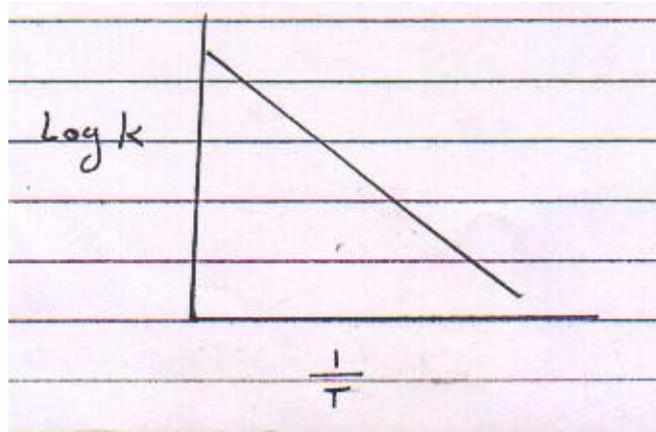
وعند اجراء التكامل بين قيمتين لدرجة الحرارة T_2, T_1 والتي تكون قيم ثابت السرعة فيها K_2

K_1 , على التوالي

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad \text{---- (17)}$$

وفي حالة رسم العلاقة بين $(\log K)$ ، $(\frac{1}{T})$ فإن العلاقة تكون علاقة خطية

$$\text{ميل الخط المستقيم} = \frac{-E_a}{2.303R}$$



مثال

1- التفاعل التالي يحدث في الحالة الغازية



إذا كان الضغط الابتدائي ليوديد الهيدروجين في ظروف قياسية يساوي 200 ملم زئبق وكذلك وجد بعد مرور 0.05 ساعة فإن النسبة $\frac{a-x}{a} = 0.25$ احسب ثابت معدل السرعة مع العلم ان التفاعل من الرتبة الثانية

$$a = 200 \text{ mm Hg}$$

$$\frac{a-x}{a} = 0.25$$

$$\frac{200-x}{200} = 0.05$$

$$200 - x = 50$$

$$x = 150$$

$$t = 0.05 * 60 * 60$$

$$= 180 \text{ ثانية}$$

$$K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

$$K_2 = \frac{1}{180} \cdot \frac{150}{200(200-150)}$$

$$K_2 = \frac{3}{36000}$$

$$K_2 = 8.3 * 10^{-5}$$

$$\frac{1}{\text{ثانية} \cdot \text{ملم} \cdot \text{زئبق}}$$

الفصل الثامن

الكيمياء الكهربائية

مقدمة

سنحاول هنا التعرف على بعض المصطلحات المهمة

ان قوة التيار الكهربائي المار خلال موصل معين او كمية الكهربائية المارة خلال موصل معين لكل ثانية تحسب من الفرق بين جهد طرفي الموصل ومن مقاومة مرور التيار في الموصل وحسب قانون اوم فان العلاقة بين هذه الكميات الثلاثة هي

$$I = \frac{E}{R}$$

حيث ان I = التيار امبير

E = فرق الجهد فولت

R = المقاومة اوم

ومن هذا يتضح ان التيار يتناسب طردياً مع فرق الجهد وعكسياً مع المقاومة .
اما الكمية الكهربائية فتقاس بوحدة الكولوم (Coulomb) وهي كمية الكهربائية المارة خلال تيار شدته امبير واحد بزمن ثانية واحدة ويرمز لها بالرمز Q وان

$$Q = I * t \quad \text{---- (1)}$$

حيث ان t : الزمن

وهناك وحدة اخرى لقياس كمية الكهربائية وهي الفاراداي وان العلاقة بينها وبين الكولوم هي

$$1 \text{ Farady} = 96490 \text{ كولوم}$$

اما الشغل الكهربائي (w) المنجز من مرور تيار كهربائي (I) في زمن (t) خلال مقاومة (R) فرق الجهد بين طرفيها (Σ) فيحسب من قانون جول

$$w = E . I . t$$

$$w = Q . E$$

حيث (W) بالجول ويعرف بأنه الشغل المنجز من مرور تيار شدته امبير واحد خلال مقاومة فرق الجهد بين طرفيها فولت واحد ولمدة ثانية واحدة .

اما معدل الشغل المنجز بتيار كهربائي فإنه يعبر عنه بالواط وهو معدل الشغل المنجز بـ 1جول/ثانية وهو ما يدعى ايضاً بالطاقة الكهربائية (P) وان .

$$P = E . I$$

$$P = \frac{Q . E}{t}$$

$$1 \text{ killo watt} = 1000 \text{ watt}$$

قوانين فاراداي في التحليل الكهربائي

عند بحث ظاهرة التحليل الكهربائي في المحاليل الالكتروليتيّة توصل فاراداي الى العلاقة بين كمية الكهرباء المارة في محلول الكتروليتي ومقدار المادة المتحررة عند الكاثود او الانود في عملية التحليل الكهربائي . وتوصل من دراسته الى القانونين الآتيين :-

القانون الاول: وينص على ان

مقدار التغير الكيميائي الذي يحدث عند الكاثود او الانود يتناسب مع كمية الكهرباء التي تمر في المحلول .

ويقصد بالتغير الكيميائي ترسيب او ذوبان مادة (اي ترسيب فلز عند الكاثود او تحرر فلز عند اي من القطبين) . ويعبر عن مقدار التغير الكيميائي بدلالة وزن المادة المترسبة او المتحررة عند القطب .

فاذا كان (w) تمثل وزن المادة المترسبة او المتحررة عند القطب معبراً عنها بالغرام ، (Q) تمثل كمية الكهرباء المارة في المحلول معبراً عنها بالكولوم فإنه يمكن التعبير عن القانون الاول بالعلاقة الآتية :-

$$w \propto Q$$

وحيث ان الكولوم يعبر عن كمية الكهرباء الناتجة عند مرور تيار شدته امبير واحد لمدة ثانية واحدة اي ان

$$Q = I * t$$

I : تمثل شدة التيار بالامبير

t : تمثل الزمن بالثواني

وبالتعويض عن قيمة Q في العلاقة السابقة

$$w \propto I * t$$

---- (1)

ويمكن التأكد من صحة هذه العلاقة بطرق مختلفة منها مثلاً امرار تيار كهربائي له شدة تيار ثابتة في محلول الكتروليتي لفترات زمنية مختلفة فنجد ان الوزن (w) يتناسب تناسباً طردياً مع الزمن (t) . ويمكن ايضاً تثبيت الفترة الزمنية (t) وتقدير الوزن (w) عند امرار تيار كهربائي تتغير شدته خلال نفس الفترات الزمنية لنجد ان الوزن (w) يتناسب تناسباً طردياً مع شدة التيار (I) .

القانون الثاني : وينص على ان

عند امرار نفس الكمية من الكهرباء في محاليل الكتروليتية مختلفة فأن كميات التغير الكيميائي الذي يحدث عند الاقطاب المختلفة تتناسب طردياً مع الاوزان المكافئة للمواد المترسبة او المتحررة عند تلك الاقطاب .

فإذا رمزنا للوزن المكافئ الغرامي بالرمز (e) فإنه يمكن التعبير عن القانون الثاني بالعلاقة الاتية :

$$w \propto e \quad \text{---- (2)}$$

ويمكن ربط القانون الاول مع القانون الثاني وذلك بربط المعادلة (1) مع المعادلة (2) وينتج ان :

$$w \propto I * t * e$$

ولتحويل علاقة التناسب الى علاقة يساوي تصبح العلاقة السابقة كالآتي :-

$$w = \frac{I * t * e}{F}$$

حيث $\frac{1}{F}$ يمثل ثابت التناسب

F : يمثل الفاراداي وهو يمثل كمية الكهرباء اللازمة لترسيب او اذابة مكافئ غرامي واحد (1. gm . eq.) من اي مادة .

ولا تتوقف كمية الكهرباء هذه على طبيعة المادة المترسبة او الذائبة وتبلغ قيمة الفاراداي 96500 كولوم وعندما يصبح (F) مساوياً الى $I * t$ يكون (w) مساوياً (e) .

$$w = \frac{I . t . e}{96500}$$

مثال

1- ترسب 0.1978 غم من النحاس من امرار تيار شدته 0.2 امبير في زمن 50 دقيقة فما وزن النحاس اللازم ترسيبه في حالة امرار تيار كميته 1 كولوم .

الحل

$$\begin{aligned} Q &= I * t \\ &= 0.2 * 50 * 60 \\ &= 600 \text{ كولوم} \end{aligned}$$

كمية الكهربية	غـم الوزن
كولوم	
600	0.1978
1	x

$$x = \frac{0.1978 * 1}{600}$$

$$x = 0.0003296 \quad \text{gm of Cu}$$

2- ما شدة التيار بالأمبير اللازم لتحرير 10 غـم من اليود من محلول يوديد البوتاسيوم في زمن ساعة واحدة .

$$\text{الوزن الذري لليود} = 127$$

$$w = \frac{Q * eq}{96500}$$

$$eq . wt = 127/1$$

$$= 127 \text{ gm} . eq.$$

$$10 = \frac{I * 60 * 60 * 127}{96500}$$

$$I = 2.11 \quad \text{امبير}$$

3- تم استبدال قطبين من البلاتين في عملية التحلل الكهربي لمحلول نترات النيكل وكان التيار 5 أمبير واستمر امراره لمدة $\frac{1}{2}$ ساعة ، احسب وزن النيكل الذي ينتج عند قطب الكاثود علماً ان الوزن الذري للنيكل 58.71



$$eq. wt = \frac{58.71}{2} = 29.36 \quad \text{gm. eq.}$$

$$w = \frac{I.t \text{ المكافىء } \text{الوزن}}{96500}$$

$$w = \frac{5 * 0.5 * 60 * 60 * 29.36}{96500}$$

$$w = 2.738 \quad \text{غـم}$$

التوصيل الكهربي

التوصيلية :- قابلية المحلول على اوصول التيار الكهربي وتكون مساوية الى مقلوب المقاومة ولأي مادة موصلة .

ان المقاومة تتناسب طردياً مع طول الموصل وعكسياً مع مساحة مقطع الموصل اي

$$R \propto \frac{l}{A}$$

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

R : المقاومة اوم

l : الطول سم ، A = المساحة سم²

ρ : المقاومة النوعية

وحدات المقاومة النوعية : وحدات المقاومة * وحدات الطول

(اوم . سم)

L : التوصيلية (مقلوب المقاومة)

وفي حالة قلب المعادلة

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{A}{l} \right)$$

$\frac{1}{R}$: التوصيلية

$$\frac{1}{\rho} = L_s \quad \text{التوصيل النوعي}$$

$$L = L_s \frac{A}{l}$$

$$Ls = L * \frac{l}{A}$$

ان وحدات L تمثل مقلوب المقاومة $mho = \frac{1}{ohm}$

اما وحدات التوصيل النوعي فهي $\frac{1}{ohm \cdot cm}$ أو $ohm^{-1} cm^{-1}$

وعند التكلم عن المحاليل الالكتروليتيية فإنه يلزم معرفة (Ω) التوصيل المكافىء .

التوصيل المكافىء : توصيل حجم معين من محلول يحتوي على وزن مكافىء واحد من المادة

المذابة عند وضعها بين قطبين يبعد عن بعضها 1 سم .

$$\Omega = \frac{1000 L_s}{\text{التركيز}}$$

المسافة بين القطبين

$$k = \text{-----} \quad (\text{ثابت الخلية})$$

مساحة القطب

$$K = \frac{1 \text{ cm}}{1 \text{ cm}^2}$$

$$K = 1 \text{ cm}^{-1}$$

$$L_s = L \cdot K$$

ان نسبة $\frac{l}{A}$ تدعى ثابت الخلية (K)

ولحساب ثابت الخلية يستعمل محلول KCl حيث يستعمل بتركيز 0.02N وعند درجة 25⁰ م .

$$\text{وتوصيله النوعي} = 0.002768 \text{ cm}^{-1} \text{ olm}^{-1}$$

وتعتمد توصيلية المحلول على عوامل عديدة

1- التركيز

2- درجة الحرارة

3- معدل معامل الفعالية للمحلول الالكتروليتي

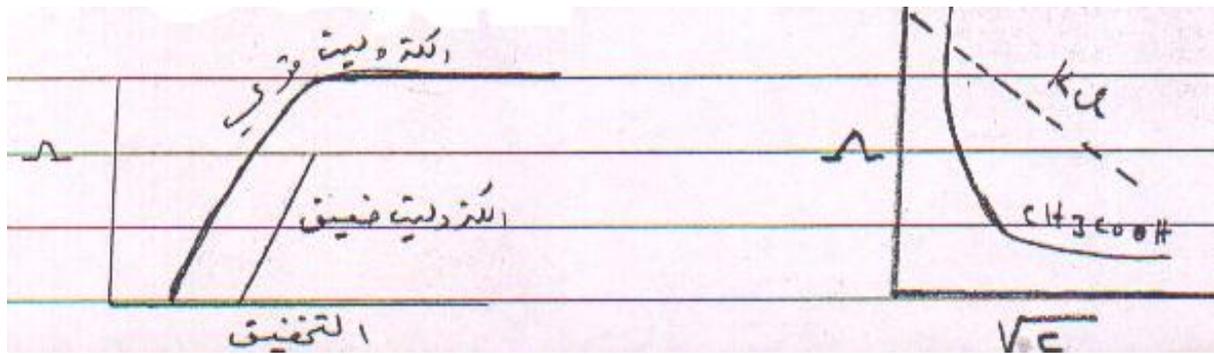
4- طبيعة ايونات المحلول

ان كل من التوصيل النوعي والتوصيل المكافىء للمحاليل يتغير مع تغير التركيز فالتوصيل النوعي يزداد بصورة واضحة مع زيادة التركيز فالمحاليل الالكتروليتية الضعيفة فأنها تبدأ بقيم واطئة في محاليل مخففة وتزداد تدريجياً حيث ان الزيادة ليست عالية جداً بسبب تغير التأين الجزئي للمذاب . ان زيادة التوصيل مع التركيز يكون بسبب زيادة عدد الايونات لكل وحدة حجم من المحلول وان المحاليل قوية التحلل تزداد ايوناتها لكل وحدة حجم من المحلول وان المحاليل قوية التحلل تزداد ايوناتها لكل وحدة حجم من المحلول وبذلك تزداد التوصيلية كثيراً .

Ω_0 : التوصيلية المكافئة عند التخفيف النهائي وهي قيمة التوصيلية عندما تكون الايونات

متباعدة عن بعضها لدرجة انه لا يؤثر بعضها على بعض .

$$\Omega = \Omega_{\text{محلل}} - \Omega_{\text{منيب}}$$



ففي المحاليل الالكتروليزية الترية وعند التخفيف فأن العلاقة تكون خطية

$$\Omega = \Omega_0 - b \sqrt{c}$$

b : ثابت

عندما $c = 0$ فإن $\Omega = \Omega_0$

اما بالنسبة للمحاليل الالكتروليزية الضعيفة فأن العلاقة لا تكون خطية في المحاليل المخففة لها . وللحصول على التوصيل المكافىء عند التخفيف النهائي للمحاليل الالكتروليزية الضعيفة فإنه وحسب قانون كولرارش فأن الايونات تسلك سلوكاً مستقلاً عند التخفيف النهائي حيث يكون Ω_0 مساوية لحاصل جمع التوصيلين المكافئين

وللآن ايون
anions

للكات أيون
Cations

$$\Omega_0 = L^{-0} + L^{+0}$$

وان هذه القيم ثابتة .

وقد بين ارينوس انه يمكن حساب درجة تفكك الالكتروليت الضعيف مثل CH_3COOH من التوصيل المكافىء لالالكتروليت والتوصيل المكافىء عند التخفيف النهائي .

$$\Omega = \alpha (L^{-0} + L^{+0})$$

α : درجة تفكك الالكتروليت او درجة التأين

$$\alpha = \frac{\Omega}{\Omega_0}$$

$$K = \frac{C - \alpha - \alpha}{1 - \alpha} \quad (\text{ثابت التأين})$$

$$K = \frac{C \alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$\alpha = \frac{\Omega}{\Omega_0}$$

$$K = \frac{C \left(\frac{\Omega}{\Omega_0} \right)^2}{1 - \frac{\Omega}{\Omega_0}}$$

مثال

التوصيل النوعي ($0.05 \frac{\text{مول}}{\text{لتر}}$) من حامض الخليك عند 18 م⁰ هو $4.4 * 10^{-4}$ اوم¹⁻ سم¹⁻
وان التوصيلية الايونية لأیوني الهيدروجين الموجب والخلات السالب هي (310) . (77) اوم¹⁻ سم²
مول¹⁻ على التوالي . احسب ثابت التحلل لهذا الحامض

$$\Omega_0 = L^{-0} + L^{+0}$$

$$= 310 + 77 = 387 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$$

$$\Omega = \frac{1000 Ls}{\text{التركيز}}$$

$$= \frac{1000 * 4.4 * 10^{-4}}{0.05}$$

$$= 8.8 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$$



$$Ka = \frac{[H^+][Ac^-]}{HAc}$$

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

$$\alpha = \frac{\Omega}{\Omega_0}$$

$$K = \frac{\left(\frac{8.8}{387} \right)^2 0.05}{1 - \frac{8.8}{387}}$$

$$K = 2.6 * 10^{-5}$$

2- اذا كان التوصيل المكافئ لمحلول حامض الخليك تركيزه 0.001028N هو 48.15 عند 25⁰ م والتوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائي هو 390.6 فأحسب درجة تفكك حامض الخليك عند درجة التركيز هذه واحسب ثابت التأيين

$$\alpha = \frac{\Omega}{\Omega_0} = \frac{48.15}{390.6} = 0.1232$$

$$\therefore K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{(0.1232)^2 (0.001028)}{1 - 0.1232}$$

$$K = 1.781 * 10^{-5}$$

3- عند ملئ خلية توصيل معينة بمحلول كلوريد البوتاسيوم تركيزه 0.02N وجد ان مقاومته هي (82.4 ohm) عند درجة حرارة 25⁰ م وعند ملئها بمحلول كبريتات البوتاسيوم تركيزه 0.005N كانت مقاومته 326 اوم . احسب ثابت الخلية وما هي درجة التوصيل النوعي لمحلول كبريتات البوتاسيوم علماً ان التوصيل النوعي لكلوريد البوتاسيوم هو 0.002768 اوم⁻¹ سم⁻¹ عند 25⁰ م .

$$L_s = K \cdot L$$

Ls : التوصيل النوعي

K : ثابت الخلية

L : التوصيلية

$$L = \frac{1}{R}$$

$$0.002768 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} = K * \frac{1}{82.4 \text{ ohm}}$$

$$\therefore K = 0.002768 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} * 82.4 \text{ ohm} = 0.2281 \text{ cm}^{-1}$$

$$L_s = K \cdot L$$

$$L_s = 0.2281 \text{ cm}^{-1} * \frac{1}{326 \text{ ohm}}$$

$$L_s = 6.997 * 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

العلاقة بين الطاقة الكهربائية والكيميائية

في حالة الخلايا الانعكاسية فإنه يمكن ايجاد العلاقة بين الطاقة الكهربائية والطاقة الكيميائية

وحسب قانون جيبس - هيملمولتز

فإن الشغل المبذول يكون مساوياً الى الشغل الاكبر وان الشغل الكهربائي المبذول = $n\Sigma F$

حيث ان

n : عدد الالكترونات المنتقلة

F : الفاراداي = 96500 كولوم

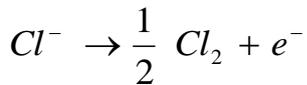
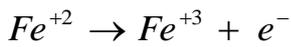
Σ : جهد الخلية او القوة الدافعة الكهربائية

وقد يحدث اثناء عمل الخلية بعض شغل الضغط .. حجم بجانب الشغل الكهربائي مثال ذلك تصاعد غاز الهيدروجين من الخلية الرصاصية . ان هذا الشغل لا يمكن قياسه بواسطة مقياس الجهد Potentiometer وفي حالة حدوث تفاعل كيميائي تحت ضغط ودرجة حرارة معينين فإن الشغل الاكبر المبذول في العملية الانعكاسية مطروحاً منه شغل الضغط .. الحجم مساوياً الى الانخفاض في الطاقة الحرة ($-\Delta F$) ولذلك فإن

$$\begin{aligned} \Delta F^0 &= -n\Sigma^0 F & -\Delta F &= n\Sigma F \\ -RT \ln k &= -n\Sigma^0 F & \text{أو} & \Delta F = -n\Sigma F \\ \log K &= 16.9 n\Sigma^0 \end{aligned}$$

جهود التأكسد النسبية

عند انطلاق الالكترونات في تفاعل كيميائي يكون التفاعل تأكسدي ويسمى القطب الملامس للمواد المتفاعلة التي تمده بالالكترونات بالانود ومن امثلة التفاعلات التأكسدية هي



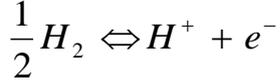
اما تفاعلات الاختزال التي تكتسب الالكترونات فتحدث عند الكاثود كما في الامثلة التالية



وتختلف القابلية النسبية للعناصر لفقد الالكترونات باختلاف موضعها في الجدول الدوري والذي يتعين بعدد الالكترونات في المدار الخارجي وبحجم الذرة . وهكذا يفقد البوتاسيوم الكترونه الخارجي بسهولة اكثر من الصوديوم لكون الالكترون اكثر بعد عن النواة الموجبة في ذرة البوتاسيوم وكذلك يطلق الصوديوم الكترونه بسهولة اكثر من الخارصين وهكذا وتبعاً لذلك يمكن ترتيب العناصر تنازلياً

وذلك بوضع العناصر التي تفقد إلكتروناتها بسهولة أكثر في أعلى الجدول . ان جهد التأكسد النسبي لقطب ما مقياس كمي لقابلية التأكسد عن طريق فقد الالكترونات .

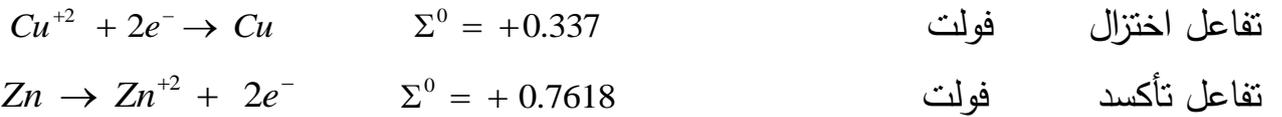
وليس القيم المطلقة للجهود معروفة ولذلك يجب اتخاذ مرجع قياسي اختياري لقياس جهود التأكسد النسبية بالنسبة لهذا المرجع تم اختيار قطب الهيدروجين والذي يستخدم فيه غاز الهيدروجين النقي عند ضغط جوي واحد ويكون محاط بأيونات الهيدروجين ذات فعالية تساوي واحد



واختصت الاقطاب التي تفقد إلكتروناتها بسهولة أكثر من قطب الهيدروجين القياسي بجهود تأكسد موجبة (+) واختصت الاقطاب التي تفقد إلكتروناتها بصعوبة أكثر من الهيدروجين القياسي بجهود تأكسد سالبة (-) وان Σ^0 يمثل الجهد التأكسدي النسبي القياسي اذا أخذنا خلية دانيال والتي تفاعلها العام



قطب الخارصين يتأكسد الى ايونات الخارصين اما النحاس فإنه يختزل ايون النحاس الى ذرة نحاس



ان جهد الخلية القياس يساوي المجموع الجبري لجهدي القطبين

$$\Sigma^0 = 0.7618 + 0.337$$

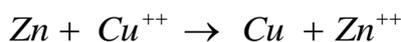
$$= 1.0988 \text{ فولت}$$

$$\Delta F^0 = -n\Sigma^0 F$$

$$\Delta F^0 = -2 * 1.09 * \frac{96500}{4.184}$$

$$\Delta F^0 = -50279 \text{ cal}$$

في حالة كون القيمة العددية لجهد الخلية موجبة فإن تفاعل الخلية يكون تلقائياً وبالعكس اذا كان التفاعل الكيمياوي تلقائياً فإن جهد الخلية المناظرة يكون موجباً وان فرق الطاقة الحرة القياسية يكون سالب لذلك يكون تفاعل الخلية الاتية تلقائياً



في هذه الحالة فإن فعالية المواد المتفاعلة والنااتجة تكون مساوية الى وحدة واحدة $a = 1$
غير ان اغلب التطبيقات تختص بتفاعلات لا تكون فيها فعالية المواد المتفاعلة والنااتجة مساوية
للوحد
لذلك فإن

$$\Delta F = \Delta F^0 + RT \ln K$$

K : ثابت التوازن

$$\Delta F^0 = -n \Sigma^0 F$$

$$\Delta F = -n \Sigma F$$

$$\therefore -n \Sigma F = -n \Sigma^0 F + RT \ln K$$

وبالقسمة على nF

$$\Sigma = \Sigma^0 - \frac{RT}{nF} \ln K$$

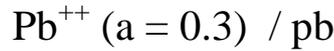
معادلة نيرنست

أو

$$\Sigma = \Sigma^0 - \frac{0.059}{n} \log K$$

مثال

احسب جهد الخلية الاتية وعند $K^0 298$



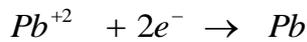
وما قيمة فرق الطاقة الحرة له

التفاعل التأكسدي



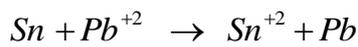
$$\Sigma^0 = 0.19 \text{ فولت}$$

وتفاعل الاختزال



$$\Sigma^0 = -0.1265 \text{ فولت}$$

بالجمع



$$\Sigma^0 = 0.0135 \text{ فولت}$$

$$\Sigma = \Sigma^0 - \frac{RT}{nF} \ln K$$

$$\Sigma = \Sigma^0 - \frac{0.059}{n} \log K$$

$$\Sigma = 0.0135 - \frac{0.059}{2} \log \frac{Sn^{+2}}{Pb^{+2}}$$

$$\Sigma = 0.0135 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.6}{0.3}$$

$$\Sigma = 0.0051$$

$$\Delta F = -n\Sigma F$$

$$\Delta F = -2 * 0.0051 * \frac{96500}{4.184}$$

$$= -235.25 \text{ Cal / مول}$$

الفصل التاسع

الطرق الطيفية Spectro Photometric analysis

الطبيعة الموجية والجسيمية للإشعاع الكهرومغناطيسي

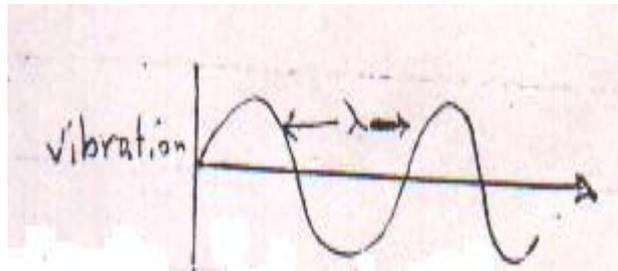
Wave & Particle Nature of Electromagnetic Radiation

تعريف : ان الاشعة الكهرومغناطيسية هي نوع من انواع الطاقة ولها طبيعة جسيمية وطبيعة موجية تنتقل في الفراغ بسرعة تساوي $(3 \times 10^8 \text{ m/sec})$ وهذا يعرف عادة بسرعة الضوء . يمثل الشكل

التالي الطبيعة الموجية للاشعة الكهرومغناطيسية والتي تتميز بطول موجي (Wave Length λ) (وهي المسافة بين قمتين متجاورتين لموجة في حزمة شعاعية) ((وان عدد الموجات او احدى الذرات في الثانية يعرف بالتردد (ν))

والوحدة المستعملة هي هرتز Hz وهو يساوي دورة واحدة في الثانية اما وحدات الطول الموجي فهي مايكروميتر $= 10^{-6} \text{ m}$ ونانوميتر $= 10^{-8} \text{ m}$ و $10^{-10} \text{ m} = \text{A}^0$.

وعندما نريد وصف موجة كهربائية



الصيغة الموجية للإشعاع الكهرومغناطيسية

ان حاصل ضرب الطول الموجي مع التردد يعطي سرعة الشعاع . $\lambda \nu = c$

C تمثل سرعة الاشعة الكهرومغناطيسية اي سرعة الضوء وسرعة الضوء في مادة شفافة تمثل بـ n و $n = 3.00 \times 10^8$

حيث n تمثل معامل الانكسار ، ويعتمد معامل الانكسار على الطول الموجي وعلى المادة التي تمر من خلالها الاشعة الكهرومغناطيسية فضلاً عن الطبيعة الموجية للاشعة الكهرومغناطيسية التي تكون على شكل جسيمات صغيرة تدعى بالفوتونات وان طاقة الفوتون تتناسب مع التردد وهي تساوي

$$E = h \nu$$

حيث h ثابت بلانك = $6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec}$

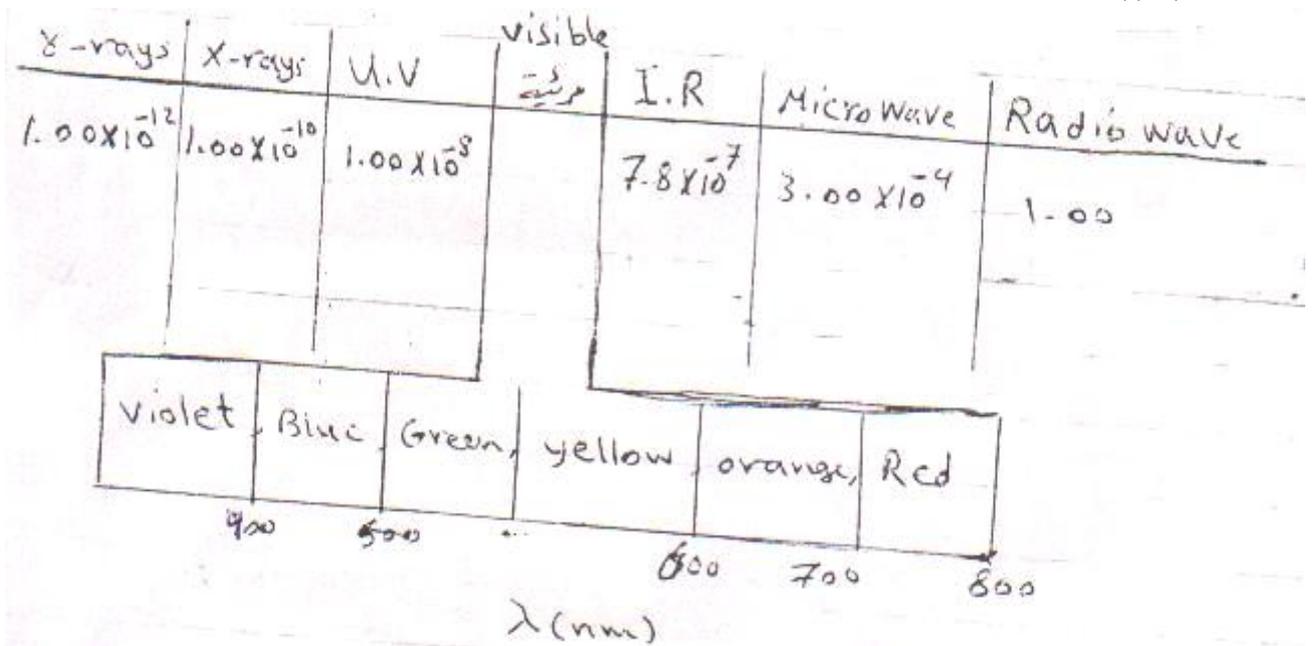
ويشار الى الاشعة الكهرومغناطيسية بدلالة العدد الموجي wave number ($\bar{\nu}$) وهو عدد الموجات في السنتمتر الواحد ووحدة القياس هي cm^{-1} وعند ذلك يمكن التعبير عن طاقة الاشعة

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{الكهرومغناطيسية}$$

$$E = h c \bar{\nu} = h \frac{c}{\lambda}$$

الطيف الكهرومغناطيسي Electromagnetic Spectrum

يوضح الشكل التالي الطيف الكهرومغناطيسي ونلاحظ ان جميع اجزاء الطيف من اشعة كاما الى الامواج الراديوية يمكن استخدامها لاجراض تحليلية وان المنطقة المرئية من الطيف اكثر مناطق الطيف استخداما وذلك لان التحليل في هذه المنطقة يتضمن محاليل ملونة وضوء ملون مرئي (λ) مقاسة بـ (m)



هنالك علاقة عكسية بين التردد والطول الموجي

هنالك 3 انواع من مستويات الطاقة الدورانية والاهتزازية والالكترونية ويكون ترتيب مستويات الطاقة لعمليات الانتقال الثلاثة كما يلي

Rotention < Vibration < Electronic

تحدث الانتقالات الدورانية في حدود طاقة واطئة جداً (اطوال موجية طويلة) بينما تحتاج الانتقالات الاهتزازية طاقة اعلى عادةً اما الانتقالات الالكترونية فتحدث عند طاقة عالية (في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية) .

النظرية الرياضية لامتصاص الطيفي Lambert – Bear Low

نص القانون

عند امرار شعاع احادي monochromater في محلول يحتوي على جسيمات (مذاب) له القابلية على امتصاص ذلك الشعاع فان مقدار ما يمتص من الاخير يتناسب طرديا مع عدد جسيمات المذاب الموجودة في المحيط او المحلول بشرط ثبوت درجة الحرارة والمذيب .

$$A = a b c$$

A = absorbance

b = thickness of cell (cm) سمك الخلية

c = conc. Of solution (g / d)

a = absorptivity coeffient ($l \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$)

N = No. of solute particle

تعريف الكروماتوغرافي

هي كلمة يونانية معناها : كتابة الالوان واعتمدت في الاصل على سلسلة من التجارب التي قام بها العالم النباتي تسفيت Tsvett عام 1903 حيث قام بتحليل مادة الكلوروفيل وتمكن من فصلها الى عدة مقاطع ملونة من خلال استعماله لاعمدة معبأة بمادة متميزة معينة ثم يتم اظهارها لاحقا بمذيب ويطلق اسم الكروماتوغرافي على جميع الطرق الكروماتوغرافية حتى وان كانت لا تحلل الى مقاطع لونية .

فالكروماتوغرافي :- هي طريقة فيزيائية للتحليل والفصل باستخدام طورين احدهما ثابت (Stationary Phase) والاخر متحرك (Mobile Phase) ويتم توزيع المادة المراد فصلها بين الطورين المتحرك والثابت .

ويمكن تقسيم الكروماتوغرافي تبعاً لذلك الى :-

1- الكروماتوغرافي التجزيئي Partition Chromatography

حيث يتم التوزيع باختلاف قابلية الذوبان للمادة في كل من الطورين .

2- الكروماتوغرافي الامتزازي Adsorption Chromatography

حيث يتم التوزيع باختلاف امتزاز المادة في الطور الثابت .

ما فصل المواد الداخلة في تكوين المزيج فانه يتم من نتيجة وجود اختلاف في معامل التوزيع لهذه المواد بين الطورين .

وهناك الكثير من المواد التي يمكن استعمالها كطور ثابت او متحرك . لذا فان طريقة الكروماتوغرافي تستخدم لفصل مواد متقاربة في خواصها الفيزيائية والكيميائية .

اهمية الكروماتوغرافي

1- تستخدم كطريقة تحليلية لتعيين المركبات الداخلة في تركيب مزيج ما من الناحية الكمية والنوعية .

2- استخدامات تحضيرية : تحضير مواد معينة بنقاوة عالية .

3- تستخدم هذه الطرق ايضاً للحصول على بعض الخواص الفيزيوكيميائية او لدراسة التفاعلات الكيميائية او تعيين سرعة التفاعلات .

لمواصفات النموذج

يتصف النموذج الذي يمكن تحليله بهذه الطريقة بكونه متطايراً (volatile) او قابلاً للتطاير باستخدام حرارة كافية عند حقنه في جهاز تحليل الكروماتوغرافي اخذين بنظر الاعتبار ثباته وعدم تجزئته باستخدام الحرارة .

وطالما ان عملية تبخير النموذج (vaporization) تجري كي تكون غاز خامل فان التخوف من التبخر لا يكون عقبة في مثل هذه العمليات .

اما النماذج الصلبة فيمكن اختيار المذيب الطيار المناسبة وعندئذ يمكن حقنه في جهاز الكروماتوغرافيا على هيئة سائل يتحول في داخله الى بخار في درجة حرارة مناسبة .

تصنيف الطرق الكروماتوغرافية Classification of Chromatographic Methods

يكون الطور المتحرك اما غازاً او سائلاً ، ويكون الطور الثابت اما مادة صلبة او سائلة .
اذن يمكن تصنيف الطرق الكروماتوغرافية اعتماداً على حالة الطور الثابت فكذلك الطور المتحرك .
ويكون الطور الثابت اكثر قطبية من الطور المتحرك .

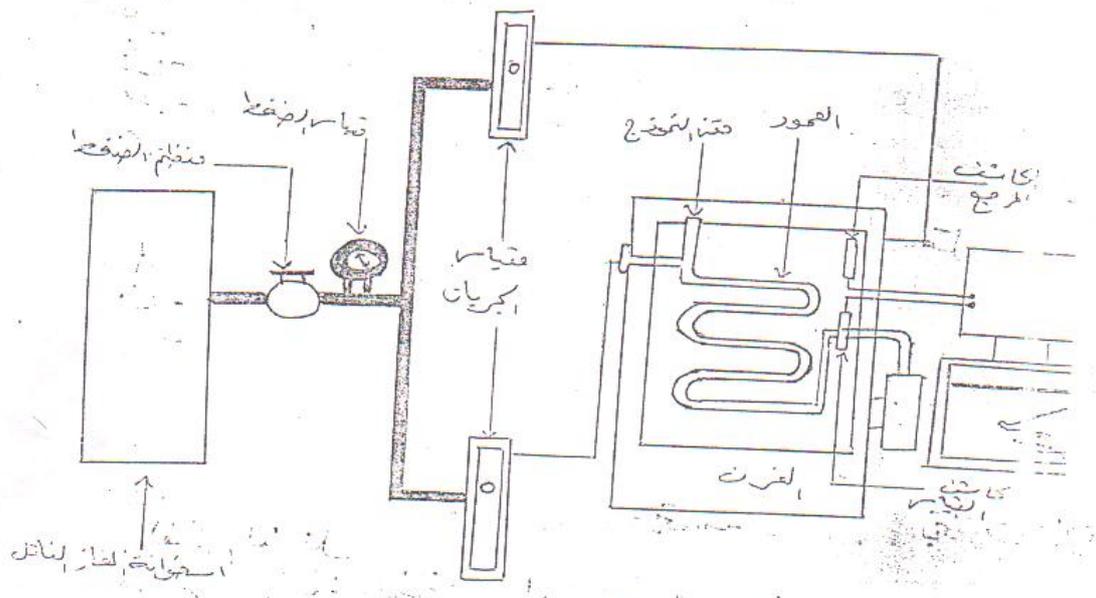
كروماتوغرافيا الغاز Gas Chromatography

لا يمكن فصل البنزين (درجة غليانه 80.1°C) عن مادة مثل السايكلوهكسان درجة غليانه (80.08°C) باستخدام طرق التقطير التجزيئي ولكن يمكن ان تتم عملية الفصل باستعمال اجهزة الغاز - سائل حيث يكون الطور المتحرك هو الغاز والمدى الحراري المستخدم ($0 - 196^{\circ}\text{C}$) ويصل الى (500°C) وتوجد عادة هذه الاجهزة باشكال مختلفة .

الاجزاء الاساسية في جهاز كروماتوغرافيا الغاز Basic GLC Apparatus

يتطلب كروماتوغرافيا الغاز نظاماً مغلقاً (عدا فتحة خروج الغاز في النهاية) ويتكون جهاز كروماتوغرافيا الغاز من الاجزاء الرئيسية التالية :-

أ- مجهز الغاز الناقل	ب- وحدة الحقن	ج- اعمدة الفصل
د- الكاشف	هـ- المسجل	



الاجزاء الرئيسية في جهاز كروماتوغرافيا الغاز