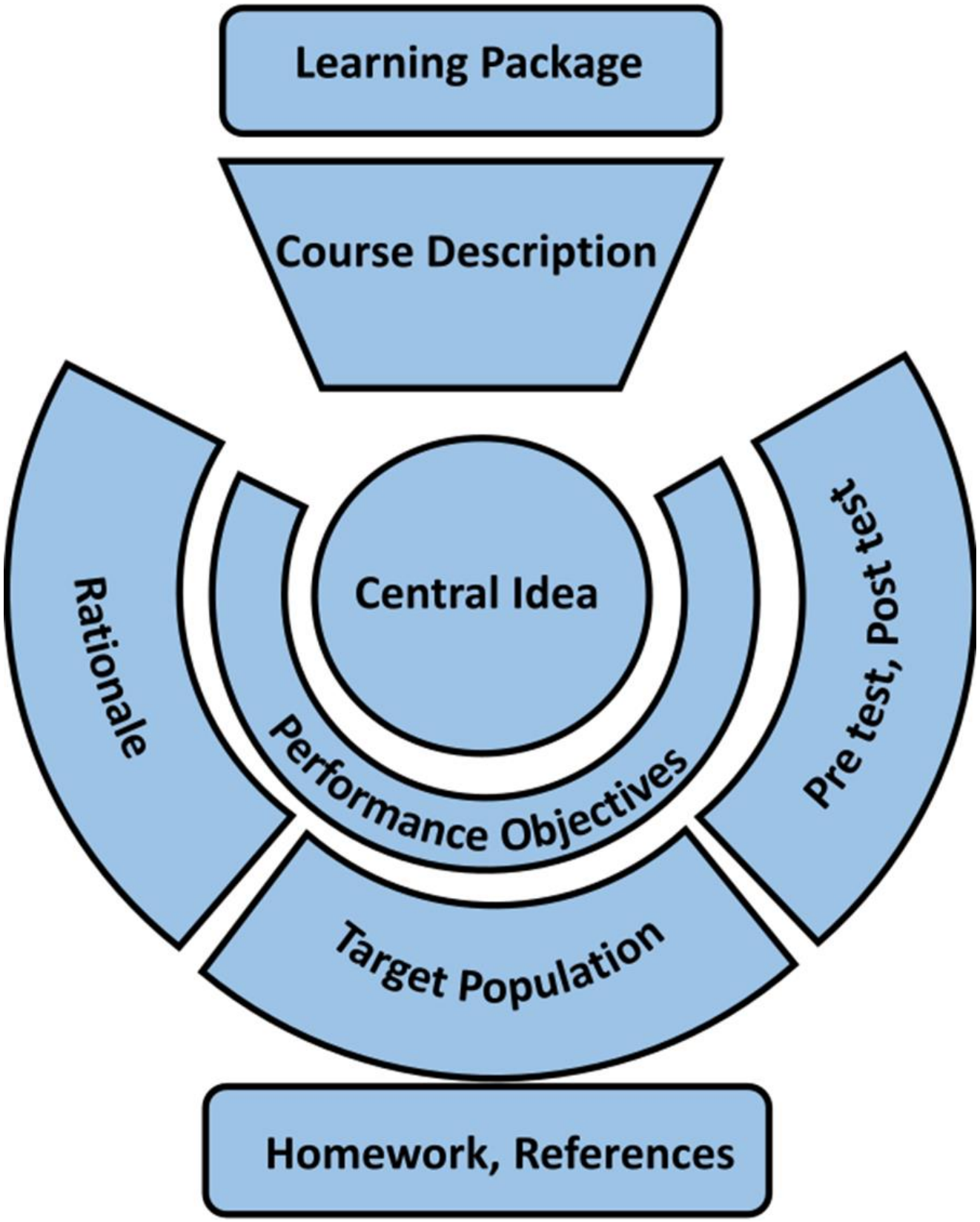
Ministry of high Education and Scientific Research
Southern Technical University
Technological institute of Basra
Department of Chemical industries

Physical chemistry

First year students

By

Amna Majeed Hassan


Learning Package
Course Description
Rationale
Central Idea
Performance Objectives
Pre test, Post test
Target Population
Homework, References

وصف المقرر

1- اسم المقرر:
الكيمياء الفيزياوية
2- رمز المقرر:
3- الفصل / السنة:
فصلي
4- تاريخ إعداد هذا الوصف :
2025/6/25
5- أشكال الحضور المتاحة :
حضوري فقط
6- عدد الساعات الدراسية (الكلي)/ عدد الوحدات (الكلي):
(5)ساعة اسبوعياً/ 5 وحدات عدد الساعات الكلي 75 ساعة
7- اسم مسؤول المقرر الدراسي (اذا اكثر من اسم يذكر)
الاسم: م.م. آمنة مجيد حسن الآيميل : amna.hassan@stu.edu.iq
8- اهداف المقرر
1. دراسة الخواص الفيزياوية والكيمياوية للمواد والقوانين المتعلقة بذلك، 2. تفسير حدوث التفاعلات الكيميائية 3. تطوير النظريات واختبارها 4. قياس وتحليل الجوانب الكمية للتفاعلات 5. تطبيق المبادىءالفيزيائية على الظواهر الكيميائية 6. تطوير مواد جديدة وتحسين الموجودة 7. تحسين حل المشكلات العالمية.
9- استراتيجيات التعليم والتعلم

الاستراتيجية	1-المحاضرة التفاعلية 2- العصف الذهني 3-الحوار والمناقشة 4- التدريبات العملية 5- التعلم الذاتي

10-بنية المقرر

الأسبوع	الساعات	مخرجات التعلم المطلوبة	الموضوع	طريقة التعلم	طريقة التقييم
1	5 ساعة	ان يفهم الطالب الدرس	خواص السائل،الضغط البخاري-اللزوجة -الشد السطحي-معامل الأنكسار-الأطوار	نظري+عملي	تقييم شفوي-امتحان تحريري اعداد تقارير للتجارب المنفذة
2	ساعة 5	ان يفهم الطالب الدرس	قانون جبس-النظام المكون من مركب واحد	نظري+عملي	تقييم شفوي-امتحان تحريري اعداد تقارير للتجارب المنفذة
3	ساعة 5	ان يفهم الطالب الدرس	قانون جبس النظام المكون من اكثر من مركب	نظري+عملي	تقييم شفوي-امتحان تحريري اعداد تقارير للتجارب المنفذة
4	ساعة 5	ان يفهم الطالب الدرس	كيمياء السطوح والعامل المساعد-العامل المساعد-الاسس العامة للعامل المساعد	نظري+عملي	تقييم شفوي-امتحان تحريري اعداد تقارير

					للتجارب المنفذة
		الأمتزاز وتفسير ظاهلرة الامتزاز- امتزاز الغازات على سطوح المواد الصلبة –العوامل المؤثرة على ظاهلرة الامتزاز انواع الامتزاز(فيزياوي،كيمياوي) خواصه			
5	ساعة 5	حركية التفاعل الكيمياوي- مقدمة –العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل-حساب سرعة التفاعل –	ان يفهم الطالب الدرس	نظري+عملي	تقييم شفوي- امتحان تحريري اعداد تقارير للتجارب المنفذة
6	ساعة 5	تفاعلات المرتبة الاولى- تفاعلات المرتبة االثانية تفاعلات المرتبة الثالثة- تفاعلات درجة الصفر- العلاقة بين ثابت معدل سرعة التفاعلودرجة الحرارة (معادلة ارينوس)	ان يفهم الطالب الدرس	نظري+عملي	تقييم شفوي- امتحان تحريري اعداد تقارير للتجارب المنفذة
7	ساعة 5	مسائل وتمارين	ان يفهم الطالب الدرس	نظري+عملي	تقييم شفوي- امتحان تحريري اعداد تقارير للتجارب المنفذة
8	ساعة 5	الكيمياء الكهربائية-الوحدات المستعلة –	ان يفهم	نظري+عملي	تقييم شفوي-

		الطالب الدرس	قانون اوم –التوصيل الالكتروليتي(مواد صلبة-سائلة)قوانين فاراداي الاول والثاني-المقاومة النوعية –التوصيل النوعي التوصيل المكافىء		امتحان تحريري اعداد تقارير للتجارب المنفذة
9	ساعة 5	ان يفهم الطالب الدرس	العلاقة بين الطاقة الكهربائية والكيميائية	نظري+عملي	تقييم شفوي- امتحان تحريري اعداد تقارير للتجارب المنفذة
10	ساعة 5	ان يفهم الطالب الدرس	الطرق الطيفية	نظري+عملي	تقييم شفوي- امتحان تحريري اعداد تقارير للتجارب المنفذة
11	ساعة 5	ان يفهم الطالب الدرس	الطبيعة الموجية والجسيمية للأشعاع الكهرومغناطيسي- الطيف الكهرومغناطيسي	نظري+عملي	تقييم شفوي- امتحان تحريري اعداد تقارير للتجارب المنفذة
12	ساعة 5	ان يفهم الطالب الدرس	الأشعاع-اختيار الطول الموجي- منحنيات التشتت للأطياف- النظرية الرياضية للأمتصاص (قانون بير لامبرت)- اسباب الانحراف عن قانون بير لامبرت	نظري+عملي	تقييم شفوي- امتحان تحريري اعداد تقارير للتجارب المنفذة
13	ساعة 5	ان يفهم	الكروماتوغرافيا-تعريفها-	نظري+عملي	تقييم شفوي-

		الطالب الدرس	اهميتها- تصنيف طرق الكروماتوغرافيا		امتحان تحريري اعداد تقارير للتجارب المنفذة
14	ساعة 5	ان يفهم الطالب الدرس	الكروماتوغرافيا الغازية –الاجزاء الرئيسة	نظري+عملي	تقييم شفوي- امتحان تحريري اعداد تقارير للتجارب المنفذة
15	ساعة 5	ان يفهم الطالب الدرس	مسائل وتمارين	نظري+عملي	تقييم شفوي- امتحان تحريري اعداد تقارير للتجارب المنفذة

11–طرائق التقييم:

الأختبارات الشفهية والأختبارات التحريرية ،الأمتحانات الفصلية ،الامتحانات النهائية،التقييم اليومية والاختبارات الالكترونية.

12–المصادر:

1–كتب المقرر المطلوبة	1- الكيمياء الفيزياوية –ترجمة الكاتب دنييال البرتي –الدكتور موريس وهبة-عيسى مصطفى عيسى،الدكتور تهاني محمود سالم،والدكتور احمد محمد غانم،والدكتور احمد محمد عزام ،الناشر عالم الكتب-القاهرة 1968
2–الكتب والمجلات	بعض المراجع المتوفرة في المكتبة
3–المواقع الالكترونية	https://webook.nist.gov/chemistry/

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
الجامعــة التقنيــة الجنوبيــة
المعهــد التكنولوجــي بصـرة
قســم تقنيات الصناعات الكيميائية

حقيبة تعليمية
في
الكيمياء الفيزياوية

آمنة مجيد حسن
مدرس مساعد
قسم تقنيات الصناعات الكيميائية
2025

نظرة عامة

الفئة المستهدفة:-

طلبــة المرحلــة الأولــى
المعهـد التقنـــي التكنولوجي في البصــرة
قســـم تقنيات الصناعات الكيميائية

محاضرة1-2-3

الدوافع -:

1-فهم سلوك الجزيئات في الحالة السائلة
2-تفسير وقياس خواص السائل

الفكرة الرئيسة:-

فهم العلاقة بين الحركة الجزيئية في السوائل وخواصها الفيزيائية المختلفة.ومعرفة خواص السائل الاساسية كاللزوجة والشد السطحي والضغط البخاري ومعرفة ماذا تعني الأطوار.

الأهداف السلوكية:-

1-ان يعرف الطالب النظرية الحركية في الحالة السائلة .
2-ان يميز بين الحركة الجزيئية في السائل مقارنة بالغاز و الصلب
3-ان يوضح العلاقة بين درجة الحرارة والطاقة الحركية لجزيئات السائل.
4-ان يعرف الطالب الضغط البخاري واللزوجة تعريفا علميا دقيقا.
5-ان يشرح العلاقة بين درجة الحرارة و(الضغط البخاري،اللزوجة،الشد السطحي)
6- ان يميز بين سلوك السوائل ذات اللزوجة العالية والمنخفضة.
7-ان يحل مسائل رياضية تتعلق بالضغط البخاري واللزوجة والشد السطحي.

الأختبارات القبلية:-

1-اي من الحالات التالية تتميز بحرية حركة جزيئاتها ولكن ضمن حدود معينة؟
أ/الصلب
ب/السائل
ج/الغاز
د/البلازما. الاجابة:ب
2-ما العامل الذي يزيد اطاقة الحركية لجزيئات السائل؟
أ/انخفاض درجة الحرارة
/ب/زيادة الضغط ، ج/زيادة درجة الحرارة،د/ زيادة الكتلة.....الاجابة الصحيحة:ج

تطبيقات النظرية الحركية للسائل

في حالة خفض درجة حرارة الغاز الى درجة حرارته الحرجة وزيادة ضغطهِ الى الضغط الحرج فأن الغاز يبدأ بالتكثف الى سائل وفي حالة تبريده فأنه يتحول الى الحالة الصلبة .

ومن هذا يتضح ان السائل هو حالة وسطية بين الشكل العشوائي للجزيئات في الحالة الغازية وبين الترتيب المنتظم في الحالبة 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 هذهِ الجزيئات مما يجعل هذهِ التصادمات مرنة .

– ان للجزيئات في الحالة السائلة قوى تجاذب تعمل على حمل تلك الجزيئات وبهذا يحافظ السائل على حجمه ولكن قوى التجاذب هذهِ ليست بتلك القوة التي تجعلها تحافظ على شكلها كما في الحالة الصلبة .

– ولما كانت المسافة بين الجزيئات صغيرة فأن كثافة المادة في الحالة السائلة اكبر من كثافة الغاز .

– عند دراسة سطح السائل فأن محصلة القوة تكون بالاتجاه الداخلي للسائل بسبب عدم وجود قوة تجاذب للاعلى على السائل ومن خارجه .

– بالرغم من عدم وجود المسارات الحرة كالحالة الغازية فأن سرع الجزيئات للسائل تكون متغيرة مما يجعل بعض الجزيئات تمتلك طاقة حركية اكبر من معدل الطاقات الحركية الموجودة داخل السائل . وفي حالة اقتراب هذهِ الجزيئات من السطح فأن لها القابلية على الانتقال الى الفضاء المحيط بالسائل وهذا ما يدعى بالتبخر .

– ان عملية ازالة هذهِ الجزيئات يؤدي الى اختزال معدل الطاقة الحركية للسائل وبذلك تقل درجة حرارتهِ وفي حالة عدم تغير درجة الحرارة النظام فأنه يجب تسليط حرارة من المحيط وهذهِ الحرارة تدعى بالحرارة الكامنة للتبخر وان جزيئات السائل المزالة تدعى بالبخار وان جزيئات البخار هذهِ تسلك سلوك الغاز الاعتيادي .

– ان قسماً من جزيئات البخار الموجودة فوق سطح السائل تتجذب بجزيئات السائل الموجودة على السطح وان هذهِ الجزيئات تتعجل عندما تدخل السائل وبالتالي رفع درجة حرارته وهذهِ 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 .

$$\text{Water (t)} \underset{1.0113bar}{\overset{373k^{o}}{\Longleftrightarrow}} \text{water (steam)}$$

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

خواص السائل

<u>الضغط البخاري للسائل</u>

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) فأنه من الممكن رفع درجة حرارة السائل حتى يتساوى الضغط البخاري مع الضغط المسلط وحينئذ يمكن رؤية فقاعات البخار التي تتكون خلال السائل تاركة السائل وهذهِ الدرجة هي درجة غليان السائل .

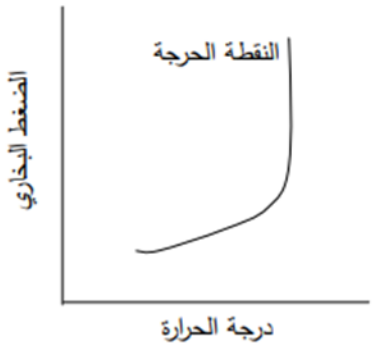
اي ان درجة غليان السائل يمكن تعريفها بأنها درجة الحرارة التي يتساوى عندها ضغط بخار السائل مع الضغط المسلط . لذلك فأنه بتخفيض الضغط الخارجي (الضغط المسلط) فأنه يعني انخفاض في نقطة غليان السائل .

ونستخدم هذهِ الحقيقة في الصناعة فمثلاً اذا اريد ازالة الماء من عصير مادة غذائية فأذا رفعنا درجة حرارة هذا العصير الى 100 ^{0} م لتبخير الماء فأن ذلك يعني تلف الفيتامينات الموجودة

في المادة الغذائية ولذلك تضطر الى تخفيض الضغط المسلط لتقليل درجة غليان الماء من 100^0م الى درجات منخفضة لا يتم فيها تلف هذهِ الفيتامينات .

تطبيقات معادلة كلابيرون – 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 كلابيرون – كلاسيوس ويمكن وضعها في الصورة العامة التالية :-

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

حيث

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

ΔH = تمثل كمية الحرارة المنبعثة او الممتصة في حالة تغير المادة من صورة الى أخرى .

T = درجة الحرارة المطلقة .

ΔV = 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 فأن المعادلة السابقة تكون :-

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

وفي حالة اقتراب درجة الحرارة T من الدرجة الحرجة فأن 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 فأن

$$PV_g = RT$$

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

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

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T V_g}$$

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

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

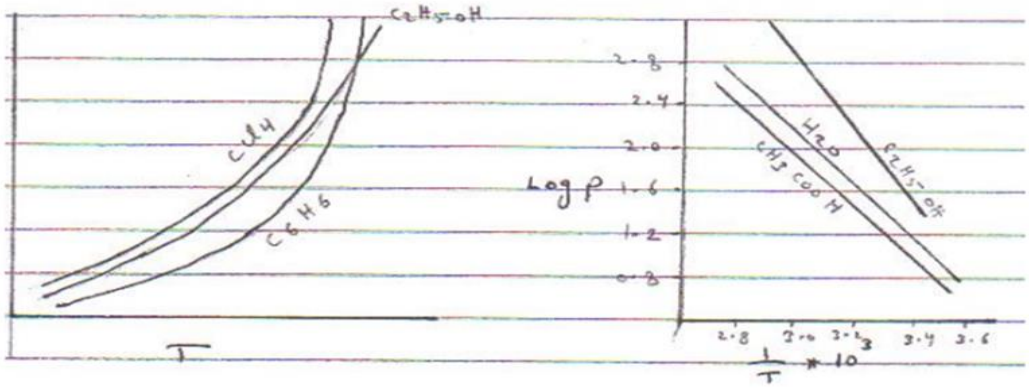
وبتكامل الطرفين مع اعتبار ان حرارة التبخر ΔH_v ثابتة

$$Ln\,P = \frac{\Delta H_v}{R}(-\frac{1}{T}) + C' \qquad (5)$$

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

$$\boxed{Log\,P = \frac{-\Delta H_v}{2.303R}(\frac{1}{T}) + C} \qquad (6)$$

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 ($-\frac{\Delta H_v}{2.303R}$) وتقاطعهِ مع محور الصادات يعطي قيمة الثابت (C)



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

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

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

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

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

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

<u>قاعدة تروتون</u>

وهي خاصية أخرى للسوائل متعلقة بنقطة الغليان وهي تنص :

اذا قسمنا قيمة حرارة التبخر (ΔH_v) للسائل معبراً عنها بالـ (Calories) السعرات على قيمة درجة حرارة الغليان (T_b) معبر عنها بالدرجة المطلقة فأن الناتج قيمة ثابتة وهي تقريباً تساوي 21

$$\frac{\Delta Hv}{T_b} \approx 21 \frac{\text{سعرة}}{\text{مول . درجة}}$$

نستنتج من قاعدة تروتون انه في حالة تغير السائل الى بخار وفي الضغط الجوي الاعتيادي وتحت درجة غليانه فأن 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 فأن لها قيم ثوابت اكبر من القيمة المعتادة .

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

اسئلة الضغط البخاري

1- احسب حرارة تبخر سائل لكلوريد المثيل (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 الحزيئي = $50.5 * 10^3$ كيلو / مول

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

2- احسب الضغط البخاري للزئبق وتحت 298 K^0 علماً بأن درجة الغليان الطبيعية له (K° 629.8) مع العلم ان $\frac{\Delta H_v}{T_b} = 94.33 \ \frac{J}{K^\circ . \text{مول}}$

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

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

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

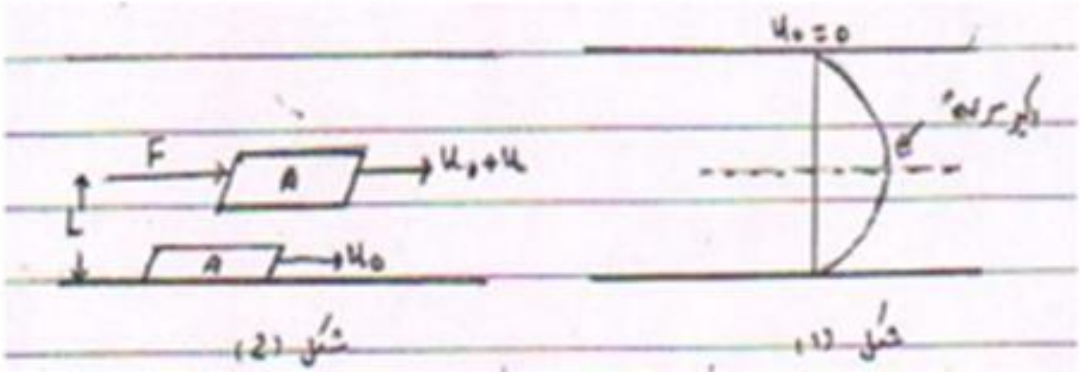
$$\ln \frac{P_2}{10^5} = \frac{59409.034}{8.314} \left(\frac{298 - 629.8}{298 * 629.8}\right)$$

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

2- اللزوجة Viscosity

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

ولو فرضنا ان السائل مكون من طبقات متماثلة فأنه يمكن تمثيل هذه الطبقات المتماثلة ذات المساحة (A) . شكل (2)



يتضح أن سرعة الطبقة العليا اكبر 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 .

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

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

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

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)

Poise = gm . Cm sec^{-1}
Milli poise = 0.001 poise
1 centi poise = 0.01 poise

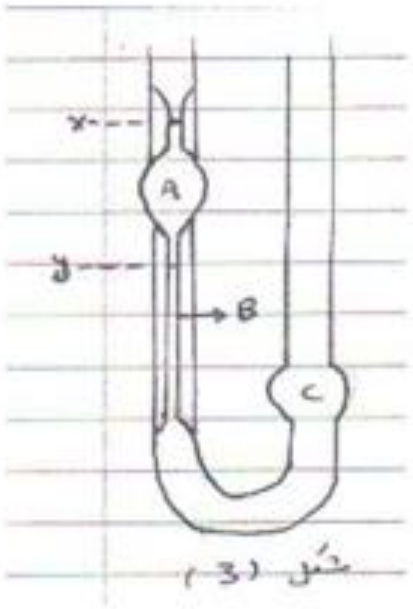
او تعرف اللزوجة :

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 (x , y) .



شكل (3)

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

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

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

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

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

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

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

يجب تثبيت درجة الحرارة اثناء التجربة .

2- قياس معامل اللزوجة بأستخدام 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 ($\frac{4}{3}\pi r^3\rho_0$) .

شكل (4)

$$\text{الكتلة المؤثرة} = \frac{4}{3}\pi r^3\rho - \frac{4}{3}\pi r^3\rho_0$$

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

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 فأن القوتين تتساويان

$$F_1 = F_2$$

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho_0)g = 6\pi r u\eta$$

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

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

تأثير درجة الحرارة على اللزوجة

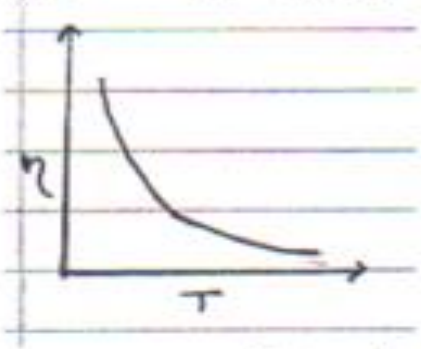
وجد ان اللزوجة بالنسبة الى معظم السوائل تنخفض بازدياد درجة الحرارة كما هو موضح بالجدول الآتي حيث تحسب اللزوجة غرام / سم . ثانية .

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

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



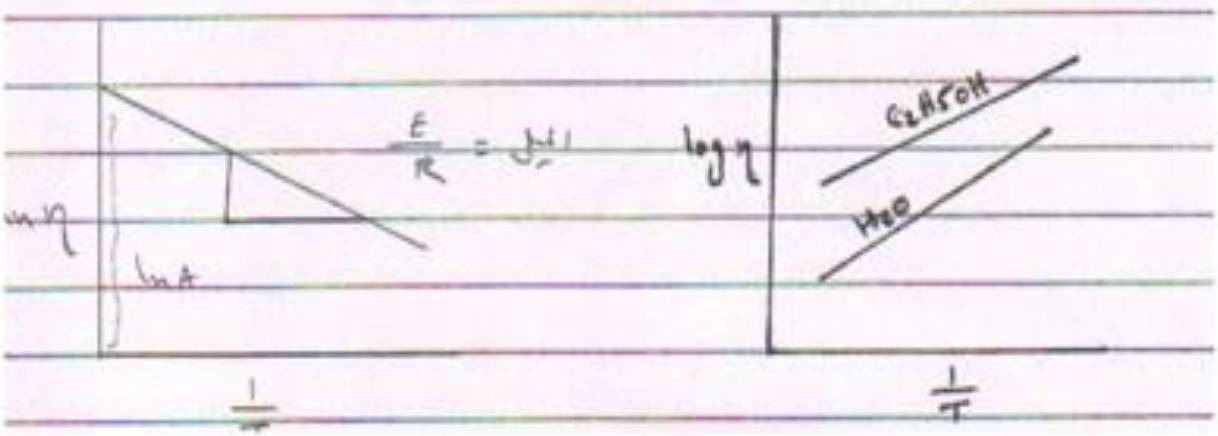
يمكن وضع العلاقة السابقة على الصورة الآتية

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

حيث C , B ثوابت

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

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



اسئلة اللزوجة

1- احسب لزوجة سائل في حالة جريان 135 سم^3 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

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

$$\Delta P = \rho g h = 13.595 \frac{gm}{cm3} * 980 \frac{cm}{\sec^2} * 76cm$$

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

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

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

$$= 0.202 \quad \text{poise}$$

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

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

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

t = 11.65 ثانية

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

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

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

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

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

$$= 6.5\ \frac{kg}{m.\text{sec}}$$

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 .

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

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

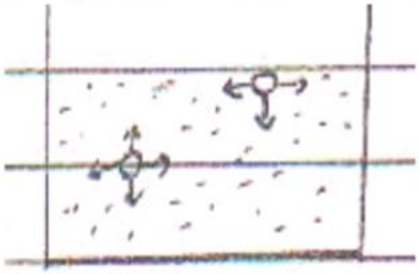
$$r = \frac{4}{2} = 2\ \ mm$$

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

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

3 الشد السطحي Surface tension

ان خواص الطبقة السطحية تختلف عن الطبقات الموجودة داخلها . فالجزيء الموجود داخل السطح يكون محاطاً بجزيئات اخرى ومحصلة قوى التجاذب على هذا الجزيء تكون متساوية . أما الجزيء 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) فأنه يجب بذل قوى لجعل جزيئات السائل تصعد الى السطح ضد قوى التجاذب بينها وهذهِ القوة تسمى بالشد السطحي ويرمز لها بالرمز (γ) .

ويعرف **الشد السطحي** : القوة العمودية المسلطة على وحدة الاطوال .

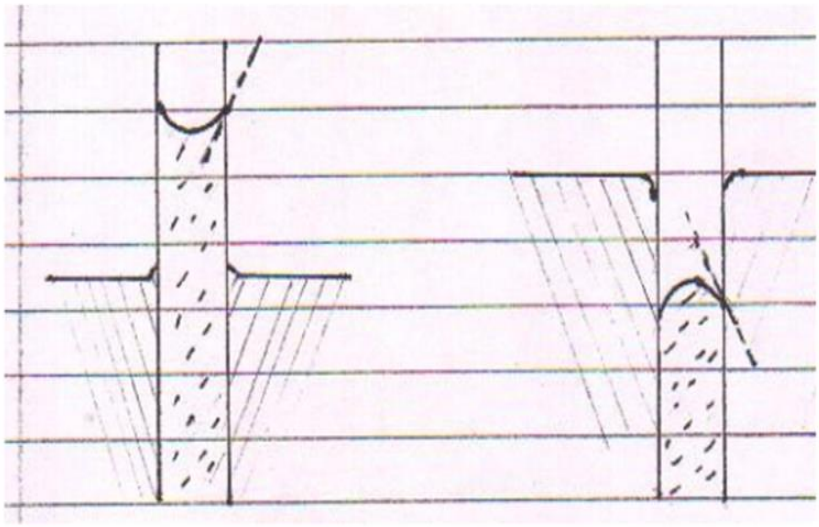
ووحدة الشد السطحي هي وحدة قوة لكل وحدة طول

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

<u>حساب الشد السطحي بطريقة الانابيب الشعرية</u>

اذا غمرنا انبوبة شعرية (ذات قطر صغير جداً) في السائل فأنه 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 .



الزئبق الماس للزجاج　　الماء 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) فأن قيمة $\cos\theta$ مساوية للواحد .

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

ومن أمثلة هذهِ السوائل الماء الماس للزجاج .

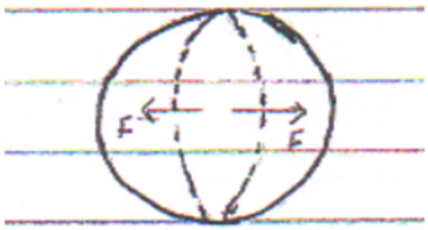
ولذلك يمكن قياس الشد السطحي من معرفة ارتفاع السائل (h) في الانبوب ونصف قطره (r) وكثافة السائل (ρ) ولكي نتغلب على صعوبة حساب نصف قطر الانبوبة الشعرية فأنه يتم مقارنة السائل المراد قياس الشد السطحي له (γ) مع سائل قياسي معروف الشد السطحي له γ_0 ومن المعادلة السابقة نستنتج

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

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

<u>حساب الشد السطحي في حالة فقاعة غازية</u>

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

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

فأذا كان نصف قطر الفقاعة (r) وان مستوياً قطع هذهِ الفقاعة الى قسمين فأن 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 .

$$\text{P gas}_{\text{out side}} = \rho \; g \; h + \frac{2\gamma}{r}$$

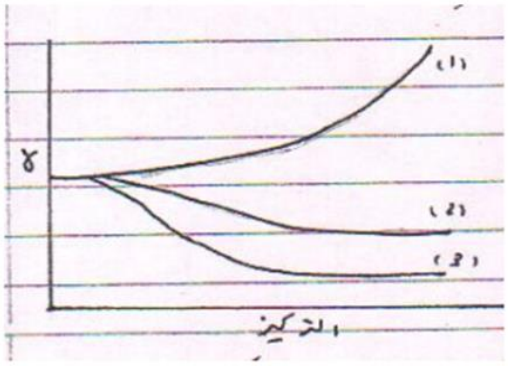
العوامل التي تؤثر على قوة الشد السطحي

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

$C_6 H_6$	$C Cl_4$	H_2O	درجة الحرارة
31.6	29.0	75.64	$0\ c^0$
28.2	26.1	71.97	$25\ c^0$

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 هذهِ الزيادة ليست كبيرة . ومن هذهِ 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 هذهِ المحاليل الاحماض النباتية والمحاليل الالكتروليتية الضعيفة وتدعى هذهِ 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 ازالتها بسهولة .

اسئلة الشد السطحي

1- الشد السطحي للتلوين وتحت 293 k^0 هو 0.0284 $\frac{N}{m}$ والذي كثافته 860 كغم / م^3 . فما نصف قطر الانبوب الشعري الذي يسمح للسائل بالارتفاع خلاله ولحد 0.02 م .

الحل

$$\gamma = \frac{1}{2}\ \rho\ g\ hr$$

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

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

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

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

$$\gamma = \frac{1}{2}\ \rho\ g\ hr$$

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

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

3- اعلى ضغط لفقاعة هواء عندما يغمر انبوب نصف قطره 10^{-3} * 5 في سائل كثافته 918 كغم / م^3 هو 146.654 $\frac{N}{\text{م}^2}$ وان عمق الفقاعة هو 10^{-2} * 1.5 م اسفل سطح السائل احسب الشد السطحي للسائل .

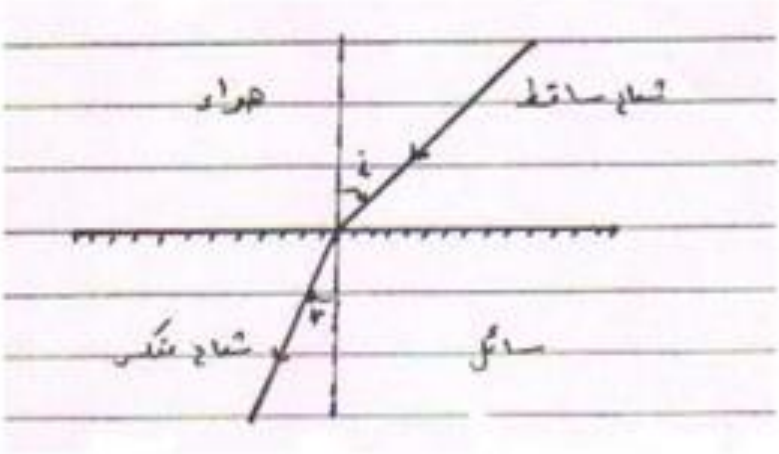
$$P\ gas\ =\ \rho\ g\ h\ +\ \frac{2r}{r}$$

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

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

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) فأنه 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 للصوديوم 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 خاصية مميزة لكل من الحالة الغازية والسائلة والصلبة ولكنها تقاس عادة بالنسبة للسائل . ان الانكسار المولي للمركب يعرف كالآتي :

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

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 فأننا 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 / سم^3 . احسب الانكسار المولي للاسيتون .

الوزن الجزيئي للاسيتون هو 58.08 غم / مول

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

$$R_M = 16.17 \quad cm^3 / mole$$

ان خاصية الانكسار المولي خاصية مميزة لكل من الحالة الغازية والسائلة والصلبة ولكنها تقاس عادة بالنسبة للسائل . ان الانكسار المولي للمركب يعرف كالآتي :

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

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 هذهِ الذرات او مجموعة الذرات . وحيث ان معامل الانكسار (n) خالي من الوحدات فأننا 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 / سم^3 . احسب الانكسار المولي للاسيتون .

الوزن الجزيئي للاسيتون هو 58.08 غم / مول

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

$$R_M = 16.17 \quad cm^3 / mole$$

اسئلة الانكسار المولي

1- معامل الانكسار لرابع كلوريد الكربون عند درجة 20 ^{0} م هو 1.4573 وكثافته عند نفس درجة الحرارة 1.595 غم / سم^3 احسب الانكسار المولي له .

الوزن الجزيئي (CCl_4) = 153.8 $\frac{\text{غم}}{\text{مول}}$

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

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

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

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

2- نقطة غليان الاسيتون عند الضغط الجوي الاعتيادي هي 56.5 ^{0}م ومعامل انكسارها 1.362 وكثافتها 0.7928 غم / سم^3 وثابت ترونون له 1.88 $\frac{KJ}{K^0 . \text{مول}}$ احسب الانكسار المولي وكذلك حرارة التبخر .

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

الوزن الجزيئي للاسيتون = 58 غم / مول

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

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

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

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

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

الأطوار Phases

قاعدة الأطوار phase rule

أول من وضع قاعدة الأطوار هو العالم J. WILLard في عام 1878 نتيجة لدراسة الرياضيات وعلم الثرموديناميك وذلك بأهتمامه بالحالات التي يوجد فيها الأتزان في الأنظمة الغير متجانسة heterogeneous وتأثير كلاً من الحرارة والضغط والتركيز على حالة الأتزان .

تنص القاعدة على أنه " عدد الأطوار number of phases (P) وعدد المركبات number of component (C) وعدد درجات الحرية degree of freedom (F) 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 Phases (P)

ان اي نظام غير متجانس يتكون من اجزاء متجانسة مختلفة وكل منها يلامس (contact) الأخر ولكن مع وجود حدود واضحة . هذه الأجزاء المتجانسة المختلفة تعرف بالأطوار (phases) وهي لها خواص فيزيائية وكيميائية محددة ويمكن فصل كل جزء عن الأخر 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

النظام System	عدد الأطوار Phases

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

ب) <u>المركبات</u> Components (C)

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 – Componemt System) .

ولكن في حالة النظام المكون من كربونات الكالسيوم – اكسيد الكالسيوم – ثاني اكسيد الكربون فانه 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 :-

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

وعدد المركبات من أي نظام ثابت ومحدد .

ج) <u>درجات الحرية</u> 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 أتزان .

ففي حالة أتزان السائل مع بخاره نجد أنه يعتمد على درجة الحرارة والضغط فأذا 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 . فأذا 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 أثنين 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 .

الاختبارات البعدية:-

1-عندما ينتقل الضوء من الهواء الى الزجاج فإنه :

أ)يزداد في السرعة

ب)ينعكس كليا

ج)ينكسر ويقل في السرعة

د)يبقى كما هو.

الأجابة//ج)

2-من التحولات الطورية التي تحدث بأمتصاص طاقة :
أ)التكاثف
ب)التجمد
ج)التبخر
د)الترسيب
الاجابة//ج)

الواجب البيتي:-

1-عرف كلا مما يأتي:
*الأطوار
*معامل الأنكسار
*الطور الفيزيائي
*الانصهار
*التبخر
2-احسب معامل الانكسار لمادة ،اذا علمت ان سرعة الضوء فيها تساوي 2.25×10^8 م\ثا علما ان سرعة الضوء في الفراغ هي 300×10^8م\ثا.
3-عدد انواع الامتزاز وما خواص كل نوع؟

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
الجامعة التقنية الجنوبية
المعهد التكنولوجي/البصرة
قسم تقنيات الصناعات الكيميائية

حقيبة تعليمية

في

النظام المكون من مركبة واحدة

المرحلة الأولى

آمنة مجيد حسن
ماجستير في علوم الكيمياء
2025

النظام المكون من مركبة واحدة
One – Component System

نظرة عامة
محاضرة 4
الدوافع:
1-فهم كيفية سلوك الانظمة الكيميائية في الحالة الغازية او السائلة
2-التمييز بين خصائص النظام البسيط(مركبة واحدة)والمعقد (اكثر من مركبة).

الفكرة الرئيسة:
دراسة سلوك الانظمة الفيزيائية التي تحتوي على مركبة واحدة او اكثر،من حيث الخواص المكثفة والموسعة ،مع تطبيقات على الضغط، الحجم، درجة الحرارة ،التركيب وغيرها.

الأهداف السلوكية:
1-يعرف النظام المكون من مركبة واحدة او اكثر بدقة.
2-يفرق بين النظام النقي ولمخاليط

الأختبارات القبلية:
1- ما المقصود بالنظام المغلق والنظام المفتوح؟
2- ماهو تعريف المركبة في النظام الكيميائي؟

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

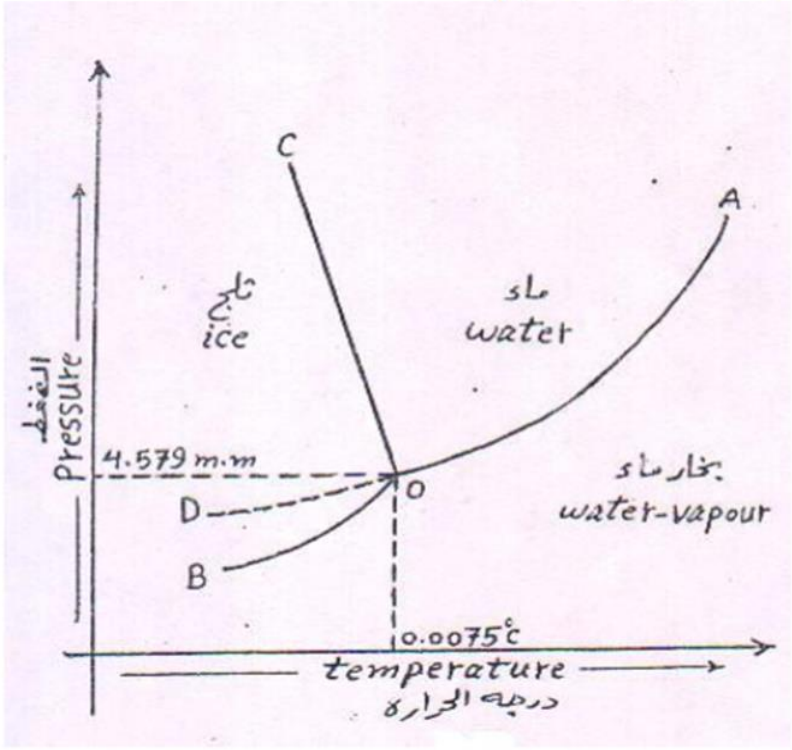
في هذا النظام يوجد ثلاثة أطوار three phases هم صلب (ثلج) وسائل (ماء) وبخار (بخار ماء) وبتطبيق قاعدة الأطوار

$$\therefore \quad F = C - P + 2$$
$$F = 1 - 3 + 2$$
$$\therefore \quad F = 0$$

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 أتزان فقط عند درجة حرارة ثابتة هي 0.0075^0c وضغط ثابت مقداره 4.579 m.m

فأذا حدث تغير طفيف في درجة الحرارة او الضغط فأن هذا التغير يؤدي الى أختفاء طور phase من الأطوار الثلاثة الموجودة في النظام المتزن .

ويمكن تلخيص حالات الأتزان المختلفة التي يمكن ان توجد في هذا النظام بدراسة منحني الضغط – درجة الحرارة كما هو موضح في شكل (1) .



شكل (1) منحنيات الضغط – درجة الحرارة للنظام – ثلج – 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 الى بخار (أي أن الحد الأعلى Upper limit للخط oA عند نقطة A) .

2- الخط (oB) : يوضح ضغط بخار الماء الموجود في حالة اتزان مع الثلج (الصلب) عند درجات حرارة مختلفة . أي هو منحني الضغط – درجة الحرارة لتسامي الثلج Sublimation of ice (الحد الأدنى lower limit للخط oB عند درجة حرارة -273^0k) .

3- الخط (oC) : يوضح تأثير الضغط على نقطة أنصهار الثلج 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 أتزان . النظام عند هذه النقطة خالي من درجات الحرية degrees of freedom ويدعى invariant system وتوجد هذه النقطة الثلاثية عند درجة حرارة 0.0075^0c 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 اتزان 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 فأن 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 $P = 2$ ، $C = 1$

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

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

حيث $P = 1$ ، $C = 1$

<u>الحالات شبه المستقرة</u> 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 .

الاختبارات البعدية :

1-ماهو تعريف النظام المكون من مركبة واحدة؟
2-في نظام مكون من مركبة واحدة وطورين ،كم عدد درجات الحرية وفق قانون جيبس؟ولماذا؟
3-كيف يؤثر زيادة عدد الاطوار على درجات الحرية في نظام بمركبة واحدة؟
4-عرف النظام المكون من اكثر من مركبة مع مثال
5-اكتب قانون جيبس للنظام المكون من اكثر من مركبة واشرح كل رمز.
6-اشرح الفرق بين النظام المكون من مركبة واحدة والمكون من اكثر من مركبتين من حيث درجات الحرية

الواجب البيتي:

مسائل حسابية:

1-في نظام مكون من مركبة واحدة وطورين مثل (الماء وبخاره)
أ)احسب درجات الحرية وفقا لقانون جيبس
ب)اشرح ماذا يعني هذا العدد عمليا
2- في نظام مكون من مركبتين وطور واحد (مثل خليط غازي من الاوكسجين والنتروجين):
أ/احسب درجات الحرية وفقا لنظام جيبس
ب/اذا اردت زيادة درجة الحرارة مع ثبات الضغط ،هل يمكن ولماذا؟
اسئلة اخرى////
1-ما هي اهمية معرفة عدد درجات الحرية في الانظمة الكيميائية؟

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
الجامعة التقنية الجنوبية
المعهد التكنولوجي/البصرة
قسم تقنيات الصناعات الكيميائية

في

كيمياء السطوح و الفعل المساعد

المرحلة الأولى

آمنة مجيد حسن
ماجستير في علوم الكيمياء
2025

كيمياء السطوح والفعل المساعد
Surtace Chemistry and Catalysis

نظرة عامة:-

المحاضرة 5

الدوافع:-

1- اهمية كيمياء السطوح في فهم العمليات الصناعية والبيئية
2-اهمية العوامل المساعدة في تسريع التفاعلات الكيميائية
3- توضيح ماهية الأمتزاز ،انواعه ،خصائص كل نوع،لما له من دور محوري في التطبيقات الصناعية والبيئية، وتأثيره على سرعة التفاعلات الكيميائية وكفاءتها.

الفكرة الرئيسة:-

1-توضيح كيف تؤثر الخصائص السطحية للمواد في سلوك الجزيئات عند التفاعل،مع التركيز على دور العوامل المساعدة في تسريع التفاعلات الكيميائيةدون ان تستهلك،وذلك لفهم العمليات الصناعية والبيئية التي تعتمد على هذه الظواهر.
2- شرح مفهوم الأمتزاز كعملية تحدث على سطح المواد ،مع تمييز انواع الأمتزاز الفيزيائي والكيميائي ،وتوضيح خصائص كل نوع وتأثيرها على التطبيقات الصناعية والبيئية المختلفة..

الاهداف السلوكية:-

1-ان يعرف الطالب كيمياء السطوح والأمتزاز والعامل المساعد
2- ان يميز بين انواع الأمتزا :الفيزيائي والكيميائي
3- ان يشرح كيف يعمل العامل المساعدعلى تسريع التفاعل الكيميائي
4-ان يعرف مفهوم الامتزاز واهميته في العمليات الكيميائيية
5-ان يشرح الفروق الرئيسية بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي من حيث القوة ،الحرارة ،والتفاعلات-2

.

الأختبارات القبلية:-

1-اي من التالي يعد مثالا على تفاعل يحدثعلى سطح مادة؟
أ)احتراق الغاز
ب)تفاعل حامض وقاعدة في محلول
ج)تفاعل الهيدروجين مع النيكل
د)ذوبان السكر في الماء
الأجابة//ج)
2-ما وظيفة العامل المساعد في التفاعل الكيميائي؟
3-يعد امتزاز الغازات على سطح الفحم مثالا على كيمياء السطوح.صح ام خطأ؟

4--الامتزاز هو عملية تحدث في:
أ)حجم المادة
ب)سطح المادة
ج)وسط التفاعل فقط
د)لا مكان محدد
(الأجابة/ب
5-الامتزاز الكيميائي يحدث فقط على المواد الصلبة ،صح ام خطأ؟
خطأ
6-ما الفرق الاساسي بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي؟

أ) **الفعل المساعد Catalysis**

تختلف التفاعلات الكيميائية في سرعة حدوثها ، بعضها بطيء والآخر سريع ، والآخر ايضاً 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

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3OH + CH_3COOH$$

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)

$$SO_2 + 1/2\,O_2 \xrightarrow{V_2O_5} SO_3$$

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 بطء سرعة التفاعل الرجوعي ، وكما في المثال الآتي :

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} B$$

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 :

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

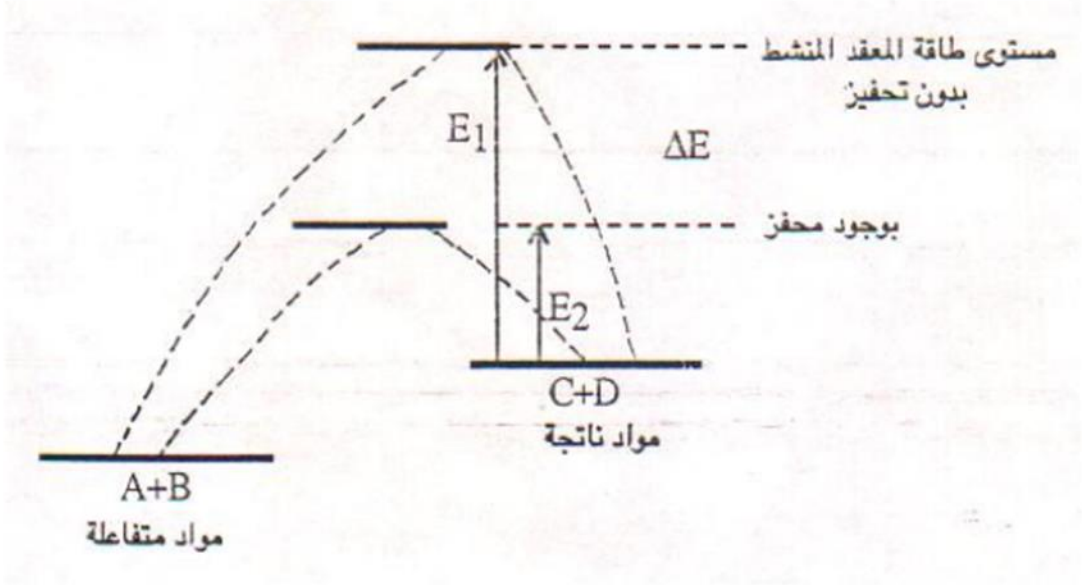
وعند اضافة العامل المساعد تصبح المعادلة في اعلاه على النحو الآتي :

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

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 الدينمية الحرارية كالطاقة الحرة والتغير في المحتوى الحراري والتغير في الاختلاج . واخيراً فالمواد المساعدة مواد متخصصة (Specific) ، فلكل تفاعل عامل مساعد يعمل على اسراعه 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 :

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2O_2$$

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

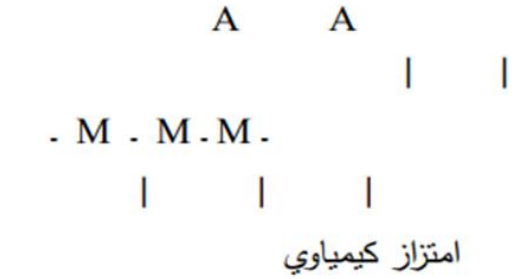
لقد وجد ان تفاعلات كثير من الغازات تزداد على سطوح المواد الصلبة ، وفي كثير من الاحيان فان مرتبة تفاعلاتها تتغير وتأخذ المرتبة الصفرية ، اي ان سرعة التفاعل لا تعتمد على تركيز الغازات المتفاعلة بل على مقدار آخر يمثل بعدد الجزيئات التي تكون ملاصقة للسطح الصلب وتدعى بالجزيئات الممتزة ويدعى السطح الصلب بالماز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

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 الكيمياوي

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 الكيمياوية



امتزاز كيمياوي

خواص الامتزاز الكيمياوي

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 هذهِ الحرارة الى قيم الحرارة المنطلقة من التفاعلات الكيمياوية .

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- <u>الامتزاز الفيزيائي</u>

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 .

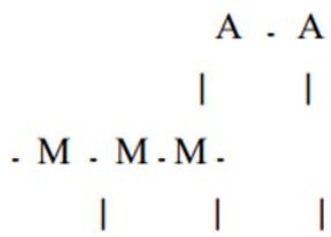
<u>خواص الامتزاز الفيزيائي</u>

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 .



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 .

اذا كانت

θ : كسر السطح المغطى بالجزئيات الممتزة فأن

$1 - \theta$: يمثل كسر السطح غير المغطى لجزئيات 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

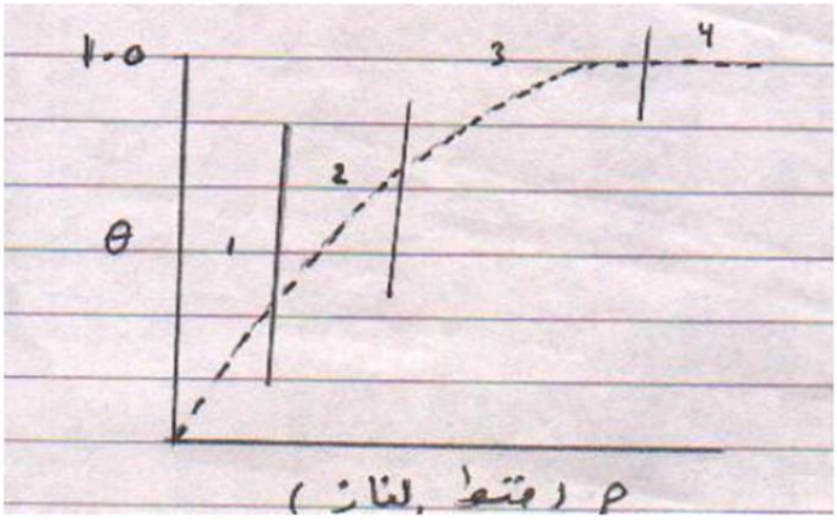
$$\theta = \frac{k_2 p}{k_1 + k_2 p}$$

واذا كان

$a = \frac{k_1}{k_2}$ 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 لانكمير $\theta = \frac{p}{a + p}$



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 واطئاً 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

$$2\,HI \xrightarrow{P_t} H_2 + I_2$$

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 فأن 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 فأن مرتبة هذا التفاعل تصبح صفرية .

الاختبارات البعدية:-

1-صح ام خطأ

أ)العامل المساعد يستخدم لتقليل طاقة التنشيط للتفاعل

صح

ب)التفاعلات السطحية تحدث داخل حجم المادة

خطأ

ج)المحفزات الكيميائية تستهلك بالكامل اثناء التفاعل

خطأ

2-عرف كيمياء السطوح واذكر مثالا واحدا عليها.

3-اشرح بأختصار كيف يعمل العامل المساعد في تسريع التفاعل الكيميائي؟

4-اذكر مثالين عمليين عن الأمتزاز في الحياة اليوميةاو الصناعة.

5-كيف تؤثر درجة الحرارة على الامتزاز الفيزيائي؟

الواجب البيتي:-

1-ماهي كيمياء السطوح

2-ماهو العامل المساعد (المحفز)

اذكر مثالا لكل منهما.

3- كيف يعمل العامل المساعد على تقليل طاقة التنشيط؟

4-اذكر نوعي الأمتزاز مع تعريف بسيط لكل منهما.

5-اذكر ثلاث فروق بين الامتزاز الكيميئي والامتزاز الفيزيائي

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
الجامعة التقنية الجنوبية
المعهد التكنولوجي/البصرة
قسم تقنيات الصناعات الكيميائية

حقيبة تعليمية

في

حركية التفاعل الكيميائي

المرحلة الأولى

آمنة مجيد حسن
ماجستير في علوم الكيمياء
2025

حركية التفاعل الكيميائي

نظرة عامة:-

المحاضرة6

الدوافع:-

تمكين الطالب من فهم كيف ولماذا تختلف سرعة التفاعلات الكيميائية ،ما العوامل التي تؤثر فيها ،وكيف تحسب معدل التفاعل بدقة ،مع ربط ذلك بتطبيقات حياتية وصناعية مهمة

الفكرة الرئيسة:-

فهم العلاقة بين سرعة التفاعل الكيميائي والعوامل التي تؤثر عليها مثل التركيز ودرجة الحرارة والعوامل المساعدة ،وتعلم كيفية حساب معدل التفاعل باستخدام البيانات التجريبية والمعادلات الكيميائية.

الأهداف السلوكية:-

1-ان يعرف الطالب مفهوم حركية التفاعل الكيميائي
2-ان يذكر العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل (التركيز،الحرارة،مساحة السطح،العامل المساعد)
3-ان يحسب معدل سرعة التفاعل من خلال البيانات المعطاة (تغير تركيز،زمن)

الأختبارات القبلية:-

1-اي من العوامل التالية تؤثر بشكل مباشر على سرعة التفاعل الكيميائي؟
أ)لون المادة
ب)الكتلة الجزيئية
ج)درجة الحرارة
د)الحالة الفيزيائية.
الأجابة//ج)
2- ما الوحدة الشائعة لقياس معدل سرعة التفاعل؟
أ)مول/لتر
ب)لتر/ثانية
ج)مول/لتر.ثانية
د)مول/ثانية.جرام
الأجابة//ج)

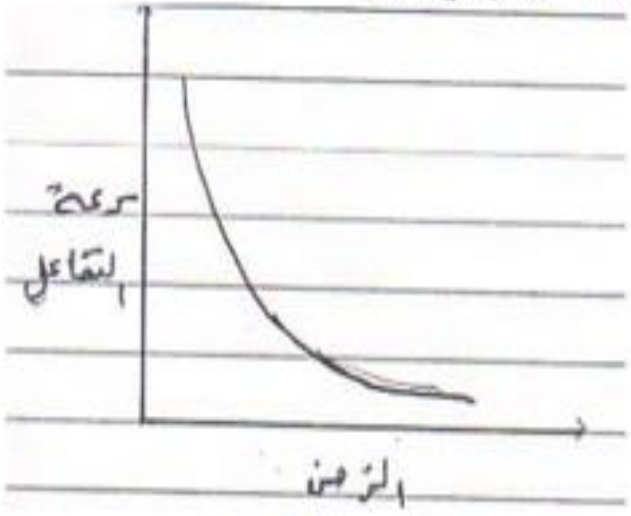
حركية التفاعل الكيمياوي

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 هذهِ السرع باختلاف التراكيز والضغوط 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 فأن 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 فأن التفاعل يدعى احادي الجزيئية مثل تحلل خامس اوكسيد النتروجين

$$N_2O_5 \Leftrightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$$

2- وفي حالة تفاعل مولين فأن التفاعل يدعى ثنائي الجزيئية مثل تحلل يوديد الهيدروجين

$$2HI \Leftrightarrow H_2 + I_2$$

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \Leftrightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

3- وفي حالة وجود ثلاثة مولات متفاعلة فأن التفاعل يدعى ثلاثي الجزيئية مثل

$$2NO + O_2 \Leftrightarrow 2NO_2$$

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 فأن نقصان تراكيز المادة المتفاعلة مع الزمن يتناسب طردياً مع تركيزه ففي هذهِ الحالة فأن 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 فأن سرع التفاعلات يحسب من تركيز الاستر فقط .

اما تحلل HI فأنه تفاعل من المرتبة الثانية وان سرعة التفاعل تتناسب مع مربع تركيز يوديد الهيدروجين .

اما تفاعل اوكسيد النتروجين والاوكسجين فأنه تفاعل من المرتبة الثالثة .

العوامل المؤثرة على معدل سرعة التفاعل الكيمياوي

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

<u>حساب معدل سرعة التفاعل الكيمياوي</u>

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

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

2- قياس تغير الضغط في الانظمة الغازية المتفاعلة وعند حجم ثابت والذي يحدث تغيراً في العدد الكلي من الجزيئات الموجودة كما في

$$2N_2O_5\,(g) \Leftrightarrow 2NO_2\,(g) + O_2\ \ (g)$$

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

$$2HI + H_2O_2 \Leftrightarrow I_2 + 2H_2O$$

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 التنكستن المسخن كهربائيا يتعلق بزيادة التيار اللازم لحفظ السلك في درجة حرارتهِ الابتدائية لان ناتج العملية يوصل اكثر حرارة من السلك الى جدار اناء التفاعل

$$2NH_3 \Leftrightarrow N_2 + 3H_2$$

4- قياس الحرارة المنبعثة من التفاعل الاكسوثرمي وذلك بتحليل الحرارة التفاضلية .

الأختبارات البعدية:-

1- اذا ازدادت درجة الحرارة في تفاعل كيميائي ،فأن:
أ)الطاقة المنشطة تزداد دائما
ب)"سرعة التفاعل تقل
ج)الجزيئات تتصادم بشكل اكثر فعالية
د)لا يحدث فرق.
الأجابة//ج)
2-ما العامل الذي لا يغير كمية المواد الناتجة ولكنه يسرع التفاعل؟
أ)تركيز المتفاعل
ب)درجة الحرارة
ج)حجم الوعاء
د)العامل المساعد.
الأجابة //د)

الواجب البيتي:-

1-عرف حركية التفاعل الكيميائي.
2-اذكر اربعة عوامل تؤثر في سرعة التفاعل الكيميائي.
3-مادور العامل المساعد في التفاعل الكيميائي؟وهل يستهلك؟فسر.
اشرح لماذا تزداد سرعة التفاعل عند رفع در جة الحرارة

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
الجامعة التقنية الجنوبية
المعهد التنكولوجي/البصرة
قسم تقنيات الصناعات الكيميائية

حقيبة تعليمية

في

تفاعلات الرتبة الاولى

المرحلة الأولى

آمنة مجيد حسن

ماجستير علوم كيمياء

2025

تفاعلات الرتبة الأولى

نظرة عامة:-

محاضرة7-8

الدوافع:-

1-لفهم كيف تتغير سرعة التفاعلات مع الزمن في التطبيقات الطبية والصناعية
2-اختيار ظروف التفاعل المناسبة يعتمد على معرفة الرتبة وزمن عمر النصف.
3-معرفة تأثير درجة الحرارة من خلال معادلة ارينوس يساعد على التحكم الدقيق في التفاعل.

الفكرة الرئيسية:-

تتناول المحاضرة كيفية تحديد رتبة التفاعل الكيميائي وتأثيرها على سرعة التفاعل ،حساب عمر النصف للتفاعلات المختلفة ،وفهم العلاقة بين درجة الحرارة وسرعة التفاعل من خلال معادلة ارينوس.

الهداف السلوكية:-

1-ان يعرف الطالب رتبة التفاعل الكيمياىٔ
2-يميز بين التفاعلات من الرتبة الصفرية،الأولى،الثانية والثاالثة.

الأختبارات القبلية:-

1-التفاعل الذي لا تتأثر سرعته بتركيز المتفاعلات هو:
أ)رتبة اولى.
ب)رتبة ثانية.
ج)رتبة صفرية.
د)رتبة ثالثة..
الأجابة//ج)
2-عمر النصف في التفاعل من الرتبة الاولى :
أ)يعتمد على التركيز.
ب)ثابت ولا يتغير.
ج)يتغير بشكل طردي.
د)يتناقص دائما.
الأجابة//ب))

ولاً: مقدمة عن سرعة التفاعل الكيميائي

تُعرّف سرعة التفاعل الكيميائي بأنها معدل التغير في تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة في وحدة الزمن. وتُقاس عادةً بوحدات مثل mol/L.s. هناك نوعان أساسيان من السرعة:

السرعة المتوسطة: تُحسب خلال فترة زمنية معينة.

السرعة اللحظية: تُحسب عند لحظة زمنية محددة.

العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل:

تركيز المواد المتفاعلة.

درجة الحرارة.

وجود عامل مساعد.

طبيعة المواد المتفاعلة (صلبة، سائلة، غازية).

ثانياً: مفهوم الرتبة في التفاعلات الكيميائية

الرتبة تشير إلى القوة التي يؤثر بها تركيز مادة متفاعلة في سرعة التفاعل. وهي تُحدد تجريبيًا ولا تعتمد بالضرورة على المعادلة الموزونة.

معادلة عامة لسرعة التفاعل:

$v = k [A]^m [B]^n$

حيث:

v: سرعة التفاعل

k: ثابت السرعة

[B]، [A]: تراكيز المواد المتفاعلة

n، m: الرتب بالنسبة لـ A و B

الرتبة الكلية = m +

تفاعلات الرتبة الاولى First Order Reation

في هذهِ التفاعلات فأن سرع التفاعلات تتناسب تناسباً طردياً مع تراكيز المواد المتفاعلة

ويمكن تمثيل معادلة هذهِ التفاعلات بالشكل التالي :

$A \rightarrow$ ناتج

$$\frac{-dc_A}{dt} = K_1 C_A \qquad \text{---- (1)}$$

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

$$\frac{-d(a-x)}{dt} = K_1 (a-x) \qquad \text{---- (2)}$$

وبما ان التركيز الابتدائي ثابت فأن مشتقة الثابت = صفر

$$\frac{-d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

$\frac{dx}{dt}$ = سرعة التفاعل في زمن (t)

$$\frac{dx}{dt} = K_1 (a-x)$$

وبتكامل المعادلة الاخيرة ينتج

$$K_1 \int_0^t dt = \int_0^x \frac{dx}{(a-x)}$$

$$K_1 t = \ln \frac{a}{a-x}$$

$$\boxed{K_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}} \qquad \text{---- (3)}$$

وحدات K_1

$$K_1 = \frac{1}{\text{الزمن}} \log \frac{\text{التركيز}}{\text{التركيز}}$$

$$K_1 = \frac{1}{\text{الزمن}}$$

زمن عمر النصف half life time

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

$$K_1 = \frac{2.303}{t_{\frac{1}{2}}} \log \frac{a}{a - \frac{1}{2}a}$$

$$K_1 = \frac{2.303}{t_{\frac{1}{2}}} \log 2$$

$$\boxed{K_1 = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}}} \qquad \text{---- (4)} \qquad \text{أو} \qquad \boxed{t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{K_1}} \qquad \text{---- (4)}$$

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

$$\frac{-dCA}{dt} = K_1 CA$$

$$K_1 \int_{t_1}^{t_2} dt = \int_{CA_1}^{CA_2} \frac{-dCA}{CA}$$

$$K_1 (t_2 - t_1) = - \ln \frac{CA_2}{CA_1}$$

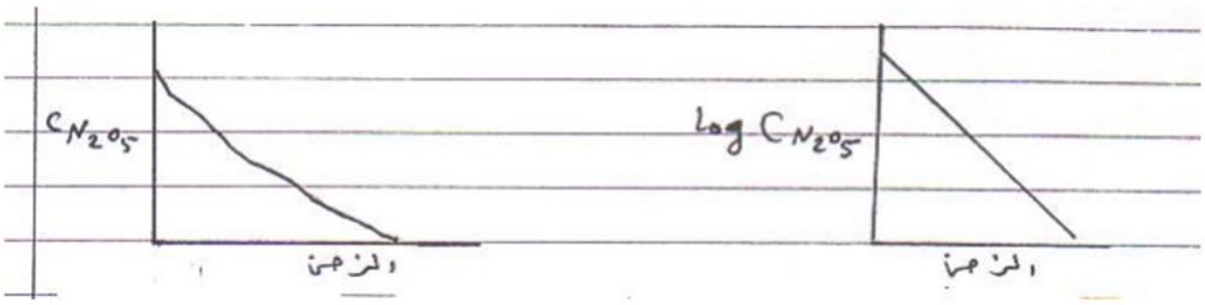
$$\boxed{K_1 = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log \frac{CA_1}{CA_2}} \qquad \text{---- (5)}$$

ومن امثلة تفاعلات المرتبة (الرتبة) الاحادية تحلل N_2O_5

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$$

$$\| \|$$

$$2NO_2$$



ومثال آخر على تفاعلات المرتبة الاحادية هو تحلل الاستر في محلول مائي فأن التفاعل يكون بطيئاً جداً ويمكن زيادة السرعة بأستعمال عامل مساعد وهو الحامض حيث يبقى تركيزه ثابتاً في التفاعل

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \xrightarrow{HCL} CH_3COOH + CH_3OH$$

ان وجود الماء في هذا التفاعل يكون فائض عن الكمية اللازمة وان تركيزه يبقى ثابتاً اثناء التفاعل لذلك فأن سرعة التفاعل تحسب من تركيز الاستر فقط وان التفاعل يعتبر تفاعلاً من الرتبة الاولى وان التفاعل يدعى ايضاً بالتفاعل الكاذب ولتتبع مسار هذا التفاعل فأن 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 لحامض HCl وحامض CH_3COOH 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)

$$K_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{T_\infty - T_0}{T_\infty - T_t} \qquad \text{---- (6)}$$

ومثال آخر على تفاعلات الرتبة الاولى هو التحلل المائي للسكروز

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \Leftrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

السكروز دكستروز ليفلوز

ويمكن تتبع التفاعل بأستخدام جهاز الاستقطاب لقياس زاوية دوران الضوء المستقطب حيث يقوم السكروز 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)

$$K_1 = \frac{2.303}{t} Log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

مثال : يتحلل بيروكسيد الهيدروجين واعطى النتائج الاتية

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

$$K_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

$$K_1 = \frac{2.303}{5} \log \frac{46.1}{37.1}$$

$$K_1 = 0.0435 \quad (\text{دقيقة})^{-1}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{0.0435} = 15.931 \quad \text{دقيقة}$$

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

$$\frac{-dc_A}{dt} = \frac{-dc_B}{dt} = K_2 C_A . C_B$$

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

$$K_2 \int_0^t dt = \int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)}$$

$$K_2 = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

$$K_2 = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \qquad \text{---- (7)}$$

ومن الامثلة على هذا النوع هو تصوبن الاستر

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \Leftrightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

وحدات K_2

يتضح ان وحدات K_2 تكون مقلوب وحدات الزمن * التركيز

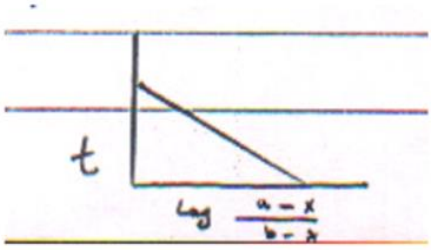
$$K_2 = \frac{1}{Conc.\ time}$$

وفي حالة كون التركيز بوحدة مول / لتر والزمن بوحدة الثانية

$$K = \frac{\text{لتر}}{\text{مول.} \quad \text{ثانية}}$$

وبما ان a , b ثوابت فأن رسم العلاقة بين الزمن (t) و $\log \frac{a-x}{b-x}$ فأن 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

$$2HI \Leftrightarrow H_2 + I_2$$

وفي هذهِ الحالة ولحالة عامة فأن

$$2A \rightarrow \text{ناتج}$$

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

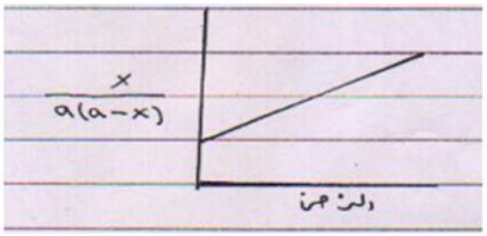
$$\frac{-d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = K_2(a-x)^2$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = K_2 \int_0^t dt$$

$$K_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right)$$

$$\boxed{K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}} \qquad \text{---- (8)}$$

وعند رسم العلاقة بين $\frac{x}{a(a-x)}$ والزمن نحصل على خط مستقيم



الميل = K_2

<u>وحدات ثابت السرعة</u>

تكون مشابهة للوحدات السابقة

$$K_2 = \frac{1}{\text{الزمن} \quad * \text{التركيز}}$$

<u>فترة عمر النصف</u>

$$K_2 = \frac{1}{t_{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{\frac{1}{2}a}{(a - \frac{1}{2}a)}$$

$$\boxed{t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K_2 a}} \qquad \text{---- (9)}$$

ومن أمثلة هذا النوع من التفاعلات التفكك الحراري للاستلديهايد

$$2CH_3CHo \rightarrow 2CH_4 + 2CO$$

ففي هذا التفاعل نلاحظ ازدياد الضغط عند حجم ثابت اثناء عملية التحلل هذهِ 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 فأن ضغط Co . CH_4 يزداد بمقدار x .

(الضغط الكلي) $P = PCH_3CHo + PCH_4 + PCo$

$$P = P_i - x + x + x$$

$$P = P_i + x$$

$$X = P - P_i$$

وبما ان $(P_i - x) \ \alpha \ (a - x)$

$$P_i \ \alpha \ a$$

$$K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

$$\boxed{K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{P_i (P_i - x)}} \qquad \text{---- (10)}$$

<u>تفاعلات الرتبة الثالثة</u>

هناك ثلاث حالات لتفاعلات الرتبة الثالثة

1- الحالة الاولى هو ان تتكون المتفاعلات من ثلاث مواد متفاعلة

$$A + B + C \rightarrow \text{ناتج}$$

وفي حالة وجود المواد المتفاعلة بتراكيز مختلفة ابتدائية

$$\frac{dx}{dt} = K_3 (a-x)(b-x)(c-x)$$

وان تكامل المعادلة هذهِ معقد

2- الحالة الثانية هي في حالة تساوي (a) ، (b)

$$\frac{dx}{dt} = K_3 \ (a-x)^2 (c-x)$$

وعند التكامل

$$K_3 = \frac{1}{t(c-a)^2} \cdot \left[\frac{x(c-a)}{a(a-x)} + \ln \frac{c(a-x)}{a(c-x)} \right] \qquad \text{---- (11)}$$

وفي حالة تساوي (C , A) فأن

$2A + B \rightarrow$ ناتج

$$\frac{dx}{dt} = K_3 (a-2x)^2 \ (b-x)$$

$$K_3 = \frac{1}{t(2b-a)^2} \left[\frac{2x(2b-a)}{a(a-2x)} + \ln \frac{b\,(a-2x)}{a\,(b-x)} \right] \qquad \text{---- (12)}$$

4- واما الحالة الثالثة التي تمثل ابسط الانواع

$3A \rightarrow$ ناتج

$$\frac{dx}{dt} = K_3 (a-x)^3$$

$$K_3 = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] \qquad \text{---- (13)}$$

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

$$K_3 = \frac{1}{2t_{\frac{1}{2}}} \left[\frac{1}{(a-\frac{1}{2}a)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$$

$$K_3 = \frac{1}{2t_{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{3}{a^2}$$

$$\boxed{t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2K_3 a^2}} \qquad \text{---- (14)}$$

تفاعلات المرتبة الصفرية

في هذهِ التفاعلات فأن سرعة التفاعل لا تتأثر بالتركيز لانها تتوقف على بعض العوامل كأمتصاص الضوء في بعض التفاعلات الكيمياوية الضوئية او كمية العوامل المساعدة في التفاعلات المحفزة .

$$\frac{-dCA}{dt} = K_0$$

$$\int_{CA_1}^{CA_2} -dCA = K_0 \int_{t_1}^{t_2} dt$$

$$CA_1 - CA_2 = K_0 \ (t_2 - t_1)$$

$$\boxed{K_0 = \frac{CA_1 - CA_2}{t_2 - t_1}}$$

$CA_1 = a$ $\qquad$ $CA_2 = a\text{-}x$

$t_1 = 0$

$t_2 = t$

$a - (a\text{-}x) = K_0\, t$

$x = K_0\, t$

$$\boxed{K_0 = \frac{x}{t}} \qquad \text{---- (15)}$$

وحدات K_0 :-

$$K_0 = \frac{\text{التركيز}}{\text{الزمن}}$$

<u>تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل</u>

لقد عرف سابقاً بأن ارتفاع درجة الحرارة يسبب ارتفاعاً في معدل سرعة معظم التفاعلات الكيمياوية وان هذهِ 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

$$2No + O_2 \rightarrow 2No_2$$

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 الكيمياوي

$$\frac{d \ln K}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} \qquad \text{---- (16)}$$

وتدعى هذهِ المعادلة بمعادلة ارينوس وان

K : يمثل معدل ثابت السرعة

T : درجة الحرارة المطلقة

R : ثابت الغاز بوحدات مشابهة لوحدات E_a

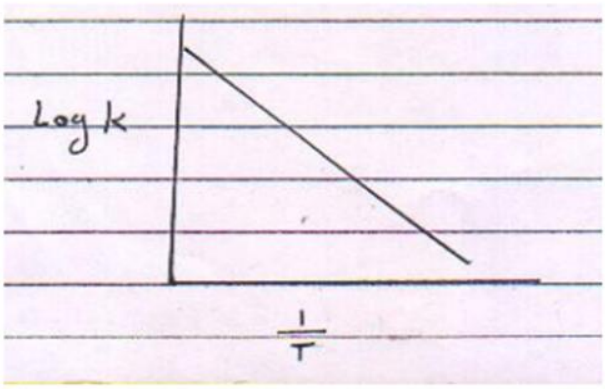
E_a : طاقة التنشيط قيمتها تعتمد على سلوكية التفاعل

وعند اجراء التكامل بين قيمتين لدرجة الحرارة T_1 , T_2 والتي تكون قيم ثابت السرعة فيها K_1 , K_2 على التوالي

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2\, T_1}\right) \qquad \text{---- (17)}$$

وفي حالة رسم العلاقة بين (Log K) ، $(\frac{1}{T})$ فأن العلاقة تكون علاقة خطية

ميل الخط المستقيم = $\frac{-E_a}{2.303\,R}$



مثال

1- التفاعل التالي يحدث في الحالة الغازية

$$2HI(g) \Leftrightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

اذا كان الضغط الابتدائي ليوديد الهيدروجين في ظروف قياسية يساوي 200 ملم زئبق وكذلك وجد بعد مرور 0.05 ساعة فأن النسبة $\frac{a-x}{a}=0.25$ احسب ثابت معدل السرعة مع العلم ان التفاعل من الرتبة الثانية

$$a = 200 \quad mm\ Hg$$

$$\frac{a-x}{a}=0.25$$

$$\frac{200-x}{200}=0.05$$

$$200 - x = 50$$

$$x = 150$$

$$t = 0.05 * 60 * 60$$

$$= 180 \text{ ثانية}$$

$$K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

$$K_2 = \frac{1}{180} \cdot \frac{150}{200(200-150)}$$

$$K_2 = \frac{3}{36000}$$

$$K_2 = 8.3 * 10^{-5} \qquad \frac{1}{\text{ثانية . ملم زئبق}}$$

الأختبارات البعدية:-

1-في تفاعل من الرتبة الثانية،اذا تضاعف التركيز ،فإن سرعة التفاعل:
أ)تتضاعف
ب)تبقى كما هي.
ج)تزداد اربع مرات.
د)تنخفض للنصف.
الأجابة//ج)
2-زمن عمر النصف في التفاعل الصفري :
أ)لا يتغير.
ب)يتناسب طرديا مع التركيز.
ج)يتناسب عكسيا مع التركيز.
د)يبقى ثابتا.
الأجابة//ب

)

الواجب البيتي:-

1-عرف رتبة التفاعل مع ذكر مثال على كل رتبة.
2- ما الفرق بين زمن عمر النصف في الرتبة الاولى والرتبة الثانية؟

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
الجامعة التقنية الجنوبية
المعهد التكنولوجي/البصرة

حقيبة تعليمية

في

الكيمياء الكهربائية

المرحلة الاولى

آمنة مجيد حسن

ماجستير علوم كيمياء

2025

الكيمياء الكهربائية

نظرة عامة:-

محاضرة9-10

الدوافع:-

الكيمياء الكهربائية تدخل في تطبيقات حياتية كثيرة ،مثل البطاريات ،التحليل الكهربائي،والصناعات المعدنية والدوائية.

الفكرة الرئيسة:-

شرح المباىء الاساسية للكيمياء الكهربائية مع التركيز على قوانين فراداي للتحليل الكهربائي ،مفهوم التوصيل الكهربائي،والعوامل المؤثرة فيه،بالاضافة الى حساب التوصيل المكتفىء ووحداته.

الأهداف السلوكية:-

1-ان يعرف الطالب قانوي فراداي الاول والثاني.
2-ان يوضح تأثير نوع المادة وتركيزها على التوصيل الكهربائي.

الأختبارات القبلية:-

1-التحليل الكهربائي هو :
أ)تفاعل ضوئي
ب)تفاعل طارد للحرارة.
ج)تفكك مركب باستخدام الكهرباء.
د)نقل الكترونات داخل الذرة.
الأجابة//ج)
2-التوصيل الكهربائي للمحاليل يزداد عندما:
أ)تقل درجة الحرارة.
ب)يقل تركيز الايونات.
ج)تزيد حركة الايونات.
د)تزيد لزوجة المحلول.
الأجابة//ج)

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 فأن 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 أمبير واحد بزمن ثانية واحدة ويرمز لها بالرمز Q وان

$$Q = I * t \qquad \text{---- (1)}$$

حيث ان t : الزمن

وهناك وحدة اخرى لقياس كمية الكهربائية وهي الفاراداي وان العلاقة بينها وبين الكولوم هي

1 Farady = 96490 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 فأنه 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 killo watt = 1000 watt

قوانين فاراداي في التحليل الكهربائي

عند بحث ظاهرة التحليل الكهربائي في المحاليل الالكتروليتية 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 فأنه يمكن التعبير عن القانون الاول بالعلاقة الاتية :-

$$w \ \alpha \ Q$$

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

$$w \alpha I \ * \ t \qquad \text{---- (1)}$$

ويمكن التاكد 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 .

فأذا رمزنا للوزن المكافىء الغرامي بالرمز (e) فأنه يمكن التعبير عن القانون الثاني بالعلاقة الاتية :

$$w \ \alpha \ e \qquad \text{---- (2)}$$

ويمكن ربط القانون الاول مع القانون الثاني وذلك بربط المعادلة (1) مع المعادلة (2) وينتج ان :

$$w \alpha I \ * t * e$$

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 مكافىء غرامي واحد (1. gm . eq.) من اي مادة .

ولا تتوقف كمية الكهرباء هذهِ 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

$$Q = I * t$$
$$= 0.2 * 50 * 60$$
$$= 600 \quad \text{كولوم}$$

كمية الكهربائية كولوم	الوزن غم
600	0.1978
1	x

$$x = \frac{0.1978 * 1}{600}$$

$$x = 0.0003296 \quad \text{gm of Cu}$$

2- ما شدة التيار بالامبير اللازم لتحرير 10 غم من اليود من محلول يوديد البوتاسيوم في زمن ساعة واحدة .

الوزن الذري لليود = 127

$$w = \frac{Q * eq}{96500}$$

$$\text{eq . wt} = 127/1$$

$$= 127 \text{ gm . eq.}$$

$$10 = \frac{I * 60 * 60 * 127}{96500}$$

$$I = 2.11 \quad \text{امبير}$$

3- تم استبدال قطبين من البلاتين في عملية التحلل الكهربائي 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

$$Ni^{+2} * 2e \rightarrow Ni$$

$$\text{eq. wt} = \frac{58.71}{2} = 29.36 \quad \text{gm. eq.}$$

$$w = \frac{I.t \text{ المكافىء} \quad \text{الوزن}}{96500}$$

$$w = \frac{5 * 0.5 * 60 * 60 * 29.36}{96500}$$

$$w = 2.738 \quad \text{غم}$$

التوصيل الكهربائي

التوصيلية :- قابلية المحلول على ايصال التيار الكهربائي وتكون مساوية الى مقلوب المقاومة ولأي مادة موصلة .

ان المقاومة تتناسب طردياً مع طول الموصل وعكسياً مع مساحة مقطع الموصل اي

$$R \ \alpha \ \frac{l}{A}$$

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

R : المقاومة اوم

l : الطول سم ، A = المساحة سم^2

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

$\frac{1}{\rho} = L_s$ النوعي التوصيل

$$L = L_s \frac{A}{l}$$

$$Ls = L * \frac{l}{A}$$

ان وحدات L تمثل مقلوب المقاومة $mho = \frac{1}{ohm}$

اما وحدات التوصيل النوعي فهي $\frac{1}{ohm \ . \ cm}$ أو $ohm^{-1} \ cm^{-1}$

وعند التكلم عن المحاليل الالكتروليتية فأنه يلزم معرفة (Ω) التوصيل المكافىء .

<u>التوصيل المكافىء</u> : 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 (ثابت الخلية)

مساحة القطب

$$K = \frac{1\ cm}{1\ cm^2}$$

$$K = 1\ cm^{-1}$$

$L_s = L \cdot K$

ان نسبة $\frac{l}{A}$ تدعى ثابت الخلية (K)

ولحساب ثابت الخلية يستعمل محلول KCl حيث يستعمل بتركيز 0.02N وعند درجة 25 ^{0}م .

وتوصيله النوعي = 0.002768 cm^{-1} olm^{-1}

وتعتمد توصيلية المحلول على عوامل عديدة

1- التركيز

2- درجة الحرارة

3- معدل معامل الفعالية للمحلول الالكتيروليتي

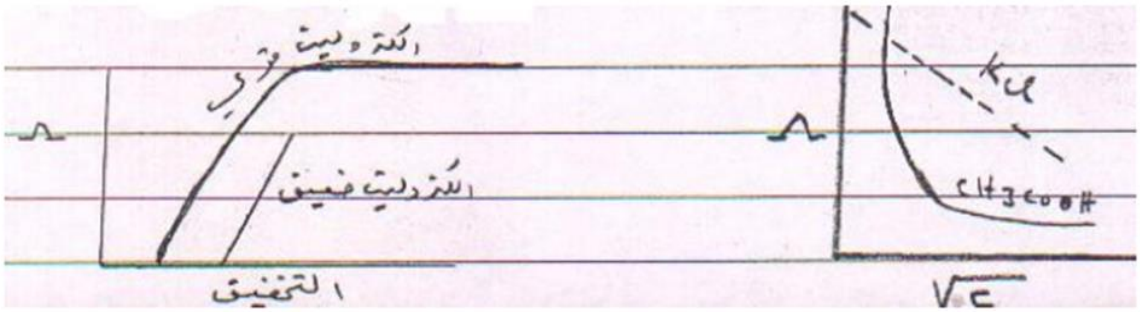
4- طبيعة ايونات المحلول

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 .

Ω = Ω محلول – Ω مذيب



ففي المحاليل الالكتروليتية التربة وعند التخفيف فأن العلاقة تكون خطية

$$\Omega = \Omega_0 - b\sqrt{c}$$

b : ثابت

عندما c = صفر فأن $\Omega = \Omega_0$

اما بالنسبة للمحاليل الالكتروليتية الضعيفة فأن العلاقة لا تكون خطية في المحاليل المخففة لها .

وللحصول على التوصيل المكافىء عند التخفيف النهائي للمحاليل الالكتروليتية الضعيفة فأنه وحسب قانون كولرارش فأن الايونات تسلك سلوكاً مستقلاً عند التخفيف النهائي حيث يكون Ω_0 مساوية لحاصل جمع التوصيلين المكافئين

للكات أيون وللآن ايون

Cations anions

$$\Omega_0 = L^{-0} + L^{+0}$$

وان هذه القيم ثابتة .

وقد بين ارينوس انه يمكن حساب درجة تفكك الالكتروليت الضعيف مثل CH_3COOH من التوصيل المكافىء للالكتروليت والتوصيل المكافىء عند التخفيف النهائي .

$$\Omega = \alpha \ (L^{-0} + L^{+0})$$

α : درجة تفكك الالكتروليت او درجة التأين

$$\alpha = \frac{\Omega}{\Omega_0}$$

(ثابت التأين) $K = \frac{C-\alpha-\alpha}{1-\alpha}$

$$K = \frac{C\,\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$\alpha = \frac{\Omega}{\Omega_0}$$

$$K = \frac{C\left(\frac{\Omega}{\Omega_0}\right)^2}{1-\frac{\Omega}{\Omega_0}}$$

مثال

التوصيل النوعي ($\frac{\text{مول}}{\text{لتر}}$ 0.05) من حامض الخليك عند 18 ^{0}م هو $4.4 * 10^{-4}$ اوم$^{-1}$ سم$^{-1}$ وان التوصيلية الايونية لأيوني الهيدروجين الموجب والخلات السالب هي (310) . (77) اوم$^{-1}$ سم^2 مول$^{-1}$ على التوالي . احسب ثابت التحلل لهذا الحامض

$$\Omega_0 = L^{-0} + L^{+0}$$
$$= 310 + 77 = 387 \quad \text{ohm}^{-1} \ \text{cm}^2 \ \text{mole}^{-1}$$

$$\Omega = \frac{1000 \ Ls}{\text{التركيز}}$$
$$= \frac{1000 * 4.4 * 10^{-4}}{0.05}$$
$$= 8.8 \quad \text{ohm}^{-1} \ \text{cm}^2 \ \text{mole}^{-1}$$

$$HAc \Leftrightarrow H^+ + Ac^-$$
$$Ka = \frac{[H^+][Ac^-]}{HAc}$$
$$K = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$
$$\alpha = \frac{\Omega}{\Omega_0}$$
$$K = \frac{\left(\frac{8.8}{387}\right)^2 0.05}{1-\frac{8.8}{387}}$$
$$K = 2.6 * 10^{-5}$$

2- اذا كان التوصيل المكافيء لمحلول حامض الخليك تركيزه 0.001028N هو 48.15 عند 25 ^{0}م والتوصيل المكافيء عند التخفيف اللانهائي هو 390.6 فأحسب درجة تفكك حامض الخليك عند درجة التركيز هذه واحسب ثابت التأين

$$\alpha = \frac{\Omega}{\Omega_0} = \frac{48.15}{390.6} = 0.1232$$

$$\therefore \quad K = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = \frac{(0.1232)^2 (0.001028)}{1-0.1232}$$

$$K = 1.781 * 10^{-5}$$

3- عند ملىء خلية توصيل معينة بمحلول كلوريد البوتاسيوم تركيزه 0.02N وجد ان مقاومته هي (82.4 ohm) عند درجة حرارة 25 ^{0}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 25 ^{0}م .

$$Ls = K \cdot L$$

Ls : التوصيل النوعي K : ثابت الخلية L : التوصيلية

$$L = \frac{1}{R}$$

$$0.002768 \ ohm^{-1} \ cm^{-1} = K * \frac{1}{82.4 \ ohm}$$

$$\therefore \quad K = 0.002768 \ ohm^{-1} \ cm^{-1} * 82.4 \ ohm$$
$$= 0.2281 \ cm^{-1}$$

$$Ls = K \cdot L$$

$$Ls = 0.2281 \ cm^{-1} * \frac{1}{326 \ ohm}$$

$$Ls = 6.997 * 10^{-4} \ ohm^{-1} \ cm^{-1}$$

الأختبارات البعدية:-

1-اذا مر تيار مقداره 2 امبير لمدة 1930 ثانية في محلول ،فما عدد مولات الالكترونات المنقوله؟

F=96500 C/mol

أ)0.01

ب)0.02

ج)0.04

د)0.10

الأجابة/ج)

2- التوصيل المكافىء يزداد عادة عندما :

أ)يزيد التركيز

ب)تقل حركة الايونات

ج)يقل التوصيل الكهربائي

د)يقل التركيز.

الاجابة/د)

الواجب البيتي:-

1-ما الفرق بين التوصيل الكهربائي والتوصيل المكافىء

عرف قانون فراداي الاول والثاني مع شرح الفرق بينهما.

3-مر تيار كهربائي شدته 1.5 امبير خلال محلول كبريتات النحاس لمدة 1600 ثانية .احسب كتلة النحاس المترسبة على القطب.

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
الجامعة التقنية الجنوبية
المعهد التكنولوجي/البصرة

حقيبة تعليمية

في

العلاقة بين الطاقة الكهربائية و الطاقة الكيميائية

المرحلة الاولى

آمنة مجيد حسن

ماجستير علوم كيمياء

2025

العلاقة بين الطاقة الكهربائية والطاقة الكيميائية

نظرة عامة:-

محاضرة11

الدوافع:-

العلاقة بين الطاقة الكهربائية والكيميائية ضرورية لفهم توليد الطاقة النظيفة وتخزينها في تطبيقات مثل السيارات الكهربائية

الفكرة الرئيسة:-

تدور المحاضرة حول فهم العلاقة المتبادلة بين الطاقة الكهربائية والكيميائية وشرح كيفية تحول احدهما الى الاخر في الخلايا الكهلروكيميائية والتحليل الكهربائي ،مع توضيح الامثلة والتطبيقات العملية

.

الأهداف السلوكية:-

1-ان يعرف الطالب الطاقة الكهربائية والطاقة الكيميائية .
2- ان يذكر انواع الخلايا الكهلروكيميائية
3-ان يربط بين الفاعل (ماص،طارد)واتجاه تحويل الطاقة

.

الأختبارات القبلية:-

1-عند حدوث تفاعل كيميائي داخل بطارية ،يتم تحويل الطاقة :
أ) من كهربائية الى ضوئية
ب) من كهربائية الى كيميائية
ج)من كيميائية الى كهربئية
د)من حرارية الى كيميائية.
الاجابة//ج

العلاقة بين الطاقة الكهربائية والكيمياوية

في حالة الخلايا الانعكاسية فأنه يمكن ايجاد العلاقة بين الطاقة الكهربائية والطاقة الكيمياوية وحسب قانون جبس – هيملهولتز

فأن الشغل المبذول يكون مساوياً الى الشغل الاكبر وان الشغل الكهربائي المبذول = nEF

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 كيمياوي تحت ضغط ودرجة حرارة معينين فأن الشغل الاكبر المبذول في العملية الانعكاسية مطروحاً منه شغل الضغط .. الحجم مساوياً الى الانخفاض في الطاقة الحرة ($-\Delta F$) ولذلك فأن

$$-\Delta F = n\Sigma F \qquad \text{أو} \qquad \Delta F = -n\Sigma F$$

$$\Delta F^0 = -n\Sigma^0 F \qquad \text{أو} \qquad -RT\ln k = -n\Sigma^0 F$$

$$\log K = 16.9\, n\Sigma^0$$

<u>جهود التأكسد النسبية</u>

عند انطلاق الالكترونات في تفاعل كيمياوي يكون التفاعل تأكسدي ويسمى القطب الملامس للمواد المتفاعلة التي تمده بالالكترونات بالانود ومن امثلة التفاعلات التأكسدية هي

$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$$
$$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e^-$$
$$Cl^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 + e^-$$

اما تفاعلات الاختزال التي تكتسب الالكترونات فتحدث عند الكاثود كما في الامثلة التالية

$$Zn^{+2} + 2e^- \rightarrow Zn$$
$$Fe^{+3} + e^- \rightarrow Fe^{+2}$$

وتختلف القابلية النسبية للعناصر لفقد الالكترونات بأختلاف 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 الكتروناتها بسهولة اكثر في اعلى الجدول . ان جهد التأكسد النسبي لقطب ما مقياس كمي لقابلية التأكسد عن طريق فقد الالكترونات .

وليست 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

$$\frac{1}{2}H_2 \Leftrightarrow H^+ + e^-$$

واختصت الاقطاب التي تفقد الكتروناتها بسهولة اكثر من قطب الهيدروجين القياسي بجهود تأكسد موجبة (+) واختصت الاقطاب التي تفقد الكتروناتها بصعوبة اكثر من الهيدروجين القياسي بجهود تأكسد سالبة (−) وان Σ^0 يمثل الجهد التأكسدي النسبي القياسي اذا أخذنا خلية دانيال والتي تفاعلها العام

$Zn / Zn^{+2}\ (a=1)$ $\qquad$ Cu^{+2} / Cu

$\Sigma^0 \quad Zn / Zn^{+2}$ $\qquad$ $\Sigma^0 \quad Cu^{+2} / Cu$

قطب الخارصين يتأكسد الى ايونات الخارصين اما النحاس فأنه يختزل ايون النحاس الى ذرة نحاس

تفاعل اختزال	فولت	$\Sigma^0 = +0.337$	$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$
تفاعل تأكسد	فولت	$\Sigma^0 = +0.7618$	$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$

ان جهد الخلية القياس يساوي المجموع الجبري لجهدي القطبين

$$\Sigma^0 = 0.7618 + 0.337$$

$$= 1.0988 \text{ فولت}$$

$$\Delta F^0 = -n\Sigma^0 F$$

$$\Delta F^0 = -2 * 1.09 * \frac{96500}{4.184}$$

$$\Delta F^0 = -50279\ cal$$

في حالة كون القيمة العددية لجهد الخلية موجبة فأن تفاعل الخلية يكون تلقائياً وبالعكس اذا كان التفاعل الكيمياوي تلقائياً فأن جهد الخلية المناظرة يكون موجباً وان فرق الطاقة الحرة القياسية يكون سالب لذلك يكون تفاعل الخلية الاتية تلقائياً

$$Zn + Cu^{++} \rightarrow Cu + Zn^{++}$$

في هذه الحالة فأن فعالية المواد المتفاعلة والناتجة تكون مساوية الى وحدة واحدة $a = 1$

غير ان اغلب التطبيقات تختص بتفاعلات لا تكون فيها فعالية المواد المتفاعلة والناتجة مساوية للواحد

لذلك فأن

$$\Delta F = \Delta F^0 + RT \ln K$$

K : ثابت التوازن

$$\Delta F^0 = -n \Sigma^0 F$$
$$\Delta F = -n \Sigma F$$
$$\therefore \quad -n \Sigma F = -n\Sigma^0 F + RT \ln K$$

وبالقسمة على nF

معادلة نيرنست

$$\Sigma = \Sigma^0 - \frac{RT}{nF} \ln K$$

أو

$$\Sigma = \Sigma^0 - \frac{0.059}{n} \log K$$

<u>مثال</u>

احسب جهد الخلية الاتية وعند $K^0\ 298$

$$Pb^{++} (a = 0.3) \ / \ pb \qquad Sn / Sn^{+2} \quad a = 0.6)$$

وما قيمة فرق الطاقة الحرة له

التفاعل التأكسدي

$$Sn \rightarrow Sn^{+2} + 2e^- \qquad \Sigma^0 = 0.19 \text{ فولت}$$

وتفاعل الاختزال

$$Pb^{+2} + 2e^- \rightarrow Pb \qquad \Sigma^0 = -0.1265 \text{ فولت}$$

بالجمع

$$Sn + Pb^{+2} \rightarrow Sn^{+2} + Pb \qquad \Sigma^0 = 0.0135 \text{ فولت}$$

$$\Sigma = \Sigma^0 - \frac{RT}{nF} Ln\ K$$

$$\Sigma = \Sigma^0 - \frac{0.059}{n} \log K$$

$$\Sigma = 0.0135 - \frac{0.059}{2} \log \frac{Sn^{+2}}{Pb^{+2}}$$

$$\Sigma = 0.0135 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.6}{0.3}$$

$$\Sigma = 0.0051$$

$$\Delta F = -n\Sigma F$$

$$\Delta F = -2 * 0.0051 * \frac{96500}{4.184}$$

$$= -235.25 \quad \text{Cal / مول}$$

الأختبارات البعدية:-

1-عند شحن البطارية تتحول الطاقة من .....الى.....

2-في الخلايا الكهروكيميائية تتحكم .....في حركة الالكترونات

الواجب البيتي:-

1-عرف الطاقة الكهربائية والطاقة الكيميائية مع مثال لكل منهما.

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
الجامعة التقنية الجنوبية
المعهد التكنولوجي/البصرة

حقيبة تعليمية

في

الطرق الطيفية

المرحلة الاولى

آمنة مجيد حسن

ماجستير علوم كيمياء

2025

الطرق الطيفية

نظرة عامة

المحاضرة12

الدوافع:-

1- اهمية الطرق الطيفية في الكشف والتحليل الكيميائي والفيزيائي للمواد

2-الحاجة لفهم الاساس الفيزيائي والنظري للإشعاع الكهرومغناطيسي من اجل تفسير الطيف

الفكرة الرئيسة:-

تسليط الضوء على الطبيعة المزدوجة للإشعاع الكهرومغناطيسي(الموجية والجسيمية)وتصنيف الطيف الكهرومغناطيسي ،وربط ذلك بالنظرية الرياضية التي تفسر الأمتصاص الطيفي للمواد.

الأهداف السلوكية :-

1-ان يعرف الطالب الإشاع الكهرومغناطيسي ويشرح طبيعته الموجية والجسيمية .
2-ان يميز بين اجزاء الطيف الكهلرومغناطيسيوتطبيقات كل جزء .
3-ان يفسر الطالب العلاقة بين الامتصاص الطيفي وطاقة الاشعاع.
4-ان يستخدم الطالب المعادلات الرياضية المرتبطة بالامتصاصر الطيفي (مثل قانون بير-لامبرت)

.

الأختبارات القبلية:-

1- ماهو تعرفك للأشعاع الكهرومغناطيسي؟
2-ما العلاقة بين الطول الموجي والتردد
3-ماهو قانون بير-لامبرت
5-ما الفرق بين الضوء المرئي والاشعة السينية من حيث الخصائص؟

الطرق الطيفية Spectro Photometric analysis

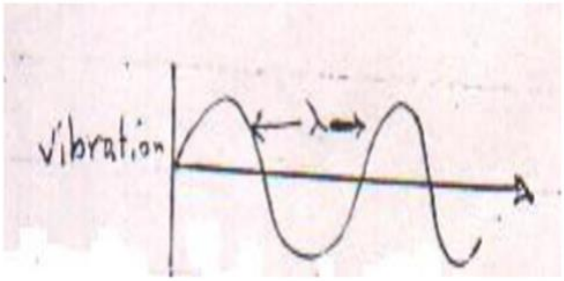
الطبيعة الموجية والجسيمية للاشعاع الكهرومغناطيسي

Wave & Proticle Nature of Electromagnatic Radiation

تعريف : ان الاشعة الكهرومغناطيسية هي نوع من انواع الطاقة ولها طبيعة جسيمية وطبيعة موجية تنتقل في الفراغ بسرعة تساوي (3×10^8 m/sec) وهذا يعرف عادة بسرعة الضوء . يمثل الشكل التالي الطبيعة الموجية للاشعة الكهرومغناطيسية والتي تميز بطول موجي (λ) Wave Length (وهي المسافة بين قمتين متجاورتين لموجة في حزمة شعاعية) ((وان عدد الموجات او احدى الذرات في الثانية يعرف بالتردد)) (υ)

والوحدة المستعملة هي هرتز Hz وهو يساوي دورة واحدة في الثانية اما وحدات الطول الموجي فهي مايكروميتر = 10^{-6} m ونانوميتر = 10^{-8} m و $A^0 = 10^{-10}$ m .

وعندما نريد وصف موجة كهربائية



الصيغة الموجبة للاشعة الكهرومغناطيسية

ان حاصل ضرب الطول الموجي مع التردد يعطي سرعة الشعاع . $\lambda \upsilon = c$

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

$$E = h\ \upsilon$$

حيث h ثابت بلانك = 6.62×10^{-34} J . sec

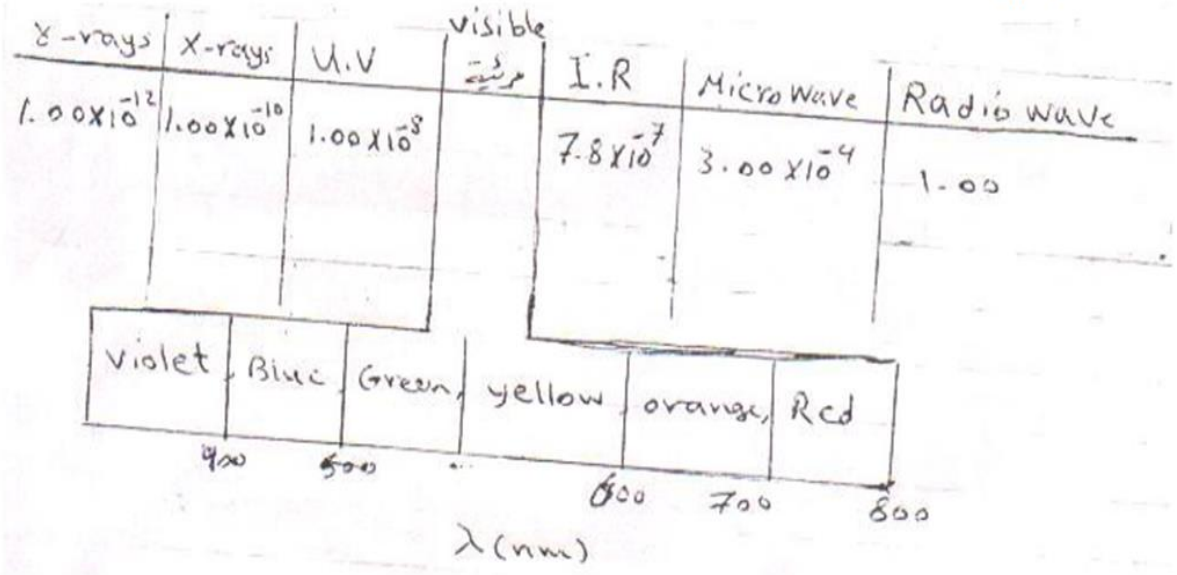
ويشار الى الاشعة الكهرومغناطيسية بدلالة العدد الموجي wave number ($\bar{\upsilon}$) وهو عدد الموجات في السنتيمتر الواحد ووحدة القياس هي cm^{-1} وعند ذلك يمكن التعبير عن طاقة الاشعة الكهرومغناطيسية

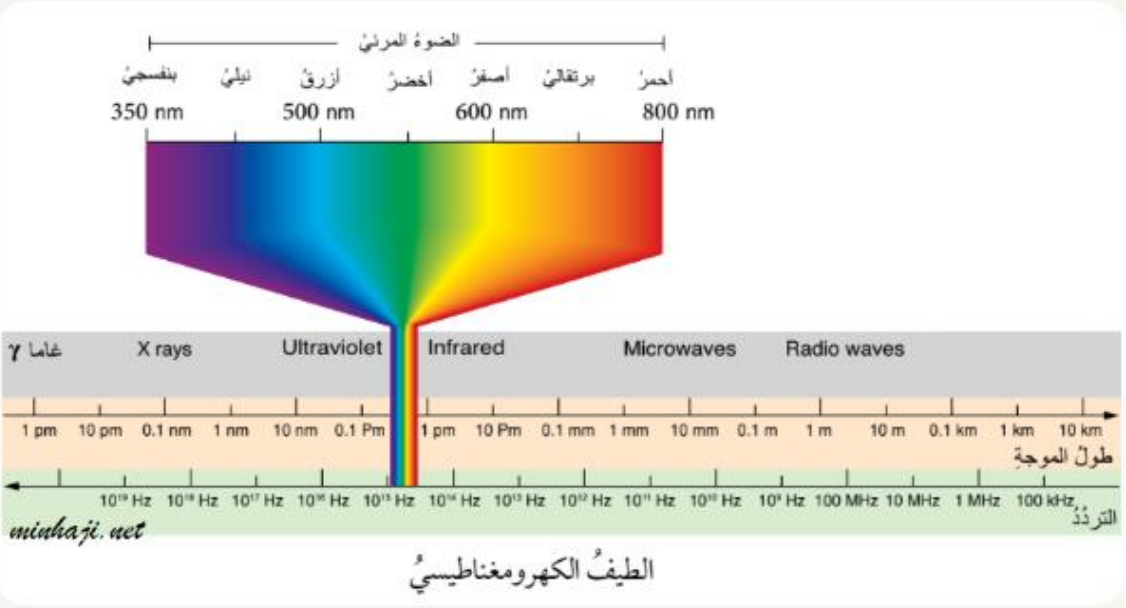
$$\bar{\upsilon} = \frac{1}{\lambda}$$

$$E = h\,c\,\bar{\upsilon} = h\,\frac{c}{\lambda}$$

الطيف الكهرومغناطيسي Electromagnatic Spectrum

يوضح الشكل التالي الطيف الكهرومغناطيسي ونلاحظ ان جميع اجزاء الطيف من اشعة كاما الى الامواج الراديوية يمكن استخدامها لاغراض 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))





الطيفُ الكهرومغناطيسيُ

خصائص الطيف الكهرومغناطيسي:

كل موجة كهرومغناطيسية توصف بثلاث خصائص اساسية:

الطول الموجي :المسافة بين قمتين متتاليتين للموجة

التردد:عدد الموجات التي تمر بنقطة معينة خلال ثانية واحدة.

الطاقة: ترتبط بالتردد ،كلما زاد التردد زادت الطاقة.

نوع الإشعاع	الطول الموجي التقريبي	الاستخدامات الشائعة
موجات الراديو	> 1 متر	الاتصالات، البث الإذاعي
الموجات الدقيقة (ميكروويف)	~1 سم	أفران الميكروويف، الأقمار الصناعية
الأشعة تحت الحمراء	~700 نانومتر – 1 مم	الرؤية الليلية، التصوير الحراري
الضوء المرئي	400–700 نانومتر	الإضاءة، الرؤية البشرية
الأشعة فوق البنفسجية	~10–400 نانومتر	التعقيم، إنتاج فيتامين D
الأشعة السينية	~0.01–10 نانومتر	التصوير الطبي، الأمن
أشعة غاما	<0.01 نانومتر	علاج السرطان، التفاعلات النووية

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 عادة اما الانتقالات الالكترونية فتحدث عند طاقة عالية (في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية) .

النظرية الرياضية للامتصاص 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 coffient ($l \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$)

N = No. of solute particle

الأختبارات البعدية:-

1-العلاقة بين الطاقة والتردد هي .....

*E=hv

2-اشرح بايجاز الفرق بين الطبيعة الموجية والطبيعة الجسيمية للأشعاع الكهرومغناطيسي.

واجب بيتي

1-ماهو الطيف الكهرومغناطيسي ؟

2-عرف الامتصاص الطيفي

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
الجامعة التقنية الجنوبية
المعهد التكنولوجي/البصرة

حقيبة تعليمية

في

الكروماتوغرافيا

المرحلة الاولى

آمنة مجيد حسن

ماجستير علوم كيمياء

2025

.

الكروماتوغرافيا

نظرة عامة:-

محاضرة 13،14

الدوافع:-

1-اهمية الكروماتوغرافيا كواحدة من اهم تقنيات الفصل في الكيمياء التحليلية.
2-الحاجة الى فهم آلية الفصل بين المركبات المعقدة في العينات البيولوجية والصناعية

الفكرة الرئيسة:-

تسليط الضوء على مبدأالكروماتوغرافيا كأداة لفصل وتحليل المركبات الكيميائية بناء على اختلاف خصائصها الفيزيائية والكيميائية ،مع استعراض انواعها الاساسية

الأهداف السلوكية :-

1-تعرف الكروماتوغرافيا وشرح مبدأعملها
2-التمييز بين الانواع المختلفة من تقنيات الكروماتوغرافيا
3-شرح مفهومي الطور الثابت والطور المتحرك.
4-توضيح الية الفصل في الكروماتوغرافيا الغازي والورقية

.

الأختبارات القبلية:-

1-ما هي طرق الفصل بين مكونات المخاليط التي تعرفها؟.
2- ما الفرق بين الطور الثابت والمتحرك؟

الكروماتوغرافيا (Chromatography)أو **الاستشراب** هي تقنية تحليلية تُستخدم لفصل مكونات الخليط الكيميائي بناءً على اختلاف خصائصها الفيزيائية أو الكيميائية، مثل الامتزاز أو الذوبان أو التوزيع بين طورين.

تعتمد الكروماتوغرافيا على وجود:

- **طور ثابت**: مادة لا تتحرك (مثل السيليكا أو الورق)
- **طور متحرك**: سائل أو غاز يحمل الخليط عبر الطور الثابت

كل مكون في الخليط يتفاعل بشكل مختلف مع الطورين، مما يؤدي إلى فصلها تدريجيًا

تصنيف طرق الكروماتوغرافيا يتم بناءً على عدة معايير، وكل تصنيف يكشف جانبًا مختلفًا من التقنية المستخدمة في الفصل. إليك أبرز التصنيفات:

أولًا: حسب نوع التفاعل الفيزيائي أو الكيميائي

نوع الكروماتوغرافيا	آلية الفصل
كروماتوغرافيا الامتزاز	تعتمد على امتزاز المركبات على سطح الطور الثابت
كروماتوغرافيا التوزيع	تعتمد على توزيع المركبات بين طورين غير ممتزجين
كروماتوغرافيا التبادل الأيوني	تعتمد على تبادل الأيونات بين الطور الثابت والمركبات
كروماتوغرافيا الترشيح الهلامي	تعتمد على حجم الجزيئات وقدرتها على المرور عبر مسام الطور الثابت
كروماتوغرافيا الألفة الحيوية	تعتمد على ارتباط محدد بين جزيئات معينة (مثل الأجسام المضادة والمستضدات)

ثانيًا: حسب الطور المتحرك

أمثلة على الأنواع	الطور المتحرك
كروماتوغرافيا الغاز (GC)	غاز
كروماتوغرافيا السائل (LC)، HPLC	سائل

ثالثًا: حسب شكل الطور الثابت

أمثلة	الشكل
كروماتوغرافيا العمود	عمودي
كروماتوغرافيا الورقة، TLC	مسطح (ورقي أو طبقة رقيقة)

رابعًا: حسب التطبيق أو الأداء

- لتحديد هوية المركبات :**تحليل نوعي**
- لتحديد تركيز المركبات :**تحليل كمي**
- في الصناعات الدوائية والكيميائية :**تحضير وفصل مركبات نقية**

.

استخدامات انواع الكروماتوغرافيا:

النوع	الطور المتحرك	الاستخدامات الشائعة
كروماتوغرافيا الورقة	سائل	فصل الأصباغ والمواد النباتية
كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة	سائل	تحليل العينات العضوية
كروماتوغرافيا العمود	سائل	فصل المركبات الكيميائية
كروماتوغرافيا الغازية	غاز	تحليل المركبات المتطايرة
كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC)	سائل	تحليل الأدوية والدم

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 .
وهنالك 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 الفيزوكيميائية 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

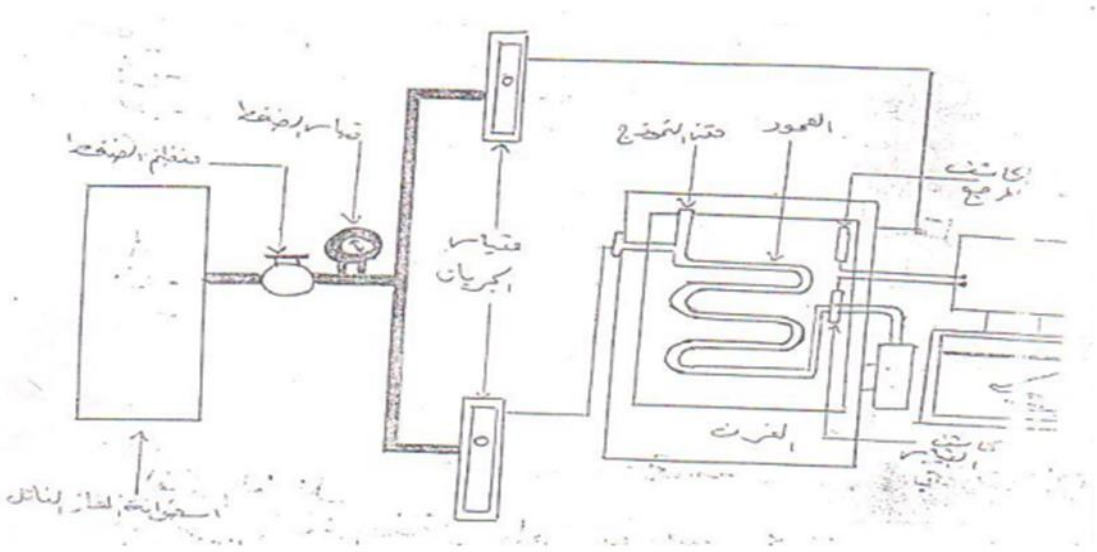
لا يمكن فصل البنزين (درجة غليانه 80.1 C^0) عن مادة مثل السايكلوهكسان درجة غليانه (80.08 C^0) باستخدام طرق التقطير التجزيئي ولكن يمكن ان تتم عملية الفصل باستعمال اجهزة الغاز – سائل حيث يكون الطور المتحرك هو الغاز والمدى الحراري المستخدم (0 – 196 C^0) ويصل الى (500 C^0) وتوجد عادة هذه الاجهزة باشكال مختلفة .

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

الأختبارات البعدية:-

يستخدم الطور الثابت في الكروماتوغرافيا الورقية على شكل .....(ورقة ترشيح)

2-كلما زادت قيمة

لمركب ،فهذا يعني انه .....(تحرك بسرعه وانجز عمله)RF

الواجب البيتي:-

1-عرف الكروماتوغرافيا

2- ما اهمية استخدام مذيب مناسب في الكروماتوغرافيا الورقية ؟

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
الجامعة التقنية الجنوبية
المعهد التكنولوجي/البصرة

حقيبة تعليمية

في

مسائل و حلول

المرحلة الاولى

آمنة مجيد حسن

ماجستير علوم كيمياء

2025

مسائل وحلول

محاضرة 15

مقارنة زمن الاحتفاظ حسب نقطة الغليان

السؤال1: عند حقن خليط من 1-بروموبروبان نقطة غليانه 102 درجة سيليزي)و 1-كلورو بروبان (75.5)في عمود غير قطبي :
اي المركبين يظهر اولا ؟ولماذا؟
الحل:المركب ذو نقطة الغليان الاقل (1-كلورو بروبان) يترسب اولا على العمود بالتالي يظهر اولا.

.

السؤال 2:ما تأثير :
أ/تقليل سرعة الغاز الناقل
ب/زيادة حرارة العمود
الحلول:
أ/تقليل السرعة<.....زمن الاحتفاظ يزداد
ب/رفع الحرارة <.....زمن الاحتفاظ يقل
ج/طول العمود اكبر<.....زمن الاحتفاظ يزداد لكن الدقة تحسنت

السؤال3:
أ) ماهو مبدأعمل كروماتوغرافيا الغاز؟
ب) ما الفرق بين الطور الثابت والمتحرك؟

السؤال4:
تم تحليل خليط مركب عضوي باستخدام كروماتوغرافيا الغاز وظهر ان احتباس المركب أ هو 3.2 دقيقة ،والمركب ب هو 5.4 دقيقة .ما المركب الذي يمتلك تطايرا اعلى ؟ولماذا ؟
الحل/ المركب أ اكثر تطايرا لأنه خرج كن العمود(زمن احتباس اقل) قبل المركب ب.