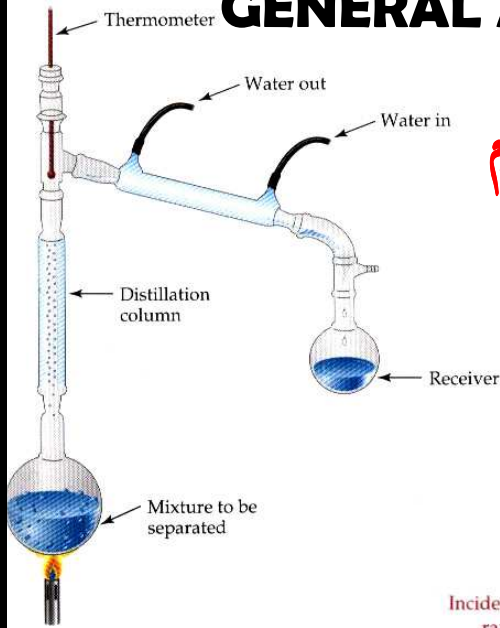


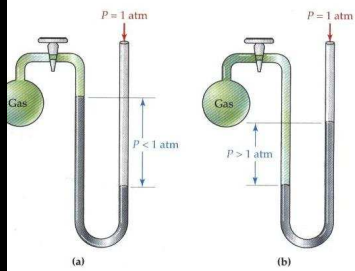
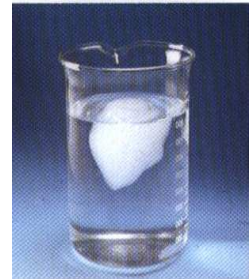
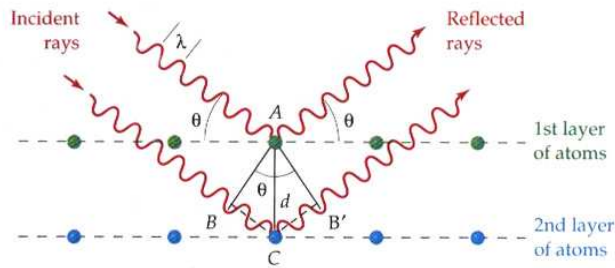
# أسس الكيمياء العامة والفيزيائية

## GENERAL AND PHYSICAL CHEMISTRY



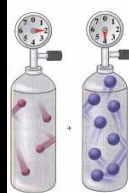
$$\sin \theta = \frac{BC}{d} \text{ so } BC = d \sin \theta$$

### PART I



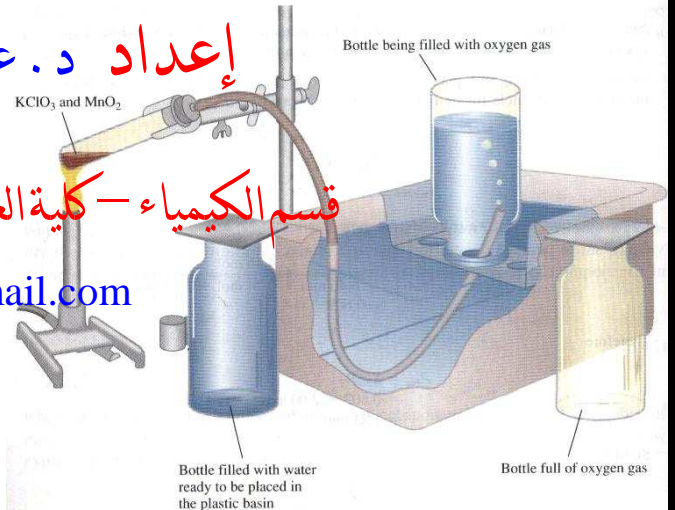
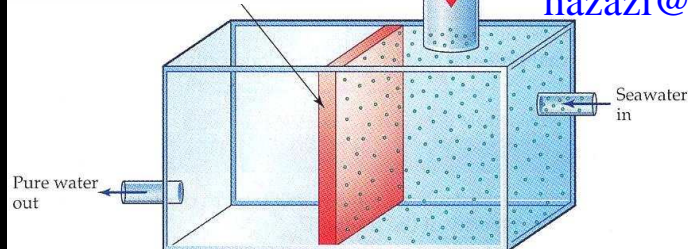
$$P_{\text{total}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{O}_2} = 2.0 \text{ atm} + 4.0 \text{ atm} = 6.0$$

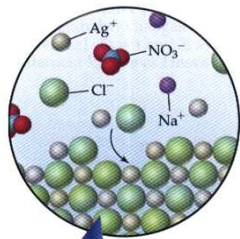
إعداد د. عمر بن عبد الله الهزازي



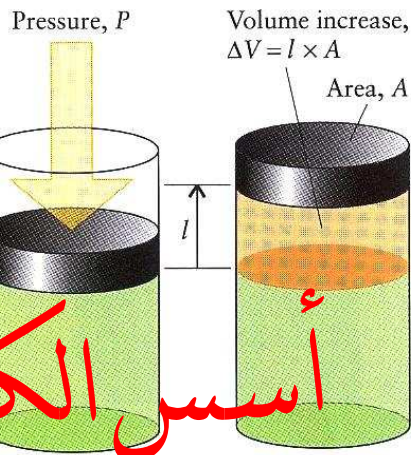
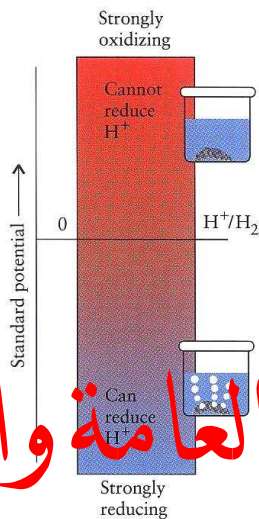
قسم الكيمياء - كلية العلوم التطبيقية - جامعة أم القرى

hazazi@hotmail.com



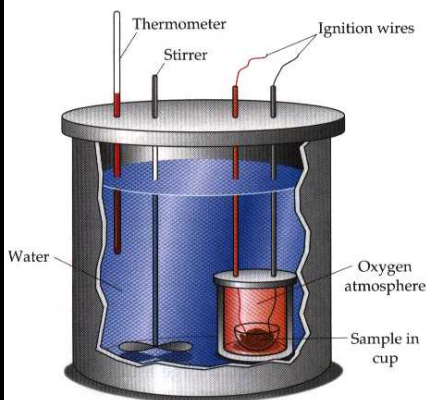


▲ The reaction of aqueous  $\text{Ag}^+$  with aqueous  $\text{Cl}^-$  to yield solid  $\text{AgCl}$  is an exothermic process.



# أسس الكيمياء العامة والفيزيائية

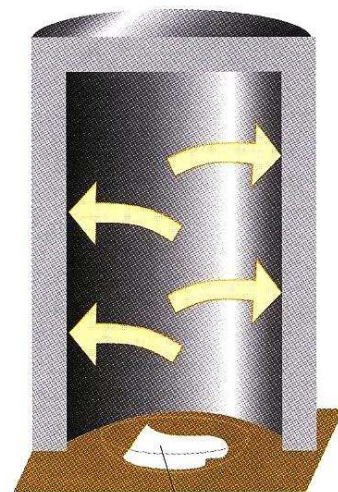
## GENERAL AND PHYSICAL CHEMISTRY



لطلاب الهندسة والعلوم

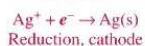
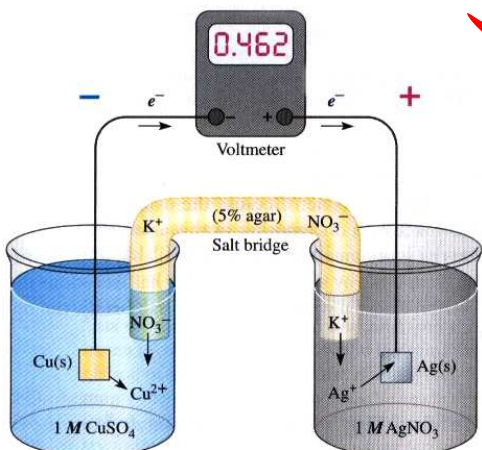
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K^{\circ}$$

## الجزء الثاني PART II

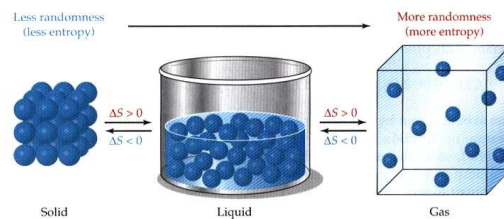


Heated calcium carbonate

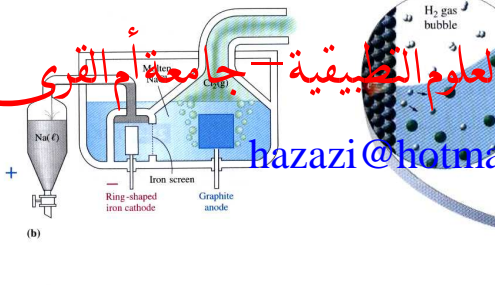
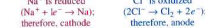
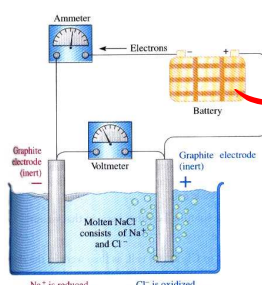
FIGURE 6.15



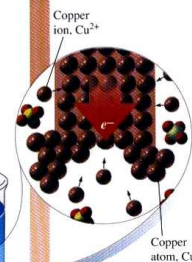
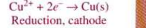
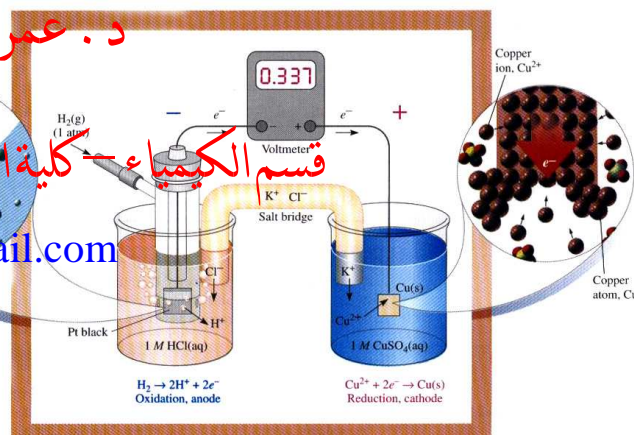
إعداد



د. عمر بن عبد الله الهزازي



hazazi@hotmail.com



الصفحة	محتويات الجزء الأول
١٤	<b>الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز</b>
١٥	مبانيء وأساسيات
١٥	خواص المادة
١٥	تغيرات المادة
١٦	الوزن الذري
١٦	الوزن الجزيئي
١٨	المول
١٨	الكتلة المولية
٢٠	طرق حساب عدد المولات
٢٤	تعريف المحلول – صور المادة المذابة في المحلول – أنواع المحاليل السائلة
٢٥	طرق التعبير عن التركيز :
٢٥	النسبة المئوية الوزنية
٢٦	تطبيقات على النسبة المئوية الوزنية
٣٠	الكسر المولي (الكسر الجزيئي)
٣١	تطبيقات على الكسر المولي (الكسر الجزيئي)
٣٦	المولالية (التركيز الجزيئي الوزني)
٣٦	تطبيقات على المولالية
٤٣	المولارية (التركيز الجزيئي الحجمي)
٤٤	العلاقة بين المولارية والنسبة المئوية الوزنية والكثافة لمحلول
٤٤	تطبيقات على المولارية
٥٣	العيارية (التركيز العياري)
٥٤	تطبيقات على العيارية والوزن المكافئ
٥٩	التخفيف
٦٠	تطبيقات على التخفيف
٦٦	النسبة المئوية الحجمية
٦٦	تطبيقات على النسبة المئوية الحجمية
٦٧	قوة المحلول
٦٧	تطبيقات على قوة المحلول
٦٨	النسبة المئوية المولية
٦٨	تطبيقات على النسبة المئوية المولية
٦٩	تركيز المواد النقية
٦٩	النسبة المئوية الوزنية والكسر المولي للمادة النقية
٧٠	مولارية المادة النقية
٧١	مولالية المادة النقية
٧٢	النظام الدولي للوحدات (SI)
٧٢	الوحدات الأساسية – الوحدات المشتقة – بعض البادئات المستخدمة في الوحدات الدولية
٧٣	معلومات عن بعض الوحدات والعلاقة بينها
٧٤	تطبيقات محلولة وغير محلولة على فصل التراكيز
٨١	تطبيقات إضافية على الوحدات
٨٢	تطبيقات إضافية على حساب المول والجزيئات والذرات
٨٣	تطبيقات إضافية على النسبة المئوية الوزنية
٨٤	تطبيقات إضافية على الكسر المولي
٨٤	تطبيقات إضافية على المولارية
٨٥	تطبيقات إضافية على التخفيف
٨٦	تطبيقات إضافية على العيارية
٨٧	<b>الفصل الثاني : خواص الغازات</b>
٨٨	مقدمة
٩٢	الخواص العامة للغازات
٩٨	تركيب الغلاف الجوي
١٠٠	الحالة القياسية للمادة
١٠٠	المتغيرات التي تعتمد عليها خواص الغازات
١٠٠	درجة الحرارة
١٠٣	الكتلة (أو الكمية)
١٠٣	الحجم
١٠٤	الضغط
١٠٥	تعريف الضغط
١٠٦	وحدات قياس الضغط
١٠٧	تطبيقات على حساب الضغط ووحداته

١٠٨	الضغط الجوي
١٠٩	الضغط القياسي
١١٠	قياس الضغط الجوي باستخدام جهاز البارومتر
١١٠	الطريقة الأولى
١١٢	الطريقة الثانية
١١٧	البارومترات المعدنية
١١٩	قياس ضغوط الغازات المحصورة "قياس ضغط الغازات داخل نظام مغلق"
١١٩	الماومتر المفتوح الطرف
١٢٢	المانومتر المغلق النهائية
١٢٣	طرق دراسة الغازات
١٢٣	الطريقة التجريبية
١٢٣	الغاز المثالي والغاز الحقيقي
١٢٣	قوانين الغازات
١٢٤	قانون بويل : "العلاقة بين الضغط والحجم"
١٣٦	تطبيقات حسابية على قانون بويل
١٣٩	قانون تشارلز " العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة"
١٥١	تطبيقات حسابية على قانون تشارلز
١٥٣	قانون جاي لوساك للحجوم المتحدة : "العلاقة بين أحجام الغازات باستخدام المعادلات"
١٥٧	تطبيقات حسابية على قانون جاي لوساك للحجوم المتحدة
١٥٩	قانون أفوجادرو " العلاقة بين الحجم والكمية"
١٦١	تفسير قانون جاي لوساك للحجوم المتحدة من مبدأ أفوجادرو
١٦٢	الحجم المولي أو المولاري
١٦٣	تطبيقات حسابية على قانون أفوجادرو والحجم المولاري
١٦٥	قانون جاي لوساك (قانون أمونتونز) : العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة
١٦٦	تطبيقات حسابية على قانون جاي لوساك "العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة"
١٦٩	العلاقة بين ضغط الغاز وكميته
١٧٠	العلاقة بين كمية الغاز ودرجة حرارته
١٧٠	معادلة القانون الموحد للغازات
١٧٢	تطبيقات على القانون الموحد للغازات
١٧٩	القانون العام للغازات المثالية
١٨١	قيمة الثابت العام للغازات
١٨٣	اثبات بعض القيم العددية للثابت R
١٨٣	ثابت الغازات العام بوحدة atm. L/mol. K
١٨٣	ثابت الغازات العام بوحدة L. bar/ mol. K
١٨٣	ثابت الغازات العام بوحدة Pa. dm <sup>3</sup> / mol. K
١٨٤	ثابت الغازات العام بوحدة Pa. m <sup>3</sup> / mol. K
١٨٤	ثابت الغازات العام بوحدة dyne. cm/ mol. K
١٨٥	ثابت الغازات العام بوحدة erg/ mol. K
١٨٥	ثابت الغازات العام بوحدة N. m/ mol. K
١٨٦	ثابت الغازات العام بوحدة J/ mol. K
١٨٦	ثابت الغازات العام بوحدة Cal/ mol. K
١٨٦	تطبيقات حسابية على القانون العام للغازات المثالية
٢٠٥	كثافة الغاز وكتلته المولية
٢٠٥	حساب الوزن الجزيئي بطريقة الكثافة الحدية
٢٠٧	طريقة ركنولت لحساب كثافة الغاز
٢٠٧	طريقة فكتور ماير لحساب الوزن الجزيئي للمواد المتطايرة
٢٠٨	تطبيقات حسابية على كثافة الغاز وكتلته المولية
٢١١	حسابات على التفاعلات الغازية
٢١٥	قانون دالتون للضغوط الجزئية
٢٢٠	تجميع الغازات فوق سطح الماء
٢٢٥	الحجوم الجزئية
٢٢٧	تطبيقات حسابية على قانون دالتون للضغوط الجزئية
٢٥٧	قانون توماس جراهام للتدفق والانتشار
٢٥٧	انتشار الغازات
٢٦٠	تدفق الغازات "الإنجاس"
٢٦٤	تطبيقات هامة لقانون جراهام للانتشار
٢٦٥	تطبيقات حسابية على قانون جراهام للانتشار
٢٧٣	الحركة البراونية
٢٧٣	النظرية الحركية الجزيئية للغازات
٢٧٤	فروض النظرية الحركية الجزيئية للغازات
٢٧٩	مناقشة فروض النظرية الحركية الجزيئية للغازات

٢٨١	المعادلة الأساسية للنظرية الحركية للغازات
٢٨٢	اشتقاق المعادلة الأساسية للنظرية الحركية "المعادلة الحركية للغازات"
٢٨٥	معادلة الطاقة الحركية للجزيئات
٢٨٦	اشتقاق قوانين الغاز المثالي من المعادلة الحركية
٢٨٦	تفسير نظرية الحركة لقانون بويل
٢٨٨	تفسير نظرية الحركة لقانون تشارلز
٢٩٠	تفسير نظرية الحركة الحركية لقانون جاي لوساك "أمونتونز"
٢٩٠	تفسير نظرية الحركة الحركية لقانون أفوجادرو
٢٩٢	تفسير نظرية الحركة الحركية لقانون جراهام للانتشار
٢٩٤	تفسير نظرية الحركة الحركية لقانون دالتون للضغوط الجزئية
٢٩٥	اثبات الحركة البراونية من خلال النظرية الحركية للغازات
٢٩٦	الطاقة الحركية ودرجة الحرارة
٢٩٨	تطبيقات حسابية للعلاقة بين الطاقة الحركية ودرجة الحرارة
٣٠١	السرعة الجزيئية
٣٠٤	تطبيقات حسابية على السرعة الجزيئية
٣١٠	متوسط السرعة
٣١٢	توزيع السرعات الجزيئية "توزيع ماكسويل وبولتزمان للسرعات الجزيئية"
٣٢٠	قياس توزيع السرعات الجزيئية في غاز
٣٢١	تجربة زارتمان "تسارتمان" لفحص توزيع السرعات الجزيئية"
٣٢٤	التصادمات بين الجسيمات في غاز "خواص التصادم"
٣٢٤	قطر التصادم
٣٢٥	متوسط المسار الحر
٣٢٧	أنواع التصادمات بين الجزيئات
٣٢٩	تكرارية التصادم "التردد التصادمي لجزيء $Z_1$ وحيد"
٣٣٠	معدل التصادم "تردد التصادم الكلي $Z_{II}$ "
٣٣١	نظرية الحركة للزوجات للغازات
٣٣٣	العلاقة بين اللزوجة ومتوسط المسار الحر
٣٣٤	تطبيقات حسابية على خواص التصادم " قطر التصادم - متوسط المسار الحر - عدد التصادم
٣٤٧	قوى التجاذب بين جزيئات الغاز
٣٥١	حيود الغازات الحقيقية عن السلوك المثالي
٣٥٥	أثر انخفاض درجة الحرارة على سلوك الغاز
٣٥٥	أثر انقاص حجم الإناء الحاوي للغاز على سلوك الغاز "زيادة الضغط"
٣٥٦	أسباب الحيود عن القانون العام للغازات المثالية
٣٥٦	الحيود الناتج عن إهمال قوى التجاذب بين الجزيئات
٣٦٠	الحيود الناتج عن إهمال حجوم جزيئات الغاز
٣٦٢	معادلة الحالة لغاز درفالز
٣٦٥	شرح سلوك الغاز الحقيقي من خلال معادلة فان درفالز
٣٦٥	(أ) عند ضغوط منخفضة
٣٦٧	(ب) عند ضغوط عالية
٣٦٧	(ج) عند ضغوط منخفضة للغاية، ودرجات حرارة عالية
٣٦٧	السلوك الإستثنائي للهيدروجين والغازات النادرة
٣٦٩	تطبيقات على معادلة فان درفالز للغاز الحقيقي ومعادلة الغاز المثالي
٣٧٥	إسالة الغازات
٣٧٥	درجة الحرارة الحرجة - الضغط الحرج
٣٧٧	الحجم الحرج
٣٨١	إيجاد قيم ثوابت فان درفالز (a, b)
٣٨٤	تطبيقات حسابية على إيجاد ثوابت فان درفالز
٣٨٩	التجربة العملية لحساب قيم الثوابت الحرجة
٣٨٩	طريقة أندروز لحساب الثوابت الحرجة للغاز
٣٩٢	طرق إسالة الغازات
٣٩٦	(أ) طريقة فارادي
٣٩٨	(ب) طريقة بكتيت
٣٩٨	طريقة ليند وهامبسون
٤٠٠	طريقة كلود - هيلان
٤٠٢	استعمالات الغازات المسالة

### ٤٠٣ الفصل الثالث : الحالة السائلة

٤٠٤	قوى التجاذب بين الجزيئات
٤٠٤	أنواع قوى التجاذب بين الجزيئات
٤٠٤	قطبية الجزيئات
٤٠٥	الرابطه التساهمية القطبية
٤٠٥	الرابطه التساهمية غير القطبية

٤٠٦	قوى تجاذب بين أيون وجزء ع ثنائي القطب
٤٠٧	قوى التجاذب بين ثنائيات الأقطاب
٤٠٩	قوى التجاذب بين أيون وجزء ع قطبي مستحث
٤١٠	الرابطة الهيدروجينية
٤١١	أهمية الرابطة الهيدروجينية
٤١٢	تأثير الرابطة الهيدروجينية على صفات الماء
٤١٣	أمثلة للرابطة الهيدروجينية
٤١٤	أهمية ودور قوى التجاذب بين الجزيئات "قوى فان درفالز"
٤١٥	نشوء قوى لندن التشتتية بين الجزيئات
٤١٨	الحالة السائلة
٤١٨	القياسات المهمة في الصفات الفيزيائية للسوائل
٤١٩	خواص السوائل
٤٢١	تبخر السائل
٤٢١	اعتماد سرعة التبخر على قوى التجاذب بين جزيئات السائل
٤٢٢	العلاقة بين درجة الحرارة والضغط البخاري
٤٢٢	وصف مواضع الجزيئات في سائل وقوى التجاذب الواقعة عليها
٤٢٣	العوامل المؤثرة على التبخر
٤٢٦	درجة الحرارة الحرجة والضغط الحرج
٤٢٦	اختلاف الضغوط البخارية باختلاف السوائل
٤٢٨	منحنى بولنتزمان - ماكسويل لتوزيع الطاقة الحركية لجزيئات السائل والبخار عند درجة حرارة معينة
٤٢٨	عملية التبخر عند درجة حرارة ثابتة
٤٢٩	ضغط بخار السائل
٤٣٠	مفهوم الضغط البخاري لسائل
٤٣١	طرق قياس الضغط البخاري لسائل
٤٣١	الطريقة البارومترية
٤٣٥	الطريقة المباشرة
٤٣٦	الطريقة غير المباشرة
٤٣٧	الطرق الديناميكية
٤٣٧	طريقة الغاز المشبع
٤٣٨	العوامل المؤثرة على ضغط البخار
٤٤٢	الغليان ودرجة الغليان
٤٤٤	درجة الغليان القياسية "الإعتيادية أو النظامية"
٤٤٤	العوامل المؤثرة على درجة الغليان
٤٤٤	(١) قوى التجاذب بين الجزيئات
٤٤٥	(٢) حجم الجزيء ع (الوزن الجزيء ع)
٤٤٥	(٣) الضغط الخارجي
٤٤٦	الضغط البخاري ودرجة الغليان
٤٤٧	حرارة التبخر "الحرارة الكامنة للتبخّر"
٤٤٧	حرارة التبخر المولية (الحرارة المولية الكامنة للتبخّر)
٤٤٨	أهمية معرفة حرارة التبخر المولية
٤٤٩	العوامل المؤثرة على حرارة التبخر
٤٤٩	(١) أثر الوزن الجزيء ع على حرارة التبخر
٤٥٠	(٢) أثر حجم الجزيئات على حرارة التبخر
٤٥١	(٣) أثر قطبية الجزيئات على حرارة التبخر
٤٥١	(٤) أثر وجود الروابط الهيدروجينية على حرارة التبخر
٤٥٢	تجربة لإثبات غليان الماء عند درجة حرارة منخفضة عن 100 C
٤٥٣	منحنى الغليان
٤٥٧	منحنيات ضغط بخار السوائل ومعادلة كلاوزيوس - كلايرون
٤٦٠	تطبيقات حسابية على معادلة كلاوزيوس - كلايرون
٤٦٢	قاعدة "مبدأ لوشاتلييه"
٤٦٣	منحنيات الضغط البخاري للسوائل
٤٦٦	التوتر السطحي
٤٦٧	ظواهر يسببها التوتر السطحي للسوائل
٤٦٨	شرح ظاهرة التوتر السطحي
٤٦٩	تعريف التوتر السطحي
٤٦٩	وحدات التوتر السطحي
٤٧٠	العوامل المؤثرة على التوتر السطحي
٤٧٠	قاعدة جيس
٤٧١	التوتر السطحي وظاهرة البلل
٤٧٣	الخاصية الشعرية
٤٧٤	طرق قياس التوتر السطحي

٤٧٤	قياس التوتر السطحي باستخدام الخاصية الشعرية
٤٧٦	تطبيقات حسابية على قياس التوتر السطحي باستخدام الخاصية الشعرية
٤٧٧	حساب التوتر السطحي بطريقة وزن النقطة
٤٧٩	طريقة الميزات الإلتواني (دونوي)
٤٨٠	الباراكور
٤٨٢	تطبيقات الباراكور
٤٨٣	ظواهر طبيعية ترجع الى التوتر السطحي
٤٨٤	اللزوجة
٤٨٦	وحدات معامل اللزوجة
٤٨٧	العوامل المؤثرة في اللزوجة
٤٨٩	قياس لزوجة السوائل
٤٨٩	قانون قياس درجة اللزوجة
٤٩٠	قياس اللزوجة النسبية
٤٩١	اشتقاق قانون معامل اللزوجة النسبية
٤٩٢	السيولة
٤٩٢	تطبيقات حسابية على اللزوجة

### ٤٩٤ الفصل الرابع : الحالة الصلبة للمادة

٤٩٥	خواص المادة الصلبة
٤٩٦	أقسام المواد الصلبة من حيث درجة التجمد
٤٩٦	مواد صلبة بلورية
٤٩٦	مواد صلبة غير بلورية
٤٩٧	ضغط بخار المادة الصلبة
٤٩٧	التسامي
٤٩٩	العوامل المؤثرة على قيمة ضغط بخار مادة صلبة
٤٩٩	بعض التطبيقات العملية للتسامي
٥٠٠	حرارة (انثاليبي) الانصهار
٥٠٢	التجمد
٥٠٤	حرارة التبلور المولارية
٥٠٤	الحرارة النوعية للانصهار
٥٠٥	التركيبات البلورية
٥٠٥	الشكل البلوري
٥٠٦	التمائل
٥٠٦	عناصر التماثل
٥٠٧	محور التماثل
٥٠٧	مركز التماثل
٥٠٧	أهمية عناصر التماثل
٥٠٨	الشبكات الفراغية
٥٠٨	بلورة كلوريد الصوديوم
٥٠٩	شبكات برافيس الفراغية
٥٠٩	تركيب البلورة
٥٠٩	تكوين الخلية الوحدة
٥١٠	مستويات الشبكة وأبعادها
٥١٠	الأنظمة البلورية
٥١٣	النظام المكعب
٥١٣	النظام الرباعي الأوجه
٥١٣	النظام السداسي الأوجه
٥١٤	النظام الثلاثي الأوجه
٥١٤	النظام المعيني
٥١٤	نظام أحادي الميل
٥١٥	نظام ثلاثي الميل
٥١٥	أنواع الخلايا المكعبة
٥١٧	الخلية المكعبة البسيطة
٥١٨	الخلية المكعبة مركزية الجسم
٥١٩	الخلية المكعبة المركزية الوجه
٥٢٤	الأشعة السينية والتركيب البلوري
٥٢٤	مقارنة بين التحليل الكيميائي والتحليل بأشعة إكس
٥٢٤	الحصول على أشعة إكس
٥٢٤	أهمية الأشعة السينية
٥٢٤	حيود الأشعة السينية
٥٢٩	توضيح عمل الأشعة السينية
٥٣٠	معادلة براغ

٥٣١	تطبيقات حسابية على قانون براغ
٥٣٢	استخدامات الأشعة السينية في مجالات مختلفة
٥٣٤	تطبيقات حيود أشعة إكس
٥٣٤	أنواع المواد الصلبة البلورية
٥٣٤	البلورات الأيونية
٥٣٧	تطبيقات حسابية على البلورات الأيونية
٥٣٨	البلورات التساهمية
٥٤٠	تركيب الجرافيت
٥٤٠	تركيب الكوارتز
٥٤١	البلورات الجزيئية
٥٤٢	البلورات المعدنية (الفلزية).
٥٤٣	مميزات البلورات المعدنية
٥٤٤	أنواع الترتيب الشبكي البلوري المعدني
٥٤٤	البنىات المحكمة الرص
٥٤٨	الرص في وحدة خلية المكعب المتمركز الجسم
٥٤٩	رقم تناسق البلورة وعدد الذرات في وحدة الخلية
٥٥١	أنصاف الأقطار الفلزية
٥٥١	تطبيقات حسابية على أنصاف الأقطار الفلزية
٥٥٦	البلورات السائلة
٥٥٦	أنواع البلورات السائلة
٥٥٧	أهمية البلورات السائلة
٥٥٨	الرسوم البيانية للأطوار
٥٦٠	مخطط الطور للماء
٥٦١	تحليل مخطط الطور للماء عند ضغط ثابت ودرجة حرارة متغيرة
٥٦٢	تحليل مخطط الطور للماء عند درجة حرارة ثابتة وضغط متغير
٥٦٣	مخطط منحنى الطور لليود
٥٦٤	مخطط منحنى الطور لثاني أكسيد الكربون
٥٦٥	الموانع الفوق حرجة

## ٥٦٧ الفصل الخامس : خواص المحاليل (فقط لطلاب العلوم)

٥٦٨	مقدمة
٥٦٨	طبيعة المحاليل
٥٦٩	المحاليل الصلبة الإحلالية
٥٦٩	المحاليل الصلبة الخالائية
٥٧٠	المذيب والمذاب
٥٧٠	المحاليل المخففة والمحاليل المركزة
٥٧١	المحاليل المشبعة وغير المشبعة وفوق المشبعة
٥٧٢	أطوار المحاليل
٥٧٣	تقسيم المحاليل حسب توصيلها للتيار الكهربائي
٥٧٤	مزج وتخفيف المحاليل
٥٧٥	الذوبان
٥٧٧	أنواع قوى التجاذب بين الجزيئات
٥٧٧	قوى فان درفالز
٥٧٧	قوى لندن
٥٧٧	قوى ثنائي القطب - ثنائي القطب
٥٧٨	الرابطة الهيدروجينية
٥٧٨	قاعدة : المثل يذيب المثل
٥٧٨	المحاليل الجزيئية
٥٧٩	المحاليل الأيونية
٥٨٠	ثابت العزل الكهربائي
٥٨٠	التميع والتجفيف
٥٨١	المواد عديمة الذوبان
٥٨٢	محاليل الغازات في السوائل
٥٨٢	تقسيم الغازات من حيث درجة ذوبانها في السوائل
٥٨٢	العلاقة الرياضية لمعامل الإمتصاص
٥٨٣	العوامل المؤثرة على ذوبانية الغازات
٥٨٣	طبيعة الغاز
٥٨٣	طبيعة المذيب
٥٨٤	درجة الحرارة
٥٨٤	شرح أثر درجة الحرارة على ذوبان الغاز
٥٨٦	الضغط
٥٨٨	قانون هنري



٥٨٩	ملاحظات على قانون هنري
٥٩١	قانون هنري وعلاقته بالقانون العام للتوزيع
٥٩٢	تطبيقات حسابية على قانون هنري
٥٩٦	أثر وجود الأملاح الذائبة على ذوبانية الغاز
٥٩٧	ذوبان مزيج الغازات في السوائل
٥٩٧	تطبيقات حسابية على ذوبان مزيج الغازات في السوائل
٥٩٨	محاليل الغازات في الأجسام الصلبة
٥٩٨	صور امتصاص الغازات على سطوح المواد الصلبة
٥٩٨	العوامل المؤثرة على امتزاز الغازات على سطوح الأجسام الصلبة
٥٩٨	محاليل السوائل في السوائل
٦٠٠	العوامل المؤثرة على ذائبية سائل في سائل
٦٠٠	طبيعة المذاب والمذيب
٦٠٠	درجة الحرارة
٦٠٠	أقسام محاليل السوائل في السوائل
٦٠١	محاليل السوائل تامة الإمتزاج
٦٠٢	المحاليل المثالية
٦٠٣	الضغط البخاري للمحاليل
٦٠٥	المحاليل المحتوية على أكثر من مادة متطايرة واحدة
٦٠٧	قانون راؤولت وتطبيقاته
٦٠٩	تطبيقات حسابية على قانون راؤولت
٦١٥	المحاليل غير المثالية
٦١٥	الضغط البخاري لمحلول غير مثالي لسائلين
٦١٦	المحاليل غير المثالية ذات الحيوذ السالب
٦١٦	مميزات المحاليل غير المثالية ذات الحيوذ السالب
٦١٧	المحاليل غير المثالية ذات الإحراف الموجب
٦١٨	مميزات المحاليل غير المثالية ذات الحيوذ الموجب
٦٢٠	منحنيات التمثيل البياني لدرجة الغليان - التركيب
٦٢١	منحنى درجة الغليان - التركيب بدون نهاية عظمى أو صغرى للمحاليل المثالية
٦٢٣	التقطير التجزيئي
٦٢٤	منحنى درجة الغليان - التركيب مع وجود نهاية عظمى للمحاليل غير المثالية ذات الإحراف السالب
٦٢٥	شرح منحنى درجة الغليان - التركيب لمزيج الماء - حمض النيتروجين
٦٢٧	منحنى درجة الغليان - التركيب مع نهاية دنيا للمحاليل غير المثالية ذات الإحراف الموجب
٦٢٩	محاليل السوائل الممتزجة جزئياً (محاليل محدودة الإمتزاج)
٦٣٠	أقسام محاليل السوائل الممتزجة جزئياً اعتماداً على درجة الحرارة
٦٣٠	محاليل يزداد الإمتزاج بها بارتفاع درجة الحرارة " محاليل ذات نهاية عظمى"
٦٣١	خواص المحاليل التي يزداد الإمتزاج بها بارتفاع درجة الحرارة
٦٣٤	محاليل يزداد الإمتزاج فيها مع انخفاض درجة الحرارة " محاليل ذات نهاية صغرى"
٦٣٥	خواص المحاليل التي يزداد الإمتزاج بها بنقص درجة الحرارة.
٦٣٧	الإمتزاج مع وجود درجتين حرارتين حرجتین عظمى وصغرى
٦٣٨	محاليل السوائل عديمة الإمتزاج
٦٣٩	خواص محاليل السوائل عديمة الإمتزاج
٦٤٠	التقطير بواسطة بخار الماء
٦٤٣	محاليل المواد الصلبة في السوائل
٦٤٤	حرارة الذوبان
٦٤٦	العوامل المؤثرة في ذوبانية مادة صلبة في سائل
٦٤٦	طبيعة المذيب السائل
٦٤٧	طبيعة المذاب
٦٤٧	الذائبية ودرجة الحرارة
٦٤٩	أمثلة توضيحية لأثر الحرارة على ذوبان بعض المواد الصلبة في السوائل
٦٥٠	منحنيات الذوبان
٦٥٠	التبلور التجزيئي
٦٥٢	ملخص لبعض الطرق المستخدمة للتعبير عن تركيز محاليل المواد الصلبة في السوائل
٦٥٤	الخواص التجمعية لمحاليل المواد الصلبة في السوائل
٦٥٤	الإخفاض في الضغط البخاري
٦٥٨	الإخفاض النسبي في الضغط البخاري
٦٥٨	العلاقة بين الإخفاض النسبي في الضغط البخاري وعدد جسيمات المذاب في المحلول "قانون راؤولت"
٦٥٩	تعيين الوزن الجزيئي من الإخفاض النسبي في الضغط البخاري
٦٥٩	تطبيقات حسابية لتعيين الوزن الجزيئي من الإخفاض النسبي في الضغط البخاري
٦٦٣	الإخفاض النسبي في الضغط البخاري للمحاليل الإليكتروليئية
٦٦٥	الإرتفاع في درجة الغليان
٦٦٦	قوانين الإرتفاع في درجة الغليان للمحاليل غير الإليكتروليئية

٦٦٦	ثابت الإرتفاع المولالي Kb في درجة الغليان
٦٦٧	تطبيقات حسابية على الإرتفاع في درجة الغليان للمحاليل غير الإليكتروليتيية
٦٧٢	الإرتفاع في درجة غليان المحاليل الإليكتروليتيية
٦٧٣	تطبيقات حسابية على الإرتفاع في درجة غليان المحاليل الإليكتروليتيية
٦٧٦	الإنخفاض في درجة التجمد
٦٧٧	قوانين الإنخفاض في درجة التجمد للمحاليل غير الإليكتروليتيية
٦٧٨	قوانين الإنخفاض في درجة التجمد للمحاليل الإليكتروليتيية
٦٧٨	تطبيقات حسابية على الإنخفاض في درجة التجمد
٦٨٩	الضغط الأسموزي (الضغط الإنتشاري)
٦٩٣	الضغط الأسموزي وقياسه
٦٩٣	جهاز قياس الضغط الأسموزي (الأسموميتر)
٦٩٥	قوانين الضغط الأسموزي
٦٩٧	الأسموزية العكسية
٦٩٨	تحلية مياه البحر
٦٩٩	طرق تحلية مياه البحر
٦٩٩	تحلية مياه البحر بالتقطير
٦٩٩	تحلية مياه البحر بطريقة التجميد
٦٩٩	تحلية مياه البحر بطريقة الأسموزية العكسية
٧٠٠	تحلية مياه البحر بطريقة الفصل الغشائي الكهرببي
٧٠١	تحلية مياه البحر بطريقة التبادل الأيوني
٧٠٢	الأهمية البيولوجية للأسموزية
٧٠٣	أهمية الضغط الأسموزي في قياس الكتل المولارية للجزيئات الضخمة
٧٠٣	تطبيقات حسابية على الضغط الأسموزي
٧١٠	تطبيقات شاملة على الخواص التجمعية للمحاليل
٧٢٢	المحاليل والتوصيل الكهرب
٧٢٢	المحاليل الموصلة للكهرباء والغير موصلة
٧٢٣	خلايا التحليل الكهرببي
٧٢٣	الإليكتروليات القوية
٧٢٤	الإفتراحات التي فسرت تأثير المحاليل الإليكتروليتيية على الخواص التجمعية
٧٢٥	ملخص لقوانين ديباي - هوكل
٧٢٦	الإليكتروليات الضعيفة
٧٢٧	معامل فانت هوف وحسابه
٧٢٨	حساب درجة التآين للإليكتروليت ضعيف
٧٢٩	تطبيقات حسابية على معامل فانت هوف
٧٣١	قانون أوستفالد للتخفيف
٧٣٢	مثال محلول على قانون أوستفالد للتخفيف

## محتويات الجزء الثاني

٧٣٤	<b>الفصل السادس : الإلتزان الكيميائي</b>
٧٣٥	الإلتزان الساكن والإلتزان الديناميكي
٧٣٦	التفاعلات الكيميائية وأنواعها
٧٣٧	التفاعلات العكسية وغير العكسية
٧٣٧	أمثلة للتفاعلات غير العكسية
٧٣٨	التفاعلات العكسية
٧٣٩	طريقة هابر لتصنيع غاز النشادر
٧٤٣	أمثلة للتفاعلات العكسية وشرح ميكانيكيها
٧٤٩	أمثلة من الواقع توضح فكرة الإلتزان النشط
٧٤٩	مثال توضيحي لديناميكية التفاعل المتزن
٧٥٠	أهم خواص الإلتزان الكيميائي
٧٥١	ملحوظات عن ثابت الإلتزان لتفاعل ما
٧٥١	أقسام التفاعلات العكسية
٧٥١	التفاعلات العكسية المتجانسة
٧٥٢	التفاعلات العكسية غير المتجانسة
٧٥٢	الإلتزان في المحاليل الإليكتروليتيية
٧٥٢	قانون فعل الكتلة والإلتزان الكيميائي
٧٥٦	نص قانون فعل الكتلة
٧٥٦	الإشتقاق الكيناتيكي لقانون الإلتزان الكيميائي
٧٥٧	الإلتزان الكيميائي والحركية الكيميائية
٧٥٩	طرق التعبير عن ثابت الإلتزان الكيميائي
٧٥٩	العوامل المؤثرة على ثابت الإلتزان

٧٥٩	ثابت الإتران بدلالة التراكيز المولارية
٧٥٩	تطبيقات حسابية على ثابت الإتران بدلالة التراكيز المولارية
٧٦١	ثابت الإتران بدلالة الضغوط الجزئية
٧٦٢	دلالة قيمة ثابت الإتران
٧٦٢	تطبيقات حسابية على دلالة قيمة ثابت الإتران
٧٦٣	ملاحظات يجب مراعاتها عند حل مسائل ثابت الإتران
٧٦٦	العلاقة بين $K_p, K_c$
٧٦٨	تطبيقات حسابية للعلاقة بين $K_p, K_c$
٧٨٤	استخدامات ثابت الإتران
٧٨٤	التنبؤ باتجاه التفاعل
٧٨٤	العلاقة بين $K, Q$
٧٨٥	تطبيقات حسابية للعلاقة بين $K, Q$
٧٨٨	تطبيقات حسابية على حساب تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة عند الإتران
٧٩٦	تطبيقات حسابية على حساب ثابت الإتران $K$ بمعلومية تركيز أحد المواد المتفاعلة أو الناتجة عند الإتران
٨١٧	موضع الإتران
٨١٧	العوامل المؤثرة على ثابت الإتران الكيميائي
٨١٧	مبدأ لوشاتلييه
٨١٧	تأثير إضافة العامل المساعد (العامل الحفاز) على موضع الإتران
٨١٩	تأثير درجة الحرارة على الإتران
٨٢٠	العلاقة بين ثابت الإتران $K$ ودرجة الحرارة $T$
٨٢٣	ملخص لأثر درجة الحرارة على موضع إتران وثابت الإتران
٨٢٣	تأثير تغيير التركيز للمواد المتفاعلة أو الناتجة على موضع الإتران
٨٢٦	ملخص لأثر التركيز للمواد المتفاعلة أو الناتجة على الإتران الكيميائي عند ثبوت درجة الحرارة
٨٢٧	تأثير تغيير الضغط والحجم على الإتران
٨٢٩	أثر إضافة غاز خامل على موضع الإتران الكيميائي
٨٢٩	ملخص لتأثير زيادة أو نقص الضغط على الإتران الكيميائي
٨٢٩	تطبيقات على أثر التركيز - الضغط - درجة الحرارة - العامل الحفاز على موضع وثابت الإتران الكيميائي
٨٤٣	الإتران غير المتجانس
٨٤٦	التيرموديناميكا (الديناميكا الحرارية) والإتران الكيميائي
٨٤٧	تطبيقات حسابية على العلاقة بين ثابت الإتران التيرموديناميكي والتغير في الطاقة الحرة

## ٨٥١

## الفصل السابع : الكيمياء الحرارية

٨٥٢	مقدمة
٨٥٢	الكيمياء الحرارية
٨٥٢	تفاعلات طاردة للحرارة
٨٥٢	تفاعلات ماصة للحرارة
٨٥٤	هدف الكيمياء الحرارية
٨٥٤	قانون حفظ الطاقة
٨٥٤	الطاقة
٨٥٤	الطاقة الحرارية
٨٥٥	الفرق بين درجة الحرارة والطاقة الحرارية
٨٥٥	وحدة قياس كمية الحرارة
٨٥٥	السعر الحراري
٨٥٦	الحرارة النوعية لمادة
٨٥٧	الحرارة النوعية للماء
٨٥٧	السعة الحرارية
٨٥٨	السعة الحرارية المولية
٨٥٨	العلاقة بين السعة الحرارية والحرارة النوعية
٨٥٨	العلاقة بين كمية الحرارة والسعة الحرارية
٨٥٩	تطبيقات حسابية على الحرارة النوعية والسعة الحرارية وكمية الحرارة
٨٦١	مسائل حسابية على التبادل الحراري بين الأجسام
٨٦٣	حرارة التفاعل
٨٦٣	أمثلة لتفاعلات طاردة للحرارة
٨٦٤	أمثلة لتفاعلات ماصة للحرارة
٨٦٤	المحتوى الحراري (الإنتالبي)
٨٦٤	تعريف الإنتالبي
٨٦٥	حساب قيمة الإنتالبي للتفاعلات
٨٦٥	قيم الإنتالبي وعلاقته بحالة المادة الفيزيائية
٨٦٦	اصطلاحات كتابة المعادلة الكيميائية الحرارية
٨٦٦	مسائل حسابية على حساب إنتالبي التفاعلات وفقاً لمعادلات كيميائية حرارية موزونة
٨٧٠	تغيرات الإنتالبي القياسية
٨٧٠	الحالة القياسية للمادة

٨٧٠	أنواع حرارات التفاعل
٨٧١	حرارة التكوين
٨٧٣	حساب حرارة التكوين القياسية
٨٧٤	مسائل حسابية على حساب حرارة التكوين القياسية
٨٧٧	حرارة الإحتراق
٨٧٨	مسائل حسابية على حرارة الإحتراق
٨٧٩	حرارة التعادل
٨٨٠	حرارة الإذابة
٨٨١	العمليات التي تصاحب عملية الإذابة
٨٨١	حرارة التخفيف
٨٨٢	حرارة تكوين ذرات غازية
٨٨٢	حرارة تكوين الأيونات في المحلول المائي
٨٨٢	حرارة الهدرجة
٨٨٢	حرارة الإصهار
٨٨٣	حرارة التبخير
٨٨٣	حرارة التسامي
٨٨٣	العوامل المؤثرة على حرارة التفاعل
٨٨٣	الظروف التي يحدث عندها التفاعل (عند حجم ثابت أو ضغط ثابت)
٨٨٤	كمية المواد المتفاعلة
٨٨٤	الحالة الفيزيائية لكل من المواد المتفاعلة والمواد الناتجة
٨٨٧	قياس حرارة التفاعل (تفاعل احتراق) عند حجم ثابت
٨٨٧	وصف جهاز المسعر
٨٩٠	خطوات قياس كمية الحرارة لتفاعل باستخدام جهاز المسعر
٨٩١	مسائل حسابية لقياس حرارة التفاعل باستخدام المسعر
٨٩٦	قياس حرارة تفاعل (غير الإحتراق) عند ضغط ثابت (حرارة التعادل)
٨٩٨	قانون هيس للحاصل الحراري الثابت
٨٩٨	نص قانون هيس
٨٩٩	أهمية قانون هيس
٨٩٩	مثال توضيحي لأهمية قانون هيس
٩٠٠	مسائل حسابية على قانون هيس
٩٠٦	طاقة الرابطة
٩٠٧	جزينات تحتوي على نوع واحد من الروابط
٩٠٨	جزينات تحتوي على أكثر من نوع من الروابط
٩٠٩	مسائل حسابية على طاقة الرابطة
٩١٢	إنتالبي فقد أو كسب إلكترون
٩١٣	إنتالبي الألفة الإلكترونية
٩١٤	إنتالبي البلورات الأيونية
٩١٤	دورة بورن - هابر
٩١٥	تطبيقات إضافية محلولة على فصل الكيمياء الحرارية

٩٢٨

## الفصل الثامن : التيرموديناميك الكيمائي

٩٢٩	مقدمة
٩٢٩	فوائد التيرموديناميك الكيمائي
٩٣٠	تلقائية التفاعل
٩٣١	تعريف أساسية : النظام التيرموديناميكي وأنواعه
٩٣٢	أصناف الأنظمة
٩٣٢	النظام المفتوح
٩٣٢	النظام المغلق
٩٣٢	النظام المعزول
٩٣٤	حالة النظام وتوابع الحالة
٩٣٥	معادلات الحالة
٩٣٦	خواص النظام الفيزيائية : الخواص الماكروسكوبية والميكروسكوبية
٩٣٦	خواص شاملة (خارجية، انتشارية)
٩٣٦	خواص مركزة (مستقلة، داخلية).
٩٣٦	عمليات الديناميكا الحرارية
٩٣٧	العمليات العكسية وغير العكسية
٩٣٧	الطاقة الداخلية
٩٣٨	دالة الحالة
٩٣٨	الشغل
٩٣٩	الشغل الميكانيكي
٩٤٢	مسائل حسابية محلولة على حساب الشغل الناتج من تغير الحجم عند ضغط ثابت
٩٤٨	القانون الأول في التيرموديناميك "قانون حفظ الطاقة"

٩٥٠	الحالات الخاصة لقانون التيرموديناميك الأول
٩٥٠	عند حجم ثابت
٩٥١	عند درجة حرارة ثابتة
٩٥١	عملية مكظومة (نظام معزول)
٩٥١	عملية دانرنية
٩٥١	مسائل حسابية على قانون التيرموديناميك الأول
٩٥٤	العلاقة بين الطاقة الداخلية والإنتالبي
٩٥٦	الحالات الخاصة للعلاقة بين الطاقة الداخلية والإنتالبي
٩٥٦	تفاعلات تشترك فيها مواد غازية ( $n_R \neq n_P$ )
٩٥٦	تفاعلات تشترك فيها غازات متفاعلة وناجحة حيث ( $n_R = n_P$ )
٩٥٦	تفاعلات تشترك فيها مواد صلبة أو سائلة فقط (لا تشترك فيها مواد غازية)
٩٥٧	تطبيقات حسابية للعلاقة بين التغير في الطاقة الداخلية والتغير في الإنتالبي
٩٧٠	الأنثروبي والقانون الثاني للديناميكا الحرارية
٩٧٠	العمليات التلقائية
٩٧٠	أمثلة للعمليات التلقائية
٩٧٠	أمثلة للتغيرات الفيزيائية التلقائية
٩٧٢	أمثلة للتغيرات الكيميائية التلقائية
٩٧٤	الأنثروبي
٩٧٨	القانون الثاني في التيرموديناميك
٩٧٨	نص القانون الثاني في التيرموديناميك وفقاً لدالة الأنثروبي
٩٧٩	الطاقة والأنثروبي
٩٧٩	القانون الثاني رياضياً
٩٨١	تغير الأنثروبي في التحولات الفيزيائية
٩٨٢	تطبيقات حسابية على حساب الأنثروبي
٩٨٣	الأنثروبي القياسي
٩٨٣	القانون الثالث للتيرموديناميك
٩٨٧	تغير الأنثروبي في التفاعلات الكيميائية
٩٨٨	تطبيقات حسابية على حساب قيمة التغير في الأنثروبي القياسي
٩٩٠	طاقة جيبس الحرة (الطاقة الحرة القياسية)
٩٩١	التغير في الطاقة الحرة القياسية
٩٩٣	تأثير درجة الحرارة في الفاعلات الكيميائية وفقاً لمعادلة جيبس
٩٩٦	تطبيقات حسابية للعلاقة بين التغير في الأنثروبي والتغير في الإنتالبي والتغير في طاقة جيبس الحرة
١٠٠٤	الطاقة الحرة والتوازن الكيميائي
١٠٠٥	قيم ثابت التوازن $K$ وفقاً لقيمة التغير في طاقة جيبس الحرة القياسية
١٠٠٩	تطبيقات حسابية للعلاقة بين ثابت الإمتزان والتغير في الطاقة الحرة القياسية
١٠١٢	اسئلة اختيارية على فصل التيرموديناميك
١٠١٥	<b>الفصل التاسع : الأكسدة والإختزال</b>
١٠١٦	تعريف الأكسدة والإختزال وأمثلة توضيحية للفرق بينهما
١٠١٧	أعداد الأكسدة
١٠١٧	قواعد أعداد الأكسدة للعناصر
١٠٨	تطبيقات حسابية لحساب أعداد الأكسدة
١٠١٩	تفاعلات الأكسدة والإختزال
١٠٢١	وزن معادلات الأكسدة والإختزال
١٠٢١	طريقة الأيون - إلكترون (طريقة نصف التفاعل)
١٠٢٢	تطبيقات على وزن المعادلات بطريقة نصف التفاعل (الأيون - إلكترون) في الأوساط الحامضية والقاعدية
١٠٢٤	تطبيقات إضافية بحلول نهائية لوزن تفاعلات الأكسدة والإختزال بطريقة الأيون - إلكترون (نصف التفاعل)
١٠٢٦	طريقة أعداد الأكسدة
١٠٢٦	تطبيقات لوزن معادلات الأكسدة والإختزال بطريقة أعداد الأكسدة في وساط حامضية وقاعدية بطريقة أعداد الأكسدة
١٠١٩	<b>الفصل العاشر : الكيمياء الكهربائية</b>
١٠٣٠	مقدمة
١٠٣١	تقسيم المواد من حيث توصيلها
١٠٣١	مثال لتفاعلات الأكسدة
١٠٣٢	مثال لتفاعلات الإختزال
١٠٣٤	الخلايا الجلفانية : خلية دانيل
١٠٣٩	تركيب الخلية الجلفانية
١٠٤٠	سريان التيار في الخلايا الجلفانية
١٠٤١	علامات (تعليم أو ترميز) الخلايا الكهروكيميائية
١٠٤٣	حساب جهد الخلية "القوة الدافعة الكهربائية"
١٠٤٤	جهود الأقطاب المفردة
١٠٤٦	وصف قطب الهيدروجين

١٠٤٨	القطب الزجاجي
١٠٥٠	قطب الكالوميل القياسي
١٠٥٠	تطبيقات حسابية على جهد الخلية
١٠٥٣	السلسلة الكهروكيميائية
١٠٥٦	ملحوظات هامة على السلسلة الكهروكيميائية
١٠٥٨	العوامل المؤثرة في جهد الخلية
١٠٥٩	دلالة قيمة جهد الخلية
١٠٥٩	تطبيقات حسابية على جهد الخلية باستخدام جهود الإختزال القياسية
١٠٨٣	العلاقة بين الجهد والتركيز " معادلة نيرنست "
١٠٨٤	استنتاج معادلة هيلمهولتز
١٠٨٤	تبسيط معادلة نيرنست
١٠٨٥	تطبيقات حسابية على معادلة نيرنست
١٠٩٢	خلايا التركيز
١٠٩٤	قياس الأس الهيدروجيني
١٠٩٥	تطبيقات حسابية على الأس الهيدروجيني
١٠٩٧	مقياس pH
١٠٩٨	العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية
١٠٩٩	ثابت التوازن K وحسابه من قياسات القوة الدافعة الكهربية
١١٠١	تطبيقات حسابية للعلاقة بين ثابت الإتزان K وجهد الخلية E
١١٠٧	الخلايا العكسية وغير العكسية
١١٠٨	التوصيل المعدني والإليكتروليتي
١١٠٩	التحليل الكهربي
١١١٠	بعض الظواهر المرتبطة بعملية التحليل الكهربي
١١١١	مقارنة بين الخلية الجلفانية و خلية التحليل الكهربي
١١١١	التحليل الكهربي لمصهور كلوريد الصوديوم
١١١٤	طريقة عمل خلية التحليل الكهربي لمصهور كلوريد الصوديوم
١١١٦	التحليل الكهربي للماء " إنتاج الهيدروجين كهربياً "
١١١٧	التحليل الكهربي في وسط مائي
١١١٨	التحليل الكهربي لمحلول يوديد البوتاسيوم
١١١٩	قواعد التحليل الكهربي في المحاليل المائية
١١٢٠	التحليل الكهربي لمحلول كلوريد الصوديوم المائي
١١٢٢	التحليل الكهربي لمحلول كبريتات النحاس المائي
١١٢٣	التحليل الكهربي لمحلول كلوريد النحاسيك المائي
١١٢٣	التحليل الكهربي لمحلول كبريتات الصوديوم المائي
١١٢٧	التحليل الكهربي بمشاركة الأقطاب
١١٢٧	تطبيقات عملية للتحليل الكهربي
١١٢٨	تصنيع الصوديوم بواسطة التحليل الكهربي لمصهور كلوريد الصوديوم
١١٢٩	تصنيع الكلور وهيدروكسيد الصوديوم من خلال التحليل الكهربي لمحلول كلوريد الصوديوم
١١٣١	تصنيع الألومنيوم
١١٣٢	التنقية والطلاء الكهربي : تنقية النحاس
١١٣٥	المظاهر الكمية للتحليل الكهربي : حساب عدد الإلكترونات
١١٣٧	حسابات على إنتاج غاز الهيدروجين من التحليل الكهربي للماء
١١٣٨	قوانين فاراداي للتحليل الكهربي
١١٣٨	قانون فاراداي الأول
١١٣٨	حساب المكافئ الكهروكيميائي
١١٣٩	توضيح لقانون فاراداي الأول
١١٤٠	تعريف الفاراداي، الكولوم، حساب كمية الكهرباء
١١٤١	القانون الثاني لفاراداي
١١٤٢	تطبيقات حسابية على قانوني فاراداي
١١٥٣	نواتج الأقطاب
١١٥٤	الترسيب والطلاء الكهربي
١١٥٧	البطاريات الشائعة
١١٥٧	الخلايا الأولية : خلية لي كلانشيه الجافة
١١٦١	الخلية الجافة القلوية
١١٦١	خلية الزنق
١١٦٣	البطاريات الثانوية
١١٦٣	خلية مركم الرصاص : بطارية رصاص - حمض
١١٦٨	بطاريات النيكل - كادميوم " خلية النيكاد "
١١٧٠	بطارية نيكل - هيدريد المعدن
١١٧٠	بطاريات الليثيوم
١١٧٢	خلايا الوقود

١١٧٣	ملخص لتفاعلات الخلايا الجلفانية التجارية
١١٧٨	خلايا الوقود ذات غشاء التبادل البروتوني
١١٧٩	البولاروغرافي
١١٧٩	مبدأ التحليل البولاروغرافي
١١٨١	التآكل
١١٨٣	تفاعلات تآكل معدن ما
١١٨٤	شرح تفاعلات التآكل لقطعة حديد في الوسط الحامضي
١١٨٦	شرح تفاعلات التآكل لقطعة حديد في الوسط المتعادل أو القاعدي
١١٨٧	مخاطر التآكل ومضاره
١١٨٨	منع التآكل "الحماية من التآكل"
١١٩١	الحماية المهبطية
١١٩٣	تطبيقات إضافية على فصل الكهربية

**١٢٠٦ الفصل الحادي عشر : الكيمياء الصناعية (خاص بطلاب الهندسة)**

١٢٠٧	أولاً : الأسمنت
١٢٠٧	أسمنت بورتلاند
١٢٠٨	المواد الخام المستعملة في صناعة الأسمنت
١٢٠٩	مناطق فرن الأسمنت
١٢١٠	أهمية إضافة : الجبس، أكسيد الحديد
١٢١٠	تأثير كمية : الجير، أكسيد الألومنيوم، السليكا
١٢١٠	مكونات الكلنكر
١٢١٠	التفاعلات داخل الفرن لتكوين الكلنكر
١٢١١	أهمية ألومينات ثلاثي الكالسيوم
١٢١١	أهمية سيليكات ثلاثي الكالسيوم
١٢١١	أهمية سيليكات ثلاثي الكالسيوم وسيليكات ثنائي الكالسيوم
١٢١١	تفاعلات التميؤ
١٢١٢	نظريات شد الأسمنت
١٢١٢	النظرية الأولى
١٢١٢	النظرية الثانية
١٢١٣	أهمية عمليات التميؤ
١٢١٣	خواص الأسمنت
١٢١٣	العوامل التي تحدد مواصفات الأسمنت
١٢١٤	المعايير الماني للأسمنت
١٢١٤	معايير السيليكات
١٢١٤	معايير الألومينا
١٢١٤	أنواع الأسمنت
١٢١٤	الأسمنت البورتلاندي العادي
١٢١٤	الأسمنت البورتلاندي سريع التصلد
١٢١٥	الأسمنت المحتوي على نسبة عالية من أكسيد الألومنيوم
١٢١٥	الأسمنت البورتلاندي الأبيض
١٢١٥	الأسمنت البورتلاندي الحديدي
١٢١٦	الأسمنت البورتلاندي المقاوم لمياه البحر
١٢١٦	الأسمنت البورتلاندي للخزانات
١٢١٦	أسمنت بورتلاندي مخلوط كرنك
١٢١٦	أسمنت بوزولانا
١٢١٦	الأسمنت الطبيعي
١٢١٦	أنواع خاصة من الأسمنت
١٢١٧	ثانياً : الماء
١٢١٧	مقدمة
١٢١٧	الأغراض الأساسية باتسبة لتشغيل الغلايات
١٢١٨	مصادر الماء
١٢١٨	الشوائب الموجودة بالماء
١٢١٨	أقسام عسر الماء
١٢١٩	أملاح أخرى في الماء
١٢١٩	كمية الأملاح في الماء
١٢١٩	حساب عسر الماء
١٢١٩	تقسيم الشوائب الموجودة بالماء
١٢١٩	الأملاح الذائبة
١٢١٩	المواد الغروية
١٢١٩	المواد العالقة
١٢١٩	الغازات الذائبة
١٢٢٠	مواصفات الماء المستخدم في الغلايات

١٢٢٠	طرق معالجة الماء
١٢٢٠	الهدف من عملية التيسير
١٢٢٠	الهدف من عملية التنقية
١٢٢٠	العمليات المعتادة التي تجري على الماء الداخلى الى غلايات البخار
١٢٢١	طرق تيسير الماء : المعالجة الخارجية للماء
١٢٢١	عمليات التجميع والترسيب والترشيح
١٢٢٢	طريقة الجير والصودا
١٢٢٣	طريقة الجير والصودا الباردة
١٢٢٤	طريقة الجير والصودا الساخنة
١٢٢٥	طريقة الزيوليت
١٢٢٥	طريقة معالجة الماء بالزيوليت
١٢٢٥	استرجاع زيوليت الصوديوم
١٢٢٥	أنواع الزيوليت
١٢٢٦	الجمع بين طريقتي الجير والزيوليت
١٢٢٦	طريقة التخلص من الأيونات (طريقة تحضير الماء الخالي من الأيونات)
١٢٢٦	أقسام الراتنجات - المبادلات الكاتيونية - استخدام المبادلات الكاتيونية
١٢٢٧	المبادلات الأنيونية
١٢٢٧	أهمية المعالجة بالمبادلات الكاتيونية والأنيونية
١٢٢٨	المعالجة الداخلية للمياه - طريقة المعالجة الداخلية - أهم الكيماويات المستخدمة في المعالجة الداخلية
١٢٢٨	تنقية المياه للأغراض المدنية (التعقيم أو الكلورة)
١٢٢٨	طريقة تحضير الكلور أمين
١٢٢٩	أهمية المعالجة بالكلور أمين
١٢٢٩	طرق تحضير كلوريدات الأمين
١٢٣٠	ثالثاً : البترول
١٢٣٠	مقدمة
١٢٣٠	منشأ البترول الخام
١٢٣٠	نظريات تفسير منشأ البترول الخام
١٢٣٠	النظرية الأولى : "نظرية الكريبد"
١٢٣١	عيوب النظرية الأولى
١٢٣١	النظرية الثانية : النظرية العضوية - عيوب النظرية الثانية
١٢٣١	النظرية الثالثة : "النظرية الحديثة" - ميزة النظرية الحديثة
١٢٣١	تكرير البترول
١٢٣٢	التقطير
١٢٣٣	التكسير
١٢٣٤	التغيرات الملاحظة على المركبات الهيدروكربونية أثناء عملية التكسير
١٢٣٤	التكسير الحراري
١٢٣٥	التكسير الحفزي
١٢٣٥	مميزات الجازولين الناتج من التكسير الحفزي
١٢٣٦	مميزات التكسير الحفزي عن التكسير الحراري
١٢٣٦	التكسير البخاري
١٢٣٦	التكسير الهيدروجيني
١٢٣٦	تقييم البترول
١٢٣٦	كثافة البترول الخام
١٢٣٧	اللزوجة
١٢٣٧	نقطة الأنيلين
١٢٣٧	القيمة الحرارية
١٢٣٨	مدى التقطير
١٢٣٨	نسبة الكبريت
١٢٣٨	أساس النفط الخام
١٢٣٨	نقطة الإنسكاب - طريقة تعيين نقطة الإنسكاب
١٢٣٩	معامل التمييز
١٢٣٩	نسبة الأملاح
١٢٣٩	الكربون المتبقي
١٢٣٩	طرق تعيين الكربون المتبقي
١٢٤٠	قطة الوميض ونقطة الحرق
١٢٤٠	رقم الأكتان - طرق تعيين رقم الأوكتان
١٢٤١	جازولين السيارات - النافثا - استخدامات النافثا - الكيروسين
١٢٤٢	طرق تعيين نقطة الدخان- استخدامات الكيروسين - وقود الطائرات - مواصفات وقود الطائرات- وقود الديزل - خاصية الإشتعال
١٢٤٣	لزوجة زيت الديزل - نقطة السحاب - دليل الديزل - نقطة الأنيلين
١٢٤٤	المواد الكبريتية - زيت الوقود - زيوت التزيت



### مبادئ وأساسيات

#### الذرة atom :

هي أصغر جزء من العنصر يمكن أن يدخل في التفاعلات دون أن ينقسم . وذرات العنصر الواحد متشابهة، بمعنى أن العناصر تختلف عن بعضها البعض باختلاف ذراتها. أمثلة : ذرة أكسجين O، ذرة نحاس Cu ، ذرة زئبق Hg، ذرة كربون C.

#### الجزئي Molecule :

أصغر جزء من المادة (عنصراً أو مركباً) ويمكن أن يوجد على حالة انفراد وتتضح فيه خواص المادة. أقسام الجزيئات :

#### (أ) جزيئات أحادية الذرة Mono Atomic Molecules :

وهي الجزيئات التي تحتوي على ذرة واحدة فقط مثل الغازات الخاملة. أمثالها : جزيء هيليوم He، جزيء نيون Ne ، جزيء أرجون Ar ، جزيء كريبتون Kr.

وهذا يعني أنه يمكن القول على الرمز (He): ذرة هيليوم أو جزيء هيليوم وكذلك على بقية الغازات الخاملة.

#### (ب) جزيئات ثنائية الذرات Diatomic Molecules :

وهي الجزيئات التي تحتوي على ذرتين فقط. وهي سبعة جزيئات : جزيء الهيدروجين H<sub>2</sub> ، جزيء الأكسجين O<sub>2</sub> ، جزيء النيتروجين N<sub>2</sub>، جزيء فلور F<sub>2</sub>، جزيء كلور Cl<sub>2</sub> ، جزيء بروم Br<sub>2</sub> ، جزيء يود I<sub>2</sub>.

#### (ج) جزيئات عديدة الذرات Polyatomic Molecules :

وهي التي تحتوي على أكثر من ذرتين. أمثلة : جزيء الأوزون O<sub>3</sub> ، جزيء الكبريت S<sub>8</sub> ، جزيء الفسفور P<sub>4</sub>.

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د. عماد بن عبد الله الهزاري

### (د) جزيئات المركبات : Molecules of Compounds

وهي التي تحوي ذرات من نوع مختلف. ومثالها : جزيء الماء  $H_2O$ ، جزي الجلوكوز  $C_6H_{12}O_6$ .

### خواص المادة Properties of Matter

#### الخواص الفيزيائية : Physical Properties

هي صفات المادة التي يمكن إدراكها بالحواس.

مثالها :

اللون – الطعم – الرائحة – درجة الغليان – درجة التجمد – اللمعان – الكثافة – الوزن – الحجم .

#### الخواص الكيميائية : Chemical Properties

هي صفات المادة التي تتضح عندما تدخل المادة في تفاعل كيميائي.

مثالها :

النشاط التفاعلي – الحموضة.

### تغيرات المادة Change of Matter

#### التغير الفيزيائي : Physical Change

هو دون ظاهري يحدث للمادة دون أن يفقدها هويتها.

أمثلة على التغيرات الفيزيائية :

غليان الماء – تجمد الماء – ذوبان السكر في الماء – انصهار الثلج – تكثف الماء – كسر الزجاج – تحول المادة من حالة صلبة الى سائلة الى غازية والعكس.

#### التغير الكيميائي : Chemical Change

هو تغير يحدث للمادة فيحولها من مادة الى أخرى ذات خواص مختلفة عن الأخرى.

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د/ عمربن عبد الله الهزاري

### أمثلة على التغيرات الكيميائية :

احتراق الفحم – انفجار قنبلة – الحليب الفاسد – صدأ الحديد.

### الوزن الذري (Atomic Weight (Aw)

من المعلوم أن الذرات صغيرة جداً، فوزن ذرة الهيدروجين على سبيل المثال يساوي  $1.67 \times 10^{-24}$  g، ووزن ذرة الأكسجين يساوي  $(2.66 \times 10^{-23})$  g. وبذلك فإن التعامل مع هذه الأرقام الصغيرة جداً أمر غاية في الصعوبة، ولذلك فمن المناسب مقارنة أوزان الذرات ببعضها البعض، وقد نتج عن هذه المقارنة أوزان نسبية للذرات، فمثلاً الأوزان النسبية للذرات هي (H, C, O) هي على التوالي (1, 12, 16) وقد وضع لها وحدة تسمى وحدة الكتلة الذرية atomic mass unit ويرمز لها اختصاراً (a m u) فمثلاً :

الوزن الذري (الكتلة الذرية) للهيدروجين H : 1 amu

الوزن الذري (الكتلة الذرية) للأكسجين O : 16 amu

ولقد وجد أن وحدة الوزن الذري تتناسب مع الأوزان الفعلية للذرات وأن وحدة الوزن الذري (a m u) تساوي :  $1.661 \times 10^{-24}$  g

### تعريف الوزن الذري :

هو معدل كتلة ذرات العنصر بالنسبة لكتلة ذرة الكربون  $^{12}_6\text{C}$  والتي حددت بـ 12 وحدة كتلة ذرية (a m u) أو تختصر بـ (u).

الوزن الذري للعنصر = (الوزن الذري لنظيره الأول × نسبة وجوده) + (الوزن الذري لنظيره الثاني × نسبة وجوده) + .....

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عمربن عبدالله الهزاري

### مثال (١)

ذرات الكلور توجد في الطبيعة كما يلي :

كلور  $^{35}\text{Cl}$  بنسبة % 75.4 ، كلور  $^{37}\text{Cl}$  يوجد بنسبة % 24.6

فما الكتلة الذرية ( $A_w$ ) للكلور؟

### الحل

$$A_{w_{\text{Cl}}} = \left( \frac{75.4}{100} \times 35 \right) + \left( \frac{24.6}{100} \times 37 \right) = 35.49 \text{ u}$$

## الوزن الجزيئي ووزن الصيغة

### Molecular Weight and Formula Weight

#### تعريف الوزن الجزيئي Molecular Weight :

هو مجموع الأوزان الذرية المكونة للجزيء، ويرمز له بالرمز  $M_w$ . ويستخدم الوزن الجزيئي للمركبات التي توجد على هيئة جزيئات في الطبيعة، والتي تمثلها المركبات

التساهمية، مثل مركب سكر الجلوكوز  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

#### تعريف وزن الصيغة Formula Weight :

هو مجموع الأوزان الذرية للذرات المكونة للصيغة، ويرمز له بالرمز  $F_w$ . ويستخدم وزن الصيغة للمركبات التي توجد على هيئة أيونات أو جزيئات في الطبيعة، ومن الأمثلة على المركبات التي تحتوي على أيونات : المركبات الأيونية مثل مركب ملح الطعام (كلوريد الصوديوم)  $\text{NaCl}$ .

## مثال (٢)

أوجد الوزن الجزيئي Mw للجزيئات التالية :

$N_2$ ,  $NO$ ,  $C_2H_6$ ,  $N_2O_4$ ,  $C_8H_{18}O_4N_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  
 $Al_2(CO_3)_3$ ,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $C_8H_{10}N_4O_2$ ,  $C_6H_{12}O_6$ ,  $H_2SO_4$ ,  $C_2H_5OH$ ,  
 $Zn(NO_3)_2$ .

علمًا بأن الأوزان الذرية :

( $H = 1$ ,  $C = 12$ ,  $N = 14$ ,  $O = 16$ ,  $Mg = 24.3$ ,  $Al = 27$ ,  $S = 32.1$ ,  
 $Ca = 40.1$ ,  $Zn = 65.4$ )

## الحل

$$Mw_{N_2} = (2 \times 14) = 28 \text{ amu}$$

$$Mw_{NO} = (14) + (16) = 30 \text{ amu}$$

$$Mw_{C_2H_6} = (2 \times 12) + (6 \times 1) = 30 \text{ amu}$$

$$Mw_{N_2O_4} = (2 \times 14) + (4 \times 16) = 92 \text{ amu}$$

$$Mw_{C_8H_{18}O_4N_2S} = (8 \times 12) + (18 \times 1) + (4 \times 16) + (2 \times 14) + (32) = 238 \text{ amu}$$

$$Mw_{CO_2} = (12) + (2 \times 16) = 44 \text{ amu}$$

$$Mw_{H_2O_2} = (2 \times 1) + (2 \times 16) = 34 \text{ amu}$$

$$Mw_{Ca(NO_3)_2} = (40.1) + 2((14) + (3 \times 16)) = 164.1 \text{ amu}$$

$$Mw_{Al_2(CO_3)_3} = (2 \times 27) + 3((12) + (3 \times 16)) = 234 \text{ amu}$$

$$Mw_{MgSO_4 \cdot 7H_2O} = (24.3) + (32.1) + (4 \times 16) + 7((2 \times 1) + (16)) = 246.4 \text{ amu}$$

$$Mw_{C_8H_{10}N_4O_2} = (8 \times 12) + (10 \times 1) + (4 \times 14) + (2 \times 16) = 194 \text{ amu}$$

$$Mw_{C_6H_{12}O_6} = (6 \times 12) + (12 \times 1) + (6 \times 16) = 180 \text{ amu}$$

$$Mw_{H_2SO_4} = (2 \times 1) + (32.1) + (4 \times 16) = 98.1 \text{ amu}$$

$$Mw_{C_2H_5OH} = (2 \times 12) + (5 \times 1) + (16) + (1) = 46 \text{ amu}$$

$$Mw_{Zn(NO_3)_2} = (65.4) + 2((14) + (3 \times 16)) = 189.4 \text{ amu}$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

### مثال (٣)

أوجد وزن الصيغة Fw لما يلي : NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 الأوزان الذرية : (Cl = 35.5, S = 32, Na = 23, O = 16)

### الحل

$$Fw_{NaCl} = 23 + 35.5 = 58.5 \text{ amu}$$

$$Fw_{Na_2SO_4} = (2 \times 23) + 32 + (4 \times 16) = 142 \text{ amu}$$

كثير من المراجع تستخدم مصطلح الوزن الجزيئي ليشمل أيضاً وزن الصيغة للمركبات الأيونية والتساهمية وذلك للتبسيط.

### The mole المول

**تعريفه :** المول هو الكمية التي تحتوي على عدد أفوجادرو ( $N_A$ ) من الذرات أو الجزيئات أو الأيونات ... الخ

### عدد أفوجادرو ( $N_A$ )

المول الواحد من أي مادة (سواءً جزيئات، ذرات، أيونات.....) يحوي على عدد أفوجادرو منها ( $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ ).

$$N_A = 6.022 \times 10^{23}$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د/ عمر بن عبد الله الهزاري

ونظراً لأنه يصعب حساب الوزن الذري لذرة واحدة وذلك لصغرهما، لذلك فمن المناسب أن نضخم الكمية حتى يمكن أن نتعامل معها وذلك بأخذ مول من الذرات أو الجزيئات أي عدد أفوجادرو من الذرات أو الجزيئات.

**أمثلة توضيحية :**

- مول واحد من جزيئات الأكسجين ( $O_2$ ) يحتوي على  $6.022 \times 10^{23}$
  - مول واحد من ذرات الأكسجين (O) يحتوي على  $6.022 \times 10^{23}$  من ذرات الأكسجين.
- وقد وجد عملياً أن وزن المول بالجرامات يساوي الوزن الذري من الذرات، ويساوي الوزن الجزيئي من المركبات عديداً.

### الكتلة المولية Molar Mass

هي كتلة مول واحد من الذرات أو الجزيئات أو الأيونات، ووحدتها g/mol

وإذا كان المراد حسابه هو الوزن الجزيئي لمول من الجزيئات فإن له الوزن بوحدة (amu) إلا أن وحدة الوزن حينئذ هي g/mol بدلاً من amu ويطلق على الوزن حينئذ بالكتلة المولية (الوزن المولي).

### مثال (٤)

أوجد الوزن الجزيئي Mw لمول واحد من الجزيئات التالية بوحدة g/mol

$N_2$ ,  $NO$ ,  $C_2H_6$ ,  $N_2O_4$ ,  $C_8H_{18}O_4N_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Al_2(CO_3)_3$ ,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $C_8H_{10}N_4O_2$ ,  $C_6H_{12}O_6$ ,  $H_2SO_4$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $Zn(NO_3)_2$ .

علماً بأن الأوزان الذرية :

(H = 1, C = 12, N = 14, O = 16, Mg = 24.3, Al = 27, S = 32.1,

Ca = 40.1, Zn = 65.4)

$$Mw_{N_2} = (2 \times 14) = 28 \text{ g/mol}$$

$$Mw_{NO} = (14) + (16) = 30 \text{ g/mol}$$

$$Mw_{C_2H_6} = (2 \times 12) + (6 \times 1) = 30 \text{ g/mol}$$

$$Mw_{N_2O_4} = (2 \times 14) + (4 \times 16) = 92 \text{ g/mol}$$

$$Mw_{C_8H_{18}O_4N_2S} = (8 \times 12) + (18 \times 1) + (4 \times 16) + (2 \times 14) + (32.1) = 238.1 \text{ g/mol}$$

$$Mw_{CO_2} = (12) + (2 \times 16) = 44 \text{ g/mol}$$

$$Mw_{H_2O_2} = (2 \times 1) + (2 \times 16) = 34 \text{ g/mol}$$

$$Mw_{Ca(NO_3)_2} = (40.1) + 2((14) + (3 \times 16)) = 164.1 \text{ g/mol}$$

$$Mw_{Al_2(CO_3)_3} = (2 \times 27) + 3((12) + (3 \times 16)) = 234 \text{ g/mol}$$

$$Mw_{MgSO_4 \cdot 7H_2O} = (24.3) + (32.1) + (4 \times 16) + 7((2 \times 1) + (16)) = 246.4 \text{ g/mol}$$

$$Mw_{C_8H_{10}N_4O_2} = (8 \times 12) + (10 \times 1) + (4 \times 14) + (2 \times 16) = 194 \text{ g/mol}$$

$$Mw_{C_6H_{12}O_6} = (6 \times 12) + (12 \times 1) + (6 \times 16) = 180 \text{ g/mol}$$

$$Mw_{H_2SO_4} = (2 \times 1) + (32.1) + (4 \times 16) = 98.1 \text{ g/mol}$$

$$Mw_{C_2H_5OH} = (2 \times 12) + (5 \times 1) + (16) + (1) = 46 \text{ g/mol}$$

$$Mw_{Zn(NO_3)_2} = (65.4) + 2((14 + 3 \times 16)) = 189.4 \text{ g/mol}$$

وبالنسبة لمول من الذرات الأحادية مثل (K, Ar, Ne, Al, Fe,.....) فإن الوزن لمول منها يطلق عليه الوزن الذري ورمزه Aw .



## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

### مثال (هـ)

احسب عدد الذرات (K, S, O) الموجودة في مول واحد من  $K_2SO_4$ .

### الحل

مول واحد من  $K_2SO_4$  يحوي  $6.022 \times 10^{23}$  molecules

• عدد ذرات البوتاسيوم K الموجودة في مول واحد من  $K_2SO_4$  :

$$2 \times 6.022 \times 10^{23} = 1.2046 \times 10^{24} \text{ atoms}$$

• عدد ذرات الكبريت S الموجودة في مول واحد من  $K_2SO_4$  يساوي :

$$1 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ atoms}$$

• عدد ذرات الأكسجين O الموجودة في مول واحد من  $K_2SO_4$  :

$$4 \times 6.022 \times 10^{23} = 2.4092 \times 10^{24} \text{ atoms of O}$$

عدد ذرات الأكسجين O	عدد ذرات الكبريت S	عدد ذرات البوتاسيوم K	عدد جزيئات $K_2SO_4$	عدد مولات $K_2SO_4$
$4 \times 6.022 \times 10^{23}$	$6.022 \times 10^{23}$	$2 \times 6.022 \times 10^{23}$	$6.022 \times 10^{23}$	1 mol
$2 \times (4 \times 6.022 \times 10^{23})$	$2 \times (6.022 \times 10^{23})$	$2 \times (2 \times 6.022 \times 10^{23})$	$2 \times 6.022 \times 10^{23}$	2 mol
$3 \times (4 \times 6.022 \times 10^{23})$	$2 \times (6.022 \times 10^{23})$	$3 \times (2 \times 6.022 \times 10^{23})$	$3 \times 6.022 \times 10^{23}$	3 mol

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

### طرق حساب عدد المولات

(١) عدد المولات = وزن المادة بوحدة الجرام (g) مقسوماً على الوزن الجزيئي للمول

$$n = \frac{m \text{ (g)}}{M_w \text{ (g/mol)}}$$

حيث :

n : عدد المولات

m : وزن المادة بالجرام

M<sub>w</sub> : الوزن الجزيئي المولي بوحدة g/mol

(٢) عدد المولات = عدد الجزيئات (أو الذرات أو الأيونات) مقسوماً على عدد أفوجادرو

$$n = \frac{N \text{ (atoms, molecules, ions)}}{N_A} = \frac{N}{6.022 \times 10^{23}}$$

ومنه يمكن حساب عدد الجزيئات N :

عدد الجزيئات = عدد المولات × عدد أفوجادرو

$$N = n N_A$$

(٣) عدد المولات = التركيز بالمولارية مضروباً في حجم المحلول بوحدة اللتر

$$n = M V(L)$$

حيث :

M : التركيز بالمولارية mol/L

V : حجم المحلول باللتر

وعند استخدام وحدة (ml or cm<sup>3</sup>) بدلاً من وحدة اللتر فإنه لا بد من تحويلها الى وحدة

اللتر بالقسمة على 1000 أي :

$$n = M \times \left( \frac{V_{\text{ml or cm}^3}}{1000} \right)$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

### مثال (٦)

ما عدد مولات  $\text{NaHCO}_3$  في عينة وزنها 420 g؟  
 علماً بأن الكتل الذرية : (H = 1, C = 12, O = 16, Na = 23)

### الحل

$$Mw_{\text{NaHCO}_3} = 23 + 1 + 12 + (3 \times 16) = 84 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{NaHCO}_3} = \frac{m}{Mw} = \frac{420 \text{ g}}{84 \text{ g mol}^{-1}} = 5 \text{ mol}$$

### مثال (٧)

احسب عدد مولات (1500 molecules) من سكر السكروز  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ؟

### الحل

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{1500}{6.022 \times 10^{23}} = 2.49 \times 10^{-21} \text{ mol}$$

### مثال (٨)

ما وزن (0.2 mol) من الكافئين ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ )  
 علماً بأن الوزن الذري : (H = 1, C = 12, N = 14, O = 16)

### الحل

نحسب الوزن الجزيئي أولاً :

$$Mw_{\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2} = (8 \times 12) + (10 \times 1) + (4 \times 14) + (2 \times 16) = 194 \text{ g/mol}$$

$$n = \frac{m}{Mw}$$

$$m = n Mw$$

$$m = 0.2 \times 194 = 38$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### مثال (٩)

احسب عدد جزيئات 1.2 mol من أكسيد السيليكون (SiO<sub>2</sub>).

### الحل

$$N = n \cdot N_A$$

$$N = 1.2 \times 6.02 \times 10^{23} = 7.22 \times 10^{23} \text{ molecules}$$

### مثال (١٠)

كم عدد جزيئات (18 g) من سكر الجلوكوز (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)؟

علماً بأن الأوزان الذرية : (H = 1, C = 12, O = 16)

### الحل

$$Mw_{C_6H_{12}O_6} = (6 \times 12) + (12 \times 1) + (6 \times 16) + (6 \times 16) = 180 \text{ g/mol}$$

$$n = \frac{m}{Mw} = \frac{18}{180} = 0.1 \text{ mol}$$

$$N = n \times N_A$$

$$\Rightarrow N = 0.1 \times 6.022 \times 10^{23} = 6.022 \times 10^{22} \text{ molecules}$$

### مثال (١١)

ما عدد مولات (48 g) مما يلي :

(أ) ذرات الأكسجين (O)

(ب) جزيئات الأكسجين (O<sub>2</sub>)

(ج) جزيئات الأوزون (O<sub>3</sub>).

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

### الحل

أ) الكتلة الذرية للأكسجين : ( $A_{wO} = 16 \text{ g/mol}$ ) حيث الرمز  $A_w$  يعني الكتلة الذرية (atomic weight)

وبالتالي فإن عدد المولات ( $n$ ) لذرات الأكسجين :

$$n = \frac{m_o}{A_{wO}} = \frac{48}{16} = 3 \text{ mol}$$

ب) الوزن الجزيئي للأكسجين  $O_2$  :

$$M_{wO_2} = 2 \times 16 = 32 \text{ g/mol}$$

وبالتالي فعدد المولات لجزيئات الأكسجين :

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{M_{wO_2}} = \frac{48}{32} = 1.5 \text{ mol}$$

ج) الوزن الجزيئي للأوزون ( $O_3$ ) :

$$M_{wO_3} = 3 \times 16 = 48 \text{ g/mol}$$

وبالتالي فعدد المولات لجزيئات الأوزون :

$$n_{O_3} = \frac{m_{O_3}}{M_{wO_3}} = \frac{48 \text{ g}}{48 \text{ g/mol}} = 1 \text{ mol}$$

### مثال (١٢)

ما وزن ذرة الأكسجين بالكيلوجرام؟ (الكتلة الذرية  $O = 16$ )

علماً بأن عدد أفوجادرو ( $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ )

### الحل

نوجد عدد المولات من العلاقة :

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

$$n_{\text{O}} = \frac{N}{N_{\text{A}}} = \frac{1 \text{ atom}}{6.022 \times 10^{23} \text{ atoms mol}^{-1}} = 1.66 \times 10^{-24} \text{ mol}$$

ويمكن حساب الوزن لهذه المولات من العلاقة :

$$m = n A_w$$

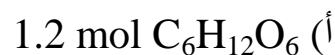
$$m = 1.66 \times 10^{-24} \text{ mol} \times 16 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m = 2.66 \times 10^{-23} \text{ g}$$

$$m = \frac{2.66 \times 10^{-23} \text{ g}}{1000 \text{ g Kg}^{-1}} = 2.66 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

### مثال (١٣)

احسب عدد ذرات أو جزيئات أو أيونات ما يلي :



علماً بأن عدد أفوجادرو ( $N_{\text{A}} = 6.022 \times 10^{23}$ )

### الحل

أ) عدد الجزيئات  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  الموجودة في 1.2 mol

$$n = \frac{N}{N_{\text{A}}}$$

$$N = n N_{\text{A}}$$

$$N = 1.2 \text{ mol} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ molecules mol}^{-1}$$

$$N = 7.2 \times 10^{23} \text{ molecules}$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

(ب) عدد الذرات الموجودة في (20 g Ca) :

$$n_{\text{Ca}} = \frac{N_{\text{atoms}}}{N_A}$$

$$N_{\text{atoms}} = n_{\text{Ca}} \times N_A$$

$$N_{\text{atoms}} = \frac{m_{\text{Ca}}}{A_w} \times N_A$$

$$N_{\text{atoms}} = \left( \frac{20 \text{ g}}{40 \text{ g mol}^{-1}} \right) \times 6.023 \times 10^{23}$$

$$N_{\text{atoms}} = 3.01 \times 10^{23} \text{ atoms}$$

(ج) عدد أيونات الهيدروكسيد الموجودة في 0.5 mol من أيونات الهيدروكسيد

$$n_{\text{OH}^-} = \frac{N_{\text{OH}^-}}{N_A}$$

$$N_{\text{OH}^-} = n_{\text{OH}^-} \times N_A$$

$$N_{\text{OH}^-} = 0.5 \times 6.022 \times 10^{23}$$

$$N_{\text{OH}^-} = 3.01 \times 10^{23} \text{ ions}$$

مثال (١٤)

أي العينات التالية يحتوي على عدد أكبر من الكبريت (S) :

(أ)  $8 \times 10^{23} \text{ atoms}$

(ب) 0.2 mol (S)

(ج) 5 g (S)

علماً بأن عدد أفوجادرو ( $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ )

الحل

للمقارنة فإن الفقرتين ب، ج تحول وحداتها الى ذرات كما يلي :

(ب) عدد الذرات الموجودة في 0.2 mol of (S) :

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$$n_s = \frac{N_{\text{atoms}}}{N_A}$$

$$N_{\text{atoms}} = n_s \times N_A$$

$$N_{\text{atoms}} = 0.2 \text{ mol} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ atoms mol}^{-1}$$

$$N_{\text{atoms}} = 1.2 \times 10^{23} \text{ atoms}$$

**(ج) 5 g of (S) :**

$$n_s = \frac{N_{\text{atoms}}}{N_A}$$

$$N_{\text{atoms}} = n_s \times N_A$$

$$N_{\text{atoms}} = \left( \frac{m_s}{A_{w_s}} \right) \times N_A$$

$$N_{\text{atoms}} = \left( \frac{5 \text{ g}}{32 \text{ g mol}^{-1}} \right) \times 6.022 \times 10^{23}$$

$$N_{\text{atoms}} = 0.94 \times 10^{23} \text{ atoms}$$

وبالتالي فالعينة بالفقرة أ تحتوي على العدد الأكبر من الذرات.

### تعريف المحلول solution :

مزيغ متجانس مكون من مذيب كتلته  $(m_1)$ ، ومن مذاب كتلته  $(m_2)$ .

### تعريف تركيز المحلول:

كمية المادة المذابة في كمية معينة من المحلول.

### المحلول المخفف والمركز :

المحلول المخفف (diluted solution) هو:

المحلول الذي تكون فيه كمية المادة المذابة قليلة.

المحلول المركز (concentrated solution) :

هو المحلول الذي تكون فيه كمية المادة المذابة كبيرة.



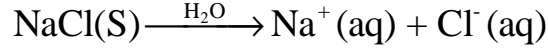
## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د. عم بن عبد الله الهزاري

### صور المادة المذابة في المحلول :

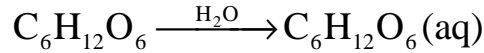
(١) على هيئة أيونات (محاليل اليكترولينية) :

مثالها : ملح الطعام (NaCl) عند ذوبانه في الماء يتفكك الى أيونات :



(٢) على هيئة جزيئات (محاليل غير اليكترولينية) :

مثالها سكر الجلوكوز عند ذوبانه في الماء يتفكك الى جزيئات :



### أنواع المحاليل السائلة :

(١) محلول غاز في سائل : مثل غاز الأوكسجين المذاب في البحار والأنهار.

(٢) محلول سائل في سائل : مثل الكحول في الماء

(٣) محلول صلب في سائل : مثل ملح الطعام في الماء.

### طرق التعبير عن التركيز

### METHODS OF EXPRESSING CONCENTRATION

يعبر عن التركيز بعدة طرق منها :

(١) النسبة المئوية الوزنية

(٢) الكسر المولي

(٣) المولالية

(٤) المولارية

(٥) العيارية

وهناك طرق أقل استخداماً ومنها :

(١) النسبة المئوية الحجمية

(٢) قوة المحلول

(٣) النسبة المئوية المولية

(٤) المعايرة.

### أولاً / النسبة المئوية الوزنية للمذاب Weight Percentage

تعرف النسبة المئوية الوزنية للمذاب بأنها :

كتلة المادة المذابة مقاسة بالجرامات الموجودة في مائة جرام من المحلول (عدد الجرامات

من المذاب في 100 g من المحلول).

ويمكن صياغتها رياضياً كما يلي :

$$100 \times \frac{\text{وزن المذاب } (m_2)}{\text{وزن المحلول } (m_{sol})} = \text{النسبة المئوية الوزنية للمذاب}$$

$$W t \%_{m_2} = \frac{m_2}{m_{sol}} \times 100$$

$$100 \times \frac{\text{وزن المذاب } (m_1)}{\text{وزن المحلول } (m_{sol})} = \text{النسبة المئوية الوزنية للمذيب}$$

$$W t \%_{m_1} = \frac{m_1}{m_{sol}} \times 100$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

حيث :

$m_1$  : كتلة المذيب ( $m_{\text{solvent}}$ ) بوحدة الجرام

$m_2$  : كتلة المذاب ( $m_{\text{solute}}$ ) بوحدة الجرام

$m_{\text{sol}}$  : كتلة المحلول بوحدة الجرام.

$\text{Wt \% } m_2$  : النسبة المئوية الوزنية للمذاب (solute).

$\text{Wt \% } m_1$  : النسبة المئوية الوزنية للمذيب (solvent).

وكتلة المحلول ( $m_{\text{sol}}$ ) عبارة عن مجموع كتلتي المذاب ( $m_2$ ) والمذيب ( $m_1$ ) :

$$m_{\text{sol}} = m_1 + m_2$$

ويمكن حساب كتلة المحلول من كثافة المحلول إذا عرف حجم المحلول، باستخدام العلاقة التالية :

$$d_{\text{sol}} = \frac{m_{\text{sol}}}{V_{\text{sol}}}$$

$$m_{\text{sol}} = d_{\text{sol}} \cdot V_{\text{sol}}$$

حيث :

$d_{\text{sol}}$  : كثافة المحلول بوحدة (g/ml) أو بوحدة (g/L)

$m_{\text{sol}}$  : كتلة المحلول بوحدة الجرام (g) .

$V_{\text{sol}}$  : حجم المحلول بوحدة الملتر (ml) أو السننتيمتر المكعب ( $\text{cm}^3$ ) أو الدسيمتر

المكعب ( $\text{dm}^3$ ) أو بوحدة اللتر (L) أو المتر المكعب ( $\text{m}^3$ )

والعلاقة بين وحدات الحجم هذه :

$$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ L} = 1 \times 10^6 \text{ cm}^3 = 1 \times 10^6 \text{ ml}$$

$$\Rightarrow (1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L}) \text{ and } (1 \text{ ml} = 1 \text{ cm}^3)$$

### مثال (١٥)

احسب النسبة المئوية الوزنية لمادة كلوريد الصوديوم (NaCl) (ملح الطعام) حينما يذاب منها (43 g) في (108 g) من الماء؟

### الحل

بتطبيق العلاقة :

$$\text{Wt \%}_{\text{solute}} = \frac{m_2}{m_{\text{sol}}} \times 100$$

$$\text{Wt \%}_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{Sol}}} \times 100$$

$$\text{Wt \%}_{\text{NaCl}} = \frac{43 \text{ g}}{(43 \text{ g} + 108 \text{ g})} \times 100$$

$$\text{Wt \%}_{\text{NaCl}} = 28.5 \%$$

على أنه إذا كان لدينا محلول مؤلف من مذيب ومذاب فإنه يمكن معرفة النسبة المئوية للمذيب إذا عرفت النسبة المئوية للمذاب، والعكس صحيح :

$$\text{Wt\%}_{\text{solvent}} = 100 - \text{Wt\%}_{\text{solute}}$$

$$\text{Wt\%}_{\text{solute}} = 100 - \text{Wt\%}_{\text{solvent}}$$

### مثال (١٦)

حضر محلول بإذابة 1.25 g من الإيثانول C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH في 11.6 g من الماء H<sub>2</sub>O، احسب :

(أ) النسبة المئوية الوزنية للإيثانول.

(ب) النسبة المئوية الوزنية للماء.

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### الحل

نحسب أولاً كتلة المحلول حيث :

كتلة المحلول = كتلة المذيب (H<sub>2</sub>O) + كتلة المذاب (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)

$$m_{\text{sol}} = m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$$

$$m_{\text{sol}} = 11.6 \text{ g} + 1.25 \text{ g} = 12.85 \text{ g}$$

(أ) حساب النسبة المئوية للمذاب C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH :

$$\text{Wt}\%_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{m_{\text{sol}}} \times 100$$

$$\text{Wt}\%_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{1.25}{12.85} \times 100 = 9.73\%$$

(ب) حساب النسبة المئوية للمذيب H<sub>2</sub>O :

$$\text{Wt}\%_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{sol}}} \times 100$$

$$\text{Wt}\%_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{11.6}{12.85} \times 100$$

$$\text{Wt}\%_{\text{H}_2\text{O}} = 90.27\%$$

ويمكن حساب النسبة المئوية للمذيب مباشرة من العلاقة :

$$\text{Wt}\%_{\text{solvent}} = 100 - \text{Wt}\%_{\text{solute}}$$

$$\text{Wt}\%_{\text{solvent}} = 100 - 9.73$$

$$\text{Wt}\%_{\text{solvent}} = 90.27\%$$

ويمكن من خلال معرفة النسبة المئوية للمذاب تحديد كتلته إذا عرفت كتلة المحلول.

### مثال (١٧)

احسب كتلة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) الموجود في (300 g) من محلول تركيزه (35.7% NaOH).

### الحل

بتطبيق العلاقة :

$$\text{Wt \%}_{\text{solute}} = \frac{m_2}{m_{\text{sol}}} \times 100$$

$$\text{Wt \%}_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{m_{\text{sol}}} \times 100$$

$$m_{\text{NaOH}} \times 100 = \text{Wt \%}_{\text{NaOH}} \times m_{\text{sol}}$$

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{\text{Wt \%}_{\text{NaOH}} \times m_{\text{sol}}}{100}$$

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{35.7 \times 300 \text{ g}}{100} = 107.1 \text{ g}$$

### مثال (١٨)

يراد عمل محلول مائي من السكروز ذي تركيز قدره % 24 وزناً، فكم جراماً من السكروز والماء يجب استخدامها للحصول على كيلوجرام من المحلول.

### الحل

$$m_{\text{sol}} = 1 \text{ Kg} = 1000 \text{ g}$$

$$\text{Wt \%} = \frac{m_2}{m_{\text{sol}}} \times 100$$

$$m_2 = \frac{\text{Wt \%} \times m_{\text{sol}}}{100}$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

وبالتالي فإن وزن السكروز :

$$m_{\text{sucrose}} = \frac{\text{Wt \%} \times m_{\text{sol}}}{100}$$

$$m_{\text{sucrose}} = \frac{24 \times 1000}{100} = 240 \text{ g}$$

وهذه هي كتلة المذاب ( $m_2$ )، وبالتالي يمكن حساب كتلة المذيب كما يلي :

$$m_{\text{sol}} = m_1 + m_2$$

$$m_1 = m_{\text{sol}} - m_2$$

$$m_1 = 1000 - 240 = 760 \text{ g}$$

### مثال (١٩)

احسب عدد مولات HCl الموجودة في  $5 \text{ cm}^3$  من حمض الكلور المركز الذي كثافته  $(1.19 \text{ g/cm}^3)$  ويحتوي على 37.23% بالوزن. علماً بأن الأوزان الذرية :  
(H = 1, Cl = 35.5)

### الحل

نوجد من كثافة المحلول كتلة المحلول كما يلي :

$$d_{\text{sol}} = \left( \frac{m_{\text{sol}}}{V_{\text{sol}}} \right)$$

$$m_{\text{sol}} = d_{\text{sol}} \times V_{\text{sol}}$$

$$m_{\text{sol}} = (1.19 \text{ g/cm}^3) \times (5 \text{ cm}^3)$$

$$m_{\text{sol}} = 5.95 \text{ g}$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د/ عم بن عبد الله الهزاري

ومن قانون النسبة المئوية الوزنية يمكن حساب كتلة المذاب ( $m_2$ ) كما يلي :

$$Wt \% = \frac{m_2}{m_{sol}} \times 100$$

$$m_2 = \frac{Wt \% \times m_{sol}}{100}$$

$$m_{HCl} = \frac{37.23 \times 5.95}{100}$$

$$m_{HCl} = 2.215g$$

وبالتالي يمكن حساب عدد مولات HCl :

$$n_{HCl} = \frac{m_{HCl}}{Mw_{HCl}}$$

$$n_{HCl} = \frac{2.215}{(1 + 35.5)}$$

$$n_{HCl} = 0.06 \text{ mol}$$

### مثال (٢٠)

حمض الكبريت المركز (1.84 g/ml) يحتوي على 98 % وزناً احسب حجم حمض الكبريت المركز الذي يحتوي على 40 g من  $H_2SO_4$  النقي.

### الحل

أولاً / نحسب كتلة المحلول  $m_{sol}$  :



## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$$\text{Wt \%} = \frac{m_2}{m_{\text{sol}}} \times 100$$

$$m_{\text{sol}} = \frac{m_2 \times 100}{\text{Wt \%}}$$

$$m_{\text{sol}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 100}{\text{Wt \%}}$$

$$m_{\text{sol}} = \frac{40 \times 100}{98} = 40.82 \text{ g}$$

وبالتالي فإن حجم المحلول  $V_{\text{sol}}$  :

$$d_{\text{sol}} = \frac{m_{\text{sol}}}{V_{\text{sol}}}$$

$$V_{\text{sol}} = \frac{m_{\text{sol}}}{d_{\text{sol}}}$$

$$V_{\text{sol}} = \frac{40.82 \text{ g}}{1.84 \text{ g ml}^{-1}}$$

$$V_{\text{sol}} = 22.185 \text{ ml}$$

### مثال (٢١)

ما حجم حمض النيتريك المخفف كثافته  $1.11 \text{ g/cm}^3$  حيث أن النسبة المئوية الوزنية لـ

$\text{HNO}_3$  هي 19 % يحتوي على 10 g من  $\text{HNO}_3$

### الحل

تحل بنفس خطوات المسألة السابقة.

والجواب النهائي :

$$V_{\text{sol}} = V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 47.414 \text{ cm}^3$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

### مثال (٢٢)

كم جراماً من الماء والملح تلزم لتكوين 70 g من محلول نسبته 17.9% وزناً.

### الحل

الجواب : (12.53 g, 57.47 g)

### مثال (٢٣)

كم عدد جرامات 5% بالوزن من محلول كلوريد الصوديوم NaCl للحصول على 3.2 g

NaCl

### الحل

الجواب : 64 g

### مثال (٢٤)

حمض الكبريت المركز ذو الكثافة (1.84 g/ml) يحتوي على 98% وزناً، احسب حجم حمض الكبريت المركز الذي يحتوي على 40 g من H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> النقي.

### الحل

الجواب : 22.185 ml

### ثانياً / الكسر المولي (الكسر الجزيئي) Mole Fraction

#### تعريف الكسر المولي :

الكسر المولي هو النسبة بين عدد مولات أحد مكونات المحلول ( $n$ ) الى مجموع مولات كل مكوناته ( $n_t$ ).

وبفرض أن لدينا ثلاث مواد ( $A, B, C$ ) وعدد مولات هذه المواد ( $n_A, n_B, n_C$ ) فإن الكسر المولي للمواد هو :

$$X_A = \frac{n_A}{n_t} \quad , \quad X_B = \frac{n_B}{n_t} \quad , \quad X_C = \frac{n_C}{n_t}$$

ومجموع هذه الكسور المولية يساوي دائماً الواحد الصحيح :

$$\begin{aligned} \sum X &= 1 \\ X_A + X_B + X_C \\ \frac{n_A}{n_t} + \frac{n_B}{n_t} + \frac{n_C}{n_t} &= \frac{n_t}{n_t} = 1 \end{aligned}$$

وقبل الخوض في بعض التطبيقات للكسر المولي، فإننا سنذكر فيما يلي بطرق حساب عدد المولات.

يمكن حساب عدد المولات بطرق عدة منها ما يتعلق بعدد الجزيئات أو التركيز بالمولية أو العيارية أو المولالية، إلا أن أبسط الطرق هي تحويل الجرامات الى مولات باتباع العلاقة التالية :

$$n = \frac{m}{Mw}$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

حيث Mw هو عبارة الوزن الجزيئي المولي (molecular weight) الذي يعرف بأنه مجموع الكتل الذرية المولفة للجزيء بوحدة g/mol كما سبق ذكره.

### مثال (٢٥)

احسب :

(أ) الوزن الجزيئي لنترات الخارصين  $Zn(NO_3)_2$  إذا علمت أن الكتل الذرية :  
(Zn = 65.4, N =14, O =16).

(ب) احسب عدد المولات لـ 127 g من نترات الخارصين  $Zn(NO_3)_2$ .

### الحل

(أ) حساب الوزن الجزيئي لنترات الخارصين  $Zn(NO_3)_2$  :

$$Mw_{Zn(NO_3)_2} = (65.4) + (2 \times 14) + (2 \times 3 \times 16) = 189.4 \text{ g/mol}$$

(ب) حساب عدد المولات :

$$n_{Zn(NO_3)_2} = \frac{m_{Zn(NO_3)_2}}{Mw_{Zn(NO_3)_2}}$$

$$n_{Zn(NO_3)_2} = \frac{127 \text{ g}}{189.4 \text{ g/mol}} = 0.67 \text{ mol}$$

### مثال (٢٦)

احسب الكسر المولي للماء ( $H_2O$ )، و لـ NaCl في محلول يحتوي على (0.735 mol) من كلوريد الصوديوم و (6 mol) من الماء.

### الحل

نحسب عدد المولات الكلي  $n_t$  :

$$n_t = n_{\text{NaCl}} + n_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$n_t = 0.735 + 6$$

$$n_t = 6.735 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_t} = \frac{6}{6.735} = 0.89$$

$$X_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{n_t} = \frac{0.735}{6.735} = 0.11$$

ويمكن حساب الكسر المولي لـ  $\text{NaCl}$  بطريقة أخرى، وهي :

$$\sum X = 1$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} + X_{\text{NaCl}} = 1$$

$$X_{\text{NaCl}} = 1 - X_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$X_{\text{NaCl}} = 1 - 0.89$$

$$X_{\text{NaCl}} = 0.11$$

### مثال (٢٧)

ما الكسر المولي لكلوريد الصوديوم في محلول يحتوي على 5 mol من كلوريد الصوديوم مذاب في كيلوجرام من الماء. (الكتل الذرية :  $\text{H} = 1, \text{O} = 16$ ).

### الحل

نوجد عدد مولات الماء :

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د/ عم بن عبد الله الهزاري

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \left( \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{Mw_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000 \text{ g}}{(2 \times 1 + 16)} = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 55.55 \text{ mol}$$

وبالتالي فإن عدد المولات الكلي :

$$n_t = n_{\text{NaCl}} + n_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$n_t = 5 + 55.55 = 60.55 \text{ mol}$$

ولحساب الكسر المولي لكلوريد الصوديوم :

$$X_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{n_t}$$

$$X_{\text{NaCl}} = \frac{5}{60.55} = 0.0826$$

**مثال (٢٨)**

احسب الكسر المولي لحمض الفوسفور  $\text{H}_3\text{PO}_4$  في محلول يحتوي على 12.25 g من حمض الفوسفور مذاب في 90 g من الماء.

(علماً بأن الكتل الذرية :  $\text{O} = 16, \text{H} = 1, \text{P} = 31$ )

**الحل**

نوجد أولاً عدد المولات لكل من المذيب والمذاب ثم العدد الكلي للمولات :

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د/ عم بن عبد الله الهزاري

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{Mw_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{90}{(2 \times 1 + 16)} = \frac{90}{18} = 5 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{Mw_{\text{H}_3\text{PO}_4}}$$

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{12.25}{(3 \times 1 + 31 + 4 \times 16)} = \frac{12.25}{98} = 0.125 \text{ mol}$$

$$n_t = n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_3\text{PO}_4}$$

$$n_t = 5 + 0.125 = 5.125 \text{ mol}$$

وبالتالي فإن الكسر المولي لحمض الفسفور :

$$X_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{n_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{n_t}$$

$$X_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{0.125}{5.125} = 0.0244$$

### مثال (٢٩)

إذا أذيب هيدروكسيد الصوديوم NaOH في الماء احسب الكسور المولية للمذاب والمذيب في محلول تركيزه 32% وزناً. (علماً بأن الكتل الذرية : H = 1, O = 16, Na = 23)

### الحل

بما أنه لم يعطي أي وزن للمحلول، فسنفرض أن وزن المحلول يساوي 100 g وبالتالي فإن وزن المذاب الذي نسبته 32% هو 32 g وبالتالي فإن وزن المذيب :

$$m_{\text{sol}} = m_1 + m_2$$

$$m_{\text{sol}} = m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{NaOH}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{sol}} - m_{\text{NaOH}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 100 - 32 = 68 \text{ g}$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د/ عم بن عبد الله الهزاري

ثم نحسب عدد المولات كما يلي :

أولاً / عدد مولات الماء :

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{Mw_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{68 \text{ g}}{(2 \times 1 + 16)}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{68 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 3.78 \text{ mol}$$

ثانياً / عدد مولات هيدروكسيد الصوديوم :

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{Mw_{\text{NaOH}}}$$

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{32 \text{ g}}{(23 + 16 + 1)}$$

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{32 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0.8 \text{ mol}$$

ويكون عدد المولات الكلي :

$$n_t = n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{NaOH}}$$

$$n_t = 3.78 + 0.8$$

$$n_t = 4.58 \text{ mol}$$



## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتالي فإن الكسر المولي للمذاب والمذيب :

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_t}$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{3.78}{4.58} = 0.825$$

$$X_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{n_t}$$

$$X_{\text{NaOH}} = \frac{0.8}{4.58} = 0.175$$

ومجموع الكسور المولية لا بد وأن يساوي واحد :

$$X_{\text{H}_2\text{O}} + X_{\text{NaOH}}$$

$$0.825 + 0.175 = 1.00$$

### مثال (٣٠)

إذا كان الكسر المولي لمالح الطعام في المحلول المائي هو (0.3).

احسب النسبة المئوية الوزنية % Wt

(علماً بأن الكتل الذرية : Na = 23, Cl = 35.5, O = 16, H = 1)

### الحل

لم نعط في هذه المسألة عدد المولات للمذيب والمذاب. لذلك سنفرض أن عدد المولات

الكلية للمحلول يساوي واحد، وعدد مولات ملح الطعام يساوي ( $n_{\text{NaCl}} = 0.3 \text{ mol}$ )

وحيث أن عدد مولات المذيب:

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عمربن عبدالله الهزاري

$$n_t = n_{H_2O} + n_{NaCl}$$

$$n_{H_2O} = n_t - n_{NaCl}$$

$$n_{H_2O} = 1 - 0.3$$

$$n_{H_2O} = 0.7 \text{ mol}$$

ويكون وزن NaCl بالجرامات كما يلي :

$$n_{NaCl} = \frac{m_{NaCl}}{Mw_{NaCl}}$$

$$m_{NaCl} = n_{NaCl} \times Mw_{NaCl}$$

$$m_{NaCl} = 0.3 \times (23 + 35.5)$$

$$m_{NaCl} = 0.3 \times 58.5 = 17.55 \text{ g}$$

ووزن الماء H<sub>2</sub>O بالجرامات هو :

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{Mw_{H_2O}}$$

$$m_{H_2O} = n_{H_2O} \times Mw_{H_2O}$$

$$m_{H_2O} = 0.7 \times (2 \times 1 + 16)$$

$$m_{H_2O} = 0.7 \times 18$$

$$m_{H_2O} = 12.6 \text{ g}$$

ويصبح وزن المحلول (m<sub>sol</sub>) :

$$m_{sol} = m_{H_2O} + m_{NaCl}$$

$$m_{sol} = 12.6 + 17.55$$

$$m_{sol} = 30.15 \text{ g}$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتالي فإنه يمكن حساب النسبة المئوية الوزنية للمذاب كما يلي :

$$\text{Wt \%} = \frac{m_2}{m_{\text{sol}}} \times 100$$

$$\text{Wt \%}_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{sol}}} \times 100$$

$$\text{Wt \%}_{\text{NaCl}} = \frac{17.55}{30.15} \times 100$$

$$\text{Wt \%}_{\text{NaCl}} = 58.21 \%$$

### مثال (٣١)

أذيب 19.6 g من حمض الفوسفور  $\text{H}_3\text{PO}_4$  في كمية من الماء بحيث يصبح وزن

المحلول 200 g احسب الكسر المولي للمذاب والمذيب (الأوزان الذرية :  $\text{H} = 1, \text{O} = 16, \text{P} = 31$ )

16, P = 31

### الحل

الجواب : (0.98, 0.02)

### مثال (٣٢)

إذا أذيب هيدروكسيد الصوديوم في الماء احسب الكسور المولية للمذاب والمذيب في

محلول تركيزه 32% وزناً (الأوزان الذرية :  $\text{H} = 1, \text{O} = 16, \text{Na} = 23$ ).

### الحل

الجواب : (0.825 , 0.175)

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د. عم بن عبد الله الهزاري

### مثال (٣٣)

إذا كان الكسر المولي لملح الطعام في المحلول المائي هو 0.3 ، احسب النسبة المئوية الوزنية ، علماً بأن الكتل الذرية : (H = 1, O = 16, Na = 23)

### الحل

الجواب : 58.2%

### ثالثاً / المولالية (التركيز الجزيئي الوزني)

Molality

(الجزيئية الوزنية).

### تعريفها :

هي عدد مولات المادة المذابة في كيلوجرام من المذيب.  
والصيغة الرياضية لها :

$$\text{المولالية} = \frac{\text{عدد مولات المذاب } (n_2)}{\text{وزن المذيب } (m_1) \text{ Kg}}$$

$$m = \frac{n_2}{m_{1(\text{Kg})}}$$

ووحدة المولالية هي مولال (molal) أو mol/Kg

حيث:

m : المولالية، ورمز لها بحرف مائل تمييزاً لها عن رمز الكتلة (m)

$n_2$  : عدد مولات المذاب

$m_1$  : كتلة المذيب بوحدة الكيلوجرام.

والعلاقة بين الجرام والكيلو جرام هي :

$$1 \text{ kg} = 1000 \text{ g}$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د. عم بن عبد الله الهزاري

ويمكن استخدام وحدة الجرام في قانون المولالية بحيث يصبح القانون :

$$\text{المولالية} = \frac{\text{عدد مولات المذاب (n}_2\text{)}}{\text{وزن المذيب g (m}_1\text{)}} \times 1000$$

$$m = \frac{n_2}{m_1(\text{g})} \times 1000$$

### مثال (٣٤)

احسب التركيز بالمولالية لمحلول تم تحضيره بإذابة (2 mol) من حمض الكلور في 800 g من الماء.

### الحل

$$\text{molality} = \frac{n_1}{m_2} \times 1000$$

$$\text{molality} = \frac{2}{800} \times 1000 = 2.5 \text{ molal}$$

### مثال (٣٥)

عند إذابة 20 g من كلوريد الصوديوم NaCl في كمية من الماء بحيث تصبح كتلة المحلول 90 g احسب مولالية المحلول. (الأوزان الذرية: Na = 23, Cl = 35.5).

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### الحل

$$Mw_{NaCl} = 23 + 35.5 = 58.5 \text{ g/mol}$$

$$n_{NaCl} = \frac{m}{Mw} = \frac{20}{58.5} = 0.34 \text{ mol}$$

$$m_2 = m_{sol.} - m_1$$

$$m_2 = 90 - 20 = 70 \text{ g}$$

$$\text{molality} = \frac{n_1}{m_2} \times 1000$$

$$\text{molality} = \frac{0.34}{70} \times 1000 = 4.86 \text{ molal}$$

### مثال (٣٦)

ما وزن كبريتات الأمونيوم  $(NH_4)_2SO_4$  التي يلزم إذابتها في 350 g من الماء لتكوين محلول تركيزه (0.3 molal)؟

الأوزان الذرية : (H = 1, N = 14, O = 16, S = 32)

### الحل

$$m_{(NH_4)_2SO_4} = 13.86 \text{ g} \quad \text{الجواب :}$$

### مثال (٣٧)

احسب تركيز كلوريد الصوديوم (NaCl) بوحدة المولالية، إذا أذيب منه 43 g في 108 g من الماء  $(H_2O)$ . (علماً بأن الكتل الذرية : Na = 23, Cl = 35.5).

### الحل

نوجد أولاً عدد مولات NaCl ثم نعوض بها في قانون المولالية كما يلي :

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{Mw_{\text{NaCl}}}$$

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{43}{(23 + 35.45)} = 0.74 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \text{molality (m)} = \frac{n_2 \times 1000}{m_1(\text{g})}$$

$$m = \frac{n_{\text{NaCl}} \times 1000}{m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{g})}$$

$$m = \frac{0.74 \times 1000}{108}$$

$$m = 6.8 \text{ molal} \quad (\text{or } 6.8 \text{ mol Kg}^{-1})$$

### مثال (٣٨)

ما تركيز محلول بالمولالية حضر بإذابة (0.1 mol) من مادة ما في لتر من الماء.  
(كثافة الماء = 1g/cm<sup>3</sup>)

### الحل

نوجد من معطيات الكثافة والحجم للماء كتلة الماء :

$$d_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = d_{\text{H}_2\text{O}} \times V_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = (1\text{g/cm}^3) \times (1000 \text{ cm}^3)$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ g}$$

$$\Rightarrow \text{molality} = \frac{n_2}{m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{g})} \times 1000$$

$$m = \frac{0.1 \times 1000}{1000} = 0.1 \text{ molal}$$

### مثال (٣٩)

حضر محلول بإذابة 15 g من كبريتات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  في 125 g من الماء ، احسب التركيز بالمولالية، (علماً بأن الكتل الذرية :  $\text{Na} = 23, \text{O} = 16, \text{S} = 32$ ).

### الحل

نوجد عدد مولات المذاب (كبريتات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) كما يلي :

$$n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{Mw_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{15}{(2 \times 23 + 32 + 4 \times 16)}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{15}{142}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0.106 \text{ mol}$$

وبالتالي لحساب المولالية :

$$m = \frac{n_2}{m_2(\text{g})} \times 1000$$

$$m = \frac{n_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} \times 1000$$

$$m = \frac{0.106}{125} \times 1000 = 0.84 \text{ molal}$$



### مثال (٤٠)

كم جراماً من الجلوكوز  $C_6H_{12}O_6$  يلزم إذابته في 150 g من الماء لتحضير محلول تركيزه 0.2 molal (الأوزان الذرية : C = 12, O = 16, H = 1).

### الحل

نحسب عدد مولات الجلوكوز :

$$m = \frac{n_2}{m_1} \times 1000$$

$$n_2 = \frac{m \cdot m_1}{1000}$$

$$n_{C_6H_{12}O_6} = \frac{m \cdot m_{H_2O}}{1000}$$

$$n_{C_6H_{12}O_6} = \frac{(0.2 \text{ molal}) \times 150 \text{ g}}{1000}$$

$$n_{C_6H_{12}O_6} = 0.03 \text{ mol}$$

ومن ثم نحسب وزن الجلوكوز :

$$n_{C_6H_{12}O_6} = \frac{m_{C_6H_{12}O_6}}{Mw_{C_6H_{12}O_6}}$$

$$m_{C_6H_{12}O_6} = n_{C_6H_{12}O_6} \times Mw_{C_6H_{12}O_6}$$

$$m_{C_6H_{12}O_6} = 0.03 \times (6 \times 12 + 12 + 6 \times 16)$$

$$m_{C_6H_{12}O_6} = 0.03 \times 180 = 5.4 \text{ g}$$

### مثال (٤١)

احسب الكسور المولية لمذاب ومذيب في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم NaOH تركيزه 0.2 molal (علماً بأن الكتل الذرية : H = 1, O = 16)

### الحل

لم نعط في المسألة أي وزن للمذيب والمذاب، والتركيز هنا بوحدة المولالية وهو يساوي (0.2 molal) وهو يعني 0.2 mol من المذاب في 1000 g من المذيب.  
وبالتالي فإن عدد مولات المذاب ( $n_{\text{NaOH}} = 0.2 \text{ mol}$ )

### بينما عدد مولات المذيب :

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{Mw_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000 \text{ g}}{(2 \times 1 + 16)}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000}{18} = 55.56 \text{ mol}$$

### وبالتالي فعدد المولات الكلي :

$$n_t = n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{NaOH}}$$

$$n_t = 0.2 + 55.56$$

$$n_t = 55.76 \text{ mol}$$

### وبالتالي فإن الكسور المولية للمذاب والمذيب :

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_t} = \frac{55.56}{55.76} = 0.9964$$

$$X_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{n_t} = \frac{0.2}{55.76} = 0.0036$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

### مثال (٤٢)

يحتوي محلول على  $57.5 \text{ cm}^3$  من الكحول الإيثيلي  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  و  $600 \text{ cm}^3$  بنزين  $\text{C}_6\text{H}_6$  ، فما مولالية المحلول علماً بأن كثافة الكحول  $0.8 \text{ g/cm}^3$  وللبنزين  $0.9 \text{ g/cm}^3$  (علماً بأن الكتل الذرية :  $\text{C} = 12, \text{H} = 1, \text{O} = 16$ ).

### الحل

نوجد كتلة كل مادة من كثافتها وحجمها كما يلي :

كتلة الكحول الإيثيلي :

$$d_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}$$

$$m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = d_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \times V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$$

$$m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0.8 \text{ g cm}^{-3} \times 57.5 \text{ cm}^3$$

$$m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 46 \text{ g}$$

كتلة البنزين :

$$d_{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_6}}{V_{\text{C}_6\text{H}_6}}$$

$$m_{\text{C}_6\text{H}_6} = d_{\text{C}_6\text{H}_6} \times V_{\text{C}_6\text{H}_6}$$

$$m_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0.9 \text{ g cm}^{-3} \times 600 \text{ cm}^3$$

$$m_{\text{C}_6\text{H}_6} = 540 \text{ g}$$

وبالتالي نجد عدد مولات المذاب (الكحول الميثيلي والذي حجمه أقل) :

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{Mw_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{46 \text{ g}}{(2 \times 12 + 5 + 16 + 1)}$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{46 \text{ g}}{46 \text{ g mol}^{-1}} = 1 \text{ mol}$$

وبالتالي فإن المولالية :

$$m = \frac{n_2}{m_1} \times 1000$$

$$m = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{m_{\text{C}_6\text{H}_6}} \times 1000$$

$$m = \frac{1}{540} \times 1000$$

$$m = 1.85 \text{ molal}$$

مثال (٤٣)

احسب المولالية لمحلول مكون من (938 g) من حمض الكبريت في 200 ml من المحلول ذي الكثافة (1.2 g/ml)، (الأوزان الذرية : H = 1, O = 16, S = 32)

**الحل**

الجواب : m = 0.43 molal

مثال (٤٤)

احسب الجزيئية الوزنية (المولالية) لمحلول هيدروكسيد الصوديوم المائي NaOH عندما تكون النسبة المئوية الوزنية لـ NaOH (14%). (الأوزان الذرية : H = 1, O = 16, Na = 23)

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### الحل

بفرض أن وزن المحلول ( $m_{\text{sol}} = 100 \text{ g}$ ) فإن :

$$\text{Molality} = 4.07 \text{ molal}$$

### مثال (٤٥)

محلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH المائي تركيزه (40 % وزناً)

احسب ما يلي :

أ) التركيز بالمولالية

ب) الكسر المولي للمذاب

ج) الكسر المولي للمذيب

(علماً بأن الكتل الذرية :  $H = 1, O = 16, K = 39$ )

### الحل

الجواب :

$$\text{أ) المولالية} = 11.9 \text{ molal} \quad \text{ب) } X_{\text{KOH}} = 0.177 \quad \text{ج) } X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.823$$

### ملحوظة :

في السؤال السابق لم يذكر كتلة المذاب والمذيب لذلك فرضنا أن كتلة المحلول تساوي

100 g ، وبما أن النسبة المئوية الوزنية للمذاب 40% فبالتالي كتلته تساوي 40 g لأن

كتلة المحلول تساوي 100 g

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### مثال (٤٦)

لديك محلول مائي للسكروز  $C_{12}H_{22}O_{11}$  فإذا علمت أن الكسر المولي للسكروز 0.25 احسب :

(أ) التركيز بالمولالية  
(ب) النسبة المئوية الوزنية  
(علماً بأن الكتل الذرية :  $C = 12, H = 1, O = 16$ ).

### الحل

(أ) الجواب : 18.52 molal (ب) الجواب : Wt% = 86.36 %

### مثال (٤٧)

محلول مائي لحمض الخل  $CH_3COOH$  تركيزه 10.2 molal احسب :  
(١) الكسر المولي للمذاب والمذيب (٢) النسبة المئوية الوزنية للحمض.

### الحل

بفرض أن وزن المذيب 1000 g

(أ)  $X_{CH_3COOH} = 0.155, X_{H_2O} = 0.845$  (ب) Wt % = 37.97

### مثال (٤٨)

محلول مائي لنترات الصوديوم  $NaNO_3$ ، الكسر المولي لنترات الصوديوم فيه 0.45، احسب التركيز بالمولالية. (افرض أن عدد مولات المحلول = 1 mol)

### الحل

المولالية = 45.45 molal

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### رابعاً / المولارية (التركيز الجزيئي الحجمي)

Molarity

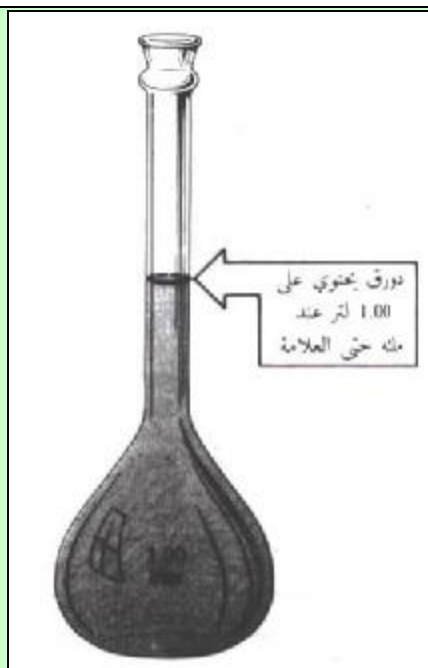
(الجزيئية الحجمية)

تعريف المولارية : المولارية هي عدد المولات المذابة في لتر من المحلول.  
صياغتها الرياضية :

$$\text{المولارية} = \frac{\text{عدد مولات المذاب (n}_2\text{)}}{\text{حجم المحلول باللتر (V}_{\text{sol}}\text{(L))}}$$

$$\text{Molarity ( M)} = \frac{n_2}{V_{\text{sol}}\text{(L)}}$$

حيث  $V_{\text{sol}}$  : هي حجم المحلول باللتر.



دورق محدود السعة

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

ويمكن صياغة القانون السابق بالتعبير عن حجم المحلول بالملتر أو السنتمتر المكعب  $cm^3$  كما يلي :

$$\text{Molarity ( M)} = \frac{n_2}{V_{\text{sol (ml, cm}^3)}} \times 1000$$

وتكون وحدة المولارية هي مولار (molar) وتختصر بالرمز (M) أو mol/L (وبدون العلامة (/) تكتب الوحدة mol/L كالتالي : (mol L<sup>-1</sup>))

ونظراً لأن  $1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$  فإن وحدة المولارية يمكن أن تكون :  $1 \text{ mol L}^{-1} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$

ويمكن من القانون  $(M) = \frac{n_2}{V_{\text{sol (L)}}$  اشتقاق عدة قوانين كما يلي :

$$M = \frac{n_2}{V_{\text{sol (L)}}$$

$$n_2 = M \cdot V_{\text{sol(L)}}$$

$$\frac{m_2}{Mw_2} = M \cdot V_{\text{sol}}$$

$$m_2 = \underbrace{M \cdot V_{\text{sol}}}_{\text{number of moles}} \cdot Mw_2$$

وتعتبر العلاقة الأخيرة :  $m = M \cdot V_{\text{sol(L)}} \cdot Mw$  من العلاقات الهامة في تحضير محاليل ذات تراكيز معينة من المواد الصلبة.



## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د. عم بن عبد الله الهزاري

### العلاقة بين المولارية والنسبة المئوية الوزنية والكثافة لحلول

$$M = \frac{\left( \frac{Wt \%}{100} \right) \times d \times 1000}{M_w}$$

حيث :

Wt % : النسبة المئوية الوزنية

d : كثافة المحلول بوحدة (g/ml)

M : المولارية بوحدة mol /L

M<sub>w</sub> : الوزن الجزيئي بوحدة (g/mol).

#### مثال (٤٩)

ما مولارية محلول يحتوي على 3 mol من سكر الجلوكوز (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) مذاب في كمية من الماء بحيث يصبح حجم المحلول 750 ml؟

#### الحل

$$M = \frac{n}{V} \times 1000$$

$$M = \frac{3}{750} \times 1000 = 4 \text{ mol/L}$$

#### مثال (٥٠)

محلول مائي حجمه 200 cm<sup>3</sup> يحتوي على 2 g من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) احسب المولارية لهذا المحلول. الأوزان الذرية : (H = 1, O = 16, Na = 23).

## الحل

$$Mw_{NaOH} = 40 + 16 + 1 = 40 \text{ g/mol}$$

$$n_{NaOH} = \frac{m}{Mw} = \frac{2}{40} = 0.05 \text{ mol}$$

$$M = \frac{n}{V} \times 1000 = \frac{0.05}{200} \times 1000 = 0.25 \text{ mol L}^{-1}$$

## مثال (٥١)

احسب التركيز بالمولارية (mol/L) لمحلول يحتوي على 20 g من سكر القصب  $C_{12}H_{22}O_{11}$  مذاب في (125 g) من الماء علماً بأن كثافة المحلول 1.02 g/ml (الأوزان الذرية : (H = 1, C = 12, O = 16)

## الحل

$$Mw_{C_{12}H_{22}O_{11}} = (12 \times 12) + (22 \times 1) + (11 \times 16) = 342 \text{ g/mol}$$

$$n_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{m}{Mw} = \frac{20}{342} = 0.0585 \text{ mol}$$

$$m_{sol} = m_1 + m_2 \quad \therefore m_{sol} = 20 + 125 = 145 \text{ g}$$

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{d} = \frac{145}{1.02} = 142.157 \text{ ml}$$

$$M = \frac{n}{V} \times 1000 = \frac{0.0585}{142.157} \times 1000 = 0.412 \text{ molar}$$

## مثال (٥٢)

احسب مولارية محلول كلوريد الصوديوم في الماء إذا أذيب منه (0.735 mol) في كمية من الماء بحيث يصبح حجم المحلول (650 ml).

### الحل

بتطبيق العلاقة :

$$M = \frac{n_2}{V_{\text{sol}} (\text{ml})} \times 1000$$

$$M = \frac{0.735}{650} \times 1000$$

$$M = 1.13 \text{ mol/L}$$

$$M = 1.13 \text{ molar (M)}$$

### مثال (٥٣)

احسب مولارية محلول مكون من 2 mol من كلوريد الكالسيوم ( $\text{CaCl}_2$ ) مذاب في كمية من الماء بحيث أصبح حجم المحلول 2 L

### الحل

الحجم في المسألة باللتر لذلك نطبق العلاقة :

$$M = \frac{n_2}{V_{\text{sol}}}$$

$$M = \frac{n_{\text{CaCl}_2}}{V_{\text{sol}}} = \frac{2 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 1 \text{ mol / L}$$

### مثال (٥٤)

احسب مولارية محلول مكون من 2 mol من كلوريد الكالسيوم  $\text{CaCl}_2$  مذاب في كمية من الماء بحيث أصبح حجم المحلول 500 ml

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عمربن عبد الله الهزاري

### الحل

الحجم المعطى بوحدة (ml) لذلك نطبق في العلاقة التالية :

$$M = \frac{n_2}{V_{\text{sol}}(\text{ml})} \times 1000$$

$$M = \frac{n_{\text{CaCl}_2}}{V_{\text{sol}}(\text{ml})} \times 1000$$

$$M = \frac{2 \text{ mol}}{500 \text{ ml}} \times 1000$$

$$M = 4 \text{ mol/ L ( or 4 molar)}$$

### مثال (٥٥)

إذا أذيب 12 g من هيدروكسيد الصوديوم NaOH في كمية كافية من الماء لتعطي محلولاً حجمه 510 ml ، احسب مولارية المحلول.

### الحل

$$M = \frac{n_2}{V \text{ ml}} \times 1000$$

$$M = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{ml}}} \times 1000$$

$$M = \left( \frac{12 \text{ g}}{40 \text{ g mol}^{-1}} \right) \times 1000 \left( \frac{\text{ml}}{\text{L}} \right)$$

$$M = 0.588 \text{ mol/L}$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

### مثال (٥٦)

محلول حجمه 300 ml فإذا كان المحلول يحتوي من سكر الجلوكوز على :  
 $(3.01 \times 10^{23}$  molecules) فاحسب مولارية المحلول.  
 علماً بأن عدد أفوجادرو  $(N_A = 6.022 \times 10^{23})$

### الحل

نوجد أولاً عدد المولات :

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{3.01 \times 10^{23}}{6.022 \times 10^{23}} = 0.500 \text{ mol}$$

ومن ثم فإن المولارية :

$$M = \frac{n}{V} \times 1000$$

$$M = \frac{0.500 \text{ mol}}{300 \text{ ml}} \times 1000$$

$$M = 1.67 \text{ mol/L} \quad (\text{or } 1.67 \text{ molar}), \quad (\text{or } 1.67 \text{ M})$$

### مثال (٥٧)

كم جراماً من كبريتات البوتاسيوم ( $K_2SO_4$ ) تلزم لتحضير 500 ml من محلول تركيزه  
 (0.3 M)، علماً بأن الكتل الذرية : (O = 16, S = 32, K = 39).

## الحل

$$M = \frac{n_2}{V_{ml}} \times 1000$$

$$M = \frac{n_{K_2SO_4}}{V_{ml}} \times 1000$$

$$M = \frac{\left( \frac{m_{K_2SO_4}}{Mw_{K_2SO_4}} \right) \times 1000}{V_{ml}}$$

$$M = \frac{m_{K_2SO_4} \times 1000}{Mw_{K_2SO_4} V_{ml}}$$

$$m_{K_2SO_4} = \frac{M \times Mw_{K_2SO_4} \times V_{ml}}{1000}$$

$$m_{K_2SO_4} = \frac{0.3 \times (2 \times 39 + 32 + 4 \times 16) \times 500}{1000}$$

$$m_{K_2SO_4} = \frac{0.3 \times 174 \times 500}{1000}$$

$$m_{K_2SO_4} = 26.1 \text{ g}$$

## مثال (٥٨)

عند إذابة 9 mol من كلوريد الصوديوم (NaCl) في 80 mol من الماء. احسب مولارية المحلول، علماً بأن كثافة المحلول هي 1.3 g/ml (علماً بأن الكتل الذرية : Na = 23, Cl = 35.5)

## الحل

نوجد من المولات وزن كلوريد الصوديوم ووزن الماء كما يلي :

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{Mw_{\text{NaCl}}}$$

$$m_{\text{NaCl}} = n_{\text{NaCl}} \times Mw_{\text{NaCl}}$$

$$m_{\text{NaCl}} = 9 \times (23 + 35.5) = 9 \times 58.5 = 526.5 \text{ g}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{Mw_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \times Mw_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 80 \times (2 \times 1 + 16) = 80 \times 18 = 1440 \text{ g}$$

ويكون وزن المحلول :

$$m_{\text{sol}} = m_{\text{NaCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$m_{\text{sol}} = 526.5 + 1440$$

$$m_{\text{sol}} = 1966.5 \text{ g}$$

وبالتالي فإنه يمكن حساب حجم المحلول من كثافته كما يلي :

$$d_{\text{sol}} = \frac{m_{\text{sol}}}{V_{\text{sol}}}$$

$$V_{\text{sol}} = \frac{m_{\text{sol}}}{d_{\text{sol}}}$$

$$V_{\text{sol}} = \frac{1966.5 \text{ g}}{1.3 \text{ g ml}^{-1}} = 1512.69 \text{ ml}$$

ومنه فإن مولارية المحلول :

$$M = \frac{n_2}{V_{\text{sol}} \text{ ml}} \times 1000$$

$$M = \frac{n_{\text{NaCl}}}{V_{\text{sol}} \text{ ml}} \times 1000$$

$$M = \frac{9}{1512.69} \times 1000 = 5.95 \text{ mol L}^{-1}$$

### مثال (٥٩)

احسب الحجم بالملتر لمحلول تركيزه (0.12 M) ويحتوي على (0.00756 mol) من (HClO<sub>4</sub>)

### الحل

$$M = \frac{n}{V_{\text{sol}}(\text{ml})} \times 1000$$

$$V = \frac{n}{M} \times 1000$$

$$V_{\text{sol}} = \frac{0.00756}{0.12} \times 1000 = 63 \text{ ml}$$

### مثال (٦٠)

محلول من كبريتات النحاس II (CuSO<sub>4</sub>) في الماء تركيزه (0.22 M) احسب الآتي :

(أ) عدد مولات كبريتات النحاس II في حجم من المحلول قدره (125 cm<sup>3</sup>)

(ب) كتلة كبريتات النحاس II الموجودة في لتر واحد من المحلول.

(ج) حجم المحلول الذي يحتوي على مول واحد من كبريتات النحاس II

علماً بأن الكتل الذرية (O = 16, S = 32.1, Cu = 63.5)

### الحل

(أ) حساب عدد مولات CuSO<sub>4</sub> في حجم المحلول (125 cm<sup>3</sup>) :



## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

$$M = \frac{n_2}{V_{\text{sol}} (\text{cm}^3)} \times 1000$$

$$M = \frac{n_{\text{CuSO}_4}}{V_{\text{sol}} (\text{cm}^3)} \times 1000$$

$$n_{\text{CuSO}_4} = \frac{M \cdot V_{\text{sol}} (\text{cm}^3)}{1000}$$

$$n_{\text{CuSO}_4} = \frac{0.22 \times 125}{1000} = 0.0275 \text{ mol}$$

(ب) كتلة كبريتات النحاس الموجودة في لتر واحد من المحلول :

$$M = \frac{n_2}{V_{\text{sol}} (\text{L})}$$

$$M = \frac{n_{\text{CuSO}_4}}{V_{\text{sol}} (\text{L})}$$

$$n_{\text{CuSO}_4} = M \cdot V_{\text{sol}} (\text{L})$$

$$\left( \frac{m_{\text{CuSO}_4}}{Mw_{\text{CuSO}_4}} \right) = M \cdot V_{\text{sol}} (\text{L})$$

$$m_{\text{CuSO}_4} = M \times Mw_{\text{CuSO}_4} \times V_{\text{sol}} (\text{L})$$

$$m_{\text{CuSO}_4} = 0.22 \times (63.5 + 32.1 + 4 \times 16) \times 1 = 35.112 \text{ g}$$

(ج) حجم المحلول المحتوي على مول واحد من كبريتات النحاس  $\text{CuSO}_4$  :

$$M = \frac{n_{\text{CuSO}_4}}{V_{\text{sol}} (\text{cm}^3)} \times 1000$$

$$V_{\text{sol}} (\text{cm}^3) = \frac{n_{\text{CuSO}_4}}{M} \times 1000$$

$$V_{\text{sol}} (\text{cm}^3) = \frac{1 \text{ mol}}{0.22 \text{ M}} \times 1000 = 4545.45 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{sol}} (\text{cm}^3) = 4.55 \text{ L}$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د/ عم بن عبد الله الهزاري

### مثال (٦١)

كم تكون كتلة برمنجنات البوتاسيوم  $KMnO_4$  اللازمة لتحضير 300 ml من محلول برمنجنات البوتاسيوم  $KMnO_4$  الذي مولاريتته 0.35 molar

### الحل

$$M = \frac{n}{V} \times 1000$$

$$0.35 = \frac{n}{300} \times 1000$$

$$n = \frac{0.35 \times 300}{1000} = 0.105 \text{ mol}$$

$$Mw_{KMnO_4} = 39 + 55 + (4 \times 16) = 158 \text{ g/mol}$$

$$n = \frac{m}{Mw}$$

$$0.105 = \frac{m}{158} \Rightarrow m = 0.105 \times 158 = 16.59 \text{ g}$$

### مثال (٦٢)

احسب مولارية محلول حمض الكبريتيك الذي كثافته 1.2 g/ml ويحتوي على 30 % بالوزن من حمض الكبريتيك  $H_2SO_4$ ، علماً بأن الأوزان الذرية :

$$(H = 1, O = 16, S = 32)$$

### الحل

بتطبيق العلاقة التي تربط بين المولارية والنسبة المئوية الوزنية والكثافة :

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

$$M = \frac{\left(\frac{\%}{100}\right) \times d \times 1000}{Mw_{H_2SO_4}}$$

$$M = \frac{\left(\frac{30}{100}\right) \times 1.2 \text{ g ml}^{-1} \times 1000}{(2 \times 1) + 32 + (4 \times 16)}$$

$$M = \frac{0.3 \times 1.2 \times 1000}{98} = 3.67 \text{ molar}$$

### مثال (٦٣)

احسب النسبة المئوية الوزنية لمحلول كبريتات البوتاسيوم  $K_2SO_4$  الذي تركيزه  $0.2 \text{ M}$  وكثافته  $(1.1 \text{ g/cm}^3)$ . الوزن الذري : (H = 1, O = 16, S = 32, K = 39)

### الحل

$$M = \frac{\left(\frac{Wt\%}{100}\right) \times d \times 1000}{Mw_{K_2SO_4}}$$

$$0.2 = \frac{\left(\frac{Wt\%}{100}\right) \times 1.1 \text{ g ml}^{-1} \times 1000}{(2 \times 39) + 32 + (4 \times 16)}$$

$$\left(\frac{Wt\%}{100}\right) = \frac{0.2 \times 174}{1.1 \times 1000}$$

$$Wt\% = \frac{0.2 \times 174 \times 100}{1.1 \times 1000}$$

$$Wt\% = 3.16 \%$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

### مثال (٦٤)

محلول مائي للأمونيا (30%) وزناً كثافته  $0.982 \text{ g/cm}^3$  فاحسب :  
 أ) الكسر المولي للأمونيا  $\text{NH}_3$  (ب) مولارية المحلول.  
 علماً بأن الكتل الذرية : (O = 16, H = 1, N = 14)

### الحل

أ) الجواب : 0.312 (ب) الجواب :  $M = 17.33 \text{ mol/L}$

### مثال (٦٥)

أذيب 168 g من كبريتات الخارصين  $\text{ZnSO}_4$  في 395 g من الماء  $\text{H}_2\text{O}$  لينتج محلولاً حجمه 0.41 L من المحلول.

فإذا علمت أن الكتل الذرية (Zn = 65.4, S = 32.1, O = 16)

احسب ما يلي :

أ) المولالية

ب) النسبة المئوية الوزنية

ج) المولارية

د) الكسر المولي للمذيب والمذاب

### الحل

أ) الجواب : 2.63 molal

ب) الجواب :  $\text{Wt}\% = 29.84 \%$

ج) الجواب :  $M = 2.537 \text{ molar}$

د) الكسر المولي للمذاب :  $X_{\text{ZnSO}_4} = 0.045$

الكسر المولي للمذيب :  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.955$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

### مثال (٦٦)

محلول مكون من (20 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) في (80 g H<sub>2</sub>O) فإذا كانت كثافة المحلول :  
1.143 g/ml فاحسب ما يلي :

(أ) المولالية

(ب) النسبة المئوية الوزنية

(ج) المولارية

(د) الكسر المولي للمذيب والمذاب

علمًا بأن الكتل الذرية: (H = 1, O = 16, S = 32.1).

### الحل

(أ) الجواب :  $m = 2.55 \text{ molal}$

(ب) الجواب :  $\text{Wt \%} = 20 \%$

(ج) الجواب :  $M = 2.33 \text{ molar}$

(د) الجواب :  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.956$  ،  $X_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.044$

### العلاقة بين المولارية والنسبة المئوية الوزنية والكثافة :

$$\frac{\text{المولارية} \times \text{الكثافة} \times \text{النسبة المئوية الوزنية} \times 1000}{\text{الوزن الجزيئي للمذاب} \times 100} =$$

$$M = \frac{\text{Wt \%} \times d \times 1000}{M_w \times 100}$$

حيث وحدة الكثافة (d) في هذا القانون (g/cm<sup>3</sup>) أو (g/ml)

### خامساً / العيارية (التركيزي العياري) Normality

#### تعريف العيارية :

هي عدد الأوزان المكافئة الجرامية (Eq) من المادة المذابة الموجودة في لتر من المحلول ( $V_{sol}$ ).

ويصاغ هذا القانون رياضياً كما يلي :

$$\begin{aligned} \text{N (العيارية)} &= \frac{\text{عدد المكافئات الجرامية للمذاب } Eq_2}{\text{حجم المحلول باللتر } (L) V_{sol}} \\ N &= \frac{Eq_2}{V_{sol} (L)} \\ \text{or } N &= \frac{Eq_2}{V_{sol} (\text{cm}^3, \text{ml})} \times 1000 \end{aligned}$$

حيث ( $Eq_2$ ) عدد المكافئات الجرامية للمادة المذابة.

ولكن كيف نحسب عدد المكافئات الجرامية ( $Eq$ ) ؟

يمكن حساب عدد المكافئات الجرامية ( $Eq$ ) بقسمة وزن المادة بالجرام على الوزن المكافئ ( $Ew$ ) بالعلاقة التالية :

$$Eq = \frac{m_2}{Ew}$$

حيث  $Ew$  : الوزن المكافئ للمادة المذابة، والذي يمكن حسابه من العلاقة التالية :

$$Ew = \frac{Mw}{n_{(H^+, OH^-, \bar{e})}}$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د/ عمر بن عبد الله الهزاري

حيث  $n$  : تعبر عن عدد المولات من وحدات أيونات الهيدروجين ( $H^+$ ) أو الهيدروكسيد ( $OH^-$ ) أو عدد الإلكترونات المشاركة في تفاعلات الأكسدة والإختزال.

### الوزن المكافئ للحمض :

هو كمية الحمض التي تعطي عند تفككها مولاً واحداً من أيونات الهيدروجين ( $H^+$ ).

### الوزن المكافئ للقاعدة :

هو كمية القاعدة التي تعطي عند تفككها كمولاً واحداً من أيونات الهيدروكسيد ( $OH^-$ ).

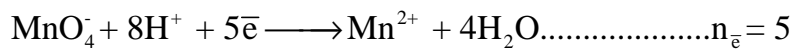
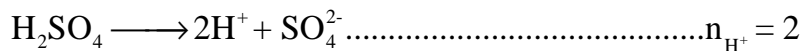
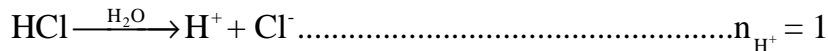
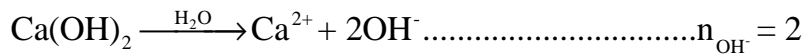
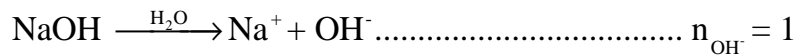
### الوزن المكافئ للملح :

هو كمية الملح التي تفقد عند الأكسدة وتكتسب عند الإختزال مولاً واحداً من الإلكترونات.

### مثال توضيحي :

- مول واحد من حمض الكبريتيك ( $H_2SO_4$ ) يحوي على مولين (2 moles) من أيونات الهيدروجين ( $H^+$ ).
- مول واحد من قاعدة هيدروكسيد الصوديوم ( $NaOH$ ) يحوي مولاً واحداً من أيونات الهيدروكسيد ( $OH^-$ ).
- مول واحد من هيدروكسيد الكالسيوم  $Ca(OH)_2$  يحوي مولين من أيونات الهيدروكسيد.

### والأمثلة التالية توضح ذلك :

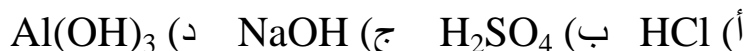


## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

### مثال (٦٧)

احسب الوزن المكافئ للمواد التالية :



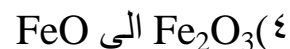
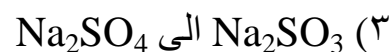
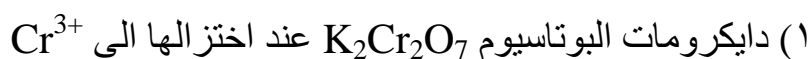
علماً بأن الأوزان الذرية : (H = 1, O = 16, Na = 23, Al = 27, S = 32, Cl = 35.5)

### الحل

الوزن المكافئ $E_w = \frac{M_w}{n_{(H^+, OH^-)}}$	عدد مولات (H <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> ) النتيجة عن التفكك	تفكك المادة	الوزن الجزيئي	المادة
36.5 g	1	HCl → H <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup>	36.5	HCl
49 g	2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → 2H <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	98	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
40 g	1	NaOH → Na <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	40	NaOH
26 g	3	Al(OH) <sub>3</sub> → Al <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup>	78	Al(OH) <sub>3</sub>

### مثال (٦٨)

احسب الوزن المكافئ لكل مما يلي :



الأوزان الذرية :

(O = 16, K = 39, Cr = 52, Mn = 55, Na = 23, S = 32, Fe = 56).



## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

### الحل

الوزن المكافئ $E_w = \frac{M_w}{n_e}$	عدد مولات الإلكترونات المستهلكة أو الناتجة	تفاعل الأكسدة أو الإختزال	الوزن الجزيئي	المادة
49 g	6 e	$\begin{array}{c} 2(+1) \quad 12 \quad 7(-2) \quad \quad \quad 2(+3) \\ K_2 Cr_2 O_7 \longrightarrow 2Cr^{3+} \\ 2Cr^{+6} + 6e \longrightarrow 2Cr^{3+} \end{array}$	294 g/mol	$K_2Cr_2O_7$

الوزن المكافئ $E_w = \frac{M_w}{n_e}$	عدد مولات الإلكترونات المستهلكة أو الناتجة	تفاعل الأكسدة أو الإختزال	الوزن الجزيئي	المادة
52.67 g	3e	$\begin{array}{c} +1 \quad +7 \quad 4(-2) \quad \quad \quad +4 \quad 2(-2) \\ K Mn O_4 \longrightarrow Mn O_2 \\ Mn^{+7} + 3e \longrightarrow Mn^{+4} \end{array}$	158 g/mol	$KMnO_4$
63 g	2e	$\begin{array}{c} 2(+1) \quad +4 \quad 3(-2) \quad \quad \quad 2(+1) \quad +6 \quad 4(-2) \\ Na_2 S O_3 \longrightarrow Na_2 S O_4 \\ +4 \quad \quad \quad +6 \\ S \longrightarrow S + 2e \end{array}$	126 g/mol	$Na_2SO_3$
80 g	2e	$\begin{array}{c} +6 \quad 3(-2) \quad \quad \quad +2 \quad -2 \\ Fe_2 O_3 \longrightarrow 2Fe O \\ 2Fe^{3+} + 2e \longrightarrow 2Fe^{2+} \end{array}$	160 g/mol	$Fe_2O_3$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عمربن عبدالله الهزاري

### العلاقة بين المولية (M) والعيارية (N)

$$N = M \times n_{(H^+, OH^-, e)}$$

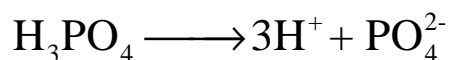
### العلاقة بين عدد المكافئات الجرامية (Eq) وعدد المولات (n)

$$Eq = n_{(mol)} \times n_{(H^+, OH^-, e)}$$

#### مثال (٦٩)

أوجد عدد الأوزان المكافئة ( $3 \text{ mol H}_3\text{PO}_4$ )

#### الحل



$$Eq = n_{\text{H}_3\text{PO}_4} \times n_{\text{H}^+}$$

$$Eq = 3 \times 3 = 9 \text{ eq}$$

#### مثال (٧٠)

احسب عيارية محلول NaOH الذي يحتوي على 16 g من NaOH في 400 ml من المحلول، علماً بأن الكتل الذرية : (Na = 23, O = 16, H = 1).

**الحل**

$$N = \frac{Eq_2}{V_{sol} (ml)} \times 1000$$

$$N = \frac{Eq_{NaOH}}{V_{sol} (ml)} \times 1000$$

$$N = \frac{\left( \frac{m_{NaOH}}{Ew_{NaOH}} \right)}{V_{sol} (ml)} \times 1000$$

$$N = \frac{\left( \frac{m_{NaOH}}{\left( \frac{Mw_{NaOH}}{n_{OH^-}} \right)} \right)}{V_{sol}(ml)} \times 1000$$

$$N = \frac{\left( \frac{16}{\left( \frac{23+16+1}{1} \right)} \right)}{400} \times 1000$$

$$N = \frac{0.4}{400} \times 1000 = 1 \text{ N (1 normal, 1 Eq/L)}$$

**مثال (٧١)**

احسب عدد الأوزان المكافئة (Eq) لمذاب موجود في نصف لتر من محلول تركيزه (0.25 N)

**الحل**

$$N = \frac{Eq_2}{V_{sol} (L)}$$

$$Eq_2 = N \times V_{sol} (L)$$

$$Eq_2 = 0.25 \times 0.5$$

$$Eq_2 = 0.125 \text{ eq}$$

### مثال (٧٢)

أجر التحويلات التالية :

أ) 6.2 mol من  $\text{Ca(OH)}_2$  الى أوزان مكافئة (Eq)

ب) 0.4 eq من  $\text{H}_2\text{SO}_4$  الى مولات

ج) 7 g من KOH الى أوزان مكافئة

د) 10 eq من  $\text{Mg(OH)}_2$  الى جرامات.

علماً بأن الكتل الذرية :

$$(K = 39, Mg = 24.3, O = 16, H = 1, Ca = 40.1, K = 39)$$

### الحل

أ) تحويل 6.2 mol من  $\text{Ca(OH)}_2$  الى أوزان مكافئة :

$$\text{Eq}_{\text{Ca(OH)}_2} = n_{\text{Ca(OH)}_2} \times n_{\text{OH}^-}$$

$$\text{Eq}_{\text{Ca(OH)}_2} = 6.2 \times 2$$

$$\text{Eq}_{\text{Ca(OH)}_2} = 12.4 \text{ eq}$$

ب) تحويل 0.4 eq من  $\text{H}_2\text{SO}_4$  الى أوزان مكافئة :

$$\text{Eq}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times n_{\text{H}^+}$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\text{Eq}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{n_{\text{H}^+}}$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0.4}{2} = 0.2 \text{ mol}$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

(ج) تحويل 7 g من KOH الى أوزان مكافئة :

$$Eq_{(KOH)} = \frac{m_{KOH}}{Ew_{KOH}}$$

$$Eq_{(KOH)} = \frac{m_{KOH}}{\frac{Mw_{KOH}}{n_{OH^-}}}$$

$$Eq_{(KOH)} = \frac{7}{\frac{(39 + 16 + 1)}{1}}$$

$$Eq_{(KOH)} = 0.125 \text{ eq}$$

(د) 10 eq من Mg(OH)<sub>2</sub> الى جرامات :

$$Eq_{Mg(OH)_2} = \frac{m_{Mg(OH)_2}}{Ew_{Mg(OH)_2}}$$

$$m_{Mg(OH)_2} = Eq_{Mg(OH)_2} \times Ew_{Mg(OH)_2}$$

$$m_{Mg(OH)_2} = Eq_{Mg(OH)_2} \times \left( \frac{Mw_{Mg(OH)_2}}{n_{OH^-}} \right)$$

$$m_{Mg(OH)_2} = 10 \times \left( \frac{24.3 + 2(16 + 1)}{2} \right)$$

$$m_{Mg(OH)_2} = 291.5 \text{ g}$$

### مثال (٧٣)

احسب عيارية (N) محلول كلوريد الصوديوم في الماء إذ أذيب منه (0.735 eq) في كمية من الماء بحيث يصبح حجم المحلول (650 ml).

### الحل

$$N = \frac{Eq}{V_{ml}} \times 1000$$

$$N = \frac{0.735}{650} \times 1000$$

$$N = 1.13 \text{ normal (or } 1.13N, 1.13 \text{ eq L}^{-1}\text{)}$$

### مثال (٧٤)

احسب التركيز بالعيارية لحمض  $H_3PO_4$  تركيزه 0.3 M؟

### الحل

$$N = M \times n_{(H^+, OH^-, e^-)}$$

$$N = 0.3 \times 3 = 0.9 N$$

### مثال (٧٥)

احسب عيارية محلول HCl في الماء إذا أذيب (0.5 eq HCl) في كمية من الماء بحيث يصبح حجم المحلول (500 ml)؟

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

**الحل**

$$N = \frac{Eq}{V} \times 1000$$

$$N = \frac{0.5}{500} \times 1000 = 1 \text{ N}$$

**مثال (٧٦)**

احسب عيارية المحلول الناتج عن إذابة 19.5 g من H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> في الماء ليتكون محلول حجمه 800 ml (علماً بأن الأوزان الذرية (H = 1, O = 16, S = 32)).

**الحل**

$$Mw_{H_2SO_4} = (2 \times 1) + 32 + (4 \times 16) = 98 \text{ g/mol}$$

$$n = \frac{m}{Mw} = \frac{19.6}{98} = 0.2 \text{ mol}$$

$$Eq = n_{H_2SO_4} \times n_{H^+} = 0.2 \times 2 = 0.4 \text{ eq}$$

$$N = \frac{Eq}{V} \times 1000 = \frac{0.4}{800} \times 1000 = 0.5 \text{ N}$$

**مثال (٧٧)**

كم جراماً من هيدروكسيد الصوديوم الذي يوجد في 500 ml من محلول NaOH عياريته 0.0412 N، علماً بأن الأوزان الذرية : (H = 1, O = 16, Na = 23).

### الحل

$$N = M n_{\text{OH}^-}$$

$$M = \frac{N}{n_{\text{OH}^-}} = \frac{0.0412}{1} = 0.0412 \text{ M}$$

$$\therefore M = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V} \times 1000$$

$$\Rightarrow n_{\text{NaOH}} = \frac{M \cdot V}{1000} = \frac{0.0412 \times 500}{1000} = 0.0206 \text{ mol}$$

$$\therefore n = \frac{m}{M_w}$$

$$\Rightarrow m = n M_w = 0.0206 \times 40 = 0.824 \text{ g}$$

### مثال (٧٨)

احسب حجم محلول هيدروكسيد الكالسيوم  $\text{Ca(OH)}_2$  الذي تركيزه (0.23 N) ويحتوي على 20 g من هيدروكسيد الصوديوم. علماً بأن الأوزان الذرية : (H = 1, O = 16, Ca = 40).

### الحل

الجواب :  $V = 2347.83 \text{ ml}$



## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

### التخفيف Diluting

وفيه تتم إضافة المزيد من المذيب الى محلول ذي تركيز معين وبالتالي فإن تركيز المحلول يقل بسبب زيادة الحجم. إلا أن كمية المذاب تظل كما هي قبل وبعد التخفيف، وبالتالي فعدد المولات قبل التخفيف يساوي عدد المولات بعد التخفيف. ونعلم أن عدد المولات يحسب من حاصل ضرب التركيز بالمولارية (M) في حجم المحلول باللتر أو بالملتر.

القانون :

$$\underbrace{M_1 V_1}_{\text{قبل التخفيف}} = \underbrace{M_2 V_2}_{\text{بعد التخفيف}}$$

حيث :

$M_1$  : تركيز المحلول الابتدائي (قبل التخفيف)

$M_2$  : تركيز المحلول النهائي (بعد التخفيف – بعد إضافة مزيد من المذيب)

$V_1$  : حجم المحلول الابتدائي (قبل التخفيف – قبل إضافة المذيب)

$V_2$  : حجم المحلول النهائي (بعد التخفيف – بعد إضافة المذيب).

### مثال (٧٩)

عند تخفيف 250 ml من حمض الكلور المركز الذي تركيزه 11 M الى حجم قدره 500 ml، فكم يكون التركيز بالمولارية للمحلول النهائي؟

**الحل**

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$M_2 = \frac{M_1 V_1}{V_2}$$

$$M_2 = \frac{11 \times 250}{500} = 5.5 \text{ M}$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عمربن عبدالله الهزاري

### مثال (٨٠)

أراد كيميائي تخفيف 50 ml من (3.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) الى (2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) فألى أي حجم يجب أن يخفف.

### الحل

بتطبيق قانون التخفيف :

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$3.5 \text{ M} \times 50 \text{ ml} = 2 \text{ M} \times V_2$$

$$V_2 = \frac{3.5 \text{ M} \times 50 \text{ ml}}{2 \text{ M}} = 87.5 \text{ ml}$$

### مثال (٨١)

50 ml من محلول معين تركيزه 0.2 M أضيف إليه كمية من الماء حجمها 20 ml، احسب المولارية للمحلول الجديد.

### الحل

حجم المحلول بعد التخفيف (V<sub>2</sub>) = حجم المحلول قبل التخفيف (V<sub>1</sub>) + حجم الماء المضاف

$$V_2 = 50 + 20 = 70 \text{ ml}$$

ولحساب التركيز المولاري بعد التخفيف :

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$M_2 = \frac{M_1 V_1}{V_2}$$

$$M_2 = \frac{0.2 \times 50}{70} = 0.14 \text{ M}$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د/ عم بن عبد الله الهزاري

### مثال (٨٢)

إذا كان لدينا 250 ml من محلول تركيزه 1.25 M فكم حجم الماء الذي يلزم إضافته لتكوين محلول تركيزه 0.5 M؟

### الحل

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$V_2 = \frac{M_1 V_1}{M_2}$$

$$V_2 = \frac{1.25 \times 250}{0.5} = 625 \text{ ml}$$

حجم الماء المضاف = حجم المحلول بعد التخفيف - حجم المحلول قبل التخفيف

$$V_{H_2O} = 625 - 250 = 375 \text{ ml}$$

### مثال (٨٣)

احسب حجم ووزن هيدروكسيد الصوديوم NaOH المركز الذي تركيزه 80 % وكثافته 1.42 g/ml الذي يلزم لتحضير 200 ml من المحلول الذي يبلغ تركيزه 8 M؟  
الأوزان الذرية : (H = 1, O = 16, Na = 23)

### الحل

$$Mw_{NaOH} = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ g/mol}$$

نحسب مولارية المحلول المركز من العلاقة :

$$M = \frac{\left(\frac{Wt\%}{100}\right) \times d \times 1000}{Mw_{NaOH}}$$

$$M = \frac{\left(\frac{80}{100}\right) \times 1.42 \times 1000}{40}$$

$$M = 28.4 \text{ molar}$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

ولحساب حجم محلول NaOH المركز ( $V_1$ ) :

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$V_1 = \frac{M_2 V_2}{M_1} = \frac{8 \times 200}{28.4} = 56.34 \text{ ml}$$

ولحساب الوزن نتبع قانون الكثافة :

$$d = \frac{m}{V}$$

$$m = d \times V$$

$$m = 1.42 \times 56.34 = 80 \text{ g}$$

### مثال (٨٤)

0.5 L من  $\text{HClO}_4$  الذي تركيزه 2.5 M أضيف إليه 0.8 L من  $\text{HClO}_4$  الذي تركيزه 3.7 M وخفف المحلول حتى أصبح حجمه 6.31 L ما مولارية المحلول الناتج.

### الحل

نوجد عدد مولات كل محلول على حدة أولاً ثم نجمع أعداد مولات المحلولين :

$$n = M V \Rightarrow n = 2.5 \times 0.5 = 1.25 \text{ mol}$$

$$n = M V \Rightarrow n = 3.7 \times 0.8 = 2.96 \text{ mol}$$

$$n_t = 1.25 + 2.96 = 4.21 \text{ mol}$$

$$M = \frac{n}{V} = \frac{4.21}{6.31} = 0.667 \text{ molar}$$

### مثال (٨٥)

احسب التركيز النهائي لمحلول حمض الكبريت  $\text{H}_2\text{SO}_4$  إذا كان المحلول ناتج عن مزج 50 ml من (0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) مع 75 ml من (0.25 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) . افرض الحجم النهائي للمزيج 125 ml

### الحل

في هذه الحالة تم التخفيف لكن صاحبتة زيادة في عدد المولات لأن الإضافة هنا إضافة محلول وليست إضافة مذيب، لذلك فإننا نوجد عدد مولات الحمض في كلا المحلولين ثم نجمع هذه المولات كما يلي :

$$M = \frac{n}{V \text{ (ml)}} \times 1000$$

$$\Rightarrow n_1 = \frac{M_1 V_1}{1000}$$

$$n_1 = \frac{0.5 \times 50}{1000} = 0.025 \text{ mol}$$

$$n_2 = \frac{M_2 V_2}{1000}$$

$$n_2 = \frac{0.25 \times 75}{1000} = 0.01875$$

وبالتالي فمجموع عدد المولات في المحلولين الأول والثاني ( $n_1, n_2$ ) :

$$n_t = n_1 + n_2$$

$$n_t = 0.025 + 0.01875$$

$$n_t = 0.04375 \text{ mol}$$

والحجم الكلي للمحلولين بعد مزجهما :

$$V_t = V_1 + V_2$$

$$V_t = 50 \text{ ml} + 75 \text{ ml}$$

$$V_t = 125 \text{ ml}$$

$$V_t = \frac{125 \text{ ml}}{1000} = 0.125 \text{ L}$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتالي فإن التركيز النهائي للمحلول الناتج عن مزج المحلولين :

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

$$M = \frac{0.04375 \text{ mol}}{125 \text{ ml}} \times 1000$$

$$M = 0.35 \text{ molar}$$

### مثال (٨٦)

كم مللتراً من الماء يجب أن تضاف الى 250 ml من محلول حامض الكبريتيك ( $H_2SO_4$ ) الذي تركيزه (19.6 %) وزناً، وكثافته 1.96 g/ml لكي نحصل على

محلول تركيزه 2 M

(الكتل الذرية : H = 1, O = 16, S = 32.1)

### الحل

أولاً / نحسب التركيز الابتدائي بالمولارية باتباع الخطوات التالية :

(أ) نوجد وزن المحلول الابتدائي من النسبة المئوية الوزنية كما يلي :

$$Wt\% = \frac{m_2}{m_{sol}} \times 100$$

$$Wt\%_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{m_{sol}} \times 100$$

$$Wt\%_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{d_{sol} \times V_{sol}} \times 100$$

$$19.6 = \frac{m_{H_2SO_4}}{1.96 \text{ g/ml} \times 250 \text{ ml}} \times 100$$

$$m_{H_2SO_4} = \frac{19.6 \times 1.96 \times 250}{100} = 96.04 \text{ g}$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتالي يمكن حساب عدد المولات لهذا الوزن من الحمض كما يلي :

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{Mw_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{96.04}{(2 \times 1 + 32.1 + 4 \times 16)}$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.979 \text{ mol}$$

وبالتالي فإنه يمكن حساب مولارية المحلول (التركيز الأولي) كما يلي :

$$M = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V(\text{ml})} \times 1000$$

$$M = \frac{0.979}{250 \text{ ml}} \times 1000$$

$$M = 3.92$$

وهذا التركيز هو ( $M_1$ ) (التركيز الابتدائي).

وبالتالي لحساب الحجم من الماء اللازم إضافته للمحلول السابق لتخفيفه الى تركيز

$$(M_2 = 2)$$

نحسب  $V_2$  والتي تعبر عن الحجم النهائي بعد الإضافة :

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$V_2 = \frac{M_1 V_1}{M_2}$$

$$V_2 = \frac{3.92 \times 250}{2}$$

$$V_2 = 490 \text{ ml}$$

وبالتالي فإن حجم الماء الذي تمت إضافته هو :

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V_2 - V_1$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 490 - 250$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 240 \text{ ml}$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د. عبد الله الهزاري

### ملحوظة :

يمكن أن نوجد قانوناً لحساب المولارية من خلال معرفة النسبة المئوية الوزنية ومعرفة الكثافة كما يلي:

$$M = \frac{Wt\% \times d \times 1000}{Mw \times 100}$$

$$M = \frac{19.6 \times 1.96 \times 1000}{98 \times 100}$$

$$M = 3.92 \text{ molar}$$

وهي نفس النتيجة السابقة لكنها بقانون شامل للخطوات وأسهل في التطبيق.

### مثال (٨٧)

ما حجم 95% وزناً من الكحول الإيثيلي كثافته  $0.809 \text{ g/cm}^3$  التي تستخدم لإعداد  $150 \text{ cm}^3$  من 30% وزناً من الكحول الإيثيلي كثافته  $0.957 \text{ g/cm}^3$  (علماً بأن الكتل الذرية : C = 12, H = 1, O = 16)

### الحل

أولاً / نوجد تركيز المحلول (مولاريتته) قبل التخفيف ( $M_1$ ) :

$$M_1 = \frac{Wt\% \times d \times 1000}{Mw_{C_2H_5OH} \times 100}$$

$$M_1 = \frac{95 \times 0.809 \times 1000}{(2 \times 12 + 5 \times 1 + 16 + 1) \times 100}$$

$$M_1 = 16.7 \text{ molar}$$

ثانياً : تركيز المحلول (مولاريتته) بعد التخفيف :

$$M_2 = \frac{Wt\% \times d \times 1000}{Mw_{C_2H_5OH} \times 100}$$

$$M_2 = \frac{30 \times 0.957 \times 1000}{(2 \times 12 + 5 \times 1 + 16 + 1) \times 100}$$

$$M_2 = 6.24 \text{ molar}$$



## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

ولمعرفة الحجم اللازم أخذه من المحلول المركز ( $M_1$ ) اللازم لإعداد  $150 \text{ cm}^3$  من المحلول المخفف ذي التركيز ( $M_2$ ) فإننا نتبع قانون التخفيف :

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$V_1 = \frac{M_2 V_2}{M_1}$$

$$V_1 = \frac{6.24 \text{ molar} \times 150 \text{ cm}^3}{16.7 \text{ molar}}$$

$$V_1 = 56.05 \text{ cm}^3$$

ويمكن إيجاد الحجم اللازم أخذه من المحلول المركز لتحضير المحلول المخفف كما يلي :

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$V_1 = \frac{M_2 V_2}{M_1}$$

$$V_1 = \frac{M_2 V_2}{\frac{\text{Wt\%} \times d \times 1000}{M_w \times 100}}$$

$$V_1 = \frac{M_2 \times V_2 \times M_w \times 100}{\text{Wt\%} \times d \times 1000}$$

$$V_1 = \frac{6.24 \times 150 \times 46 \times 100}{95 \times 0.809 \times 1000} = 56.02 \text{ cm}^3$$

وهي نفس النتيجة السابقة تقريباً.

### مثال (٨٨)

كم مللتر من الماء يجب أن تضاف الى  $50 \text{ ml}$  من حامض النيتريك ( $\text{HNO}_3$ ) المركز الذي تركيزه  $69.8\%$  وزناً وكثافته  $1.42 \text{ g/ml}$  لنحصل على محلول مخفف للحامض تركيزه  $19\%$  وزناً وكثافته  $1.11 \text{ g/ml}$ ؟

**الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز**

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

**الحل**

يحل بمثل خطوات السؤال السابق (مثال ٤٧).

**الجواب النهائي :**  $V_{H_2O} = 184.78 \text{ ml}$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

### طرق أخرى للتعبير عن التركيز :

هناك طرق أخرى للتعبير عن التركيز إلا أنها أقل استخداماً من الطرق السابقة ومنها :

#### (١) النسبة المئوية الحجمية Volume Percentage :

هي حجم المذاب بالملتر الموجود في 100 ml من المحلول.

أو هي حجم المذاب بالتر الموجود في 100 L من المحلول.

$$\text{النسبة المئوية الحجمية} = \frac{\text{حجم المذاب}}{\text{حجم المحلول}} \times 100$$

$$V\% = \frac{V_2}{V_{\text{sol}}} \times 100$$

$V_2$  : حجم المذاب،  $V_{\text{sol}}$  : حجم المحلول

#### ملحوظة :

(١) بسبب أن القانون هو عبارة عن حاصل قسمة حجم على حجم فإن وحدة الحجم ليست محددة.

(٢) سنفرض أن حجم المحلول هو عبارة عن مجموع حجمي المذيب والمذاب، وذلك لأنه في بعض الحالات قد يقل أو يزيد عن مجموع حجمي المذاب ( $V_2$ ) والمذيب ( $V_1$ ) وهذا ما سنوضحه في موضعه من فصل المحاليل (الفصل الخامس).

### مثال (٨٩)

محلول حجمه 90 ml، احسب حجم الميثانول ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) اللازم لعمل محلول النسبة المئوية له 13% حجماً؟

### الحل

$$V\% = \frac{V_2}{V_{\text{sol}}} \times 100$$

$$V_2 = \frac{V\% \times V_{\text{sol}}}{100}$$

$$V_2 = \frac{90 \times 13}{100} = 11.7 \text{ ml}$$

### مثال (٩٠)

كم مللتر من الماء يلزم لعمل محلول النسبة المئوية فيه 17% حجماً ويحتوي على 500 L من الكحول المذاب؟

### الحل

$$V\% = \frac{V_2}{V_{\text{sol}}} \times 100$$

$$V_{\text{sol}} = \frac{V_2}{V\%} \times 100$$

$$V_{\text{sol}} = \frac{500}{17} \times 100 = 2941.18 \text{ ml}$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

### (٢) قوة المحلول (S): Strength

هي عدد الجرامات المذابة الموجودة في لتر من المحلول.

$$S \text{ (g/L)} = M \times Mw$$

$$S \text{ (g/L)} = N \times Eq$$

### مثال (٩١)

محلول هيدروكسيد صوديوم NaOH عياريته 0.2 N فاحسب قوة المحلول (S).

علماً بأن الأوزان الذرية : (H = 1, O = 16, Na = 32)

### الحل

$$S = N \times Ew$$

$$S = N \times \left( \frac{Mw}{n_{OH^-}} \right)$$

$$S = 02 \times \left( \frac{40}{1} \right) = 8 \text{ g/L}$$

### مثال (٩٢)

محلول حمض الكبريت H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> تركيزه 0.5 M فاحسب قوة المحلول.

علماً بأن الأوزان الذرية : (H = 1, O = 16, Na = 23).

### الحل

$$S = M \times Mw$$

$$S = 0.5 \times 98 = 49 \text{ g/L}$$

### مثال (٩٣)

إذا أذيب 25 g من نترات الفضة  $\text{AgNO}_3$  في 150 g من الماء، فإذا أصبح حجم المحلول 130 ml، فاحسب قوة المحلول. علماً بأن الأوزان الذرية :  
(N = 14, O = 16, Ag = 108).

### الحل

$$M_w_{\text{AgNO}_3} = 108 + 14 + (3 \times 16) = 170 \text{ g/mol}$$

$$n = \frac{m}{M_w} = \frac{25}{170} = 0.147 \text{ mol}$$

$$M = \frac{n}{V} \times 1000$$

$$M = \frac{0.147}{130} \times 1000 = 1.13 \text{ M}$$

$$S = M \times M_w$$

$$S = 1.13 \times 170 = 192.1 \text{ g/L}$$

### ٣) النسبة المئوية المولية Mole Fraction Percentage

هي عدد المولات من المذاب في 100 مول من المحلول

$$X \% = \frac{n_2}{n_{\text{sol}}} \times 100$$

### مثال (٩٤)

إذا أذيب 2 mol من نترات الفضة  $\text{AgNO}_3$  في 9 mol من الماء، فاحسب النسبة المئوية الجزيئية (المولية).

## الحل

$$n_{\text{sol}} = 2 + 9 = 11 \text{ mol}$$

$$X\% = \frac{n_2}{n_{\text{sol}}} \times 100 = \frac{2}{11} \times 100 = 18.18 \%$$

## مثال (٩٥)

إذا أذيب 20 g من كلوريد الصوديوم NaCl في 180 g من الماء، فاحسب النسبة المئوية الجزيئية (المولية).

## الحل

$$Mw_{\text{NaCl}} = 23 + 35.5 = 58.5 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{m}{Mw} = \frac{20}{58.5} = 0.34 \text{ mol}$$

$$Mw_{\text{H}_2\text{O}} = (2 \times 1) + 16 = 18 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{Mw} = \frac{180}{18} = 10 \text{ mol}$$

$$n_{\text{sol}} = 0.34 + 10 = 10.34$$

$$X\% = \frac{n_2}{n_{\text{sol}}} \times 100 = \frac{0.34}{10.34} \times 100 = 3.29 \%$$

### تركيز المواد النقية

### Concentration of Pure Substances

قوانين التركيز السابقة تعبر عن الكمية الموجودة من مادة ما في كمية من مادة أخرى أو في كمية من المحلول، لكن كيف يمكن لمادة نقية أن يكون لها تركيز وهي منفردة؟

### النسبة المئوية الوزنية والكسر المولي للمادة النقية

الكسر المولي لأي مادة نقية لا بد وأن يساوي الوحدة مهما كانت كميتها، وحتى النسبة المئوية الوزنية للمادة النقية يجب هي الأخرى أن تساوي الوحدة مهما كانت كميتها إذ أنها عبارة عن النسبة بين كتلة المادة وكتلة كل مكونات المحلول فإذا كانت المادة نقية فستكون حتماً هذه النسبة (100 %).

ولكن هل المادة عندما تكون نقية يجوز أن نسأل عن كسرها المولي أو عن نسبتها المئوية في المحلول؟ والجواب، لا، لأنه لا يوجد محلول أساساً، إلا أنه من الناحية الرياضية يمكن التوصل إلى أن ذلك يساوي الوحدة.

### مثال (٩٦)

احسب الكسر لمولي للماء في كمية من الماء كتلتها كيلوجرام واحد.

### الحل

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_t}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{M_w} = \frac{1000\text{g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 55.55 \text{ mol}$$



## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

وبما أنه لا يوجد سوى الماء فإن :

$$n_t = 55.55 \text{ mol}$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_t} = \frac{55.55}{55.55} = 1$$

**مثال (٩٧)**

ما الكسر المولي لمالح الطعام (NaCl) ؟

**الحل**

حيث أنه لا يوجد سواه فإن :

$$n_{\text{NaCl}} = n_t$$

$$X_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{n_t} = 1$$

### مولارية المادة النقية

المولارية هي عدد المولات من المذاب في لتر من المحلول، وبما أن المادة نقية فالمقصود بالمولارية سيكون عندئذ عدد مولات المادة في لتر منها.  
وبما أن عدد مولات أي مادة كانت (n) يحسب كما يلي :

$$n = \frac{m \text{ (g)}}{M_w \text{ (g/mol)}}$$

أي كتلتها بالجرام على كتلتها المولية بالجرام لكل مول فإن مولارية المادة النقية تتطلب معرفة كتلة اللتر من هذه المادة بوحدة الجرام، أي معرفة كثافتها (d) بوحدة الجرام لكل لتر (g/L) ، إضافة الى الوزن الجزيئي (Mw) ومنه فإن :

$$\text{مولارية المادة النقية} = \frac{\text{كتلة لتر من المادة بالجرامات}}{\text{الوزن الجزيئي بالجرام لكل مول}}$$

$$\text{molarity, } M = \frac{d \text{ g L}^{-1}}{M_w \text{ g mol}^{-1}}$$

$$M = \frac{d}{M_w} \text{ mol L}^{-1}$$

ومنه فإن مولارية أي مادة نقية تساوي حاصل قسمة (d) أي كثافتها محسوبة بكتلة لتر منها بوحدة الجرام (g/L) على Mw أي كتلتها المولية محسوبة بكتلة مول منها بوحدة الجرام (g/mol) أيضاً.  
وبما أن (d) تساوي دائماً مقداراً ثابتاً لا يتغير إلا بتغير درجة الحرارة و (Mw) تساوي دائماً مقداراً ثابتاً أيضاً فإن مولارية أي مادة نقية ستساوي هي الأخرى مقداراً لا يتغير إلا بتغير درجة الحرارة فقط.

### مثال (٩٨)

ما مولارية الماء عند (25 °C) مفترضاً أن كثافته تساوي عند هذه الدرجة (1 g/cm<sup>3</sup>)

### الحل

$$\text{molarity} = \frac{d \text{ (g/L)}}{M_w \text{ (g/mol)}}$$

حيث (d) هي الكثافة بوحدة (g/L) فإذا كانت كتلة (1 cm<sup>3</sup>) من الماء عند هذه الدرجة الحرارية تساوي (1 g) فإن :

$$d = 1000 \text{ g/L}$$

$$M_w = 18 \text{ g/mol}$$

$$\text{molarity} = \frac{d \text{ (g/L)}}{M_w \text{ (g/mol)}}$$

$$M = \frac{1000 \text{ g L}^{-1}}{18 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$M = 55.55 \text{ mol/L}$$

### مولالية المادة النقية

المولالية هي عدد المولات في واحد كيلوجرام من المذيب، وبما أن المادة نقية فالمقصود بمولاليتها عندئذ هو عدد مولات كيلوجرام واحد منها، وبما أن عدد الجرامات لكل كيلو جرام يساوي (1000 g/Kg) فإن :

$$\text{molality} = \frac{1000 \text{ g kg}^{-1}}{M_w \text{ g mol}^{-1}}$$

$$m = \frac{1000}{M_w} \text{ mol kg}^{-1}$$

$$m = \frac{1000}{M_w} \text{ molal}$$

وبما أن الوزن الجزيئي للمادة ثابت دائماً، فإن مولالية المادة النقية يساوي دائماً مقدراً ثابتاً ولا يتغير عند أي ظرف كان.

### مثال (٩٩)

ما مولالية (1 L) من الماء عند (25 °C) ؟

### الحل

بما أن الماء موجود في المثال نقياً فإن مولاليته لن تعتمد على حجمه ولا على درجة الحرارة بل فقط على وزنه الجزيئي حيث :

$$\text{molality} = \frac{1000}{18} = 55.55 \text{ molal}$$

وبمقارنة المثالين السابقين يمكن ملاحظة أن المولارية لا تساوي المولالية إلا في الحالات التي تساوي فيها كتلة اللتر من المادة (1000 g).

إن تركيز أي مادة نقية يساوي دائماً مقدراً ثابتاً لهذه المادة مهما كانت الظروف ما عدا حينما يقاس التركيز بالمولارية فإنه سيختلف باختلاف درجة الحرارة.

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د/ عم بن عبد الله الهزاري

### النظام الدولي للوحدات SI Units

تمكن المؤتمر الدولي للموازين والمقاييس في عام ١٩٦٠م من اعتماد نظام قياس دولي مستنبط أساساً من النظام المترى.

### الوحدات الأساسية Basic Units

وهي سبع وحدات أساسية تستخدم لقياس الكميات الفيزيائية :

رمز الوحدة	وحدة القياس	اسم الكمية
m	المتر	الطول
Kg	كيلوغرام	الكتلة
s	ثانية	الزمن
K	كلفن	درجة الحرارة
mol	مول	كمية المادة
A	أمبير	التيار الكهربى
cd	قنديلة	شدة الوميض

### الوحدات المشتقة Derived Units

وهي وحدات مشتقة من الوحدة الأساسية ومنها :

رمز الوحدة	وحدة القياس	اسم الكمية
-	$m^2$	المساحة (area)
-	$m^3$	الحجم (volume)
-	m/s	السرعة (velocity)
d	$kg/m^3$	الكثافة (density)
Pa	$kg/m.s^2$	*الضغط (pressure)
J	$kg m^2/s^2$	الشغل والطاقة (work and energy)
N	$kg . m/s^2$	القوة (force)

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

\* **الضغط** : عبارة عن القوة المؤثرة على وحدة المساحة :

$$P = \frac{F}{A} = \frac{N}{A} = \frac{m \cdot g^*}{A} = \frac{(kg) (m/s^2)}{m^2} = \frac{(kg \ m \ s^{-2})^*}{m^2} = kg \ m^{-1} \ s^{-2} \text{ (or } kg/m \ s^2)$$

\* g تعني عجلة الجاذبية الأرضية والتي تساوي (9.81 m/s<sup>2</sup>) أو (981 cm/s<sup>2</sup>)

\* (kg m s<sup>-2</sup>) هي (N/m<sup>2</sup>) وهي ما يعرف بالباسكال.

### بعض البادئات المستخدمة في الوحدات الدولية (SI)

Value القيمة	Symbol الرمز	Prefix البادئة
10 <sup>-1</sup>	d	ديسي (deci-)
10 <sup>-2</sup>	c	سنتي (centi-)
10 <sup>-3</sup>	m	ملي (milli-)
10 <sup>-6</sup>	μ	ميكرو (micro-)
10 <sup>-9</sup>	n	نانو (nano-)
10 <sup>-12</sup>	p	بيكو (pico-)
10 <sup>-15</sup>	f	فيمتو (femto-)
10 <sup>3</sup>	k	كيلو (kilo-)
10 <sup>6</sup>	M	ميغا (Mega-)
10 <sup>9</sup>	G	غيغا (giga-)
10 <sup>12</sup>	T	ترا (Tera-)

## معلومات عن بعض الوحدات

## : Length الطول

$$1 \text{ km} = 1 \times 10^3 \text{ m}$$

$$1 \text{ m} = 10 \text{ dm} = 100 \text{ cm} = 1 \times 10^3 \text{ mm} = 1 \times 10^6 \text{ } \mu\text{m} = 1 \times 10^9 \text{ nm} = 1 \times 10^{10} \text{ } \text{A}^\circ$$

$$1^\circ \text{A} = 1 \times 10^{-8} \text{ cm} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

## : Volume الحجم

$$1 \text{ ml} = 1 \text{ cm}^3, \quad 1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3, \quad 1 \text{ L} = 1000 \text{ ml} = 1000 \text{ cm}^3, \quad 1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L} = 1000 \text{ dm}^3$$

$$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L} = 1000 \text{ dm}^3 = 1 \times 10^6 \text{ ml} = 1 \times 10^6 \text{ cm}^3 = 1 \times 10^9 \text{ mm}^3$$

## : Mass الكتلة

$$1 \text{ g} = 1 \times 10^3 \text{ mg} = 1 \times 10^6 \text{ } \mu\text{g}, \quad 1 \text{ Kg} = 1 \times 10^3 \text{ g} = 1 \times 10^6 \text{ mg} = 1 \times 10^9 \text{ } \mu\text{g}$$

## : Temperature درجة الحرارة

$$\text{K} = ^\circ\text{C} + 273, \quad ^\circ\text{C} = \frac{^\circ\text{F} - 32}{1.8}$$

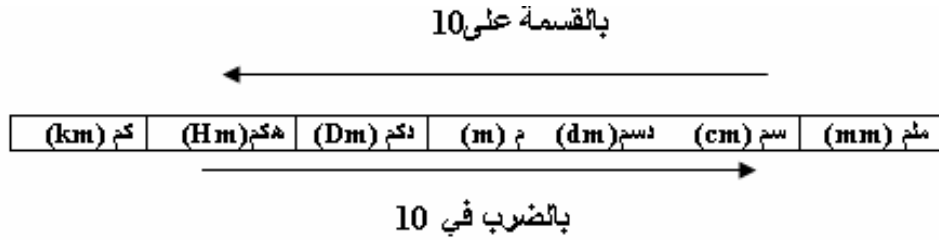
## Pressure الضغط

$$1 \text{ atm} = 76 \text{ cm Hg} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr} = 101325 \text{ Pa} = 101.325 \text{ kPa}$$

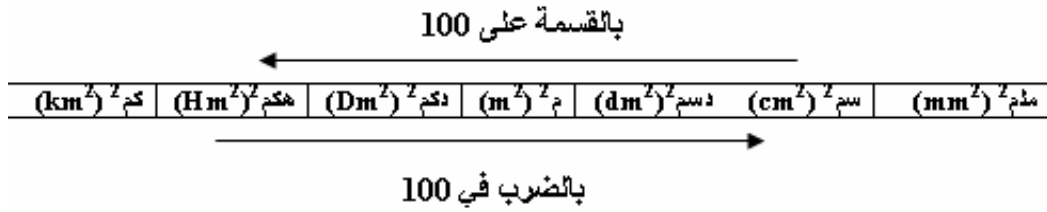
## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

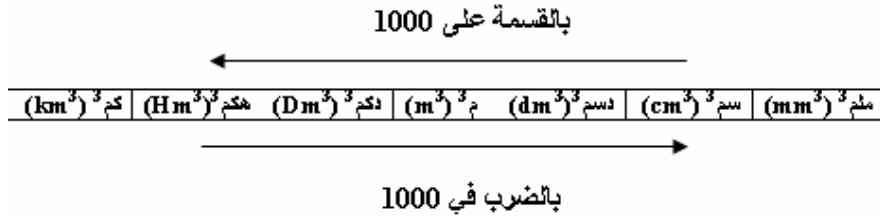
### • جدول السلسلة المترية لقياس الأطوال



### • جدول السلسلة المترية لقياس المساحات



### • جدول السلسلة المترية لقياس الحجم





## تطبيقات محلولة وغير محلولة على فصل التراكيز

## مثال (١٠٠)

يحتوي محلول مائي على 121.8 g من نترات الخارصين  $Zn(NO_3)_2$  في لتر من المحلول الذي تبلغ كثافته 1.107 g/ml

احسب :

(أ) النسبة المئوية الوزنية لنترات الخارصين في المحلول

(ب) مولالية المحلول

(ج) الكسر المولي لنترات الخارصين والماء.

(د) مولارية المحلول.

علماً بأن الكتل الذرية (Zn = 65, N = 14, O = 16, H = 1).

## الحل

المعطيات في المسألة :

وزن المذاب ( $m_2$ ) نترات الخارصين  $Zn(NO_3)_2$  = 121.8 g

حجم المحلول = 1 L = 1000 ml

كثافة المحلول  $d_{sol} = 1.107$  g/ml

أولاً / نحسب كتلة المحلول ومنها نحسب كتلة المذيب كما يلي :

$$d_{sol} = \frac{m_{sol}}{V_{sol}}$$

$$m_{sol} = d_{sol} \cdot V_{sol}$$

$$m_{sol} = 1.107 \text{ (g ml}^{-1}\text{)} \times 1000 \text{ (ml)}$$

$$m_{sol} = 1107\text{g}$$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وتحسب كتلة المذيب  $m_{H_2O}$  من العلاقة :

$$m_{sol} = m_{H_2O} + m_{Zn(NO_3)_2}$$

$$m_{H_2O} = m_{sol} - m_{Zn(NO_3)_2}$$

$$m_{H_2O} = 1107 - 121.8$$

$$m_{H_2O} = 985.2 \text{ g}$$

(أ) حساب النسبة المئوية الوزنية لنترات الخارصين في المحلول :

$$\% Zn(NO_3)_2 = \frac{m_{Zn(NO_3)_2} \times 100}{m_{sol}}$$

$$\% Zn(NO_3)_2 = \frac{121.8 \times 100}{1107}$$

$$\% Zn(NO_3)_2 = 11\%$$

(ب) حساب مولالية المحلول :

$$m = \frac{n_2 \times 1000}{m_1 \text{ g}}$$

$$m = \frac{n_{Zn(NO_3)_2} \times 1000}{m_{H_2O}}$$

$$m = \frac{\left( \frac{m_{Zn(NO_3)_2}}{Mw_{Zn(NO_3)_2}} \right) \times 1000}{m_{H_2O}}$$

$$m = \frac{\left( \frac{121.8}{(65 + 2(14 + 3 \times 16))} \right) \times 1000}{985.2 \text{ g}}$$

$$m = \frac{\left( \frac{121.8}{189} \right) \times 1000}{985.2}$$

$$m = 0.65 \text{ molal (or } 0.65 \text{ mol Kg}^{-1}\text{)}$$

## ج) حساب الكسر المولي لنترات الخارصين :

نحسب أولاً عدد مولات الماء وعدد مولات نترات الخارصين ثم المجموع الكلي للمولات ومنه نحسب الكسر المولي لنترات الخارصين كما يلي :

$$n_{\text{Zn(NO}_3)_2} = \frac{m_{\text{Zn(NO}_3)_2}}{Mw_{\text{Zn(NO}_3)_2}} = \frac{121.8}{189} = 0.64 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{Mw_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{985.2}{18} = 54.73 \text{ mol}$$

$$n_t = n_{\text{Zn(NO}_3)_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$n_t = 0.64 + 54.73$$

$$n_t = 55.37$$

ومنه فإن الكسر المولي لكل من نترات الخارصين (المذاب) والماء (المذيب) هو :

$$X_{\text{Zn(NO}_3)_2} = \frac{n_{\text{Zn(NO}_3)_2}}{n_t} = \frac{0.64}{55.37} = 0.012$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_t} = \frac{54.73}{55.37} = 0.988$$

$$X_t = X_{\text{H}_2\text{O}} + X_{\text{Zn(NO}_3)_2}$$

$$X_t = 0.012 + 0.988 = 1$$

## د) حساب مولارية المحلول :

$$M = \frac{n_{\text{Zn(NO}_3)_2}}{V_L}$$

$$M = \frac{0.64}{1} = 0.64 \text{ molar (or } 0.64 \text{ mol/L)}$$

## مثال (١٠١)

ما هي مولالية محلول مائي للسكروز  $C_{12}H_{22}O_{11}$  الذي تركيزه 12.5% وزناً سكروز؟  
(علماً بأن الكتل الذرية :  $C = 12, H = 1, O = 16$ )

## الحل

في هذه المسألة لم يشر الى كتلة المحلول، وإنما فقط أشير الى النسبة المئوية للمذاب في هذا المحلول، لذلك سنفترض أن هذه النسبة بالجرامات تعادل 12.5 g ، وأن وزن المحلول يساوي 100 g وبالتالي فوزن المذيب (الماء) يعادل :

$$m_{\text{sol}} = m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{sol}} - m_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 100 - 12.5$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 87.5 \text{ g}$$

ثم نحسب عدد مولات المذاب كما يلي :

$$n_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = \frac{m_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}}{Mw_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}}$$

$$n_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = \frac{12.5}{(12 \times 12 + 22 \times 1 + 11 \times 16)}$$

$$n_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = \frac{12.5}{342}$$

$$n_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = 0.036 \text{ mol}$$

وبالتالي فإن مولالية المحلول :

$$m = \frac{n_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$m = \frac{0.036}{87.5 \times 10^{-3}}$$

$$m = 0.411 \text{ molal}$$

## مثال (١٠٢)

محلول حجمه 150 ml يحتوي على 93 g من  $C_2H_4(OH)_2$  فما هي مولارية المحلول؟ (علماً بأن الكتل الذرية :  $C = 12, H = 1, O = 16$ ).

## الحل

نحسب أولاً عدد المولات :

$$n_{C_2H_4(OH)_2} = \frac{m_{C_2H_4(OH)_2}}{Mw_{C_2H_4(OH)_2}}$$

$$n_{C_2H_4(OH)_2} = \frac{93}{2 \times 12 + 4 \times 1 + 2(16 + 1)}$$

$$n_{C_2H_4(OH)_2} = \frac{93}{62}$$

$$n_{C_2H_4(OH)_2} = 1.5 \text{ mol}$$

وتكون مولارية المحلول :

$$M = \frac{n_{C_2H_4(OH)_2} \times 1000}{V_{ml}}$$

$$M = \frac{1.5 \text{ mol} \times 1000 (\text{ml L}^{-1})}{150 \text{ ml}}$$

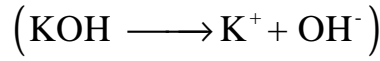
$$M = 10 \text{ M (or } 10 \text{ mol L}^{-1}\text{)}$$

## مثال (١٠٣)

كم جراماً من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH يلزم لتحضير 500 ml من 0.400 N من هيدروكسيد البوتاسيوم لاستخدامه في تفاعلات المعايرة. (علماً بأن الكتل الذرية :  $K = 39.1, O = 16, H = 1$ )

**الحل**

نتبع العلاقة التالية لحساب وزن المادة الصلبة من KOH لتحضير التركيز المطلوب :



$$n_{OH^-} = 1$$

$$E_w = \frac{M_w}{n_{H^+}}$$

$$E_w = \frac{(39.1 + 16 + 1)}{1}$$

$$E_w = 56.1$$

وبالتالي لحساب الوزن المكافئ لهيدروكسيد البوتاسيوم :

$$m = N \times V_L \times E_w$$

$$m = 0.400 \times (500 \times 10^{-3}) \times 56.1$$

$$m = 0.400 \times 0.5 \times 56.1$$

$$m = 11.22 \text{ g}$$

**مثال (١٠٤)**

ما وزن بروميد الكالسيوم  $CaBr_2$  اللازم لتحضير (150 ml) من محلول بتركيز 3.5

(mol/L)؟ (علماً بأن الكتل الذرية : Ca = 40.1, Br = 80)

**الحل**

الجواب : 105 g

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

### مثال (١٠٥)

احسب مولالية محلول حضر بإذابة (1.0 g) من الفينول ( $C_6H_5OH$ ) في (50 g) من الماء؟ (علماً بأن الكتل الذرية :  $C = 12, H = 1, O = 16$ ).

### الحل

الجواب : (0.22 molal)

### مثال (١٠٦)

كم جراماً من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH يلزم لتحضير (400 ml) من محلول تركيزه (0.12 M)؟ (علماً بأن الكتل الذرية :  $K = 39.1, O = 16, H = 1$ ).

### الحل

الجواب : 2.69 g

### مثال (١٠٧)

ما مولارية محلول من كلوريد الصوديوم إذا كان يحتوي على (12 g) من NaCl في 750 ml من المحلول؟ (الكتل الذرية :  $Na = 23, Cl = 35.5$ ).

### الحل

الجواب : (0.27 M or 0.27 mol L<sup>-1</sup>)

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### مثال (١٠٨)

كم جراماً من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH يلزم لتحضير 500 ml من 0.400 N من هيدروكسيد البوتاسيوم لاستخدامه في تفاعلات المعايرة؟ (الكتل الذرية :  $K = 39.1$ ,  $O = 16$ ,  $H = 1$ )

### الحل

الجواب : 11.2 g

### مثال (١٠٩)

احسب مولالية والكسر المولي لمادة السكروز  $C_{12}H_{22}O_{11}$  في محلول تركيزه 67%؟ (الكتل الذرية :  $C = 12$ ,  $H = 1$ ,  $O = 16$ )

### الحل

الجواب : المولالية = 5.96 molal ، الكسر المولي للسكروز = 0.097

### مثال (١١٠)

احسب مولارية محلول حضر بإذابة (195 g) من حمض الكبريتيك ( $H_2SO_4$ ) في  $875 \text{ cm}^3$  (الكتل الذرية :  $H = 1$ ,  $S = 32.1$ ,  $O = 16$ )

### الحل

الجواب : 2.27 mol /L



**مثال (١١١)**

كم جراماً من كبريتات المغنسيوم المائية  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  تلزم لتحضير محلول حجمه  $500 \text{ cm}^3$  مولاريتها (0.150 M). (الكتل الذرية :  $O = 16, H = 1, S = 32.1, Mg = 24.3$ )

**الحل**

الجواب : 18.5 g

**مثال (١١٢)**

كم جراماً من كبريتات البوتاسيوم  $K_2SO_4$  يلزم لتحضير 1.0 L من 0.500 M كبريتات بوتاسيوم؟ (الكتل الذرية :  $O = 16, S = 32.1, K = 39.1$ )

**الحل**

الجواب : 87.2 g

**مثال (١١٣)**

كم جراماً من كبريتات الألومينيوم  $Al_2(SO_4)_3$  يلزم لتحضير 300 ml من محلول كبريتات الألومينيوم  $Al_2(SO_4)_3$  تركيزه 0.200 M؟ (الكتل الذرية :  $O = 16, S = 32.1, Al = 27$ )

**الحل**

الجواب : 20.5 g

**مثال (١١٤)**

احسب مولارية محلول إذا أذيب 12 g من هيدروكسيد الصوديوم NaOH في كمية كافية من الماء ليعطي محلولاً حجمه 500 ml؟ (الكتل الذرية : Na = 23, O = 16, H = 1)

**الحل**

الجواب :  $0.60 \text{ mol L}^{-1}$

**مثال (١١٥)**

كم جراماً من محلول حمض النيتريك  $\text{HNO}_3$  المركز يجب استخدامه لتحضير 250 ml من ( $0.2 \text{ M HNO}_3$ ) علماً بأن محلول الحمض المركز يحتوي على % 70 من  $\text{HNO}_3$  وزناً؟

(ب) إذا كانت كثافة محلول حمض النيتريك المركز 1.42 g/L، فما هو الحجم الذي يجب استخدامه؟

(الكتل الذرية : H = 1, N = 14, O = 16).

**الحل**

الجواب : (أ) 45.0 g من  $\text{HNO}_3$  المركز (ب) 31.7 ml من  $\text{HNO}_3$  المركز.

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

### مثال (١١٦)

ما مولارية حمض الهيدروكلوريك HCl المركز إذا كان المحلول يحتوي على % 37.0 (HCl وزناً، إذا كانت كثافة المحلول 1.18 g/ml؟ (الكتل الذرية : H = 1, Cl = 35.5)

### الحل

الجواب : 12.0 M

### مثال (١١٧)

ما مولالية محلول % 12.5 من الجلوكوز  $C_6H_{12}O_6$  في الماء؟ (الكتل الذرية : C = 12, H = 1, O = 16)

### الحل

الجواب : 0.794 molal

### مثال (١١٨)

ما مولالية محلول تركيزه 0.500 M من السكروز  $C_{12}H_{22}O_{11}$  في الماء؟ كثافة المحلول تساوي (1.064 g/ml) ، الوزن الجزيئي للسكروز يساوي 342.3 g/mol

(الكتل الذرية : C = 12, H = 1, O = 16)

### الحل

الجواب : 0.560 molal

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د/ عم بن عبد الله الهزاري

### مثال (١١٩)

كم جراماً من نترات الفضة  $\text{AgNO}_3$  يجب أن يستخدم لتحضير محلول 250 ml من 0.600 M من نترات الفضة؟ (الكتل الذرية :  $\text{Ag} = 108, \text{N} = 14, \text{O} = 16$ )

### الحل

الجواب : 25.5 g من نترات الفضة.

### مثال (١٢٠)

يحتوي محلول على 186 g من الجليكول  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$  في اللتر، ما مولارية المحلول؟ (الكتل الذرية :  $\text{C} = 12, \text{H} = 1, \text{O} = 16$ )

### الحل

الجواب : 3 mol/L

### مثال (١٢١)

محلول من حمض الفورميك ( $\text{HCOOH}$ ) تركيزه 23.6 M وكثافته 1.20 g/ml فما هو تركيز المحلول بالنسبة المئوية الوزنية؟ (الكتل الذرية :  $\text{C} = 12, \text{H} = 1, \text{O} = 16$ )

### الحل

الجواب : 90.5 %

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

### مثال (١٢٢)

ما حجم حمض الخل المركز اللازم لتحضير 250 ml من محلول تركيز حمض الخل (CH<sub>3</sub>COOH) فيه (6.00 M)؟  
(الكتل الذرية : C = 12, H = 1, O = 16)

### الحل

الجواب : 85.7 ml

### مثال (١٢٣)

احسب كثافة محلول مائي من كربونات البوتاسيوم (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) الذي مولاليته تبلغ 3.10 molal ومولارته 2.82 M؟ (الكتل الذرية : K = 39.1, C = 12, O = 16)

### الحل

الجواب : 1.30 g/ml

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### اختر الإجابة الصحيحة في الأمثلة التالية

#### تطبيقات على الوحدات:

#### مثال (١٢٤)

وحدة الطاقة في النظام الدولي هي :

- (أ) الباسكال Pa (ب) الجول J (ج) النيوتن N (د) الكالفن K .

#### مثال (١٢٥)

أبعاد وحدة الباسكال هي :

- (أ)  $\text{km}^{-2}$  (ب)  $\text{kg m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$  (ج)  $\text{kg m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$  (د)  $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

#### مثال (١٢٦)

$5 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{A}$  يساوي

- (أ) 5 kg (ب)  $5 \times 10^{-9} \mu\text{s}$  (ج)  $7.05 \times 10^3 \text{ L}$  (د) 500 nm

#### مثال (١٢٧)

درجة الحرارة (200 K) تساوي بوحدة الدرجة المئوية :

- (أ) - 110 (ب) - 73 (ج) - 273 (د) لا توجد إجابة صحيحة

#### مثال (١٢٨)

القيمة 7.2 km/h تساوي بوحدة (m/s) :

- (أ) 1200 (ب) 72000 (ج) 20.0 (د) لا توجد إجابة صحيحة

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

### مثال (١٢٩)

0.998 g/cm<sup>3</sup> تساوي بوحدة g/L :

(أ) 9.98      (ب) 99.8      (ج) 998      (د) لا توجد إجابة صحيحة

### تطبيقات على حسابات المول والجزيئات والذرات :

### مثال (١٣٠)

يطلق على كمية المادة التي تحتوي على عدد أفوجادرو :

(أ) الكسر المولي      (ب) المولارية      (ج) المول      (د) المولالية.

### مثال (١٣١)

إذا علمت أن : (الوزن الذري لـ O = 16) فإن كتلة ذرة الأكسجين بالكيلوجرام تساوي :

(أ)  $6.022 \times 10^{-23}$       (ب)  $2.66 \times 10^{-26}$       (ج) 16      (د)  $1.06 \times 10^{-2}$

### مثال (١٣٢)

إذا علمت أن ( $A_{WNa} = 23$ ) فإن عدد ذرات الصوديوم الموجودة في (0.01 g) من العنصر تساوي :

(أ)  $2.62 \times 10^{20}$       (ب)  $6.02 \times 10^{23}$       (ج) 23      (د)  $1.38 \times 10^{25}$

### مثال (١٣٣)

مول واحد من الهيليوم يحتوي على :

(أ) 4 atom      (ب) 3 molecule      (ج)  $6.02 \times 10^{23}$       (د)  $6.022 \times 10^{23}$  atom

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

### مثال (١٣٤)

(١٠) أي العبارات التالية غير صحيحة بالنسبة لـ 16g من غاز الميثان  $CH_4$  :

(أ) تمثل مولاً واحداً من الميثان	(ب) تمثل الميثان الذي يحتوي على (12 g) من الكربون
(ج) تحتوي على $9.63 \times 10^{24}$ جزيء من الميثان	(د) تحتوي على $2.4 \times 10^{24}$ ذرة من الهيدروجين

### مثال (١٣٥)

إذا علمت أن الأوزان الذرية ( $O = 16, S = 32$ ) فإن عدد الجزيئات الموجودة في (100 g) من ( $SO_2$ ) يساوي :

(أ)  $2.023 \times 10^{-23}$  (ب)  $7.525 \times 10^{23}$  (ج)  $15 \times 10^{24}$  (د)  $1.5 \times 10^{23}$

### مثال (١٣٦)

إذا علمت أن الأوزان الذرية ( $O = 16, Mg = 24.3, P = 31$ ) فإن عدد المولات الموجودة في (2 g) من فوسفات المغنسيوم  $Mg_3(PO_4)_2$  :

(أ)  $7.61 \times 10^{-3}$  (ب)  $7.61 \times 10^{-4}$  (ج)  $7.61 \times 10^{-2}$  (د)  $7.61 \times 10^{-1}$

### مثال (١٣٧)

عدد مولات الكبريت إذا كان عدد ذراته  $1 \times 10^{23}$  :

(أ) 0.2 (ب) 0.17 (ج) 2 (د) 1.7

### مثال (١٣٨)

إذا علمت أن الأوزان الذرية ( $H = 1, C = 12, N = 14, O = 16$ )

فأي مما يلي يحتوي على عدد أقل من الجزيئات :

(أ) 10 g  $NH_3$  (ب) 10g  $CO_2$  (ج) 10 g  $H_2$  (د) 10 g  $H_2O$



## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

### مثال (١٣٩)

إذا علمت أن الأوزان الذرية : (Na = 23, Al = 27, Fe = 55.8, Zn = 65.4) فأبي مما يلي يحتوي على عدد أكبر من الذرات :

(أ) 10 g Na      (ب) 10 g Al      (ج) 10 g Fe      (د) 10 g Zn

### مثال (١٤٠)

إذا علمت أن الأوزان الذرية : (H = 1, Al = 27, Ni = 58.7, Hg = 200.6) فإذا كان لديك عينة من الألومنيوم تزن 26.98 g فإنها تحتوي على نفس عدد مولات :

(أ) 58.69 g Ni      (ب) 3.0 g      (ج) 60 g Hg      (د) لا شيء مما سبق

### مثال (١٤١)

إذا علمت أن ( $A_{wCa} = 40.1$ ) فإن وزن 0.036 mol من الكالسيوم هو :

(أ) 1.44 g      (ب) 0.9 g      (ج) 0.007 g      (د) 7.2 g

### مثال (١٤٢)

الوزن الذري للأكسجين = 16 وللهيدروجين = 1 ( فإن عدد جزيئات غاز الهيدروجين الذي يزن 2 g تساوي عدد الجزيئات الموجودة في :

(أ) 16 g O<sub>2</sub>      (ب) 32 g O<sub>2</sub>      (ج) 8 g O<sub>2</sub>      (د) لا شيء مما سبق

### تطبيقات على النسبة المئوية الوزنية

#### مثال (١٤٣)

النسبة المئوية الوزنية لكربونات البوتاسيوم ( $K_2CO_3$ ) في محلول متكون من إذابة 15

(g) من كربونات البوتاسيوم في (60 g) من الماء هي :

(أ) 14.77      (ب) 75      (ج) 45      (د) لا شيء مما سبق

#### مثال (١٤٤)

عدد الجرامات من كلوريد الصوديوم الموجود في 60 g من محلول تركيزه % 15 هي :

(أ) 75 g      (ب) 9 g      (ج) 45 g      (د) لا شيء مما سبق

#### مثال (١٤٥)

يراد عمل محلول مائي من السكروز ذي تركيز قدره % 24.8 وزناً فإن الوزن اللازم من

الماء الذي يجب استخدامه للحصول على كيلوجرام من المحلول هو :

(أ) 760      (ب) 760 kg      (ج) 240 g      (د) 240 kg

#### مثال (١٤٦)

أذيب (10 g) من KOH في 900 g من الماء. وأصبح حجم المحلول 904.7 ml ومنه

فإن النسبة المئوية الوزنية لمادة KOH في المحلول هي :

(أ)  $\frac{10}{910} \times 100$       (ب)  $\frac{900}{910} \times 100$       (ج)  $\frac{10}{900} \times 100$       (د)  $\frac{10}{904.7} \times 100$

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### تطبيقات على الكسر المولي

#### مثال (١٤٧)

إذا علمت أن الأوزان الذرية :  $(H = 1, O = 16)$ ، وعند إذابة  $(6 \text{ mol})$  من  $(\text{NaCl})$  في  $(36 \text{ g})$  من الماء فإن الكسر المولي للملح هو :

(أ) 25 (ب) 1.0 (ج) 0.14 (د) 0.75

#### مثال (١٤٨)

إذا علمت أن الأوزان الذرية :  $(H = 1, O = 16)$ ، فإن الكسر المولي للأكسجين في مزيج يحتوي على  $(4 \text{ g})$  من الأكسجين و  $(1 \text{ g})$  من الهيدروجين هو :

(أ) 0.8 (ب) 0.2 (ج) 0.5 (د) 0.6

#### مثال (١٤٩)

لمحلول مكون من مادتين يمكن حساب الكسر المولي للمذاب من :

(أ) كثافة المحلول (ب) تركيز المحلول  
(ج) الوزن الجزيئي للمذاب والمذيب (د) الكسر المولي للمذيب

#### مثال (١٥٠)

إذا علمت أن الأوزان الذرية  $(Xe = 131.3, He = 4)$ ، فإن الكسر المولي لغاز الهيليوم  $(\text{He})$  في مخلوط يتكون من  $(50 \text{ g})$  من غاز الهيليوم و  $(50 \text{ g})$  من غاز الزينون  $(\text{Xe})$  يساوي :

(أ) 1.000 (ب) 0.500 (ج) 0.970 (د) لا شيء مما سبق

### مثال (١٥١)

حضر محلول بإذابة (25 g) من مادة (A) وزنها الجزيئي (125 g/mol) في (75 g) من الماء فكان الكسر المولي لمادة (A) مساوياً :

(أ)  $4.58 \times 10^{-2}$       (ب)  $4.58 \times 10^{-3}$       (ج)  $42.58 \times 10^{-2}$       (د)  $8.58 \times 10^{-4}$

### تطبيقات على المولارية

### مثال (١٥٢)

المولارية هي عدد المولات المذابة في :

(أ) 1 kg من المحلول      (ب) 1 kg من المذيب      (ج) 1 L من المحلول      (د) 1 L من المذيب

### مثال (١٥٣)

إذا علمت أن الأوزان الذرية (N = 14, O = 16, Ag = 107.9)، فإذا أذيب (9.1 g) من نترات الفضة  $AgNO_3$  في الماء، ثم أضيفت زيادة من الماء ليصبح حجم المحلول

500 ml، ما مولارية محلول  $AgNO_3$

(أ) 0.669 M      (ب) 0.309 M      (ج) 0.193      (د) 0.107 M

### مثال (١٥٤)

إذا علمت أن الأوزان الذرية (H = 1, O = 16, S = 32)، فإن عدد جرامات حمض الكبريتيك ( $H_2SO_4$ ) اللازمة لتحضير (375 ml) من الحمض تركيزه (3.00 M) هي :

(أ) 0.669 M      (ب) 0.309 M      (ج) 0.193      (د) 0.107 M

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

### مثال (١٥٥)

الحجم بالملتر من محلول (HClO<sub>4</sub>) الذي تركيزه (0.12 M) ويحتوي على (0.00756 mol) من HClO<sub>4</sub> هو :

أ) 63      ب) 0.94      ج) 16.67      د) لاشيء مما سبق

### مثال (١٥٦)

حجم 3.0 molar من حمض الكلور HCl الذي يحتوي على 0.8 mol هو :

أ) 3.75 L      ب) 266.7 ml      ج) 0.267 ml      د) 417 ml

### مثال (١٥٧)

إذا علمت أن الأوزان الذرية : (H = 1, C = 12, O = 16) ، وبالتالي فإن تركيز

محلول مائي من C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH حجمه (1.35 L) ويحتوي على (127 g) منه تساوي :

أ) 2.04 M      ب) 3.2 M      ج) 4.6 M      د) 1.27 M

## تطبيقات على التخفيف

## مثال (١٥٨)

عند تخفيف 250 ml من حامض الهيدروكلوريك المركز الذي تركيزه 11 M الى حجم قدره 500 ml، فإن التركيز بالمولارية للمحلول النهائي يكون :

(أ) 5.5 M (ب) 250 M (ج) 0.02 M (د) 11 M

## مثال (١٥٩)

50 ml من محلول معين تركيزه 0.2 M أضيف إليه كمية من الماء حجمها 20 ml فإن المولارية للمحلول الجديد هي :

(أ) 2 M (ب) 44 M (ج) 0.55 M (د) 0.14 M

## مثال (١٦٠)

إذا علمت الأوزان الذرية التالية : (H = 1, O = 16, Na = 23)، وزن هيدروكسيد الصوديوم NaOH المركز الذي تركيزه 80% وزناً وكثافته 1.42 g/ml الذي يلزم لتحضير 200 ml من المحلول الذي يبلغ تركيزه 8 M هو :

(أ) 20 g (ب) 40 g (ج) 80 g (د) 160 g

## مثال (١٦١)

0.5 L كم  $\text{HClO}_4$  الذي تركيزه 2.5 M أضيف إليه 0.8 L من  $\text{HClO}_4$  الذي تركيزه 3.7 M، افرض أن الحجم الكلي للمحلول 6.31 L فإن مولارية المحلول الناتج هي :

(أ) 2.96 M (ب) 4.21 M (ج) 0.667 M (د) 1.25 M

## الفصل الأول : طرق التعبير عن التركيز

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

### مثال (١٦١)

الحجم اللازم من محلول حمض الكلور المركز الذي تركيزه (12 M) لتحضير (25 ml) من محلول حمض الكلور الذي تركيزه (1.5 M) :

أ) 3.125 ml      ب) 2.125 ml      ج) 4.124 ml      د) 5.125 ml

### مثال (١٦٢)

الحجم اللازم من محلول حمض الكلور الذي تركيزه (2 M) لتحضير (1 L) من محلول حمض الكلور الذي تركيزه (0.2 M) :

أ) 10 L      ب) 50 ml      ج) 100 ml      د) 1 L

## تطبيقات على العيارية

## مثال (١٦٣)

ما عدد جرامات ( $0.8 \text{ eq H}_3\text{PO}_4$ ) :

أ) 26.136 g      ب) 32.67 g      ج) 98 g      د) 1.6 g

## مثال (١٦٤)

التركيز بالعيارية لحمض الفوسفور  $\text{H}_3\text{PO}_4$  تركيزه  $0.3 \text{ M}$  هو :

أ)  $0.1 \text{ N}$       ب)  $0.9 \text{ N}$       ج)  $0.1 \text{ N}$       د)  $0.15 \text{ N}$

## مثال (١٦٥)

إذا علمت الأوزان الذرية التالية : ( $\text{H} = 1, \text{O} = 16, \text{S} = 32$ )

فإن عيارية المحلول الناتج عن إذابة  $19.5 \text{ g}$  من  $\text{H}_2\text{SO}_4$  في الماء ليتكون محلول حجمه  $800 \text{ ml}$  هو :

أ)  $0.1 \text{ N}$       ب)  $0.5 \text{ N}$       ج)  $1 \text{ N}$       د)  $100 \text{ N}$

## مثال (١٦٦)

إذا علمت الأوزان الذرية التالية ( $\text{O} = 16, \text{K} = 39, \text{Mn} = 55$ ) ، فإن وزن  $\text{KMnO}_4$  اللازمة لعمل  $80 \text{ cm}^3$  من محلول برمنجنات البوتاسيوم الذي تركيزه  $0.125 \text{ N}$  (ناتج التفاعل  $\text{Mn}^{2+}$ ).

أ) 155 g      ب) 0.316 g      ج) 0.025 g      د) 5 g



**الفصل الثاني**  
**خواص الغازات**  
**Properties of**  
**Gases**

---

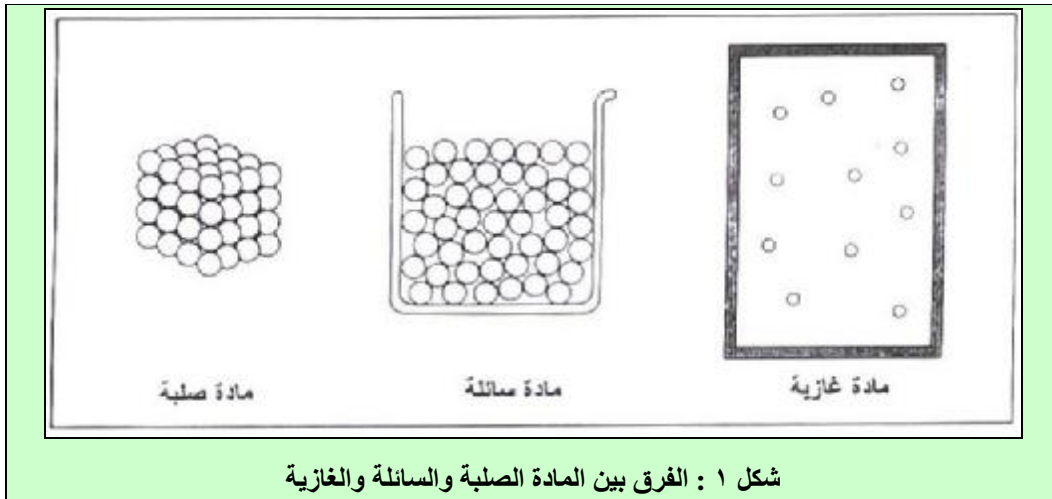
## الفصل الأول

## خواص الغازات

## The Properties of Gases

## مقدمة

توجد المادة على الأرض في الظروف العادية في ثلاثة أطوار (حالات) فيزيائية : صلبة (جوامد)، سائلة (مائعة)، غازية .



وينشأ الفرق بين هذه الحالات الثلاث بسبب اختلاف قوى التجاذب بين جزيئات المادة. والعامل الذي يحدد الحالة التي توجد عليها المادة هو درجة الحرارة والضغط الواقع عليها.

ومن الجدول (١) يظهر بأن الفرق بين حالات المادة الثلاث يكمن في المسافة التي تفصل بين جزيئات المادة. فجزيئات المادة الصلبة تلتصق إلتصاقاً شديداً مع بعضها البعض وبطريقة منتظمة الأمر الذي يعطيها حرية قليلة جداً في الحركة (وتكون قوى التجاذب عالية). كما تلتصق جزيئات السوائل مع بعضها البعض ولكن بمرونة تسمح لها بالمرور عبر بعضها البعض مع استمرار تماسكها. أما جزيئات الغازات فتفصلها

مسافات كبيرة إذا ما قورنت بالأبعاد الجزيئية وبالتالي تستطيع التحرك باستقلال تام عن بعضها البعض (قوى التجاذب ضعيفة). ويمكن لحالات المادة الثلاث أن تتحول من حالة الى أخرى فبالسخين قد تنصهر المادة الصلبة لتكون المادة السائلة والمادة السائلة بدورها بزيادة السخين تتحول الى غاز ، وعلى الجانب الآخر نجد أن التبريد يكثف الغاز ليحوه الى سائل أما زيادة التبريد تجمد هذا السائل وتحوه الى مادة صلبة.

والماء من أشهر المواد على وجه الأرض وأعظمها نفعاً وفائدة وبدونها لا تكون هناك حياة، ويعرف في الحالة الصلبة بالتلج (ice) وفي الحالة السائلة بالماء (water) وفي الحالة الغازية بالبخار (steam) أو بخار الماء (water vapor). ومعظم، وليس كل، المواد يمكن أن يوجد في الحالات الثلاث (can exist in all three states). فمعظم المواد الصلبة تتحول الى سوائل والسوائل تتحول الى غاز عند تسخينها. وتعرف السوائل والغازات بالموائع (fluid) بسبب أنها تتدفق بحرية (flow freely). وتعرف المواد الصلبة والسائلة بالحالة المتراسة (المكثفة) (condensed states) بسبب أنها تملك كثافات أعلى من الغازات.

والجدول (١) يعرض الكثافات والحجوم المولارية لبعض المواد الشائعة (common substances) في حالات فيزيائية مختلفة.

جدول ١ : الكثافات والحجوم المولارية لثلاث مواد عند الضغط الجوي

substances	Solid		Liquid (at 20 °C)		Gas (at 100 °C)	
	Density (g/ml)	Molar Volume ml/mol	Density (g/ml)	Molar Volume ml/mol	Density (g/ml)	Molar Volume ml/mol
water (H <sub>2</sub> O)	0.917 (0 °C)	19.6	0.998	18.0	0.000588	30600
Benzene (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	0.899 (0 °C)	86.9	0.876	89.2	0.00255	30600
Carbon tetrachloride (CCl <sub>4</sub> )	1.70 (- 25 °C)	90.5	1.59	96.8	0.00503	30600

The molar volume of a substance is the volume occupied by one mole of that substance  
الحجم المولاري لمادة هو الحجم المشغول بمول واحد من تلك المادة.

وكما يظهر من الجدول (١) أنه يشير الى أن الصلب والسوائل أكتف عدة مرات من الغازات (solids and liquids are many times denser than gases) مما يعني أن الجزيئات في الغازات ينبغي أن تكون متباعدة جداً (very far) وأكثر قرباً الى بعضها في السوائل والصلب (much closer together). فعلى سبيل المثال، حجم مول واحد من سائل الماء حوالي (18 ml) بينما حجم مول واحد من البخار يشغل حوالي (30600 ml) عند (100 °C) وضغط جوي واحد.

ومن الممكن لبعض المواد أن توجد في جميع الحالات الثلاث في حالة اتزان مع بعضها في مدى ضيق الى حد ما من درجات الحرارة والضغط (فمثلاً يوجد الماء في الحالات الصلبة والسائلة والغازية في مدى :

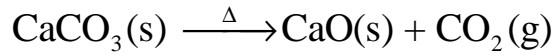
$$(P = 0.006 \text{ atm (4.579 mmHg)}, T = 0.01 \text{ °C} = 273.01 \text{ °K})$$

وتسمى هذه النقطة بالنقطة الثلاثية (triple Point) وهي درجة الحرارة والضغط التي يوجد عندها الماء بحالاته الثلاث (بخار (g)، صلب (S)، سائل (L))، في حين أن درجة الحرارة التي يوجد عندها الماء بحالتيه الصلبة والسائلة هي عند (1 atm) هي (0 °C)، وهي درجة انصهار أو تجمد الماء.

وقد توجد مواد أخرى في حالة وحيدة في مدى كبير الى حد ما من درجات الحرارة، مثل الماس، الذي ينصهر فقط عندما تصل درجة الحرارة الى :

$$(T = 3096 \text{ }^\circ\text{C} = 2823 \text{ }^\circ\text{K}) \text{ عند ضغط (1 atm).}$$

وتصل درجة الإنصهار للماس عند ضغط (100 atm) الى (3700 °C) بينما يغلي عند 3850 °C. وعملياً لا يمكن الحصول على كربونات الكالسيوم CaCO<sub>3</sub> في الحالة السائلة، أو الغازية (عند الضغوط العادية)، حيث أنها تتحلل بالتسخين الى أكسيد الكالسيوم CaO، وثاني أكسيد الكربون CO<sub>2</sub> قبل أن تنصهر أو تبدأ في التبخر.



وهناك مواد تميل الى مقاومة تصنيفها ضمن إحدى الحالات الثلاث بالرغم من الخواص المميزة لها ، وضمن هذه المواد : الزجاج، البلازما، البلورات السائلة.

ويصحب بعض التغيرات (مثل التبخر، التسامي، الإنصهار، التحول البوليمورفي) امتصاص حرارة، بحيث تصبح إحدى حالات المادة أكثر ثباتاً عند درجات الحرارة الأعلى، وعند نفس الضغط. وبالعكس، فإنه عند التبريد، يحدث التحول الى حالة أخرى أكثر ثباتاً مصحوباً بانبعثات حرارة. وبذلك فإذا سخن الصلب يتحول الى سائل أكثر ثباتاً عند درجات الحرارة الأعلى، وإذا سخن السائل (عند نفس الضغط) يتحول الى الحالة الغازية الأكثر ثباتاً عند درجة الحرارة الأعلى من السابقة.

**ويجب التذكير بأن مصطلح الظروف العادية (1 atm, 25 °C) يمثل مدى ضيقاً من درجة الحرارة والضغط. ويمكن استحداث ظروف غير عادية في المعمل، مثلاً ما يحدث في المسعر المتفجر (Bomb Calorimeter) . ويمكن لدرجات الحرارة أو الضغوط العالية أو المنخفضة بصورة غير عادية أن تجعل الحالة الطبيعية للمادة مختلفة تماماً عن حالتها تحت الظروف العادية.**

**مثال توضيحي :**

لا تتواجد المركبات الأيونية تحت الظروف العادية ( $1 \text{ atm}, 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) كغازات نسبة لأن الكاتيونات والأيونات بها تلتصق ببعضها البعض عبر القوى الإلكترونية القوية (التجاذب الأيوني). وللتغلب على هذا التجاذب فيجب استخدام قدر كبير من الطاقة التي تعني عملياً التسخين الشديد للمادة الصلبة. كل ما نستطيع فعله في الظروف العادية، هو صهر المادة الصلبة، فمثلاً، ينصهر كلوريد الصوديوم ( $\text{NaCl(s)}$ ) عند درجة حرارة عالية تبلغ ( $800 \text{ }^\circ\text{C}$ )، ولكي يغلي كلوريد الصوديوم فيجب رفع درجة الحرارة إلى أكثر من ( $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

أما سلوك المركبات الجزيئية (التجاذب فيها بروابط تساهمية) فإنه يختلف باختلافها، فبينما نجد أن بعضها، مثل أول أكسيد الكربون ( $\text{CO}$ ) وثاني أكسيد الكربون ( $\text{CO}_2$ ) وكلوريد الهيدروجين ( $\text{HCl}$ ) والميثان ( $\text{CH}_4$ ) يتواجد كغازات تحت الظروف العادية، نجد أن معظمها يتواجد كسوائل أو مواد صلبة عند درجة حرارة الغرفة. إن الشيء الجدير بالملاحظة هنا هو سهولة تحويل المركبات الجزيئية إلى غازات بالتسخين أكثر من تحويل المركبات الأيونية إلى غازات. بمعنى آخر، تغلي المركبات الجزيئية عند درجات حرارة متدنية أكثر من المركبات الأيونية. وكلما كانت التجاذبات قوية في المركبات الجزيئية كلما كان هذا المركب أبعد ما يكون عن الحالة الغازية تحت الظروف العادية.

وتنقسم العناصر التي تتواجد كغازات تحت ظروف الضغط العادي (عددها ١١ عنصراً) إلى نوعين : غازات ثنائية الذرة وهي خمسة عناصر : الهيدروجين  $\text{H}_2$ ، النيتروجين  $\text{N}_2$ ، الأكسجين  $\text{O}_2$ ، الفلور  $\text{F}_2$ ، الكلور  $\text{Cl}_2$ . وغازات أحادية الذرة وهي الغازات النبيلة (الخاملة) (بالجدول الدوري : مجموعة A 8): التي تشمل الهيليوم  $\text{He}$ ، النيون  $\text{Ne}$ ، الأرجون  $\text{Ar}$ ، الكريبتون  $\text{Kr}$ ، الزينون  $\text{Xe}$ ، الرادون  $\text{Rn}$

كما أن الأوزون ( $O_3$ ) أحد صور الأكسجين التآصلية فهو يتواجد أيضاً كغاز عند درجة حرارة الغرفة.

ويحتوي الجدول (٢) على الغازات المعروفة التي نستخدمها في دراسة الخواص الفيزيائية للغازات. أحد هذه الغازات، الأكسجين وهو ضروري لبقائنا على قيد الحياة، بينما نجد أن وسيانيد الهيدروجين ( $HCN$ ) سام ومميت deadly poison. أما بقية الغازات مثل أول أكسيد الكربون ( $CO$ ) وكبريتيد الهيدروجين ( $H_2S$ ) وثاني أكسيد النيتروجين ( $NO_2$ ) وثاني أكسيد الكبريت ( $SO_2$ ) والأوزون ( $O_3$ ) فهي إلى حد ما أقل سمية less toxic .

وكل الغازات التي رصدت في الجدول (٢) هي عديمة اللون (colorless)، ما عدا الفلور  $F_2$  أصفر خفيف light yellow ، البروم  $Br_2$  وثاني أكسيد النيتروجين ( $NO_2$ ) لهما لون بني غامق (بني محمر reddish brown) يرى في الهواء الملوث بهما، وغاز الكلور ذي لون أصفر مخضر (greenish yellow).

الغازان ( $He, Ne$ ) كيميائياً خاملين وهذا يعني أنهما لا يتفاعلا مع أي مادة أخرى ويجب التمييز بين مصطلحي الغاز والبخار. فالغاز هو المادة التي عادة ما تكون في الحالة الغازية عند درجة الحرارة والضغط العاديين، بينما البخار هو الشكل الغازي لأي مادة صلبة أو سائلة عند درجة الحرارة والضغط العاديين. وبالتالي فإنه عند درجة حرارة  $25\text{ }^\circ\text{C}$  وضغط ( $1\text{ atm}$ ) نتحدث عن بخار الماء وغاز الأكسجين. إن المصطلحين (غاز و بخار) يساعد بعضهما البعض على الرغم من أنه ليس لهما المعنى المضبوط.

جدول ٢ : المواد التي تتواجد كغازات عند (1 atm, 25 °C)

الغاز (مركب)		الغاز (مركب)		الغاز (كعنصر) Monatomic Gases (Noble Gases)		الغاز (كعنصر) (Diatomic Molecules)	
NO	أكسيد النيتريك Nitric Acid	HF	فلوريد الهيدروجين Hydrogen Fluoride	He	الهيليوم Helium	H <sub>2</sub>	الهيدروجين الجزيئي Molecular Hydrogen
NO <sub>2</sub>	ثاني أكسيد النيتروجين Nitrogen Dioxide	HCl	كلوريد الهيدروجين Hydrogen Chloride	Ne	النيون Neon	N <sub>2</sub>	النيتروجين الجزيئي Molecular Nitrogen
N <sub>2</sub> O	أكسيد النيتروز Nitrous Oxide	HBr	بروميد الهيدروجين Hydrogen Bromide	Ar	الأرجون Argon	O <sub>2</sub>	الأكسجين الجزيئي Molecular Oxygen
SO <sub>2</sub>	ثاني أكسيد الكبريت Sulfur Dioxide	HI	يوديد الهيدروجين Hydrogen Iodide	Kr	الكريبتون Krypton	O <sub>3</sub>	الأوزون Ozone
H <sub>2</sub> S	كبريتيد الهيدروجين Hydrogen Sulfide	CO	أول أكسيد الكربون Carbon Monoxide	Xe	الزينون Xenon	F <sub>2</sub>	الفلور الجزيئي Molecular Fluorine
HCN	سيانيد الهيدروجين* Hydrogen Cyanide	CO <sub>2</sub>	ثاني أكسيد الكربون Carbon Dioxide	Rn	الرادون Radon	Cl <sub>2</sub>	الكلور الجزيئي Molecular Chlorine
		NH <sub>3</sub>	النشادر Ammonia				
*سيانيد الهيدروجين HCN درجة غليانه (26 °C) لكنه قريب بما فيه الكفاية لتصنيفه كغاز عند الضغط الجوي العادي							

جدول ٣ : مقارنة بين الغازات والسوائل والأجسام الصلبة

صلب	سائل	غاز	
له شكل ثابت وحجم ثابت	يتخذ شكل أجزاء الإناء التي يملؤها حجمه المتميز بالثبات فهو لا يملأ كل الإناء.	يتخذ شكل الإناء الذي يوضع فيه ولا يحتفظ بحجم محدد بل يملأ أي وعاء	الشكل والحجم
غير قابل للانضغاط	قابليته للانضغاط صغيرة جداً	قابل للانضغاط	الانضغاطية
قد ينتشر صلب في آخر ببطء شديد	ينتشر في سائل آخر ولكن ببطء	ينتشر بسرعة ودون حدود	الانتشار
لا يسري	يسري دون عائق	يسري دون عائق	السريان



### 4 : Table

Some Characteristic of Solids, Liquids, and Gases		
Solids	Liquids	Gases
Have definite shape (resist deformation)	Have no definite shape (assume shapes of container)	Have no definite shape (fill containers completely).
Are nearly incompressible	Have definite volume (are only very slightly compressible).	Are compressible
Usually have higher density than liquids	Have high density	Have low density
Are not fluids	Are fluid	Are fluid
Diffuse only very slowly through solids	Diffuse through other liquids	Diffuse rapidly
Have an ordered arrangement of particles that are very close together, particles usually have only vibrational motion.	Consist of disordered clusters of particles that are quite close together; particles have random motion in three dimensions	Consist of extremely disordered particles with much empty space between them; particles have rapid, random motion in three dimensions

### الخواص العامة للغازات

#### Properties of Gases

الحالة الغازية تمثل أبسط حالات المادة، ومنذ وقت مبكر درس الكيميائيون الغازات وصفاتها الكيميائية بشكل مكثف. وقاموا بإجراء التفاعلات التي تولد الغازات، ومرروا الغازات خلال الماء داخل أوعية زجاجية، ونقلوا الغازات للتخزين. وخلطوا الغازات مع بعضها لرؤية ما إذا كانت ستتفاعل أم لا. وإذا كانت ستتفاعل كم من كل غاز سيستهلك (consumed) أو يتكون (formed). ولقد اكتشفوا أن الغازات تملك صفات عديدة (many properties) مشتركة (in common) أكثر مما تملكه السوائل والمواد الصلبة ومن هذه الصفات :

(١) تكون قوى التجاذب بين جزيئات الغاز ضعيفة جداً - أي أن التجاذب الذي يتعرض له جزيء نحو جزيئات أخرى من حوله يكون ضعيفاً - وهذا الضعف في قوى التجاذب بسبب أن جزيئات الغاز توجد على مسافات بعيدة نسبياً عن بعضها البعض بحيث تشغل فقط % 0.1 من الحيز أما الباقي فيكون فراغاً وبالتالي لا يحدث التصاق الجزيئات ببعضها كما هو الحال في الحالة الصلبة أو السائلة. وتعود صفات الغازات المميزة الى هذه الحقيقة.

إن جزيئات الغاز بعيدة عن الجزيئات الأخرى، ولا يوجد بينها من القوى إلا القليل، فلا يتأثر أحدها بالآخر الى حد كبير. ففي الهواء مثلاً، تكون المسافة المتوسطة بين جزيئين عشرة أضعاف قطر الجزيء تقريباً. ولذلك فإن كل جزيء يبدو وكأنه يتصرف في استقلال عن الجزيئات الأخرى، وكأنها غير موجودة. وهذا وضع يجعل الغازات المختلفة تتبع نمطاً واحداً في السلوك مع أن لكل منها جزيئات تختلف عن جزيئات الغازات الأخرى.

ومن أهم ما توفره قوى التجاذب الضعيفة هذه أنها تمكن الجزيئات من الحركة السريعة والمستقلة لكل جزيء على حدة، مما يؤدي الى جعل السلوك الفيزيائي للغاز مستقلاً تقريباً عن تركيبه الكيميائي لذلك فإن كل جزيء من الغاز يتصرف بشكل مستقل تقريباً.

أما في الحالة السائلة فإن الجزيئات تشغل حوالي % 70 من الحيز (الحجم الذي تشغله) والباقي فراغ، وبالتالي فإن الجزيئات في السائل تكون أقرب وألصق بجيرانها، ولهذا الوضع صفة الاستمرار، ولذلك فالقوى المتبادلة بينها ذات أثر كبير، وهذا يبقي السائل متماسكاً. ولكن اقتراب جزيئين الى ما يقارب الحد الأدنى يثير قوى من نوع جديد، وهي تنافرية تحول دون مزيد من الإقتراب. واختلاف هذه القوى من سائل الى آخر هو ما يجعل لكل منها سلوكاً خاصاً به. وفي الحالة الصلبة فإن النسبة التي تشغلها الجزيئات تكون أكبر من % 70.

٢) الغازات قابلة للانضغاط بسهولة (Gases are easily compressed) (لها قابلية عالية للانضغاط بسبب تباعد الجزيئات) ، فيتأثر حجم الغاز بتغير الضغط على نحو بارز، فيمكن للغاز أن ينضغط ويصغر حجمه بشكل كبير فيسهل حزمه (حبسه) لحجم أصغر وبالتالي فإن كثافة الغاز تزداد بزيادة الضغط. وهذه الحالة حساسة جداً للتغير في الضغط ودرجة الحرارة (يمكن ضغط الغاز الى حجم أقل بكثير عن حجمه الأصلي إذا استخدم ضغط معين وعند إزالة هذا الضغط يعود الغاز الى حالته الأصلية أي الى حجمه الأصلي). ويمكن بالضغط والتبريد أن يسال الغاز فيصبح حجمه قليل جداً مقارنة بحجمه وهو غاز. وتعبئة إطار دراجة أو سيارة بالهواء هو دليل على قابلية الغازات للانضغاط.

**مثال توضيحي (١)**

لو أخذنا مولاً واحداً من غاز النيتروجين ( $N_2$ ) ذي الوزن  $28 \times 10^{-3} \text{ kg}$  في درجة حرارة  $273 \text{ °K}$  وضغط جوي واحد ( $1 \text{ atm} = 1 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ ) فإنه يشغل حجماً مقداره ( $22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) بينما يشغل حجماً مقداره ( $0.441 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) في درجة حرارة  $273 \text{ °K}$  و ضغط ( $1 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ ) مما يعني قابلية غاز النيتروجين على الانضغاط.

ولو قارنا تلك القابلية للانضغاط بالنسبة لغاز النيتروجين مع سائل النيتروجين لوجدنا أن مولاً واحداً من النيتروجين السائل يشغل حجماً قدره ( $0.0349 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) عند ضغط ( $1 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ ) ويشغل حجماً مقداره ( $0.0345 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) عند ضغط ( $5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ ) ولا يتغير الحجم الذي يشغله النيتروجين الصلب ( $N_2(S)$ ) تحت الضغوط المختلفة.

**جدول ٥: مقارنة بين حجوم غاز النيتروجين وسائل النيتروجين عند (0 °C) وضغوط مختلفة**

سائل النيتروجين (N <sub>2</sub> (L)) الحجم m <sup>3</sup>	غاز النيتروجين (N <sub>2</sub> (g)) الحجم m <sup>3</sup>	الضغط N/m <sup>2</sup>
$0.0349 \times 10^{-3}$	$22.4 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^5$
	$0.441 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^6$
$0.0345 \times 10^{-3}$		$5 \times 10^6$

وبالتالي فإن حجم السائل لا يتأثر تأثراً يذكر بالضغط، لأن المسافات بين الجزيئات في الحالة السائلة صغيرة بالمقارنة بالحالة الغازية، وبالتالي فإن الفراغ القابل للضغط بين جزيئات السائل صغير جداً. وحتى لو استخدمت ضغوط عالية جداً، فإن من غير المألوف أن يتقلص حجم سائل بما يزيد عن 5 % كذلك لا يمكن للمادة الصلبة أن تنضغط ويصغر حجمها.

ومن هنا فإن السوائل والمواد الصلبة إذا حاولنا خفض حجمها نحتاج إلى ضغط عال جداً حتى لو كانت العينة صغيرة وبالتالي يمكن القول أن السوائل والمواد الصلبة تقريباً غير قابلة للانضغاط (solids and liquids are almost incompressible).

والشكل (٢) يبين مقارنة بين الحالات الثلاث :



(٣) بسبب حركة الغازات فإن الغازات تتمدد (expand) لتملأ بالكامل الحيز المتاح الذي توضع فيه، حيث أنها تتمدد بلا حدود (نظرياً لا يوجد حد أعلى لمدى درجات

الحرارة التي يمكن للمادة أن توجد خلاله في الحالة الغازية بالرغم من أن المادة قد تتحلل الى جسيمات أولية عند درجات حرارة عالية لدرجة كافية)، وتكون جزيئاتها متباعدة جداً بخلاف السوائل والجوامد التي تكون جزيئاتها متقاربة جداً. وبسبب هذا التمدد للغازات فإنها تأخذ شكل الإناء الذي يحتويها فلا شكل ولا حجم محدد للغازات وبالتالي فإن الغازات ليس لها سطح خاص بها.

فإذا وضع ( $0.1 \times 10^{-3}$ ) كغم من غاز في وعاء حجمه ( $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) فإن تلك الكمية تملأ الوعاء بشكل كامل ونفس الشيء يقال عند وضع تلك الكمية في وعاء آخر حجمه ( $100 \text{ m}^3$ ).

أما السوائل فلها حجم ثابت وليس لها شكل ثابت، والجزء من السائل الذي لا يكون في تلامس مع جدران الوعاء يشكل سطح السائل، وحينئذ يحدد الحجم الذي يمكن أن يشغله السائل. وإن وجود حجم ثابت لسائل يجعله أقل قابلية للانضغاط بالمقارنة بالغاز. وفي الحالة الصلبة، كالنحاس (Cu) والقصدير (Sn) مثلاً، فإن لها حجم وشكل ثابتين عند درجة حرارة معينة وضغط معين كل حسب كثافته النوعية، وبالتالي تتواجد ذرات أو جزيئات أو أيونات المادة الصلبة في شكل هندسي محدد ومميز للمادة. والفروق السابقة بين حالات المادة الثلاث تعكس الفروق في قوى التجاذب.

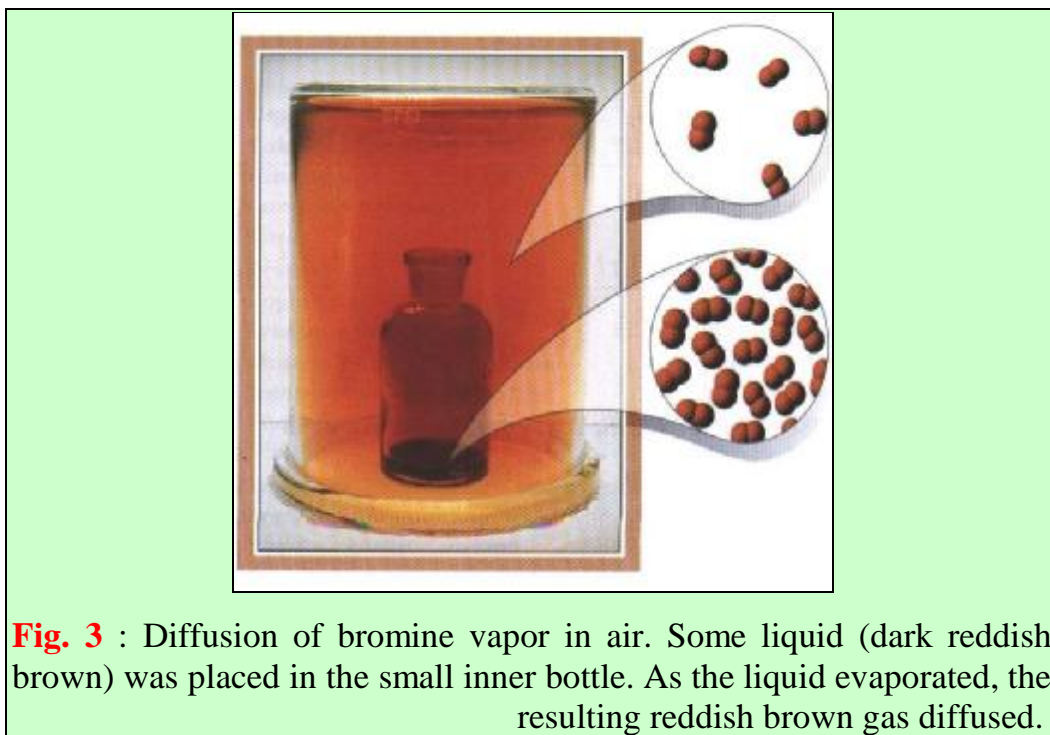
بعض المواد مثل الزجاج لها مظهر المواد الصلبة وكثير من خواص الجوامد إلا أنها عند درجات حرارة معينة تختلف في خواصها عن المواد الصلبة ولذلك تعتبر هذه المواد من السوائل فوق المبردة.

ويمكن بالتسخين أن تزداد طاقة الحركة للجزيئات وتتغلب طاقة الحركة هذه على قوى التجاذب بين الجزيئات وبالتالي تتحول المواد بالتسخين من الصلابة الى السيولة ثم الى الحالة الغازية.

## مثال توضيحي (٢)

حجم مول واحد من سائل الماء تقريباً 19 ml، بينما مول واحد من البخار يشغل حوالي (30600 ml) عند (100 °C) وعند الضغط الجوي (Atmospheric Pressure).

٤) بسبب أن جزيئات الغاز في حركة دائمة وعشوائية فإن الغازات التي لا تتفاعل كيميائياً قابلة للانتشار والاختلاط والامتزاج مع بعضها البعض امتزاجاً تاماً (جيدة الإمتزاج) بدون حدود وتكون مخاليط متجانسة مهما كانت نسبة هذه الغازات (لا حدود للنسب في مثل هذا المخلوط) ومهما كان نوعها ، حيث كما ذكرنا سابقاً فإن جزيئات الغاز تتصرف باستقلالية تامة عن بعضها البعض. وتزداد سرعة الانتشار بزيادة درجة الحرارة وانخفاض الضغط.



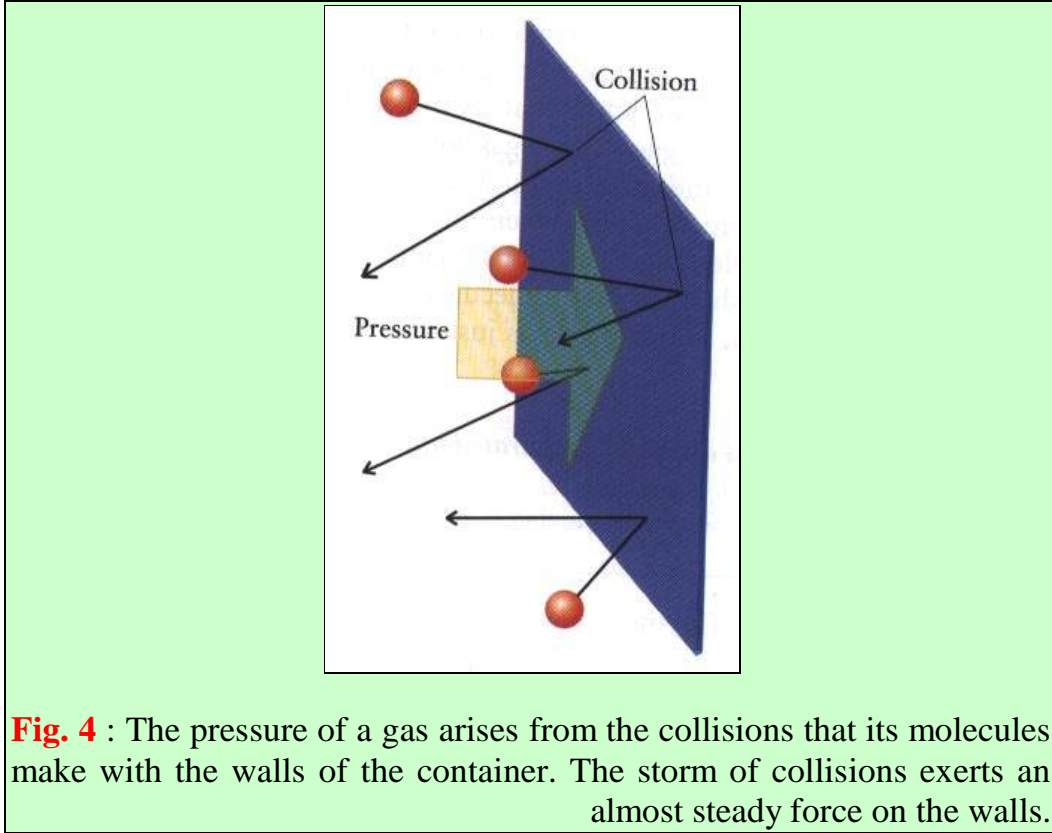
لكن أمثلة مثل هذه محدودة جداً في حالة السوائل، وإذا وجدت فمن المؤلف أن نجد حدوداً للنسب التي تشكل مخلوطاً متجانساً ، فإذا تجاوزتها وجدنا أن السوائل تنفصل الى طبقات متميزة، ونقول عندها أن السوائل غير قابلة للإمتزاج (immiscible). وبالمقابل فإن السوائل المختلفة منها ما يمتزج مع بعضه البعض بسهولة كالماء والكحول، ومنها ما لا يمتزج بنفس السهولة كالماء والزيت، في حين أن بخار هذه السوائل سيمتزج وبأي نسبة كانت. بينما نجد أن المواد الصلبة لا تمتزج بعضها مع البعض الآخر تحت الدرجة الحرارية والضغط الإعتياديين.

**مثال توضيحي (٢)**

عندما تأخذ كمية من غاز ثاني أكسيد الكربون ( $CO_2$ ) وتوضع في إناء فوق كمية من غاز البروم ( $Br_2$ ) البني اللون بحيث يكون الغازان منفصلين عن بعضهما بواسطة لوح زجاجي وبعد رفع اللوح الزجاجي نلاحظ أن اللون البني قد انتشر في كل الحيز، علماً بأن كثافة بخار البروم أعلى من كثافة غاز ثاني أكسيد الكربون. ومن الممكن ملاحظة انتشار غاز ثاني أكسيد الكربون الى الأسفل. وعند قلب وضع الغازين أسفلهما الى الأعلى وأعلاهما الى الأسفل فإن عملية الإمتزاج تستمر إلى أن يتكون مزيج منظم.

٥) قد تحدث اصطدامات بين جزيئات الغاز بسبب حركتها الدائمة.

٦) كما تمارس الغازات ضغطاً على ما يحيط بها.



**Fig. 4 :** The pressure of a gas arises from the collisions that its molecules make with the walls of the container. The storm of collisions exerts an almost steady force on the walls.

٧) جميع الغازات في درجة حرارة الغرفة يمكن إسالتها (may be liquefied) بواسطة تبريدها وضغطها (by cooling and compressing). والسوائل المتطايرة (Volatile liquids) من السهولة تحويلها الى غازات عند درجة حرارة الغرفة أو أعلى قليلاً (or slightly above).

٨) حجم عينة غاز يمكن بسهولة تغييره (can easily be altered) بتغيير درجة الحرارة أو الضغط أو بهما معاً. لذلك فإن كثافات الغاز متغيرة بشكل كبير وتعتمد على الظروف المحيطة.

٩) الغازات كثافتها قليلة جداً (صغر كثافتها ولزوجتها) مقارنة مع نفس العناصر في الحالات السائلة أو الصلبة مما يؤدي الى سهولة انتشارها وقدرتها على ملء الفراغ



أو الوعاء الحاوي مما يجعل جزيئاتها حرة الحركة. ويعود السبب في كثافة الغازات المنخفضة الى :

أ) امتيازها بخاصية الانتشار

ب) شغلها لكامل الحيز الذي توجد به.

بينما الجوامد والسوائل كثافتها أعلى مرات عدة من الغازات.

س) كيف يمكن زيادة أو خفض كثافة الغاز؟

ج) يمكن خفض كثافته بشكل أكبر أو زيادته بمجرد تغيير الحجم الذي يشغله الغاز بواسطة التحكم في الضغط مثلاً أو درجة الحرارة أو كليهما حيث أن العلاقة بين الكثافة والحجم عكسية :

$$d = \frac{m}{V}$$

مثال (٤)

احسب كثافة مول واحد من النيتروجين ( $N_2$ ) بوحدة  $kg/m^3$  في حالاته الثلاث (الغازية، السائلة، الصلبة) إذا علمت أن الحجم لهذه الكمية في الحالات الثلاث بوحدة  $m^3$  هي :

$$(V(N_2)_{(g)} = 2.400 \times 10^{-3}, V(N_2)_{(L)} = 0.0346, V(N_2)_{(S)} = 0.0272))$$

علماً بأن الكتلة الذرية ( $N = 14$ ).

الحل

إن كثافة غاز النيتروجين عند درجة ( $273 \text{ }^\circ\text{K}$ ) مطلقة وضغط جوي واحد (1 atm) هي :

$$d_{N_2(g)} = \frac{m}{V} = \frac{28 \times 10^{-3} \text{ kg}}{2.400 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 1.25 \text{ kg/m}^3$$

أما كثافة النيتروجين السائل فهي :

$$d_{N_2(L)} = \frac{m}{V} = \frac{28 \times 10^{-3} \text{ Kg}}{0.0346 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 809.24 \text{ kg/m}^3$$

وكذلك يمكن حساب كثافة النيتروجين في الحالة الصلبة والتي تساوي:

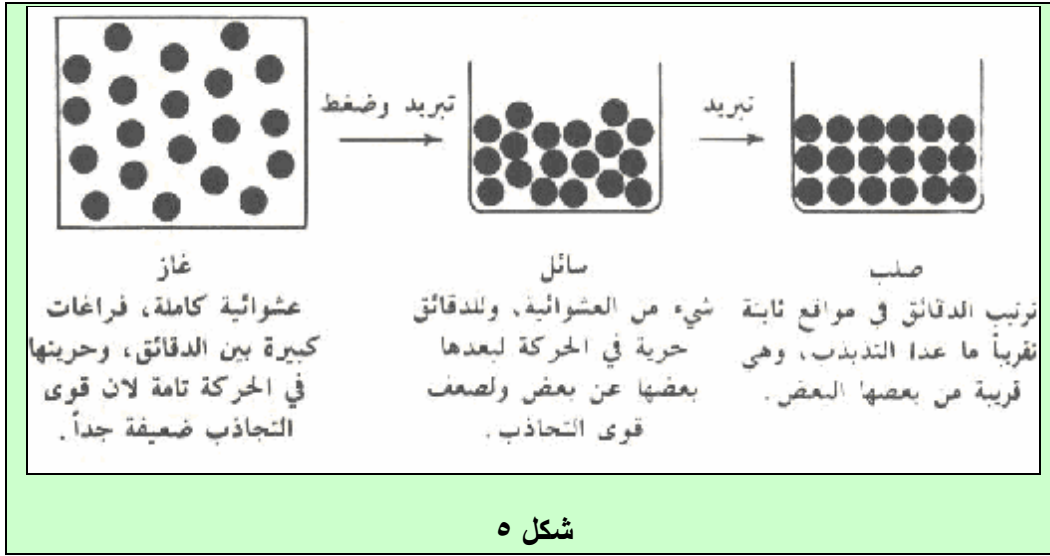
$$d_{N_2(S)} = \frac{m}{V} = \frac{28 \times 10^{-3} \text{ kg}}{0.0272 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 1029.41 \text{ kg/m}^3$$

مما يبين الاختلاف الكبير بين كثافة النيتروجين في طور الغاز عن تلك التي للسائل والصلب.

١٠) لا يوجد حد أعلى لمدى درجات الحرارة التي يمكن للمادة أن توجد خلاله في الحالة الغازية فإنه نظرياً (بالرغم من أن المادة قد تتحلل إلى جسيمات أولية عند درجات حرارة عالية لدرجة كافية)، إلا أنه يوجد حد أدنى لمدى درجات الحرارة الذي يمكن خلاله أن توجد المادة في الحالة الصلبة أو السائلة.

١١) معظم الغازات عديمة اللون ، وبعضها، وهو قليل، ملون مثل (الفلور  $F_2$  ذي اللون الأصفر الباهت light yellow، الكلور ذي اللون الأصفر المخضر greenish yellow، البروم  $Br_2$  وثاني أكسيد النيتروجين  $NO_2$  اللذين لهما لون بني محمر reddish brown ، وبخار اليود بنفسجي اللون violet).

١٢) يوصف سلوك الغازات وفقاً لدرجة الحرارة والضغط والحجم وكمية الغاز (عدد المولات أو الجزيئات) الموجودة. فمثلاً الغاز الساخن يشغل حجماً أكبر ويمارس ضغطاً أعلى من عينة الغاز نفسها حينما تبرد.



### ملخص لخواص الغازات

- ١) جزيئات الغاز توجد على مسافات بعيدة نسبياً عن بعضها البعض
- ٢) تكون قوى التجاذب بين جزيئات الغاز ضعيفة جداً حيث أن كل جزيء يتحرك بصورة مستقلة تقريباً عن الجزيئات الأخرى.
- ٣) الغازات قابلة للإنضغاط بسهولة بسبب المسافات الكبيرة بين جزيئاتها مقارنة بحجم جزيئاتها.
- ٤) تتمدد الغازات لتملأ الحيز الموجودة فيه.
- ٥) يمكن تغيير حجم الغاز بتغيير درجة الحرارة أو الضغط أو بهما معاً.
- ٦) الغازات التي لا تتفاعل كيميائياً قابلة للإننتشار والاختلاط والامتزاج مع بعضها البعض امتزاجاً تاماً. وتزداد سرعة الإننتشار بزيادة درجة الحرارة وانخفاض الضغط.
- ٧) تمارس الغازات ضغطاً على ما يحيط بها.
- ٨) كثافة الغازات منخفضة جداً مقارنة مع نفس العناصر في الحالات السائلة أو الصلبة
- ٩) لا يوجد حد أعلى لمدى درجات الحرارة التي يمكن للمادة أن توجد خلاله في الحالة الغازية
- ١٠) معظم الغازات عديمة اللون
- ١١) يوصف سلوك الغازات وفقاً لأربعة متغيرات هي درجة الحرارة والضغط والحجم وكمية الغاز

1. Gases can be compressed into smaller volumes, that is, their densities can be increased by applying increased pressure.
  2. Gases exert pressure on their surroundings.
  3. Gases expand without limit so that gas samples completely and uniformly occupy the volume of any container.
  4. Gases diffuse into each other (mix) so that two samples of gas placed in the same container mix completely almost immediately. Conversely, different gases in a mixture like air do not separate on standing
- Gases are described in terms of their temperature and pressure, the volume occupied, and the amount (numbers of molecules or moles) of gas present. For example, a hot gas occupies a greater volume and exerts a greater pressure than does the sample of gas when it is cold.

**تركيب الغلاف الجوي**

الأرض محاطة بطبقة رقيقة مؤلفة من خليط من الغازات ندعوها بالغلاف الجوي (atmosphere). (سمكه تقريباً (500 mil)). وتحدث في هذا الخليط تفاعلات متنوعة، وكثير منها يحدث بتأثير الطاقة الشمسية. كذلك فإن كثيراً من هذه التفاعلات نافعة (beneficial) لساكني الأرض، وبعضها ينتج مواد غير مرغوبة (undesirable products).

إن الكتلة الكلية للغلاف الجوي (كتلة الهواء) (atmosphere total mass) تقريباً  $5.3 \times 10^{15}$  طن مكعب (metric tons)، وهو رقم كبير جداً، لكنه يظل فقط واحد على مليون من كتلة الأرض الكلية. وبما أن الهواء له وزن فهو يشكل ضغطاً على الأجسام الموجودة على الكرة الأرضية. وهذا الضغط يعرف بالضغط الجوي. ويمكن توضيح هذا الضغط بتفريغ صفيحة من القصدير، فعندما يضخ الهواء الى الخارج، فإن الضغط الجوي يجعد الصفيحة.

ويتألف الغلاف الجوي القريب من سطح الأرض (بالحجم) من النيتروجين (78 %  $N_2$ ) وهو غاز خامل (unreactive gas) والأكسجين ( $O_2$  21 %) وهو غاز عالي النشاطية وضروري للحياة، و (1 % من غازات أخرى مثل الأرجون (Ar) وثاني أكسيد الكربون ( $CO_2$ )).

تتعرض جزيئات (أو ذرات) هذه الغازات في الغلاف الجوي، مثلها مثل كل مادة، للجذب الناتج من الجاذبية الأرضية. وإذا كان باستطاعتنا رؤية الهواء فإنه يمكن ملاحظة أن الهواء يكون كثيفاً بالقرب من سطح الأرض وتقل الكثافة كلما ارتفعنا الى أعلى. والهواء خارج الطائرة التي عادة ما تملأ بالهواء عند ارتفاع 30000 قدم

يكون قليلاً جداً للدرجة التي لا يمكن معها تنفسه. وفي الحقيقة تقل كثافة الهواء بتسارع كبير مع زيادة الإرتفاع عن سطح الأرض (الغلاف الجوي أكثر كثافة قريباً من سطح الأرض عنه في الإرتفاعات العالية high altitudes). ولقد أوضحت الدراسات (القياسات) أن ما نسبته (50 %) من الجو يقع في مدى أربعة أميال (6.4 km) من سطح الأرض و (90 %) في مدى عشرة أميال (16 km) و (99 %) في مدى عشرين ميلاً (32 km).

وتمارس الغازات ضغطاً على أي سطح تكون على اتصال معه بسبب أن جزيئات الغاز في حركة دائمة. ونحن البشر قد تكيفنا بشكل حسن فسيولوجياً مع ضغط الهواء حولنا والذي عادة لا ندركه، تماماً كما أن الأسماك غير مدركة (غير شاعرة) لضغط الماء فوقها.

ومن السهولة إثبات الضغط الجوي، فمن الأمثلة اليومية القدرة على شرب سائل عبر ماصة، فسحب الهواء خارج الماصة عن طريق الفم يقلل الضغط (reduce the pressure) داخل الماصة، وبالتالي فإن الضغط الجوي العالي على السائل يدفعه ليقع فوق داخل الماصة ليحل محل الهواء المسحوب.

نعيش على الأرض محاطين بخليط من الغازات التي تشكل الغلاف الجوي للأرض. وبخلاف السوائل، التي تخفق غالباً لتختلط مع بعضها والتي ربما تنفصل إلى طبقات مميزة – مثل الزيت والماء، فإن الغازات دائماً تختلط. علاوة على ذلك، الغازات قابلة للضغط بينما المواد الصلبة والسائلة تقريباً غير قابلة للضغط وحتى لو تم تطبيق ضغوط عالية فإن التغير في الحجم ضئيل.

إن قدرة الغازات على الخلط المتجانس (Homogeneous mixing) والقابلية للضغط (compressibility) كلاهما ناتج عن الحقيقية أن جزيئات الغاز متباعدة عن بعضها البعض ومستقلة.

والخلط يحدث بسبب أن جزيئات الغاز المستقلة لها تجاذب ضعيف مع جيرانها. بالمقارنة فإن جزيئات السوائل والصلب ترص قريباً من بعضها (packed closely together) والتي تتأثر بقوى تجاذبات وتنافرات متنوعة والتي يمكن أن تمنع خلطها.

جدول ٦: تركيب الهواء الجاف عند مستوى سطح البحر

composition of dry air at sea level			
Constituent		% by volume (percentage by volume)	% Mass
Nitrogen	N <sub>2</sub>	78.084	75.52
Oxygen	O <sub>2</sub>	20.948	23.14
Argon	Ar	0.934	1.29
Carbon dioxide*	CO <sub>2</sub>	0.033 (variable)	0.05
Neon	Ne	0.00182	1.27 × 10 <sup>-3</sup>
Hydrogen	H <sub>2</sub>	0.0010 (0.00005)	
Helium	He	0.000524	7.24 × 10 <sup>-5</sup>
Methane*	CH <sub>4</sub>	1.7 × 10 <sup>-4</sup> (variable))	9.4 × 10 <sup>-5</sup>
Krypton	Kr	0.000114	3.3 × 10 <sup>-4</sup>
Carbon monoxide <sup>+</sup>	CO	0.00001	
Xenon	Xe	0.000008	
Ozone <sup>+</sup>	O <sub>3</sub>	0.000002	
Ammonia	NH <sub>3</sub>	0.000001	
Nitrogen dioxide <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub>	0.0000001	
Sulfur dioxide	SO <sub>2</sub>	0.00000002	

- The greenhouse gases carbon dioxide and methane relate to fuels and the burning of fuels for energy production.
- + Trace gases of environmental importance.

والقابلية للضغط ممكنة في الغازات بسبب أنه أقل من (0.1%) من الحجم للغاز النموذجي يشغل بواسطة الجزيئات نفسها عند الظروف العادية (normal circumstances) والمتبقي (99.9%) فراغ (empty space). بالمقارنة حوالي (70 %) من حجوم السوائل والصلب تشغل بواسطة الجزيئات.

إن سلوك الهواء يوضح نقاط هامة عن الغازات. فعلى سبيل المثال، خليط الغازات دائماً متجانس.

ومن الصفات الملحوظة للغازات أنها تمارس ضغطاً قابلاً للقياس على جدران وعائها. ومن المؤلف لدينا تعبئة كفر (pumping up) أو نفخ (inflating) بالون أننا نشعر بالصلابة (hardness) التي تنتج من الضغط الداخلي. وفي المصطلح العلمي فإن الضغط (P) يعرف بأنه القوة (force = f) الممارسة على وحدة المساحة (area = a). وفي المقابل فإن القوة تعرف بأنها ضرب الكتلة (mass) بالتسارع (acceleration = a) الناتج عن الجاذبية حيث  $(a = 9.81 \text{ m/s}^2)$ .

$$P = \frac{F}{A} = \frac{m \times a}{A}$$

والوحدة الدولية للقوة هي النيوتن (N)، حيث  $(1 \text{ N} = 1 \text{ kg m/s}^2)$ ، والوحدة الدولية (SI) للضغط هي الباسكال (Pa) حيث  $(1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ kg/ms}^2)$  والباسكال وحدة صغيرة جداً وتساوي تقريباً الضغط الممارس بواسطة كتلة مقدارها (10.2 mg) موضوعة على مساحة قدرها  $(1.00 \text{ cm}^2)$ . ويمكن إثبات ذلك بالحسابات كما يلي :



$$P = \frac{m \times a}{A} = \frac{\left(10.2 \text{ mg} \times 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{mg}}\right) \times \left(9.80665 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right)}{\left(1.00 \text{ cm}^2 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{cm}^2}\right)} = \frac{1.00 \times 10^{-4} \frac{\text{kg.m}}{\text{s}^2}}{1.00 \times 10^{-4} \text{ m}^2} = 1.00 \text{ Pa}$$

ويمكن تصور مدى ضآلة وحدة الباسكال بمعرفة أن البنس (قطعة نقدية صغيرة بريطانية) الواحد الموضوع على رأس إصبع اليد يمارس ضغطاً مقداره (250 Pa). وكما أن الهواء في إطار دراجة والبنس على رأس الإصبع يمارس ضغطاً فإن كتلة الغلاف الجوي الضاغطة للأسفل على سطح الأرض تمارس ضغطاً نسميه **الضغط الجوي**.

وفي الحقيقة فإن عموداً من الهواء طوله (1.00 m<sup>2</sup>) ممتد من سطح الأرض خلال الغلاف الجوي العلوي له كتلة قدرها (10300 kg)، وهذه الكتلة تنتج ضغطاً جويًا (atmospheric pressure) تقريباً (101000 Pa) أو (101 kPa)، ويتضح هذا من الحساب التالي لقيمة الضغط الناتج من هذه الكتلة :

$$P = \frac{m \times a}{A} = \frac{(10300 \times 10^3 \text{ g}) \times (9.80665 \text{ m/s}^2)}{(1.00 \text{ m}^2)} = 101008 \text{ Pa} = 101 \text{ kPa}$$

والوحدات البديلة التي تستخدم بكثرة هي (mm Hg = millimeter of mercury) و (atm = atmosphere). والوحدة 1 (1 mm Hg = 1 torr) نسبة الى العالم الإيطالي (1608 – 1647) Evangelista Torricelli الذي قاس الضغط الجوي باستخدام البارومتر الزئبقي كما سيأتي تفصيله لاحقاً إن شاء الله.

**الحالة القياسية للمادة****Standard State of Matter**

تعرف الحالة القياسية للمادة بأنها الحالة الفيزيائية (صلبة، سائلة، غازية) التي توجد عندها المادة بشكل تكون فيه أكثر استقراراً عند ضغط جوي واحد (1 atm) ودرجة حرارة (25 °C) وهي بالكالفن (298 °K) وهي تمثل درجة حرارة الغرفة تقريباً.

**الشروط القياسية****Standard (Normal) Conditions (SC)****Standard Temperature Pressure (STP)**

ويقصد بها درجة حرارة تساوي (0 °C = 273 °K) وضغط يساوي (1 atm).

**المتغيرات التي تعتمد عليها خواص الغازات :**

حالة الغاز توصف من خلال أربعة متغيرات تحكم تصرفه هي : الكتلة (عدد المولات n)، الحجم (V)، الضغط (P)، درجة الحرارة (T). وبتحديد ثلاثة من هذه المتغيرات فإن المتغير الرابع يتحدد تلقائياً، وبالتالي فإن حالة الغاز تتحدد من خلال تحديد ثلاثة من المتغيرات الأربع.

**(1) درجة الحرارة T (Temperature) :**

درجة الحرارة صفة فيزيائية تعتبر مقياساً لدرجة سخونة المادة أو برودتها، بحيث أنها تستخدم لتحديد اتجاه انتقال الحرارة بين جسمين. وتنتقل الطاقة الحرارية من منطقة درجة الحرارة العالية الى منطقة درجة الحرارة المنخفضة. فعندما توضع مادة ساخنة وأخرى باردة ملاصقتين لبعضهما، فإن المادة الساخنة تصبح أبرد، والباردة تصبح أسخن. ويفسر ذلك بأنه ناتج عن سريان طاقة حرارية من الجسم الساخن الى الجسم البارد. ويقال أن الجسم الساخن له درجة حرارة أعلى، والجسم البارد له درجة حرارة أدنى. وبذلك فإن درجة الحرارة تحدد اتجاه سريان الحرارة :

وأن الحرارة تسري من منطقة ذات درجة حرارة أعلى الى واحدة ذات درجة حرارة أقل.

ولتحديد درجة الحرارة على أي ثرمومتر يجب تثبيت نقطتين على تدريج الثرمومتر، ويتم اختيارها بين النقطتين بطريقة اختيارية تماماً، وجرت العادة على اختيار نقطتي تجمد وغيان الماء العاديتين (عند ضغط واحد جو) لهاتين النقطتين.

**ومن أهم المقاييس لدرجة الحرارة :**

#### **(أ) مقياس سلزيوس Celsius Temperature Scale**

وفيه تأخذ درجة تجمد الماء درجة الصفر، ودرجة الغليان ( $100^{\circ}\text{C}$ ) وتسمى المسافة بينهما أي بين درجة التجمد ( $0^{\circ}\text{C}$ ) والغليان للماء ( $100^{\circ}\text{C}$ ) درجة مئوية ومن هنا سمي هذا التدريج بالتدريج المئوي (Centigrade Scale) ورمزها ( $^{\circ}\text{C}$ ).

#### **(ب) مقياس فهرنهايت Fahrenheit Temperature Scale**

استخدم فهرنهايت نقطتي تجمد وغيان الماء كأساس للتدريج الذي يحمل اسمه، ويسمى تدريج فهرنهايت. وقسم المسافة بين نقطتي التجمد والغليان الى (180) قسم متساو كل منها يمثل درجة حرارة على تدريج فهرنهايت، وتبتدىء درجة تجمد الماء على هذا المقياس بـ (32) درجة بحيث أن درجة الصفر تمثل درجة تجميد خليط من الثلج والماء والملح (أقل درجة حرارة أمكن الوصول إليها في ذلك الوقت). والنقطة الثانية على هذا المقياس وهي درجة الغليان للماء عند 212

**ج) تدرج كيلفن Kelven Temperature Scale**

ودرجة الحرارة في النظام العالمي للوحدات هي درجة الحرارة المطلقة أو درجة كيلفن (Kelvin) K. ويبدأ بدرجة الصفر المطلق ( $273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$  -) والصفر المطلق هو أدنى مدى لدرجة الحرارة (الحد الأدنى لدرجة الحرارة) ، أو بتعبير آخر، لا توجد درجات الحرارة الأدنى من الصفر المطلق التي يمكن إحرازها أي لا يمكن الحصول على درجة حرارة أدنى منه (ومن المستحيل أيضاً الوصول إلى درجة الصفر المطلق عملياً). ويسمى هذا التدرج العالمي بالتدرج المطلق أو "تدرج كيلفن" باسم العالم الإنجليزي لود كيلفن، الذي اقترحه عام 1848م.

ويعين حالياً بتخصيص القيمة ( $273.16\text{ K}$ ) لدرجة الحرارة التي عندها يوجد الماء  $\text{H}_2\text{O}$  في الحالات الثلاث معاً (السائلة، الصلبة، الغازية)، أي النقطة الثلاثية (النقطة التي يتواجد عندها الماء في الحالات الثلاث : الصلب، السائل، الغاز). أي أن النقطة الثلاثية لـ  $\text{H}_2\text{O}$  تكون أكبر بمقدار ( $0.01\text{ K}$ ) من نقطة التجمد العادية لـ  $\text{H}_2\text{O}$  بحيث أن نقطة التجمد العادية لـ  $\text{H}_2\text{O}$  على تدرج كيلفن ( $273.15\text{ K}$ )، وبالتالي تكون درجة تجمد الماء على تدرج كيلفن هي ( $273.15$ ) وتكون درجة غليان الماء على تدرج كيلفن  $373.15$ ، ولتسهيل الحسابات نهمل الجزء العشري ( $0.15$ ).

ونادراً ما نقابل درجات حرارة أدنى من ( $200\text{ K}$ ) خارج المختبر. وتستعمل تدرجات أخرى لدرجات الحرارة.

**العلاقة بين التدرجات الثلاثة**

حجم درجة الحرارة في كل من تدرج كيلفن وتدرج سلسيوس متساو ولكن حجم درجة فهرنهايت تساوي ( $5/9$ ) من حجم الدرجة في كل من التدرجين الأوليين :

(163)

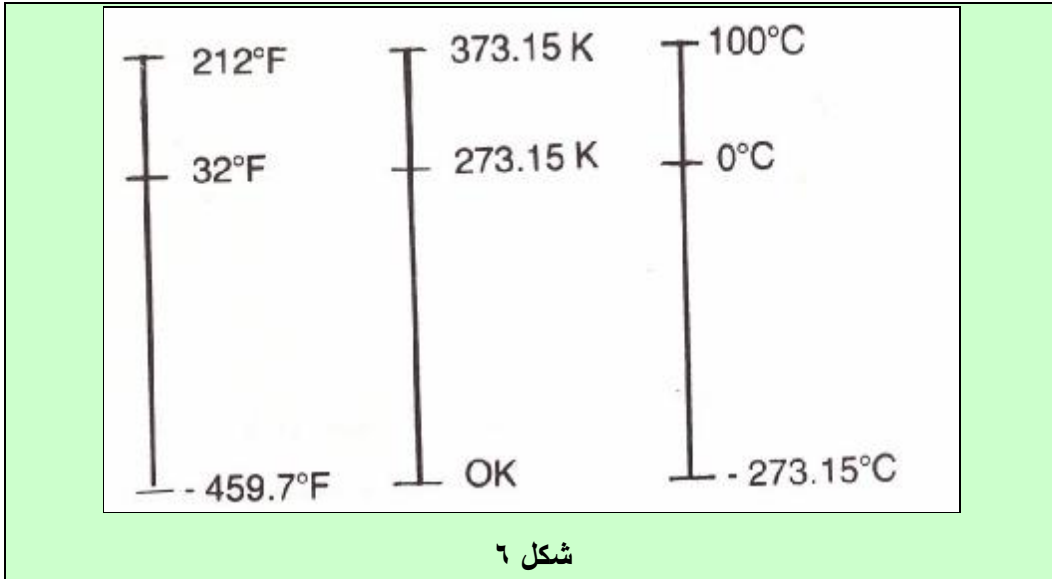
## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

$$^{\circ}\text{C} = (^{\circ}\text{F} - 32) \times \frac{5}{9} \quad \text{or} \quad ^{\circ}\text{C} = \frac{^{\circ}\text{F} - 32}{1.8}$$

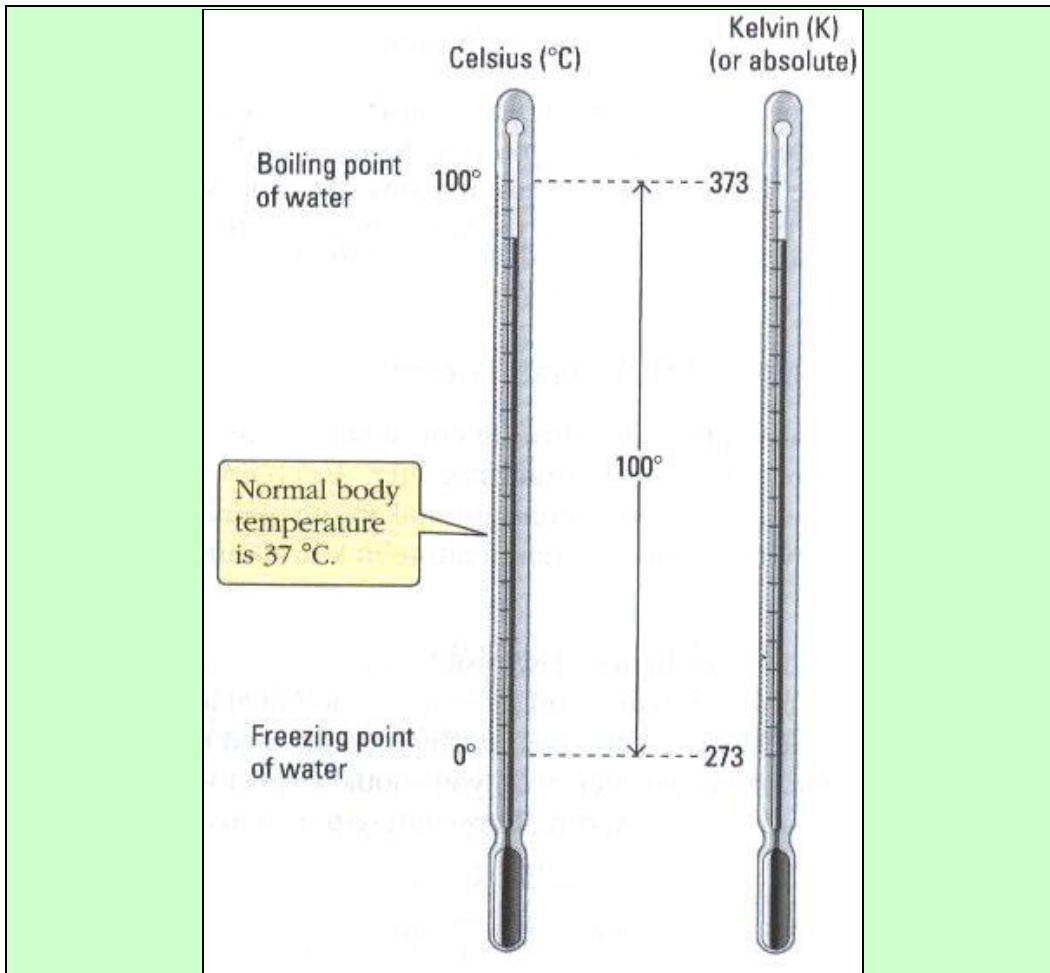
$$\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273.15 \quad \text{or} \quad \text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273$$

$$\text{K} = \left( (^{\circ}\text{F} - 32) \times \frac{5}{9} \right) + 273.15$$



شكل ٦

(163)



**Fig. 7 :** Temperature scales. Zero on the absolute scale is the lowest possible temperature (0 K or  $-273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

**(٢) الكتلة Mass أو الكمية (Quantity)**

الكتلة هي مقياس لكمية المادة، وبالتالي فهي تعبر عن كمية الغاز الموجودة، وفي النظام العالمي للوحدات (SI) وحدة الكتلة هي الكيلو جرام kg وكثيراً ما يعبر عن كمية المادة في حالة الغازات بوحدة المول (mol).

ويحسب عدد المولات (n) بعدة طرق سبقت الإشارة إليها في الفصل الأول (طرق التعبير عن التركيز) وهي تحسب إما من خلال معرفة الوزن الجزيئي (الكتلة المولية) (Mw) أو من خلال عدد الجزيئات (N) أو من خلال المولارية (M) :

$$n = \frac{m}{Mw}$$

$$n = \frac{N}{N_A} \quad \text{where } (N_A = 6.023 \times 10^{23})$$

$$n = MV_{(L)}$$

وفي خليط الغازات يعبر عن كمية الغاز بالضغط الجزئي.

**(٣) الحجم V (Volume) :**

حجم أي مادة ما هو الحيز الذي تشغله هذه المادة. والغاز يشغل أي حيز متاح له، وبالتالي حجم عينة من الغاز هو نفسه حجم الإناء الذي يحتويها. وبما أن الغازات تمتزج بحرية مع بعضها بعضاً، فإنه عندما يتواجد عدة غازات في مزيج، يكون حجم كل منها نفس الحجم الممثل من قبل المزيج بأكمله. وفي النظام العالمي للوحدات يقاس الحجم بالمتر المكعب  $m^3$ . وهناك وحدات شائعة الإستعمال لقياس الحجم هي اللتر وتساوي  $0.001 m^3$ ، والسنتيمتر المكعب  $= 10^{-6} m^3$ ، والدسيمتر المكعب  $= 0.001 m^3$

ويمكن كتابة العلاقة بين هذه الوحدات كما يلي :

$$(1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ ml} = 1000 \text{ cm}^3 = 0.001 \text{ m}^3), (1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L} = 1000 \text{ dm}^3)$$

ويُقاس حجم الغاز بوجوده على سائل، شريطة عدم ذوبانه في هذا السائل أو عدم تفاعله معه. وأكثر السوائل استخداماً في هذا الغرض هو سائل الماء، ولمزيد من الدقة في العمل المخبري يستخدم سائل الزئبق.

والحديث عن حجم الغاز بدون درجة الحرارة لا معنى له، إذ أن الحجم يتغير بتغير درجة الحرارة وهذه يمكن قياسها باستخدام موازين الحرارة.

وبالنسبة للسوائل والأجسام الصلبة فإن الحجم لا يتغير كثيراً بتغير الضغط أو درجة الحرارة. وبذلك فإنه لكي يمكن وصف الكمية التي يجري استعمالها من جسم صلب أو سائل، مثل عدد المولات، فإنه يكفي عادة تحديد الحجم فقط بالنسبة للعينة. وبالنسبة للغازات، لا يكون ذلك كافياً. وكمثال، فإن (1 ml) من الهيدروجين عند ضغط ودرجة حرارة معينتين، سوف يحتوي عدداً مختلفاً من المولات، وتكون له كتلة مختلفة عن (1 ml) عند أي ضغط ودرجة حرارة آخرين. ولكي يمكن تثبيت عدد المولات في حجم معين لغاز، فإنه من الضروري معرفة ضغطه، ودرجة حرارته.

وعندما تخلط الأجسام الصلبة، أو السوائل ببعضها، فإن الحجم الكلي يساوي تقريباً مجموع الحجم الأصلي. ولكن لا يكون ذلك ضرورياً بالنسبة للغازات. فمثلاً إذا أضيف البروم الغازي في زجاجة مملوءة بالهواء، فإن غاز البروم البني ينتشر خلال الزجاجاة كلها، بحيث أن كلاً من الهواء والبروم يشغلان الآن نفس الحجم الذي



احتوى أولاً الهواء فقط. وحيث أن جميع الغازات يمكنها أن تختلط بأي نسبة ، فإنه يقال أنها قابلة للإمتزاج.

**٤) الضغط P (Pressure) :**

كما تحدد درجة الحرارة اتجاه سريان الحرارة فإن الضغط عبارة عن خاصية تحدد اتجاه سريان كتلة. وما لم تكن مجبرة في ناحية أخرى، فإن المادة تميل الى التحرك من مكان تكون فيه عند ضغط أعلى الى مكان ذي ضغط أقل. فمثلاً عندما يهرب الهواء من إطار سيارة، فإنه يتحرك من منطقة ذات ضغط أعلى الى واحدة ذات ضغط أدنى.

ويعد الضغط أكثر خواص الغازات سهولة في القياس وهو صفة مهمة من صفات الغاز حيث اكتشفت هذه الصفة منذ قديم الزمان. فمثلاً عند ملاء البالون المطاطي نلاحظ تضخم وتوسع البالون تدريجياً حتى يأخذ شكلاً معيناً فالضغط هو السبب الأساس في هذه الظاهرة.

تعمل الغازات ضغطاً على أي سطح تتلامس معه وذلك بسبب أن جزيئات الغازات تكون في حركة دائمة وعشوائية وبالتالي تتصادم مع هذا السطح. لقد استطاع الإنسان أن يتلاءم فسيولوجياً مع ضغط الهواء حوله للدرجة التي لا يشعر بوجوده، مثله مثل الأسماك التي لا تعي ضغط الماء عليها. هنالك عدة طرق لتوضيح وجود الضغط الجوي. أحد هذه الأمثلة هو مقدرتنا على شرب السوائل عبر الأنبوب الورقي (straw). إن شفط (sucking) الهواء من الأنبوب الورقي يخلق فراغاً عادة ما يملأ سريعاً نسبة لأن السائل في الإناء يدفع لداخل الأنبوب الورقي بواسطة الضغط الجوي.

ويمكننا في هذه الحالة قياس الضغط بمعرفة القوة المبذولة (F) بالمد الحاصل على البالون ونقسم هذه القيمة على المساحة الكلية الناتجة (A).  
ونظراً لأن الضغط هو أكثر الخواص إتاحة للقياس، فإنه يمكن استخدامه لاختبار صلاحية النظرية الحركية عند تطبيقها على الغازات.

ولفهم كيف نقيس الضغط لغاز، فمن المفيد أن نعرف كيف تشتق وحدات القياس ولنبدأ بالسرعة (velocity) والتسارع (acceleration).

تعرف **السرعة** بأنها التغير في المسافة (change in distance) مع الزمن المنقضي (elapsed time) وهذا يعني :

$$\text{velocity} = \frac{\text{distance moved}}{\text{elapsed time}}$$

والوحدة الدولية (SI unit) للسرعة هي (m/s) ونستخدم أيضاً (cm/s)

**التسارع (acceleration) :**

هو التغير في السرعة مع الزمن أو :

$$\text{acceleration} = \frac{\text{change in velocity } m s^{-1}}{\text{elapsed time } s} = m/s^2$$

ويُقاس التسارع بوحدة (m/s<sup>2</sup>) أو (cm/s<sup>2</sup>).

ووفقاً لقانون إسحاق نيوتن في نهاية القرن السابع عشر الميلادي الذي عرف القوة كما يلي :

$$\text{force} = \text{mass of object} \times \text{acceleration}$$

(169)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

والوحدة الدولية (SI unit) للقوة هي النيوتن (N) حيث :

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg m/s}^2$$

وأخيراً نعرف الضغط بأنه القوة المؤثرة على وحدة المساحة :

$$\text{pressure} = \frac{\text{force N}}{\text{area m}^2} = \text{N/m}^2 = \text{Pa}$$

والوحدة الدولية للضغط هي الباسكال (pa) والذي يعرف بأنه واحد نيوتن لكل متر مربع

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

جدول ٧ : ملخص للصفات الأربع للغاز ووحدها

a summary of the four properties of a gas are given in the following table.

Properties that describe a Gas		
property	description	unit(s) of measurement
Pressure (P)	The force exerted by gas against the walls of the container.	atmosphere (atm); mm Hg; torr
Volume (V)	The space occupied by the gas	liter (L); milliliter (mL)
Temperature (T)	Determine the kinetic energy and rate of motion of the gas particles.	Celsius (C); Kelvin (K) required in calculations.
Amount (n)	The quantity of gas present in a container.	grams (g); moles (n) required in calculations.

### تعريف الضغط

يعرف الضغط كما مر بنا بأنه القوة المؤثرة على وحدة المساحة من سطح ما. و **ضغط** الغاز هو القوة التي يمارسها الغاز على جدران الوعاء مقسوماً على مساحة سطح الوعاء.

(169)

وفي الموائع، وهو تعبير يشتمل على السوائل، والغازات، يكون الضغط عند نقطة معينة متساوياً في جميع الاتجاهات. ويمكن تخيل ذلك بتأمل الغواص تحت الماء. فعند عمق معين، مهما كانت كيفية تقلبه أو دورانه فإن الضغط الواقع عليه بواسطة الماء يكون دائماً متساوياً، ولكن كلما ازداد عمقه فإن الضغط يزداد. ويتأتى ذلك بسبب الشد من قبل الجاذبية الأرضية على الماء الموجود فوقه. ويمكننا تصور أن جسمه ينضغط بواسطة وزن عمود الماء الموجود مباشرة فوقه. وعلى وجه العموم فإنه بالنسبة لجميع الموائع، كلما ازداد عمق الغمر، كلما ازداد الضغط.

و الوحدات الفعلية للضغط يجب أن تكون باستخدام وحدات القوة والمساحة.

$$\text{الضغط} = \frac{\text{القوة المؤثرة في اتجاه عمودي على سطح ما}}{\text{المساحة التي تتوزع عليها هذه القوة}}$$

$$\text{الضغط (بوحدة } N/m^2 \text{)} = \frac{\text{القوة بوحدة النيوتن } N}{\text{المساحة بالأمتار المربعة } m^2}$$

$$P = \frac{\text{Force}}{\text{Area}} = \frac{F(N)}{A(m^2)} = N/m^2 = Nm^{-2} = Pa$$

لذلك فالضغط كمية مركزة (Intensive) مكونة من النسبة بين كميتين شاملتين (Extensive) وهما القوة والمساحة. و وحدات الضغط بنظام (SI) هي نيوتن لكل متر مربع ( $N/m^2$ ) (باسكال). وتهتم القياسات في العلوم في أغلب الأحيان بالضغط المبذول بعمود من سائل حيث يصبح من الملائم قياس الضغط بوحدة ارتفاع هذا العمود، فمثلاً يقال سنتيمترات من الزئبق (cmHg) أو ملليمترات من الزئبق (mmHg).

الضغط نتيجة عمود السائل =

ارتفاع عمود من الزئبق × كثافة الزئبق × عجلة الجاذبية الأرضية (عجلة التثاقل) (تسارع الجاذبية)

$$P = h \cdot d \cdot g$$

$$P = 0.760 \text{ m} \times \frac{13595.1 \text{ Kg}}{\text{m}^3} \times \frac{9.806665 \text{ m}}{\text{s}^2} = 101325.2 \text{ kg} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \text{ s}^2 = 101325.2 \text{ N/m}^2$$

$$P = 76 \text{ cm} \times \frac{13.5951 \text{ g}}{\text{cm}^3} \times \frac{980.6665 \text{ cm}}{\text{s}^2} = 1.013252 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \text{ s}^2 = 1.013 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$$

where :  $\text{N} = \text{kg} \cdot \text{m} / \text{s}^2$ ,  $\text{dyne} = \text{g} \cdot \text{cm} / \text{s}^2$

و غالباً ما يعبر عن الضغط بوحدات (جو atm) كوحدة بديلة.  
وللهواء كتلة وعلى هذا فله ضغط، وينتج الضغط الجوي عن كتلة الهواء المحيط.  
وأجهزة قياس الضغط المستخدمة تعتمد في قياسها على الزئبق والضغط الجوي.

### وحدات قياس الضغط :

جدول ٨ : وحدات قياس الضغط والعلاقة بينها

Pressure Units	
SI Unit : pascal (Pa)	
$1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg} / \text{m} \cdot \text{s}^2 = 1 \text{ N/m}^2$	
وحدات أخرى شائعة other common units	
$1 \text{ bar} = 100000 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa}$	
$1 \text{ atm} = 101325 \text{ N/m}^2 = 101325 \text{ Pa} = 101.325 \text{ kPa} = 1.01325 \text{ bar} = 1.013 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$	
$1 \text{ atm} = 0.76 \text{ mHg} = 76 \text{ cmHg} = 760 \text{ torr} = 760 \text{ mm Hg}$	
$1 \text{ atm} = 14.7 \text{ lb/inch}^2 \text{ (psi)} = 1.01325 \text{ bar}$	

جدول ٩ : العلاقة بين وحدة الضغط الجوي (atm) وبقية وحدات الضغط

units of measuring pressure		
unit	abbreviations	unit equivalent to 1 atm
atmosphere	atm	1 atm (exact)
millimeters of mercury	mm Hg	760 mm Hg
torr	torr	760 torr
inches of mercury	in. Hg	29.9 in. Hg
pounds per square inch	lb/in. <sup>2</sup> (psi)	14.7 lb/in. <sup>2</sup>
pascal	Pa	101325 Pa

وكلمة تور (torr) منسوبة للعالم تور شيلي (Torricelli) و (Pa) منسوبة للعالم باسكال (Pascal). ويوجد في الوقت الحالي جهاز لقياس ضغط الغازات ويسمى المانوميتر (Manometer) وآخر لقياس الضغط الجوي ويسمى

البارومتر (**Barometer**) وهو من اختراع العالم الإيطالي Evangelista Torricelli.

والضغط الجوي العادي هو ضغط معين يساوي متوسط الضغط الجوي عند سطح البحر. وتكافئ الوحدة (جو) الضغط الذي ينشأ عن كتلة عمود من الزئبق ارتفاعه 760 mm عند درجة حرارة 0 °C.

ويتفاوت الضغط الجوي حسب الأحوال الجوية وحسب المسافة عن مستوى سطح البحر (ارتفاعاً أو انخفاضاً).

**الضغط الجوي يقل بزيادة الارتفاع بسبب أن هناك تناقصاً في كتلة الهواء.**

ومتسلقوا الجبال والطيّارون يستخدمون بارومتر قابل للحمل لتحديد ارتفاعاتهم عن مستوى سطح البحر، وعند دائرة عرض (45°) فإن متوسط الضغط الجوي يزود بعمود من الزئبق طوله 760 mm ارتفاعاً في البارومتر الزئبقي البسيط عندما يكون الزئبق والهواء عند درجة حرارة (0 °C).

**مثال (٥)**

يبلغ الضغط الجوي أحياناً في مدينة الرياض (71 cm Hg) فما مقدار ذلك :  
 (أ) بوحدة النظام الدولي (الباسكال)  
 (ب) وحدة الجو (atm).

**الحل**

(أ) تحويل 71 cm Hg الى وحدة النظام الدولي (الباسكال) :  
 من العلاقة :

(173)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

$$76 \text{ cm Hg} = 101325 \text{ Pa}$$

$$71 \text{ cm Hg} = P$$

$$\Rightarrow P = 101325 \text{ Pa} \times \left( \frac{71 \text{ cmHg}}{76 \text{ cmHg}} \right)$$

$$P = 94658.88 \text{ Pa}$$

(ب) تحويل 71 cm Hg الى وحدة الجو atm  
من العلاقة :

$$1 \text{ atm} = 76 \text{ cmHg}$$

$$P_{\text{atm}} = 71 \text{ cmHg}$$

$$\Rightarrow P = 1 \text{ atm} \times \left( \frac{71 \text{ cmHg}}{76 \text{ cmHg}} \right)$$

$$P = 0.934 \text{ atm}$$

### مثال (٦)

احسب كمية الضغط عند تطبيق قوة مقدارها (F = 100 N) على مكبس مساحته (100 m<sup>2</sup>) ؟

### الحل

$$P = \frac{100 \text{ N}}{100 \text{ m}^2} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ Pascal}$$

والقيمة 1 Pa هي وحدة ضغط صغيرة نسبياً تساوي تقريباً الضغط المبذول على شريحة خبز بواسطة طبقة رقيقة من الزبدة مثلاً.

### مثال (٧)

احسب الضغط المبذول عند تطبيق قوة مقدارها (100 N) على مكبس مساحته الكلية (1 m<sup>2</sup>)

(173)

## الحل

$$P = \frac{100 \text{ N}}{1.0 \text{ m}^2} = 100 \text{ N/m}^2 = 100 \text{ Pa}$$

## مثال (٨)

شخص كتلته 50.0 Kg، داس على مسمار غير مدبب مساحة رأسه تساوي 1.0 (mm<sup>2</sup>) احسب القوة التي يمارسها هذا الشخص على المسمار؟ (علماً بأن عجلة الجاذبية الأرضية تساوي 9.81 m/s<sup>2</sup>)  
 (ب) احسب الضغط الممارس على المسمار.

## الحل

(أ) الشخص يمارس قوة مقدارها :

$$F = m (\text{kg}) \times g (\text{m s}^{-2})$$

$$F = (50 \text{ kg}) \times (9.81 \text{ m/s}^2) = 490 \text{ kg.m/s}^2 = 490 \text{ N}$$

(ب) الضغط الممارس على المسمار :

$$P = \frac{F}{A} = \frac{490 \text{ N}}{1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2} = 490 \text{ 000 000 Nm}^{-2}(\text{Pa}) = 490 \text{ megapascals (MPa)}$$

وهذا الضغط أكثر من كاف لجعل المسمار يثقب الجلد.  
 وعند ضغط غاز داخل اسطوانة بمكبس فإنه يتم انتقاله بانتظام الى كافة الإتجاهات بحيث أن كل جدران الوعاء تتعرض لنفس مقدار الضغط  
 ومن الدلائل على ممارسة الغازات المحبوسة للضغط نفخ إطار السيارة. ففي معظم الحالات تنفخ الإطارات الأربعة ، التي تحمل السيارة، الى ضغط يعادل 200 kPa تقريباً.



**س) علل: يصبح إطار السيارة مسطحاً عند حدوث تسرب للغاز.**

ج) بسبب أن الغازات تتدفق من أماكن الضغط المرتفع إلى أماكن الضغط المنخفض لذلك يحصل تدفق من داخل الإطار إلى الجو.

### الضغط الجوي Atmospheric Pressure

#### تعريف الضغط الجوي :

عبارة عن وزن الغلاف الجوي (عمود الهواء الممتد إلى طبقات الجو العليا) مقسوماً على مساحة السطح الواقع تحت هذا الوزن.

$$\text{الضغط الجوي} = \frac{\text{وزن الغلاف الجوي}}{\text{مساحة السطح الواقع تحت هذا الوزن}}$$

وتعتمد القيم الفعلية للضغط الجوي تعتمد على الموقع (location) ، ودرجة الحرارة (temperature) والظروف الجوية (weather conditions).

والسؤال هل الضغط يعمل فقط للأسفل كما يمكن أن تستنتج من تعريفه؟

تخيل ماذا يحدث إذا كنت تمسك بقطعة ورق بشكل محكم (مشدودة) بين كفتا يديك فوق رأسك. ربما تتوقع أن الورقة ستنتفي بسبب أن الضغط للهواء يعمل عليها، لكن هذا لا يحدث. والسبب أن الهواء مثل الماء، مائع (fluid)، وأن الضغط الممارس على جسم في مائع يأتي من جميع الجهات، فوق وأسفل كما يأتي من الشمال ومن اليمين. وعلى المستوى الجزيئي، فإن الضغط ينشأ بسبب التصادمات بين جزيئات الهواء وأي سطح يأتي معه على اتصال. وقيمة الضغط يحددها عدد الجزيئات المصطدمة وقوة اصطدامها، وحيث أن عدد الجزيئات الذي يرتطم بالورقة من الأعلى أو الأسفل متساوية لذلك تبقى الورقة مسطحة.

**(س) ما سبب اختلاف الضغط الجوي على سطح الأرض؟**

يختلف الضغط الجوي تبعاً لـ :

أ) ارتفاع عمود الهواء، والذي يؤثر فيه علو المكان أو استوائه أو انخفاضه مثل : (سطح البحر، قيعان الأودية، قمم الجبال). فكلما علا المكان قل الضغط الجوي وكلما انخفض المكان زاد الضغط الجوي. فالضغط الجوي في مكة أعلى من الضغط الجوي في جدة والطائف لأنها أخفض منهما، والضغط الجوي في الطائف أقل من مكة وجدة لأنه أعلى منهما. بينما الضغط الجوي بجدة يساوي (1 atm) لأنها عند مستوى سطح البحر.

ومع ذلك فإن التفاوت في قيم الضغط الجوي يكون بسيطاً (في حدود 10 % ) من مكان لآخر على سطح الأرض.

**(ب) كمية الغاز في هذا العمود والذي تؤثر فيها الحرارة حيث :**

- تكون كمية الغاز في عمود الهواء كبيرة حينما تكون درجة الحرارة منخفضة.
  - بينما تكون كمية الغاز في عمود الهواء صغيرة حينما تكون درجة الحرارة عالية.
- فمثلاً لو كان لدينا مكانان كل منهما عند مستوى سطح البحر أحدهما في بريطانيا (الأكثر برودة) والآخر في السعودية (الأكثر حرارة) فإن الضغط في بريطانيا يكون أعلى منه في السعودية بسبب اختلاف درجة الحرارة.

**(س) ما سبب التفاوت البسيط (في حدود 10 % ) في قيم الضغط الجوي من مكان****لآخر على سطح الأرض؟**

ج) سببه أن الفرق في وزن عمود الهواء من منطقة لأخرى ينحصر في حدود ضئيلة لأن :

- المادة المقاس وزنها هي هواء وكثافة الهواء منخفضة للغاية أي أن وزن الهواء أساساً خفيف.
- الفروق في الارتفاعات بين المناطق المختلفة على سطح الأرض لا يمثل غالباً إلا جزءاً يسيراً من طول عمود الهواء الممتد فوق سطح الأرض.

**الضغط القياسي Standard Pressure****الضغط القياسي :**

هو مقدار الضغط الجوي المقاس عند سطح البحر، وعند درجة حرارة (0 °C) ووجد أن مقداره يساوي (101325 Pa (101325 N/m<sup>2</sup>) (ضغط جوي واحد (1 atm).

**تعريف الباسكال :**

يعرف الباسكال بأنه الضغط الممارس بقوة قدرها (1N) ضد مساحة مقدارها واحد متر مربع (1 m<sup>2</sup>).

$$1\text{Pa} = \frac{1\text{N}}{1\text{m}^2} = \frac{1\text{ kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2}{1\text{m}^2} = 1\text{ kg}/\text{m} \cdot \text{s}^2$$

$$\Rightarrow 1\text{N} = 1\text{ kg} \cdot \text{m} / \text{s}^2 \quad \text{where } (F = m(\text{kg}) \cdot g(\text{m}/\text{s}^2))$$

$$\Rightarrow 1\text{Pa} = 1\text{ kg} / \text{m} \cdot \text{s}^2$$

**س) كيف ينشأ ضغط الغازات؟**

ضغط الغازات هو المحصلة لما تحدثه جزيئات الغاز من اصطدامات ذات قوة معينة بالأجسام التي تعترضها كجدران الإناء الذي يحتويها.

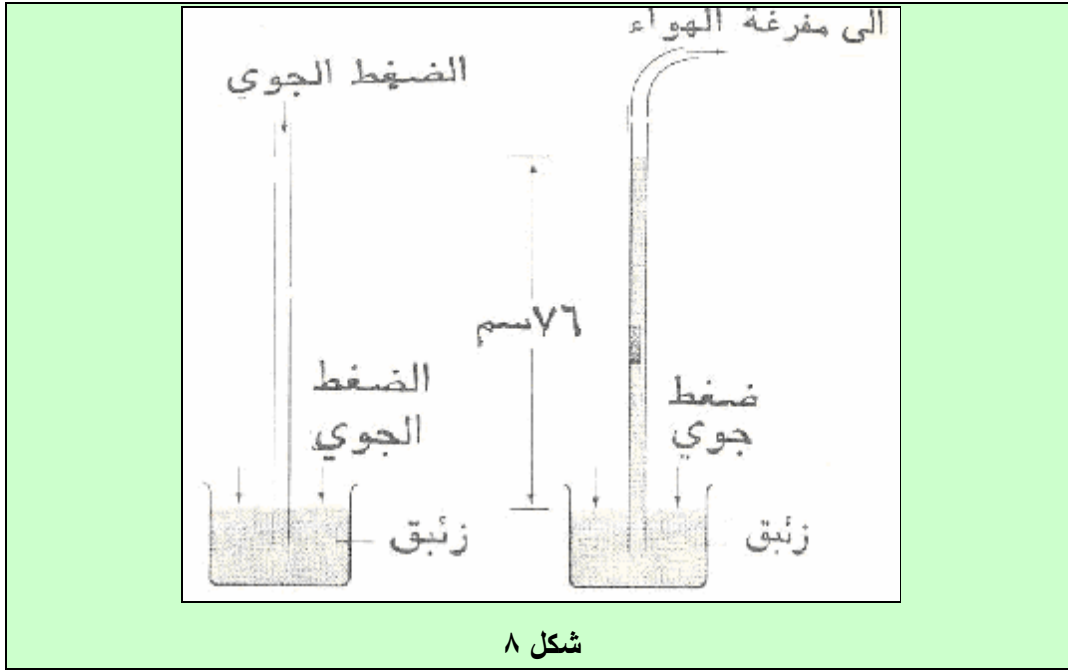
**قياس الضغط الجوي باستخدام جهاز البارومتر**

يحيوي جو الأرض مزيجاً من الغازات التي تمارس ضغطاً يدعى الضغط الجوي، ويقاس بواسطة أداة تسمى البارومتر barometer وهو من اختراع العالم الإيطالي Torricelli. ويعتبر البارومتر الزئبقي ميزاناً يمكننا من قياس ضغط الهواء في الجو.

**ويمكن عمل البارومتر بإحدى طريقتين :**

### الطريقة الأولى :

إذا وضعنا أنبوبة زجاجية رأسياً في كأس من الزئبق شكل (٨).



فإن الغازات الموجودة في الجو المحيط بالأنبوبة تؤثر على السطح الكلي للزئبق في داخل الأنبوبة وخارجها. عندئذ فإن ارتفاعي الزئبق داخل الأنبوبة وخارجها يتساويان ويعتبر النظام حينئذ متزاناً.

فإذا قمنا بتوصيل الأنبوبة بعد ذلك بمضخة تفريغ لتفريغها من الهواء يرتفع الزئبق داخلها. وذلك لأن قوة الهواء الجوي المؤثرة على سطح الزئبق خارج الأنبوبة بقيت ثابتة بينما نقصت القوة المؤثرة داخلها. وفي النهاية وعند تفريغ الأنبوبة تماماً من الهواء فإن مستوى الزئبق داخل الأنبوبة يرتفع حتى يصل إلى حوالي (76 cm Hg). عند ذلك يتساوى ضغط الهواء الجوي على سطح الزئبق مع الضغط الناتج عن عمود الزئبق على نفس السطح. أي أن الضغطين متزانان ولا يمكن لعمود

الزئبق أن يرتفع أو ينخفض، وبذلك فإننا بحساب ضغط عمود الزئبق نكون قد حسبنا الضغط الجوي.

وضغط عمود الزئبق يساوي قوة هذا العمود مقسومة على المساحة التي تؤثر عليها هذه القوة. ولحساب هذه القوة نوجد حاصل ضرب كتلة عمود الزئبق في تسارع الجاذبية :

$$F = m a$$

أما الكتلة (m) فيمكن حسابها بمعرفة حجم عمود الزئبق وكثافته :

$$d = \frac{m}{V}$$

$$m = d \cdot V$$

ولما كان عمود الزئبق على شكل أنبوبة أسطوانية فإن حجمه يساوي :

$$V = \pi r^2 h$$

الحجم = ط × مربع نصف القطر × الإرتفاع

وبذلك فإن الكتلة تحسب :

$$m = d \cdot V$$

$$m = d (\pi r^2 h)$$

وبالتالي :

$$F = m \cdot a$$

$$F = [d \times (\pi r^2 h)] \times a$$

والمساحة التي تؤثر عليها هذه القوة هي مساحة قاعدة الأنبوبة الأسطوانية وتساوي :

$$A = \pi r^2$$

مساحة القاعدة = (ط نق ٢)

وبالتعويض في المعادلة :

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

$$P = \frac{m \cdot g}{A}$$

$$P = \frac{(\pi r^2 h \times d) \cdot g}{\pi r^2}$$

$$P = h \cdot d \cdot g$$

ومن العلاقة :

$$P = \frac{m \cdot g}{A}$$

وبما أن تسارع الجاذبية (a) مقدار ثابت فإن الضغط يتناسب طردياً مع كتلة وحدة المساحة :

$$P \propto \frac{m}{A}$$

لذلك فإننا أن نعبر عن الضغط بوحدات رطل / بوصة مربعة (lb/in<sup>2</sup>)، أو كيلو جرام / متر مربع (kg/m<sup>2</sup>) وحيث أن كثافة الزئبق (d) وتسارع الجاذبية (g) كميتان ثابتتان فإن الضغط يتناسب طردياً مع ارتفاع عمود الزئبق :

$$P \propto h$$

وهكذا فإننا يمكن أن نعبر عن وحدات الضغط ببوصة زئبق (inch Hg) أو سنتيمتر زئبق (cm Hg) أو ملليمتر زئبق (mm Hg). وقد اصطلح على أنه عند التعبير عن ارتفاع عمود الزئبق أن يعتبر الارتفاع الذي يصل إليه العمود إذا كانت درجة حرارة الزئبق تساوي صفراً مئوياً، لأن كثافة الزئبق وبالتالي ارتفاع العمود يعتمد على درجة حرارته. وعند الضرورة يمكن حساب الضغط، باعتبار القوة المؤثرة على وحدة المساحة، من ارتفاع عمود الزئبق أو من حساب الأرتال المؤثرة على البوصة المربعة.

**الطريقة الثانية لعمل البارومتر الزئبقي :**

وهذه هي تجربة تورشيلي وتختلف عن الطريقة الأولى في أن الأنبوب الزجاجي في هذه المرة قبل تنكيسه في الحوض يملأ تماماً بالزئبق (وبالرغم من أن أي سائل غير الزئبق يصلح، إلا أن الزئبق له ميزة أنه لا يتطلب أنبوبة اختبار طويلة جداً). ويكون طول الأنبوب الزجاجي (البارومتر) (1 m) تقريباً (880 mm) ويكون مغلقاً من طرف واحد ومفتوح من الطرف الآخر.

**الخطوات**

- يملأ الأنبوب الزجاجي تماماً بالزئبق.
- ينكس الأنبوب (يقرب) بحذر (carefully inverted) داخل وعاء من الزئبق (حوض يحتوي على الزئبق) بحيث تغمر النهاية المفتوحة (بدون السماح للهواء بالدخول)، فنلاحظ أن بعض الزئبق يندفع للأسفل خارج الأنبوبة، ولكن الشيء الهام الذي نلاحظه هو أنه لا يندفع جميعه للخارج (لا ينسكب كله عند قلبه) ، وبالتالي فإن مستوى الزئبق في الأنبوبة الزجاجية ينخفض الى مستوى معين ثم يتوقف عن الانخفاض محافظاً على ارتفاع معين (h) فوق الخزان (أنظر الأشكال ٩ الى ١٣).

عند هذا المستوى فإن ضغط الهواء على سطح الزئبق في الوعاء يساوي الجذب السفلي للزئبق في الأنبوب.

ومهما كان طول الأنبوبة ، فإن الفرق في الإرتفاع بين مستوى الزئبق داخل الأنبوبة وخارجها يكون دائماً هو نفسه. وتوضح حقيقة أن الزئبق لا يندفع كله خارج الأنبوبة أنه يجب أن يكون هناك ضغط واقع على سطح الزئبق في الوعاء، بحيث يكفي ليتحمل عمود الزئبق ، ولا يوجد شيء جوهري في الحيز الموجود فوق مستوى الزئبق في الأنبوبة، لأنه عند درجة حرارة الغرفة لا يتبخر الزئبق كثيراً. والى مدى كبير من التقريب فإن الحيز عبارة عن فراغ (يهبط الزئبق في الأنبوب الى مستوى

معين تاركاً وراءه فراغاً يسمى فراغ تورشيلي). لا يمارس أي ضغط على المستوى الأعلى للزئبق. ولذلك فإن الضغط عند قاع عمود الزئبق يعزى فقط الى وزن عمود الزئبق.

ومن المعلوم كخاصية عامة للسوائل، فإنه عند مستوى معين في السائل يكون الضغط ثابتاً.

ويُقاس ضغط الهواء وفقاً لارتفاع عمود الزئبق، المسافة العمودية بين السطح للزئبق في الوعاء المفتوح وتلك التي في الأنبوب المغلق حيث أن الضغط الممارس بواسطة الضغط الجوي يساوي الضغط الممارس بواسطة عمود الزئبق.

**الضغط الناتج عن الزئبق في العمود  $P_{Hg}$  = ضغط الهواء الجوي على سطح الزئبق  $P_{atm}$**

ويكون ارتفاع عمود الزئبق عند مستوى سطح البحر ٧٦٠ ملم زئبق (760 mmHg)، أي أن وزن عمود الزئبق في هذه الحالة يتعادل مع ضغط الهواء الجوي. وفي السنوات الحالية استخدمت الوحدة (تور) لتعبر عن الضغط وتعرف (1 torr = 1 mmHg)

ويتغير الضغط الجوي من يوم الى آخر، ومن ارتفاع الى آخر وتبعاً لذلك يتغير ارتفاع الزئبق في العمود لكن بشكل عام فإن الإرتفاع عند سطح البحر ودرجة حرارة (0 °C) هو بالضبط (760 mm Hg).



هذه المنطقة تعتبر فراغ وذلك لأن الزئبق قليل التطاير وبذلك فإن الكمية قليلة جداً من بخار الزئبق يهمل الضغط الناتج عنها على الزئبق الموجود في الأنبوب وبذلك فإن الضغط الناتج من الزئبق الموجود في الأنبوب هو من الزئبق فقط ، وقد يكون هذا هو السبب في استخدام الزئبق في هذه التجربة ، وهناك سبب آخر وهو أن الكثافة العالية للزئبق، إذ لو استخدمنا الماء لكان ارتفاع العمود حوالي ١٠ أمتار ، أي أنه عملياً أسهل .

**شكل ٩:** بارومتر لقياس الضغط حيث يبقى عمود الزئبق قائماً بالإرتفاع المحدد نتيجة للضغط الجوي الحادث على سطح الزئبق.

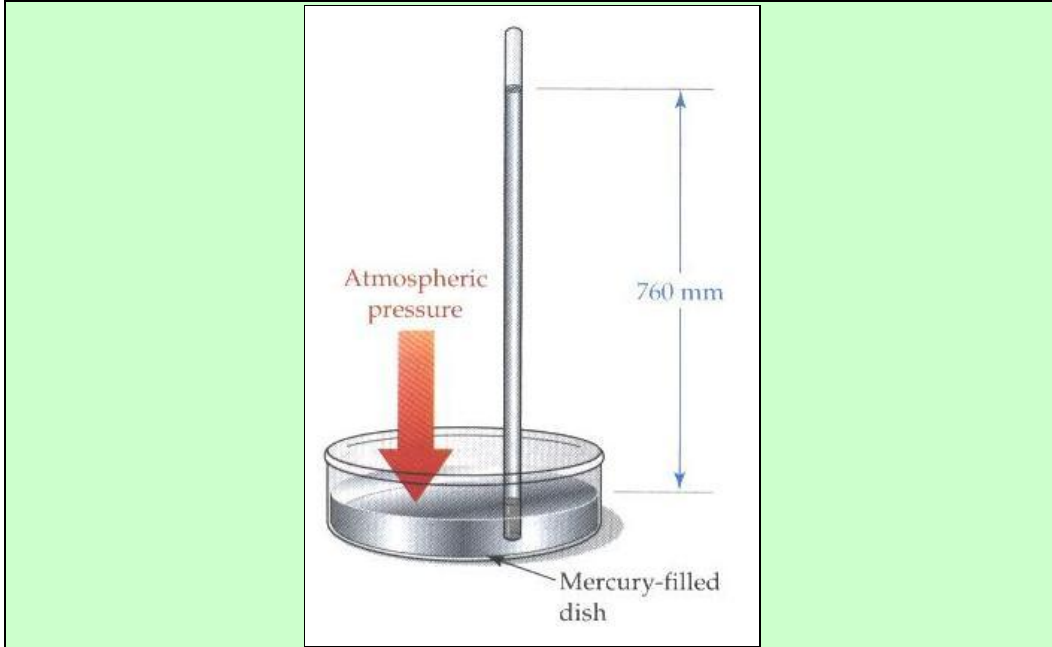
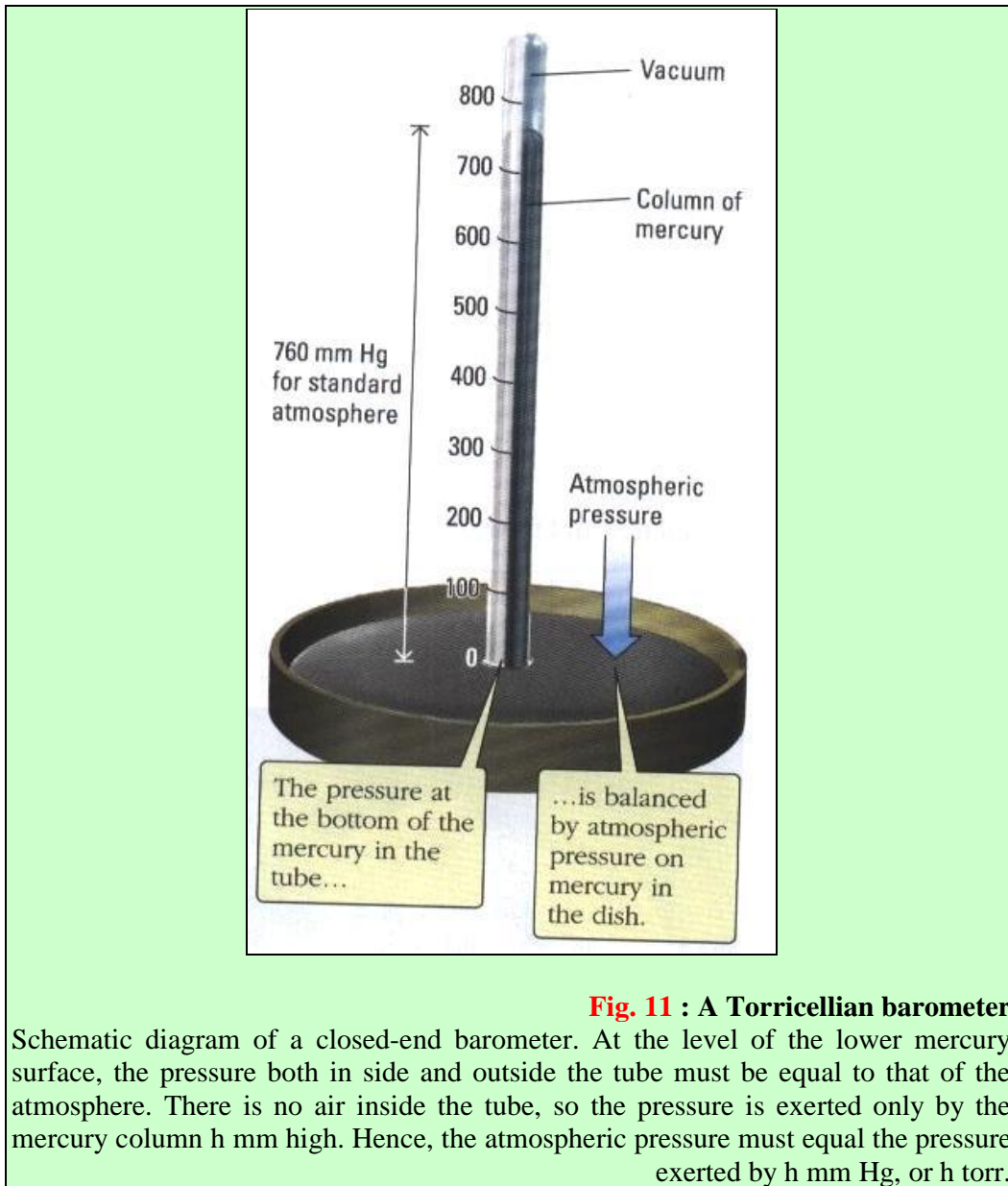
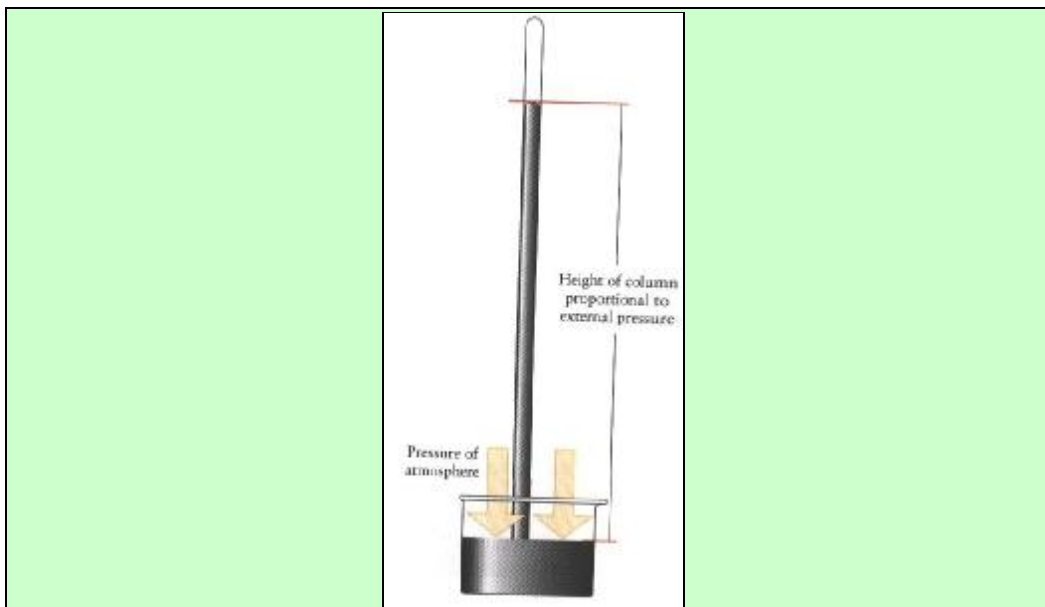
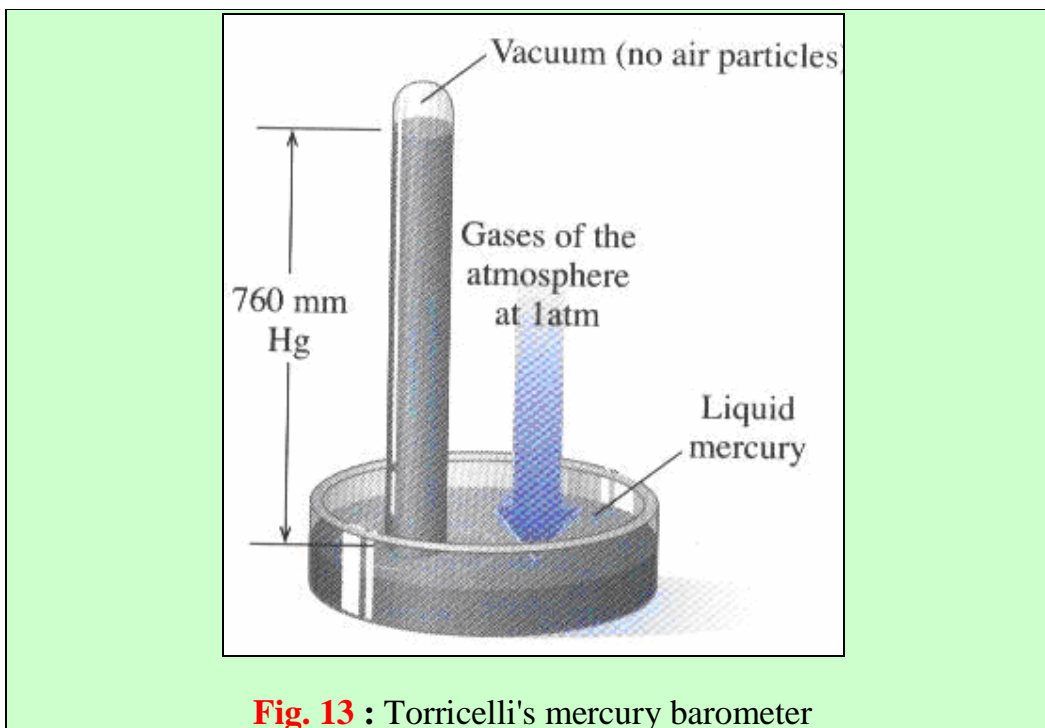


Fig. 10 : A mercury barometer is used to measure atmospheric pressure by determining the height of a mercury column supported in a sealed glass tube. The downward pressure of the mercury in the column is exactly balanced by the outside atmospheric pressure that presses down on the mercury in the dish and pushes it up the column. Above the mercury in the tube is a vacuum. The column of mercury is supported by the atmospheric pressure.





**Fig. 12** : A barometer is used to measure the pressure of the atmosphere. The pressure of the atmosphere is balanced by the pressure exerted by the column of mercury. The height of the column is proportional to the pressure.



**Fig. 13** : Torricelli's mercury barometer

وبمعرفة كثافة الزئبق ( $1.35951 \times 10^4 \text{ kg/m}^3$ ) عند ( $0^\circ \text{C}$ ) والتسارع بسبب الجاذبية ( $a = 9.80665 \text{ m/s}^2$ ) فإنه من الممكن حساب الضغط الممارس بواسطة عمود الزئبق ذو الارتفاع ( $760 \text{ mm} = 0.76 \text{ m}$ ). لذلك، فإن ضغط قياسي واحد ( $1 \text{ atm}$ ) أو ( $760 \text{ mm Hg}$ ) يساوي ( $101325 \text{ Pa}$ ) كما يلي :

$$P = h \cdot d \cdot g$$

$$P = (0.760 \text{ m}) \times (1.35951 \times 10^4 \text{ kg/m}^3) \times (9.80665 \text{ m/s}^2) = 101325 \text{ Pa}$$

وبالتالي :

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 101325 \text{ Pa}$$

والضغط داخل وعاء غالباً ما يقاس باستخدام مانومتر مفتوح النهاية (open-end manometer) وهو جهاز بسيط يشابه من حيث المبدأ البارومتر الزئبقي وسنأخذه في موضع لاحق من هذا الفصل.

### **س) ما الذي يبقى عمود الزئبق في الأنبوب قائماً ؟**

ج) بسبب قيام الهواء الجوي بالضغط على سطح الزئبق في الحوض داعماً بذلك عمود الزئبق ومبقياً إياه عند الطول المحدد.

والضغط خارج العمود البارومتري هو بسبب قوة الغازات في الجو ( $P_{\text{atm}}$ ) المتجهة الى أسفل، وفي داخل الأنبوب ينتج الضغط عند المستوى المرجعي (كسطح خزان) بسبب الجذب الى الأسفل للجاذبية على الزئبق في العمود ( $P_{\text{Hg}}$ ) وعندما يتساوى هذان الضغطان المتضادان تماماً ( $P_{\text{Hg}} = P_{\text{atm}}$ ) يبقى الزئبق في العمود ساكناً، لذلك فالضغط الجوي مرتبط مباشرة بطول عمود الزئبق ( $h$ ) في البارومتر، ولذلك يمكن التعبير عنه بوحدات مليمترات من الزئبق ( $\text{mmHg}$ ) أو تور ( $\text{torr}$ ).

ويكون ارتفاع عمود الزئبق ثابت في المكان الواحد أي يكون ذا طول محدد في المنطقة الواحدة (سواء المنطقة بحراً أو سهلاً أو جبلاً) وعند نفس درجة الحرارة. وهذا يعني انه إذا اختلف المكان ارتفاعاً أو انخفاضاً (وبالتالي تتغير الجاذبية

الأرضية) أو اختلفت درجة الحرارة (وبالتالي تتغير الكثافة) فإن طول عمود الزئبق سيختلف وفقاً لاختلاف الضغط الخارجي.

ولا يعتمد هذا الطول لعمود الزئبق على قطر وطول الأنبوب الزجاجي ما دام هناك فراغ ظاهر فوق الزئبق، وهذا الحيز يكون عادة فراغاً حيث الضغط فيه يساوي

$$\text{صفرًا } (P \approx 0)$$

إلا أن طول عمود الزئبق<sup>(1)</sup> يتغير بتغير الضغط الجوي، فمثلاً عند اقتراب عاصفة ينخفض الضغط الجوي، ويصبح العمود لذلك أقصر. إذاً فارتفاع عمود الزئبق يعبر عن ما يعرف بالضغط البارومتري الذي نسمعه عن تنبؤات الطقس في الراديو والتلفزيون.

**س) ما هو ارتفاع عمود الزئبق في الأنبوبة المنكسة عند سطح البحر وعند  $(0^\circ\text{C})$ ؟**

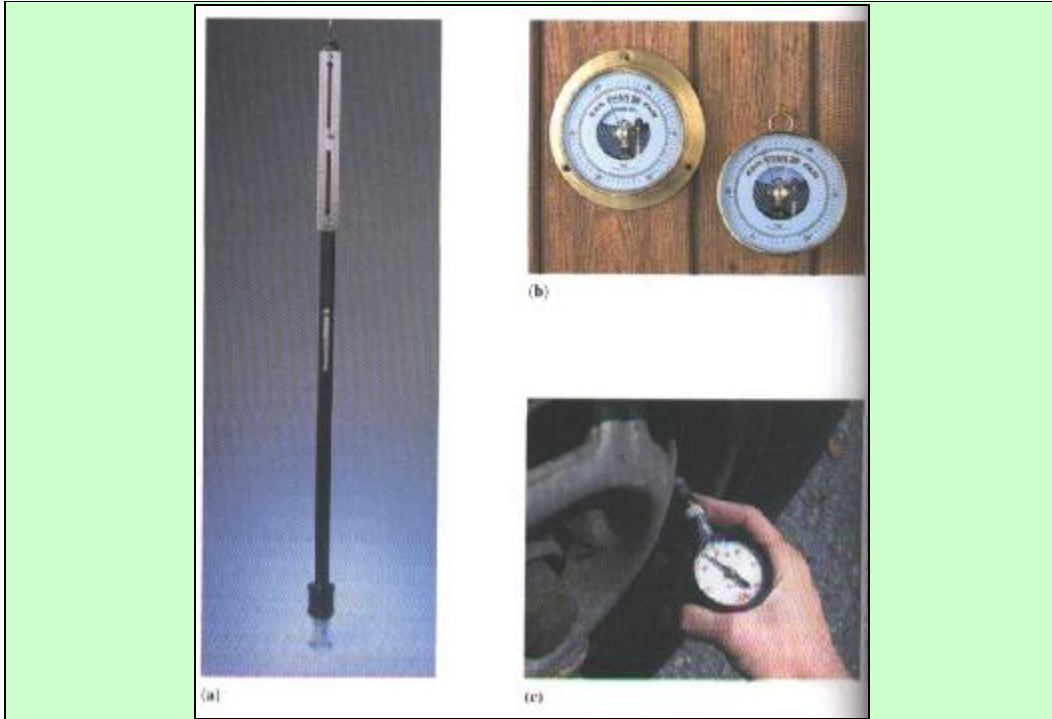
$$76 \text{ cm} = 760 \text{ mm} \quad \text{ج}$$

ولقد اتخذ هذا الطول كوحدة لقياس الضغط، فيقال إن الضغط الذي يجعل طول عمود الزئبق في البارومتر على ارتفاع (76 cm) هو 76 cmHg أو (760 mm Hg).

(1) يتغير طول عمود الزئبق، الذي يتم سنده بالضغط الجوي، مع كل من كثافة الزئبق (d) وجذب الجاذبية للزئبق في العمود. وبما أن الكثافة تتغير تبعاً لدرجة الحرارة، وجذب الجاذبية يتغير تبعاً للإرتفاع عن سطح الأرض، لذا ففي تعريف الضغط الجوي القياسي يصبح من الضروري تحديد درجة حرارة مرجعية  $(0^\circ\text{C})$ ، بالإضافة إلى ارتفاع مرجعي عن سطح الأرض (سطح البحر).

### البارومترات المعدنية

**البارومترات المعدنية** صممت لتلافي بعض عيوب البارومتر الزئبقي من حيث أن هذا البارومتر (الزئبقي) يحتوي على سائل وبالتالي يصعب نقله من مكان لآخر بسهولة. فالبارومتر المعدني يقيس الضغط الجوي بدون الحاجة الى سائل الزئبق، ويعطي كذلك قياسات أكثر دقة.



**Fig. 14 : Some commercial pressure-measuring devices.**

- a) A commercial mercury barometer.
- b) Portable barometers.
- c) A tire gauge. This type kind of gauge registers "relative" pressure, that is, the difference between internal pressure and the external atmospheric pressure. For instance, when the gauge reads 30 psi (pounds per square inch), the total gas pressure in the tire is 30 psi + 1 atm, or about 40 psi.

**الضغط الجوي القياسي (Standard Atmosphere (atm)**

الضغط الجوي القياسي هو الضغط الذي يسند (يدعم - يحمل) عموداً من الزئبق طوله (760 mm) تم قياسه في درجة حرارة (0 °C) عند سطح البحر<sup>(١)</sup>. ويشير الى جو قياسي (Standard Atmosphere) بالتعبير (1 atm). وسوف نستعمل الجو القياسي (1 atm) كوحدة الأساسية للضغط. ولكن نظراً لأننا غالباً ما نقيس الضغط الجوي بواسطة بارومتر زئبقي، فإنه من الضروري أن نتذكر بأن (760 mm) من الزئبق تساوي جواً قياسياً واحداً. وكما أن الضغط الجوي يتأثر بالأعاصير (يتأثر بظروف الجو) فإنه يتفاوت بتفاوت الارتفاع عن مستوى سطح البحر، حيث ينخفض في الارتفاعات العالية ويرتفع في المناطق المنخفضة عن مستوى سطح البحر. وبالرغم من أن البارومترات المستخدمة في المختبر معبرة بوحدات مليمترات زئبق (mmHg = torr) فإن وحدات (SI) للضغط (وهي الباسكال) تبقى أسهل وذلك لعلاقتها المباشرة بأبعاد القوة ووحدة المساحة ( $N/m^2$ )، إلا أن الضغط الجوي القياسي (atm) يبقى مرجعاً سهلاً للضغط في التيرموديناميكا الكيميائية. ويمكن استبدال الزئبق بسائل آخر مثل الماء، ونظراً لأن كثافة الماء ( $d(H_2O) = 1 g/cm^3$ ) أقل من كثافة الزئبق ( $d(Hg) = 13.6 g/cm^3$ ) فإن طول عمود الماء سيكون أكبر بكثير من عمود الزئبق (انظر المثال ٩).

(١) إذا اعتبرنا أن الضغط عبارة عن وزن لكل وحدة مساحة، فإنه يمكننا أن نرى لماذا يكون من الضروري تخصيص كلاً من (0 C) ومستوى سطح البحر عند تعريف الجو القياسي. إذ تتغير كثافة سائل الزئبق بتغير درجة الحرارة. وبذلك فإن وزن عمود Hg ارتفاعه (760 mm) ذي مساحة مقطع ثابتة، تتغير بتغير درجة الحرارة، ومن ثم فإن درجة الحرارة يجب أن تكون مخصصة. وبالمثل، فإن القوة الناتجة عن الجاذبية الأرضية، تتغير بسيطاً بتغير الارتفاع، ولهذا السبب فإن وزن العمود Hg يتغير عندما ينقل بعيداً عن مستوى سطح البحر.



**مثال (٩)**

إذا كان الماء هو السائل المستخدم في بارومتر، فإذا علمت أن طول عمود الزئبق عند ضغط جوي واحد هو (76 cmHg)، فكم سيكون طول عمود الماء (h) إذا كان الضغط الجوي يساوي (1 atm). علماً بأن كثافة الزئبق تساوي (13.6 g/cm<sup>3</sup>) وبصورة أدق (13.5951g/cm<sup>3</sup>) وكثافة الماء تساوي (1 g/cm<sup>3</sup>).

**الحل**

كثافة الزئبق تعادل (13.6) ضعف كثافة (H<sub>2</sub>O) وهذا يعني أنه حتى يكون لدينا كتل متساوية من الزئبق والماء، فإن حجم الماء يجب أن يكون 13.6 مرة أكبر من حجم الزئبق :

$$m_{H_2O} = m_{Hg}$$

$$(d \cdot V)_{H_2O} = (d \cdot V)_{Hg}$$

$$(1 \text{ g cm}^{-3}) V_{H_2O} = (13.6 \text{ g cm}^{-3}) V_{Hg}$$

$$V_{H_2O} = \left( \frac{13.6 \text{ g cm}^{-3}}{1 \text{ g cm}^{-3}} \right) V_{Hg}$$

$$V_{H_2O} = 13.6 V_{Hg}$$

وبما أننا نقارن أعمدة لها نفس القطر، فعمود الماء يجب أن يكون (13.6) مرة أطول من عمود الزئبق (Hg) حتى يحتوي على (13.6) ضعف الحجم وبذلك :

$$1 \text{ mmHg} \approx 13.6 \text{ mmH}_2\text{O}$$

$$1 \text{ atm} \approx 760 \text{ mmHg} \left( \frac{13.6 \text{ mmH}_2\text{O}}{1.00 \text{ mmHg}} \right) = 10336 \text{ mmH}_2\text{O} = 10.336 \text{ m}$$

**طريقة أخرى للحل :**

ينشأ الفرق في طول عمودي الماء والزئبق من الفرق في كثافتهما :

$$\text{Length of H}_2\text{O column} = \text{Length of Hg column} \times \left( \frac{d_{\text{Hg}}}{d_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$$

$$\text{Length of H}_2\text{O column} = 76 \text{ cm} \times \left( \frac{13.6 \text{ g/cm}^3}{1.0 \text{ g/cm}^3} \right) = 1030 \text{ cm}$$

$$\text{Length of H}_2\text{O column} = 10.3 \text{ m}$$

**استنتاجات من المثال (٩) السابق :**

١) كلما زادت كثافة السائل المسنود في العمود بواسطة ضغط خارجي ما، نقص طول عمود السائل.

٢) الحسابات في المثال (٦) السابق بأن هناك حدوداً لعمق الآبار التي تستخدم فيها مضخات شفت الهواء حيث أن الهواء داخل أنابيبها فقط هو الذي يسحب الأمر الذي يعني أن الماء يدفع إلى أعلى بواسطة الضغط الجوي. بما أن هذه العملية تعتمد كلياً على الضغط الجوي فإنه لا يمكن استخراج أي مياه من عمق أكثر من (10.3 m) تحت سطح الأرض. وحينئذ يجب استخدام الطلمبات ذات المحركات لاستخراج أي مياه من أعماق أكثر.

### قياس ضغوط الغازات المحصورة

#### "قياس ضغط الغازات داخل نظام مغلق"

#### Measuring Pressures of Trapped Gases

في كثير من الحالات يكون من المهم معرفة ضغط غاز ما في نظام مغلق تنتج فيه غازات من خلال تفاعلات مثلاً، وفي هذه الحالة فإن الضغط للغاز داخل هذا النظام يقاس بجهاز يسمى المانومتر (Manometer). وهناك نوعان من المانومتر، نوع مفتوح الطرف، ونوع مغلق الطرف.

#### أ) المانومتر المفتوح الطرف

جهاز لقياس ضغط الغازات في المعمل ويتكون من أنبوب زجاجي شبه مملوء بسائل ما مثل الزئبق، على شكل حرف (U-tube) مفتوح من طرف واحد (ذراع مفتوحة لضغط الهواء الجوي) (الأشكال ١٥ إلى ١٧). وموصول من الطرف الآخر بقارورة زجاجية (وعاء الغاز- النظام) يمكن فصلها وملؤها بالغاز المراد قياس ضغطه ثم وصلها مرة أخرى بالأنبوب وغلقتها بصمام يفصل بينهما بحيث يمكن التحكم فيه بالفتح والإغلاق.

وللحصول على ضغط الغاز في هذا النظام ( $P_{gas}$ ) يتم بمقارنة الضغطين الممارسين في كلا الذراعين عند المستوى المرجعي ( $h_0$ ) والذي تم اختياره على أنه ارتفاع العمود الأقصر. فالضغط الممارس على العمود الأيسر، عندما تكون ( $P_{gas} > P_{atm}$ ) هو ببساطة ( $P_{gas}$ )، بينما على نفس المستوى في الذراع اليمنى يكون الضغط عبارة عن الضغط الجوي ( $P_{atm}$ ) زائداً الضغط الممارس من قبل عمود الزئبق الذي يرتفع فوق السطح المرجعي ( $P_{Hg}$ ).

- عندما يكون ضغط الغاز ( $P_{gas}$ ) مساوياً للضغط الجوي ( $P_{atm}$ ) يكون مستوى الزئبق على جانبي الأنبوبة متساوياً ( $P_{gas} = P_{atm}$ ) أي أن ( $\Delta h = 0$ ) (شكل ١٥ أ).

$$P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} + P_{\text{Hg}}$$

$$P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} + \Delta h$$

$$P_{\text{gas}} = 76 \text{ cmHg} + 0$$

$$P_{\text{gas}} = 76 \text{ cmHg}$$

أما إذا كان ضغط الغاز مختلفاً عن الضغط الجوي فإن ارتفاع الزئبق في الجانبين يكون مختلفاً. والفرق في ارتفاع الزئبق ( $\Delta h = h_1 - h_2$ ) يمثل الفرق بين ضغط الغاز والضغط الجوي.

- فإذا كان ضغط الغاز ( $P_{\text{gas}}$ ) أعلى من الضغط الجوي ( $P_{\text{atm}}$ ) فإن السائل في الذراع المفتوح للهواء الجوي يكون مستواه أعلى من الذراع الأخرى المتصلة بالغاز ( $P_{\text{gas}} > P_{\text{atm}}$ ) (شكل ١٦ ب). (فسيجبر الزئبق في الذراع اليسرى على الإتجاه إلى أسفل مسبباً ارتفاع الزئبق في الذراع اليمنى (شكل ١٦ ب) وبالتالي فإن الفرق في ارتفاع الزئبق في الجانبين ( $\Delta h = h_1 - h_2$ ) يضاف إلى قيمة الضغط الجوي للحصول على ضغط الغاز.

$$P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} + P_{\text{Hg}}$$

$$P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} + \Delta h$$

$$P_{\text{gas}} = 76 \text{ cmHg} + \Delta h$$

ويقاس الضغط الجوي ( $P_{\text{atm}}$ ) بالبارومتر. أما ( $P_{\text{Hg}}$ ) فهو عبارة عن الفرق بين ارتفاعي عمودي الزئبق ( $\Delta h$ ).

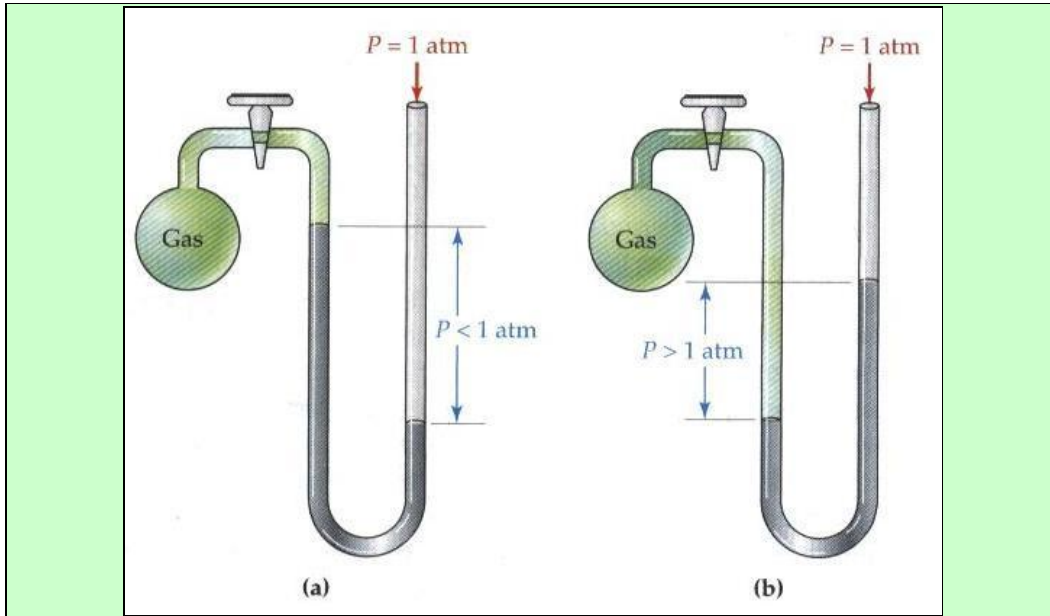
- أما إذا كان ضغط الغاز ( $P_{\text{gas}}$ ) أقل من الضغط الجوي ( $P_{\text{atm}}$ ) فإن مستوى السائل (الزئبق) في الذراع المتصلة بالغاز يكون أعلى من مستواه في الذراع الأخرى المتصلة بالهواء الجوي: ( $P_{\text{gas}} < P_{\text{atm}}$ ) (شكل ١٦ ج)، وبالتالي يطرح هذا الفرق في الإرتفاع من قيمة الضغط الجوي للحصول على ضغط الغاز.

$$P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} - P_{\text{Hg}}$$

$$P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} - \Delta h$$

$$P_{\text{gas}} = 76 \text{ cmHg} - \Delta h$$

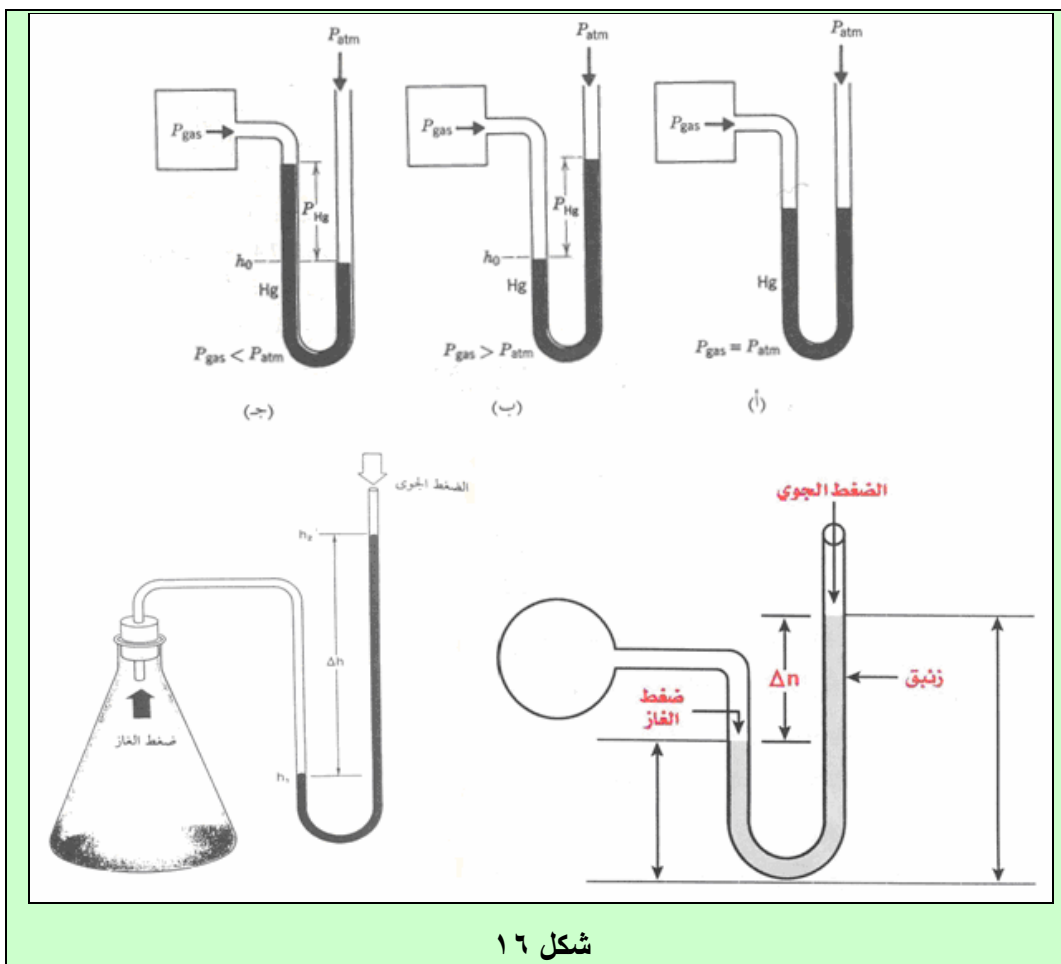
لذلك عندما يكون  $P_{\text{gas}}$  أقل من  $P_{\text{atm}}$  يتم حساب ضغط الغاز في الجهاز عن طريق طرح الفرق بين ارتفاعي العمودين من الضغط الجوي.

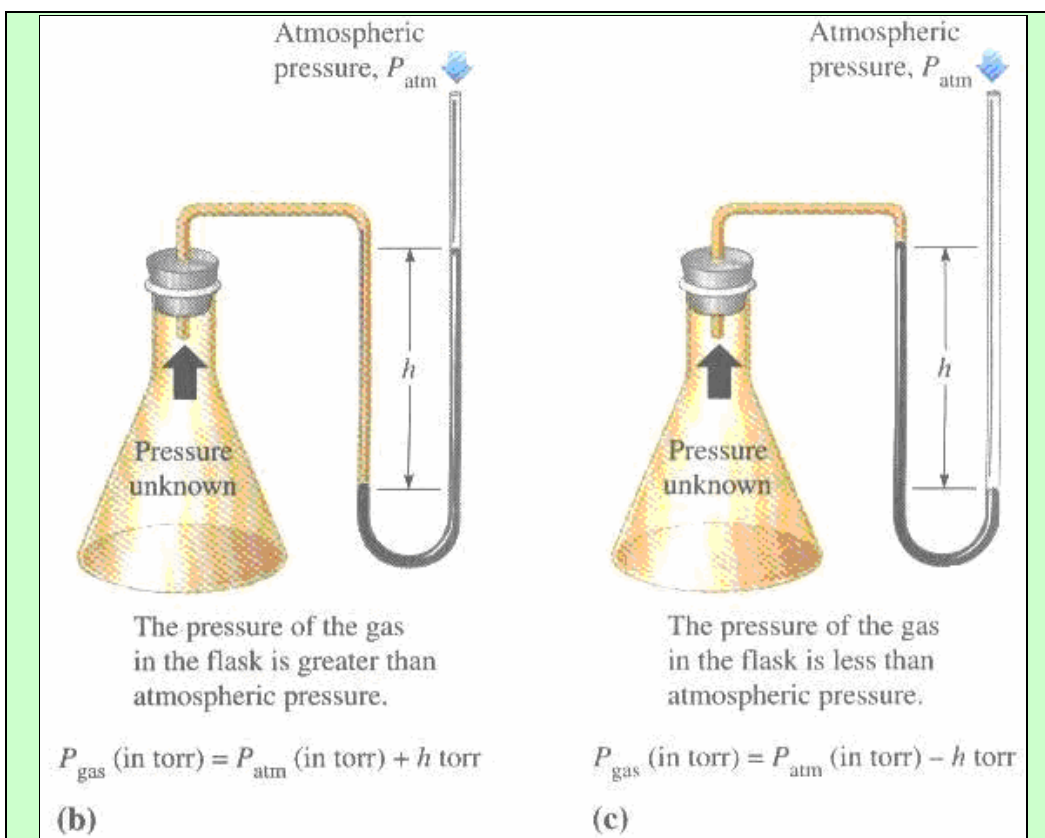


**Fig. 15 :** Open-end manometers for measuring pressure in a gas-filled bulb.

In (a), the pressure in the bulb is lower than atmospheric, so the mercury level is higher, in the arm open to the bulb (gas pressure is less than atmospheric pressure)

in (b), the pressure in the bulb is higher than atmospheric, so the mercury level is higher in the arm open to the atmosphere (gas pressure is greater than atmospheric pressure).



**Fig. 17 :**

b) The two-arm mercury barometer is called a manometer. In this sample, the pressure of the gas inside the flask is greater than the external atmospheric pressure. At the level of the lower mercury surface, the total pressure on the mercury in the left arm must equal the total pressure on the mercury in the right arm. The pressure exerted by the gas is equal to the external pressure plus the pressure exerted by the mercury column of height  $h$  mm, or  $P_{\text{gas}} \text{ (in torr)} = P_{\text{atm}} \text{ (in torr)} + h \text{ torr}$ .

c) When the gas pressure measured by the manometer is less than the external atmospheric pressure, the pressure exerted by the atmosphere is equal to the gas pressure plus the pressure exerted by the mercury column, or  $P_{\text{atm}} = P_{\text{gas}} + h$ . We can rearrange this to write  $P_{\text{gas}} \text{ (in torr)} = P_{\text{atm}} \text{ (in torr)} - h \text{ (torr)}$ .

### المانومتر المغلق النهاية

#### Closed- End Manometer

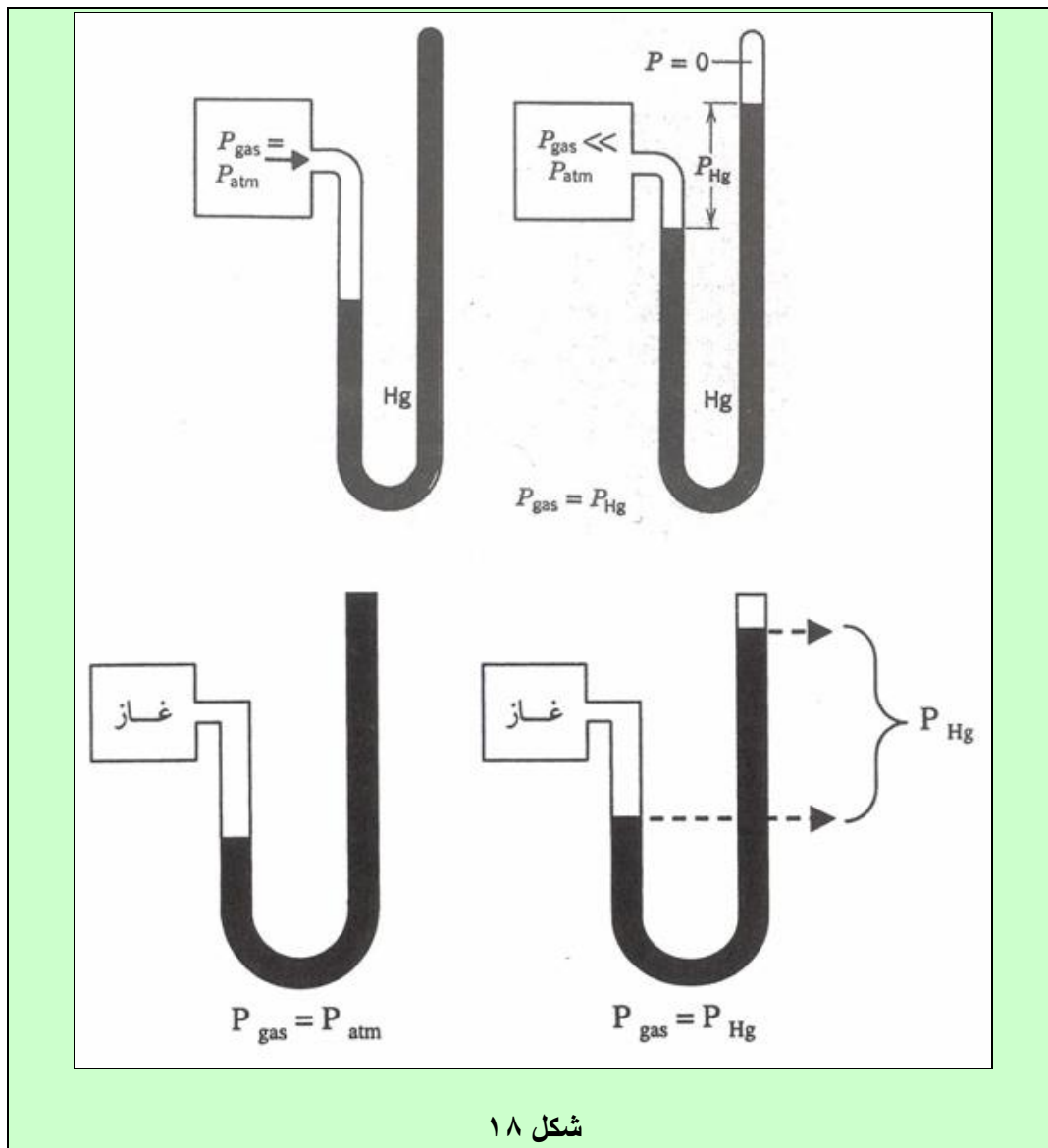
يستعمل عادة، مانومتر مغلق النهاية في قياس الضغوط المنخفضة لغازات (عادة أقل بكثير من الضغط الجوي). ويتألف هذا المانومتر من أنبوب على شكل حرف (U) إحدى ذراعيه مغلقة والأخرى موصولة بالجهاز كما هو مبين بالشكل (١٨).

- وعندما يكون ضغط الغاز في الجهاز مساوياً للضغط الجوي ( $P_{atm}$ ) يكون الذراع الأيمن ممتلئاً تماماً، بينما يكون الذراع الأيسر ممتلئاً جزئياً فقط.
- وإذا انخفض ضغط الغاز في الجهاز فسيزداد المستوى في الذراع الأيسر، مما يسبب نقصان المستوى في الذراع الأيمن. وعند المستوى المرجعي، فإن الضغط الممارس على الذراع اليسرى يساوي  $P_{gas}$  بينما الضغط على الذراع اليمنى هو  $P_{Hg}$  (الحيز فوق الزئبق فراغ). وعندما يصبح العمودان ثابتين،  $P_{gas} = P_{Hg}$ ، يتم إيجاد الضغط الممارس من قبل الغاز ببساطة على شكل الفرق في ارتفاعي السائل في ذراعي المانومتر.



## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري



شكل ١٨

**طرق دراسة الغازات****الطريقة الأولى : الطريقة التجريبية**

Experimental Method

**سلوك الغازات تحت الظروف العادية**

The Behaviour of Gases Under Ordinary Conditions

**الغاز المثالي (Ideal Gas) والغاز الحقيقي (Real Gas)**

هناك تعريفان هامان للغاز هما الغاز المثالي والغاز الحقيقي

**الغاز المثالي (Ideal Gas):**

الغاز المثالي نموذج افتراضي للغاز (لا يتواجد حقيقة في الطبيعة) يتبع مجموعة من القوانين عند كل الظروف من الضغط ودرجة الحرارة. ولقد افترض فيه أن حجم جزيئاته وقوى التجاذب بينها كميات مهملة.

**الغاز الحقيقي (Real Gas):**

هو الغاز الموجود فعلاً في الواقع (في الطبيعة)، ويتبع قوانين الغاز المثالي عند الضغوط المنخفضة ودرجات الحرارة العالية فقط، لكنه يبدأ في الحيود عن تلك القوانين عند الضغوط المرتفعة ودرجات الحرارة المنخفضة.

**قوانين الغازات****The Gas Law**

تعتبر قوانين الغازات خلاصات مفيدة جداً لنتائج عدد لا يحصى من التجارب التي أجريت خلال قرون عديدة على الخواص الفيزيائية للغازات. ولقد لعبت هذه القوانين دوراً بارزاً في تطور أفكار عديدة في الكيمياء.

يمكن شرح العلاقة الرياضية بين ضغط الغاز ودرجة حرارته وحجمه ، بقوانين رياضية مبسطة عديدة، مبنية على تجارب تعتمد على الخواص المرئية للغازات. ولكن فيما بعد وفي نفس هذا الفصل سنجد أن لهذه القوانين أساساً يتفق مع الخواص المجهرية والجزئية للغازات.

أول القياسات المعول عليها لخواص الغازات عملت بواسطة العالم الأيرلندي روبرت بويل (Anglo-Irish Scientist Robert Boyle) في القرن السابع عشر الميلادي.

وبعد أكثر من قرن لا حق، اهتم عالمان فرنسيان هما تشارلز وغازي لوساك (Jacques Charles and Joseph-Louis Gay-Lussac) بالغازات المستخدمة في رياضة المنطاد (Ballooning). ولتحسين أداءها ، قاسا كيف تؤثر الحرارة في ضغط الغاز وحجمه وكثافته، وأثناء ذلك اكتشفا قوانين غازات إضافية.

ولقد وجد أن جميع الغازات في درجات الحرارة العالية وعند الضغوط المنخفضة تخضع لثلاثة قوانين بسيطة. وترتبط هذه القوانين العلاقة بين حجم الغاز (V) ودرجة الحرارة (T) والضغط (P). ويسمى الغاز الذي يخضع لهذه القوانين بالغاز المثالي أو الغاز الكامل. وتطبق هذه القوانين فقط على الغازات التي لا تعاني أي تغيير كيميائي نتيجة لتغير الحرارة أو الضغط. ويشذ عن هذه القاعدة غاز (NO<sub>2</sub>) الذي يتحد كل جزئين منه مع بعضهما ليكون N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> نتيجة لزيادة الضغوط أو خفض درجات الحرارة.

**أولاً : العلاقة بين الضغط والحجم - قانون بويل**

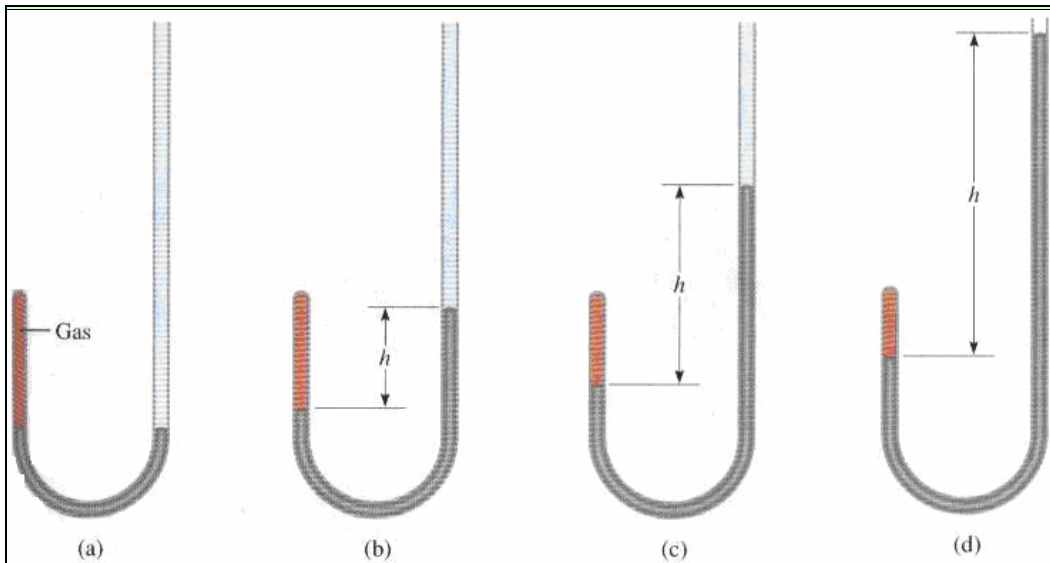
P-V Relationship: Boyle's Law (1662)

**اعتماد حجم الغاز على الضغط**

The Dependence of the Volume of a Gas on Pressure : Boyle's Law

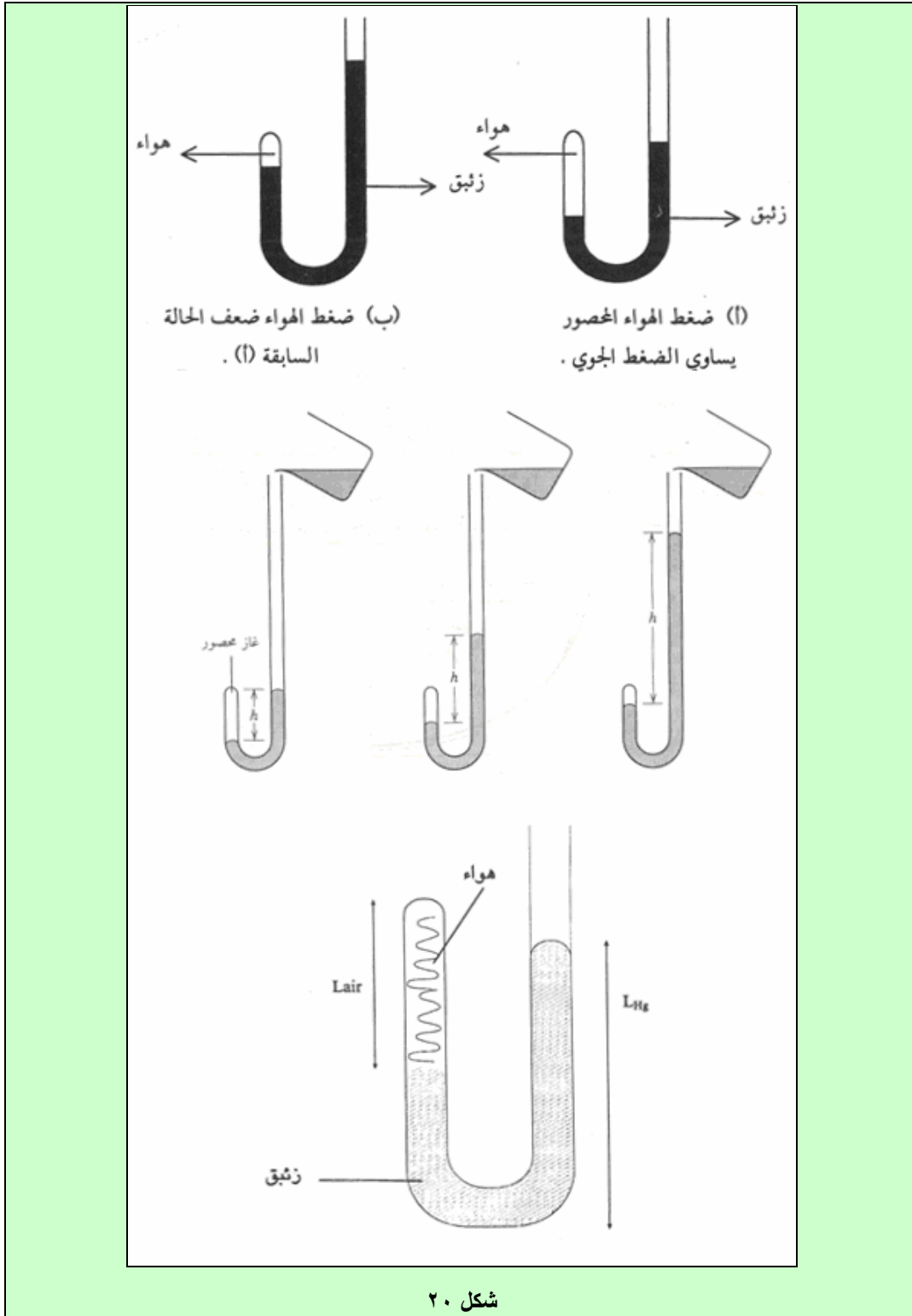
تعتبر قابلية الغازات للإنضغاط (الإنضغاطية) الى حد كبير، خاصية مميزة لها. ويكون هذا السلوك مجملًا في قانون بويل (1662). ففي الجزء الأخير من القرن التاسع عشر الميلادي، أجرى العالمان الإنجليزيان (الأيرلندي روبرت بويل Irish Scientist Robert Boyle (1627 – 1691 م) وزميله روبرت هوك Robert Hook (1635 – 1713 م) عدة تجارب باستخدام مضخة هوائية أدت في النهاية الى اكتشاف علاقة بسيطة بين الضغط والحجم. وكانت تلك التجارب لبويل وصديقه هوك أول التجارب لاختبار العلاقة بين الحجم والضغط للغازات.

ولقد استخدم بويل أنبوباً على شكل حرف (J) به بعض الغاز المحصور (الأشكال 19 - 23)، وقام بإضافة كمية صغيرة من الزئبق من خلال الطرف المفتوح للأنبوبة (النهاية المفتوحة للأنبوب - الطرف الأطول) لإزاحة كمية من الهواء في النهاية المغلقة (حجز كمية محدودة من الهواء) فقام الزئبق بالضغط على الغاز ليصبح حجم الغاز ذا قيمة معينة، وعندما ضاعف كمية الزئبق (أي ضاعف الضغط) قل حجم الهواء المحصور قل الى النصف.

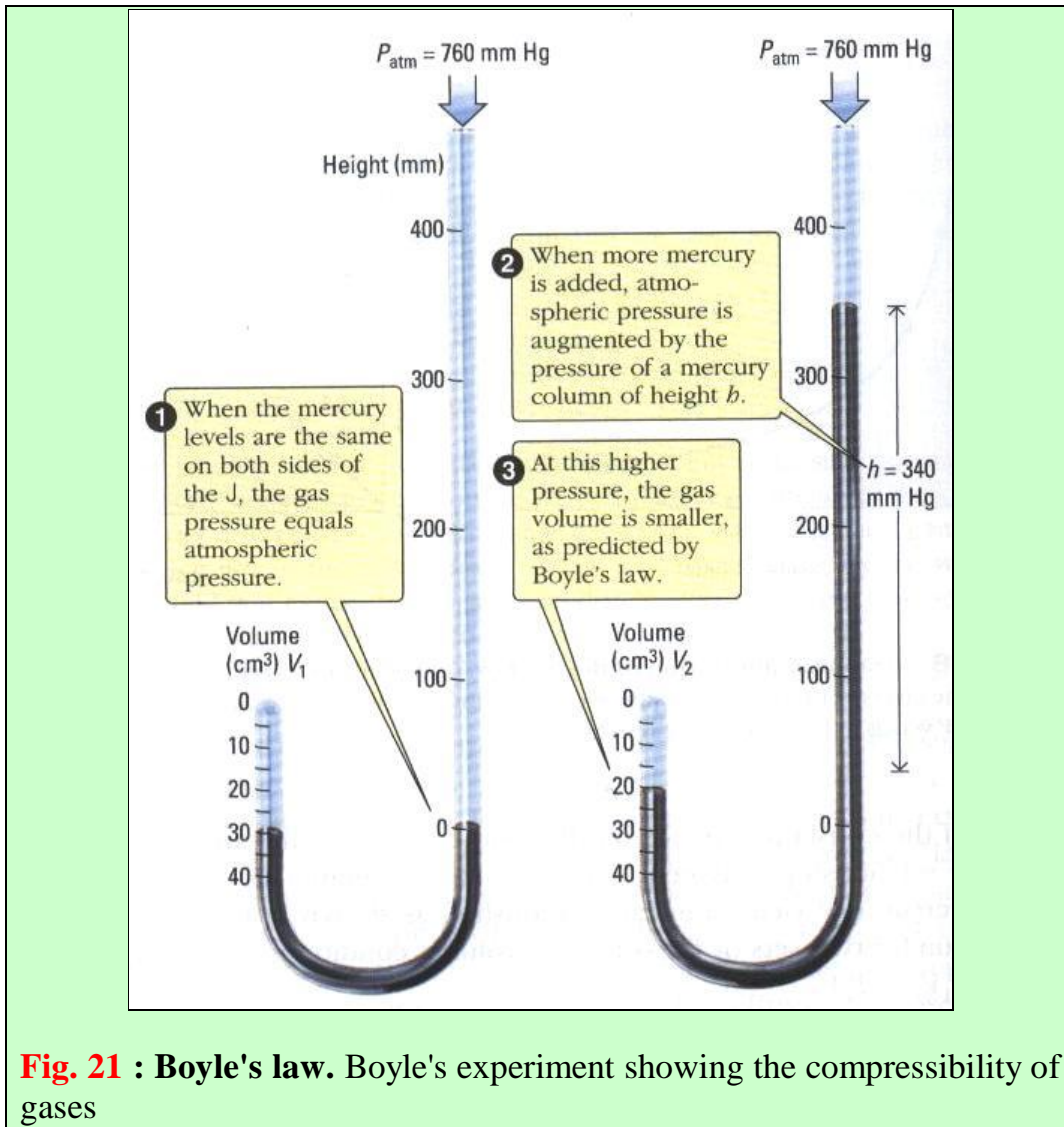


**Fig. 19** : A apparatus for studying the relationship between pressure and volume of a gas.

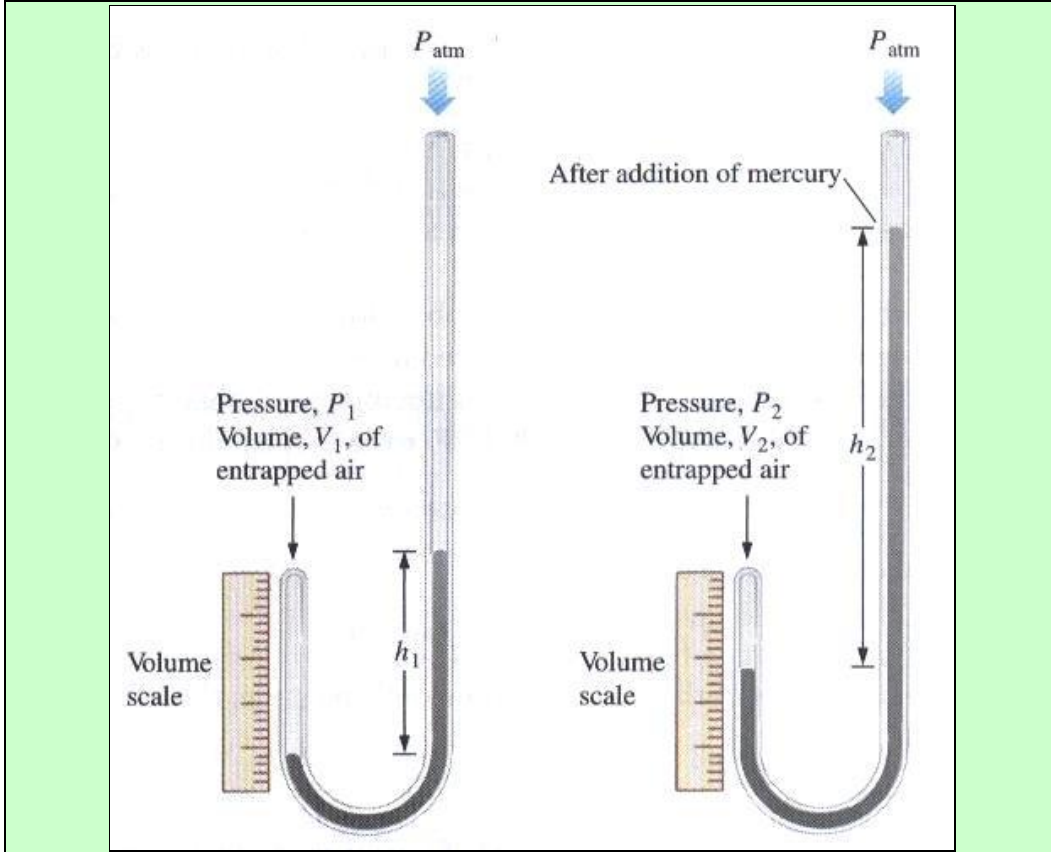
In (a) the pressure of the gas is equal to the atmospheric pressure. The pressure exerted on the gas increases from (a) to (d) as mercury is added, and the volume of the gas decrease, as predicted by Boyle's law. The extra pressure exerted on the gas is shown by the difference in the mercury levels ( $h$  mm Hg). The temperature of the gas is kept constant.



شكل ٢٠



**Fig. 21 : Boyle's law.** Boyle's experiment showing the compressibility of gases



**Fig. 22 : A representation of Boyle's experiment.** A sample of air is trapped in a tube in such a way that the pressure on the air can be changed and the volume of the air measured.  $P_{atm}$  is the atmospheric pressure, measured with a barometer .  $P_1 = h_1 + P_{atm}$

ويظهر الشكل (١٩ أ) بأن الضغط الذي يتكون من وجود الغاز يساوي الضغط الجوي، أما الشكل (١٩ ب، ج، د) فيظهر الزيادة في الضغط بسبب إضافة الزئبق وعدم تساوي المستويين الأمر الذي ينتج عنهما نقصان في حجم الغاز. وعلى العكس من ذلك تماماً نجد أنه إذا نقص الزئبق فإن حجم الغاز يزيد. وقد تمكن بويل من قياس حجم الهواء المحجوز المقابل لإضافة كميات مختلفة من الزئبق من خلال الطرف المفتوح.



ومن الناحية الوصفية يتضح مباشرة أنه عندما يزداد الضغط المسلط على الهواء ينقص حجمه. وتشجع مثل هذه النتائج المرء على البحث فيما إذا كانت هناك علاقة كمية بسيطة بين الضغط P والحجم V

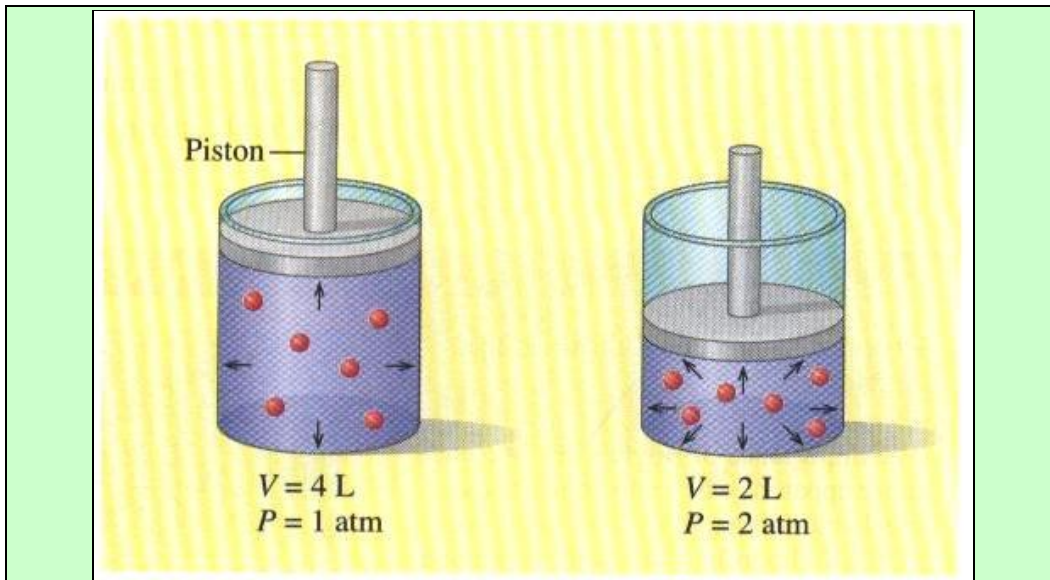
ومن الجدول (١٠) يمكن ملاحظة أن ضغط الغاز يتناسب عكسياً مع حجمه فإذا ضوعف الضغط، فإن الحجم يصبح نصف ما كان عليه.

ومما سبق فإنه يتبين أن حجم الهواء يتناسب عكسياً مع الضغط الواقع عليه، ولقد أوضحت التجارب العديدة اللاحقة أن هذه العلاقة تتطلب أن تظل درجة الحرارة ثابتة، كما اتضح أن كثيراً من الغازات - بالإضافة الى الهواء - تتبع بدقة هذا السلوك.

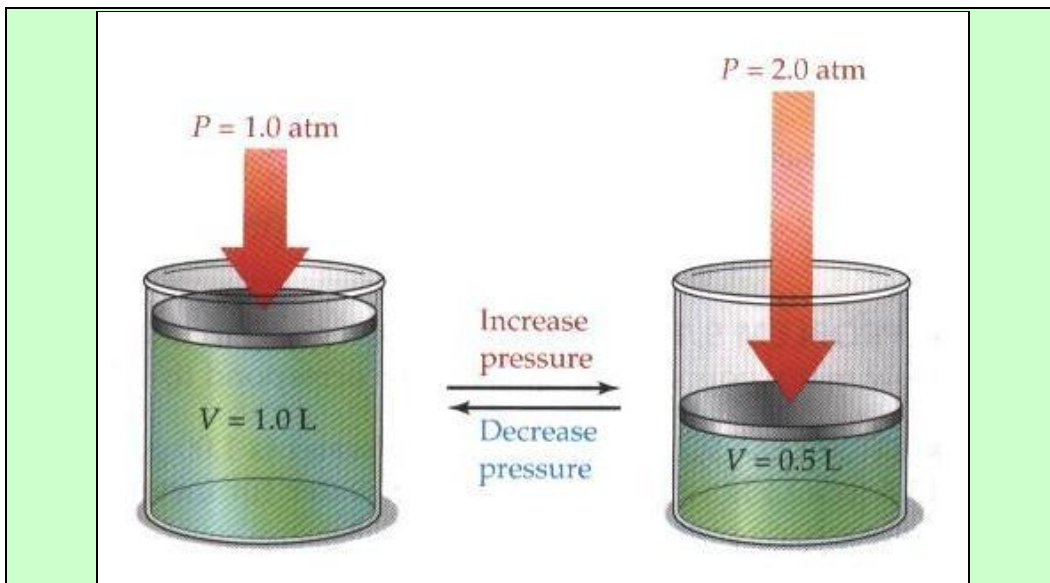
**جدول ١٠ : العلاقة بين الضغط والحجم "قانون بويل"**

PV (mmHg. L)	V(L)	P(mm. Hg)
الضغط (mm Hg) x الحجم (L)	الحجم V (L)	الضغط الجوي P (mmHg)
$1.09 \times 10^3$	1.5	724
$1.16 \times 10^3$	1.33	869
$1.16 \times 10^3$	1.22	951
$1.2 \times 10^3$	0.94	1230
$1.2 \times 10^3$	0.61	1893
$1.1 \times 10^3$	0.51	2250

ويبين الشكلان (٢٣، ٢٤) عينة من غاز محبوسة في اسطوانة لها مكبس متحرك. وعندما يزداد الوزن المؤثر على المكبس الى الضعف، فإن الضغط الواقع على الغاز، يصبح الضعف، وينكمش حجم الغاز الى نصف حجمه الأصلي.

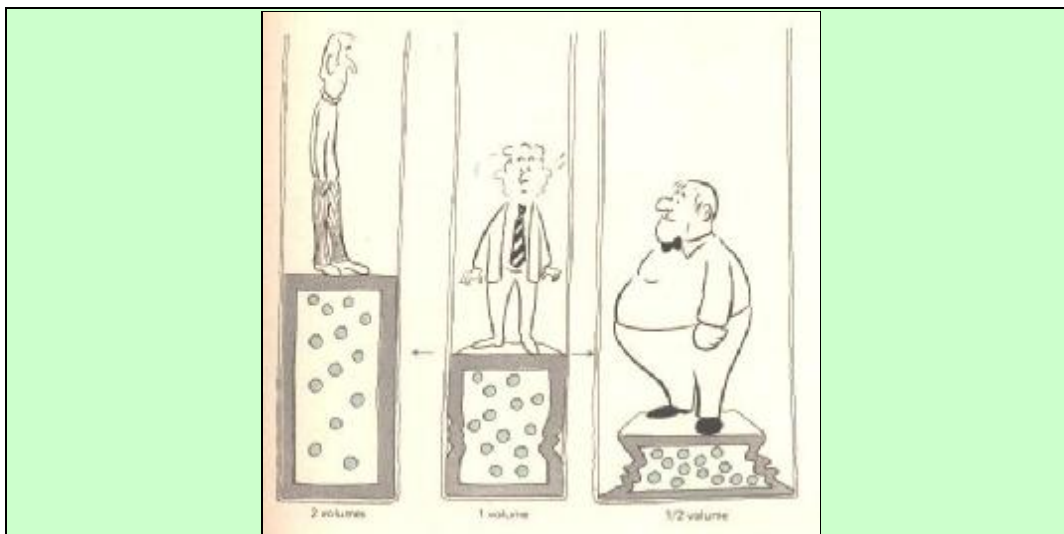


**Fig. 23 : Boyle's law:** As volume decreases, gas molecules become more crowded, which causes the pressure to increase. Pressure and volume are inversely related

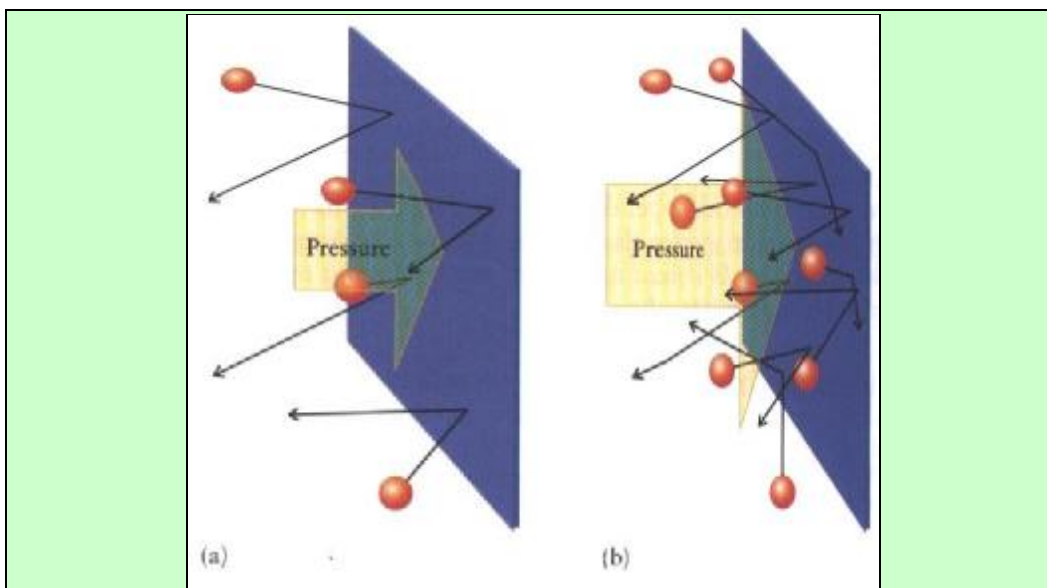


**Fig. 24 : Boyle's law.**

At constant  $n$  and  $T$ , the volume of an ideal gas decreases proportionately as its pressure increases. If the pressure is doubled, the volume is halved. If the pressure is halved, the volume is doubled.



**Fig. 25 :** A demonstration of Boyle's Law. Temperature is constant.

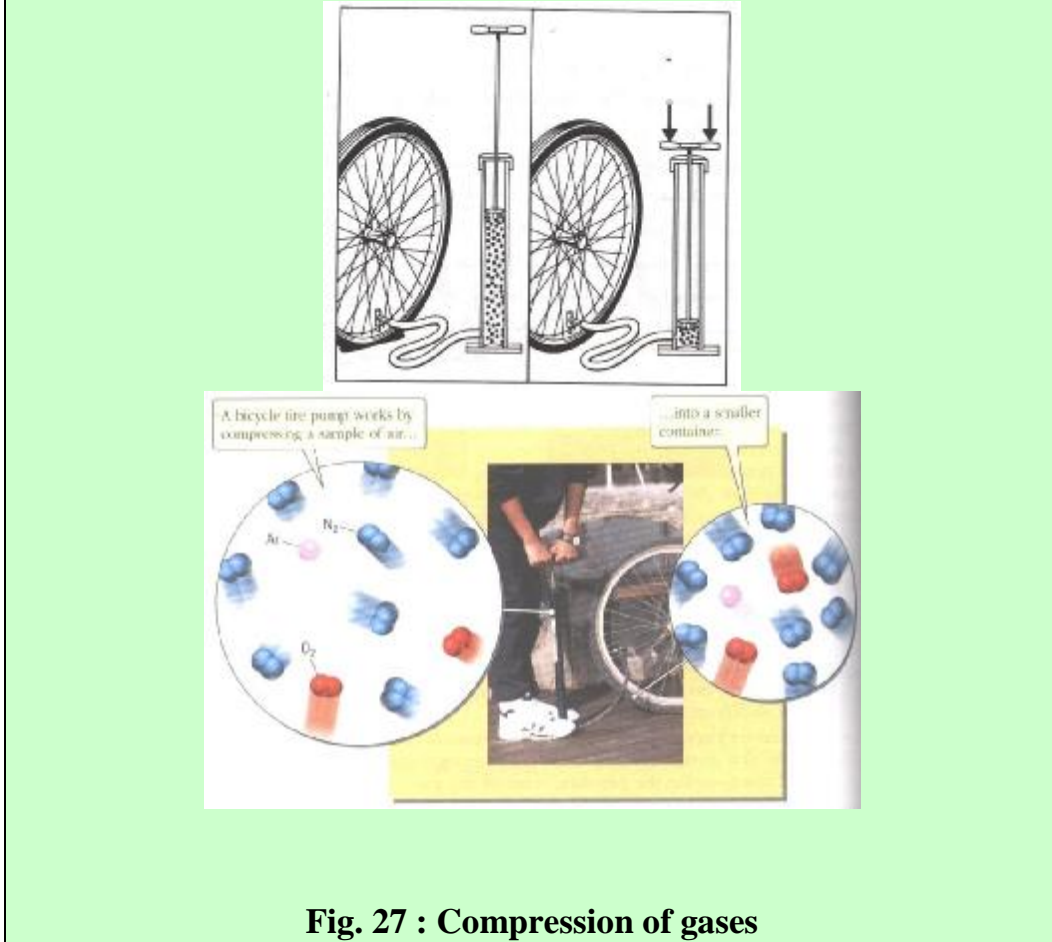


**Fig. 26 :**

a) As we have seen, the pressure of a gas arises from the impacts of its molecules on the walls of the container.

b) When the volume of a sample is decreased, there are more molecules in a given volume, so there are more collisions with the walls. Because the total impact on the walls is now greater, so is the pressure. In other words, decreasing the volume occupied by a gas without changing its temperature increases its pressure.

وأي شخص استعمل منفاخ درجات هوائية على دراية بهذه العلاقة العكسية بين ضغط وحجم الغاز. فعندما يدفع المكبس بقوة الى أسفل، ينضغط الغاز الى حجم أصغر بينما يرتفع ضغطه (شكل ٢٧) وإذا سمحنا للغاز المضغوط بالإنطلاق نستطيع استعماله مثلاً في نفخ إطار.



**Fig. 27 : Compression of gases**

ومن هذه العلاقة العكسية بين الحجم والضغط للغاز يمكن أن تصاغ رياضياً كما يلي :

$$V \propto \frac{1}{P}$$

$$V = K \left( \frac{1}{P} \right)$$

$$PV = K$$

أي أن حاصل ضرب ضغط الغاز في حجمه (PV) هو كمية ثابتة (K) وأن قيمة الثابت تعتمد على درجة الحرارة (T) وكتلة الغاز (كميته n) وكذلك على طبيعة الغاز (نوعه).

والعلاقة (PV = K) تتحقق فقط عند ثبوت درجة الحرارة وكمية الغاز، ولكنها ستتغير إذا تغير أحدهما أو كلاهما، مما يدل على أن قيمة (K) تحتوي فيما تحتوي عليه على قيمة الكمية (n) وعلى قيمة درجة الحرارة (T)، وإلا لما تغيرت بتغيرهما أو بتغير أحدهما.

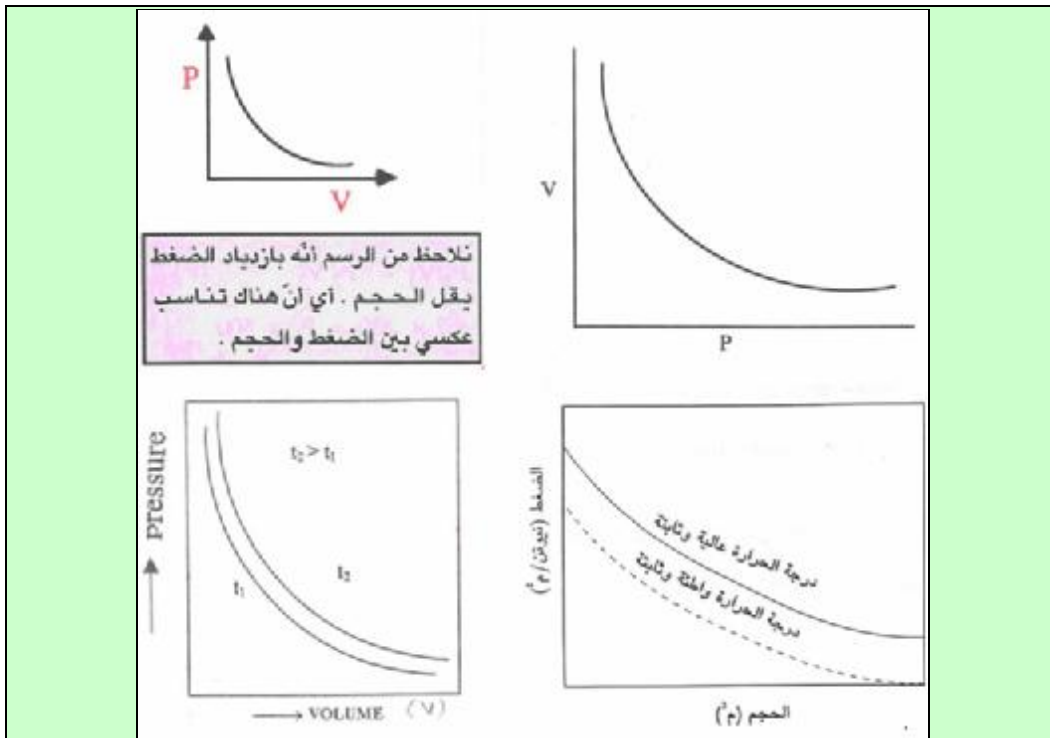
وما دام ضغط الغاز منخفضاً (أقل من أو مساوياً لـ ١٠ ضغط جوي 10 atm) ودرجة حرارته مرتفعة (أكثر من أو تساوي 200 °K) فإن PV يبقى ثابتاً.

وتسمى العملية التي تكون فيها درجة الحرارة ثابتة "العملية ذات درجة الحرارة الثابتة أو العملية الأيسوثيرمية" Isothermal Process.

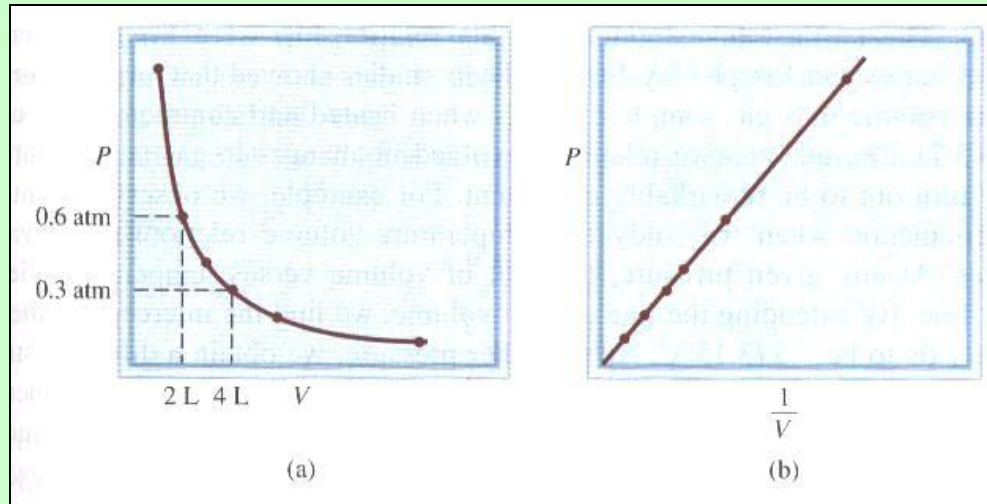
ولهذا وضع بويل عام ١٦٦٢م قانونه الشهير للعلاقة بين الضغط والحجم لغاز والذي ينص على :

"عند درجة حرارة ثابتة، يتناسب حجم كمية معينة من غاز تناسباً عكسياً مع ضغطه"

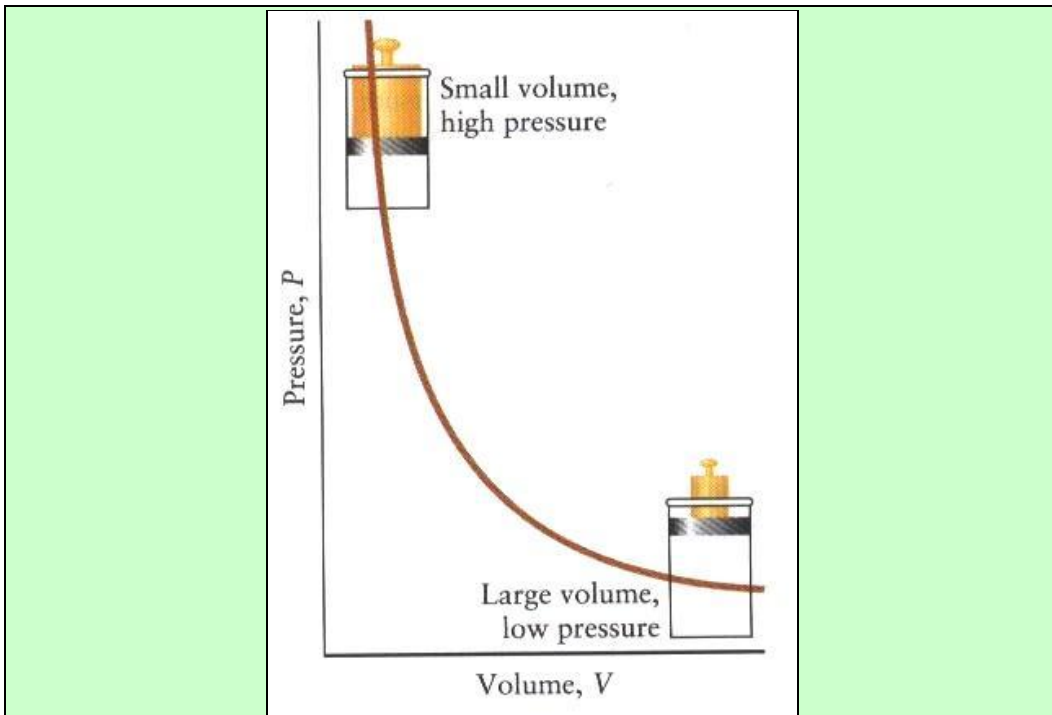
وتعرض عادة نتائج الضغط والحجم عند ثبوت درجة الحرارة، كالتالي حصل عليها بويل، عند إثبات قانونه، بيانياً برسم العلاقة بين الضغط مقابل الحجم. ويعتبر المنحنى المخروطي الزائد الناتج عند درجة حرارة ثابتة مثلاً لأيسوثيرم.



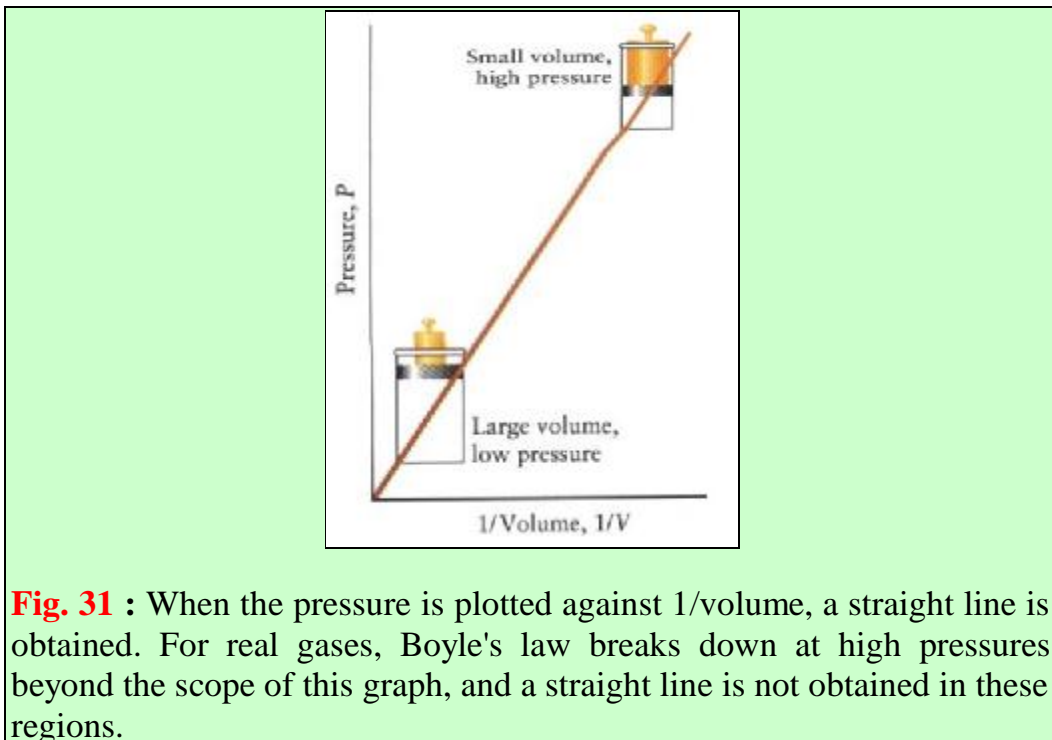
شكل ٢٨ : العلاقة العكسية بين الحجم والضغط لنفس الكمية من الغاز وعند نفس درجة الحرارة .



**Fig. 29** : Graphs showing variation of the volume of a gas with the pressure exerted on the gas, at constant temperature. (a) P versus V. Note that the volume of the gas doubles as the pressure is halved. (b) P versus  $1/V$



**Fig. 30** : Boyle's law summarizes the effect of pressure on the volume of a fixed amount of gas at constant temperature.



**Fig. 31** : When the pressure is plotted against 1/volume, a straight line is obtained. For real gases, Boyle's law breaks down at high pressures beyond the scope of this graph, and a straight line is not obtained in these regions.

(214)

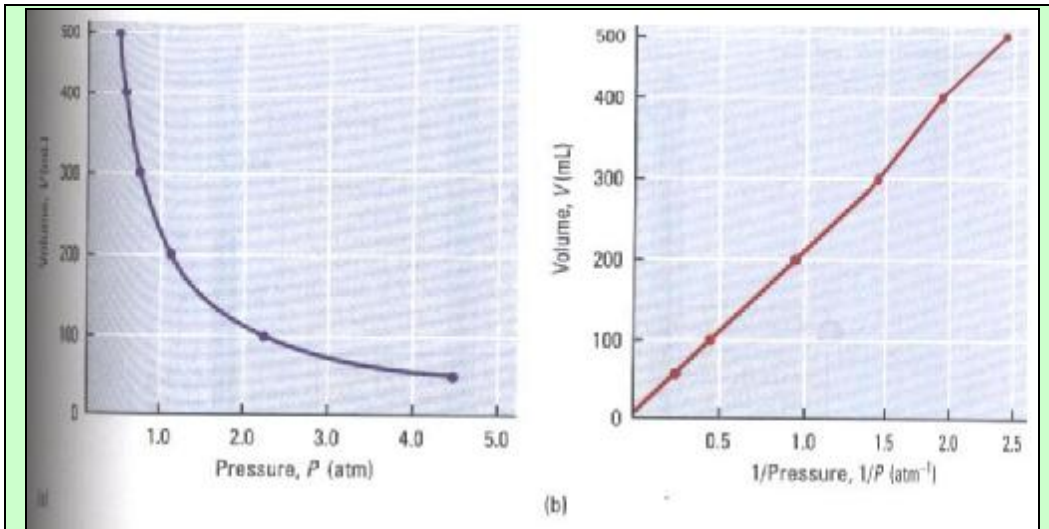
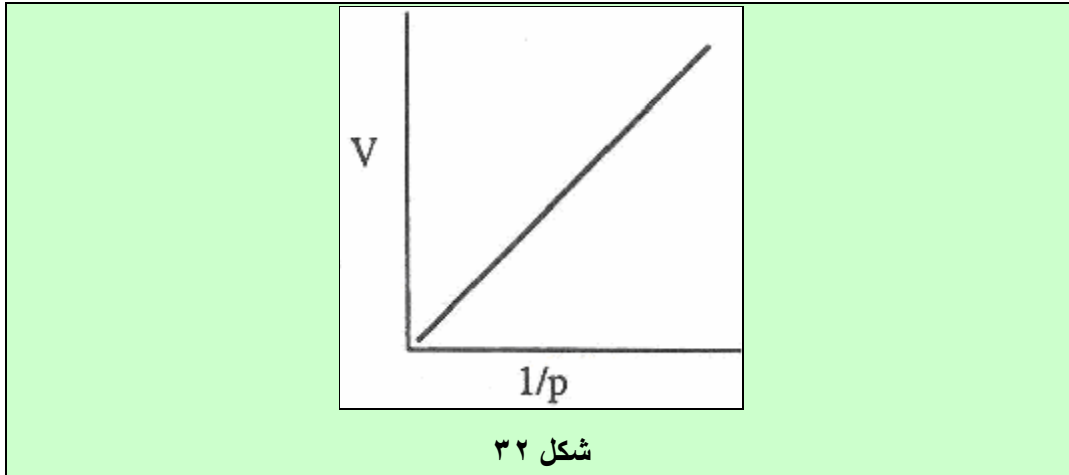
## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

وعند رسم العلاقة بين  $\left(\frac{1}{P}\right)$  على محور السينات والحجم (V) على محور الصادات للعلاقة :

$$V = K\left(\frac{1}{P}\right)$$

نحصل على الرسم البياني بالشكل (٣٢) والذي ميله يساوي الثابت K

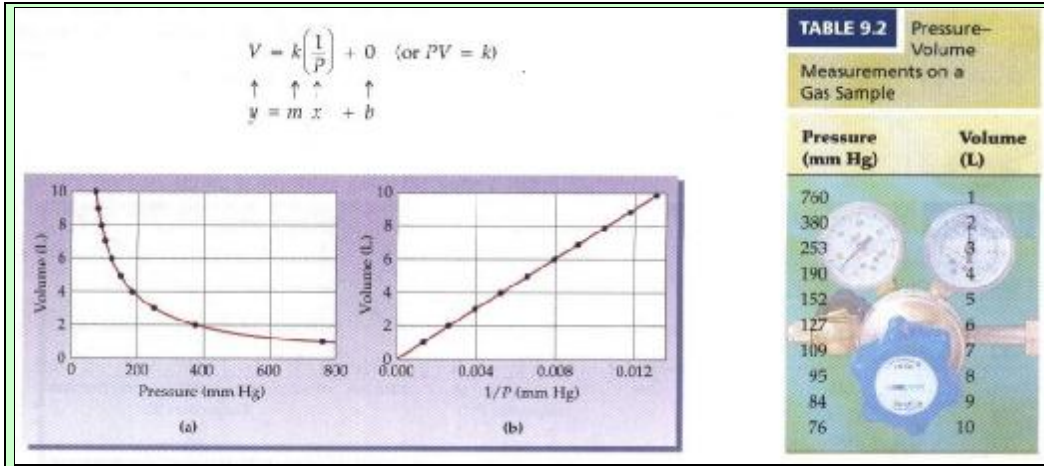


**Fig. 33 : Graphical illustration of Boyle's law.**

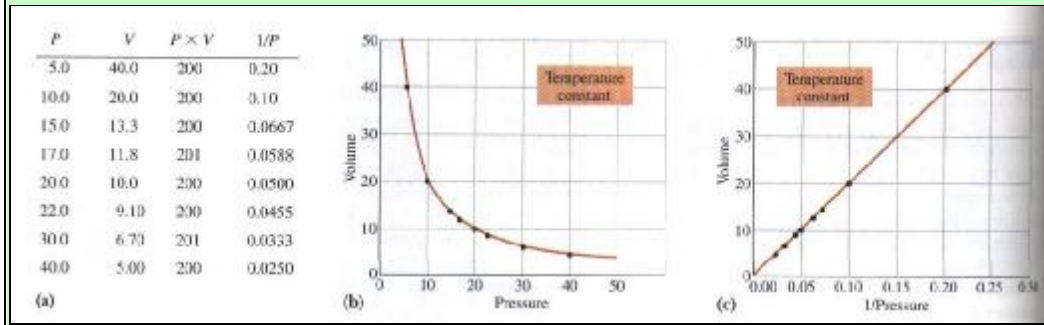
a) Volume V versus pressure P. This curve shows the inverse proportionality between volume and pressure. As pressure, volume decreases. b) V versus 1/P. A linear plot results.

(214)



**Fig. 34 :** Boyle's law.

(a) A plot of  $V$  versus  $P$  for a gas sample is a hyperbola, but (b) a plot of  $V$  versus  $1/P$  is a straight line. Such a straight-line graph is characteristic of equations having the form  $y = m x + b$  (where  $b = 0$ ) ( $V = k(1/P) + 0$ ) or  $PV = k$



**Fig. 35 :** Measured values of  $P$  and  $V$  are presented in the first two columns, on an arbitrary scale. (b, c) Graphical representations of Boyle's Law, using the data of part (a). (b)  $V$  versus  $P$ . (c)  $V$  versus  $1/P$

وعندما يتحول الغاز بعملية أيزوثيرمية (ثبوت درجة الحرارة) من شروط أولية (حالة محددة بالقيمتين الابتدائيتين  $(P_1, V_1)$  الى شروط نهائية (حالة أخرى لها قيمتان جديدتان)  $(P_2, V_2)$  ونظراً لثبات حاصل ضرب  $(P \times V)$  فإنه يمكن كتابة قانون بويل على صورة ملائمة حيث تؤول علاقة بويل الى :

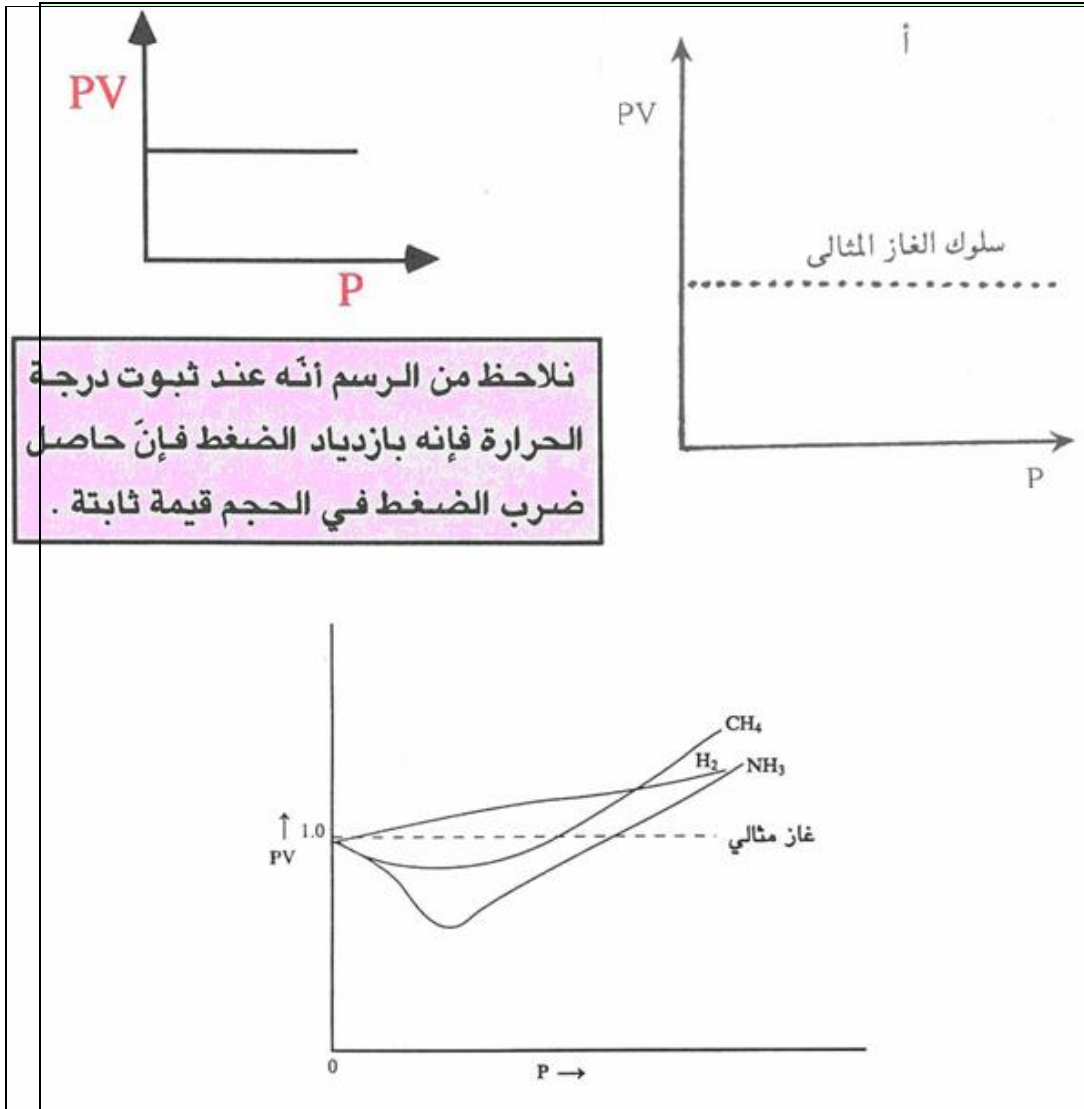
$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

وبما أن حاصل ضرب الضغط في الحجم يساوي كمية ثابتة عند درجة حرارية ثابتة لذا فإنه عند رسم العلاقة بين  $(PV)$  على محور الصادات و  $(P)$  على محور

السينات فإنه يجب أن يكون الخط أفقياً مستقيماً، شكل (٣٦). وهذا الرسم البياني يمثل بوضوح سلوك الغاز الذي يتبع قانون بويل، والغاز الذي يخضع لقانون بويل بشكل كامل تحت جميع الظروف يدعى بالغاز المثالي (Ideal Gas) علماً بأن فكرة المثالية هذه هي فكرة نظرية بحتة.

والغازات تتصرف بشكل مثالي (السلوك المثالي) عموماً (تخضع لقانون بويل تقريباً) تحت الظروف التي نواجهها عادة في المختبر (عند الضغوط ودرجات الحرارة العادية) ، والى درجة الدقة في أغلب حساباتنا، أي أنها تخضع لقانون بويل والعلاقة  $(PV = K)$

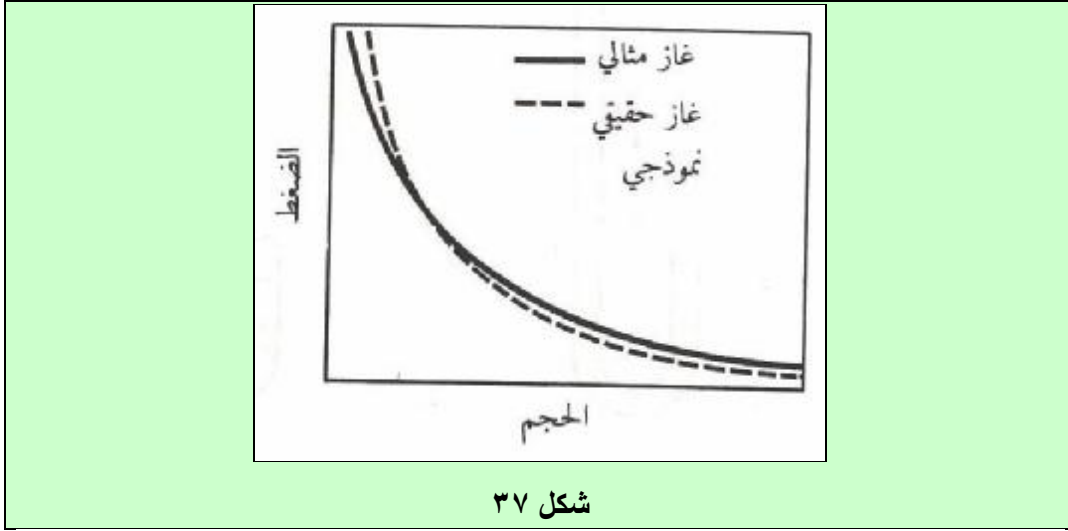
والغازات التي تحيد عن هذا القانون (الغازات الحقيقية) لا تعطي خطأ مستقيماً.



شكل ٣٦ : رسم بياني يوضح قانون بويل.

وقد وجد العالمان ريكنولت (Regnault) وأمقات (Amagat) أن الخط السابق ليس أفقياً أي أن الغازات لا تخضع خضوعاً تاماً لقانون بويل وأن النتائج التي استنتج بويل عليها قانونه غير كافية.

الشكل (٣٦ ج).



وفي الشكل (٣٧) فإن (الخط المتصل) يمثل العلاقة العكسية بين  $P, V$  المستنتجة من قانون بويل، إلا أن الغازات الحقيقية مثل  $H_2, O_2, N_2$  لا تتبع هذا التصرف المتنبأ به تماماً

وتطيع (تخضع) الغازات الحقيقية لقانون بويل القانون عند الضغوط المنخفضة ودرجات الحرارة العالية في حين تشذ عن هذا القانون عند الضغوط المرتفعة ودرجات الحرارة المنخفضة. وبالتالي فإن الإختلاف عن السلوك المثالي للغازات يعود إما الى زيادة الضغط أو الى درجة الحرارة المنخفضة وكذلك سهولة تسهيل تلك الغازات

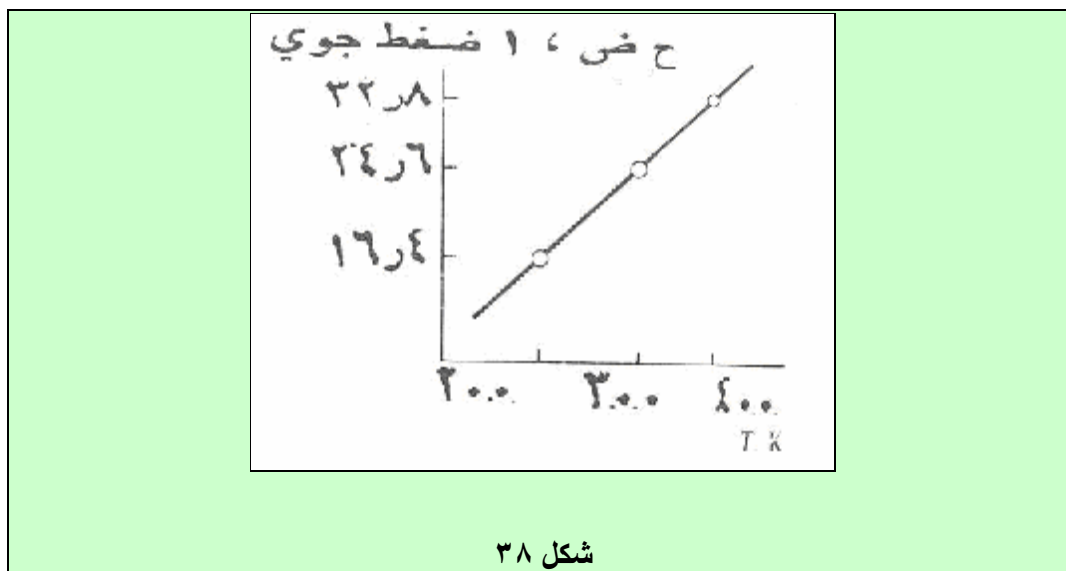
فعد الضغوط المنخفضة فإن أحجام الغازات المقاسة تتقارب مع حجوم الغازات المثالية، وبالتالي فالغازات تنصاع لقانون بويل بشكل جيد عندما تكون ضغوطها منخفضة.

أما عند الضغوط العالية جداً، يكون الحجم المقاس للغاز الحقيقي أكبر الى حد ما من ذلك المقدر بقانون بويل.

وبالتالي فإنه في حالة الغازات الحقيقية فإن قيمة  $(PV)$  تتغير من حالة لأخرى، ويزداد مقدار الفرق بين قيمتها في الحالتين التاليتين :

- كلما ازدادت قيمة الضغط أكثر وأكثر

- وكلما كانت درجة الحرارة التي تتم عندها عملية القياس أقل (منخفضة). والواقع أن حاصل ضرب  $P \times V$  يتناسب طردياً مع درجة الحرارة، ويبقى مقداراً ثابتاً طالما لم تتغير درجة الحرارة



شكل ٣٨

ويبين الشكل (٣٨) أن هذا المقدار ( $P \times V$ ) هو دالة خطية لدرجة الحرارة. وهذه الملاحظة هامة عند التعامل بالتفصيل فيما بعد مع النظرية الجزيئية للغازات. ودراسة المعطيات التجريبية في جدول (١١).

جدول ١١ : معطيات (ضغط - حجم) بالنسبة لـ (39.95 g) من غاز الأرجون

درجة الحرارة (°C)	V (L)	P (atm)	PV
100 °C	2.000	15.28	30.560
	1.000	30.52	30.520
	0.500	60.99	30.500
	0.333	91.59	30.530
- 50 °C	2.000	8.99	17.980
	1.000	17.65	17.650
	0.500	34.10	17.050
	0.333	49.50	16.500

ففي كل هذه التجارب تكون كمية الغاز ثابتة عند (39.95 g)، وتكون درجة الحرارة ثابتة إما عند (100 °C) أو (- 50 °C). ويقاس الضغط عندما تكون الكمية المعطاة من غاز محتواه في حجوم مختلفة. وقيم حاصل ضرب (PV) في العمود الأخير التي يمكن الحصول عليها من ضرب القيم في العمودين الثاني والثالث، يجب

أن تكون وفقاً لقانون بويل، ثابتة، عند درجة حرارة ثابتة. وتوضح المعطيات المبينة، أنه عند درجة حرارة عالية يكون قانون بويل مطاعاً الى حد بعيد. ولكن عند درجة حرارة منخفضة لا يكون حاصل ضرب (PV) ثابتاً، ولكنه يتناقص تناقصاً له مغزى كلما ازداد الضغط، حيث لا يكون قانون بويل مطاعاً. وبعبارة أخرى، فإنه كلما نقصت درجة حرارة الأرجون (Ar)، فإن سلوكه يحيد عن ذلك المصنف في قانون بويل.

ويمكن إدراك حقيقة أن الحيود عن قانون بويل يزداد عند ضغوط أعلى، من المعطيات التجريبية بالنسبة للأستيلين والمعطاة في الجدول (١٢).

**جدول ١٢ : نواتج حاصل ضرب PV بالنسبة لعينة من الأستيلين.**

P, atm	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
PV	1.0057	1.0000	0.9891	0.9708	0.9360

فعندما يزداد الضغط الى الضعف من (0.5) الى (1.0 atm) فإن حاصل الضرب (PV) لا يتغير جوهرياً، بحيث أنه في هذا المدى من الضغط، فإن سلوك غاز الأستيلين يتبع قانون بويل الى حد معقول. ولكن عندما يزداد الضغط الى الضعف من (4.0) الى (8.0 atm) فإن حاصل الضرب (PV) ينقص بأكثر من (3 %)، في هذا المدى من الضغط، حيث لا يكون قانون بويل مطاعاً الى حد بعيد. وبالنسبة لأي غاز، فإنه كلما كان الضغط أدنى، كلما كان الإقتراب من سلوك قانون بويل أشد. وعندما يكون قانون بويل مطاعاً، فإنه يقال إن الغاز يظهر سلوكاً مثالياً.

### تطبيقات على قانون بويل

#### مثال (١٠)

يبلغ ضغط كمية معينة من غاز في إناء حجمه (4 L) مقدار (2 atm) عند (0 °C) فكم يبلغ ضغط نفس الكمية عند نفس درجة الحرارة إذا وضعت في إناء حجمه (2 L)؟

#### الحل

	الحالة الابتدائية (1)	الحالة النهائية (2)
<b>P</b>	2 atm	<b>P<sub>2</sub></b>
<b>V</b>	4 L	2 L
<b>T</b>	constant	constant
<b>n</b>	constant	constant

بتطبيق علاقة بويل :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

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

$$P_2 = 2 \text{ atm} \left( \frac{4 \text{ L}}{2 \text{ L}} \right)$$

$$P_2 = 4 \text{ atm}$$

ويمكن حل هذه المسألة من فهم العلاقة النصية لقانون بويل، فقانون بويل ينص على أن العلاقة بين الضغط والحجم علاقة عكسية، ومن المسألة فإن حجم الإناء نقص (من 4 L إلى 2 L) وبالتالي فإن الضغط سيزداد، ولكي نوجد الضغط الجديد ( $P_2$ ) فإننا نضرب الضغط الأولي ( $P_1$ ) في كسر من الحجم بحيث يزداد الضغط الأولي، ومن الملاحظ أن قسمة الحجم الأولي ( $V_1$ ) على الحجم النهائي ( $V_2$ )، تعطي قيمة أعلى من الواحد وبالتالي ضرب هذه القيمة بالضغط الأولي ( $P_1$ ) يعطي الضغط النهائي ( $P_2$ ):

$$P_2 = P_1 \text{ ( Ration of volume that increase in pressure)}$$

$$\left( \frac{V_1}{V_2} = \frac{4}{2} = 2 \right)$$

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

$$P_2 = 2 \text{ atm} \times \left( \frac{4}{2} \right) = 4 \text{ atm}$$

**مثال (١١)**

عينة من غاز مثالي، فإذا كان حجمه 5 L تحت ضغط قدره 15 atm فاحسب حجم هذا الغاز إذا صار ضغطه 3 atm ، باعتبار درجة الحرارة ثابتة.

**الحل**

يمكن حل هذه المسألة بقانون بويل مباشرة كما يلي :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$15 \text{ atm} \times 5 \text{ L} = 3 \text{ atm} \times V_2$$

$$V_2 = \frac{15 \text{ atm} \times 5 \text{ L}}{3 \text{ atm}}$$

$$V_2 = 25 \text{ L}$$

ويمكن حل المسألة من معرفة قانون بويل الذي يمثل العلاقة العكسية بين الضغط والحجم، ومن المسألة فإن الضغط النهائي انخفض مما يعني زيادة في الحجم. لذلك فإن الحجم النهائي ( $V_2$ ) عبارة عن حاصل ضرب الحجم الابتدائي ( $V_1$ ) بكسر (يمثل النسبة بين الضغط الابتدائي والنهائي) أكبر من الواحد، ولا يكون أكبر من الواحد إلا بقسمة الضغط الابتدائي ( $P_1 = 15 \text{ atm}$ ) على الضغط النهائي ( $P_2 = 3 \text{ atm}$ ) كما يلي :



(223)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

$$V_2 = V_1 \times (\text{pressure ratio})$$

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

$$V_2 = 5 \text{ L} \left( \frac{15 \text{ atm}}{3 \text{ atm}} \right)$$

$$V_2 = 25 \text{ L}$$

### مثال (١٢)

2 L من غاز الأوكسجين ( $O_2$ ) تحت ضغط 760 mmHg كتلته 1.42 g (افرض عدم تغير في درجة الحرارة). ما كثافة الغاز بوحدة g/L إذا زاد الضغط الى 8 atm ؟

### الحل

في هذا السؤال كانت وحدة الضغط الابتدائي هي (mmHg) ووحدة الضغط النهائي هي (atm)، ولتطبيق قيم الضغط الابتدائية ( $P_1$ ) والنهائية ( $P_2$ ) فإنه لا بد وأن يكون لها نفس الوحدة، لذلك لا بد أن تكون وحدة الضغط إما (atm) أو (mmHg)، وبأخذ الوحدة (atm) لذلك نحول القيمة 760 mmHg الى وحدة (atm) : حيث أن العلاقة بينهما :

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$$

$$\Rightarrow P_1 = 760 \text{ mmHg} \times \left( \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \right) = 1 \text{ atm}$$

وقبل إيجاد الكثافة للغاز في حالته النهائية لا بد أن نوجد من قانون بويل حجمه النهائي ( $V_2$ ) :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$1 \text{ atm} \times 2 \text{ L} = 8 \text{ atm} \times V_2$$

$$V_2 = \frac{1 \text{ atm} \times 2 \text{ L}}{8 \text{ atm}}$$

$$V_2 = 0.25 \text{ L}$$

(223)

ويمكن إيجاد الحجم بطريقة (Pressure ratio) كما سبق :

$$V_2 = V_1 \times (\text{pressure ratio})$$

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

$$V_2 = 2 \text{ L} \left( \frac{1 \text{ atm}}{8 \text{ atm}} \right)$$

$$V_2 = 0.25 \text{ L}$$

ولكي نوجد الكثافة للغاز في حجمه النهائي ( $V_2 = 0.25 \text{ L}$ ) نتبع العلاقة :

$$d = \left( \frac{m}{V} \right)$$

$$d = \frac{1.42 \text{ g}}{0.25 \text{ L}}$$

$$d = 5.68 \text{ g/L}$$

### مثال (١٣)

اسطوانة ذات مكبس متحرك تحتوي على  $540 \text{ cm}^3$  من غاز الأوكسجين تحت ضغط يساوي  $63.3 \text{ kPa}$  فإذا تحرك المكبس حتى أصبح حجم نفس الكتلة  $325 \text{ cm}^3$  فاحسب الضغط النهائي داخل الأسطوانة.

### الحل

بتطبيق قانون بويل :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

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

$$P_2 = 63.3 \text{ kPa} \left( \frac{540 \cancel{\text{cm}}^3}{325 \cancel{\text{cm}}^3} \right)$$

$$P_2 = 105.17 \text{ kPa}$$

**ثانياً : العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة****Volume – Temperature Relationship****قانون تشارلز (1787) – جي لوساك (1802)****Charles' - Gay Lusac's Law and the Absolute Temperature**

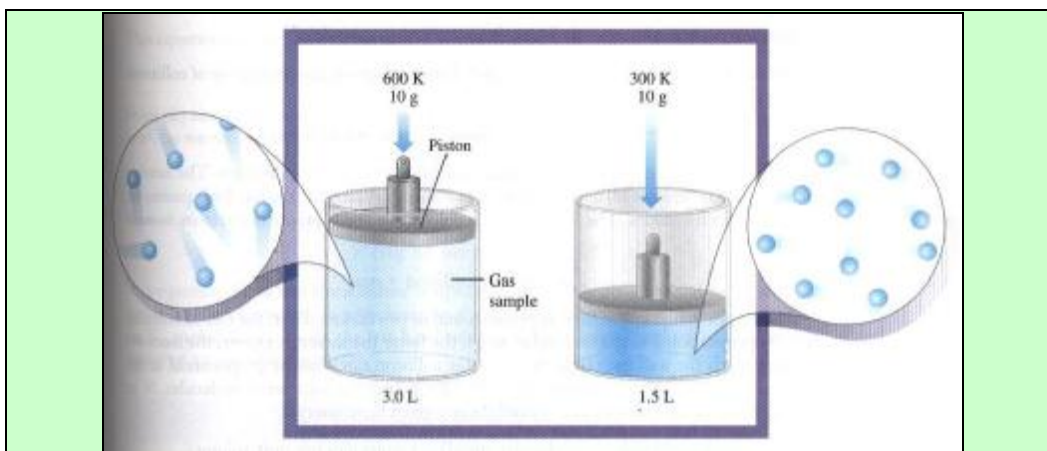
مضى أكثر من قرن زمني على اكتشاف العلاقة المناظرة لقانون بويل (قانون تشارلز)، وهي العلاقة بين حجم الغاز (V) ودرجة الحرارة (T). ويرجع السبب في طول تلك الفترة التاريخية الى صعوبة إدراك مفهوم درجة الحرارة إذا ما قورن بمفهوم الضغط. وعلى الرغم من أنه يمكن إدراك الفروق بين البارد والساخن إلا أن الطرق اللازمة للتقدير الكمي "لدرجة الحرارة" لم تكن سهلة الإبتكار. وعلى كل فقيل نهاية القرن الثامن عشر أصبحت طريقة قياس درجة الحرارة بواسطة استخدام تمدد سائل في أنبوبة زجاجية (مثل الترمومتر الحالي)، طريقة مقبولة لقياس درجة الحرارة. وبالإضافة الى ذلك فقد اتفق في قارة أوروبا على مقياس لدرجة الحرارة تمثل فيه درجة الصفر بنقطة تجمد الماء ودرجة المائة بنقطة غليان الماء عند الضغط الجوي. كما أتاح وجود الترمومترات والإتفاق على قياس درجات الحرارة الفرصة لدراسة التغير في حجم الغاز مع التغير في درجة الحرارة.

ومن الملاحظ أن جميع المواد تتمدد عند تسخينها ، ويتفاوت مقدار التمدد من مادة لأخرى. ويتعرض الهواء الجوي وجميع الغازات الأخرى عند تسخينها (عند ضغط ثابت) لتغيرات كبيرة في الحجم (تتمدد حرارياً). ويمكن عملياً قياس الزيادة في الحجم بزيادة درجة الحرارة، وذلك بحبس كمية ثابتة لغاز في اسطوانة مزودة بمكبس منزلق كما في الشكل (٣٩) وحيث أن الكتلة فوق قمة المكبس ثابتة، فإن العينة من الغاز تبقى عند ضغط ثابت. ويلاحظ أنه كلما سخن الغاز، فإن المكبس يتحرك للخارج، ويزداد الحجم.

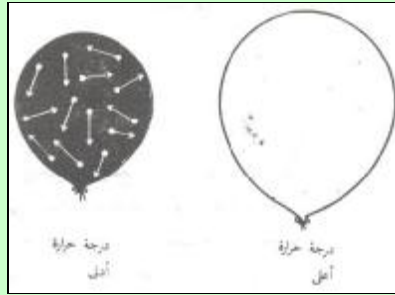
ولقد درس العالم الكيميائي الفرنسي جاك الكسندر تشارلز Jacques Alexander Charles عام ١٧٨٧ م ، وكان رائد البالونات في ذلك الوقت، وكذلك درس غاي

لوساك في نفس الفترة، تأثير التغير في درجة الحرارة على حجم كمية معينة من الغاز موضوعة تحت ضغط ثابت، فوجد أنه إذا تم تسخين غاز بحيث أن الضغط يبقى ثابتاً، يتمدد الغاز (يزيد حجمه) وأن معدل التمدد مع زيادة درجة الحرارة كان ثابتاً وكان نفسه لجميع الغازات التي درسها مادام الضغط بقي ثابتاً. وهذا الاكتشاف لم يميز حتى قريباً من القرن الماضي.

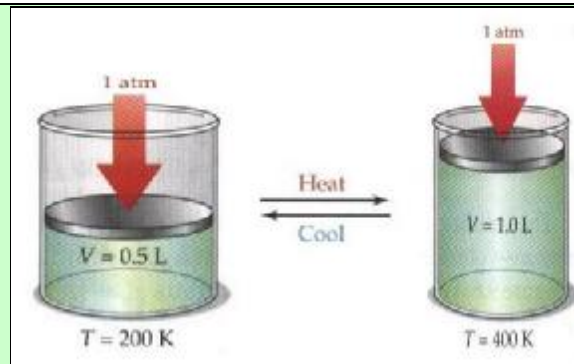
وقد أجرى العالمان تشارلز Charles وجاي لوساك Gay-Lussac دراسات كمية على هذا السلوك للغازات انتهت بما يعرف الآن بقانون تشارلز حيث أوضحت دراستهما أنه عند الضغط الثابت فإن حجم عينة من الغاز يتمدد بالتسخين وينكمش بالتبريد. وبصفة خاصة فإن الغازات تتمدد أكثر من المادة الصلبة أو السائلة، أما التمدد الحراري الذي تتعرض له المواد الصلبة والسائلة، فيمكن إهماله في كثير من الأحيان لأنه يسبب زيادة بسيطة في الحجم كما يتضح من الجدول (١٣) الذي يقارن الزيادة في حجم 1 ml من كل من الهواء والماء والحديد عند التسخين من درجة صفر مئوي الى درجة 100 °C تحت ضغط جوي.



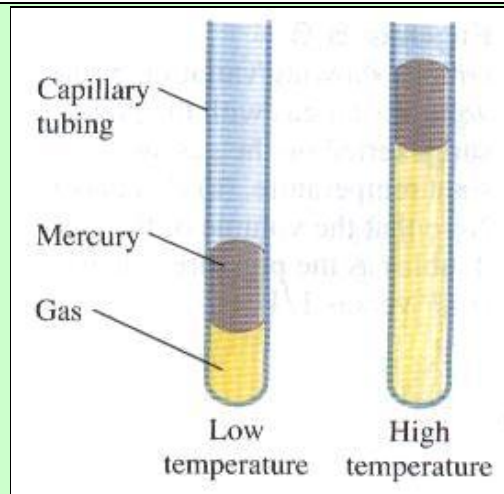
**Fig. 39 :** A molecular interpretation of Charles Law – the change in volume of a gas with changes in temperature ( at constant pressure). At the lower temperature, molecules strike the walls less often and less vigorously. Thus, the volume must be less to maintain the same pressure.



شكل ٤٠



**Fig. 41 : Charles's law.** At constant  $n$  and  $P$ , the volume of an ideal gas increases proportionately as its absolute temperature increases. If the absolute temperature is doubled, the volume is doubled. If the absolute temperature is halved, the volume is halved.



**Fig. 42 :** Variation of the volume of a gas sample with temperature, at constant pressure. The pressure exerted on the gas is the sum of the atmospheric pressure and the pressure due to the weight of the mercury.

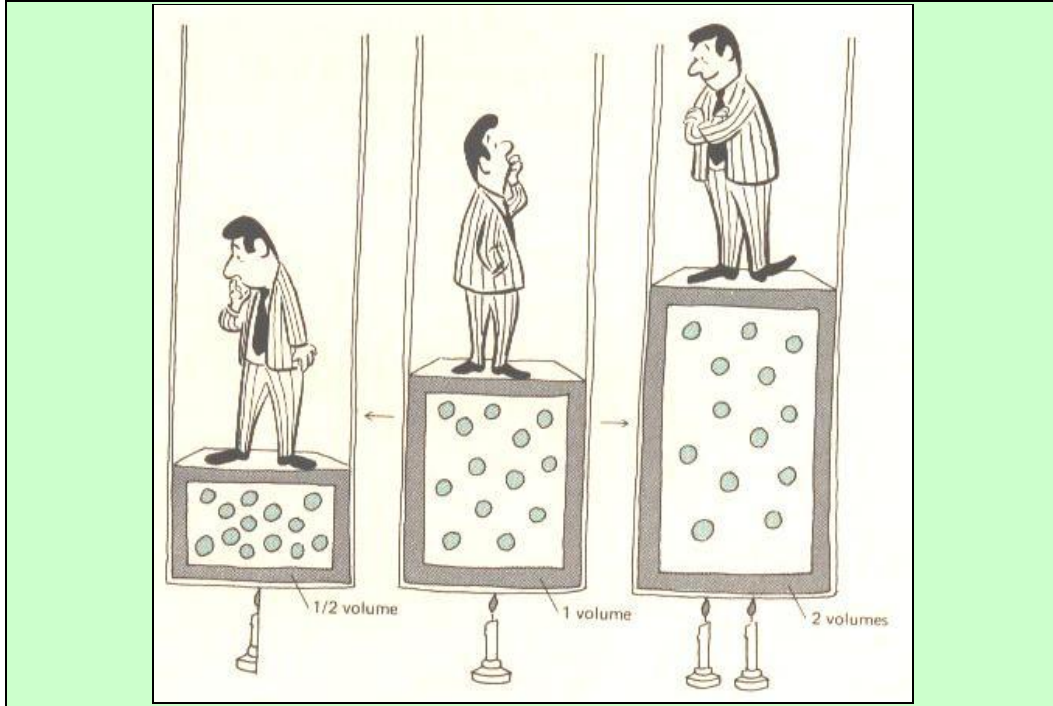


Fig. 43 : A demonstration of Charle's Law. Pressure is constant.

جدول ١٣ : التغير في حجوم المواد الصلبة والسائلة والغازية عند تسخينها

التغير في الحجم النسبة المئوية %	الحجم بوحدة المليلتر (ml)		المادة
	مليتر ml	عند درجة 100 °C	
37 %	0.37	1.37	هواء
4 %	0.04	1.04	ماء
3 %	0.03	1.03	حديد

إن علاقة حجم الغاز (V) ودرجة الحرارة (T) التي تم دراستها من قبل العالم الفرنسي تشارلز ١٧٨٧م، وطورها (gay-Lussac) في عام ١٨٠٢م، تبين العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة للغازات.

وتنص هذه العلاقة على أنه :

عند ضغط ثابت، يزداد (أو يقل) حجم كمية معينة من أي غاز بمقدار ثابت  $\left(\frac{1}{273.15}\right)$  من حجمها عند درجة الصفر المئوي كلما ازدادت (أو قلت) درجة حرارة الغاز بمقدار درجة مئوية واحدة".

## الصيغة الرياضية لقانون تشارلز :

$$V_1 = V_o + \left( \frac{1}{273.15} \right) t_1 V_o$$

$$V_1 = V_o + \left( \frac{t_1}{273.15} \right) V_o$$

$$V_1 = \left( V_o + \frac{V_o t_1}{273.15} \right)$$

$$V_1 = \frac{273.15 V_o + V_o t_1}{273.15}$$

$$V_1 = \frac{273.15 V_o + V_o t_1}{273.15}$$

$$V_1 = V_o \left( \frac{273.15 + t_1}{273} \right)$$

والمقدار  $\left( \left( \frac{t_1}{273.15} \right) V_o \right)$  في العلاقة :

$$V_1 = V_o + \left( \frac{t_1}{273.15} \right) V_o$$

يعبر عن مقدار التغير في الحجم (زيادة بزيادة درجة الحرارة، أو نقصاً بنقصان درجة الحرارة).

ويعرف المقدار  $\left( \frac{1}{273.15} \right)$  في العلاقة :

$$V_1 = V_o + \left( \frac{1}{273.15} \right) t_1 V_o$$

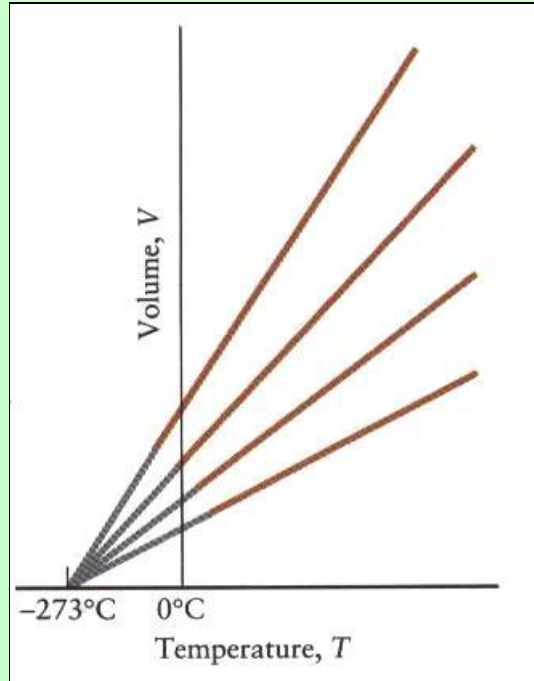
بمعامل التمدد الحراري الحجمي.

وقد وجد أن العديد من الغازات مثل الأوكسجين ( $O_2$ ) والنيتروجين ( $N_2$ ) والهيليوم ( $He$ ) والنشادر ( $NH_3$ ) وثاني أكسيد الكربون ( $CO_2$ ) وثاني أكسيد الكبريت ( $SO_2$ ) والارجون ( $Ar$ ) لها نفس القيمة لمعامل التمدد الحراري الحجمي أي  $\left( \frac{1}{273.15} \right)$  ،

وللتبسيط في حساباتنا سنستخدم الرقم (273) بدلاً من (273.15) ونهمل الجزء العشري (0.15).  
والعلاقة :

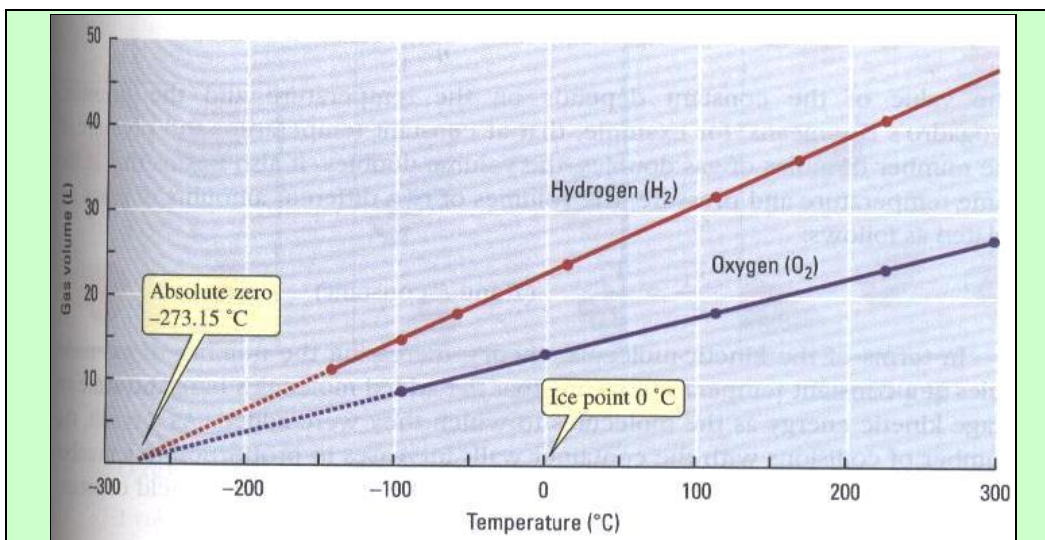
$$V_1 = V_0 \left( \frac{273 + t_1}{273} \right)$$

علاقة خط مستقيم حيث يرسم ( $V_1$ ) على محور الصادات و ( $t$ ) على محور السينات. وبالتالي فإن حجم كمية ثابتة من الغاز عند ضغط ثابت يزداد بشكل خطي مع ازدياد درجة الحرارة (أنظر الأشكال ٤٤ - ٤٩)

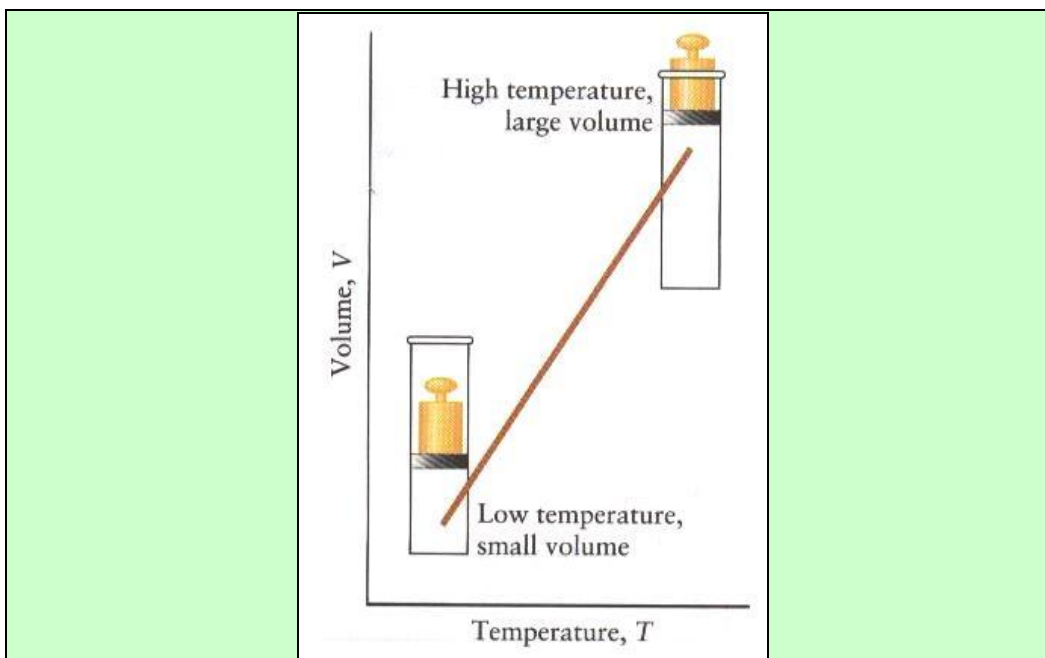


**Fig. 44 :** The extrapolation of data for a number of gases suggests that the volume of all gases should become 0 at  $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $T = 0$  on the Kelvin scale). All gases condense to liquids well before that temperature is reached.





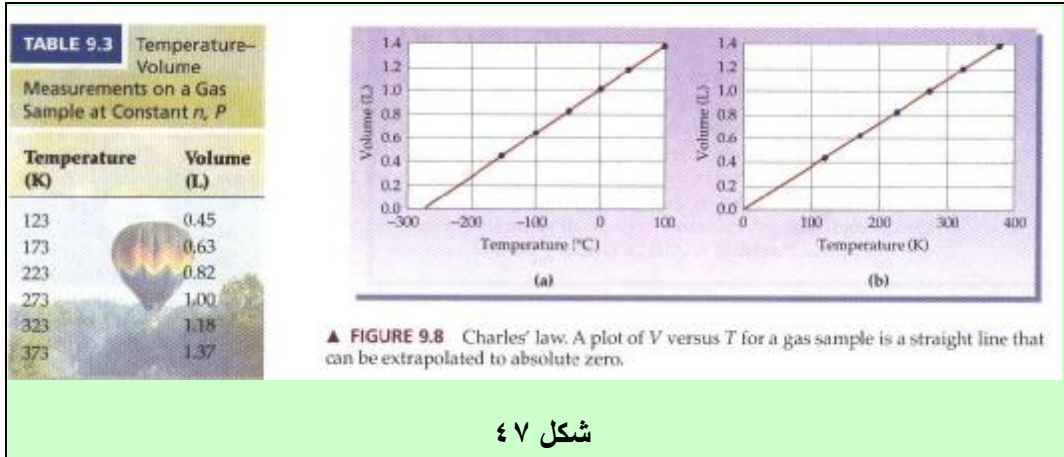
**Fig. 45 : Charles's law.** The volumes of two different samples of gases decrease with decreasing temperature (at constant pressure and constant molar amount). These graphs (as would those of all gases) intersect the temperature axis at about (- 273 °C).



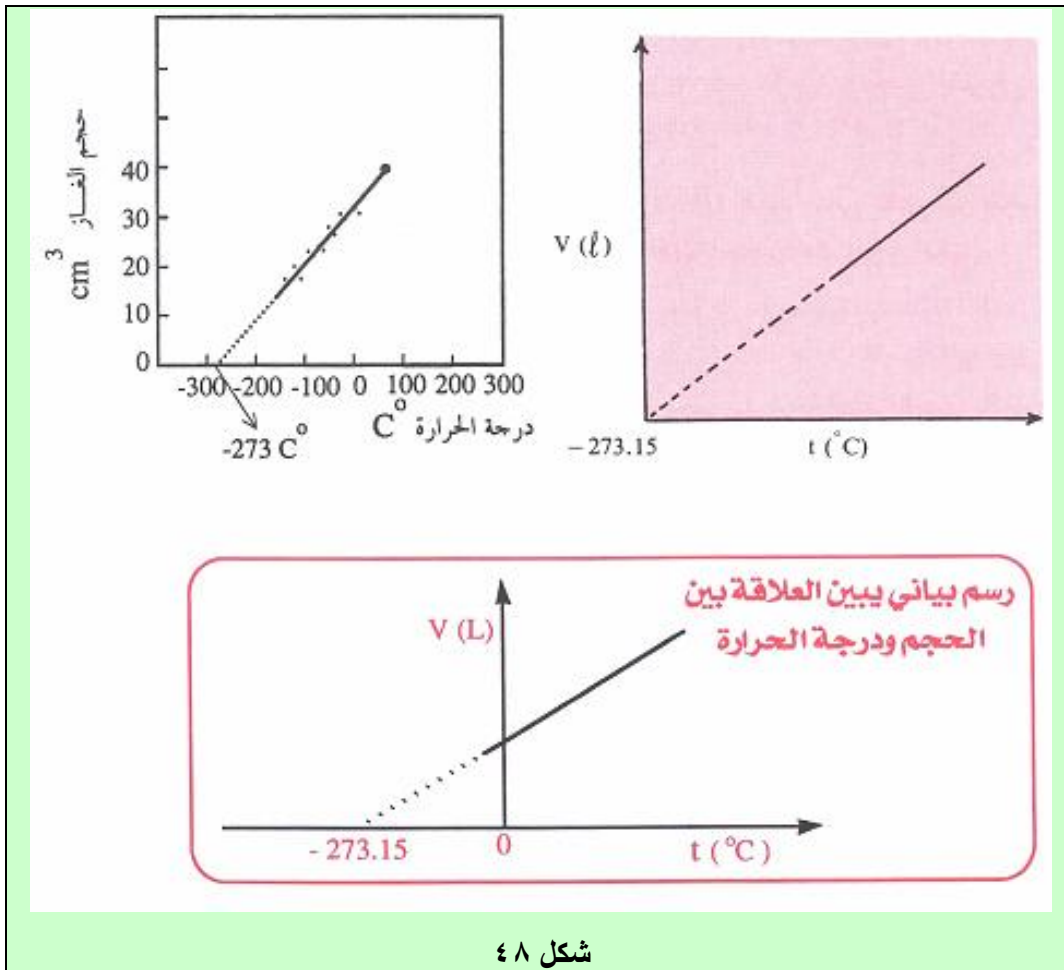
**Fig. 46 :** When the temperature of a gas is increased and it is free to change its volume at constant pressure (as depicted by the constant weight acting on the piston), the volume increases. A graph of volume against temperature is a straight line.

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري



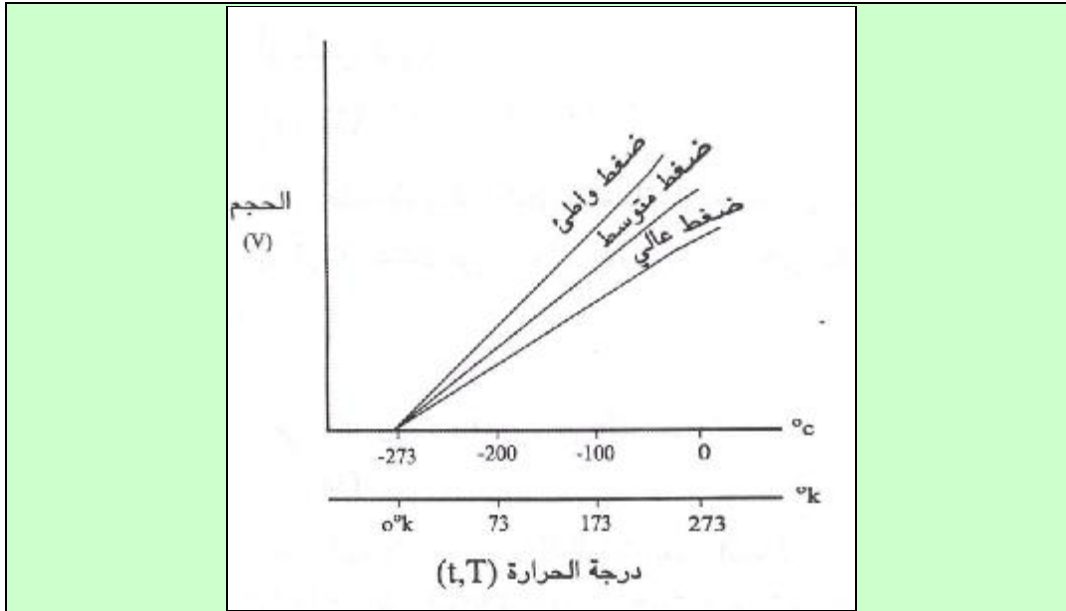
شكل ٤٧



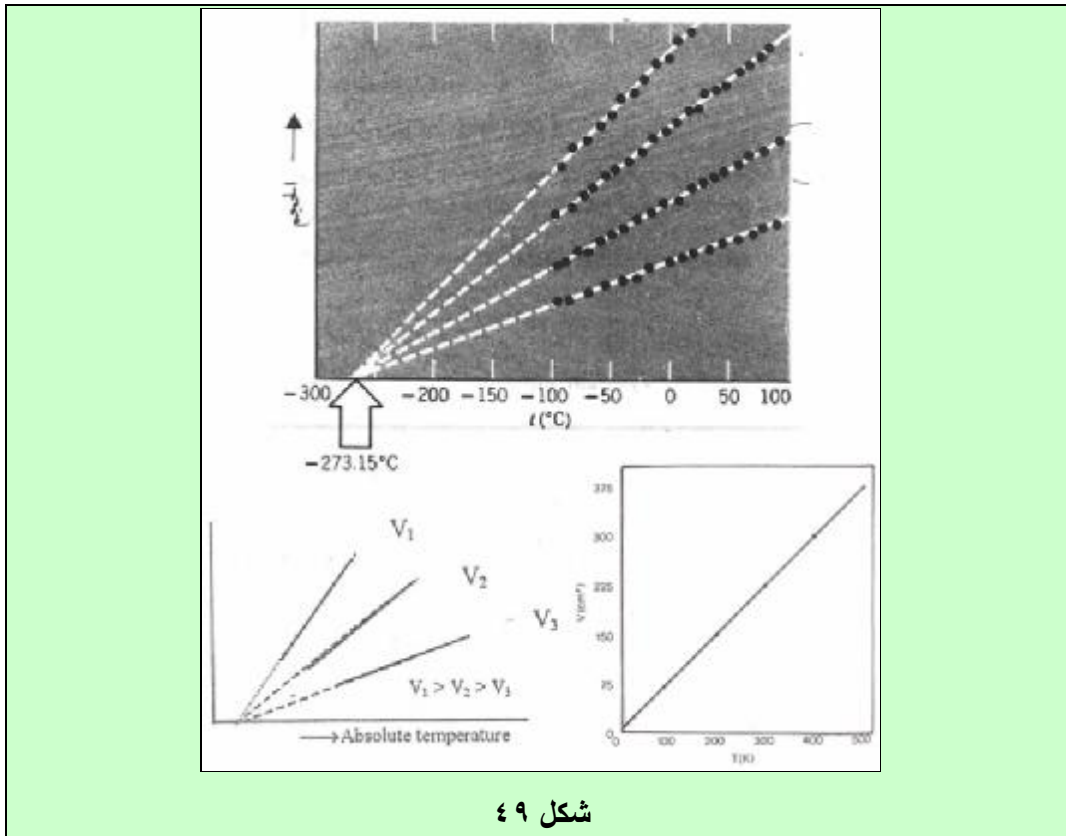
(233)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري



شكل ٥٠ : علاقة الحجم بدرجة الحرارة للغاز عند ضغوط مختلفة ثابتة



شكل ٤٩

(233)

حيث تقع النقط على خط مستقيم، موضحة أن الحجم يتغير خطياً (linearly) مع درجة الحرارة. وإذا خفضت درجة الحرارة، بمقدار كاف، فإن الغاز يتكثف، ولا يمكن الحصول على أي نقط تجريبية. وإذا مد الخط المستقيم، أو بالإستكمال، نحو درجات حرارة أدنى، كما هو مبين بالخط المتقطع، فإنه يصل نقطة لحجم قدره الصفر. ودرجة الحرارة التي يصل عندها الخط المتقطع حجماً قدره الصفر هي (-273.15 °C) ، بصرف النظر عن نوع الغاز المستعمل، أو الضغط الذي تجري عنده التجربة. والإشارة إلى النقطة (-273.15 °C) بأنها الصفر المطلق (0 K) معقولة، نظراً لأن درجات الحرارة الأدنى من ذلك سوف ترادف حجماً سالباً.

### مثال توضيحي لقانون تشارلز

إذا كان حجم الغاز في درجة الصفر المئوي ( $V_0 = 273 \text{ cm}^3$ ) ، فإنه عند ثبات الضغط يزداد الحجم بواقع  $\left(\frac{1}{273}\right)$  من حجمه في درجة الصفر إذا زادت درجة حرارته درجة مئوية واحدة، أي تكون الزيادة :

$$\frac{1}{273} \times 273 = 1 \text{ cm}^3$$

بزيادة درجة الحرارة درجة مئوية واحدة.

ولحساب الحجم الجديد ( $V_1$ ) نتبع علاقة تشارلز السابقة :

$$V_1 = V_0 + \left(\frac{t}{273}\right)V_0$$

$$V_1 = 273 + \left(\frac{1}{273}\right) \times 273$$

$$V_1 = 273 + 1 = 274 \text{ cm}^3$$

وإذا زادت درجة الحرارة درجتين مئويتين فإن مقدار الزيادة في الحجم تكون  $\left(\frac{2}{273}\right)$

من حجمه في درجة الصفر أي تكون مساوية :

(235)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

$$\frac{2}{273} \times 273 = 2 \text{ cm}^3$$

ولحساب الحجم الجديد ( $V_1$ ):

$$V_1 = V_0 + \left( \frac{t}{273} \right) V_0$$

$$V_1 = 273 + \left( \frac{2}{273} \right) \times 273$$

$$V_1 = 273 + 2 = 275 \text{ cm}^3$$

كما أن انخفاض درجات الحرارة يؤدي الى نقصان الحجم بنفس المقدار أي أن أي انخفاض في درجة الحرارة يؤدي الى نقص الحجم بمقدار  $\left( \frac{1}{273} \right)$  من حجم الغاز في درجة الصفر المئوي فعند انخفاض درجة الحرارة درجة مئوية واحدة فإن النقص في الحجم يساوي :

$$\frac{1}{273} \times 273 = 1 \text{ cm}^3$$

والحجم الجديد ( $V_1$ ) هو :

$$V_1 = V_0 - \left( \frac{t}{273} \right) V_0$$

$$V_1 = 273 - \left( \frac{1}{273} \right) \times 273$$

$$V_1 = 273 - 1 = 272 \text{ cm}^3$$

### مثال (١٤)

س) عينة من الغاز حجمها 150 ml عند درجة الصفر المئوي. احسب حجم الغاز عند تسخينه الى درجة  $25^\circ \text{C}$  مع ثبوت ضغطه.

### الحل

(235)

$$V_1 = V_0 + \left( \frac{t_1}{273} \right) V_0$$

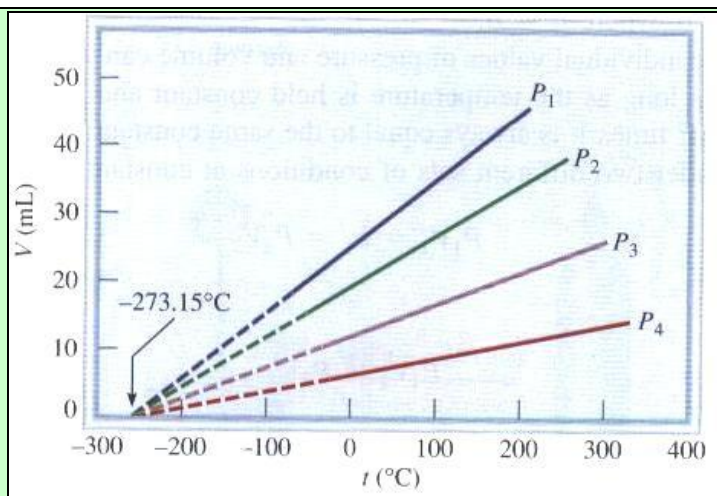
$$V_1 = 150 \text{ ml} + \left( \frac{25 \text{ }^\circ\text{C}}{273 \text{ }^\circ\text{C}} \right) \times 150 \text{ ml}$$

$$V_1 = 163.74 \text{ ml}$$

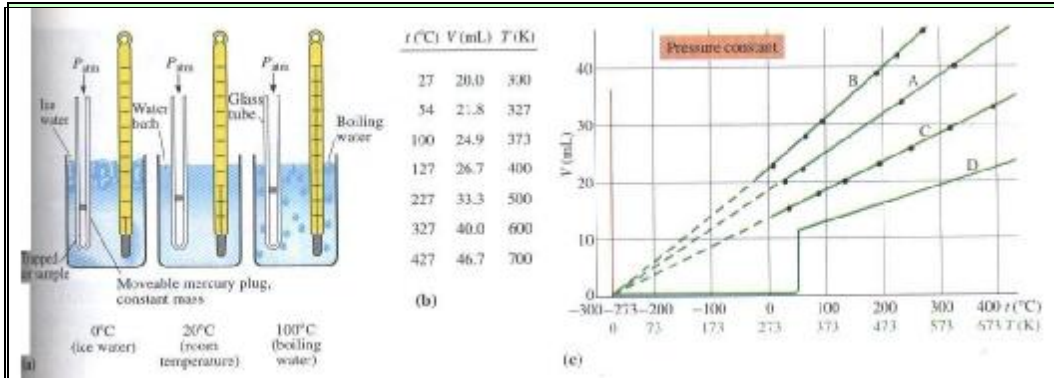
ويمكن تمثيل العلاقة بين درجة الحرارة والحجم في صورة خطية كالمبينة بالخطوط المتصلة في الشكلين (٥١، ٥٢). ومن الواضح بالشكل أن العلاقة هي علاقة خط مستقيم كما يتطلبه القانون ، ومثل هذا المنحنى الذي تم الحصول عليه عند ثبوت الضغط ويسمى isobar

وحيث أن الحجم يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة، يصل حجم الغاز نظرياً إلى الصفر عند درجة الصفر المطلق، لكن الغاز تتم إسالته وتجمده قبل الوصول إلى الصفر المطلق.

فباستكمال المنحنيات خط الحجم – درجة الحرارة البياني بالإستقراء كما هو مبين في الشكلين (٥١، ٥٢).



**Fig. 51 :** Variation of the volume of a gas sample with temperature, at constant pressure. Each line represents the variation at a certain pressure. The pressure increase from  $P_1$  to  $P_4$ . All gases ultimately condensed (become liquids) if they are cooled to sufficiently low temperatures; the solid portions of the lines represent the temperature region above the condensation point. When these lines are extrapolated, or extended (the dashed portions), they all intersect at the point representing zero volume and temperature of  $(-273.15 \text{ }^\circ\text{C})$ .



**Fig. 52 :** An experiment showing that the volume of an ideal gas increases as the temperature is increased at constant pressure.

a) A mercury plug of constant weight, plus atmospheric pressure, maintains a constant pressure on the trapped air.

b) Some representative volume-temperature data at constant pressure. The relationship becomes clear when t (C) is converted to T (K) by adding 273.

c) A graph in which volume is plotted versus temperature on two different scales. Lines A, B, and C represent the same mass of the same ideal gas at different pressures. Line A represents the data tabulated in part (b). Graph D shows the behaviour of a gas that condenses to form a liquid (in this case, at 50 C) as it is cooled. The volume does not really drop to zero when the gas forms a liquid, but it does become much smaller than the gaseous volume.

نرى من الرسم أن الخط المستقيم الذي يمثل العلاقة بين درجة الحرارة والحجم لو امتد على استقامته لتقاطع مع خط درجة الحرارة عند الدرجة (-273.15 °C).

والشيء الملفت للنظر أن هذا التصرف نفسه يلاحظ في أي غاز!

وتمثل هذه النقطة درجة الحرارة التي يكون لكل غاز عندها حجم يساوي الصفر (V = 0) إذا لم تتكثف أو يكون لها حجم سالب عند درجات حرارة أقل، وبما أن الحجم السالبة غير معقولة، فيجب أن تمثل أقل درجة حرارة ممكنة وتدعى درجة الصفر المطلق (Absolute Zero).

وعند هذه الدرجة التي يفترض أن يكون عندها حجم الغاز يساوي صفرًا (من الناحية النظرية ولكن هذا لا يحدث في الواقع العملي حيث من المستحيل وفقاً لقانون التحويل الكتلي الذي ينص على أن الكتلة لا يمكن تحطيمها أو تخليقها)، إضافة إلى ذلك فإن

الغازات تتم إسالتها قبل ذلك وأحياناً تتحول الى الحالة الصلبة (كما في غاز CO<sub>2</sub>) وبالتالي لا يمكن تطبيق قانون تشارلز - جي لوساك لأنه لم يعد غازاً. أيضاً درجة الحرارة (°C 273 -) لم يتم التوصل لها عملياً، حيث أقل درجة حرارة هي درجة حرارة الهيليوم (He) السائل وهي تصل الى (°C 269 -). وفي ضوء هذا السلوك الموحد ( جميع المنحنيات يحدث استكمالها حتى  $V = 0$  عند درجة حرارة تساوي (°C 273.15 -) يكون من الأنسب قياس درجات الحرارة من هذه النقطة أي من (°C 273 -) بدلاً من قياسها من درجة الصفر المئوي (Celsius Scale) المعتاد.

استخدم العلماء هذا السلوك للغازات كأساس لمقياس حرارة جديد، مقياس الحرارة المطلقة "مقياس كيلفن". حيث لاحظ اللورد كيلفن (1848)، فيزيائي بريطاني، أنه عند مد خطوط مختلفة للحجم والحرارة، تعود الى الحجم zero (الخطوط المقطعة) ينتج تقاطع مشترك. وهذا التقاطع هو (-273.15 °C). وحدد كيلفن درجة الحرارة (K 273.15 -) على أنها أقل درجة حرارة يمكن بلوغها نظرياً وسميت بالصفر المطلق. واتخذ كيلفن الصفر المطلق كنقطة بداية لمقياسه الذي يساوي تدرجه (واحد كيلفن في المقدار واحد درجة مئوية). ومقياس درجة الحرارة المطلقة ليس له علامة الدرجة كما في التدرج المئوي (°C). وتكريماً لعمل اللورد كيلفن سمي هذا المقياس الحراري بمقياس درجة حرارة كيلفن.

وإذا أبقينا على مقدار المدى الأساسي لدرجة الحرارة على ما هو عليه في التدرج المئوي واكتفينا بإزاحة الصفر فقط فإننا نحصل على مقياس كلفن لدرجة الحرارة المطلقة (Absolute Kelvin Temperature Scale) وتصبح العلاقة بين درجة الحرارة على هذا التدرج T ودرجة الحرارة على التدرج المئوي (t) هي :

$$T = t + 273.15$$

ويرمز عادة لدرجة الحرارة على هذا التدرج المطلق بالرمز كلفن (K) نسبة الى اللورد كلفن الذي اقترح هذا المقياس بعد هذه النتيجة النظرية (1848). وبإدخال تدرج درجة الحرارة المطلقة أسفل التدرج المئوي



يمكن استنباط علاقة بين الحجم (V) ودرجة الحرارة (T) على نمط علاقة (PV) لبويل. وباستكمال الخطوط المستقيمة في الشكلين (٥١، ٥٢).  
حتى الحجم صفر عند درجة الحرارة المطلقة (T = 0) يمكننا من كتابة العلاقات التالية :

$$V \propto T$$

$$V = KT$$

$$\Rightarrow \frac{V}{T} = K$$

وتعرف هذه النتيجة بقانون جاي لوساك الذي طورها، كما تسمى أحياناً بقانون تشارلز لأنه هو الذي ابتدأها، وتنص هذه النتيجة على أنه :

(عند ثبوت الضغط يتناسب حجم كمية معينة من غاز ما تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة).

**The volume of a fixed amount of gas at constant pressure is directly proportional to the absolute temperature.**

وكما هو الحال في قانون بويل فإن كثيراً من الغازات تتبع القانون تقريباً وتصبح تبعية غاز لقانون تشارلز خاصة أخرى إضافية لسلوك الغاز المثالي.  
وفي كثير من الأحيان نتعامل مع حجم كتلة معلومة من غاز عند درجتين مختلفتين من الحرارة لذلك يمكننا استخدام العلاقة العامة للحجم ودرجة الحرارة للغاز المثالي عند ثبوت الضغط في صورتها الآتية :

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

وهذه العلاقة صحيحة فقط عندما يعبر عن درجة الحرارة بالمقياس المطلق.

$$V_1 = V_0 \left( \frac{273 + t_1}{273} \right) \quad \text{إثبات قانون تشارلز} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \text{من القانون الأولي}$$

عند  $(t_1)$ 

$$V_1 = V_0 \left( \frac{273 + t_1}{273} \right)$$

وعند درجة حرارة أخرى  $(t_2)$  يكون حجم  $V_2$  كالآتي :

$$V_2 = V_0 \left( \frac{273 + t_2}{273} \right)$$

وبقسمة  $(V_1)$  على  $(V_2)$  :

$$\begin{aligned} \frac{V_1}{V_2} &= \frac{V_0 \left( \frac{273 + t_1}{273} \right)}{V_0 \left( \frac{273 + t_2}{273} \right)} \\ \frac{V_1}{V_2} &= \frac{273 + t_1}{273} \\ \frac{V_1}{V_2} &= \left( \frac{273 + t_1}{273} \right) \times \left( \frac{273}{273 + t_2} \right) \\ \frac{V_1}{V_2} &= \frac{273 + t_1}{273 + t_2} \\ \frac{V_1}{V_2} &= \frac{T_1}{T_2} \end{aligned}$$

والخضوع لقانون شارل بدقة يعني أن الغازات لن تتكثف عندما تبرد، لذلك يعتبر التكثف تصرفاً غير مثالي، وتتصرف الغازات الحقيقية أكثر فأكثر بشكل لا مثالي عند اقترابها من درجة حرارة تكثفها. وهذا يعني أن الغازات تتصرف بشكل مثالي عند درجات الحرارة العالية وضغوط منخفضة نسبياً.

س) أثبت من خلال قانون تشارلز أنه عند درجة حرارة (°C - 273) فإن حجم الغاز يؤول الى صفر؟

$$V_1 = \left( V_0 + \frac{V_0 t_1}{273} \right)$$

$$V_1 = \left( \frac{273 V_0}{273} + \frac{V_0 (-273)}{273} \right)$$

$$V_1 = V_0 \left( \frac{273 - 273}{273} \right)$$

$$V_1 = 0$$

أي أن انخفاض درجة الحرارة الى (°C -273) يؤدي من الوجهة النظرية الى تلاشي حجم الغاز وتعرف هذه الدرجة بالصفر المطلق وتساوي بالتحديد (°C - 273.16).

**تبسيط معادلة تشارلز الأولية**  $V_1 = \left( V_0 + \frac{V_0 t_1}{273} \right)$  **باستعمال مقياس كلفن :**

باستعمال مقياس كلفن أو مقياس درجة الحرارة المطلقة حيث يرمز لهذه الدرجة (K) لتميزها عن الدرجة المئوية (C) والعلاقة بين المقياسين :

$$^{\circ}\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273$$

$$^{\circ}\text{C} = ^{\circ}\text{K} - 273$$

وبتعويض المعادلة ( $^{\circ}\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273$ ) في المعادلة :  $V_1 = \left( V_0 + \frac{V_0 t_1}{273} \right)$  نحصل على

:

$$V_1 = \left( V_0 + \frac{V_0 (K - 273)}{273} \right)$$

$$V_1 = \left( \frac{273 V_0}{273} + \frac{V_0 (K - 273)}{273} \right)$$

$$V_1 = \left( \frac{273 V_0 + V_0 K - 273 V_0}{273} \right)$$

$$\Rightarrow V_1 = \frac{V_0 K}{273}$$

وهي العلاقة المبسطة لقانون تشارلز الأولي. وعليه فإن مضاعفة درجة الحرارة المطلقة يؤدي الى مضاعفة حجم الغاز. وفي علاقة تشارلز فإنه لا بد من تحويل درجة الحرارة الى كيلفن. ومن الملائم أيضاً عند استعمال الغازات أن يكون لدينا نقطة مرجع. ونقطة المرجع المألوفة بالنسبة للغازات هي (273.15 K) أي (0 °C) و (1 atm). ويعرف هذان الشرطان بدرجة الحرارة، والضغط القياسيين بـ (STP).

### الحيود عن قانون تشارلز

بالنسبة لأي غاز حقيقي، عند ضغوط عالية، وعند درجات حرارة قريبة من نقطة السيولة، فإنه يلاحظ حيوداً عن قانون تشارلز. وقرب نقطة السيولة يكون الحجم الملاحظ أقل من ذلك المتوقع من قانون تشارلز.

### تطبيقات على قانون تشارلز

#### مثال (١٥)

يبليغ حجم كمية معينة من غاز ما (22.4 L) عند ضغط يساوي (1 atm) ودرجة حرارة تساوي (0 °C)، ما حجم نفس الكمية عند نفس الضغط، وعند درجة حرارة الغرفة (25 °C).

#### الحل

لحل هذه المسألة نضع جدولاً يتضمن الحالة الابتدائية والنهائية:

	الحالة الابتدائية (1)	الحالة النهائية (2)
T	0 °C = 273 K	25 °C = 298 K
V	2.24 L	V <sub>2</sub>
P	constant	constant
n	constant	constant

بتطبيق علاقة تشارلز :

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

$$V_2 = V_1 \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$V_2 = 2.24 \text{ L} \left( \frac{298 \text{ K}}{273 \text{ K}} \right)$$

$$V_2 = 2.445 \text{ L}$$

ويمكن حل المسألة من خلال قانون تشارلز اللفظي الذي يبين العلاقة الطردية بين الحجم ودرجة الحرارة، وبما أن درجة الحرارة قد زادت (من 0 °C إلى 25 °C)، بالتالي فإن الحجم النهائي ( $V_2$ ) يزيد، ولكي يزيد تضرب قيمته الأولية ( $V_1$ ) بنسبة تزيد عن الواحد، ولا تزيد عن الواحد إلا إذا قسمت درجة الحرارة العليا ( $T_2$ ) على درجة الحرارة الدنيا ( $T_1$ ) أي  $\left( \frac{T_2}{T_1} \right)$ :

$$V_2 = V_1 \text{ (ratio of temperature that increase in volume)}$$

$$V_2 = V_1 \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$V_2 = 2.24 \text{ L} \left( \frac{298 \text{ K}}{273 \text{ K}} \right)$$

$$V_2 = 2.445 \text{ L}$$

### مثال (١٦)

ما الحجم النهائي ( $V_2$ ) لعينة من غاز حجمها الابتدائي ( $V_1$ ) يساوي 650 cm<sup>3</sup> عند 25 °C إذا سخنت إلى 400 °C (مع ثبات الضغط).

### الحل

بتطبيق علاقة تشارلز :

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

$$\frac{650 \text{ cm}^3}{(25 + 273)} = \frac{V_2}{(400 + 273)}$$

$$\frac{650 \text{ cm}^3}{298 \text{ K}} = \frac{V_2}{673 \text{ K}}$$

$$V_2 = 650 \text{ cm}^3 \left( \frac{673 \text{ K}}{298 \text{ K}} \right)$$

$$V_2 = 1467.95 \text{ cm}^3$$

ويمكن تطبيق العلاقة اللفظية لتشارلز في حل هذه المسألة :  
 فيما أن الحرارة ارتفعت فبالمقابل فإن الحجم النهائي ( $V_2$ ) سيكون أكبر من الحجم  
 الابتدائي عند درجة الحرارة الأقل. لذلك للحصول على الحجم النهائي فإننا نضرب  
 الحجم الابتدائي ( $V_1$ ) بكسر ناتجه أكبر من الواحد (temperature ratio)، أي  
 بقسمة درجة الحرارة الكبرى على درجة الحرارة الصغرى.

$$V_2 = V_1 \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$V_2 = 650 \text{ cm}^3 \times \left( \frac{400 + 273 \text{ K}}{25 + 273 \text{ K}} \right)$$

$$V_2 = 1467.95 \text{ cm}^3$$

### مثال (١٧)

بالون حجمه 2 L عند درجة حرارة  $25^\circ \text{C}$  فإذا أخذ الى الخارج في أيام البرد  
 القارص حيث كانت درجة الحرارة ( $30^\circ \text{C}$  -)، فكم سيصبح حجم البالون إذا كان  
 الضغط داخل البالون ثابت.

### الحل

بتطبيق قانون تشارلز :

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

$$V_2 = V_1 \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$V_2 = 2 \text{ L} \left( \frac{-30 + 273}{25 + 273} \right)$$

$$V_2 = 2 \text{ L} \left( \frac{243 \text{ K}}{298 \text{ K}} \right)$$

$$V_2 = 1.63 \text{ L}$$

**مثال (١٨)**

عند أي درجة حرارة ( $T_2$ ) ستشغل عينة من غاز حجمها النهائي ( $V_2$ ) يساوي (0.6  $\text{dm}^3$ ) تحت ضغط قدره (1000 Pa) إذا كانت تشغل حجماً ابتدائياً ( $V_1$ ) قدره (0.3  $\text{dm}^3$ ) عند درجة الحرارة ( $T_1$ ) ( $25^\circ\text{C}$ ) وضغط (1000 Pa)

**الحل**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

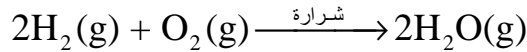
.....

.....

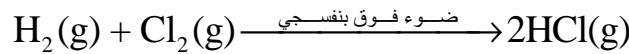
**قانون جاي – لوساك للحجوم المتحددة**  
**Gay-Lussac's Law of Combining Volumes**  
**العلاقة بين أحجام الغازات باستخدام المعادلات**

تستخدم المعادلة الكيميائية التي تدل على تفاعل أو إنتاج مادتين أو أكثر في الحالة الغازية للدلالة على أحجام الغازات التي تشارك في التفاعل وهناك علاقة بين الأحجام وبين عدد الجزيئات المشار إليها في المعادلة حيث يمكن تعيين الأحجام دون الرجوع الى كتل الغازات المتفاعلة.

ولقد اعتبرنا في الجزء السابق أنه، عندما تخلط غازات، فإنها لا تتفاعل مع بعضها. ولكنها أحياناً تتفاعل. فمثلاً عندما تمرر شرارة خلال خليط من غازي الهيدروجين، والأكسجين فإن التفاعل يحدث ليكون ماء في الحالة الغازية.



وبالمثل فإنه عندما يعرض خليط من الهيدروجين والكلور الى ضوء فوق بنفسجي، فإن تفاعلاً يحدث ويتكون غاز كلوريد الهيدروجين.



ويلاحظ في أي من مثل هذا التفاعل الذي يتضمن غازات، عند درجة حرارة وضغط ثابتين، أن الحجوم التي تتفاعل فعلاً من الغازات المنفردة تكون مضاعفات بسيطة لبعضها البعض.

**مثال توضيحي (١٩)**

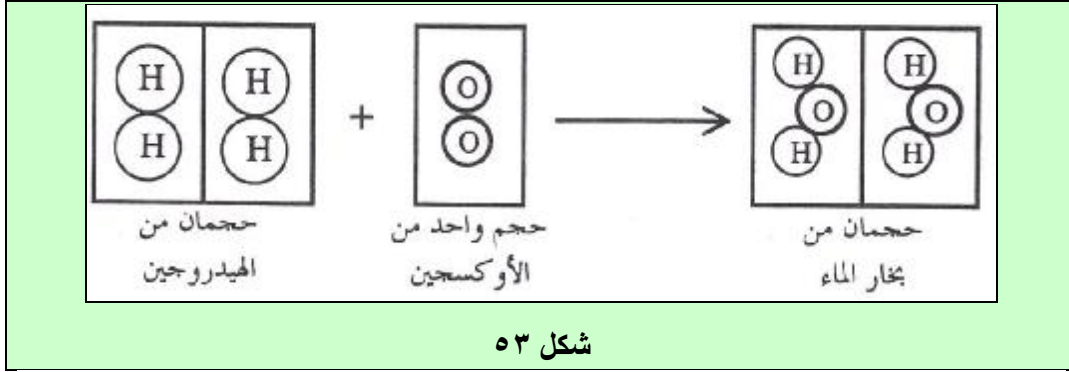
كمثال مميز فإنه بالنسبة للتفاعل بين الهيدروجين والأكسجين لتكوين الماء يتفاعل حجمان من الهيدروجين ( $\text{H}_2$ ) مع حجم واحد من الأكسجين ( $\text{O}_2$ ) لتكوين حجمين من بخار الماء ( $\text{H}_2\text{O}$ ) كما في الشكل (٥٣)



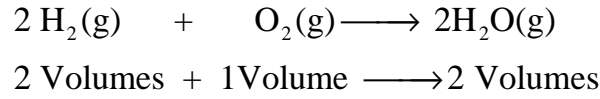
(247)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

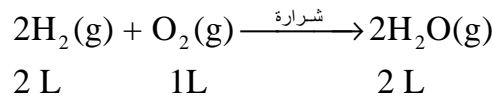
إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي



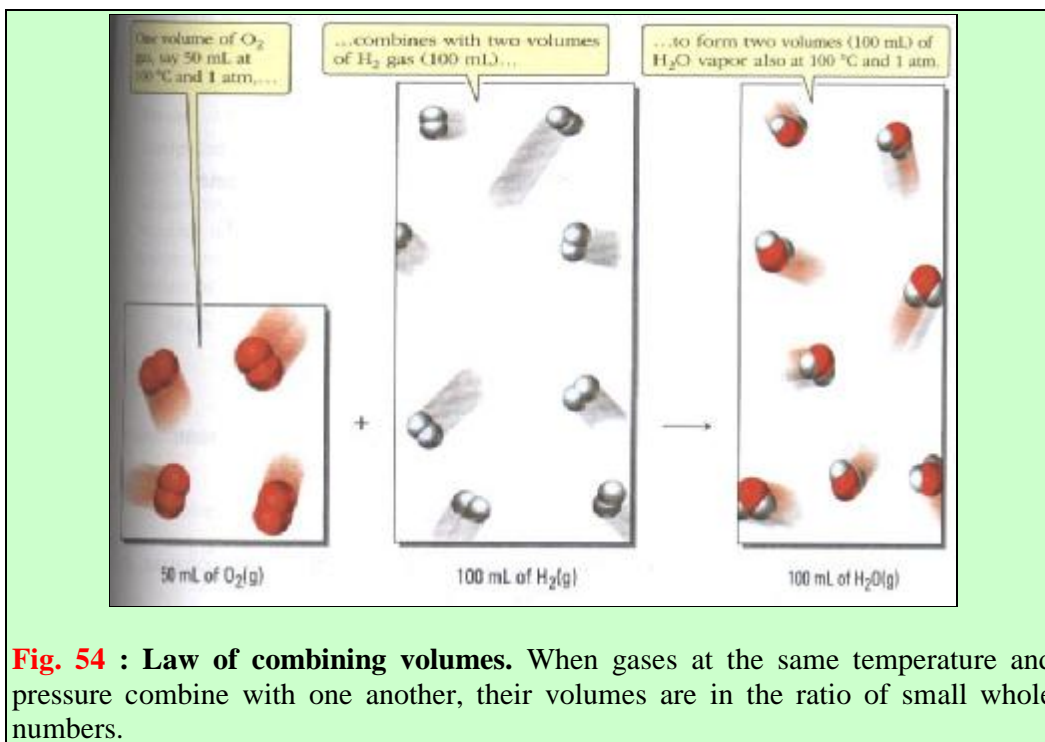
وتكون معادلة التفاعل كالتالي :



ومن السهل فهم قانون غاي - لوساك ، حيث أن حجوم المواد المتفاعلة والنتيجة الغازية تحدث بنفس نسب عوامل المعادلة الموزونة. وعندما تكون وحدة الحجم هي (L) يلزم (2 L) من الهيدروجين لكل (1 L) من الأكسجين لينتج (2 L) من الماء :



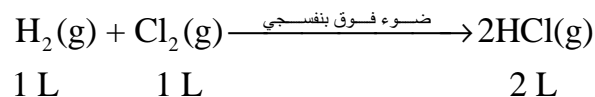
(247)



### مثال توضيحي (٢٠)

عند اتحاد الكلور ( $Cl_2$ ) مع الهيدروجين ( $H_2$ ) ، فإن كلوريد الهيدروجين الناتج  $HCl$  يحتوي على نفس الأعداد من ذرات الهيدروجين والكلور. وهذه الأعداد من الذرات جاءت من غازي الهيدروجين والكلور. وحسب قانون أفوجادرو فإن لهذه الأعداد من ذرات الهيدروجين أو ذرات الكلور حجوماً متساوية.

وفي التفاعل بين الهيدروجين والكلور، فإن كل لتر من الهيدروجين يتطلب (1 L) من الكلور، ويتكون (2 L) من كلوريد الهيدروجين :

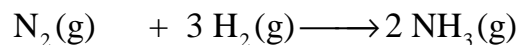


ويدعم هذا القول قانون جاي لوساك حيث أن حجم معين من الهيدروجين يحتاج الى نفس الحجم من الكلور كما أن ذلك يدعم القول بأن الهيدروجين يتكون من ذرات عددها (٢) أي ثنائي الذرية، وكذلك غاز الكلور.

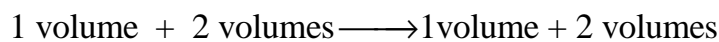
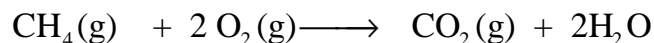
فلو افترضنا أن الهيدروجين أحادي الذرية وكذلك الكلور أحادي الذرية، فإن لتراً واحداً من الهيدروجين (به نفس العدد من الذرات كما هو في الكلور) يتفاعل مع لتر واحد من الكلور والناتج هو لتر واحد من كلوريد الهيدروجين، وهذا يخالف الواقع حيث أن غاز كلوريد الهيدروجين الناتج حجمه (2 L) وهذا لا يحدث إلا إذا كان الهيدروجين والكلور ثنائي الذرية، بحيث يعطي عند التفاعل (2 L) من كلوريد الهيدروجين.

**مثال توضيحي (٢١)**

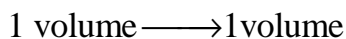
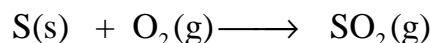
حجم واحد من النيتروجين يمكن أن يتفاعل مع ثلاثة حجوم من الهيدروجين ليكون حجمين من الأمونيا

**مثال توضيحي (٢٢)**

حجم واحد من الميثان يتفاعل مع (يحترق في) حجمين من الأكسجين ليعطي حجم واحد من ثاني أكسيد الكربون وحجمين من البخار

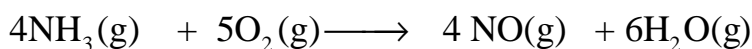
**مثال توضيحي (٢٣)**

كبريت (صلب) يتفاعل مع حجم واحد من الأكسجين ليشكل حجم واحد من ثاني أكسيد الكبريت :



## مثال توضيحي (٢٤)

أربعة أحجام من الأمونيا تحترق في خمس حجوم من الأكسجين لينتج أربعة حجوم من أكسيد النيتريك وستة حجوم من البخار:



## مثال توضيحي (٢٥)

$4\text{NH}_3(\text{g})$	$+ 3\text{O}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{N}_2(\text{g})$	$+ 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
4 molecules	3 molecules		2 molecules	6 molecus
4 Volumes	3 Volumes		2 Volumes	6 Volumes
4 L	3 L		2 L	6 L
$4 \text{ m}^3$	$3 \text{ m}^3$		$2 \text{ m}^3$	$6 \text{ m}^3$

ويجب أن نعترف أن حسابات حجم الغاز تتطلب معلومات أكثر مثل : معرفة ظروف الحرارة والضغط (أو فرضها) لمعرفة أي المواد موجود في حالة غازية ، معرفة صيغ هذه الغازات التي تدل على العدد الصحيح للذرات في جزيئات الغاز. فمثلاً إذا قيست أحجام الغازات المتفاعلة والغازات الناتجة عن التفاعل في المعادلة السابقة عند الضغط الجوي ولكن عند درجة حرارة أعلى من  $100^\circ\text{C}$ ، فإن 7 وحدات حجم من المواد المتفاعلة ( $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$ ) تؤدي إلى الحصول على 8 وحدات حجم من المواد الناتجة (بخار  $2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ) ، بينما عند الظروف القياسية ( $0^\circ\text{C}$ ) نجد أن 8 حجم من بخار الماء يتكثف ليشغل حجماً يمكن التغاضي عنه وقدره (0.005) بنفس الوحدات، من الماء في حالة السائل، ولذا فإن حجم (4)  $\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$  تؤدي إلى الحصول على 2 وحدات حجم ( $2\text{N}_2$ ) من النواتج في الحالة الغازية.

وقد قام العالم غاي- لوساك ، وكان مهتماً بدراسة المناطيد، بدراسة المؤثرات على حجم الغاز وخواص الغازات. وقد توصل غاي- لوساك (1809) الى قانون الحجوم المدمجة (المتحدة) أو المضافة (Combining Volumes) والذي ينص على أنه :

" عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين فإن حجوم الغازات المتفاعلة والنااتجة مع بعضها البعض تكون بنسب عددية بسيطة"

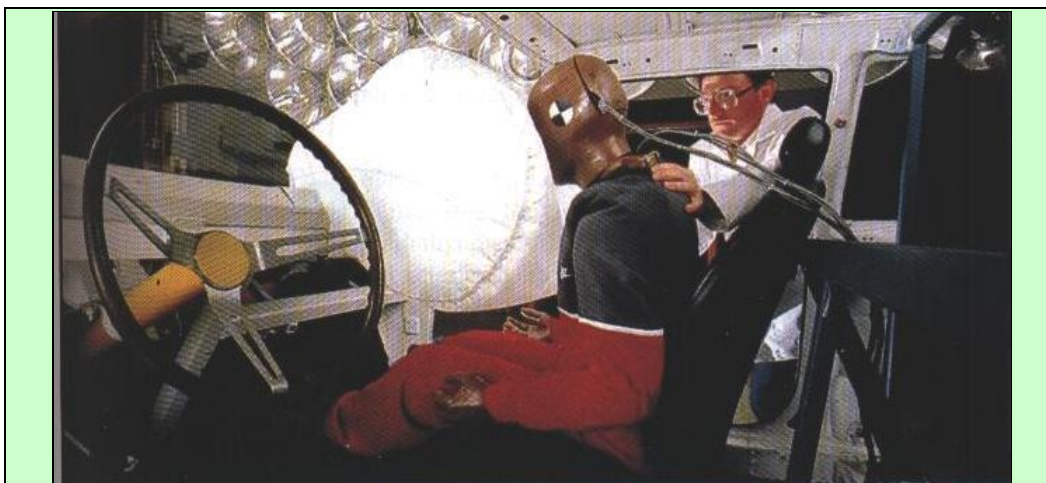
أو بعبارة أخرى :

عند ضغط، ودرجة حرارة معينتين، فإن الغازات تتحد بنسبة بسيطة من حيث الحجم، ويحمل حجم أي منتج غازي نسبة عددية صحيحة لذلك الخاص بأي غاز متفاعل.

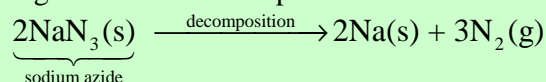
At constant temperature and pressure, the volumes of reacting gases can be expressed as a ratio of simple whole numbers.



**Fig. 55** : Automobile air bags are inflated with  $N_2$  gas produced by decomposition of sodium azide



**Fig. 56 :** The nitrogen gas formed in the rapid reaction :



fills an automobile air bag during a collision. The air bag fills within  $1/20^{\text{th}}$  of a second after a front nt collision.

The rapid decomposition of sodium azide,  $\text{NaN}_3$ , results in the formation of a large volume of nitrogen gas. The reaction is triggered electrically in this air bag.

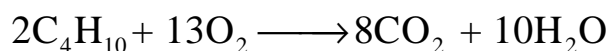
### تطبيقات على قانون جاي – لوساك للحجوم المتحددة

#### مثال (٢٦)

ما هو حجم الأكسجين (STP) اللازم لاحتراق  $(4.5 \text{ dm}^3)$  من البيوتان ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) ، احتراقاً كاملاً ، عند STP؟ (البيوتان هو الوقود المستعمل في ولاعة السجائر).

#### الحل

نكتب معادلة كيميائية متوازنة :

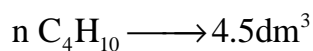
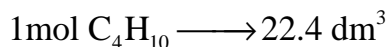


ومن الحجم المولاري فإن :

(253)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

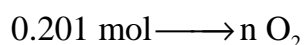
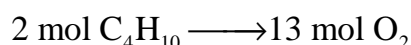
إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي



$$n \text{ C}_4\text{H}_{10} = 1 \text{ mol} \times \left( \frac{4.5 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3} \right)$$

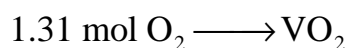
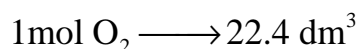
$$n \text{ C}_4\text{H}_{10} = 0.201 \text{ mol}$$

ثم نحسب عدد مولات الأكسجين فمن المعادلة :



$$\Rightarrow n_{\text{O}_2} = \frac{0.201 \text{ mol C}_4\text{H}_{10} \times 13 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} = 1.31 \text{ mol O}_2$$

ولحساب حجم  $\text{O}_2$  نستعمل الحجم المولاري للغاز عند STP



$$V_{\text{O}_2} = \frac{1.31 \text{ mol O}_2 \times 22.4 \text{ dm}^3 \text{ O}_2}{1 \text{ mol O}_2}$$

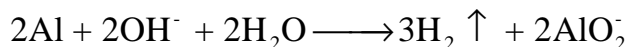
$$V_{\text{O}_2} = 29.3 \text{ dm}^3 \text{ O}_2$$

### مثال (٢٧)

يحتوي منظف مصاريف المياه " درانو " قطعاً صغيرة من الألومنيوم الذي يتفاعل مع  $\text{NaOH}$  (المكون الرئيس لهذا الصنف) لينتج فقاعات من الهيدروجين. ويفترض أن هذه الفقاعات قد صممت لإثارة المزيج والإسراع في تأثيره. ما هو حجم الهيدروجين ( $\text{cm}^3$ ) عند (STP) الذي سيتم اطلاقه عند إذابة 0.15 g من Al، علماً بأن : (الكتلة الذرية لمول من Al = 27 g/mol).

### الحل

معادلة التفاعل :



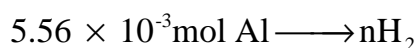
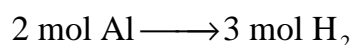
(253)

نحول وزن Al الى مولات حيث :

$$n_A = \frac{m_{Al}}{A_w Al}$$

$$n_{Al} = \frac{0.150}{27} = 5.56 \times 10^{-3} \text{ mol of Al}$$

ومن المعادلة فإن :

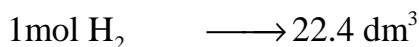


$$n\text{H}_2 = \frac{5.56 \times 10^{-3} \text{ mol Al} \times 3 \text{ mol H}_2}{2 \text{ mol Al}}$$

$$n\text{H}_2 = 8.34 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

ومن المعلوم أن حجم مول واحد من  $\text{H}_2$  عند STP =  $22.4 \text{ dm}^3$

وبالتالي فإن :



$$V_{\text{H}_2} = \frac{8.34 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2 \times 22.4 \text{ dm}^3}{1 \text{ mol H}_2}$$

$$V_{\text{H}_2} = 0.187 \text{ dm}^3 \text{ H}_2$$

$$V_{\text{H}_2} = 187 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$$

$$\text{where } 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3$$



## ثالثاً : العلاقة بين الحجم (V) والكمية (n)

## The Quantity – Volume Relationship

## قانون غاي - لوساك وقانون أفوجادرو (1811)

## Avogadro's Law and the Standard Molar Volume

نلاحظ أنه كلما أضفنا مزيداً من الغاز للبالونات أو لإطار سيارة فإنه تزداد أحجامها، مما يدعونا للاستنتاج أن العوامل المؤثرة على حجم الغاز ليست فقط الضغط (قانون بويل) ودرجة الحرارة (قانون تشارلز) بل كمية الغاز (n) أيضاً.

وبعد التوصل الى قانون الحجوم المدمجة لغاي لوساك بفترة قصيرة (بضع سنوات – عام 1811) قام العالم أفوجادرو (Amadeo Avogadro) بتفسير ملاحظات غاي- لوساك وذلك بأن اقترح ما يعرف بفرضية أفوجادرو Avogadro's Hypothesis حيث أن وجود نسب بسيطة بين الحجوم المتحدة للغازات يؤدي الى الاقتراح بأنه توجد علاقة بسيطة بين حجم الغاز، وعدد جزيئاته.

وتنص فرضية (postulation) أفوجادرو (مبدأ أفوجادرو) التي اقترحها عام (1811) :

" عند نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة تحتوي الحجوم المتساوية (V) من الغازات المختلفة على نفس العدد من الجزيئات (N) (أو الذرات في حالة الغازات وحيدة الذرة) "

**Avogadro postulated that :**

At the same temperature and pressure, equal volumes of all gases contain the same number of molecules.

وكثير من التجارب أظهرت أن فرضية أفوجادرو (Avogadro's hypothesis) دقيقة في حدود خطأ بحوالي (± 2 %) وذلك التعبير يعرف الآن بقانون أفوجادرو (Avogadro's Law).

وهذا القانون لا يعني أن تكون حجوم الجزيئات نفسها متساوية ولكنها تدل على أن الغازات إذا تساوت حجوماً تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة، كان

عدد جزيئاتها متساوياً ولا بأس من اختلاف حجوم الجزيئات نفسها على حساب الفراغ الكائن بينها.

وتقع أهمية هذا القانون في أنه يساعد على تتبع التغيرات في عدد الجزيئات التي تحدث أثناء تفاعل كيميائي، وذلك بقياس التغيرات في الحجم الكلي (أو الضغط). ولا تكون هذه العلاقة صحيحة إلا إذا قيست كمية الغاز بعدد المولات.

### مثال توضيحي (٢٨)

عدد الجزيئات في 5 mol من غاز  $H_2$  = عدد الجزيئات الموجودة في 5 mol من غاز ( $O_2$ ). بينما عدد الجزيئات من غاز  $H_2$  في كمية من 5 g  $\neq$  عدد الجزيئات من غاز الأكسجين ( $O_2$ ) في كمية 5 g ، بسبب أن عدد المولات في كلا الكميتين مختلف :

$$n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{Mw_{H_2}} = \frac{5 \text{ g}}{2 \times 1 \text{ g mol}^{-1}} = 2.5 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} = \frac{5 \text{ g}}{2 \times 16 \text{ g mol}^{-1}} = 0.156 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{H_2} \neq n_{O_2}$$

$$\Rightarrow N_{O_2} \neq N_{H_2}$$

ويمكن أن يصاغ قانون أفوجادرو كالتالي

(إن حجم الغاز عند درجة حرارة وضغط ثابتين يتناسب طردياً مع عدد المولات للغازات).

Avogadro's Law can also be stated as follows :

At constant temperature and pressure, the volume, V, occupied by a gas sample is directly proportional to the number of moles, n, of gas

(257)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

$$V \propto n$$

$$V = K n$$

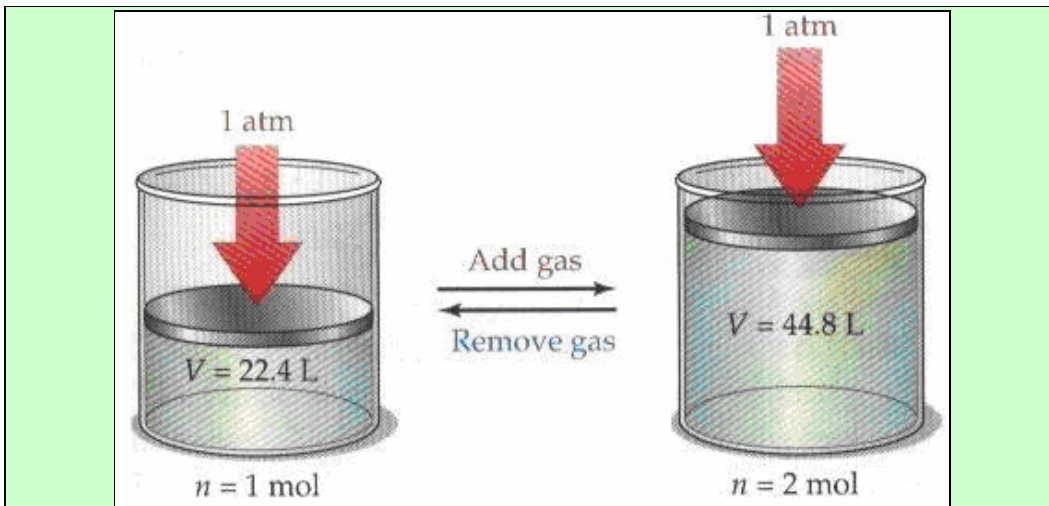
$$\frac{V}{n} = K \quad (\text{constant } P, T)$$

وهذا معناه أن مضاعفة عدد المولات يضاعف حجم الغاز عند نفس الظروف من الحرارة والضغط.

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$

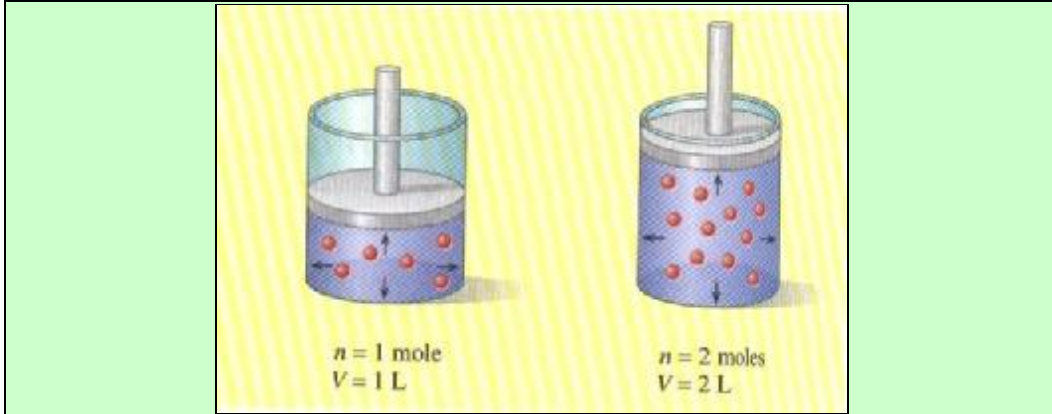
أو

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2}$$



**Fig. 57 : Avogadro's law.** At constant T and P, the volume of an ideal gas increases proportionately as its molar amount increases. If the molar amount is doubled, the volume is doubled. If the molar amount is halved, the volume is halved.

(257)



**Fig. 58 : Avogadro's law :** The volume of a gas is directly related to the number of moles of the gas. If the number of moles is doubled, the volume must double at constant temperature and pressure.

وبفرض وجود غازين مختلفين (A, B) تحت الضغط ودرجة الحرارة نفسها فإن المعادلة  $V = K n$  تكون الآتي:

$$V_A = K \cdot n_A$$

$$V_B = K \cdot n_B$$

حيث أن  $(V_A, V_B)$  تمثل حجوم الغازين (A, B) على التوالي للكميات  $(n_A, n_B)$

ولو فرضنا أن عدد مولات الغازين متساوية فإن :  $n_A = n_B$

وتحت نفس الضغط ودرجة الحرارة وجد أفوجادرو بأن حجوم الغازين (A, B) تتساوى أي أن:

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{K \cdot n_A}{K \cdot n_B} = 1$$

$$\Rightarrow V_A = V_B$$

أي أن :

تحتوي المولات المتساوية العدد من الغازات المختلفة على الحجم نفسه عند تساوي الضغط ودرجة الحرارة.

## تفسير قانون جاي لوساك من مبدأ أفوجادرو

## مثال توضيحي (٢٩)

عندما يتحد الهيدروجين مع الكلور، فإنه يمكن، بواسطة التحليل الكيميائي، إثبات أن كلوريد الهيدروجين الناتج، يحتوي أعداداً متساوية من ذرات الهيدروجين، والكلور. وهذه الأعداد المتساوية من ذرات (H, Cl)، تأتي من الجزيئات الأصلية لغاز الهيدروجين، وغاز الكلور. وإذا اعتبرنا أن كلا من جزيئات الهيدروجين، والكلور ثنائية الذرة، فإنه يلزم أعداداً متساوية من جزيئات الهيدروجين والكلور بالنسبة للتفاعل. وطبقاً لمبدأ أفوجارو، فإن هذه تشغل حجوماً متساوية، متسقة بذلك مع الملاحظة، بأن الحجم المتحد من غازي الهيدروجين والكلور تكون متساوية. ويمكن إثبات الإفتراض بأن جزيئات الهيدروجين، والكلور، هي ثنائية الذرية، يكون مفضلاً على أحادية الذرية، كما يلي :

إذا كان الهيدروجين أحادي الذرية، أي يتكون من ذرات (H) فردية، وإذا كان الكلور أيضاً أحادي الذرية، فإن (1 L) من الهيدروجين (ذرة n) سوف يتحد مع (1 L) من الكلور (ذرة n) ليعطي (1 L) من غاز (HCl) (جزيئ n). ويكون ذلك متعارضاً مع الملاحظة بأن حجم (HCl) المتكون يكون مرتين قدر الحجم المتفاعل من الهيدروجين أو من الكلور. ومن الضروري حينئذ أن تكون جزيئات الهيدروجين وكذلك الكلور أكثر تعقيداً من أحادية الذرة. وإذا كان الهيدروجين، وكذلك الكلور ثنائي الذرية فإن (1 L) (جزيء n أو ذرة 2n) سوف يتحد مع (1 L) من الكلور (جزيء n أو ذرة 2n)، لتكوين (2 L) من كلوريد الهيدروجين (2n جزيء). ويتفق ذلك مع التجربة<sup>(١)</sup>.

وطبقاً لما أعلن لأول مرة بواسطة ستانيسلاو كانيزارو (1858) فإنه يمكن استخدام مبدأ أفوجادرو كأساس لتحديد الأوزان الجزيئية. وإذا احتوى غازان عند نفس درجة الحرارة والضغط على نفس العدد من الجزيئات في حجمين متساويين، فإن كتلتي

الحجمين المتساويين تعطى مباشرة الكتل النسبية للنوعين من الجزيئات. فمثلاً عند (STP) يلاحظ أن (1 L) م غاز (X)، يزن (0.0900 g)، بينما يزن (1 L) من الأكسجين (1.43 g). وحيث أن عدد الجزيئات هو نفسه في كلتي العينتين، فإنه طبقاً لمبدأ أفوجادرو، يجب أن يكون كل جزيء (X) أثقل من كل جزيء أكسجين بمقدار  $(0.0900/1.43)$  أو  $(0.0630)$  مرة. ونظراً لأن لجزيء الأكسجين ثنائي الذرية وزناً جزيئياً قدره  $(32.00 \text{ amu})$ ، فإن الوزن الجزيئي للغاز X يكون  $(0.0630)$  مرة مثل  $(32.00)$  أو  $(2.016 \text{ amu})$ .

وقد أثبتت التجارب أن : 22.414 L (أو اختصاراً 22.414 L) من أي غاز عند درجة الصفر المئوي  $0^\circ\text{C}$  وضغط جوي واحد (1 atm) تحوي  $6.023 \times 10^{23}$  من جزيئات أو ذرات الغاز (وهذا العدد يعرف بعدد أفوجادرو  $N_A$ ). أي أن المول من أي غاز عند (STP) يشغل حجماً قدره 22.414 L ويعرف ذلك بالحجم المولاري للغاز.

(1) اعتقد دالتون بأن الماء يحتوي على (H) واحدة لكل (O). وكان من الممكن تصحيح هذا الخطأ عن طريق الاستنتاج التالي : يتفاعل حجمان من الهيدروجين مع حجم من الأكسجين لتكوين حجمين من الماء في الحالة الغازية، وحيث أن حجماً واحداً من الأكسجين يعطي حجمين من الماء، فإن جزيء الأكسجين يجب أن يحتوي عدداً زوجياً من ذرات الأكسجين. وإذا كان الأكسجين مثل الهيدروجين ثنائي الذرة، فإن الحقيقة بأن حجمين من الهيدروجين يلزمان لكل حجم من الأكسجين، تنطوي بداهة على أن جزيء الماء يحتوي على عدد من ذرات الهيدروجين ضعف عدد ذرات الأكسجين.

### الحجم المولي أو المولاري (Molar Volume) :

وفق مبدأ أفوجادرو فإن المول من أي غاز يشغل الحجم نفسه عند درجة حرارة وضغط معينين. وقد وجد بالتجربة أن متوسط الحجم الذي يحتله مول واحد من غاز عند STP هو  $22.414 \text{ dm}^3$  (وهو نفسه بوحدة اللتر)، وهذا هو الحجم المولاري (Molar Volume) لغاز مثالي عند (STP). أما بالنسبة للغازات الحقيقية فإن الحجم المولاري يتراوح حول هذا المتوسط.

حجم مول واحد من أي غاز عند ثبوت درجة الحرارة والضغط يسمى بالحجم المولي أو الحجم المولاري (Molar Volume) ويساوي  $22.414 \text{ L}$  أو اختصاراً  $22.4 \text{ L}$  عند STP  
the standard molar volume of an ideal gas is taken to be 22.414 liters per mole at STP

### جدول ١٤ : الحجم المولاري لغازات عند نفس درجة الحرارة والضغط.

Gas الغاز	Formula الصيغة	g/mol	الحجم المولاري القياسي Standard Molar Volume, $V_m$ (L/mol)	الكثافة* Density at STP (g/L)
Ideal Gas	الغاز المثالي		22.414	
Oxygen	أكسجين	O <sub>2</sub>	32.00	1.429
Nitrogen	نيتروجين	N <sub>2</sub>	28.01	1.250
Hydrogen	هيدروجين	H <sub>2</sub>	2.02	0.090
Helium	هيليوم	He	4.003	0.178
Neon	نيون	Ne	20.18	0.900
Argon	أرجون	Ar	39.95	1.784
Carbon dioxide	ثاني أكسيد الكربون	CO <sub>2</sub>	44.01	1.977
Ammonia	نشادر (أمونيا)	NH <sub>3</sub>	17.03	0.771
Chlorine	كلور	Cl <sub>2</sub>	70.91	3.214

Deviations in standard molar volume indicate that gases do not behave ideally.  
\* Experimentally determined densities of several gases at standard temperature and pressure.

## حساب الحجم المولاري :

الحجم المولاري ( $V_m$ ) لعينة - أي عينة ليست فقط غازاً - هو الحجم المشغول (Volume Occupied) مقسوماً على عدد المولات ( $n$ ) من الذرات، الجزيئات، أو الوحدات الصغرية (Formula Units) :

$$\text{Molar Volume} = \frac{\text{Volume Occupied}}{\text{Number of Moles}}$$

$$V_m = \frac{V}{n}$$

نلاحظ ، أنه بغض النظر عن ماهية الغاز، فإن الحجم المولارية تقريباً جميعها متشابهة. والاختلافات صغيرة تحت الظروف العادية :

(Differences are Small Under Normal Conditions)

وتصبح أصغر كلما انخفض ضغط الغاز

(Become Smaller as the Pressure of the Gas is Reduced)

ونرى أن الحيوذ الأعظم يحدث بالنسبة للغازات سهلة الإسالة إلى أبعد حد، مثل الكلور، وثاني أكسيد الكربون.

ويمكن الحصول على القيم للحجوم المولارية في الجدول (١٤) من قياسات تجرى على غازات عند درجات حرارة مرتفعة، وضغوط منخفضة (حيث يكون سلوك الغاز تقريباً مثالياً إلى حد كبير)، وذلك بالإستكمال إلى (STP) باستخدام قانوني بويل، وتشارلز.

## مثال (٣٠)

يشغل مول واحد من غاز حجم قدره (27.0 L) وكثافته (1.41 g/L) عند ضغط ودرجة حرارة معينين. ما هو الوزن الجزيئي للغاز؟ وما كثافة الغاز عند STP؟

## الحل

$$\text{ج) الوزن الجزيئي} = 38.1 \text{ g/mol} \quad \text{الكثافة عند STP} = 1.70 \text{ g/L}$$



**مثال (٣١)**

احسب كتلة جزيء الأكسجين ( $O_2$ ) عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة.

$$(P = 760 \text{ mmHg}, T = 273 \text{ K})$$

**الحل**

$$n = \frac{N}{N_A} \Rightarrow \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} = \frac{N}{N_A}$$

$$m_{O_2} = \frac{Mw_{O_2} \times N}{N_A} = \frac{32 \text{ g mol}^{-1} \times 1 \text{ molecule}}{6.023 \times 10^{23} \text{ molecules mol}^{-1}} = 5.31 \times 10^{-23} \text{ g}$$

**مثال (٣٢)**

يبلغ حجم مول واحد من غاز ما ( $V_1 = 10 \text{ L}$ ) عند ضغط محدد ودرجة حرارة محددة ، فما حجم ( $V_2$ ) عشر مولات ( $n_2 = 10 \text{ moles}$ ) من هذا الغاز عند نفس الظروف؟

**الحل**

بتطبيق العلاقة :

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$

$$V_2 = V_1 \left( \frac{n_2}{n_1} \right)$$

$$V_2 = 10 \text{ L} \left( \frac{10 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \right) = 100 \text{ L}$$

## مثال (٣٣)

ما الحجم المولي ( $V_2$ ) لغاز الأوكسجين ( $O_2$ ) عند درجة حرارة الغرفة ( $T_2 = 25$  °C) (علماً بأن حجم مول منه عند الظروف القياسية (STP) يساوي ( $V_1 = 22.4$  L)، والظروف القياسية هي : ( $P = 1$  atm,  $T = 273$  K)

## الحل

المطلوب هنا حجم واحد مول من غاز الأوكسجين ( $V_m$ ) عند ( $298$  K ( $25$  °C) ، ومن المعلوم أن حجم واحد مول من أي غاز عند درجة حرارة ( $0$  °C =  $273$  K) يساوي  $22.4$  L، وبتطبيق قانون تشارلز فإن :

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

$$\frac{22.4 \text{ L}}{273 \text{ K}} = \frac{V_m}{298 \text{ K}}$$

$$V_m = 22.4 \text{ L} \left( \frac{298 \text{ K}}{273 \text{ K}} \right)$$

$$V_m = 24.45 \text{ L}$$

### رابعاً : العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة (قانون الحجم الثابت)

P-T Relationship

The Constant Volume Law

### قانون غاي لوساك (قانون أمونتونز )

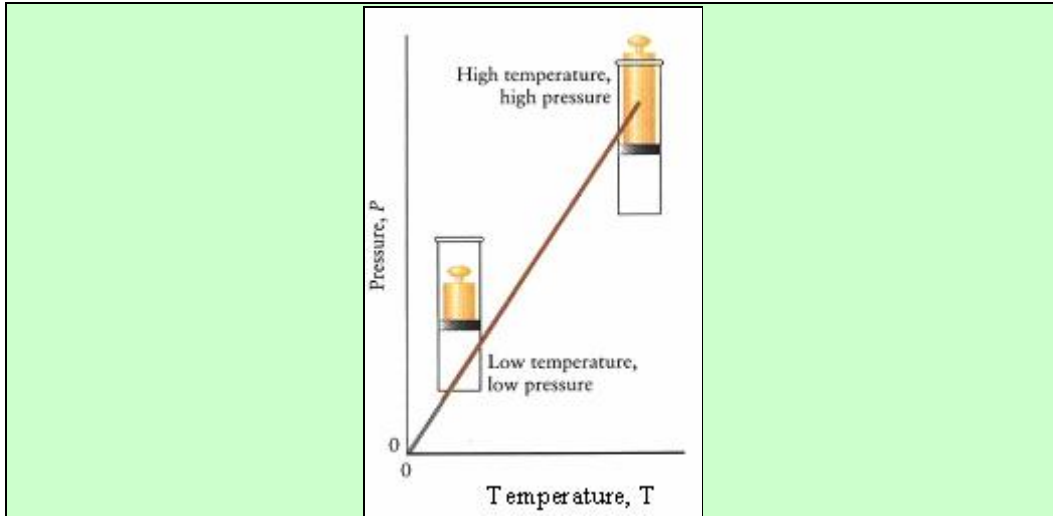
Amonton's Law (1703)

Gay-Lussac's Law (1802)

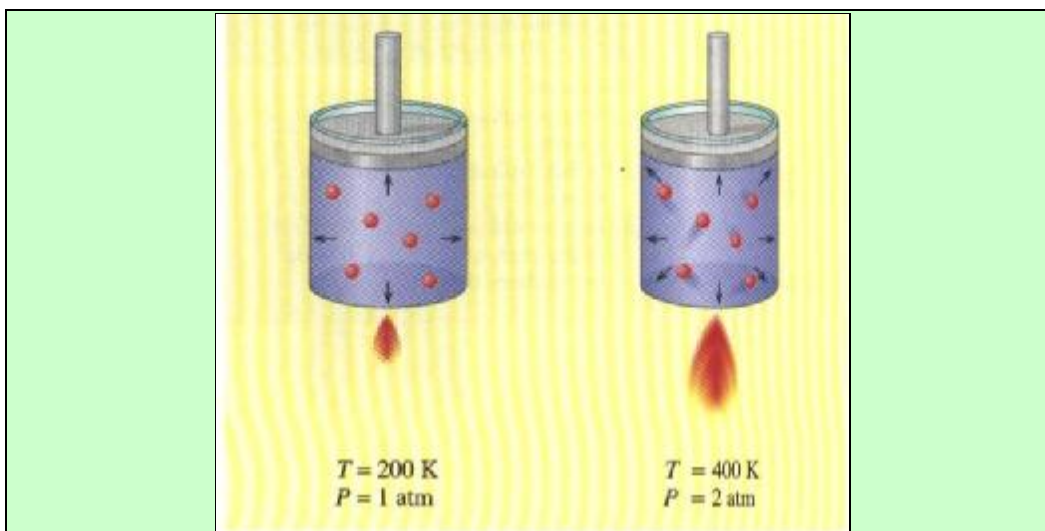
إذا سخن حجم معين من غاز في إناء مغلق ثابت الحجم (صلب مثلاً) فإن الحجم في هذه الحالة لا يتمدد، ولكن سوف تتحرك جزيئاته أكثر مما كانت عليه في الحالة السابقة ويزداد التردد وشدة الضربات مع الجدار أو مع جزيء آخر (Violent Collisions) ويعني ذلك أن الضغط سوف يزداد ويعبر عن تلك بالعلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة المطلقة عند ثبوت الحجم.

ويمكن التعبير عن هذه العلاقة بما يلي :

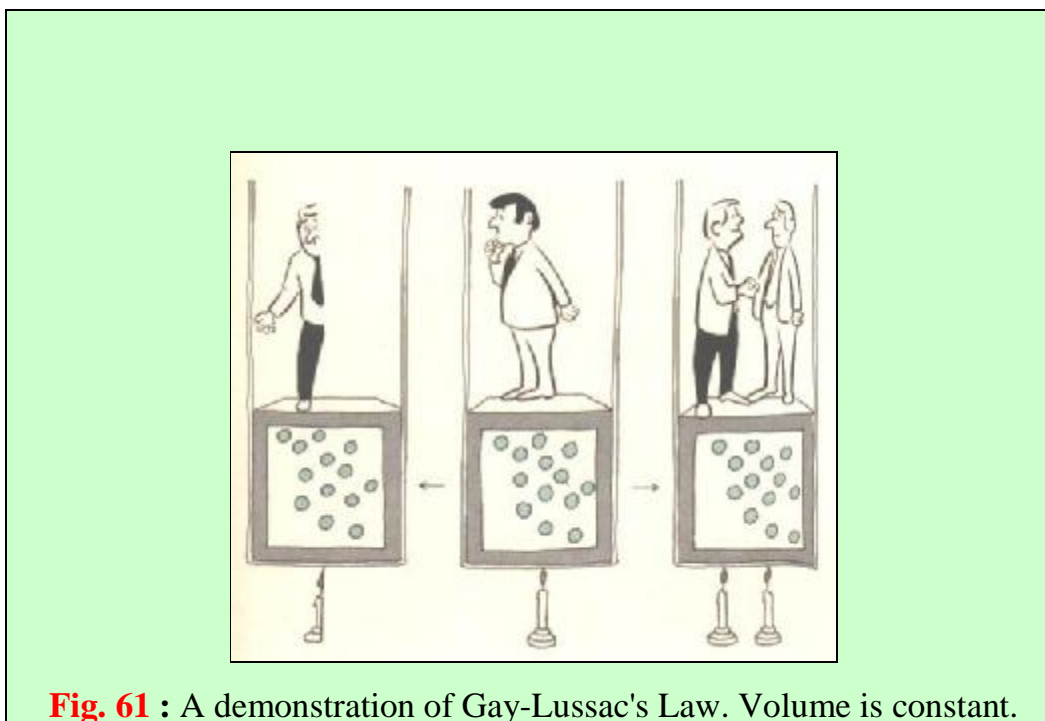
" يتناسب ضغط (P) كتلة معينة من غاز تناسباً طردياً مع درجة حرارتها المطلقة (T) عند ثبوت الحجم".



**Fig. 59** : The pressure of a fixed amount of gas in a vessel of constant volume is proportional to the absolute temperature. The pressure extrapolates to 0 at  $T = 0$  on the Kelvin scale.



**Fig. 60 : Charles's law** : The Kelvin temperature of a gas is directly related to the volume of the gas when there is no change in the pressure. When the temperature increases making the molecules move faster, the volume must increase to maintain constant pressure.



**Fig. 61** : A demonstration of Gay-Lussac's Law. Volume is constant.

ويعبر عن قانون غاي لوساك رياضياً :

$$P \propto T \Rightarrow \frac{P}{T} = K$$

حيث K ثابت الغاز بالنسبة لحجم معين منه ويتغير بتغير الحجم عند درجات حرارة مختلفة وعموماً يمكن كتابتها على الصورة:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \text{ or } \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

وهذه العلاقة مفيدة في حساب ضغط الغاز عند تسخينه في أواني مغلقة ثابتة الحجم، فنلاحظ مثلاً أن بعض العبوات المغلقة (مثل البخاخات) يكتب عليها (لا تخزن فوق 50 °C) وذلك لأنها عندما تسخن العبوة يزداد ضغط الغاز بالداخل وقد يؤدي ذلك إلى انفجار العبوة.

وبرسم العلاقة بين الضغط (P) مقابل درجة الحرارة المطلقة (T) عند ثبوت الحجم نحصل على خط مستقيم وكل خط في المنحنى (isochore) له ميل معين ويكون الميل أقل عندما يكون الحجم أكبر.

### تطبيقات على العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة

**مثال (٣٤)**

إناء سعته (10 L)، مليء بغاز ما حتى وصل ضغط الغاز (1 atm) عند درجة حرارة (25 °C)، ما هو ضغط الغاز في الإناء لو تم التسخين حتى درجة حرارة 75 °C؟

**الحل**

	الحالة الأولية (الإبتدائية) (1)	الحالة النهائية (2)
<b>P</b>	<b>1 atm</b>	<b>P<sub>2</sub></b>
<b>T</b>	<b>298 K</b>	<b>348 K</b>
<b>V</b>	<b>constant</b>	<b>constant</b>
<b>n</b>	<b>constant</b>	<b>constant</b>

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

$$\Rightarrow P_f = P_i \left( \frac{T_f}{T_i} \right) = 1 \times \left( \frac{348}{298} \right) = 1.17 \text{ atm}$$

**مثال (٣٥)**

ما ضغط الغاز، الذي كان أصلاً 115 kPa، إذا ما خفضت درجة الحرارة من 35 °C إلى 25 °C مع بقاء الحجم ثابتاً؟

**الحل**

	الحالة الأولية (الإبتدائية) (1)	الحالة النهائية (2)
<b>P</b>	<b>115 KPa</b>	<b>P<sub>2</sub></b>
<b>T</b>	<b>35 + 273 = 308 K</b>	<b>298 K</b>
<b>V</b>	<b>constant</b>	<b>constant</b>
<b>n</b>	<b>constant</b>	<b>constant</b>

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

$$P_2 = P_1 \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$P_2 = P_1 \times (\text{ratio of temperatures})$$

$$P_2 = 115 \left( \frac{298}{308} \right) = 111.3 \text{ kPa}$$

نلاحظ أن درجة الحرارة ( $T_1$ ) انخفضت لذلك فالضغط ( $P_1$ ) ينخفض ويكون ( $P_1 > P_2$ ) ولكي تكون قيمة ( $P_2$ ) أقل نحتاج الى ضرب ( $P_1$ ) في معامل أقل من

الواحد ولا يكون ذلك إلا بقسمة  $\left( \frac{T_2}{T_1} \right)$

$$P_2 = P_1 \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = 115 \times \left( \frac{298}{308} \right) = 111.3 \text{ kPa}$$

## مثال (٣٦)

وضعت عينة من غاز في إناء عند (30 °C) وكان الضغط (3 atm)، فاحسب كم سيكون الضغط لهذه الكمية عند (0 °C).

## الحل

	الحالة الأولية (الابتدائية) (1)	الحالة النهائية (2)
P	3 atm	P <sub>2</sub>
T	30 + 273 = 303 K	0 + 273 = 273 K
V	constant	constant
n	constant	constant

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

$$P_2 = P_1 \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$P_2 = 3 \text{ atm} \times \left( \frac{0 + 273}{30 + 273} \right)$$

$$P_2 = 3 \text{ atm} \times \left( \frac{273 \text{ K}}{303 \text{ K}} \right)$$

$$P_2 = 2.7 \text{ atm}$$

وبنفس الطريقة يمكن حل هذه المسألة بطريقة ضرب الضغط الابتدائي في (Temperature Ratio). وبما أن درجة الحرارة انخفضت فبالتالي فإن الضغط النهائي سيكون أقل من الضغط الابتدائي، لذلك لجعل قيمة P<sub>1</sub> تنخفض نضربها في نسبة من درجة الحرارة تكون أقل من الواحد وذلك بقسمة درجة الحرارة الصغرى

$$\text{على الكبرى أي } \left( \frac{T_2}{T_1} \right):$$

$$P_2 = P_1 \times (\text{temperature ratio})$$

$$P_2 = P_1 \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$P_2 = 3 \text{ atm} \times \left( \frac{273 \text{ K}}{303 \text{ K}} \right)$$

$$P_2 = 2.7 \text{ atm}$$

**مثال (٣٧)**

إطار سيارة يحتوي على هواء ضغطه 4 atm عند 30 °C وبعد سير السيارة ارتفعت درجة حرارة الإطار الى 54 °C، فكم سيكون ضغط الهواء داخل الإطار (بافتراض ثبات الحجم).

**الحل**

	الحالة الأولية (الابتدائية) (1)	الحالة النهائية (2)
<b>P</b>	4 atm	P <sub>2</sub>
<b>T</b>	30 + 273 = 303 K	54 + 273 = 327 K
<b>V</b>	constant	constant
<b>n</b>	constant	constant

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

$$P_2 = P_1 \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$P_2 = 4 \text{ atm} \left( \frac{327 \text{ K}}{303 \text{ K}} \right)$$

$$P_2 = 4.32 \text{ atm}$$

ويمكن حل المسألة بضرب الضغط الابتدائي في (Temperature Ratio) وبما أن درجة الحرارة قد ارتفعت فإن الضغط (P<sub>2</sub>) سيزيد، وبالتالي فإننا نضرب الضغط الابتدائي في نسبة (temperature ratio) بحيث تكون هذه النسبة أكبر من الواحد، ولا تكون كذلك إلا بقسمة T<sub>2</sub> على T<sub>1</sub> :



$$P_2 = P_1 \times (\text{temperature ratio})$$

$$P_2 = P_1 \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$P_2 = 4 \text{ atm} \left( \frac{54 + 273}{30 + 273} \right)$$

$$P_2 = 4 \text{ atm} \left( \frac{327 \text{ K}}{303 \text{ K}} \right)$$

$$P_2 = 4.32 \text{ atm}$$

**مثال (٣٨)**

في إناء مغلق، ما درجة الحرارة اللازمة لتسخين غاز عند  $5^\circ\text{C}$  لكي يتضاعف الضغط.

**الحل**

نفرض أن الضغط الأولي  $P_1 = P$  ، والضغط النهائي كما في السؤال ضعفه أي

$$P_2 = 2P$$

وبتطبيق قانون أمونتونز :

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

$$\frac{P}{2P} = \frac{(5 + 273)}{T_2}$$

$$\frac{1}{2} = \frac{578}{T_2}$$

$$T_2 = 2 \times 578 = 1156 \text{ K}$$

### سادساً / العلاقة بين ضغط الغاز وكميته

#### P-n Relationship

العلاقة اللفظية بين (n, P) عند ثبوت (T, V) :

"يتناسب ضغط الغاز طردياً مع كميته عند ثبوت الحجم ودرجة الحرارة"

$$P \propto n$$

$$P = K n$$

$$\frac{P}{n} = K$$

$$\Rightarrow \frac{P_1}{n_1} = \frac{P_2}{n_2} \quad \text{or} \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

#### مثال (٣٩)

تحتوي اسطوانة غاز تجارية على (15 Kg) من الأكسجين (O<sub>2</sub>) فإذا علمت أن ضغطها يبلغ (280 atm) عند درجة حرارة معينة، فكم سيصبح ضغطها عند نفس درجة الحرارة بعد أن يستهلك نصف كميته؟

#### الحل

	الحالة الأولى (الابتدائية) (1)	الحالة النهائية (2)
<b>P(atm)</b>	280 atm	P <sub>2</sub>
<b>n (mol)</b>	n <sub>O<sub>2</sub></sub> = 15 × 103/32 = 468.75	½ × 468.75 = 234.75
<b>V</b>	constant	constant
<b>T</b>	constant	constant

وبتطبيق العلاقة بين الضغط وعدد المولات فإن :

$$\frac{P_1}{n_1} = \frac{P_2}{n_2}$$

$$P_2 = P_1 \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$P_2 = P_1 \times (\text{ratio of temperatures})$$

$$P_2 = 3 \left( \frac{273}{303} \right) = 2.7 \text{ atm}$$

### سابعاً / العلاقة بين كمية الغاز ودرجة حرارته

#### n-T Relationship

العلاقة اللفظية بين (n, T) عند ثبوت (P, V) :

" عند ثبوت الحجم والضغط فإن العلاقة بين كمية الغاز ودرجة حرارته المطلقة تكون عكسية".

$$n \propto \frac{1}{T}$$

$$n = \frac{K}{T}$$

$$n T = K$$

$$\Rightarrow n_1 T_1 = n_2 T_2$$

### ثامناً / معادلة القانون الموحد للغازات

#### The Combined Gas Law Equation

حالة الغاز يمكن تحديدها بدلالة كل من كميته (n)، وحجمه (V)، وضغطه (P) ودرجة حرارته (T) والمعادلة التي تصف حالة غاز ما بدلالة هذه الخواص تسمى بمعادلة الحالة للغاز.

يمكن دمج معادلات :

- قانون بويل الذي يربط بين الضغط والحجم لعينة غاز عند درجة حرارة ثابتة:

$$(P_1 V_1 = P_2 V_2)$$

- وقانون تشارلز الذي يربط بين الحرارة والحجم عند ضغط ثابت:

$$\left( \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \right)$$

- وقانون غاي – لوساك (أو قانون أمونتونز) الذي يربط بين الضغط ودرجة الحرارة عند حجم ثابت :

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

يمكن دمج العلاقات السابقة في معادلة منفردة كما يلي :

$$V \propto T$$

$$V \propto \frac{1}{P}$$

$$V \propto T \cdot \frac{1}{P}$$

$$V = \frac{K T}{P}$$

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

وهذه العلاقة لا تكون صحيحة إلا عند ثبوت كمية الغاز (n = constant)

وهو قانون صالح فقط مادامت كمية الغاز (n) لم تتغير. وبالتالي يمكن كتابة هذه العلاقة للحالة الابتدائية والنهائية لغاز كما يلي :

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

ومن المعادلة :

$$\left( \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \right)$$

هناك ست متغيرات إذا علمت خمس منها يمكن حساب السادس.

وعندما :

$$(P_1 V_1 = P_2 V_2) \quad T_1 = T_2 \quad (T \text{ ثابتة}) \quad \text{نحصل على قانون بويل:} \quad (1)$$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (V \text{ ثابتة}) \quad \text{نحصل على قانون غاي لوساك:} \quad (2)$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (P \text{ ثابتة}) \quad \text{نحصل على قانون تشارلز} \quad (3)$$

والظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة : (standard temperature and pressure) (STP)

هي :

$$(0^\circ \text{C} = 273 \text{ K}, 1 \text{ atm} = 101.325 \text{ KPa})$$

**مثال (٤٠)**

عينة من النيون تشغل حجماً قدره (10 L) عند (27 °C) تحت ضغط (985 torr) ما الحجم الذي تشغله عند الظروف القياسية (Standard Conditions)؟

**الحل**

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

$$\Rightarrow V_2 = V_1 \left( \frac{P_1 V_1 T_2}{P_2 T_1} \right)$$

$$V_2 = 105 \left( \frac{985 \text{ torr} \times 105 \text{ L} \times 273 \text{ K}}{760 \text{ torr} \times 300 \text{ K}} \right) = 124 \text{ L}$$

وبشكل بديل يمكن ضرب الحجم الأولي ( $V_1$ ) بمعامل قانون بويل ومعامل قانون تشارلز.

- الضغط ينقص من (985 torr) الى (760 torr) (الحجم يزداد)، لذلك فمعامل قانون بويل هو (985 torr/760 torr)

- درجة الحرارة تقل من 300 K الى 273 K (الحجم يزداد)، لذلك معامل قانون تشارلز يكون (273 K/300 K) وبضرب الحجم الأولي بهذه العوامل (factors) يعطي نفس النتيجة.

$$V_2 = 105 \text{ L} \left( \frac{985 \text{ torr}}{760 \text{ torr}} \right) \times \left( \frac{273 \text{ K}}{300 \text{ K}} \right) = 124 \text{ L}$$

**مثال (٤١)**

- عينة غاز تشغل (10.0 L) عند (24 °C) تحت ضغط 80 kPa، عند أي درجة حرارة سيشغل الغاز 20 L، إذا زدنا الضغط الى (107 kPa)

**الحل**

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

$$T_2 = \frac{P_2 V_2 T_1}{P_1 V_1} = \frac{107 \text{ kPa} \times 20.0 \text{ L} \times 513 \text{ K}}{80 \text{ kPa} \times 10.0 \text{ L}}$$

$$T_2 = 1.37 \times 10^3 \text{ K} (1.10 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C})$$

والحل بطريقة الضرب في المعامل :

$$T_2 = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right) \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$T_2 = 513 \text{ K} \left( \frac{107 \text{ kPa}}{80 \text{ kPa}} \right) \times \left( \frac{20 \text{ L}}{10 \text{ L}} \right) = 1.37 \times 10^3 \text{ K} = 1.1 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C}$$

**مثال (٤٢)**

- ما الحجم المتوقع لغاز عند STP إذا وجد أنه يشغل حجماً مقداره 255 cm<sup>3</sup> عند درجة حرارة 25 °C وضغط 85.0 kPa ؟

### الحل

	الحالة الأولية (الإبتدائية) (1)	الحالة النهائية (2)
<b>V</b>	255cm <sup>3</sup>	V <sub>2</sub>
<b>P</b>	85.0 KPa	101.3 KPa
<b>T</b>	298 K	273 K

وبتطبيق العلاقة :

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

ولإيجاد V<sub>2</sub> :

$$V_2 = V_1 \left( \frac{P_1}{P_2} \right) \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

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

$$V_2 = \frac{255 \text{ cm}^3 \times 85.0 \text{ kPa} \times 273 \text{ K}}{101.325 \text{ kPa} \times 298 \text{ K}}$$

$$V_2 = 195.97 \approx 196 \text{ cm}^3$$

ويمكن حل المسألة بطريقة النسب :

$$V_2 = V_1 \times (\text{pressure ratio}) \times (\text{temperature ratio})$$

(١) الضغط ارتفع من (85 kPa) الى (101.325 kPa) مما يعني أن الحجم (V<sub>1</sub>) سيقبل وفقاً لقانون بويل، وبالتالي فإنه يضرب في كسر أقل من الواحد

$$\left( \frac{P_1}{P_2} = \frac{85}{101.325} \right)$$

(١) درجة الحرارة انخفضت من (25 °C) الى (0 °C) وبالتالي فإن الحجم (V<sub>1</sub>) سينخفض وفقاً لقانون تشارلز وبالتالي فإن نسبة الحرارة يجب أن تكون أقل من الواحد تؤدي الى انخفاض قيمة الحجم أي :

$$\left( \frac{T_2}{T_1} = \frac{273}{298} \right)$$

وبالتالي فإن الحجم الجديد ( $V_2$ ) :

$$V_2 = V_1 (\text{pressure ratio}) \cdot (\text{temperature ratio})$$

$$V_2 = V_1 \left( \frac{P_1}{P_2} \right) \cdot \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$V_2 = 255 \text{ cm}^3 \left( \frac{85.0}{101.325} \right) \times \left( \frac{273}{298} \right)$$

$$V_2 = 195.97 \approx 196 \text{ cm}^3$$

وهو الحجم عند (STP)

**مثال (٤٣)**

عينة من الغاز تمارس ضغطاً قدره (82.5 kPa) في وعاء حجمه  $300 \text{ cm}^3$  عند  $(25^\circ \text{C})$ . ما الضغط الذي ستمارسه نفس عينة الغاز في وعاء حجمه  $(500 \text{ cm}^3)$  عند درجة حرارة  $(50^\circ \text{C})$ ؟

**الحل**

	الحالة الأولية (الابتدائية) (1)	الحالة النهائية (2)
<b>P</b>	<b>82.5 KPa</b>	<b><math>P_2</math></b>
<b>V</b>	<b><math>300 \text{ cm}^3</math></b>	<b><math>500 \text{ cm}^3</math></b>
<b>T</b>	<b>298 K</b>	<b>323 K</b>

يمكن حل هذه المسألة مباشرة من العلاقة :

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

$$P_1 V_1 T_2 = P_2 V_2 T_1$$

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

$$P_2 = \frac{82.5 \text{ kPa} \times 300 \text{ cm}^3 \times 323 \text{ K}}{500 \text{ cm}^3 \times 298 \text{ K}}$$

$$P_2 = 49.5 \text{ kPa}$$



حل المسألة باستخدام علاقة التناوب :

(Volume Ratio) , (Temperature Ratio) :

بشكل بديل يمكن ضرب الضغط الأولي ( $P_1$ ) بمعامل قانون بويل ومعامل قانون تشارلز.

(١) بسبب زيادة الحجم، ووفقاً لقانون بويل فإن الضغط سينقص لذلك نسبة الحجم تكون أقل من الواحد :

$$\left( \text{volume ratio} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{300}{500} \right)$$

(٢) وبسبب زيادة درجة الحرارة ووفقاً لقانون غاي- لوساك فإن الضغط سيزداد وبالتالي نسبة الحرارة تكون أعلى من واحد :

$$\left( \frac{T_2}{T_1} = \frac{323}{298} \right)$$

وبالتالي :

$$P_2 = P_1 (\text{volume ratio}) \cdot (\text{temperature ratio})$$

$$P_2 = P_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right) \cdot \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$P_2 = 82.5 \text{ kPa} \left( \frac{300}{500} \right) \times \left( \frac{323}{298} \right) = 49.5 \text{ kPa}$$

مثال (٤٤)

عينة من غاز النيون (Ne) تشغل حجماً قدره (10 L) عند (27 °C) تحت ضغط (985 torr) ما الحجم الذي تشغله عند الظروف القياسية (STP) (Standard Conditions)

## الحل

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

$$\Rightarrow V_2 = V_1 \left( \frac{P_1 V_1 T_2}{P_2 T_1} \right)$$

$$V_2 = 105 \left( \frac{985 \text{ torr} \times 105 \text{ L} \times 273 \text{ K}}{760 \text{ torr} \times 300 \text{ K}} \right) = 124 \text{ L}$$

وبشكل بديل يمكن حل المسألة السابقة بضرب الحجم الأولي ( $V_1$ ) بمعامل قانون بويل ومعامل قانون تشارلز اللذان يستنتجان كما يلي :

- الضغط ينقص من (985 torr) الى (760 torr) (الحجم يزداد)، لذلك فمعامل قانون بويل يكون أكبر من الواحد أي : (985 torr/760 torr)
- درجة الحرارة تقل من 300 K الى 273 K (الحجم سيقول)، لذلك فمعامل قانون تشارلز يكون أقل من الواحد أي : (273 K/300 K)

وبضرب الحجم الأولي بهذه العوامل (factors) يعطي نفس النتيجة السابقة.

$$V_2 = 105 \times (\text{pressure Ratio}) \times (\text{temperature ratio})$$

$$V_2 = 105 \text{ L} \left( \frac{985 \text{ torr}}{760 \text{ torr}} \right) \times \left( \frac{273 \text{ K}}{300 \text{ K}} \right) = 124 \text{ L}$$

## مثال (٤٥)

عينة غاز تشغل حجماً قدره (10.0 L) عند (240 °C) تحت ضغط 80 kPa، عند أي درجة حرارة سيشغل الغاز 20 L، إذا زدنا الضغط الى (107 kPa)

## الحل

	الحالة الابتدائية (1)	الحالة النهائية (2)
P	80 kPa	107 atm
V	10 L	20 L
T	240 °C = 513 K	T <sub>2</sub>
n	constant	constant

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

$$T_2 = \frac{P_2 V_2 T_1}{P_1 V_1} = \frac{107 \text{ kPa} \times 20.0 \text{ L} \times 513 \text{ K}}{80 \text{ kPa} \times 10.0 \text{ L}}$$

$$T_2 = 1.37 \times 10^3 \text{ K} (1.10 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C})$$

والحل بطريقة الضرب في المعامل :

$$T_2 = T_1 (\text{pressure ratio}) \times (\text{volume ratio})$$

$$T_2 = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right) \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$T_2 = 513 \text{ K} \left( \frac{107 \text{ kPa}}{80 \text{ kPa}} \right) \times \left( \frac{20 \text{ L}}{10 \text{ L}} \right) = 1.37 \times 10^3 \text{ K} = 1.1 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C}$$

## مثال (٤٦)

وجد أن ضغط كمية معينة من غاز ما موجود في إناء حجمه (4 L) يساوي (3 atm) عند (30 °C)، فكم يجب أن يساوي الحجم لكي يصبح الضغط (1.5 atm) عند (10 °C)؟

## الحل

	الحالة الابتدائية (1)	الحالة النهائية (2)
P	3 atm	1.5 atm
V	4 L	V <sub>2</sub>
T	30 °C = 303 K	10 °C = 283 K
n	constant	constant

وبتطبيق العلاقة :

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

$$V_2 = V_1 \left( \frac{P_1}{P_2} \right) \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$V_2 = 4 \text{ L} \left( \frac{3 \text{ atm}}{1.5 \text{ atm}} \right) \times \left( \frac{283 \text{ K}}{303 \text{ K}} \right)$$

$$V_2 = 7.47 \text{ L}$$

**مثال (٤٧)**

غاز يشغل حجماً قدره لتر واحد عند درجة حرارة (27 °C) و (500 atm) ، احسب حجم الغاز عندما تتغير درجة الحرارة لتصبح (60 °C) والضغط ليصبح (700 atm).

**الحل**

	الحالة الابتدائية (1)	الحالة النهائية (2)
<b>P</b>	<b>500 atm</b>	<b>700 atm</b>
<b>V</b>	<b>1 L</b>	<b>V<sub>2</sub></b>
<b>T</b>	<b>27 °C = 300 K</b>	<b>60 °C = 333 K</b>
<b>n</b>	<b>constant</b>	<b>constant</b>

بتطبيق العلاقة :

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

$$V_2 = V_1 \left( \frac{P_1}{P_2} \right) \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$V_2 = 1 \text{ L} \times \left( \frac{500 \text{ atm}}{700 \text{ atm}} \right) \times \left( \frac{(60 + 273) \text{ K}}{(27 + 273) \text{ K}} \right)$$

$$V_2 = (1 \text{ L}) \times (0.714) \times (1.11)$$

$$V_2 = 0.79 \text{ L}$$

ويمكن حل هذه المسألة بطريقة النسبة (pressure ration) و (temperature ratio) ،

- حيث أن الحجم يتناسب عكسياً مع الضغط، والضغط في المسألة قد زاد بالتالي فإننا نضرب الحجم الابتدائي في نسبة الضغطين التي تعطي أقل من الواحد أي:

$$(\text{Pressure Ratio} = P_1/P_2 = 500/700 = 0.4)$$

- كذلك نضرب الحجم الابتدائي بنسبة درجة الحرارة وحيث أن الحرارة قد ارتفعت فإن الحجم سيرتفع وتكون نسبة درجة الحرارة التي يضرب فيها الحجم الابتدائي أكبر من الواحد الصحيح أي أن : (temperature ratio =  $T_2/T_1 = 333/300 = 1.11$ )

ويكون الحجم النهائي ( $V_2$ ) هو :

$$V_2 = V_1 (\text{pressure ratio} < 1) \times (\text{temperature ratio} > 1)$$

$$V_2 = V_1 \left( \frac{P_1}{P_2} \right) \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$V_2 = V_1 \left( \frac{500}{700} \right) \times \left( \frac{333}{300} \right)$$

$$V_2 = (1 \text{ L}) \times (0.71) \times (1.11) = 0.79 \text{ L}$$

### مثال (٤٨)

يشغل غاز حجماً قدره  $9 \text{ m}^3$  تحت ضغط ودرجة حرارة معينة. احسب حجم الغاز عندما تنقص درجة الحرارة الى النصف والضغط يزداد الى عشرة أضعاف.

### الحل

	الحالة الابتدائية (1)	الحالة النهائية (2)
P	$P = 1$	$10P = 10$
V	$9 \text{ m}^3$	$V_2$
T	$T = 1$	$1/2T = 0.5$
n	constant	constant

$$(P_1 = 1, P_2 = 10P_1), (T_1 = 1, T_2 = 0.5T_1)$$

$$V_2 = V_1 \times (\text{pressure ratio} < 1) \times (\text{temperature ratio} < 1)$$

$$V_2 = V_1 \times \left( \frac{P_1}{P_2} \right) \times \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$V_2 = V_1 \left( \frac{1}{10} \right) \times \left( \frac{0.5}{1} \right)$$

$$V_2 = 9 \text{ m}^3 \times 0.1 \times 0.5$$

$$V_2 = 0.45 \text{ m}^3$$

ويمكن حل المسألة مباشرة من العلاقة :

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

$$P_1 V_1 T_2 = P_2 V_2 T_1$$

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{P_2 T_1} = \frac{1 \times 9 \text{ m}^3 \times 0.5}{10 \times 1} = 0.45 \text{ m}^3$$

### مثال (٤٩)

صعدت فقاعة صغيرة من قاع بحيرة حيث (درجة الحرارة  $4^\circ\text{C}$  والضغط  $3 \text{ atm}$ ) الى سطح الماء حيث درجة الحرارة والضغط ( $0.9 \text{ atm}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )، احسب حجم الفقاعة فوق سطح الماء إذا كان حجمها الابتدائي ( $2 \text{ ml}$ ) .

### الحل

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

$$V_2 = V_1 \left( \frac{P_1}{P_2} \right) \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$V_2 = 2 \text{ ml} \left( \frac{3 \text{ atm}}{0.9 \text{ atm}} \right) \times \left( \frac{298 \text{ K}}{277 \text{ K}} \right)$$

$$V_2 = 7.17 \text{ ml}$$

## مثال (٥٠)

648 ml من غاز تحت ضغط 570 mmHg ودرجة حرارة 273 °C ، ما الحجم الذي سيشغله الغاز عند الشروط القياسية (النظامية).

## الحل

الشروط القياسية (STP) هي  $T = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$  ،  $P = 1\text{atm} = 760 \text{ mmHg}$

K

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

$$V_2 = V_1 \left( \frac{P_1}{P_2} \right) \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$V_2 = 648 \text{ ml} \left( \frac{570 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} \right) \times \left( \frac{273 \text{ K}}{546 \text{ K}} \right)$$

$$V_2 = 243 \text{ ml}$$

### تاسعاً / القانون العام للغازات المثالية

#### General Ideal Gas Law

### قانون الغاز المثالي

#### The Ideal Gas Law

قانون تشارلز ومبدأ أفوجادرو أخبرنا أن الحجم لغاز يتناسب طردياً  
مع (Directly Proportional):

• درجة حرارته المطلقة :  $(V \propto T)$

• وعدد المولات :  $(V \propto n)$

على التوالي.

قانون بويل أخبرنا أن الحجم (V) يتناسب عكسياً (Inversely Proportional) مع  
الضغط (P) :

$$\left( V \propto \frac{1}{P} \right)$$

عندما نوحده هذه العلاقات الثلاث نحصل :

$$V \propto \frac{1}{P}$$

$$V \propto T$$

$$V \propto n$$

$$V \propto \frac{1}{P} (T) (n)$$

$$V \propto \frac{\underbrace{n}_{\text{from Avogadro}} \times \underbrace{T}_{\text{from Charles}}}{\underbrace{P}_{\text{from Boyle}}}$$

$$\Rightarrow PV \propto nT$$

$$PV = nRT$$



ثابت التناسب (Constant of Proportionality) في العلاقة :

$$PV \propto nT$$

يرمز له بالرمز R وتصبح العلاقة :

$$PV = nRT$$

R : يسمى الثابت العام للغازات، لأن له نفس القيمة لجميع الغازات، والغاز الذي يتبع هذا القانون العام وجميع القوانين السابقة تحت كل الظروف يسمى الغاز المثالي. وهذا التعبير يسمى القانون العام للغاز المثالي أو معادلة الحالة بالنسبة للغاز المثالي. ويمكن إيجاد قيمة R بقياس (P, V) و T لعينة غاز تحت ضغط منخفض (عندما يتصرف مثالياً (When it Behaves Ideally) وتعويض قيمها في :

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

ويتم حساب القيمة العددية للثابت العام للغازات (R) في مجموعة من الوحدات لاستخدامها في حل المسائل المتعلقة بالغازات واستخدامها كذلك في كثير من موضوعات الكيمياء مثل التيرموديناميك والكهربية والإتزان الكيميائي والحرارية.

س) سبق أن أخذت العلاقة :  $\frac{PV}{T} = K$  ، ما الذي يؤثر في قيمة الثابت K، هل تغير

الكمية (n) ستزيد أم تقل منه؟

ج) إذا كان عدد المولات هو n فإن :  $\frac{PV}{T} = K$

وإذا تغير عدد المولات إلى (n') فإن :  $\frac{PV}{T} = K'$

ولمعرفة هل K' أصغر أو أكبر من K يجب معرفة الأثر الذي تحدثه زيادة الكمية على كل من الحجم والضغط ودرجة الحرارة.

ومن المعادلات السابقة فإن :

$$V \propto n \Rightarrow \frac{V}{n} = K$$

$$P \propto n \Rightarrow \frac{P}{n} = K$$

$$T \propto \frac{1}{n} \Rightarrow nT = K$$

مما سبق يتضح أن زيادة الكمية (n) تزيد من المقدار  $\frac{PV}{T}$  ، في حين يؤدي

انخفاضها إلى انخفاض قيمته :

$$\frac{PV}{T} \propto n$$

$$\frac{PV}{T} = \text{constant} \times n$$

$$\Rightarrow \frac{PV}{nT} = \text{constant} \quad (\text{where constant} = R)$$

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

ومعظم الغازات يتبع السلوك المثالي (وبالتالي معادلة الغاز المثالي) عند :

- الضغوط المنخفضة
  - ودرجات الحرارة العالية
- أما حيود الغازات عن هذه المعادلة فيظهر عند :
- الضغوط المرتفعة.
  - ودرجات الحرارة المنخفضة.

### قيمة الثابت العام للغازات

#### Value of the Gas Constant

لا تتغير القيمة العددية للثابت (R) إلا باختلاف الوحدات التي يقاس بها كل من **الضغط (P) والحجم فقط (V)**. وعند التعامل مع قوانين الغازات يتم التعويض بقيمة R المناسبة في ضوء الوحدات المتاحة.

ومن السهل اشتقاق وحدات ثابت الغازات على النحو التالي :

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{\text{pressure} \times (\text{length})^3}{\text{degrees} \times \text{moles}}$$

$$R = \frac{\text{force} \times (\text{length})^{-2} \times (\text{length})^3}{\text{degrees} \times \text{moles}}$$

$$R = \frac{\text{force} \times \text{length}}{\text{degrees} \times \text{moles}} = \frac{\text{energy}}{\text{degrees} \times \text{moles}}$$

$$R = \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$R = \text{Nm K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

وفيما يلي سنأخذ بعض هذه القيم العددية للثابت R :

#### (1) إيجاد قيمة الثابت المولاري (R) للغازات بوحدات atm L /mol K

من قانون أفوجادرو أن المول الواحد من أي غاز يشغل حجماً قدره (22.414 L) عند معدل الضغط ودرجة الحرارة (عند الظروف القياسية 1 S.T.P = 273 K,

(atm

وبالتعويض في العلاقة :

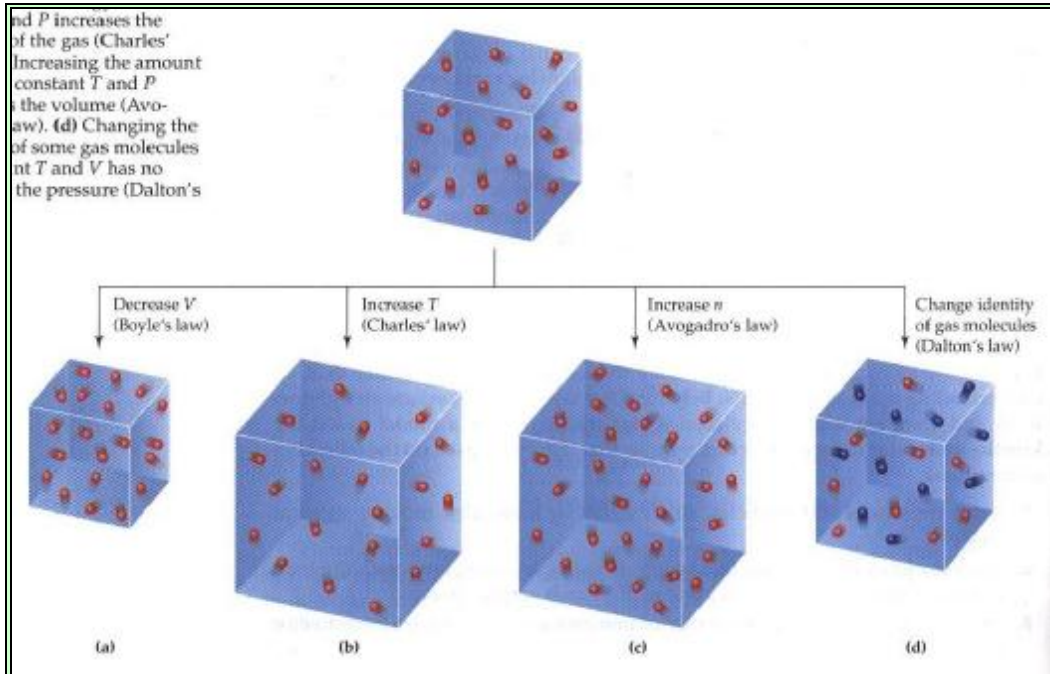
$$R = \frac{P V}{n T} = \frac{1 \text{ atm} \times 22.4136 \text{ L}}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}}$$

$$\Rightarrow R = 0.082056 \text{ atm.L/mol. K} \approx 0.0821 \text{ atm. L/mol K}$$

ويمكن استخدام وحدة الحجم (ml) لكن في هذه الحالة فإن قيمة (R) تساوي :

$$R = \frac{0.0821 \text{ L.atm}}{\text{mol.K}} = \frac{0.0821 \text{ L} \times 10^3 \text{ ml L}^{-1} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\Rightarrow R = 82.1 \text{ ml.atm/mol.K}$$



**Fig. 62 :**

- a) Decreasing the volume of the gas at constant n and T increases the frequency of collisions with the container walls and therefore increases the pressure (Boyle's law).
- b) Increasing the temperature (kinetic energy) at constant n and P increases the volume of the gas (Charles's law).
- c) Increasing the amount of gas at constant T and P increases the volume (Avogadro's law).
- d) Changing the identity of some molecules at constant T and V has no effect on the pressure (Dalton's law).

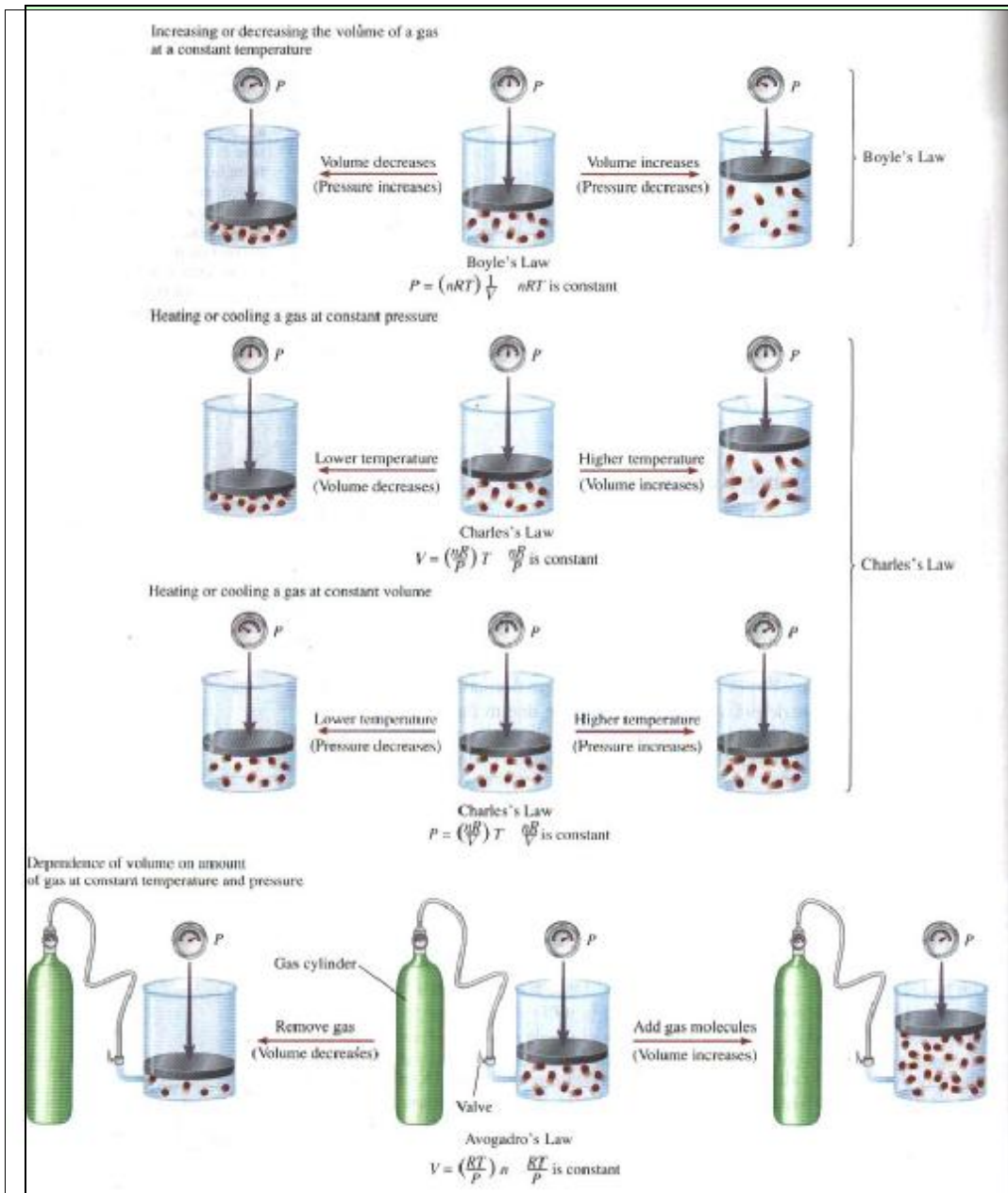


Fig. 63 : Schematic illustrations of Boyle's law, Charles's law, and Avogadro's law

**٢) إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (R) بوحدات bar . L/mol K**

عند استخدام البار كوحدة للضغط بدلاً من atm :

فإن R :

$$(1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar})$$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{(1.01325 \text{ bar}) \times (22.4136 \text{ L})}{(1 \text{ mol}) \times (273.15 \text{ K})}$$

$$R = 0.08314 \text{ L bar/mol K}$$

$$\Rightarrow R = 0.08314 \text{ L bar/mol K}$$

**٣) إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (R) بوحدات Pa . dm<sup>3</sup>/mol K**

العلاقة بين الباسكال (Pa) كوحدة للضغط الجوي ووحدة (atm) هي :

$$(1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa})$$

وبالتالي لإيجاد قيمة (R) بوحدة : Pa . dm<sup>3</sup>/mol . K

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

$$R = \frac{(101325 \text{ Pa}) \times (22.4136 \text{ dm}^3)}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}}$$

$$\Rightarrow R = 8314 \text{ Pa} \cdot \text{dm}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$$

$$\Rightarrow R = 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$$

ويمكن الحصول على هذه القيمة من معرفة قيمة R بوحدة : (R = 8.314 atm

L/mol K

ومن معرفة العلاقة بين :

(293)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$$

$$R = \frac{0.08206 \text{ atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = \frac{(0.082056 \text{ atm} \cdot \text{L} \times 101325 \text{ Pa/atm} \cdot \text{dm}^3/\text{L})}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$R = 8314.32 \text{ Pa dm}^3 / \text{mol K}$$

$$R = 8.314 \text{ kPa dm}^3 / \text{mol K}$$

### ٤) إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (R) بوحدة Pa . m<sup>3</sup>/mol K

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

$$R = \frac{(101325 \text{ Pa}) \times (0.0224136 \text{ m}^3)}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}}$$

$$R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$$

$$\Rightarrow R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol K}$$

### ملحوظة :

ويمكن تحويل وحدة (Pa . m<sup>3</sup>) الى وحدة (Joule) حيث أن :

$$1 \text{ Pa m}^3 = 1 \text{ J}$$

$$R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$$

$$\Rightarrow R = 8.314 \text{ J} / \text{mol K}$$

$$\Rightarrow R = 8.314 \text{ J} / \text{mol K}$$

### ٥) إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (R) بوحدة dyne . cm /mol K

هناك وحدة تسمى dyne/cm<sup>2</sup> وهي ترادف ضغطاً قدره واحد جو (1 atm) (حيث

$$1 \text{ dyne} = 1 \text{ g} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-2} \text{ وهي تساوي :}$$

ولتحويل وحدة الضغط الجوي (1 atm) (والتي تكافئ عموداً من الزئبق طوله 76

cm) الى وحدة dyne/cm<sup>2</sup> نستخدم نفس العلاقة السابقة :

(293)

$$P = h d g$$

$$1 \text{ atm} = (76.00 \text{ cm}) \times (13.5951 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}) \times (980.6667 \frac{\text{cm}}{\text{s}^2})$$

(d) (a)

$$1 \text{ atm} = 1013251.9 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$$

$$1 \text{ atm} = \frac{10132252 \text{ g cm s}^{-2}}{\text{cm}^2} = 1013252 \text{ dyne/cm}^2$$

$$1 \text{ atm} = 1.013252 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$$

وهذه القيمة للضغط تعادل (1 atm) وبالتالي لتحويل الضغط الى وحدات  
: dyne. cm/mol K

$$R = \frac{P(\text{ dyne/cm}^2) \times (\text{cm}^3)}{\text{mol K}} = N . m \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$R = \frac{(1.013252 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2) \times (22413.6 \text{ cm}^3)}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}}$$

$$R = 83143419.47 \text{ dyne . cm/ mol K}$$

$$\Rightarrow R = 8.314 \times 10^7 \text{ dyne . cm/ mol K}$$

**٦) إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (R) بوحدة الإرج erg/mol K**

الإرج عبارة عن الشغل المبذول عندما تؤثر قوة قدرها واحد داين (1 dyne) على مسافة قدرها (1 cm) وهو من وحدات الطاقة. وبالتالي فإن :

$$1 \text{ erg} = 1 \text{ dyne. cm}$$



**ولحساب قيمة R بوحدة erg:**

$$R = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.013252 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2) \times (22413.6 \text{ cm}^3)}{(1 \text{ mol}) \times (273.15 \text{ K})}$$

$$R = 83143419.47 \text{ dyne. cm/mol.K}$$

$$R = 83143419.47 \text{ erg/mol.K}$$

$$\Rightarrow R = 8.31 \times 10^7 \text{ erg/mol.K}$$

ونظراً لأن الإرج كمية صغيرة من الطاقة، فإنه يعبر بوحدة أكثر ملاءمة وهي الجول حيث أن :

$$1 \text{ Joul} = 10^7 \text{ erg}$$

$$\Rightarrow R = 8.314 \times 10^7 \text{ erg/mol.K}$$

$$R = 8.314 \text{ Joul/K.mol}$$

**(٧) إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (R) بوحدات N . m /mol K**

في هذه الحالة سنستخدم وحدة الضغط (N/m<sup>2</sup>) ووحدة الحجم (m<sup>3</sup>) أي تكون وحدة R :

$$R = \frac{P(\text{N/m}^2) \times (\text{m}^3)}{\text{mol K}} = \text{N} \cdot \text{m mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

**تعريف النيوتن :**

وهو القوة التي تكسب كتلة قدرها (1 Kg) إسراعاً قدره (1 m/s<sup>2</sup>).

والنيوتن (N) وحدة القوة في نظام (m . Kg . s)

**وللتعبير عن الضغط الجوي القياسي (Standard Atmosphere) بوحدات**

**:(m . Kg . s)**

نضرب كتلة الزئبق (بوحدة الكيلو جرام) الذي يؤثر على المتر المربع بعجلة الجاذبية الأرضية :

$$P = h \cdot d \cdot g$$

$$P = h \text{ (m)} \cdot d \text{ (Kg/m}^3\text{)} \cdot g \text{ (m/s}^2\text{)} = \text{Kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} = \underbrace{\text{Kg m s}^{-2}}_{\text{Newton}} / \text{m}^2 = \text{N/m}^2$$

فإذا علمنا أن ( $h = 76 \text{ cm}$ ,  $d = 13.596 \text{ g/cm}^3$ ,  $g = 980.7 \text{ cm/s}^2$ ) فإن هذه الوحدات يجب تحويلها إلى ( $\text{Kg}$ ,  $\text{m}$ ) كما يلي :

$$h_{\text{Hg}} = 76.00 \text{ cm} = 0.7600 \text{ m}$$

$$d_{\text{Hg}} = \frac{13.5951 \text{ g}}{\text{cm}^3} = \frac{13.5951 \text{ g} \times 10^{-3} \text{ Kg g}^{-1}}{1 \text{ cm}^3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ cm}^{-3}} = 13595.1 \text{ Kg m}^{-3}$$

$$g = \frac{980.6665 \text{ cm}}{\text{s}^2} = \frac{980.6665 \text{ cm} \times 10^{-2} \text{ m cm}^{-1}}{\text{s}^2} = 9.806665 \text{ ms}^{-2}$$

$$P = h \text{ (m)} \cdot d \text{ (kg m}^{-3}\text{)} \cdot g \text{ (ms}^{-2}\text{)}$$

$$P = (0.7600 \text{ m}) \times (13595.1 \text{ kg m}^{-3}) \times (9.806665 \text{ m s}^{-2})$$

$$P = 101325.1694 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} = 1.01325 \times 10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$$

$$P = 1.01325 \times 10^5 \underbrace{\text{Kg m s}^{-2}}_{\text{N}} / \text{m}^2 \quad (\text{where } \text{N} = \text{Kg m s}^{-2})$$

$$P = 1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

وهذه القيمة للضغط تعادل ( $1 \text{ atm}$ ) وبالتالي لتحويل الضغط الى وحدات  $\text{N}$ .  
:  $\text{m/mol K}$

$$R = \frac{P \text{ (N/m}^2\text{)} \times (\text{m}^3)}{\text{mol K}} = \text{N} \cdot \text{m mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$R = \frac{(1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2) \times (0.0224136 \text{ m}^3)}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}}$$

$$\Rightarrow R = 8.314 \text{ N} \cdot \text{m} / \text{mol K}$$

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

### ٨ إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (R) بوحدة J/mol K

أوجدنا في الفقرة السابقة قيمة الثابت (R = 8.314 N. m/mol K).

**والجول** هو قوة قدرها نيوتن مضروبة في مسافة قدرها (1 m):

$$1 \text{ Joule} = \text{N} \cdot \text{m}$$

وبالتالي فإن :

$$J = \text{N} \cdot \text{m}$$

$$\therefore R = 8.314 \text{ N} \cdot \text{m/mol K}$$

$$\Rightarrow R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

وبالتالي عند التطبيق في معادلة الغاز المثالي بقيمة (8.314 J/mol K) فيجب أن نستخدم للضغط وحدة باسكال (Pa) وللحجم وحدة متر مكعب ( $\text{m}^3$ ).

### ٩ إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (R) بوحدة السعر Cal/mol K

غالباً ما تستعمل في مسائل الكيمياء الحرارية والديناميكا الحرارية وحدة للطاقة تعرف بالسعر (calorie) حيث أن العلاقة بين السعر والجول:

$$1 \text{ Cal} = 4.184 \text{ J}$$

وبالتالي لإيجاد قيمة R بوحدة السعر فإن :

$$R = \frac{8.314 \text{ J / mol K}}{4.184 \text{ J / Cal}}$$

$$\Rightarrow R = 1.987 \text{ Cal/K mol} \approx 2 \text{ Cal/mol K}$$

### العلاقة بين النيوتن والداين

$$1 \text{ dyne} = 10^{-5} \text{ N}$$

(298)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

والجول هو قوة قدرها نيوتن مضروبة في مسافة قدرها (1 m):

$$1 \text{ Joule} = \text{N} \cdot \text{m}$$

ولتحويل وحدة الضغط من  $\text{dyne/cm}^2$  الى  $\text{N/m}^2$

$$P = \frac{1 \text{ dyne}}{\text{cm}^2} = \frac{1 \times 10^{-5} \text{ N}}{1 \times 10^{-4} \text{ m}^2} = 0.1 \text{ N/m}^2$$

$$\Rightarrow P = 1 \text{ dyne/cm}^2 = 0.1 \text{ N/m}^2$$

وبما أن :

$$1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$$

$$\Rightarrow 1 \text{ dyne/cm}^2 = 0.1 \text{ N/m}^2$$

$$\therefore 1 \text{ dyne/cm}^2 = 0.1 \text{ N/m}^2$$

$$\Rightarrow 1.013 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2 = P$$

$$P = \frac{0.1 \text{ N/m}^2 \times 1.013 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2}{1 \text{ dyne/cm}^2} = 1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

وبالتالي لحساب قيمة R بوحدة  $\text{N.m/K.mol}$  أو  $(\text{J/K.mol})$  حيث  $1 \text{ J} = 1 \text{ N.m}$

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

$$R = \frac{(1.013 \times 10^5 \text{ Newton m}^{-2}) \times (0.0224136 \text{ m}^3)}{(1 \text{ mol}) \times (273.15 \text{ K})}$$

$$\Rightarrow R = 8.314 \text{ J/K.mol}$$

ثابت بولتزمان k :

ثابت بولتزمان (k) (Boltzmann constant) وهو عبارة عن ثابت الغاز لكل جزيء (Gas Constant per Molecule)

(298)

(299)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \times 10^7 \text{ erg K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{6.023 \times 10^{23} \text{ molecules} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.380 \times 10^{-16} \text{ erg / K} \cdot \text{molecule}$$

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{6.023 \times 10^{23} \text{ molecules} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.380 \times 10^{-23} \text{ J / K} \cdot \text{molecule}$$

جدول ١٥ : ملخص لبعض قيم الثابت R وفقاً لوحدات الضغط والحجم

القيمة العددية R ل	وحدة R	وحدة الضغط	وحدة الحجم
0.082056	atm L / mol K	atm	L
82.056	atm ml / mol K	atm	ml
0.08314	bar L / mol K	bar	L
8.314	KPa. dm <sup>3</sup> /mol K	kPa	dm <sup>3</sup>
8.314	Pa. m <sup>3</sup> / mol K	Pa	m <sup>3</sup>
8.314	N. m / mol K	N/m <sup>2</sup>	m <sup>3</sup>
8.314	J / mol K	Pa	m <sup>3</sup>
8.314 x 10 <sup>7</sup>	dyne. cm/mol K	dyne/cm <sup>2</sup>	cm <sup>3</sup>
8.314 x 10 <sup>7</sup>	erg / mol K	dyne/cm <sup>2</sup>	cm <sup>3</sup>
1.987	cal / mol K		

مثال (٥١)

احسب حجم الغاز الذي تشغله كمية من غاز الفلور F<sub>2</sub>(g) مقدارها 4.20 g عند درجة 42 °C وتحت ضغط 720 torr (علماً بأن الكتلة الذرية : (F = 19).

الحل

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{\left(\frac{4.20 \text{ g}}{38 \text{ g mol}^{-1}}\right) \times (0.08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \times (42 + 273)}{\left(\frac{720 \text{ torr}}{760 \text{ torr atm}^{-1}}\right)} = 3.00 \text{ L}$$

(299)

## مثال (٥٢)

نفخ بالون حجمه  $740 \text{ cm}^3$  بغاز الهيليوم (He) بضغط قدره  $145 \text{ Lb/in}^2$  عند درجة حرارة  $22^\circ \text{C}$ ، احسب كمية الهيليوم الداخل في البالون. (الكتلة الذرية He)  $= 4$   
 علماً بأن :  $(1 \text{ atm} = 14.7 \text{ Lb/in}^2)$ .

## الحل

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{m}{M_w} RT$$

$$m = M_w \left( \frac{PV}{RT} \right)$$

$$m = 4 \text{ g mol}^{-1} \left( \frac{\left( \frac{145 \text{ Lb in}^{-2}}{14.7 \text{ Lb in}^{-2} \text{ atm}^{-1}} \right) \times \left( \frac{740 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}} \right)}{\left( 0.08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \right) \times (295 \text{ K})} \right) = 1.20 \text{ g He}$$

## مثال (٥٣)

ملء إناء ذو حجم ثابت مقداره  $1.20 \text{ L}$  بغاز النيتروجين ( $\text{N}_2$ ) تحت درجة الحرارة والضغط القياسي. كم يصبح الضغط إذا رفعت درجة الحرارة الى  $(90^\circ \text{C})$ ؟

## الحل

الحجم في هذه الحالة ثابت ، وعدد المولات كذلك ثابت، والمتغير هنا هو درجة الحرارة والضغط .

(301)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

$$P_1 V = nRT_1$$

$$P_2 V = nRT_2$$

$$\frac{P_1 V}{P_2 V} = \frac{nRT_1}{nRT_2}$$

$$P_2 = P_1 \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$P_2 = 1 \text{ atm} \times \frac{363 \text{ K}}{298 \text{ K}} = 1.22 \text{ atm}$$

### مثال (٥٤)

ما الحجم الذي تشغله كمية من غاز الهيدروجين تزن 2.5g عند الظروف القياسية (R = 0.0821 L.atm /mol K) (الكتلة الذرية = 1 H).

### الحل

$$PV = nRT$$

$$V = n \left( \frac{RT}{P} \right)$$

$$V = \left( \frac{m_{H_2}}{Mw_{H_2}} \right) \times \left( \frac{RT}{P} \right)$$

$$V = \left( \frac{2.5 \text{ g}}{(2 \times 1) \text{ g mol}^{-1}} \right) \times \left( \frac{0.0821 \text{ L. atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} \right)$$

$$V = (1.25 \text{ mol}) \times \left( \frac{0.0821 \text{ L. atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} \right)$$

$$V = 28 \text{ L}$$

### مثال (٥٥)

احسب حجم (6.02 × 10<sup>22</sup> molecules) جزيء من غاز الهيدروجين عند الشروط القياسية (R = 0.0821 L. atm mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

(301)

**الحل**

أولاً نحسب عدد المولات من العلاقة :

$$n = \frac{N}{N_A}$$

$$n = \frac{6.02 \times 10^{22} \text{ molecules}}{6.023 \times 10^{23} \text{ molecules/mole}}$$

$$n = 0.1 \text{ mole}$$

حيث N : عدد الجزيئات،  $N_A$  : عدد أفوجادرو

وبالتالي لحساب حجم الغاز :

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{n R T}{P}$$

$$V = \frac{(0.1 \text{ mol}) \times (0.0821 \text{ L. atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (273 \text{ K})}{(1 \text{ atm})}$$

$$V = 2.24 \text{ L}$$

**مثال (٥٦)**

إذا كان 0.32 mol من غاز  $\text{CO}_2$  يشغل حجماً قدره  $8 \text{ dm}^3$  عند  $100^\circ \text{C}$  فما هو

ضغط الغاز ( $R = 0.0821 \text{ L. atm. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

**الحل**

نحول الحجم الى وحدة اللتر، وبما أن ( $1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L}$ ) وبالتالي فإن ( $8 \text{ dm}^3 = 8$

L)

ولكي نوجد الضغط :



(303)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{n R T}{V}$$

$$P = \frac{(0.32 \text{ mol}) \times (0.0821 \text{ L. atm mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \times (373 \text{ K})}{(8 \text{ L})}$$

$$P = 1.225 \text{ atm L}$$

### مثال (٥٧)

ما عدد مولات عينة من غاز حجمها 200 ml جمعت عند درجة حرارة 45 °C وضغط قدره 800 mmHg ، علماً بأن :  $R = 0.0821 \text{ L. atm. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  .<sup>١</sup>

### الحل

نحول وحدة الحجم الى لتر بالقسمة على 1000 ، كذلك نحول وحدة الضغط الى atm بالقسمة على (760) ويمكن حساب عدد المولات من العلاقة:

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{\left( \frac{800 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg/atm}} \right) \times \left( \frac{200 \text{ ml}}{1000 \text{ ml/L}} \right)}{(0.0821 \text{ L. atm mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \times (318 \text{ K})}$$

$$n = 8.06 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

### مثال (٥٨)

إذا كانت كتلة (560 cm<sup>3</sup>) من الغاز هي 1.55 g عند الظروف القياسية ، فاحسب الوزن الجزيئي لهذا الغاز ، علماً بأن :  $(R = 0.0821 \text{ L. atm. mol}^{-1} . \text{K}^{-1})$ .

(303)

(304)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

**الحل**

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{m}{M_w} RT$$

$$M_w = \frac{m}{P V} R T$$

$$M_w = \left( \frac{1.55}{(1 \text{ atm}) \times (560 \text{ cm}^3/1000 \text{ cm}^3/\text{L})} \right) \times (0.0821 \text{ L. atm. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (273 \text{ K})$$

$$M_w = 62 \text{ g/mol}$$

**مثال (٥٩)**

احسب الوزن الجزيئي لغاز إذا كان 5g منه تشغل حيزاً مقداره 0.75 L عند درجة قدرها (40 °C) و ضغط قدره (35 cm Hg)

**الحل**

$$P = \frac{35 \text{ cm Hg}}{76 \text{ cmHg}/1 \text{ atm}} = 0.46 \text{ atm}$$

$$T = 40 + 273 = 313 \text{ K}$$

$$P V = n R T$$

$$PV = \frac{m}{M_w} RT$$

$$M_w = \frac{mRT}{PV}$$

$$PV = \frac{5 \text{ g}}{M_w} (0.0821 \text{ atm.Lmol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (313 \text{ K})$$

$$M_w = \frac{(5 \text{ g}) \times (0.0821 \text{ atm.Lmol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (313 \text{ K})}{(0.46 \text{ atm}) \times (0.75 \text{ L})}$$

$$M_w = 372.42 \text{ g/mol}$$

(304)

## مثال (٦٠)

عند ضغط كمية من غاز  $\text{CH}_4$  في إناء سعته 20 L بمقدار 190 cmHg فإذا علمت أن درجة الحرارة ( $-5^\circ\text{C}$ ) فاحسب ما يلي :

(أ) عدد المولات (ب) الكتلة بالجرام (ج) عدد الجزيئات

علماً بأن الكتل الذرية : (H = 1, C = 12) ، ( $R = 0.0821 \text{ L. atm. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

## الحل

نحول وحدات الضغط الى (atm) والحرارة الى (K) كما يلي :

$$P = \frac{190 \text{ cmHg}}{76 \text{ cmHg/atm}} = 2.5 \text{ atm}$$

$$T = (-5^\circ\text{C} + 273) = 268 \text{ K}$$

(أ) حساب عدد المولات n :

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(2.5 \text{ atm}) \times (20 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L. atm. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (268 \text{ K})}$$

$$n = 2.27 \text{ mol}$$

(ب) حساب الكتلة بالجرام m :

$$Mw_{\text{CH}_4} = (12 + 4 \times 1 = 16)$$

$$m_{\text{CH}_4} = n \times Mw$$

$$m_{\text{CH}_4} = 2.27 \times 16$$

$$m_{\text{CH}_4} = 36.32 \text{ g}$$

(ج) حساب عدد الجزيئات N :

$$n = \frac{N}{N_A}$$

$$N = n N_A$$

$$N = 2.27 \text{ mol} \times 6.023 \times 10^{23} \text{ molecules mol}^{-1}$$

$$N = 1.37 \times 10^{24} \text{ molecules}$$

**مثال (٦١)**

احسب الوزن الجزيئي لغاز مثالي بوحدة ( $\text{g mol}^{-1}$ ) وزنه 1.12 g في إناء حجمه 240 ml عند ضغط 755 torr ودرجة حرارة  $100^\circ\text{C}$

**الحل**

$$P = \frac{755 \text{ torr}}{760 \text{ torr/atm}} = 0.993 \text{ atm}$$

$$V = \frac{240 \text{ ml}}{1000 \text{ ml/L}} = 0.24 \text{ L}$$

$$T = 100^\circ\text{C} + 273 = 373 \text{ K}$$

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{m}{M_w} RT$$

$$M_w = \frac{m}{PV} RT$$

$$M_w = \frac{(1.12 \text{ g}) \times (0.0821 \text{ L.atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (373 \text{ K})}{(0.993 \text{ atm}) \times (0.24 \text{ L})}$$

$$M_w = 144 \text{ g/mol}$$

**مثال (٦٢)**

نتج عن التحليل العضوي لمركب ( $\text{H} = 7\%$ ,  $\text{C} = 55.8\%$ ,  $\text{O} = 37.2\%$ ) فإذا بخرت عينة وزنها 1.45 g فوجدت أنها تشغل حيزاً قدره ( $530 \text{ cm}^3$ ) عند  $100^\circ\text{C}$ ، وضغط (740 mmHg)، فأوجد الصيغة الجزيئية للمركب العضوي.

(307)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

(الكتل الذرية : H = 1, C = 12, O = 16).

### الحل

نحسب الوزن الجزيئي للصيغة الجزيئية كما يلي :

$$P = \frac{740 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg/atm}} = 0.974 \text{ atm}$$

$$V = \frac{530 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3/\text{L}} = 0.53 \text{ L}$$

$$T = 100 + 273 = 373 \text{ K}$$

$$P V = n R T$$

$$P V = \frac{m}{M_w} R T$$

$$M_w = \frac{m R T}{P V}$$

$$M_w = \frac{(1.45 \text{ g}) \times (0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \times (373 \text{ K})}{(0.974 \text{ atm}) \times (0.53 \text{ L})}$$

$$M_w = 86 \text{ g/mol}$$

نوجد عدد مولات كل عنصر بافتراض أن المادة وزنها (100 g) وبالتالي فوزن الهيدروجين = 7.7 g، وزن الكربون يساوي (55.8 g)، ووزن الأكسجين يساوي (16 g)، والوزن الكلي للمركب :

$$m_O + m_H + m_C$$

$$37.2 + 7 + 55.8 = 100 \text{ g}$$

نوجد بعد ذلك عدد المولات لكل عنصر :

$$n_O = \frac{m_O}{A_{w_O}} = \frac{37.2}{16} = 2.325 \text{ mol}$$

$$n_H = \frac{m_H}{A_{w_H}} = \frac{7}{1} = 7 \text{ mol}$$

$$n_C = \frac{m_C}{A_{w_C}} = \frac{55.8}{12} = 4.65 \text{ mol}$$

(307)

وللحصول على الصيغة الأولية للمركب فإننا نقسم قيم عدد المولات أعلاه على أقل قيمة وهي (2.325)

وهي تمثل النسبة بين عدد الذرات :

$$\begin{array}{ccc} \text{C} & : & \text{H} & : & \text{O} \\ \frac{4.65}{2.325} & : & \frac{7}{2.325} & : & \frac{2.325}{2.325} \\ 2 & : & 3 & : & 1 \end{array}$$

وبالتالي فإن الصيغة الأولية للمركب هي :  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$

ووزن هذه الصيغة الأولية هي :  $(2 \times 12 + 3 \times 1 + 1 \times 16 = 43)$

وبالتالي لمعرفة تكرار الصيغة الأولية في الصيغة الجزيئية :

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{وزن الصيغة الأولية}} = \text{عدد تكرار الصيغة الأولية}$$

$$2 = \frac{86}{43} = \text{عدد تكرار الصيغة الأولية}$$

وبالتالي فإن الصيغة الجزيئية تكون :  $2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$

### مثال (٦٣)

وضعت عينة من غاز النيتروجين ( $\text{N}_2$ ) في وعاء حجمه (0.29 L) عند ( $25^\circ\text{C}$ ) فإذا أضيف إليها (0.1 g) من غاز الأكسجين  $\text{O}_2$  بحيث أصبح الضغط داخل الوعاء (0.997 atm) احسب وزن النيتروجين عند نفس الدرجة. (الكتلة الذرية للنيتروجين = 14).

## الحل

أولاً نحسب عدد مولات الأكسجين :

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}}$$

$$n_{O_2} = \frac{0.1 \text{ g}}{(2 \times 16) \text{ g/mol}} = 3.125 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

ونحسب عدد المولات الكلي (مولات النيتروجين + مولات الأكسجين) من العلاقة التالية :

$$P_t V = n_t RT$$

$$n_t = \frac{P_t V}{RT}$$

$$n_t = \frac{(0.997 \text{ atm}) \times (0.29 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L.atm/K.mo}) \times (25 + 273)}$$

$$n_t = 0.0118 \text{ mol}$$

وبالتالي يمكن حساب مولات النيتروجين كما يلي :

$$n_t = n_{O_2} + n_{N_2}$$

$$n_{N_2} = n_t - n_{O_2}$$

$$n_{N_2} = 0.0118 - 3.125 \times 10^{-3}$$

$$n_{N_2} = 8.675 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

ومنه يمكن حساب وزن النيتروجين :

$$m_{N_2} = n_{N_2} \times Mw$$

$$m_{N_2} = (8.675 \times 10^{-3}) \times (2 \times 14)$$

$$m_{N_2} = 0.2429 \text{ g}$$

## مثال (٦٤)

إذا كان لدينا كتلتين متساويتين من غازي (O<sub>2</sub>) و (HBr) في وعائين منفصلين لهما نفس الحجم وعند نفس درجة الحرارة، فأَي الوعائين يكون الضغط فيه أعلى. (الكتل الذرية : H = 1, O = 16, Br = 80)

## الحل

بكتابة معادلة الغاز الأول (O<sub>2</sub>) والغاز الثاني (HBr) :

$$P_{O_2} \cdot V = \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} RT$$

$$P_{HBr} \cdot V = \frac{m_{HBr}}{Mw_{HBr}} RT$$

$$m_{O_2} = m_{HBr}$$

وبقسمة معادلة غاز الأوكسجين على معادلة غاز النيتروجين نحصل على :

$$\frac{P_{O_2} \cdot V}{P_{HBr} \cdot V} = \frac{\frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} RT}{\frac{m_{HBr}}{Mw_{HBr}} RT} \Rightarrow \frac{P_{O_2}}{P_{HBr}} = \frac{1}{1} \times \frac{Mw_{HBr}}{Mw_{O_2}}$$

$$\frac{P_{O_2}}{P_{HBr}} = \frac{Mw_{HBr}}{Mw_{O_2}} = \frac{81}{32}$$

وبذلك نلاحظ أن ضغط غاز الأوكسجين أعلى من ضغط غاز HBr

## مثال (٦٥)

احسب عدد ذرات الهيدروجين في (10 L) من غاز الهيدروجين عند الظروف القياسية (R = 0.0821 at. L/mol K) (STP).



(311)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

### الحل

نحسب أولاً عدد مولات غاز الهيدروجين :

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(1 \text{ atm}) \times (10 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L.atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (273 \text{ K})} = 0.446 \text{ mol}$$

ويكون عدد جزيئات الهيدروجين:

$$N_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} \cdot N_A$$

$$N_{\text{H}_2} = 0.446 \text{ mol} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ molecules/mol} = 2.68 \times 10^{23} \text{ molecules}$$

وحيث أن كل جزيء هيدروجين يحتوي على ذرتين ، فإن عدد ذرات الهيدروجين :

$$N_{\text{H}} = 2.68 \times 10^{23} \times 2 = 5.36 \times 10^{23} \text{ atoms}$$

### مثال (٦٦)

يبلغ حجم (10 g) من غاز (4.62 L) عند (35 °C) وضغط (762 torr) فإذا تم إضافة (12.3 g) من نفس الغاز فاحسب الضغط الجديد للغاز عند (51 °C) مع ثبات الحجم.

بالتعويض بالكمية (10 g) لإيجاد الوزن الجزيئي للغاز :

(311)

(312)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

$$PV = \frac{m}{M_w} RT$$

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

$$M_w = \frac{(10 \text{ g}) \times (0.0821 \text{ L.atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (308 \text{ K})}{(762 \text{ torr}/760 \text{ torr atm}^{-1}) \times (4.62 \text{ L})}$$

$$M_w = 54.59 \text{ g/mol}$$

ولحساب الضغط الجديد للكمية (10 + 12.3 = 22.3 g) :

$$PV = \frac{m}{M_w} RT \Rightarrow P = \frac{m}{M_w V} R T$$

$$P = \frac{(22.3 \text{ g}) \times (0.0821 \text{ L.atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (324 \text{ K})}{(54.59 \text{ g/mol}) \times (4.62 \text{ L})}$$

$$P = 2.35 \text{ atm}$$

$$P = 2.35 \text{ atm} \times \left( \frac{760 \text{ torr}}{\text{atm}} \right) = 1786 \text{ torr}$$

مثال (٦٧)

أكمل الجدول التالي :

T (K)	T (°C)	N (molecule)	m (g)	n (mol)	V (L)	P (atm)	الغاز
298	25	$4.9 \times 10^{22}$	1.4	0.082	2	1	NH <sub>3</sub>
293	20	$6.02 \times 10^{23}$	2	1	26.7	0.9	H <sub>2</sub>
278	5	$6.02 \times 10^{22}$	4.4	0.1	10	0.23	CO <sub>2</sub>
300	27	$3.01 \times 10^{23}$	18.25	0.5	8.2	1.5	HCl

مثال (٦٨)

أثبت أن ضغط كتلة معينة من غاز CO الموجود في إناء ذي حجم معين يساوي عند نفس الدرجة ضعف ضغط نفس الكتلة من غاز C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> الموجودة بنفس الحجم.

(الكتل الذرية : H = 1, C = 12, O = 16)

الحل

نأتي بمعادلة الغاز المثالي لكل غاز على حدة :

(312)

$$P_{CO} \cdot V_{CO} = \frac{m_{CO}}{Mw_{CO}} RT \quad \dots\dots\dots 1$$

$$P_{C_4H_8} \cdot V_{C_4H_8} = \frac{m_{C_4H_8}}{Mw_{C_4H_8}} RT \dots\dots\dots 2$$

بقسمة المعادلة (1) على المعادلة (2) :

$$\frac{P_{CO} \cdot V_{CO}}{P_{C_4H_8} \cdot V_{C_4H_8}} = \frac{\left( \frac{m_{CO}}{Mw_{CO}} \right) RT}{\left( \frac{m_{C_4H_8}}{Mw_{C_4H_8}} \right) RT}$$

$$\frac{P_{CO}}{P_{C_4H_8}} = \frac{Mw_{C_4H_8}}{Mw_{CO}}$$

$$\frac{P_{CO}}{P_{C_4H_8}} = \frac{56}{28} = \frac{2}{1}$$

وبذلك يتضح أن ضغط  $P_{CO}$  ضعف ضغط  $P_{C_4H_8}$ .

### مثال (٦٩)

احسب قيمة ثابت الغازات العام (R) بوحدة  $(Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$  بافتراض أن لديك مولاً واحداً من الغاز عند الظروف القياسية (STP)

### الحل

$$P = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$V = 1 \text{ L} = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$T = 0 \text{ }^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$$

ومن المعلوم أن حجم مول واحد من أي غاز في الظروف القياسية :

$$(V = 22.4 \text{ L} = 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3)$$

ولحساب قيمة R :

(314)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

$$R = \frac{P V}{n T}$$

$$R = \frac{101325 \text{ Pa} \times 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273 \text{ K}}$$

$$R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

### مثال (٧٠)

كم تبلغ كثافة غاز ثاني أكسيد الكربون  $\text{CO}_2$  عند درجة حرارة  $(100^\circ\text{C})$  وضغط  $(1.5 \text{ atm})$ ؟ (علماً بأن الكتل الذرية  $\text{C} = 12, \text{O} = 16$ ).

### الحل

نحسب أولاً الوزن الجزيئي لغاز ثاني أكسيد الكربون :

$$M_w\text{CO}_2 = 1 \times 12 + 2 \times 16 = 44 \text{ g/mol}$$

وبتطبيق العلاقة :

$$P M_w = d R T$$

$$d = \frac{P M_w}{R T}$$

$$d = \frac{(1.5 \text{ atm}) \times (44 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol}) \times (373 \text{ K})}$$

$$d = 2.16 \text{ g/L}$$

ولتحويل وحدة الكثافة الى  $\text{g/cm}^3$  :

$$d = \frac{2.16 \text{ g}}{\text{L}}$$

$$d = \frac{2.16 \text{ g}}{1000 \text{ cm}^3}$$

$$d = 2.16 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$

(314)

## مثال (٧١)

ما الوزن الجزيئي لغاز تبلغ كثافته عند الظروف القياسية  $(0.00187 \text{ g/cm}^3)$ .

## الحل

نحول أولاً كثافة الغاز الى وحدة  $\text{g/L}$  :

$$d = \frac{0.00187 \text{ g}}{\text{cm}^3}$$

$$d = \frac{0.00187 \text{ g}}{10^{-3} \text{ L}}$$

$$d = 0.00187 \times 1000 = 1.87 \text{ g/L}$$

ولإيجاد الوزن الجزيئي للغاز نتبع العلاقة :

$$P M_w = d R T$$

$$M_w = \frac{d}{P} R T$$

$$M_w = \left( \frac{1.87 \text{ g/L}}{1 \text{ atm}} \right) \times (0.0821 \text{ L.atm/K.mol}) \times (273 \text{ K})$$

$$M_w = 42 \text{ g/mol}$$

## مثال (٧٢)

كمية من غاز مثالي تزن  $10531 \text{ g}$  ، تشغل حجماً قدره  $1.531 \text{ ml}$  عند درجة حرارة  $10^\circ \text{C}$  ، وضغط  $2 \text{ atm}$  ، احسب ضغط كمية أخرى من نفس الغاز تزن  $0.28 \text{ g}$  ، وتشغل  $15.0 \text{ ml}$  عند  $25^\circ \text{C}$

(316)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

$$P_1 V_1 = n_1 R T_1 \quad \text{or} \quad P_1 V_1 = \frac{g_1}{M_w} R T_1$$

$$P_2 V_2 = n_2 R T_2 \quad \text{or} \quad P_2 V_2 = \frac{g_2}{M_w} R T_2$$

$$\frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = \frac{\left(\frac{g_1}{M_w}\right) R T_1}{\left(\frac{g_2}{M_w}\right) R T_2}$$

$$\Rightarrow P_2 = \frac{P_1 V_1 g_2 T_2}{V_2 g_1 T_1} = \frac{(2 \text{ atm}) \times (1.531 \times 10^{-3} \text{ L}) \times (0.28 \text{ g}) \times (298 \text{ K})}{(150 \times 10^{-3} \text{ L}) \times (1.531 \text{ g}) \times (283 \text{ K})}$$

$$P_2 = 0.00306 \text{ atm}$$

مثال (٧٣)

احسب عدد جزيئات الهواء (الذي يشتمل على أكسجين بنسبة 21% ، ونيروجين بنسبة 79%) التي تصطدم في الثانية بجدار إناء كروي، نصف قطره 10.0 cm، عند درجتي (0 °C, 100 °C)، وذلك عند ضغط يساوي (1 atm) عند البداية (أي عند 0 °C).

الحل

أولاً / نحسب حجم الإناء الكروي من العلاقة :

$$\frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \times \frac{22}{7} \times (10)^3 = 4190 \text{ cm}^3 = 4.19 \text{ L}$$

وحيث أن  $P_t = 1 \text{ atm}$ ، ومنه فإن الضغط الجزئي للغازين :

$$P_{N_2} = 0.79 \text{ atm}, \quad P_{O_2} = 0.21 \text{ atm}$$

ولحساب عدد الجزيئات فإننا نتبع العلاقة :

عدد الجزيئات = عدد المولات × عدد أفوجادرو

$$N = n \cdot N_A$$

(316)

(317)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

لذلك نحسب أولاً عدد المولات لكل غاز وذلك من العلاقات التالية :

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n_{N_2} = \frac{0.79 \text{ atm} \times 4.19 \text{ L}}{0.082 \text{ L atm/K mol} \times 273 \text{ K}} = 0.14786 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = \frac{0.21 \text{ atm} \times 4.19 \text{ L}}{0.082 \text{ L atm/Kmol} \times 273 \text{ K}} = 0.0393 \text{ mol}$$

ولحساب عدد الجزيئات N :

$$N_{N_2} = N_A \times n_{N_2}$$

$$N_{N_2} = 6.023 \times 10^{23} \times 0.14786 = 8.9 \times 10^{22} \text{ molecules}$$

$$N_{O_2} = N_A \times n_{O_2}$$

$$N_{O_2} = 6.023 \times 10^{23} \times 0.0393 = 2.366 \times 10^{22} \text{ molecules}$$

ثانياً / عند درجة الحرارة 100 °C :

عند هذه الدرجة فإن الضغط الكلي غير معروف كما في الحالة الأولى، ولكن الضغط الابتدائي لكل غاز معلوم، لذلك لحساب الضغط الجزئي لكل غاز عند الدرجة الجديدة نتبع العلاقة :

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

$$\frac{(P_{N_2})_1}{T_1} = \frac{(P_{N_2})_2}{T_2}$$

$$(P_{N_2})_2 = (P_{N_2})_1 \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = 0.79 \times \left( \frac{373}{273} \right) = 1.079 \text{ atm}$$

ولحساب الضغط الجزئي لغاز الأوكسجين نتبع نفس العلاقات :

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

$$\frac{(P_{O_2})_1}{T_1} = \frac{(P_{O_2})_2}{T_2}$$

$$(P_{O_2})_2 = (P_{O_2})_1 \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = 0.21 \times \left( \frac{373}{273} \right) = 0.28692 \text{ atm}$$

(317)

ومن ثم نحسب عدد المولات لكل غاز عند الضغط الجديد:

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n_{N_2} = \frac{1.079 \text{ atm} \times 4.19 \text{ L}}{0.082 \text{ L atm/K mol} \times 373 \text{ K}} = 0.14786 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = \frac{0.28692 \text{ atm} \times 4.19 \text{ L}}{0.082 \text{ L atm/Kmol} \times 373 \text{ K}} = 0.0393 \text{ mol}$$

وهو نفس العدد من المولات عند الضغط ودرجة الحرارة السابقة، وبالتالي فإن عدد المولات أو الجزيئات ثابت لا يتغير بتغير درجة الحرارة أو الضغط.

### مثال (٧٤)

وعاء (A) حجمه (500 ml) متصل بوعاء آخر (B) حجمه 1000 ml، وكلاهما

مملوء بالهواء عند (STP) سخن الوعاء B الى 100 °C

(أ) احسب ضغط الغاز عند هذه الدرجة

(ب) احسب وزن الهواء الذي انتقل من B الى A

علماً بأن : (كثافة الهواء = 1.29 g/L عند STP).

### الحل

يمكن حساب ضغط الغاز بتطبيق العلاقة للقانون الموحد للغازات :



(319)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

$$\frac{P_0 V}{T_0} = \frac{P V}{T}$$

$$\frac{P_0 (V_A + V_B)}{T_1} = P \left( \frac{V_A}{T_0} + \frac{V_B}{T_0 + 100} \right)$$

$$\Rightarrow P = \frac{\frac{P_0 (V_A + V_B)}{T_0}}{\left( \frac{V_A}{T_0} + \frac{V_B}{T_0 + 100} \right)} = \frac{\frac{P_0 (V_A + V_B)}{T_0}}{\frac{V_A (T_0 + 100) + T_0 V_B}{T_0 (T_0 + 100)}} = \frac{P_0 (V_A + V_B)}{X_0} \times \frac{X_0 (T_0 + 100)}{V_A (T_0 + 100) + T_0 V_B}$$

$$\Rightarrow P = \frac{P_0 (V_A + V_B) (T_0 + 100)}{V_A (T_0 + 100) + T_0 V_B}$$

$$P = \frac{76 \text{ cmHg} (500 \text{ cm}^3 + 1000 \text{ cm}^3) (273 + 100)}{500 \text{ cm}^3 (273 + 100 \text{ K}) + 273 \text{ K} \times 1000 \text{ cm}^3} = \frac{76 \text{ cmHg} \times 1500 \text{ cm}^3 \times 373 \text{ K}}{500 \text{ cm}^3 \times 373 \text{ K} + 273 \text{ K} \times 1000 \text{ cm}^3}$$

$$P = 92.6 \text{ cmHg}$$

وبالنسبة للوعاء B قبل التسخين وبعده، وبتطبيق القانون العام للغازات نجد أن:

$$P_0 V = n_0 R T_0, \quad P V = n R T$$

$$\frac{P_0 V}{P V} = \frac{n_0 R T_0}{n R T} \Rightarrow \frac{P_0}{P} = \frac{n_0 T_0}{n T}$$

$$P_0 n T = P n_0 T_0$$

$$\frac{n}{n_0} = \frac{P T_0}{P_0 T} = \frac{92.6 \times 273}{76 \times 373} = 0.89$$

ويعني ذلك أن ما يتبقى من الهواء في الوعاء B بعد التسخين يشكل 89% وما تسرب منه إلى الوعاء A عبارة عن 11% وبذلك تكون كتلة الهواء المتسرب إلى الوعاء A هي:

$$0.11 \times 1.29 = 0.1419 \text{ g}$$

مثال (٧٥)

كمية من غاز كتلتها 0.0825 g تشغل حجماً قدره 27.34 ml عند 16.5 °C وضغط 704 mmHg احسب الوزن الجزيئي للغاز.

(319)

(320)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

### الحل

$$P V = \frac{m}{M_w} R T$$

$$M_w = \frac{m}{P V} R T$$

$$M_w = \frac{0.0825 \text{ g}}{\left( \frac{704 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg/atm}} \right) \times \left( \frac{27.34 \text{ ml}}{1000 \text{ ml/L}} \right)} \times 0.082 \text{ atm.L/mol.K} \times 289.5 \text{ K} = 77.3 \text{ g/mol}$$

### مثال (٧٦)

غلاية سعتها 8 L صممت لكي تتحمل ضغوطاً حتى 1000 atm، وإذا كان في الغلاية 1.5 Kg من بخار الماء، وضح الى أي درجة حرارة يمكن تسخين تلك الغلاية قبل أن تنفجر.

### الحل

بتطبيق العلاقة :

$$P V = \frac{m}{M_w} R T$$

$$T = \frac{P V M_w}{m R} = \frac{1000 \text{ atm} \times 8 \text{ L} \times 18 \text{ g/mol}}{1500 \text{ g} \times 0.082 \text{ atm. L/K.mol}} = 1170 \text{ K} \quad (897 \text{ }^\circ\text{C})$$

### مثال (٧٧)

كثافة الثلج الجاف (ثاني أكسيد الكربون الصلب) تساوي 1.56 g/cm<sup>3</sup> أوجد حجم المول، والحجم لكل جزيء. (الوزن الجزيئي لـ CO<sub>2</sub> يساوي 44.01 g/mol).

### الحل

وزن المول الواحد من الثلج الجاف لثاني أكسيد الكربون CO<sub>2</sub> = 44.01 g/mol  
ومن العلاقة بين الكثافة والحجم :

(320)

(321)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

$$d = \frac{m}{V}$$

$$V = \frac{m}{d} = \frac{44.01 \text{ g}}{1.56 \text{ g/cm}^3} = 28.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

1 mol of CO<sub>2</sub> contains N<sub>A</sub> molecules = 6.022 × 10<sup>23</sup> molecules

$$\Rightarrow V(\text{one molecule}) = \frac{28.2 \text{ cm}^3/\text{mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ molecules/mol}} = 4.68 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{molecule}$$

**مثال (٧٨)**

احسب الحجم الذي يشغله (0.25 mol) من غاز الأكسجين عند ضغط (0.5 atm) ودرجة حرارة (50 °C) علماً بأن : (R = 0.08206 L.atm/K.mol).

**الحل**

$$P V = n R T$$

$$0.5 \text{ atm} \times V = (0.25 \text{ mol}) \times (0.08206 \text{ atm L/K mol}) \times (298 \text{ K})$$

$$V = \frac{(0.25 \text{ mol}) \times (0.08206 \text{ atm L/K mol}) \times (298 \text{ K})}{0.5} = 12.23 \text{ L}$$

**مثال (٧٩)**

ما الحجم الذي يشغله (3.4 g) من غاز النشادر NH<sub>3</sub> عند درجة حرارة (27 °C) وضغط (2 atm)؟

$$(Mw_{\text{NH}_3} = 17, m_{\text{NH}_3} = 3.4 \text{ g. } R = 0.0821 \text{ L atm/K. mol})$$

**الحل**

والقانون PV = nRT يمكن كتابته بصيغة أخرى :

(321)

(322)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

$$PV = \left( \frac{m}{M_w} \right) RT$$

$$V = \left( \frac{m}{M_w} \right) \frac{RT}{P}$$

$$V = \frac{3.4 \text{ g}}{17 \text{ g mol}^{-1}} \times \frac{0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{2 \text{ atm}}$$

$$V = 2.463 \text{ L}$$

### مثال (٨٠)

احسب الوزن الجزيئي لغاز ما إذا كان (10 g) من هذا الغاز تشغل (2.8 L) عند (27 °C) وضغط (2 atm) حيث : (R = 0.0821 atm L/mol K).

### الحل

$$PV = \frac{m}{M_w} RT$$

$$M_w = \frac{m}{PV} RT$$

$$M_w = \frac{10 \text{ g}}{2 \text{ atm} \times 2.8 \text{ L}} \times (0.0821 \text{ atm L/Kmol}) (300 \text{ K})$$

$$M_w = 44 \text{ g/mol}$$

### مثال (٨١)

ما كثافة غاز (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) بوحدات g/L عند درجة حرارة 27 °C وضغط 1.2 atm

؟

$$.(V = 1 \text{ L}, R = 0.0821 \text{ atm} \cdot \text{L/K} \cdot \text{mol})$$

(322)

(323)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

**الحل**

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{m}{M_w} RT$$

$$PM_w = \frac{m}{V} RT$$

$$PM_w = dRT$$

$$d = \frac{PM_w}{RT}$$

$$d = \frac{1.2 \text{ atm} \times 30 \text{ g/mol}}{(0.0821 \text{ atm.L/mol K}) \times 300 \text{ K}} = 2.46 \text{ g/L}$$

**مثال (٨٢)**

معينين، وغاز آخر وزنه (1.5 g) يشغل حجماً مقداره (880 cm<sup>3</sup>) في الدرجة الحرارية نفسها والضغط نفسه. أوجد الوزن الجزيئي لهذا الغاز المجهول.

**الحل**

يمكن تطبيق العلاقة

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{m}{M_w} RT$$

$$\Rightarrow M_w = \frac{m}{PV} RT$$

وبالتالي :

(323)

(324)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

---

$$Mw = \frac{m}{PV} RT$$

$$\frac{Mw_{CO_2}}{Mw_X} = \frac{\frac{m_{CO_2} RT}{PV_{CO_2}}}{\frac{m_X RT}{PV_X}} \Rightarrow \frac{Mw_{CO_2}}{Mw_X} = \frac{\frac{m_{CO_2}}{V_{CO_2}}}{\frac{m_X}{V_X}}$$

$$\frac{44}{Mw_X} = \frac{\frac{1}{560}}{\frac{1}{880}} \Rightarrow Mw_X = 42 \text{ g/mol}$$

(324)

## كثافة الغاز (d) وكتلته المولية (Mw)

## Gas Density and Molar Mass

## استعمال قوانين الغازات لتعيين الوزن الجزيئي

## Using the Gas Laws to Determine Molecular Weight

كثافة المادة هي كتلة حجم معين من المادة عند درجة حرارة معينة :

$$d = \left( \frac{m}{V} \right)$$

وبسبب تأثير درجة الحرارة على حجم الغاز مقارنة بأثره على حجم السائل أو الصلب فإنه يمكن استخدام القانون العام للغازات لمعرفة كثافة الغاز عند الظروف المختلفة.

ومن القانون العام للغازات المثالية يمكن إيجاد العلاقة بين كثافة غاز وكتلته المولية (وزنه الجزيئي Mw).

وتعتبر طريقة تعيين الوزن الجزيئي باستخدام قوانين الغازات من أفضل الطرق المستعملة في حالة المواد التي يمكن دراستها في الحالة الغازية وتنطبق عليها قوانين الغازات. فكما سبق أن درسنا أن مولاً واحداً من أي غاز يشغل حجماً قدره 22.4 L في الظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة (1 atm, 25 °C). وبذلك لتعيين الوزن الجزيئي لغاز ما، علينا قياس أو حساب وزن 22.4 L منه في الظروف القياسية.

$$PV = n R T$$

$$P V = \frac{m}{Mw} RT$$

$$P Mw = \frac{m}{V} (RT)$$

$$P Mw = d R T$$

حيث :

m : كتلة الغاز بوحدة g

Mw : الوزن الجزيئي بوحدة (g/mol)

d : الكثافة بوحدة g/L عند استخدام الحجم بوحدة اللتر.

ويمكن أن تكون وحدة الكثافة g/ml وهي نفسها الوحدة g/cm<sup>3</sup> حيث أن :(1 ml = 1 cm<sup>3</sup>) ، أي بشكل عام جرام/وحدة الحجم.

R : ثابت الغازات العامة (0.0821 L. atm/mol K).

**الوزن الجزيئي للغاز بطريقة الكثافة الحدية****Molecular Weight of A gas by Limiting Density Method**

إن معادلة الغاز المثالي الذي يحتوي على عدد مولات (n) وحجم (V) هي :

$$PV = nRT$$

وعندما يكون وزن الغاز (m) ووزنه الجزيئي (Mw) فإن عدد مولات الغاز هي :

$$n = \frac{m}{Mw}$$

وبالتالي فإن معادلة الغاز المثالي تصبح :

$$P V = \frac{m}{Mw} R T$$

وبإجراء بعض التعديلات على هذه المعادلة :

$$P Mw = \frac{m}{V} RT$$

$$P Mw = d R T$$

$$\Rightarrow Mw = \left( \frac{d}{P} \right) R T$$

وتمثل هذه، العلاقة بين كثافة الغاز ووزنه الجزيئي.

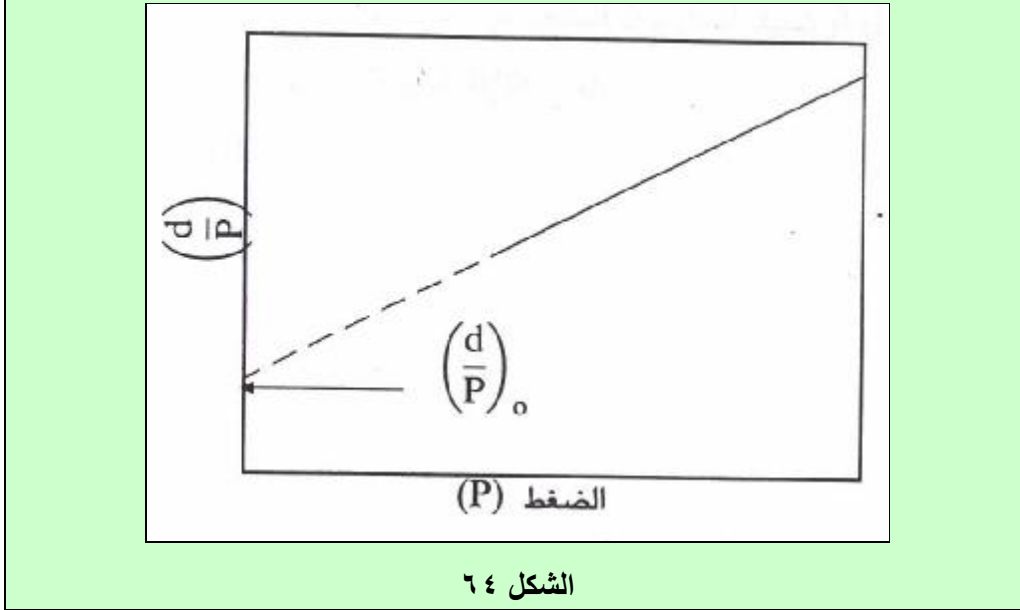


(327)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

وبما أن  $(Mw)$ ، و  $(R)$  ثابتة عند درجة حرارية معينة فإن  $\left(\frac{d}{P}\right)$  يكون ثابتاً ولا يعتمد على  $(P)$  وهذا صحيح بالنسبة للغاز المثالي فقط (شكل ٦٤). أما بالنسبة للغاز الحقيقي فقد وجد أن  $\left(\frac{d}{P}\right)$  يتغير بتغير الضغط  $(P)$  (شكل ٦٤).



لذا فإن في حالة الغاز المثالي فإن العلاقة بين  $\left(\frac{d}{P}\right)$  والضغط  $(P)$  تكون علاقة خطية كما يلي :

إن إيصال الخط المستقيم الى قيم ضغوط منخفضة والى ضغط صفر يجعلنا نتكلم عن الغاز المثالي عند الضغوط المنخفضة وإن القيمة  $\left(\frac{d}{P}\right)_0$  تسمى بالقيمة الحدية limiting Value وتكون المعادلة :

$$Mw = \frac{d}{P} R T$$

بالصورة التالية :

$$Mw = \left(\frac{d}{P}\right)_0 R T$$

(327)

والتي يمكن من خلالها حساب الوزن الجزيئي للغاز.  
تعرف هذه الطريقة بطريقة الكثافة الحدية limiting Density Method لحساب الوزن الجزيئي للغاز.

وتعتبر هذه الطريقة من الطرق المضبوطة جداً وتستخدم في بعض الأحيان لحساب الوزن الذري المضبوط لبعض العناصر. فمثلاً لقد وجد أن الوزن الجزيئي المضبوط للأمونيا بهذه الطريقة هو (17.034)، ولما كان الوزن الذري للهيدروجين هو (1.0080) فإن الوزن الذري للنيتروجين هو :

$$17.034 = \text{Atomic weight of } N_2 + 3 \times 1.0080$$

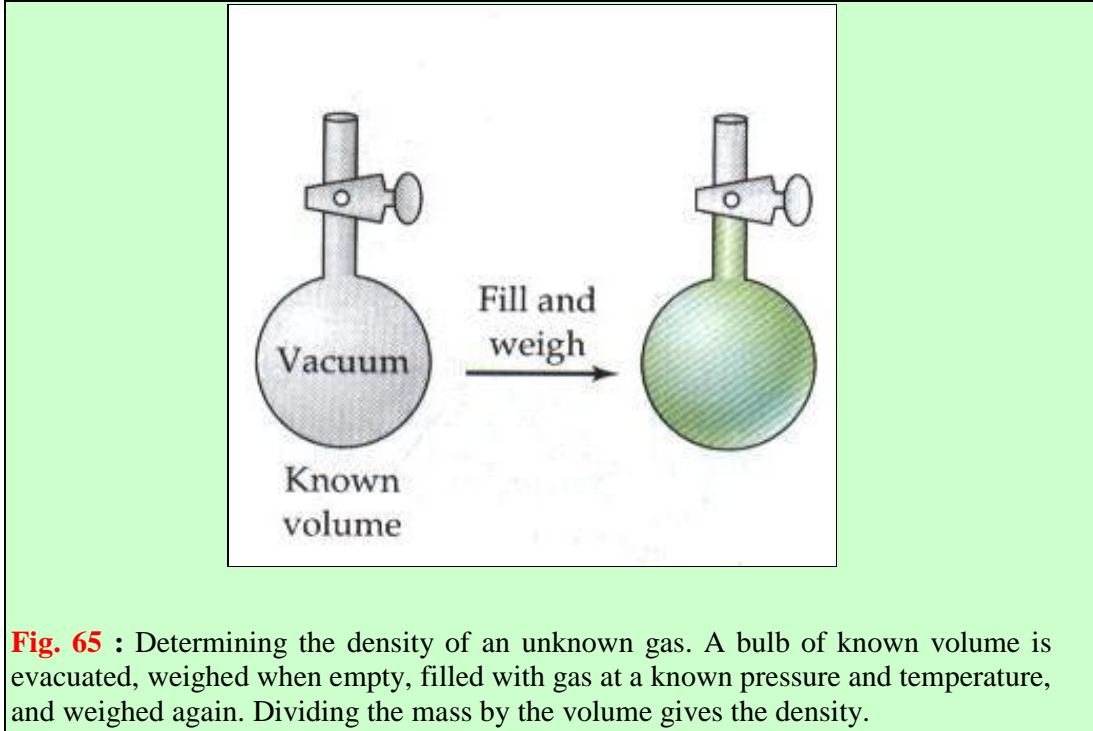
$$\text{Atomic weight } (N_2) = 17.034 - 3.024 = 14.010$$

إن كثافة الغاز عند ضغط معين يمكن حسابها بطرق عديدة ومن أكثر الطرق شيوعاً هي طريقة ركنولت Regnault's method :

### طريقة ركنولت لحساب كثافة الغاز

#### الخطوات :

- وفي هذه الطريقة فإنه يتم ملء إناء زجاجي بالغاز عند ضغط معين
- ثم يتم وزنه.
- ثم يحدد وزن الغاز من معرفة وزن الإناء فارغاً ووزن الإناء مع الغاز فإن الفرق في الوزنين يمثل وزن الغاز
- تحدد كثافة الغاز بقسمة وزنه على حجمه وهذا يمثل كثافة الغاز في ضغط معين.



**Fig. 65** : Determining the density of an unknown gas. A bulb of known volume is evacuated, weighed when empty, filled with gas at a known pressure and temperature, and weighed again. Dividing the mass by the volume gives the density.

**Volatile Substances** كما ويمكن حساب الوزن الجزيئي للمواد المتطايرة  
بطريقة فكتور ماير **Victor –Mayer Method**.

### طريقة فكتور ماير لحساب الوزن الجزيئي للمواد المتطايرة

وفيها :

- يتم تحويل وزن معين من المادة الى بخار مما يسبب إزاحة حجم معين من الهواء بقدر حجم المادة المراد قياس وزنها الجزيئي.
- يجمع الهواء فوق الماء وأن هذا الحجم مقاس في الضغط الجوي وفي درجة حرارة معينة.

**مثال (٨٣)**

ما كثافة غاز  $\text{CO}_2$  عند الظروف القياسية (STP).

**الحل**

$$Mw_{\text{CO}_2} = (1 \times 12 + 2 \times 16) = 44 \text{ g/mol}$$

$$PMw = d RT$$

$$d = \frac{P Mw}{R T}$$

$$d = \frac{(1 \text{ atm}) \times (44 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ atm.L.mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (273 \text{ K})}$$

$$d = 1.96 \text{ g/L}$$

ويمكن حل المسألة بطريقة أخرى وهي أنه من المعلوم أن حجم (1 mol) من أي

$$\text{غاز} = 22.4 \text{ L}$$

ووزن المول الواحد من غاز  $\text{CO}_2 = 44 \text{ g}$  وبالتالي يمكن حساب الكثافة كما يلي :

$$d = \frac{m}{V}$$

$$d = \frac{44 \text{ g}}{22.4 \text{ L}}$$

$$d = 1.96 \text{ g/L}$$

**مثال (٨٤)**

ما كثافة غاز الأكسجين  $\text{O}_2$  عند الظروف القياسية (STP)

(الكتلة الذرية للأكسجين = 16).

(331)

**الفصل الثاني : خواص الغازات**

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

**الحل**

$$Mw_{O_2} = 2 \times 16 = 32 \text{ g/mol}$$

$$P M_w = d R T$$

$$d = \frac{P M_w}{R T}$$

$$d = \frac{1 \text{ atm} \times 32 \text{ g/mol}}{(0.082 \text{ L.atm/mol K}) \times (273 \text{ K})}$$

$$d = 1.43 \text{ g/L}$$

**طريق أخرى للحل :**

حجم مول واحد من غاز الأكسجين عند درجة حرارة (0 °C) هو 22.4 L، ووزن

المول الواحد يساوي 32 g/mol

وبالتالي فإن :

$$d = \frac{m}{V} = \frac{32 \text{ g}}{22.4 \text{ L}}$$

$$d = 1.43 \text{ g/L}$$

**مثال (٨٥)**

احسب كثافة غاز (N<sub>2</sub>) عند (- 5° C) وضغط (74 cm Hg) (الوزن الذري للنيتروجين = 14).

**الحل**

$$P = \frac{74 \text{ cm Hg}}{76 \text{ cm Hg/ atm}} = 0.974 \text{ atm}$$

$$T = (- 5 + 273) = 268 \text{ K}$$

$$Mw_{N_2} = 2 \times 14 = 28 \text{ g/mol}$$

$$P M_w = d R T$$

$$d = \frac{P M_w}{R T} = \frac{(0.974 \text{ atm}) \times (28 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ L. atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (268 \text{ K})} = 1.24 \text{ g/L}$$

(331)

(332)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

### مثال (٨٦)

ما الوزن الجزيئي لغاز كثافته (1.23 g/L) عند الظروف القياسية (STP)  
(R = 0.0821 L. atm/mol. K)

### الحل

$$PM_w = dRT$$

$$M_w = \frac{dRT}{P}$$

$$M_w = \frac{(1.23 \text{ g/L}) \times (0.0821 \text{ L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (273 \text{ K})}{(1 \text{ atm})}$$

$$M_w = 27.57 \text{ g/mol}$$

### مثال (٨٧)

ما الوزن الجزيئي لغاز كثافته (2.3 g/L) عند درجة حرارة (- 25 °C) وضغط قدره (2.35 atm) حيث (R = 0.0821 L. atm. mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

### الحل

$$PM_w = dRT$$

$$M_w = \frac{dRT}{P}$$

$$M_w = \frac{(2.3 \text{ g/L}) \times (0.0821 \text{ L. atm. mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (- 25 + 273)}{(2.35 \text{ atm})}$$

$$M_w = 19.93 \text{ g/mol}$$

### مثال (٨٨)

إذا كانت كثافة غاز الأرجون (Ar) عند (- 5 °C) تساوي (1 g/L) احسب الضغط بوحدة (atm) عند نفس الدرجة (الوزن الذري للأرجون = 40).

(332)

(333)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

$$P M_w = d R T$$

$$P = \frac{d R T}{M_w}$$

$$P = \frac{(1 \text{ g/L}) \times (0.0821 \text{ L. atm. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (-5 + 273)}{40}$$

$$P = 0.55 \text{ atm}$$

مثال (٨٩)

إذا فرض أن مركز الشمس يتكون من غازات متوسط وزنها الجزيئي (2 g/mol) وكثافتها (1.4 g/cm<sup>3</sup>) وضغطها (1.4 × 10<sup>9</sup> atm) احسب درجة الحرارة في مركز الشمس (R = 0.0821 L. atm. mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

الحل

الكثافة لا بد أن تكون بوحدة (g/L) :

$$d = \frac{0.0014 \text{ g}}{\text{cm}^3}$$

$$d = \frac{0.0014 \text{ g}}{\frac{1 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3/\text{L}}}$$

$$d = \frac{(0.0014 \text{ g})}{0.001 \text{ L}} = 1.4 \text{ g/L}$$

ويمكن حساب درجة الحرارة كما يلي :

$$P M_w = d R T$$

$$T = \frac{P M_w}{d R}$$

$$T = \frac{(1.4 \times 10^9 \text{ atm}) \times (2 \text{ g/mol})}{(1.4 \text{ g/L}) \times (0.0821 \text{ L. atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})} = 2.44 \times 10^{10} \text{ K}$$

(333)

(334)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

**مثال (٩٠)**

إذا كان ضغط غاز الإيثان ( $C_2H_6$ ) هو (1.2 atm) ودرجة حرارته ( $27\text{ }^\circ\text{C}$ ) أوجد كثافة هذا الغاز بوحدة (g/ml)، علماً بأن : (الكتل الذرية :  $(H = 1, C = 12)$ ).

**الحل**

$$PM_w = d R T$$

$$d = \frac{PM_w}{RT}$$

$$d = \frac{(1.2 \text{ atm}) \times (2 \times 12 + 6 \times 1)}{(0.0821 \text{ L. atm. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (300 \text{ K})}$$

$$d = 1.46 \text{ g/L}$$

ونحول هذا القيمة الى وحدة g/ml كما هو مطلوب في السؤال :

$$d = \frac{1.46 \text{ g}}{\text{L}} = \frac{1.46 \text{ g}}{1000 \text{ ml}} = 1.46 \times 10^{-3} \text{ g/ml}$$

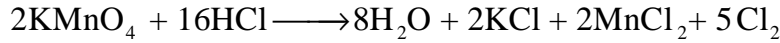
(334)



## حسابات على التفاعلات غازية

## مثال (٩١)

احسب حجم غاز الكلور ( $\text{Cl}_2$ ) الذي يمكن الحصول عليه من تفاعل (9.125 g) من كلوريد الهيدروجين (HCl) عند ( $20^\circ\text{C}$ ) وضغط قدره (836 mmHg) مع فائض من  $\text{KMnO}_4$  حسب التفاعل التالي :



## الحل

أولاً نوجد عدد مولات غاز الكلور المتكونة ومن ثم نعوض بهذا العدد في معادلة الغاز المثالي لنحسب الحجم.

حساب عدد مولات غاز HCl المتفاعلة :

$$n_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{Mw_{\text{HCl}}}$$

$$n_{\text{HCl}} = \frac{9.125\text{g}}{(1 + 35.5)} = 0.25 \text{ mol}$$

ومن المعادلة :

$$16 \text{ mol HCl} \longrightarrow 5 \text{ mol Cl}_2$$

$$0.25 \text{ mol HCl} \longrightarrow n_{\text{Cl}_2}$$

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{5 \times 0.25}{16} = 0.0781 \text{ mol}$$

(336)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

ولحساب حجم غاز الكلور المتكون نعوض في معادلة الغاز المثالي :

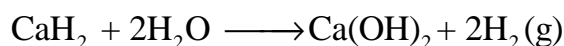
$$PV = nRT$$

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

$$V = \frac{0.0781 \text{ mol} \times 0.0821 \text{ L.atm mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times (20 + 273)^{\circ}\text{K}}{\left( \frac{836 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg atm}^{-1}} \right)} = 1.71 \text{ L}$$

**مثال (٩٢)**

احسب وزن هيدريد الكالسيوم  $\text{CaH}_2$  اللازم لإنتاج (0.6 L) من غاز الهيدروجين ( $\text{H}_2$ ) عند درجة حرارة ( $20^{\circ}\text{C}$ ) وضغط (1.0 atm) حسب التفاعل التالي :



**الحل**

نحسب أولاً عدد مولات غاز الهيدروجين الناتجة من المعطيات في السؤال بتطبيق قانون الغاز المثالي :

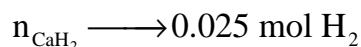
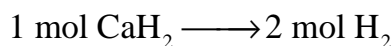
$$P_{\text{H}_2} V = n_{\text{H}_2} RT$$

$$n = \frac{P_{\text{H}_2} V}{RT}$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{1.0 \text{ atm} \times 0.6 \text{ L}}{0.0821 \text{ L.atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (20 + 273) \text{ K}}$$

$$n_{\text{H}_2} = 0.025 \text{ mol}$$

ومن المعادلة :



$$n_{\text{CaH}_2} = \frac{1 \times 0.025}{2}$$

$$n_{\text{Ca(OH)}_2} = 0.0125 \text{ mol}$$

(336)

(337)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

ولتحويل هذه الكمية الى وزن بالجرام :

$$n_{\text{CaH}_2} = \frac{m_{\text{CaH}_2}}{Mw_{\text{CaH}_2}}$$

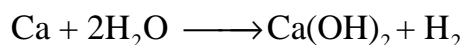
$$m_{\text{CaH}_2} = n_{\text{CaH}_2} \times Mw_{\text{CaH}_2}$$

$$m_{\text{CaH}_2} = 0.0125 \text{ mol} \times (40 + 2 \times 1) \text{ g mol}^{-1}$$

$$m_{\text{CaH}_2} = 0.525 \text{ g}$$

**مثال (٩٣)**

كم لتراً من غاز الهيدروجين في الشروط القياسية ينتج من تفاعل 15 g من الكالسيوم :



(الكتلة الذرية للكالسيوم = 40).

**الحل**

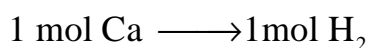
نوجد عدد مولات الكالسيوم المتفاعلة :

$$n_{\text{Ca}} = \frac{m_{\text{Ca}}}{Mw_{\text{Ca}}}$$

$$n_{\text{Ca}} = \frac{15 \text{ g}}{40 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$n_{\text{Ca}} = 0.375 \text{ mol}$$

ومن المعادلة :



$$n_{\text{H}_2} = \frac{1 \times 0.375}{1} = 0.375 \text{ mol}$$

(337)

(338)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

ولحسم حجم غاز الهيدروجين نطبق معادلة الغاز المثالي :

$$PV = nRT$$

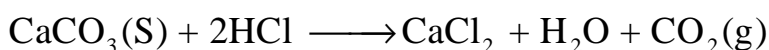
$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$V = \frac{0.375 \text{ mol} \times 0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}}$$

$$V = 8.40 \text{ L}$$

### مثال (٩٤)

عند الظروف المعيارية (القياسية)، احسب عدد لترات ثاني أكسيد الكربون  $\text{CO}_2$  الناتج من تفاعل (0.05 mol) من كربونات الكالسيوم  $\text{CaCO}_3$  حسب التفاعل التالي :

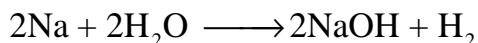


### الحل

الجواب : 1.12 L

### مثال (٩٥)

احسب حجم غاز الهيدروجين الناتج من تفاعل 4.6 g من الصوديوم Na عند 40 °C وضغط قدره (0.8 atm) حسب التفاعل التالي :



### الحل

الجواب : 3.2 L

(338)

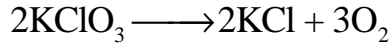
(339)

**الفصل الثاني : خواص الغازات**

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

**مثال (٩٦)**

ما وزن كلورات البوتاسيوم المتفككة لدى الحصول على (100 L) من الأكسجين في الشروط النظامية :



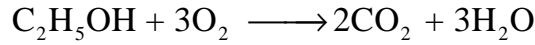
الأوزان الذرية (K = 39.1, Cl = 35.5, O = 16)

**الحل**

**الجواب :** 364.49 g

**مثال (٩٧)**

احسب وزن الإيثانول  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  اللازم للتفاعل مع (146 L) من الأكسجين ( $\text{O}_2$ ) عند ( $27^\circ\text{C}$ ) وضغط قدره (91.2 cmHg) حسب التفاعل :



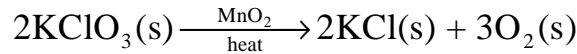
الكتل الذرية (H = 1, C = 12, O = 16)

**الحل**

**الجواب :** 109.066 g

**مثال (٩٨)**

ما حجم الأكسجين عند (STP) الذي يمكن إنتاجه بتسخين (112 g) من كلورات البوتاسيوم ( $\text{KClO}_3$ ).

**الحل**

**الحجم**  $\text{VO}_2 = 30.7 \text{ L}$

(339)

(340)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

### مثال (٩٩)

خليط من (1.80 g) من كلورات البوتاسيوم ( $KClO_3$ ) و كلوريد البوتاسيوم ( $KCl$ ) سخنت حتى تحلل كل ( $KClO_3$ ). وبعد التجفيف ، فإن الأكسجين المتحرر احتل (405 ml) عند ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) عندما كان الضغط البارومتري (745 torr).

أ) كم مولاً من الأكسجين أنتج؟

ب) ما نسبة  $KClO_3$  في الخليط؟

### الحل

أ) عدد مولات الأكسجين تساوي (0.0162 mol) ب)  $\% KClO_3 = 73.3 \%$

(340)

**قانون دالتون للضغوط الجزئية****Dalton's Law of Partial Pressures (1807)**

كان من الاهتمامات الرئيسية للعالم دالتون دراسة الظروف المناخية والجوية . ولقد احتفظ لمدة ٥٧ عاماً بكتيب خاص دون فيه "ملاحظات على الطقس" ووصف فيه بعض الأجهزة المستعملة في قياس الظروف المناخية، كقياس درجة الحرارة، ومقياس الضغط الجوي، ومقياس درجة تشبع الهواء ببخار الماء الجوي. وقد أدت دراسته لتكوين الهواء الجوي الى وضع النظرية الذرية. كما أن دراسته لتغير ضغط بخار الماء في الجو أدت الى اكتشافه لعلاقة أولية بسيطة تتضمن الضغط الكلي لخليط غازي. فقد وجد أن درجة تشبع الهواء الجوي ببخار الماء تعتمد فقط على درجة الحرارة. فعند درجة (25 °C) يكون أعلى ضغط يحصل عليه بخار الماء هو 24 mm Hg، وهذا يعني أنه إذا سمح للماء أن يتبخر داخل وعاء مغلق، فإن ضغط بخار الماء يصل الى حد أقصى مقداره 24 mmHg عند درجة 25 °C. وبذلك إذا كان الهواء موجوداً داخل الوعاء وضغطه يساوي 760 mmHg فإن الضغط الكلي داخل الوعاء :

$$P_t = P_{\text{air}} + P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$P_t = 760 + 24 = 784 \text{ mmHg}$$

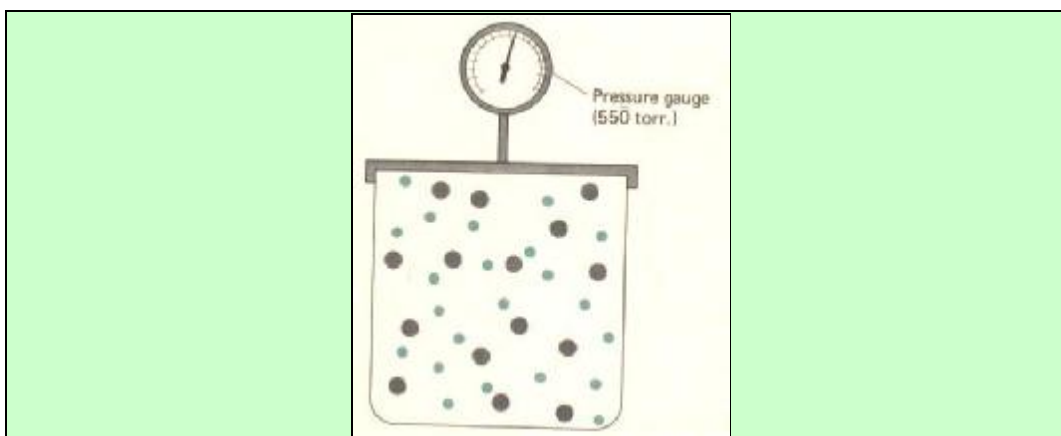
أما إذا كان الوعاء مفرغاً من الهواء وضغطه = صفراً، فإن الضغط الكلي في هذه الحالة يساوي ضغط بخار الماء (24 mmHg) .

وقد أجرى دالتون التجربة باستعمال غازات أخرى وحصل على نفس النتيجة. فمثلاً إذا احتوى الإناء على غاز النيتروجين ( $N_2$ ) وضغطه 500 mmHg ففي وجود الماء يرتفع الضغط الى 524 mmHg عند درجة 25 °C. وعلى أساس هذه الدراسات فقد استنتج عام (1801) أن :

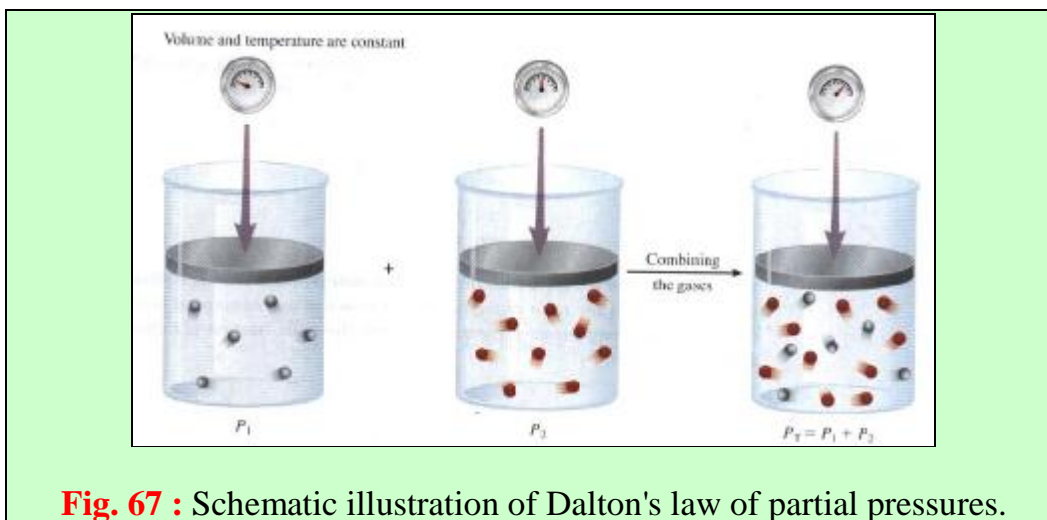
" الضغط الكلي لخليط من الغازات لا تتفاعل مع بعضها يساوي مجموع الضغوط الجزئية لهذه الغازات إذا شغل كل غاز الحيز بمفرده".

وهذا يعني أن الضغط الجزئي الناتج من غاز موجود مع مجموعة من الغازات دون أن تتفاعل كيميائياً يساوي ضغط الغاز بمفرده. وبذلك سوف نتعامل مع كل غاز في مزيج من الغازات كما لو كان هو الغاز الوحيد الموجود.

إن المسافات الكبيرة التي تفصل بين جزيئات الغاز كفيلة بأن تضمن لكل غاز استقلالاً عن غيره في الخليط، وحرية في حركة جزيئاته. وعلى هذا الأساس نتوقع أن يؤثر كل من الغازات بضغط خاص به، وكأنه الوحيد الذي يشغل الحجم المحدد، وأن يكون الضغط الكلي للمخلوط مجموع هذه الضغوط الجزئية للغازات المكونة له.



**Fig. 66 :** Dalton's Law of partial pressures. Partial pressure of oxygen gas (small dots) is 250 torr, and partial pressure of nitrogen gas (large dots) is 300 torr



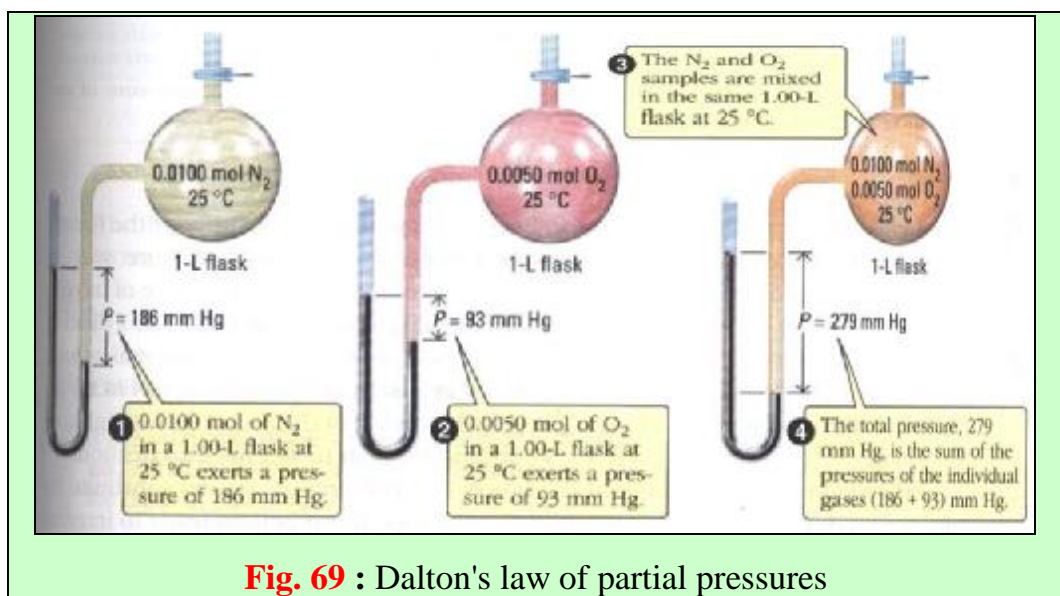
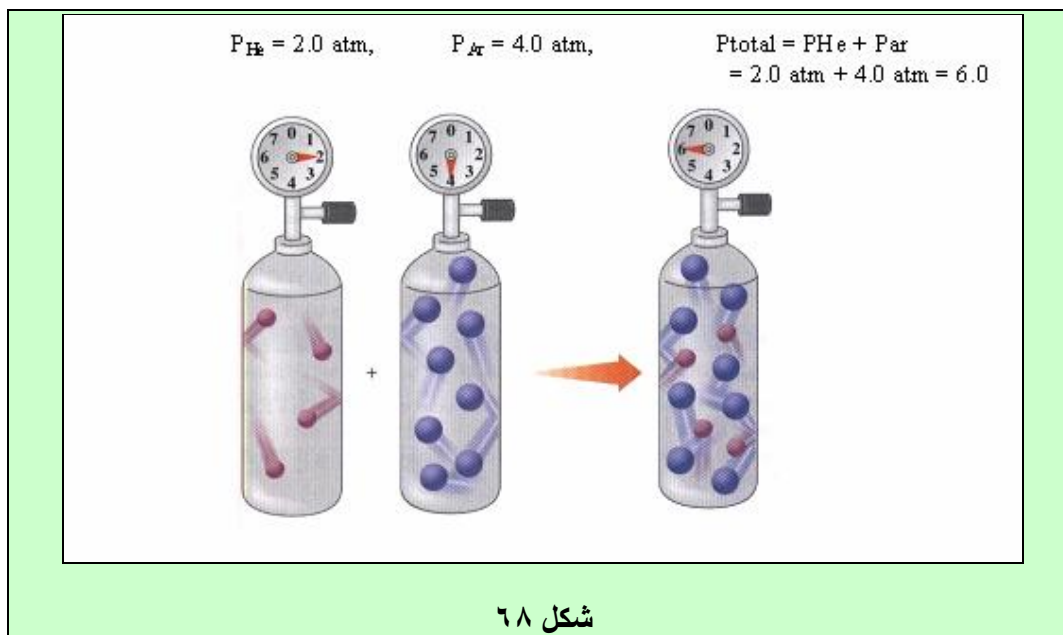
**Fig. 67 :** Schematic illustration of Dalton's law of partial pressures.



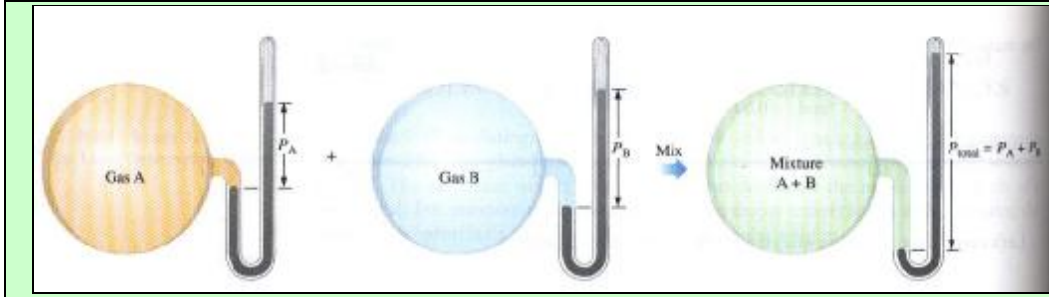
(343)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

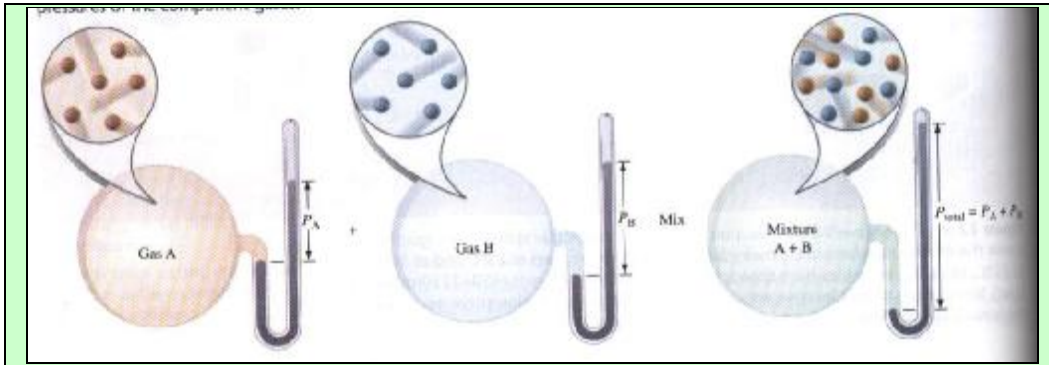
إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري



(343)



**Fig. 70** : An illustration of Dalton's Law. When the two gases A and B are mixed in the same container at the same temperature, they exert a total pressure equal to the sum of their partial pressure.



**Fig. 71** : A molecular interpretation of Dalton's Law. The molecules act independently in the mixture, so each gas exerts its own partial pressure due to its molecular collisions with the walls. The total gas pressure is the sum of the partial pressures of the component gases.

فلنأخذ مثلاً ثلاثة أوعية مليئة بغازات، سعة كل منها 1 L، وعند نفس درجة الحرارة

:

- أحدها يحتوي على غاز النيتروجين ( $N_2$ ) عند ضغط 0.5 atm
  - والثاني يحتوي على غاز الأوكسجين ( $O_2$ ) بضغط 0.75 atm
  - والثالث يحتوي على غاز الهيدروجين ( $H_2$ ) عند ضغط 0.1 atm
- فإذا اختلطت هذه الغازات في إناء واحد، سعته لتر واحد، فإن الضغط الكلي ( $P_T$ ) يساوي مجموع ضغوط هذه الغازات منفصلة عند نفس الدرجة والحجم:

## الفصل الثاني : خواص الغازات

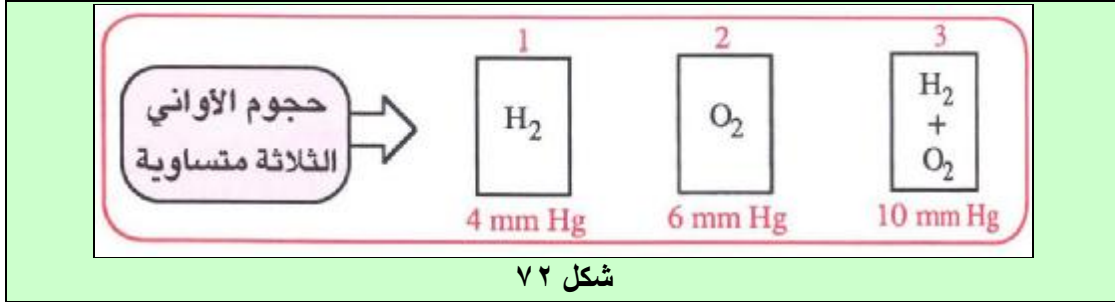
إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

$$P_t = P_{N_2} + P_{O_2} + P_{H_2}$$

$$P_t = 0.5 + 0.75 + 0.1$$

$$P_t = 1.35$$

ويعرف ضغط غاز بذاته في خليط من الغازات بالضغط الجزئي، وبالإستعانة بالشكل (٧٢).



حيث تكون كل الأوعية من نفس الحجم وكل منها له مانومتر لقياس الضغط . ولنفترض أن عينة من الهيدروجين قد ضخت داخل الوعاء الأول، وأن ضغطها المقيس هو (4 mmHg)، وأن عينة من الأكسجين قد ضخت في الوعاء الثاني، وأن ضغطها المقيس هو (6 mmHg). وإذا نقلت كلتا العينتين إلى الوعاء الثالث فإنه يلاحظ أن الضغط يكون (10 mmHg).

وبذلك فإنه يمكن صياغة قانون دالتون للضغوط الجزئية على النحو التالي :

" الضغط الكلي لخليط من الغازات لا تتفاعل مع بعضها البعض في حجم معين وعند درجة حرارة معينة يساوي مجموع الضغوط الجزئية لهذه الغازات" ويعبر عنه رياضياً في حالة خليط يحتوي على عدد (n) من الغازات.

$$P_t = P_1 + P_2 + \dots + P_n$$

وهذا يعني أنه عند وضع أكثر من غاز (لا تتفاعل كيميائياً) في نفس الوعاء يكون الضغط الممارس من قبل كل غاز في المزيج نفسه كما لو كان هو الغاز الوحيد في الوعاء. والضغط الممارس من قبل كل غاز في المزيج يدعى الضغط الجزئي (Partial Pressure). فلو كان لدينا غازات (A, B, C)، عدد مولاتها (n<sub>A</sub>, n<sub>B</sub>, n<sub>C</sub>) فإن ضغوطها الجزئية تحسب كما يلي :

$$P_A V = n_A R T \Rightarrow P_A = \frac{n_A R T}{V}$$

$$P_B V = n_B R T \Rightarrow P_B = \frac{n_B R T}{V}$$

$$P_C V = n_C R T \Rightarrow P_C = \frac{n_C R T}{V}$$

$$P_t = P_A + P_B + P_C$$

$$P_t = \frac{n_A R T}{V} + \frac{n_B R T}{V} + \frac{n_C R T}{V}$$

$$\Rightarrow P_t = \frac{(n_A + n_B + n_C) R T}{V}$$

$$P_t = \frac{n_t R T}{V}$$

$$\Rightarrow P_t V = n_t R T$$

ومن هنا فإن المعادلة العامة للغازات في صورتها العامة في حالة الغازات النقية :

$$PV = nRT$$

يمكن تطبيقها على مخلوط من الغازات تماماً :

$$P_t V = n_t R T$$

ولتطبيق قانون دالتون في كثير من المسائل العملية فإننا نشق ما يسمى بالكسر الضغطي (Pressure Fraction) وهو نسبة الضغط الجزئي لأي مكون من مكونات المخلوط إلى الضغط الكلي:

$$\text{pressure fraction} = \left( \frac{P_A}{P_t} \right)$$

ويمكن أن يحسب لأي غاز بقسمة معادلة الغاز المثالي في الحالة النقية على معادلة الغاز المثالي في حالة مخلوط الغازات :

$$P_A V = n_A RT$$

$$P_t V = n_t RT$$

$$\frac{P_A V}{P_t V} = \frac{n_A R T}{n_t R T}$$

$$\Rightarrow \frac{P_A}{P_t} = \frac{n_A}{n_t} = X_A$$

$$\frac{P_B}{P_t} = \frac{n_B}{n_t} = X_B$$

$$\frac{P_C}{P_t} = \frac{n_C}{n_t} = X_C$$

حيث  $(X_A, X_B, X_C)$  هي الكسور المولية (Mole Fraction) للغازات (A, B, C). ومجموع الكسور المولية هو واحد:

$$\sum X = 1$$

ويمكن حساب الضغط الجزئي لأي مكون من مكونات المخلوط كما يلي :

$$P_A = X_A P_t$$

$$P_B = X_B P_t$$

$$P_C = X_C P_t$$

وتتبع معظم مخاليط الغازات البسيطة قانون دالتون تحت الضغط الجوي ولكن كثيراً منها يظهر حيوداً ملحوظاً تحت الضغوط العالية تماماً كما تظهر الغازات الحقيقية حيوداً عن القانون العام للغازات المثالية تحت الضغوط العالية. وسوف يتعاضد الحيود عن قانون الغاز المثالي كلما ازداد الضغط الكلي. ويمكن استعمال القانون السابق مادام الغاز بعيداً عن منطقة التسييل للغازات المكونة للمخلوط.

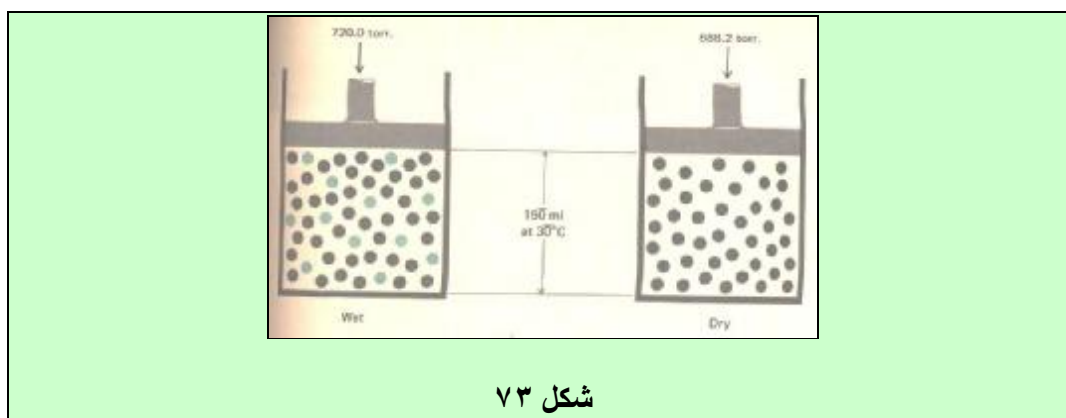
- ولا يعزى ذلك الحيود فقط الى التجاذبات بين جزيئات من نفس النوع، ولكن أيضاً الى تجاذبات بين الأنواع المختلفة من الجزيئات.
- وعلاوة على ذلك، فإن الفراغ الذي يحتوي الجزيئات في الخليط يكون مشغولاً جزئياً بجزيئات من أنواع مختلفة، مما يقلل بذلك الحجم الفعال (effective)

(volume) للغازات الموجودة، ومع ذلك فإنه عملياً يمكن استعمال قانون دالتون دون خطأ كبير وذلك عند ضغوط في نطاق واحد جو، حيث يكون الحيويد صغيراً.

### تجميع الغازات فوق سطح الماء

#### Collecting Gases Over Water

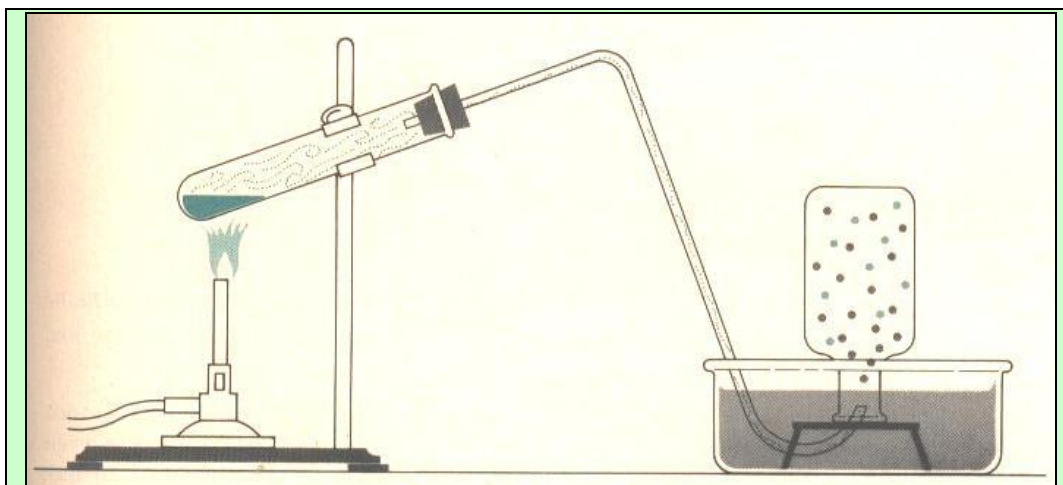
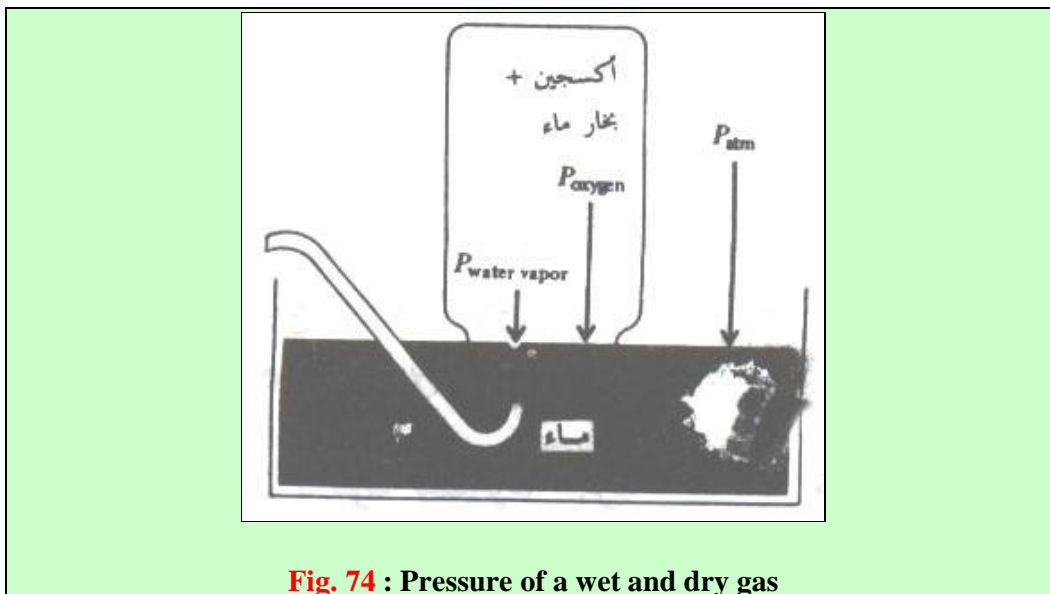
من التطبيقات العملية لقانون دالتون للضغوط الجزئية حساب ضغوط الغازات المتجمعة فوق سائل. وكثيراً ما تجمع الغازات المحضرة في المختبر عن طريق إزاحة الماء. وإذا جمع الغاز فوق سطح سائل متطاير مثل الماء (الأشكال ٧٤ – ٧٨) فيجب إجراء تصحيح لضغطه نظراً لكمية بخار الماء الموجودة مع الغاز (يكون الغاز الذي يجمع بهذه الطريقة ملوثاً بجزيئات الماء التي تتبخر الى داخل الغاز (شكل ٧٣)، ويكون الغاز المتجمع فوق الماء مشبعاً ببخار الماء الذي يشغل الحجم الكلي للغاز وله ضغط جزئي. والضغط الجزئي لبخار الماء (Vapor Pressure) محدد عند كل درجة حرارة ولا يعتمد على طبيعة الغاز أو ضغطه. هذه القيمة المحددة لضغط بخار الماء – كدالة في درجات الحرارة – موجودة في جداول بالمراجع العلمية.



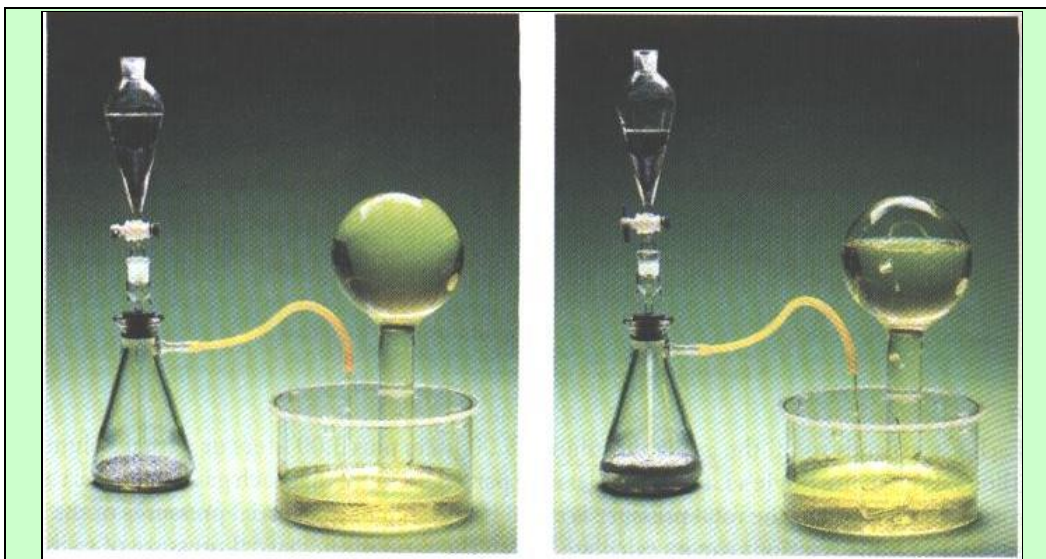
(349)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

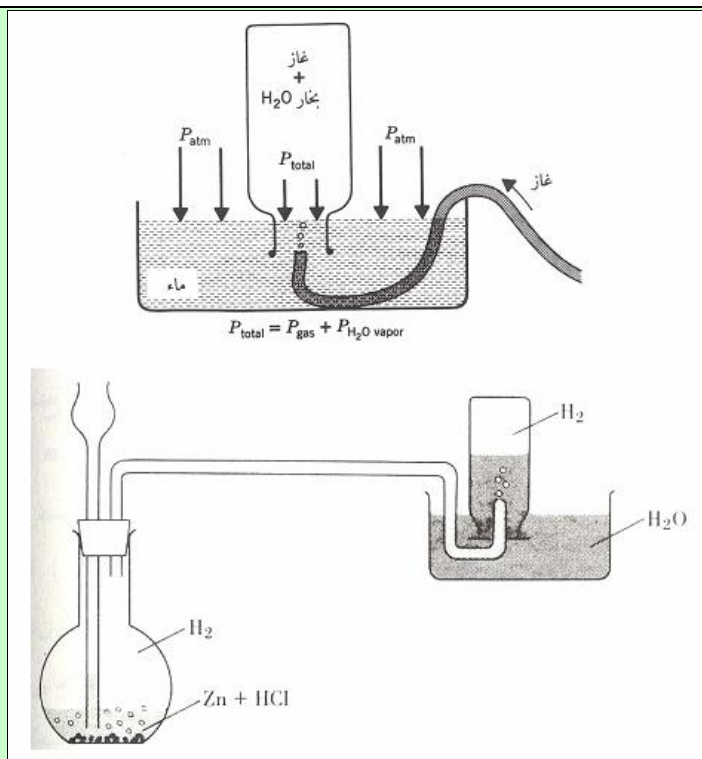
إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري



(349)

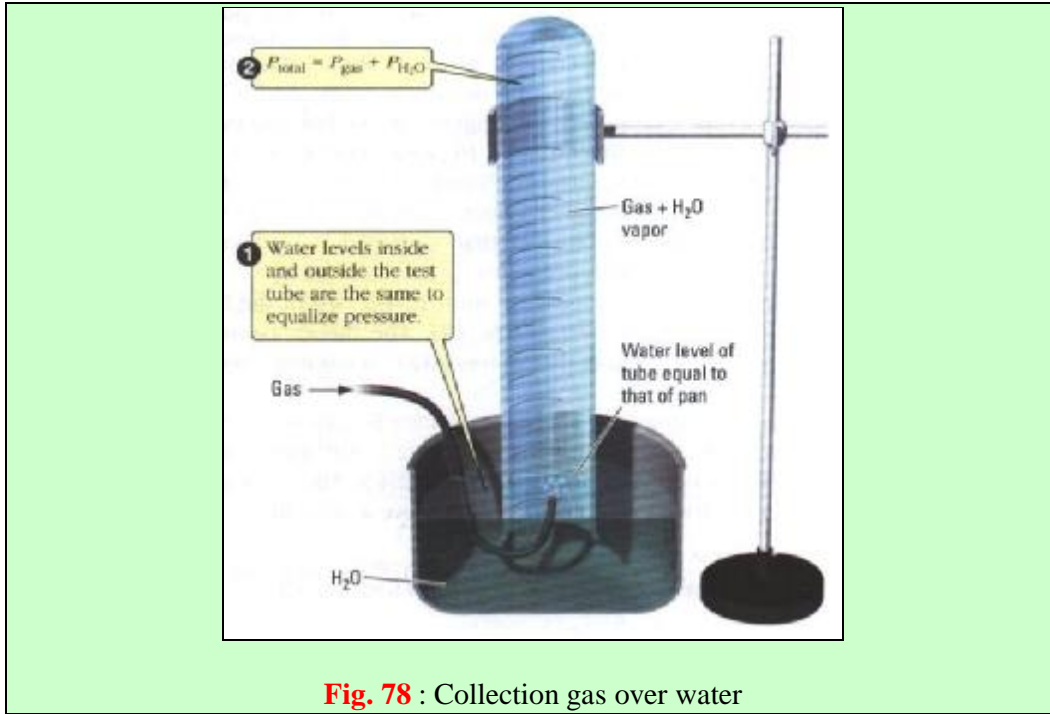


**Fig. 77** : Apparatus for preparing hydrogen from zinc and sulfuric acid.  
 $\text{Zn(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ . The hydrogen is collected by displacement of water.



شكل ٧٦



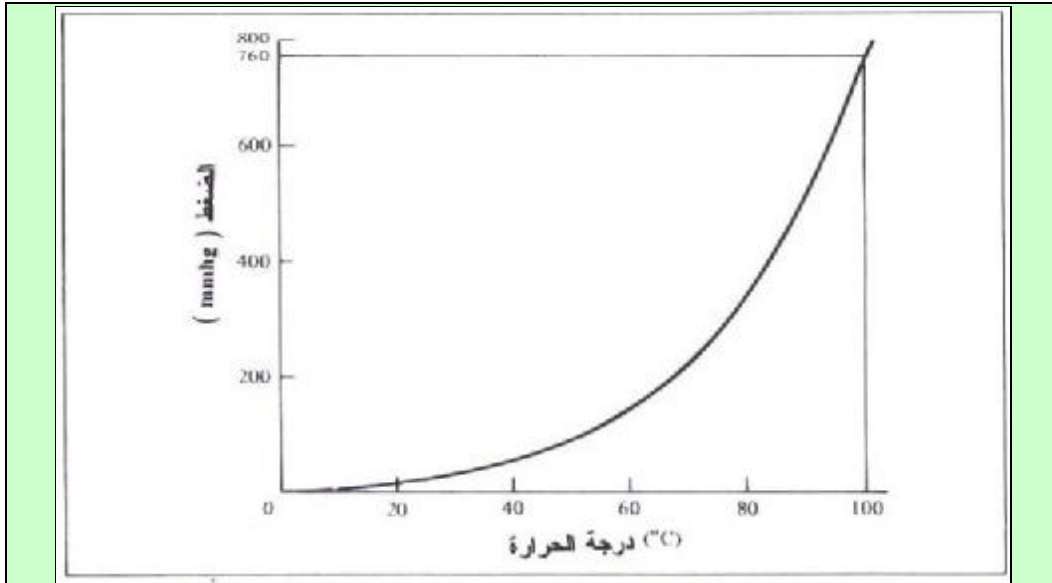


جدول ١٦ : ضغط بخار الماء كدالة لدرجة الحرارة

vapor Pressure of Water at Different Temperatures

T °C	P kPa	P mmHg	T °C	P kPa	P mmHg	T °C	P kPa	P mmHg
0	0.61	4.6	24	2.97	22.4	40	7.37	55.3
1	0.65	4.9	25	3.17	23.8	45	9.59	71.9
2	0.71	5.3	26	3.36	25.2	98	94.30	707.3
3	0.76	5.7	17	1.93	14.5	99	97.75	733.2
4	0.81	6.1	18	2.07	15.5	100	101.325	760.0
5	0.87	6.5	19	2.20	16.5	101	105.00	787.6
6	0.93	7.0	20	2.33	17.5	50	12.33	92.5
7	1.00	7.5	21	2.49	18.7	55	15.73	118.0
8	1.07	8.0	22	2.64	19.8	60	19.92	149.4
9	1.15	8.6	27	3.56	26.7	65	25.00	187.5
10	1.23	9.2	28	3.77	28.3	70	31.16	233.7
11	1.31	9.8	29	4.00	30.0	75	38.54	289.1
12	1.40	10.5	30	4.24	31.8	80	47.34	355.1
13	1.49	11.2	31	4.49	33.7	85	57.81	433.6
14	1.60	12.0	32	4.76	35.7	90	70.10	522.8
15	1.71	12.8	33	5.03	37.7	95	84.54	634.1
16	1.81	13.6	34	5.32	39.9	96	87.67	657.6
23	2.81	21.1	35	5.63	42.2	97	90.94	682.1

منحنى تغير ضغط بخار الماء مع درجة الحرارة يظهر بالشكل (٧٩)



شكل ٧٩ : ضغط بخار الماء بدلالة درجة الحرارة. تذكر أنه عند درجة غليان الماء (100 °C) فإن الضغط يكون (760 mm Hg) والذي يساوي (1 atm).

ويساهم ضغط بخار الماء في الضغط الكلي للغاز الرطب. وحسب قانون دالتون للضغوط الجزئية فإن :

الضغط الكلي = ضغط الغاز + ضغط بخار الماء المشبع.

$$P_t = P_{\text{gas}} + P_{\text{H}_2\text{O}}$$

ضغط الغاز = الضغط الكلي - ضغط بخار الماء المشبع.

$$P_{\text{gas}} = P_t - P_{\text{H}_2\text{O}}$$

ضغط بخار الماء = الضغط الكلي - ضغط الغاز.

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_t - P_{\text{gas}}$$

وإذا جمع الغاز فوق سطح الزئبق فليس من الضروري إجراء تصحيحات لضغط بخار الزئبق لأن ضغط بخار الزئبق يعتبر كمية مهملة عند درجات الحرارة العادية. ونلاحظ أن مستوى الماء واحداً داخل دورق التجميع وخارجه، لذلك فإن الضغط في الداخل يجب أن يكون مساوياً للضغط في الخارج (أي يساوي الضغط الجوي). والضغط الجوي يمكن قياسه بواسطة جهاز البارومتر. أما ضغط بخار الماء يمكن

(353)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

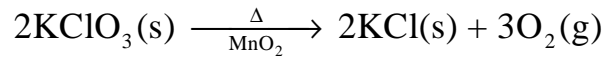
إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

الحصول عليه من الجدول (١٦) إذا عرفنا درجة الحرارة، وبالتالي فإنه يمكن لحساب الضغط الجزئي للغاز النقي :

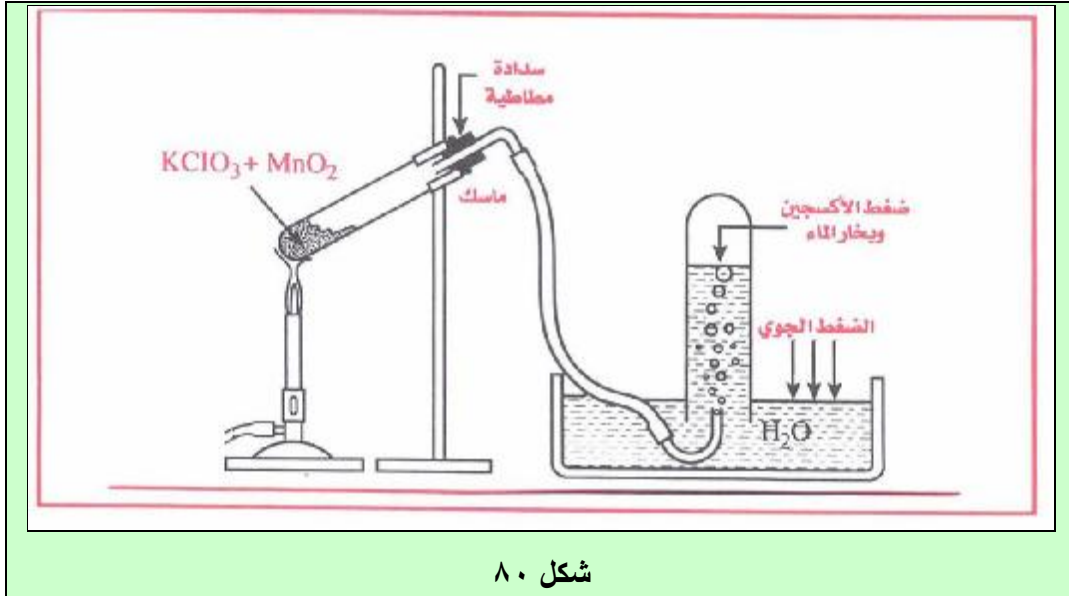
$$P_{\text{gas}} = P_t - P_{\text{H}_2\text{O}}$$

### مثال توضيحي لتجميع الغازات فوق سطح الماء :

يحضر الأوكسجين بتسخين كلورات البوتاسيوم  $\text{KClO}_3$ :

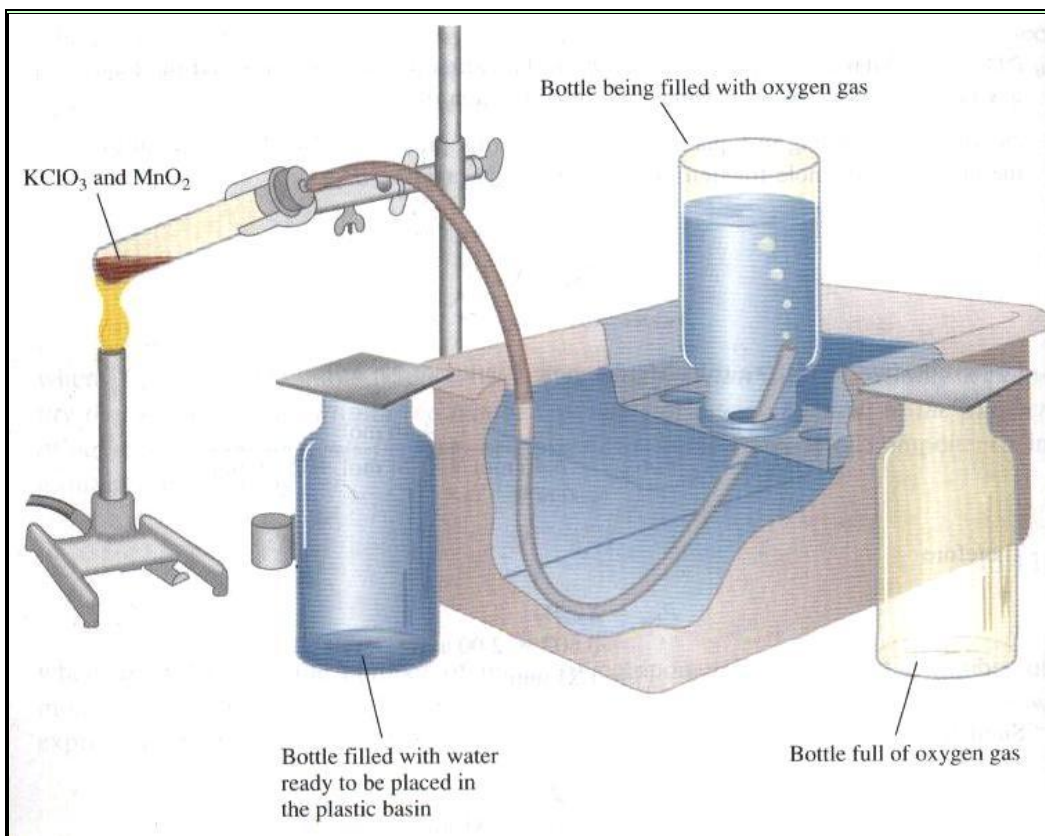


وعندما ينتج الأوكسجين يجمع فوق الماء كما في الشكلين (٨٠، ٨١).



شكل ٨٠

(353)



**Fig. 81** : An apparatus for collecting gas over water. The oxygen generated by heating potassium chlorate ( $KClO_3$ ) in the presence of a small amount of manganese dioxide ( $MnO_2$ ), which speeds up the reaction., is bubbled through water and collected in a bottle as shown. Water originally present in the bottle is pushed into the trough by the oxygen gas.

ولكن غاز الأوكسجين الذي جمع بهذه الطريقة لا يعتبر نقياً، وذلك لوجود بخار الماء في نفس الحيز.

ولهذا فإن الضغط الكلي  $P$  للغاز الموجود فوق الماء يساوي مجموع الضغط الناتج عن غاز الأوكسجين  $P$  وعن غاز بخار الماء :

$$P_t = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

$$P_{O_2} = P_t - P_{H_2O}$$

### الحجوم الجزئية Partial Volume

لو فرضنا أن الضغط في الإناء ثابت وأن درجة الحرارة ثابتة، ففي هذه الحالة فإن الحجم الكلي للخليط يساوي مجموع الحجوم الجزئية Partial Volume للغازات المكونة للخليط.

وفي حالة كون الغازات مثالية فيمكن تطبيق المعادلة العامة للغاز المثالي كل غاز في الإناء الذي ضغطه P فبالنسبة للغاز الذي كميته ( $n_1$ ) مول فإن حجمه الجزئي ( $V_1$ ) يساوي :

$$V_1 = \frac{n_1 RT}{P}$$

وللغاز الثاني :

$$V_2 = \frac{n_2 RT}{P}$$

وللغاز الثالث فإن:

$$V_3 = \frac{n_3 RT}{P}$$

وللغاز (i) فإن :

$$V_i = \frac{n_i RT}{P}$$

وإن مجموع الحجوم الجزئية تساوي الحجم الكلي ( $V_t$ ) :

$$V_t = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_i$$

وللخليط فإن :

$$(V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_i) = \frac{(n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i) RT}{P}$$

$$\therefore n_t = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i$$

$$\Rightarrow V_t = \frac{n_t R T}{P}$$

وبقسمة المعادلة :

$$V_1 = \frac{n_1 RT}{P}$$

على المعادلة :

$$V_t = \frac{n_t R T}{P}$$

نحصل على :

$$\frac{V_1}{V_t} = \frac{\frac{n_1 RT}{P}}{\frac{n_t R T}{P}}$$

$$\Rightarrow \frac{V_1}{V_t} = \frac{n_1}{n_t} = X_1$$

$$\Rightarrow \frac{V_1}{V_t} = X_1$$

ومنه فإن :

$$V_1 = X_1 V_t$$

$$V_2 = X_2 V_t$$

$$V_3 = X_3 V_t$$

ويمكن القول :

$$\text{Volume Fraction} = \left( \frac{V_1}{V_t} \right)$$

هي الكسر الحجمي Volume Fraction أي أن الكسر المولي يساوي الحجم المولي، وإن مجموع الكسور المولية للخليط تساوي واحد دائماً.

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

(357)

**الفصل الثاني : خواص الغازات**

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

**مثال (١٠٠)**

احسب الضغط المبذول لخليط من غازين 7.50 g نيتروجين ( $N_2$ )، و 6.00g هيليوم (He) في وعاء حجمه 2.50 L درجة حرارته ( $15^\circ C$ ).  
(الكتل الذرية : (N = 14, He = 4)

**الحل**

أولاً/ نحسب عدد مولات كل غاز ثم نوجد عدد المولات الكلي كما يلي :

$$n_{N_2} = \frac{m}{Mw} = \frac{7.5 \text{ g}}{28 \text{ g/mol}} = 0.27 \text{ mol}$$

$$n_{He} = \frac{m}{Mw} = \frac{6}{4} = 1.5 \text{ mol}$$

$$n_t = n_{N_2} + n_{He} = 0.27 + 1.5 = 1.77$$

وباستخدام القانون العام للغازات المثالية :

$$P_t V = n_t RT$$

$$P_t = \frac{n_t RT}{V}$$

$$P_t = \frac{1.77 \times 0.0821 \times (15 + 273)}{2.50}$$

$$P_t = 16.74 \text{ atm}$$

**مثال (١٠١)**

احسب الكسر المولي لغاز الهيدروجين بعد عملية التحليل الكهربائي للماء عند درجة حرارة  $23^\circ C$  إذا كان ضغط الماء هو 23.50 mmHg والضغط الكلي 754 mm Hg؟

(357)

## الحل

أولاً / نحسب ضغط الهيدروجين بتطبيق قانون دالتون للضغوط الجزئية :

$$P_t = P_{H_2O} + P_{H_2}$$

$$P_{H_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = 754 - 23.50$$

$$P_{H_2} = 730.5 \text{ mmHg}$$

ولحساب الكسر المولي للهيدروجين :

$$P_{H_2} = X_{H_2} P_t$$

$$X_{H_2} = \left( \frac{P_{H_2}}{P_t} \right) = \left( \frac{730.5}{754} \right) = 0.97$$

## مثال (١٠٢)

خليط من غازين (A) وكتلته 0.495 g (وزنه الجزيئي 66.0) ، (B) وكتلته 0.182 g (وزنه الجزيئي 45.5)، وكان الضغط الكلي للخليط (76.2 cmHg) احسب الضغط الجزئي لكل غاز.

## الحل

$$n_A = \frac{m_A}{Mw_A} = \frac{0.495 \text{ g}}{66 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0075 \text{ mol}$$

$$n_B = \frac{m_B}{Mw_B} = \frac{0.182}{45.5} = 0.004 \text{ mol}$$

$$n_t = n_A + n_B = 0.0075 + 0.004 = 0.0115 \text{ mol}$$

$$X_A = \frac{n_A}{n_t} = \frac{0.0075}{0.0115} = 0.6522$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_t} = \frac{0.004}{0.0115} = 0.34783$$

$$P_A = X_A P_t = 0.6522 \times 76.2 \text{ cmHg} = 49.7 \text{ cmHg}$$

$$P_B = X_B P_t = 0.34783 \times 76.2 \text{ cmHg} = 26.5 \text{ cmHg}$$



## مثال (١٠٣)

خلط جرام من الماء مع جرام من الهكسان ( $C_6H_{14}$ ) في وعاء مقفل سعته 6 لتر، وسخن الخليط حتى درجة حرارة  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ، فتحولت المادتان الى الحالة الغازية . احسب ضغط الخليط.

## الحل

$$n_{H_2O} = \frac{m}{Mw} = \frac{1}{18} = 0.0556 \text{ mol}$$

$$n_{Hexane} = \frac{m}{Mw} = \frac{1}{86} = 0.0116 \text{ mol}$$

$$n_t = n_{H_2O} + n_{Hexane} = 0.0556 + 0.0116 = 0.0672 \text{ mol}$$

$$P_t V = n_t RT$$

$$P_t = \frac{n_t RT}{V}$$

$$P_t = \frac{0.0672 \text{ mol} \times 0.082 \text{ L atmK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 523 \text{ K}}{6 \text{ L}}$$

$$P_t = 0.492 \text{ atm}$$

$$P_t = 374 \text{ mmHg}$$

## مثال (١٠٤)

(10 L) من غاز الأوكسجين في اسطوانة تحت ضغط (100 atm) أردنا ملء اسطوانات صغيرة حجم كل منها (0.4 L) وتحت ضغط (20 atm).  
أ) احسب نسبة الأوكسجين المستعملة لهذه العملية من الأسطوانة ذات سعة (10 L)  
ب) كم اسطوانة صغيرة تكفي لهذه العملية.

## الحل

على فرض أن درجة الحرارة ثابتة وأن الغاز يسلك سلوكاً مثالياً.

بما أن درجة الحرارة ثابتة، فإنه وحسب قانون بويل :

(360)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$100 \times 10 = 20 \times V_2$$

$$V_2 = 50 \text{ L}$$

$$\Rightarrow V_{O_2} = 50 - 10 = 40 \text{ L}$$

(حجم الأكسجين المتحول الى الأسطوانات الصغيرة = 40 L)

لذلك فإن نسبة الأكسجين المستعمل لهذه العملية هو :

$$\frac{40}{50} \times 100 = 80 \%$$

(ب) عدد الأسطوانات المستعملة لهذه العملية هي :

$$\frac{40}{0.4} = 100 \text{ cylinder}$$

### مثال (١٠٥)

أعلى درجة حرارية تصل إليها اسطوانة غاز في فصل الصيف ( $42^\circ \text{C}$ ) وأقل درجة حرارية في الشتاء ( $-38^\circ \text{C}$ )

كم كيلو غرام زيادة من غاز الهيدروجين تستطيع هذه الأسطوانة ذات سعة ألد ( $2000 \text{ m}^3$ ) أن تستوعبه في أقل درجة حرارية من أعلى درجة حرارية إذا كان الضغط داخل الأسطوانة هو ( $780 \text{ mmHg}$ )، افرض سلوك الغاز مثالياً.

### الحل

عدد مولات غاز الهيدروجين في فصل الصيف :

$$PV = n R T$$

$$\frac{780}{760} \times 2000 \times 10^3 = n_1 \times 0.0821 \times (42 + 273)$$

$$n_1 = 0.795 \times 10^5 \text{ moles}$$

(360)

عدد مولات غاز الهيدروجين في فصل الشتاء :

$$PV = n R T$$

$$\frac{780}{760} \times 2000 \times 10^3 = n_2 \times 0.0821 \times (-38 + 273)$$

$$n_1 = 1.065 \times 10^5 \text{ moles}$$

الزيادة في عدد مولات الهيدروجين في الصيف عنه في الشتاء :

$$n_2 - n_1 = 1.095 \times 10^5 - 0.795 \times 10^5 = 0.270 \times 10^5 \text{ moles}$$

ولحساب الزيادة في وزن الهيدروجين (حيث الوزن الجزيئي لغاز الهيدروجين :  
(2 g/mol).

$$m_{\text{kg}} = \frac{M_w \cdot n}{1000} = \frac{2 \times 0.270 \times 10^5}{1000} = 54 \text{ Kg}$$

**مثال (١٠٦)**

خليط متكون من (0.15 g) من الهيدروجين ، و (0.700 g) من النيتروجين ،  
و (0.340 g) من الأمونيا تحت ضغط كلي مقداره (1 atm) ودرجة حرارة (27 °C)

(أ) احسب الكسر المولي لكل غاز

(ب) احسب الضغط الجزئي لكل غاز

(ج) الحجم الكلي.

**الحل**

(أ) حساب عدد المولات لكل غاز :

$$n_{\text{H}_2} = \frac{0.15}{2} = 0.075 \text{ mole}$$

$$n_{\text{N}_2} = \frac{0.700}{28} = 0.025 \text{ mole}$$

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{0.340}{17} = 0.02 \text{ mole}$$

$$\Rightarrow n_T = n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}$$

$$n_T = 0.075 + 0.025 + 0.02 = 0.12 \text{ moles}$$

ويكون الكسر المولي لكل غاز :

$$X_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_T} = \frac{0.075}{0.12} = 0.625$$

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_T} = \frac{0.025}{0.12} = 0.208$$

$$X_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{n_T} = \frac{0.02}{0.12} = 0.167$$

(ب) حساب الضغط الجزئي للغازات :

$$P_{H_2} = P_{H_2} = X_{H_2} P_T = 0.625 \times 1 = 0.625 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = X_{N_2} P_T = 0.208 \times 1 = 0.208 \text{ atm}$$

$$P_{NH_3} = X_{NH_3} P_T = 0.167 \times 1 = 0.167 \text{ atm}$$

(ج) الحجم الكلي :

$$PV = n R T$$

$$1 \times V = 0.12 \times 0.082 \times (27 + 273)$$

$$V = 2.952 \text{ L}$$

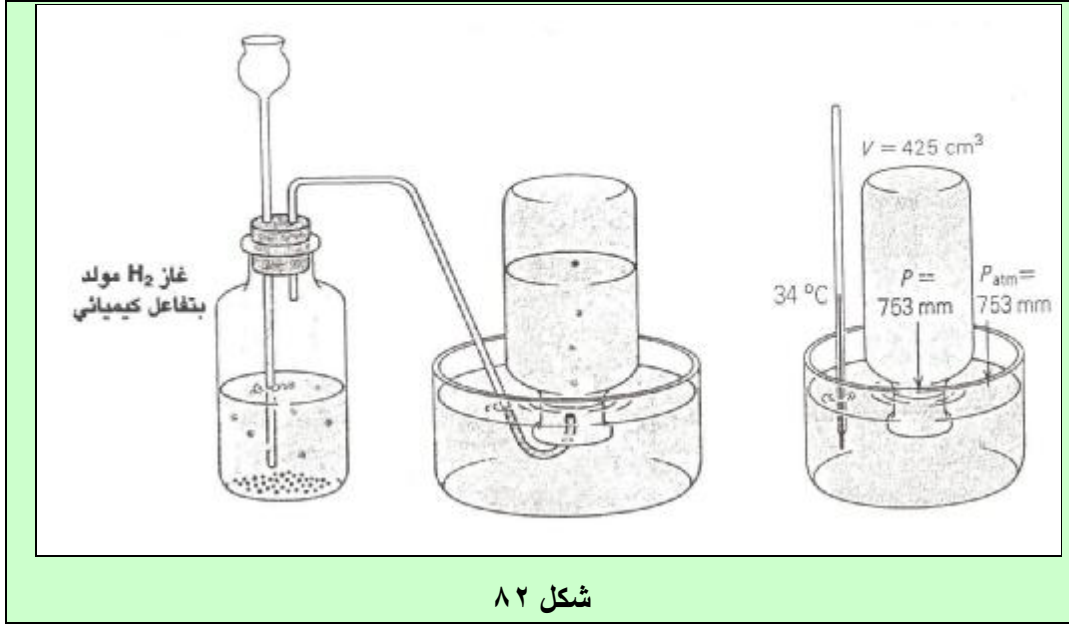
**مثال (١٠٧)**

جمعت كمية من غاز الهيدروجين في زجاجة مقلوبة (شكل ٨٢) فوق سطح الماء. وعندما تساوى سطح الماء داخل الزجاجة وخارجها كان الضغط داخل الزجاجة مساوياً للضغط الجوي وقيمته 753 mmHg. وإذا كانت درجة حرارة الماء والغاز داخل الزجاجة 34 °C، وكان الحيز الذي يوجد به الغاز داخل الزجاجة 425 cm<sup>3</sup>، فما هو حجم غاز الهيدروجين الجاف عند ضغط 760 mmHg ودرجة حرارة 0 °C؟ علماً بأن ضغط بخار الماء عند 34 °C يساوي 40 mmHg

(363)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري



شكل ٨٢

### الحل

يكون الهيدروجين فوق سطح الماء مختلطاً ببخار الماء وبذلك يكون الضغط داخل الزجاجية 753 mmHg مكوناً من الضغط الجزئي للهيدروجين وضغط بخار الماء. ويمكن إيجاد ضغط الهيدروجين الجاف اعتماداً على قانون دالتون :

$$P_t = P_{H_2} + P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = 753 - 40 = 713 \text{ mmHg}$$

ويستخدم الآن ضغط الهيدروجين الجاف لإيجاد حجمه عند 0 °C وتحت ضغط 760 mmHg وذلك بتطبيق المعادلة العامة للغازات (مع ثبات عدد المولات  $n = K$ ):

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

(363)

(364)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

وبالإستعانة بالجدول التالي :

الحالة	n	V	T	P
الحالة الابتدائية	K	425 cm <sup>3</sup>	307 K	713 mmHg
الحالة النهائية	K	V <sub>2</sub>	273 K	760 mmHg

وبالتعويض بهذه القيم :

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

$$V_2 = V_1 \times \left( \frac{P_1}{P_2} \right) \times \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$V_2 = 425 \text{ cm}^3 \times \left( \frac{713 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} \right) \times \left( \frac{273 \text{ K}}{307 \text{ K}} \right) = 355 \text{ cm}^3$$

### مثال (١٠٨)

(0.250 L) من غاز أول أكسيد الكربون (CO) جمعت في جرة مقلوبة فوق الماء عند درجة (10 °C) علماً بأن الضغط الجوي (765 mmHg). احسب عدد مولات غاز أول أكسيد الكربون المتجمع، علماً بأن ضغط بخار الماء عند هذه الدرجة الحرارية هو (9.2 mmHg)

### الحل

الضغط في الإناء هو مجموع الضغط الجزئي لـ CO والماء :

$$P_T = P_{CO} + P_{H_2O}$$

$$P_{CO} = P_T - P_{H_2O}$$

$$P_{CO} = 765 \text{ mmHg} - 9.2 \text{ mmHg} = 755.8 \text{ mmHg}$$

ومن القانون العام للغازات المثالية فإن :

(364)

$$P_{\text{CO}_2} V = n_{\text{CO}_2} R T$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2} V}{R T}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{\left(\frac{755.8}{760}\right) \times 0.250}{0.0821 \times (10 + 273)} = 0.0107 \text{ mole}$$

**مثال (١٠٩)**

إناء حجمه (500 cm<sup>3</sup>) يحتوي على الغاز (A) الذي يسلط ضغطاً مقداره (76 mmHg) عند صفر درجة مئوية وإناء آخر حجمه (800 cm<sup>3</sup>) من غاز (B) الذي يسلط ضغطاً مقداره (152 mmHg) ربط الإناءان فما هو الضغط الكلي للنظام عند صفر درجة مئوية.

**الحل**

نحسب عدد المولات الكلي  $n_t$  ، ثم نحسب الحجم الجديد الكلي ( $V_t$ )، ثم نطبق بقيمتهما في العلاقة :  $P_t V_t = n_t R T$

أولاً / حساب عدد مولات الغاز A

$$P_A V_A = n_A R T$$

$$n_A = \frac{P_A V_A}{R T}$$

$$n_A = \frac{\left(\frac{75}{760}\right) \times 0.500}{0.0821 \times (0 + 273)} = 0.00223 \text{ mol}$$

ثانياً/ حساب عدد مولات الغاز B :

$$P_B V_B = n_B RT$$

$$n_B = \frac{P_B V_B}{RT}$$

$$n_B = \frac{\left(\frac{152}{760}\right) \times 0.800}{0.0821 \times (0 + 273)} = 0.00714 \text{ mol}$$

ثالثاً/ حساب عدد المولات الكلي:

$$n_t = n_A + n_B = 0.00223 + 0.00714 = 0.00937 \text{ mol}$$

وعند وصل الإنائين مع بعضهما سيصبح لدينا حجماً جديداً هو  $(V_t = V_A + V_B)$ وعدد مولات جديد هو  $(n_t = n_A + n_B)$ ، وضغط جديداً مجهولاً  $(P_t)$  :

$$P_t V_t = n_t RT$$

$$P_t = \frac{n_t RT}{V_t}$$

$$P_t = \frac{0.00937 \times 0.0821 \times 273}{(0.500 + 0.800)}$$

$$P_t = 0.1615 \text{ atm}$$

طريقة أخرى للحل :

وفيها نوجد ضغط كل غاز على حدة ثم نجمعهما :

أولاً/ حساب الضغط الجزئي للغاز A

$$(P_1)_A (V_1)_A = (P_2)_A (V_2)_T$$

$$76 \times 500 = (P_2)_A (1300)$$

$$(P_2)_A = \frac{76 \times 500}{1300} = 29.2 \text{ mmHg}$$



## ثانياً/ حساب الضغط الجزئي للغاز B

$$(P_1)_B (V_1)_B = (P_2)_B (V_2)_T$$

$$152 \times 800 = (P_2)_B \cdot (1300)$$

$$(P_2)_B = \frac{152 \times 800}{1300} = 93.5 \text{ mmHg}$$

## ثالثاً/ حساب الضغط الكلي للغازين :

$$P_t = P_A + P_B = 29.2 + 93.5 = 122.7 \text{ mmHg}$$

ولتحويلها لوحدية (atm) :

$$P_t = \frac{122.7}{760} = 0.1615 \text{ atm}$$

## مثال (١١٠)

إذا كان ضغط الغاز المبلى بالماء 750 mmHg وكان ضغط بخار الماء 35 mmHg كم يكون ضغط الغاز جافاً؟

## الحل

$$P_T = P_{H_2O} + P_{gas}$$

$$\Rightarrow 750 = 35 + P_{gas}$$

$$P_{gas} = 750 - 35 = 715 \text{ mmHg}$$

## مثال (١١١)

مخلوط يتكون من (32 g) من الأكسجين ( $O_2$ )، و (112 g) من النيتروجين ( $N_2$ ) وضغطه الكلي (1 atm) احسب الضغط الجزئي للأكسجين.

## الحل

نحسب أولاً عدد المولات لكل غاز، ثم نوجد الكسر المولي ومنه نوجد الضغط الجزئي لكل غاز كما يلي :

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} = \frac{32}{32} = 1 \text{ mol}$$

$$n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{Mw_{N_2}} = \frac{112}{28} = 4 \text{ mol}$$

$$n_T = n_{O_2} + n_{N_2} = 1 + 4 = 5 \text{ mol}$$

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_T} = \frac{1}{5} = 0.2$$

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_T} = \frac{4}{5} = 0.8$$

$$P_{O_2} = X_{O_2} P_T = 0.2 \times 1 = 0.2 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = X_{N_2} P_T = 0.8 \times 1 = 0.8 \text{ atm}$$

**مثال (١١٢)**

إذا وضعت غازات نيتروجين ( $N_2$ ) وأكسجين ( $O_2$ ) وثاني أكسيد الكربون ( $CO_2$ ) في نفس الوعاء فإن الضغط الكلي للمزيج هو:

$$P_t = P_{N_2} + P_{O_2} + P_{CO_2}$$

فإذا كان الضغط الجزئي للنيتروجين 25 KPa، وللأكسجين 35 KPa ولثاني أكسيد الكربون 45 KPa، فيكون الضغط الكلي للمزيج:

$$P_t = 25 \text{ kPa} + 35 \text{ kPa} + 45 \text{ kPa} = 105 \text{ kPa}$$

يمكن الاستفادة من قانون دالتون في تحديد الضغط الناتج عن مزج غازين كانا أصلاً في أوعية منفصلة.

**مثال (١١٣)**

إذا تم مزج ( $200 \text{ cm}^3$ ) من  $N_2$  عند ( $25^\circ \text{C}$ )، وضغط يعادل (35 KPa) مع ( $350 \text{ cm}^3$ ) من  $O_2$  عند درجة حرارة ( $25^\circ \text{C}$ ) وضغط يعادل (45 KPa) بحيث أن الحجم الناتج يساوي  $300 \text{ cm}^3$  فماذا يكون الضغط النهائي للمزيج عند درجة  $25^\circ \text{C}$ ؟

## الحل

من قانون دالتون يمكن معاملة كل غاز في المزيج كما لو كان هو الغاز الوحيد الموجود، لذا نستطيع أن نحسب بشكل مستقل الضغوط الجديدة لكل من  $O_2$ ,  $N_2$  عند وضعهما في الوعاء سعته  $(300 \text{ cm}^3)$  وبسبب أن درجة الحرارة ثابتة، فإن القانون المتبع هو قانون بويل :

For $N_2$		For $O_2$	
P	35 kPa	$P_2$	45 kPa
V	$200 \text{ cm}^3$	$300 \text{ cm}^3$	$300 \text{ cm}^3$

حساب  $P_2$  للنيتروجين وفقاً لقانون بويل :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

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

$$\Rightarrow P_2 = 35 \left( \frac{200}{300} \right)$$

$$\Rightarrow P_2 = 23.3 \text{ kPa}$$

ونلاحظ أن الحجم قد زاد من  $(200 \text{ cm}^3)$  الى  $(300 \text{ cm}^3)$  وبالتالي فإن الضغط  $(P_1)$  سيقبل الى  $(P_2)$  ومن هنا لكي تكون

$$P_1 > P_2$$

فإن  $P_1$  تضرب في نسبة حجم أقل من الواحد وهي :

$$\left( \frac{V_1}{V_2} \right) = \left( \frac{200}{300} \right) = 0.667$$

وبالتالي فإن :

$$P_2 = P_1 (0.67)$$

$$\Rightarrow P_2 = 35(0.67)$$

$$\Rightarrow P_2 = 23.3 = P_{N_2}$$

(370)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

ثانياً / حساب ضغط  $O_2$  وفقاً لقانون بويل :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

يلاحظ أن حجم  $O_2$  انخفض من  $350 \text{ cm}^3$  إلى  $300 \text{ cm}^3$  لذلك فإن الضغط  $P_1$  سيرتفع ، ولكي يرتفع لا بد من ضربة بنسبة حجم أكبر من الواحد :

$$\Rightarrow P_2 = P_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right) = 45 \text{ kPa} \left( \frac{350}{300} \right)$$

$$P_2 = 52.5 \text{ kPa} = P_{O_2}$$

ولحساب الضغط الكلي للمزيج نجمع الضغوط الجزئية :

$$P_T = P_{N_2} + P_{O_2} = 23.3 + 52.5$$

$$P_T = 75.8 \text{ kPa}$$

**مثال (١١٤)**

لديك قنينة حجمها (10.0 L) تحوي (0.200 mol) من الميثان (0.300 mol) من الهيدروجين ، (0.400 mol) من النيتروجين عند (25 °C).  
 (أ) ما الضغط الجوي داخل القنينة؟  
 (ب) ما الضغط الجزئي لكل مكون من خليط الغازات؟

**الحل**

(أ) نحسب أولاً عدد المولات الكلي  $n_t$  :

$$n_t = 0.200 \text{ mol CH}_4 + 0.300 \text{ mol H}_2 + 0.400 \text{ mol N}_2 = 0.900 \text{ mol of gas}$$

$$V = 10.0 \text{ L}, T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$PV = nRT$$

$$P_{\text{total}} = \frac{n_t RT}{V}$$

$$P_t = \frac{(0.900 \text{ mol}) \times (0.0821 \text{ L atm/Kmol}) \times (298 \text{ K})}{10.0 \text{ L}}$$

$$P_t = 2.20 \text{ atm}$$

(370)

(ب) الضغط الجزئي لكل غاز في الخليط يمكن أن يحسب بإحلال عدد مولات كل غاز في المعادلة  $PV = nRT$  كل على حدة، وهذا يعني أن :

$$P_{CH_4} = \frac{n_{CH_4} RT}{V} = \frac{(0.200 \text{ mol}) \times (0.0821 \text{ L atm/K mol}) \times (298 \text{ K})}{10.0 \text{ L}} = 0.489 \text{ atm}$$

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2} RT}{V} = \frac{(0.300 \text{ mol}) \times (0.0821 \text{ L atm/K mol}) \times (298 \text{ K})}{10.0 \text{ L}} = 0.734 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = \frac{n_{N_2} RT}{V} = \frac{(0.400 \text{ mol}) \times (0.0821 \text{ L atm/K mol}) \times (298 \text{ K})}{10.0 \text{ L}} = 0.979 \text{ atm}$$

والضغط الكلي  $P_t$  يعطى بالعلاقة

$$P_{\text{total}} = P_{CH_4} + P_{H_2} + P_{N_2}$$

$$P_{\text{total}} = 0.489 \text{ atm} + 0.734 \text{ atm} + 0.97 \text{ atm} = 2.20 \text{ atm}$$

### مثال (١١٥)

قام طالب بتوليد غاز الأكسجين في المختبر، وتجميعه بطريقة إزاحة الماء عند درجة حرارة (25 °C) الى أن أصبح مستوى الماء داخل الدورق وخارجه متساوياً، فإذا كان حجم الغاز 245 cm<sup>3</sup> والضغط الجوي 98.5 KPa

(أ) ما هو الضغط الجزئي لغاز O<sub>2</sub> في مزيج الغاز الرطب عند 25 °C ، إذا علمت أن ضغط بخار الماء عند 25 °C هو 3.17 KPa  
(ب) ما هو حجم الأكسجين الجاف عند (STP)

### الحل

من العلاقة :

$$P_t = P_{\text{gas}} + P_{H_2O}$$

والغاز هو الأكسجين :

$$P_t = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

$$\Rightarrow P_{O_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{O_2} = 98.5 - 3.17 = 95.33 \text{ kPa}$$

وهذا هو الضغط الممارس من قبل الأكسجين لوحده.

ب) لحساب  $V(O_2)$  عند STP ( $P = 101.325 \text{ kPa}$ ,  $T = 273 \text{ K}$ )

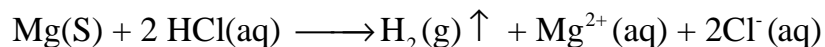
	الحالة الابتدائية (i)	الحالة النهائية (f)
V	245 cm <sup>3</sup>	V <sub>2</sub>
P	95.33 KPa	101.325 kPa
T	298 K	273 K

$$V_{O_2} = V_1 \times (\text{pressure ratio}) \cdot (\text{temperature ratio})$$

$$V_{O_2} = 245 \times \left( \frac{95.33}{101.325} \right) \times \left( \frac{273}{298} \right) = 211.17 \text{ cm}^3$$

### مثال (١١٦)

وضع شريط من المغنسيوم في كمية من الماء وأضيف إليها كمية من حمض (HCl) وتساعد الهيدروجين نتيجة للتفاعل التالي :



ثم جمع الهيدروجين من على سطح الماء في إناء حجمه (10 L) فإذا كانت كمية المغنسيوم المستخدمة تؤدي الى تصاعد (0.5 g) من الهيدروجين وكان الضغط المقاس في الإناء يساوي (488.61 torr) عند درجة حرارة التجربة.  
أ) احسب عدد مولات الهيدروجين (علماً بأن الكتلة الذرية  $A_w = 1$ ).  
ب) احسب الضغط الجزئي للهيدروجين إذا علمت أن ضغط بخار الماء يبلغ عند هذه الدرجة من الحرارة (22.76 torr).

ج) حساب الكسر المولي للماء وللهيدروجين. د) حساب عدد المولات الكلي  $(n_t)$ .

هـ) احسب كمية بخار الماء التي صاحبت عملية التجميع. و) احسب درجة حرارة التجربة.

### الحل

أ) حساب عدد مولات غاز الهيدروجين :

$$n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{Mw_{H_2}} = \frac{0.5 \text{ g}}{2 \text{ g/mol}} = 0.25 \text{ mol}$$

(ب) حساب الضغط الجزئي للهيدروجين بحسب من قانون دالتون كما يلي :

$$P_T = P_{H_2O} + P_{H_2}$$

$$P_{H_2} = P_T - P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = 488.61 \text{ torr} - 23.76 \text{ torr}$$

$$P_{H_2} = 464.91 \text{ torr}$$

(ج) حساب الكسر المولي للهيدروجين ( $X_{H_2}$ ) والماء ( $X_{H_2O}$ ) :

$$X_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P_T}$$

$$X_{H_2} = \frac{464.85}{488.61}$$

$$\Rightarrow X_{H_2} = 0.95$$

$$X_{H_2O} = 1 - X_{H_2}$$

$$X_{H_2O} = 1 - 0.95$$

$$\Rightarrow X_{H_2O} = 0.05$$

(د) حساب عدد المولات الكلي  $n_t$  :

عدد المولات الكلي يقتضي معرفة عدد مولات الهيدروجين ( $n_{H_2}$ )، وعدد مولات

بخار الماء ( $n_{H_2O}$ )

$$X_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_t}$$

$$n_t = \frac{n_{H_2}}{X_{H_2}}$$

$$n_t = \frac{0.25}{0.95}$$

$$\Rightarrow n_t = 0.263 \text{ mol}$$

هـ) حساب كمية بخار الماء  $n(\text{H}_2\text{O})$ 

من عدد المولات الكلي الذي حسب في الفقرة السابقة فإنه يمكن حساب عدد مولات بخار الماء كما يلي:

$$n_t = n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_t - n_{\text{H}_2}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.263 - 0.25$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.013 \text{ mol}$$

و) حساب درجة حرارة التجربة  $T$  :

هناك ثلاث قوانين يمكن أن تستخدم لحساب درجة الحرارة وكلها تختلف فقط في تطبيق نوع المولات كما يلي :

$$P_{\text{H}_2} V = n_{\text{H}_2} RT$$

$$\Rightarrow T = \frac{P_{\text{H}_2} V}{n_{\text{H}_2} R}$$

$$T = \frac{\left( \frac{464.91 \text{ torr}}{760 \text{ torr/atm}} \right) \times (10 \text{ L})}{(0.25 \text{ mol}) \times (0.082 \text{ Latm/K.mol})} = 298 \text{ K} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

or

$$P_T V = n_T RT$$

$$\Rightarrow T = \frac{P_T V}{n_T R}$$

$$T = \frac{\left( \frac{488.61 \text{ torr}}{760 \text{ torr/atm}} \right) \times (10 \text{ L})}{(0.263 \text{ mol}) \times (0.082 \text{ Latm/K.mol})} = 298 \text{ K} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$



## مثال (١١٧)

مخلوط من غازات يحتوي على (0.5 atm) من (O<sub>2</sub>) مع (0.2 atm) من (N<sub>2</sub>) مع (0.15 atm) من NO<sub>2</sub> فما ضغط المزيج؟

## الحل

$$P_t = P_{O_2} + P_{N_2} + P_{NO_2}$$

$$P_t = 0.5 + 0.2 + 0.15 = 0.85 \text{ atm}$$

## مثال (١١٨)

تم جمع (60 ml) من غاز الأوكسجين فوق الماء وكان ضغطه المقاس هو 755 torr عند درجة الحرارة 25 °C، فإذا كان ضغط بخار الماء عند نفس درجة الحرارة هو 24 torr فاحسب عدد المولات المتجمعة من الأوكسجين.

## الحل

أولاً/ نوجد ضغط الأوكسجين كما يلي :

$$P_t = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

$$P_{O_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{O_2} = 755 \text{ torr} - 24 \text{ torr} = 731 \text{ torr}$$

ولكي نوجد عدد مولات الأوكسجين نطبق قانون الغاز المثالي :

$$P_{O_2} = \frac{732 \text{ torr}}{760 \text{ torr/atm}} = 0.963 \text{ atm}$$

$$V = \frac{60 \text{ ml}}{1000 \text{ ml/L}} = 0.06 \text{ L}$$

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$P_{O_2} V = n_{O_2} RT$$

$$n_{O_2} = \frac{P_{O_2} V}{R T}$$

$$n = \frac{(0.963 \text{ atm}) \times (0.060 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L. atm. mol}^{-1}. \text{K}^{-1}) \times (298 \text{ K})}$$

$$n = 2.36 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

**مثال (119)**

خزان مملوء بالهيدروجين  $H_2$  فوق الماء حجمه 20 L ويبلغ ضغطه 74.7 cmHg في درجة حرارة  $27^\circ \text{C}$ ، احسب وزن وعدد جزيئات الهيدروجين إذا علمت أن ضغط بخار الماء عند نفس الدرجة يساوي 2.7 cm.Hg ؟

**الحل**

أولاً نوجد ضغط الهيدروجين :

$$P_t = P_{H_2} + P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{O_2} = 74.7 \text{ cm.Hg} - 2.7 \text{ cmHg} = 72 \text{ cm. Hg}$$

نحسب عدد مولات الهيدروجين من العلاقة :

$$P_{H_2} = \frac{72 \text{ cm Hg}}{76 \text{ cmHg/atm}} = 0.95 \text{ atm}$$

$$V = 20 \text{ L}$$

$$T = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

$$P_{H_2} V = n_{H_2} RT$$

$$n_{H_2} = \frac{P_{H_2} V}{R T}$$

$$n = \frac{(0.95 \text{ atm}) \times (20 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L. atm. mol}^{-1}. \text{K}^{-1}) \times (300 \text{ K})}$$

$$n = 0.77 \text{ mol}$$

ولحساب وزن الهيدروجين :

$$m = n \cdot M_w$$

$$m = 0.77 \text{ mol} \times (2 \times 1) \text{ g/mol}$$

$$m = 1.54 \text{ g}$$

ولحساب عدد جزيئات الهيدروجين :

$$N_{H_2} = n \cdot N_A$$

$$N_{H_2} = 0.77 \times 6.02 \times 10^{23} = 4.6354 \times 10^{23} \text{ molecules}$$

**مثال (١٢٠)**

عند جمع غاز النيتروجين فوق زجاجة مقلوبة فوق سطح البنزين عند درجة حرارة  $26^\circ\text{C}$  كان الضغط داخل الزجاجة  $80 \text{ cmHg}$  والحجم  $225 \text{ ml}$ ، احسب الضغط الجزئي للنيتروجين. علماً بأن ضغط بخار البنزين عند  $26^\circ\text{C}$  يساوي  $10 \text{ cm Hg}$ ، ثم احسب وزن غاز النيتروجين.

**الحل**

حساب الضغط الجزئي للنيتروجين :

$$P_t = P_{N_2} + P_{\text{Benzene}}$$

$$P_{N_2} = P_t - P_{\text{Benzene}}$$

$$P_{N_2} = 80 \text{ cm.Hg} - 10 \text{ cmHg} = 70 \text{ cm. Hg}$$

(378)

**الفصل الثاني : خواص الغازات**

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

**ثم نحسب عدد مولات النيتروجين :**

$$P_{N_2} = \frac{70 \text{ cm Hg}}{76 \text{ cm Hg}} = 0.921 \text{ atm}$$

$$V = \frac{225 \text{ ml}}{1000 \text{ ml/L}} = 0.225 \text{ L}$$

$$T = 26 + 273 = 299 \text{ K}$$

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(0.921 \text{ atm}) \times (0.225 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times (299 \text{ K})} = 8.44 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

**ولحساب وزن غاز النيتروجين :**

$$m = n \times Mw$$

$$m = 8.44 \times 10^{-3} \text{ mol} \times (2 \times 14) = 0.23632 \text{ g}$$

**مثال (١٢١)**

تم تجميع غاز الهيدروجين  $H_2$  فوق الماء في وعاء سعته 750 ml وذلك عند الدرجة (25 °C) وضغط (755 torr) . احسب كتلة الهيدروجين الجاف الذي تم تجميعه علماً بأن الضغط البخاري للماء عند نفس الدرجة يساوي 24 torr

**الحل****الجواب : 0.06 g****مثال (١٢٢)**

قام أحد الكيميائيين بجمع 500 ml من النيتروجين ( $N_2$ ) فوق سطح الماء عند (25 °C) و 75.5 cm Hg احسب عدد جزيئات النيتروجين، علماً بأن ضغط بخار الماء عند (25 °C) تساوي 2.4 cm Hg

(378)

**الحل**

نحسب أولاً ضغط الهيدروجين :

$$P_t = P_{H_2} + P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = 75.5 - 2.4 = 73.1 \text{ cmHg}$$

$$P_{H_2} = \frac{73.1 \text{ cmHg}}{76 \text{ cm} \cdot \text{Hg/atm}} = 0.962 \text{ atm}$$

نحسب عدد مولات غاز الهيدروجين :

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(0.962 \text{ atm}) \times (0.500 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times (298 \text{ K})}$$

$$n = 0.02 \text{ mol}$$

نحسب عدد جزيئات غاز الهيدروجين من العلاقة التالية :

$$N_{H_2} = n \times N_A$$

$$N_{H_2} = 0.02 \times 6.023 \times 10^{23} = 1.204 \times 10^{22} \text{ molecule}$$

**مثال (١٢٣)**

تم جمع (24.8 g) من غاز الأكسجين فوق سطح الماء عند (30 °C) وضغط قدره (736 mmHg)، ما حجم الأكسجين الذي تم جمعه، علماً بأن ضغط بخار الماء عند (25 °C) تساوي (3.1 cmHg) (الكتلة الذرية للأكسجين = 16)

**الحل**

أولاً نوجد ضغط الأكسجين من الضغط الكلي :

$$1 \text{ cmHg} \longrightarrow 10 \text{ mmHg}$$

$$P \longrightarrow 736 \text{ mmHg}$$

$$P = \frac{1 \text{ cmHg} \times 736 \text{ mmHg}}{10 \text{ mmHg}}$$

$$P = 73.6 \text{ cmHg}$$

$$P_t = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{O}_2}$$

$$P_{\text{O}_2} = P_t - P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$P_{\text{O}_2} = 73.6 \text{ cmHg} - 3.1 \text{ cmHg} = 70.5 \text{ cmHg}$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{70.5 \text{ cmHg}}{76 \text{ cmHg/atm}} = 0.93 \text{ atm}$$

نوجد عدد مولات الأكسجين :

$$n = \frac{m}{M_w}$$

$$n = \frac{24.8 \text{ g}}{(2 \times 16) \text{ g/mol}}$$

$$n = \frac{24.8 \text{ g}}{32 \text{ g/mol}} = 0.775 \text{ mol}$$

ومنه نحسب حجم الأكسجين بقانون الغازات العام :

$$PV = nRT$$

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

$$V = \frac{(0.775 \text{ mol}) \times (0.0821 \text{ L. atm. mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{(0.928 \text{ atm})}$$

$$V = 20.43 \text{ L}$$

**مثال (١٢٤)**

تم في أحد التجارب تجميع (0.1 mol) من غاز مثالي عند درجة حرارة معينة فوق الماء في إناء حجمه (2.5 L) حتى بلغ الضغط (745 torr) فإذا علمت أن الضغط بخار الماء عند نفس درجة الحرارة (23.8 torr) فأوجد درجة الحرارة.

(381)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

### الحل

ضغط الغاز المثالي :

$$P_t = P_g + P_{H_2O}$$

$$P_{(g)} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{(g)} = 745 \text{ torr} - 23.8 \text{ torr} = 721.2 \text{ torr}$$

$$P_{(g)} = \frac{721.2 \text{ torr}}{760 \text{ torr/atm}} = 0.95 \text{ atm}$$

ولحساب درجة الحرارة :

$$PV = nRT$$

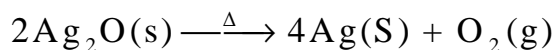
$$T = \frac{PV}{nR}$$

$$T = \frac{(0.95 \text{ atm}) \times (2.5 \text{ L})}{(0.1 \text{ mol}) \times (0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})}$$

$$T = 289.28 \text{ K}$$

### مثال (١٢٥)

تم إنتاج غاز الأكسجين من تسخين عينة من أكسيد الفضة كتلتها (8 g) وفقاً للمعادلة التالية :



فإذا جمع هذا الغاز فوق الماء وكانت درجة الحرارة (35 °C)، وكان الضغط الكلي يساوي (1 atm) فاحسب حجم الأكسجين المتجمع إذا علمت أن الضغط البخاري للماء عند تلك الدرجة (0.0555 atm) (الكتل الذرية : (O = 16, Ag = 107.9)

### الحل

نحسب أولاً ضغط غاز الأكسجين :

(381)

(382)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

$$P_t = P_{H_2O} + P_{O_2}$$

$$P_{O_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{O_2} = 1 \text{ atm} - 0.0555 \text{ atm} = 0.9445 \text{ atm}$$

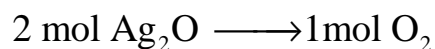
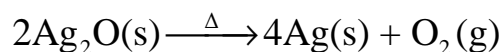
نحسب عدد مولات  $Ag_2O$  المتفاعلة :

$$n_{Ag_2O} = \frac{m}{Mw}$$

$$n_{Ag_2O} = \frac{8}{(2 \times 107.9 + 16)} = \frac{8 \text{ g}}{231.8 \text{ g/mol}}$$

$$n_{Ag_2O} = 0.0345 \text{ mol}$$

ثم نحسب عد مولات الأوكسجين الناتجة عن هذه الكمية من أكسيد الفضة وفقاً للمعادلة :



$$n_{O_2} = \frac{(1 \text{ mol } O_2) \times (0.0345 \text{ mol } Ag_2O)}{(2 \text{ mol } Ag_2O)} = 0.01725 \text{ mol}$$

ولحساب حجم الأوكسجين المتجمع :

$$PV = nRT$$

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

$$V = \frac{(0.01725 \text{ mol}) \times (0.0821 \text{ L. atm. mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (35 + 273)\text{K}}{(0.9445 \text{ atm})}$$

$$V = 0.4618 \text{ L}$$

(382)



## مثال (١٢٦)

أسطوانة حجمها  $(800 \text{ cm}^3)$  تحتوي على غاز الأرجون (Ar) أضيف إليه  $(0.583 \text{ g})$  من غاز النيون (Ne) فإذا كان ضغط الغاز داخل الأسطوانة يساوي  $(1.17 \text{ atm})$  عند  $(22 \text{ }^\circ\text{C})$  احسب وزن غاز الأرجون في هذه الأسطوانة  $(\text{Ne} = 20, \text{Ar} = 40)$

## الحل

في هذه المسألة لا يوجد لدينا ضغط أحد الغازين لذلك لا يمكن تطبيق معادلة دالتون، ولكن لدينا الضغط الكلي الذي يمكن أن نحسب به عدد المولات الكلي كما يلي :

$$P_t V = n_t RT$$

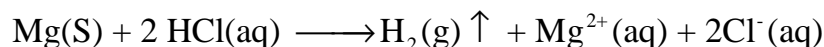
$$n_t = \frac{P_t V}{RT}$$

$$n_t = \frac{(1.17 \text{ atm}) \times (800/1000)}{(0.0821 \text{ L.atm. K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (22 + 273) \text{ K}}$$

$$n_t = 0.0386 \text{ mol}$$

## مثال (١٢٧)

وضع شريط من المغنسيوم في كمية من الماء وأضيف إليها كمية من حمض (HCl) وتساعد الهيدروجين نتيجة للتفاعل التالي :



ثم جمع الهيدروجين من على سطح الماء في إناء حجمه  $(10 \text{ L})$  فإذا كانت كمية المغنسيوم المستخدمة تؤدي الى تصاعد  $(0.5 \text{ g})$  من الهيدروجين وكان الضغط المقاس في الإناء يساوي  $(488.61 \text{ torr})$  عند درجة حرارة التجربة.  
 أ) احسب عدد مولات الهيدروجين (علماً بأن الكتلة الذرية  $(\text{H} = 1)$ .  
 ب) احسب الضغط الجزئي للهيدروجين إذا علمت أن ضغط بخار الماء يبلغ عند هذه الدرجة من الحرارة  $(22.76 \text{ torr})$ .

ج) حساب الكسر المولي للماء والهيدروجين. (د) حساب عدد المولات الكلي  $(n_t)$ .

هـ) احسب كمية بخار الماء التي صاحبت عملية التجميد. (و) احسب درجة حرارة التجربة.

**الحل**

أ) حساب عدد مولات غاز الهيدروجين :

$$n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{Mw_{H_2}} = \frac{0.5 \text{ g}}{2 \text{ g/mol}} = 0.25 \text{ mol}$$

ب) حساب الضغط الجزئي للهيدروجين يحسب من قانون دالتون كما يلي :

$$P_T = P_{H_2O} + P_{H_2}$$

$$P_{H_2} = P_T - P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = 488.61 \text{ torr} - 23.76 \text{ torr}$$

$$P_{H_2} = 464.91 \text{ torr}$$

ج) حساب الكسر المولي للهيدروجين  $(X_{H_2})$  والماء  $(X_{H_2O})$  :

$$X_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P_T}$$

$$X_{H_2} = \frac{464.85}{488.61} \Rightarrow X_{H_2} = 0.95$$

$$X_{H_2O} = 1 - X_{H_2}$$

$$X_{H_2O} = 1 - 0.95 \Rightarrow X_{H_2O} = 0.05$$

د) حساب عدد المولات الكلي  $n_t$  :

عدد المولات الكلي يقتضي معرفة عدد مولات الهيدروجين  $(n_{H_2})$ ، وعدد مولات بخار الماء  $(n_{H_2O})$

$$X_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_t}$$

$$n_t = \frac{n_{H_2}}{X_{H_2}}$$

$$n_t = \frac{0.25}{0.95}$$

$$\Rightarrow n_t = 0.263 \text{ mol}$$

**هـ) حساب كمية بخار الماء  $n(H_2O)$** 

من عدد المولات الكلي الذي حسب في الفقرة السابقة فإنه يمكن حساب عدد مولات بخار الماء كما يلي :

$$n_t = n_{H_2} + n_{H_2O}$$

$$n_{H_2O} = n_t - n_{H_2}$$

$$n_{H_2O} = 0.263 - 0.25$$

$$n_{H_2O} = 0.013 \text{ mol}$$

**و) حساب درجة حرارة التجربة  $T$  :**

هناك ثلاث قوانين يمكن أن تستخدم لحساب درجة الحرارة وكلها تختلف فقط في تطبيق نوع المولات كما يلي :

$$P_{H_2} V = n_{H_2} RT \Rightarrow T = \frac{P_{H_2} V}{n_{H_2} R}$$

$$T = \frac{\left( \frac{464.91 \text{ torr}}{760 \text{ torr/atm}} \right) \times (10 \text{ L})}{(0.25 \text{ mol}) \times (0.082 \text{ Latm/K.mol})} = 298 \text{ K} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$P_T V = n_T RT \Rightarrow T = \frac{P_T V}{n_T R}$$

$$T = \frac{\left( \frac{488.61 \text{ torr}}{760 \text{ torr/atm}} \right) \times (10 \text{ L})}{(0.263 \text{ mol}) \times (0.082 \text{ Latm/K.mol})} = 298 \text{ K} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

## مثال (١٢٨)

عينة من غاز جاف حجمها (100 ml) عند درجة حرارة (20 °C) وتحت ضغط 750 mmHg، وشغلت حجماً قدره (105 ml) عندما جمعت فوق الماء عند درجة حرارة 25 °C وتحت ضغط 750 mmHg، احسب ضغط بخار الماء عند درجة حرارة 25 °C

## الحل

المعطيات :  $V_1 = 100 \text{ ml}$ ,  $V_2 = 105 \text{ ml}$ ,  $T_1 = 20 \text{ °C} = 293 \text{ K}$ ,  $T_2 = 25 \text{ °C} = 298 \text{ K}$ ,

$$P_t = 750 \text{ mmHg}, P_1 = 750 \text{ mmHg}, P_2 = ?, P(\text{H}_2\text{O}) = ?$$

لكي نحسب ضغط بخار الماء فإنه لا بد من معرفة ضغط الغاز النهائي ( $P_2$ ) ومن ثم نطرحه من الضغط الكلي ( $P_t$ ) لنحصل على ضغط بخار الماء.  
نحسب أولاً ضغط الغاز ( $P_2$ ) من القانون الموحد للغازات :

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

$$\frac{750 \text{ mmHg} \times 100 \text{ ml}}{293 \text{ K}} = \frac{P_2 \times 105 \text{ ml}}{298 \text{ K}}$$

$$P_2 = \frac{750 \text{ mmHg} \times 100 \text{ ml} \times 298 \text{ K}}{293 \text{ K} \times 105 \text{ ml}}$$

$$P_2 = 726.47 \text{ mmHg}$$

ومن ثم يمكن حساب ضغط بخار الماء كما يلي :

$$P_t = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{gas}}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_t - P_{\text{gas}}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 750 - 726.47$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 23.53 \text{ torr}$$

## مثال (١٢٩)

أ) ما الحجم الذي يشغله 1.25 g من غاز الأوكسجين O<sub>2</sub> المشبع ببخار الماء عند الدرجة 25 °C وتحت ضغط كلي قدره 749 mmHg علماً بأن ضغط بخار الماء عند الدرجة 25 °C يساوي 23.8 mmHg (R = 0.0821 L. atm/K. mol)

(الكتل الذرية : H = 1, O = 16).

ب) احسب عدد مولات الماء.

## الحل

لحساب حجم غاز الأوكسجين لا بد من معرفة ضغطه من الضغط الكلي كما يلي :

$$P_t = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

$$P_{O_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{O_2} = 749 - 23.8$$

$$P_{O_2} = 725.2 \text{ mm. Hg}$$

$$P_{O_2} = \frac{725.2 \text{ mm.Hg}}{760 \text{ mmHg/atm}}$$

$$P_{O_2} = 0.954 \text{ atm}$$

وبالتالي لحساب حجم غاز الأوكسجين نتبع قانون الغازات العام :

$$P \times V = n R T$$

$$0.954 \times V = \left( \frac{1.25}{2 \times 16} \right) \times (0.0821 \text{ L. atm/K.mol}) \times (298 \text{ K})$$

$$V = \frac{0.039 \times 0.0821 \times 298}{0.954}$$

$$V = 1 \text{ L}$$

ب) حساب عدد مولات الماء :

بنفس الطريقة وبعد حساب حجم الوعاء فإن عدد مولات الماء يحسب من العلاقة :

$$PV = nRT$$

$$\left(\frac{23.8}{760} \text{ atm}\right) \times 1 \text{ L} = n_{\text{H}_2\text{O}} \times (0.0821 \text{ L atm/K. mol}) \times (298 \text{ K})$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 1.28 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

**مثال (١٣٠)**

غاز جاف يشغل حجماً قدره  $127 \text{ cm}^3$  عند الظروف القياسية (STP) فإذا جمعت نفس هذه الكتلة من الغاز فوق سطح الماء وكان الضغط الكلي للغاز (745 mmHg) فما هو الحجم الذي سيشغله إذا علمت أن ضغط بخار الماء يساوي (21 mmHg) عند درجة حرارة  $23^\circ \text{C}$ ؟

**الحل**

نحسب أولاً ضغط الغاز النهائي بعد جمعه من الضغط الكلي بتطبيق قانون دالتون للضغوط الجزئية :

$$P_t = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{gas}}$$

$$P_{\text{gas}} = P_t - P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$P_{\text{gas}} = 745 \text{ mmHg} - 21 \text{ mm.Hg}$$

$$P_{\text{gas}} = 724 \text{ mmHg}$$

$$\Rightarrow P_2 = 724 \text{ mmHg}$$

ولحساب الحجم النهائي للغاز بعد جمعه نطبق القانون الموحد للغازات :

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

$$\frac{760 \times 127}{273} = \frac{724 \times V_2}{296}$$

$$V_2 = 144.5 \text{ cm}^3$$

**مثال (١٣١)**

كم جراماً من الكربون يوجد في 20 L من غاز CO إذا جمع فوق سطح الماء عند درجة حرارة  $20^\circ \text{C}$  و ضغط 750 mm.Hg (علماً بأن ضغط بخار الماء عند

(389)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

الدرجة 20 °C يساوي (17.5 mmHg). (علماً بأن : R = 0.0821 L.atm/K. mol).

**الحل**

أولاً/ نوجد ضغط الغاز باستخدام قانون دالتون للضغوط الجزئية :

$$P_t = P_{H_2O} + P_{CO_2}$$

$$P_{CO_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{CO_2} = 750 \text{ mmHg} - 17.5 \text{ mmHg} = 732.5 \text{ mmHg}$$

$$P_{CO_2} = \frac{732.5 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg/atm}} = 0.964 \text{ atm}$$

وبتطبيق قانون الغاز المثالي نحسب عدد مولات غاز CO<sub>2</sub> ومنها نحسب عدد مولات الكربون :

$$PV = nRT$$

$$0.964 \text{ atm} \times 20 \text{ L} = n_{CO_2} \times 0.0821 \text{ L. atm/K. mol} \times 293 \text{ K}$$

$$n_{CO_2} = \frac{0.964 \text{ atm} \times 20 \text{ L}}{(0.0821 \text{ L.atm/K.mol}) \times 293 \text{ K}}$$

$$n_{CO_2} = 0.80 \text{ mol}$$

وبالتالي نحسب عدد المولات من الكربون الموجودة في 0.8 mol من ثاني أكسيد الكربون.

$$n_C = 0.8 \text{ mol CO}_2 \times \left( \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \right)$$

$$n_C = 0.8 \text{ mol}$$

$$m_C = n_C \cdot A_w$$

$$m_C = 0.8 \times 12$$

$$m_C = 9.6 \text{ g}$$

(389)

## مثال (١٣٢)

مزيج غازي يتكون من 50.0 g من غاز الأوكسجين  $O_2$  و 50.5 g من غاز الميثان  $CH_4$  موجود في وعاء تحت ضغط 600 mmHg ، ما هو الضغط الجزئي لغاز الأوكسجين في المزيج؟  
(علماً بأن الكتل الذرية :  $C = 12, O = 16, H = 1$ ).

## الحل

نحسب أولاً عدد المولات لكل غاز، عدد المولات الكلي، الكسر المولي لكل غاز كما يلي :

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} = \frac{50.0 \text{ g}}{32 \text{ g/mol}} = 1.56 \text{ mol}$$

$$n_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{Mw_{CH_4}} = \frac{50.5 \text{ g}}{16 \text{ g/mol}} = 3.16 \text{ mol}$$

$$n_t = 1.56 + 3.16 = 4.72 \text{ mol}$$

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_t} = \frac{1.56 \text{ mol}}{4.72 \text{ mol}} = 0.33$$

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_t} = \frac{3.16 \text{ mol}}{4.72 \text{ mol}} = 0.67$$

وبالتالي يمكن حساب الضغط الجزئي لكل غاز كما يلي :

$$P_{O_2} = X_{O_2} P_t$$

$$P_{O_2} = 0.33 \times 600 \text{ mmHg} = 198 \text{ mmHg}$$

$$P_{CH_4} = X_{CH_4} P_t$$

$$P_{CH_4} = 0.67 \times 600 = 402 \text{ mmHg}$$



## مثال (١٣٣)

مزيج غازي يحتوي على  $2 \times 10^{23}$  جزيء من النيتروجين  $N_2$  و  $8.0 \times 10^{23}$  جزيء من الميثان  $CH_4$ ، فإذا كان الضغط الكلي للغازين 740 mmHg، فاحسب الضغط الجزئي لكل غاز. (علماً بأن الكتل الذرية  $C = 12$ ,  $H = 1$ ,  $N = 14$ ).

## الحل

نوجد أولاً عدد المولات لكل غاز، عدد المولات الكلي، الكسر المولي لكل غاز ثم نحسب الضغط الجزئي كما يلي :

$$n_{N_2} = \frac{N_{N_2}}{N_A} = \frac{2 \times 10^{23}}{6.023 \times 10^{23}} = 0.332 \text{ mol}$$

$$n_{CH_4} = \frac{N_{CH_4}}{N_A} = \frac{8.0 \times 10^{23}}{6.023 \times 10^{23}} = 1.33 \text{ mol}$$

$$n_t = n_{N_2} + n_{CH_4} = 0.332 + 1.33 = 1.662 \text{ mol}$$

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_t} = \frac{0.332}{1.662} = 0.2$$

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_t} = \frac{1.33}{1.662} = 0.8$$

$$P_{N_2} = X_{N_2} P_t = 0.2 \times 740 \text{ mmHg} = 148 \text{ mmHg}$$

$$P_{CH_4} = X_{CH_4} P_t = 0.8 \times 740 \text{ mmHg} = 592 \text{ mmHg}$$

## مثال (١٣٤)

جمعت عينة من الهيدروجين حجمها  $152 \text{ cm}^3$  عند درجة حرارة  $25^\circ \text{C}$  وتحت ضغط كلي قدره 758 mmHg بطريقة التحليل الكهربائي للماء. فإذا علمت أن ضغط بخار الماء عند نفس الدرجة من الحرارة مساوياً 23.76 mmHg ، فإذا علمت أن الكتل الذرية : (الكتل الذرية :  $H = 1$ ,  $O = 16$ )

(392)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

فاحسب :

أ) الضغط الجزئي لغاز الهيدروجين ( $H_2$ ) (ب) عدد مولات الهيدروجين التي تم الحصول عليها  
ج) الكسر المولي لكل من الهيدروجين  $H_2$  والماء  $H_2O$  في المزيج الغازي.

**الحل**

أ) حساب الضغط الجزئي لغاز الهيدروجين :

$$P_t = P_{H_2} + P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = 758 - 23.76$$

$$P_{H_2} = 734.24 \text{ mmHg}$$

ب) ولحساب عدد مولات الهيدروجين نتبع العلاقة :

$$PV = nRT$$

$$(734.42) \times (152 \times 10^{-3}) = n_{H_2} (0.0821 \text{ L. atm/mol.K}) \times (298 \text{ K})$$

$$n_{H_2} = \frac{\left(\frac{734.42}{760}\right) \times (152 \times 10^{-3})}{(0.0821 \text{ L. atm/mol.K}) \times (298 \text{ K})}$$

$$n_{H_2} = 0.006 \text{ mol}$$

ج) حساب الكسر المولي لكل من الهيدروجين والماء في المزيج الغازي :

نحسب أولاً عدد المولات لكل غاز ثم عدد المولات الكلي :

(392)

(393)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

$$P_{H_2} = X_{H_2} P_t$$

$$X_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P_t}$$

$$X_{H_2} = \frac{734.24 \text{ mmHg}}{758 \text{ mmHg}}$$

$$\Rightarrow X_{H_2} = 0.969$$

$$X_{H_2O} = 1 - X_{H_2}$$

$$X_{H_2O} = 1 - 0.969 \Rightarrow X_{H_2O} = 0.031$$

مثال (١٣٥)

جمعت عينة من الأكسجين فوق الماء حجمها 370 ml عند درجة حرارة 23 °C وضغط 0.992 atm، فما هو الحجم الذي ستشغله هذه العينة إذا كانت جافة عند الظروف القياسية (STP) (ضغط بخار الماء عند 23 °C يساوي 0.1088 atm)

الحل

أولاً نحسب الضغط الأولي للغاز عندما كان مخلوطاً مع بخار الماء كما يلي :

$$P_t = P_1 + P_{H_2O}$$

$$P_1 = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_1 = 0.992 - 0.1088$$

$$P_1 = 0.8832 \text{ atm}$$

وبالتالي لحساب الحجم النهائي  $V_2$  نتبع القانون الموحد للغازات :

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

$$\frac{0.8832 \times 370}{296} = \frac{1 \times V_2}{298}$$

$$V_2 \times 296 = 0.8832 \times 370 \times 298$$

$$V_2 = \frac{0.8832 \times 370 \times 298}{296} = 329 \text{ ml}$$

(393)

(394)

**الفصل الثاني : خواص الغازات**

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

**مثال (١٣٦)**

يزن لتر واحد من غاز 1.5 g عند درجة حرارة 25 °C وتحت ضغط 730 mm.Hg

(أ) ما هو الحجم الذي يشغله هذا الغاز عند الظروف القياسية.

(ب) ما هو الوزن الجزيئي لهذا الغاز.

**الحل**

(أ) حساب حجم الغاز  $V_2$  :

بتطبيق القانون الموحد للغازات :

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

$$\frac{730 \times 1000}{298} = \frac{760 \times V_2}{273}$$

$$V_2 = 880 \text{ ml}$$

$$V_2 = 0.880 \text{ L}$$

(ب) حساب الوزن الجزيئي للغاز :

$$PV = nRT$$

$$PV = \left( \frac{m}{M_w} \right) RT$$

$$1 \times 0.880 = \left( \frac{1.5}{M_w} \right) \times 0.082 \times 273$$

$$M_w = 38.16 \text{ g/mol}$$

**مثال (١٣٧)**

مزيج من 0.560 g من غاز الأكسجين  $O_2$  و 0.560 g من غاز النيتروجين  $N_2$  يؤثر بضغط وقدره 0.600 atm، ما هو الضغط الجزئي لكل غاز؟ (علماً بأن

الكتل الذرية :  $N = 14, O = 16$ )

(394)

## الحل

نحسب عدد المولات لكل غاز، المجموع الكلي للمولات، الكسر المولي لكل غاز ومنه نحسب الضغط الجزئي لكل غاز :

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} = \frac{0.560 \text{ g}}{32 \text{ g/mol}} = 0.0175 \text{ mol}$$

$$n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{Mw_{N_2}} = \frac{0.560 \text{ g}}{28 \text{ g/mol}} = 0.02 \text{ mol}$$

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_t} = \frac{0.0175}{0.0375} = 0.47$$

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_t} = \frac{0.02}{0.0375} = 0.53$$

$$\Rightarrow P_{O_2} = X_{O_2} \cdot P_t = 0.47 \times 0.600 = 0.282 \text{ atm}$$

$$\Rightarrow P_{N_2} = X_{N_2} \cdot P_t = 0.53 \times 0.600 = 0.318 \text{ atm}$$

## مثال (١٣٨)

جمعت عينة من غاز فوق الماء عند درجة حرارة  $50^\circ\text{C}$  وتشغل حجماً قدره 1.00 L يؤثر الغاز الرطب بضغط وقدره 1.00 atm، وعندما جفف وجد أن العينة تشغل حجماً قدره (1.00 L) وتؤثر بضغط قدره 1.00 atm عند درجة حرارة  $95^\circ\text{C}$  فما هو الضغط البخاري للماء عند درجة حرارة  $50^\circ\text{C}$ ؟

## الحل

نحسب الضغط الأولي للغاز (المخلوط مع الماء) بالقانون الموحد للغازات :

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

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

$$P_1 = \frac{(1 \text{ atm})(1.00 \text{ L}) \times (323 \text{ K})}{(1.00 \text{ L}) \times (368 \text{ K})}$$

$$P_1 = 0.878 \text{ atm}$$

وبالتالي لحساب ضغط بخار الماء نستخدم قانون دالتون للضغوط الجزئية كما يلي

:

$$P_t = (P_1)_g + P_{H_2O}$$

$$P_{H_2O} = P_t - (P_1)_g$$

$$P_{H_2O} = 1 - 0.878$$

$$P_{H_2O} = 0.122 \text{ atm}$$

### مثال (١٣٩)

جمعت عينة من غاز حجمها 500 ml فوق الماء عند درجة حرارة 30 °C وضغط بارومتري 1.01 atm، فما هو الحجم الذي سيشغله الغاز إذا كان جافاً وعند درجة حرارة 100 °C، وضغط 1.00 atm؟ (ضغط بخار الماء عند 30 °C = 0.042 atm).

### الحل

أولاً نحسب ضغط الغاز (المخلوط مع الماء) كما يلي :

$$P_t = (P_1)_g + P_{H_2O}$$

$$(P_1)_g = P_t - P_{H_2O}$$

$$(P_1)_{g_1} = 1.01 - 0.042$$

$$(P_1)_g = 0.968 \text{ atm}$$

ولحساب الحجم الذي سيشغله الغاز عندما يكون جافاً ( $V_2$ ) نستخدم القانون الموحد للغازات :

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

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{P_2 T_1} = \frac{0.968 \text{ atm} \times 500 \text{ ml} \times 373 \text{ K}}{1 \text{ atm} \times 303 \text{ K}} = 595.8 \text{ ml}$$

## مثال (١٤٠)

يبلغ الضغط الجزئي لغاز الميثان  $\text{CH}_4$  0.225 atm ولغاز الإيثان  $\text{C}_2\text{H}_6$  (0.165 atm) في مزيج غازي يتكون في هذين الغازين.

(أ) ما هو الكسر المولي لكل غاز في المزيج؟

(ب) إذا كان المزيج يشغل حجماً وقدره 9.73 L عند درجة حرارة  $35^\circ\text{C}$  فما هو عدد المولات الغاز في المزيج.

(ج) كم جراماً من كل غاز يوجد في المزيج؟

## الحل

(أ) حساب الكسر المولي للغازين :

$$P_t = P_{\text{CH}_4} + P_{\text{C}_2\text{H}_6}$$

$$P_t = 0.225 + 0.165$$

$$P_t = 0.390 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CH}_4} = X_{\text{CH}_4} P_t$$

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_t}$$

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{0.225}{0.390}$$

$$\Rightarrow X_{\text{CH}_4} = 0.577$$

$$X_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_6}}{P_t}$$

$$X_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{0.165}{0.390}$$

$$\Rightarrow X_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0.423$$

(ب) حساب عدد المولات الكلي من القانون العام للغازات :

$$P_t V = n_t R T$$

$$n_t = \frac{P_t V}{RT}$$

$$n_t = \frac{0.39 \text{ atm} \times 9.73 \text{ L}}{0.0821 \text{ L.atm/mol.K} \times 308 \text{ K}}$$

$$n_t = 0.150 \text{ mol}$$

(ج) حساب جرامات كل غاز في المزيج :

في البداية لا بد من حساب عدد مولات كل غاز على حدة ومنه نوجد جرامات كل غاز :

$$(n_t = 0.150 \text{ mol}, X_{\text{CH}_4} = 0.577, X_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0.423)$$

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_t}$$

$$n_{\text{CH}_4} = X_{\text{CH}_4} n_t$$

$$n_{\text{CH}_4} = 0.577 \times 0.150$$

$$\Rightarrow n_{\text{CH}_4} = 0.09 \text{ mol}$$

$$X_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_6}}{n_t}$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_6} = X_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot n_t$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0.423 \times 0.150$$

$$\Rightarrow n_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0.063 \text{ mol}$$



(399)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتالي لحساب عدد الجرامات لكل غاز نتبع ما يلي :

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{m_{\text{CH}_4}}{Mw_{\text{CH}_4}}$$

$$m_{\text{CH}_4} = n_{\text{CH}_4} \cdot Mw_{\text{CH}_4} \Rightarrow m_{\text{CH}_4} = 0.09 \times (12 + 4 \times 1)$$

$$\Rightarrow m_{\text{CH}_4} = 1.44 \text{ g}$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_6}}{Mw_{\text{C}_2\text{H}_6}}$$

$$m_{\text{C}_2\text{H}_6} = n_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot Mw_{\text{C}_2\text{H}_6} \Rightarrow m_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0.06 \times (2 \times 12 + 6 \times 1)$$

$$\Rightarrow m_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1.80 \text{ g}$$

**مثال (١٤١)**

الضغط الكلي لمزيج يتكون من 40 g من  $\text{O}_2$  و 40 g من الهيليوم He مساوياً لـ 0.900 atm، فما هو الضغط الجزئي للأكسجين (الكتل الذرية : O = 4، He = 4)

.16

**الحل**

نحسب عدد المولات لكل غاز والكسر المولي كما يلي :

$$n_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2}}{Mw_{\text{O}_2}} = \frac{40}{32} = 1.25 \text{ mol}$$

$$n_{\text{He}} = \frac{m_{\text{He}}}{Aw} = \frac{40}{4} = 10 \text{ mol}$$

$$X_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_t} = \frac{1.25}{11.25} = 0.11$$

$$X_{\text{He}} = \frac{n_{\text{He}}}{n_t} = \frac{10}{11.25} = 0.89$$

(399)

وبالتالي فإن الضغط الجزئي للغازين :

$$P_{O_2} = X_{O_2} \cdot P_t$$

$$P_{O_2} = 0.11 \times 0.900$$

$$\Rightarrow P_{O_2} = 0.099 \text{ atm}$$

$$P_{He} = X_{He} \cdot P_t$$

$$P_{He} = 0.89 \times 0.900 \Rightarrow P_{He} = 0.801 \text{ atm}$$

**مثال (١٤٢)**

خليط غازي عند 100 C وضغط (0.800 atm) يشتمل على (50%) هيليوم (He) و 50% زينون (Xe) بالوزن. أوجد قيمة الضغط الجزئي لكل غاز على حده.

**الحل**

نعتبر أن لدينا (100 g) من عينة الخليط ثم نعين عدد مولات كل غاز فيه :

$$n_{He} = \frac{m_{He}}{Aw_{He}} = \frac{50.0 \text{ g}}{4.00 \text{ g mol}^{-1}} = 12.5 \text{ mol He}$$

$$n_{Xe} = \frac{m_{Xe}}{Aw_{Xe}} = \frac{50.0 \text{ g}}{131.3 \text{ g mol}^{-1}} = 0.381 \text{ mol Xe}$$

ثم نحسب الكسر المولي (X) لكل مكون :

$$X_{He} = \frac{n_{He}}{n_{He} + n_{Xe}} = \frac{12.5}{12.5 + 0.381} = 0.970$$

$$X_{Xe} = \frac{n_{Xe}}{n_{He} + n_{Xe}} = \frac{0.381}{12.5 + 0.381} = 0.030$$

وطبقاً لقانون دالتون، يعبر عن الضغط الجزئي لكل مكونة بالعلاقة التالية :

$$P_i = X_i P_{total}$$

$$P_{He} = 0.970 \times 0.800 = 0.776 \text{ atm}$$

$$P_{Xe} = 0.030 \times 0.800 = 0.024 \text{ atm}$$

(401)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

### مثال (١٤٣)

خليط من غازين : (A) وكتلته 0.495 (ووزنه الجزيئي 66.0) ، و (B) وكتلته 0.182 g (ووزنه الجزيئي 45.5) ، وكان الضغط الكلي للخليط (76.2 cmHg). احسب الضغط الجزئي لكل غاز.

### الحل

ضغط الغاز (A) = 49.7 cm Hg ، ضغط الغاز (B) = 26.5 cm Hg

### مثال (١٤٤)

خلط جرام من الماء مع جرام من الهكسان ( $C_6H_{14}$ ) في وعاء مقفل سعته (6 L) ، وسخن الخليط حتى درجة حرارة (250 °C) فتحولت المادتان الى الحالة الغازية. احسب ضغط الخليط.

### الحل

الجواب : P = 374 mmHg

(401)

**عاشراً / قانون توماس جراهام للإنتشار  
(Graham's Law of Diffusion 1829 )****قانون جراهام للتدفق والإنتشار  
Graham's Law : Diffusion and Effusion of Gases**

من النتائج لحركة الغازات الدائمة العشوائية وسرعتها العالية أن الغازات تختلط (mix) بسرعة عالية عندما تكون على اتصال (when they come in contact)، أو خلال وعاء.

ويلزم التفريق بين مصطلحين هما الإنتشار (Diffusion) والتدفق (الإنبجاس) (Effusion).

وتختلف عملية الإنتشار (Diffusion) عن عملية التدفق (Effusion)، حيث تدل عملية الإنتشار على انتشار غاز مع غاز آخر، أما التدفق فيدل على اندفاع الغاز من خلال فتحة ضيقة.

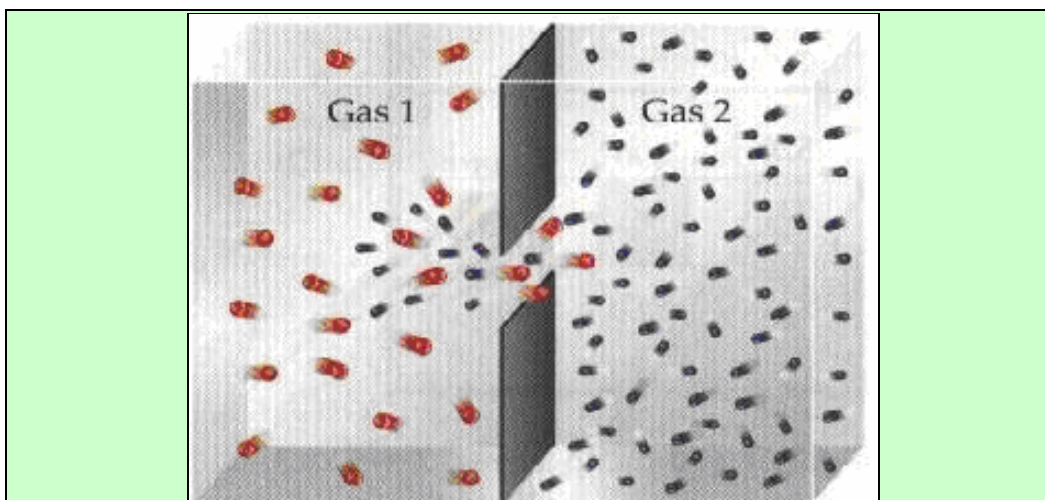
**انتشار الغازات****Gas Diffusion**

يطلق على مرور الغاز مثلاً من خلال مادة مسامية بحيث يكون الضغط واحداً على جانبي هذه المادة،

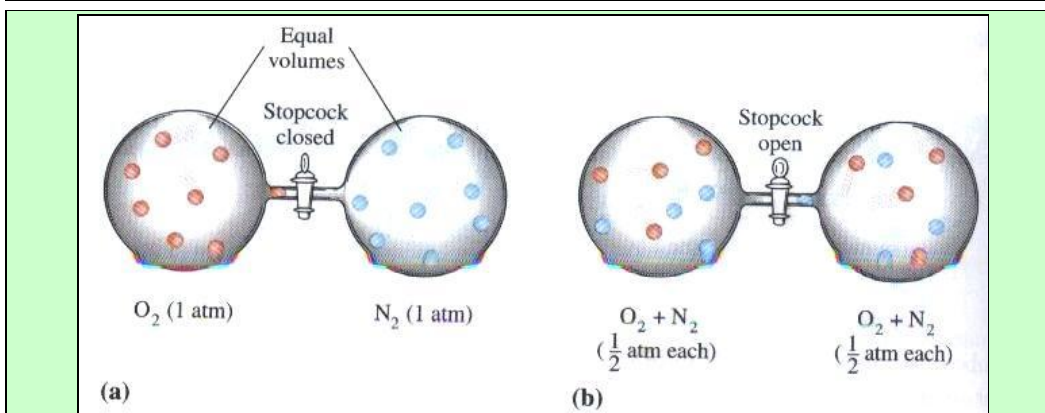
- كما تطلق عمليات الإنتشار على تحرك جزيئات الغاز لتحتل الحيز المتاح لها (ميل المادة للتمدد وبناتظام وخلال الفضاء المسموح به فقط).

والإنتشار في الغازات هو الخلط التدريجي لجزيئات أحد الغازات مع جزيئات غاز آخر (العملية التي يختلط بها أحد الغازات تدريجياً مع غاز آخر) نتيجة لخواصها الحركية، يعطي مثلاً مباشراً للحركة العشوائية للغازات حيث تتحرك جزيئات أحد الغازين بحرية في الفراغات الموجودة بين جزيئات الغاز الآخر. وبذلك يمكن القول بأن أي غاز يكون تام الذوبان في أي غاز آخر.

Mixing of different gases by random molecular motion with frequent collisions is called diffusion



**Fig. 83 :** Diffusion is the mixing of gas molecules by random motion under conditions where molecular collisions occur.



**Fig. 84 :** A representation of diffusion of gases. The space between the molecules allows for ease of mixing one gas with another. Collisions of molecules with the walls of the container are responsible for the pressure of the gas.

وتحدث هذا الظاهرة بسرعة كبيرة في الغازات في حين تكون بطيئة جداً في المواد الصلبة. فالغازات تنتشر لتماماً كل الإناء الذي يشغله الغاز وفي كل الإتجاهات وحتى ضد الجاذبية. ويمكن ملاحظة ذلك عندما نرش كمية من العطر، فسرعان ما تملأ رائحتها الغرفة. وقد وجد أن الغاز الذي وزنه الجزيئي صغير (خفيف الوزن) هو الأسرع انتشاراً.

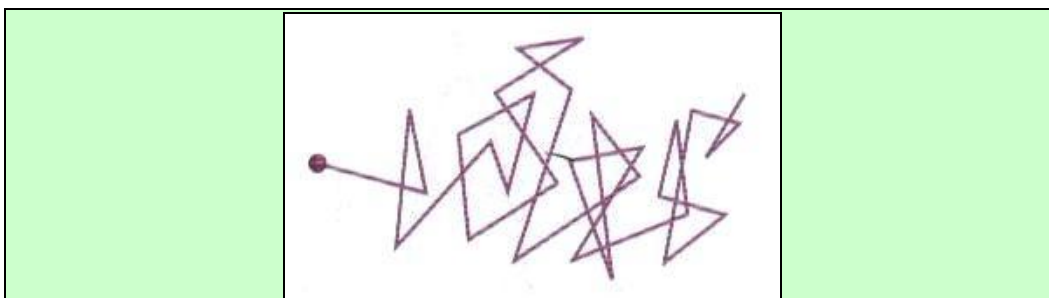
ويمكن ملاحظة الإنتشار بسهولة من الأمثلة التالية :

(١) عند إطلاق بعضاً من الأمونيا (النشادر) إذ سرعان ما تملأ رائحتها الغرفة، مما يعني أن الأمونيا قد أصبحت موزعة في كل مكان من الحجم الكلي للحجرة.

(٢) عند نزع غطاء قارورة عطر (a bottle of perfume) فإن الرائحة (odor) ستنتشر بسرعة خلال الغرفة كلما اختلطت جزيئات العطر بجزيئات الهواء. هذا الخلط لغازات مختلفة بواسطة الحركة الجزيئية العشوائية (random molecular motion) بتصادمات متكررة (frequent collisions) يسمى الانتشار (diffusion).

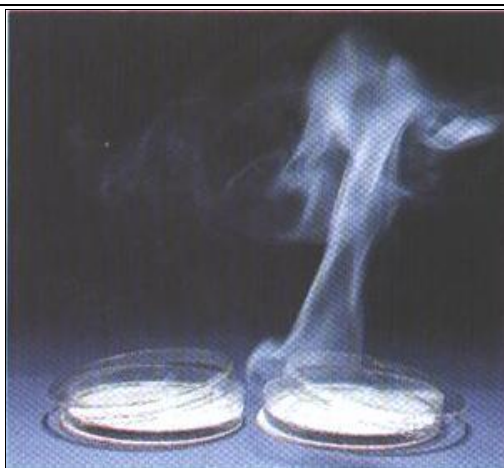
(٣) ومثاله كذلك كبريتيد الهيدروجين  $H_2S$  (رائحة البيض الفاسد (the smell of rotten eggs) إذا حرر (released) في غرفة كبيرة، فإن الرائحة بعد زمن يسير يمكن تمييزها (can be detected) خلال الغرفة.

وبالرغم من أن السرعات الجزيئية للغازات كبيرة جداً إلا أن عملية الانتشار نفسها تأخذ وقتاً طويلاً نسبياً لكي تكتمل. فمثلاً، عند فتح قارورة مليئة بمحلول الأمونيا المركز ( $NH_3$ ) (concentrated ammonia) عند أحد أطراف طاولة بالمعمل (at one end of a lab bench) فيجب أن يمر بعض الوقت قبل أن يشم شخص آخر رائحة الأمونيا عند الطرف الآخر للطاولة. والسبب في ذلك يكمن في أن الجزيئات تتعرض لعدد كبير من التصادمات في طريقها من أحد أطراف الطاولة الى الطرف الآخر (شكل ٨٥).



**Fig. 85** : The path traveled by a single gas molecule. Each change in direction represents a collision with another molecule.

إذا يحدث انتشار الغازات تدريجياً ببطء (gradually) وليس لحظياً (instantly) وهو الشيء الذي يبدو متوقعاً من السرعات الجزيئية العالية. وإضافة الى ذلك، فنجد أن الغاز الأخف (الذي وزنه الجزيئي صغير) ينتشر عبر حيز معين أسرع من الغاز الأثقل وذلك بسبب أن الجذر التربيعي لمتوسط سرعة الغاز الخفيف تكون أكبر من سرعة الغاز الثقيل، شكل ( ٨٦ و ٨٧ ) يشرح ذلك.



**Fig. 86 :**  $\text{NH}_3$  gas (left) and  $\text{HCl}$  gas (right) escape from concentrated aqueous solutions. The white smoke (solid  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) shows where the gases mix and react  
 $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$



**Fig. 87 :** A demonstration of gas diffusion.  $\text{NH}_3$  gas (from a bottle containing aqueous ammonia) combines with  $\text{HCl}$  gas (from a bottle containing hydrochloric acid) to form solid  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Because  $\text{NH}_3$  is lighter and therefore diffuses faster, solid  $\text{NH}_4\text{Cl}$  first appears neared the  $\text{HCl}$  bottle (on the right).

وجزيئات الغاز تتحرك بسرعة كبيرة جداً، لكن يجب أن يؤخذ بعين الاعتبار أن متوسط المسافة التي يقطعها أي جزيء بين تصادمين، صغيراً جداً، وبذلك، فإن الانتشار في فراغ سوف يحدث بسرعة أكبر بكثير من الانتشار في غاز آخر. إذ أن المعدلات النسبية لا تنتشر غازين في ثالث (أو في فراغ) تعتمد على طبيعة الغازين المعنيين.

**تدفق الغازات (الإنجاس)****Gas Effusion**

التدفق هو عملية مرور غاز (تحركه وتمدده) وتسربه تحت الضغط ، من فتحة صغيرة جداً (ثقب ضيق) أو خلال أنابيب ضيقة جداً أو مادة مسامية في جدار الوعاء الذي يحوي هذا الغاز، من منطقة ذات ضغط مرتفع الى منطقة ذات ضغط أقل على جانبي المادة المسامية.

**التدفق (Effusion)** هو العملية التي تمكن أحد الغازات الذي يكون تحت ضغط ما بالهروب من إحدى حجرات الإناء الى الأخرى عبر ثقب صغير.

كما أن التدفق يمثل العملية التي فيها جزيئات الغاز تهرب بدون تصادمات خلال فتحة صغيرة جداً الى الفراغ.

Effusion is a process in which gas molecules escape without collisions through a tiny hole into a vacuum is called effusion

وإذا كان ذلك الثقب في أحد جوانب الوعاء الحاوي صغيراً لدرجة كافية (يجب أن يكون قطر الثقب صغيراً بالمقارنة بمتوسط الممر الحر للغاز) فإن الجزيء المنطلق نحو الإصطدام بجدار الإناء الحاوي سوف يلاقي فرصة الخروج عبر الثقب الى الغاز الموجود في الخارج.

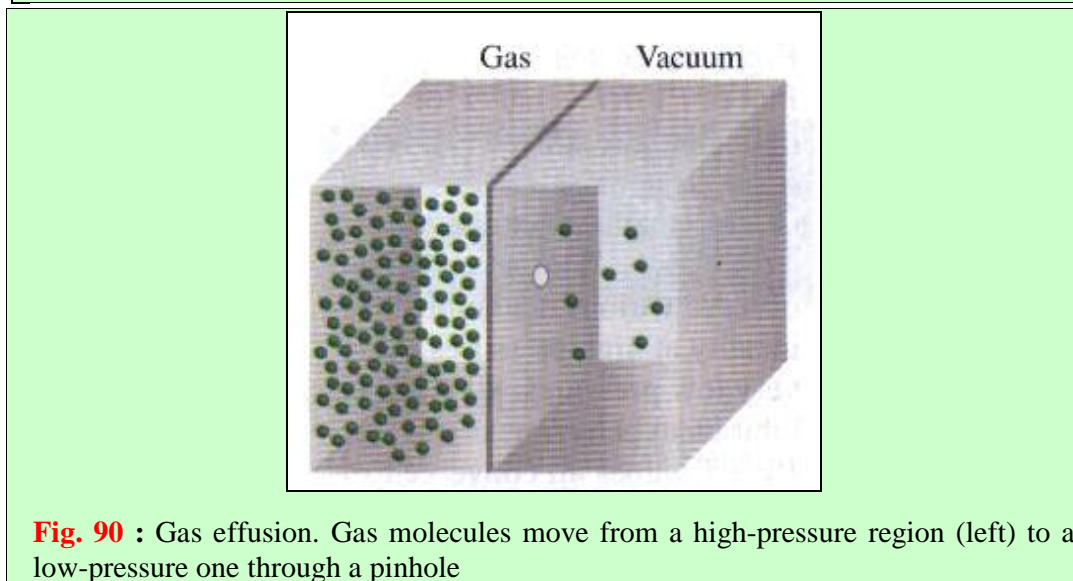
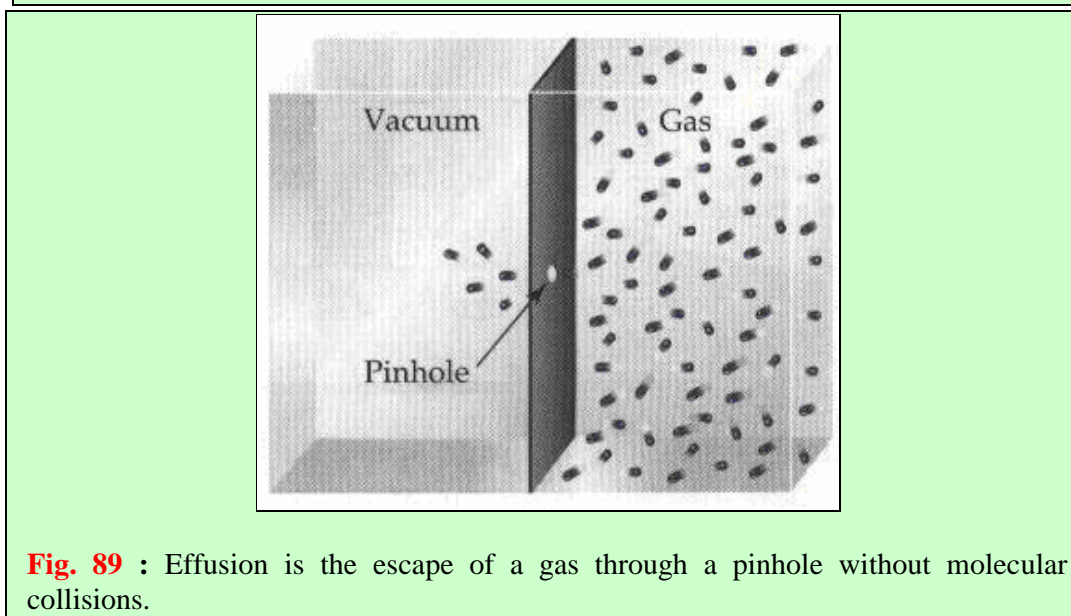
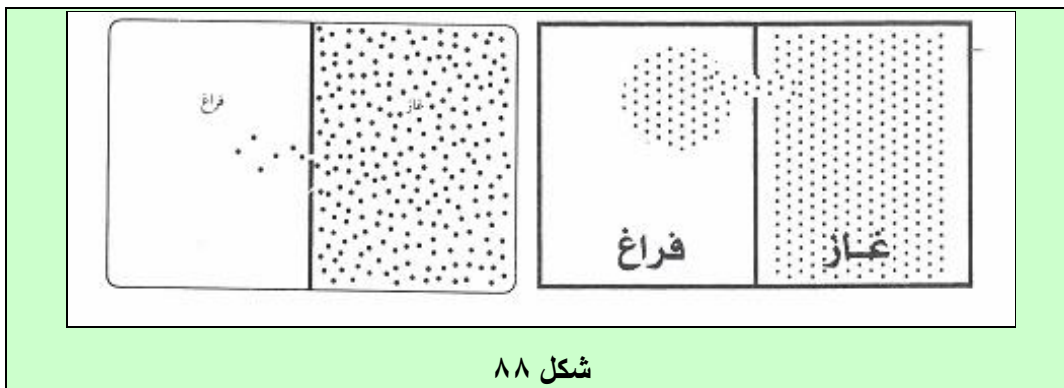
والأشكال ( ٨٨ - ٩٠ ) يوضح تدفق أحد الغازات في الفراغ.



(407)

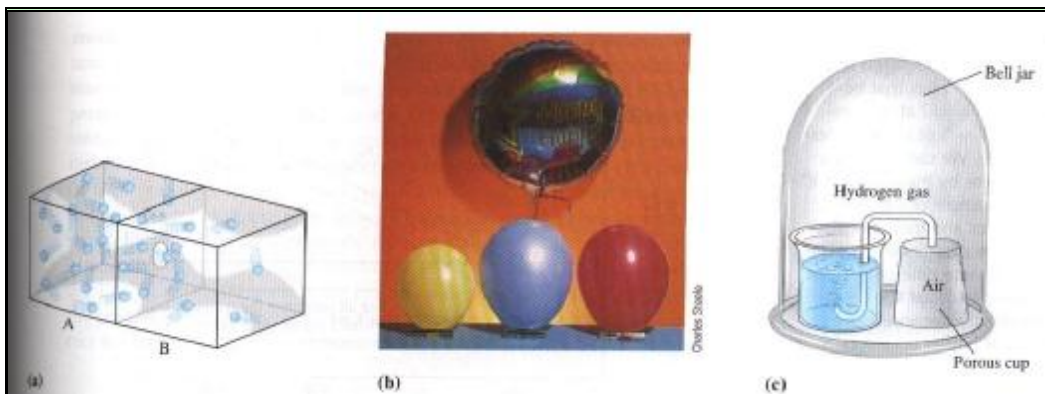
## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري



(407)

يبين الشكل (٨٨ - ٩٠) اندفاع الغاز من فتحة ضيقة في جدار الوعاء الحاوي. وهو احتمال استنبطه جراهام بالنسبة لجزيئات تصطدم بجدران الوعاء الحاوي. وقد أعلن بأن معدل تسرب الغاز خلال فتحة ضيقة، يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي لوزنه الجزيئي، أو يتناسب طردياً مع سرعة جزيئاته طبقاً للنظرية الحركية.



**Fig. 91 : Effusion of gases.**

a) A molecular interpretation of effusion. Molecules are in constant motion; occasionally they strike the opening and escape.

b) Latex balloons were filled with the same volume of He (yellow), N<sub>2</sub> (blue) and O<sub>2</sub> (red). Lighter molecules, such as He, effuse through the tiny pores of the latex balloons more rapidly than does N<sub>2</sub> or O<sub>2</sub>. The silver party balloon is made of a metal-coated polymer with pores that are too small to allow rapid He effusion.

c) If a bell jar full of hydrogen is brought down over a porous cup full of air, rapidly moving hydrogen effuses into the cup faster than the oxygen and nitrogen in the air can effuse out of the cup. This causes an increase in pressure in the cup sufficient to produce bubbles in the water in the beaker.

وظاهرة التدفق هذه مسؤولة عن انكماش بالون الأطفال المملوء بغاز الهيليوم (شكل ٩١)، حيث يمكن للغاز وهو مكون من ذرات He صغيرة جداً أن يتدفق خلال المسامات الصغيرة جداً الموجودة في مادة المطاط الرقيق المصنوع منها البالون. ولو كان مملوءاً بالهواء لكان تسربه أكثر بظناً من غاز الهيليوم. ويعتبر معدل انبجاس غاز (تدفقه)، تحت ظروف قياسية من الخواص المميزة للغاز.

ونظراً لأنه من الصعب نظرياً وعملياً أن نتعامل مع القيم المطلقة لمعدلات الإنجاس (التدفق) من خلال ثقب ذي أبعاد محددة لذلك اكتفي باستخدام المعدلات النسبية لا نبجاس الغازات.

وبالرغم من أن التدفق يختلف عن الإنتشار في طبيعته إلا أن معدل التدفق في الغازات يعطى أيضاً بقانون جراهام للإنتشار مثلما هو الحال بالنسبة للإنتشار فإننا نرى عند درجة الحرارة المعينة، أن الغازات الخفيفة تتدفق أسرع من الغازات الثقيلة.

**ومعدل التدفق (rate of effusion) عبارة عن عدد الجزيئات المارة خلال ثقب مسامي في زمن معطى.**

The rate of effusion is the number of molecules passing through a porous hole in a given time.

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{Mw_2}{Mw_1}}$$

The longer the time it takes, the slower is the rate of effusion.

وقد درس العالم الكيميائي البريطاني (توماس جراهام Thomas Graham) في عام ١٨٢٩م معدلات التدفق للغاز المختلفة وأجرى قياسات على الإنجاس النسبي لعدد كبير من الغازات، ووجد أنه عندما تكون هذه الغازات تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة (ثبوت درجة الحرارة وثبوت فرق الضغط) فإن معدل تدفقها من فتحة صغيرة في الجدار يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي للكثافة لهذه

الغازات  $\left( \frac{Rate_1}{Rate_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} \right)$ ، وهذا ما يسمى بقانون جراهام. ولقد نتجت هذه العلاقة

عندما قيست سرعات الإنجاس بدلالة حجم الغاز المنبجس في الثانية تحت درجة حرارة معينة وضغط معين وينص قانون جراهام للإنتشار أو التدفق على :

" أن معدل انتشار غاز ما يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافته وذلك عند درجة حرارة معينة"

و عند ضغط ثابت فإن :

$$r \propto \sqrt{\frac{1}{d}}$$

حيث  $r$  : معدل انتشار الغاز. وهذا ما يعرف بقانون جراهام للانتشار.  
وإذا افترضنا معدلين للانتشار  $r_1, r_2$  ذاتي كثافة  $d_1, d_2$  على الترتيب فإن :

$$r_1 \propto \sqrt{\frac{1}{d_1}} \Rightarrow r_1 = K \sqrt{\frac{1}{d_1}}$$

$$r_2 \propto \sqrt{\frac{1}{d_2}} \Rightarrow r_2 = K \sqrt{\frac{1}{d_2}}$$

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{K \sqrt{\frac{1}{d_1}}}{K \sqrt{\frac{1}{d_2}}} \Rightarrow \frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{1}{d_1} \times \frac{d_2}{1}}$$

$$\Rightarrow \frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$$

ومن العلاقة :

$$P M_w = \frac{m}{V} RT$$

$$P M_w = d R T$$

نلاحظ أن الكثافة تتناسب طردياً مع الوزن الجزيئي :

$$d \propto M_w$$

لذلك :

$$r_1 \propto \sqrt{\frac{1}{Mw_1}} \Rightarrow r_1 = K \sqrt{\frac{1}{Mw_1}}$$

$$r_2 \propto \sqrt{\frac{1}{Mw_2}} \Rightarrow r_2 = K \sqrt{\frac{1}{Mw_2}}$$

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{K \sqrt{\frac{1}{Mw_1}}}{K \sqrt{\frac{1}{Mw_2}}} \Rightarrow \frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{Mw_2}{Mw_1}}$$

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{1}{Mw_1}} \times \frac{Mw_2}{1}$$

$$\Rightarrow \frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{\bar{u}^2}{\bar{u}^2}} = \sqrt{\frac{Mw_2}{Mw_1}}$$

وطبقاً لفرض أفوجادرو تتناسب كثافة الغاز تناسباً طردياً مع وزنه الجزيئي فإن ملاحظة جراهام تتفق مع النظرية الحركية التي تنتبأ بأن معدل تسرب الغاز يتناسب طردياً مع السرعة الجزيئية أو يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي للوزن الجزيئي

$$\left( \frac{\text{Rate}_1}{\text{Rate}_2} = \sqrt{\frac{Mw_2}{Mw_1}} \right)$$

وإذا أخذنا في الإعتبار الزمن اللازم للتدفق (t) فيمكن أن نكتب العلاقة لتدفق الغازات كالاتي :

$$\frac{\text{rate of effusion 1}}{\text{rate of effusion 2}} = \frac{r_1}{r_2} = \frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{\bar{u}^2}{\bar{u}^2}} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{Mw_2}{Mw_1}}$$

ويصعب عملياً مقارنة المعدلات النسبية لانتشار غازين عند نفس الظروف من درجة الحرارة والضغط. ولكن من الأسهل مقارنة المعدلات النسبية لتدفق الغازين.

### الحيود عن قانون جراهام :

وجد أن الحيود عن هذا القانون يحدث عند ضغوط عالية، حيث تتصادم الجزيئات عدة مرات مع بعضها البعض أثناء تسربها عبر الثقب. وبمقارنة لنتائج العملية مع

تلك المحسوبة من النظرية الحركية أوضحت اتفاقاً كبيراً عندما كان ضغط الغاز منخفضاً وأن حجم الثقب، الذي يحدث اندفاق الغاز خلاله صغيراً. وعند الضغوط المنخفضة يكون متوسط الممر الحر للغاز كبيراً لدرجة كافية، وبذلك تكون إمكانية حدوث التصادم الجزيئي في منطقة الثقب أقل منها عند ضغوط أعلى. وبالمثل، فإنه إذا كان قطر الثقب كبيراً نسبياً، فإنه سوف يصبح للجزيئات فرصة أكبر للإصطدام مع بعضها البعض عند المرور عبر الثقب، وسوف لا تصبح الافتراضات الأساسية قائمة. كما يفشل قانون جراهام أيضاً إذا كانت الثقوب كبيرة لدرجة كافية بحيث يسمح بتدفق هيدروديناميكي للغاز بقوة نحو الثقب (مثل انبثاق الماء) ولكن مادامت الجزيئات المعزولة عن بعضها البعض تتسرب عن طريق سيرها عبر الفتحة أثناء تحركها العشوائي خلال غاز مستقر، فإن الافتراضات من النظرية الحركية الجزيئية سوف تنطبق.

**التطبيقات الهامة لقانون جراهام للإنتشار****التطبيق الأول :**

تعيين كثافة الغازات، وأوزانها الجزيئية، فإذا سمح لغازين (A, B) بالتدفق عند نفس الظروف من درجة الحرارة، والضغط، وذلك عبر نفس الفتحة، في تجربتين منفصلتين فإن:

$$\sqrt{\frac{Mw_B}{Mw_A}} = \frac{\text{معدل اندفاق الغاز A}}{\text{معدل اندفاق الغاز B}}$$

وعادة ما تجرى التجربة بالسماح لنفس الحجم من كل غاز بأن يتدفق، عند نفس الظروف من درجة الحرارة، والضغط، وملاحظة الزمن الذي يستغرقه كل غاز في الإندفاق . وحيث أنه يمكن اعتبار الأزمنة بأنها تتناسب عكسياً مع معدلات الإندفاق فإن :

$$\sqrt{\frac{Mw_A}{Mw_B}} = \frac{t_A}{t_B}$$

حيث  $(t_A, t_B)$  الزمن الذي يستغرقه حجم معين من الغاز A, B لكي يتدفق. وإذا عرف الوزن الجزيئي لأحد الغازين، فإنه يمكن حساب الوزن الجزيئي للغاز الآخر.

### التطبيق الثاني :

ويشمل التطبيق الثاني للتدفق الغازي على الفصل الفيزيائي للغازات (فصل مخاليط الغازات عن بعضها) التي يصعب فصلها بطريقة أخرى، ومن ذلك فصل مخاليط النظائر المشعة (نظائر اليورانيوم) (يورانيوم 235، يورانيوم 238) لتحضير وقود الأفران الذرية نظراً لأهمية العنصر الأول وقابليته للإنشطار.

يحتوي خام اليورانيوم (الخام الأساسي يسمى بتشبلند Pitchblende) على نظير اليورانيوم  $^{238}_{92}\text{U}$  بنسبة (99.28 %) وعلى نظير اليورانيوم الأهم وهو  $^{235}_{92}\text{U}$  بنسبة (0.71 %). والنظير  $^{238}_{92}\text{U}$  هو القابل للإنشطار النووي ويستخدم في محطات القوى النووية وفي الأسلحة النووية. ومن طرق فصل هذين النظيرين هو استخدام كميات كبيرة من غاز الفلور ( $\text{F}_2$ ) للحصول على سادس فلوريد اليورانيوم  $\text{UF}_6$ . وعند السماح لغاز سادس فلوريد اليورانيوم بالانتشار ببطء، فإنه نظراً للفرق في الوزن الجزيئي للنظيرين (الوزن الجزيئي لمركب  $^{238}_{92}\text{UF}_6$  يساوي 352 بينما الوزن الجزيئي للمركب  $^{235}_{92}\text{UF}_6$  هو 349) يكون معدل الانتشار مختلفاً ويمكن فصل النظيرين بهذه الطريقة .

$$\frac{\text{rate of diffusion of } ^{235}_{92}\text{UF}_6}{\text{rate of diffusion of } ^{238}_{92}\text{UF}_6} = \sqrt{\frac{352}{349}} = 1.0043$$

أي أن معدل انتشار  $^{235}_{92}\text{UF}_6$  يفوق معدل انتشار  $^{238}_{92}\text{UF}_6$  بمقدار 1.0043 مرة.

وبالرغم من أن الفرق في الأوزان الجزيئية النسبية صغير (1.0043)، إلا أن تكرار عملية التدفق خلال حواجز منفذة (يقدر عددها بالآلاف) تحتوي على ثقب صغيرة جداً، يؤدي إلى جعل الخليط غنياً في حالته النهائية بالفلوريد الطيار  $^{235}\text{UF}_6$  القابل للإنشطار وبالتالي يمكن الحصول على وفرة جوهريّة من النظير 235 المرغوب فيه.

وتعرف النظائر **Isotopes** بأنها عناصر تتحد في العدد الذري وتختلف في الوزن الذري وذلك بسبب الاختلاف في عدد النيوترونات بالنواة. أما الأيزوبارات **Isobars** فهي نظائر عناصر مختلفة تتحد في الوزن الذري وتختلف في العدد

الذري مثل :  $^{115}_{50}\text{Sn}$  &  $^{115}_{49}\text{Sn}$

**التطبيق الثالث**

هناك تطبيق للتدفق الغازي في مجال الطب ، حيث تستبدل مخاليط الأكسجين، والهيليوم بدلاً من الهواء العادي، وذلك للمساعدة على التخلص من الصعوبات المتعلقة بالتنفس. إذ أن المرضى يتنفسون بسهولة أكبر نظراً للمعدل الأكبر لا انتشار الهيليوم بالمقارنة بالنيتروجين الموجود في الهواء العادي.

**تطبيقات حسابية على قانون جراهام للإنتشار****مثال (١٤٥)**

غاز تبلغ سرعة انتشاره 1.414 مرة مقارنة بسرعة انتشار غاز  $\text{SO}_2$  عند الظروف القياسية.

فإذا علمت : (R = 0.0821 atm L/mol. K)، (الكتل الذرية : O = 16, S = 32)

16

أ) احسب الوزن الجزيئي للغاز



(ب) احسب كثافة الغاز

**الحل**(أ) حساب الوزن الجزيئي للغاز المجهول  $Mw_x$  :

باتباع قانون جراهام للانتشار :

$$\frac{r_x}{r_{SO_2}} = \sqrt{\frac{Mw_{SO_2}}{Mw_x}}$$

$$1.414 = \sqrt{\frac{(32 + 2 \times 16)}{Mw_x}}$$

$$(1.414)^2 = \left( \sqrt{\frac{64}{Mw_x}} \right)^2$$

$$2 = \frac{64}{Mw_x} \Rightarrow Mw_x = \frac{64}{2} = 32 \text{ g/mol}$$

(ب) حساب كثافة الغاز بتطبيق العلاقة :

$$P Mw_x = d_x R T$$

$$d_x = \frac{P Mw_x}{RT}$$

$$d_x = \frac{(1 \text{ atm}) \times (32 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ L atm/Kmol}) (273 \text{ K})}$$

$$d_x = 1.43 \text{ g/L}$$

**مثال (١٤٦)**

تدفق غاز A خلال ثقب ضيق في زمن قدره 1.44 min وتحت نفس الظروف تدفق حجم مماثل من غاز الأوكسجين في زمن قدره 1.8 min احسب الكثافة النسبية للغاز (A) ووزنه الجزيئي.

**الحل**

حيث أن زمن تسرب الغاز الأول (A) أقل من زمن تسرب الأكسجين، فإن كثافة الغاز A أقل من كثافة الأكسجين.

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{Mw_2}{Mw_1}}$$

$$\left(\frac{t_A}{t_{O_2}}\right)^2 = \left(\sqrt{\frac{Mw_A}{Mw_{O_2}}}\right)^2$$

$$\left(\frac{1.44}{1.8}\right)^2 = \frac{Mw_A}{16}$$

$$\frac{2.0736}{3.24} = \frac{Mw_A}{16}$$

$$\Rightarrow Mw_A = \frac{16 \times 2.0736}{3.24} = 10.24 \text{ g/mol}$$

**مثال (١٤٧)**

قارن بين كل من غازي الهيدروجين ( $H_2$ ) والأكسجين ( $O_2$ ) من ناحية سرعة الانتشار؟

علماً بأن : ( $Mw_{O_2} = 32 \text{ g/mol}$ ,  $Mw_{H_2} = 2 \text{ g/mol}$ )

**الحل**

$$\frac{r_{H_2}}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{Mw_{O_2}}{Mw_{H_2}}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = \sqrt{16} = 4$$

$$r_{H_2} = 4 r_{O_2}$$

أي أن الهيدروجين أسرع انتشاراً من الأكسجين أربع مرات عند نفس الظروف.

**مثال (١٤٨)**

احسب الوزن الجزيئي لغاز ينتشر (ينساب) بسرعة 1.14 مرة أسرع من غاز الأكسجين. (الوزن الذري للأكسجين = 16).

**الحل**

$$\frac{r_x}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{Mw_{O_2}}{Mw_x}}$$

$$1.14 = \sqrt{\frac{32}{Mw_x}}$$

$$(1.14)^2 = \left( \sqrt{\frac{32}{Mw_x}} \right)^2 \Rightarrow 1.2996 = \frac{32}{Mw_x}$$

$$Mw_x = \frac{32}{1.2996} = 24.62 \text{ g/mol}$$

**مثال (١٤٩)**

قارن بين غازي ثاني أكسيد النيتروجين وأول أكسيد النيتروجين من حيث سرعة الانتشار (الأوزان الذرية : N = 14, O = 16).

**الحل**

$$\frac{r_{NO}}{r_{NO_2}} = \sqrt{\frac{Mw_{NO_2}}{Mw_{NO}}}$$

$$\frac{r_{NO}}{r_{NO_2}} = \sqrt{\frac{(14 + 2 \times 16)}{(14 + 16)}} = \sqrt{\frac{46}{30}} = 1.24$$

أي أن أول أكسيد النيتروجين أسرع من ثاني أكسيد النيتروجين بمقدار 1.24 مرة.

**مثال (١٥٠)**

لديك غازان HBr (Mw = 81) وغاز CH<sub>4</sub> (Mw = 16)، يتسرب غاز HBr خلال فتحة صغيرة بمعدل 4 ml/S، فما معدل تسرب CH<sub>4</sub> خلال الفتحة؟

## الحل

$$\frac{r_{\text{CH}_4}}{r_{\text{HBr}}} = \sqrt{\frac{Mw_{\text{HBr}}}{Mw_{\text{CH}_4}}}$$

$$\frac{r_{\text{CH}_4}}{4} = \sqrt{\frac{81}{16}} = 2.25$$

$$\frac{r_{\text{CH}_4}}{4} = 2.25 \Rightarrow r_{\text{CH}_4} = 2.25 \times 4 = 9 \text{ ml/s}$$

## مثال (١٥١)

احسب الوزن الجزيئي لغاز إذا كان معدل انتشاره يساوي 4.69 مرة أسرع من انتشار غاز  $\text{CO}_2$  (الكتل الذرية :  $(\text{C} = 12, \text{O} = 16)$ ).

## الحل

$$\frac{r_x}{r_{\text{CO}_2}} = \sqrt{\frac{Mw_{\text{CO}_2}}{Mw_x}}$$

$$4.69 = \sqrt{\frac{44}{Mw_x}}$$

$$(4.69)^2 = \left( \sqrt{\frac{44}{Mw_x}} \right)^2$$

$$21.9961 = \frac{44}{Mw_x} \Rightarrow Mw_x = \frac{44}{21.9961} = 2 \text{ g/mol}$$

والغاز الذي وزنه الجزيئي (2) هو غاز الهيدروجين.

## مثال (١٥٢)

إذا كان الوزن الجزيئي للغاز (A) هو ضعف الوزن الجزيئي للغاز (B) فأوجد النسبة بين معدل انتشار A إلى B

## الحل

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{Mw_B}{Mw_A}} = \sqrt{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{r_A}{r_B} = 0.707$$

## مثال (١٥٣)

يحتاج مقدار من الغاز X لأن ينتشر خلال فتحة ضيقة زمن مقداره 112.25S،  
والزمن اللازم لانتشار نفس المقدار من O<sub>2</sub> هو 84.7S، احسب الوزن الجزيئي  
للغاز.

(الوزن الذري للأكسجين = 16).

## الحل

$$\frac{r_X}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{Mw_{O_2}}{Mw_X}} \Rightarrow \frac{t_X}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{Mw_X}{Mw_{O_2}}}$$

حيث أن السرعة تتناسب مع الزمن عكسياً، وبالتالي :

$$\frac{t_X}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{Mw_X}{Mw_{O_2}}}$$

$$\frac{112.5}{84.7} = \sqrt{\frac{Mw_X}{32}}$$

$$\left(\frac{112.5}{84.7}\right)^2 = \left(\sqrt{\frac{Mw_X}{32}}\right)^2$$

$$\frac{12656.25}{7174.09} = \frac{Mw_X}{32} \Rightarrow Mw_X = \frac{12656.25 \times 32}{7174.09} = 56.45 \text{ g/mol}$$

## مثال (١٥٤)

في الأحوال القياسية لتر واحد من الأكسجين يزن 1.44 g، بينما لتر واحد من الهيدروجين يزن (0.09 g)، أي الغازين سينتشر أسرع؟ احسب كم مرة يكون أسرع.

## الحل

نحسب أولاً الكثافة لكل غاز كما يلي :

$$d_{H_2} = \frac{m}{V} = \frac{0.09}{1} = 0.09 \text{ g/L}$$

$$d_{O_2} = \frac{m}{V} = \frac{1.44}{1} = 1.44 \text{ g/L}$$

$$\frac{r_{H_2}}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{d_{O_2}}{d_{H_2}}}$$

$$\frac{r_{H_2}}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{1.44}{0.09}} = 4$$

غاز الـ (H<sub>2</sub>) ينتشر بسرعة أكبر من (O<sub>2</sub>) بأربع مرات.

## مثال (١٥٥)

تم تجميع (0.1 mol) من غاز مثالي فوق الماء في إناء حجمه 2.5 L، حتى بلغ الضغط 745 torr، فإذا علمت أن سرعة انتشار الغاز تساوي (93.5 %) من سرعة انتشار غاز (N<sub>2</sub>) عند نفس الظروف فأوجد الوزن الجزيئي للغاز (N = ) .14

## الحل

نفرض أن سرعة انتشار الغاز (g) هي r<sub>g</sub>، وسرعة انتشار غاز (N<sub>2</sub>) هي rN<sub>2</sub> ومن السؤال فإن :

$$r_{(g)} = 0.935 r_{N_2}$$

$$0.935 = \frac{r_{(g)}}{r_{N_2}} = \sqrt{\frac{Mw_{N_2}}{Mw_{(g)}}}$$

$$0.935 = \sqrt{\frac{Mw_{N_2}}{Mw_{(g)}}}$$

$$0.935 = \sqrt{\frac{(2 \times 14)}{Mw_{(g)}}}$$

$$(0.935)^2 = \left( \sqrt{\frac{(2 \times 14)}{Mw_{(g)}}} \right)^2$$

$$0.874225 = \frac{28}{Mw_{(g)}}$$

$$Mw_{(g)} = \frac{28}{0.874225} = 32 \text{ g/mol}$$

**مثال (١٥٦)**

الزمن اللازم لانتشار حجم معين من غاز مجهول من خلال فتحة صغيرة يساوي 112.2 s، الزمن اللازم لانتشار نفس الحجم من غاز الأوكسجين 84.7 s، احسب الوزن الجزيئي للغاز المجهول.

**الحل**

بتطبيق العلاقة التالية :

$$\frac{t_{O_2}}{t_x} = \sqrt{\frac{Mw_{O_2}}{Mw_x}}$$

$$\frac{84.7 \text{ S}}{112.2 \text{ S}} = \sqrt{\frac{32}{Mw_x}}$$

$$\left(\frac{84.7 \text{ S}}{112.2 \text{ S}}\right)^2 = \left(\sqrt{\frac{32}{Mw_x}}\right)^2$$

$$0.57 = \frac{32}{Mw_x}$$

$$Mw_x = \frac{32}{0.57} = 56.14 \text{ g/mol}$$

**مثال (١٥٧)**

احسب كثافة غاز عند الظروف القياسية (STP) إذا انتشر حجم معلوم منه خلال جهاز في 5.00 min وإذا انتشر نفس الحجم من غاز الأوكسجين عند نفس درجة الحرارة والضغط من خلال نفس الجهاز في زمن قدره 6.30 min (علماً بأن الكتلة الذرية (O = 16)

**الحل**

$$\frac{t_{O_2}}{t_x} = \sqrt{\frac{Mw_{O_2}}{Mw_x}}$$

$$\frac{6.30}{5} = \sqrt{\frac{32}{Mw_x}}$$

$$\left(\frac{6.30}{5}\right)^2 = \left(\sqrt{\frac{32}{Mw_x}}\right)^2$$

$$1.5876 = \frac{32}{Mw_x} \Rightarrow Mw_x = \frac{32}{1.5876} = 20.16 \text{ g/mol}$$

وبالتعويض بقيمة الوزن الجزيئي في العلاقة التالية نحصل على كثافة الغاز :



(423)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

$$PM_w = d_x RT$$

$$d_x = \frac{P M_w}{RT}$$

$$d_x = \frac{1 \text{ atm} \times 20.16 \text{ g/mol}}{(0.0821 \text{ L.atm/ K. mol}) \times (273 \text{ K})}$$

$$d_x = 0.899 \text{ g/L}$$

مثال (١٥٨)

تبلغ كثافة غاز النيتروجين 0.572 g/L عند درجة حرارة 25 °C وضغط 0.500 atm ويبلغ معدل انتشار غاز النيتروجين N<sub>2</sub> من خلال ثقب 9.50 ml/S (الكتلة الذرية للنيتروجين = 14).

أ) ما كثافة عينة من غاز ينتشر بمعدل 6.28 ml/S من خلال نفس الثقب تحت نفس الظروف

ب) ما الوزن الجزيئي لهذا الغاز؟

الحل

أ) لحساب كثافة الغاز  $d_x$  نطبق العلاقة التالية :

$$\frac{t_{N_2}}{t_x} = \sqrt{\frac{d_{N_2}}{d_x}}$$

$$\left(\frac{9.50}{6.28}\right)^2 = \left(\sqrt{\frac{0.572}{d_x}}\right)^2$$

$$2.29 = \frac{0.572}{d_x} \Rightarrow d_x = \frac{0.527}{2.29} = 0.250 \text{ g/L}$$

(423)

(ب) حساب الوزن الجزيئي للغاز بتطبيق العلاقة :

$$P M_{w_x} = d R T$$

$$M_{w_x} = \frac{d_x R T}{P}$$

$$M_{w_x} = \frac{(0.25 \text{ g/L}) \times (0.0821 \text{ L atm/Kmol}) \times (298\text{K})}{(0.500 \text{ atm})}$$

$$M_{w_x} = 12.2 \text{ g/mol}$$

**مثال (١٥٩)**

أوجد الوزن الجزيئي لغاز ينساب بسرعة 3.1 مرة أسرع من غاز  $F_2$  (الكتلة الذرية للفلور = 9).

**الحل**

ج) 4 g/mol

**مثال (١٦٠)**

احسب الوزن الجزيئي لغاز ينساب بسرعة 0.323 أقل من سرعة انسياب غاز الهيليوم. (الوزن الذري للهيليوم = 4).

**الحل**

ج) 38.13 g/mol

## الفصل الثالث

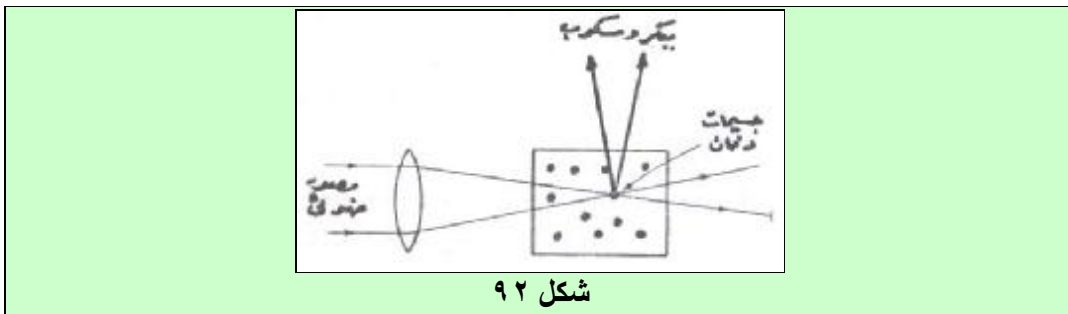
## النظرية الحركية الجزيئية للغازات

## الحركة البراونية

## Brownian Motion

إن إحدى مظاهر السلوك الملاحظ لغاز، التي تزود بأقوى معلومة بالنسبة لطبيعة الغازات هي تلك الظاهرة المعروفة بالحركة البراونية. وهذه الحركة التي لوحظت لأول مرة بواسطة عالم النبات الأسكتلندي، روبرت براون في عام (1827) هي عبارة عن حركة متعرجة غير منتظمة لجسيمات دقيقة للغاية عندما تكون معلقة في سائل أو في غاز. ويمكن ملاحظة الحركة البراونية بتعديل بؤرة ميكروسكوب وفقاً لمدى العين (focusing) على جسيمات دخان مضاءة من الجانب. ولا يرسب الجسيم إلى قاع إنائه الحاوي، ولكنه يتحرك باستمرار جيئة وذهاباً، ولا يبدي أي إشارة لبلوغه حالة الإستقرار. وكلما كان الجسيم الملاحظ معلقاً، أصغر، كلما كانت تلك الحالة الدائمة من الحركة غير المنتظمة أكثر عنفاً. وكلما كانت درجة حرارة المائع أعلى، كلما كانت حركة الجسيم المعلق أكثر قوة.

ويناقض الحركة البراونية، الفكرة عن المادة بأنها حالة ساكنة، وتقتصر أن جزيئات المادة تكون إلى حد ما متحركة باستمرار. ويبدو أن جسيم الدخان يصطدم بجزيئات الهواء، وبذلك فإن حركة جسيم الهواء تعكس بطريق غير مباشر الحركة تحت الميكروسكوبية لجزيئات المادة غير المرئية. وتوجد هنا حينئذ دعامة قوية للاقتراح بأن الغازات تتكون من أجزاء ضئيلة من مادة، والتي تكون دائماً في حركة.



**النظرية الحركية الجزيئية للغازات****Molecular Kinetic Theory of Gases****الفروض ونموذج الغاز المثالي****hypothesis and Ideal Gas Model**

تساعد قوانين الغازات في التنبؤ بسلوك الغازات ولكنها لا تفسر على المستوى الجزيئي التغيرات في الحجم أو الضغط أو درجة الحرارة التي تحدث عند تغير الظروف. فمثلاً، لماذا يتمدد حجم الغاز عند التسخين؟ لقد استطاع بعض الفيزيائيين من أمثال بولتزمان (Boltzmann) وماكسويل (Maxwell) أن يفسروا الخواص الفيزيائية للغازات بواسطة حركة جزيئاتها المفردة. لقد وضع عمل بولتزمان وماكسويل الأساس لنظرية الحركة الجزيئية لغازات.

لقد بينت القوانين التجريبية السابقة للغازات قابلية الغازات للإنضغاط، قابلية الغازات للانتشار، تناسب حجم الغاز عكسياً مع ضغطه وطردياً مع درجة حرارته المطلقة. والقوانين السابقة لم تصل لتفسير مناسب لتلك الخواص، ولهذا عمل العلماء على إيجاد تفسير هذه الخواص فكانت جهود هؤلاء العلماء في نظرية سميت بالنظرية الحركية الجزيئية للغازات وهي تتألف من فروض تفسر سلوك الغازات المثالية التي تخضع لقانون الغاز المثالي.

ومن المعلوم أن جزيئات الغازات في حركة مستمرة، لأجل ذلك فلا بد أن جزيئات الغازات تمتلك طاقة حركية، وبهذا فإن النظرية الحركية تحاول أن توجد علاقة بين الطاقة الحركية للغازات ودرجة الحرارة.

وتعرف النظرية الخاصة بالجزيء المتحرك، بنظرية الحركة للمادة وافترضها الأساسيان هما أن جزيئات المادة تكون في حركة، وأن الحرارة عبارة عن إظهار لهذه الحركة. ومثل أي نظرية فإن نظرية الحركة تصور نموذجاً مقترحاً لتفسير مجموعة من الحقائق المشاهدة. ولكي يكون النموذج مفيداً، فإنه يجب تقديم بعضاً من

الإفتراضات التوضيحية بالنسبة لخصائصها. ويمكن التحقق من صحة كل فرض وإمكانية الاعتماد على النظرية ككل، من كيفية تفسير الحقائق بشكل مرض. وفي عام (1857) نشر رودولف كلاوزيوس (Rudolf Clausius - 1822 - 1888) نظرية حاولت أن تشرح الملاحظات التجريبية (experimental observations) التي لخصت قوانين : بويل، تشارلز، دالتون وأفوجادرو.

### **افتترضت النظرية الحركية للغازات المثالية الفروض التالية لتفسير سلوك الغازات وتحديد صفاتها :**

(١) يتألف الغاز من جسيمات دقيقة (دقائق) كروية تعرف بالجزئيات أو الذرات (**a gas consists of small particles (atoms or molecules)**) لكل منها كتلة معينة وحجم معين لا يختلفان للغاز الواحد ولكن يختلفان من غاز لآخر.

(٢) تتباعد الجزئيات عن بعضها بمسافات كبيرة جداً إذا ما قورنت بحجوم الجزئيات (بحيث أن حجم الجزئيات الفعلي يكون كمية مهملة بالمقارنة الى الفراغ الموجود بين الجزئيات) (الحيز الموجود بين الجزئيات أي أن  $V = 0$ )، ولذلك فإن أي ضغط على الغاز إنما يجعل الجزئيات تتقارب من بعضها البعض أي يقل حجمها. كما أن المسافات بين الجزئيات في حالة الغازات أكبر بكثير من المسافات بين الجزئيات في الحالتين السائلة والصلبة (المسافات بين الدقائق أقل بكثير في السوائل والمواد الصلبة). وتفسر هذه الخاصية القابلية العالية للإنضغاط في حالة الغازات ولذلك، فإن الغازات تكون قابلة للإنضغاط أكثر بكثير من الجزئيات في الحالتين السائلة والصلبة.

The actual volume occupied by gas molecules is extremely small compared to the volume that the gas occupies. The volume of the container is considered equal to the volume of the gas. Most of the volume of a gas is empty space, which allows gases to be easily compressed.

A gas is composed of molecules whose size is much smaller than the distances between them. This concept accounts for the ease with which gases can be compressed and for the fact that gases at ordinary temperature and pressure mix completely with each other. These facts imply that there must be much unoccupied space in gases that provides substantial room for additional molecules in a sample of gas.

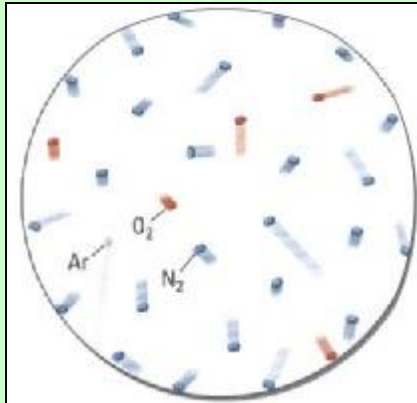
٣) بسبب المسافات الكبيرة بين جزيئات الغاز فإن قيمة التجاذب بين جزيئات الغاز في غاية الصغر ولذلك فهي مهملة.

The attractive forces between the particles of a gas can be neglected

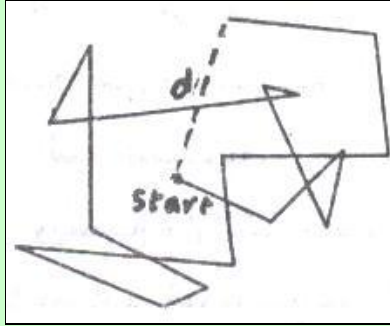
ومن هنا فإنه لا توجد قوى تجاذب بين الجزيئات أي لا تمارس الجسيمات أي قوة على بعضها البعض (ما عدا أثناء التصادم)، بمعنى لا تتأثر الجزيئات ببعضها البعض كما لا توجد قوى تنافر بينها، وبالتالي فإن الجزيئات مستقلة تماماً كل عن الأخرى. وبذلك فإنها تتحرك باستقلالية وتملاً أي وعاء مهما كان حجمه وشكله.

Except when gas molecules collide, forces of attraction and repulsion between them are negligible. This concept is consistent with the fact that all gases behave in the same way, regardless of the types of noncovalent interactions among their molecules.

٤) تكون جزيئات الغاز في حركة سريعة، عشوائية، في خطوط مستقيمة وبسرعات مختلفة (rapid velocities) وفي جميع الإتجاهات (in all directions) ، ويتغير اتجاه الجزيء عندما يصطدم بجزيء آخر أو بجدار الإناء.



Nanoscale view of air. This instantaneous view of a sample of air at the nanoscale shows nitrogen, oxygen, and argon in rapid, random motion.



شكل ٩٤

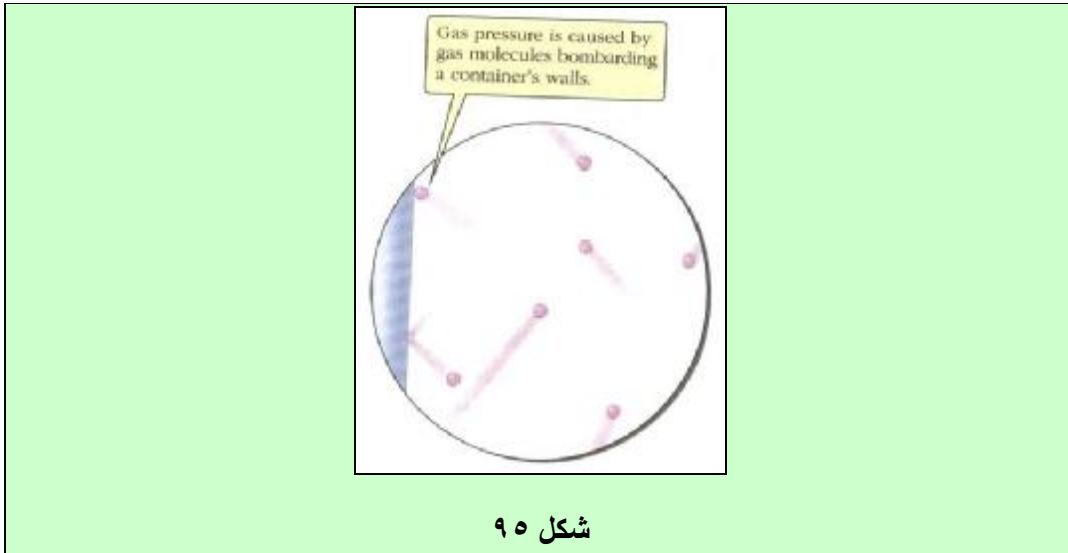
Gas particles are in constant motion, moving rapidly in straight paths. When gas particles collide, they rebound and travel in new directions. When they collide with the walls of the container, they exert gas pressure. An increase in the number or force of collisions against the walls of the container cause an increase in the pressure of the gas.

Gas molecules move randomly at various speeds and in every possible direction. This concept is consistent with the fact that gases quickly and completely fill any container in which they are placed.

٥) تصطدم هذه الدقائق مع بعضها البعض أو مع جدران إنائها الحاوي باصطدامات تامة المرونة (Perfectly Elastic) ، بمعنى أنها لا تؤدي الى فقدان الغاز لأي من طاقته الحركية بالرغم من أنه قد يوجد انتقال للطاقة بين شركاء التصادم. ويفسر هذا التصادم المرن بأن الجزيء عند تصادمه بجزيء آخر يفقد جزءاً من طاقته، لكنه يكتسب نفس الطاقة عندما يصطدم به جزيء آخر ولذلك فإن الطاقة الكلية للزوج من الجزيئات تبقى دون تغيير.

When collisions between molecules occur, they are elastic. The speeds of colliding molecules may change, but the total kinetic energy of two colliding molecules is the same after a collision as before the collision. That is the collision is elastic. This concept is consistent with the fact that a gas sample at constant temperature never " runs down" , with all molecules falling to the bottom of the container.

وهذا المبدأ يفسر انتشار الغاز بانتظام في جميع أنحاء الإناء الحاوي له، أي يكون الغاز متجانساً في الإناء، فهو لا يكون محتجزاً في جزء من الإناء. ويعزى ضغط غاز ما إلى اصطدام دقائق الغاز بجدار الإناء الحاوي لهذا الغاز. ويعرف متوسط المسافة التي يقطعها الجسيم بين تصادمين متتاليين بمتوسط المسار الحر (Mean Free Path)، ويعتبر الزمن الذي يستغرقه التصادم ضئيلاً للغاية بالمقارنة بالزمن المستغرق بين التصادمات.



٦) يعتبر الزمن الذي يستغرقه التصادم ضئيلاً للغاية بالمقارنة بالزمن المستغرق بين التصادمات.

٧) عند لحظة معينة، فإنه في أي تجمع لجزيئات غاز، يوجد جزيئات مختلفة لها سرعات مختلفة، وطاقت حركة مختلفة وتتناسب متوسط الطاقة الحركية لكل جزيئات الغاز تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة، أي أن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى إكساب الدقائق طاقة حركة والتي تعتبر مقياساً لحرارة المادة، مما يؤدي إلى زيادة سرعة الجزيئات وبالتالي تؤدي إلى زيادة عدد الضربات على جدار الإناء في الثانية وبالتالي إلى زيادة الضغط.



**The average kinetic energy of gas molecules is proportional to the Kelvin temperature.** Gas particles move faster as the temperature increases. At higher temperatures, gas particles hit the walls of the container with more force, which produces higher pressures.

**The average kinetic energy of gas molecules is proportional to the absolute temperature.** Though not part of the kinetic molecular theory, this useful concept is consistent with the fact that gas molecules escape through a tiny hole faster as the temperature increases, and with the fact that rates of chemical reactions are faster at higher temperatures.

The kinetic theory helps explain some of the characteristics of gases. For example, we can quickly smell perfume from a bottle that is opened on the other side of a room, because its particles move rapidly in all directions. They move faster at higher temperatures, and more slowly at lower temperatures.

Sometimes tires and gas-filled containers explode when temperatures are too high. From the kinetic theory, we know that gas particles move faster when heated, hit the walls of a container with more force, and cause a buildup of pressure inside a container.

ولا تخضع الغازات خضوعاً تاماً لهذه الفروض (تحديد الغازات الحقيقية عنها)، ولكن افترض غازاً وهمياً (مثالياً) يخضع لتلك الفروض عرف بالغاز المثالي Ideal Gas والغاز المثالي هو الذي يخضع للقوانين السابقة (بويل، تشارلز، أفوجادرو)، وتتسلق الغازات الحقيقية سلوكاً قريباً من المثالية في الظروف العادية (عند ضغوط أدنى من 1 atm، ودرجات حرارة أعلى من 273 K سوف يطبع أي غاز قوانين الغاز المثالي لدرجة ملاصقة) إلا أنها تنحرف انحرافاً ملحوظاً عن السلوك المثالي عند درجات الحرارة المنخفضة والضغط العالية لأنها بذلك تقترب من الحالة السائلة.

**ملخص لفروض النظرية الحركية للغازات**

(١) يتألف الغاز من جسيمات (دقائق) تسمى جزيئات، بعيدة عن بعضها، وذات حجم صغير جداً لدرجة أن الحجم الفعلي للجزيئات يكون مهملاً مقارنة بالحيز الموجود بين جزيئاتها أو مقارنة بحجم الإناء الذي توجد فيه.

A gas is composed of molecules (discrete molecules) that are separated from each other by distances far greater than their own dimensions. The molecules can be considered to be "points"; that is, they possess mass but have negligible volume.

The individual molecules are very small and are very far apart relative to their own sizes.

(٢) لا يوجد قوى تجاذب (أو تنافر) بين جسيمات الغاز أو مع جدران الإناء الذي توجد به وتكون الجزيئات مستقلة تماماً عن الأخرى.

Between collisions, the molecules exert no attractive or repulsive forces on one another; instead, each molecule travels in a straight line with a constant velocity.

(٣) تتحرك جسيمات الغاز بحركة سريعة، مستمرة وعشوائية في خطوط مستقيمة لا يتغير اتجاهها إلا عند اصطدامها مع بعضها أو مع جدران الإناء الحاوي. واصطدام الجزيئات ببعضها ، أي لا تفقد طاقة عند تصادمها فليس هناك محصلة فقد أو اكتساب (elastic) اصطدامات مرنة (there is no energy gain or loss) .

The gas molecules are in continuous , random, straight-line motion with varying velocities.

Gas molecules are in constant (continuous) motion in random directions, and they frequently collide with one another. Collisions among molecules are perfectly elastic. In other words, energy can be transferred from one molecule to another as a result of collision. Nevertheless, the total energy of all the molecules in a system remains the same.

(٤) متوسط طاقة الحركة لجميع الجزيئات، يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة.

The average kinetic energy of the molecules is proportional to the (absolute) temperature of the gas in Kelvins. Any two gases at the same temperature will have the same average kinetic energy (The average kinetic energies of molecules of different gases are equal at a given temperature).

For instance, in samples of H<sub>2</sub>, He, CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> at the same temperature, all the molecules have the same average kinetic energies. But the lighter molecules, H<sub>2</sub> and He, have much higher average velocities than do the heavier molecules, CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>, at the same temperature.

The average kinetic energy of a molecule is given by :

average molecular KE =  $\bar{KE} = a T$

or

$$\text{average molecular speed} = \bar{u} = \sqrt{\frac{T}{\text{molecular weight}}}$$

$$\bar{KE} = \frac{1}{2} m \bar{u}^2$$

m : mass of the molecule and u is its speed.

$\bar{u}^2$  : mean square speed; it is the average of the square of the speeds of all the molecules :

$$\bar{u}^2 = \frac{u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_N^2}{N},$$

N : the number of molecules

Assumption 4 enables us to write :

$$\bar{KE} \propto T$$

$$\frac{1}{2} m \bar{u}^2 \propto T$$

$$\frac{1}{2} m \bar{u}^2 = KT$$

According to the last equation the absolute temperature of a gas is a measure of the average kinetic energy of the molecules, the higher the temperature the more energetic the molecules. (Molecular kinetic energies of gases increase with increasing temperature and decrease with decreasing temperature).

We have referred only to the average kinetic energy, in a given sample, some molecules may be moving quite rapidly while others are moving more slowly.

٥) ضغط الغاز هو نتيجة للتصادمات بين الجزيئات وجدران الوعاء الحاوي. وهو يعتمد على تكرار التصادم في وحدة المساحة وكذلك يعتمد على مدى قوة اصطدام الجزيء بالجدار.

According to the kinetic molecular theory, gas pressure is the result of collisions between molecules and the walls of their container. It depends on the frequency of collision per unit area and on how 'hard' the molecules strike the wall.

- (س) علل : تنتشر جزيئات الغاز في جميع أجزاء الإناء بشكل منتظم.**  
 (ج) لأن الغازات تتحرك بسرعة في خطوط مستقيمة وبطريقة عشوائية حتى تصطدم في جدار الإناء.
- (س) علل : تتسرب الغازات من أي ثقب مهما كان صغيراً.**  
 (ج) لأن جزيئات الغاز صغيرة جداً.
- (س) علل : تحتل الغازات حجماً أكبر بكثير من الحجم الذي تشغله إذا تحولت الى سائل.**  
 (ج) لأن جزيئات الغاز متباعدة عن بعضها البعض.
- (س) علل : يقل حجم الغاز بازياد الضغط.**  
 (ج) وذلك لاقترب الجزيئات من بعضها البعض.
- (س) علل : يزداد حجم فقاعة هواء عندما تصعد من قاع حمام سباحة الى سطحه.**  
 (ج) بسبب أنه كلما ارتفعت فقاعة الهواء يقل الضغط عليها وبذلك يزداد حجمها.
- (س) علل : يزداد الضغط إذا سخن غاز في إناء مغلق**  
 (ج) بسبب أن الحرارة تزيد الطاقة الحركية للجزيئات وبذلك تتحرك بسرعة أكبر وتصطدم بجدران الإناء وبالتالي يزداد الضغط لأن الضغط ينشأ من اصطدام جزيئات الغاز بجدران الإناء.
- (س) علل : يزداد ضغط الهواء داخل إطار السيارة بصفة ملحوظة عند القيادة بسرعة عالية.**  
 (ج) السرعة العالية تزيد من حرارة الإطار وبالتالي تزداد الطاقة الحركية لجزيئات الهواء داخل الإطار فيزداد اصطدامها بجدران الإناء بشكل أكبر وبذلك يزداد الضغط.

وقبل مناقشة كل من هذه الإقتراضات، فإنه يمكننا أن نسأل، كيف يكون النموذج مرتباً بالكميات الملاحظة (T, P, V). والنموذج المقبول بالنسبة لغاز، هو ذلك الذي يتكون في الأغلب من حيز خال، والذي تتحرك فيه بلايين من نقاط دقيقة تمثل جزيئات، بحركة عنيفة، متصادمة مع بعضها البعض، ومع الجدران الخاصة بالوعاء الحاوي، إذ يكون حجم غاز في الأغلب عبارة عن حيز خال، ولكنه يكون مشغولاً، بمعنى أن الجسيمات المتحركة تشغل كل المنطقة التي تتحرك فيها. والضغط، المعروف بقوة لكل وحدة مساحة، يكون ناشئاً عن الغازات، لأن الجزيئات تصطدم مع جدران الوعاء الحاوي. وينتج عن كل اصطدام دفعة صغيرة جداً. ومجموع كل

الدفعات لكل ثانية على ( $1 \text{ cm}^2$ ) من جدار هو عبارة عن الضغط. وتعطي درجة الحرارة مقياساً كمياً لمتوسط حركة الجزيئات.

**مناقشة فروض النظرية الحركية الجزيئية للغازات**

ويمكن إدراك أن أول الاقتراحات الأربع :

(١) يتألف الغاز من جسيمات (دقائق) تسمى جزيئات، بعيدة عن بعضها، وذات حجم صغير جداً لدرجة أن الحجم الفعلي للجزيئات يكون مهملًا مقارنة بالحيز الموجود بين جزيئاتها أو مقارنة بحجم الإناء الذي توجد فيه.

وهذا الاقتراح يكون معقولاً، من حقيقة أن انضغاطية الغازات تكون كبيرة جداً. وتوضح الحسابات أنه في غاز الأوكسجين مثلاً، عند (STP) يكون (99.96 %) من الحجم الكلي، عبارة عن حيز خال في أي لحظة. وحيث أنه يوجد ( $2.7 \times 10^{19}$ ) molecules/ml من غاز الأوكسجين عند (STP) فإن المسافة بين الجزيئات تكون حوالي ( $3.7 \times 10^{-7} \text{ cm}$ ) والتي هي عبارة عن (12) مرة مثل القطر الجزيئي. وعندما يضغط الأوكسجين أو أي غاز آخر فإن متوسط المسافة بين الجزيئات سوف يختزل، أي ينقص الكسر من الحيز الحر.

**وتتدعم صحة الافتراض الثاني :**

لا يوجد قوى تجاذب (أو تنافر) بين جسيمات الغاز أو مع جدران الإناء الذي توجد به وتكون الجزيئات مستقلة تماماً عن الأخرى.

من ملاحظة أن الغازات تتمدد تلقائياً لتشغل كل الحجم المتاح لها. ويحدث هذا السلوك حتى بالنسبة للغاز المضغوط لدرجة كبيرة، حيث تكون الجزيئات ملاصقة لبعضها البعض الى حد ما، ويجب أن تكون أي قوى بين الجزيئات هي الأعظم. ومن الجدير بالذكر أنه يجب أن لا يوجد ترابط يمكن تقديره بين جزيء غاز وجيرانه.

**الافتراض الثالث:**

تتحرك جسيمات الغاز بحركة سريعة، مستمرة وعشوائية في خطوط مستقيمة لا يتغير اتجاهها إلا عند اصطدامها مع بعضها أو مع جدران الإناء الحاوي. اصطدامات الجزيئات ببعضها اصطدامات مرنة، أي لا تفقد طاقة عند تصادمها.

إن الملاحظة الخاصة بالحركة البراونية، تدل ضمناً على أن جزيئات الغاز تتحرك متفقة مع الافتراض الثالث.

ومثل أي جسم متحرك، فإن الجزيئات لها كمية من طاقة الحركة تساوي  $(1/2mu^2)$ ، حيث (m) كتلة الجزيء، و u : عبارة عن سرعته. وذلك أن الجزيئات تتحرك في خطوط مستقيمة، إنما ينبع من افتراض عدم وجود قوى تجاذب. ولو أنه كان هناك قوى تجاذب بينها لأمكن للجزيئات أن تنحني عن مسارات الخط المستقيم. ونظراً لأنه يوجد جزيئات كثيرة إلى حد بعيد، في عينة غاز، وبسبب أنها تتحرك سريعاً جداً (عند  $0^\circ\text{C}$  تكون السرعة المتوسطة لجزيئات الأكسجين حوالي 1000 mph) فإنه يوجد تصادمات متكررة الحدوث. ومن الضروري اعتبار أن التصادمات تكون تامة المرونة، وذلك حيث أنها لا تفقد طاقة حركة عن طريق التحول إلى طاقة وضع (مثلاً عند تشويهِ الجزيئات). وإذا لم يكن ذلك حقيقياً فإن حركة الجزيئات سوف تقف في آخر الأمر، كما أن الجزيئات سوف ترسب إلى قاع الإناء الحاوي.

### والافتراض الرابع :

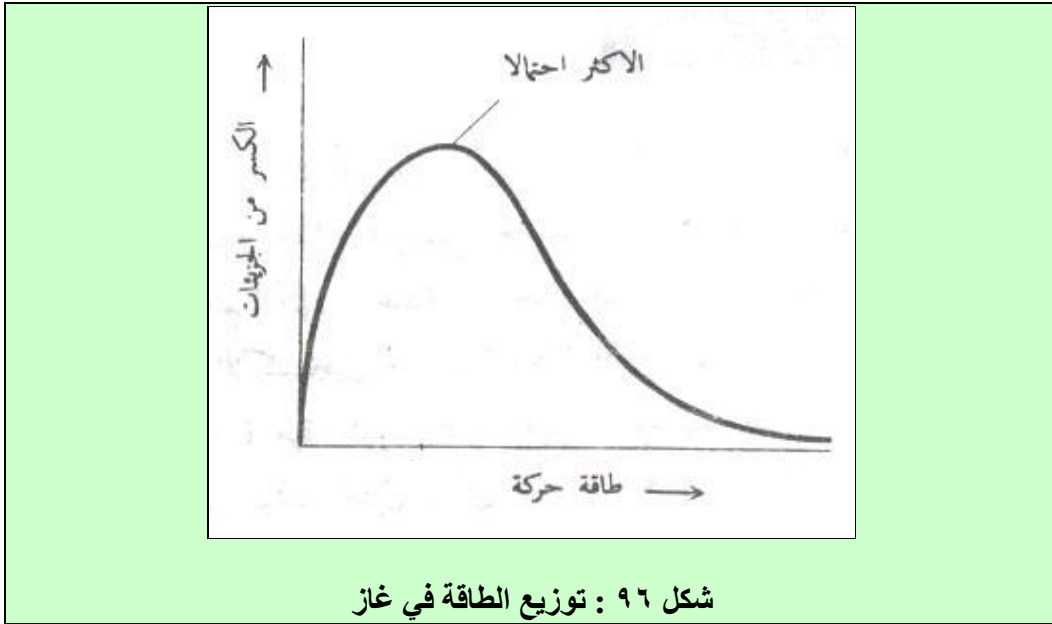
عند لحظة معينة، فإنه في أي تجمع لجزيئات غاز، يوجد جزيئات مختلفة لها سرعات مختلفة، وطاقات حركة مختلفة وتتناسب متوسط الطاقة الحركية لكل جزيئات الغاز تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة

وهذا الافتراض له شقان :

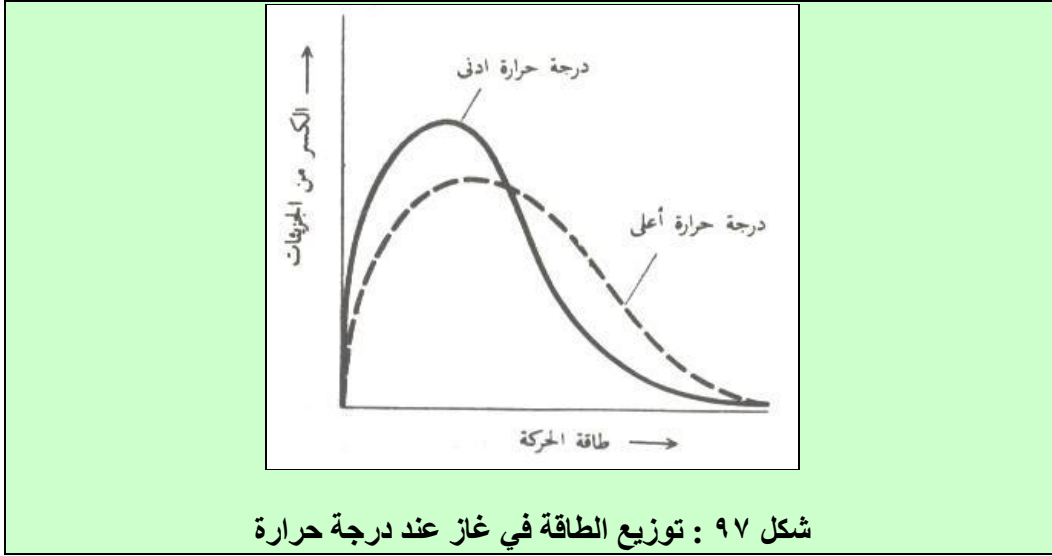
(١) أنه يوجد توزيع لطاقة الحركة.

(٢) طاقة الحركة المتوسطة تتناسب مع درجة الحرارة المطلقة. ويحدث التوزيع، أو المدى للطاقات نتيجة للتصادمات الجزيئية، التي تغير باستمرار من سرعة جزيء مفرد. إذ أن جزيئاً معيناً، يمكنه أن يتحرك إلى الأمام بسرعة محددة، إلى أن يرتطم بآخر، الذي يفقد إليه بعضاً من طاقة حركته، وربما فيما بعد، يلقي ارتطاماً من ثالث، ويكتسب طاقة حركة. وهذا التبادل لطاقة الحركة بين الجيران يحدث باستمرار، بحيث أن طاقة الحركة الكلية لعينة غاز هي التي تبقى كما هي، بشرط أنه طبعاً لا

تضاف طاقة لعينة الغاز من الخارج، مثلاً بالتسخين (أو تسحب مثلاً بالتبريد). وتتركب طاقة الحركة الكلية لغاز من طاقات الحركة لجميع الجزيئات، التي يمكن أن يكون كل منهما متحركاً بسرعة مختلفة. وعند لحظة معينة، يمكن لقليل من الجزيئات، أن تقف ساكنة بدون طاقة حركة، وقد يكون لقليل طاقة حركة عالية، ويكون لمعظمها طاقة حركة قريبة من المتوسط. ويتلخص الوضع في الشكل (٩٦).



الذي يوضح التوزيع العادي لطاقات الحركة في عينة غاز. وتعتبر كل نقطة على المنحنى عن أي كسر من الجزيئات تكون له قيمة معينة من طاقة الحركة. ويمكن أن ترتفع درجة حرارة غاز بإضافة حرارة. وماذا يحدث للجزيئات عندما ترتفع درجة الحرارة؟ فالحرارة التي تضاف عبارة عن صورة للطاقة، وبذلك فإنها يمكن أن تستخدم في زيادة سرعة الجزيئات، وبالتالي متوسط طاقة الحركة. ويوضح ذلك في الشكل (٩٧)



حيث يصف الخط المتقطع الوضع عند درجة حرارة أعلى. فعند درجة الحرارة الأعلى يكون للجزيئات متوسط طاقة حركة أعلى منها عند درجة حرارة أدنى. وبذلك فإن درجة الحرارة تصلح كمقياس لمتوسط طاقة الحركة.

### المعادلة الأساسية للنظرية الحركية للغازات

الصيغة الرياضية للمعادلة الأساسية للنظرية الحركية :

$$PV = \frac{1}{3} m N \bar{u}^2$$

$$PV = \frac{1}{3} m (nN_A) \bar{u}^2$$

حيث :

$P$  : الضغط بوحدة Pa،  $V$  : الحجم بوحدة  $m^3$ ،  $N$  : عدد الجزيئات،  $m$  : كتلة الجزيء الواحد بوحدة الكيلوجرام. ،  $\bar{u}^2$  : متوسط مربع سرعة الجزيء ( $m^2/s^2$ )



(439)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

### مثال (١٦١)

احسب الضغط بوحدة kPa المبذول بواسطة ( $2 \times 10^{21}$  molecule) من غاز  $N_2$  في وعاء حجمه (1 L) علماً بأن متوسط مربع السرعة لهذه الجزيئات هو ( $244036 \text{ m}^2/\text{s}^2$ ). (الكتلة الذرية لـ N = 14)

### الحل

نحسب أولاً كتلة الجزيء الواحد من غاز النيتروجين بوحدة Kg :

$$Mw_{N_2} = 2 \times 14 = 28 \text{ g mol}^{-1}$$

$$Mw_{N_2} = 0.028 \text{ kg mol}^{-1}$$

$$m = \frac{Mw_{N_2}}{N_A} = \frac{0.028 \text{ kg mol}^{-1}}{6.023 \times 10^{23} \text{ molecules mol}^{-1}}$$

$$m = 4.65 \times 10^{-26} \text{ kg molecule}$$

ويتطبيق المعادلة الأساسية للنظرية الحركية للغازات :

$$PV = \frac{1}{3} m N \bar{u}^2 \Rightarrow P = \frac{\frac{1}{3} m N \bar{u}^2}{V}$$

$$P = \frac{\frac{1}{3} \times (4.65 \times 10^{-26} \text{ kg molecule}^{-1}) \times (2 \times 10^{21} \text{ molecule}) \times (244036 \text{ m}^2/\text{s}^2)}{\left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ L m}^{-3}}\right)}$$

$$P = 7565.116 \text{ Kg / m s}^2$$

$$P = 7565.116 \text{ Pa}$$

$$P = 7.565 \text{ kPa}$$

$$\text{(where } 1 \text{ Pa} = 1 \text{ Nm}^{-2} = (\text{kg m s}^{-2}) \times (\text{m}^{-2}) = \text{kg /m s}^2$$

(439)

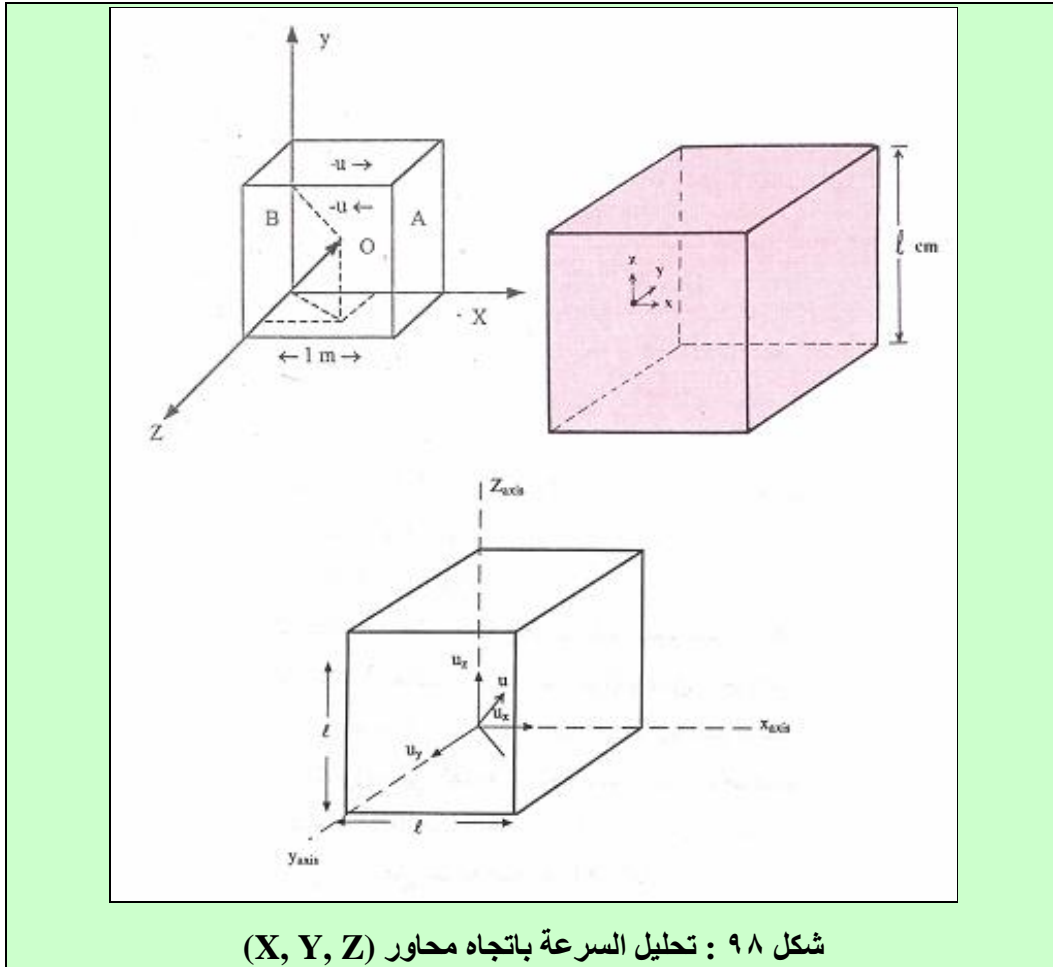
## اشتقاق المعادلة الأساسية للنظرية الحركية

## Fundamental Equation of the Kinetic Theory

## المعادلة الحركية للغازات

## Kinetic Equation of Gases

- من الممكن بناءً على الفروض السابقة (فروض النظرية الحركية للغازات) إيجاد علاقة تربط بين ضغط الغاز المثالي (P) وكتلة الغاز (m) وسرعة الجزيئات (u).
- نفترض أن لدينا غاز محبوس في إناء مكعب الشكل طول ضلعه (L) وحجمه  $(L^3)$  ومساحة كل جدار له  $(L^2)$



- يحتوي المكعب على عدد (N) من الجزيئات، كتلة الجزيء الواحد منها (m) وسرعته (u) عند درجة حرارة ثابتة.

- وفقاً للنظرية الحركية للغاز فإن الجزيئات تتحرك عشوائية في جميع الإتجاهات (تتحرك في كل اتجاه)
- ولتبسيط الاشتقاق فإنه يمكن تحليل السرعة (u) للجزيئات في أي لحظة في ثلاث اتجاهات محورية (x, y, z) متعامدة على بعضها كما هو مبين بالشكل (٩٨) وبالتالي فـ (1/3) الجزيئات أي (1/3)N يتحرك في اتجاه الإحداثي X، ومثله في اتجاه الإحداثي Y وآخر في اتجاه Z. وهذا التبسيط لا غبار عليه حيث أن سرعة كل جزيء يمكن تحليلها الى مكوناتها في اتجاه ثلاثة محاور عمودية هي : (X, Y, Z).
- ينتج ضغط الغاز على أي جدار من جدران الإناء نتيجة الإصطدامات التي تقوم بها الجزيئات على هذا الجدار، ومن المعروف أن القوة الناتجة عن كل اصطدامة يمكن حسابها من معرفتنا أن القوة عبارة عن معدل تغير كمية الحركة مع الزمن، ومن معرفتنا لهذه المباديء يمكن أن نشق المعادلة العامة للغاز المثالي.
- ولنرمز الى السرعات في الإتجاهات الثلاث بالرموز (u<sub>x</sub>, u<sub>y</sub>, u<sub>z</sub>) ومتوسط الجذر التربيعي للسرعة (Root Mean Square Velocity  $\bar{u}^2$ )

$$\bar{u}^2 = \bar{u}_x^2 + \bar{u}_y^2 + \bar{u}_z^2$$

- وإذا تصورنا جزيئاً واحداً يصطدم بجدار المكعب (A) أي في اتجاه المحور (الإحداثي) (x) وبسرعة قدرها (u m/s). هذا الجزيء المتحرك في هذا الإتجاه سيصطدم بالجدار المظلل كلما قطع مسافة 2 L cm خلال مساره وذلك لأنه بعد الاصطدام لا بد أن يقطع مسافة (L) ليصل الى الجدار المقابل ثم يعود مسافة (L) ليصطدم مرة أخرى بالجدار المظلل أي يقطع مسافة 2 L ليصطدم مرة أخرى بنفس الجدار.
- فإذا كان الجزيء يتحرك بسرعة u m/s فمعنى ذلك أنه خلال ثانية واحدة يكون قد قطع مسافة u cm

وبالتالي فالزمن الذي يمر قبل أن يقوم الجزيء بعمل اصطدام ثانية مع نفس وجه الصندوق تحدده العلاقة :

$$\frac{2L}{u_x} = \frac{\text{المسافة الكلية المقطوعة}}{\text{سرعة الجسيم}} = \text{الزمن المستغرق}$$

- وبالتالي فإن عدد الإصطدامات التي سيحدثها على الجدار المظلل في الثانية الواحدة (في وحدة الزمن) يكون مساوياً للمسافة التي قطعها في الثانية الواحدة مقسوماً على المسافة التي يقطعها ليحدث الإصطدام (مقلوب التعبير السابق)

$$\text{عدد الإصطدامات في الثانية الواحدة} = \left( \frac{u}{2L} \right) \text{collisions/second} \text{ اصطدامات/ثانية}$$

وبفرض أن عملية الإصطدام مرنة فإن الجزيء سوف يرتد في الإتجاه المعاكس بنفس السرعة السابقة (لأن الاصطدام مرن) مع عكس الإشارة ( $-u$ ) ، وبالتالي فإن كمية تحرك الجزيء (كمية الحركة للجزيء) قبل اصطدامه بالسطح (الجدار A) في اتجاه المحور x تساوي :

$$\text{الكتلة} \times \text{السرعة} \\ mu$$

وكمية الحركة بعد الاصطدام بالجدار =  $-mu$

- إذاً التغير في كمية التحرك للجزيء في كل اصطدام على السطح (A) (التغير في كمية الحركة للإصطدام الواحد) :

$$\text{التغير في كمية الحركة في الإصطدام} \\ = mu - (-mu) = 2mu \text{ Kg m s}^{-1} \\ \text{الواحدة}$$

والآن فإن القوة التي يؤثر بها جسيم وحيد على ذلك الوجه من الصندوق يحددها معدل التغير في كمية التحرك الذي يمارسه الجسيم (القانون الثاني لنيوتن):

$$\text{القوة} = \text{معدل التغير في كمية التحرك}$$

ولهذا سيكون التغير في كمية التحرك لكل ثانية بالنسبة لجزيء واحد للسطح الواحد في الذهاب يساوي

القوة الناتجة عن اصطدام جزيء واحد بالجدار المظلل =

عدد الإصطدامات في الثانية الواحدة  $\left(\frac{u}{2L}\right) \times$  التغير في كمية الحركة في

الإصطدام الواحدة  $(2mu)$

$$\text{Force} = (2 mu) \left(\frac{u}{2L}\right) = \left(\frac{mu^2}{L}\right) \text{ kg m s}^{-1}$$

- وعند الإياب سوف يتعرض السطح (B) المقابل بحيث يصبح التغير في كمية التحرك لكل ثانية لنفس الجزيء هو :

$$\left(-\frac{mu^2}{L}\right)$$

- وبالتالي فإن معدل التغير في كمية التحرك لكل ثانية للجزيء على السطحين المتقابلين (A, B) على طول المحور X يساوي :

$$\frac{mu^2}{L} + \frac{mu^2}{L} = \frac{2mu_x^2}{L}$$

- وبالمثل يمكن حساب التغير في كمية التحرك لنفس الجزيء في اتجاه المحورين الآخرين (y, z) يساوي :

$$\frac{2mu_y^2}{L}, \frac{2mu_z^2}{L}$$

على التوالي.

- ويصبح التغير الكلي في كمية التحرك بالنسبة للأوجه الستة للمكعب هو :

$$\frac{2mu_x^2}{L} + \frac{2mu_y^2}{L} + \frac{2mu_z^2}{L} = \frac{2m}{L} (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) = \frac{2mu^2}{L} \text{ Newtons}$$

- وطبقاً لقانون نيوتن للحركة فإن معدل التغير في كمية التحرك يكون مساوياً للقوة المؤثرة، والقوة الناتجة عن ضربات الجزيء الواحد هي :

$$\frac{2m \bar{u}^2}{L} \text{ Newtons}$$

- والقوة الكلية الناتجة عن عدد  $N$  من الجزيئات هي :

$$\frac{2 m N \bar{u}^2}{L}$$

- وحيث أن الضغط يعرف بأنه القوة الدافعة على وحدة المساحات:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{2 m N \bar{u}^2}{A L}$$

حيث أن  $P$  الضغط ،  $A$  مساحة سطح الوجه الواحد من المكعب، وحيث أن مساحة أوجه المكعب الست هي :

$$A = 6 L^2$$

وبالتالي :

$$P = \frac{2 m N \bar{u}^2}{6 L^2 \times L} = \frac{1}{3} \times \frac{m N \bar{u}^2}{L^3}$$

$$L^3 = V$$

$$P = \frac{1}{3} \times \frac{m N \bar{u}^2}{V}$$

أو

$$PV = \frac{1}{3} m N \bar{u}^2$$

وتعرف هذه المعادلة بالمعادلة الحركية للغازات المثالية. ويمكن كتابة التعبير الأخير لضغط الغاز بصورة بديلة، حيث  $(mN)$  هي الكتلة الكلية للغاز،  $(V)$  هي الحجم الكلي، وبذلك فإن الكثافة  $(d)$  تساوي  $(mN/V)$  وتصبح المعادلة كما يلي :

$$P = \frac{1}{3} d u^2$$

**معادلة الطاقة الحركية للجزيئات**

الصيغة الرياضية :

$$\bar{ke} = \frac{1}{2} m \bar{u}^2$$

حيث :

 $\bar{ke}$  : الطاقة الحركية بوحدة (J) لجزيء واحد من الغاز

m : كتلة الجزيء الواحد بوحدة الكيلوجرام (kg)

 $\bar{u}^2$  : متوسط مربع سرعة الجزيء بوحدة ( $m^2/s^2$ )

والطاقة الحركية لعدد (N) من الجزيئات هي :

$$KE = \frac{1}{2} m N \bar{u}^2$$

**اشتقاق قوانين الغاز المثالي من المعادلة الحركية****Derivation of the Ideal Gas Laws from the Kinetic Equation****تفسير نظرية الحركة لقانون بويل من خلال النظرية الحركية للغازات**

إن أهم خاصية ملفتة للنظر هي قابلية الغاز للإنضغاط. لذلك، يجب أن تكون الجزيئات التي تم تصورها في النظرية الجزيئية الحركية دقيقة جداً ومتباعدة عن بعضها في الغاز بحيث يوجد هنالك وفرة في الحيز الفارغ بينها. فهذه الطريقة فقط يمكن أن تحشر الجزيئات مع بعضها بعضاً بهذه السهولة. فأتثناء تطاير هذه الجسيمات الدقيقة، تصطدم مع بعضها وبجدران الوعاء. وكل تصادم مع الجدار يمارس دفعة ضئيلة جداً. والتأثيرات المترابطة للأعداد الضخمة في مثل هذه التصادمات كل ثانية على كل سنتيمتر مربع في الجدار تؤدي الى ضغط الغاز.

يعتمد الضغط على عاملين: (pressure depends on two factors):

(١) عدد الجزيئات التي ترتطم بالجدران في وحدة الزمن

The number of molecules striking the walls per unit time

(٢) مدى قوة اصطدام الجزيئات بالجدران

how vigorously the molecules strike the walls

وعند درجة حرارة ثابتة ، فإن متوسط السرعة (average speed) وقوة

الإصطدامات (force of the collisions) تبقى نفسها (remain the same).

ويعتمد ضغط الغاز فقط على عدد الصدمات الجزيئية (molecular collisions)

لكل وحدة مساحة

من الجدار لكل ثانية (with the walls per second)، إذا أبقيت درجة الحرارة

ثابتة لكي تتحرك الجزيئات بنفس السرعة المتوسطة. وعدد الصدمات يعتمد على

الكثافة (عدد الجزيئات في وحدة الحجم number of molecules per unit

volume. وعند خفض حجم الغاز فإن كثافته تزيد وبالتالي يزداد معدل التصادم

فيزداد الضغط. ومن هنا نشأت العلاقة العكسية بين الضغط والحجم

(as volume decreases, pressure increases and vice versa)

وبمثل هذا النموذج للغاز في ذهننا، نستطيع تفسير قانون بويل. فعندما نشطر حجم

الغاز الى نصفين، فنحن نرص ضعف عدد الجزيئات في كل سنتيمتر مكعب (عندما

ينقص الحجم لا يكون للجزيئات قدر كبير من حجم تتحرك فيه). كما أن هناك الآن

على كل سنتيمتر مربع في الجدار جزيئات ضعف ما كان في السابق، ولذلك يجب أن

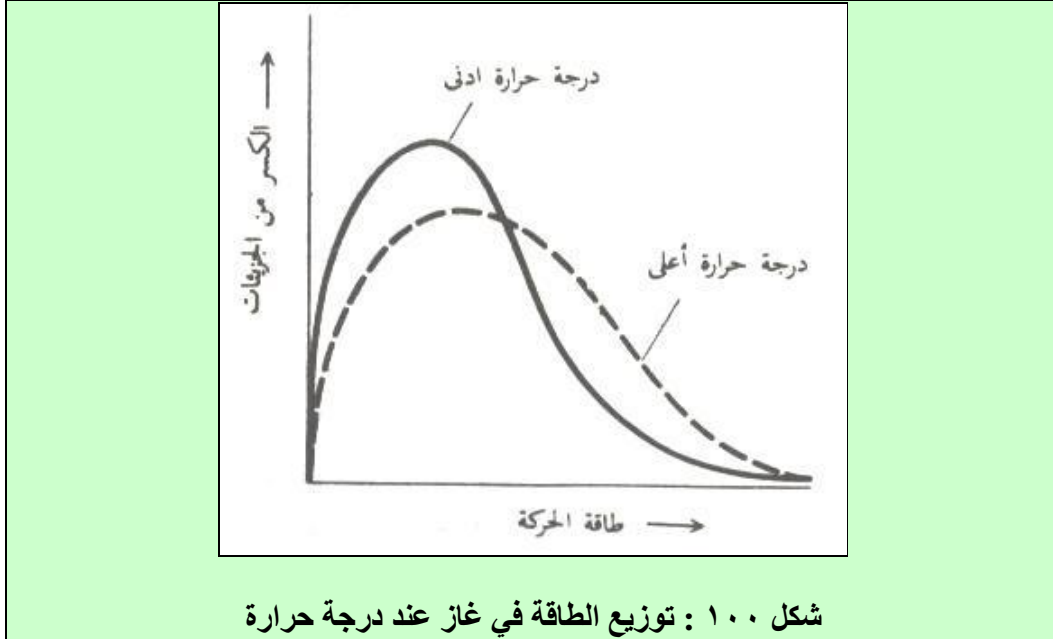
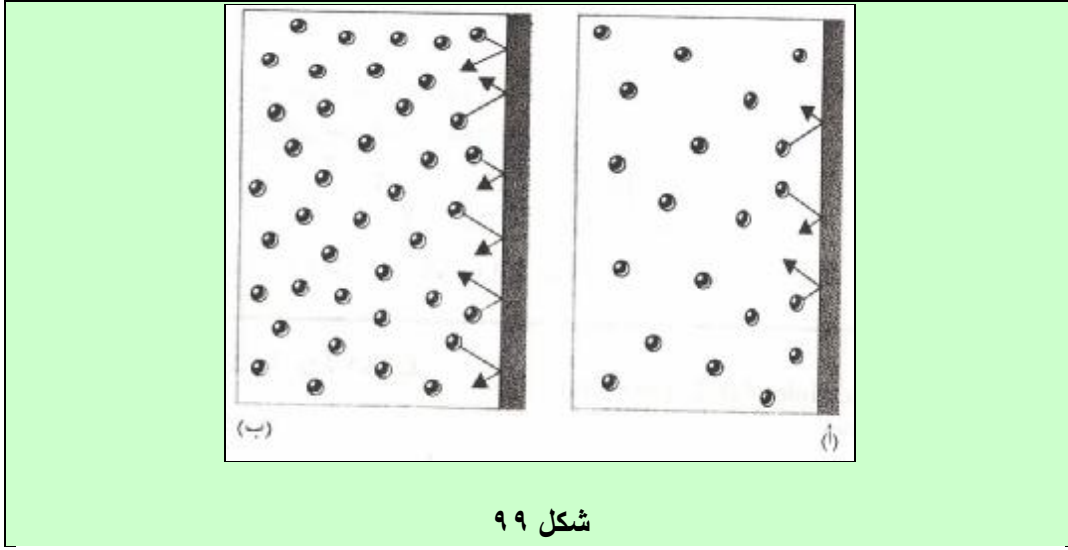
يكون ضعف عدد تصادمات الجزيئات مع الجدار في كل ثانية (تصطدم الجزيئات

مع الجدران بتكرار أكثر، وبذلك فإن الجدران تستقبل صدمات أكثر لكل ثانية). وهذا

يعني أن الضغط يتضاعف (الضغط يكون أكبر في حجم أصغر) كما هو موضح

بالشكل (٩٩).





إذا كان تنصيف الحجم يضاعف الضغط، عندئذ الضغط والحجم يتناسبان عكسياً مع بعضهما بعضاً، وهذه العبارة هي قانون بويل.

إن الغاز المثالي، كما تذكر، يخضع لقانون بويل تماماً تحت كافة الظروف. وهذا يعني أنه مهما كانت الجزيئات مرصوفة بإحكام، سيكون دائماً من الممكن تنصيف حجمها بمضاعفة الضغط. والطريقة الوحيدة التي يمكن بها حدوث ذلك مرة بعد

أخرى، هي بالطبع إذا كان الغاز مكوناً من جسيمات ليس لها حجم، بحيث أن الحجم كله عبارة عن حيز فراغ. ولكن الجزيئات الحقيقية لها أحجام محددة، وهكذا لا يمكن لأي غاز حقيقي أن يخضع لقانون بويل تماماً، خاصة تحت ضغط عال.

**إثبات قانون بويل رياضياً :**

طبقاً للنظرية الحركية للجزيئات تتناسب الطاقة الحركية للجزيئات طردياً مع درجة الحرارة المطلقة للغاز أي أن :

$$\frac{1}{2} m \bar{u}^2 \propto T \text{ (Kelvin)}$$

$$\frac{1}{2} m N \bar{u}^2 \propto NT$$

$$\frac{1}{2} m N \bar{u}^2 = KT N \dots\dots\dots (\times 2/3)$$

$$\frac{2}{3} \left( \frac{1}{2} m N \bar{u}^2 \right) = \frac{2}{3} K T N$$

$$PV = \frac{2}{3} \left( \frac{1}{2} m N \bar{u}^2 \right) = \frac{2}{3} K T N$$

$$PV = \frac{2}{3} K T N$$

at constant T, N

$$\Rightarrow PV = \text{constant}$$

## طريق إثبات أخرى :

$$T(\text{Kelvin}) \propto \frac{1}{2} mc^2$$

$$\Rightarrow PV = \frac{1}{3} Nmc^2$$

$$PV = \frac{2N}{3} \left( \frac{1}{2} mc^2 \right)$$

$$\Rightarrow T \propto \frac{1}{2} mc^2$$

$$PV \propto NT$$

$$PV = \text{const (for fixed N and T)}$$

$$\Rightarrow PV = nRT$$

## ٢- تفسير نظرية الحركة لقانون تشارلز من خلال النظرية الحركية للغازات :

ينص هذا القانون بأن الحجم يزداد عند رفع درجة الحرارة بشرط إبقاء الضغط ثابتاً. ولقد رأينا للتو أن رفع درجة الحرارة يتسبب في جعل عدد أكثر من الجزيئات يصطدم بالجدار في كل ثانية (التأثير الناتج عن رفع درجة الحرارة بالنسبة لغاز هو زيادة متوسط طاقة الحركة للجزيئات)،

the average kinetic energy is directly proportional to the absolute temperature.

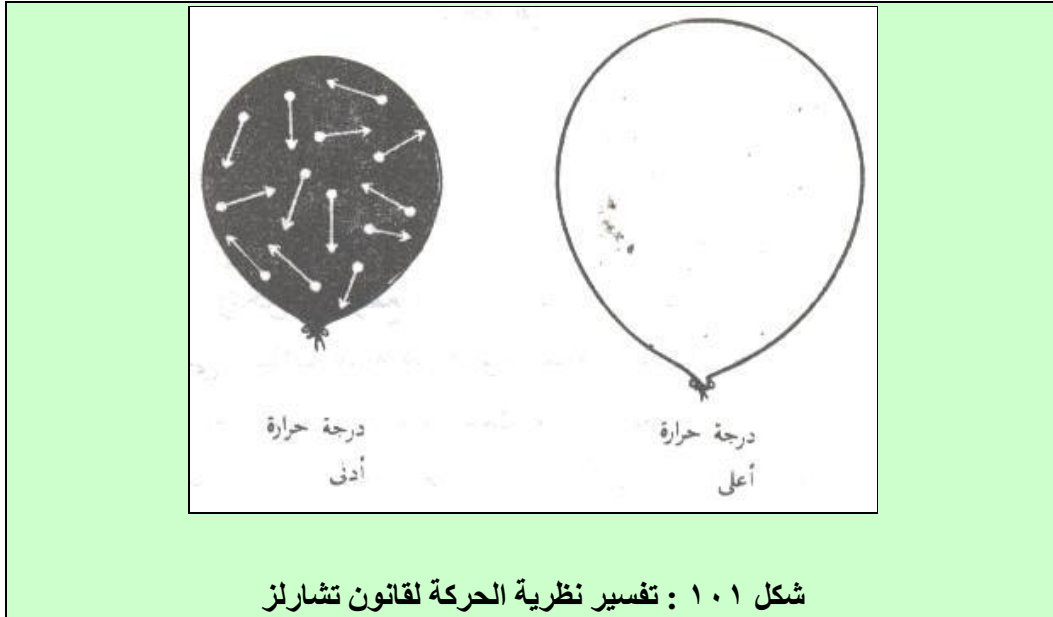
ويتسبب أيضاً في جعل قوة صدمة الجزيئات مع الجدران تزداد بسبب الزيادة في متوسط الطاقة الحركية للجزيئات، بحيث يؤدي إلى معدل أكبر في تغير كمية التحرك (عندما تتحرك الجزيئات وهي مزودة بطاقة أكبر فإنها ترتطم بجدران الإناء الحاوي بتكرار أكثر وبنشاط أكثر محدثة بذلك ضغطاً أكبر، مما ينتج عنه زيادة في الضغط).

Doubling the absolute temperature of a sample of gas doubles the average kinetic energy of the gaseous molecules, and the increasing force of the collisions of molecules with the walls doubles the volume at constant pressure.

والطريقة الوحيدة للمحافظة على ثبات الضغط هو تخفيض عدد الإصطدامات في الثانية الواحدة مع كل سنتيمتر مربع من الجدار. وبالإمكان تحقيق هذا بالسماح للغاز بالتمدد فيتواجد عدد أقل من الجزيئات على كل سنتيمتر مربع من الجدار. وبتعبير آخر، فالمحافظة على ضغط الغاز ثابتاً عندما نرفع درجة حرارته، علينا أن نسمح له بالتمدد وإشغال حجم أكبر (وهذا التمدد يكون في الجدران المرنة حيث يتمدد الغاز لكي يشغل حجماً أكبر، وبذلك يحتفظ الغاز بالضغط الابتدائي ويستمر التمدد في حجم الوعاء حتى يعادل ضغط الغاز مع الضغط الثابت الخارجي

The volume of gas will expand until the gas pressure is balanced by the constant external pressure.

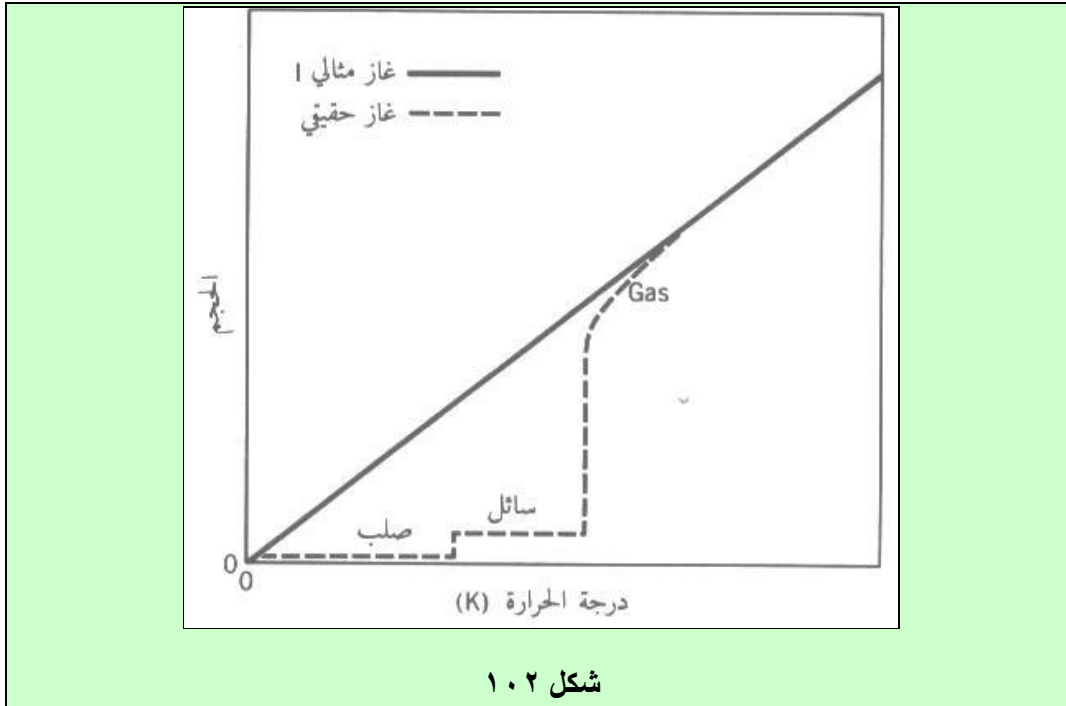
والشكل (١٠١) يوضح أنه إذا كان الضغط على البالون ثابتاً، في حين ترفع درجة الحرارة، فإن الغاز يمدد البالون إلى حجم أكبر، ويحدث فيه تعويض من الحركة الجزيئية الأكثر نشاطاً.



والآن، دعنا نتأمل فيما يحدث عند تبريد غاز ما. فإذا اتبعنا التعليل نفسه كما في الفقرة السابقة، فإننا نجد أنه حتى نحافظ على ثبات الضغط عندما يبرد الغاز، فإنه يجب علينا إنقاص الحجم. فالجزيئات تتحرك ببطء أكثر فأكثر، والحيز بينها يصبح أقل تدريجياً.

Halving the absolute temperature decreases kinetic energy to half its original value, at constant pressure, the volume decreases by half because of the reduced vigor of the collision of gaseous molecules with the container walls.

وفي آخر الأمر، تتكثف جميع الغازات الحقيقية لتكون سائلاً، عندما يتم تبريدها، لأن قوى التجاذب بين الجزيئات تسبب في نهاية الأمر اصطدامات "الزجة". إلا أن الغاز المثالي لا يتكثف بغض النظر عن كمية التبريد التي نقوم بها، ومن هنا فإن خاصية أخرى "لجزيئات" الغاز المثالي هي أنه ليس لديها قوى تجاذب بين جزيئية. فالغاز المثالي إذاً مادة افتراضية ليس لجزيئاتها حجم ولا قوى تجاذب "بين جزيئية".



## إثبات قانون تشارلز رياضياً :

$$PV = \frac{2}{3} K T N$$

$$V = \frac{2}{3} \times \frac{K T N}{P}$$

$$\frac{V}{T} = \frac{2}{3} \times \frac{K N}{P}$$

at constant P, N

$$\frac{V}{T} = \text{constant}$$

٣- إثبات قانون غاي لوساك (أو أمونتونن) :  $\frac{P}{T} = \text{constant}$  (قانون الضغط)

ينص هذا القانون أنه إذا أبقينا الحجم ثابتاً، يتناسب الضغط مباشرة مع درجة الحرارة المطلقة. وبعبارة أخرى، عندما تزداد درجة الحرارة، يزداد الضغط أيضاً. فكيف بمقدورنا تفسير هذا؟ بموجب النظرية الحركية، يؤدي رفع درجة الحرارة الى ازدياد متوسط الطاقة الحركية للجزيئات وهكذا تتحرك الجزيئات بسرعة أعلى (زيادة درجة الحرارة سوف يزداد متوسط الطاقة الحركية للجزيئات مما يؤدي الى زيادة في التغير في كمية التحرك عند جدران الوعاء الحاوي ثابت الحجم، والنتيجة هي زيادة في الضغط). وهذا يعني أنها ستصطدم بالجدار عدداً أكثر من المرات وأنه عند اصطدامها بالجدار سيكون متوسط قوة الصدمة أكبر. فتؤدي هذه العوامل الى ازدياد الضغط. وعادة ما يلاحظ هذا التأثير بالنسبة لإطار السيارة حيث يكون الغاز محصوراً في حجم ثابت تقريباً. ونتيجة لظروف الإحتكاك وانثائية المطاط، فإن الهواء داخل الإطار سوف تزداد درجة حرارته ويتعاضم الضغط.

## ٤- إثبات قانون أفوجادرو من خلال النظرية الحركية للغازات ::

إن الأحجام المتساوية للغاز، تحت نفس درجة الحرارة والضغط، تحتوي أعداداً متساوية من الجزيئات. وهذا هو مبدأ أفوجادرو الذي يمكن أن نعرضه بطريقة

أخرى كما يلي : الأعداد المتساوية من جزيئات الغاز التي تشغل الحجم نفسه عند درجة الحرارة نفسها تمارس الضغط نفسه. ويمكن تفسير هذا بالإشارة الى أن متوسط قوة الصدمة للجزيئات التي تصطدم مع مساحة معينة من الجدار تعتمد على متوسط طاقتها الحركية، وبالتالي على درجة حرارتها. فإذا كانت درجتا حرارة عيني غاز متمثلتين، عندئذ يجب أن يتساوى متوسط الطاقة الحركية لجزيئاتها، وإذا كان عدد الجزيئات في وحدة الحجم متماثلاً، فعندئذ، يتبع ذلك أن ضغطيهما يجب أيضاً أن يكونا متماثلين.

### إثبات قانون أفوجادرو رياضياً :

نفترض أن لدينا غازين (1, 2) متساويين في الحجم والضغط وطبقاً لفرض أفوجادرو فإنهما يحتويان على نفس العدد من الجزيئات ولإثبات ذلك فإن:

$$P_1 V_1 = \frac{1}{3} m_1 N_1 \bar{u}_1^2$$

$$P_2 V_2 = \frac{1}{3} m_2 N_2 \bar{u}_2^2$$

وبفرض تساوي الغازين في الضغط والحجم فإن :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

أي أن :

$$\frac{1}{3} m_1 N_1 \bar{u}_1^2 = \frac{1}{3} m_2 N_2 \bar{u}_2^2 \dots \dots \dots (\times 3)$$

$$m_1 N_1 \bar{u}_1^2 = m_2 N_2 \bar{u}_2^2$$

وعند ثبوت درجة الحرارة للغازين، وهذا يعني أن الطاقة الحركية لكل جزيء متساوية :

$$\text{i.e. } \frac{1}{2} m_1 \bar{u}_1^2 = \frac{1}{2} m_2 \bar{u}_2^2$$

وبقسمة المعادلة:

$$m_1 N_1 \bar{u}_1^2 = m_2 N_2 \bar{u}_2^2$$

على :

$$\frac{1}{2} m_1 \bar{u}_1^2 = \frac{1}{2} m_2 \bar{u}_2^2$$

$$\frac{m_1 N_1 \bar{u}_1^2}{\frac{1}{2} m_1 \bar{u}_1^2} = \frac{m_2 N_2 \bar{u}_2^2}{\frac{1}{2} m_2 \bar{u}_2^2}$$

$$2 N_1 = 2 N_2 \quad (\text{divided by } 2)$$

$$N_1 = N_2$$

أي أن : "الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة عند نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة فإنها تحتوي على نفس العدد من الجزيئات N" وهذا هو فرض أفوجادرو.

ولإثبات القانون :  $\frac{V}{n} = K$  الناشيء من فرض أفوجادرو فإن :

$$PV = \frac{2}{3} (KTN)$$

$$\frac{V}{N} = \frac{2}{3} \left( \frac{KT}{P} \right)$$

$$\text{at constant } P, T \Rightarrow \frac{V}{N} = \text{constant}$$

وعدد الجزيئات (N) يتناسب طردياً مع عدد المولات (n) وبالتالي فإن :

$$\frac{V}{n} = \text{constant}$$

### طريقة أخرى لإثبات قانون أفوجادرو :

رأينا أن ضغط غاز يتناسب طردياً مع كل من الكثافة وحرارة الغاز. وبسبب أن كتلة الغاز تتناسب طردياً مع عدد المولات للغاز، يمكن أن نمثل الكثافة بـ  $(n/V)$ .



$$P \propto \frac{n}{V} T$$

For two gases 1 and 2 :

$$P_1 \propto \frac{n_1}{V_1} T_1 = K \frac{n_1 T_1}{V_1}$$

$$P_2 \propto \frac{n_2}{V_2} T_2 = K \frac{n_2 T_2}{V_2}$$

وعند نفس الظروف من الضغط والحجم ودرجة الحرارة ( $V_1 = V_2, P_1 = P_2$ , فإن  $T_1 = T_2$ ) :

$$n_1 = n_2$$

وهذا هو التعبير الرياضي لقانون أفوجادرو

(mathematical expression of Avogadro's law)

### **(ه) إثبات قانون جراهام من خلال النظرية الحركية للغازات :**

يمكن استنتاج هذا القانون مباشرة من الافتراض في نظرية الحركة بأن متوسط طاقة حركة الجزيئات تكون ثابتة بالنسبة لدرجة حرارة معينة.  
من قانون الطاقة الحركية لجزيء :

$$\bar{ke} = \frac{1}{2} m \bar{u}^2$$

وعندما يكون لدينا غازين (A, B) عند نفس درجة الحرارة فإن :

$$\bar{ke}_A = \frac{1}{2} m_A \bar{u}_A^2$$

$$\bar{ke}_B = \frac{1}{2} m_B \bar{u}_B^2$$

وحسب النظرية الحركية التي تنص على أن الغازات عند ثبوت درجة حرارتها فإن طاقتها الحركية الوسطى متساوية :

$$\bar{k}e_A = \bar{k}e_B$$

$$\frac{1}{2}m_A \bar{u}_A^2 = \frac{1}{2}m_B \bar{u}_B^2$$

وبترتيب المعادلة الأخيرة :

$$\frac{1}{2}m_A \bar{u}_A^2 = \frac{1}{2}m_B \bar{u}_B^2 \dots\dots\dots(x 2)$$

$$m_A \bar{u}_A^2 = m_B \bar{u}_B^2 \dots\dots\dots \left( \times \frac{1}{\bar{u}_B^2 \cdot m_A} \right)$$

$$\frac{\bar{u}_A^2}{\bar{u}_B^2} = \frac{m_B}{m_A} \dots\dots\dots (\sqrt{\quad})$$

$$\sqrt{\frac{\bar{u}_A^2}{\bar{u}_B^2}} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}}$$

وحيث أن نسبة أوزان مادتين بالجرام لبعضهما يساوي نسبة الأوزان الجزيئية لنفس الغازين لبعضهما فإن :

$$\sqrt{\frac{\bar{u}_A^2}{\bar{u}_B^2}} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}}$$

$$\Rightarrow \frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{Mw_B}{Mw_A}}$$

ومن العلاقة  $\sqrt{\frac{\bar{u}_A^2}{\bar{u}_B^2}} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}}$  نتوصل الى قانون جراهام الآخر الذي يربط معدل

الانتشار بالكثافة :

$$\sqrt{\frac{\bar{u}_A^2}{\bar{u}_B^2}} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}}$$

$$\therefore d = \frac{m}{V} \Rightarrow m = d \times V$$

$$\sqrt{\frac{\bar{u}_A^2}{\bar{u}_B^2}} = \sqrt{\frac{V_B \times d_B}{V_A \times d_A}}$$

$$V_A = V_B$$

$$\sqrt{\frac{\bar{u}_A^2}{\bar{u}_B^2}} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}}$$

$$\Rightarrow \frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}}$$

**طريق استنتاج أخرى لعلاقة جراهام :**

يمكن كتابة المعادلة الحركية بالنسبة لواحد مول لغاز مثالي (A) كما يلي :

$$PV = \frac{1}{3} m N_A \bar{u}^2$$

وبما أن :

$$Mw = m N_A$$

فإن :

$$PV = \frac{1}{3} Mw \bar{u}^2$$

$$\bar{u}^2 = \frac{3 P V}{Mw}$$

$$\bar{u}^2 = \frac{3 P}{d}$$

حيث  $(Mw/V)$  الكثافة  $(d)$ ، ومقلوبها  $(V/Mw)$  هو مقلوب الكثافة  $(1/d)$ .

أي أن معدل الانتشار  $(r)$  للغاز يعتمد على سرعة الجزيئات  $(u)$  بمعنى أن الغاز الذي له أعلى معدل سرعة سوف يكون له أعلى معدل انتشار وتكون :

$$r \propto \sqrt{\frac{3P}{d}}$$

و عند ضغط ثابت فإن :

$$r \propto \sqrt{\frac{1}{d}}$$

وهو قانون جراهام للإنتشار.

### ٧) إثبات قانون دالتون للضغوط الجزئية من خلال النظرية الحركية للغازات :

طبقاً لنظرية الحركة، فإنه لا يوجد قوى تجاذب (أو تنافر) ملحوظ بين الجزيئات في غاز مثالي. وفي خليط من جزيئات غاز، كل جزيء يعمل بشكل مستقل عن الجزيئات الأخرى، لذلك فإن كل جزيء يرتطم بالجدران (collide with the walls)، بنفس عدد المرات لكل ثانية، وبنفس القوة، كما لو لم يكن هناك جزيئات أخرى موجودة. والنتيجة فإن الضغط الجزئي لغاز، لا يكون متغيراً، نتيجة لوجود غازات أخرى في الإناء الحاوي.

As a result, each gas exerts a partial pressure that is independent of the presence of other gas, and the total pressure is due to the sum of all the molecule-wall collisions.

إذا لم تتجاذب أو تتنافر الجزيئات فيما بينها ، كما افترضت النظرية الحركية، فإن الضغط الذي يعمله أي نوع من الجزيئات سوف لا يتأثر بوجود نوع آخر من الجزيئات (مثل خليط من الغازات)، وبالتالي فإن الضغط الكلي يعطى بواسطة مجموع ضغوط الغازات المفردة.

### إثبات قانون دالتون رياضياً :

إذا كان كل جزيء في غاز يتحرك مستقلاً عن أي من الجزيئات الأخرى، ماعدا عند لحظة التصادم، وإذا كانت التصادمات مطاطة، فإنه في خليط من غازات مختلفة، سوف تكون الطاقة الحركية الكلية لجميع الغازات المختلفة المكونة للخليط الغازي مساوية لمجموع الطاقات الحركية للغازات الفردية، أي أن :

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + \dots$$

ولنعتبر لدينا خليطاً من غازين مثاليين، تامي الإمتزاج في وعاء حجمه  $V$ ، دون حدوث تفاعل كيميائي بينهما من أي نوع :  
فبالنسبة للغاز الأول يمكن أن نكتب العلاقة التالية :

$$P_1 V = \frac{1}{3} N_1 m_1 u_1^2$$

$$P_1 V = \frac{2}{3} \left( \frac{1}{2} N_1 m_1 u_1^2 \right)$$

$$P_1 V = \frac{2}{3} E_1$$

حيث  $E_1$  : متوسط الطاقة الحركية .

بالنسبة للغاز الثاني نجد أن :

$$P_2 V = \frac{1}{3} N_2 m_2 u_2^2$$

$$P_2 V = \frac{2}{3} \left( \frac{1}{2} N_2 m_2 u_2^2 \right)$$

$$P_2 V = \frac{2}{3} E_2$$

وحيث أن كل جزيء يتحرك مستقلاً، فإن الضغط الذي يمارسه كل غاز على جدران الوعاء الحاوي، يمكن أن يستمد بصفة مستقلة، حيث :

$$P_1 = \frac{2 E_1}{3V}, \quad P_2 = \frac{2 E_2}{3V}$$

والضغط الذي تمارسه إحدى مكونات الغاز يعرف بالضغط الجزئي (Partial Pressure) . وحيث أنه لم يحدث تفاعل بين الغازين، فإنه سوف لا يحدث تغير في

درجة حرارة الخليط. وبالتعويض في تعبير طاقة الخليط  $(E = E_1 + E_2 + E_3 + \dots)$

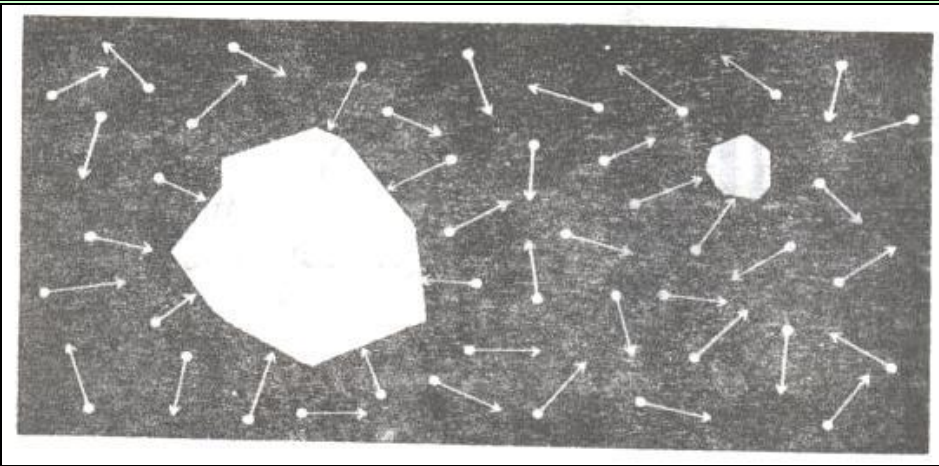
$(E_4 + \dots)$  وبضرب طرفي المعادلة في  $\left(\frac{2}{3}V\right)$  نجد أن :

$$P_{\text{total}} = P_1 + P_2 + \dots$$

وبذلك فإن الضغط الكلي ( $P_{\text{total}}$ ) تساوي مجموع الضغوط الجزئية للغازات المكونة للخليط مهما كان عدد أنواع الغازات المكونة للخليط مادامت لا تتفاعل كيميائياً مع بعضها.

### ٨ إثبات الحركة البراونية (Brownian Motion) من خلال النظرية الحركية للغازات

عندما يكون جسيم معلقاً في غاز، فإن جزيئات الغاز تصطدم به. وإذا كان الجسيم كبيراً جداً، فإن عدد الجزيئات القاذفة (bombarding) على أحد الجوانب، يكون تقريباً مساوياً لعدد الجزيئات القاذفة على الجانب الآخر. ولكن إذا كان الجسيم صغيراً، وبحيث أن عدد الجزيئات القاذفة في أي لحظة يكون قليلاً، فإن الإرتطامات على أحد جوانب الجسيم قد تكون غالبية، لدرجة أن الجسيم يلاقي محصلة قوة تؤدي به إلى التحرك، ويتضح ذلك في الشكل (١٠٣).



شكل ١٠٣ : تفسير نظرية الحركة للحركة البراونية

ويلاحظ قرين للحركة البراونية عندما تلقى قطعة غليظة صغيرة (chunk) من الخبز على سطح بركة يوجد بها كثير من السمك الصغير. فيندفع الخبز جيئة وذهاباً، كما لو كان مقذوفاً ببعض القوى غير المرئية، وترجع هذه القوة الخفية الى الصراع الناتج عن السمك القاصم. وكلما كانت قطعة الخبز كبيرة، كلما كانت حركتها الشاردة أقل.

### الطاقة الحركية ودرجة الحرارة

#### Kinetic Energy and Temperature

المعادلة الأساسية للنظرية الحركية للغازات :

$$P V = \frac{1}{3} m N \bar{u}^2$$

حيث :

$N$  : عدد جزيئات الغاز،  $(m)$  : كتلة الجزيء في حيز ما،  $\bar{u}^2$  : متوسط مربع سرعة الجزيء الواحد.  
والقانون العام للغازات :

$$P V = n R T$$

ويمكن من خلال هذين :

$$P V = \frac{1}{3} m N \bar{u}^2$$

$$P V = n R T$$

استنتاج العلاقة بين الطاقة الحركية ودرجة الحرارة كما يلي :

$$P V = \frac{1}{3} m N \bar{u}^2$$

$$PV = nRT$$

$$\frac{1}{3} m N \bar{u}^2 = nRT \dots \times 3$$

$$m N \bar{u}^2 = 3 nRT \dots \div n$$

$$m \left( \frac{N}{n} \right) \bar{u}^2 = 3RT \dots \div 2$$

$$\frac{1}{2} m N_A \bar{u}^2 = \frac{3}{2} RT$$

$$(N_A : \text{Avogadro's Number} = 6.023 \times 10^{23})$$

$$\frac{1}{2} m \bar{u}^2 N_A = \frac{3}{2} RT$$

$$\bar{ke} N_A = \frac{3}{2} RT = KE$$

(KE : Kinetic Energy for One Mole,  $\bar{ke}$  : Kinetic Energy for One Molecule)

$$\bar{ke} = \frac{3}{2} \left( \frac{R}{N_A} \right) T$$

$$\bar{ke} = \frac{3}{2} kT$$

$$(k : \text{Boltzman's Constant} = \frac{8.314 \text{ J/K. mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ molecules/mol}} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K})$$

وبالتالي فإنه لحساب الطاقة الحركية لعدد  $n$  من المولات فإن :

$$KE = \frac{3}{2} n R T$$

$$KE = \frac{3}{2} \times (8.314) \times n \times T$$

$$KE = 12.47 \times n \times T$$

ومنه فإن الطاقة الحركية لكمية محددة من الغاز لا تعتمد على ضغطه، ولا حجمه ولا نوعه بل تعتمد فقط على درجة حرارته.



(463)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

فإذا اخترنا القيمة ( $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) ، قيمة ثابت الغاز R ، فإن إسهام الحركة الانتقالية في طاقة جزيء جرامي واحد من أي غاز مثالي عند درجة حرارة  $25^\circ\text{C}$  تصبح :

$$\frac{3}{2} R T = \frac{3}{2} (8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times (298 \text{ K}) = 3720 \text{ J mol}^{-1}$$

ويمكن أن يعبر عن متوسط طاقة الحركة لجزيء واحد من غاز كما يلي :

$$\bar{ke} = \frac{KE}{N_A} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$$

ونظراً لأن معظم دراستنا اللاحقة تتعلق بطاقات الجزيئات والذرات المنفردة فمن الأفضل أن ندخل ثابتاً جديداً يعرف بثابت بولتزمان Boltzman's Constant ويرمز له بالرمز (k) وتكون قيمته كما يلي :

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{6.023 \times 10^{23} \text{ molecules mol}^{-1}} = 1.3804 \times 10^{-23} \text{ J/ K . molecule}$$

ثابت بولتزمان هو ثابت الغاز للجزيء الواحد، وبذلك تكون متوسط طاقة الحركة للجزيء الواحد تساوي :

$$\bar{ke} = \frac{3}{2} kT$$

ويكون متوسط طاقة الحركة لجزيء ما عند درجة حرارة ( $25^\circ\text{C}$ ) مساوية :

$$\bar{ke} = \frac{3}{2} (1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (298 \text{ K}) = 6.17 \times 10^{-21} \text{ J}$$

(463)

## طريقة إثبات أخرى

$$\frac{1}{3}Nm\bar{u}^2 = nRT$$

$$\frac{1}{3}n N_A m\bar{u}^2 = nRT$$

$$\frac{1}{3}N_A (m\bar{u}^2) = RT$$

$$\frac{1}{3}N_A \left( 2 \times \frac{1}{2}m\bar{u}^2 \right) = RT$$

$$\frac{2}{3}N_A \left( \frac{1}{2}m\bar{u}^2 \right) = RT$$

$$\frac{2}{3}N_A (\text{avg KE per molecule}) = RT$$

$$N_A (\text{avg KE per molecule}) = \frac{2}{3}RT$$

This equation shows that the absolute temperature is directly proportional to the average molecular kinetic energy, as postulated by the kinetic molecular theory. Because there are  $N_{AV}$  molecules in a mole, so the left-hand side of this equation is equal to the total kinetic energy for a mol of molecules.

$$N_A (\text{avg. KE per molecule}) = \frac{2}{3}RT$$

$$N_A (\bar{K}e) = \frac{2}{3}RT$$

$$KE = \frac{2}{3}RT$$

KE : total kinetic energy per mole of gas

ولعدد  $n$  من مولات الغازات :

$$KE = \frac{2}{3} nRT$$

ومنه فإن متوسط الطاقة الحركية لجزيء من الغاز

$$N_A (\bar{K}e) = \frac{2}{3} RT$$

$$\bar{K}e = \frac{2}{3} \left( \frac{R}{N_{AV}} \right) T$$

$$\bar{K}e = \frac{2}{3} (k) T$$

**مثال (١٦٢)**

ما مقدار الطاقة الحركية عند الظروف القياسية لكل من :  
أ) 0.1 mol من غاز ما      ب) 1 mol من غاز ما.

**الحل**

نتبع العلاقة التالية :

$$KE = \frac{3}{2} n R T$$

$$KE_{(0.1mol)} = \frac{3}{2} \times 0.1 \times 8.314 \times 273 = 340.46 J$$

$$KE_{(1mol)} = \frac{3}{2} \times 1 \times 8.314 \times 273 = 3404.58 J$$

**مثال (١٦٣)**

أوجد طاقة حركة مول واحد من غاز مثالي عند (27 °C) بوحدة kJ

**الحل**

$$KE = \frac{3}{2} nRT$$

$$KE = \frac{3}{2} \times 1 \times 8.314 \times (27 + 273)$$

$$KE = 3741.3 J$$

$$KE = 3.741 kJ$$

**مثال (١٦٤)**

أوجد طاقة حركة (0.2 mol) من غاز مثالي عند (27 °C) بوحدة kJ

**الحل**

$$KE = \frac{3}{2} nRT$$

$$KE = \frac{3}{2} \times 0.2 \times 8.314 \times (27 + 273)$$

$$KE = 748.26 \text{ J}$$

$$KE = 0.75 \text{ kJ}$$

**مثال (١٦٥)**

أوجد الطاقة الحركية لكتلة مقدارها (14 g) من غاز (CO) عند (25 °C) بوحدة الجول (J)، (الكتلة الذرية : C = 12, O = 16)

**الحل**

نوجد أولاً عدد المولات كما يلي :

$$n_{\text{CO}} = \frac{m}{M_w} = \frac{14 \text{ g}}{(12 + 16)} = 0.5$$

ثم نجد الطاقة الحركية كما يلي :

$$KE = \frac{3}{2} nRT$$

$$KE = \frac{3}{2} \times 0.5 \times 8.314 \times (25 + 273)$$

$$KE = 1858.18 \text{ J}$$

$$KE = 1.86 \text{ kJ}$$

**مثال (١٦٦)**

أوجد درجة الحرارة بوحدة الكالفن (K) لكي تكون للطاقة الحركية لمول من غاز الأكسجين نصف قيمتها عند الظروف القياسية.

**الحل**

نكون معادلتين إحداهما في درجة حرارة T والأخرى في درجة حرارة 298 K (الحرارة في الظروف القياسية).

$$KE = \frac{3}{2} n R T \dots\dots\dots(1)$$

$$\frac{1}{2} KE = \frac{3}{2} n R (273) \dots\dots\dots(2)$$

وبقسمة المعادلة (٢) على المعادلة (١) نحصل على :

$$\frac{\frac{1}{2} KE}{KE} = \frac{\left( \frac{3}{2} \times (273) n R \right)}{\frac{3}{2} n R T}$$

$$\frac{1}{2} = \frac{273}{T}$$

$$T = 2 \times 273$$

$$T = 546 \text{ K}$$

**مثال (١٦٧)**

احسب ضغط (4 g) من غاز النيتروجين ( $N_2$ ) إذا علمت أن حجمه يساوي (250 ml) وأن الطاقة الحركية (KE) لمول واحد منه تساوي 12471 J/mol

**الحل**

أولاً : من قانون الطاقة الحركية نوجد درجة الحرارة :

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

$$KE = \frac{3}{2}nRT$$

$$12471 = \frac{3}{2} \times 1 \times (8.314) \times T$$

$$T = 1000 \text{ K}$$

وبالتطبيق في قانون الغازات العام لنحسب الضغط :

$$P V = n R T$$

$$P = \frac{n R T}{V}$$

$$P = \frac{\left(\frac{4}{28}\right) \times 0.0821 \times 1000}{0.250 \text{ L}}$$

$$P = 46.91 \text{ atm}$$

### السرعة الجزيئية

### Molecular Speed

يجدر بنا أن نعتبر خاصية جزيئية ترتبط بطاقة الحركة وهي السرعات التي تتحرك بها الجزيئات.

المعادلة العامة للغازات :

$$PV = nRT$$

وتستنتج من النظرية الحركية كما يلي :

$$PV = \frac{1}{3} m N \bar{u}^2$$

$$PV = \frac{1}{3} m (nN_A) \bar{u}^2$$

$$PV = \frac{1}{3} n (mN_A) \bar{u}^2$$

$$PV = \frac{1}{3} n M_w \bar{u}^2$$

$$\therefore PV = n R T$$

$$\Rightarrow \frac{1}{3} n M_w \bar{u}^2 = n R T \dots\dots\dots \left( \times \frac{3}{n} \right)$$

$$M_w \bar{u}^2 = 3 R T$$

$$\bar{u}^2 = \frac{3 R T}{M_w}$$

$$\Rightarrow \sqrt{\bar{u}^2} = u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3 R T}{M_w}}$$

rms : root - mean - square

طريقة ثانية لإثبات العلاقة  $\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 R T}{M_w}}$  من خلال النظرية الحركية للغازات

$$P V = \frac{1}{3} m N \bar{u}^2$$

$$n R T = \frac{1}{3} m N \bar{u}^2$$

$$\text{for 1 mol } N = N_A$$

$$R T = \frac{1}{3} m N_A \bar{u}^2$$

$$\Rightarrow m N_A = M_w$$

$$\Rightarrow R T = \frac{1}{3} M_w \bar{u}^2$$

$$\bar{u}^2 = \frac{3 R T}{M_w}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 R T}{M_w}}$$

## إثبات بطريقة أخرى

$$P V = \frac{1}{3} m N \bar{u}^2$$

$$n R T = \frac{1}{3} m n N_A \bar{u}^2$$

$$R T = \frac{1}{3} m N_A \bar{u}^2$$

$$\bar{u}^2 = \sqrt{\frac{3RT}{mN_A}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_w}}$$

طريقة ثالثة للحصول على  $\sqrt{\bar{u}^2}$ 

يمكن الحصول على  $\sqrt{\bar{u}^2}$  كما يلي :

$$KE = \left( \frac{1}{2} m N_A \bar{u}^2 \right) = \frac{1}{2} M_w \bar{u}^2$$

وبالرابط بين هذه النتيجة وفرض نظرية الحركة - الجزيئية الذي ينص على أن

$$: KE = \frac{3}{2} RT$$

$$KE = \frac{3}{2} RT$$

$$\frac{1}{2} M_w \bar{u}^2 = \frac{3}{2} RT \dots \dots \dots (\times 2)$$

$$M_w \bar{u}^2 = 3RT$$

$$\bar{u}^2 = \frac{3RT}{M_w}$$

$$\Rightarrow \sqrt{\bar{u}^2} = u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_w}}$$



السرعة  $\sqrt{\bar{u}^2}$  هي الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة :

Root – Mean Square Velocity (rms)

The equation :

$$\sqrt{\bar{u}^2} = u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}$$

shows that the (rms) speed of a gas increases with the square root of its temperature (in Kelvins). Because Mw appears in the denominator, it follows that the heavier the gas, the more slowly its molecules move.

ويتم الحصول عليها بأخذ الجذر التربيعي لمتوسط مربع جميع السرعات الجزيئية:

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2}{n}}$$

مع ملاحظة أن :

(١) المعادلة :

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 R T}{Mw}}$$

تدل على أن السرعة الجزيئية تعتمد فقط على درجة الحرارة (T) وعلى طبيعة الغاز المستخدم الذي يميز بالوزن الجزيئي (Mw).

(٢) لحساب  $\sqrt{\bar{u}^2}$  بوحدة (m/s) يجب استخدام R بوحدة الجول، والوزن الجزيئي Mw يكون بوحدة Kg/mol وليس بوحدة g/mol والسبب هو أن قيمة (R = 8.314 J/K.mol) والجول يساوي (1 J = 1 N.m) وحدته :

$$J = N \cdot m = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{S}^2} \times \text{m} = \text{kg m}^2 \text{ S}^{-2}$$

وبالتالي فإن :

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 R T}{M_w}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 R(\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}) T(\text{K})}{M_w (\text{kg mol}^{-1})}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 R(\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}) T(\text{K})}{M_w (\text{kg mol}^{-1})}} = \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

ولتحويل السرعة من وحدة m/s الى وحدة km/h نضرب :

$$\frac{\text{km}}{\text{h}} = \frac{\text{km} \times 1000 \text{ m/km}}{\text{h} \times 3600 \text{ s/h}}$$

$$\left( \frac{\text{km}}{\text{h}} \times 3.6 \right) = \text{m s}^{-1}$$

(٣) متوسط مربع السرعة الجذري يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي للوزن الجزيئي للغاز. فلو أن (Mw) معلومة يمكن حساب متوسط الجذر التربيعي

$\sqrt{\bar{u}^2}$  عند أي درجة حرارة حيث (R = 8.314 J/K.mol , Mw = Kg/mol) ويمكن كتابة المعادلة:

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 R T}{M_w}}$$

على هذه الصورة :

$$\therefore P M_w = d R T$$

$$\frac{P M_w}{d M_w} = \frac{d R T}{d M_w}$$

$$\therefore \frac{P}{d} = \frac{R T}{M_w}$$

$$\therefore \sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 R T}{M_w}}$$

$$\Rightarrow \sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3P}{d}}$$

## مثال توضيحي (١٦٨)

في حالة غاز النيتروجين ( $N_2$ ) ، عند درجة حرارة ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) على سبيل المثال، فإن قيمة ( $M_w$ ) وفقاً لنظام الوحدات العالمي (SI) تساوي  $0.02802\text{ Kg}$  وحيث أن العلاقة التحويلية للوحدات ( $1\text{ J} = 1\text{ Kg m}^2\text{ s}^{-2}$ ) فتصبح السرعة المتوسطة :

$$\sqrt{u^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M_w}}$$

$$\Rightarrow \sqrt{u^2} = \sqrt{\frac{3(8.3143) \times (298)}{0.02802}}$$

$$\sqrt{u^2} = 515\text{ m s}^{-1}$$

$$\sqrt{u^2} = 1854\text{ km h}^{-1}$$

$$\sqrt{u^2} = 1150\text{ mi h}^{-1}$$

ويتضمن جدول (١٧) بعض قيم إضافية للسرعة المتوسطة لعدد من الغازات ذات جزيئات بسيطة. ويلاحظ أنه نظراً لأن طاقة الحركة المتوسطة عند درجة حرارة معينة لها نفس القيمة لجميع الجزيئات بغض النظر عن كتلتهم فإن الجزيئات الخفيفة لها سرعات أكبر من الجزيئات الثقيلة.

جدول ١٧ : السرعات المتوسطة لجزيئات بعض الغازات (تساوي  $(0.921 \sqrt{u^2})$ )

عند درجة حرارة  $25\text{ }^\circ\text{C}$  ( $298\text{ K}$ ) ودرجة حرارة  $1000\text{ }^\circ\text{C}$

Gas	25 °C		1000 °C	
	m s <sup>-1</sup>	mi h <sup>-1</sup>	m s <sup>-1</sup>	mi h <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub>	1770	3960	3660	8180
He	1260	2820	2600	5830
H <sub>2</sub> O	590	1320	1220	2730
N <sub>2</sub>	470	1060	970	2190
O <sub>2</sub>	440	990	910	2050
CO <sub>2</sub>	380	840	780	1740
Cl <sub>2</sub>	300	670	620	1380
HI	220	490	450	1010
Hg	180	400	370	830

**مثال (١٦٩)**

احسب الجذر التربيعي لمتوسط السرعة لجزيء الهيدروجين ( $H_2$ ) عند درجة الصفر المئوي، علماً بأن الكتلة الذرية للهيدروجين ( $H = 1$ ).

**الحل**

$$M_w = 2 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

$$R = 8.314 \text{ J/K.mol}, T = 273 \text{ K}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M_w}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times 273 \text{ K}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314 \text{ kg m}^2 \text{ S}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times 273 \text{ K}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = 1.84 \times 10^3 \text{ m/S}$$

**مثال (١٧٠)**

احسب درجة الحرارة لغاز النيتروجين ( $N_2$ ) عندما يكون الجذر التربيعي لمتوسط السرعة مساوياً لجزيء غاز الهيليوم ( $He$ ) عند درجة حرارة ( $27^\circ\text{C}$ ) علماً بأن الكتل الذرية : ( $N = 14, He = 4$ ).

## الحل

$$Mw_{He} = 4 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

$$Mw_{N_2} = 28 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2}_{(He)} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2}_{(He)} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times 300 \text{ K}}{4 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2}_{(He)} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times 300 \text{ K}}{4 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2}_{(He)} = 1367.4 \text{ m/s}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2}_{(N_2)} \text{ at } T \text{ K}$$

$$\Rightarrow \sqrt{\bar{u}^2}_{(N_2)} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}} = 1367.4 \text{ m/s}$$

$$\left( \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times T}{28 \times 10^{-3}}} \right)^2 = (1367.4 \text{ m/s})^2$$

$$\frac{3 \times 8.314 \times T}{28 \times 10^{-3}} = 1869782.76$$

$$T = \frac{1869782.76 \times 28 \times 10^{-3}}{3 \times 8.314}$$

$$T = 2099 \text{ K}$$

## مثال (١٧١)

احسب الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة لجزيء الهيدروجين عند درجة الصفر

المئوي ( $R = 8.314 \text{ J/K.mol}$ ) (الكتلة الذرية للهيدروجين  $H = 2.016$ )

## الحل

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M_w}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (273 \text{ K})}{(2.016 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314 \text{ kg.m}^2 \text{ s}^{-2}\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (273 \text{ K})}{(2.016 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = 1.84 \times 10^3 \text{ m/s}$$

ولتحويل الوحدة من m/s الى km/s :

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \frac{1.84 \times 10^3 \text{ m}}{\text{s}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \frac{(1.84 \times 10^3 \text{ m} / 1000 \text{ m km}^{-1})}{1 \text{ s} / 3600 \text{ s h}^{-1}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = 6624 \text{ km h}^{-1}$$

وباختصار لتحويل السرعة من وحدة m/s الى وحدة Km/h نضرب :

$$\frac{\text{m/s} \times 3.6}{1.84 \times 10^3 \times 3.6 = 6624 \text{ km h}^{-1}}$$

عند درجة الصفر المئوي تبلغ سرعة جزيء غاز  $\text{H}_2$  (6624 Km/h) ومع ذلك فعند ملاحظة انتشار غاز في غاز آخر فإن الانتشار لا يتم بتلك السرعة ، ويرجع السبب في ذلك أنه بالرغم من سرعة الجزيء العالية إلا أنه يغير اتجاهه باستمرار نتيجة اصطدامه بالجزيئات الأخرى.

## مثال (١٧٢)

احسب الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة الجزيئية عند الظروف القياسية لـ  
(0.1 mol) من غاز الأكسجين

## الحل

أ) الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة :

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw_{O_2}}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273 \text{ K})}{(32 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314 \text{ kg. m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273 \text{ K})}{(32 \times 10^{-3} \text{ Kg mol}^{-1})}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = 461.3 \text{ m/s}$$

ولتحويل الوحدة من m/s الى km/s :

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \frac{461.3 \text{ m}}{\text{s}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \frac{(461.3 \text{ m} / 1000 \text{ m km}^{-1})}{1\text{s} / 3600 \text{ s h}^{-1}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = 1660.68 \text{ km h}^{-1}$$

أو باختصار :

$$461.3 \text{ m s}^{-1} \times 3.6 = 1660.68 \text{ km h}^{-1}$$

(478)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٧٣)

احسب الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة لجزيئات غاز النيتروجين ( $N_2$ ) عند (273 K) بوحدة Km/h

الحل

$$\sqrt{u^2} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}$$

$$\sqrt{u^2} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273 \text{ K})}{(28 \times 10^{-3} \text{ kg mol})}}$$

$$\sqrt{u^2} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314 \text{ N. m K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273 \text{ K})}{(28 \times 10^{-3} \text{ kg mol})}}$$

$$\sqrt{u^2} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273 \text{ K})}{(28 \times 10^{-3} \text{ kg mol})}}$$

$$\sqrt{u^2} = 493.14 \text{ m S}^{-1}$$

ولتحويل وحدة السرعة من m/S الى km/h :

$$\sqrt{u^2} = 493.14 \text{ m s}^{-1} \times \left( \frac{10^{-3}}{1} \right) \left( \frac{3600}{1} \right)$$

$$\sqrt{u^2} = 493.14 \text{ m s}^{-1} \times 3.6 = 1775.3 \text{ km h}^{-1}$$

مثال (١٧٤)

احسب الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعات الجزيئية للغازات التالية:

(HBr, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, He) ، ما هي ملاحظاتك؟

علماً بأن الكتل الذرية (H = 1, Br = 80, O = 16, N = 16, H = 1, He = 4)

(478)



## الحل

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3R (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})T(\text{K})}{M_w (\text{kg mol})}}$$

(where  $\text{J} = \text{N} \cdot \text{m} = \text{kg} \cdot \text{m S}^{-2} \cdot \text{m} = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2}$ )

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3R (\text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{mol}^{-1})T(\text{K})}{M_w (\text{kg mol}^{-1})}} = \text{m/s}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} (\text{HBr}) = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 273}{80.91 \times 10^{-3}}} = 290.1 \text{ m/s} = 1044.36 \text{ km/h}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} (\text{O}_2) = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 273}{32.00 \times 10^{-3}}} = 461 \text{ m/s} = 1659.6 \text{ km/h}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} (\text{N}_2) = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 273}{28.01 \times 10^{-3}}} = 493 \text{ m/s} = 1774.8 \text{ km/h}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} (\text{H}_2) = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 273}{2.02 \times 10^{-3}}} = 1835.99 \text{ m/s} = 6609.56 \text{ km/h}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} (\text{He}) = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 273}{4.0 \times 10^{-3}}} = 1304.72 \text{ m/s} = 4696.99 \text{ km/h}$$

ويلاحظ أن الجزيئات الأثقل تكون هي الأبطأ في التحرك عند درجة الحرارة المعطاة، وأن الطاقة الحركية ترتبط مباشرة بدرجة الحرارة. وبالرغم من أن جذر متوسط مربع سرعة جزيئات النيتروجين عند (STP) قد تكون ( $493 \text{ ms}^{-1}$ )، إلا أن ذلك لا يعني أن جميع جزيئات النيتروجين تتحرك بهذه السرعة. والحقيقة أنه يوجد توزيع للسرعات (كما مر معنا) ابتداء من الصفر حتى قيم تزيد بمقدار يمكن إدراكه عن  $493 \text{ ms}^{-1}$ . وحيث أن جزيئات الغاز الفردية تتصادم وتتبادل الطاقة فيما بينها، فإن سرعاتها سوف تختلف. ويسري التوزيع الفعلي للسرعات عند درجات الحرارة المختلفة طبقاً لتوزيع ماكسويل – بولتزمان للسرعات. وقد استنبطت المعادلات التي أدت إلى هذه المنحنيات من النظرية الحركية للغازات باستخدام براهين إحصائية واحتمالية.

إن للحسابات المستخدمة في المثال (١٧٤) علاقة مشوقة مع تركيب الغلاف الجوي للأرض. فمثلاً بخلاف كوكب المشتري (Jupiter) لا تكون هناك كميات معقولة (appreciable) من غازات مثل الهيدروجين ( $H_2$ ) أو الهيليوم (He) في الغلاف الجوي. ما سبب هذه الحالة؟ وبسبب أن كوكب الأرض صغير مقارنة بكوكب المشتري فإن جاذبيتها لهذه الغازات الخفيفة تكون ضعيفة جداً. وتظهر الحسابات العادية بأن الجزيء لكي يهرب من مجال الجاذبية الأرضية يجب أن يسير بسرعة أكبر (تقريباً 11000 m/s) والتي تسمى بسرعة الهروب (escape velocity) نسبة لأن السرعة المتوسطة للهيليوم تكون أكبر من سرعة جزيئات النيتروجين أو الأكسجين فإن ذرات الهيليوم أكثر هروباً من الغلاف الجوي للأرض إلى الفضاء الخارجي وبالتالي هناك قليل من ذرات الهيليوم في غلافنا الجوي. أما كوكب المشتري فإن كتلته أكبر من كتلة الأرض بحوالي (320) مرة وبالتالي فإن له مقدرة كبيرة على الإبقاء على كل الغازات خفيفة كانت أو ثقيلة في غلافه الجوي

(Jupiter retains both heavy and light gases in its atmosphere).

وفي الكواكب الصغيرة (small planets) في مجموعتنا الشمسية (solar system) لا سيما تلك التي لها درجة حرارة أعلى من كوكبنا عطارد والزهرة (Mercury and Venus) فإن الهيدروجين والهيليوم محدود فيها. مركبة الفضاء مارينر ١٠ في عام ١٩٧٤م أوضحت (أظهرت) (revealed) كميات قياسية من الهيليوم (measurable amounts of helium) في الغلاف الجوي لعطارد (in the atmosphere of Mercury)، ومصدر هذا الهيليوم غير معروف. والأجسام العظيمة مثل نجومنا (Massive bodies such as stars) (بما فيها شمسننا) تتألف غالباً من الهيدروجين والهيليوم. (are mainly composed of H and He).

وبمعرفة حجم الجزيء، والسرعة التي يتحرك بها، وعدد الجزيئات الأخرى في وحدة الحجم التي تحيط به فإنه يمكننا حساب متوسط الممر الحر (Mean Free

(481)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

Path) وهي المسافة التي يتحركها الجزيء بين اصطدامين متتاليين، وكذلك تردد الإصطدام (Collision Frequency).

والجزيئات مثل  $O_2$ ,  $N_2$  تسير مسافة متوسطة قدرها  $(1000 \text{ \AA})$  بين التصادمين، وهي تؤدي تقريباً ٥ بليون اصطدامة في الثانية عند STP

### مثال (١٧٥)

احسب الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة لغاز النشادر  $NH_3$  عند  $(25 \text{ }^\circ C)$  بوحدة  $(m/s)$  (علماً بأن الكتل الذرية  $(N = 14, H = 1)$  ،  $(R = 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})$ ).

### الحل

الجواب :  $661.23 \text{ m/s}$

(481)

متوسط السرعة ( $\bar{u}$ )

## The Average Velocity

السرعة المتوسطة  $\bar{u}$  للجزيئات يمكن ايجادها على هذه الصورة :

$$\bar{u} = \frac{u_1 + u_2 + \dots + u_n}{n}$$

حيث  $u_1, u_2, \dots, u_n$  تمثل السرعة لجميع الجزيئات كل على حدة، ( $n$ ) عدد الجزيئات الكلية للغازات.

وقيمة  $\bar{u}$  كما وجدت حسابياً بواسطة ماكسويل وبولتزمان تساوي :

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M w}}$$

$$\therefore (M w = m N_A)$$

$$\Rightarrow \bar{u} = \sqrt{\frac{8 R T}{\pi m N_A}}$$

$$\therefore \left( \frac{R}{N_A} = k \right) \text{ ثابت بولتزمان : } k$$

$$\Rightarrow \bar{u} = \sqrt{\frac{8 k T}{\pi m}}$$

بينما قيمة الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة تحسب من العلاقة :

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 R T}{M w}}$$

مع ملاحظة أن :

$$\sqrt{\bar{u}^2} \neq \bar{u}$$

لأن :

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2}{n}}$$

بينما :

$$\bar{u} = \frac{u_1 + u_2 + u_3 + \dots + u_n}{n}$$

ومع ذلك فإن اختلافهما عن بعض لا يتجاوز (10 %).

**العلاقة بين  $\bar{u}$  ,  $\sqrt{\bar{u}^2}$  :**إن كلاً من  $\bar{u}$  ,  $\sqrt{\bar{u}^2}$  توجد علاقة بينهما كالآتي :

$$\frac{\bar{u}}{\sqrt{\bar{u}^2}} = \frac{\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_w}}}{\sqrt{\frac{3RT}{M_w}}}$$

$$\frac{\bar{u}}{\sqrt{\bar{u}^2}} = \sqrt{\left(\frac{8RT}{\pi M_w}\right) \times \left(\frac{M_w}{3RT}\right)}$$

$$\frac{\bar{u}}{\sqrt{\bar{u}^2}} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}}$$

$$\frac{\bar{u}}{\sqrt{\bar{u}^2}} = 0.92$$

إذاً : متوسط السرعة = 0.921 × الجذر التربيعي لمتوسط السرعة.

$$\bar{u} = 0.921 \times \sqrt{\bar{u}^2}$$

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

جدول ١٨ : السرعات الجزيئية (الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعات، السرعات المتوسطة)  
لبعض الغازات عند 273 K :

السرعة المتوسطة ( $\bar{u}$ ) m s <sup>-1</sup>	الجذر التربيعي لمتوسط السرعة ( $\sqrt{\bar{u}^2}$ ) m s <sup>-1</sup>	الغاز
1698	1845	H <sub>2</sub>
1202	1305	He
454	493	N <sub>2</sub>
424	461	O <sub>2</sub>
362	393	CO <sub>2</sub>
600	652	CH <sub>4</sub>

**توزيع السرعات الجزيئية****Distribution of Molecular Speeds****توزيع ماكسويل وبولتزمان للسرعات الجزيئية****Maxwell and Boltzman Distribution**

تسمح لنا نظرية الحركة الجزيئية للغازات بفحص الحركة الجزيئية وبتفاصيل دقيقة. إفتراض أن لدينا عدداً كبيراً من جزيئات الغاز في إناء. إننا نتوقع أن تكون حركة الجزيئات عشوائية بالكامل كما أنه لا يمكن التنبؤ بها. كلما ظلت درجة الحرارة ثابتة فإن متوسط طاقة الحركة ومتوسط السرعة الجزيئية سوف يظلان ثابتين مع مرور الزمن. والميزة الجديرة بالإهتمام هنا هي انتشار أو توزيع السرعات الجزيئية. فعند اللحظة المعينة ما هو عدد الجزيئات التي تتحرك بسرعة معينة؟ لقد وضع ماكسويل معادلة رياضية لحل هذه المسألة في عام 1860. هذه المعادلة تأخذ بعين الإعتبار افتراضات نظرية الحركة الجزيئية وهذه المعادلة تعتمد على التحليل الإحصائي لسلوك الجزيئات.

ومن فروض النظرية الحركية الجزيئية أن متوسط طاقة حركة الجزيئات تتناسب مع درجة حرارتها المطلقة. ويجب أن ننظر بشكل فاحص الى توزيع الطاقة الجزيئية الذي يتضمنه التعبير متوسط الطاقة الحركية  $Average Kinetic Energy$  في حالة المادة الثلاثة، تكون الجزيئات في حالة حركة مستمرة (وهذه أوضح ما تكون في الحالة الغازية)، وبما أن هذه الجزيئات تصطدم مع بعضها البعض، فإن بعضها يفقد سرعته أو جزءاً كبيراً منها والبعض الآخر تزداد سرعته ومعظم هذه الجزيئات تكون سرعتها متوسطة.

والحقيقة أن جزيئات الغاز لا تتحرك جميعها بنفس السرعة ذلك أنه من خلال الإصطدامات التي يحدثها الجزيء مع الجزيئات الأخرى وتبادلها للطاقة خلال تلك الإصطدامات فإن اتجاه الجزيء وسرعته وطاقته تتغير باستمرار. فمثلاً، يمكن لتصادم ما أن يترك جزيئاً معيناً، في بعض الأحيان، بدون حركة تقريباً، إلى أن

يعاني، بعد برهة، من اصطدام آخر فيرسل مرة أخرى في سبيله. ومن الممكن لجزء آخر أن يتلقى عدة اصطدامات "خلفية" واحدة تلو الأخرى مما يؤدي إلى إعطائه سرعة عالية جداً. بهذه الطريقة، تتغير سرعات الجزيئات باستمرار عبر تصادمها مع بعضها بعضاً. وفي أية لحظة، تتحرك بعض الجزيئات ببطء، وبعضها بسرعة عالية جداً، رغم أن لمعظمها سرعات تتراوح ما بين ذلك.

**س) علل: تحسب سرعة الجزيئات في العادة على هيئة متوسط مربع السرعة ولا تحسب السرعة مباشرة؟**  
 ج) لأن سرعة الجزيئات للغاز غير ثابتة، حيث تتفاوت بين سرعات منخفضة وسرعات مرتفعة حسب الظروف.  
**س) علل : تختلف سرعات جزيئات الغاز؟**  
 ج) لأنه أثناء حركة الجزيئات ينتج عنه تصادمات تؤدي إلى تغيير سرعة وحركة وطاقة الجزيئات باستمرار.

ومن المعادلة الأساسية للنظرية الحركية :

$$P V = \frac{1}{3} m N \bar{u}^2$$

يلاحظ منه أن السرعة الجزيئية  $\bar{u}^2$  ظهرت على هيئة متوسط مربع السرعة، والسبب هو اختلاف جزيئات الغاز في السرعة عند نفس الظروف اختلافات تتراوح فيها السرعة بين سرعات منخفضة جداً إلى سرعات مرتفعة جداً، مما يدل على اتساع الاختلاف في السرعات بحيث يمكن تقسيم جزيئات الغاز إلى مجموعات كثيرة كل منها ذات سرعات متقاربة تختلف عن تلك لمجموعة أخرى، وتسمى عملية التقسيم هذه بتوزيع سرعة الجزيئات في مجموعات. وهذا التوزيع ينطبق على الطاقة الحركية للجزيئات لأن :

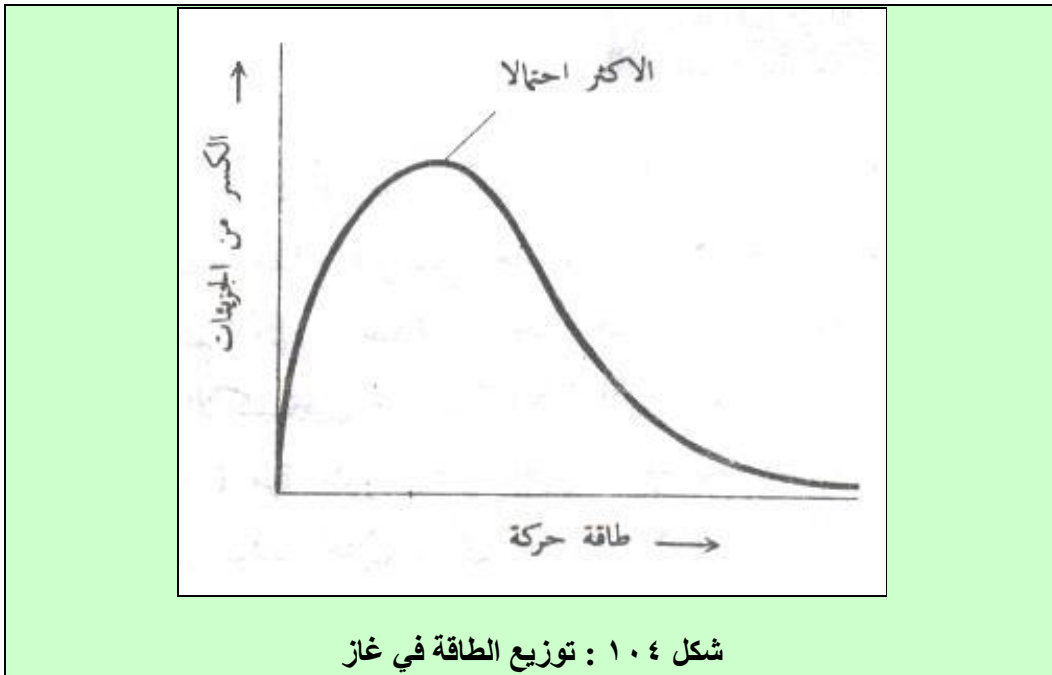
$$\bar{k}_e = \frac{1}{2} m \bar{u}^2$$

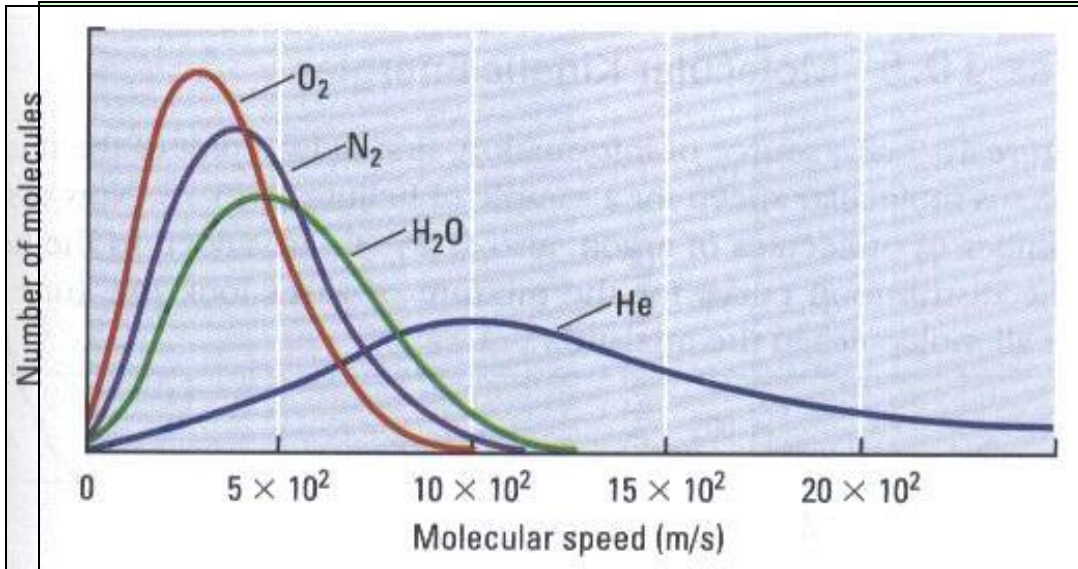
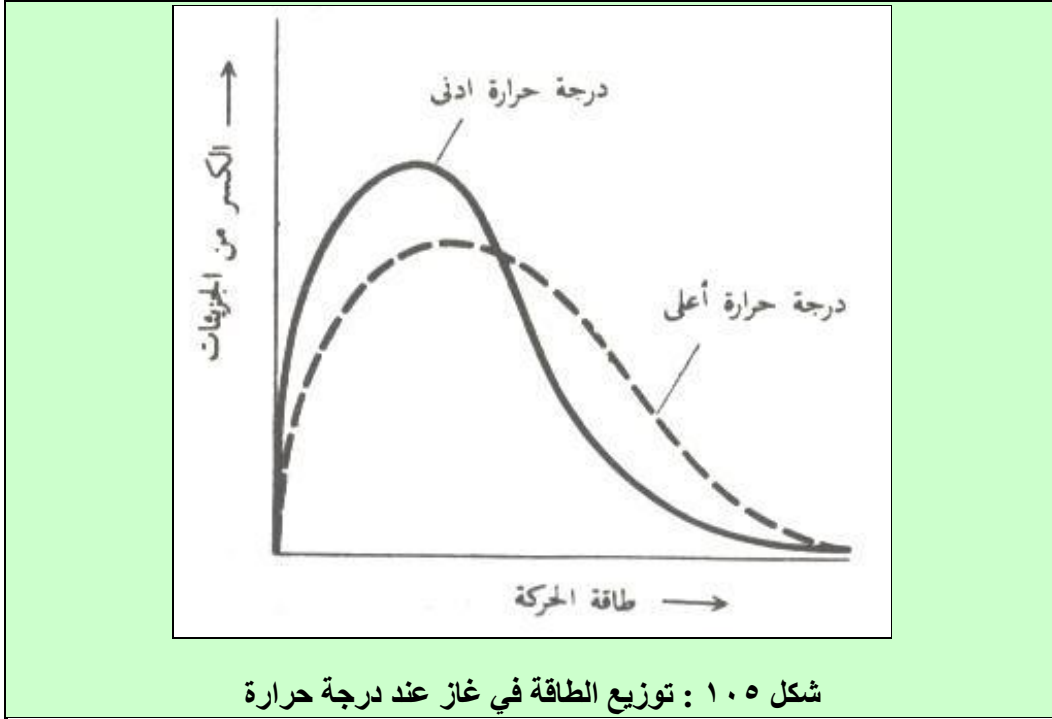
حيث  $\bar{k}_e$  هي الطاقة الحركية للجزيء.



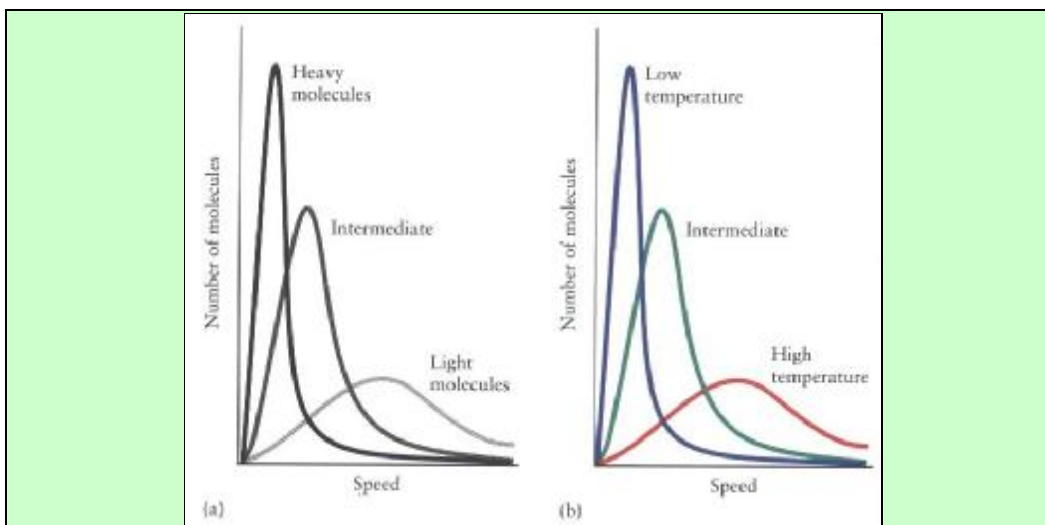
ولقد استطاع العالمان ماكسويل (Maxwell) وبولتزمان (Boltzman) باستخدام نظرية الاحتمالات للتوصل الى معادلة رياضية هامة تحكم هذا التوزيع والتي بينت أن التوزيع الفعلي للسرعات الجزيئية يعتمد على درجة الحرارة (T) والوزن الجزيئي (Mw).

وبدون الدخول في تفاصيل اشتقاق قانون التوزيع، سنوضح النتيجة التي توصلنا إليها من خلال مقارنة توزيع ماكسويل وبولتزمان للسرعات الجزيئية عند درجات حرارة مختلفة.



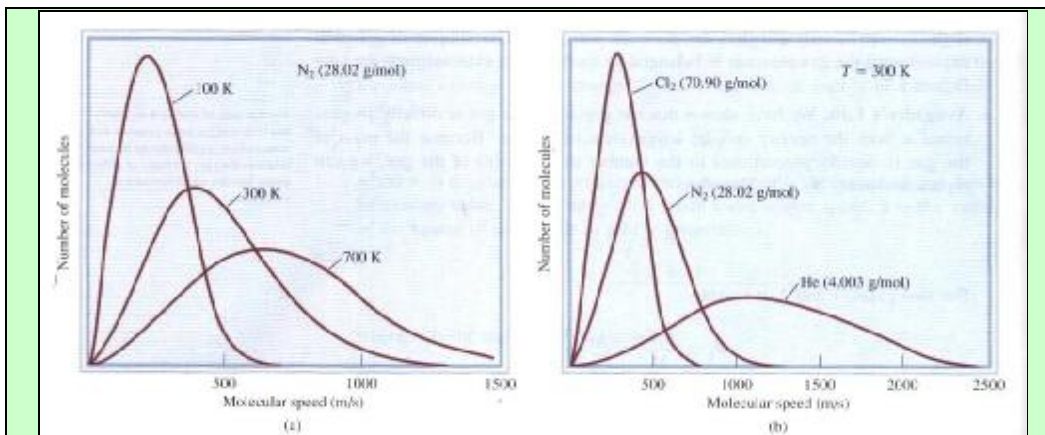


**Fig. 106** : The effect of molar mass on the distribution of molecular speeds at a given temperature. On average, heavier molecules move slower than lighter ones.

**Fig. 107 :**

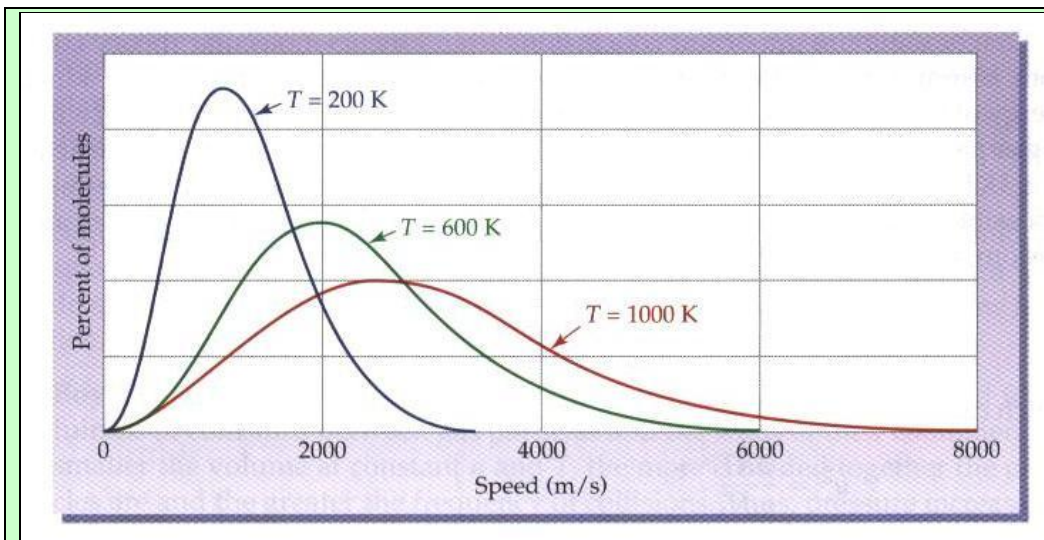
a) The range of molecular speeds for several gases, as given by the Maxwell distribution. All the curves correspond to the same temperature. The greater the molar mass, the narrower the spread of speeds.

b) The Maxwell distribution again, but now the curves correspond to the speeds of a single substance at different temperatures. The higher the temperature, the broader the spread of speeds.

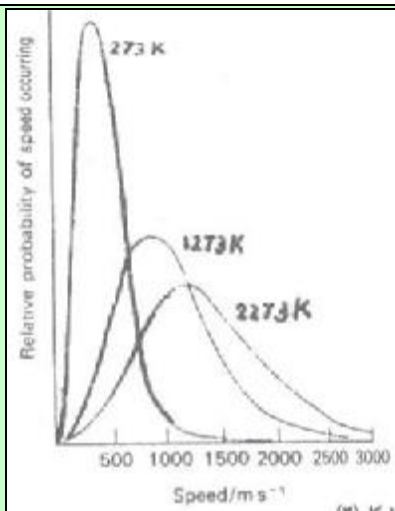
**Fig. 108 :**

a) The distribution of speeds for nitrogen gas at three different temperatures. At the higher temperatures, more molecules are moving at faster speeds.

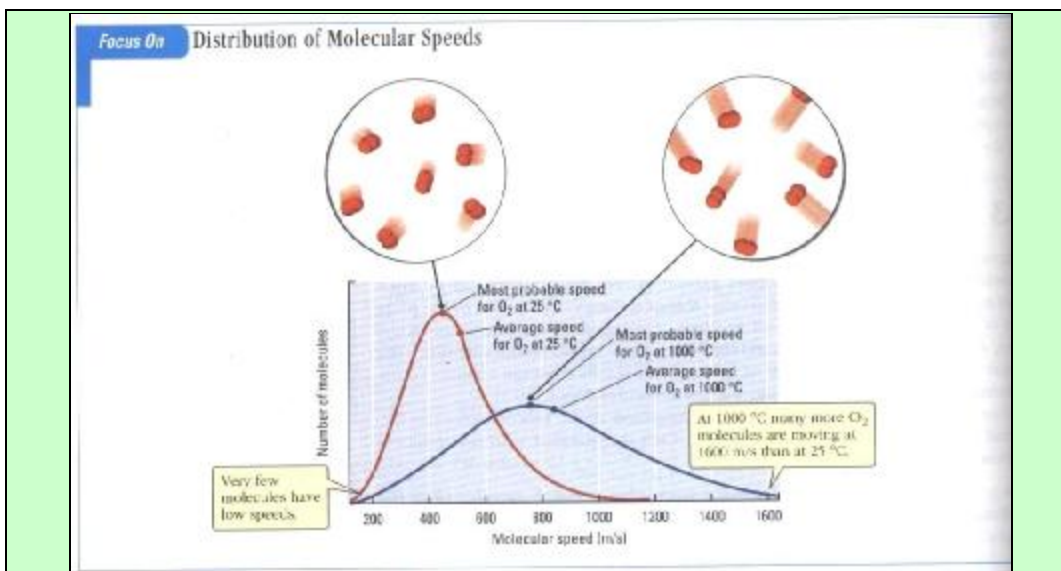
b) The distribution of speeds for three gases at 300 K. At a given temperature, the lighter molecules are moving faster, on the average.



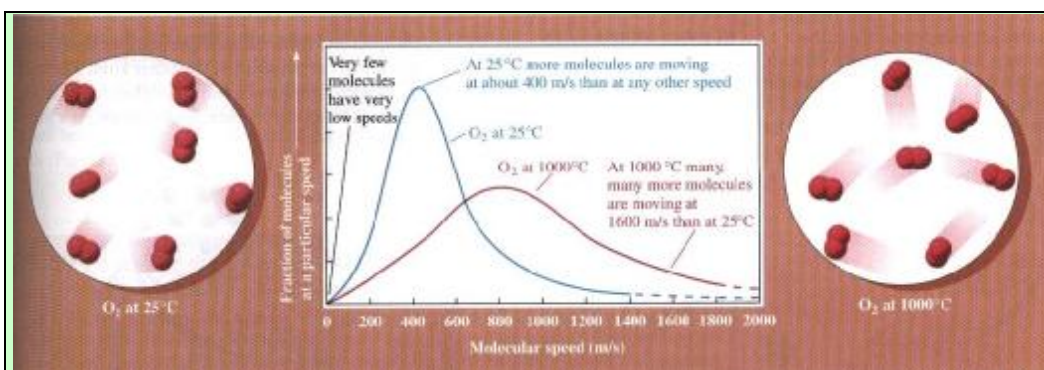
**Fig. 109** : The distribution of speeds for helium atoms at different temperatures.



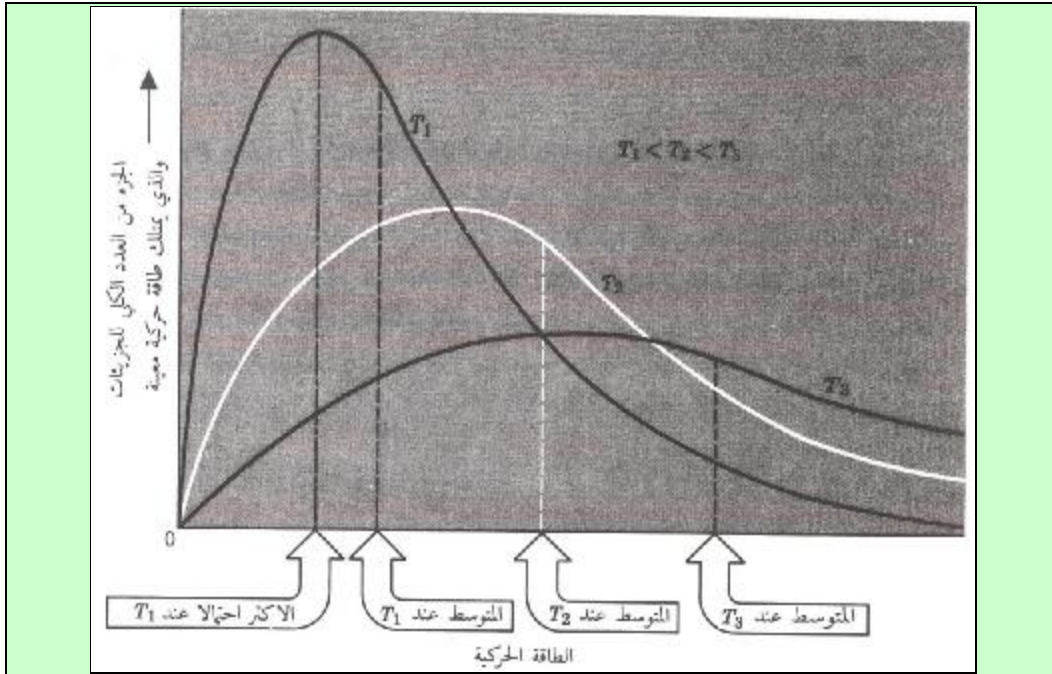
**Fig. 110** : The distribution of speeds for nitrogen atoms at different temperatures.



**Fig. 111** : Graphs of molecular speeds (or energies) versus numbers of molecules are called Boltzmann distribution curves. They are named after Ludwig Boltzmann (1844-1906), an Australian physicist who helped develop the kinetic molecular theory of gases.



**Fig. 112** : The Maxwellian distribution function for molecular speeds. This graph shows the relative numbers of  $O_2$  molecules having a given speed at  $25\text{ }^\circ\text{C}$  and at  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . At  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , most  $O_2$  molecules have speeds between  $200$  and  $600\text{ m/s}$  ( $450 - 1350$  miles per hour). Some of the molecules have very high speeds, so the distribution curve never reaches the horizontal axis. The average molecular speed is higher at  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  than at  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .



شكل ١١٣ : توزيع الطاقات الحركية في مجموعة من الجزيئات عند ثلاث درجات حرارة مختلفة.

الأشكال (١٠٦ - ١١٣) يبين العلاقة بين السرعة (أو الطاقة الحركية) لجزيئات الغاز وعدد الجزيئات عند درجات حرارة مختلفة. ويظهر من المنحنيات أن نسبة الجزيئات التي لا تتحرك صغيرة جداً (احتمال أن يكون هنالك جزيئات طاقتها الحركية تساوي صفراً هو احتمال يساوي صفراً في أية لحظة)، أما بالنسبة للسرعات الأكثر من الصفر فإن النسبة المئوية للجزيئات التي تتحرك بسرعة معينة تزيد كلما زادت السرعة وتصل هذه النسبة عند حد أقصى ثم تتناقص هذه النسبة مرة أخرى حتى تصل إلى الصفر عند السرعات العالية جداً. والحد الأقصى للمنحنى (القيمة العليا على المنحنى) يمثل الطاقة الحركية للجزء الأكبر من الجزيئات (النسبة المئوية للجزيئات التي تتحرك بالسرعة الأكثر احتمالاً)، أي أن السرعة المقابلة للحد الأقصى للنسبة المئوية هي السرعة الأكثر احتمالاً (الحركية الأكثر احتمالاً (Most Probable KE)، ويرمز لها بالرمز  $a$ ).

وعند رفع درجة حرارة الغاز يتجه المنحنى ناحية السرعات الأكبر (يتغير المنحنى بحيث يزداد متوسط الطاقة الحركية) ونجد أن نسبة أقل من الجزيئات تتحرك بالسرعات الأصغر ونسبة أكبر من الجزيئات تتحرك بالسرعة الأكبر، وفي المتوسط تتحرك الجزيئات بسرعة أكبر وبمعنى آخر فإن ارتفاع درجة الحرارة قد جعل الجزيئات في المتوسط تتحرك بسرعة أكبر (تتوجه الطاقة هذه نحو زيادة الطاقة الحركية وزيادة سرعة الجسيمات)، ويظهر ذلك بوضوح بالنسبة للسرعة الأكثر احتمالاً . ويمكن توضيح معنى السرعة الأكثر احتمالاً على أساس أن عدد الجزيئات الذي يتحرك بهذه السرعة أكبر من أي عدد يتحرك بأي سرعة أخرى. أما متوسط الطاقة الحركية فيحدث عند قيمة أعلى من الطاقة الحركية الأكثر احتمالاً، وذلك لأن المنحنى غير متمثل.

وتقودنا العلاقة بين الطاقة الحركية ودرجة الحرارة الى مفهوم الصفر المطلق، كلما أزيلت الطاقة الحركية من الجزيئات (بواسطة التبريد) فإن هذه الجزيئات تصبح حركتها أبطأ فأبطأ، وعند توقف الجزيئات عن الحركة تصبح طاقتها الحركية صفراً، وبما أن الطاقات الحركية السالبة لا وجود لها (لا يمكن لجسم أن يتحرك بشكل أبطأ من السكون) ودرجة الحرارة تصبح أقل ما يمكن. وهذا ما يسمى بالصفر المطلق، وهي درجة الحرارة التي تتوقف عندها الحركة الجزيئية بأكملها، ولكن تبقى حركة الإلكترونات داخل الذرات. فبالرغم من كون الجزيئات لا حراك فيها، إلا أن الإلكترونات تستمر في "دورانها السريع" حول النوى التي ينتمي إليها.

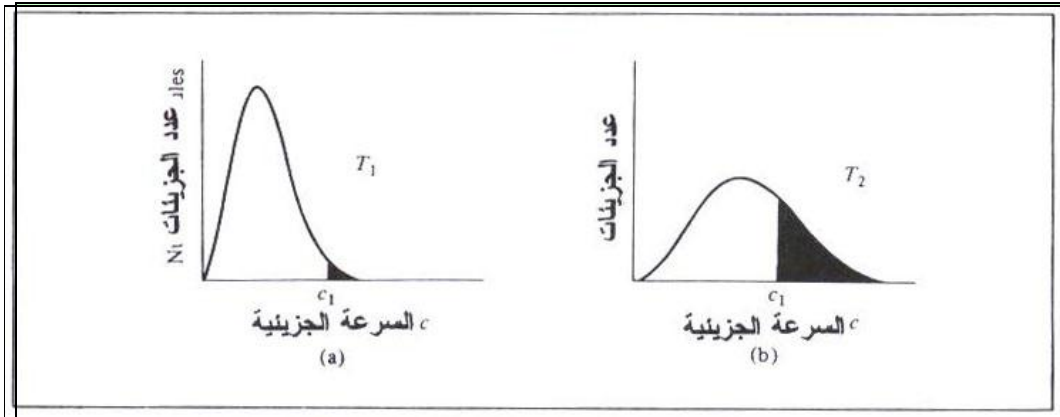
### ومن الشكل (١١٣) يمكن تسجيل الملاحظات التالية:

- (١) الاحتمالية لوجود جزيئات ذات سرعات منخفضة جداً أو عالية جداً تكون ضئيلة.
- (٢) سرعة أكبر عدد من الجزيئات يكون في قمة المنحنى- تسمى بالسرعة الأكثر احتمالاً – بل تختلف هذه السرعة لنفس الغاز باختلاف درجة الحرارة فتزداد قيمتها عند درجات الحرارة العالية ( $T_1$ ).

٣) يزداد عدد الجزيئات ذات السرعات العالية بازدياد درجة الحرارة بسبب زيادة الطاقة الحركية للجزيئات.

### مثال توضيحي لتوزيع السرعات الجزيئية :

الشكل (١١٤) يظهر منحنين مثاليين لتوزيع سرعات ماكسويل بالنسبة لغاز النيتروجين عند درجتين حرارة مختلفتين. عند درجة الحرارة المعينة فإن منحنى التوزيع يحدثنا عن عدد الجزيئات التي تتحرك بسرعة معينة.



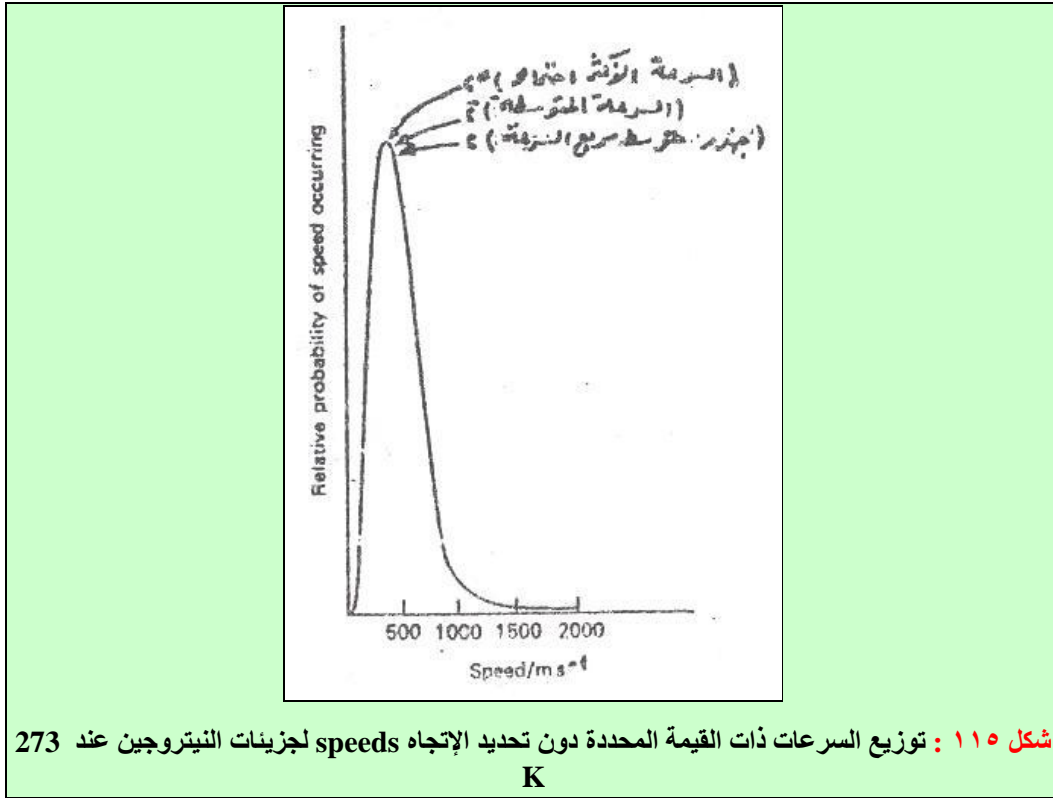
**شكل ١١٤ :** توزيع سرعات ماكسويل لغاز النيتروجين عند  $a$  حيث درجة الحرارة  $T_1$ ،  $b$  حيث درجة الحرارة أعلى  $T_2$ . لاحظ أن المنحنى يصبح مسطحاً بعض الشيء عند درجة الحرارة العالية. المساحة المظللة تمثل عدد الجزيئات التي تسير بسرعات أكبر أو تساوي سرعة معينة  $v_1$  بحيث أن عدد الجزيئات التي تسير بسرعات كبيرة يزيد مع زيادة درجة الحرارة.

إن قمة كل منحنى تعطي أكثر السرعات احتمالية وهي سرعة أكبر عدد من الجزيئات. ونذكر هنا أن السرعة الأكثر احتمالية تكون أكبر عند درجات الحرارة العالية منها عند درجات الحرارة المنخفضة. وإذا قارنا الجزيئين (a) و (b) في الشكل (١١٤) فإننا نلاحظ ليس فقط انتقال قمة المنحنى الى اليمين ولكن أيضاً يصبح المنحنى مسطحاً الأمر الذي يعني أن العدد الأكبر من الجزيئات يسير بسرعات كبيرة.



**العلاقة بين السرعة الأكثر احتمالاً ( $u^*$ ) - السرعة المتوسطة ( $\bar{u}$ ) - الجذر التربيعي لمربع متوسط السرعة ( $\sqrt{\bar{u}^2}$ )**

السرعة الأكثر احتمالاً (The Most Probable Speed) ( $u^*$ ) هي تلك السرعة التي يملكها الكسر الأعظم من الجزيئات، وبالتالي هي السرعة التي ترادف النهاية العظمى (Maximum) (شكل ١١٥).



السرعة المتوسطة (Mean Speed) وهي عبارة عن المتوسط الحسابي البسيط للسرعات الفردية :

$$\left( \bar{u} = \frac{u_1 + u_2 + u_3 + u_4 + \dots + u_N}{N} \right)$$

حيث  $N$  : عدد أفوجادرو.

والجذر التربيعي لمربع متوسط السرعة هو :

$$\left( \sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 + \dots + u_N^2}{N}} \right)$$

وإذا كان منحنى التوزيع متماثلاً لكانت السرعة الأكثر احتمالاً ( $u^*$ ) مساوية للسرعة المتوسطة ( $\bar{u}$ )، ولكن نظراً لأن المنحنى يكون امتداده للخارج أكبر عند سرعات عالية، فإن السرعة المتوسطة تكون أكبر من السرعة الأكثر احتمالاً ( $\bar{u} > u^*$ ). ومهما كان شكل المنحنى فإن الصحيح دائماً، هو أن قيمة الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة ( $\sqrt{\bar{u}^2}$ ) سوف تكون أكبر من السرعة المتوسطة ( $\bar{u}$ ). ويمكن رياضياً توضيح أنه بالنسبة لعدد كبير من الجزيئات تكون النسب بين هذه السرعات كما يلي :

$$u^* : \bar{u} : \sqrt{\bar{u}^2} : 1 : 1.128 : 1.225$$

وبالتالي فإن :

$$u^* \approx 0.8 \sqrt{\bar{u}^2}$$

$$\bar{u} \approx 0.9 \sqrt{\bar{u}^2}$$

ومن المتوقع أن يؤثر التغير في درجة الحرارة على منحنى توزيع السرعات الجزيئية. والشكل (١١٠) يوضح منحنيات التوزيع لغاز النيتروجين عند درجات حرارة (273, 1273, 2273 K). ومن المهم الإشارة إلى أن الزيادة في سرعات الجزيئات عند رفع درجات الحرارة، لا تحدث بالتناسب، وإذا كان ذلك يحدث بالتناسب، لكانا قد رأينا أن المنحنيات – بتتابع درجات الحرارة – سوف تزاح ببساطة نحو اليمين على طول المحور.

ولكن الذي يحدث هو التوزيع الفعلي، أو هي السرعات الجزيئية التي تتغير بتغير درجات الحرارة، بحيث أنه عند درجات الحرارة الأعلى تكون السرعة أكبر. ويعتبر ذلك سمة هامة لسلوك الجزيئات في الغازات،

والجدول (١٩) يوضح قيم  $(u^*, \bar{u}, \sqrt{\bar{u}^2})$  لغاز النيتروجين عند درجات حرارة ثلاث  
ترادف المنحنى بالشكل (١١٠)

**جدول ١٩ : السرعات الجزيئية لغاز النيتروجين ( $N_2$ ) عند درجات حرارية مختلفة**

K	السرعة المتوسطة ( $\bar{u}$ ) m s <sup>-1</sup>	الجذر التربيعي لمتوسط السرعة ( $\sqrt{\bar{u}^2}$ ) m s <sup>-1</sup>	السرعة الأكثر احتمالاً ( $u^*$ ) m s <sup>-1</sup>
273	454	493	394.4
1273	981	1066	870
2273	1311	1424	1162

**الفصل الخامس****حيود الغازات الحقيقية عن قوانين الغاز المثالي****قوى التجاذب****Attractive Forces**

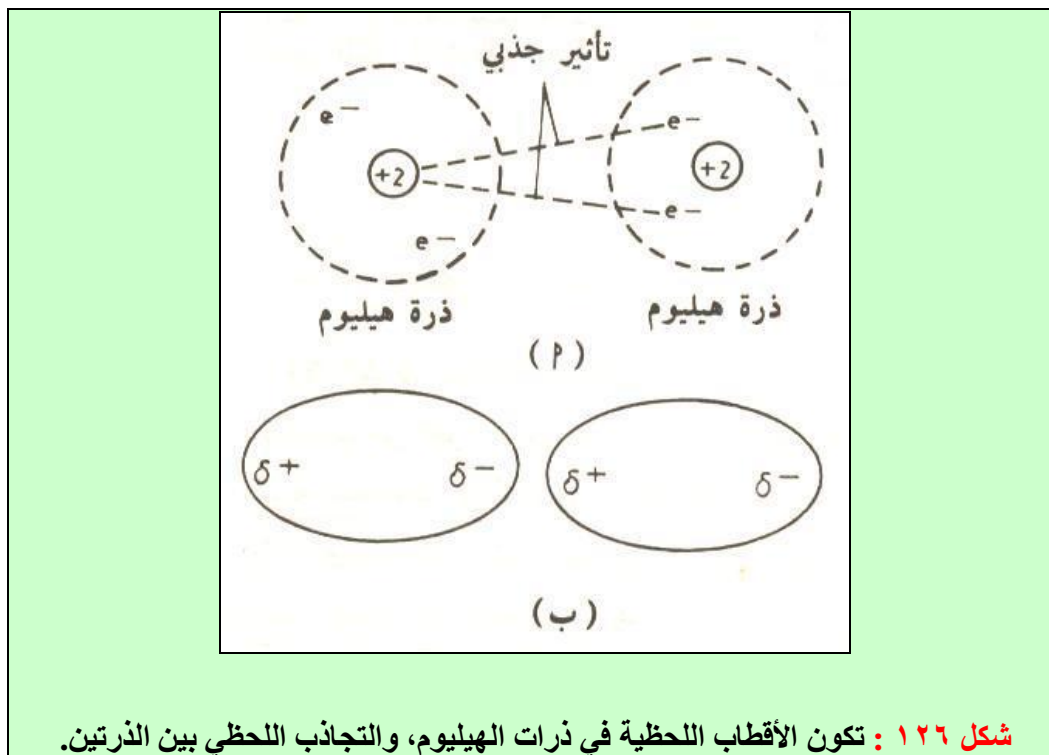
في بعض الحالات، يكون من السهل أن ندرك السبب بالنسبة لقوى التجاذب بين الجزيئات. فمثلاً في الجزيئات القطبية، يجذب الطرف الموجب لأحد الجزيئات الطرف السالب لجزيء آخر. وليس من المستغرب حينئذ أن تحيد المواد القطبية بوضوح عن السلوك المثالي. إذ أن بخار الماء، كمثال موضح، يكون غير مثالي لدرجة أنه يتكثف حتى عند درجة حرارة الغرفة تحت ضغط طفيف. وهناك حقيقة تجريبية نراها في تحويل الغازات النبيلة (Xe, Kr, Ar, Ne, He) والغازات غير القطبية التي تحتوي جزيئاتها على ذرتين ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) الى سوائل، مما يدل على وجود قوى تجاذب بين الذرات المنفردة في المجموعة الأولى، أو بين الجزيئات غير القطبية في المجموعة الثانية. وليس من السهل الى هذا الحد، أن ندرك السبب بالنسبة لقوى التجاذب بين جزيئات غير قطبية.

**فما طبيعة تلك القوى؟**

إن جواب ذلك يكمن في النظر في ما قد يطرأ على التوزيع الإلكتروني من تغير بسبب حركة الإلكترونات داخل الجزيء (أو الذرة)، وما بينها وبين غيرها في الجزيء نفسه أو في جزيئات مجاورة من تنافر متبادل. ونتيجة لذلك أن هناك قوى تجاذب ضعيفة يطلق عليها اسم قوى فان درفالز (عالم فيزيائي هولندي يدعى جوهانيس فان درفالز) أو قوى لندن، نسبة الى واحد من العالمين اللذين وصفاهما. وهي موجودة في جميع المواد.

فقد تحدث نتيجة لحركة الإلكترونات الدائبة هذه إزاحة مؤقتة للكثافة الإلكترونية، مما يجعل الذرة أو الجزيء قطبياً للحظة قصيرة جداً. وهذا الكيان المستقطب قادر، مادام

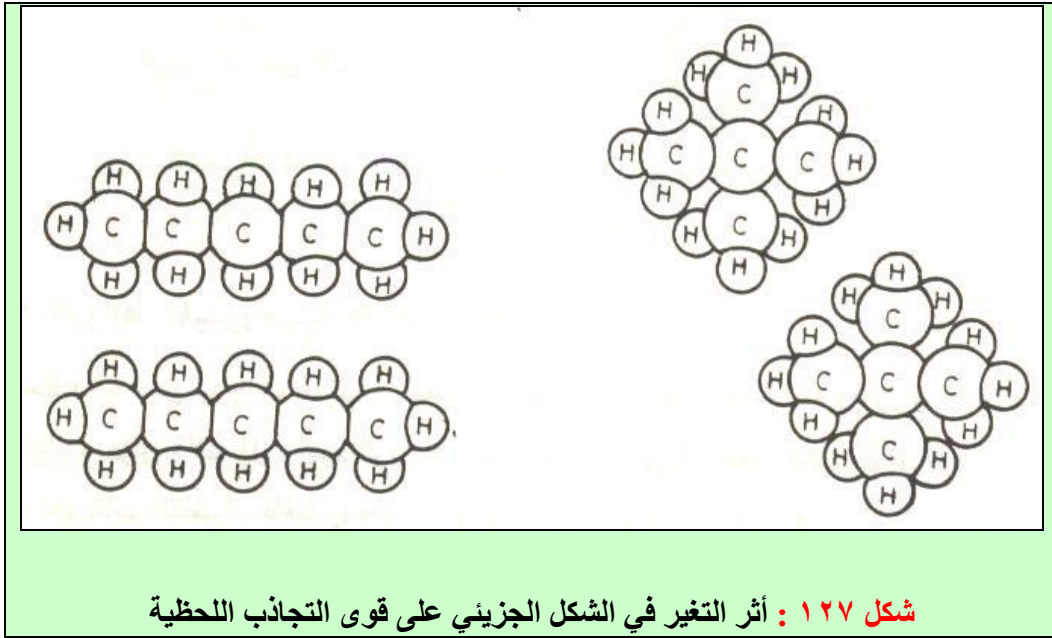
موجوداً، على إحداث استقطاب بالتأثير في ذرة أو جزيء مجاور، فينشأ من ذلك وضع يسمح بتجاذبهما (شكل ١٢٦)



ولا ريب أن هذه القوى ضعيفة جداً، وهي لا توجد إلا إذا كانت الذرات أو الجزيئات قريبة جداً. وبشكل عام تزداد هذه القوى مقداراً إذا زاد حجم الجزيء، وإذا كانت الكترولونات أبعد عن التأثير الجاذب لمجموعة النوى فيه مما يفتح المجال للإستقطاب. وحيث أن الحجم يزداد بازدياد الوزن الجزيئي عادة، فإن قوى فان درفالز تزداد بزيادة الوزن الجزيئي، فدرجة غليان الكلور (71) أعلى كثيراً من درجة غليان النيتروجين (28) مع أن كلاهما غير قطبي.

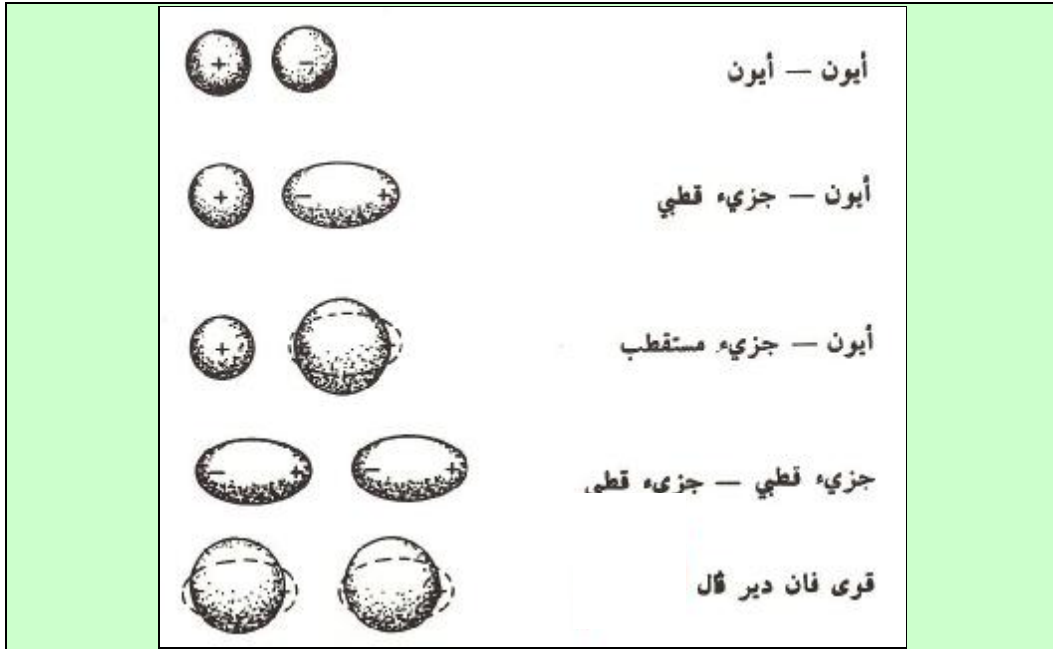
ومثل هذا الارتباط مع الوزن الجزيئي والحجم الجزيئي يشاهد في حالة الهيدروكربونات. فالمتشكلاتان بنتان و ٢,٢-ثنائي ميثيل بروبان متساويان في الوزن الجزيئي وتمثلهما الصيغة (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>) إلا أن درجة غليان الأول (36 °C) ودرجة غليان الثاني (9.5 °C) ويفسر ذلك على أساس الشكل الجزيئي، إذ أن مواقع الأفعال

لمتبادلة بين جزيئات بنتان الخطي أكثر مما هي في جزيئات المتشكل الآخر المتفرع الذي يقارب الشكل الكروي (شكل ١٢٧) المتميز بمساحة سطحية أقل.



ومن الجدير بالذكر أن قوى التجاذب الناشئة على هذا النحو تسهم في الإرتباط بين جزيئات جميع المواد بما في ذلك تلك التي لجزيئاتها قطبية دائمة، لكنها في مثل هذه الحالة قد تكون أقل مما يحدث من تجاذب بسبب القطبية الدائمة.

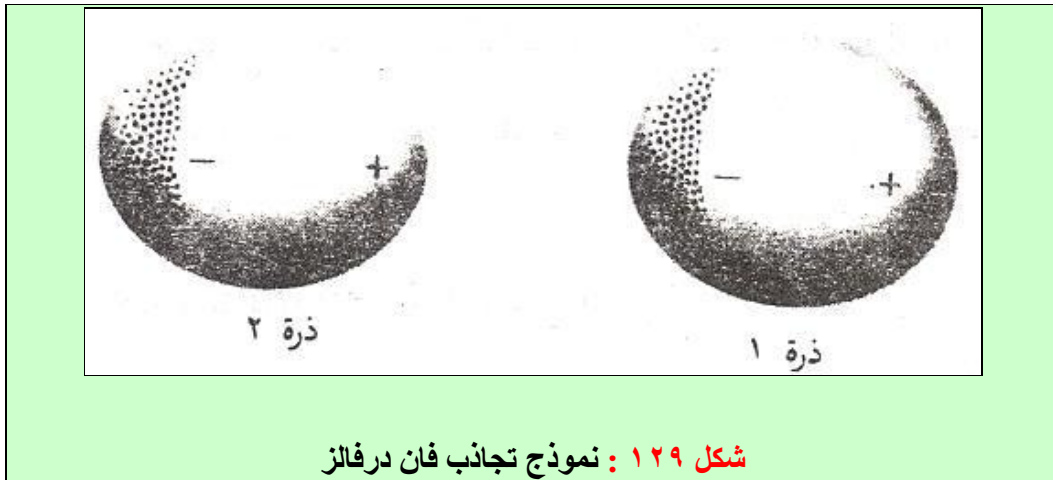
والشكل (١٢٨) يلخص أنواع القوى بين الأيونات والجزيئات.



**شكل ١٢٨ :** أنواع القوى المختلفة بين الجزيئات والأيونات (تستثنى الروابط الهيدروجينية).

### وصف قوى فان ديرفالز :

نفرض أننا ندرس ذرتي نيون ملتصقتين للغاية ببعضهما كما في الشكل (١٢٩)



**شكل ١٢٩ :** نموذج تجاذب فان ديرفالز

ويمكننا أن نتصور أنه لحظياً قد أصبح التوزيع الإلكتروني في ذرة (١) غير متمائل، مصحوباً برجحان طفيف على أحد الجانبين. وبالنسبة لمايكرو ثانية فإن الذرة تكون في وضع يبدو فيه أحد طرفيها سالباً طفيفاً بالنسبة للطرف الآخر. أي أن الذرة تكون لحظياً مزدوجة القطب. ونتيجة لذلك فإن الذرة المجاورة تكون محرفة (distorted) ، لأن الطرف الموجب لذرة (١) يزيح الإلكترونات في ذرة (٢) . وكما هو موضح في الشكل (١٢٩)، فإنه يوجد مزدوج القطب في كل من الذرات المجاورة، مع تجاذب ناتج عن ذلك. وتستمر هذه الصورة فقط زمناً قصيراً للغاية، لأن الإلكترونات تكون في حركة. وعندما تتحرك الإلكترونات في ذرة (١) الى الجانب الآخر، فإن الإلكترونات في ذرة (٢) تتعقبها. وفي الحقيقة، فإنه يمكننا أن نعتبر أن قوى فان درفالز تنشأ بسبب حركة الإلكترون في جزيئات متاخمة، بحيث تنتج ثنائية قطبية متموجة، والتي تحدث تجاذباً لحظياً. ويكون التجاذب قوياً عندما تكون الجسيمات ملاصقة لبعضها، ولكنها تضعف بسرعة عندما تتحرك بعيداً عن بعضها البعض. وكلما كان هناك الكترولونات أكثر في جزيء، وكلما كانت هذه الإلكترونات أقل إحكاماً في الترابط، فإن قوى فان درفالز تصبح أقوى.

وتحت أي الظروف يمكن لقوى التجاذب أن تحدث التأثير الأكبر قوة؟ وكلما كانت الجزيئات أكثر تلاصقاً من بعضها، كلما كان التجاذب أعظم. ويعني ذلك أن قوى التجاذب تصبح أكثر أهمية، عندما يزداد الضغط، وتكون الجزيئات مزدحمة معاً. وتصبح قوى التجاذب أقل أهمية عندما تزداد درجة الحرارة، لأن ارتفاع درجة الحرارة، يحدث تأثيراً يصادق قوى التجاذب ويكون هذا التأثير منفراً نتيجة للحركة الجزيئية، التي تزداد في السرعة، كلما ازدادت درجة الحرارة. وينشأ التنفير لأن الجزيئات في الغاز تتحرك بطريقة عشوائية. وتحاول قوى التجاذب أن تسحب الجزيئات معاً، ولكن هذه الأخيرة تبعد الجزيئات عن بعضها نظراً لحركتها. وعندما تخفض درجة الحرارة، فإن الجزيئات تصبح بطيئة. إذ يكون لها قابلية أقل لكي تتغلب على قوى التجاذب. وبالرغم من أن قوى التجاذب لم تتغير، إلا أن حركة



الجزيئات تقل، وبذلك فإن قوى التجاذب تصبح أكثر أهمية نسبياً. وعند درجة حرارة منخفضة بشكل كافي، فإن قوى التجاذب، بصرف النظر عن مدى ضعفها، تسود وتسحب الجزيئات نحو بعضها لتكون سائل. ودرجة الحرارة التي عندها تندمج جزيئات الغاز لتكون سائل، تعرف بدرجة حرارة السيولة. وتكون السيولة أسهل عند ضغوط عالية، حيث تكون المسافات من الجزيئات أصغر، وبالتالي تكون القوى بين الجزيئية أكبر. وكلما كان ضغط الغاز أكبر، كلما كان من الأسهل إسالته، وكلما كانت الحاجة الى تبريده أقل لكي يبلغ السيولة. وبذلك فإن درجة حرارة السيولة تزداد بزيادة الضغط.

**حيود الغازات الحقيقية عن السلوك المثالي**

من قانون بويل :

$$P V = \text{constant}$$

ومن القانون العام للغازات فإن :

$$P V = nRT$$

وبالتالي فإنه عند أي ظرف فإن :

$$\frac{P V}{nRT} = 1$$

وهذا يعني أنه في حالة تغيير الضغط عند درجة حرارة ثابتة لنفس الكمية فإن الحجم يجب أن يتغير بحيث تبقى النسبة تساوي الوحدة.

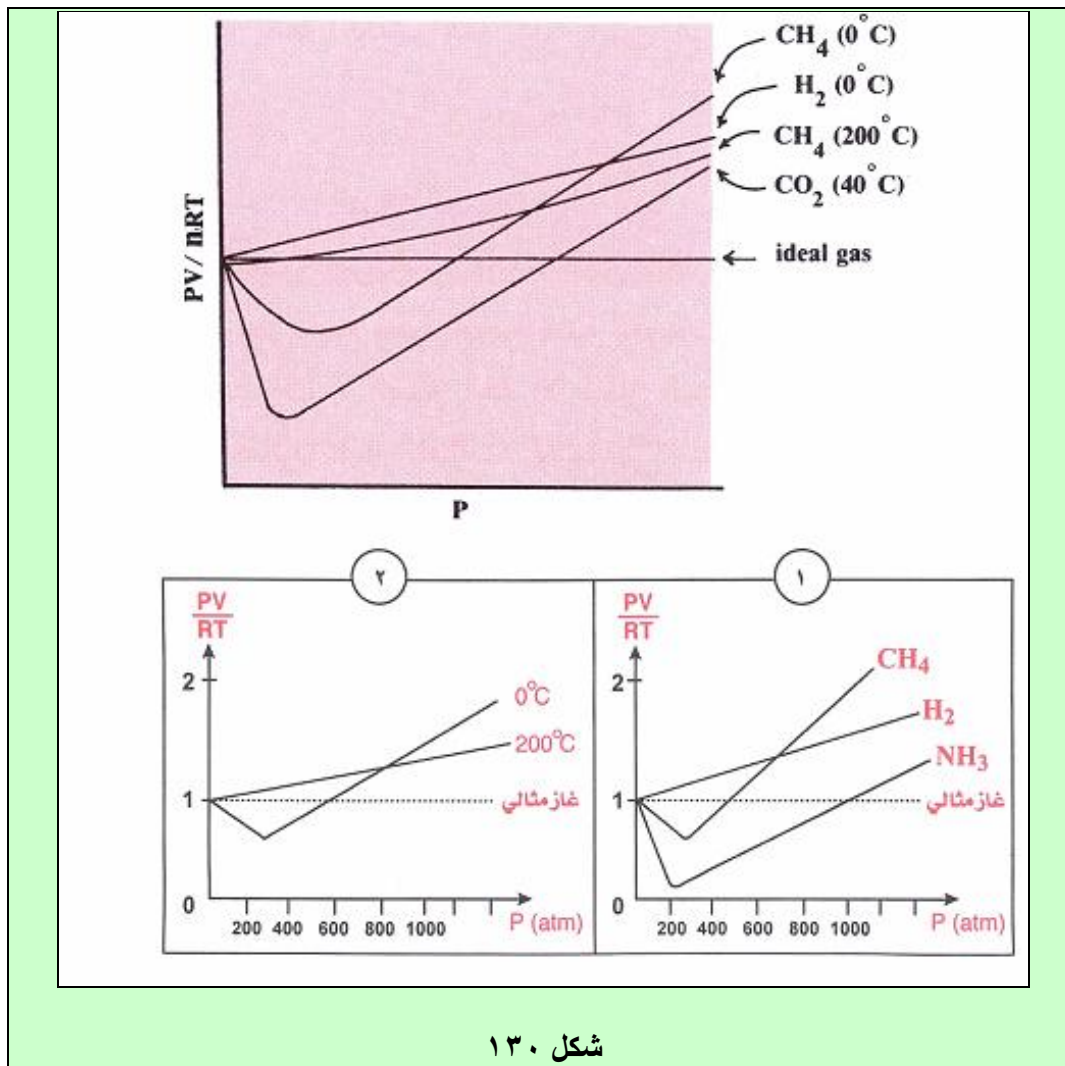
وبرسم العلاقة بين  $\left(\frac{P V}{nRT}\right)$  و  $P$  فإن الغاز المثالي (المفترض نظرياً) يعطي خطأ

ثابتاً (الوحدة) بينما الغازات الحقيقية تحيد عن هذا الخط كما يتضح من الأشكال

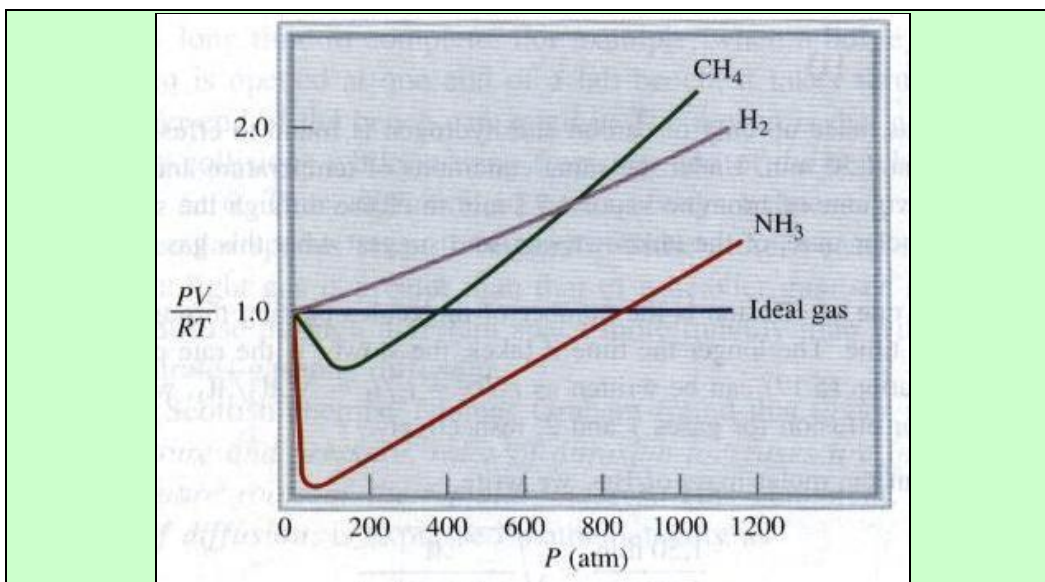
(١٣٥ - ١٣٠)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

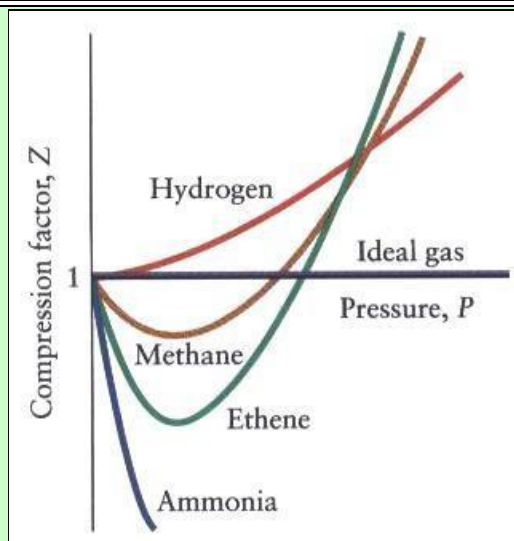
إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي



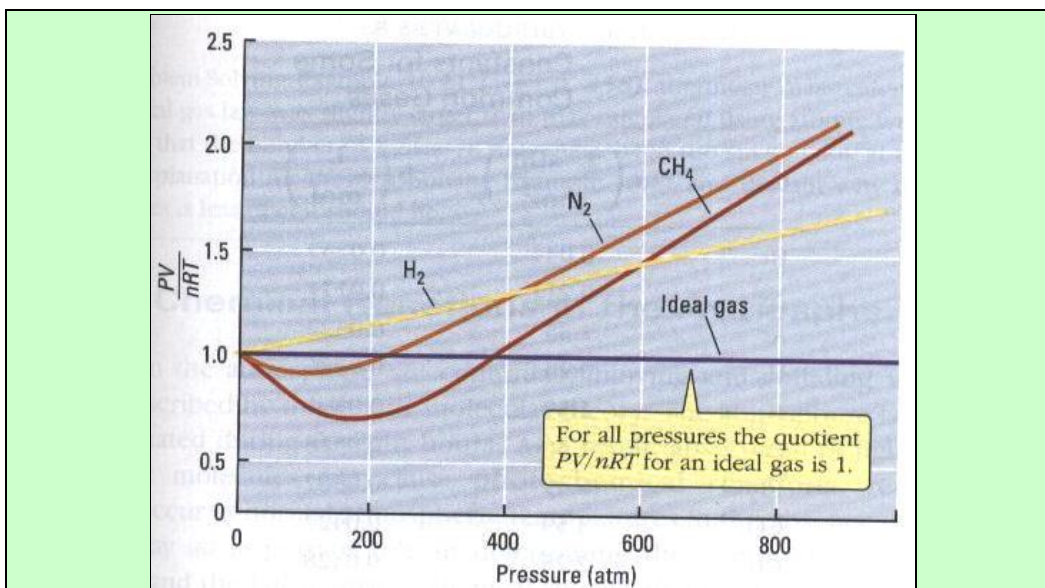
شكل ١٣٠



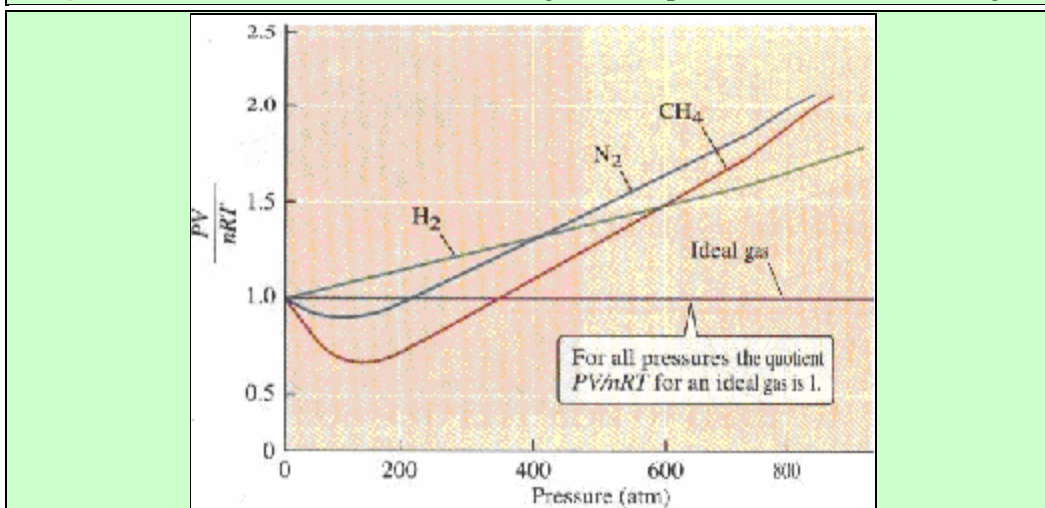
**Fig. 131** : Plot of  $PV/RT$  versus  $P$  of 1 mole of a gas at  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . For 1 mole of an ideal gas,  $PV/RT$  is equal to 1, no matter what the pressure of the gas is. For real gases, we observe various deviations from ideality at high pressures. At very low pressures, all gases exhibit ideal behaviour; that is, their  $PV/RT$  values all converge to 1 as  $P$  approaches zero.



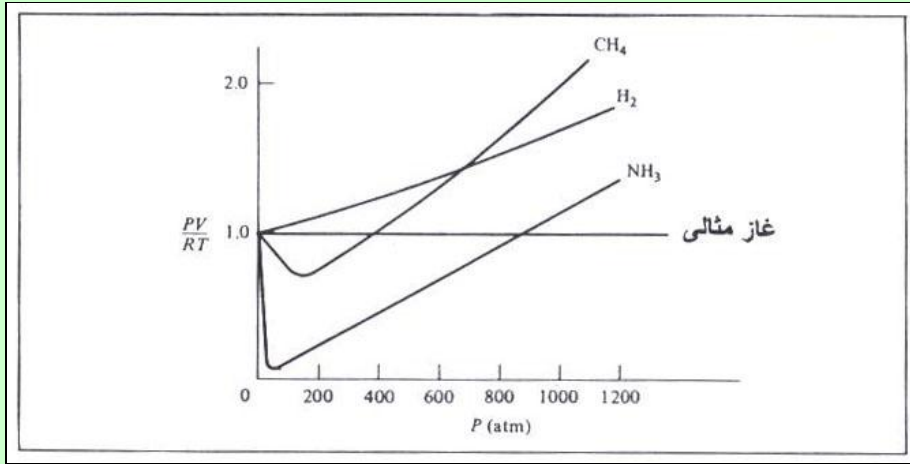
**Fig. 132** : A plot of the compression factor  $Z = PV/nRT$  as a function of pressure for a variety of gases. For an ideal gas, this ratio is equal to 1 for all pressures. For a few real gases with very weak intermolecular attractions,  $PV/nRT$  is always greater than 1. For most gases, at low pressures the attractive forces are dominant and  $PV/nRT < 1$ . At high pressures, repulsive forces become dominant and  $PV/nRT > 1$ .



**Fig. 133 :** The nonideal behaviour of real gases compared with that of an ideal gas



**Fig. 134 :** The nonideal behaviour of real gases compared with ideal behaviour. For a gas that behaves ideally,  $PV = nRT$  at all pressures, so  $PV/nRT = 1$  at all pressures (horizontal line). We can test a gas for ideal behaviour by measuring  $P$ ,  $V$ ,  $n$ , and  $T$  for a sample of the gas at various pressures and then calculating  $PV/nRT$ . This plot shows that different gases deviate differently from ideal behaviour, and that the deviations from ideality become more pronounced at higher pressures.



**شكل ١٣٥ :** منحني (PV/RT) مع P لمول واحد من غاز عند درجة الحرارة (0 °C) بالنسبة لمول واحد من غاز مثالي فإن (PV/RT = 1) بغض النظر عن ضغط الغاز. بالنسبة للغازات الحقيقية نشاهد حيوداً مختلفة عن السلوك المثالي عند الضغوط العالية. نلاحظ عند الضغوط المنخفضة كل الغازات تظهر السلوك المثالي بمعنى أن PV/RT لها تقترب من الواحد عندما تقترب P من الصفر.

ولنأخذ على سبيل المثال غاز CO<sub>2</sub> (كميته 1 mol) عند درجة حرارة (320 K) فنلاحظ أن قيمة nRT كما يلي :

$$nRT = (1 \text{ mole}) \times (0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (320 \text{ K}) = 26.3 \text{ atm} \cdot \text{L}$$

إن القيمة (nRT = 26.3) يجب أن تساويها قيمة حاصل الضرب لـ PV حتى ينتج

$$\frac{PV}{nRT} = 1 \text{ عن قسمتها على بعضهما الوحدة}$$

وإذا أخذنا نتائج تغير الحجم بتغير الضغط (زيادة) فإننا نجد أن قيمة ضرب PV تتغير، وتكون في:

- الضغوط المنخفضة قريبة من قيمة (nRT) (وليست مساوية لها كما يفترض في الغاز المثالي)
- أما عند الضغوط العالية فإن الفرق بين قيمة PV وبين قيمة nRT يزداد بدرجة كبيرة كما يتضح من الجدول التالي:

P (atm)	V (L)	PV (atm . L)
1	26.2	26.2
10	2.52	25.2
40	0.54	21.6
100	0.098	9.8

ولقد وجد أن إجراء مثل هذه القياسات عند درجة حرارة أخرى (أقل من الدرجة السابقة) يجعل المقدار الذي ستختلف به قيمة (PV) عن قيمة (nRT) أكبر منه عند درجة الحرارة الأعلى.

**استنتاج :** تحيد الغازات الحقيقية في سلوكها عن سلوك الغاز المثالي، وأن هذا الحيد يزداد أكثر فأكثر كلما ازداد الضغط وكلما انخفضت درجة الحرارة.

### **أثر انخفاض درجة الحرارة على سلوك الغاز:**

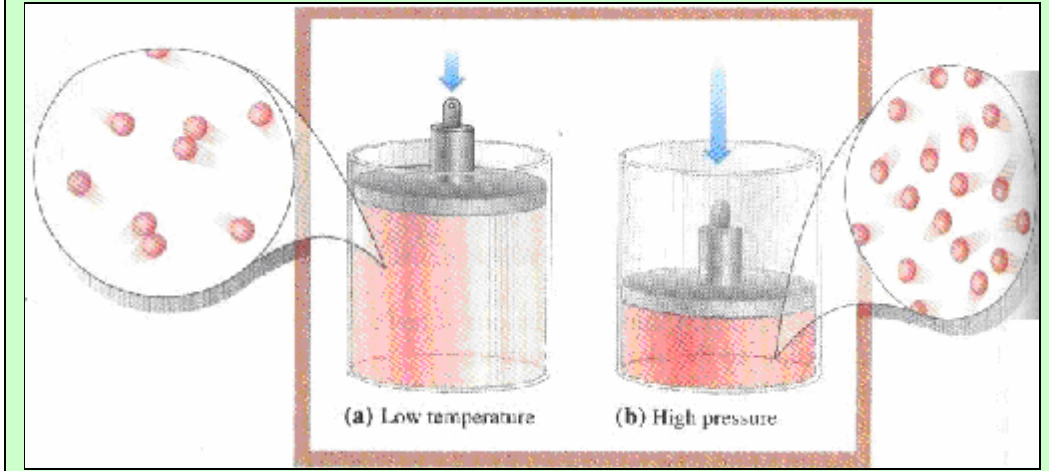
إن حيد الغازات يزداد أكثر فأكثر بانخفاض درجة الحرارة (بفرض ثبات الضغط)، وذلك لأن هذا الانخفاض سيؤدي الى تقارب فيما بين جزيئات الغاز نتيجة ثبات الضغط مما يعني تقلص في الحجم الذي تشغله هذه الجزيئات.

### **أثر إنقاص حجم الإناء الحاوي للغاز على سلوك الغاز (زيادة الضغط):**

بافتراض وجود جزيئات غاز حقيقي في حجم معين عند درجة حرارة معينة، وبما أن معظم الحجم الموجود به هذه الجزيئات هو في الواقع حيز فارغ غير مشغول فإن الجزيئات تتحرك بحرية كبيرة. ولكن ماذا سيحدث لو أنقص حجم الإناء الحاوي للغاز؟

بتقليل الحجم فإن الحيز المتاح لجزيء معين لكي يتحرك فيه بحرية كبيرة قد انخفض بسبب تقليل الحجم وبسبب ازدياد نسبة المجموع الكلي لحجوم جزيئات الغاز الى حجم الإناء. هذا يعني أن الغاز في الحالة الأولى يسلك سلوكاً قريباً من الغاز المثالي في حين سلوكه في الحالة الثانية بدأ يختلف (يحيد) عن السلوك المثالي.

وهكذا فإن هذا الحيوذ سيزداد أكثر فأكثر كلما تم تقليل الحجم أكثر فأكثر أي كلما ازداد الضغط أكثر فأكثر.



**Fig. 136** : A molecular interpretation of deviations from ideal behaviour.

a) A sample of gas at a low temperature. Each sphere represents a molecule. Because of their low kinetic energies, attractive forces between molecules can now cause a few molecules to 'stick together'.

b) A sample of gas under high pressure. The molecules are quite close together. The free volume is now a much smaller fraction of the total volume.

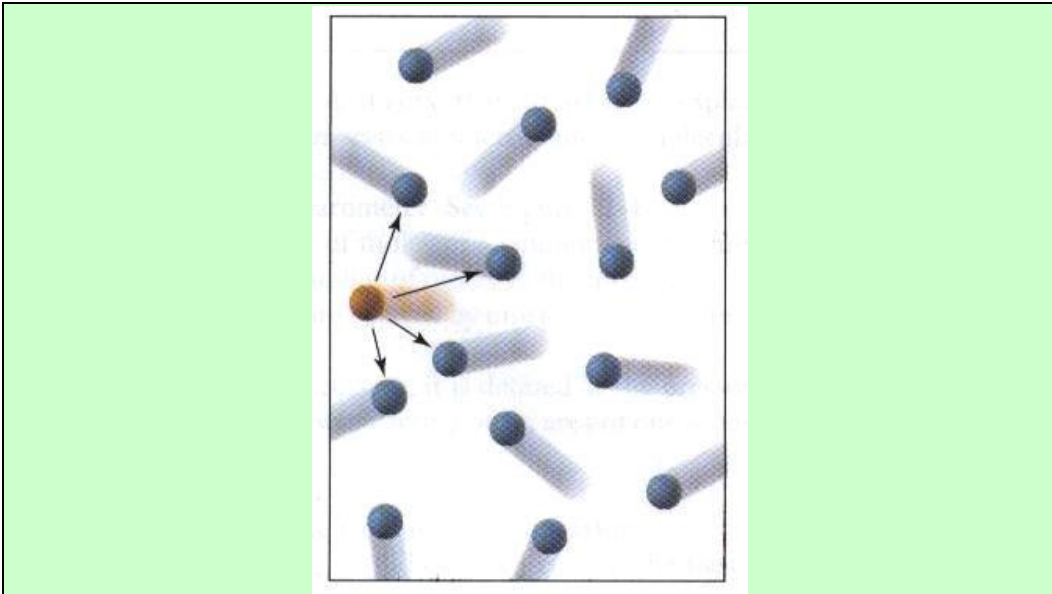
### أسباب الحيود عن القانون العام للغازات

يرجع حيود الغازات الحقيقية عن الغاز المثالي لسببين أساسيين هما :

#### (١) الحيود الناتج عن إهمال قوى التجاذب بين الجزيئات

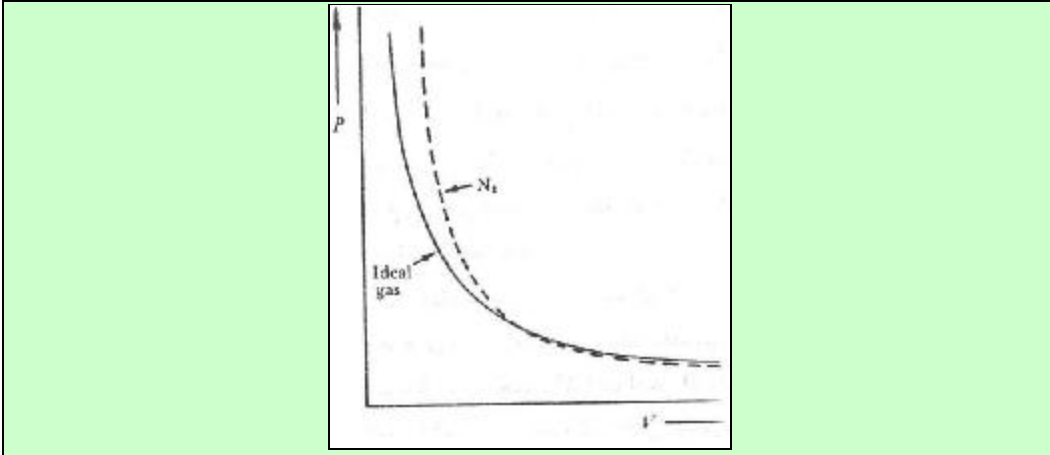
#### Deviation Resulting from Neglecting Intermolecular Forces

افترضت نظرية الحركة للغاز المثالي عدم وجود قوى تجاذب بين جزيئات الغاز، بينما في الغازات الحقيقية توجد قوى تجاذب من نوع قوى فان درفالز وهذا التجاذب ثبت لاحقاً وجوده لأن جميع الغازات يمكن إسالتها إذ لولا أنه توجد قوى تجاذب بين الجزيئات (حتى وإن كانت ضعيفة) لما أمكن إسالة الغاز. ، وقوى التجاذب بين الجزيئات هي المسؤولة عن ربط الجزيئات بعضها البعض في الحالة السائلة. بالتالي فإن الضغط الذي يحدثه الغاز المثالي (حيث افترض أنه لا توجد قوى تجاذب بين جزيئات الغاز) يكون أكبر من الضغط الذي تحدثه جزيئات الغاز الحقيقي حيث يوجد التجاذب.



**Fig. 137 :** A gas molecule strikes the walls of a container with diminished force. The attractive forces between a molecule and its neighbors are significant.





**شكل ١٣٩ :** منحنى العلاقة بين الضغط والحجم بالنسبة لغازي النيتروجين وغاز مثالي عند درجة حرارة ثابتة. فعند ضغوط منخفضة يكون الحجم المولاري لغاز النيتروجين أقل منه بالنسبة للغاز المثالي. وتلك نتيجة للتجاذب المتبادل بين جزيئات غاز النيتروجين. وعند الضغوط العالية نجد أن جزيئات النيتروجين التي لا يساوي حجمها الصفر تجعل حجم الغاز أكبر منه بالنسبة للمثالي.

ومن المشاهد أنه بالتبريد (خفض درجة الحرارة) فإن الحالة السائلة عند درجة حرارة معينة ستظهر وتختفي الحالة الغازية، وما كان للحالة السائلة لأن تظهر لو لم يكن هناك قوى تجاذب – ولو بسيطة – بين الجزيئات في حالتها الغازية، وهذا يدل على حيود الغازات الحقيقية عن القانون العام للغازات المثالية. والسؤال ما أثر كل من درجات الحرارة والضغط على سلوك الغاز المثالي أو الحقيقي وما سبب ذلك؟

لنأخذ توضيح ذلك بالمقارنة بين الحالتين التاليتين :

### (أ) عند درجات الحرارة العالية والضغط المنخفض :

فإن قوى التجاذب بين جزيئات الغازات الحقيقية لا يظهر تأثيرها الواضح لسببين :

#### السبب الأول :

تحت هذه الظروف ستتواجد الجزيئات على مسافات بعيدة عن بعضها البعض نظراً لكبير الحجم (الحيز الحر بين الجزيئات) وحيث أن قوى التجاذب بين الجزيئات تقل كلما زادت المسافة بين الجزيئات فإن تأثير قوى التجاذب سيكون صغيراً.

**السبب الثاني :**

عند درجات الحرارة العالية، يكون متوسط طاقة الحركة للجزيئات كبيراً ، أي أن الجزيئات تتحرك بسرعة كبيرة تقلل من تأثير قوى التجاذب بين الجزيئات.

**(ب) عند الضغط المرتفع ودرجات الحرارة المنخفضة :**

فإن الجزيئات تكون قريبة نسبياً من بعضها البعض وتتحرك بسرعة أصغر نسبياً وبالتالي يظهر تأثير قوى التجاذب وتتجاذب الجزيئات مما يقلل الحيز بين الجزيئات بحيث يكون الحجم المقاس عند درجات الحرارة المنخفضة والضغط العالي أقل من المتوقع طبقاً لقوانين الغاز المثالي.

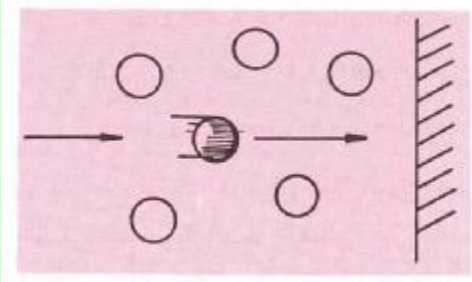
ومن المعلوم أن ضغط الغاز يساوي حاصل قسمة قوة اصطدام جزيئاته بالجدران على مساحة هذه الجدران، وهذه القوة حسب النظرية الحركية تساوي :

$$F = \frac{2 m N \bar{u}^2}{L}$$

وأن الشيء الوحيد الذي سيغير من ضغط كمية معينة من غاز ما في حجم معين هو فقط  $\bar{u}^2$  لأنها الشيء الوحيد الذي يمكن تغييره في مثل هذه الظروف.

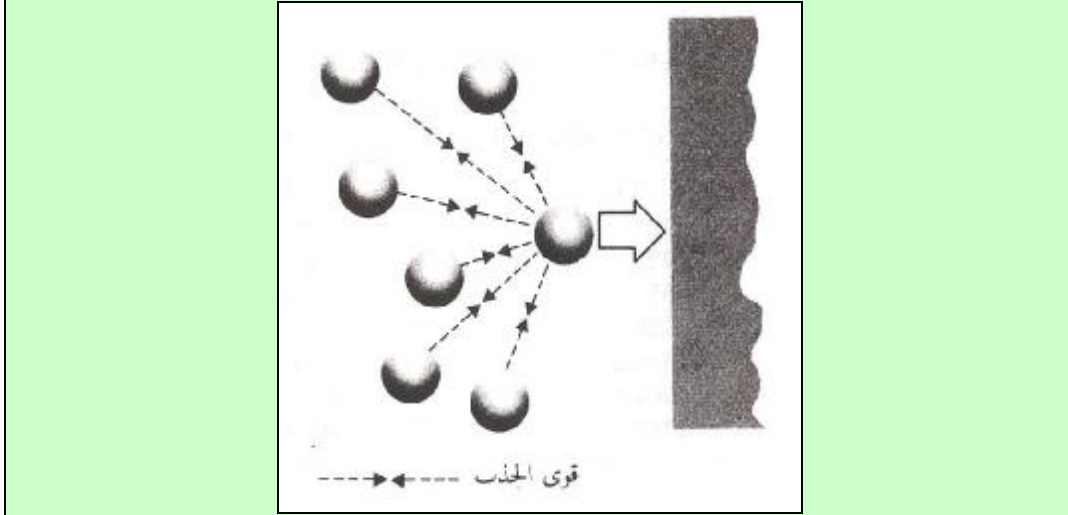
**توضيح :**

في حالة حركة جزيء واحد فقط صوب الجدار بقوة معينة فإنه يولد ضغطاً معيناً، وهذا ما يحدث لجميع الجزيئات بالصورة المثالية ويكون **ضغط الغاز هو ضغط الغاز المثالي** (لا حظ الشكل ١٤٠) حيث أن قوى التجاذب بين الجزيئات مهملة.

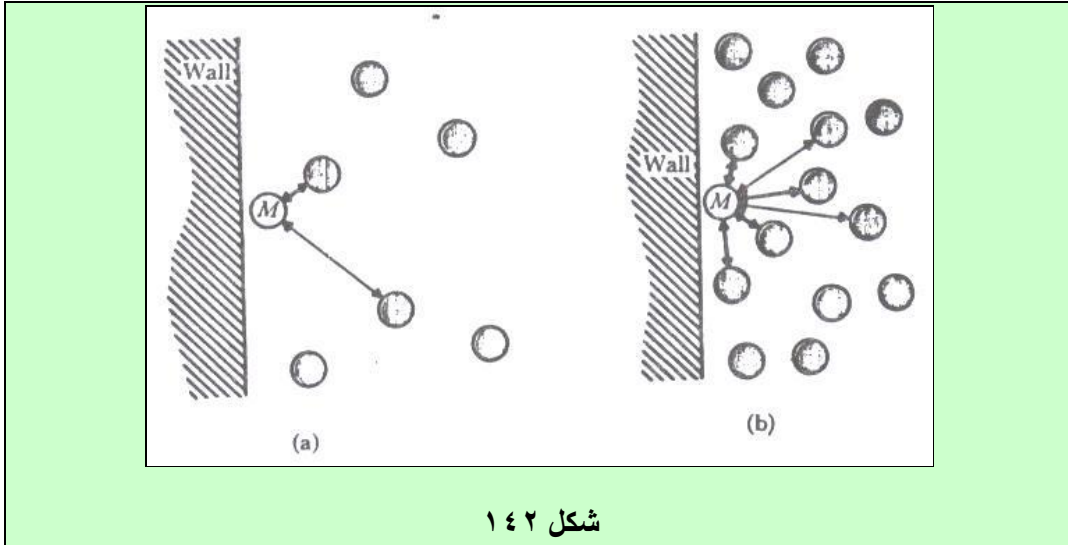


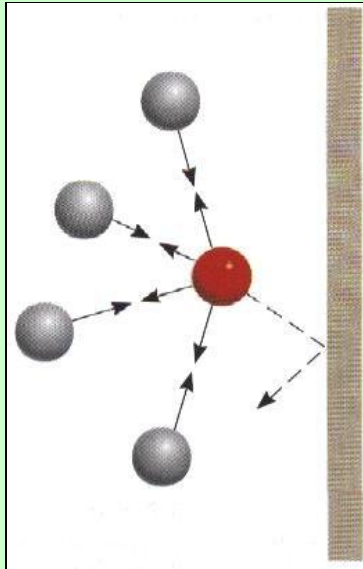
شكل ١٤٠ : حركة جزيء غازي أهملت قوى التجاذب بينه وبين الجزيئات الأخرى

أما في حالة الأخذ بعين الاعتبار قوى التجاذب بين الجزيء والجزيئات المحيطة به كما يظهر في الأشكال (١٤١ - ١٤٤).

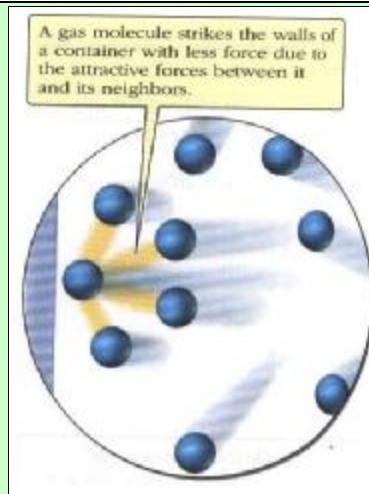


**شكل ١٤١ :** تصادم الجزيئات في الغاز الحقيقي مع الجدران بقوة أقل بقليل مما يمكن أن تقوم به لو أن قوى التجاذب التي تجعل الجزيئات تتماسك غير موجودة





**Fig. 143** : Effect of intermolecular forces on the pressure exerted by a gas. The speed of a molecule that is moving toward the container wall (red sphere) is reduced by the attractive forces exerted by its neighbors (gray spheres). Consequently, the impact this molecule makes with the wall is not as great as it would be if no intermolecular forces were present. In general, the measured gas pressure is lower than the pressure the gas would exert if it behaved ideally.



شكل ١٤٤

حيث يتحرك الجزيء صوب الجدار بقوة أقل من القوة السابقة مولداً ضغطاً أقل من السابق، وهذا ما يحدث لجميع الجزيئات بالصورة الحقيقية ويكون ضغط الغاز أقل من ضغطه بالصورة المثالية.

تعريف الضغط المثالي (ضغط الغاز فيما لو لم توجد بين الجزيئات قوى تجاذب) :

$$P_{\text{ideal}} = P_{\text{meas}} + \Delta P$$

الضغط المثالي  $P_{\text{ideal}}$  = الضغط المقاس عملياً  $P_{\text{meas}}$  + مقدار النقص في الضغط الذي تحدثه قوى التجاذب  $\Delta P$   
وبما أن هذا النقص  $\Delta P$  يتناسب مع :

$$(1) \text{ عدد الإصطدامات التي تتناسب مع التركيز } \left(\frac{n}{V}\right)$$

$$(2) \text{ مع قوة الإصطدامات التي تتناسب هي الأخرى مع التركيز } \left(\frac{n}{V}\right)$$

وبالتالي فإن الضغط المثالي ( $P_{\text{ideal}}$ ) ، أي الضغط الذي يمكن للغاز أن يمارسه في غياب قوى التجاذب "البين جزيئية" أعلى من الضغط الفعلي ( $P_{\text{meas}}$ ) بكمية تتناسب

$$\text{طردياً مع } \left(\frac{n^2}{V^2}\right) \text{ ، وبالتالي فإن :}$$

$$\Delta P \propto \frac{n^2}{V^2}$$

$$\Rightarrow \Delta P = a \frac{n^2}{V^2}$$

حيث (a) هو ثابت التناسب، وتعتمد قيمته على قوى التجاذب بين جزيئات الغاز وهي ثابتة لنفس الغاز ولكنها تختلف من غاز لآخر،

ويكون تأثير اصطدام الجزيء بالجدران أكبر لو كان حر الحركة عنه لو كانت هناك جزيئات تجذب هذا الجزيء الى الخلف بسبب قوى التجاذب، وبالتالي فلا بد من إضافة حد للضغط

المقاس للتعبير عن قوى التجاذب بين الجزيئات، وهذا الحد هو  $\left( a \frac{n^2}{V^2} \right)$ .

وبالتالي فإن الضغط المثالي للغاز :

$$\left( \begin{array}{l} \underbrace{P_{\text{ideal}}}_{\text{المثالي}} = \underbrace{P_{\text{real}}}_{\text{الضغط المقاس}} + \underbrace{\frac{a n^2}{V^2}}_{\text{حد التصحيح}} \end{array} \right)$$

ومنه فإنه لحساب الضغط لغاز حقيقي ( $P_{\text{meas}}$ ) نتبع العلاقة :

$$P_{\text{meas}} = P_{\text{ideal}} - \frac{a n^2}{V^2}$$

## ٢) الحيود الناتج عن إهمال حجوم جزيئات الغاز

### Deviation Resulting from Neglecting Molecule's Volumes

افترضت نظرية الحركة للغاز المثالي أن جزيئات الغاز ما هي إلا نقاط صغيرة في الفضاء بحيث أن حجم جزيئات الغاز نفسها صغير جداً لا يمكن اعتباره بالنسبة لحجم الإناء الحاوي للغاز، ومن هنا فإنه عند درجة حرارة الصفر المطلق ( $- 273 \text{ }^\circ\text{C}$ ) وهي درجة الحرارة التي عندها تتوقف الجزيئات عن الحركة فإن حجم الغاز المثالي يكون صفراً.

والحقيقة أن الجزيئات لها حجوم حقيقية، وأن حركتها في الوعاء ليست بحرية تامة بل تتحرك في الحجم المتاح لها وهو عبارة : عن حجم الوعاء الحاوي منقوص منه حجم الجزيئات الأخرى التي لا تستطيع التحرك في المكان الذي تشغله.

ولكن هذا الحجم للغاز الحقيقي يمكن إهماله عندما يكون الحجم الكلي كبيراً، ومن هنا فإنه :

**(أ) عند الضغط المنخفض ودرجة الحرارة العالية :**

فإن الجزيئات تكون بعيدة عن بعضها ويكون الحجم الموجود بين الجزيئات (الحجم الفعال) كبير جداً بالنسبة لحجم الجزيئات نفسها ومن هنا فإن إهمال حجم الجزيئات لن يسبب خطأ كبيراً لذلك نرى أن سلوك الغازات الحقيقية يقترب من السلوك المثالي.

**(ب) عند الضغط المرتفع ودرجات الحرارة المنخفضة :**

فإن الحجم بين الجزيئات يقل بينما حجم الجزيئات نفسها ثابت لم يتغير، ومن هنا فإن حجم الجزيئات أصبح يمثل قيمة لا بأس بها بالنسبة لحجم الحيز بين الجزيئات، ونظراً لصغر الحجم بين الجزيئات في هذه الظروف فإن جزيء الغاز لا يستطيع الحركة في كل حجم الإناء لأن الجزيئات الأخرى ستكون شاغلة لجزء لا بأس به من هذا الحجم، ومن هنا فإن الحجم الحر القابل للضغط والذي يمكن أن تتحرك خلاله الجزيئات يمكن الحصول عليه بطرح كمية تسمى الحجم المستقطع (b) من الحجم الكلي (V).

**الحجم المثالي للغاز الحقيقي :**

تمكن العالم الهولندي فان در فالز (van der Waals) عام 1873م من وضع العلاقة التصحيحية التي تعطي الحجم المثالي للغاز الحقيقي  $V_{ideal\ gas}$  (الحجم الذي تتحرك فيه جزيئات الغاز الحقيقي بشكل حر 100 % أو الحجم الحر القابل للضغط) كما يلي :

$$\left( V_{ideal} = \underbrace{V_{real\ (measured)}}_{\text{حجم الإناء}} - \underbrace{nb}_{\text{الحجم الذي يحتله مولات n}} \right)$$

حيث  $b$  : الحجم الذاتي لمول واحد من جزيئات الغاز، وقيمة  $b$  ستختلف من غاز لآخر بسبب اختلاف أنصاف أقطار جزيئات الغاز المختلفة.

$n$  : عدد مولات الغاز الموجود في الحيز.

$(nb)$  : يمثل الحجم الذي يحتله  $n$  مول من الغاز.

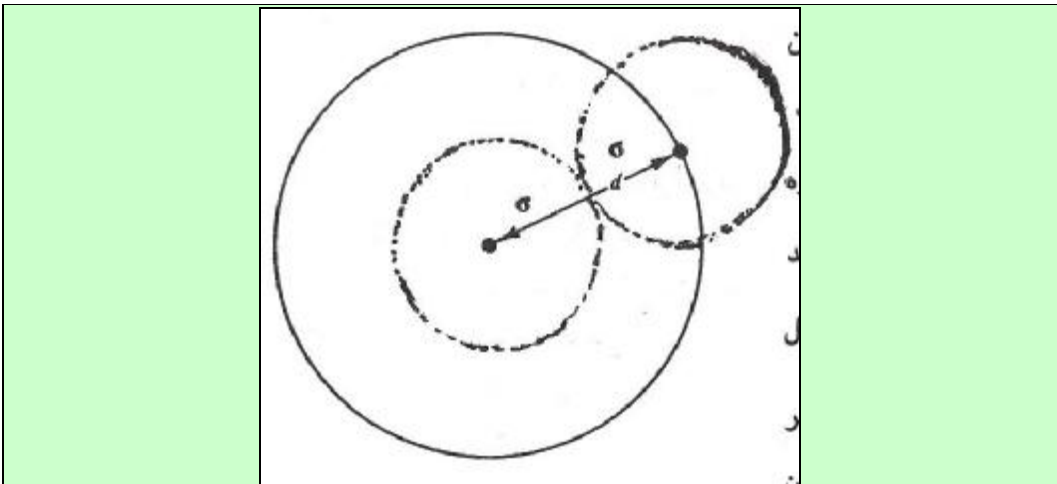
$(V - nb)$  : الحجم المتاح للتحرك

ومن هذا يتبين أن كل جزيء يحتل حجماً ذاتياً محدداً رغم صغره .

ومن هذه الصيغة الرياضية :

فإن الحجم المثالي للغاز الحقيقي ( $V_{ideal}$ ) (الحجم المتاح بشكل تام (100 %) لجزيئات الغاز للتحرك فيه) هو : حجم الحيز المقاس الموجود به الغاز (حجم الوعاء الحاوي) ( $V_{ideal}$ ) منقوص منه الحجم الذاتي لجزيئات الغاز ( $nb$ )

والحد ( $b$ ) مرتبط بحجم الجزيئات نفسها. وبما أن الجزيئات أقل انضغاطية من الحيز بين الجزيئات فإن الثابت  $b$  مضروباً في عدد الجرامات الجزيئية ( $n$ ) يعطي الحجم غير القابل للانضغاط ( $nb$ )، وبطرح ( $nb$ ) من الحجم الكلي ( $V$ ) يعطي الحجم الفعلي القابل للانضغاط، والثابت ( $b$ ) يمثل في الواقع أربعة أمثال حجم الجزيئات نفسها إذا اعتبرت أنها كرات بسيطة (شكل ١٤٥).



شكل ١٤٥ : تصحيح فان درفالز بالنسبة للحجم المستبعد، حيث الحجم المستبعد بالنسبة للجزيء الواحد يساوي  $(4/3 \pi \sigma^3)$  وأنه بالنسبة لوحد مول (أي  $N$  جزيء) يساوي  $b = 4 N (4/3 \pi \sigma^3)$



(519)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

تصحيح فان در فال بالنسبة للحجم المستبعد، حيث الحجم المستبعد بالنسبة للجزيء الواحد يساوي  $\left(\frac{4}{3}\pi\sigma^3\right)$  وأنه بالنسبة لواحد مول (أي N جزيء) يساوي

$$\left(b = 4 N \left(\frac{4}{3} \pi \sigma^3\right)\right)$$

Larger molecules have greater values of b, and the greater the number of molecules in a sample (higher n), the larger is the volume correction. The correction term becomes negligibly small, however, when the volume is large (or the pressure is low).

(519)

### معادلة الحالة لفان در فالز (van der Walls's Equation of State)

العلاقة :

$$PV = n R T$$

لا تكون صحيحة إلا في الحالة المثالية للغاز، أما في حالة الغاز الحقيقي (الغاز الذي يحدد عن السلوك المثالي) فإنها لا تكون صحيحة (خاصة تحت ضغط عال ودرجة حرارة منخفضة) إلا بعد أخذ تصحيحات فان در فالز في الاعتبار

وإحدى طرق تحسين الدقة هي تعديل قانون الغاز المثالي بحيث تؤخذ في الاعتبار العوامل التي تسبب في جعل الغاز الحقيقي مختلفاً (يحدد) عن الغاز المثالي.

$$\left( \begin{array}{l} \underbrace{P_{\text{ideal}}}_{\text{المثالي}} = \underbrace{P_{\text{real}}}_{\text{observed pressure / الضغط المقاس}} + \underbrace{\frac{a n^2}{V^2}}_{\text{correction term / حد التصحيح}} \\ \underbrace{V_{\text{ideal}}}_{\text{حجم الإناء}} = \underbrace{V_{\text{real (measured)}}}_{\text{حجم الإناء}} - \underbrace{nb}_{\text{الحجم الذي يحتله مولات n}} \end{array} \right)$$

وبالتعويض بها في معادلة الغاز المثالي :

$$P V = n R T$$

يعطينا :

$$\left( \underbrace{P_{\text{measured}} + a \frac{n^2}{V^2}}_{\text{corrected pressure}} \right) \left( \underbrace{V_{\text{measured}} - nb}_{\text{corrected volume}} \right) = nRT$$

$$\left( P_{\text{measured}} + \underbrace{\frac{n^2 a}{V^2}}_{\substack{\text{correction for} \\ \text{molecular attraction} \\ \text{(adjusts measured P up)}}} \right) \left( V_{\text{measured}} - \underbrace{nb}_{\substack{\text{correction for volume} \\ \text{of molecules (adjusts measured V down)}}} \right) = nRT$$

وباختصار فإن المعادلة النهائية :

$$\left( P_{\text{meas.}} + \frac{a n^2}{V^2} \right) (V_{\text{meas}} - nb) = n R T$$

وتعرف هذه المعادلة بمعادلة فان درفالز للغاز الحقيقي :

### van der Waals Equation of State for A real Gas)

حيث (a, b) : ثابتا فان درفالز، ويعتمدان في قيمتهما على نوع الغاز وعلى الوحدات المستخدمة لقياس الحجم والضغط، ويتم إيجاد قيمتهما تجريبياً. وفي هذه المعادلة تمثل كل الرموز قيمةً مقاسةً، وهي أكثر تعقيداً من معادلة الغاز المثالي (PV = nRT)، ولكنها تصلح جيداً للعديد من الغازات وفي مجالات واسعة نسبياً من درجات الحرارة والضغط.

ومعادلة فان درفالز بجانب أنها رياضياً بسيطة جداً إلا أنها أعطت تفسيراً لسلوك الغازات الحقيقية على المستوى الجزيئي وحيودها عن السلوك المثالي الذي يخضع للعلاقة (PV = nRT).

The quantities a and b are experimentally derived constants that differ for different gases. When a and b are both zero, the van der Waals equation reduces to the ideal gas equation.

وبالتالي فإنه لحساب ضغط الغاز الحقيقي ( $P_{\text{measured}}$ ) أو حجمه الحقيقي ( $V_{\text{measured}}$ ):

$$\left( P_{\text{measured}} + \frac{a n^2}{V^2} \right) (V_{\text{measured}} - n b) = n R T$$

$$\Rightarrow P_{\text{measured}} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

$$\Rightarrow V_{\text{measured}} = \frac{nRT}{\left( P + \frac{a n^2}{V^2} \right)} + nb$$

إن قيم الثوابت a, b تعتمد على طبيعة الغاز لأن الأحجام الجزيئية والتجاذبات الجزيئية تتغير من غاز إلى آخر وتعين قيمتها العددية من التجارب العملية.

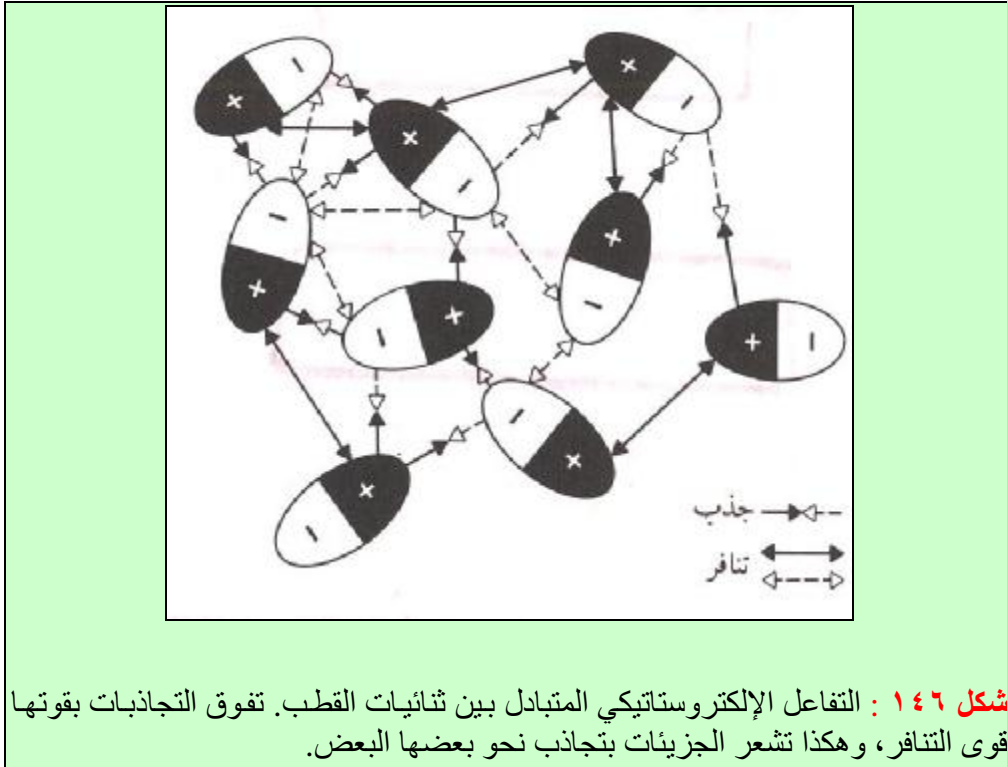
جدول ٢٢ : قيم ثوابت فان درفالز لبعض الغازات

Gas		a, atm. L <sup>2</sup> . mol <sup>-2</sup>	b, L mol <sup>-1</sup>
He	هيليوم	0.034	0.0237
Ne	نيون	0.211	0.0171
H <sub>2</sub>	هيدروجين	0.244	0.0266
NO	أكسيد النيتريك	1.34	0.0279
Ar	الارجون	1.35	0.0322
O <sub>2</sub>	أكسجين	1.36	0.0318
N <sub>2</sub>	نيتروجين	1.39	0.0391
CO	أول أكسيد الكربون	1.49	0.0399
CH <sub>4</sub> , methane	ميثان	2.25	0.0428
Kr	الكريبتون	2.32	0.0398
CO <sub>2</sub>	ثاني أكسيد الكربون	3.59	0.0427
HCl	كلوريد الهيدروجين	3.67	0.0408
Ammonia, NH <sub>3</sub>	الأمونيا (النشادر)	4.17	0.0371
Xe	الزينون	4.19	0.0266
HBr	بروميد الهيدروجين	4.45	0.0443
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , ethelene	إيثيلين	4.47	0.0571
H <sub>2</sub> O	بخار الماء	5.46	0.0305
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	إيثان	5.49	0.0638
Cl <sub>2</sub>	كلور	6.49	0.0562
SO <sub>2</sub>	ثاني أكسيد الكبريت	6.71	0.0564
CCl <sub>4</sub>	رابع كلوريد الكربون	20.4	0.138
CH <sub>3</sub> OH	الكحول الميثيلي	9.523	0.06702
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	الكحول الإيثيلي	12.02	0.08407

## ملاحظات على الجدول (٢٢) السابق :

- قيمة (a) هي تعبير عن قوة تجاذب نوع معين من جزيئات الغاز لنوع آخر من الجزيئات. ونلاحظ من الجدول أن قيمة الثابت (a) للهيليوم أقل القيم وبالتالي فلذرات الهيليوم أضعف تجاذب فيما بينها.
- يلاحظ في الجدول أن الجزيئات المحتوية على ذرات عديدة مثل C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH لها قيم b كبيرة. وهذا ليس مدعاة للدهشة إذ أنه من المتوقع أن تكون مثل هذه الجزيئات أكبر من جزيئات تحتوي على بضع ذرات فقط. فمثلاً قيمة الثابت (b) لـ NH<sub>3</sub> أكبر من H<sub>2</sub> لأن جزيء NH<sub>3</sub> يحتوي على أربع ذرات بينما H<sub>2</sub> يحتوي على ذرتين.

- التنوع بين قيم  $a$  يعكس التنوع في شدة الجذب بين الجزيئات. ومن السهل أن نفهم سبب جذب الجزيئات القطبية مثل :  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3OH$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$  بعضها البعض. فهذه الجزيئات ثنائية القطبية تميل الى صف نفسها بحيث أن الشحنة الموجبة الجزئية على أحدها تجذب الشحنة السالبة الجزئية على أخرى



وبالتالي فقيم  $a$  للجزيئات القطبية مرتفعة.

- أما التجاذب بين الجزيئات اللاقطبية مثل  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  ، أو بين ذرات منعزلة مثل  $He$  والغازات الكريمة الأخرى فهو أكثر صعوبة في التفسير. إلا أن الجزيئات غير القطبية عموماً مثل ( $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ) لها قيمة ( $a$ ) منخفضة لأن التجاذب بين جزيئاتها منخفض مقارنة بالجزيئات القطبية. ويلاحظ أن قيم الغازات الخاملة مثل غاز الهيليوم ( $He$ ) له قيمة ( $a$ ) منخفضة جداً لأن قوى التجاذب بين جزيئاتها صغير جداً. وعموماً فإن قيمة ( $a$ ) في

هذه الغازات تزداد مع زيادة العدد الذري، بسبب زيادة قوى فان درفالز (لندن) فمثلاً قيمة (a) لـ :



ومن خلال قيم المناقشة أعلاه لقيم a, b نتمكن من توسيع معرفتنا حول الجزيئات المكونة للغاز الحقيقي.

ويتم الحصول على ثابتي فان درفالز لغاز ما من تقديم أفضل تطابق مع المعطيات التجريبية. ومن هذا المنطلق فإن a, b كميات يتم تحديدها تجريبياً وهي تمكننا من فحص نظرياتنا المتعلقة بالأحجام والتجاذبات الجزيئية.

**س) علل : تحيد الغازات الحقيقية عن السلوك المثالي عند ارتفاع الضغط أو انخفاض درجة الحرارة.**

(ج)

**عند ارتفاع الضغط**

بزيادة الضغط يقل حجم الإناء الحاوي للغاز وبذلك فإن :

(١) جزيئات الغاز تتقارب وتقل المسافة بين الجزيئات وهذا يؤدي الى زيادة قوى التجاذب بين الجزيئات ولهذا تحيد عن السلوك المثالي الذي يفترض أنه لا يوجد تجاذب بين الجزيئات.  
(٢) جزيئات الغاز تتقارب وبذلك يزداد حجم المجموع الكلي لجزيئات الغاز مقارنة بحجم الإناء ولهذا تحيد عن السلوك المثالي الذي يفترض أن حجم الغازات يساوي صفراً.

**عند انخفاض درجة الحرارة**

بانخفاض درجة الحرارة تنقص الطاقة الحركية لجزيئات الغاز، وبالتالي تتقارب الجزيئات مما يؤدي الى نقص الحجم أي أن :

(١) جزيئات الغاز تتقارب وتقل المسافة بين الجزيئات وهذا يؤدي الى زيادة نسبية في قوى التجاذب بين الجزيئات ولهذا تحيد عن السلوك المثالي الذي يفترض أنه لا يوجد تجاذب بين الجزيئات.

(٢) جزيئات الغاز تتقارب وبذلك يزداد حجم المجموع الكلي لجزيئات الغاز مقارنة بحجم الإناء ولهذا تحيد عن السلوك المثالي الذي يفترض أن حجم الغازات يساوي صفراً.

**س) بماذا تمتاز جزيئات الغاز المثالي عن الغاز الحقيقي ؟**

(ج)

(١) جزيئات الغاز المثالي ليس لها حجم (حجمها مهمل بالنسبة لحجم الوعاء).

(٢) جزيئات الغاز المثالي لا يوجد بين جزيئاتها قوى تجاذب.

(٣) جزيئات الغاز المثالي بالإمكان تبريدها الى الصفر المطلق دون أن تتكثف الى سائل، بينما الغاز الحقيقي فإنه عند تبريده فإن حجمه يتناقص ثم يتكثف الى سائل قبل الوصول للصفر المطلق، وقد يتجمد قبل الوصول للصفر المطلق.

**س) علل : خواص جزيئات (He, H<sub>2</sub>) قريبة من خواص الغاز المثالي.**

(ج) بسبب ضعف قوى التجاذب فيما بينها، بينما جزيئات الغازات مثل NH<sub>3</sub> فإنها تحيد عن الغازات المثالية لوجود تجاذب بين جزيئاتها.

## شرح سلوك الغاز الحقيقي من خلال معادلة فان درفالز

يمكن لمعادلة فان درفالز أن تشرح سلوك الغازات الحقيقية إلى بعض المدى، ولكن ليس على الإطلاق كما سيرد شرحه فيما يلي :

معادلة فان درفالز لمول واحد من الغازات ( $n = 1$ ) :

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = R T$$

وبترتيب المعادلة :

$$PV = RT + Pb - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$$

## أ) عند ضغط منخفض :

عندما تكون  $P$  صغيرة، فإن  $V$  سوف تكون كبيرة، وحينئذ فإن الحدين  $\left( Pb, \frac{ab}{V^2} \right)$  يمكن إهمالهما بالمقارنة بالحد  $\frac{a}{V}$  (وتكون  $b$  أيضاً صغيرة جداً بالمقارنة بالمقدار  $V$  وبذلك تختصر المعادلة

$$PV = RT + Pb - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$$

إلى :

$$PV = RT - \frac{a}{V}$$

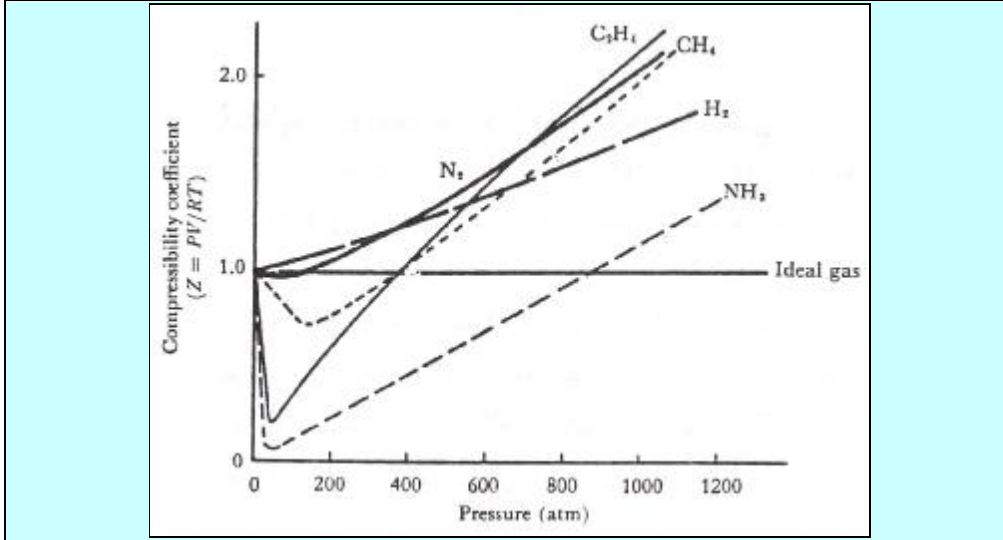
وبذلك فإنه عندما :

• يكون الضغط منخفضاً فإن حاصل ضرب  $PV$  يكون أقل من  $RT$  بكمية

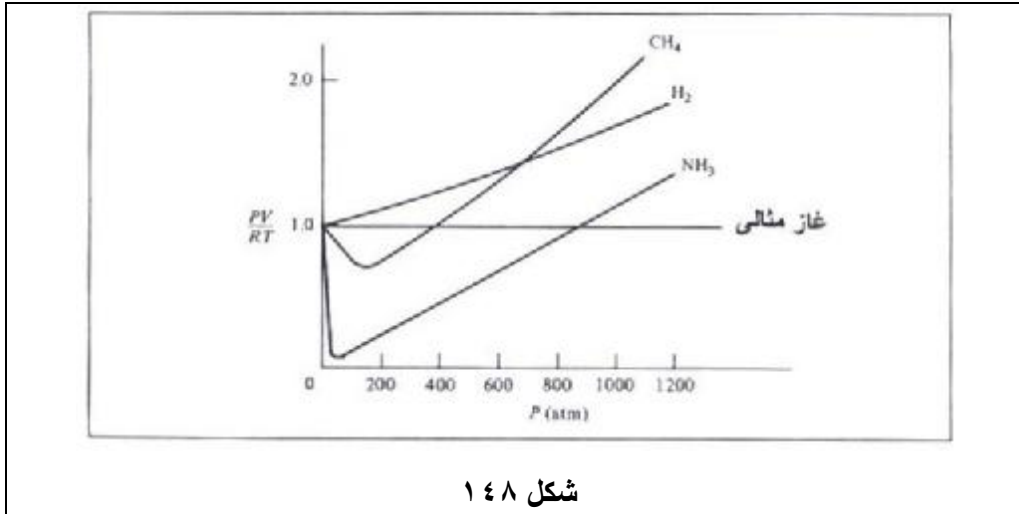
$$\left( \frac{a}{V} \right) \text{ تساوي}$$



- وعندما تزداد P، فإن V تقل، أو  $\frac{a}{V}$  تزداد، وبذلك، فإن PV سوف تستمر في النقص. وهذا يوضح الإنخفاض في منحنى العلاقة بين Z مقابل P بالنسبة لغازات (NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>).



**شكل ١٤٧ :** منحنيات معامل الإنضغاط ( $Z = PV/RT$ ) مقابل الضغط بالنسبة لعدد من الغازات. ويتضح منها الحيود عن قانون الغاز المثالي بلغة معامل الإنضغاط حيث ينشأ انخفاض عن قيمة Z أقل من (1.0) نتيجة للتجاذب المتبادل بين الجزيئات، في حين ينتج ارتفاع في قيمته ( $Z = 1.0$ ) نتيجة لقوى التنافر المتبادل بين الجزيئات، إذ تكون الجزيئات ذات الحجم المتناهي في الصغر في حالة تلاصق مزدحم مع بعضها البعض.



شكل ١٤٨

**(ب) عند ضغوط عالية:**

عندما تكون P عالية في المعادلة :

$$PV = RT + Pb - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$$

فإن V سوف تكون صغيرة، و يصبح الحدان  $\left(\frac{ab}{V^2}, \frac{a}{V}\right)$  واللذان لهما إشارتان متضادتان، ولهما تقريباً نفس القيمة، يمكن إهمالهما لصغرهما بالمقارنة بالحدين الآخرين في الجانب الأيمن من المعادلة والتي تختصر الى :

$$PV = RT + Pb$$

وبذلك فإنه عندما يكون الضغط عالياً ، فإن حاصل ضرب (PV) يكون أكبر من المقدار (RT) بكمية تساوي (Pb) كما أنه يزداد زيادة خطية بزيادة الضغط. ويوضح ذلك، لماذا عند ضغوط عالية، يكون حاصل ضرب PV دائماً أكبر من القيمة المتوقعة بالنسبة لجميع الغازات كما في الشكل (٤٨). (١٤٨).

**(ج) عند ضغوط منخفضة للغاية، ودرجات حرارة عالية :**

• عندما تكون P صغيرة جداً، فإن V سوف تكون كبيرة جداً. وفي هذه الحالة :

$$PV = RT + Pb - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2} \text{ في معادلة فان در فالز : } \left(b, \frac{a}{V^2}\right)$$

يمكن إهماله لصغره، بالمقارنة بالحدين V, P وتختصر معادلة فان در فالز الى العلاقة:

$$PV = RT$$

وهي العلاقة الخاصة بالغاز المثالي.

• وبالمثل فإنه عندما تكون درجة الحرارة عالية جداً، فإن V تصبح كبيرة جداً (حيث أن الحجم يتناسب طردياً مع درجة الحرارة)، كما أن P سوف تكون صغيرة جداً ، ومرة ثانية نحصل على العلاقة :

$$PV = RT$$

وبذلك ، فإنه عند ضغوط منخفضة ، ودرجات حرارة عالية، نجد أن جميع الغازات الحقيقية تطيع قوانين الغاز المثالي.

### السلوك الاستثنائي للهيدروجين والغازات النادرة :

ترجع خصوصية سلوك غاز الهيدروجين ( $H_2$ ) لصغر كتلته مما يؤدي الى إهمال قوى التجاذب بين الجزيئات، وبالتالي يمكن إهمال  $\frac{a}{V}$ ,  $\frac{ab}{V^2}$  في المعادلة الأساسية

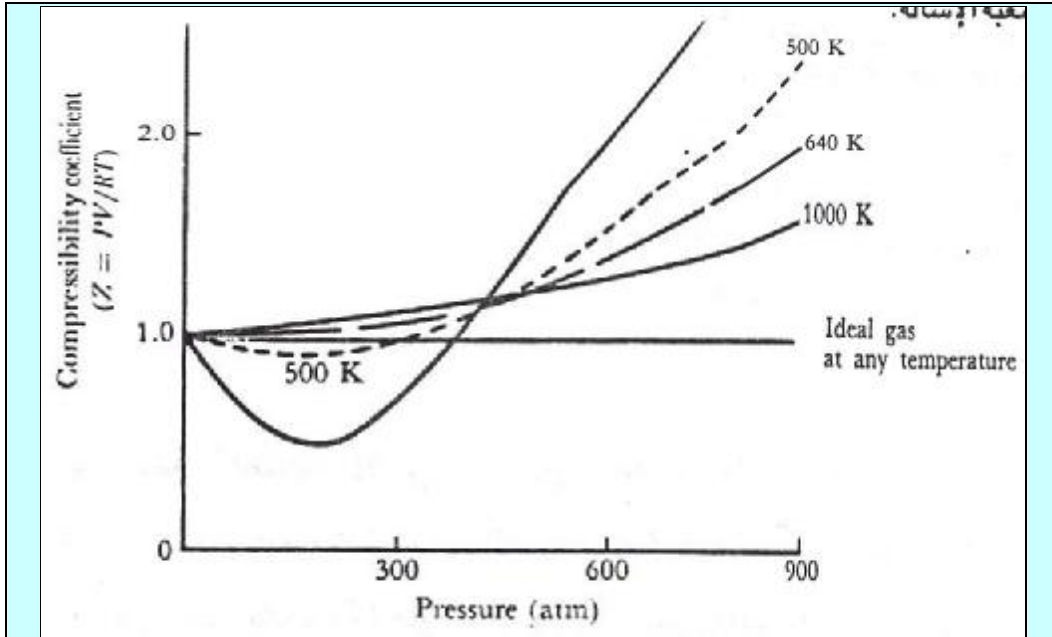
$$PV = RT + Pb - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$$

حيث أن قوى التجاذب المتبادل بين جزيئات هذه الغازات صغيرة جداً، فقد تبين أن قيم (a) لهذه الغازات صغيرة جداً، وبذلك فإن الحد  $\frac{a}{V^2}$  الذي يكون تأثيره هو الغالب عند ضغط منخفض، يكون صغيراً بحيث يمكن إهماله. ولكن يكون تأثير المقدار (b) والذي يعبر عن حجم الجزيئات، هو الغالب، حتى عند ضغوط مختلفة، وبذلك تختصر معادلة فان در فالز الى الصورة :

$$PV = RT + Pb - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$$

$$\Rightarrow PV = RT + Pb$$

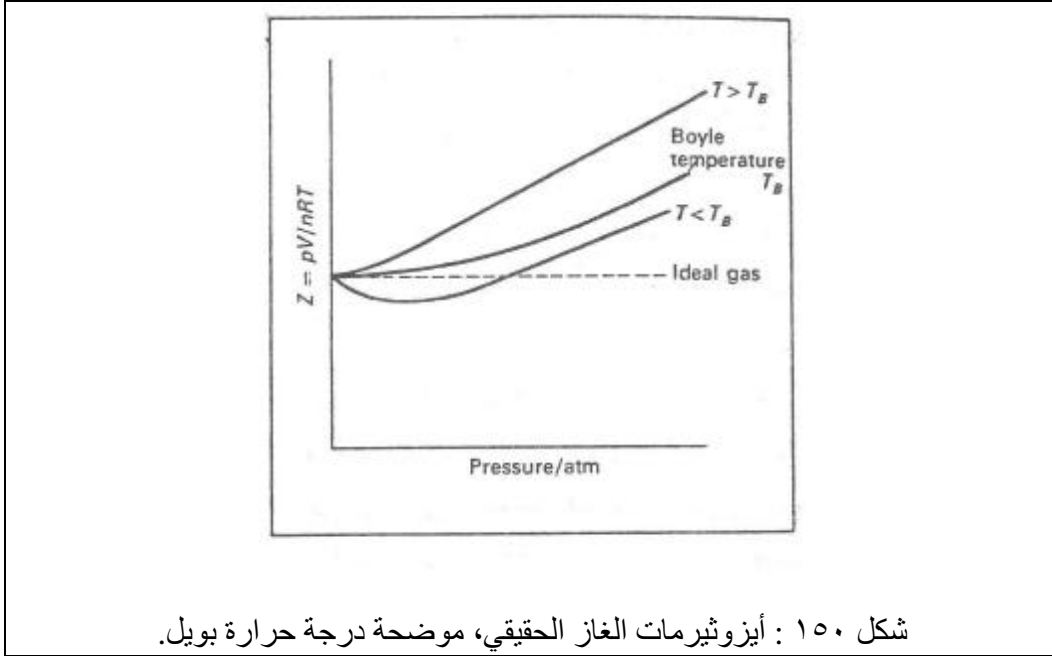
وبعبارة أخرى، يكون حاصل ضرب PV بالنسبة لبعض الغازات مثل  $H_2$ , He دائماً أعلى من المقدار RT بكمية تساوي P b، وهذا يفسر السبب في أن حاصل ضرب PV بالنسبة لغاز الهيدروجين والهيليوم، وكذلك الميثان تبدأ في الزيادة الحادة بزيادة الضغط.



**شكل ١٤٩ :** منحنى قيم  $PV/RT$  بالنسبة لواحد مول من الميثان عند درجات حرارة مختلفة. ويلاحظ أن قيمة  $Z$  تكون أقل من 1.0 عند ضغوط منخفضة، وتكون أكبر من 1.0 عند ضغوط عالية، ويقترب من سلوك الغاز المثالي عند درجات حرارة عالية.

وهكذا نجد أن المقدارين  $\left(\frac{a}{V}\right)$  ,  $(P b)$  يؤثران في اتجاهين متضادين :

فبينما نجد أن المقدار  $\left(\frac{a}{V}\right)$  يكون أكثر أهمية عند الضغوط المنخفضة، فإننا نجد أن المقدار  $(P b)$  هو الأكثر أهمية عند الضغوط العالية. وعند ضغوط فيما بين هاتين الحالتين سوف يتزن أحد هذين العاملين، مع الآخر وحينئذ تتحرك نقطة النهاية الصغرى على المنحنى إلى أعلى، متجهة نحو اليسار بارتفاع درجة الحرارة، حتى تقع على خط الغاز المثالي عند درجة حرارة بويل شكل (١٥٠).



شكل ١٥٠ : أيزوثيرمات الغاز الحقيقي، موضحة درجة حرارة بويل.

### وقد وجد عند درجة حرارة :

- أقل من ( $-172.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) أن منحنى  $Z - P$  لغاز الهيدروجين (وأقل من  $200\text{ K}$  للميثان) سوف يظهر فيه انحناء بسيط بزيادة الضغط.
  - وعند ( $-164\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (درجة حرارة بويل) ( $500\text{ K}$  للميثان) يختفي انحناء المنحنى، ويبدأ الهيدروجين (أو الميثان) في السلوك مسلكاً أكثر من مثالي.
- وقد اعتبرت الجزيئات أنها عبارة عن كرات (Spheres) والتي عندما تكون مترابطة إلى أقصى حد للإلتصاق، حيث تشغل ( $74\%$ ) من الحجم المتاح. وإذا كانت ( $Mw$ ) هي الوزن الجزيئي، ( $N_A$ ) عدد أفوجادرو، ( $d$ ) هي الكثافة، فإن حجم الجزيء الواحد (Molecular Volume  $V_m$ ) يصبح :

$$V_m = \frac{\pi}{6} d^3 = 0.74 \frac{Mw}{N_A d}$$

وقيمة ( $b$ ) للجزيء الواحد (الحجم غير المخترق excluded volume) تساوي :

$$b = 4NV_m$$

## تطبيقات على معادلة فان درفالز للغاز الحقيقي وقانون الغاز المثالي

## مثال (١٨٧)

احسب الضغط الذي يؤديه 1.0 mol من بخار الماء في حجم قدره 20.0 L عند 27.0 °C باستخدام:

(أ) قانون الغاز المثالي

(ب) معادلة فان درفالز:

علماً بأن قيم ثوابت فان درفالز :

$$(a = 5.464 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}, b = 0.03049 \text{ L mol}^{-1})$$

## الحل

(أ) باستخدام قانون الغاز المثالي :

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{(0.08205 \text{ L atm / K mol}) (300 \text{ K})}{20.00 \text{ L mol}^{-1}} = 1.23 \text{ atm}$$

(ب) معادلة فان درفالز

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$P = \frac{(0.08205 \text{ L atm/K mol}) (300 \text{ K})}{(20 - 0.0304)} - \frac{5.464}{400 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}} = 1.218 \text{ atm}$$

## مثال (١٨٨)

احسب الضغط المتكون من 6 mol من أول أكسيد الكربون (CO) في وعاء حجمه (3 L) عند (25 °C)، قارن بين هذه القيمة مع تلك المتوقعة لغاز مثالي.

علماً بأن: (R = 0.0821 L. atm K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) وثوابت فان درفالز هي :

$$(a = 1.49 \text{ atm.L}^2 \text{ mol}^{-2}, b = 0.0399 \text{ L/mol}^2)$$

## الحل

نحسب أولاً : ضغط الغاز باعتباره مثالياً :

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{n R T}{V}$$

$$P = \frac{6 \text{ mol} \times 0.0821 \text{ L.atm mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{3 \text{ L}}$$

$$P = 48.932 \text{ atm}$$

ثانياً / نحسب ضغط الغاز باعتباره غازاً حقيقياً بتطبيق معادلة فان درفالز :

$$\left( P + \frac{a n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$$\left( P + \frac{1.49 \times (6)^2}{(3)^2} \right) (3 - (6 \times 0.0399)) = 6 \times 0.0821 \times (25 + 273)$$

$$(P + 5.96) \times (2.7606) = 146.795$$

$$P = \left( \frac{146.795}{2.7606} \right) - 5.96 = 47.22 \text{ atm}$$

ونلاحظ أن قيمة الضغط في حالة الغاز المثالي (48.932 atm) أعلى منها في حالة الغاز الحقيقي (47.22 atm) والسبب في ذلك أن قوى التجاذب بين جزيئات الغاز المثالي مهملة بينما هي معتبرة في حالة الغاز الحقيقي.

**مثال (١٨٩)**

احسب الضغط الناتج عن 3 g من الهيدروجين  $H_2$  في وعاء حجمه  $225 \text{ cm}^3$

عند درجة حرارة  $0^\circ \text{C}$

(أ) باعتبار الهيدروجين غازاً مثالياً (ب) باعتبار الهيدروجين غازاً حقيقياً.

علماً بأن :  $(R = 0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K})$  وثابت فان درفالز هي :

$$(a = 0.072 \text{ L}^2 \cdot \text{atm/mol}^2, b = 0.244 \text{ L/atm})$$

و (الكتلة الذرية للهيدروجين = 1).

**الحل**

(أ) حساب ضغط غاز الهيدروجين باعتباره غازاً مثالياً بتطبيق العلاقة :

$$PV = nRT$$

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

$$P = \frac{\left(\frac{3 \text{ g}}{2 \times 1}\right) \times (0.0821 \text{ Latm/K.mol}) \times (273 \text{ K})}{(225 \times 10^{-3} \text{ L})}$$

$$P = 149.42 \text{ atm}$$

(ب) حساب ضغط غاز الهيدروجين باعتباره غازاً حقيقياً وذلك بتطبيق معادلة فان در فالز

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$\left(P + 0.244 \frac{(1.5)^2}{(0.225)^2}\right)(0.225 - 1.5 \times 0.0271) = (1.5 \text{ mol}) \times (0.0821 \text{ L.atm/molK}) \times (273 \text{ K})$$

$$(P + 10.84)(0.184) = 33.62$$

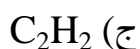
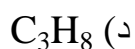
$$P + 10.84 = \frac{33.62}{0.184}$$

$$P = 182.72 - 10.84$$

$$P = 171.88 \text{ atm}$$

**مثال (١٩٠)**

ما الغاز فيما يلي الذي له قيمة ثابت (b) أكبر (في معادلة فان در فالز للغازات الحقيقية).

**الحل**

الثابت (b) في معادلة فان در فالز للغازات الحقيقية يعبر عن الحجم الذاتي لمول من جزيئات الغاز.



وبالتالي فكلما زاد عدد الذرات في الجزيء تزداد قيمة (b) للغاز، وبناء عليه فإن الغاز (البروبان  $C_3H_8$ ) له أعلى قيمة.

**مثال (١٩١)**

احسب الضغط الذي سيمارسه (2 mol) من غاز النيتروجين ( $N_2$ ) في حجم قدره (1 L) عند ( $0^\circ C$ ) باستخدام : (أ) قانون الغاز المثالي  
(ب) قانون الغاز الحقيقي (قانون فان درفالز).  
علماً بأن  $R = 0.0821$ ،  $a = 1.39 \text{ atm.L}^2 \text{ mol}^{-2}$ ،  $b = 0.0391 \text{ L mol}^{-2}$

**الحل**

(أ) ضغط الغاز المثالي وفقاً للقانون العام للغازات المثالية ( $PV = nRT$ )  
يساوي ( $P(\text{ideal gas}) = 44.827 \text{ atm}$ )

(ب) ضغط الغاز الحقيقي (وفقاً لقانون فان در فالز :  $(P + \frac{a n^2}{V^2})(V - nb) = nRT$ ) يساوي  
( $P(\text{real gas}) = 43.07 \text{ atm}$ )

ونلاحظ أن ضغط الغاز المثالي أكبر من ضغط الغاز الحقيقي لأنه في المثالي أهملت قوى التجاذب بين الجزيئات بينما أقرت في الغاز الحقيقي.

**مثال (١٩٢)**

لديك ثلاثة غازات خلطت في إناء سعته (10 L) لتعطي ضغطاً كلياً قدره (800 mmHg) عند ( $30^\circ C$ ) فإذا احتوى المخلوط على (8 g) من غاز ( $CO_2$ ) و (6 g) من غاز ( $O_2$ ) وكمية مجهولة من غاز  $N_2$  احسب الضغط الجزئي لغاز النيتروجين  $N_2$  باستخدام قانون الغاز المثالي ثم باستخدام قانون فان درفالز للغاز الحقيقي.

علماً بأن الكتل الذرية : ( $C = 12, N = 14, O = 16$ )،

$$(R = 0.0821 \text{ L. atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

$$(a = 2.5 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}, b = 0.032 \text{ L mol}^{-2})$$

**الحل**

أولاً / نحسب عدد المولات لغازي ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) كما يلي :

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{m}{M_w} = \frac{8}{12 + (2 \times 16)} = 0.1818 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{m}{M_w} = \frac{6}{2 \times 16} = 0.1875 \text{ mol}$$

ثانياً/ بما أن الضغط الكلي معروف فإنه يمكن حساب عدد المولات الكلي ( $n_t$ ) :

$$P_t V = n_t RT$$

$$n_t = \frac{P_t V}{R T}$$

$$n_t = \frac{\left(\frac{800}{760} \text{ atm}\right) \times 10 \text{ L}}{(0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (303 \text{ K})}$$

$$n_t = 0.4231 \text{ mol}$$

ثالثاً / نحسب عدد مولات غاز النيتروجين من عدد المولات الكلي :

$$n_t = n_{\text{N}_2} + (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{O}_2})$$

$$n_{\text{N}_2} = n_t - (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{O}_2})$$

$$n_{\text{N}_2} = 0.4231 - (0.1818 + 0.1875)$$

$$n_{\text{N}_2} = 0.0538 \text{ mol}$$

رابعاً/ حساب الضغط الجزئي لغاز النيتروجين من القانون العام للغازات المثالية :

$$P_{\text{N}_2} V = n_{\text{N}_2} R T$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2} R T}{V}$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{(0.0538 \text{ mol}) \times (0.0821 \text{ L.atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (303 \text{ K})}{10 \text{ L}}$$

$$P_{\text{N}_2} = 0.1338 \text{ atm}$$

(537)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

خامساً / حساب الضغط الجزئي لغاز النيتروجين باستخدام معادلة فان درفالز :

$$\left( P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$$\left( P + \frac{(0.0538)^2 \times 2.5}{(10)^2} \right) (10 - (0.0538 \times 0.032)) = 0.0538 \times 0.0821 \times (30 + 273)$$

$$(P + 7.2361 \times 10^{-5})(9.9983) = 1.3383$$

$$P = \frac{1.3383}{9.9983} - 7.2361 \times 10^{-5}$$

$$P = 0.13378 \text{ atm}$$

مثال (١٩٣)

إذا علمت أن : (  $R = 0.0821$ ,  $a = 3.6 \text{ atm.L}^2 \text{ mol}^{-2}$ ,  $b = 0.0427 \text{ L. mol}^{-2}$  )

فاحسب ضغط (3.5 mol) من غاز ثاني أكسيد الكربون ( $\text{CO}_2$ ) في إناء سعته (0.75 L) عند ( $22^\circ\text{C}$ ) في كل من : أ) الحالة المثالية ب) الحالة الحقيقية

الحل

أ) الحالة المثالية : (الجواب : 113.024 atm)

ب) الحالة الحقيقية : (الجواب : 62.88 atm)

مثال (١٩٤)

إذا علمت أن :

( $R = 0.0821 \text{ L. atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $a = 4.17 \text{ atm.L}^2 \text{ mol}^{-2}$ ,  $b = 0.037 \text{ L. mol}^{-2}$ )

احسب ضغط كتلة من النشادر وزنها 6.8 g عند درجة حرارة ( $4^\circ\text{C}$ ) إذا كانت موجودة في إناء حجمه (4 L) في الحالة : أ) المثالية ب) غير المثالية.

الحل

أ) في الحالة المثالية :

(537)

(538)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

(الجواب : 2.20849 atm)

ب) في الحالة غير المثالية (السلوك غير المثالي باستخدام معادلة فان درفالز) :

(الجواب : 2.175 atm)

### مثال (١٩٥)

احسب باستخدام معادلة فان درفالز ضغط (1 mol) من غاز الأوكسجين ( $O_2$ ) في إناء سعته (1 L) عند ( $0^\circ C$ ) ، علماً بأن : ( $R = 0.0821 \text{ L. atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )  
وثوابت فان درفالز : ( $a = 1.136 \text{ atm. L}^2 \text{ mol}^{-2}$ ,  $b = 0.03183 \text{ L. mol}^{-2}$ )

### الحل

(الجواب : 22.01417 atm)

### مثال (١٩٦)

احسب ضغط (2 mol) من غاز النشادر ( $NH_3$ ) في إناء حجمه (5 L) عند ( $27^\circ C$ ) باستخدام معادلة فان درفالز. علماً بأن ثوابت فان درفالز :  
( $a = 4.17 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$ ,  $b = 0.037 \text{ L mol}^{-2}$ ,  $R = 0.0821 \text{ L. atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

### الحل

(الجواب : 9.33 atm)

### مثال (١٩٧)

احسب ضغط مول واحد من غاز الإيثانول ( $C_2H_5OH$ ) عند ( $85^\circ C$ ) في إناء حجمه 35 L ، باستخدام : أ) معادلة الغاز المثالي ب) معادلة فان درفالز

(538)

(539)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

إذا علمت أن : ( $R = 0.0821 \text{ L. atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) وثوابت فان درفالز :

( $a = 12.02 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$ ), ( $b = 0.84 \text{ L. mol}^{-2}$ )

**الحل**

أ) معادلة الغاز المثالي **(الجواب)** : (0.851 atm)

ب) معادلة فان درفالز **(الجواب)** : (0.840 atm)

(539)

**الفصل السادس****إسالة الغازات - الثوابت الحرجة للغازات****إسالة الغازات****Liquefaction of Gases**

يمكن إسالة غاز ما عند درجات الحرارة المنخفضة بتأثير الضغط، ومن ثم تقليل الحجم، وتقريب بعض الجزيئات الى بعضها الآخر حتى تصبح قوة التجاذب التي بينها فعالة، وقد أمكن إسالة الغازات كلها بهذه الطريقة.

**درجة الحرارة الحرجة****Critical Temperature**

يوجد لكل غاز درجة حرارة، بحيث أنه أعلى منها لا تكون قوى التجاذب قوية لدرجة تكفي لكي تحدث سيولة مهما كان الضغط كبيراً. وتعرف درجة الحرارة هذه بدرجة الحرارة الحرجة للمادة، ويشار إليها بالرمز  $(T_c)$ .

وتعرف درجة الحرارة الحرجة بأنها درجة الحرارة التي لا يمكن إسالة الغاز عند درجة حرارة أعلى منها مهما كان الضغط المؤثر كبيراً أو هي الدرجة التي تكون المادة عند درجات حرارة أعلى منها فقط في حالة غازية.

وفوق درجة الحرارة الحرجة تكون حركة الجزيئات عنيقة، لدرجة أنه مهما كان الضغط عالياً، فإن الجزيئات تشغل كل الحجم المتاح على هيئة غاز. وتعتمد قيمة درجة الحرارة الحرجة على مقدار قوى التجاذب بين الجزيئات.

**الضغط الحرج Critical Pressure :**

الضغط الحرج هو أقل ضغط ضروري (يجب أن يبذل) لإسالة الغاز عند درجة الحرارة الحرجة. وفوق درجة الحرارة الحرجة فإنه لا يمكن لأي كمية من الضغط أن تحدث سيولة. فمثلاً فوق (647 K) أي (374 °C) يوجد ( $H_2O$ ) فقط في الحالة الغازية. وتوضح درجة الحرارة الحرجة العالية أن قوى التجاذب بين جزيئات الماء القطبية تكون كبيرة، لدرجة أنه عند (647K)، يمكنها أن تحدث إندماجاً. وقوى التجاذب بين جزيئات ( $CO_2$ ) تكون أقل من تلك الموجودة بين جزيئات الماء، ولا يمكن إحراز

السيولة فوق (304 K) أي (31 °C). وفي الحالة القصوى للهيليوم، تكون قوى التجاذب ضعيفة لدرجة أن الهيليوم السائل يمكن أن يوجد فقط عند أقل من (5.2 K) أي (267.9 °C -) وعند هذه الدرجة المنخفضة جداً من الحرارة، تكون الحركة الجزيئية بطيئة لدرجة أن قوى فان درفالز الضعيفة يمكنها أن تبقى الذرات مع بعضها في سائل. ومن الجدول (٢٣) فإن ترتيب تناقص درجة الحرارة الحرجة يكون أيضاً هو الترتيب الخاص بتناقص قوى التجاذب، ويمكننا أن ندرك أن درجات الحرارة الحرجة، تعطي مقياساً لقوى التجاذب بين الجزيئات.

## جدول ٢٣ : الظروف الحرجة للغازات Critical Conditions of Gases

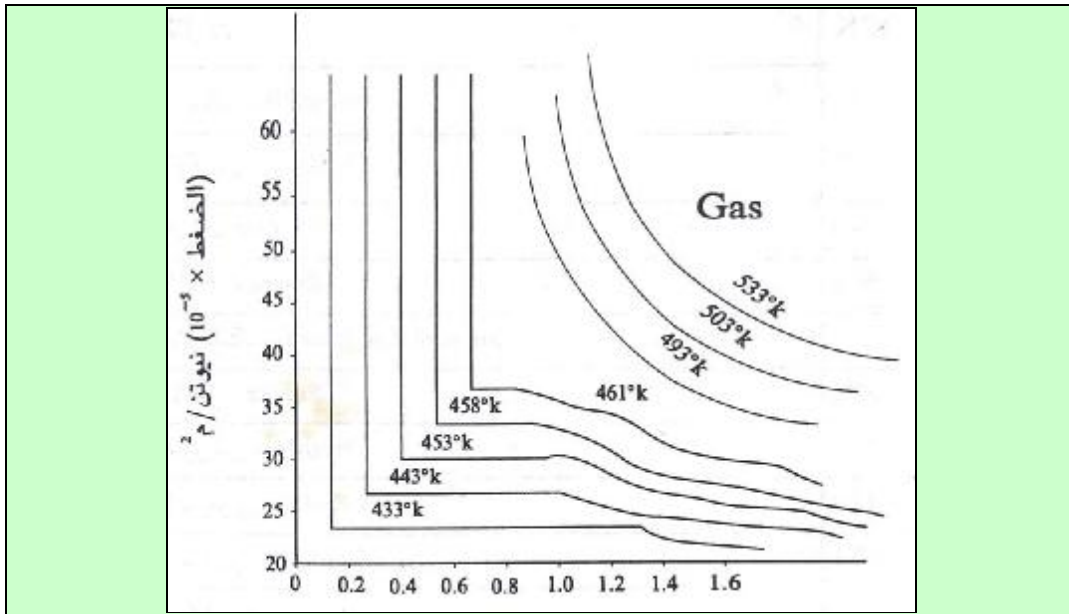
Compounds	T <sub>c</sub> , K	P <sub>c</sub> , atm	Z <sub>c</sub>	Compounds	T <sub>c</sub> , K	P <sub>c</sub> , atm	Z <sub>c</sub>
Methaneميثان	191	45.8	0.290	Methyl Alcoholالكحول الميثيلي	513	78.5	0.220
Ethaneإيثان	306	48.2	0.284	Methyl Chlorideكلوريد الميثيل	416	65.9	0.276
Propaneبروبان	370	42.0	0.276	Methyl Ethyl Ketone	533	39.5	0.26
n-Butaneبيوتان	425	37.5	0.274	Tolueneالتولوين	594	41.6	0.270
Iso-butaneأيزوبيوتان	408	36.0	0.282	Tri-Chloro Fluoro Methane (11) (فريون)	471	43.2	0.277
Pentaneبنتان	470	33.3	0.268	Tri-Chloro Trifluoro Ethane (13) (فريون)	487	33.7	0.274
Iso-pentaneأيزوبنتان	461	32.9	0.268	Bromine (Br <sub>2</sub> ) بروم	584	102	0.307
Neo-pentane	434	31.6	0.260	Chlorine, Cl <sub>2</sub> كلور	417	76.1	0.276
Hexaneهكسان	508	29.9	0.264	Helium (He) هيليوم	5.3	2.26	0.300
Heptaneهبتان	540	27.0	0.260	Hydrogen (H <sub>2</sub> ) هيدروجين	33.3	12.8	0.304
Octaneأوكتان	569	24.6	0.258	Neon (Ne) نبيون	44.5	26.9	0.307
Ethyleneإيثيلين	282	50.0	0.268	Nitrogen (N <sub>2</sub> ) نيتروجين	126.0	33.5	0.291
Propyleneبروبيلين	365	45.6	0.276	Oxygen (O <sub>2</sub> ) أكسجين	155	50.1	0.29
1-Butene 1-بيوتين	420	39.7	0.276	Ammonia (NH <sub>3</sub> ) (أمونيا)	406	111	0.242
1-Pentene 1-بنتين	474	40.0	-	Carbon Dioxide (CO <sub>2</sub> ) ثاني أكسيد الكربون	304	72.9	0.276
Acetic Acid حامض الخليك	595	57.1	0.200	Carbon Monoxide (CO) أول أكسيد الكربون	133	34.5	0.294
Acetoneأسيتون	509	46.6	0.237	Hydrazineهيدرازين	653	145	-
Acetyleneأسيتيلين	309	61.6	0.274	Hydrogen Chloride (HCl) كلوريد الهيدروجين	325	81.5	0.266
Benzeneبنزين	562	48.6	0.274	Hydrogen Sulfide (H <sub>2</sub> S) كبريتيد الهيدروجين	374	88.9	0.284
1,3-Butadiene	425	42.7	0.270	Nitric Oxide (NO) أكسيد النيتريك	180.0	64	0.25
Cyclohexane هكسان حلقي	553	40.0	0.271	Nitrous Oxide (N <sub>2</sub> O) أكسيد النيتروز	310	71.7	0.271
Dichloro-difluoro methane	385	39.6	0.273	Sulfur (S) كبريت	1313	116	-
Ethyleneإيثيلين	282	50.0	0.268	Sulfur Dioxide (SO <sub>2</sub> ) ثاني أكسيد الكبريت	431	77.8	0.268
Diethyle Ether إيثيل إيثر	467	35.6	0.261	Sulfur Trioxide (SO <sub>3</sub> ) ثالث أكسيد الكبريت	491	83.8	0.262
Ethyl Alcohol كحول إيثيلي	516	63.0	0.249	Water (H <sub>2</sub> O) ماء	647	218	0.320
Ethylene Oxide أكسيد الإيثيلين	468	71.0	0.25				



### الحجم الحرج

#### Critical Volume

الحجم الحرج هو الحجم الذي يشغله جزيء جرامي لغاز أو سائل عند درجة الحرارة الحرجة. ويوضح الشكل (١٥٠) معنى درجة الحرارة الحرجة وقد رسم فيه الضغط مقابل الحجم لجزيء غرامي من الأيزوبنتان isopentane عند درجات حرارة مختلفة.



الحجم  $\times 10^{-3} \text{ م}^3$

**شكل ١٥١ : علاقة الضغط - الحجم للأيزوبنتان مبين فيها الظروف الحرجة.**

وتسمى الخطوط في الرسم والتي تشير الى درجة حرارة ثابتة معلومة بالمنحنيات ذات درجة الحرارة الثابتة isothermals، وعند درجة حرارة  $553\text{K} = 280^\circ\text{C}$  يكون منحنى الضغط والحجم قطعاً مخروطياً زائداً، ونرى عند درجة حرارة  $473\text{K} = 200^\circ\text{C}$  انحرافاً في المنحنى.

تبين أنه بالقرب من ضغط يساوي  $(39 \times 10^5 \text{ N/m}^2)$  يحيد الغاز بوضوح عن مسلك الغاز المثالي وأن بعض الجزيئات قريبة من بعضها الآخر لدرجة ظهور

بعض التجاذب بينها ولذلك يصبح الحجم الكلي للغاز أقل من حجم الغاز المثالي الذي لا يوجد بين جزيئاته مثل هذا التجاذب كما في الشكل (١٥١).

وعند جميع درجات الحرارة التي هي أقل من  $(460.8 \text{ K} = 187.8 \text{ }^\circ\text{C})$  يظهر المنحنى عملياً خطوطاً أفقية كما هو مبين في المنحنيات ثابتة درجة الحرارة عند درجات أقل من  $(458 \text{ K} = 185^\circ\text{C})$  وتدل هذه الخطوط الأفقية على أن زيادة متناهية في الصغر تسبب انخفاضاً كبيراً جداً في الحجم بسبب إسالة الغاز. حيث يوجد الغاز وحده على يمين المخطط. ويتبع المنحنيات القانون العام للغازات المثالية، أما في أقصى اليسار من المخطط فيوجد السائل وحده. ولما كانت انضغاطية السائل أقل كثيراً من انضغاطية الغاز فإن المنحنى أكثر انحداراً منه في حالة الغاز. ويوجد كل من الغاز والسائل معاً على طول الخط المستقيم الأفقي (two phase region) وفي هذه المنطقة التي يوجد فيها الغاز والسائل معاً فإن أعلى نقطة فيها تسمى بالنقطة الحرجة (critical point) والتي تشمل على درجة الحرارة والضغط الحرجين. وجميع الغازات تعطي منحنيات شبيهة للموجود بالشكل (١٥١).

والتي تظهر فيه درجات حرارة حرجة يمكن إسالة الغاز تحتها بتأثير ضغط كاف. ويبين الجدول (٢٣) الثوابت الحرجة لبعض المركبات.

وفي حالة وجود أبخرة مواد تكون سائلة في (أو قرب) درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي أو عندما تتغير ظروف هذا الغاز أي إذا اقتربت درجة حرارته وضغطه من الظروف الحرجة فإن سلوك الغاز سيتغير حيث سيطراً تغيير في تركيب الغاز الجزيئي بحيث أن جزيئاته ستقترب كثيراً عما هي عليه في الحالة الغازية كما يستوجب وجود عامل جديد في معادلة الغاز المثالي هو معامل الإنضغاطية (Z) (compressibility factor) أو ما يسمى بالعامل (Z) حيث:

$$P V = Z n R T$$

إن قيمة العامل الجديد (Z) هذه تعتمد على طبيعة الغاز أي على :

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

(١) ضغطه (٢) ودرجة حرارته (٣) وظروفه الحرجة.

وإن قيمة العامل الجديد تعتمد على عوامل جديدة هي :

(١) الضغط المقلل ( $P_r$ ) reduced pressure

(٢) ودرجة الحرارة المقللة ( $T_r$ ) reduced temperature

والذين يعرفان كآتي :

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

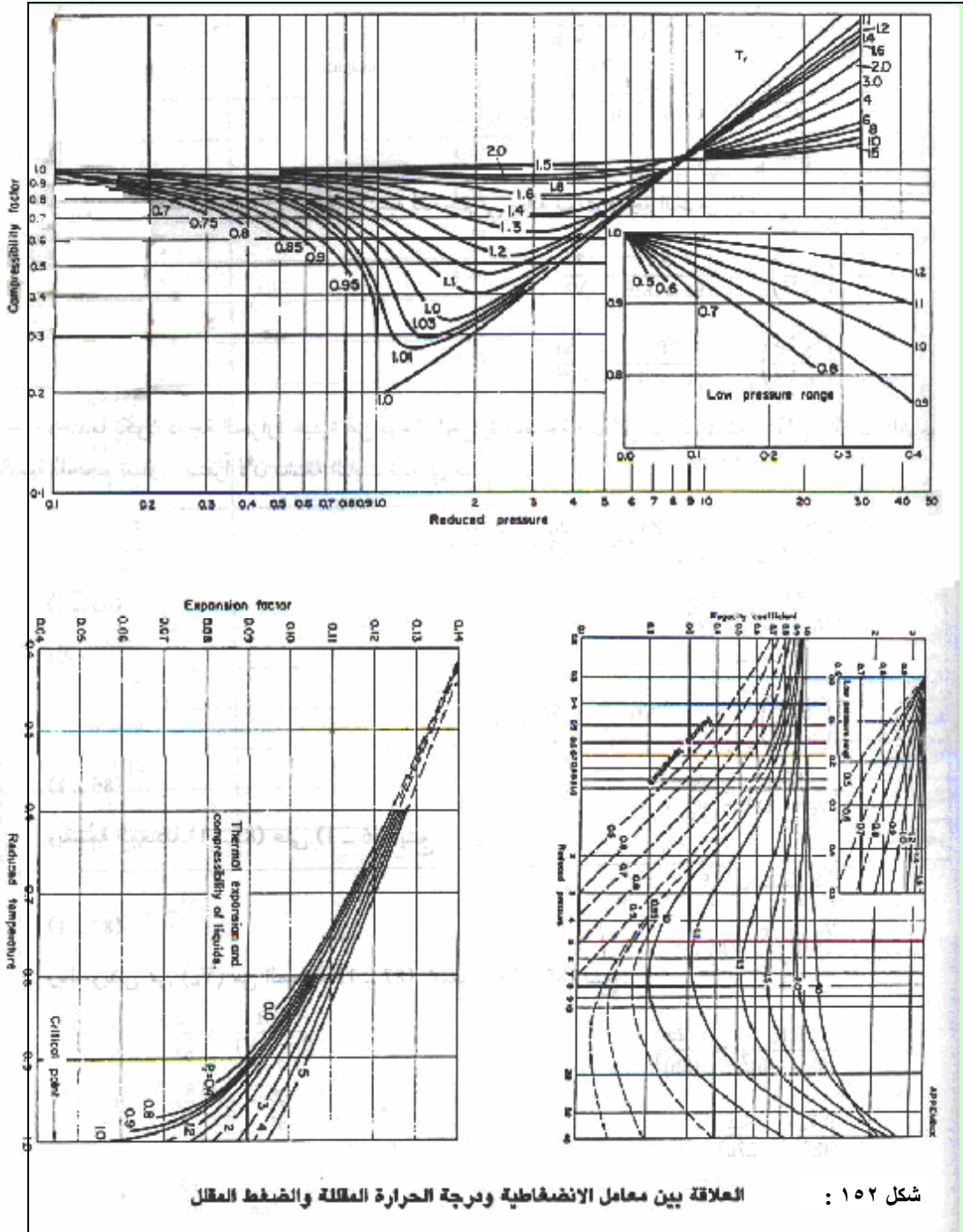
من هذا يتضح أن العامل ( $Z$ ) دالة للضغط المقلل ودرجة الحرارة المقللة :

$$Z = f (P_r, T_r)$$

ويتم استخراج العامل ( $Z$ ) بعد معرفة كل من  $T_r$ ,  $P_r$  والتعويض في الشكل التالي

(١٥٢) حيث يبين العلاقة بين معامل الإنضغاطية ( $Z$ ) ودرجة الحرارة المقللة ( $T_r$ )

والضغط المقلل ( $P_r$ ).



شكل ١٥٢ : العلاقة بين معامل الانضغاطية ودرجة الحرارة المقللة والضغط المقلل

وفي حالة زيادة الضغط المسلط على الغاز وانخفاض درجة الحرارة له فإنه سيقترّب من منحنى التسييل وفي هذه الحالة فإن حجم الغاز سينخفض عن الحجم الأصلي المفروض وجوده في الضغوط الإعتيادية. ولو فرضنا أن هذا الإنخفاض سيكون بمقدار (b) فإن الحجم الجديد هو (V - b). وأن قوى التجاذب بين جزيئين من جزيئات الغاز ستزداد وبالتالي سيزداد الضغط وأن قوى التجاذب هذه تتناسب عكسياً مع مربع حجم الجزيئين وإن :

$$P a \frac{1}{V^2}$$

وباستبدال علاقة التناسب الى مساواة فإن :

$$P = \frac{a}{V^2}$$

حيث (a) ثابت ويعتمد على طبيعة الغاز وأن الضغط الجديد هو :

$$P + \frac{a}{V^2}$$

وإن معادلة الغاز العامة الجديدة هي :

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

for n moles :

$$\left( P + \frac{a n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

وتدعى هذه المعادلة بمعادلة فان درفالز van der Walls equation وإن (a, b) هي ثوابت فان درفالز. وهذه المعادلة هي مشابهة لمعادلة الغاز المثالي، ولكن أضيف لها تأثير الضغط والحجم (الإنحراف عن السلوك المثالي) وإن قيم (a, b) للغازات المثالية تساوي صفرًا وبذلك تعود معادلة الغاز المثالي:  $PV = nRT$  ولقد تمت

الإشارة الى هذه المعادلة سابقاً عند دراسة حيود الغازات الحقيقية عن السلوك المثالي.

### إيجاد قيم ثوابت فان درفالز (a, b)

لإيجاد كل من (a), (b) نتبع الأسلوب التالي:  
بضرب معادلة فان درفالز لمول واحد من الغاز :

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

بـ  $V^2$

ينتج :

$$(PV^2 + a)(V - b) = V^2RT$$

$$PV^3 - PV^2b + aV - ab = V^2RT$$

$$P(V^3 - V^2b) = V^2RT + ab - aV$$

$$P(V^3 - V^2b) = V^2RT + a(b - V)$$

$$P = \frac{V^2RT}{(V^3 - V^2b)} + \frac{a(b - V)}{(V^3 - V^2b)}$$

$$P = \frac{V^2RT}{V^2(V - b)} + \frac{a(b - V)}{V^2(V - b)}$$

$$P = \frac{RT}{(V - b)} + \frac{a(b - V)}{V^2(V - b)}$$

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a(V - b)}{V^2(V - b)}$$

$$\Rightarrow P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

وعند أخذ مشتقة المعادلة الأخيرة  $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$  بالنسبة للحجم في حالة ثبوت درجة الحرارة فإن :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}$$

وعندما تكون درجة الحرارة عبارة عن درجة الحرارة الحرجة فإن كل من المشتقة الأولى والثانية للضغط بالنسبة للحجم تساوي صفراً لأن مشتقة الثابت تساوي صفراً.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(V_c-b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{RT_c}{(V_c-b)^2} = \frac{2a}{V_c^3}$$

وإن :

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} = \frac{6a}{V_c^4}$$

وبقسمة المعادلة :  $\frac{RT_c}{(V_c-b)^2} = \frac{2a}{V_c^3}$  على المعادلة :  $\frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} = \frac{6a}{V_c^4}$

ينتج :

$$\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} = \frac{2a}{V_c^3}$$

$$\frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} = \frac{6a}{V_c^4}$$

$$\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} \times \frac{(V_c - b)^3}{2RT_c} = \frac{2a}{V_c^3} \times \frac{V_c^4}{6a}$$

$$\frac{V_c - b}{2} = \frac{V_c}{3}$$

$$3V_c - 3b = 2V_c$$

$$3V_c - 2V_c = 3b$$

$$\Rightarrow V_c = 3b$$

وبالتعويض عن  $(V_c)$  من المعادلة :  $V_c = 3b$  في المعادلة :  $\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} = \frac{2a}{V_c^3}$

ينتج :

$$\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} = \frac{2a}{V_c^3} \dots \dots \dots \text{where } V_c = 3b$$

$$\frac{RT_c}{(3b - b)^2} = \frac{2a}{(3b)^3}$$

$$\frac{RT_c}{4b^2} = \frac{2a}{27b^3}$$

$$27 b^3 RT_c = 8 a b^2$$

$$T_c = \frac{8 a b^2}{27 b^3 R}$$

$$\Rightarrow T_c = \frac{8 a}{27 R b}$$

ومن المعادلة  $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$  فإن :



$$P_c + \frac{a}{V_c^2} = \frac{RT_c}{(V_c - b)}$$

$$P_c = \frac{RT_c}{(V_c - b)} - \frac{a}{V_c^2}$$

وبالتعويض في المعادلة :  $P_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2}$  عن قيم  $(T_c, V_c)$  من المعادلتين :

$$\left( T_c = \frac{8a}{27Rb}, V_c = 3b \right)$$

ينتج :

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2}$$

$$P_c = \frac{R \left( \frac{8a}{27Rb} \right)}{3b - b} - \frac{a}{(3b)^2}$$

$$P_c = \frac{R \left( \frac{8a}{27Rb} \right)}{2b} - \frac{a}{9b^2}$$

$$P_c = R \left( \frac{4a}{27Rb} \right) \times \frac{1}{2b} - \left( \frac{a}{9b^2} \right)$$

$$P_c = \frac{4a}{27b^2} - \frac{a}{9b^2}$$

$$P_c = \frac{4a}{27b^2} - \frac{3a}{27b^2} \Rightarrow P_c = \frac{a}{27b^2}$$

وإن النسبة بين درجة الحرارة الحرجة والضغط الحرج هي :

$$\frac{T_c}{P_c} = \frac{8a}{27bR}$$

$$\frac{T_c}{P_c} = \frac{8a}{27b^2} \times \frac{27b^2}{R}$$

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

$$8bP_c = RT_c$$

$$\Rightarrow b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

وبالتعويض عن (b) بالمعادلة  $P_c = \frac{a}{27b^2}$

ينتج :

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

من هذا يتضح أن لـ (a) قيمة ثابتة لا تعتمد على الضغط ودرجة الحرارة وأنهما مقياس لقيمة قوى التجاذب الموجودة بين الجزيئات.  
وعند تطبيق المعادلة:

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

يجب اختيار الوحدات الملائمة لكل من (a) و (b) بحيث تتناسب مع وحدات الضغط والحجم وثابت الغاز.

وعند وجود عدد (n) من المولات فإن المعادلة تؤول الى :

$$\left( P + \frac{a n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

(553)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

ومن المسائل هي حساب الضغط (P) ويسبقه حساب الثوابت (a, b) من المعادلات :

$$a = \frac{27 T_c^2 R^2}{64 P_c} \quad \text{و} \quad b = \frac{RT_c}{8 P_c}$$

### مثال (١٩٨)

أريد حساب ضغط الأمونيا ( $\text{NH}_3$ ) المتولد من مولين (2 moles) والذي يشغل حجماً مقداره (5 L) وعند درجة (27 °C)

### الحل

باستعمال المعادلة:

$$\left( P + \frac{a n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

ينتج :

$$\left( P + \frac{a n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$$P + \frac{a n^2}{V^2} = \frac{nRT}{V - nb}$$

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{a n^2}{V^2}$$

ومن جدول الظروف الحرجة للغازات (جدول ٢٣)، نجد أن الظروف الحرجة لغاز

الأمونيا هي :  $T_c = 406 \text{ K}$  ,  $P_c = 111 \text{ atm}$

ومن هنا نستعمل الوحدات العالمية حيث تكون وحدات الضغط بـ  $\text{N/m}^2$  وإن :

$$P_c = 111 \text{ atm} \times 101325 \frac{\text{N/m}^2}{\text{atm}} = 1.125 \times 10^7 \text{ N/m}^2$$

والحجم بوحدة المتر المكعب :

$$V = 5 \text{ Liter} = 5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

ولإيجاد قيم كل من (a, b) نعوض في المعادلتين :

(553)

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad \text{و} \quad b = \frac{RT_c}{8 P_c}$$

$$b = \frac{RT_c}{8 P_c}$$

$$b = \frac{406 \text{ K} \times 8.314 \text{ J/Kmol}}{8 \times 1.1247 \times 10^7 \text{ N/m}^2} = 3.7515 \times 10^{-5} \text{ J.m}^2/\text{N.mol}$$

but  $J = \text{N.m}$

$$\therefore b = 3.7515 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

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

$$a = \frac{27 \times (406 \text{ K})^2 \times \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{K. mole}}\right)^2}{64 \times 1.1247 \times 10^7 (\text{N/m}^2)} = 0.4274 \frac{\text{J}^2 \text{ m}^2}{\text{N. mol}^2}$$

$$a = 0.4274 \frac{\text{N.m}^4}{\text{mol}^2}$$

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{a n^2}{V^2}$$

$$P = \frac{2 \times 8.314 \times 300}{(5 \times 10^{-3}) - (2 \times 3.7515 \times 10^{-5})} - \frac{4 \times 0.4274}{25 \times 10^{-6}} = 9.445 \text{ N/m}^2$$

وأما في حالة استعمال معادلة الغاز المثالي :

$$PV = nRT$$

$$P \times 5 \times 10^{-3} = 2 \times 8.314 \times 300$$

$$P = 9.977 \text{ N/m}^2$$

وهذا يدل على انخفاض الضغط في حالة الغاز الحقيقي نتيجة لقوى التجاذب الموجودة بين جزيئات الغاز.

**مثال (١٩٩)**

احسب حجم الخزان اللازم لخرن (250 Kg) من غاز النيتروجين ( $\text{N}_2$ ) عند ضغط مقداره (8.68 atm) ودرجة حرارة مقدارها ( $25^\circ\text{C}$ ).

(أ) باستعمال القانون العام للغاز المثالي

(ب) باستعمال معامل الإنضغاطية (Z) .

$T_r$	$P_r$	Z
0.214	0.262	0.7
2.365	0.259	0.99
4.67	3.86	0.99
0.422	3.86	0.4

علماً بأن درجة الحرارة للنيتروجين (126 K) درجة مطلقة والضغط الحرج له هو

$$(P_c = 33.5 \text{ atm}), (N = 14 \text{ الكتلة الذرية})$$

### الحل

(أ) الوزن الجزيئي للنيتروجين هو (28 g/mol) وباستعمال معادلة الغاز المثالي :

$$PV = nRT$$

فإن عدد مولات غاز النيتروجين (n) هي :

$$n = \frac{m}{M_w} = \frac{250 \times 10^3 \text{ g}}{28 \text{ g mol}^{-1}} = 8.9286 \times 10^3 \text{ mol}$$

وبالتعويض في معادلة الغاز المثالي وباستخدام الوحدات العالمية حيث تكون قيمة

ثابت الغاز (R) هي (8.314 J/K. mol) لذا يجب تحويل الضغط من وحدة الجو

الى نيوتن/م<sup>2</sup> (N/m<sup>2</sup>):

$$\therefore 1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$$

$$P = 8.68 \times 1.01325 \times 10^5 = 8.7950 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

$$P = 33.5 \times 1.01325 \times 10^5$$

$$P = 3.3944 \times 10^6 \text{ N/m}^2$$

$$PV = nRT$$

$$8.765 \times 10^5 \times V = 8.9286 \times 10^3 \times 8.314 \times 298$$

$$V = 25.152 \text{ m}^3$$

وهو حجم الخزان.

(ب) معادلة الغاز الحقيقي هي :

$$PV = Z nRT$$

$$Z = f(P_r, T_r)$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{8.7950 \times 10^5}{3.3944 \times 10^5} = 0.2591$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{298}{126} = 2.3651$$

ومن الجدول المرفق بالسؤال نجد أن قيمة معامل الإنضغاطية (Z) هو (0.99) بعد تطبيق قيمتي الضغط ودرجة الحرارة المقللين ( $P_r, T_r$ ) ومن تطبيق معادلة الغاز الحقيقي فإن :

$$8.795 \times 10^5 \times V = 8.9286 \times 10^3 \times 0.99 \times 8.314 \times 298$$

$$\Rightarrow V = 24.9005 \text{ cm}^3$$

حجم الخزان اللازم.

ومن هذا نجد أنه نتيجة لقوى التجاذب الموجودة بين جزيئات الغاز فإن حجم الغاز الحقيقي يقل عن حجم الغاز المثالي بمقدار :

$$\Delta V = 25.1520 - 24.9005 = 0.2515 \text{ m}^3$$

### مثال (٢٠٠)

(أ) باستعمال معادلة فان در فالز، احسب الضغط المسلط على (100 g) من غاز أول أكسيد الكربون (CO) الموجود في إناء حجمه (5 L) وفي درجة حرارة (40 °C).

(ب) قارن تلك القيمة بالفقرة (أ) مع القيمة المحسوبة في حالة كون الغاز مثالياً. علماً بأن الكتل الذرية (C = 12, O = 16).

## الحل

أ) باستعمال معادلة فان در فالز للغاز الحقيقي فإن :

$$\left( P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$$n_{CO} = \frac{100}{44} = 2.273 \text{ moles}$$

ولحساب الثابتين (a, b) فإن :

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

وقيم الظروف الحرجة يمكن استخراجها من الجدول فإن :

$$P_c = 92.7 \text{ atm} = 9.393 \times 10^6 \text{ N/m}^2$$

$$T_c = 304 \text{ K}$$

$$a = \frac{27 (304)^2 \times (8.314)^2}{64 (9.393 \times 10^6)} = 0.287 \text{ N.m}^4/\text{mol}^2$$

وبتطبيق معادلة فان در فالز :

$$\left( P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = n R T$$

$$\left( P + \frac{0.287 \times (2.273)^2}{(5 \times 10^{-3})^2} \right) \left( (5 \times 10^{-3}) - (2.273 \times 3.363 \times 10^{-5}) \right) = 2.273 \times 8.314 \times 313$$

$$P = \frac{2.273 \times 8.314 \times 313}{\left( (5 \times 10^{-3}) - (2.273 \times 3.363 \times 10^{-5}) \right)} - \frac{0.287 \times (2.273)^2}{(5 \times 10^{-3})^2}$$

$$P = 1.201 \times 10^6 - 5.932 \times 10^4$$

$$P = 1.1416 \times 10^6 \text{ N/m}^2$$

ب) باستعمال معادلة الغاز المثالي :

$$P V = n R T$$

$$P \times 5 \times 10^{-3} = 2.273 \times 8.314 \times 313$$

$$P = 1.183 \times 10^6 \text{ N/m}^2$$

أي أن الضغط المثالي أكبر من الضغط الحقيقي بمقدار  $(0.0414 \times 10^6 \text{ N/m}^2)$  لأنه في الحالة المثالية يفترض أن الغاز في حالة عشوائية كاملة ولا وجود لقوى التجاذب بين جزيئاته لذا كان مقدار التصادمات لجزيئاته على الجدار الداخلي للإناء عالي مما يسبب زيادة الضغط. أما بالنسبة للغاز الحقيقي فإن قوى الترابط بين جزيئاته موجودة بالرغم من ضعفها مما تعرقل حركة الجزيئات بعض الشيء وبالتالي انخفاضاً في عدد التصادمات لجزيئاته على الجدار الداخلي للإناء الموجود فيه الغاز.

**مثال (٢٠١)**

عند صفر درجة مئوية و ضغط (100 atm). إحسب وزن الأكسجين ( $O_2$ ) اللازم لملء أسطوانة سعتها (100 L) مستعملاً طريقة العامل (Z) Compressibility Factor

**الحل**

في هذه الحالة يجب استخراج قيمة العامل (Z) والذي يعتبر دالة لكل من الضغط ودرجة الحرارة المقللين.

$$Z = f (T_r, P_r)$$

وإن كلا من ( $P_r, T_r$ ) يمثلان النسبة بين درجة الحرارة والضغط الى درجة الحرارة والضغط الحرجين على التوالي. ومن الجدول (٢٣) نجد أن :



إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

$$P_c = 50.1 \text{ atm}$$

$$T_c = 155 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{100}{50.1} = 1.996$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{273}{155} = 1.761$$

وعند النظر للشكل (١٥٢) وللجزء الأعلى على التحديد نرسم خطاً عمودياً عند الضغط المقلل (1.996) ونرسم خطاً للدرجة المقللة (1.761) بين الخطين (1.80 & 1.70) وعند تقاطع الخطين نرسم مستقيماً أفقياً يقطع محور الصادات (معامل Z) ومنه نقرأ قيمة (Z).

$$Z = 0.927$$

وعند تطبيق معادلة العامل (Z) فإن :

$$P V = Z n R T$$

$$100 \times 100 = 0.927 \times \frac{m}{32} \times 0.082 \times 273$$

$$m = 15420.33 \text{ g}$$

$$m = 15.420 \text{ Kg}$$

### التجربة العملية لحساب قيم الثوابت الحرجة

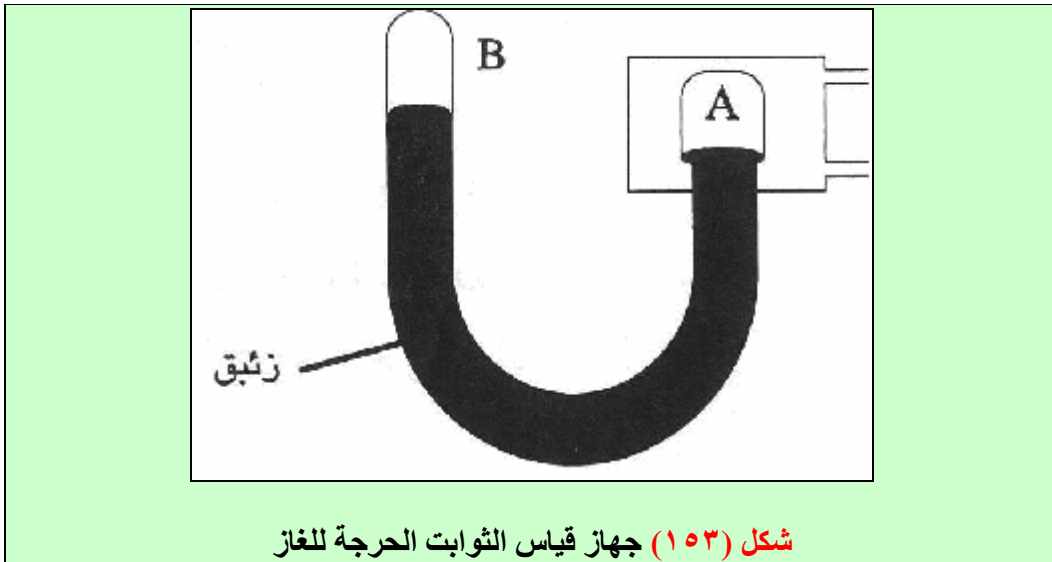
#### Measurement of Critical Constants

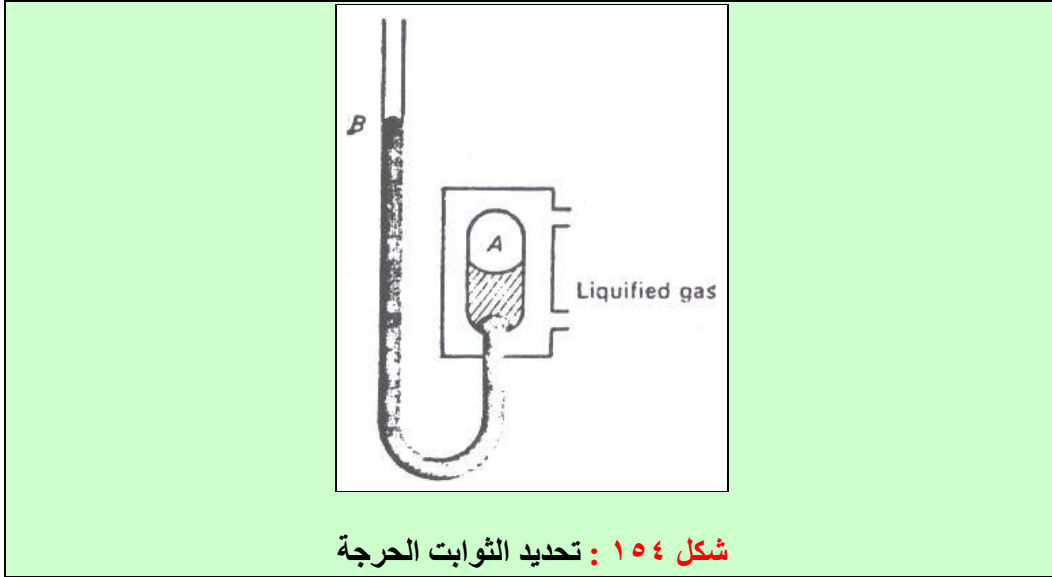
ومن الطرق الشائعة لحساب الثوابت الحرجة للغاز استعمال طريقة أندروز أو بطريقة رسم العلاقة بين ضغط الغاز وحجمه ولعمليات ثابتة درجات الحرارة isothermal process. أما الأساس في هذه العملية (تحديد الثوابت الحرجة للغاز) فإنه يعتمد على حقيقة أنه عند درجة الحرارة الحرجة للمادة فإن كثافتي السائل ( $d_L$ ) وبخاره المشبع ( $d_V$ ) متماثلتين، ويتلاشى (يختفي) السطح الفاصل بينهما (المقعر أو المحدب).

### خطوات طريقة أندروز لحساب الثوابت الحرجة للغاز

تتلخص الطريقة فيما يلي :

(١) توضع كمية محددة من المادة المراد قياس ثوابتها الحرجة (المادة تحت الإختبار) في البصلة (A) (أنبوبة زجاجية ملحومة قوية التحمل) المتصل بالبارومتر الزئبقي (B) في الشكل (١٥٣، ١٥٤).





(٢) تبرد البصلة (A) أولاً لنتمكن من التمييز بوضوح بين السائل وبخاره (بحيث يصبح سطح الإنفصال بين الغاز والسائل واضحاً).

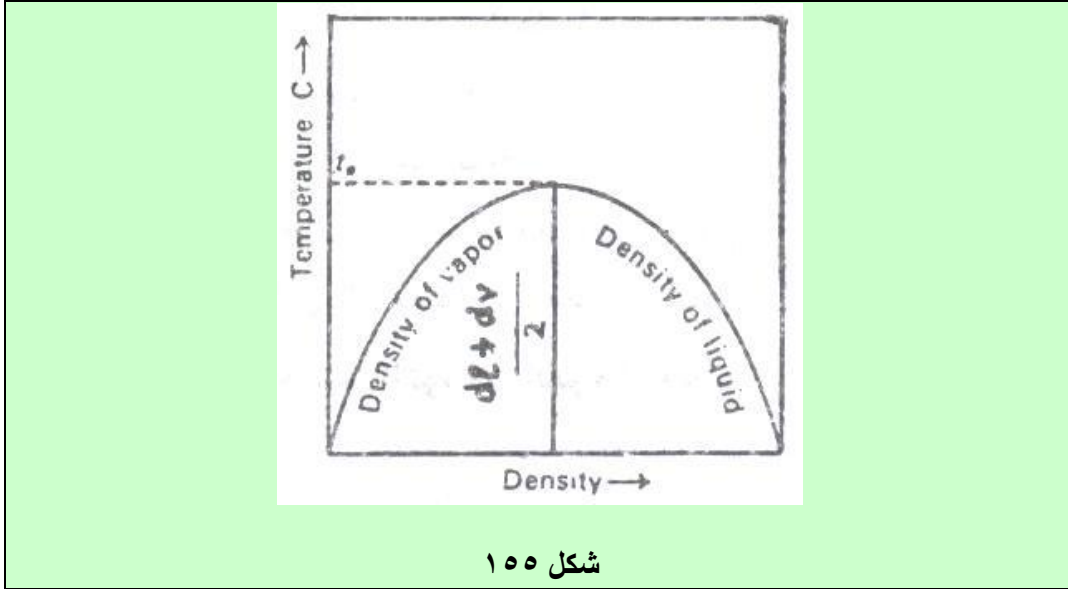
(٣) ثم بعد ذلك تسخن البصلة ببطء (بالتدريج) بواسطة حمام مناسب حتى يتلاشى السطح (الحد الفاصل) الموجود بين الغاز والسائل وعندها لا يمكن التمييز بين السائل وبخاره المشبع وأن هذه الدرجة تمثل الدرجة الحرجة للغاز *critical temperature* (عندها تكون المادة قد وصلت إلى درجة الحرارة الحرجة)

(٤) عند هذه الدرجة يمكن ملاحظة الضغط المقابل لها والذي يمثل الضغط الحرج *critical pressure*. ويتم تحديد الضغط الحرج من قياس فرق سطحي الزئبق في المانومتر، وإضافته جبرياً للضغط الجوي.

ولتعيين قيمة الحجم الحرج باستخدام قاعدة كايليتيت، وما ثياس (Cailletet and Mathias). وتنص القاعدة على أنه عندما تخطط علاقة بيانية بين القيم المتوسطة لمجموع كثافتي السائل والبخار المشبع لأي مادة مقابل درجة الحرارة، فإن المخطط الناتج يكون عبارة عن خط مستقيم (الشكل ١٥٥) وتعرف كثافة كل من السائل ( $d_L$ ) والبخار المشبع ( $d_V$ ) المتزن معه بالكثافة عند نفس

الضغط (Orthobaric Densities) وطبقاً لقانون كايليتيت وماتياس فإن معادلة الخط هي :

$$T = a + b \left( \frac{d_L + d_V}{2} \right)$$



حيث (a, b) : ثابتان يمكن تقييمهما من المخطط، T : درجة الحرارة  
وعند درجة الحرارة الحرجة يكون :  $(d_L = d_V = d_C)$   
حيث :  $d_C$  : الكثافة الحرجة.

وبالتعويض في معادلة كايليتيت وماتياس نحصل على الصيغة التالية :

$$T_C = a + b d_C$$

وبمعرفة  $T_C$  يمكن حساب قيمة  $d_C$  ومنها يمكن حساب  $V_C$

٥) لمعرفة الحجم الحرج Critical Volume المقابل لهذه الظروف في هذه الدرجة فإن كثافة المادة هذه للسائل ولبخاره المشبع تكون دالة خطية لدرجة الحرارة وكما في الشكل (١٥٦) المشابه الخاص بالأيزوبنتان Iso-pentane.

٦) وإن كثافة السائل  $(d_L)$  تكون في حالة توازن مع بخاره  $(d_V)$  وهذا ما يعرف بكثافات الضغوط المصححة orthobaric densities

(563)

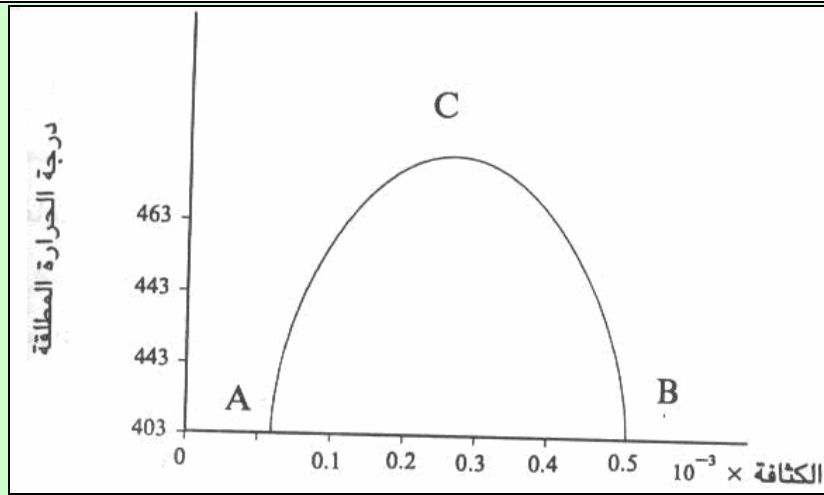
## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

(1886) L. Calletet and V. E Mathias وحسب قانون كالييت وماتيس  
فإن :

$$\frac{1}{2}(d_L + d_V) = a + bT$$

حيث أن (a, b) ثوابت وأن (T) درجة الحرارة المطلقة.  
ويبين الشكل (١٥٦) العلاقة بين درجة الحرارة والكثافة للبنتان الطبيعي حيث أن الكثافات المبينة على المنحنى (AC) تمثل كثافة البخار المشبع وعلى المنحنى (BC) كثافة السائل وعند درجات حرارية مختلفة. وإن التقاء هذين المنحنيين في النقطة (C) والتي تمثل تماثل كثافة السائل مع بخاره ، وإن الكثافة في هذه النقطة تمثل الكثافة الحرجة critical density  
وإن مقلوب الكثافة الحرجة يمثل الحجم الحرج critical volume لكل كيلو غرام.



شكل ١٥٦ : العلاقة بين درجة الحرارة والكثافة لسائل البنتان وبخاره

ولحساب كثافات الضغوط المصححة فإن كمية معينة من السائل توضع في أنبوبة مدرجة وتسخن لدرجة معينة. وعند هذه الدرجة يتم قياس حجم السائل وبخاره وإن :

$$W = d_V \cdot V_V + d_L \cdot V_L$$

حيث (W) كمية السائل الموضوع في الأنبوبة المدرجة.

(563)

ويتبين من المعادلة أعلاه وجود مجهولين هما ( $d_L$ ,  $d_V$ ) ولإيجاد القيمتين المجهولتين نأخذ كمية معينة أخرى من المادة وفي نفس الدرجة الحرارية ويقاس أيضاً حجماً السائل والبخار وبحل المعادلتين نستخرج قيمتي ( $d_L$ ,  $d_V$ ) والتي تمثل كثافتا البخار والسائل على التوالي.

**طرق إسالة الغازات****Liquefaction Methods of Gases**

تختلف السوائل عن الغازات في تعبير القوى المتبادلة بين الجزيئات، ومتوسط الممر الحر للجسيمات المكونة. فبينما تكون القوى المتبادلة بين الجزيئات ضعيفة جداً في الغازات، وأن جزيئات الغاز لها حرية الوجود منفردة، وكمية الطاقة الحركية للغازات عالية جداً وجزيئاتها تكون في حركة سريعة ومتواصلة، في جميع الاتجاهات الممكنة (حركة مستمرة سريعة وعشوائية) ، فإن السوائل تتميز عن الغاز بقوة تجاذب وقوة التصاق أكبر ، وهذه القوى لا تسمح للجزيئات بأن يكون لها حركة انتقالية بنفس الحرية الموجودة في الحالة الغازية. وبذلك فإن جزيئات السائل محدودة الحركة، وأن متوسط الممر الحر لها أقصر بكثير منه في الحالة الغازية. وعلى العموم فإن خفض درجة حرارة الغاز، يؤدي إلى تقليل الطاقة الحركية للجزيئات، كما أن الضغط يؤدي في النهاية إلى حدوث تلاحق بينهما، وعندئذ يمكن تحويل الغاز إلى سائل.

وتتم إسالة الغازات عند الظروف التي تسمح لقوى التجاذب بين جزيئات الغاز لربط الجزيئات ببعضها البعض في الحالة السائلة. وإذا زاد الضغط على الغاز تقترب الجزيئات من بعضها ويكون تأثير قوى التجاذب كبيراً (الضغط يجلب الجزيئات في تلاحق مع بعضها البعض)، وحيث أن تأثير قوى التجاذب ستقاومه حركة جزيئات الغاز فإن خفض درجة الحرارة (التبريد) يقلل من طاقة حركة الجزيئات وبالتالي تقل سرعة الجزيئات مما يساعد على إسالة الغاز (التبريد يقلل من الضغط اللازم لعملية

التسييل) ، ومن هنا فإن الإسالة تتم عند الضغوط العالية ودرجات الحرارة المنخفضة، ولكن يكون تأثير درجة الحرارة هو السائد الى حد كبير بالمقارنة بتأثير الضغط، وذلك لأننا سبق وأن رأينا أن لكل غاز درجة حرارة حرجة، لا يمكن إسالة الغاز عند درجة حرارة أعلى منها مهما كانت قيمة الضغط الواقع عليه.

إن عملية التسييل معاكسة لعملية التبخير وأنها تعتمد على طبيعة الغاز فأبخرة المواد التي تكون سائلة في أو قرب درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي تتكثف بسهولة بالتبريد وأما المواد التي تكون سائلة في درجات حرارة منخفضة فإنها تتكثف إما بواسطة الضغط أو بالضغط والتبريد.

وقد وجد أن الضغط وحده لا يكفي لتسييل غازات معينة مثل ما يعرف بالغازات الدائمة كالأكسجين ( $O_2$ ) والهيدروجين ( $H_2$ ) والهيليوم ( $He$ ) والنيتروجين ( $N_2$ ) والتي لها درجات حرارة حرجة منخفضة جدا، ولكن بالضغط العالي وتبريدها الى درجات حرارة أدنى من درجات حرارتها الحرجة أمكن تسييل هذه الغازات.

ويوجد لكل غاز درجة حرارة لا يمكن إسالته فوقها مهما زاد الضغط وتعرف هذا الدرجة بدرجة الحرارة الحرجة  $critical\ temperature$ ، والضغط الحرج  $critical\ pressure$  هو الضغط اللازم لإسالة الغاز عند درجة الحرارة الحرجة للغاز.

والجدول (٢٤) يمثل درجات الحرارة الحرجة والضغط الحرج لبعض الغازات.

جدول ٢٤ : قيم (P, V, and T) عند النقطة الحرجة. الغازات مرتبة حسب الكتل الجزيئية

الغاز	Pc, atm	Vc Liters/mol	Tc, K
H <sub>2</sub>	12.8	0.070	33.3
He	2.26	0.062	5.3
CH <sub>4</sub>	45.6	0.099	190.2
NH <sub>3</sub>	112.2	0.072	405.6
H <sub>2</sub> O	217.7	0.056	647.2
CO	35.0	0.090	134.4
Ne	26.9	0.044	44.8
N <sub>2</sub>	33.5	0.090	126.0
NO	65	0.058	179
O <sub>2</sub>	49.7	0.074	154.4
CH <sub>3</sub> OH	78.5	0.118	513.1
HCl	81.6	0.087	324.6
Ar	48.0	0.076	150.7
CO <sub>2</sub>	72.8	0.094	304.2
SO <sub>2</sub>	77.7	0.123	430.4
n-C <sub>2</sub> H <sub>12</sub>	33.0	0.310	470.3
Cl <sub>2</sub>	76.1	0.124	417
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	47.9	0.256	561.6
Kr	54.3	0.107	209.4
Xe	57.9	0.120	289.8

تعطي درجة الحرارة الحرجة فكرة عن قوى التجاذب بين جزيئات الغاز:

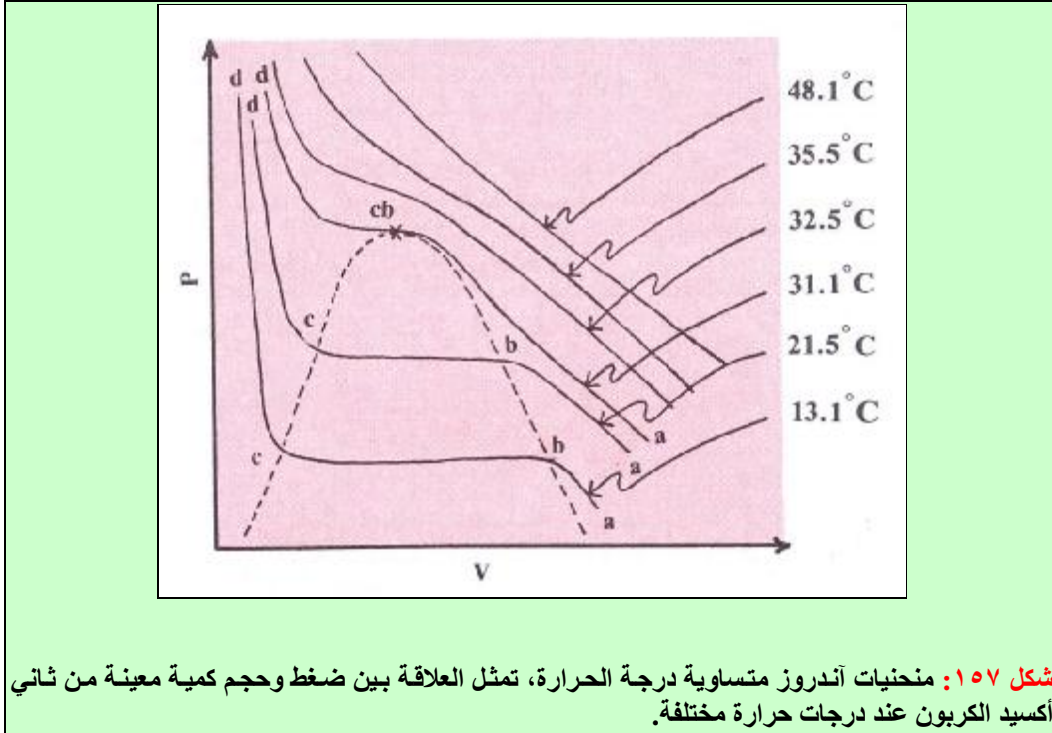
- كلما زادت قوى التجاذب بين الجزيئات زادت درجة الحرارة الحرجة وبالتالي يسهل إسالتها، فمثلاً الماء قوى التجاذب بين جزيئاته قوية ودرجة الحرارة الحرجة له عالية (647.2 K) وبالتالي يسهل إسالته. وكذلك الحال مع الغازات (HCl, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) فدرجة حرارتها الحرجة مرتفعة لأن التجاذب بين جزيئاتها كبير وبالتالي يسهل إسالتها.
- فإذا كانت قوى التجاذب بين الجزيئات ضعيفة تكون درجة الحرارة الحرجة للغاز منخفضة وبالتالي يصعب إسالتها، فمثلاً الجزيئات غير القطبية مثل (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) درجة حرارتها الحرجة منخفضة (33.3 K, 126.1 K) وذلك لأن التجاذب بين جزيئاتها صغير، وبالتالي يصعب إسالتها.



- جزيئات الغازات الخاملة مثل الهيليوم درجة حرارته الحرجة منخفضة جداً (بالنسبة للهيليوم تساوي 5.3 K) لأن التجاذب بين جزيئاتها ضعيف جداً وبالتالي يصعب جداً إسالتها.
  - وبالنظر الى جدول (٢٣) يتضح أنه من الضروري تبريد كثير من الغازات الى درجة حرارة منخفضة حتى يمكن إسالتها. ويتم تبريد الغاز من خلال الاستفادة من تأثير جول وطومسون Joule – Thomson effect وهذا التأثير يعتمد على الحقيقة التجريبية التي تنص على "أنه عند تمدد الغاز المضغوط تنخفض درجة حرارة الغاز وذلك لأن الطاقة التي يبذلها الغاز أثناء التمدد للتغلب على قوى التجاذب بين جزيئات الغاز يتم الحصول عليها من طاقة حركة الجزيئات، وبالتالي تنخفض درجة حرارة الغاز".
- وكان العالمان جيمس جول، ووليم طومسون أول من درس هذا التأثير في الفترة ١٨٥٢-١٨٦٢م ولذلك سميت هذه الظاهرة باسميهما، وقد استخدم هذا التأثير في تبريد كثير من الغازات حتى الدرجة الحرجة وبالتالي إسالتها.

### **شرح آخر لتجربة العالم توماس أندروز (Thomas Andrews) لإسالة الغازات :**

كانت النتائج التي توصل إليها توماس أندروز (Thomas Andrews) عام (1869) عن ثاني أكسيد الكربون هي الأساس الذي مكن من معرفة شروط إسالة غاز ماء، ولقد تمثلت تجاربه بقياس التغير في حجم كمية معينة من ثاني أكسيد الكربون بتغيير الضغط عند ثبوت درجة الحرارة. ومن ثم تمثيل ذلك بيانياً بمنحنى يسمى بالمنحنى متساوي درجة الحرارة أو بالآيزوثيرم. ولقد تم رسم العلاقة بين الضغط والحجم لنفس الكمية من الغاز عند أكثر من درجة حرارة واحدة، واشتهرت هذه المنحنيات باسم آيزوثيرمات أندروز والتي يمثلها الشكل (١٥٧)، حيث يمكن ملاحظة ما يلي :



أ) يسلك الغاز عند ( $48.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) سلوكاً قريباً من سلوك الغاز المثالي ولكنه يبدأ في الحيود عنه أكثر فأكثر كلما انخفضت درجة الحرارة.

ب) عند درجات الحرارة المنخفضة تبدأ بالظهور ثلاث مناطق متميزة لكل منحنى هي المناطق التالية :

١) المنطقة (ab) : تمثل الحالة التي يتناقص فيها الحجم بزيادة الضغط وهي الحالة التي يكون عندها ( $\text{CO}_2$ ) غازاً.

٢) المنطقة (cd) : وتمثل الحالة التي يتغير فيها الحجم بشكل طفيف بزيادة الضغط وهي الحالة التي يكون عندها ( $\text{CO}_2$ ) سائلاً.

٣) المنطقة (bc) : وتمثل الحالة التي يتناقص فيها الحجم عند ضغط ثابت، وتمثل الحالة التي يبدأ فيها ( $\text{CO}_2$ ) عند (b) بالتحول من غاز الى سائل والتي يكتمل فيها عند (c) تحوله الى سائل وهذا يعني أنها تمثل ظروف تحول ( $\text{CO}_2$ ) من حالته الغازية الى حالته السائلة.

ج) أن الضغط الذي يبدأ الغاز عنده بالتحول الى سائل يقل كلما كانت درجة الحرارة منخفضة.

د) بناء على ما ورد في الفقرة (ج) فإن الحجم ( عند الضغط الذي تبدأ به عملية تحول الغاز الى سائل) يزداد بانخفاض درجة الحرارة.

هـ) من بدء تحول الغاز الى سائل الى نهاية هذا التحول فإن  $(\Delta P = 0)$  ومنه :

$$\left( \frac{\Delta P}{\Delta V} \right)_T = 0$$

### النتائج المهمة من الملاحظات السابقة :

١) لا يمكن الحصول على الغاز سائلاً إلا عند درجة حرارة معينة (الدرجة) أو أدنى منها. وهذا ما جعل أندروز يستنتج أن لكل غاز درجة حرارة معينة يستحيل للغاز أن يتحول الى سائل عند درجة حرارة أكبر منها مهما كان الضغط، وغالباً ما تكون هذه الدرجة منخفضة، ولهذا السبب وحيث لم يكن ممكناً إسالة بعض الغازات مثل الهيدروجين، والنيتروجين والأكسجين والأرجون والميثان فإنها سميت بالغازات الدائمة على الرغم من أن سبب عدم الإمكانية لم يكون في كونها دائمة بالطبع ولكن لأن الإمكانات التقنية المتاحة حينئذ لم تكن بقدر يمك من الوصول الى درجات الحرارة المنخفضة جداً التي يمكن للغاز عندها أو عند أقل منها أن يتحول الى سائل باستخدام الضغط المناسب.

٢) تسمى درجة الحرارة الحرجة التي لا يتحول الغاز عند أعلى منها الى سائل باستخدام الضغط المناسب بدرجة الحرارة الحرجة للغاز (gas critical temperature) ويسمى أقل ضغط مستخدم للإسالة عند هذه الدرجة بالضغط الحرج في حين أن حجم الغاز عند هذه الظروف يسمى بالحجم الحرج.

وأخيراً يمكن بالنظر الى النظرية الحركية للغازات إعطاء تفسير لموضوع إسالة الغازات يستند الى هذه النظرية. فالفرق الهام بين الحالتين السائلة والغازية لثاني أكسيد الكربون يكمن بشكل أساسي في اختلاف قوى التجاذب بين الجزيئات في

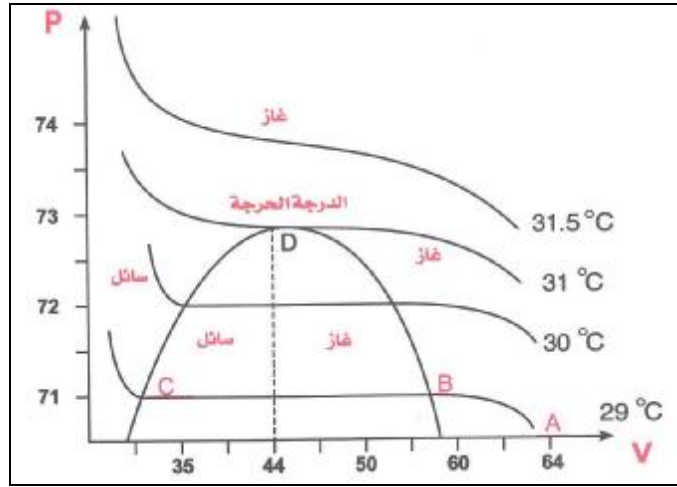
الحالتين، ولا شك أنها أعلى في الحالة السائلة منها في الحالة الغازية. ولذلك يمكن القول أن تحويل الغاز الى سائل يتم ببساطة عبر زيادة قوى التجاذب بين الجزيئات الأمر الذي يمكن انجازه عبر تقليل المسافة بين الجزيئات وهذا يتحقق بزيادة الضغط، ولكن في نفس الوقت وحتى لو قلت المسافة بين الجزيئات بزيادة الضغط فإن طاقة حركة الجزيئات ستظل كما هي لأنها لا تعتمد إلا على درجة الحرارة حيث :

$$\bar{ke} = \frac{3}{2} RT$$

ولكون قيمة الطاقة الحركية ذات دلالة معينة على قدرة الجزيء على الحركة الحرة المستقلة فإن معنى ذلك أن هنالك مقادير معينة من الطاقة الحركية متى كانت عليها الجزيئات فإنها ستستمر في الحركة الحرة المستقلة مستعصية عند هذه المقادير التحول الى سائل، ولهذا السبب فإذا كانت درجة الحرارة ذات قيمة تجعل قيمة الطاقة الحرة بالقدر أو بأعلى من القدر المطلوب لاستمرارية الحركة فإن الغاز عند هذه الدرجات لن يتحول الى سائل. ولذلك فإن درجة الحرارة التي تصل عندها أو عند أقل منها الطاقة الحركية للجزيئات الى مقادير أقل من مقدار الطاقة اللازمة لاستمرارية الحركة هي نفسها درجة الحرارة الحرجة سالفة الذكر. مما يعني أن العامل الحاسم في إسالة الغازات هو عامل درجة الحرارة يليه عامل الضغط.

### تطبيق على تجربة العالم توماس أندروز (Thomas Andrews) لإسالة الغازات (1869)

قام العالم أندروز بدراسة العلاقة بين الضغط والحجم لغاز ثاني أكسيد الكربون عند درجات حرارة مختلفة فتوصل الى نتائج تظهر من خلال الرسم التالي. اشرح هذا الرسم.



- ١) من النقطة (A-B) يقل الحجم بازدياد الضغط ، وهذا يتناسب مع قانون بويل.
- ٢) من النقطة (B-C) يبدأ الغاز بالتحول الى حالة سائلة (يكون في صورة مخلوط من الغاز والسائل)، حيث يقل الحجم ذاتياً مع ثبوت الضغط.
- ٣) بعد النقطة (C) يتحول الغاز الى سائل.
- ٤) كلما زادت درجة الحرارة تقل المسافة بين (B-C) حتى نصل الى درجة الحرارة (31 °C) عندها تلتقي عند النقطة D وعندها لا يتحول الغاز الى سائل ولذلك سميت هذه الدرجة بدرجة الحرارة الحرجة.
- ٥) عند درجة حرارة أعلى من الدرجة الحرجة (31 °C) لا يتحول الغاز الى سائل. ومن هنا فإنه يمكن إسالة غاز CO<sub>2</sub> عند درجة حرارة أقل من (31 °C) بزيادة الضغط. ولكن لا يمكن إسالة غاز CO<sub>2</sub> عند درجة حرارة أعلى من (31 °C) مهما زاد الضغط.

**طرق التسييل****Liquefaction Methods****(أ) طريقة فاراداي****Faraday's Method**

كان فاراداي، عام (1823)، أول من قام بدراسة منتظمة لإسالة الغازات (أول من حاول الربط بين التبريد، والضغط لإسالة الغازات المختلفة)، حيث تمكن من اسالة العديد من الغازات مثل ثاني أكسيد الكربون  $CO_2$  وثاني أكسيد الكبريت  $SO_2$  وأكسيد النيتروجين  $NO$  وغاز الكلور  $Cl_2$  وغيرها وذلك بزيادة الضغط وخفض درجة الحرارة، واستخدام مخاليط مبردة. ولقد استخدم فاراداي الجهاز المبسط الموضح بالشكل (١٥٨).

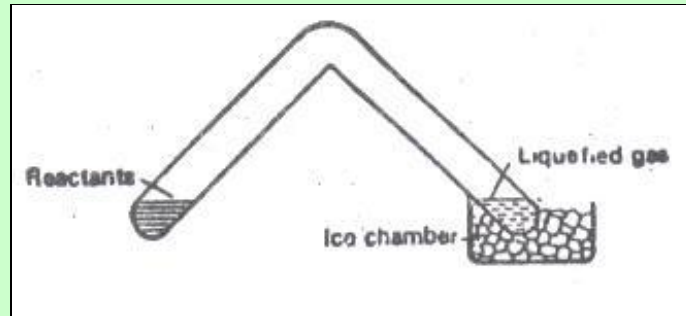
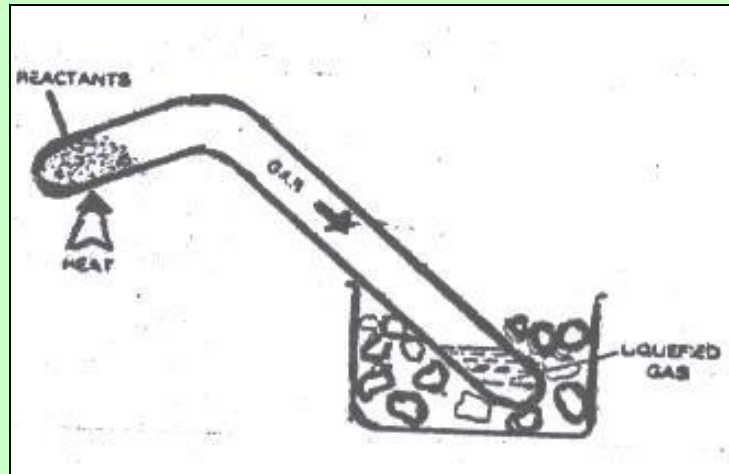
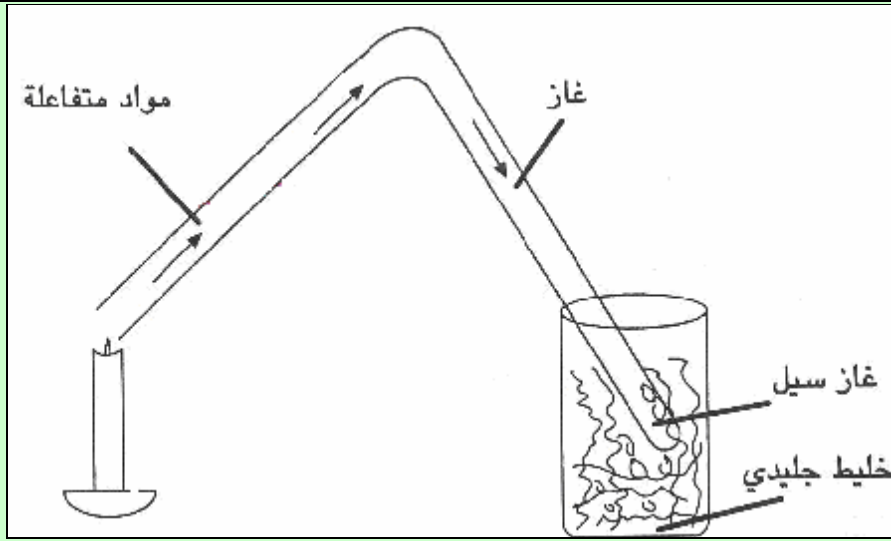
ولقد استعمل أنبوبة زجاجية على شكل حرف (V) حيث يحضر الغاز بوضع المادة في أحد طرفيها وتسخينها في حين يكون الطرف الآخر مغموساً في وعاء به ثلج أو مخلوط مبرد. وعند تصاعد الغاز داخل الأنبوبة نتيجة التسخين نلاحظ زيادة في الضغط ويهرب الغاز الى الطرف الآخر من الأنبوبة والمغموس في المخلوط المبرد، فيتحول جزء من الغاز نتيجة لزيادة الضغط وانخفاض درجة حرارته الى الحالة السائلة (يسال الغاز تحت تأثير ضغطه الذاتي).

ولقد تمكن فاراداي بهذه الطريقة البسيطة من إسالة بعض الغازات مثل  $HCl$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$ ... الخ ولكنه فشل في إسالة بعض الغازات مثل  $He$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  بالرغم من أنه أثر عليها بضغط عالية جداً (حتى 3000 atm) ولذلك عرفت بالغازات الدائمة permanent gases كما فشلت الجهود التي قام بها آخرون لتسييل هذه الغازات وغيرها بالرغم من الوصول الى ضغوط عالية جداً والسبب في ذلك يعود الى أن قوى الترابط بين جزيئات هذه الغازات ضعيفة جداً (قيمة الثابت (a) لمعادلة فان در فالز منخفضة).

(573)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري



شكل ١٥٨ : جهاز فاراداي لإسالة الغازات.

(573)

وقد استطاع أندراوس (Andrews 1869) أن يبين أن لكل غاز ظروف خاصة في درجة حرارية وضغط وهذه تدعى بالظروف الحرجة، وبعد اكتشافه للظاهرة الحرجة توصل الى استنتاج وهو أنه لا بد من تبريد الغاز الى مادون درجة حرارته الحرجة قبل إسالته (يلزمها تبريد حاد وضغط عال الى حد بعيد)، وفي حالة عدم الوصول الى درجة الحرارة الحرجة فإن الغازات الدائمة لا تتحول الى حالة سائلة مهما كان الضغط المسلط عليها. وأن الغازات التي استطاع فاراداي تسيلها لها درجات حرجة مقارنة لدرجات حرارة الجو الاعتيادي.

ومن هنا فقد فسر أندروز السبب في فشل فاراداي في إسالة ما يعرف بالغازات الدائمة بأن فاراداي فشل في إسالتها لأن درجة حرارتها الحرجة منخفضة جداً ولم يتمكن من الوصول الى هذه الدرجة الحرجة حينذاك لانخفاضها الكبير.

**طريقة بكتيت****Pictet Method (1877)**

نجح العالم بكتيت (1877) في إسالة الأكسجين ( $O_2$ ) والهيدروجين ( $H_2$ ) لأول مرة وأوضح أنهما لم يعودا دائمين، وذلك بتطبيق مبدأ الشلالات (أو متواليه من التبريد) بطريقة تتابعية في التبريد بإعادة الضغط والتبريد). فعند تبخير سائل غازي (غاز مسال) تبخيراً سريعاً أمكن الوصول الى درجة حرارة منخفضة، فمثلاً عند (تبخير ثاني أكسيد الكبريت السائل) أمكنه الحصول على درجة حرارة  $(-56\text{ }^{\circ}\text{C})$  وهذه الدرجة كافية (لإسالة غاز ثاني أكسيد الكربون  $CO_2$ ) ، وعند (تبخير  $CO_2$ ) أمكنه الوصول إلى درجة حرارة  $(-130\text{ }^{\circ}\text{C})$  وهذه الدرجة كافية لإسالة غاز الأكسجين ( $O_2$ ) المضغوط. وقد أمكنه باستخدام طريقة الشلالات (إعادة الضغط والتبريد) التوصل الى درجات حرارة أدنى من ذلك، وأدنى درجة حرارة أمكنه التوصل إليها كانت  $(-218\text{ }^{\circ}\text{C})$  للأكسجين وذلك بتبخير الأكسجين السائل و  $(-228.71\text{ }^{\circ}\text{C})$ .



ولكن هذه الدرجة أعلى بكثير من درجة الحرارة للنيون ( $T_C = - 228.71 \text{ }^\circ\text{C}$ ) والهيدروجين ( $T_C = - 239.9 \text{ }^\circ\text{C}$ ) والهيليوم ( $T_C = - 267.84 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

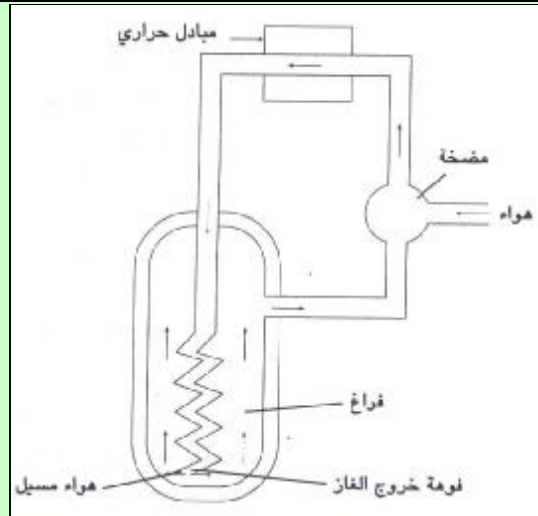
**وللتوصل الى هاتين الدرجتين المنخفضتين تستخدم طريقة التتابع (الضغط – التبريد) المستمر بإحدى الطريقتين التاليتين :**

(١) طريقة ليند وهامبسون (Lind and Hampson's Method) (١٨٩٥م) بتطبيق تأثير جول طومسون (Joule – Thomson Effect) لإحداث التبريد (بضغط الغاز ثم السماح له بالتمدد فتقل درجة حرارة الغاز).

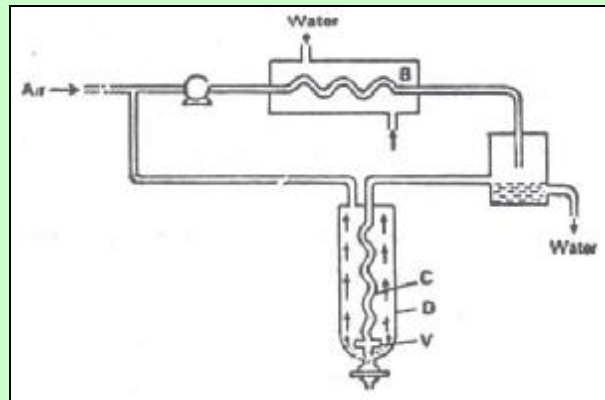
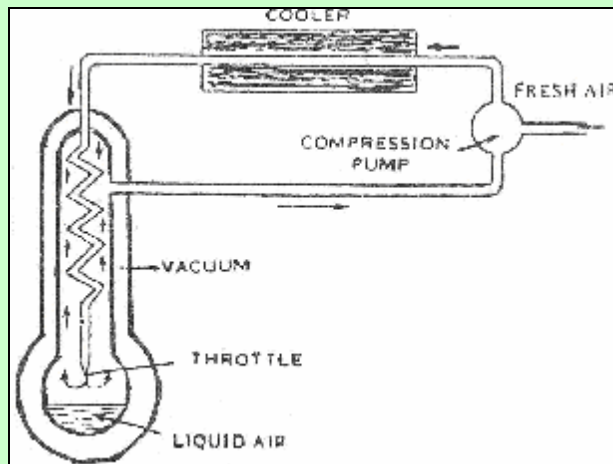
(٢) طريقة كلود وهيلان (Cloud's and Haylan's Method) والتي تعتمد على إحداث التبريد نتيجة للتمدد الأدياباتي الفجائي (Adiabatic Expansion).

### **الطريقة الأولى : طريقة ليند وهامبسون Lind-Hampson's Method**

تعتمد طريقة ليند وهامبسون على تأثير جول-طومسون والذي ينص على أنه عندما يسمح لأي غاز موجود تحت ضغط عال بالتمدد المفاجيء في منطقة ذات ضغط منخفض، فإن درجة حرارته سوف تنخفض. ويبرد الغاز بسبب حقيقة أنه أثناء التمدد سوف تستغل الطاقة الحركية للغاز المتمد في التغلب على قوى التجاذب بين الجزيئات حيث أن الغاز يقوم بشغل داخلي. والشكل (١٥٩، ١٦٠) يوضح الجهاز الذي استخدمه ليند في إسالة الهواء.



شكل ١٥٩ : طريقة لند لتسييل الهواء



شكل ١٦٠ : جهاز ليند لإسالة الهواء.

استطاع ليند تسييل الهواء وذلك بالتمدد المفاجئ للغاز المضغوط تحت ضغوط عالية مما ينتج عنه انخفاضاً في درجة حرارة ذلك الغاز. إن جزيئات الغاز الموجودة تحت ضغط عال تكون متقاربة بعضها من البعض الآخر مما يستوجب وجود قوى تجاذبية بين هذه الجزيئات وعندما يسمح لهذا الغاز الموجود تحت ضغط عال بالتمدد بمساحة يكون فيها الضغط أقل فإن جزيئات هذا الغاز تحاول فك الارتباط فيما بينها ويتم ذلك بامتصاص كمية كبيرة من الطاقة وفي نفس الغاز مما ينتج عن ذلك انخفاضاً في درجة حرارة ذلك الغاز.

**الخطوات :**

- ١- ينقى الهواء المراد تبريده من ثاني أكسيد الكربون  $CO_2$  والمواد العضوية والرطوبة
- ٢- يضخ الهواء في أنبوبة حلزونية (جهاز ضغط (compressor) حيث يضغط الى ضغط حوالي (200 atm) (يزيد عن  $2.00 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ ) ونتيجة لارتفاع الضغط فإن درجة حرارة الهواء تزداد (تتولد حرارة أثناء الضغط). وأثناء عملية الضغط فإن أي بخار للماء موجود في الهواء سوف يتكثف ويزاح .
- ٣- ولما كان الغرض من هذه العملية تخفيض درجة الحرارة وليس زيادتها فإن هذا الهواء الذي ارتفعت درجة حرارته يتم التخلص من حرارته حيث يمرر في مبادل حراري heat exchanger (أنابيب نحاسية حلزونية مبردة) لتخفيض درجة الحرارة. حيث يمرر هذا الهواء في أنبوب حلزوني (c) ينتهي بفوهة صغيرة جداً لينتهي بالمحيط ذي الضغط المنخفض (الغرفة D) ليصل ضغطها الى حوالي (1 atm) وذلك بضبط الصمام (V) (العملية هنا هي عملية تمدد مفاجئ). ونتيجة للتمدد سوف تهبط درجة حرارة الغاز (تنخفض درجة حرارة الهواء) الى حوالي (78 - °C) والسبب في تخفيض درجة الحرارة أنه عند عملية التمدد سوف يستغل الغاز

جزءاً من طاقته الداخلية للتغلب على قوى التجاذب بين الجزيئات الناشئة عن الضغط العالي، فيبرد الهواء.

٤- يمرر الهواء الذي تم تبريده بهذه الطريقة مرة ثانية فوق الحلزونات النحاسية (c) وبهذه الطريقة سوف يؤدي الى تبريد الغاز الداخل الى درجة أقل حتى قبيل تمدده.  
٥- بعد إتمام الدورة عدة مرات (يعود الى الضاغطة (compressor) تعاد العملية مرة ثانية وثالثة... الخ حتى الوصول الى الضغط ودرجة الحرارة الحرجين حيث يتحول الى سائل)، فإن درجة حرارة الغاز المتمدد سوف تصبح منخفضة للغاية لدرجة أن الهواء السائل سوف يتدفق عبر الصمام (V). أما الهواء الذي لم يتكثف بعد، فإنه يعاد مرة ثانية الى جهاز الضغط حيث تكتمل الدورة.

ولقد نجح ليند في إسالة بعض الغازات مثل ( $N_2$ ,  $O_2$ ) وأما في حالة كل من الهيدروجين والهيليوم ( $He$ ,  $H_2$ ) لا يمكن إسالتها عند ظروف درجة الحرارة العادية حيث أن قوى التجاذب بين جزيئاتها منخفضة لذلك فإن هذه الغازات صعبة الإسالة كما وأنها تسلك سلوكاً شاذاً عن السلوك المعتاد للغازات الأخرى حيث تبين فيما بعد أنه بزيادة الضغط ترتفع درجة حرارتهما عند التمدد المفاجيء (بينما بردت معظم الغازات أثناء تمددها، إلا أن غازي الهيدروجين والهيليوم قد سخنا) وإن هذه الغازات يمكن تبريدها بتأثير جول-طومسون (Joule Thomson – Effect). حيث تبين بالفحص أنه يمكنهما أن يسلكا نفس مسلك الغازات الأخرى إذا كانا قد تم تبريدهما، قبل التمدد الى مادون درجتى حرارة تحولهما حيث درجة حرارة التحول للهيدروجين  $H_2$  ( $- 80\text{ }^\circ\text{C}$ ) ، وللهيليوم  $He$  ( $- 240\text{ }^\circ\text{C}$ ).

**الطريقة الثانية لتسييل الغازات : طريقة كلود – هيلان****Cloud – Haylan's Method**

في هذه الطريقة يسمح للهواء المضغوط لكي يعمل شغلاً ميكانيكياً أثناء تمدده الأديباتيكي (الأديباتي) حيث يكون الغاز معزولاً حرارياً. إذ يضغط الغاز الى حوالي (200 atm) ثم بعد ذلك يسمح له بالتمدد ضد مكبس يحبسه. وأثناء التمدد ضد المكبس، فإن على الغاز أن يقوم بشغل ميكانيكي (شغل خارجي). ونتيجة لهذا الشغل سوف تزول الطاقة الحركية لجزيئات الغاز، وتنخفض بالتالي درجة حرارته، ثم يقسم الغاز المنبثق الى تيارين – حيث يسمح لأحدهما بالتمدد ضد المكبس (يعمل شغلاً خارجياً)، ويمرر الآخر خلال جهاز خانق (ضيق جداً) ثم يسمح له بالتمدد حيث تهبط درجة حرارته بتأثير جول- طومسون (يعمل شغلاً داخلياً).

وتعتبر طريقة كلود تطويراً لطريقة ليند، وذلك نتيجة للحقيقة بأنه في طريقة كلود، لا يضيع الشغل الناتج عن تمدد الهواء هباء، بل يستخدم هذا الشغل في تشغيل الجهاز الضاغط.

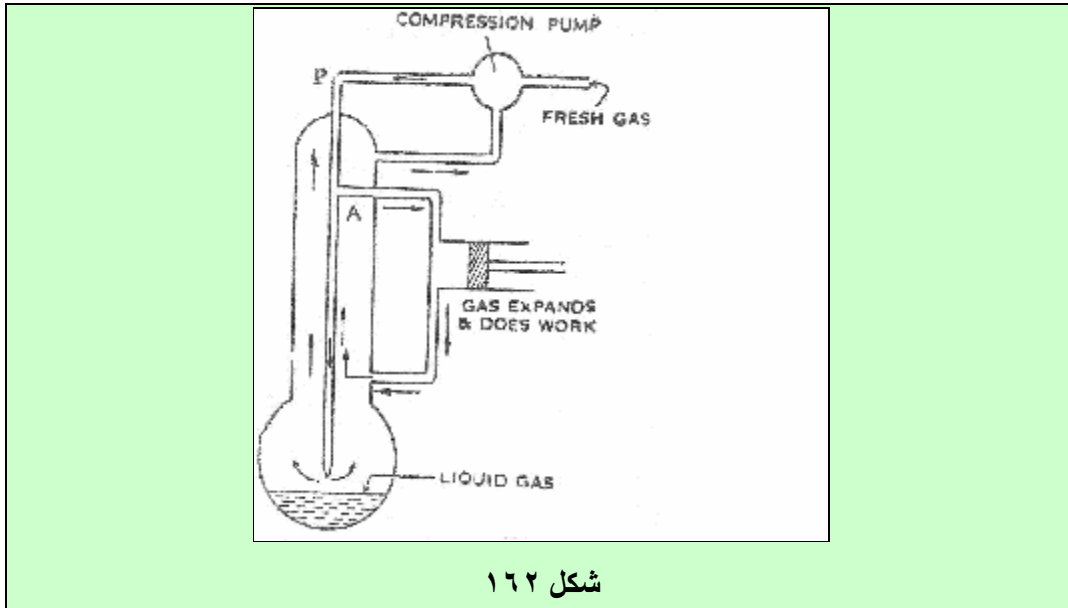
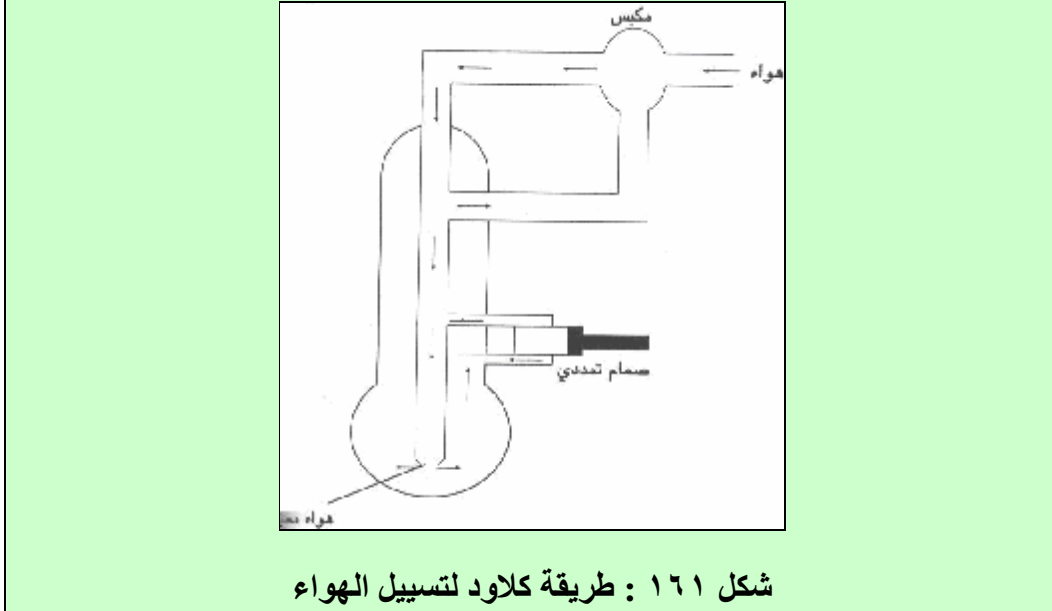
وفي هذه الطريقة فإن التبريد سيكون أكبر بالمقارنة بما يحدث في الطريقة الأولى (طريقة ليند – هامبسون)، وبهذه الطريقة أمكن التوصل الى اسالة جميع الغازات، حتى أنه في الآونة الأخيرة (1908) توصل العالم كمرلينغ أونيس Kammerlingh Onnes الى اسالة غاز الهيليوم (He).

وتتضح طريقة التشغيل من الشكل (١٦١، ١٦٢).

حيث يضغط الهواء بضغط فيمر خلال الأنبوبة (P) وينتقل الهواء الى المنطقة (A) حيث يتمدد الغاز ويعمل شغلاً على مكبس في آلة ثم يضغط الغاز مرة أخرى بواسطة المكبس الآلي حيث يذهب ثانية الى غرفة الإسالة ويبرد الغاز مرة أخرى.

وباستخدام ضاغط الهواء مرة أخرى، فإنه سيمر خلال الأنبوبة ليصل الى منطقة الغاز السائل. أما ما يتبقى من غاز فسوف يسحب مرة أخرى بواسطة مكبس ساحب،

وتتوالى هذه العملية عدة مرات حتى نصل في النهاية الى مراحل مختلفة في التبريد.



ولا زالت الطرق والتجارب المعملية والعملية مستمرة بهدف ايجاد أفضل الطرق المعملية والعلمية لإسالة الغازات، ففي عام (1927) تمكن العالمان ديباي وجياك (Debye and Giaque) من التوصل الى تبريد شديد جداً حتى أقل من (1.0 K) باستخدام طريقة أفضل للتبريد وهي إزالة المغناطيسية الأديباتية

(adiabatic demagnetization) من مواد ممغنطة. وقد لوحظ هذا التأثير بأفضل ما يمكن عند درجات حرارة منخفضة وباستخدام مواد غير حديدومغناطيسية (not ferromagnetic). ويستخدم عادة في هذه الطريقة مواد بارامغناطيسية (paramagnetic) مثل كبريتات الجادولينيوم وفلوريد السيريوم.....الخ. وتبين أنهما أفضل بكثير من المواد الحديدو- مغناطيسية (ferromagnetic).

**استعمالات الغازات المسالة**

لإسالة الغازات أهمية كبيرة في كل من الصناعة، والمعامل نظراً للتطبيقات العديدة للغازات المسالة.

- فباستخدام الغازات المسالة، من الممكن الحصول على تفرغ عال.
- ويمكن استخدام الهواء المسال في عملية تجفيف الغازات وتنقيتها.
- ويمكن الحصول على غازات عديدة من الهواء السائل مثل ( $Kr, Ne, Ar, O_2$ ) على نطاق واسع، وذلك بالتقطير التجزيئي للهواء المسال.
- كما أن الغازات سهلة الإسالة مثل ( $NH_3, SO_2$ ) ، ثنائي فلورو- ثنائي كلورو الميثان (فريون) ( $Cl_2CF_2$ ) تستخدم في أغراض التبريد.
- ويستخدم خليط الأكسجين السائل مع بودرة الفحم في صناعة المفرقات.
- كما يستخدم الأكسجين ( $O_2$ ) والهيليوم ( $He$ ) على نطاق واسع في أغراض اللحام.
- كما يستخدم الكلور ( $Cl_2$ ) كمزيل للألوان.

**مثال (٢٠١)**

احسب عدد مولات الهيدروجين الموجودة في (18 L) من الغاز عند ضغط قدره (70 cm. Hg) ودرجة حرارة (27 °C).

علماً بأن : (R = 0.0821 L . atm/K . mol)

**الحل**

بتطبيق القانون العام للغازات المثالية :

$$PV = n R T$$

$$n = \frac{P V}{R T}$$

$$n = \frac{\left( \frac{70 \text{ cm Hg}}{76 \text{ cm Hg atm}^{-1}} \right) \times 18 \text{ L}}{(0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \times (27 + 273) \text{ K}}$$

$$n = 0.673 \text{ mol}$$

**مثال (٢٠٢)**

احسب وزن (10 L) من غاز النيتروجين في درجة حرارة (27 °C) وضغط (74 cm Hg) (علماً بأن (R = 0.0821 L . atm mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)).

**الحل**

بتطبيق القانون العام للغازات المثالية :

$$PV = n R T$$

$$PV = \left( \frac{m_{N_2}}{Mw_{N_2}} \right) R T$$

$$m_{N_2} = \frac{P V Mw_{N_2}}{R T}$$

$$m_{N_2} = \frac{\left( \frac{74 \text{ cm Hg}}{76 \text{ cm Hg}^{-1}} \right) \times 10 \text{ L} \times (2 \times 14) \text{ g mol}^{-1}}{0.0821 \text{ L . atm mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times (27 + 273) \text{ K}}$$

$$m_{N_2} = 11.07 \text{ g}$$



## مثال (٢٠٣)

خليط غازي يحتوي على (0.5 g) من النيتروجين، (1.0 g) من الأكسجين موجود في أسطوانة حجمها (15 L) في درجة حرارة (25 °C). احسب :

(أ) عدد مولات كل غاز  
 (ب) الضغط الجزئي لكل غاز.  
 (ج) الضغط الكلي لخليط الغازات.

## الحل

(أ) عدد مولات كل غاز :

$$n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{Mw_{N_2}} = \frac{0.50 \text{ g}}{(2 \times 14) \text{ g mol}^{-1}} = 0.01786 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} = \frac{1.0 \text{ g}}{(2 \times 16) \text{ g mol}^{-1}} = 0.03125 \text{ mol}$$

$$n_t = n_{N_2} + n_{O_2} = 0.01786 + 0.03125 = 0.04911 \text{ mol}$$

(ب) نحسب ضغط كل غاز على حدة بالتطبيق في القانون العام للغازات المثالية :

$$n_{N_2} = 0.01786 \text{ mol}, n_{O_2} = 0.03125 \text{ mol}, n_t = 0.04911 \text{ mol}$$

a)

$$P_{N_2} V = n_{N_2} R T$$

$$P_{N_2} = \frac{n_{N_2} R T}{V} = \frac{0.01786 \text{ mol} \times 0.0821 \text{ L. atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (25 + 273) \text{ K}}{15 \text{ L}}$$

$$P_{N_2} = 0.029131 \text{ atm}$$

b)

$$P_{O_2} V = n_{O_2} R T$$

$$P_{O_2} = \frac{n_{O_2} R T}{V} = \frac{0.03125 \text{ mol} \times 0.0821 \text{ L. atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (25 + 273) \text{ K}}{15 \text{ L}}$$

$$P_{O_2} = 0.0510 \text{ atm}$$

(ج) الضغط الكلي لخليط الغازات :

$$P_{N_2} = 0.029131 \text{ atm}, \quad P_{O_2} = 0.0510 \text{ atm}$$

$$P_t = P_{N_2} + P_{O_2}$$

$$P_t = 0.029131 + 0.0510$$

$$P_t = 0.080 \text{ atm}$$

**مثال (٢٠٤)**

احسب معدل الجذر التربيعي لسرعة جزيئات الأوكسجين ( $O_2$ ) في درجة حرارة ( $27^\circ C$ ). علماً بأن ( $R = 8.314 \times 10^7 \text{ erg/mol K}$ ) حيث ( $1 \text{ erg} = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^2/\text{s}^2$ ) علماً بأن ( $A_{wO} = 16$ )

**الحل**

بتطبيق القانون :

$$\sqrt{\bar{u}^2} = u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}$$

حيث  $Mw$  هو الوزن الجزيئي للغاز وتعتمد وحدته على وحدة ثابت الغازات ( $R$ ). فإذا كانت وحدة ( $R = 8.314 \text{ J/mol K} = 8.314 \text{ kg m}^2/\text{s}^2 \text{ mol K}$ ) فإن وحدة الوزن الجزيئي ( $Mw$ ) تكون  $\text{kg/mol}$  لأن الثابت  $R$  به وحدة  $\text{kg}$ . وفي المسألة فإن قيمة  $R$  المعطاة هي :

$$(8.314 \times 10^7 \text{ erg/mol K} = 8.314 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{cm}^2/\text{s}^2 \text{ mol K})$$

فإن وحدة الوزن الجزيئي في القانون ( $u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}$ ) هي الوحدة المعروفة والمتبعة دائماً ( $\text{g/mol}$ ). وبالتالي فإن وحدة السرعة تكون  $\text{cm/s}$  :

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}$$

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314 \times 10^7 \text{ g cm}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (27 + 273) \text{ K}}{(2 \times 16) \text{ g mol}^{-1}}}$$

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{2338312500 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-2}}$$

$$u_{\text{rms}} = 48356.1 \text{ cm s}^{-1}$$

$$u_{\text{rms}} = 483.56 \text{ m s}^{-1}$$

**مثال (٢٠٥)**

احسب معدل الجذر التربيعي لسرعة الهيدروجين في الظروف القياسية.

علماً بأن  $(R = 8.314 \text{ J/mol K})$  و  $(A_w H = 1)$ .

علماً بأن : كثافة الزئبق  $d_{\text{Hg}} = 13.59 \text{ g/cm}^3$

**الحل**

$$\left( u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}} \right) \text{ بتطبيق العلاقة}$$

حيث أن  $Mw$  هو الوزن الجزيئي ويكون بوحدة  $(\text{kg/mol})$  واختيار هذه الوحدة

بسبب أن قيمة الثابت  $(R)$  المعطاة هي :

$$(R = 8.314 \text{ J/mol K} = 8.314 \text{ kg m}^2/\text{s}^2 \text{ mol K})$$

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}$$

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (0 + 273) \text{ K}}{\left(\frac{2 \times 1}{1000}\right) \text{ kg mol}^{-1}}}$$

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{3404583 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}}$$

$$u_{\text{rms}} = 1845.15 \text{ m s}^{-1}$$

## طريقة حل أخرى

يمكن التعويض عن قيمة (RT) في العلاقة  $\left(u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_w}}\right)$  بالقيمة (PV) وبالتالي تصبح العلاقة :

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3PV}{M_w}}$$

ولكن المشكلة تكمن في معرفة الوحدات الصحيحة لقيم P و V من أجل التعويض بها في العلاقة للحصول على وحدة للسرعة تساوي cm/s أو m/s.

§ حجم الغاز في الظروف القياسية (الحجم المولاري) :

$$V_m = 22.4 \text{ L} = 22400 \text{ cm}^3$$

§ والضغط في الظروف القياسية :

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$P = 76 \text{ cm Hg}$$

$$\therefore P = h \cdot d \cdot g$$

$$\Rightarrow P = (76 \text{ cm} \times 13.59 \text{ g cm}^{-3} \times 981 \text{ cm s}^{-2})$$

$$P = 1013216.04 \text{ g/cm s}^2$$

$$P = 1013216.04 \text{ dyne/cm}$$

وبالتالي نعوض بقيمة الوزن الجزيئي بالوحدة (g/mol) :

$$P = 1013216.04 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$$

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3PV}{M_w}}$$

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3 \times (1013216.04 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}) \times (22400 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})}{2 \text{ g mol}^{-1}}}$$

$$u_{\text{rms}} = 184510.3 \text{ cm /s}$$

$$u_{\text{rms}} = 184.510 \text{ m /s}$$

## مثال (٢٠٦)

احسب معدل الجذر التربيعي لسرعة النيتروجين ( $N_2$ ) في درجة حرارة ( $27^\circ C$ ) وضغط ( $70 \text{ cm Hg}$ ). حيث :

$$(R = 8.314 \text{ J/mol K} = 8.314 \text{ kg m}^2/\text{s}^2)$$

$$(8.314 \times 10^7 \text{ erg/ mol K} = 8.314 \times 10^7 \text{ g cm}^2/\text{s}^2)$$

علماً بأن ( $A_{wN} = 14$ )

## الحل

يمكن حساب الجذر التربيعي لمتوسط (معدل) سرعة النيتروجين بإحدى العلاقتين التاليتين :

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_w}}$$

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3PV}{M_w}}$$

وبتطبيق العلاقة :

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_w}}$$

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314 \times 10^7 \text{ g cm}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (27 + 273) \text{ K}}{(2 \times 14) \text{ g mol}^{-1}}}$$

$$u_{\text{rms}} = 51694.85 \text{ cm/s}$$

$$u_{\text{rms}} = 516.95 \text{ m/s}$$

وإذا عوضنا بقيمة ( $R = 8.314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) فإن الوزن الجزيئي يعبر عنه بوحدة ( $\text{kg mol}^{-1}$ ) :

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}$$

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314 \text{ kJ m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (27 + 273) \text{ K}}{\left(\frac{2 \times 14}{1000}\right) \text{ kg mol}^{-1}}}$$

$$u_{\text{rms}} = 516.95 \text{ m/s}$$

**طريقة أخرى للحل :**

ويمكن حل المسألة بالقانون :

$$P = 70 \times 13.59 \times 980.5 = 932749.65 \text{ g cm}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$V = \frac{n R T}{P}$$

$$V = \frac{1 \text{ mol} \times (0.0821 \text{ L.atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (27 + 273) \text{ K}}{\left(\frac{70}{76}\right) \text{ atm}}$$

$$V = 26.7411 \text{ L} = 26741.1 \text{ cm}^3$$

$$\Rightarrow u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3PV}{Mw}}$$

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3 \times (932749.65 \text{ g cm}^2 \text{ s}^{-2}) \times 26741.1 \text{ cm}^3}{(2 \times 14)}}$$

$$u_{\text{rms}} = 51695.6 \text{ cm/s}^2$$

$$u_{\text{rms}} = 516.956 \text{ m/s}^2$$

**مثال (٢٠٧)**

احسب وزن :

(أ) جزيء واحد من غاز الأكسجين ( $\text{O}_2$ )

(ب) جزيء واحد من غاز ثاني أكسيد الكربون ( $\text{CO}_2$ )

علماً بأن الكتل الذرية : ( $\text{O} = 16, \text{C} = 12$ ).

وعدد أفوجادرو ( $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ )

## الحل

$$Mw_{O_2} = 2 \times 16 = 32 \text{ g/mol}$$

$$Mw_{CO_2} = (12) + (2 \times 16) = 44 \text{ g/mol}$$

$$m_{O_2} = \frac{Mw_{O_2}}{N_A} = \frac{32 \text{ g mol}^{-1}}{6.023 \times 10^{23} \text{ molecules mol}^{-1}} = 5.320 \times 10^{-23} \text{ g molecule}^{-1}$$

$$m_{CO_2} = \frac{Mw_{CO_2}}{N_A} = \frac{44 \text{ g mol}^{-1}}{6.023 \times 10^{23} \text{ molecules mol}^{-1}} = 7.305 \times 10^{-23} \text{ g molecule}^{-1}$$

## مثال (٢٠٨)

إذا كانت سرعة جزيئات غاز الأكسجين ( $O_2$ ) تساوي ( $4.25 \times 10^4 \text{ cm/s}$ ) عند درجة صفر مئوية فكم ستكون سرعة جزيئات غاز ثاني أكسيد الكربون ( $CO_2$ ) عند نفس الدرجة الحرارية.  
(علماً بأن الكتل الذرية :  $O = 16, C = 12$ )

## الحل

عند نفس درجة الحرارة فإن سرعة انتشار غازين تخضع لقانون جراهام للانتشار:

$$\frac{u_{O_2}}{u_{CO_2}} = \sqrt{\frac{Mw_{CO_2}}{Mw_{O_2}}}$$

$$\frac{4.25 \times 10^4}{u_{CO_2}} = \sqrt{\frac{44}{32}}$$

$$u_{CO_2} = \frac{4.25 \times 10^4}{\sqrt{\frac{44}{32}}}$$

$$u_{CO_2} = 3.62 \times 10^4 \text{ c ms}^{-1}$$

## مثال (٢٠٩)

إذا علمت أن سرعة جزيئات غاز الأكسجين عند درجة الصفر المئوي هي ( $3.62 \times 10^4 \text{ cm/s}$ ) فاحسب سرعة جزيئات غاز الأكسجين عند درجة حرارة ( $25^\circ\text{C}$ ).

**الحل**

من النظرية الحركية الجزيئية للغازات فإن الطاقة الحركية (KE) تتناسب مع درجة الحرارة لذلك :

$$(KE)_{273\text{ K}} \propto T_{273}$$

$$(KE)_{298\text{ K}} \propto T_{298}$$

$$(KE)_{273\text{ K}} = \frac{1}{2} m_{\text{O}_2} u_1^2$$

$$(KE)_{298\text{ K}} = \frac{1}{2} m_{\text{O}_2} u_2^2$$

$$\frac{(KE)_{273\text{ K}}}{(KE)_{298\text{ K}}} = \frac{1/2 m_{\text{O}_2} u_1^2}{1/2 m_{\text{O}_2} u_2^2} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\Rightarrow \frac{u_1^2}{u_2^2} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$

$$\frac{4.25 \times 10^4 \text{ cm s}^{-1}}{u_2} = \sqrt{\frac{273}{298}}$$

$$u_2 = \frac{4.25 \times 10^4 \text{ cm s}^{-1}}{\sqrt{\frac{273}{298}}}$$

$$u_2 = 4.440 \times 10^4 \text{ cm/s}$$

**مثال (٢١٠)**

احسب معدل مربع سرعة جزيئات النيون (Ne) عند درجة حرارة (25 °C) إلى تلك التي للأرجون (Ar) في نفس الدرجة الحرارية.

**الحل**

بتطبيق العلاقة :



$$\frac{u_{Ne}}{u_{Ar}} = \sqrt{\frac{Aw_{Ar}}{Aw_{Ne}}}$$

$$\left(\frac{u_{Ne}}{u_{Ar}}\right)^2 = \left(\sqrt{\frac{Aw_{Ar}}{Aw_{Ne}}}\right)^2$$

$$\frac{u_{Ne}^2}{u_{Ar}^2} = \frac{Aw_{Ar}}{Aw_{Ne}}$$

$$\frac{u_{Ne}^2}{u_{Ar}^2} = \frac{39.95}{20.18}$$

$$\frac{u_{Ne}^2}{u_{Ar}^2} = 1.980$$

**مثال (٢١١)**

أ) احسب معدل الطاقة الحركية (1 mol) من غاز مثالي عند درجة (25 °C).  
 ب) احسب معدل الطاقة الحركية لجزيء واحد من هذا الغاز المثالي.

**الحل**

أ) باستخدام العلاقة :

$$KE = \frac{3}{2} n R T$$

$$KE = \frac{3}{2} \times 1 \text{ mol} \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298 \text{ K})$$

$$KE = 3716.360 \text{ J/mol}$$

$$KE = 3.720 \text{ kJ/mol}$$

ب) المعدل السابق للحركة (3716.360 J) لمول واحد من الغاز المثالي. والمول الواحد يحوي عدد أفوجادرو من جزيئات الغاز ( $N = 6.023 \times 10^{23}$ ) وبالتالي فإن معدل الطاقة الحركية لجزيء واحد من الغاز المثالي :

$$K_{e_{\text{molecule}}} = \frac{KE_{\text{mole}}}{N_A}$$

$$K_{e_{\text{molecule}}} = \frac{3716.360}{6.023 \times 10^{23}}$$

$$K_{e_{\text{molecule}}} = 6.17 \times 10^{-21} \text{ Joule/molecule}$$

**مثال (٢١٢)**

احسب كثافة الغاز بوحدة (kg/m<sup>3</sup>) عند ضغط (10<sup>5</sup> N/m<sup>2</sup>) عندما يكون الجذر التربيعي لسرعة جزيئاته هو (3 × 10<sup>2</sup> m/s).

**الحل**

من النظرية الحركية لجزيئات الغاز أمكن اشتقاق المعادلة التالية :

$$PV = \frac{1}{3} m N u^2$$

وتعرف هذه المعادلة بالمعادلة الحركية للغازات المثالية.

ويمكن كتابة التعبير الأخير لضغط الغاز بصورة بديلة، حيث (mN) هي الكتلة الكلية للغاز، (V) هي الحجم الكلي، وبذلك فإن الكثافة (d) تساوي (mN/V) وتصبح المعادلة كما يلي :

$$PV = \frac{1}{3} m N u^2$$

$$P = \frac{1}{3} \left( \frac{m N}{V} \right) u^2$$

$$P = \frac{1}{3} (d) u^2$$

$$d = \frac{3 P}{u^2}$$

ووحدة الضغط هنا هي :

(593)

**الفصل الثاني : خواص الغازات**

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

$$P = 1 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$$

$$P = 1 \times 10^5 (\text{kg m s}^{-2}) \text{ m}^{-2}$$

$$\Rightarrow P = 1 \times 10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$$

وبالتالي لحساب الكثافة نعوض في العلاقة السابقة  $\left(d = \frac{3P}{u^2}\right)$  باستخدام وحدات

الضغط  $(\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-2})$  :

$$d = \frac{3 \times (1 \times 10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2})}{(3 \times 10^2 \text{ m s}^{-1})^2}$$

$$d = \frac{3 \times (1 \times 10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2})}{(9 \times 10^4 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2})}$$

$$d = 3.33 \text{ kg/m}^3$$

**مثال (٢١٣)**

(100 g) من خليط من غازي النيتروجين والميثان يحتوي على (31.014 %) وزناً من النيتروجين ويشغل حجماً مقداره (0.99456) لتر عند ضغط محدد وفي درجة (150 °C). احسب الضغط الجزئي لكل غاز والضغط الكلي للخليط.

**الحل**

نحسب أولاً وزن غاز النيتروجين والميثان وفقاً لنسبتهما كما يلي :

$$m_{\text{N}_2} = \left(\frac{31.014\%}{100\%}\right) \times 100 \text{ g} = 31.014 \text{ g}$$

$$m_{\text{CH}_4} = \frac{100 - 31.014}{100} \times 100 \text{ g} = 68.986 \text{ g}$$

ومن ثم نحسب عدد المولات :

$$n_{\text{N}_2} = \frac{m}{M_w} = \frac{31.014}{2 \times 14} = 1.108 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{m}{M_w} = \frac{68.986}{12 + 4} = 4.312 \text{ mol}$$

(593)

وبتطبيق القانون العام للغازات المثالية يمكن حساب ضغط كل غاز على حدة كما يلي:

$$\therefore n_{N_2} = 1.108 \text{ mol}$$

$$P_{N_2} V = n_{N_2} R T$$

$$P_{N_2} = \frac{n_{N_2} R T}{V}$$

$$P_{N_2} = \frac{(1.108 \text{ mol}) \times (0.0821 \text{ L.atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (150 + 273) \text{ K}}{0.99456 \text{ L}}$$

$$P_{N_2} = 38.69 \text{ atm}$$

ويحسب ضغط غاز الميثان بنفس الطريقة :

$$\therefore n_{CH_4} = 4.312 \text{ mol}$$

$$P_{CH_4} V = n_{CH_4} R T$$

$$P_{CH_4} = \frac{n_{CH_4} R T}{V}$$

$$P_{CH_4} = \frac{(4.312 \text{ mol}) \times (0.0821 \text{ L.atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (150 + 273) \text{ K}}{0.99456 \text{ L}}$$

$$P_{CH_4} = 150.570 \text{ atm}$$

ولحساب الضغط الكلي للغاز في الوعاء فإنه يمكن إتباع إحدى طريقتين :

### الطريقة الأولى :

بتطبيق قانون دالتون للضغوط الجزئية والذي ينص على أن الضغط الكلي للغازات في وعاء يساوي مجموع الضغوط الجزئية لتلك الغازات

$$P_{N_2} = 38.69 \text{ atm}$$

$$P_{CH_4} = 150.570 \text{ atm}$$

$$P_t = P_{N_2} + P_{CH_4}$$

$$P_t = 38.69 + 150.570$$

$$P_t = 189.260 \text{ atm}$$

## الطريقة الثانية :

بتطبيق القانون العام للغازات المثالية باستخدام عدد المولات الكلي ( $n_t$ ) :

$$\therefore n_{N_2} = 1.108 \text{ mol}$$

$$\therefore n_{CH_4} = 4.312 \text{ mol}$$

$$\therefore n_t = n_{N_2} + n_{CH_4}$$

$$n_t = 1.108 + 4.312$$

$$n_t = 5.42 \text{ mol}$$

وبتطبيق القانون العام للغازات المثالية :

$$n_t = 5.42 \text{ mol}$$

$$P_t V = n_t R T$$

$$P_t = \frac{n_t R T}{V}$$

$$P_t = \frac{(5.42 \text{ mol}) \times (0.0821 \text{ L. atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (150 + 273) \text{ K}}{0.99456}$$

$$P_t = 189.260 \text{ atm}$$

## مثال (٢١٤)

تم جمع غاز مثالي فوق الماء عند درجة حرارة (25 °C) مما تسبب في تشبعه ببخار الماء فإذا كان حجم الغاز (190 cm<sup>3</sup>) والضغط الكلي (740 mmHg) وإن الضغط الجزئي لبخار الماء في الخليط مساو للضغط البخاري للماء عند درجة حرارة (25 °C) ويساوي (24 mmHg) احسب حجم الغاز الجاف (dry gas) عند ضغط له يساوي (760 mmHg) فافرضاً أن بخار الماء والغاز مثاليا السلوك.

## الحل

أولاً نحسب ضغط الغاز الجاف عندما كان الحجم ( $V = 190 \text{ cm}^3$ ) من قانون دالتون للضغوط الجزئية :

(596)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

$$P_t = P_{\text{dry gas}} + P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$P_{\text{dry gas}} = P_t - P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$P_{\text{dry gas}} = 740 - 24$$

$$P_{\text{dry gas}} = 716 \text{ mmHg}$$

فإذا فرضنا أن ضغط هذا الغاز هو ( $P_1 = 716 \text{ mmHg}$ ) والحجم ( $V_1 = 190 \text{ cm}^3$ ). وبالتالي فإن ضغط الغاز في الحالة الثانية هو ( $P_2 = 760 \text{ mmHg}$ ) عند حجم

( $V_2$ )

ولحساب الحجم ( $V_2$ ) نطبق قانون بويل :

$$P_1 = 736 \text{ mmHg}, \quad V_1 = 190 \text{ cm}^3$$

$$P_2 = 760 \text{ mmHg}, \quad V_2 = ?$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$736 \text{ mmHg} \times 190 \text{ cm}^3 = 760 \text{ mmHg} \times V_2$$

$$V_2 = \frac{736 \text{ mmHg} \times 190 \text{ cm}^3}{760 \text{ mmHg}}$$

$$V_2 = 184 \text{ cm}^3$$

### مثال (٢١٥)

خليط يتكون من ( $0.495 \text{ g}$ ) من الغاز (A) الذي وزنه الجزيئي ( $66 \text{ g/mol}$ ) و ( $0.182 \text{ g}$ ) من الغاز (B) والذي وزنه الجزيئي ( $45.5 \text{ g/mol}$ ). وإن الضغط الكلي لهما هو ( $76.2 \text{ cmHg}$ ). احسب الضغط الجزئي للغازين.

### الحل

نوجد أولاً عدد المولات ومنه ونوجد الكسر المولي لكل غاز :

(596)

(597)

## الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

$$n_A = \frac{m_A}{Mw_A} = \frac{0.495}{66} = 0.0075 \text{ mol}$$

$$n_B = \frac{m_B}{Mw_B} = \frac{0.182}{45.5} = 0.004 \text{ mol}$$

$$n_t = 0.0075 + 0.004 = 0.0115 \text{ mol}$$

$$X_A = \frac{n_A}{n_t} = \frac{0.0075}{0.0115} = 0.6520$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_t} = \frac{0.004}{0.0115} = 0.3480$$

ولحساب الضغط الجزئي للغاز A نتبع العلاقة التالية :

$$P_A = X_A P_t$$

$$P_A = 0.6520 \times 76.2 \text{ cmHg}$$

$$P_A = 49.680$$

وبنفس القانون نحسب الضغط الجزئي للغاز B :

$$P_B = X_B P_t$$

$$P_B = 0.3480 \times 76.2 \text{ cmHg}$$

$$P_B = 26.520$$

وللتأكد من أن الضغوط الجزئية المحسوبة صحيحة فإننا نقوم بجمع هذه الضغوط :

$$P_A = 49.680$$

$$P_B = 26.520$$

$$P_t = P_A + P_B$$

$$P_t = 49.680 + 26.520$$

$$P_t = 76.2 \text{ cmHg}$$

ونلاحظ أن المجموع الكلي المحسوب يساوي الضغط الكلي الوارد في المسألة.

### مثال (٢١٦)

تم استخدام الطريقة المشبعة لحساب الضغط البخاري للكوروبكرين

Chloropicrin ( $\text{CCl}_3\text{NO}_2$ ) وكانت النتائج كما يلي :

وزن السائل المتبخر	الضغط المستخدم	حجم الهواء	درجة الحرارة
0.92 g	731 mmHg	2.151 L	35 °C

احسب الضغط البخاري للمادة.

(597)

علماً بأن الكتل الذرية (C = 12, Cl = 35.5, N = 14, O = 16) و (R = 0.0821 L. atm mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>).

**الحل**

بتطبيق قانون دالتون للضغوط الجزئية :

$$P_{\text{CCl}_3\text{NO}_2} = X_{\text{CCl}_3\text{NO}_2} P_t$$

وبالتالي نحسب أولاً الكسر المولي (X<sub>CCl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub></sub>) :

$$X_{\text{CCl}_3\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{CCl}_3\text{NO}_2}}{n_{\text{CCl}_3\text{NO}_2} + n_{\text{air}}}$$

$$X_{\text{CCl}_3\text{NO}_2} = \frac{\left( \frac{m_{\text{CCl}_3\text{NO}_2}}{\text{Mw}_{\text{CCl}_3\text{NO}_2}} \right)}{\left( \frac{m_{\text{CCl}_3\text{NO}_2}}{\text{Mw}_{\text{CCl}_3\text{NO}_2}} \right) + \left( \frac{PV}{RT} \right)}$$

$$X_{\text{CCl}_3\text{NO}_2} = \frac{\left( \frac{0.92}{164.5} \right)}{\left( \frac{0.92}{164.5} \right) + \left( \frac{\frac{731}{760} \times 2.151V}{0.0821 \times (35 + 273)} \right)}$$

$$X_{\text{CCl}_3\text{NO}_2} = \frac{0.005593}{0.087410}$$

$$X_{\text{CCl}_3\text{NO}_2} = 0.0640$$

وبالتالي يمكن حساب الضغط الجزئي للغاز كما يلي :

$$X_{\text{CCl}_3\text{NO}_2} = 0.0640$$

$$P_{\text{CCl}_3\text{NO}_2} = X_{\text{CCl}_3\text{NO}_2} P_t$$

$$P_{\text{CCl}_3\text{NO}_2} = 0.0640 \times 731 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{CCl}_3\text{NO}_2} = 46.784 \text{ mmHg}$$



**\* مثال (٢١٧)**

مصباح وزنه (30.2341 g) عندما يكون فارغاً من الهواء، ووزنه (30.6771 g) عندما يملأ بغاز (N<sub>2</sub>O)، بينما يكون وزنه (270 g) عندما يملأ بالماء وعند درجة حرارة (15 °C) وضغط (740 mmHg). بافتراض أن سلوك الغازات مثالي.

احسب الوزن الجزيئي للغاز N<sub>2</sub>O عملياً وقارنه بالوزن الجزيئي نظرياً.

علماً بأن كثافة الماء (1 g/cm<sup>3</sup>). و (R = 0.0821 L. atm mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) والكتل الذرية (N = 14, O = 16).

**\* الحل**

نحسب أولاً وزن الغاز N<sub>2</sub>O وذلك بالفرق بين وزن المصباح الفارغ ووزن المصباح وهو مليء بغاز N<sub>2</sub>O :

$$m_{N_2O} = 30.6771 - 30.2341$$

$$m_{N_2O} = 0.443 \text{ g}$$

ووزن الماء الذي ملء به المصباح يساوي :

$$m_{H_2O} = 270 - 30.2341$$

$$m_{H_2O} = 239.7659 \text{ cm}^3$$

ونستفيد من ملاء المصباح بالماء في معرفة حجمه من خلال العلاقة بين الوزن والحجم والكثافة :

$$d_{H_2O} = \frac{m}{V}$$

$$V = \frac{m}{d}$$

$$V = \frac{239.7659}{1 \text{ g cm}^3}$$

$$V = 239.7659 \text{ cm}^3$$

وبالتالي يمكن معرفة الوزن الجزيئي للغاز من خلال القانون العام للغازات المثالية :

$$PV = n R T$$

$$PV = \frac{m}{M_w} RT$$

$$M_w = \frac{m R T}{P V}$$

$$M_w = \frac{(0.443 \text{ g}) \times (0.0821 \text{ L. atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (15 + 273) \text{ K}}{\left(\frac{740}{760}\right) \times \left(\frac{239.7659 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}}\right)}$$

$$M_w = 44.87 \text{ g/mol}$$

وللتأكد من هذا الجواب نوجد الوزن الجزيئي نظرياً من خلال مجموع الكتل الذرية :

$$M_{w_{N_2O}} = 14 + (2 \times 16) = 46 \text{ g/mol}$$

ونلاحظ أن القيمتين التجريبية (العملية) والنظرية متقاربة.

### مثال (٢١٨)

في تجربة فيكتور ماير لحساب الوزن الجزيئي تم تبخير (0.152 g) من مركب له الصيغة العامة  $(C_4H_5)_n$  وقد أزاح حجماً مقداره  $(36.0 \text{ cm}^3)$  فوق الماء عند درجة حرارة  $(16 \text{ }^\circ\text{C})$  وإن الضغط الجوي  $(764.0 \text{ mmHg})$  والضغط البخاري للماء في هذه الدرجة هو  $(13.6 \text{ mmHg})$ .

احسب الوزن الجزيئي للمركب ما صيغته الجزيئية.

### الحل

نحسب ضغط بخار الغاز باتباع قانون دالتون للضغوط الجزئية :

$$P_t = P_g + P_{H_2O}$$

$$P_g = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_g = 764.0 - 13.6$$

$$P_g = 750.4 \text{ mm Hg}$$

وبتطبيق معادلة الغاز المثالي يمكن حساب عدد مولات الغاز :

$$P V = n R T$$

$$n_{(C_4H_5)_n} = \frac{P V}{R T}$$

$$n_{(C_4H_5)_n} = \frac{\left(\frac{750.4}{760}\right) \times \left(\frac{36.0}{1000}\right)}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (16 + 273) \text{ K}}$$

$$n_{(C_4H_5)_n} = 1.49810 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

ومن معرفة وزن الغاز المتبخر وعدد المولات يمكن حساب الوزن الجزيئي للغاز كما يلي :

$$n_{(C_4H_5)_n} = \frac{m}{Mw_{(C_4H_5)_n}}$$

$$Mw_{(C_4H_5)_n} = \frac{m}{n}$$

$$Mw_{(C_4H_5)_n} = \frac{0.152}{1.49810 \times 10^{-3}}$$

$$Mw_{(C_4H_5)_n} = 101.462 \text{ g/mol}$$

ولحساب قيمة (n) في الصيغة  $(C_4H_5)_n$  من خلال الوزن الجزيئي المحسوب : (101.462 g/mol)

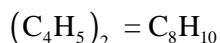
$$Mw_{(C_4H_5)_n} = n(4 \times 12 + 5 \times 1) = 101.462$$

$$n(53) = 101.462$$

$$n = \frac{101.462}{53}$$

$$n = 1.9 \approx 2$$

وبالتالي فإن المركب تكون صيغته الجزيئية هي :



### مثال (٢١٩)

إذا كانت كثافة الأرجون (Ar) السائل  $(1.40 \text{ g/cm}^3)$  عند درجة غليانه البالغة  $(-186 \text{ }^\circ\text{C})$ . احسب الزيادة في الحجم عندما يحول  $(1 \text{ mol})$  منه الى بخار في درجة الغليان وضغط  $(1 \text{ atm})$  فاضاً السلوك المثالي.

## الحل

أولاً نحسب حجم الأرجون السائل من البيانات المعطاة في المسألة عن وزن وكثافة الأرجون :

$$d_{Ar} = \frac{m_{Ar}}{V_{\ell}}$$

$$V_{\ell(Ar)} = \frac{m_{Ar}}{d_{Ar}}$$

$$V_{\ell(Ar)} = \frac{39.95 \text{ g}}{1.40 \text{ g cm}^{-3}}$$

$$V_{\ell(Ar)} = 28.5360 \text{ cm}^3$$

$$V_{\ell(Ar)} = 0.0285360 \text{ L}$$

وهذا يمثل حجم الأرجون السائل.

ولحساب حجم مول واحد من غاز الأرجون فإننا نطبق القانون العام للغاز المثالي :

$$PV = nRT$$

$$V_{g(Ar)} = \frac{nRT}{P}$$

$$V_{g(Ar)} = \frac{(1 \text{ mol}) \times (0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \times (-186 + 273) \text{ K}}{1 \text{ atm}}$$

$$V_{g(Ar)} = 7.1427 \text{ L}$$

وبالتالي فإنه لحساب الزيادة في الحجم عندما يحول سائل الأرجون (1 mol Ar) إلى بخار :

$$V_{\ell(Ar)} = 0.0285360 \text{ L}$$

$$V_{g(Ar)} = 7.1427 \text{ L}$$

$$\Delta V = V_g - V_{\ell}$$

$$\Delta V = 7.1427 - 0.0285360$$

$$\Delta V = 7.114164 \text{ L}$$

ويتضح أن حجم السائل قليل جداً مقارنة مع حجم البخار.

## مثال (٢٢٠)

احسب الوزن الجزيئي لمادة عضوية مجهولة في حالة تبخر (0.1525 g) من السائل فإن البخار يشغل حجماً قدره (35.05 cm<sup>3</sup>) في درجة حرارة (20 °C) وضغط (730 mmHg) وأن التحليل الكيماوي للمادة كما يلي :

النسبة المئوية		
Br	H	C
73.32 %	4.58 %	22.10 %

ثم احسب الصيغة الجزيئية للمركب فافرضاً أن الغاز مثالي السلوك.

علماً بأن (R = 0.0821 L . atm mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

والكتل الذرية (C = 12, H = 1, Br = 79.9).

## الحل

نحسب أولاً عدد المولات من الغاز باستخدام قانون الغاز المثالي :

$$P V = n R T$$

$$n = \frac{P V}{R T}$$

$$n = \frac{\left(\frac{730}{760}\right) \text{atm} \times \left(\frac{35.05}{1000}\right) \text{L}}{\left(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm mol}^{-1} \text{K}^{-1}\right) \times (20 + 273) \text{K}}$$

$$n = 0.00140 \text{ mol}$$

ومن عدد المولات يمكن حساب الوزن الجزيئي كما يلي :

$$n = 0.00140 \text{ mol}$$

$$n = \frac{m}{M_w}$$

$$M_w = \frac{m}{n}$$

$$M_w = \frac{0.1525}{0.00140}$$

$$M_w = 108.930 \text{ g/mol}$$

ولمعرفة الصيغة الجزيئية فإننا نوجد وزن كل عنصر كما يلي :

$$\text{wt. of C} = \frac{22.10}{100} \times 108.930 = 24.07$$

$$\text{wt. of H} = \frac{4.58}{100} \times 108.930 = 4.990$$

$$\text{wt. of Br} = \frac{73.32}{100} \times 108.930 = 79.867$$

وبقسمة الوزن السابق على الوزن الذري لكل عنصر نحصل على :

$$\text{wt. of C} = 24.07, \text{ wt. of H} = 4.990, \text{ wt. of Br} = 79.867$$

C : H : Br

$$\frac{24.07}{12} : \frac{4.990}{1} : \frac{79.867}{79.9}$$

$$2.006 : 4.990 : 0.9996$$

$$2 : 5 : 1$$

وبالتالي فإن الصيغة الجزيئية تكون :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  والتي لها الوزن الجزيئي (108.9 g/mol).

### مثال (٢٢١)

تم وضع قطرة من الماء حجمها ( $0.050 \text{ cm}^3$ ) عند درجة ( $54^\circ\text{C}$ ) في إناء مفرغ سعته (1 L)، فإذا تم حفظ الإناء في هذه الدرجة كم يتبقى من الماء السائل عند حالة الإتزان علماً بأن كثافة الماء في هذه الدرجة الحرارية هي ( $0.9862 \text{ g/cm}^3$ ) وضغط بخار الماء هو ( $112.5 \text{ mmHg}$ ). افرض أن بخار الماء يسلك سلوك الغاز المثالي.

## الفصل الثالث

## الحالة السائلة

## Liquid State

## قوى التجاذب بين الجزيئات

## Intermolecular Attractive Forces

تتحكم درجة الحرارة بالطاقة الحركية للجزيئات، ويتحكم الضغط بالمسافة الفاصلة بين الجزيئات، فلكي يسال غاز فإن ما يجب عمله هو خفض درجة الحرارة وزيادة الضغط.

## أنواع قوى التجاذب بين الجزيئات

## Types of Intermolecular Attractive Forces

هناك قوى تجاذب بين جزيئات السائل، وهذه القوى أضعف بكثير من الرابطة التساهمية التي تربط بين الذرات في الجزيء، فمثلاً الطاقة اللازمة لتبخير السائل (إبعاد الجزيئات بعضها عن بعض) أقل بكثير من الطاقة اللازمة لتكسير الروابط في جزيئات السائل.

## أنواع القوى التي تؤدي الى تجاذب جزيئات السائل

(١) قوى ثنائي القطب – ثنائي القطب

(٢) الرابطة الهيدروجينية (Hydrogen Bond)

(٣) قوى فان درفالز (قوى لندن)

وهذه القوى تعتبر قوى إلكتروستاتيكية أي أنها ناتجة عن تجاذب بين شحنات سالبة وأخرى موجبة .

## قطبية الجزيئات

تمتاز بعض الجزيئات بأن الإلكترونات الرابطة بين ذراتها تتزاح نحو أحد الذرات أكثر مما يجعل هذه الناحية أكثر سالبية والناحية الأخرى أكثر إيجابية فيوصف الجزيء حينئذ بأنه قطبي (Polar Molecule)، كما توصف الرابطة بين الذرتين بأنها قطبية (Polar Bond).

وبالتالي فالجزيئات القطبية هي الجزيئات التي تحمل في أحد طرفيها شحنة جزئية موجبة وفي الطرف الآخر شحنة جزئية سالبة، ووجود هذه الشحنات ناتج عن فرق في السالبية الكهربائية بين الذرات المكونة للجزيء. والجدول (1) يبين القيم التقريبية للسالبية الكهربائية لعناصر الجدول الدوري.

جدول (1) : القيم التقريبية للسالبية الكهربائية لعناصر الجدول الدوري :

H																		
2.1																		
Li	Be											B	C	N	O	F		
1.0	1.5											2.0	2.5	3.0	3.5	4.0		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		
0.9	1.2											1.5	1.8	2.1	2.5	3.0		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.9	1.9	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		
0.7	0.9	1.0	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.9	1.9	2.0	2.2		
Fr	Ra	Lu																
0.7	0.9	1.2																

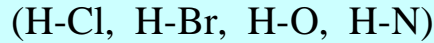


س) كيف تزداد الصفة القطبية؟

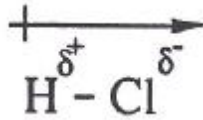
ج) تزداد الصفة القطبية كلما كان الفرق في السالبية الكهربية بين الذرات عالياً.

### الرابطة التساهمية القطبية

الرابطة التساهمية القطبية هي رابطة تنشأ بين ذرتين يكون الفرق في السالبية الكهربية بينهما أكثر من (0.3) وأقل من (1.7). وفيها يكون الزوج الإلكتروني الرابط أقرب الى الذرة التي لها سالبية كهربية أعلى، ومن أمثلتها:



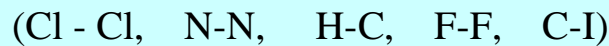
وتمثل قطبية الرابطة بسهم يتجه نحو الذرة الأعلى في السالبية الكهربية كما في الشكل التالي :



تزداد قوى التجاذب بين الجزيئات بازدياد قطبية الجزيئات وبالتالي فالسوائل ذات الجزيئات القطبية لها ضغط بخاري أقل ودرجة غليان أعلى مقارنة بالسوائل غير القطبية التي لها وزن جزيئي مقارب للجزيئات القطبية وستتضح هذه الفروق عند دراسة الضغط البخاري ودرجة الغليان في جزء لاحق من هذا الفصل.

### الرابطة التساهمية غير القطبية (النقية)

الرابطة التساهمية غير القطبية هي رابطة تنشأ بين ذرتين متماثلتين أو متقاربتين في السالبية الكهربية كما في الأمثلة التالية :



وفي حالة وجود ذرتين متشابهتين فقط فإن الزوج الإلكتروني الرابط يكون في المنتصف بين الذرتين .

س) كيف تقاس الصفة القطبية؟

ج) تقاس القطبية بالعزم القطبي (Dipole Moment) الذي يرمز له بالرمز

( $\mu$ )

حيث:

$$\mu = \delta d$$

العزم القطبي = الشحنة  $\times$  طول الرابطة

$\delta$  : مقدار الشحنة ووحدتها كولوم (Coulomb) ورمزها (C)

علماً بأن شحنة الأيون = شحنة الإلكترون =  $1.6 \times 10^{-19}$  coulomb

d : المسافة الفاصلة بين الشحنتين (طول الرابطة) ووحدتها متر .

وحدة العزم القطبي هي ديبي (Debye) : حيث :

$$1 \text{ Debye} = 3.34 \times 10^{-30} \text{ coulomb . meter}$$

جدول (٢) : قيم العزم القطبي لبعض الجزيئات بوحدة ديبي (Debye)

الجزيء	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HI	HBr	HCl	HF
العزم القطبي	1.49	1.85	0.38	0.78	1.03	1.19

مثال (١)

احسب العزم القطبي للجزيء (H-F) علماً بأن طول الرابطة ( $d = 92 \text{ pm}$ )

و :  $1e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ,  $1D = 3.34 \times 10^{-30} \text{ C. m}$ ,  $1 \text{ m} = 1 \times 10^{12} \text{ pm}$

pm)

الحل

نوجد أولاً طول الرابطة (Bond Length) بوحدة المتر كما يلي :

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاني

$$\text{Bond Length} = \frac{92 \text{ pm}}{1 \times 10^{12} \text{ pm/m}} = 9.2 \times 10^{-11} \text{ m}$$

نوجد العزم القطبي كما يلي :

$$\mu = \delta d$$

$$\mu = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C} \times 9.2 \times 10^{-11} \text{ m}$$

$$\mu = 1.47 \times 10^{-29} \text{ C. m}$$

نوجد العزم القطبي بوحدة الديباي كما يلي :

$$1D = 3.34 \times 10^{-30} \text{ C. m}$$

$$\mu D = 1.47 \times 10^{-29} \text{ C. m}$$

$$\Rightarrow \mu = \frac{1.47 \times 10^{-29} \text{ C. m}}{3.34 \times 10^{-30} \text{ C. m/Debye}} = 4.4 D$$

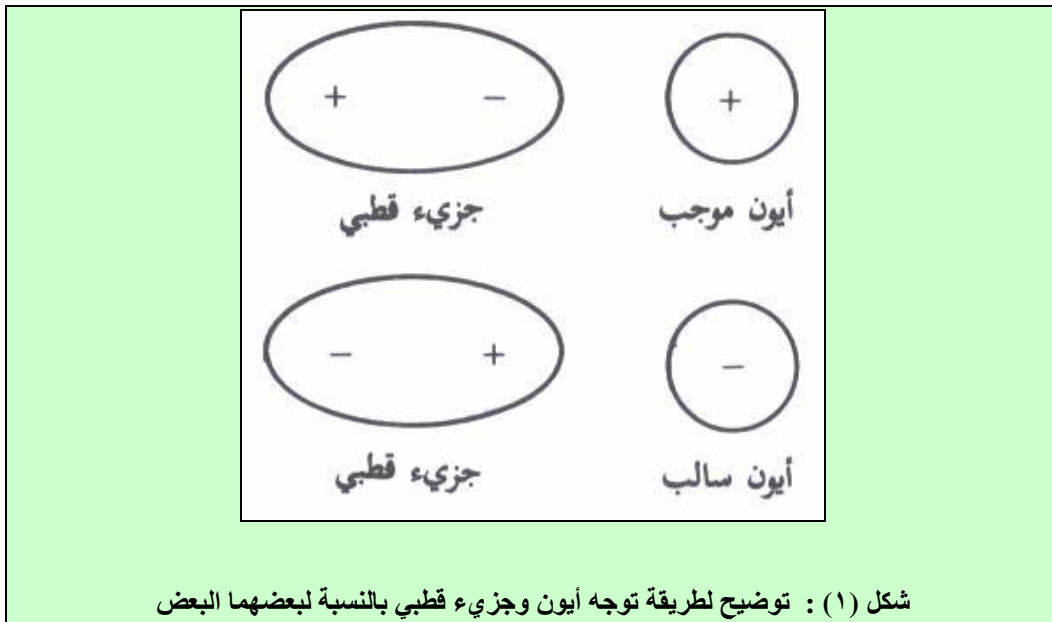
### أنواع قوى التجاذب

#### (1) قوى تجاذب بين أيون وجزيء ثنائي القطب

#### Ion-Dipole Attractive Forces

(س) كيف يتوجه أيون وجزيء قطبي لبعضهما البعض؟

(ج) عند وجود أيون – سالباً كان أو موجباً – بالقرب من جزيء قطبي فإن كلاً منهما سيتوجه بطريقة معينة تؤدي إلى تجاذبهما ، حيث يواجه الأيون وضعاً معيناً بحيث يواجه نهاية القطب المخالفة له بالإشارة (شكل 1).

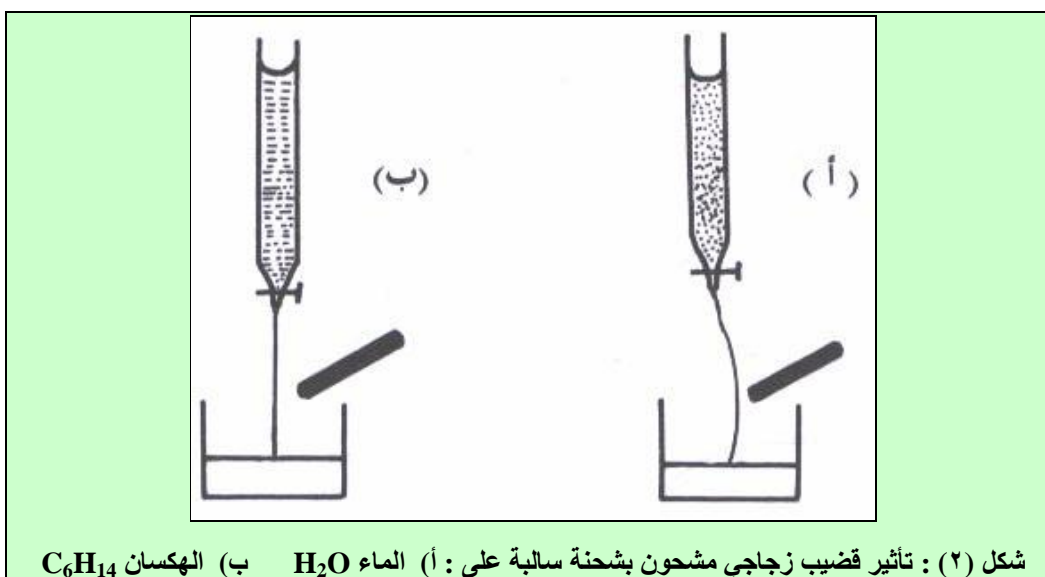


ولقد وجد أن قوة التجاذب الناشئة في هذه الحالة (F) تتناسب طردياً مع كل من شحنة الأيون (Q) والعزم القطبي للجزيء ( $\mu$ ) وعكسياً مع مربع المسافة الفاصلة بين مركزي الأيون والجزيء ( $d^2$ ):

$$F \propto \frac{Q \mu}{d^2}$$

### مثال توضيحي لأثر القوى القطبية :

عند حك قضيب زجاجي بقطعة من الحرير (يكتسب شحنة سالبة) ومن ثم تقريبه من تيار مائي مناسب عبر سحاحة فإن تيار الماء سينحرف باتجاه القضيب (شكل ٢ أ). هذا الانحراف نحو القضيب لا يحدث فيما لو استخدم سائل الهكسان ( $C_6H_{14}$ ) عوضاً عن الماء (شكل ٢ ب).



**س) علل ما يحدث في الحالتين.**

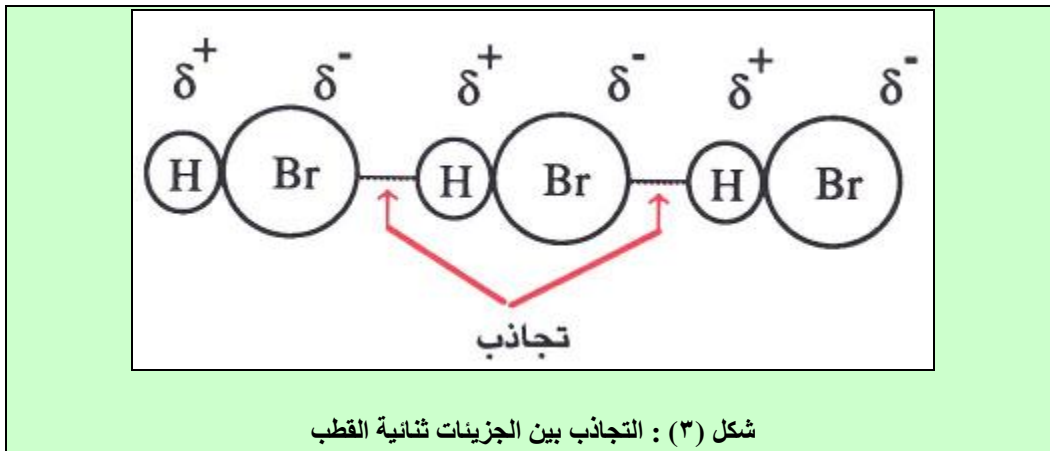
بسبب اتخاذ جزيئات الماء  $H_2O$  (القطبية) وضعاً تكون فيها النهايات الموجبة للأقطاب باتجاه قضيب الزجاج ذي الشحنة السالبة الأمر الذي لا يحدث في حالة الهكسان لكون جزيئاته غير قطبية .

## ٢) قوى التجاذب بين ثنائيات الأقطاب

### Dipole-Dipole Attractive Forces

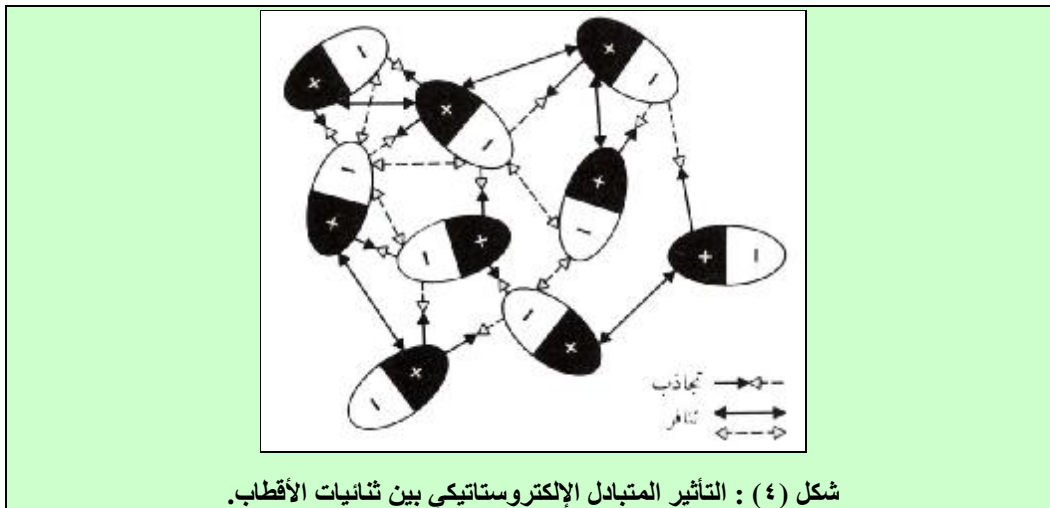
وهي قوى تجاذب تنشأ بين الجزيئات القطبية مثل:

كلوريد الهيدروجين ( $HCl$ )، بروميد الهيدروجين ( $HBr$ )، كلوريد اليود ( $ICl$ )، الكلوروفورم ( $CH_3Cl$ )، ثنائي كلوريد الميثان  $CH_2Cl_2$ ، حيث تنظم هذه الجزيئات نفسها، بحيث يقترب القطب الموجب لجزيء من القطب السالب في جزيء آخر كما يظهر من الشكل (٣).



تتخذ النهايات المختلفة للأقطاب أوضاعاً متقابلة مما يؤدي الى تجاذبها. ومن أهم العوامل المؤثرة على قوى التجاذب بين ثنائيات الأقطاب: طريقة توجيه هذه الأقطاب.

وتميل الجزيئات ثنائية القطب الى أن ترتب نفسها، بحيث أن الشحنة الموجبة الجزيئية على أحدها تكون بقرب الشحنة السالبة الجزيئية على الجزيئات الأخرى، وبما أن الجزيئات في حركة وتصادم مستمرين مع بعضها بعضاً، فإن هذا الوصف يكون بعيداً عن الكمال، خاصة في السوائل والغازات، ومع ذلك، يرجح التجاذب بين الأطراف المشحونة بشحنات متعاكسة للجزيئات ثنائية القطب على التنافر بين الأطراف المتماثلة الشحنة، فيتواجد نتيجة ذلك تجاذب إجمالي صافي بينها (شكل ٤).



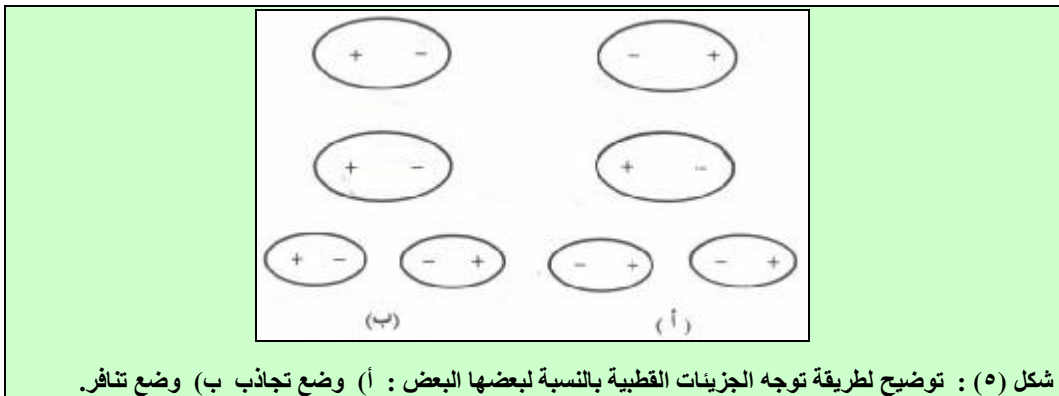
**س) قارن بين التجاذبات بين الجزيئات ثنائية القطب والروابط الأيونية أو التساهمية؟**

التجاذبات بين الجزيئات ثنائية القطب أضعف بكثير عادةً من الروابط الأيونية أو التساهمية، فهي حوالي (1 %) فقط من قوتها. وشدتها تتناقص بسرعة كبيرة كلما ازدادت المسافة بين ثنائيات الأقطاب، وهكذا فإن تأثيراتها بين جزيئات الغاز الشديدة التباعد أقل بكثير مما هي عليه بين الجزيئات المرصوصة بإحكام في السوائل أو المواد الصلبة. وهذا هو سبب تصرف جزيئات الغاز وكأنما ليس بينها قوى تجاذب على الإطلاق.

وبالمقارنة بين الحالتين الصلبة والسائلة من جهة أوضاع الجزيئات ثنائية القطب فإنه :

في الحالة الصلبة : يتم ذلك بحيث تكون قوى التجاذب كبيرة جداً (شكل ٥ أ)، أما في الحالة السائلة وبسبب قدرة الجزيئات على الحركة المستمرة فإن الذي يحدث هو اتخاذ الأقطاب مرات لأوضاع متجاذبة ومرات أخرى لأوضاع متنافرة (شكل ٥ ب). ولكن وجد أن الحاصل النهائي هو حدوث تجاذب فيما بين الأقطاب بمعدل أعلى من التنافر. ولقد وجد أن ذلك يتناسب طردياً مع مربع العزم القطبي لكل قطب ( $\mu^2$ ) وعكسياً مع القوة السادسة للمسافة الفاصلة بين مركزي القطبين : ( $d^6$ )

$$F \propto \frac{\mu^2}{d^6}$$



(س) ما تأثير ازدياد المسافة على هذه القوى؟

(ج) من العلاقة :

$$F \propto \frac{\mu^2}{d^6}$$

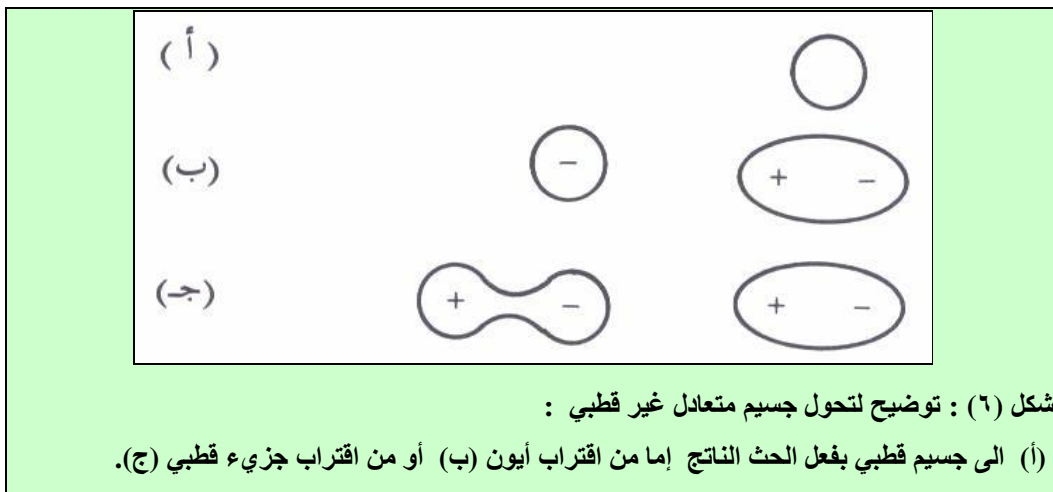
فإن تأثير هذه القوى يتلاشى تدريجياً بازدياد المسافة ولا يكون أثره هاماً إلا في الحالات التي تكون فيها الجزيئات متقاربة من بعضها البعض.

### ٣) قوى التجاذب بين أيون وجزيء قطبي مستحث

#### Ion-Induced Dipole Attractive Forces

(س) ما تأثير اقتراب أيون أو جزيء مستقطب من جزيء أو ذرة متعادلة وغير قطبية؟

يؤدي اقتراب أيون ما أو أي جزيء قطبي من جزيء أو ذرة متعادلة (أو غير قطبية) إلى التأثير على السحابة الإلكترونية للجسيم غير القطبي بحيث تكون كثافتها حول الجسيم متفاوتة فتكون عالية في ناحية ومنخفضة في الناحية المعاكسة كما يتضح من الشكل (٦). وفي كلا الحالتين فإن الجسم المتعادل وغير القطبي يكتسب الصفة القطبية عن طريق الحث مما يؤدي إلى نشوء تجاذب بين القطب المستحث والأيون (أو الجزيء القطبي) الذي قام بعملية الحث.





(س) ما العوامل المؤثرة على قوة التجاذب فيما بين القطب المستحث والأيون (أو الجزيء القطبي) الذي قام بعملية الحث؟

- (١) مقدار هذه القوة يتناسب طردياً مع مدى السهولة التي يمكن بها حدوث عملية الحث، والتي تعتمد بدورها على المدى المتاح للسحابة الإلكترونية للجسيم المتعادل غير الأيوني ليمتد تأثيرها وفعالها عليه وهو ما يسمى بقابلية الإستقطاب (Polarizability) والتي تكون عالية في حالة الجسيمات ذات العدد الأعلى من الإلكترونات أولاً والتميزة بسعة انتشار سحابتها الإلكترونية ثانياً.
- (٢) كذلك تتناسب عكسياً مع القوة الرابعة للمسافة الفاصلة بين مركزي الجسمين.

(س) متى تكون قابلية الإستقطاب عالية (Polarizability)؟

- (١) في حالة الجسيمات ذات العدد الأعلى من الإلكترونات.
- (٢) في حالة الجسيمات المتميزة بسعة انتشار سحابتها الإلكترونية.

#### ٤) الرابطة الهيدروجينية

#### Hydrogen Bond

#### تعريفها :

تنشأ الرابطة الهيدروجينية بين الجزيئات ثنائية القطب بشكل خاص عندما ترتبط ذرة الهيدروجين تساهمياً مع عنصر صغير جداً ذي سالبية كهربية عالية مثل : الفلور، الأكسجين، النيتروجين . ففي هذه الحالات التي تنتج جزيئات عالية القطبية للغاية، حيث تحمل ذرة الهيدروجين الصغيرة كمية لا بأس بها من الشحنة الموجبة. وبما أن النهاية الموجبة لثنائي القطب بإمكانها الاقتراب عن كثب من النهاية السالبة لثنائي قطب مجاورة، ففوة التجاذب بين النهائيتين كبيرة الى حد ما. ويدعى هذا النوع الخاص من التجاذب ثنائي القطب بالرابطة الهيدروجينية (Hydrogen Bond) وتعادل حوالي 5% الى 10% من قوة الرابطة التساهمية العادية .

والرابطة الهيدروجينية هي إحدى أنواع القوى القطبية (رابطة فيزيائية) بل أكثر قوة منها ، ومما سبق فإنها تنشأ نتيجة فرق كبير في السالبية الكهربائية بين ذرة الهيدروجين (ذي السالبية الكهربائية 2.2 ) في جزيء (المرتبطة أصلاً بذرة

أكسجين أو نيتروجين أو فلور) وذرة عنصر في جزيء آخر مثل لها سالبية كهربية عالية مثل: (N = 3, O = 3.5, F = 4).

ويتم تكوين هذه الرابطة من خلال زوج الإلكترون الحر الموجود على الأكسجين أو الفلور أو النيتروجين التي تنتمي للجزيء الآخر المثل. وبسبب أن الفرق في السالبة كبير فتتكون رابطة قوية .

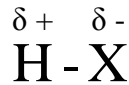
ولا يحدث الترابط الهيدروجيني إلا في وجود ذرات الهيدروجين فقط (علل)، ذلك لأن للذرات الأخرى أغلفة اليكترونية تحجب أنويتها عن ذلك الترابط. لهذا نجد أن الرباط الهيدروجيني لا يحدث إلا مع المركبات التي تحتوي على الهيدروجين دون غيرها.

**س) ما تأثير الفرق في السالبة الكهربائية بين الهيدروجين والذرات (F, N, O)؟**

ج) هذا الفرق كاف لإحداث استقطاب في الجزيء (بمعنى نشوء نهايتين أحدهما موجبة والأخرى سالبة).

**س) كيف يحدث هذا الإستقطاب؟**

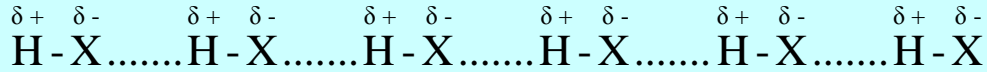
ج) يحدث استقطاب الجزيء نتيجة لانحياز الإلكترونات الرابطة بين الذرتين نحو الذرة الأعلى سالبية كهربية مما يجعل السحابة الإلكترونية حولها ذات كثافة أعلى منها حول ذرة الهيدروجين فيصبح الجزيء عبارة عن قطب يكون الهيدروجين نهايته الموجبة :



حيث تمثل : X الذرة الأعلى سالبية كهربية. (F, O, N).

**س) ماذا ينتج عن نشوء الجزيئات القطبية السابقة؟**

ج) ينشأ قوى تجاذب بين هذه الجزيئات القطبية من نوع قوى التجاذب بين جزيء ثنائي القطب وآخر ثنائي القطب، حيث تتجاذب الجزيئات عبر نهاياتها القطبية :



ونظراً لأن ذرة الهيدروجين هي المشارك في جعل الجزيء قطبياً، لذلك تسمى القوة الرابطة بين الجزيئات ثنائية القطب باسم الرابطة الهيدروجينية (مثلت الرابطة الهيدروجينية بالخط المنقط).

إن وجود الرابطة الهيدروجينية بين الجزيئات يؤدي الى زيادة تجاذبها مع بعضها البعض وبالتالي يزيد من درجة غليانها ويقلل من ضغطها البخاري.

وكلما زاد عدد الروابط الهيدروجينية بين الجزيئات فإن ذلك يؤدي الى زيادة تجاذبها مع بعضها البعض وبالتالي يزيد من درجة غليانها .

(س) **علل: درجة غليان الماء (100 °C) أعلى من النشادر (33 °C -) NH<sub>3</sub>**

(ج) ذلك أن عدد الروابط الهيدروجينية في الماء أعلى منها في النشادر .

(س) **علل : درجة غليان فلوريد الهيدروجين (17 °C) HF أعلى من درجة غليان بروميد الهيدروجين (70 °C -) HBr**

(ج) السبب هو وجود الرابطة الهيدروجينية بين جزيئات فلوريد الهيدروجين، بينما لا توجد هذه الروابط الهيدروجينية بين جزيئات بروميد الهيدروجين (HBr).



(س) **علل : درجة غليان الماء (100°C) أعلى من درجان غليان كبريتيد الهيدروجين (61 °C -) H<sub>2</sub>S**

(ج) لوجود روابط هيدروجينية بين جزيئات الماء (H<sub>2</sub>O)، بينما لا توجد هذه الروابط الهيدروجينية بين جزيئات كبريتيد الهيدروجين (H<sub>2</sub>S).

(س) **علل : لا توجد روابط هيدروجينية بين جزيئات الإيثر الميثيلي (H<sub>3</sub>C-O-CH<sub>3</sub>)**

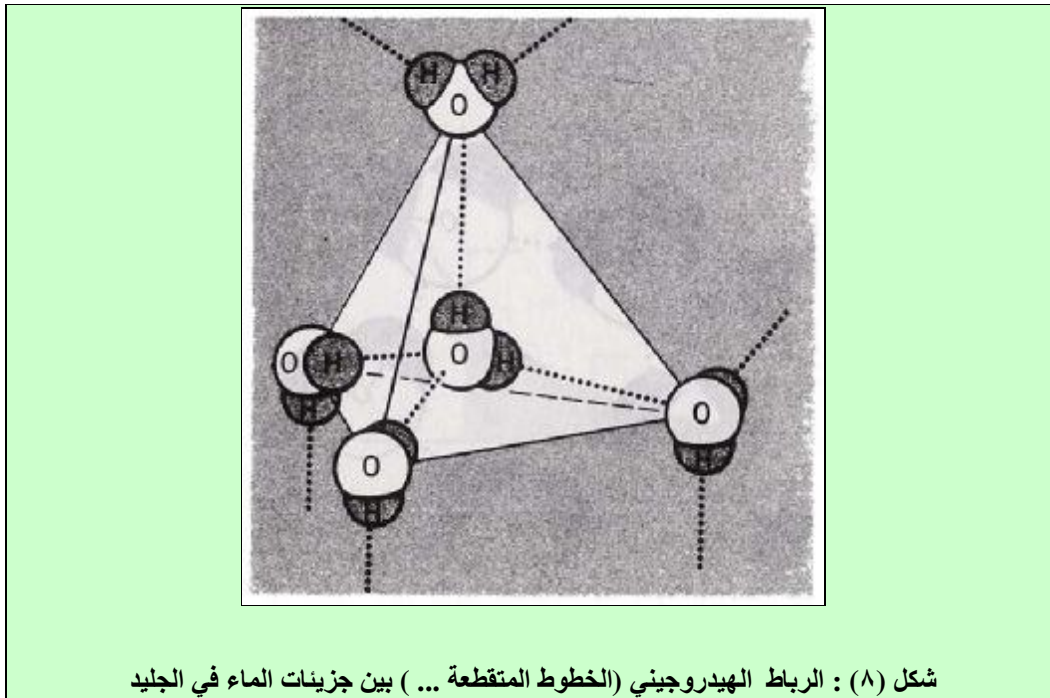
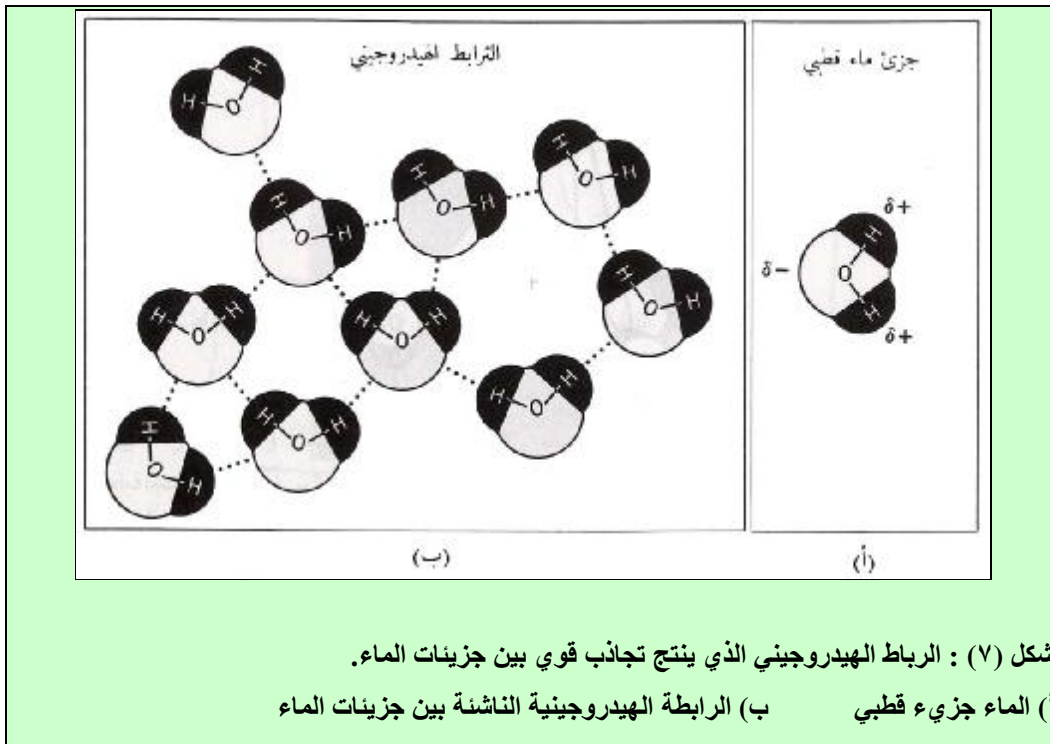
ج) وذلك لعدم وجود ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة ذات سالبية كهربية مرتفعة مثل (F, N, O).

س) هل يمكن للرابطة الهيدروجينية أن تتكون إذا استبدلنا (N, O, F) بذرة كبريت (S) أو كلور (Cl) أو (Br)؟ لماذا؟

ج) لا تنشأ الرابطة الهيدروجينية إذا استبدلنا ذرة الأكسجين أو النيتروجين أو الفلور بأي ذرة أخرى كذرة الكبريت (S) أو الكلور (Cl) أو البروم (Br) على الرغم من أن كهروسالبيتها عالية كالسابقات (ارجع جدول ١) وذلك لأن ذرة الهيدروجين صغيرة جداً ويناسب صغرها هذا صغر ذرات الأكسجين والنيتروجين والفلور.

### أهمية الرابطة الهيدروجينية

الرابطة الهيدروجينية هي أحد أنواع قوى التجاذب الضعيفة ذات الأهمية الكبيرة. ففي الماء مثلاً تؤثر الجزيئات بقوة على بعضها البعض بواسطة الرباط الهيدروجيني (شكل ٧). وينتج عن هذا قوى تجاذب أقوى بكثير من تلك التي بين جزيئات أخرى مماثلة لها في الحجم والكتلة، وهي التي تجعل الماء سائلاً عند درجة حرارة الغرفة. والرباط الهيدروجيني مسؤول أيضاً في التحكم في توجيه جزيئات الماء في حالة الجليد كما في الشكل (٨)، حيث يوجد كل جزيء من جزيئات الماء محاطاً بأربعة جزيئات أخرى ومرتبطة معها بواسطة روابط هيدروجينية. وسبب هذا في امتلاك الجليد لبنية "مفتوحة" للغاية، وفي جعل الجليد أقل كثافة من الماء السائل حيث يطفو فوقه. ولهذا السبب تطفو المكعبات والجبال الجليدية (وهذا هو السبب في الكارثة التي حلت بسفينة الركاب تيتانك Titanic التي غرقت إثر اصطدامها بجلج جليدي).



## تأثير الرابطة الهيدروجينية على صفات الماء

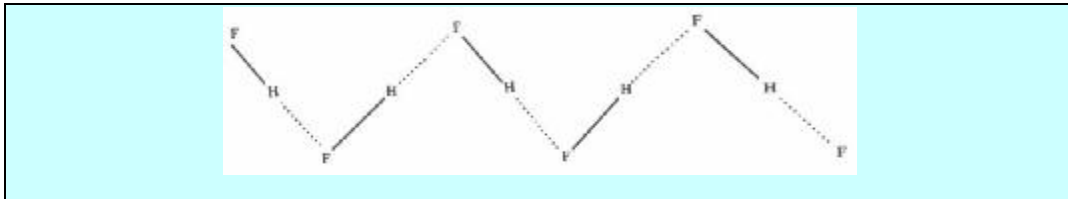
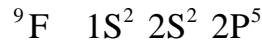
- (١) ينتج عن الرابطة الهيدروجينية في الماء قوى تجاذب أقوى بكثير من تلك التي بين جزيئات أخرى مماثلة لها في الحجم والكتلة.
- (٢) بسبب الروابط الهيدروجينية نجد أن الماء له درجة غليان عالية حيث تبلغ الحرارة النوعية المكتسبة للتبخير (2257 J/g).
- (٣) والروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء هي التي تجعل الماء سائلاً عند درجة حرارة الغرفة .
- (٤) تفسر قوة هذه الرابطة صغر المسافة التي تربط بين ذرات الهيدروجين والأكسجين مما ينتج عنه انخفاض ملحوظ في كثافة الماء عند درجة التجمد .
- (٥) الترابط الهيدروجيني مسؤول أيضاً عن التحكم في توجيه جزيئات الماء في الجليد كما سبقت الإشارة إليه.

## أمثلة للرابطة الهيدروجينية

## (١) جزيء فلوريد الهيدروجين HF

(س) علل : تظهر جزيئات فلوريد الهيدروجين HF على هيئة خطوط متعرجة؟

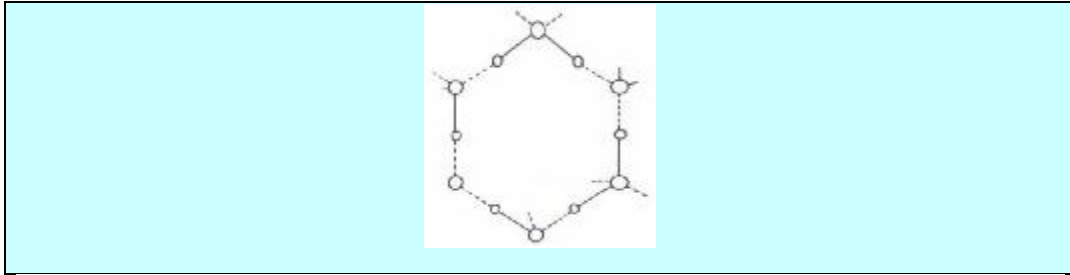
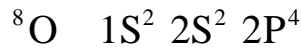
يوجد على ذرة الفلور المرتبطة بالهيدروجين ثلاثة أزواج الكترونية حرة، وبالتالي فإنه يمكن لذرة الفلور عمل رابطة هيدروجينية مع ذرة هيدروجين جزيء آخر من (HF) في أي اتجاه. لهذا السبب تظهر جزيئات (HF) على هيئة خطوط متعرجة (zigzag).



٢) جزيء الماء :  $H_2O$ 

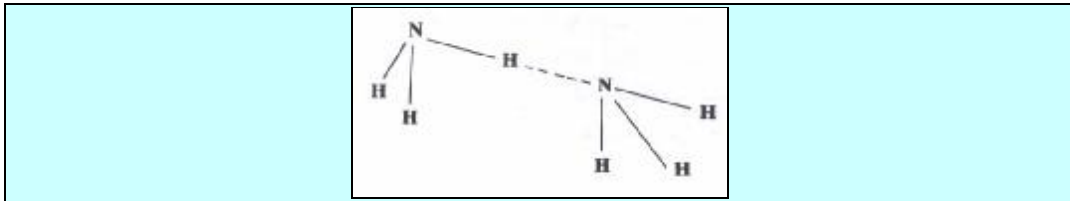
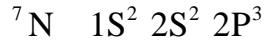
(س) علل : ظهور جزيئات الماء على هيئة شبكة؟

(ج) نظراً لوجود زوجين الكترونيين حرين في ذرة الأكسجين المرتبطة بالهيدروجين فإنه يمكن لذرة الأكسجين عمل رابطة هيدروجينية مع ذرة هيدروجين جزيء آخر ( $H_2O$ ) في أي اتجاه من هذين الإتجاهين. لهذا السبب تظهر جزيئات الماء على هيئة شبكة.

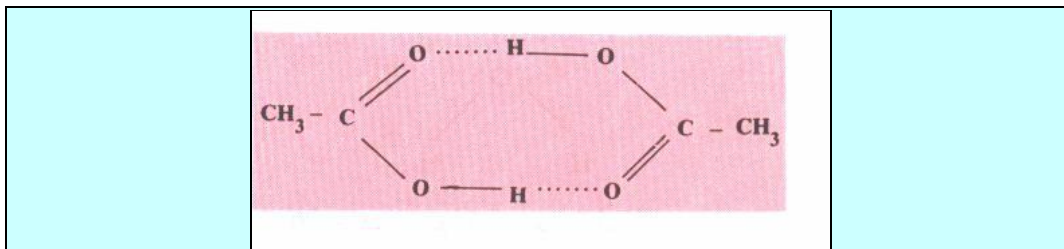
٣) جزيء النشادر :  $NH_3$ 

(س) علل : تظهر جزيئات النشادر على هيئة تفرعات؟

(ج) نظراً لوجود زوج الكتروني حر في ذرة النيتروجين المرتبطة بالهيدروجين فإنه لا يمكن لذرة النيتروجين عمل رابطة هيدروجينية مع ذرة هيدروجين جزيء آخر إلا في اتجاه واحد، لهذا السبب تظهر جزيئات النشادر على هيئة تفرعات .

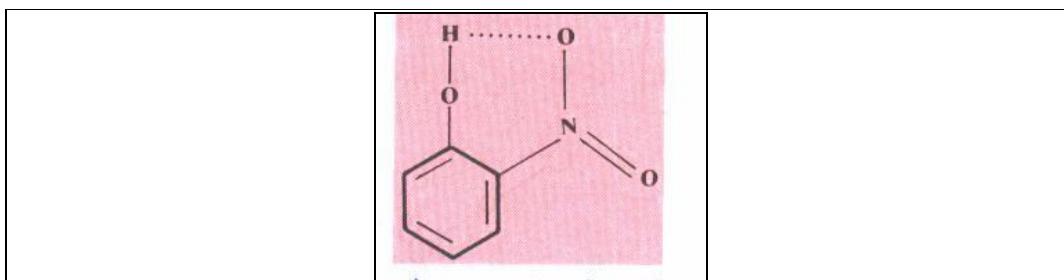


## ٤) بعض المركبات العضوية Some Organic Compounds

أ) حمض الخل :  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 

ب) أورثونيتروفينول : O-Nitrophenol

وفيه تظهر الرابطة الهيدروجينية في نفس الجزيء.



## أهمية ودور قوى التجاذب بين الجزيئات

Van der Waals Forces (قوى فان درفالز)

نظراً لعدم قدرة الهيليوم (He) لتكوين روابط كيميائية مستقرة، لهذا يتوقع أن يبقى هذا العنصر على هيئة غاز حتى درجة الحرارة  $(0^\circ\text{K} = -273^\circ\text{C})$ . وبالرغم من تواجده على هيئة غاز حتى عند درجات حرارة منخفضة إلا أنه يتكثف الى سائل عند  $(4^\circ\text{K})$  ويتجمد متحولاً الى صلب عند ضغط  $(25\text{ atm})$  وعند درجة حرارة  $(1^\circ\text{K})$ .

توحي هذه المعلومات بوجود قوى بين ذرات الهيليوم – هذه القوى ضعيفة ولكنها موجودة بدون شك. وعند انخفاض درجات الحرارة بصورة كافية فإن هذه القوى



إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاني

تتغلب على الإثارة الحرارية مما يؤدي الى تكثف الهليوم. وتعرف هذه القوى المسببة لذلك بقوى فان درفالز. وهذه القوى هي القوى الموصوفة عند تطبيق معادلة فان درفالز في حالة الغازات الغير مثالية .

### (س) علل : تسمية الروابط بين الجزيئات بالروابط الفيزيائية؟

(ج) بسبب أن قوى التجاذب المذكورة لا تؤدي إلا إلى إحداث تغيرات فيزيائية على المادة. بمعنى أن تلك الروابط لا تؤدي الى حدوث تغير في الطبيعة الكيميائية للمادة.

### مثال توضيحي :

الأكسجين ( $O_2$ ) في حالته الغازية ، حيث تكون قوى التجاذب بين جزيئاته ضعيفة أو معدومة، هو نفسه الأكسجين في حالته السائلة حيث تنشأ بين جزيئاته قوى تجاذب قوية نسبياً.

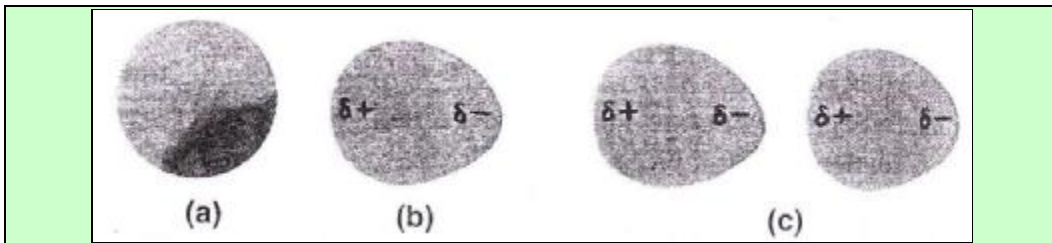
### (س) ما الفرق بين الروابط الكيميائية وبين الروابط الفيزيائية ؟

الروابط الكيميائية Chemical Bonds	قوى التجاذب الجزيئية البينية (الروابط الفيزيائية) Intermolecular Attractive Forces
تنشأ بين ذرة وأخرى لتكوين جزيء مركب	تنشأ فيما بين جزيء وجزيء، أو ذرة وذرة ، أو ذرة وجزيء، أو أيون وجزيء...
يؤدي نشوؤها الى تحويل الذرات الى مواد أخرى ذات طبيعة كيميائية مختلفة، ولهذا السبب فهي مشهورة غالباً باسم الروابط الكيميائية.	لا يؤدي نشوؤها الى تغيير كيميائي بل الى تغيير فيزيائي في خواص المادة، ولهذا السبب توصف بأنها روابط فيزيائية.
تعتبر طاقة هذه الروابط عالية نسبياً حيث تقاس بمئات الكيلوجول.	تعتبر طاقة هذه الروابط منخفضة نسبياً حيث تقاس بعشر الكيلوجول.

ولقد وجد عملياً أن الغازات النادرة مثل الهيليوم He (ذرات غير متحدة) والجزئيات غير القطبية (المتعادلة كهربياً) مثل  $(O_2, N_2, C_2H_4, CCl_4, C_6H_6)$  يمكن تحويلها إلى الحالة السائلة إذا خفضت درجة حرارتها، وهذا يدل على وجود قوى تجاذب بينها وسميت بقوى لندن (London Forces) نسبة إلى الفيزيائي الألماني (Fritz London) الذي قام بتفسيرها عام (1928) وتسمى أيضاً بقوى التشتت (Dispersion Forces) وتوجد هذه القوى في السوائل والمواد أيضاً.

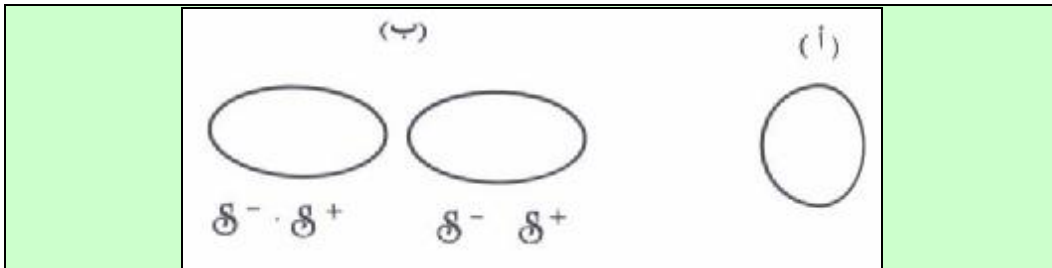
#### ٤) قوى لندن التشتتية London Dispersion Forces نشوء قوى لندن بين الجزيئات

عندما تتحرك الإلكترونات حول الذرة أو الجزيء فإنها تتحرك بشكل عشوائي، وفي لحظة ما هناك احتمال وجود عدد أكبر من الإلكترونات في أحد طرفي الذرة أكثر مما في الطرف الآخر مما يؤدي إلى تكون وضع يشبه الجزيئات القطبية (يكون الجسم ثنائي القطبية) (الأشكال: ٩، ١٠، ١١).

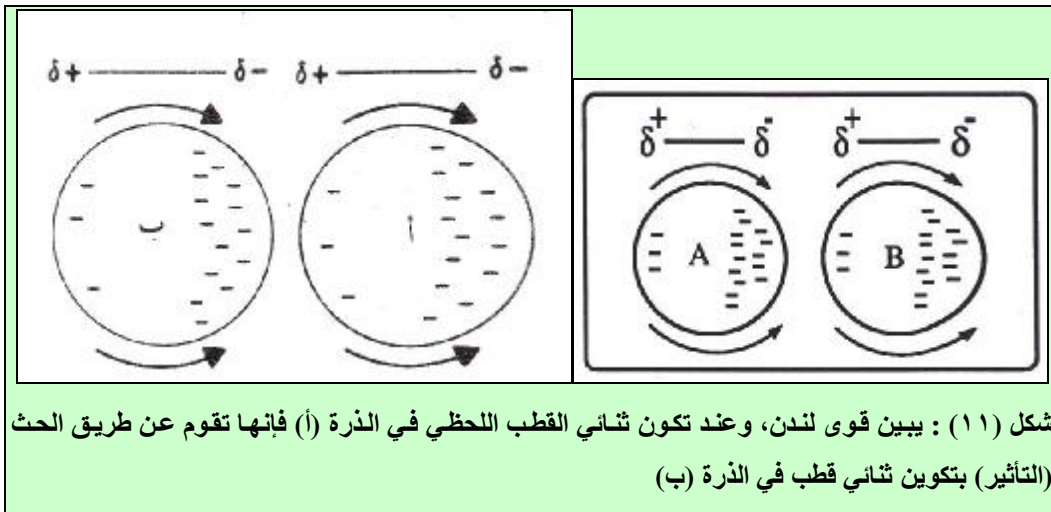


شكل (٩) : يبين الإستقطاب المستحث واللحظي.

(a) : الطرف الطبيعي (b) : الطرف اللحظي. (c) : الثنائي القطبي المستحث.



شكل (١٠) : تمثيل لما يحدث للتماثل الكروي لذرة الهيليوم (أ) من تشويهه بفعل التأثير المتبادل بينها وبين ذرة أخرى (ب).



وهذه القطبية مؤقتة ونسميه ثنائي قطب لحظي (instantaneous dipole) لأن وجوده فقط لفترة زمنية قصيرة. وهذه تؤثر على الذرات أو الجزيئات المجاورة فتنشأ جزيئات مستقطبة (حركة الإلكترونات في الجسيمات المتجاورة في مجموعة من الذرات أو الجزيئات ليست مستقلة تماماً عن بعضها بعضاً فأثناء بدء تكوين النهاية السالبة "ثنائي قطب لحظي" في إحداها، تقوم بدفع الإلكترونات بعيداً في الجسيم المجاور كما في الشكل (١١) ونقول بأن "ثنائي القطب اللحظي" يحرض على تكوين "ثنائي قطب" في جاره.

ونتيجة لذلك ينشأ تجاذب بين الجزيئات المستقطبة في لحظة وجودها، وهذه القوى تكون عادة ضعيفة نسبياً بسبب وجودها السريع الزوال.

وقوى لندن موجودة بين كافة الجسيمات – أي الأيونات والجزيئات القطبية واللاقطبية – ولكنها تلعب دوراً ثانوياً (غير أساسي) جداً في التجاذبات بين الأيونات

(علل)، وذلك لأن قوى التجاذب بين الأيونات قوية للغاية. وقوى لندن تلعب دوراً لا

بأس به في التجاذبات القائمة بين جميع أنواع الجزيئات، وبشكل خاص بين الجزيئات اللاقطبية .

وتعرف ثنائي القطبية سهلة الإستحداث في الذرة بالإستقطابية. وتبعاً لزيادة استقطابية الجزيء تزيد قوى لندن (قوى الإنتشار) (التشتت) وهذه الإستقطابية

تزيد بزيادة عدد الإلكترونات والتي تزيد كلما زاد الرقم الذري وبالتالي زيادة كتلة الجزيء.

تتبع بعض الإلكترونات عن مركز أو نواة الذرة في الجزيئات الكبيرة، وبالتالي يقل تماسكها مما يسهل من عملية استبدالها وبالتالي تزيد استقطابية الجزيء . فالجزيئات الثقيلة أكبر تجاذباً من الجزيئات الخفيفة، وبالتالي أقل في الضغط البخاري وأعلى في درجات الغليان. فللهيليوم مثلاً ذو الرقم الذري (2) والكتلة الذرية (4) درجة غليانه ( $4^{\circ}\text{K}$ ) بينما نجد أن للرادون ذو الرقم الذري (86) والكتلة الذرية (222) درجة غليانه ( $211^{\circ}\text{K}$ ).

وفي جزيء الهيدروجين ( $\text{H}_2$ ) أو الفلور ( $\text{F}_2$ ) فإن الفرق بين الكهروسالبية صفر، وبما أن الإلكترونات جسيمات غير ثابتة فمن المحتمل أن تتركز في منطقة دون أخرى في أي من الأوقات (أي مؤقتاً)، وفي هذه الأثناء تكون هذه المنطقة سالبة وما يقابلها موجبة فيحدث استقطاب مؤقت لهذا الجزيء الذي بدوره يؤثر على الجزيء الملاصق له فتحدث قوى التشتت (قوى لندن).

**س) علل : تزداد قوى لندن بزيادة الوزن الجزيئي.**

بسبب :

(١) أن الجزيئات الكبيرة تحتوي على عدد أكبر من الإلكترونات مما يجعل الحصول على

أقطاب لحظية أسهل وأكثر حدوثاً.

(٢) بعد النواة وضعف قوى التجاذب معها في الجزيئات الكبيرة يؤدي الى زيادة حركة الإلكترونات العشوائية مما يزيد من احتمال حدوث عملية الإستقطاب اللحظية .

**ومثال ذلك** نجد أن التجاذب بين جزيئات الهكسان ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) أعلى من التجاذب بين جزيئات الإيثان ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) وبالتالي فالضغط البخاري للهكسان أقل ودرجة غليانه أعلى.

جدول (٣) : مقارنة بين درجات غليان الغازات النادرة (النبيلة) :

العنصر	Ne	Ar	Kr	Xe
الوزن الذري	20.1	40	83.8	131.3
درجة الغليان	تزداد درجة الغليان ←			

س) في أي الجزيئات توجد قوى لندن؟

ج)

توجد قوى لندن في جميع الجزيئات قطبية أو غير قطبية، وكذلك بين الأيونات، وذلك لأن جميع الجزيئات تحتوي على إلكترونات، لكن هذه القوى هي القوى الوحيدة الموجودة بين الجزيئات غير القطبية .

س) علل : درجة غليان HI ( $19.5^{\circ}\text{C}$ ) أكبر من درجة غليان

HCl ( $-85^{\circ}\text{C}$ ) مع أن قطبية HCl أكبر من HI؟

ج) السبب أن قوى لندن بين الجزيئات لها تأثير أكبر وخصوصاً في الجزيئات ذات الوزن الكبير ( $M_w \text{ HI} = 128, M_w \text{ HCl} = 36.5$ ). ويدل ذلك على أن تأثير الزيادة في الوزن الجزيئي للمادة أكبر من تأثير القطبية على درجة الغليان.

ويستثنى من ذلك فلوريد الهيدروجين HF حيث أنه أكبر قطبية من HCl, (HBr, HI) وله رابطة هيدروجينية قوية مما يؤثر ذلك على درجة غليانه الكبيرة بالرغم من صغر قيمة الوزن الجزيئي له كما يظهر من الجدول (٤).

جدول (٤) : مقارنة بين درجات الغليان لهاليدات الهيدروجين (HX)

درجة الغليان	الوزن الجزيئي Mw	السائل
17 °C	20	HF
زيادة درجة الغليان بزيادة الوزن الجزيئي	- 84 °C	HCl
	- 70 °C	HBr
	- 37 °C	HI

س) ما أنواع القوى بين الجزيئات التالية : (HCl, HF, Ar, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub>)

ج)

نوع القوى بين الجزيئات	الجزيء
ثنائي القطب – ثنائي القطب وكذلك قوى لندن	HCl
روابط هيدروجينية وكذلك قوى لندن	HF
قوى لندن.	Ar, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , CO <sub>2</sub>

س) قارن بين كل جزيئين من حيث درجة الغليان مع ذكر السبب :

(Ne, He), (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>), (SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>)، علماً بأن الكتل الذرية :

(Ne = 20, He = 4, H = 1, O = 16, N = 14, S = 32, C = 12)

ج) الصفات التي يجب معرفتها للمركبات عند مقارنة درجة غليانها هي :

القطبية – الروابط الهيدروجينية – الوزن الجزيئي – العدد الذري .

مقارنة درجة الغليان	الجزيئات
درجة غليان النيون Ne أكبر من درجة غليان الهيليوم (He) لأن العدد الذري (الحجم الذري) للنيون Ne أكبر من الهيليوم He	Ne , He
درجة غليان H <sub>2</sub> O أكبر من درجة غليان NH <sub>3</sub> لأن : (أ) عدد الروابط الهيدروجينية في H <sub>2</sub> O أكثر من NH <sub>3</sub> (ب) الرابطة الهيدروجينية بين (O-H) أقوى من الرابطة الهيدروجينية بين (N-H)	H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub>
درجة غليان SO <sub>2</sub> أكبر من درجة غليان CO <sub>2</sub> وذلك لأن: (أ) SO <sub>2</sub> قطبي أما CO <sub>2</sub> غير قطبي (ب) قوى لندن في SO <sub>2</sub> أقوى من CO <sub>2</sub> بسبب أن الوزن الجزيئي لـ SO <sub>2</sub> أكبر من CO <sub>2</sub> (Mw(CO <sub>2</sub> ) = 44, Mw(SO <sub>2</sub> ) = 64)	SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>

(س) أي المركبات التالية يحتوي بين جزيئاته على قوى ثنائية القطب :



(ج) H<sub>2</sub>S

(س) ما نوع القوى السائدة في المركبات التالية وأيها أعلى في درجة الغليان :



(ج) القوى السائدة هي قوى لندن، والمركب الأعلى في درجة غليانه هو C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> وذلك لأن الوزن الجزيئي له أكبر.

## الحالة السائلة

## The Liquid State

الحالة السائلة هي الحالة الوسط بين الحالتين : الصلبة والغازية حيث يمكن الحصول عليها بانصهار الحالة الصلبة أو بتكثيف الحالة الغازية . وتتكون الحالة السائلة من جزيئات ذات حركة مستمرة وعشوائية وبين هذه الجزيئات قوى تجاذب داخلية، كما أن معدل طاقة حركتها يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة لهذه السوائل .

## القياسات المهمة في الصفات الفيزيائية للسوائل

القياسات المهمة في الصفات الفيزيائية للسوائل هي : الضغط البخاري ، التبخر، درجة الغليان، التوتر السطحي ، اللزوجة ، الإنكسار الضوئي ، النشاطية الضوئية، العزم الزاوي .

ومعرفة الصفات الفيزيائية ذو فائدة لكل من نقاط البحث العملية والنظرية

## جدول (٥) : القيم العددية لعدد من خواص بعض السوائل عند (20 °C)

المادة			الخاصية		
السائل	الرمز	الوزن الجزيئي	ضغط البخار mmHg	التوتر السطحي J m <sup>-2</sup>	اللزوجة Kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
Water	H <sub>2</sub> O	18	$1.8 \times 10^1$	$7.3 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-3}$
Carbon Dioxide	CO <sub>2</sub>	44	$4.3 \times 10^4$	$1.2 \times 10^{-3}$	$7.1 \times 10^{-5}$
Iso-pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72	$5.8 \times 10^2$	$1.4 \times 10^{-2}$	$2.4 \times 10^{-4}$
Glycerol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	92	$1.6 \times 10^{-4}$	$6.3 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^0$
Chloroform	CHCl <sub>3</sub>	119	$1.7 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^2$	$5.8 \times 10^{-4}$
Carbon Tetrachloride	CCl <sub>4</sub>	154	$8.7 \times 10^1$	$2.7 \times 10^{-2}$	$9.7 \times 10^{-4}$
Bromoform	CHBr <sub>3</sub>	253	$3.9 \times 10^0$	$4.2 \times 10^{-2}$	$2.0 \times 10^{-3}$



Viscosities and Surface Tension of Some Common Substances at 20 °C		
Formula	Viscosity (N.s/m <sup>2</sup> )	Surface Tension (J/m <sup>2</sup> )
C <sub>3</sub> H <sub>12</sub>	$2.4 \times 10^{-4}$	$1.61 \times 10^{-2}$
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$6.5 \times 10^{-4}$	$2.89 \times 10^{-2}$
H <sub>2</sub> O	$1.00 \times 10^{-3}$	$7.29 \times 10^{-2}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	$1.20 \times 10^{-3}$	$2.23 \times 10^{-2}$
Hg	$1.55 \times 10^{-3}$	$4.6 \times 10^{-1}$
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	1.49	$6.34 \times 10^{-2}$

### تقسم الصفات الفيزيائية الى ثلاث مجموعات :

#### (Additive Properties) : صفات إضافية :

هذه الصفات عبارة عن مجموعة من الصفات للمركب كلاً على حده في النظام ولا تتغير مع تغير حالة النظام، منها : الكتلة، الوزن الجزيئي وهما صفات إضافة تامة.

#### (Constitutive Properties) : صفات أساسية :

هذه الصفات تعتمد أولاً على توزيع الذرات في الجزيئات، وتعتمد في مدى بسيط على طبيعة السائل وعدد الجزيئات، ومن هذه الصفات النشاط الضوئي، الإستقطاب.

#### (Colligative Properties) : صفات مجمعة :

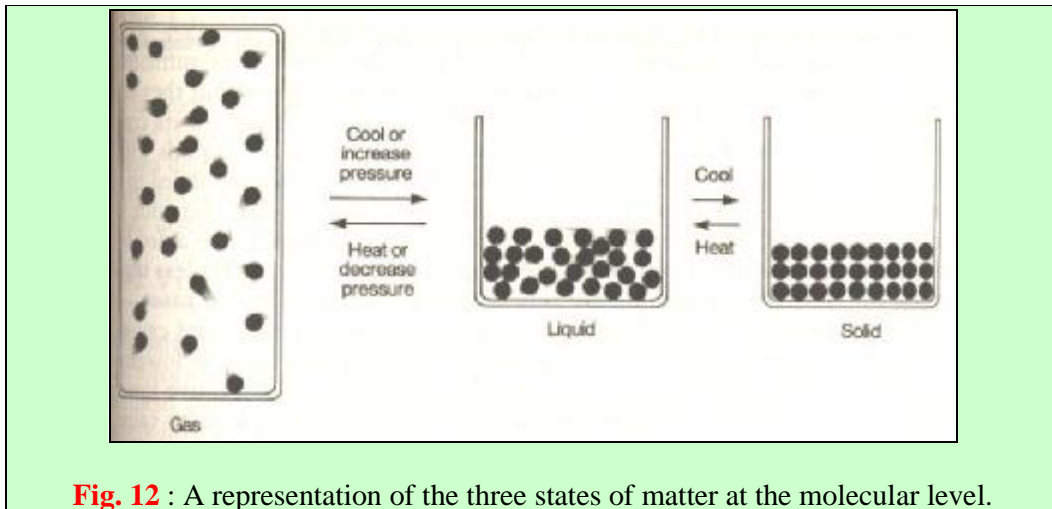
هذه الصفات تعتمد على عدد الجزيئات ولا تعتمد على طبيعتها. ومن هذه الصفات الإنخفاض في الضغط البخاري، والصفات النسبية مثل الإنخفاض في نقطة التجمد، الإرتفاع في نقطة الغليان، والضغط التبادلي (الأسموزي). وهذه الصفات سندرسها في فصل المحاليل (الفصل الخامس).

#### س) ما الفرق بين الحالة السائلة والحالة الغازية؟

ج) الفرق بين الحالتين ينحصر في المسافة الفاصلة بين الجزيئات والتي تمتاز بأنها صغيرة جداً في حالة السوائل، وهذا يعني أن قوى التجاذب بين الجزيئات في الحالة السائلة ستكون أعلى منها مقارنة بالحالة الغازية.

### خواص السوائل

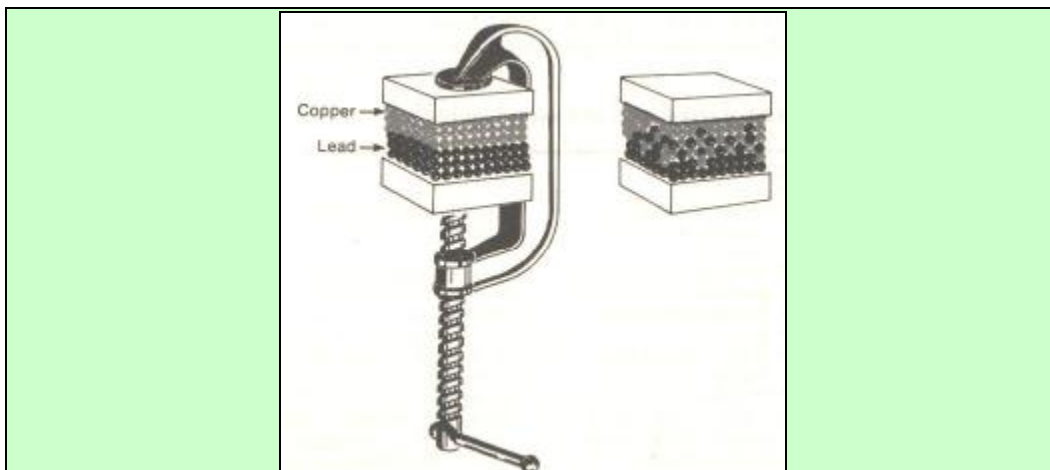
- (١) لا ينتشر السائل في الحيز الذي يحتويه كما هو الحال في الغازات، بل لا يشغل منه إلا حجماً محدداً يتخذ السائل في شكله شكل هذا الحيز.
- (٢) تشترك الحالة السائلة مع الحالة الغازية للمادة في القابلية على الإنسياب . وتوصف هاتان الحالتان بالحالة المائعة للمادة (Fluid State).
- (٣) قوة التجاذب بين الجزيئات في السوائل أكبر بكثير مما هي عليه في الغازات وأقل مما هي عليه في الحالة الصلبة .
- (٤) قابلية السائل للإنضغاط مقارنة بقابلية الغازات شبه معدومة لأن الحيز الفارغ بين جزيئات السائل صغير جداً، وبالتالي فإن السوائل غير قابلة للإنضغاط.
- إن عدم قابلية السوائل للإنضغاط خاصية هامة ومفيدة، فجميع أنواع الآلات الهيدروليكية تعتمد عليها في نقل قوى ضخمة تقوم برفع وتحريك أشياء ثقيلة. كما تعتمد عليها أنت بنفسك عندما تدوس على فرامل السيارة، فالقوة التي تمارسها قدمك يتم تضخيمها أولاً، ومن ثم نقلها بواسطة زيت عبر أنابيب الفرامل، حيث تجبر لقم الفرملة بالإحتكاك بسطح وإيقاف السيارة. وإذا ما دخل الهواء في أنابيب الفرامل فإن القوة التي تمارسها قدمك تضغط الهواء فقط، ولا تستطيع السيارة التوقف بسرعة كبيرة على الإطلاق (فتحدث كارثة لا تحمد عقباها لا قدر الله).



**Fig. 12** : A representation of the three states of matter at the molecular level.



**Fig. 13** : The three of matter and their six interconversions. The red arrows indicate endothermic conversions- processes that require an input of entropy. The blue arrows indicate exothermic conversions-processes that require cooling.



**Fig. 14** : A representation of diffusion in solids. When blocks of two different metals are clamped together for a long time, a few atoms of each metal diffuse into the other metal.

**التبخّر (أو التبخير)****Evaporation (or Vaporization)****تبخر السائل :**

نعرف جميعاً أن الملابس المبللة بالماء، عند تعليقها في الهواء، تفقد ما بها من ماء تدريجياً، ثم تجف تماماً في نهاية الأمر .

**سرعة التبخر للسوائل تعتمد على قوى التجاذب بين جزيئات السائل****مقارنة سرعة تبخر البنزين والماء – الإيثر والماء**

تتبخر السوائل (تتحول للحالة الغازية)، ولكي تحدث هذه العملية لا بد أن تصل طاقة حركة الجزيئات الى حد يفوق قوى الجذب بينها. وتختلف سرعة (معدل) تبخر السائل تبعاً لاختلاف السائل (علل)، لأن قوى التجاذب بين الجزيئات تختلف من سائل الى آخر.

**مثال توضيحي :**

- إذا وضعت كمية معينة من البنزين ( $C_6H_6$ ) في كأس معرض للهواء (كأس مفتوح) سوف يتبخر البنزين خلال وقت معين ثم يختفي منه تماماً بمرور الوقت، ولو وضعت نفس الكمية من الماء في كأس مفتوح لا ستغرق التبخر زمناً أطول من الزمن اللازم لتبخر البنزين وهذا سببه أن قوى التجاذب بين جزيئات الماء أكبر من قوى التجاذب بين جزيئات البنزين .
- ومثال ذلك كل من الإيثر ( $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ ) والماء ( $H_2O$ )، ففي حالة الإيثر تكون قوى التجاذب بين جزيئاته ضعيفة الى حد ما، ولهذا لا تحتاج جزيئات الإيثر الى طاقة عالية كي نتغلب على قوى التجاذب الضعيفة الواقعة بينها. أما في حالة الماء، فإن قوى التجاذب بين جزيئاته عالية، ولهذا تحتاج

جزيئات الماء التي قد تهرب من سطحه وتتحول الى بخار، الى طاقة أعلى بكثير من مثلتها في حالة الإيثر. ولهذا السبب فإنه عند نفس درجة الحرارة يعد الإيثر أكثر تطايراً وأعلى في ضغطه البخاري من الماء .

**تعريف التبخر :**

تسمى عملية تحرر السائل وتحوله الى غاز بالتبخر (Evaporation, Vaporization) ويسمى الغاز المتكون بهذه الطريقة بالبخار (Vapour, Vapor).

**علاقة سرعة التبخر بدرجة الحرارة :**

ونظراً لأن الطاقة الحركية لجزيئات المادة تتناسب تناسباً طردياً مع درجة الحرارة، فإن الطاقة الحركية لجزيئات السائل تزداد بزيادة درجة الحرارة، بذلك يزداد تبخر السائل .

وعند ثبوت درجة الحرارة لا تكون الطاقة الحركية لجميع جزيئات السائل متساوية، أي أنها لا تنطلق جميعاً بسرعة واحدة، بل تكون هناك بعض الجزيئات التي تقل طاقتها الحركية عن متوسط الطاقة الحركية لأغلب جزيئات السائل، كما أن هناك نسبة أخرى من الجزيئات تكون طاقتها الحركية أعلى من هذا المتوسط .

وتستطيع بعض هذه الجزيئات ذات الطاقة الحركية العالية أن تتغلب على قوى التجاذب بينها وبين بقية جزيئات السائل، وأن تهرب من سطح السائل صاعدة الى الفراغ الواقع فوق هذا السطح .

**الجزيئات التي تتكثف بعد تبخرها :**

وعندما يزدحم الفراغ فوق السائل بجزيئات السائل الهاربة، تحدث بينها بعض الإصطدامات، مما يقلل من الطاقة الحركية لبعض هذه الجزيئات، فتعود مرة أخرى الى سطح السائل .

**حالة الإتزان في وعاء مغلق :**

وفي إناء مغلق تحدث حالة اتزان بين عدد الجزيئات التي تترك سطح السائل، وبين عدد الجزيئات التي تعود إليه في وحدة الزمن .

**العلاقة بين درجة الحرارة والضغط البخاري – درجة الحرارة وكمية السائل:**

وتشكل الجزيئات التي تبقى (لا تتبخر) الضغط البخاري للسائل، وتزيد نسبة هذه الجزيئات بارتفاع درجة الحرارة، وتقل بانخفاضها، ولهذا فإن الضغط البخاري للسائل لا يعتمد على كمية السائل، لكنه يعتمد أساساً على درجة الحرارة .

**انخفاض درجة حرارة السائل الذي تتبخر جزيئاته :**

إن هروب بعض الجزيئات عالية الطاقة من سطح السائل سوف يؤدي الى خفض متوسط الطاقة الحركية للجزيئات التي تبقى في هذا السائل، ويترتب على ذلك أن عملية التبخر تؤدي الى خفض درجة حرارة السائل .

**س) لماذا تتبخر السوائل تلقائياً عند درجة حرارة الغرفة؟**

ج) لأن جزيئات السائل في حركة مستمرة، وبعض الجزيئات لها سرعات كبيرة أي طاقة حركية مرتفعة. وهذه الجزيئات التي لها طاقة حركية مرتفعة يمكنها أن تتغلب على قوى التجاذب بين جزيئات السائل وتهرب من سطح السائل (تتبخر)، بشرط أن تكون قريبة من السطح، وعندما يفقد السائل جزيئاته ذات الطاقة الحركية المرتفعة فإن درجة حرارة السائل تنخفض، لذا يمتص السائل حرارة من الوسط المحيط (الجو المحيط) فتزداد الطاقة الحركية لبعض الجزيئات فتتبخر، وتستمر هذه العملية حتى يتبخر كل السائل .

**س) علل : تنخفض درجة حرارة السائل عندما تتبخر جزيئات السائل.**

ج) بعض الجزيئات تكون أكثر سرعة، وعندما تصل الى السطح تكون طاقة حركتها كافية للتغلب على قوى جذب الجزيئات السطحية المحيطة فتترك سطح السائل على هيئة بخار وتكون السرعة المتوسطة للجزيئات المتبقية أقل، فتتخفض درجة حرارة

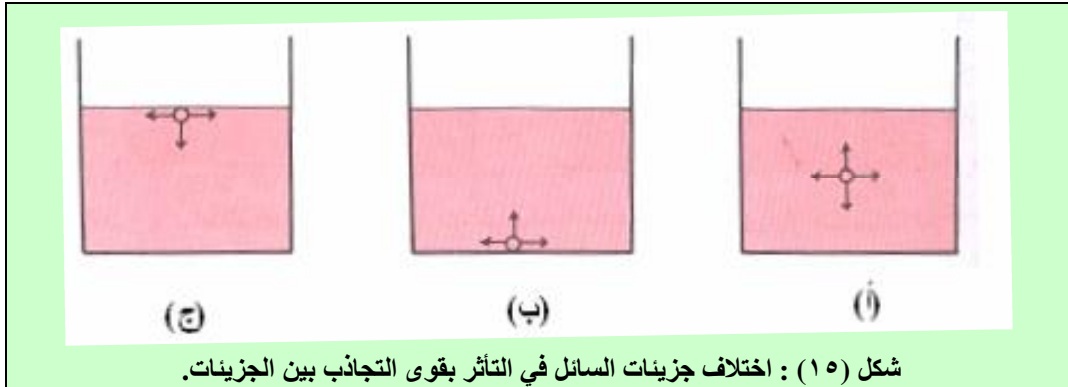
السائل، ونتيجة لامتصاص السائل حرارة من الجو المحيط، فإنه يستمر في طرد بعض الجزيئات على هيئة بخار، وهكذا حتى ينتهي كل السائل.

**(س) علل : بعد الإستحمام نشعر بالبرودة.**

(ج) لأن الماء عندما يتبخر من على أجسامنا يسحب حرارة منها فنشعر بالبرد. ومثله العرق الذي يخرج من أجسامنا، فعندما يتبخر يساعد الجسم على المحافظة على درجة حرارة .

**وصف مواضع الجزيئات في سائل وقوى التجاذب الواقعة عليها :**

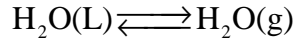
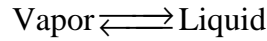
هناك جزيئات تعاني من قوى التجاذب من مختلف الاتجاهات (شكل ١٥ أ)، وجزيئات آخر لا تعاني إلا من اتجاهات أقل (شكل ١٥ ب، ج)، إضافة الى ذلك تختلف هذه الجزيئات في اتجاهات حركتها.



نسبة معينة من هذه الجزيئات ستكون ذات سرعة عالية، وجزءاً من هذه النسبة سيكون اتجاهه نحو الحد الفاصل بين سطح السائل والمحيط الخارجي وهذا الجزء سيكون قادراً على أن يتحرر من السائل متجاوزاً الحد الفاصل و متحولاً الى جزيء غازي.

وبعض الجزيئات المتحررة ذات سرعة حركة منخفضة مما يتيح الفرصة لجزيئات السائل السطحية لجذب هذه الجزيئات وتحويلها الى جزيئات سائلة.

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاني

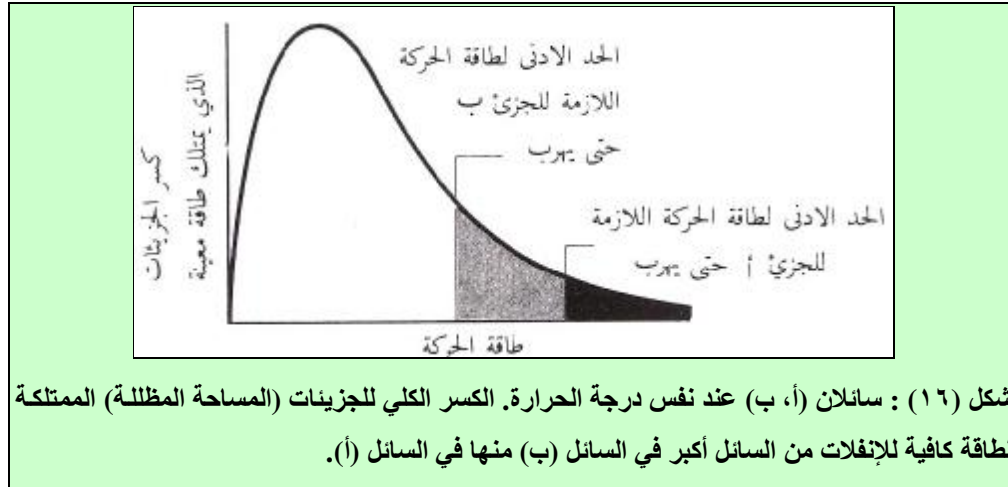


### العوامل المؤثرة على التبخر

(١) طبيعة السائل (تباين قوى ترابط المادة) (قوى التجاذب بين الجزيئات)

هناك قوى جذب مختلفة تربط الجزيئات مع بعضها البعض مثل قوى فان درفالز والرابطة الهيدروجينية والاستقطاب. فكلما كانت قوى التجاذب بين جزيئات السائل ضعيفة تزداد سرعة التبخر، فمثلاً الجزيئات القطبية أقل تطايراً (تبخراً) من الجزيئات غير القطبية. من هنا كلما كانت قيمة القوى التي تربط الجزيئات كبيرة أصبح التبخر بطيئاً والعكس صحيح.

والشكل (١٦) يقارن بين سائلين عند درجة الحرارة نفسها. ففي أحدهما (السائل أ)، تكون قوى التجاذب قوية جداً، بحيث أن الجزيئات ذات السرعة العالية فقط هي التي تمتلك من الطاقة الحركية ما يكفي للتغلب على التجاذبات والتمكن من الانفلات، وهناك القليل من هذه الجزيئات نسبياً، وبهذا يكون معدل التبخر بطيئاً.



شكل (١٦) : سائلان (أ، ب) عند نفس درجة الحرارة. الكسر الكلي للجزيئات (المساحة المظللة) الممتلئة لطاقة كافية للانفلات من السائل أكبر في السائل (ب) منها في السائل (أ).

أما في السائل الآخر (السائل ب)، فقوى التجاذب ضعيفة، وجزء أكبر بكثير تتوفر له الطاقة اللازمة للانفلات. لذلك يتبخر هذا السائل بسرعة أكبر، وقوى التجاذب في معظم المواد الصلبة أكبر بكثير منها في السوائل، وهذا هو سبب عدم تبخر المواد الصلبة بسهولة.



## (٢) وجود تيارات هوائية ناقلة للأبخرة :

وهذا يعني أنه إذا حملت جزيئات السائل المتبخرة بعيداً عن السطح يزداد معدل التبخر وتنخفض تبعاً لذلك درجة الحرارة.

## (٣) درجة الحرارة :

فكلما زادت درجة الحرارة تزداد سرعة التبخر وذلك لزيادة الطاقة الحركية للجزيئات التي تستطيع التغلب بفعلها على قوى جذب الجزيئات الأخرى.

ويلاحظ أن التبخير يتم مهما كانت درجة الحرارة (حتى عند درجة حرارة الغرفة) إلا أن ارتفاع درجة حرارة السائل يزيد من سرعة تبخره.

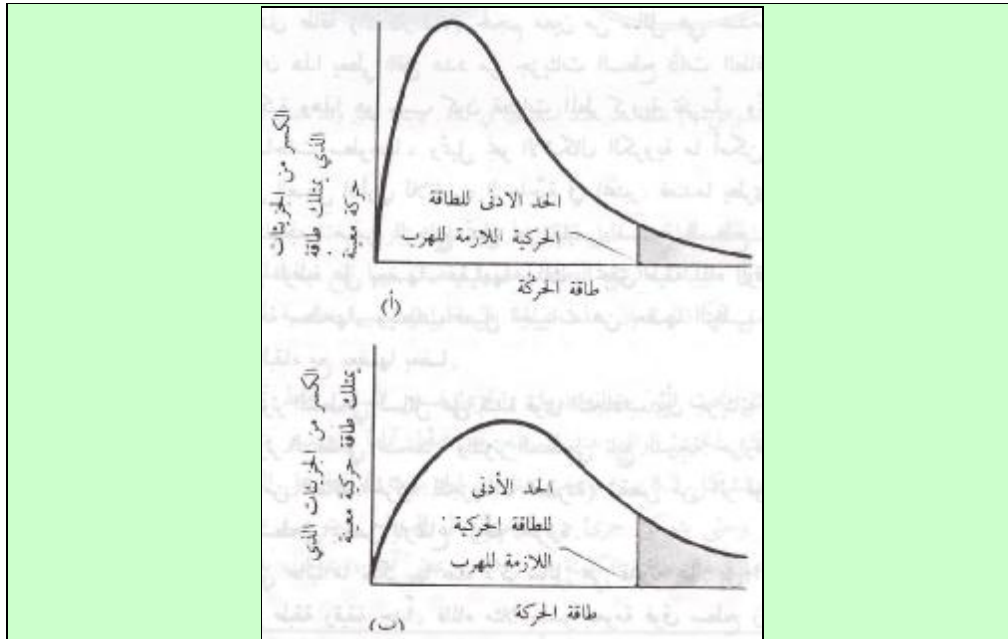
فكلنا يعلم أن الماء الفاتر يتبخر أسرع من الماء البارد ويمكن رؤية السبب في

الشكل (١٧) لاحظ بأن المساحة المظللة تحت المنحنى والتي تساوي الكسر

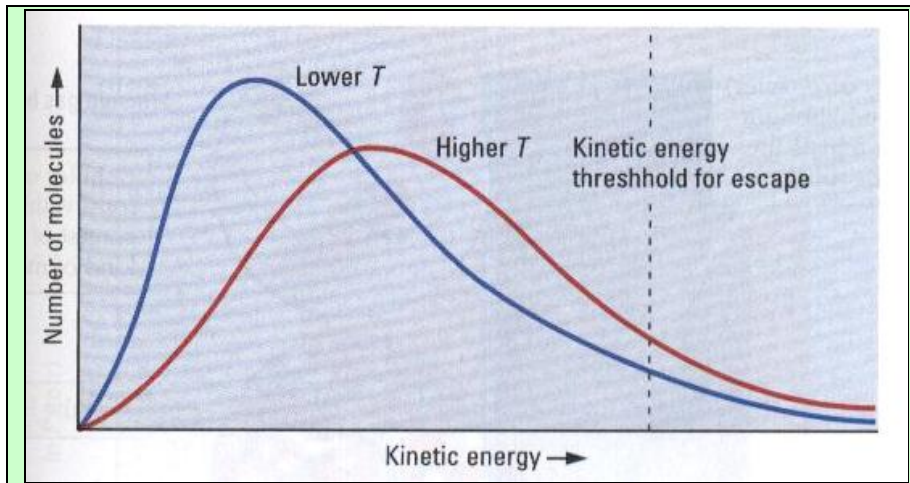
الإجمالي من الجزيئات التي تمتلك طاقة حركية كافية للإنفلات من السائل، أكبر

عند درجة الحرارة الأعلى. ففي خلال مدة زمنية معينة، يتبخر عدد أكبر من

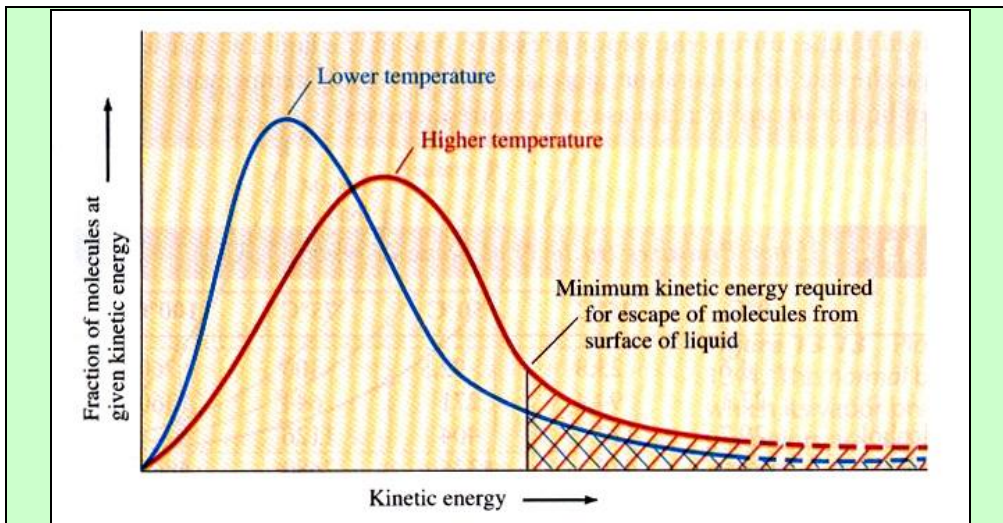
الجزيئات لمجرد امتلاكها لطاقة كافية للإنفلات.



شكل (١٧) : توزيع الطاقة الحركية عند درجة حرارة منخفضة (أ) وعند درجة حرارة مرتفعة (ب). نفس الحد الأدنى من الطاقة الحركية لازم للإنفلات من السائل عند كلتا درجات الحرارة، ولكن الكسر الكلي للجزيئات، التي تمتلك مثل هذه الطاقة كحد أدنى (المساحة المظللة في الشكل)، أكبر عند درجة الحرارة الأعلى.



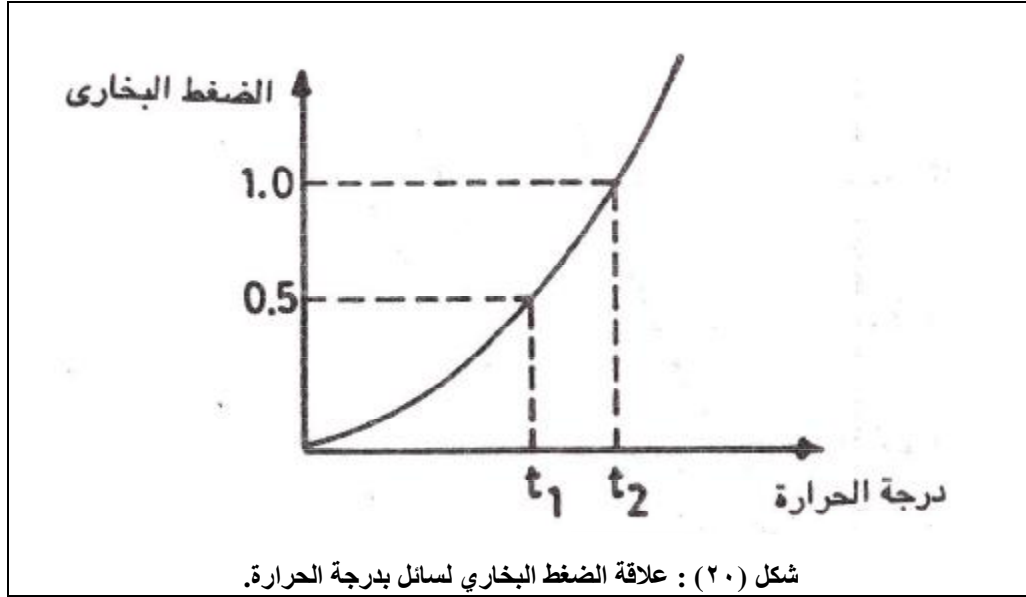
**Fig. 18 : Kinetic energy and evaporation.** At any given temperature a fraction of the molecules at the surface of a liquid have sufficient energy to escape to the vapor phase. When the temperature of the liquid is raised, a larger fraction of the molecules have energies greater than the kinetic energy threshold, so the vapor pressure increases.



**Fig. 19 : Distribution of kinetic energies of molecules in a liquid at different temperatures.** At the lower temperature, a smaller fraction of the molecules have the energy required to escape from the liquid, so evaporation is slower and the equilibrium vapor pressure is lower.

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاني

وعند رفع درجة الحرارة لسائل في إناء مغلق فإنه ينشأ وضع اتزان جديد يكون الضغط البخاري للسائل عنده أعلى. ويوضح الشكل (٢٠) أنه في الحالة الأولى، حيث درجة الحرارة  $t_1$  يكون الضغط مساوياً (0.5 atm) وعندما رفعت درجة الحرارة إلى  $t_2$  يزداد الضغط البخاري إلى (1 atm).



### الضغط البخاري لسائل لا يعتمد على كميته

وتجدر الإشارة إلى أن الضغط البخاري لسائل عند أي درجة حرارة يكون كمية ثابتة، لا تعتمد على كمية السائل، أو البخار الموجودين في الإناء المغلق واللذين يكونان في وضع اتزان مع بعضهما.

### درجة الحرارة الحرجة والضغط الحرج :

ولقد وجد أن الإرتفاع في درجة الحرارة يزيد من ضغط بخار المادة فوق سطح السائل ويستمر هذا الإرتفاع إلى أن تصل درجة الحرارة قيمة محدودة لا تزيد بعدها أبداً، حتى لو زاد الضغط إلى قيمة عالية جداً. وتسمى درجة الحرارة في هذه الحالة بدرجة الحرارة الحرجة، وعندها لا يكون هناك وجود للمادة في

الحالة السائلة بل تصبح في هيئة بخار أو غاز. ويسمى ضغط بخار السائل عند هذه الدرجة بالضغط الحرج وهو الضغط الكافي لتكثف المادة .

### ثبات درجة الحرارة عند الغليان

وإذا تم تسخين السائل في إناء مفتوح تستمر درجة حرارة السائل في الإرتفاع لحين ظهور فقاعات على السطح، وتثبت درجة الحرارة عندها لفترة طويلة حتى يتبخر ويختفي كل السائل، وعند هذه الدرجة الثابتة يحدث الغليان وتسمى بدرجة غليان السائل.

### س) متى تحدث عملية الغليان لسائل؟

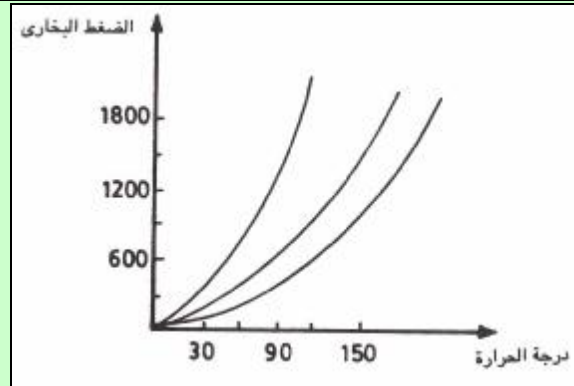
تحدث عملية الغليان للسائل عند درجة حرارة معينة يكون فيها ضغط بخار السائل مساوياً تماماً للضغط فوق سطح السائل. وحينما يكون مقدار الضغط واحد ضغط جوي (1 atm) نسمي درجة الحرارة عند الغليان بدرجة الغليان الاعتيادية (العادية).

### اختلاف الضغوط البخارية باختلاف السوائل :

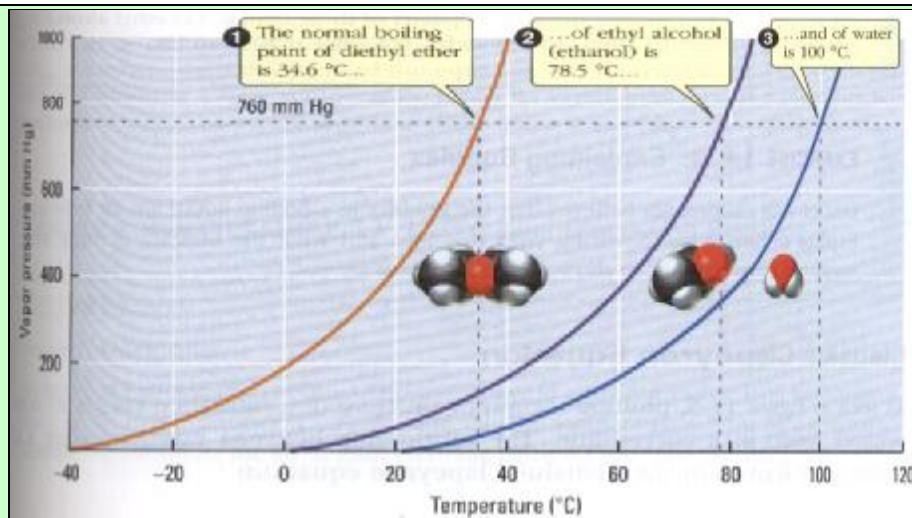
تختلف السوائل المختلفة في قيم ضغوطها البخارية المتزنة (الأشكال ٢١ - ٢٣)، وأنه عند ضغط (1 atm) تختلف نقاط الغليان العادية للسوائل باختلاف أنواعها.

جدول ٦ : الضغط البخاري لبعض السوائل عند درجات حرارية مختلفة

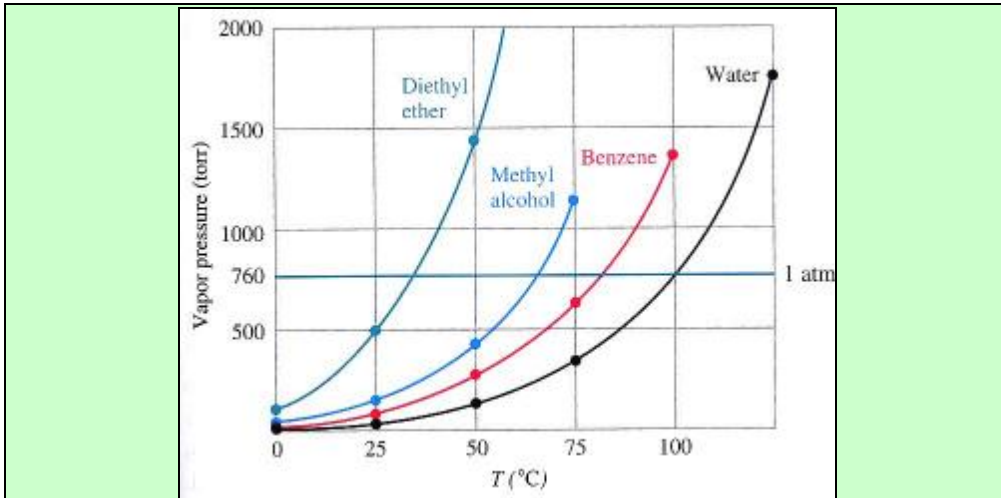
Vapor Pressure (in torr) of Some Liquids						
Liquid	0 °C	25 °C	50 °C	75 °C	100 °C	125 °C
water	4.6	23.8	92.5	300	760	1741
benzene	27.1	94.4	271	644	1360	
methyl alcohol	29.7	122	404	1126		
diethyle ether	185	470	1325	2680	4859	



شكل (٢١) : الضغط البخاري للبنزين والماء وحمض الخليك.



**Fig. 22 :** Vapor pressure curves for diethyl ether ( $C_2H_5OC_2H_5$ ), ethyl alcohol ( $C_2H_5OH$ ), and water ( $H_2O$ ). Each curve represents the conditions of T and P where the two phases (pure liquid and its vapor) are in equilibrium. Each compound is a liquid in the temperature and pressure region to the left of its curve, and each compound is a vapor for all temperatures and pressures to the right of its curve.



**Fig. 23 :** Plots of the vapor pressures of the liquids in table 6 . The normal boiling point of a liquid is the temperature at which its vapor pressure is equal to one atmosphere. Normal boiling points are: water, 100 C, benzene; 80.1 °C; methyle alcohol' 65.0 °C; and diethyle ether, 34.6 °C. Notice that the increase in vapor pressure is not linear with temperature.

#### ٤) الضغط على سطح السائل

زيادة الضغط على سطح السائل يقلل من سرعة تبخر السائل (علل) وذلك لأن زيادة الضغط على السائل يؤدي الى تكثف الجزيئات المتبخرة الى سائل مرة أخرى .

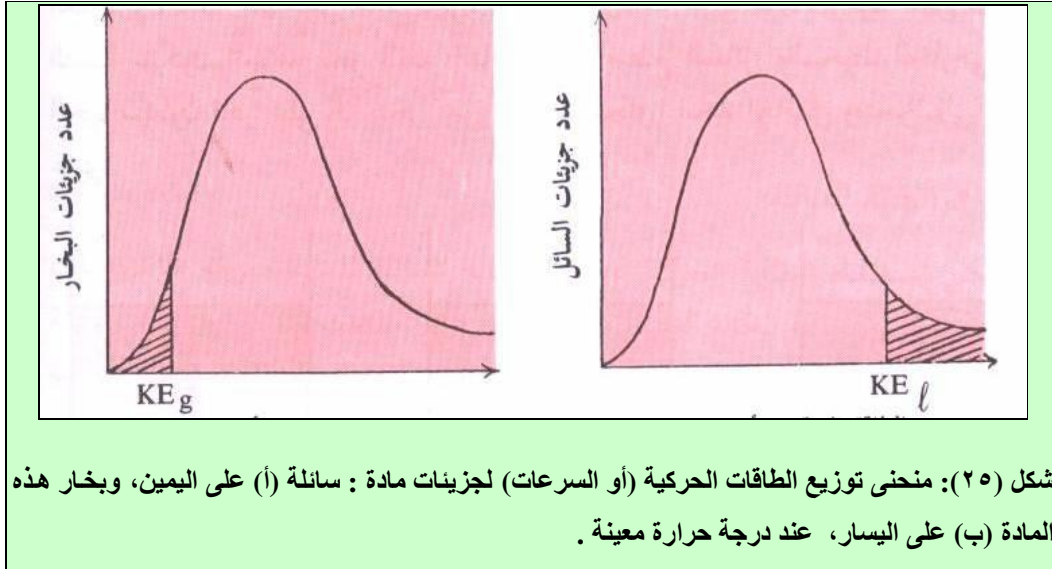
#### ٥) مساحة سطح السائل :

تزداد سرعة التبخر بزيادة مساحة سطح السائل (علل) فزيادة مساحة السطح تجلب عدداً أكبر من الجزيئات ذات الطاقة العالية الى جوار السطح مما يمكنها من الانفلات قبل أن تفقد طاقتها الحركية عبر الإصطدامات. حيث أن اصطدام الجزيئات ببعضها يقلل طاقة الجزيئات التي تحتاجها لعملية التبخر، وعليه فالسطح الأكبر يساعد على عملية التبخر.

ولهذا نلاحظ أنه عند جمع ملح كلوريد الصوديوم (الملح الصخري) (NaCl) من ماء البحر بواسطة تبخير الماء فإنها توضع في برك واسعة المساحة (ذات مسطحات واسعة).

## منحنى بولتزمان – ماكسويل

## لتوزيع الطاقة الحركية لجزيئات السائل والبخار عند درجة حرارة معينة



من الشكلين السابقين (شكل ٢٥) يمكن استنتاج ما يلي :

(١)  $(KE_L)$  تمثل أدنى طاقة حركة يجب أن يكون عليها الجزيء السائل لكي يتمكن من التغلب على قوى التجاذب ومن ثم التبخر، وبما أن درجة الحرارة ثابتة فإن توزيع سرعات الجزيئات سيظل ثابتاً مما يعني أن السائل سيحتوي على نسبة ثابتة من الجزيئات ذات الطاقة  $(KE_L)$  أو أعلى.

(٢)  $(KE_g)$  تمثل أدنى طاقة حركة يجب أن يكون عليها جزيء البخار لكي يتمكن من مقاومة جذب جزيئات السائل (مقاومة التكثيف) ولكي يبقى على هيئة جزيء بخار، وبما أن درجة الحرارة ثابتة فإن توزيع السرعات سيظل ثابتاً، مما يعني أن البخار سيحتوي على نسبة ثابتة من الجزيئات ذات الطاقة  $(KE_g)$  أو أدنى.

## عملية التبخر عند درجة حرارة ثابتة

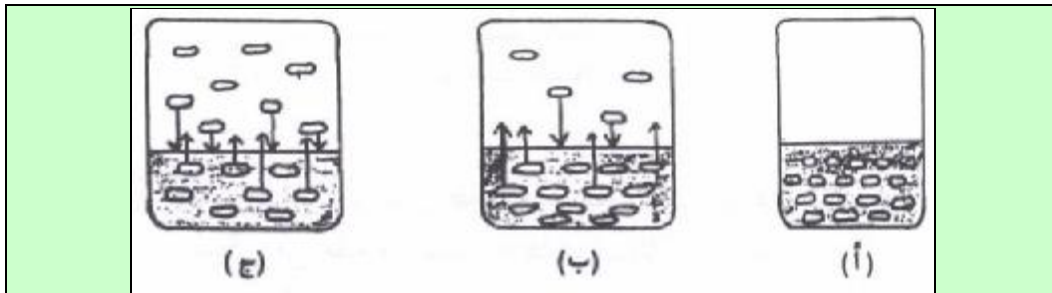
الشكل (٢٦) أدناه به ثلاثة حالات يمر بها السائل أثناء تسخينه :

(أ) يمثل إناءً مغلقاً به كمية معينة من سائل ما عدد الجزيئات المتبخرة فيه يساوي صفراً (حالة ابتدائية).

(ب) في حالة بقاء درجة الحرارة ثابتة فإن جزيئات السائل ذات طاقة الحركة ( $KE_L$ ) أو أعلى ستبدأ بالتبخر بشكل مستمر ومتواصل مما يؤدي الى تكوين جزيئات بخار ذات عدد يتزايد تدريجياً نتيجة لبدء عملية التبخر واستمراريتها.

من هذه الجزيئات البخارية تبدأ تلك التي طاقتها ( $KE_g$ ) أو أقل بالتكثف مما يعني أن ثمة جزيئات بخارية تتحول الى جزيئات سائلة بشكل مستمر. وبما أن البداية هي الحالة السائلة فإن سرعة التبخر مقاسة بعدد جزيئات السائل التي تتحول الى بخار في وحدة الزمن تفوق في بداية العملية سرعة التكثف (كما يتضح من الشكل ٢٦ ب)

(ج) بمرور الزمن تبدأ سرعة التبخر بالتناقص وسرعة التكثف بالتزايد، وذلك بشكل تدريجي الى أن تتساوى السرعتان، عندئذ يصل النظام الى حالة اتزان ديناميكي، ذلك لأن العمليتين عند التوازن لم تتوقفا عن الحدوث بل مستمرتان لكن بسرعتين متساويتين (شكل ٢٦ ج).



شكل (٢٦) :

(أ) حالة ابتدائية عبارة عن حيز مغلق لا يحتوي إلا على جزيئات سائلة.

(ب) حالة متوسطة تبين حدوث عملية التبخر بسرعة أعلى من سرعة حدوث عملية التكثف.

(ج) حالة نهائية تحدث فيها عمليتا التبخر والتكثف بسرعتين متساويتين (توازن ديناميكي)



## ضغط بخار السائل

## Liquid Vapour Pressure

"الضغط البخاري لكل من الصلب والسائل هو مقياس لميل المادة للتبخير. " فلو وضع سائل في أنبوبة ملحومة الطرفين ومفرغة فطبقاً للنظرية الحركية فإنه يلاحظ تحرير (هروب) مستمر لجزيئات السائل من سطح السائل الى فراغ الأنبوبة. ثم تعود جزيئات البخار الى السائل تلقائياً من خلال عملية تكثيف، معتمدة على معدل تركيز البخار في سطح الأنبوبة، وتستقر حالة الإتزان الديناميكية عند ثبوت درجة الحرارة لحالة البخار والسائل. وتصل حالة الإتزان عندما يكون معدل التبخير للسائل مساوياً لمعدل التكثيف البخار ويعرف بضغط بخار التوازن (Equilibrium Vapour Pressure) ويسمى اختصاراً "بالضغط البخاري " وعموماً يختلف الضغط البخاري مع اختلاف درجة الحرارة ولا يعتمد على الكمية المطلقة للسائل أو البخار.

وتعرف السوائل ذات الضغط البخاري (المرتفع) العالي بالسوائل المتطايرة. أما السوائل ذات الضغط البخاري المنخفض فتعرف بالسوائل الغير متطايرة .

فالأسيتون ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) مثلاً وثنائي إيثيل الإيثر ( $\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ) كلاهما سوائل متطايرة عند درجة حرارة الغرفة ( $25^\circ\text{C}$ ) وضغطهما البخاري هو 534 mmHg و 231mm Hg على التوالي. أما الماء عند درجات الحرارة العالية فهو متوسط التطاير، وعند  $25^\circ\text{C}$  يقدر ضغطه البخاري بـ 23.8 mmHg ، أما الزئبق فهو سائل غير متطاير عند  $25^\circ\text{C}$  ويقدر ضغطه البخاري عند هذه الدرجة بـ 0.0018

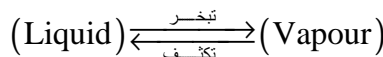
mmHg

Liquid	Vapour Pressure at $25^\circ\text{C}$	Liquid	Vapour Pressure at $25^\circ\text{C}$
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	534 mmHg	$\text{H}_2\text{O}$	23.8 mmHg
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	231 mmHg	Hg	0.0018 mmHg

## مفهوم الضغط البخاري

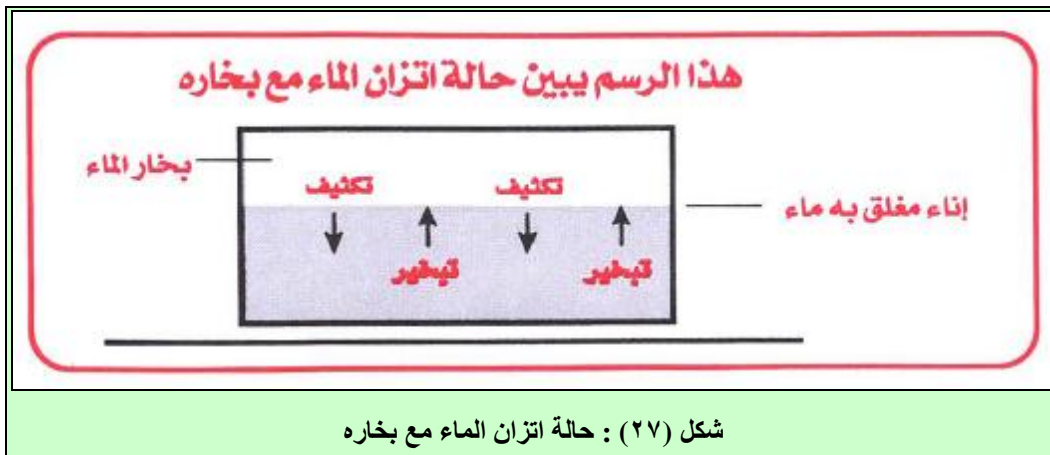
لو وضعنا كأساً به سائل مثل الماء و عرضناه للهواء الجوي، سوف نلاحظ مع الزمن أن الماء يتبخر حتى ينفد لأن الجزيئات الفالطة بكل بساطة تنتشر مبتعدة في الجو. لكن لو وضعنا كمية من الماء في كأس داخل إناء مغلق (ناقوس) عند درجة حرارة ثابتة، عند ذلك ما سوف نشاهده هو أن جزءاً من الماء يتبخر ثم يتوقف التبخر وتبقى كمية السائل ثابتة لا تتغير، ويمكن تفسير ما حدث كما يلي :

- عند وضع الكأس الذي به ماء في إناء مغلق، تبدأ بعض الجزيئات التي تمتلك الطاقة الحركية الأعلى (اللازمة للتغلب على قوى التجاذب التي تربطها مع الجزيئات الأخرى في السائل) بالتبخر (تتحول الى الطور البخاري). ويجب أن يصاحب خسارة الجزيئات من السائل بالطبع نقصان في الحجم.
- وبمرور الوقت يصبح الحيز الواقع فوق السائل مملوءاً أكثر فأكثر بالجزيئات الغازية، ويزداد ضغط البخار.
- وأثناء ازدياد عدد جزيئات الغاز، يزداد أيضاً عدد الإصطدامات مع الجدران في هذا الحيز المحدود. وأحد هذه الجدران هو سطح السائل نفسه، الذي يقوم باصطياد الجزيئات ذات الطاقة الحركية المنخفضة المنهالة عليه.
- وهكذا فإن كلاً من التكثف والتبخر (التبخير) يحدثان عند سطح السائل ولكن عملية التكثف تكون في البداية بطيئة بينما عملية التبخر تكون سريعة، ومع الزمن تتناقص سرعة التبخر وتتزايد سرعة التكثف، وعندما تتساوى سرعة التبخر وسرعة التكثف نصل الى حالة الإتزان، وفيها معدل السرعة التي يتكثف بها الغاز يساوي تماماً معدل السرعة التي يتبخر بها السائل (شكل ٢٧). وعند حدوث ذلك لا يلاحظ أي تغير إضافي في حجم السائل أو ضغط البخار. وعند هذه النقطة نقول إن السائل في حالة اتزان ديناميكي مع بخاره:



وفي هذه الحالة سوف نلاحظ أن منسوب الماء يتوقف عند حد معين فيثبت عدد الجزيئات في الحالة البخارية، وبذلك يثبت معدل اصطدام الجزيئات مع بعضها البعض ومع جدران الإناء .

وعند هذه الحالة نقول إن الحيز قد تشبع ببخار الماء وأن الضغط البخاري داخل الوعاء يمثل الضغط البخاري للسائل عند درجة حرارة معينة. وفي هذه الحالة فإن ضغط البخار على السائل يبقى ثابتاً.



### الإتزان الديناميكي (النشط) Dynamic Equilibrium

عندما يصل الماء مع بخاره الى حالة اتزان يظهر لنا أن منسوب الماء داخل الكأس قد توقف عن النقصان، فهل هذا يعني توقف عملية التبخر؟

الصحيح أنه تستمر عملية التبخر والتكثف بمعدل متساو أي أن عدد الجزيئات التي تتبخر تساوي عدد الجزيئات التي تتكثف، وهذا ما يسمى بالإتزان الديناميكي (النشط)، وفي هذه الحالة وعند ثبوت درجة الحرارة فإن :

(١) ضغط بخار الماء يبقى ثابتاً.

(٢) حجم وتركيز البخار يبقى ثابتاً.

**تعريف الضغط البخاري :**

مما سبق يمكن تعريف الضغط البخاري بأنه " الضغط الناتج من جزيئات بخار السائل الموجود في وعاء مغلق " . ولكل سائل ضغط بخاري خاص به عند درجة حرارة معينة، ولا يتغير إلا بتغير درجة الحرارة .

**قياس الضغط البخاري****Measurement of Vapour Pressure**

ينشأ الضغط البخاري من وجود جزء من السائل وجزء من البخار في حالة اتزان، فلا يعتمد الضغط البخاري على كمية السائل أو بخاره ولا يتغير إلا بتغير درجة الحرارة.

وتوجد طرق كثيرة لقياس الضغط البخاري للسائل من أهمها:

١) الطرق الأستاتيكية (الساكنة) (Static Method) وتعرف بالطريقة البارومترية

٢) الطريقة المباشرة Direct Method

٣) الطريقة غير المباشرة Indirect Method

٤) الطريقة الديناميكية (Thermodynamic Method)

٥) طريقة الغاز المشبع (The Gas Saturation Method)

**١) الطرق الأستاتيكية (الساكنة) ومن أهمها:****الطريقة البارومترية Parometric Methods**

هذه الطريقة من أبسط الطرق والجهاز المستخدم لهذا الغرض (شكل ٢٨) عبارة عن أنبوبتين بارومتريتين تملآن بالزئبق وتتكسان (تقلبان) فوق حوض به زئبق (إناء مكشوف)، وتستخدم إحدى الأنبوبتين للمقارنة (بها زئبق فقط) ويوضع في الأنبوبة الأخرى كمية من السائل فوق سطح الزئبق وبعد فترة من الزمن، وعندما يكون الفراغ الموجود فوق سطح الزئبق مشبعاً بالأبخرة، مع التأكد من وجود قطرات السائل لكي تؤكد وجود اتزان ويعتبر الفرق بين سطحي الزئبق في الأنبوبتين مقياساً

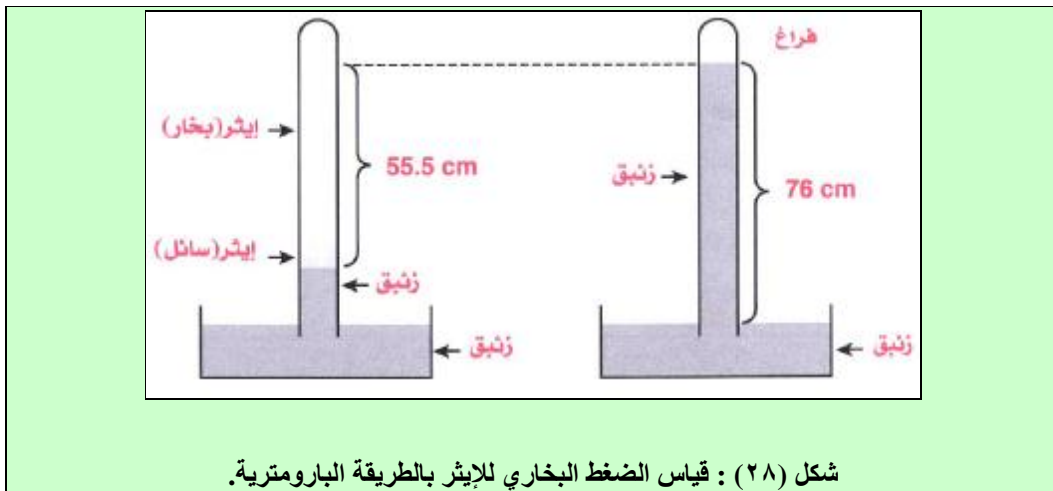
للضغط البخاري للسائل المراد تعيين ضغطه عند درجة حرارة التجربة. ويعتبر هبوط سطح الزئبق بتأثير السائل ضئيلاً جداً بحيث يمكن إهماله.

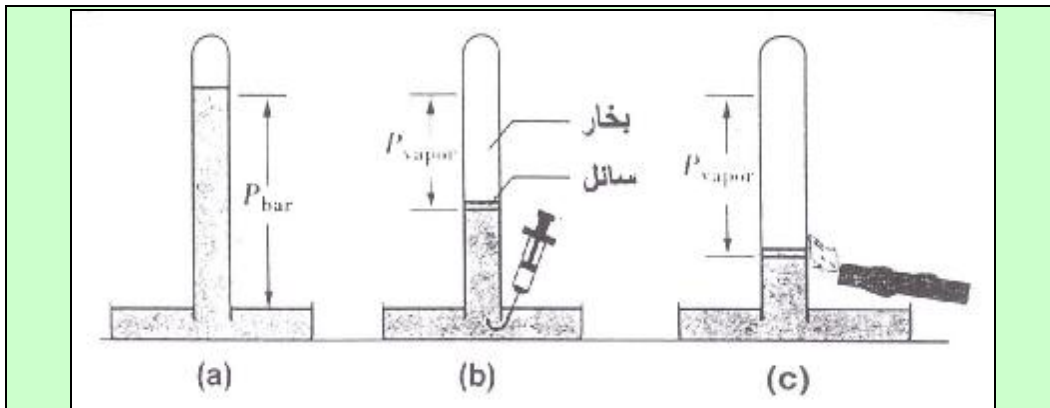
### خطوات الطريقة البارومترية لقياس الضغط البخاري للسائل (الطريقة الساكنة)

(١) املاً أنبوبة زجاجية (مغلقة من أحد الطرفين ومفتوحة من الطرف الآخر طولها (100 cm) بالزئبق ثم نكسها (اقلبها) على حوض به زئبق، بذلك سينخفض الزئبق ويتوقف عند ارتفاع 76 cm (شكل ٢٨ على اليمين، شكل ٢٩ أ)، والمنطقة التي فوق الزئبق عبارة عن فراغ، ولهذا لا يوجد هنالك ضغط ممارس على قمة عمود الزئبق (للزئبق نفسه ضغط بخاري محدد  $10^{-4}$  kPa) عند درجة حرارة الغرفة لذلك لا يجب إطلاقاً تركه في وعاء مفتوح بسبب سميته العالية).

(٢) أدخل في الفراغ الذي فوق الزئبق كمية من السائل المراد تحديد ضغطه البخاري باستخدام ماصة منحنية أو قطارة (كما في شكل ٢٩ ب) ويترك حتى يصعد الى أعلى عمود الزئبق (أغلب السوائل أقل كثافة من الزئبق ولذلك تطفو على سطحه).

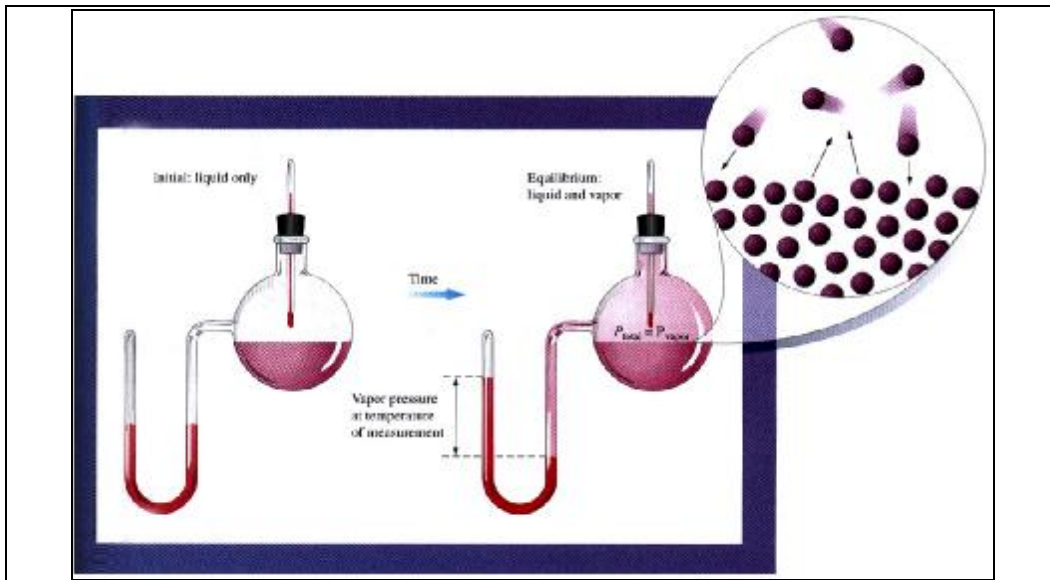
(٣) يحسب الضغط البخاري من خلال الفرق في المسافة بين سطحي الزئبق في الأنبوبتين، شكل (٢٨) على اليسار)



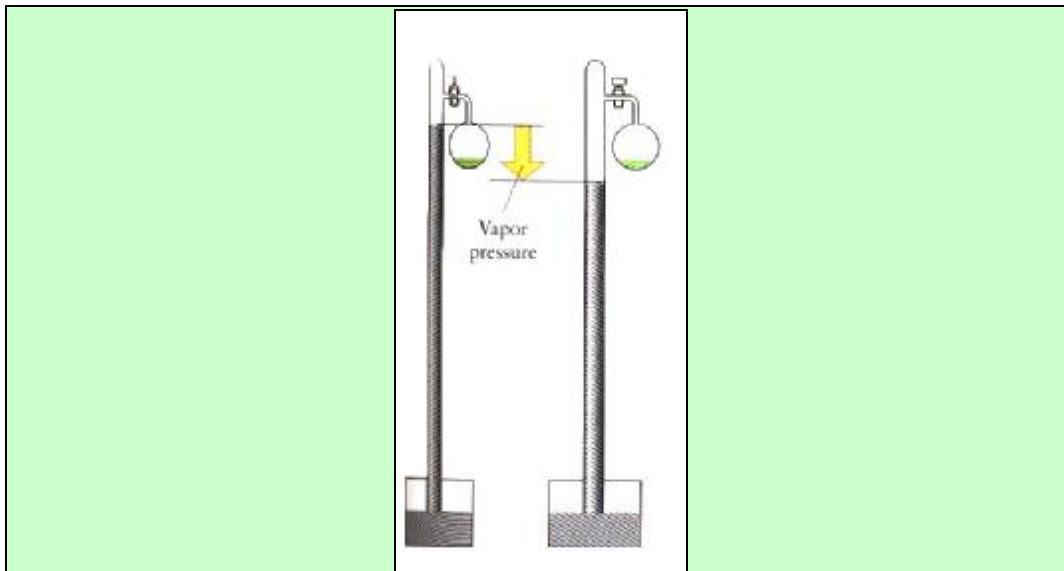


شكل (٢٩) : تغير الضغط البخاري لسائل بتغير درجة الحرارة.

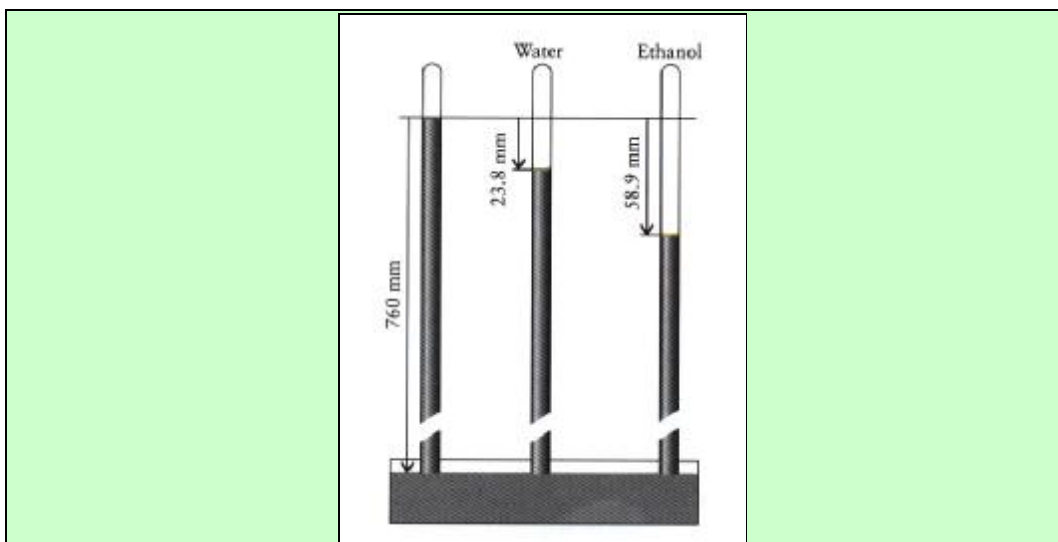
- (a) : بارومتر زئبقي  
 (b) : كمية قليلة من سائل تم إدخالها فوق البارومتر، حيث يتعادل ضغط البخار مع السائل المحقون فوق سطح الزئبق.  
 (c) : يفوق الضغط البخاري قيمة الضغط الوارد في (b)، ويزيد الضغط البخاري بزيادة درجة الحرارة.



**Fig. 30** : A representation of the measurement of vapor pressure of a liquid at a given temperature. The container is evacuated before the liquid is added. At the instant the liquid is added to the container, there are no molecules in the gas phase so the pressure is zero. Some of the liquid then vaporizes until equilibrium is established. The difference in heights of the mercury column is a measure of the vapor pressure of the liquid at that temperature.

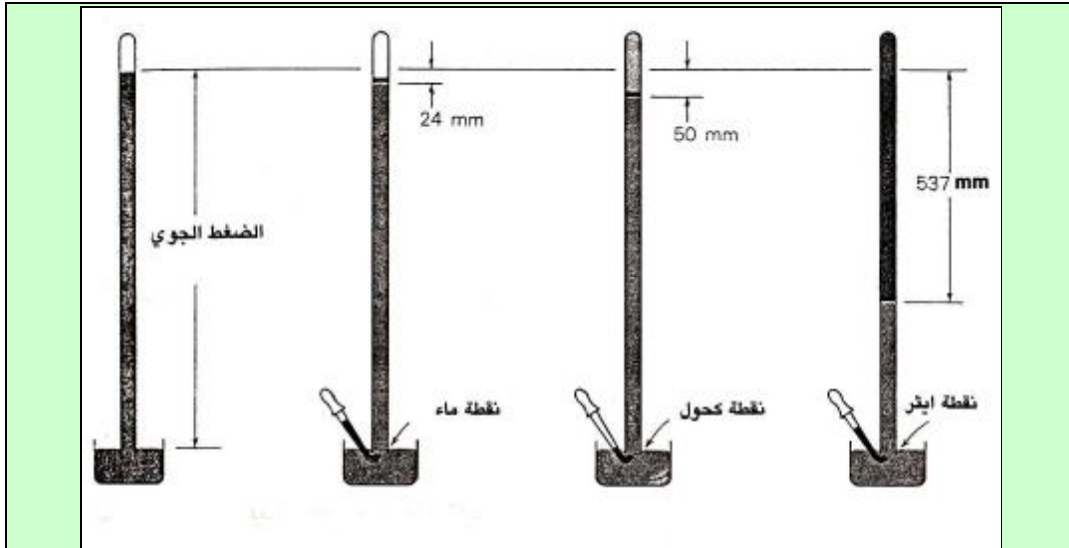


**Fig. 31 :** The apparatus on the left shows a mercury barometer, with a vacuum over the mercury column and a flask containing a liquid and its vapor. The stopcock between the top of the barometer and flask is closed. In the apparatus on the right, the stopcock has been opened and the vapor pressure exerted by the liquid in the flask (in Torr) can be measured by recording the distance in millimeters by which the column of mercury has been lowered. The vapor pressure is the same, however much liquid is present.



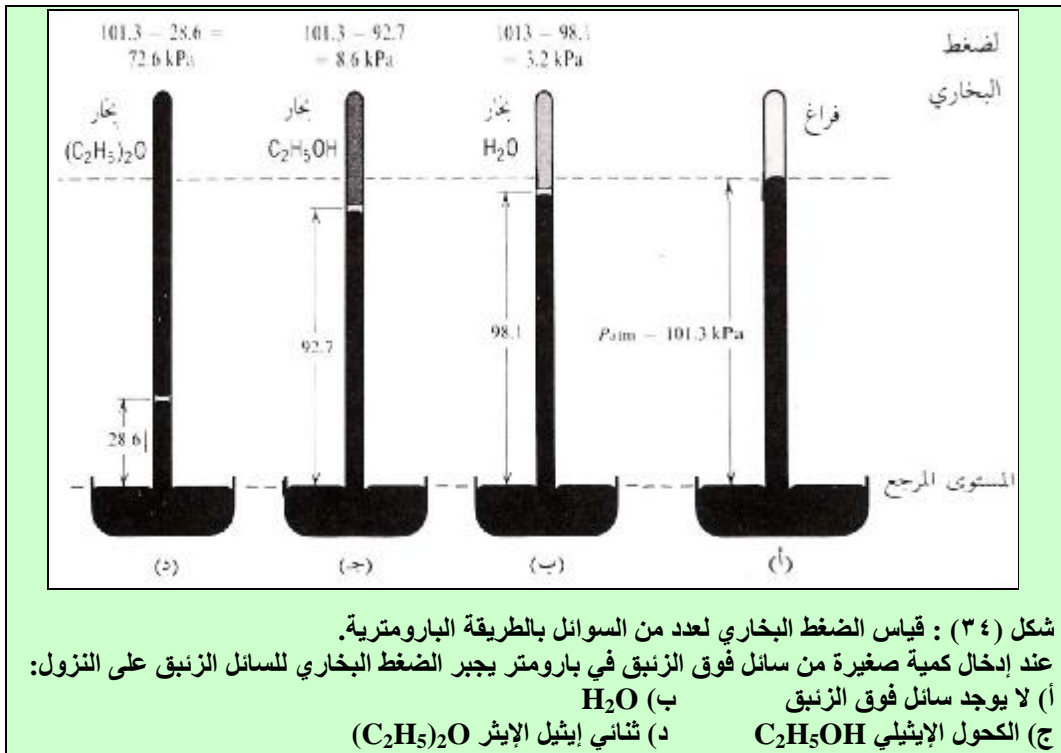
**Fig. 32 :** Three tubes of mercury; the tube in the middle is attached to a flask of water like that in above Fig, and the one on the right is similarly attached to a flask of ethanol. Neither flask is shown. The fact that ethanol has a higher vapor pressure than water is shown by the fact that level of mercury in the tube connected to the ethanol flask is lower than the level in the tube connected to the flask with water. The total pressure at the base of each column is the sum of the pressure due to the weight of the mercury and the vapor pressure of the liquid.

ومن الشكل (٣٢) ، فإن الحيز الواقع فوق الزئبق في الأشكال (ب، ج، د) يحتوي على كمية صغيرة جداً من السائل (الماء، الكحول الإيثيلي، ثنائي إيثيل الإيثر) بالإضافة الى بخاره. وبتبخر السائل فإن ضغط البخار المحصور يدفع الزئبق الى خارج البارومتر، وينتج عن ذلك نزول مستوى الزئبق في الأنبوب، وأخيراً عندما يصبح السائل في حالة اتزان يصبح ارتفاع عمود الزئبق ثابتاً غير متحرك. والضغط الممارس عند مستوى الإسناد خارج كل بارومتر يساوي الضغط الجوي ( $P_{atm}$ ) ويساوي الضغط الإجمالي الممارس ضمن البارومتر  $P_{Hg}$  وهو الضغط العائد لسحب الجاذبية للزئبق في الأنبوب، زائداً  $P_{vapor}$ ، وهو الضغط الممارس من قبل البخار في حالة توازن مع سائله. أما الضغط الإضافي الناشئ عن وزن كمية السائل الصغيرة على قمة العمود فيمكن إهماله لضآلته كما سبق ذكره.



شكل ٣٣ : تعيين الضغوط البخارية للسوائل عند  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . فعند إدخال نقطة من سائل داخل بارومتر، فإن النقطة ترتفع الى قمة عمود الزئبق ويتبخر جزء منها. ويصبح الفراغ أعلى الزئبق مشبعاً بسرعة أي بمعنى أن حالة اتزان قد وجدت بين الحالتين السائلة والبخار للعينة. ويدفع الضغط الناتج من قوى البخار عمود الزئبق الى أسفل الى مسافة هي قياس مباشر للضغط البخاري. والبارومتر المبين له فراغ تورشيلي فوق الزئبق.





لذلك عند التوازن في كل بارومتر يكون لدينا:

$$P_{atm} = P_{Hg} + P_{vapor}$$

$$P_{vapor} = P_{atm} - P_{Hg}$$

وفي الشكل (٣٣) :

$$P_{atm} = P_{Hg} = 101.325 \text{ kPa} \quad (P_{vapor} = 0) \quad \text{لذلك فإن :}$$

(ب)  $P_{Hg} = 98.1 \text{ kPa}$  (ج)  $P_{Hg} = 92.7 \text{ kPa}$  (د)  $P_{Hg} = 28.6 \text{ kPa}$   
ومن هنا فإن الضغط البخاري للسوائل :  $(H_2O, C_2H_5OH, (C_2HO)_2O)$  يمكن حسابه كالتالي :

$$P_{H_2O} = P_{atm} - P_{Hg}$$

$$P_{H_2O} = 101.325 \text{ kPa} - 98.1 \text{ kPa}$$

$$P_{H_2O} = 3.225 \text{ kPa}$$

$$P_{H_2O} = 24.2 \text{ mm Hg}$$

$$P_{C_2H_5OH} = P_{atm} - P_{Hg}$$

$$P_{C_2H_5OH} = 101.325 \text{ kPa} - 92.7 \text{ kPa}$$

$$P_{C_2H_5OH} = 8.625 \text{ kPa}$$

$$P_{C_2H_5OH} = 64.7 \text{ mm Hg}$$

$$P_{(C_2H_5)_2O} = P_{atm} - P_{Hg}$$

$$P_{(C_2H_5)_2O} = 101.325 \text{ kPa} - 28.6 \text{ kPa}$$

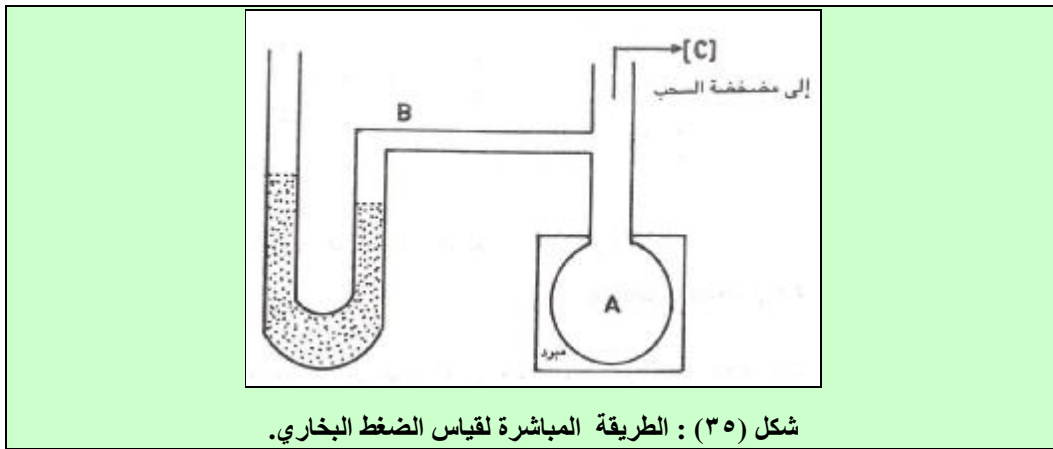
$$P_{(C_2H_5)_2O} = 72.725 \text{ kPa}$$

$$P_{(C_2H_5)_2O} = 545.5 \text{ mm Hg}$$

وللماء أقل ضغط بخاري ( $P(H_2O) = 3.225 \text{ kPa} = 24.2 \text{ mm Hg}$ ) بالنسبة للسوائل الثلاثة في مثالنا لذلك يجب أن تكون لديه أكثر قوة تجاذب بين الجزيئات قوة. ومن ناحية أخرى فإن لثنائي إيثيل الإيثر ( $(C_2H_5)_2O$ ) أعلى ضغط بخاري ( $P = 72.725 \text{ kPa}$ ) بين السوائل الثلاثة، مما يعني أنه توجد قوى تجاذب ضعيفة نسبياً فيه .

## (٢) الطريقة المباشرة Direct Method

يستخدم لقياس الضغط البخاري بالطريقة المباشرة جهاز كالمبين بالشكل (٣٥) ويتكون الجهاز المستخدم لهذه الطريقة من دورق منتفخ (A) متصل بمانومتر (B)



### الخطوات :

- يوضع السائل في (A)
- يوصل الجهاز بمضخة سحب عند (C)
- يجمد السائل بوضع مخلوط مبرد حول الدورق
- ثم يفرغ الجهاز الى ضغط منخفض بواسطة المضخة.
- نبعث المخلوط المبرد ويسمح للسائل المتصلب بالانصهار.
- يوضع الجهاز في منظم لدرجة الحرارة بحيث يمكن الحصول على الدرجة المطلوبة.
- وبعد مدة يحدث الإتزان حيث يقاس الضغط البخاري للسائل بواسطة المانومتر .
- وكما ذكرنا سابقاً فإنه كلما ارتفعت درجة الحرارة تزداد قيمة الضغط البخاري للسوائل (جدول ٧).

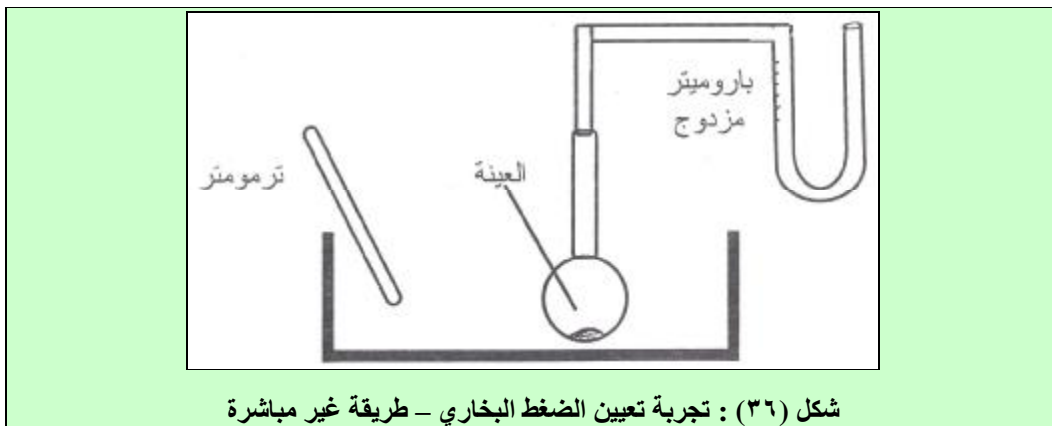
جدول (٧) : الضغط البخاري لكل من الماء والكحول الإيثيلي والبنزين

عند درجات حرارة مختلفة :

البنزين mmHg	الكحول الإيثيلي mmHg	الماء mmHg	درجة الحرارة °C
27	12.2	4.6	0
45	23.6	9.2	10
50	30.8	12.8	15
74	43.9	17.5	20
95	58.5	28.8	25
118	78.8	31.8	30
271	222.2	92.5	50
643	666.1	289.1	75
1360	1693.3	760	100

### (٣) الطريقة غير المباشرة

وفي هذه الطريقة يتم تعيين الضغط البخاري عند درجات حرارة مختلفة ومنها يستخدم حمام مائي ودورق وأنبوبة على شكل حرف (U) مدرجة يوضع فيها زئبق لقياس الضغط البخاري. يوضع الدورق في حمام مائي ويوضع تيرمو متر لقياس درجات الحرارة ومقياس البارومتر المدرج لقياس الضغط البخاري (شكل ٣٦)، وتوضع العينة المراد تعيين ضغطها البخاري. ثم نرفع درجة الحرارة الى الدرجة المطلوبة. يلاحظ من التجربة انخفاض أحد أذرع الأنبوب وهو الطرف الملاصق للدورق والطرف الآخر يرتفع بناءً على ضغط بخار العينة. تعاد التجربة عند درجات حرارة مختلفة ومنها .....الضغط البخاري لكل حالة.



شكل (٣٦) : تجربة تعيين الضغط البخاري - طريقة غير مباشرة

## ٤) الطرق الديناميكية

## Thermodynamic Method

وفيها يغلي السائل تحت ضغط خارجي ثابت، ثم تلاحظ درجة الحرارة التي عندها يغلي السائل، وذلك بوضع محرار في البخار المكثف، وبما أن درجة غليان السائل هي تلك الدرجة التي يتساوى عندها ضغط بخار السائل مع الضغط الواقع عليه، لذا تعطي القراءة ضغط البخار المساوي للضغط الجوي .

## ٥) طريقة الغاز المشبع

## The Gas Saturation Method

تتضمن هذه الطريقة تشبع الهواء الجاف بأبخرة السوائل، وذلك بإمرار تيارين من الهواء الجاف ببطء (بثبوت درجة حرارة) في كمية من السائل المراد تعيين ضغطه البخاري (الماء مثلاً). يسمح بعد ذلك لتيار من الهواء المشبع ببخار الماء بالمرور بعد ذلك على مجموعة من أنابيب الإمتصاص، حيث يمتص بخار الماء. وبالإمكان إيجاد وزن البخار الممتص من الفرق ما بين وزن أنابيب الإمتصاص قبل وبعد مرور الهواء. وبما أن كمية البخار الممتص تتناسب طردياً مع الضغط البخاري للسائل فبالإمكان حساب الضغط البخاري للسائل من العلاقة :

$$PV = nRT$$

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

$$P = \frac{m}{Mw} \times \frac{RT}{V}$$

## الخطوات :

- تؤخذ كمية معلومة الوزن من السائل المراد تعيين ضغطه البخاري وتحفظ عند درجة حرارة ثابتة

- ثم يمرر في هذه العينة تيار بطيء من غاز خامل مثل غاز النيتروجين ( $N_2$ ) على هيئة فقاعات، وعند مرور هذه الفقاعات في السائل، تنتشع ببخار السائل وتحمله معها عندما تصعد الى سطح السائل، ويطلق هذا البخار في الهواء .
- وبمرور الوقت تحمل هذه الفقاعات معها كميات محسوسة من بخار السائل مما يؤدي الى نقص وزنه، ويعد النقص في وزن السائل معادلاً لوزن البخار الذي حملته معها فقاعات الغاز وأطلقته في الهواء.

### الحسابات :

إذا فرضنا أن وزن السائل المتحول الى بخار هو  $m$  (g) وأن الحجم الذي يشغله هذا البخار هو  $V$  ووزن السائل الجزيئي يساوي  $M_w$  فإنه يمكن حساب ضغطه البخاري  $P$  عند درجة الحرارة  $T$  من المعادلة العامة للغازات :

$$P = \left( \frac{m}{M_w} \right) \times \left( \frac{RT}{V} \right)$$

### مثال (٢)

عند إمرار (30 L) من غاز النيتروجين الجاف ( $N_2$ ) خلال (50 g) من رابع بروميد الكربون ( $CBR_4$ ) عند درجة حرارة ( $27^\circ C$ ) كان وزن السائل المتبقي عند حالة الإتزان هو (48.175 g). احسب الضغط البخاري لرابع بروميد الكربون  $(CBR_4)$ ؟

### الحل

الوزن الجزيئي لرابع بروميد الكربون :

$$M_w(CBR_4) = 12 + (4 \times 80) = 332 \text{ g mol}^{-1}$$

كمية رابع بروميد الكربون التي تبخرت :

$$50 \text{ g} - 48.175 \text{ g} = 1.825 \text{ g}$$

ضغط بخار السائل المشبع :

$$P = \frac{m}{M_w} \times \frac{RT}{V}$$

$$P = \frac{(1.825 \text{ g}) \times (0.0821 \text{ L.atm K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times (27 + 273 \text{ K})}{(332 \text{ g mol}^{-1}) \times (30 \text{ L})}$$

$$P = 4.5 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

### مثال (٣)

احسب ضغط بخار الماء المشبع عند (27 °C) إذا علمت أن (100 L) من غاز الهيليوم الجاف (He) عند إمرارها في (65.44 g) من الماء، تركت وراءها (63.13 g) من الماء .

### الحل

الوزن الجزيئي للماء :  $M_w(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 1 + 16 = 18 \text{ g mol}^{-1}$   
 وزن الماء المتبخر :  $65.44 \text{ g} - 63.13 \text{ g} = 2.31 \text{ g}$   
 ضغط البخار المشبع :

$$P = \frac{m}{M_w} \times \frac{RT}{V}$$

$$P = \frac{(2.31 \text{ g}) \times (0.0821 \text{ L.atm K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times (27 + 273 \text{ K})}{(18 \text{ g mol}^{-1}) \times (100 \text{ L})}$$

$$P = 0.032 \text{ atm}$$

$$P = 24.32 \text{ mmHg}$$

### العوامل المؤثرة على ضغط البخار

#### (١) كمية السائل

عندما تكون كمية السائل قليلة جداً فإنه يمكن أن تتحول كلية إلى بخار، ولا تكون كافية للوصول إلى ضغط بخار التوازن. وعند ثبوت كافة الظروف ووجود كمية من السائل كافية فإن مقدار ضغط بخار السائل سيصل إلى قيمة ضغط بخار التوازن . ولا تؤثر كمية السائل على الضغط البخاري.

**(س) علل : متى ما كانت كمية السائل كافية لإعطاء ضغط بخار التوازن فإن هذه الكمية صغيرة كانت أو كبيرة لن تؤدي بحال من الأحوال الى جعل الضغط أدنى أو أعلى من ضغط البخار المشبع.**

(ج) بسبب أن انخفاض الكمية أو زيادتها يؤدي الى جعل سرعة التبخر والتكثف عند التوازن إما منخفضة أو عالية مما يعني عدم تأثيرها على ضغط البخار.

### مثال (٤)

لدينا :

- (١) قارورة مغلقة تحوي نصفها من الماء عند درجة حرارة  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$
  - (٢) برميل مغلق يحوي ثلاثة أرباعه من الماء عند درجة حرارة  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$
- فأيهما أعلى في ضغطه البخاري؟ ولماذا؟

### الحل

ضغط بخار الماء متساو في الحالتين وذلك لأن ضغط بخار الماء يتغير بتغير درجة الحرارة فقط.

### (٢) الحجم الذي يشغله البخار وضغط البخار

زيادة حجم الحيز المحيط بالسائل يؤدي الى انخفاض الضغط البخاري، مما ينتج عنه انخفاض سرعة التكثف (تحول البخار الى سائل) وزيادة التبخر (تحول السائل الى بخار) الى أن تتساوى السرعتان مرة أخرى (تستعاد حالة التوازن) وهذا يتحقق بعودة ضغط البخار الى نفس قيمته السابقة، مما يعني أن تغيير الحجم لم يؤثر على ضغط البخار، شريطة أن تكون كمية السائل كافية .

**(س) علل : عند إنقاص أو زيادة حجم وعاء التفاعل فإن ذلك لا يؤدي الى تغيير في الضغط البخاري للسائل عند ثبوت درجة الحرارة .**



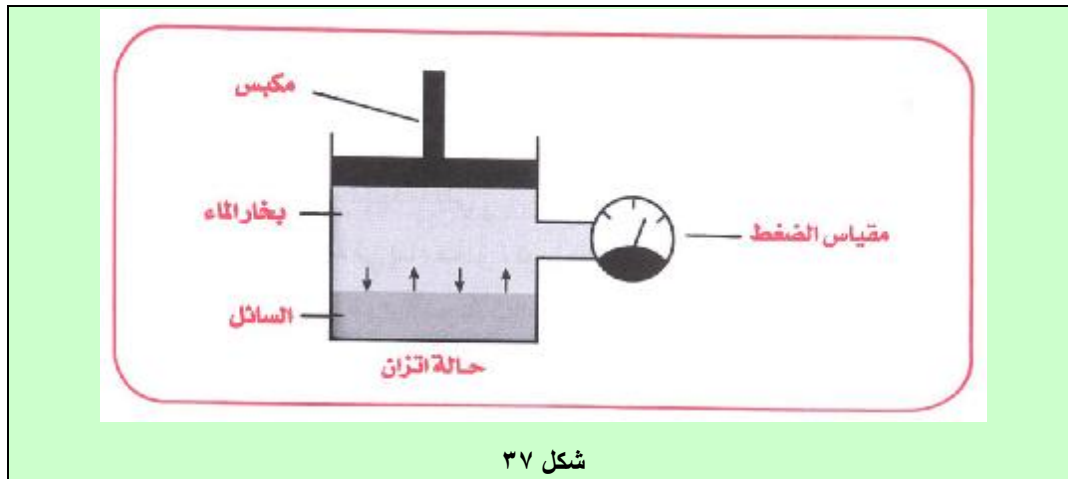
## الحل

يمكن معرفة الضغط البخاري لسائل عندما تصبح سرعة التبخر مساوية لسرعة التكثف .

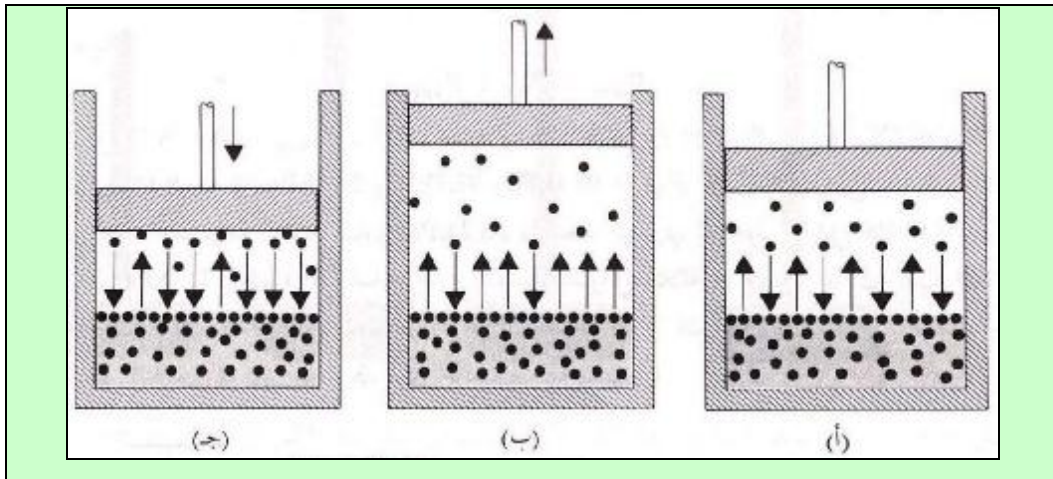
- وعندما نقوم بإنقاص حجم الإناء فإن الضغط البخاري للسائل سوف يزداد مؤقتاً، وبذلك سوف تزداد سرعة التكثف بشكل أكبر من سرعة التبخر (تنقص كمية البخار وتزداد كمية السائل) حتى تتساوى سرعة التبخر مع سرعة التكثف ونصل الى حالة الإتزان ويعود الضغط البخاري لحالته السابقة .
- وعند زيادة حجم الإناء فإن الضغط البخاري سوف يقل مؤقتاً، وبذلك سوف تزداد سرعة التبخر بشكل أكبر من سرعة التكثف، أي أنه ستتبخّر كمية أكبر من السائل (تنقص كمية السائل وتزداد كمية البخار) حتى تتساوى سرعة التبخر مع سرعة التكثف ونصل الى حالة الإتزان من جديد ويعود الضغط البخاري لحالته السابقة.

## مثال توضيحي لتأثير حجم البخار على الضغط البخاري :

لنفترض أنه تم تحقيق التوازن بين سائل وبخاره (شكل ٣٧ و شكل ٣٨)، وتدل الأسهم أن معدلي سرعة التبخر والتكثف يتساويان .



- لنفترض أنه تم سحب المكبس إلى أعلى كما هو مبين في الشكل (٣٨ ب) فسيسبب هذا التمدد انخفاضاً مفاجئاً في ضغط البخار (بزيادة الحجم يقل الضغط – علاقة عكسية)، مما يعني أن عدداً أقل من التصادمات سيتم حدوثها في الثانية مع كل سنتيمتر مربع من الجدار. وسيتلقى كل سنتيمتر مربع من سطح السائل عدداً أقل من جزيئات البخار العائدة، ولكننا لم نقم بأي شيء يؤثر على معدل سرعة التكثف. وبالنتيجة فإن التبخر سيحدث بسرعة أكبر من التكثف. لذلك ستتبخر كمية أكثر من السائل إلى أن يصبح تركيز الجزيئات في البخار كافياً لجعل معدل التكثف مساوياً لمعدل التبخر مرة أخرى. ويتم التوازن مرة أخرى عند تلك النقطة، ويعود ضغط البخار إلى قيمته السابقة، بشرط أن لا تكون درجة الحرارة قد تغيرت. وعند هذا التوازن الذي يحدث مجدداً يكون حجم الغاز الأضخم الآن مشغولاً بعدد أكبر من الجزيئات. ويكون ضغط البخار مماثلاً لما كان قبل حدوث تغيير الحجم ولكن حجم السائل سيكون أصغر قليلاً.



شكل (٣٨) : تأثير تغييرات الحجم على الضغط :

(أ) الإتزان بين السائل والبخار

(ب) عدم وجود اتزان : معدل التبخر أكبر من معدل التكثف

(ج) عدم وجود اتزان : معدل التكثف أكبر من معدل التبخر.

• ويؤدي تقليص حجم البخار، عن طريق تخفيض المكبس (شكل ٣٨ ج) إلى اضطراب التوازن أيضاً. فزيادة ضغط البخار تؤدي الى زيادة عدد الإصطدامات في الثانية الواحدة مع كل سنتيمتر مربع من الجدران. وهذا بدوره يقود الى زيادة معدل التكثف، ولكن ليس له تأثير يذكر على معدل التبخر. ومعدل سرعة مغادرة الجزيئات للبخار سيكون بالتالي أكبر من معدل مغادرة الجزيئات للسائل. وينتج عن عدم التوازن هذا في المعدلات، تناقصاً في الضغط الممارس من قبل البخار وزيادة في حجم السائل. وفي النهاية سيتضاءل معدل التكثف الى نقطة يصبح فيها مساوياً تماماً لمعدل التبخر، وبهذا يقام التوازن مرة أخرى، وعند هذا التوازن الجديد، سيشغل حجم البخار الأصغر، الذي سببته حركة المكبس، من قبل عدد أقل من الجزيئات الغازية، ويكون ضغط البخار قد عاد الى قيمته الأولية، وحجم السائل قد ازداد قليلاً.

والنتيجة النهائية لهذه المناقشة أن الضغط البخاري للسائل لا يعتمد على حجم الوعاء، بشرط أن تكون كمية من السائل موجودة في الإناء بحيث يكون من الممكن إقامة توازن .

### ٣) درجة الحرارة وطبيعة السائل :

رفع درجة الحرارة لسائل ما يؤدي الى زيادة عدد الجزيئات التي تترك سطحه فيزيد بذلك الضغط البخاري للسائل. ومما يساعد على زيادة الضغط البخاري أن رفع درجة الحرارة يؤدي الى خفض التوتر السطحي للسائل، وبذلك لا تحتاج الجزيئات التي تترك سطح السائل الى السرعات العالية لمغادرتها سطح السائل، التي تلزم لها عندما يكون السائل بارداً .

من هنا فإن تغيير درجة الحرارة بالزيادة يقود الى تغير عدد الجزيئات القادرة على التبخر (زيادة عدد الجزيئات التي تمتلك الطاقة اللازمة للتغلب على قوى التجاذب في السائل) وبالتالي الى تغيير البخار عند التوازن، وهذا يزيد من الضغط البخاري. ولذلك نلاحظ أن الماء يتبخر أكثر في الأوقات الحارة عنها في الأوقات الباردة .

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

لذلك كلما أعطي الضغط البخاري يجب أيضاً أن تحدد درجة الحرارة التي تم قياسه عندها .

ويمكن تمثيل الضغط البخاري بتغير درجة الحرارة بالمعادلة التالية :

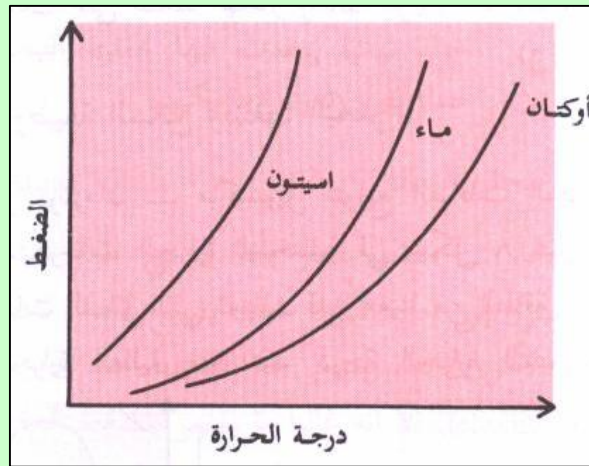
$$\log P = \frac{a}{T} + b$$

حيث:

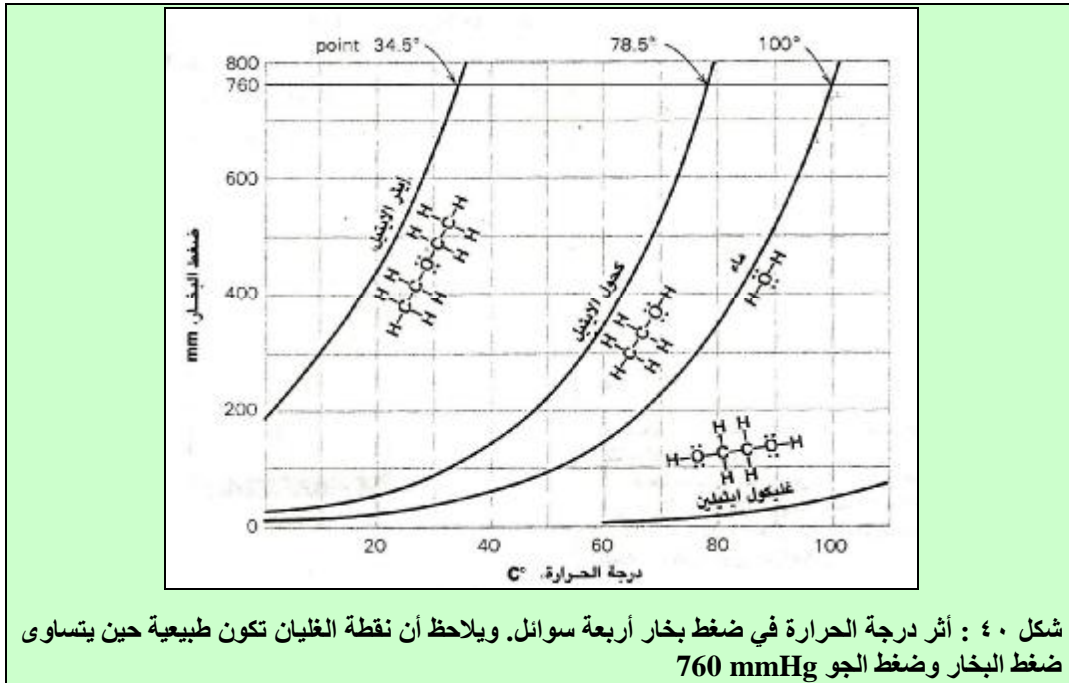
P : هي الضغط البخاري للسائل، و a, b ثابتان .

س) على ماذا يعتمد مقدار الزيادة (أو النقصان) في ضغط بخار السائل نتيجة لرفع (أو خفض) درجة الحرارة؟

ج) يعتمد ذلك على طبيعة السائل (وبالذات على طبيعة قوى التجاذب بين جزيئاته) إذ يؤدي نفس الإرتفاع في درجة الحرارة الى زيادات مختلفة في الضغوط البخارية للسائل (شكل ٣٩ وشكل ٤٠). وكلما زادت قوى التجاذب بين جزيئات السائل، كلما قل الضغط البخاري .



شكل (٣٩) : تأثير درجة الحرارة على ضغط بخار السائل واعتماد هذا التأثير على طبيعة السائل.



### مثال توضيحي :

- الضغط البخاري للماء  $H_2O$  (جزيء قطبي ويكون روابط هيدروجينية بين جزيئاته) عند  $25^\circ C$  يساوي 24 mm Hg
- بينما الضغط البخاري للبنزين  $C_6H_6$  (جزيء غير قطبي ولا توجد روابط هيدروجينية بين جزيئاته) عند هذه الدرجة يساوي 92 mmHg

### الغليان ودرجة الغليان

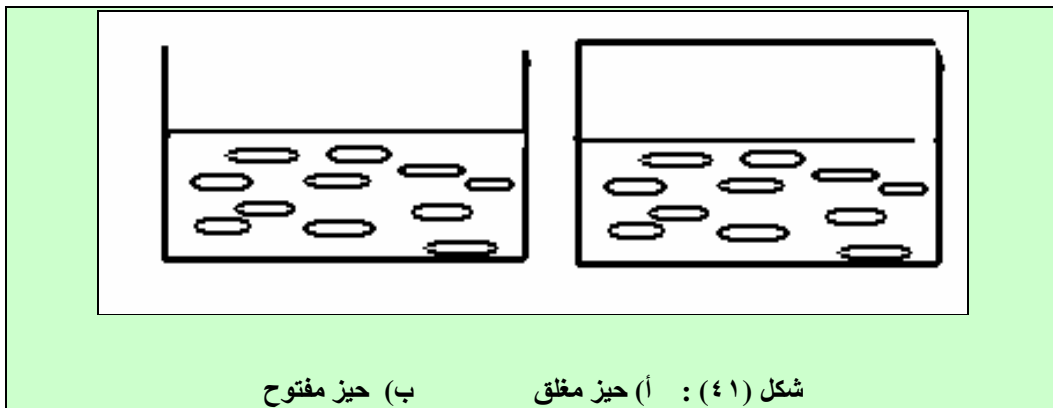
عند تسخين سائل ما تبدأ بعض فقاعات البخار في التكون في وسط السائل، وتحتوي كل فقاعة من هذه الفقاعات على ملايين من جزيئات السائل على هيئة بخار. وعندما يكون ضغط البخار في هذه الفقاعات منخفضاً، فإن هذه الفقاعات لا تصمد طويلاً، وتنهار قبل أن تصل إلى سطح السائل .

أما إذا كان ضغط البخار في هذه الفقاعات مثل الضغط الجوي الواقع على سطح السائل، فإنها تصعد إلى سطح السائل وتتصاعد منها جزيئات البخار في الهواء .

وهكذا يمكن القول بأن السائل يغلي عندما يصبح ضغط بخاره مساوياً للضغط الجوي الواقع على سطح السائل، ولهذا نجد أن الماء يغلي عند  $(100\text{ }^{\circ}\text{C})$  عند سطح البحر أي تحت ضغط جوي مقداره  $(1\text{ atm} = 760\text{ mmHg})$ ، ولكن إذا انخفض الضغط الجوي عن ذلك فإن الماء يغلي عند درجة حرارة أقل من  $(100\text{ }^{\circ}\text{C})$ ، فمثلاً يغلي عند  $(90\text{ }^{\circ}\text{C})$  فقط على قمة جبل ارتفاعه نحو ثلاثة كيلومترات، كما يغلي عند  $(102\text{ }^{\circ}\text{C})$  إذا زاد الضغط الجوي ووصل إلى  $(816\text{ mmHg})$ ، ويغلي الماء في القاطرة البخارية عند  $(150\text{ }^{\circ}\text{C})$  بسبب الضغط المرتفع داخل غلاية القاطرة.

ويلاحظ أن درجة غليان السائل تظل ثابتة حتى يتم تحول السائل إلى بخار، ويلزم تزويد السائل بطاقة حرارية حتى يتحول إلى البخار، وتعرف كمية الحرارة اللازمة لتحويل واحد جرام من الماء إلى بخار تحت ضغط ثابت باسم الحرارة الكامنة للتصعيد (للتبخير)، وهي تساوي  $(539\text{ cal})$  في حالة الماء.

وفي حالة تسخين سائل في نظام مغلق (شكل ٤١ أ) يتم الوصول إلى حالة التوازن التي تتساوى فيها سرعتا التبخر والتكثف عند وصول ضغط بخار السائل إلى قيمته الثابتة (ضغط بخار التوازن).

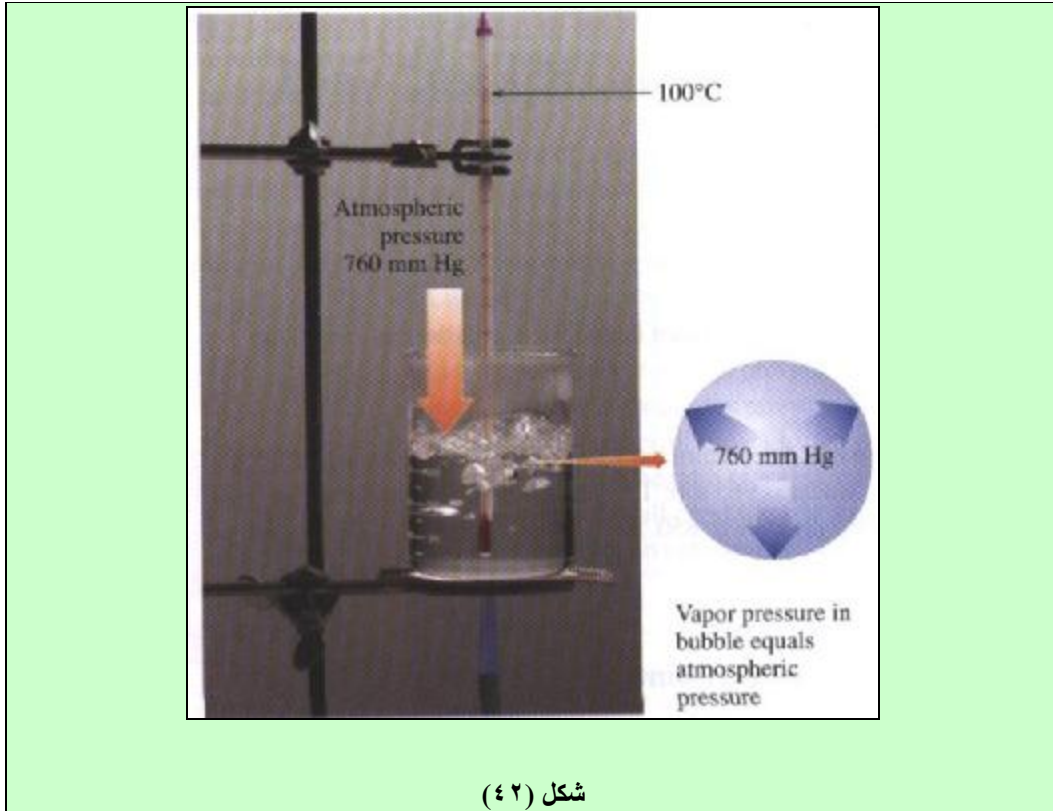


**س علل : في حالة النظام المفتوح (شكل ٤١ ب) لا يمكن الوصول الى ضغط بخار التوازن؟**

(ج) نتيجة للفقد المستمر لجزيئات البخار في الجو الخارجي الأمر الذي يعني استمرارية تفوق سرعة التبخر على سرعة التكثف مما يقود الى تناقص مستمر في كمية الجزيئات السائلة الى أن تلاشى أخيراً بشكل نهائي .

### تعريف درجة الغليان : Boiling Point :

هي درجة الحرارة التي يكون عندها ضغط بخار السائل مساوياً للضغط الخارجي المؤثر على السائل (شكل ٤٢).



شكل (٤٢)

### س) ماذا يحدث لسائل عند تسخينه؟

(ج) إن تسخين سائل يقود باستمرار (بازدياد درجة الحرارة) الى تفوق عملية التبخر على عملية التكثف، وعندها تصل درجة الحرارة الى درجة الغليان، ويكون هناك عدد من الجزيئات التي تمتلك القدر الكافي من الطاقة الحركية الذي يمكنها التغلب

على قوى التجاذب ومن ثم التبخر، وعندئذ فإن السائل أثناء تحوله الى بخار عند هذه الدرجة الحرارية يكون ذا ضغط بخاري يساوي ضغط النظام الخارجي المحيط به سواء كان هذا النظام هو الجو الخارجي المحيط به أو الحيز المغلق المحيط بالسائل، وفي هذه الحالة سيمتد "مكان تحول جزيئات السائل الى بخار الى وسط السائل"، وسيشاهد عند هذه الدرجة من الحرارة (درجة الغليان) تكون فقاعات غازية وسط السائل نفسه.

### س) علل : مشاهدة فقاعات وسط السائل عند غليانه؟

ج) هذه الفقاعات عبارة عن بخار موجود وسط السائل، وستعاني هذه الفقاعات من ضغط الجزيئات الأخرى التي لم تتحول بعد الى بخار مما يقودها الى مقاومة ذلك الضغط بضغط مضاد يؤدي الى تقلب السائل والى انعدام وجود سطح فاصل بين السائل والمحيط الخارجي .

### س) ماذا يحدث لدرجة الغليان عند ارتفاع أو انخفاض الضغط الخارجي؟

ج) عرفنا أن درجة الغليان هي درجة الحرارة التي عندها يكون ضغط بخار السائل مساوياً للضغط المحيط به، وبالتالي فإن ارتفاع الضغط الخارجي سيؤدي الى ارتفاع درجة الغليان، وانخفاض الضغط الخارجي سيؤدي الى انخفاض درجة الغليان.

س) عند وجود ثلاث سوائل مختلفة في أنظمة مفتوحة تحت ضغط ثابت، هل لها نفس درجة الغليان .

ج) كل سائل له درجة غليان خاصة به عند ضغط ثابت.

### درجة الغليان القياسية (النظامية أو الإعتيادية - العادية)

#### Standard or Normal Boiling Point

درجة الغليان القياسية هي درجة الحرارة التي يصبح عندها ضغط بخار السائل مساوياً لضغط مقداره جو واحد (1 atm).



جدول (٨) والجدول التالي يبين درجة الغليان لعدد من السوائل كثيرة الإستخدام

درجة الغليان °C	السائل	درجة الغليان °C	السائل
100	H <sub>2</sub> O	- 161	CH <sub>4</sub>
- 33	NH <sub>3</sub>	- 89	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
- 84	HCl	- 30	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
- 70	HBr	0	C <sub>4</sub> H <sub>14</sub>
17	HF	68	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
- 37	HI	125	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
59	Br <sub>2</sub>		
- 34.9	Cl <sub>2</sub>		
- 188	F <sub>2</sub>		

### العوامل المؤثرة على درجة الغليان

#### (١) قوى التجاذب بين الجزيئات :

كلما زادت قوة التجاذب بين جزيئات السائل تزداد درجة غليانه (علل) وذلك لازدياد الطاقة اللازمة لفصل الجزيئات بعضها عن بعض .

#### مثال توضيحي :

الجزيئات القطبية درجات غليانها أعلى من الجزيئات غير القطبية المتقاربة في الوزن الجزيئي. كذلك فإن وجود روابط هيدروجينية بين الجزيئات القطبية يزيد من تجاذبها وبالتالي تزداد درجة غليانها .

#### س) علل : درجة غليان الميثانول CH<sub>3</sub>OH أعلى من الميثان CH<sub>4</sub>

ج) لأن الميثانول (CH<sub>3</sub>OH) قطبي ويحتوي بين جزيئاته على روابط هيدروجينية أما الميثان (CH<sub>4</sub>) فهو غير قطبي ولا يحتوي على مثل هذه الروابط .

#### س) علل : درجة غليان الإيثانول C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH أعلى من درجة غليان الإيثر

#### الميثيلي CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>

ج) لأن الإيثانول يوجد بين جزيئاته روابط هيدروجينية :



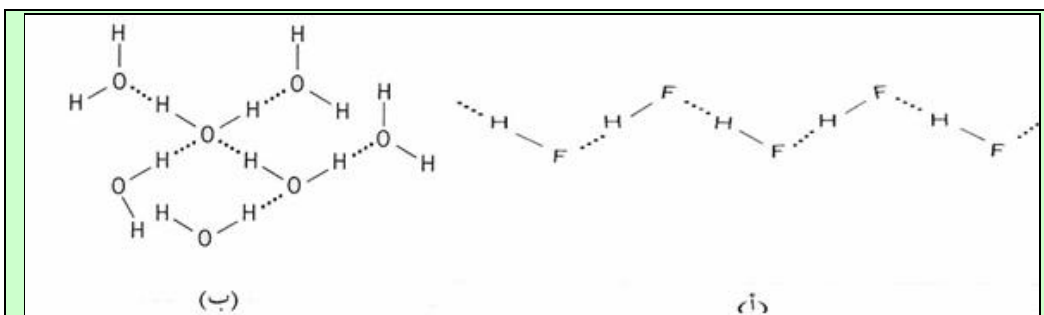
بعكس الإيثر الميثيلي الذي لا توجد بين جزيئاته مثل هذه الروابط.

**(س) علل : درجة غليان الماء ( $H_2O$ ) أعلى من درجة غليان فلوريد**

**الهيدروجين HF رغم كون HF أكثر قطبية من  $H_2O$**

(ج) السبب هو عدد الروابط الهيدروجينية التي بإمكانها تكوينها. ففي HF كل جزيء مرتبطة برابطة هيدروجينية بجزيئين آخرين (شكل ٤٣ أ)، بينما في الماء، يمكن لكل جزيء أن يرتبط برابطة هيدروجينية بأربعة آخرين (شكل ٤٣ ب).

لذلك ورغم أن HF يكون روابط هيدروجينية أقوى نوعاً ما من الماء، إلا أن الشدة الإجمالية للروابط الهيدروجينية الأربعة لجزيء الماء تفوق الشدة الإجمالية لرابطة HF الهيدروجين لجزيء HF



شكل (٤٣) : الترابط الهيدروجيني في  $H_2O$  و HF  
(أ) لكل جزيء HF ذرة هيدروجين واحدة فقط بمقدورها إقامة ترابط هيدروجيني واحد مع جزيء آخر.  
(ب) لكل جزيء  $H_2O$  ذرتا هيدروجين باستطاعتهما تكوين ترابط هيدروجيني (اثنان) مع جزيئات ماء أخرى.

**(س) علل : درجة غليان  $NH_3$  أقل من HF و  $H_2O$**

(ج) للأسباب التالية :

- الترابط الهيدروجيني في  $NH_3$  أضعف بكثير منه في HF,  $H_2O$  بسبب السالبية الكهربائية الأقل بكثير للنيتروجين (ارجع جدول ١)
- بالإضافة الى ذلك، للنيتروجين في  $NH_3$  زوج واحد وحيد مستقل فقط حيث يمكن لرابطة هيدروجينية أن تقوم، وهكذا فإن بإمكان كل جزيء أن يمسك من قبل رابطتين هيدروجينيتين فقط في المتوسط : واحدة من جزيء  $NH_3$  آخر

وواحدة الى جزيء  $\text{NH}_3$  آخر، الشدة الإجمالية للترابط الهيدروجيني في  $\text{NH}_3$  صغير للغاية بحيث أن لـ  $\text{NH}_3$  درجة غليان أقل من  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

### ٢) حجم الجزيئ (الوزن الجزيئي)

سبق وأن بينا أن قوى لندن تزداد بزيادة الوزن الجزيئي أو العدد الذري أو الحجم. فمثلاً درجة غليان الإيثان  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  أكبر من الميثان ( $\text{CH}_4$ ). لا حظ أن الإيثان أكبر حجماً وبالتالي يحوي على عدد أكبر من الإلكترونات وبالتالي فإن قوى لندن فيه تكون أكبر وبالتالي فدرجة غليانه أكبر.

### ٣) الضغط الخارجي

تزداد درجة الغليان كلما زاد الضغط الخارجي، وتقل بانخفاضه.

### مثال توضيحي :

درجة غليان الماء عند سطح البحر (أي عند ضغط مقداره 1 atm) تساوي 100 °C) بينما درجة غليانه في الأماكن المنخفضة عن مستوى سطح البحر تزيد عن 100 °C) وفي الأماكن المرتفعة عن مستوى سطح البحر تقل درجة الغليان للماء عن 100 °C) وذلك بسبب انخفاض الضغط الخارجي.

ومن التطبيقات لهذه العلاقة بين الضغط الخارجي ودرجة الغليان أن صنعت أواني تعرف بأواني الضغط (مثل قدر الضغط وهو إناء محكم الغلق لطهي اللحم والخضار في درجة حرارة منخفضة جداً تصل إلى 40 °C) لتجنب تكسير الفيتامينات والمواد الأخرى المفيدة في درجة غليان الماء والزيت العالبيين)، علاوة على كسب الزمن للطهي السريع بهذه الطريقة (وفي هذا القدر لا يسمح للبخر الموجود داخل جهاز الضغط بالخروج فيزداد الضغط في الداخل فتزداد درجة الغليان عن 100 °C) وهذا يساعد على زيادة سرعة الطهي .

وبالتالي فإن تسخين السائل في إناء محكم لا يحدث له غليان، وبدلاً من ذلك ترتفع درجة الحرارة والضغط بانتظام، ويمكن الحصول على ضغوط أعلى من الضغط

الجوي بعدة مرات. وإذا وضعنا كمية محددة من السائل في أنبوبة زجاجية وسخناها فإننا نلاحظ :

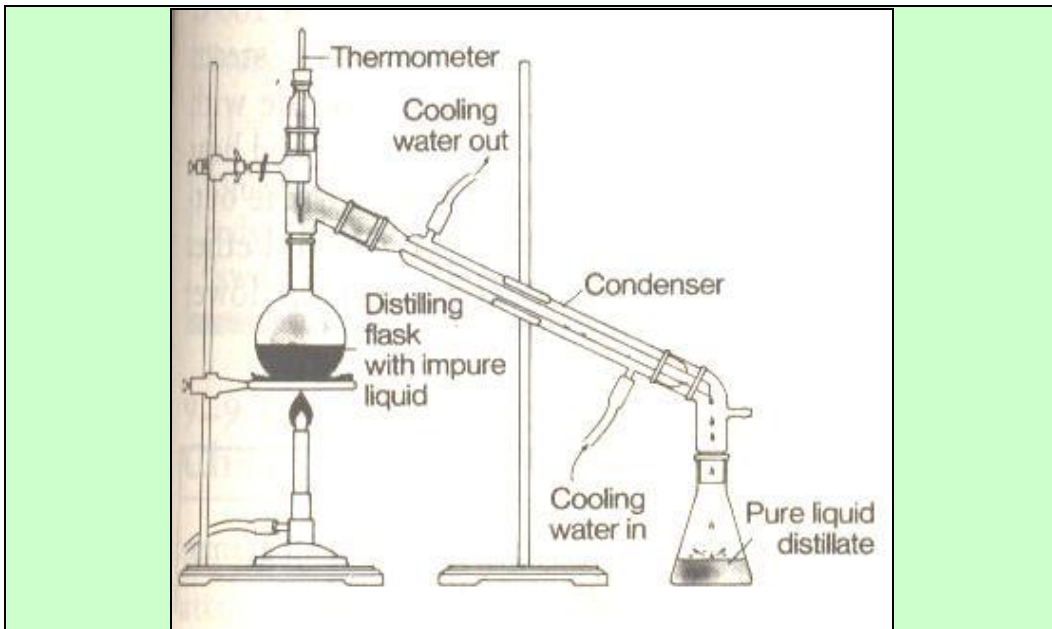
(١) انخفاض كثافة السائل وزيادة كثافة بخار السائل حتى تتساوى كثافة السائل والبخار.

(٢) انخفاض التوتر السطحي للسائل حتى يتقارب من الصفر، ويصعب تمييز الشكل الهلالي الفاصل بين السائل والبخار حتى يختفي في النهاية تماماً.

### الضغط البخاري ودرجة الغليان

#### Vapour Pressure and Boiling Point

تعرف درجة الغليان القياسية (العادية) لسائل بأنها "درجة الحرارة التي عندها الضغط البخاري يكون مساوياً للضغط الخارجي واحد جو". وبتقليل الضغط الخارجي فإن درجة الغليان للسائل ستتناقص، كما في حالة التقطير تحت ضغط منخفض. وعلى النقيض أي أنه بزيادة الضغط الخارجي فإنه يؤدي إلى ارتفاع درجة الغليان .



**Fig. 44** : Laboratory set-up for distillation. During distillation of an impure liquid, nonvolatile substances remain in the distilling flask. The liquid is vaporized and condensed before being collected in the receiving flask.

**حرارة (انثالبي) التبخر (التبخير)**  
**Heat (Enthalpy) of Vaporization**  
**الحرارة الكامنة للتبخير**  
**(Latent Heat of Vaporization)**

نفرض أننا وضعنا قدراً من سائل ما في حيز مقفل، فإن هذا السائل سوف يكون له ضغط بخاري معين عند درجة حرارة معينة. ولنفرض أننا وصلنا الفراغ الواقع فوق سطح السائل بمضخة ماصة، فإن البخار الواقع فوق سطح السائل سيزاح، مما يؤدي إلى اختلال عملية الإتزان السابقة، وينتج عن ذلك صعود عدد آخر من جزيئات السائل ليملاً هذا الفراغ، وزيادة عدد الجزيئات الصاعدة من سطح السائل على عدد الجزيئات العائدة إليه .

ونظراً لأن الجزيئات ذات الطاقة العالية هي التي تترك سطح السائل، فإن متوسط الطاقة الحركية للجزيئات التي تبقى في السائل سوف يقل. ويعني ذلك أن درجة حرارة السائل ستتناقص بالتبخير، وإذا أريد إجراء عملية التبخر دون تغير في درجة حرارة السائل، فلا بد من تزويد السائل بطاقة من الخارج لحفظ درجة حرارته ثابتة.

ويطلق على كمية الحرارة التي يزود بها السائل لتبخيره دون رفع درجة حرارته باسم الحرارة الكامنة للتصعيد (للتبخير) "Latent Heat of Vaporization" وهي تقاس عادة بعدد السعرات اللازمة لتبخير واحد جرام من السائل دون رفع درجة حرارته .

**تعريف الحرارة النوعية للتبخير (للتبخير)**

من الضروري لكي تترك الجزيئات سطح السائل متحولة إلى الحالة البخارية أن تتغلب على قوى جذب جزيئات السوائل الأخرى. وهذه القوى كبيرة نسبياً نظراً لأن

الجزيئات تكون أكثر التصاقاً في السائل بالمقارنة بالحالة البخارية، ويشترط أن تكون درجة الحرارة أدنى من الدرجة الحرجة. وتعرف الحرارة النوعية للتبخير بأنها : كمية الحرارة اللازمة التي يمتصها جرام واحد من السائل ليتحول الى بخار عند درجة الغليان، ووحدتها (J/g or cal/g). وتختلف كمية الحرارة النوعية باختلاف درجة الحرارة التي يتم عندها التبخير فعند (100 °C) تكون الحرارة النوعية للماء (540 cal/g) وهي نفس كمية الحرارة المنطلقة عندما يتكثف جرام واحد من البخار الى سائل عند درجة (100 °C). وهي للبنزين (94 Cal/g)، وللكلوروفورم (59 cal/g) وللحول الإيثيلي (204 cal/g)، وللزئبق (71 cal/g).

### حرارة (إنثالبي) التبخر المولية (الحرارة المولية الكامنة للتبخير):

**تعريف حرارة التبخر المولية  $\Delta H_{\text{vap}}$  (Molar Heat of Vaporization) :**

حرارة التبخر المولية (أو المولية) هي كمية الحرارة اللازمة لتحويل مول واحد من سائل ما الى بخار عند درجة حرارة ثابتة (درجة الغليان)، ويرمز لها بالرمز  $(\Delta H_{\text{vap}})$ ، ووحدتها (J/mol or cal/mol).

وفي هذه الحالة فهو تغيير في المحتوى الحراري (الكمية الإجمالية للطاقة الحرارية) لمادة ما أثناء تعرضها للتغير من سائل الى بخار. ويساوي هذه التغير في المحتوى الحراري للطاقة التي تحتويها المادة في حالتها النهائية (البخار) مطروحاً منه الطاقة التي كانت تمتلكها في حالتها الأولية (السائلة) وهكذا فإن :

$$\Delta H_{\text{vaporization}} = H_{\text{vapor}} - H_{\text{Liquid}}$$

ومن الناحية العملية فإن كلاً من  $H_{\text{vapor}}$ ،  $H_{\text{Liquid}}$  لا يمكن قياسها، إلا أنه يمكن قياس الفارق بينهما  $(\Delta H_{\text{vap}})$ .

ويطلق على عملية تحول الغاز أو البخار الى سائل بالتكثيف (condensation) ويمكن القول هنا أن عملية التكثيف هي عملية عكسية للتبخير :

$$\Delta H_{\text{condensation}} = H_{\text{Liquid}} - H_{\text{vapor}} = - \Delta H_{\text{vaporization}}$$

وحيث أنها متساوية في القيمة مع  $\Delta H_{\text{vap}}$  ولها علامة معاكسة لـ  $\Delta H_{\text{vap}}$  لذا فإن  $\Delta H_{\text{cond}}$  لها قيمة سالبة في جميع الأحوال.

### التكثيف عملية طاردة للحرارة :

والتكثيف هو عملية طاردة للحرارة، وهذا يعطينا تفسيراً لشدة آلام الحروق الناتجة عن بخار الماء (كمية من البخار) بالمقارنة مع الحروق الناتجة عن نفس القدر من الماء الساخن. فالبخار يطلق كمية هائلة من الحرارة عندما يتحول إلى ماء سائل يصاحبه انطلاق حرارة أخرى كلما انخفضت درجة حرارة الماء وحتى يبرد.

### أهمية معرفة حرارة التبخير المولارية

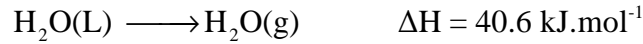
حرارة التبخير المولاري خاصية فيزيائية هامة لأي مادة.

- فعلى المهندسين معرفتها عند قيامهم بتصميم المصانع الكيميائية لأن عليهم معرفة كمية الطاقة اللازمة لتبخير مختلف المذيبات المستعملة في العديد من العمليات.
- وحرارة تبخير الماء هامة لعلماء الأرصاد الجوية وذلك لأن معظم الطاقة الشمسية الممتصة من قبل الأرض تتجه نحو تبخير الماء من المحيطات. مما يعني أن تلك الطاقة تصبح مخزونة في بخار الماء وعندما يتكثف الماء تنطلق. وهذا هو مصدر الكميات الهائلة من الطاقة التي تحتويها الأعاصير العنيفة وعواصف الأمطار الأخرى .

والحرارة الجزيئية (حرارة التبخير المولارية) = الحرارة النوعية للتبخير × الوزن الجزيئي .

**مثال**

حرارة تبخير الماء  $40.6 \text{ kJ/mol}$  وهذا يعني أننا نحتاج الى طاقة مقدارها  $40.6 \text{ kJ/mol}$  لتحويل مول واحد من الماء السائل عند  $(100^\circ \text{C})$  الى بخار ماء.

**مثال (٥)**

إذا علمت أن حرارة التبخر المولية للماء هي  $(40.6 \text{ kJ/mol})$  فأوجد الطاقة اللازمة لتبخير لتر من الماء  $(1 \text{ dm}^3)$  حيث أن كثافة الماء تساوي  $(1 \text{ g/ml})$

**الحل**

نوجد عدد الجرامات من الماء (وزن الماء) الموجود في لتر منه بقانون الكثافة :

$$d_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = d_{\text{H}_2\text{O}} \times V_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = (1 \text{ g/ml}) \times (1000 \text{ ml})$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ g}$$

نحول هذا العدد الى مولات من العلاقة :

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{Mw_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000\text{g}}{(2 \times 1 + 16)}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 55.56 \text{ mol}$$

ومن السؤال فإن حرارة التبخير لمول واحد من الماء هي  $40.6 \text{ kJ}$  وبالتالي فحرارة

التبخير لـ  $55.56 \text{ mol}$



إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاني

$$1 \text{ mol (H}_2\text{O)} \longrightarrow 40.6 \text{ kJ}$$

$$55.56 \text{ mol} \longrightarrow \Delta H_v$$

$$\Delta H_v = \frac{40.6 \text{ kJ} \times 55.56 \text{ mol}}{1 \text{ mol}}$$

$$\Delta H_v = 2255.74 \text{ kJ}$$

وبالتالي فكمية الحرارة اللازمة لتبخير لتر من الماء تساوي (2261.292 kJ) وهي تكافئ بوحدة kcal مقدراً (540.5 kcal) حيث أن (1 Cal = 4.184 J).

س) ما أثر ما يلي على حرارة التبخير :

١) أثر الوزن الجزيئي على حرارة التبخير

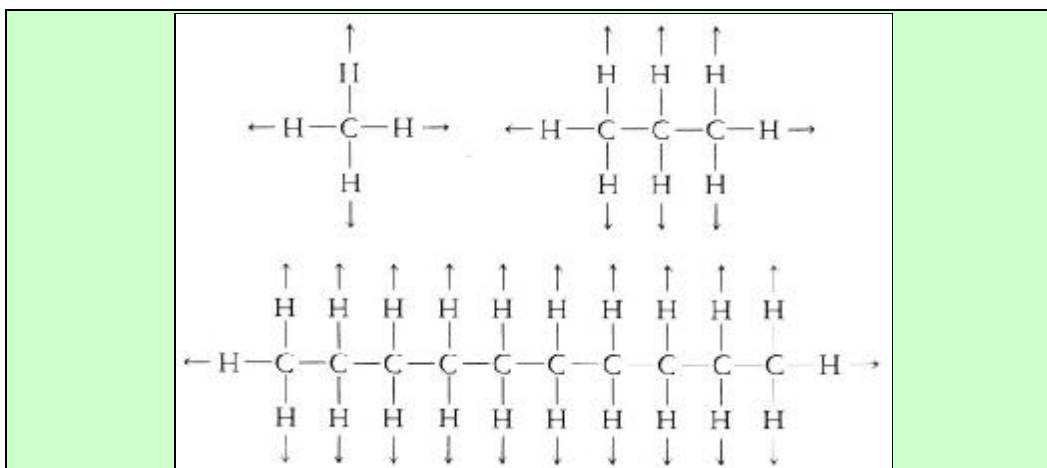
ج) بزيادة الوزن الجزيئي يزداد التجاذب بين الجزيئات وبذلك تزداد حرارة التبخير (جدول ٩).

جدول (٩) : حرارة التبخير المولارية بوحدة (kJ/mol) وعلاقتها بالكتلة المولية

درجة الغليان (°C)	$\Delta H_{\text{vap}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	الوزن الجزيئي g/mol	المركب
- 161	9.20	16	CH <sub>4</sub>
- 89	14	30	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
- 30	18.1	44	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
0	22.3	58	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
68	28.6	86	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
125	33.9	114	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
160	35.8	142	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>

وإذا نظرنا المتسلسلة الهيدروكربونية CH<sub>4</sub> الى C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> نلاحظ ازدياداً مضطرباً في  $\Delta H_{\text{vap}}$  مع ازدياد الوزن الجزيئي. وهذه المركبات لا قطبية، لذلك فقوى التجاذب الوحيدة الموجودة بين الجزيئات هي قوى لندن، فعلى هذه إذا تزداد أيضاً من CH<sub>4</sub> الى C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>.

وبالإمكان فهم السبب عن طريق تفحص بنية الجزيئات، فهذه الهيدروكربونات جزيئات تشابه السلسلة (شكل ٤٥).



شكل (٤٥) : تزداد قوى التجاذب مع ازدياد طول السلسلة ، إذ أنه توجد هنالك نقاط أكثر على طول الجزيء التي بمقدورها الإنجذاب لجزيئات أخرى قريبة.

ويزداد طول سلسلة الكربون بتقدمنا من CH<sub>4</sub> الى C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> ولهذا بدوره تأثير على زيادة المواقع على طول الجزيء حيث يمكن لقوى لندن أن تحدث مع جزيئات أخرى. فجزيء طويل مشابه لسلسلة يتم ربطه إذاً في أماكن أكثر من تلك الأماكن للجزيء القصير، وبالتالي يتوجب تزويد طاقة أكثر لنزع مثل هذه الجزيئات الطويلة السلسلة من السائل.

والنتيجة هو أنه كلما ازداد طول السلسلة ازدادت قيمة  $\Delta H_{\text{vap}}$ .

## ٢) أثر حجم الجزيئات على حرارة التبخير

الحجم الجزيئي من العوامل الأخرى التي تؤثر في شدة قوى لندن. فإذا تفحصنا جزيئات لها نفس الصيغة العامة، مثل الهالوجينات (F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>)، نجد أن الجزيئات الكبيرة التي لها  $\Delta H_{\text{vap}}$  أعظم من الجزيئات الصغيرة (جدول ١٠).

جدول (١٠) : حرارة التبخير المولارية للهالوجينات ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ )

درجة الغليان °C	$\Delta H_{vap}$ (kJ/mol)	المركب
- 188	6.52	$F_2$
- 34.6	20.4	$Cl_2$
59	30.7	$Br_2$

فكلما تقدمنا من  $F_2$  الى  $Br_2$  تصبح الذرات التي تكون الجزيئات أكبر، وهكذا تصبح الجزيئات أيضاً أكبر. وكلما ازداد الحجم، تصبح الإلكترونات الخارجية أبعد عن النواة وبالتالي ليست ممسوكة بنفس الشدة. وبسبب هذا فإن الغمامة الإلكترونية لجزيء كبير يسهل تشويهاها أو استقطابها، كما أنه من الأسهل إحداث ثنائيات القطب اللحظية المسؤولة عن قوى لندن (يشار الى سهولة تشويه الغمامة الإلكترونية بالتعبير قابلية الإستقطاب Polarizability) والنتيجة هي أن قوى لندن بين الجزيئات المركبة من ذرات ضخمة سهلة الإستقطاب مثل البروم أقوى منها بين الجزيئات المركبة من ذرات صغيرة مثل الفلور. ولهذا السبب تزداد ( $\Delta H_{vap}$ ) من  $F_2$  الى  $Br_2$ .

وعند النظر في هاليدات الهيدروجين ( $HF$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ) نجد أن التغير المتوقع لقيم  $\Delta H_{vap}$  مع الحجم الجزيئي معكوس (جدول ١١).

جدول (١١) : حرارة التبخير المولارية لهاليدات الهيدروجين

(HF, HCl, HBr, HI)

درجة الغليان °C	$\Delta H_{vap}$ (kJ/mol)	المركب (HX)
17	30.2	HF
- 84	15.1	HCl
- 70	16.3	HBr
- 37	18.2	HI

وفي الحقيقة يملك HF حرارة تبخير أعلى بكثير من أي مركب HX آخر (علل) ويرجع هذا التصرف الشاذ الى وجود الترابط الهيدروجيني. وإذا قارنا بين ( $H_2O, NH_3, H_2S, PH_3$ ) (جدول ١٢). نرى أن الترابط الهيدروجيني مهماً في حالتي ( $H_2O, NH_3$ ) حيث أنه هو السبب في رفع قيمة حرارة التبخير لهما مقارنة بـ ( $H_2S, PH_3$ ) بالرغم من أنهما أقل منهما في الوزن الجزيئي، لكن وجود الرابطة الهيدروجينية رفع من قيمة حرارة التبخير لهما .

إن الأكسجين والنيتروجين والفلور كلها ذات أحجام صغيرة جداً كما أنها من العناصر الأكثر سالبية بكثير. فليس من المستغرب إذاً أن يكون الترابط الهيدروجيني هاماً في حال ( $NH_3, HF, H_2O$ ).

ويتم التوصل الى التصرف الطبيعي في هيدريدات المجموعة (IVA) حيث تكون  $\Delta H_{vap}$  لمركب  $CH_4$  أقل من  $\Delta H_{vap}$  لمركب  $SiH_4$  فهنا ليس لمركب  $CH_4$  ولا لمركب  $SiH_4$  ميل نحو إقامة ترابط هيدروجيني لأن كليهما لا قطبي .

جدول (١٢) : حرارة التبخير المولارية ودرجة الغليان لبعض السوائل

المركب	الوزن الجزيئي	$\Delta H_{vap}$ (kJ/mol)	درجة الغليان °C
$H_2O$	18	40.6	100
$H_2S$	34	18.8	- 61
$NH_3$	17	23.6	- 33
$PH_3$	34	14.6	- 88
$SiH_4$	32	12.3	- 112

### ٣) أثر قطبية الجزيئات على حرارة التبخير :

الجزيئات القطبية يكون التجاذب بينها أكبر وبذلك تزداد حرارة التبخير، لذلك نلاحظ أن حرارة تبخير  $H_2O$  (قطبي) أكبر من  $C_2H_6$  (غير قطبي).

٤) أثر وجود الروابط الهيدروجينية على حرارة التبخير :  
وجود الروابط الهيدروجينية بين جزيئات السائل يزيد من قوى التجاذب بين الجزيئات، وبذلك تزداد حرارة التبخير .

### درجة الغليان

#### Boiling Point

عند النظر الى كأس به ماء يغلي فإننا نشاهد فقاعات كبيرة تتكون ضمن السائل وترتفع الى السطح. وعندما تتكون فقاعة، يتم دفع السائل، الذي كان يحتل أصلاً هذا الحيز، جانباً ويجبر مستوى سطح السائل في الوعاء على الإرتفاع بمواجهة الضغط الممارس نحو الأسفل من قبل الغلاف الجوي. وبتعبير آخر، يقوم الضغط الممارس من قبل البخار داخل الفقاعة بدفع سطح السائل الى الأعلى ضد الضغط الجوي. ولا يمكن لهذا أن يحدث إلا إذا أصبح الضغط البخاري للسائل مساوياً للضغط الجوي السائد. فلو كان الضغط البخاري أقل من الضغط الجوي لتسبب الضغط الجوي في تقويض الفقاعة. فدرجة الحرارة التي يغلي عندها السائل – أي درجة غليانه (Boiling Point) هي الدرجة التي يصبح فيها الضغط البخاري مساوياً للضغط الجوي .

وطالما أن الفقاعات تتكون ضمن السائل – أي مادام السائل يغلي – فإن الضغط البخاري للسائل يبقى مساوياً للضغط الجوي. وبما أن الضغط البخاري يبقى ثابتاً، فإن درجة حرارة السائل أثناء غليانه تبقى ثابتة أيضاً .

وزيادة معدل تزويد الحرارة للسائل عند غليانه، يؤدي ببساطة الى تكوين الفقاعات بسرعة أكبر، فالسائل يغلي متبخراً بسرعة أكبر، ولكن درجة الحرارة لا تزداد .

يتضح من هذه المناقشة أن درجة غليان سائل ما تعتمد على الضغط الجوي السائد ودرجة غليان سائل ما تحت ضغط (1 atm = 101.325 kPa) يشار إليه عادة بدرجة الغليان الإعتيادية (أو العادية) (Normal Boiling Point)

ودرجة الغليان الإعتيادية للماء تساوي (100 °C) وتحت ضغط أعلى تصبح درجة غليانه أكبر، وأما تحت ضغوط أقل (على سبيل المثال فوق قمة جبل) فإن

درجة غليانه تصبح أقل. ودرجات الغليان التي في جداول المراجع دوماً درجات غليان اعتيادية، ما لم ينص على غير ذلك .

ويعتمد على درجة الحرارة الثابتة التي يحافظ عليها سائل أثناء غليانه، عندما نستعمل الماء في طهي الطعام. فحالما يغلي الماء، تبقى درجة حرارته عند 100 °C وهي درجة مثالية لطهي الطعام بانتظام وبسرعة .

فطالما أن الماء يحيط بالطعام نعلم بأن الطعام لن يحترق. والقدر الضغطية تستغل ظاهرة تغير درجة الغليان مع الضغط . فهذه القدر موفرة للوقت لأنها تسمح بتحضير الطعام بمعدل أسرع بكثير مما هو ممكن في قدر مفتوح. وغطاء القدر الضغطية يكون انسداداً محكماً مع القدر وهو مزود بصمام تحرير الضغط لمنع القدر من الانفجار. والحرارة التي يقوم الموقد بتزويدها تسبب في تبخير كمية أكثر فأكثر من الماء، وكنتيجة لذلك، يزداد الضغط داخل القدر إلى أن يبدأ البخار في الخروج من صمام التحرير. وبما أن الضغط داخل القدر عند هذه النقطة أعلى من (1 atm) فالماء يغلي على درجة حرارة أعلى، والأطعمة تطبخ بسرعة أكبر .

إن درجة الحرارة التي يغلي عندها السائل، هي مثال آخر لخاصية تعطي تقديراً جيداً لشدة قوى التجاذب العاملة ضمن السائل. فالسوائل التي تمتلك قوة تجاذب عالية نسبياً، لها درجات غليان عالية مناظرة لها، بينما السوائل ذات القوى التجاذبية الضعيفة، تغلي على درجات حرارة منخفضة نسبياً .

### تجربة لإثبات غليان الماء عند درجة حرارة منخفضة عن (100 °C)

وهناك تجربة بسيطة توضح أن السائل يغلي عند درجة حرارة أقل تحت الضغوط المنخفضة وذلك :

- بأخذ كمية من الماء في دورق
- وإضافة كمية من النشادر إليها مع التسخين الى ما قبل الغليان
- ثم ينكس في حوض به ماء ويصب فوق الدورق ماء بارد فيلاحظ أن الماء أخذ يغلي .

كما يلاحظ أن درجة الغليان تزداد بازدياد الوزن الجزيئي في السلاسل المتجانسة كنتيجة لازدياد قوى فان درفالز، كما أن درجة الغليان تقل في المركبات ذات التركيب المتفرع أي في المركبات العضوية غير المستقطبة وبشكل عام فإن درجة الغليان تعبر عن قوة أو ضعف ارتباط الجزيئات مع بعضها، فكلما كانت الجزيئات مرتبطة بقوة فإنه يلزم لتفكيكها عن بعضها طاقة عالية، وبالتالي ترتفع درجة الغليان والعكس صحيح.

### منحنى الغليان

**س) صف ما يحدث لسائل عند تسخينه.**

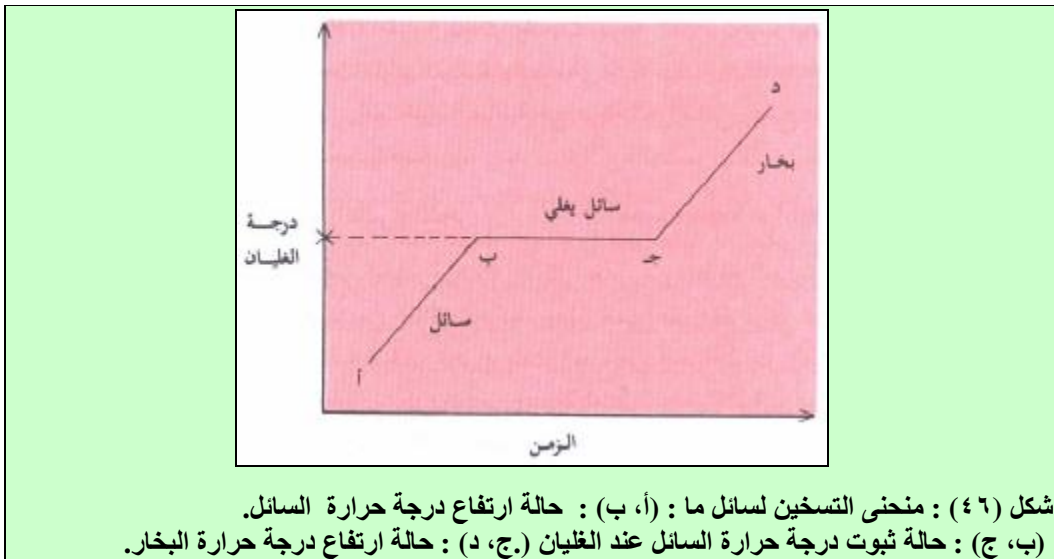
ج) عند تسخين سائل ترتفع درجة حرارته تدريجياً (انظر الشكل ٤٦ (أ - ب) وهذه الزيادة تستمر الى الوصول الى الغليان والتي عندها فإن كامل الجزيئات اكتسبت القدر الكافي من الطاقة اللازم لتبخرها، وعندئذ فإن الزيادة في الطاقة (مزيد من الحرارة) لن يؤدي الى زيادة طاقة حركة جزيئات السائل وهذا سيؤدي الى :

(١) ثبوت درجة حرارة السائل.

(٢) استهلاك كامل الطاقة المكتسبة لتحقيق غرض التبخر.

**س) ماذا سيحدث لدرجة الحرارة عند تبخر كل السائل؟**

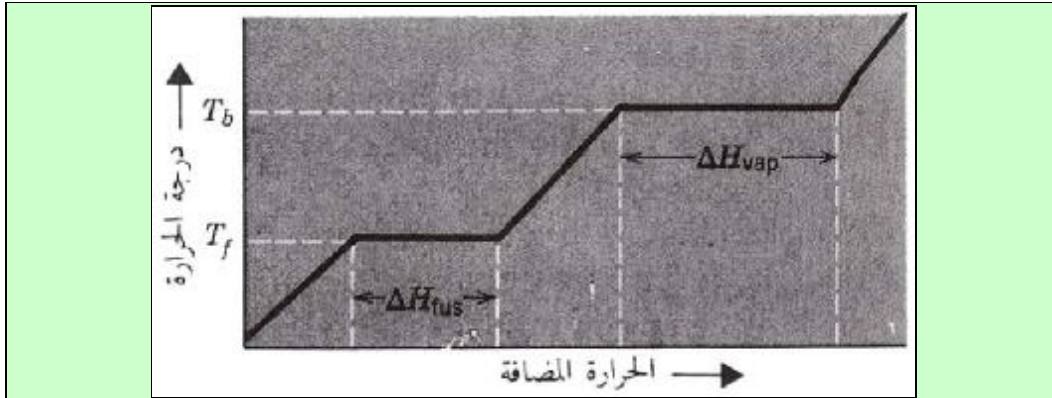
ج) سترتفع من جديد كما يظهر من (الشكل ٤٦ (ج - د)



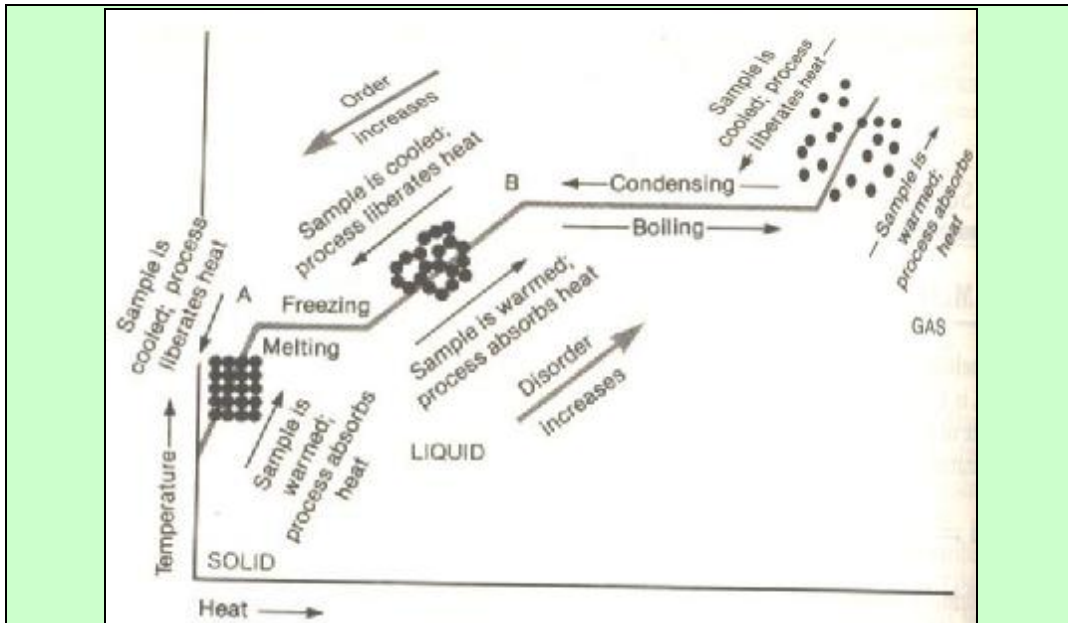
(س) علل : ثبات درجة الحرارة عند الإنصهار لجامد ما (شكل ٤٧)؟

(س) علل : ثبات درجة الحرارة عند الغليان لسائل ما (شكل ٤٧)؟

(ج) نتيجة لكون الطاقة الحرارية المكتسبة تؤدي الى زيادة طاقة حركة الجزيئات .

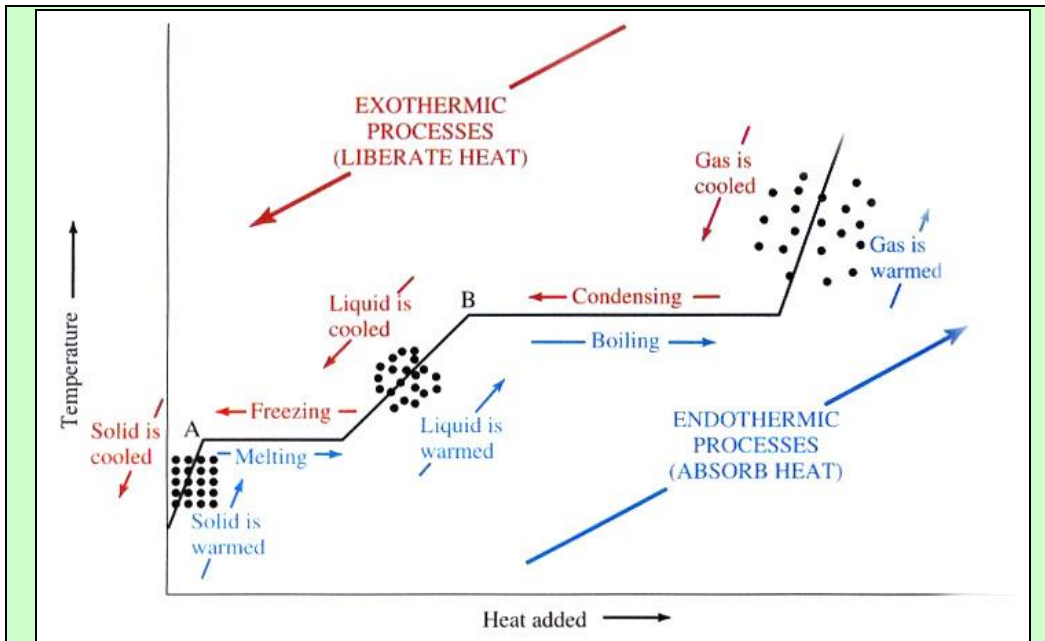


شكل (٤٧) : منحني التسخين لصلب وسائل وفيه تظهر درجة الإنصهار ( $T_f$ ) ودرجة الغليان ( $T_b$ ). حيث : ( $\Delta H_{fus}$ ) انثالي الإنصهار، ( $\Delta H_{vap}$ ) : انثالي التبخير.



**Fig. 48** : When heat energy is added to a solid below its melting point, the temperature of the solid rises until its melting point is reached (point A). If the solid is heated at its melting point, its temperature remains constant until the solid has melted, because the melting process requires energy. When all of the solid has melted, heating the liquid raises its temperature until its boiling point is reached (point B). If heat is added to the liquid at its boiling point, the added heat energy is absorbed as the liquid boils. When all the liquid has been converted to a gas (vapor), the addition of more heat raises the temperature of the gas. Each step in the process can be reversed by removing heat.





**Fig. 49 :** A typical heating curve at constant pressure. When heat energy is added to a solid below its melting point, the temperature of the solid rises until its melting point is reached (point A). In this region of the plot, the slope is rather steep because of the low specific heats of solid [e.g.,  $2.09 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$  for  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ]. If the solid is heated at its melting point (A), its temperature remains constant until the solid has melted, because the melting process requires energy. The length of this horizontal line is proportional to the heat of fusion of the substance- the higher the heat of fusion, the longer the line. When all of the solid has melted, heating the liquid raises its temperature until its boiling point is reached (point B). The slope of this line is less steep than that for warming the solid, because the specific heat of the liquid phase [e.g.,  $4.184 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$  for  $\text{H}_2\text{O}(\text{L})$ ] is usually greater than that of the corresponding solid. If heat is added to the liquid at its boiling point (B), the added heat energy is absorbed as the liquid boils. This horizontal line is longer than the previous one, because the heat of vaporization of a substance is always higher than its heat of fusion. When all of the liquid has been converted to a gas (vapor), the addition of more heat raises the temperature of the gas. This segment of the plot has a steep slope because of the relatively low specific heat of the gas phase [e.g.,  $2.03 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$  for  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ]. Each step in the process can be reversed by removing the same amount of heat.



**Fig. 50** : During any phase change, liquid  $\rightleftharpoons$  gas and solid  $\rightleftharpoons$  liquid the temperature remains constant.

(س) ما علاقة درجة الغليان وحرارة التبخر بقوى التجاذب بين جزيئات السائل؟  
 (ج) كلما ارتفعت درجة الغليان كلما كان هذا دليلاً على قوى التجاذب بين جزيئات السائل.

(س) علل : ارتفاع درجة الغليان القياسية وحرارة التبخير للزئبق مقارنة بالماء والبنزين كما في الجدول (١٣) التالي :

جدول ١٣ : قيم درجة الغليان وحرارة التبخير لبعض السوائل

السائل	درجة الغليان القياسية	حرارة التبخر
الماء $H_2O$	100 °C	41 kJ
البنزين $C_6H_6$	80.1 °C	39 kJ
الزئبق Hg	357 °C	59 kJ

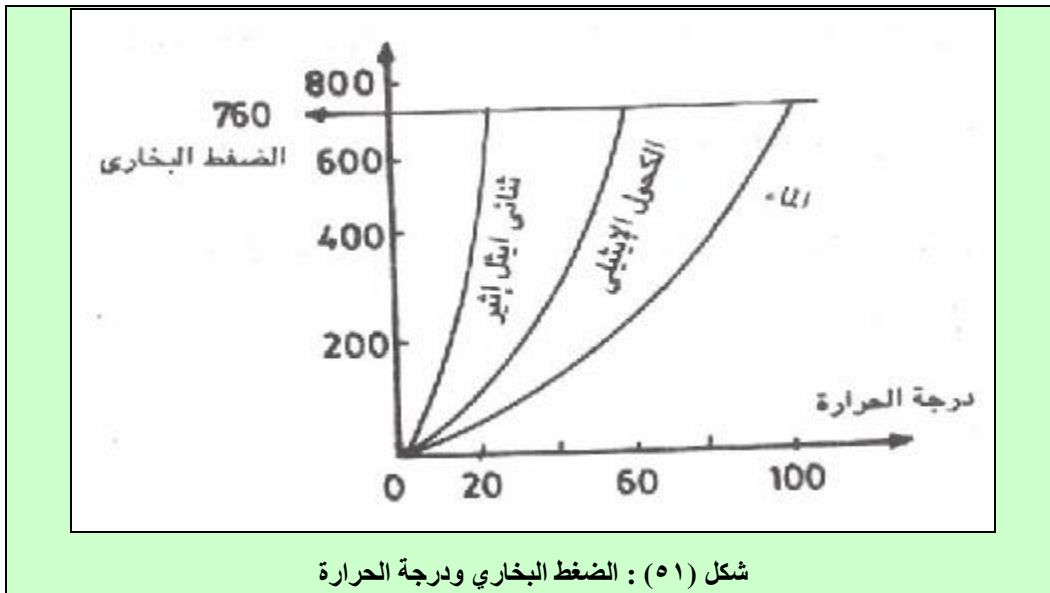
(ج) بسبب أن الزئبق يكون روابط معدنية – فلزية بين ذراته وهي أقوى من الروابط الهيدروجينية التي يكونها الماء بين جزيئاته، أما البنزين  $C_6H_6$  فهو غير قطبي.

## منحنيات ضغط بخار السوائل

## ومعادلة كلاوزيوس - كلايرون

## Calusius - Clapeyron Equation

العلاقة بين الضغط البخاري ودرجة الحرارة لكل من الماء والكحول الإيثيلي وثنائي إيثيل إيثر يوضحها الشكل (٥١) :



ونجد أنه :

- عند درجات الحرارة المنخفضة يتغير ضغط البخار ببطء نسبياً
- بينما يصبح معدل تغير ضغط البخار سريعاً جداً عند درجات الحرارة العالية.
- وتنتهي هذه المنحنيات عند درجة حرارة تسمى درجة الحرارة الحرجة ( $T_c$ ) والتي توجد المادة بعدها دائماً في الحالة الغازية.

نستنتج أن ضغط البخار وحرارة التبخير متعلقان بقوى التجاذب ما بين جزيئات السائل.

ولقد توصل عالم الفيزياء الألماني كلاوزيوس (Calusius) والمهندس الفرنسي كلايرون (Clapeyron) إلى إيجاد علاقة تربط بين الضغط البخاري (P) ودرجة

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحرارة (T) وحرارة التبخر  $\Delta H_{\text{vap}}$ ، ومن المعلوم أنه كلما زادت درجة الحرارة يزداد الضغط البخاري، وقد بينت معادلة كلاوزيوس – كلايرون مقارنة الضغط البخاري لسائل عند درجتى حرارة مختلفتين .  
والمعادلة هي :

$$\log_{10}P = A - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303 RT}$$

$$\log P = A - \left( \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \right) \left( \frac{1}{T} \right)$$

حيث :

$\Delta H_{\text{vap}}$  : الحرارة المكتسبة للتبخير ووحدتها (J/mol or cal/mol)

R : ثابت الغازات العام (R = 8.314 J/mol K or R = 1.987 cal/mol K)

A : ثابت للسائل وهو عبارة عن القاطع للمنحنى .

والمعادلة :

$$\log P = A - \left( \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \right) \left( \frac{1}{T} \right)$$

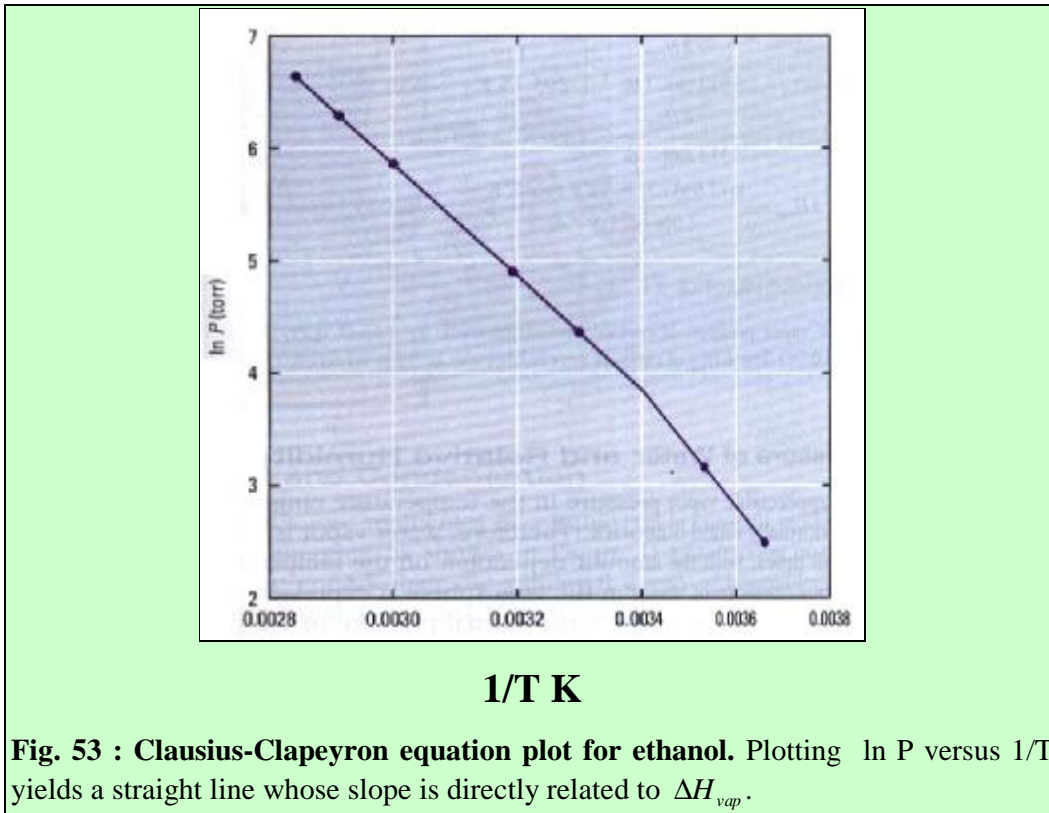
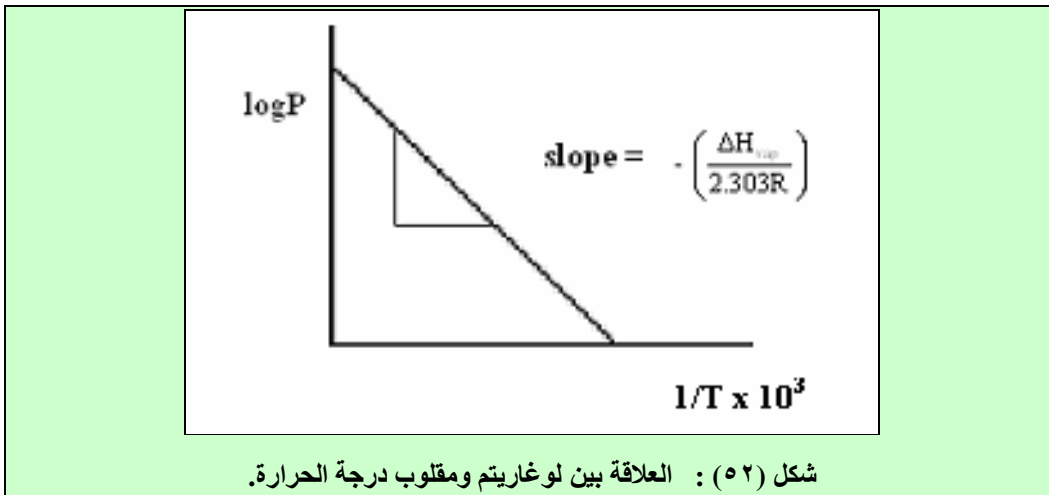
هي معادلة خط مستقيم من النوع  $(y = ax + b)$  (شكل ٥٢، شكل ٥٣).

حيث :

$\log P$  : يمثل على محور الصادات، و  $\left( \frac{1}{T} \right)$  : يمثل على محور السينات

:  $\left( \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \right)$  : عبارة عن ميل الخط المستقيم (Slope)

A : تمثل الجزء المقطوع من محور الصادات.



وعند درجتي حرارة مختلفتين فإن :

$$\log P_1 = A - \left( \frac{\Delta H_{vap}}{2.303RT_1} \right)$$

$$\log P_2 = A - \left( \frac{\Delta H_{vap}}{2.303RT_2} \right)$$

وبطرح المعادلتين من بعضهما :

$$\log P_2 - \log P_1 = \left[ A - \left( \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303RT_2} \right) \right] - \left[ A - \left( \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303RT_1} \right) \right]$$

$$\log \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$\log \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$\log \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$\log \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \left[ \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

$$\log \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \left[ \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

والعلاقة :

$$\log \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303 R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

هي مستنبطة من معادلة كلاوزيوس - كلايرون وبالتالي يمكن القول بأنها معادلتها وهي التي سنستخدمها في حلول المسائل الحسابية.

حيث :

$P_1$  : الضغط البخاري الأول،  $P_2$  : الضغط البخاري الثاني

$T_1$  : درجة الحرارة المطلقة الأولى ،  $T_2$  : درجة الحرارة المطلقة الثانية

$\Delta H_{\text{vap}}$  : حرارة التبخر المولية بوحدة J/mol أو cal/mol

R : ثابت الغازات العام وقيمه تعتمد على الوحدة المستخدمة لحرارة التبخر

$\Delta H_{\text{vap}}$

$$(R = 8.314 \text{ J/ mol.K or } 1.987 \text{ Cal/mol . K})$$

وقيمة  $(P_2, T_2)$  أكبر دائماً من قيمة  $(P_1, T_1)$ .

\*ملحوظة : درجة الغليان العادية يقصد بها درجة غليان السائل تحت ضغط :

$$(1 \text{ atm} = 76 \text{ cmHg} = 760 \text{ mmHg})$$

**مثال (٦)**

الرسم البياني للعلاقة بين الضغط (P) ومقلوب درجة الحرارة (1/T) المطلقة لسائل غير متطاير أعطت خطاً مستقيماً ميله 2200، احسب قيمة الحرارة المكتسبة للتبخير.

**الحل :**

$$\log P = A - \left( \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \right) \left( \frac{1}{T} \right)$$

من المعادلة السابقة فإن الميل :

$$\text{slope} = \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = \text{slope} (-2.303 \times R)$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 2200 \times (-2.303 \times 8.314)$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = -42123.7 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 42.12 \text{ kJ/mol}$$

**مثال (٦)**

إذا كان الضغط البخاري لسائل غير متطاير هو 65 mmHg عند درجة حرارة (23 °C) فإذا كانت درجة الحرارة المكتسبة للتبخير للسائل هي (37 °C) فاحسب الضغط البخاري عند درجة الحرارة (37 °C).

**الحل**

$$\log \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303 R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

$$\log \left( \frac{65 \text{ mmHg}}{P_2} \right) = \frac{4.2 \times 10^4 \text{ J/mol}}{2.303 \times 8.314} \left( \frac{310 - 296}{310 \times 296} \right)$$

$$\log \left( \frac{65 \text{ mmHg}}{P_2} \right) = 0.335$$

$$\frac{65 \text{ mmHg}}{P_2} = \text{anti log } 0.335$$

$$\frac{65 \text{ mmHg}}{P_2} = 2.1627$$

$$P_2 = \frac{65 \text{ mmHg}}{2.1627} = 30.0 \text{ mmHg}$$



**مثال (٧)**

إذا كان الضغط البخاري لسائل الصوديوم يساوي (1 mmHg) عند (439 °C)، وأن حرارة التبخير تساوي (101.7 kJ/mol) احسب درجة الغليان العادية للصوديوم. علماً بأن (R = 8.314 J/K. mol).

**الحل**

$$\log\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right)$$

$$\log\left(\frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ mmHg}}\right) = \frac{(101.67 \times 1000) \text{ J/mol}}{2.303 \times (8.314 \text{ J/mol K})} \left(\frac{T_2 - 712}{T_2 \times 712}\right)$$

$$2.88 = \frac{101670 \text{ J}}{19.15} \left(\frac{T_2 - 712}{T_2 \times 712}\right)$$

$$\frac{2.88 \times 19.15}{101670} = \left(\frac{T_2 - 712}{T_2 \times 712}\right)$$

$$\frac{2.88 \times 19.15 \times 712 T_2}{101670} = T_2 - 712$$

$$0.386 T_2 = T_2 - 712$$

$$712 = T_2 - 0.386 T_2$$

$$712 = 0.614 T_2$$

$$T_2 = 1159.6 \text{ K}$$

**مثال (٨)**

احسب حرارة التبخير ليوديد البنزول  $C_6H_5I$  إذا علم أن درجة غليانه العادية (188.5 °C) وأنه يغلي عند (170 °C) تحت ضغط (480 mmHg). علماً بأن (R = 8.314 J/mol K).

**الحل**

بالتعويض في قانون كلاوزيوس – كلايرون:

$$\log\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right)$$

فإن :  $\Delta H_{\text{vap}} = 42.32 \text{ kJ / mol}$

**مثال (٩)**

يغلي الكلوروفورم  $\text{CHCl}_3$  عند  $(61.7^\circ\text{C})$  وحرارة تبخره  $31.4 \text{ kJ/mol}$   
احسب ضغط بخاره عند  $20^\circ\text{C}$

**الحل**

$$P_{\text{CHCl}_3} = 152.6 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{CHCl}_3} = \frac{152.6 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg/atm}} = 0.201 \text{ atm}$$

**مثال (١٠)**

احسب ضغط بخار الميثانول  $\text{CH}_3\text{OH}$  عند درجة حرارة  $50^\circ\text{C}$  إذا علمت أن  
درجة غليانه العادية  $64.7^\circ\text{C}$  وحرارة تبخره النوعية  $263 \text{ cal/g}$   
فإذا علمت أن الكتل الذرية ( $\text{H} = 1, \text{C} = 12, \text{O} = 16$ ) و ( $R = 1.987$  و  $\text{Cal/mol K}$ ).

**الحل**

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 429.5 \text{ mm Hg}$$

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{429.5 \text{ mm Hg}}{760 \text{ mmHg/atm}} = 0.565 \text{ atm}$$

**مثال (١١)**

إذا علمت أن ضغط بخار رباعي كلوريد الكربون  $\text{CCl}_4$  يساوي عند الدرجة  
 $(25^\circ\text{C})$  القيمة  $(115 \text{ mmHg})$  وفي الدرجة  $(40^\circ\text{C})$  يساوي القيمة  $(216$   
 $\text{mmHg})$  فاحسب حرارة تبخر  $\text{CCl}_4$  بوحدة الكيلوجول /مول ، علماً بأن:  
 $(R = 8.314 \text{ J/mol K})$ .

## الحل

$$\Delta H_{\text{vap}} = 32623 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = \frac{32623 \text{ J/mol}}{1000 \text{ J/kJ}} = 32.623 \text{ kJ/mol}$$

### قاعدة (مبدأ) لوشاتلييه Le Chatelier's Principle

وهو مبدأ منسوب الى العالم الفرنسي هنري لويس لو شاتلييه (1850-1936) والذي توصل إليه عام (1884)، وقد درسناه بشيء من التفصيل بالفصل الخامس: (الإتزان الكيميائي).

**وللتذكير فإن هذا المبدأ يمكن أن يصاغ بأحد الصيغ التالية :**

- "عند إحداث تغيير في نظام في حالة توازن ديناميكي بواسطة إجهاد خارجي، ينتقل النظام الى موقع اتزان جديد، إن أمكن، وذلك لتقليص أثر الإجهاد الى حد أدنى".
- "حينما يختل توازن نظام كيميائي معين بفعل مؤثر خارجي فإن هذا النظام سينحرف موضع الإتزان فيه نحو الإتجاه المعاكس لفعل المؤثر الخارجي".

وذلك في محاولة لإبطال مفعول هذا المؤثر الخارجي ومن ثم إعادة التوازن مرة ثانية .

أو :

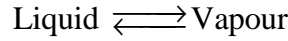
- "إذا أثر مؤثر خارجي (مثل الضغط أو التركيز أو درجة الحرارة) على تفاعل ما في حالة اتزان ديناميكي، فإن هذا التفاعل يسير في الإتجاه الذي يقلل من تأثير ذلك المؤثر، حيث يصل التفاعل الى حالة اتزان جديدة".

وهذا المبدأ يمكن القول أنه يقابل قانون نيوتن للأنظمة الميكانيكية والذي ينص على أن :

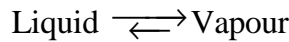
"لكل فعل رد فعل مساو له في القيمة ومعاكس له في الإتجاه."

### مثال توضيحي لمبدأ لوشاتلييه

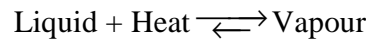
السائل والبخار يكونان دائماً في حالة اتزان (في الأنظمة المغلقة) بحيث يكون معدل التبخر والتكثف متساويين ويمكن التعبير عن ذلك الإتزان بالمعادلة التالية :



- وبناء على قاعدة لوشاتلييه فإنه إذا تعرض النظام لنقص في الضغط الخارجي (بسبب زيادة في الحجم) لا بد أن يقابله زيادة في تبخر كمية إضافية من السائل فيزداد حجم البخار الناتج ليعوض ذلك النقص في الضغط. وبعد إعادة التوازن توجد هنالك كمية أقل من السائل وأكثر من البخار في الوعاء ونقول بأن موقع التوازن اتجه (انزاح) لليمين :

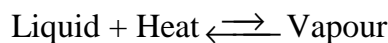


- والارتفاع في درجة الحرارة يقابله زيادة في تبخر السائل لأن التبخر يمتص الحرارة (ينزاح الإتزان نحو اليمين أي نحو النواتج: البخار).



وذلك لأنه أثناء عملية التبخر يحدث امتصاص للحرارة.

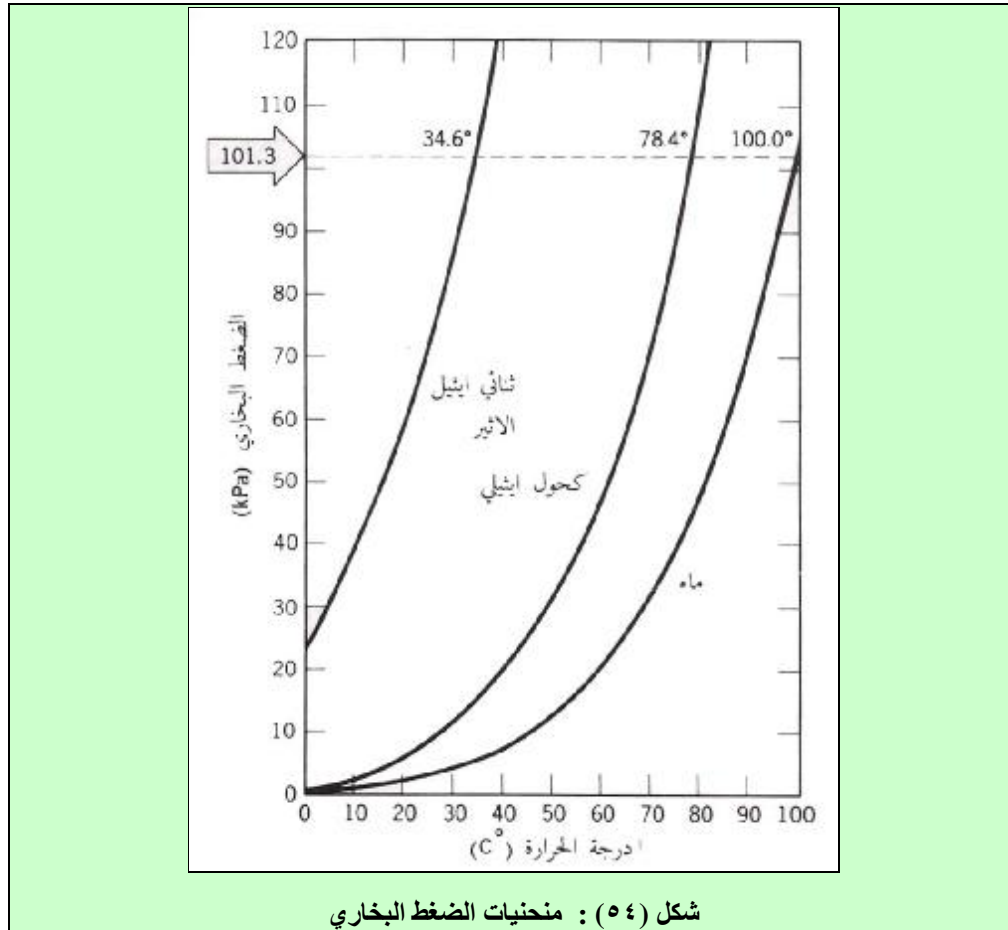
- وإذا خفضت درجة الحرارة تحدث عملية التكثف لعدد أكبر من الجزيئات الى الحالة السائلة (ينزاح الإتزان نحو اليسار أي نحو المتفاعلات : السائل) فتنتقل نتيجة ذلك حرارة :



وباختصار، ينتبأ مبدأ لوشاتلييه بأن زيادة درجة الحرارة تنقل موقع التوازن في اتجاه العملية الماصة للحرارة، وبالمثل، فإن التخفيض في درجة الحرارة يؤيد ويساند التغيير الطارد للحرارة.

### منحنيات الضغط البخاري للسوائل

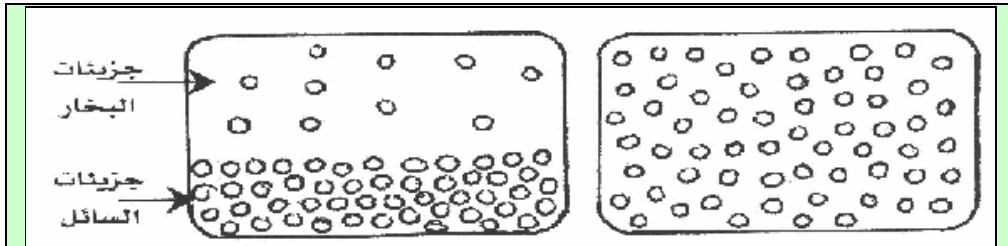
بالإمكان تعيين ضغوط أبخرة السوائل وعلاقتها بدرجة الحرارة عن طريق استعمال نفس الجهاز المستخدم في الطريقة البارومترية التي سبقت الإشارة إليها، مع تغيير درجة حرارة المنطقة المحيطة. وقد تم توضيح المعطيات المجمعة من مثل هذه التجارب والتي تم إجراؤها على الماء والكحول الإيثيلي وثنائي إيثيل الإيثر (شكل ٥٤).



وتمثل النقاط على طول المنحنى في الشكل (٥٤) مجموعات من الضغوط ودرجات الحرارة التي يجب أن تفي بالشروط بحيث يكون السائل في حالة توازن مع بخاره . ومنحنيات درجات الحرارة - ضغوط البخار كتلك التي في الشكل (٥٤) لا تستمر الى ما لانهاية .

فلننظر مثلاً الى ما سيحدث عند تسخين وعاء نصف مملوء بسائل ومغلق بإحكام:

- في البداية يوجد حدود واضحة أو سطح فاصل بين السائل الأكثر كثافة والبخار الأقل كثافة (شكل ٥٥ على اليسار).
- وعند رفع درجة حرارة السائل تتبخر كميات إضافية من السائل ويتجمع عدد أكبر من الجزيئات في البخار. وحيث أن عدد الجزيئات في السنتمتر المكعب الواحد يزداد، فإن كثافة البخار تزداد. وفي نفس الوقت، يصبح السائل أقل كثافة، إذ أنه يتمدد مثل الزئبق السائل في ميزان الحرارة. فإذاً أثناء ارتفاع درجة الحرارة، تقترب كثافة البخار المتزايدة باطراد من كثافة السائل المتناقصة باطراد.
- ومع الوقت يتم الوصول الى درجة حرارة تصبح الكثافتان عندها متطابقتين، أي أن لكليهما نفس عدد الجزيئات في السنتمتر المكعب - ولا يوجد أي فارق بينهما (شكل ٥٥ - على اليمين). فإذا كنا نراقب حدود السائل - البخار في الوعاء المغلق، نرى أنه يختفي فجأة عندما تصبح الحالتان واحدة .



شكل (٥٥) : على اليسار : وجود سطح فاصل بين جزيئات البخار وجزيئات السائل عند بداية التسخين على اليمين : اختفاء سطح السائل عند الوصول الى درجة الحرارة الحرجة.

وتدعى أعلى درجة حرارة يمكن للحالة السائلة أن تتواجد عندها بشكل متميز بدرجة الحرارة الحرجة (Critical Temperature) ويرمز لها بالرمز  $T_c$ . ويدعى الضغط البخاري عند درجة الحرارة الحرجة بالضغط الحرج (Critical Pressure) ويرمز له بالرمز  $P_c$ . وعلى منحنى الضغط البخاري، فإن النقطة الحرجة (Critical Point) هي أعلى نقطة في المنحنى، وهي أعلى درجة حرارة يمكن أن يتواجد عندها السائل.

وتنتهي منحنيات درجة الحرارة - الضغط البخاري عند  $(P_c, T_c)$ ،

والجدولان (١٤ و ١٥) يعرضان بعض درجات الحرارة الحرجة والضغط الحرج لبعض السوائل).

جدول (١٤) : قيم الضغوط الحرجة بوحدة (MPa) ودرجات الحرارة بوحدة (°C) لبعض المواد

المركب	$T_c$ (°C)	$P_c$ (MPa)
الميثان $CH_4$	- 82.1	4.64
الإيثان $C_2H_6$	32.2	4.88
البنزين $C_6H_6$	288.9	4.92
الأمونيا $NH_3$	132.5	11.40
ثاني أكسيد الكربون $CO_2$	31	7.39
الماء $H_2O$	374.1	22.06
الهيليوم He	- 267.8	0.23

جدول (١٥) : قيم الضغوط الحرجة بوحدة (atm) ودرجات الحرارة بوحدة (°K) لبعض المواد

المادة	T , K	P <sub>c</sub> , atm
غازات لا يمكن إسالتها عند 25 °C		
H <sub>2</sub>	33.3	12.8
N <sub>2</sub>	126.2	33.5
O <sub>2</sub>	154.8	50.1
CH <sub>4</sub>	191.1	45.8
غازات يمكن إسالتها عند 25 °C		
CO <sub>2</sub>	304.2	72.9
HCl	324.6	82.1
NH <sub>3</sub>	405.7	112.5
SO <sub>2</sub>	431.0	77.7
H <sub>2</sub> O	647.3	218.3

- وعندما تكون درجة حرارة مادة ما تحت درجة حرارتها الحرجة، يصبح من الممكن إسالة البخار عن طريق التحكم في قيمة الضغط (رفع الضغط).
- أما فوق درجة الحرارة الحرجة فلا يمكن إسالته مهما كان الضغط واقعاً عليه (**علل**) وذلك لأنه من الممكن لحالة واحدة فقط أن تتواجد. فالهيليوم مثلاً، لا يمكن إسالته (عند درجة حرارة أعلى من (-267.8 °C) حتى يتم تبريده مبدئياً لدرجة (-267.8 °C) على الأقل .
- وعندما تكون درجة حرارة الغرفة أعلى من T<sub>c</sub> فتكون الحاجة ماسة الى استعمال قدر من الضغط مع وتخفيض درجة الحرارة الى قيمة أقل من T<sub>c</sub>.
- ولكل مادة قيمها المميزة لكل من (P<sub>c</sub>, T<sub>c</sub>) والتي يتحكم بها شدة التجاذبات بين الجزيئات. فعندما تكون هذه التجاذبات ضعيفة جداً، كما هو الحال مع الهيليوم، يجب إبطاء الجزيئات الى حد كبير قبل التصاقها مع بعضها بعضاً عند تصادمها. وهذا يعني أنه يجب تبريد الغاز الى درجة حرارة منخفضة .



## درجة الحرارة الحرجة Critical Temperature

إذا وضعنا قدراً صغيراً من الماء في إناء صلب يتحمل الضغط المرتفع، ثم سخنا هذا الماء تدريجياً، فإنه بزيادة درجة الحرارة يزداد عدد الجزيئات التي تترك سطح الماء وتتحول إلى بخار يشغل الفراغ الواقع فوق سطحه .

ومن الطبيعي أن يزداد ضغط بخار السائل فوق سطحه بزيادة درجة الحرارة بسبب تصاعد أعداد أخرى من جزيئات الماء. وعندما يزدحم هذا الحيز المقفل بجزيئات البخار تبدأ هذه الجزيئات في الإقتراب من بعضها البعض، في الوقت الذي يؤدي فيه رفع درجة الحرارة إلى تقليل كثافة الماء وتباعده جزيئاته بعضها عن بعض .

وعند درجة حرارة معينة تصبح المسافات التي تفصل بين جزيئات البخار مساوية للمسافات التي تفصل بين جزيئات السائل، وعند هذه الدرجة يختفي السطح الفاصل بين السائل والبخار (شكل ٥٥)، وتعرف هذه الدرجة باسم الدرجة الحرجة.

وتعني درجة الحرارة الحرجة أن :

- السائل إذا سخن فوقها فإنه سيتحول إلى بخار مهما كان الضغط الواقع عليه.
- كذلك تعني أن بخار السائل عند هذه الدرجة لا يمكن أن يتحول إلى سائل مهما كان الضغط الواقع عليه .

### س) عرف درجة الحرارة الحرجة .

ج) درجة الحرارة الحرجة : هي درجة الحرارة التي لا يمكن للسائل أن يوجد بحالته السائلة عند أعلى منها مهما كانت الظروف (مهما كان الضغط).

### س) عرف الضغط الحرج.

ج) الضغط الحرج هو أدنى ضغط يؤدي إلى تحول بخار السائل إلى الحالة السائلة عند درجة الحرارة الحرجة.

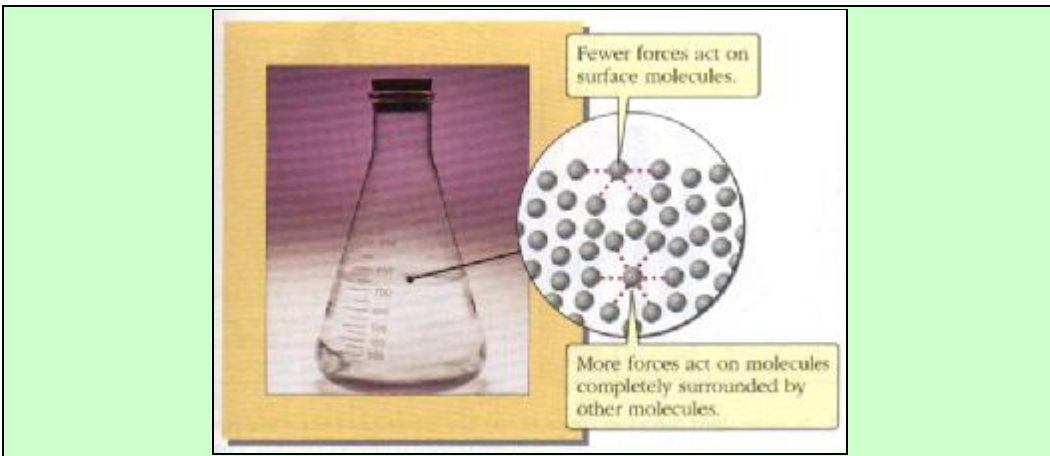
### التوتر السطحي

### Surface Tension

عند وضع إبرة معدنية في إناء به كمية من الماء، نلاحظ أنها لا تطفو فوق سطح الماء ولكنها تستقر عند قاعدته والسبب في ذلك أن كثافة الحديد أعلى من كثافة الماء. إلا أن هناك مؤثر آخر يعمل ضد عمل الجاذبية الواقعة على الإبرة ليجعلها تطفو فوق سطح السائل (شكل ٥٦) وهذا المؤثر المسبب لهذه الظاهرة هو سبب متعلق تماماً بسطح ذلك السائل.



شكل (٥٦) : ظاهرة التوتر السطحي



**Fig. 57 : Surface tension.** Surface tension, the energy required to increase the surface area of a liquid., arises from the difference between the forces acting on a molecule within the liquid and those acting on a molecule at the surface of the liquid.

والشكل (٥٧) يوضح لنا الفرق الهام في قوى تجاذب جزيئات السائل الواقعة في وسطه والجزيئات الواقعة عند سطحه : فللجزيئات الواقعة في الوسط عدد كبير من الجزيئات المجاورة لها مما يجعلها تنجذب ناحيتها بفعل قوى بين الجزيئات وبقدر أكبر من تلك الجزيئات الواقعة على سطح السائل. وكلما زادت قوى جذب الجزيئات لبعضها بفعل جاراتها من الجزيئات فإنها تكسب الجزيء الداخلي طاقة صغرى وأقل من تلك المكتسبة للجزيء السطحي. وبناء على ذلك نجد أن الغالبية العظمى من جزيئات السائل تعمل جاهدة لكي تستقر في وسط السائل وأن أقل ما يمكن لجزيئات السائل أن تبقى على سطحه .

تتضح قابلية السوائل أو رغبتها في تقليل مساحة سطحها الخارجي جلياً عند سقوط المطر وتكوين قطراته الكروية وللقطرة الكروية نسبة صغيرة بين مساحة سطحها وحجمها أقل من أي شكل هندسي آخر. ولزيادة مساحة سطح أي سائل فإن ذلك يتطلب انتقال جزيئات ذلك السائل من وسطه الى سطحه. وهذا لا يتم إلا ببذل كمية من الشغل .

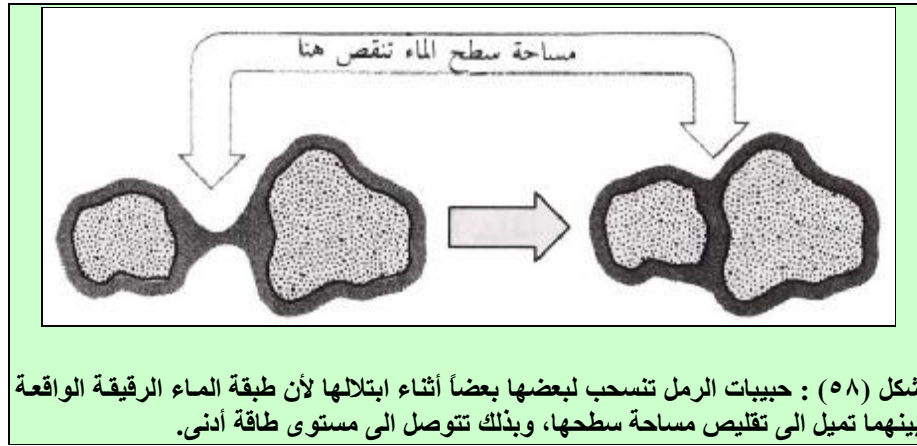
ويعرف التوتر السطحي لسائل بأنه الشغل اللازم لزيادة مساحة سطح ذلك السائل. ويمثل التوتر السطحي بالرمز اللاتيني (جاما  $\gamma$ ) ووحدته مقدار الطاقة مقسومة على وحدة المساحة :

$$\gamma = J/m^2$$

وله وحدات أخرى سنتعرض لها لاحقاً.

## ظواهر يسببها التوتر السطحي للسوائل

- هل سبق ولاحظت كيف تشكل قطرات المطر كريات ماء على سيارة تم تشميعها حديثاً؟
- هل سبق وأن تساءلت عن سبب التصاق حبيبات الرمل الرطبة ببعضها بعضاً (شكل ٥٨)، بينما تقع منفصلة عن بعضها إذا ما جفت أو تم تغطيسها بالكامل في الماء؟



كل هذه ظواهر تسببها خاصية للسوائل تدعى بالتوتر السطحي . تنشأ ظاهرة التوتر السطحي بسبب عدم تعادل القوى بين الجزيئات الموجودة على سطح السائل .

وتعد هذه الظاهرة من أهم الظواهر السطحية والتي لها تطبيقات متعددة. **فجميع السوائل تقاوم تمدد سطوحها** فالقطرة الصغيرة من سائل تميل إلى التشكل بالشكل الكروي، لأن نسبة مساحة السطح إلى الحجم في الكرة أقل منها في أي شكل هندسي آخر، فنجد أن مساحة سطح مكعب حجمه  $(1 \text{ cm}^3)$  هي  $(6 \text{ cm}^2)$  بينما مساحة كرة لها نفس الحجم تساوي  $(4.56 \text{ cm}^2)$ .

المساحة	الحجم	الشكل الهندسي
$6 \text{ cm}^2$	$1 \text{ cm}^3$	مكعب
$4.56 \text{ cm}^2$	$1 \text{ cm}^3$	كرة

وفي بعض الحالات تكون مقاومة التمدد كبيرة لدرجة أن أشياء كثيفة لا تستطيع اختراق السائل ولكنها تطفو على سطحه. فمن الممكن أن تطفو إبرة صلب نظيفة شكل (٥٦)، أو شاشة معدنية على سطح الماء النقي إذا وضعت بعناية على السطح.

وتعتبر الحالة الأدنى طاقة (الأكثر ثباتاً) لحجم معين من سائل هي عندما تكون مساحة سطحه عند حدها الأدنى. إذ أن هذا يعطي أقل عدد من جزيئات السطح ذات الطاقة العالية. والشكل الذي يفي بهذا الشرط هو الكرة وهذا هو سبب كون قطرات المطر كروية تقريباً. وتجاهد كافة السوائل في سبيل تحقيق حد أدنى لمساحات سطوحها، وتميل نحو الأشكال الكروية ما أمكن .

### **س) علل : تجمع حبيبات الرمل الرطبة على بعضها (شكل ٥٨).**

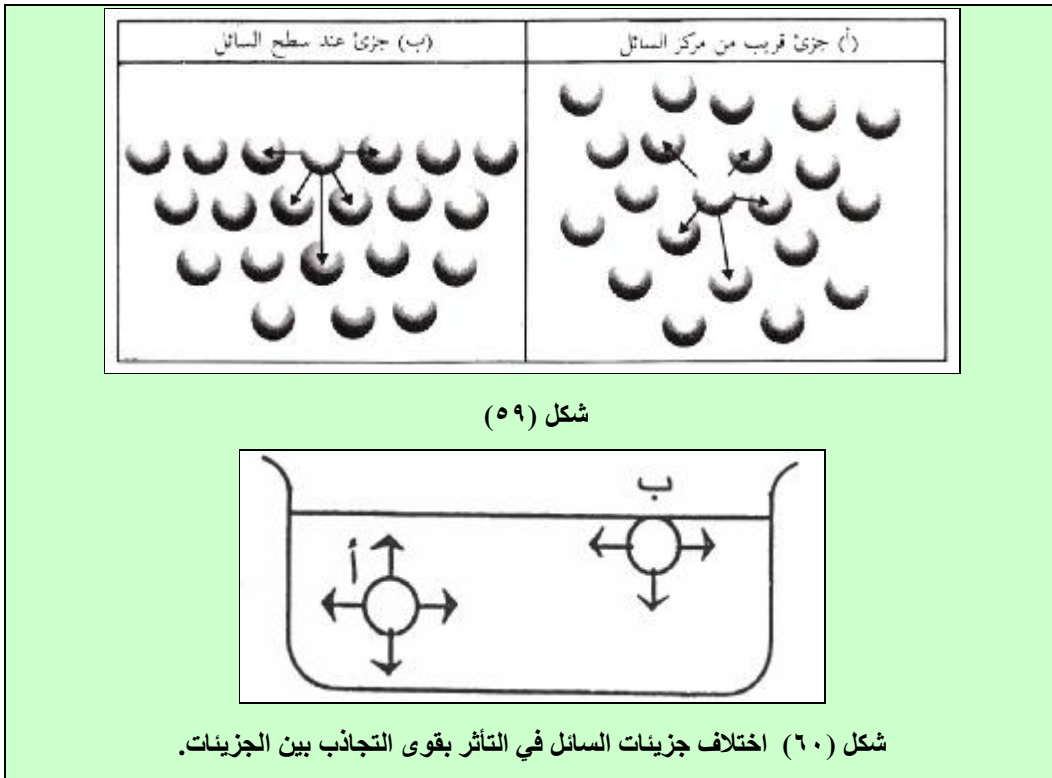
وفي الشكل (٥٨) يتبين سبب تجمع حبيبات الرمل الرطبة على بعضها، فبقيامها بذلك تحقق طبقة الماء الرقيقة الواقعة بينها طاقة أقل عن طريق تقليص مساحة سطحها. ويتطلب فصل الحبيبات عن بعضها التغلب على التوتر السطحي، وهكذا تميل الجسيمات أن تتجمع مع بعضها بعضاً . ويرجع ارتفاع السائل أو الماء في الأنبوبة الشعرية وحركة مرور السائل خلال فتحات الماء أو ابتلال الورق أو التربة الى التوتر السطحي .

### **شرح ظاهرة التوتر السطحي**

يمكن تفسير مقاومة السائل للتمدد بأنها ناتجة عن أن الجزيئات الموجودة عند السطح تتعرض لقوى جذب غير متماثلة بين الجزيئات محصلتها شدة جذب الى الداخل (شكل ٥٩ ب) بخلاف الجزيئات الموجودة في داخل السائل، فإنها تتعرض لقوى جذب متماثلة من جميع الإتجاهات وأن محصلة هذه القوى متزنة (شكل : ٥٩ أ). ومن هنا فإن عدد الجزيئات على السطح تقل وبالتالي مساحة السطح تميل الى أن تكون أقل ما يمكن .

ولكي نتفهم ظاهرة التوتر السطحي نفترض أن لدينا سائلاً موضوعاً في إناء كما هو موضح بالشكل (٦٠) حيث أن الجزيء (أ) الموجود في وسط السائل يكون محاطاً بواسطة جزيئات السائل الأخرى في جميع الإتجاهات (٦٠) ، أي إنه يكون منجذباً في جميع الإتجاهات بالتساوي بواسطة الجزيئات المجاورة. ولكن بالنسبة للجزيئات الموجودة عند السطح ومنها الجزيء (ب) (شكل ٦٠) فإنها تكون واقعة تحت تأثير قوى تجاذب فقط نحو داخل السائل. فنجد أن قوى الجذب الواقعة على الجزيء عند السطح من الجزيئات المحيطة به يميناً ويساراً، وإلى الأمام والخلف متساوية، ولكن لا يوجد ما يجذب هذا الجزيء إلى أعلى. ولهذا، فإن قوى الجذب الواقعة عليه من الجزيئات التي تقع أسفله لا تجد ما يعادلها من الناحية الأعلى .

وتكون النتيجة انجذاب تلك الجزيئات الموجودة عند السطح إلى الداخل ونتيجة لتعرض الجزيئات السطحية للانجذاب نحو الداخل فإن المساحة السطحية للسائل تقل حتى الحد الأدنى، مما يؤدي إلى انكماش سطح السائل إلى أقل مساحة ممكنة .



مما سبق فإن :

- جزيئات السائل في وسط السائل تكون في حالة اتزان لأن قوى التجاذب المؤثرة على الجزيء من جميع الإتجاهات قوى متزنة، وبذلك فإن هذا الجزيء لن يسحب في أي اتجاه بل يبقى متزناً.
- جزيئات السائل السطحية تعاني من قوى تجاذب في جميع الإتجاهات ماعدا الإتجاه لأعلى (قوى غير متزنة)، مما يعني أن محصلة القوى تقود الى جذب هذه الجزيئات باتجاه وسط السائل وهذا يؤدي الى إنقاص مساحة سطح السائل أقل ما يمكن وفي نفس الوقت يحاول السائل زيادة مساحة السطح والتغلب على الميل نحو تقليل المساحة وهو ما يسمى بالتوتر السطحي وهذا ما يجعل الطبقة السطحية كما لو كانت غشاء رقيقاً يمكن لحشرة أن تسير عليه كما لو كان أرضاً صلبة.

وهذا المثال يشبهه المطر المتساقط على شكل كرات أو الماء المتساقط من قطارة حيث تجذب جزيئات السائل جميع الجزيئات السطحية فيتكور السائل على شكل قطرات، ومن المعلوم أن الشكل الكروي هو أقل الأشكال الأخرى مساحة سطحية لكل وحدة حجم. وأنه لكي يتمدد السطح فلا بد من عمل شغل لدفع الجزيئات ضد قوى الجذب الداخلية ناحية السطح. والشغل اللازم لزيادة مساحة السطح بمقدار (1  $\text{cm}^2$ ) يسمى طاقة السطح الحرة ووحدته داين/سم، ويرمز للتوتر السطحي بالرمز ( $\gamma$ ) وهو عددياً يساوي الطاقة السطحية .

### تعريف التوتر السطحي ( $\gamma$ ):

يترتب على ما سبق أنه لزيادة سطح، أي زيادة مساحته، ضد قوى الجذب السابقة لا بد من بذل قدر من الطاقة، والتي تعرف بـ "التوتر السطحي" للسائل .  
ويعد التوتر السطحي مقياساً لتلك القوى الواقعة على سطح السائل والمتجهة نحو داخل السائل، وهي تلك القوة التي يلزم التغلب عليها لكي يتمدد سطح السائل .  
ويعرف التوتر السطحي بتعريفات عدة منها :

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاني

\* هو مقدار الشغل (الطاقة) بوحدة (الإرج erg) اللازم لزيادة سطح كمية معينة من سائل بمقدار وحدة المساحات ووحدته في هذه الحالة  $\text{erg/cm}^2$

\* أو هو الشغل اللازم لزيادة مساحة السطح لسائل بمقدار  $(1 \text{ cm}^2)$

\* أو هو القوة (بوحدة الداين) المؤثرة بزاوية عمودية على خط طوله  $(1 \text{ cm})$  من سطح السائل واللازمة لتمزيق السطح.

التوتر السطحي = الشغل / المساحة = القوة  $\times$  المسافة / المسافة = القوة / المسافة

### وحدات التوتر السطحي

أ) في حالة تعريف التوتر السطحي بأنه الشغل فتستخدم الوحدة :

(إيرج/سم  $\text{erg/cm}^2$ ) ب)  $\text{J/m}^2$

ج) \* نيوتن/متر (N/m) حيث  $N = \text{Kg m s}^{-2}$  د) \* (داين/سم  $\text{dynes/cm}$ )

الوحدتان الأخيرتان في الفقرتين (ج، د) تستخدمان في حالة تعريف التوتر السطحي بأنه القوة وهما الوحدتان اللتان سنستخدمهما في مسائل التوتر الحسابية.



## العوامل المؤثرة على التوتر السطحي

## (١) طبيعة السائل (التجاذب بين جزيئات السائل):

كلما زاد التجاذب بين جزيئات السائل يزداد التوتر السطحي وبالتالي يعتبر التوتر السطحي مقياساً للقوى بين الجزيئات.

## توضيح :

التوتر السطحي للسوائل القطبية مرتفع، فمثلاً التوتر السطحي للماء كبير ويساوي  $72.8 \text{ dynes/cm}$  عند  $20^\circ \text{C}$ ، بينما التوتر السطحي للبنزين ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) عند نفس درجة الحرارة يساوي  $28.9 \text{ dynes/cm}$  (جدول ١٦).

والسبب أن الماء جزيء قطبي بين جزيئاته روابط هيدروجينية وبالتالي قوى التجاذب بين جزيئات الماء كبيرة، بينما البنزين غير قطبي فتوتره السطحي أقل بسبب ضعف التجاذب بين جزيئاته .

## (٢) درجة الحرارة :

يقل التوتر السطحي للسائل بازياد درجة الحرارة (علل) بسبب أنه عند درجة حرارة مرتفعة تزداد الطاقة الحركية لجزيئات السائل فتقل قوى التجاذب نسبياً بين جزيئات السائل حيث تبدأ في الابتعاد بعضها عن بعض مما يؤدي الى تمدد السائل فيقل بذلك التوتر السطحي .

وتعتمد القوى المؤثرة على جزيئات سطح السائل، والتي تجذب هذه الجزيئات الى الداخل، على عدد جزيئات السائل في وحدة الحجم. ونظراً لتمدد السائل بالحرارة، يقل عدد الجزيئات التي تشغل وحدة الحجم. وبذلك تقل قوى الجذب الناتجة من هذه الجزيئات، ويقل معها التوتر السطحي للسائل بارتفاع درجة الحرارة .

ويوضح الجدول (١٦) قيم التوتر السطحي لبعض السوائل عند درجات الحرارة المختلفة، والتي يتضح منها انخفاض التوتر السطحي للسوائل بزيادة درجات الحرارة.

## جدول (١٦) : قيم التوتر السطحي لبعض السوائل

السائل	$\gamma \times 10^{-3}$ (dyne/cm)			
	0 °C	25 °C	50 °C	75 °C
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> بنزين	31.60	28.20	25.00	21.00
CHCl <sub>3</sub> كلوروفورم	29.00	26.10	23.10	20.20
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH كحول إيثيلي	24.00	21.80	19.80	---
H <sub>2</sub> O ماء	75.64	71.19	67.91	63.50

## (٣) وجود مواد ذائبة :

- (١) الأملاح غير العضوية تزيد من التوتر السطحي للماء قليلاً.
- (٢) المواد العضوية مثل الصابون والكحول والحموض والأسترات تقلل من التوتر السطحي للماء .
- (٣) وجود مواد ذائبة في السائل تحتوي شحنات كهربية تقلل التوتر السطحي للسائل .

## قاعدة جيبس

## Gibb's Rule

المواد الذائبة التي تقلل من التوتر السطحي للسائل تتركز على سطحه بدرجة أكبر مما هي عليه في الداخل.

## التوتر السطحي وظاهرة البلل

## Surface tension and Wet

عند وضع سائل على سطح صلب فإنه يكون معرض لقوتين :

## (١) قوى التماسك Cohesive Forces

وهي "تلك القوى التي تربط جزيئات السائل بعضها ببعض" وهي تعتمد على قوى التجاذب المتبادلة بين جزيئات المادة الواحدة، وتكون هي المسؤولة عن المظهر المتماسك للمادة، أي بمعنى إلى أي مدى تكون المادة متماسكة .

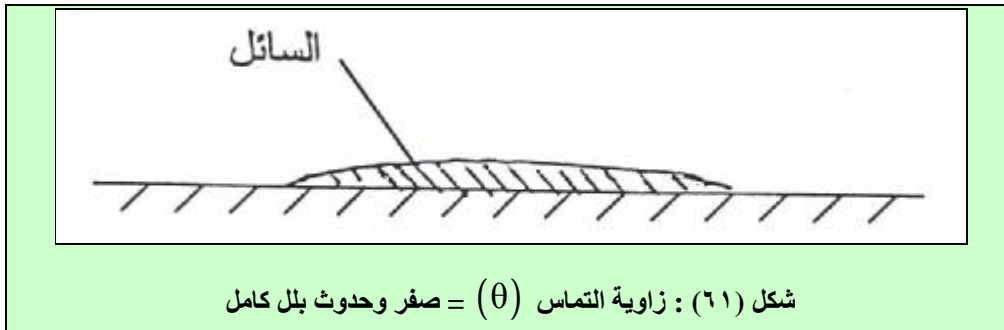
## (٢) قوى التلاصق Adhesive Forces

وهي "تلك القوى التي تربط جزيئات السائل بسطح الجسم الصلب"

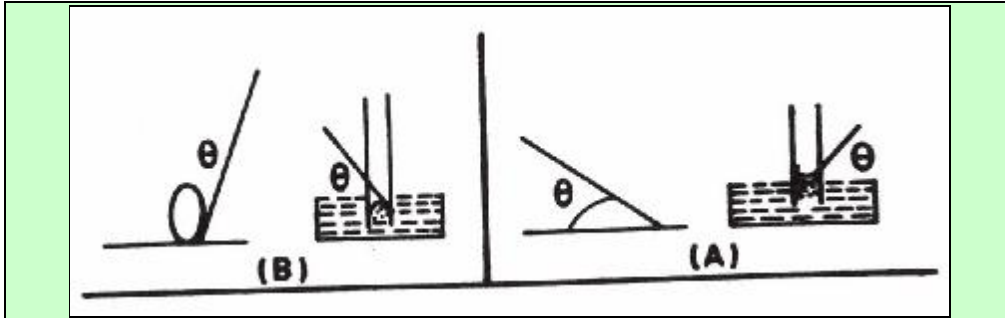
بمعنى أنها قوى تجاذب تنشأ بين مادتين مختلفتين (بين جزيئات السائل و سطح المادة الصلبة) . فمثلاً عند غمر أنبوبة شعرية في الماء تنشأ قوى تجاذب (قوى تلاصق) بين جزيئات الماء والزجاج. ومما سبق فإن هناك سوائل (مثل الماء) إذا وضعت على سطح سائل تبلله، وهناك سوائل أخرى (مثل الزئبق) لا تبلل السطح الصلب (تكون على شكل كريات على هذا السطح).

### ظاهرة البلل

- عندما تكون قوى التلاصق أكبر من قوى التماسك، فإن السائل ينتشر على سطح الصلب، وتكون زاوية التماس بين السائل و سطح الصلب أقل من  $(90^\circ)$  والسوائل التي تعطي هذه الظاهرة تنتشر على السطح الداخلي لأنبوبة زجاجية شعرية، ويتبلل سطح الصلب .
- إذا كانت زاوية التماس بين السائل و السطح الصلب تساوي الصفر، فإنه يحدث البلل الكامل، وينتشر السائل انتشاراً تاماً على السطح الصلب (شكل ٦١).



- إذا كانت قوى التماسك أكبر من قوى التلاصق، فإن السائل لا ينتشر على سطح الصلب، وتكون زاوية التماس بين السائل و سطح الصلب أكبر من  $(90^\circ)$  ويكون مستوى هذا السائل في الأنبوبة الشعرية منخفضاً عن مستواه خارج الأنبوبة الشعرية، وفي هذه الحالة فإن السوائل لا تبلل سطح الصلب (شكل ٦٢ ب).



شكل (٦٢) : (A) : سوائل تبلل السطوح، زاوية التماس (الإلتصاق) أقل من  $(90^\circ)$ ، ويكون مستواها في الأنبوبة الشعرية فوق مستوى السائل خارج الأنبوبة الشعرية. (B) : سوائل لا تبلل السطوح، زاوية التماس (الإلتصاق) أكبر من  $(90^\circ)$  ويكون مستواها في الأنبوبة الشعرية منخفضاً عن مستواها خارج الأنبوبة الشعرية.

- ينتشر الماء بنعومة فوق سطح زجاجي نظيف. فالتوتر السطحي للماء يسهل التغلب عليه ويبلل الماء الزجاج بسبب التجاذب بين سطح الزجاج وجزيئات الماء الذي يكون أقوى من التجاذب بين جزيئات الماء وهو ما يطلق عليه بقوى التلاصق.
- لكن إذا كان على الزجاج طبقة رقيقة من الشحم أو الزيت التي لا تنجذب إليها جزيئات الماء إلا بضعف، فلا تستطيع قوى التجاذب الضعيفة عندئذ التغلب على التوتر السطحي للماء، فتتكون قطرات من الماء. فالماء لا يستطيع أن يبلل الأسطح الدهنية – وهي من الحقائق التي تجعل الزجاج الأمامي المزييت للسيارة والأدوات الزجاجية المخبرية الملوثة بالشحم من الأمور المضايقة المزعجة .
- وخاصة تبليل الماء للأسطح مثل الزجاج مهمة جداً في استعمال الماء كوسائل تنظيف.

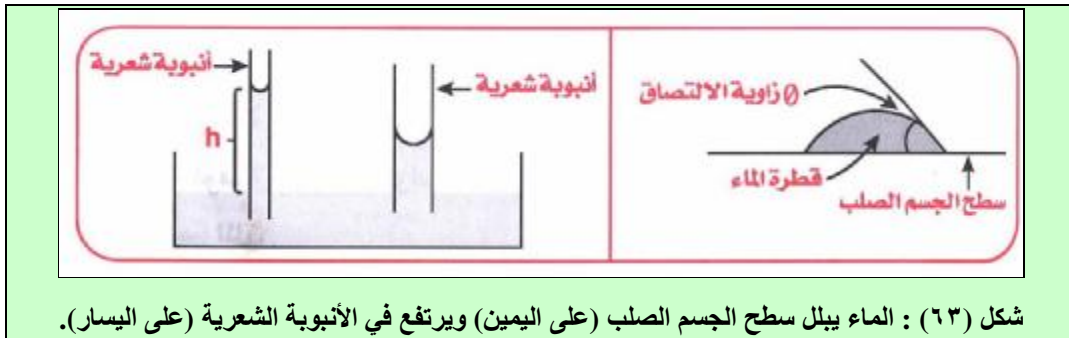
(س) علل : الماء يبيلل سطح الجسم الصلب بينما الزئبق لا يبيلله.

(ج)

في حالة الماء :

إذا وضع الماء على جسم صلب فإنه يبيلل الجسم وذلك لأن قوى التلاصق أكبر من قوى التماسك، لذلك زاوية الالتصاق (البلل  $\theta$ ) بين السائل والصلب أقل من  $90^\circ$  ) شكل ٦٢ أ، وشكل ٦٣ على اليمين).

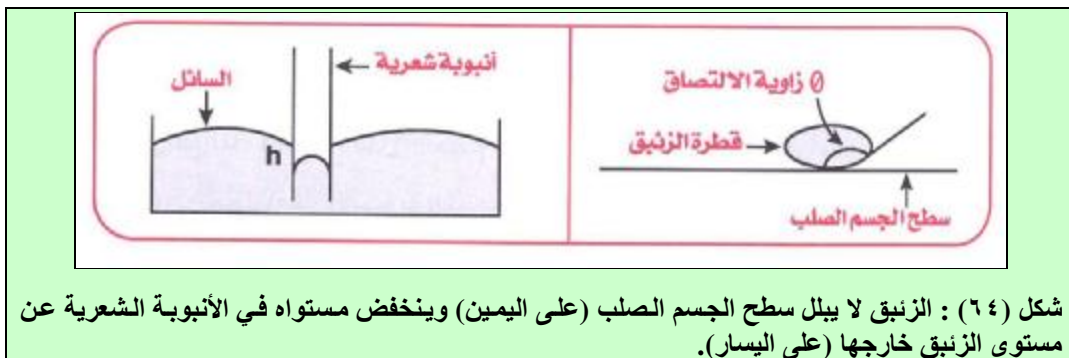
وهذا النوع من السوائل يرتفع داخل الأنابيب الزجاجية الشعرية عند غمسها في السائل و سطح هذه السوائل في الأنابيب يكون مقعراً (Concave) شكل (٦٣) على اليسار).



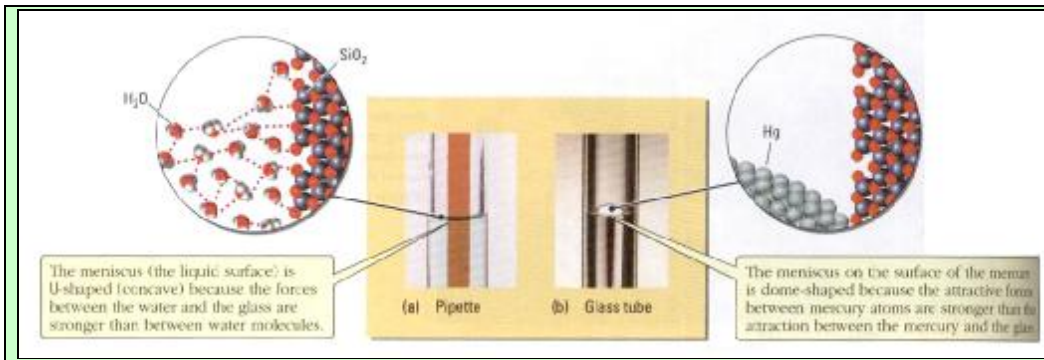
شكل (٦٣) : الماء يبيلل سطح الجسم الصلب (على اليمين) ويرتفع في الأنبوبة الشعرية (على اليسار).

في حالة الزئبق :

إذا وضع الزئبق على جسم صلب فإنه لا يبيلله (لا ينتشر على سطحه بل يبقى على شكل كريات) وذلك لأن قوى التماسك أكبر من قوى التلاصق، لذلك فزاوية الإلتصاق (البلل)  $\theta$  بين السائل والصلب أكبر من  $90^\circ$  ) شكل (٦٤) على اليمين).



شكل (٦٤) : الزئبق لا يبيلل سطح الجسم الصلب (على اليمين) وينخفض مستواه في الأنبوبة الشعرية عن مستوى الزئبق خارجها (على اليسار).



**Fig. 65 : Noncovalent forces at surface.**

- a) The meniscus of water in a pipette is concave.  
b) The meniscus of mercury in a glass tube is dome-shaped (convex).

وهذا النوع من السوائل يكون مستواه في الأنبوبة الشعرية منخفضاً عن مستواه خارج الأنبوبة الشعرية، وسطح هذه السوائل في الأنبيب يكون محدباً (Convex) شكل (٦٤ على اليسار).

ويمكن عمل المقارنة بين الزئبق والماء من خلال التوتر السطحي وزاوية البلل وقوى التماسك والالتصاق كما يلي :

الزئبق Hg	الماء H <sub>2</sub> O
قوى التماسك أكبر من قوى التلاصق	قوى التلاصق أكبر من قوى التماسك
لا يبلل السطوح	يبلل السطوح
زاوية البلل (الالتصاق) أكبر من 90°	زاوية الالتصاق (البلل) أقل من 90°
معامل البلل أقل (أقل انتشاراً على السطح).	معامل البلل أكبر (أكثر انتشاراً على الصلب).
ينخفض في الأنبوبة الشعرية عن مستوى الزئبق في الوعاء، ويكون سطحه محدباً .	يرتفع في الأنبوبة الشعرية عن مستوى الماء في الوعاء، ويكون سطحه مقعراً

**(س) عرف زاوية البلل (الالتصاق).**

(ج) هي الزاوية المحصورة بين سطح الجسم الصلب ومماس قطر السائل من جهة الهواء. وهي في حالة الماء أقل من (90°) بينما في حالة الزئبق (130°).

### الخاصية الشعرية Capillary Rise

تلتصق جزيئات سائل كالماء بقوة مع سطح الزجاج فتبلمه وتكون النتيجة أنه إذا وضعت أنبوبة شعرية رأسياً في الماء سوف يتكون فيلم رقيق على السطح الداخلي ومساحة هذا الفيلم كبيرة جداً بالنسبة لحجم السائل الداخلي في الأنبوبة الشعرية (بسبب تبليل زجاج الأنبوبة تزيد مساحة الماء السطحية)، وحيث أن التوتر السطحي يميل الى تقليل المساحة، فإنه إما أن تجذب الجزيئات المكونة للفيلم الرقيق الى أسفل، وهذا يصعب نظراً لقوى الالتصاق الكبيرة وإما أن يرتفع السائل داخل الأنبوبة ليقلل من مساحة الفيلم الرقيق (يلغي هذه الزيادة في المساحة السطحية للماء) وهذا أسهل وهو يحدث فعلاً. ثم يعود الماء مرة أخرى لتبيل جدران الأنبوب فتزداد مساحة سطح تماسه ويؤدي ذلك الى ارتفاع الماء مرة أخرى. وتستمر هذه العملية ويزداد ارتفاع الماء في الأنبوب الشعري. ويستمر الارتفاع حتى تتساوى قوة الشد الى أسفل نتيجة للجاذبية مع قوى التوتر السطحي والتي تعمل لأعلى.

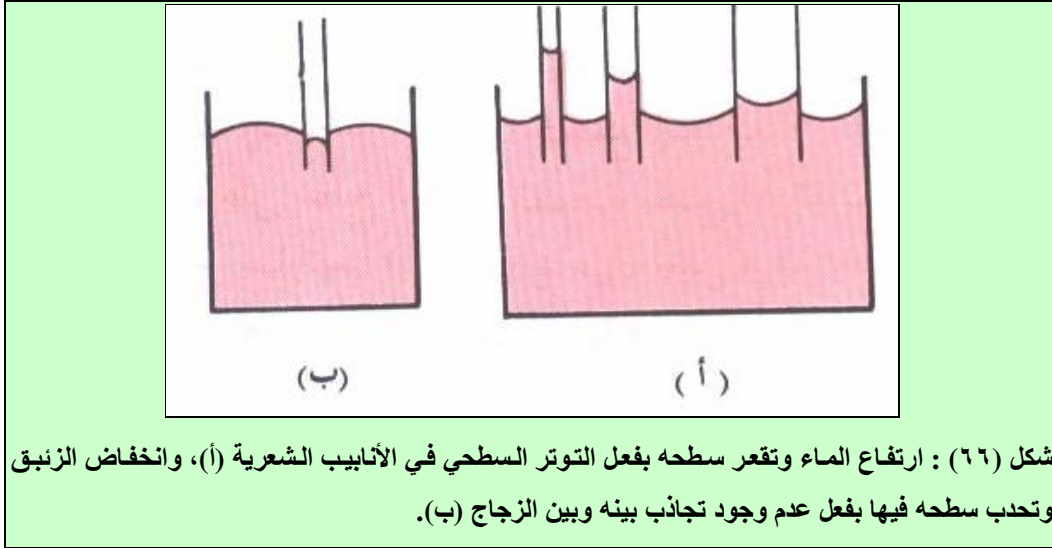
لاحظ أننا فسرنا ارتفاع الماء داخل الأنبوب على مراحل، لكن في الواقع أن عملية التبليل والتوتر السطحي تحدثان في نفس الوقت، وأن الماء يرتفع بسهولة في الأنبوب الشعري.

وارتفاع الماء التلقائي في الأنابيب الشعرية ظاهرة مهمة في النبات فهذه الظاهرة (الارتفاع التلقائي في الأنابيب الشعرية) هي المسؤولة عن ارتفاع الماء المحمل بالغذاء عبر الجذور والسيقان إلى الأجزاء الأخرى من النبات.

**(س) علل : يرتفع الماء في الأنبوبة الشعرية عند غمرها فيه، بينما ينخفض الزئبق عند غمرها في الزئبق.**

(ج) قوى التلاصق (بين الماء والزجاج) أقوى من (قوى التماسك بين جزيئات الماء) لذلك سيرتفع الماء في الأنبوبة الشعرية الى ارتفاع معين يتناسب مع قطر الأنبوبة (شكل ٦٦ أ)، أما في حالة الزئبق فإنه سينخفض داخل الأنبوبة الشعرية

(شكل ٦٦ ب) لأن قوى التماسك بين ذرات الزئبق أقوى من قوى التلاصق بينها وبين الزجاج.



شكل (٦٦) : ارتفاع الماء وتقعر سطحه بفعل التوتر السطحي في الأنابيب الشعرية (أ)، وانخفاض الزئبق وتحذب سطحه فيها بفعل عدم وجود تجاذب بينه وبين الزجاج (ب).

**س) علل: يتخذ الماء في الأنبوبة الشعرية شكلاً مقعراً في حين يتخذ الزئبق شكلاً محدباً؟**

ج) لأن قوى التلاصق (بين الماء والزجاج) أكبر من قوى التماسك (بين جزيئات الماء) لذلك يبيل الماء السطح الداخلي للأنبوبة الشعرية فيتقعر ، بينما قوى التلاصق (بين الزئبق والزجاج) أصغر من قوى التماسك (بين ذرات الزئبق) لذلك لا يبيل الزئبق السطح الداخلي فيتحدب.



## طرق قياس التوتر السطحي

## Measurement of Surface Tension

## توجد طرق متعددة لقياس التوتر السطحي لسائل ومنها :

- ١) طريقة ارتفاع السائل في الأنبوبة الشعرية (Capillary Rise Method)
  - ٢) طريقة وزن النقطة (Drop Weight Method)
  - ٣) طريقة الميزان الإلتوائي (The Torsion Balance Method)
  - ٤) طريقة ضغط الفقاعة (Pubble Pressure)
  - ٥) باستخدام جهاز التنسيوميتر (Tensiometer)
- وسوف نركز على الثلاث طرق الأولى .

## أولاً : قياس التوتر السطحي باستخدام الخاصية الشعرية

## طريقة ارتفاع السائل في الأنبوبة الشعرية

## الخطوات :

- ١) نحضر السائل المراد تعيين التوتر السطحي له ونضعه في إناء (كثافة ذلك السائل معلومة فإن لم تكن معلومة فإنها يتم قياسها باستخدام قنينة الكثافة ذات الحجم المعلوم).
- ٢) نحضر أنبوبة شعرية مفتوحة الطرفين ومعلوم نصف القطر ( $r$ ) لها ونغمسها من أحد طرفيها في السائل.
- ٣) نلاحظ ارتفاع السائل داخل الأنبوبة الشعرية، ويستمر ارتفاع السائل داخل الأنبوبة تحت تأثير قوى التوتر السطحي (تعمل هذه القوى على تقليل المساحة السطحية للسائل).
- ٤) عند ارتفاع معين داخل الأنبوبة الشعرية، يتوقف ارتفاع السائل. وعند هذه النقطة يكون السائل واقع تحت تأثير قوتين متساويتين في المقدار، ومتضادتين في الاتجاه،

وهما قوى التوتر السطحي، التي تدفع السائل لأعلى، وقوى الجاذبية الأرضية التي تشد السائل لأسفل .

( $\theta$ ) نقيس ارتفاع السائل داخل الأنبوبة الشعرية، وليكن  $h$  بوحدة سم أو المتر.

### طريقة الحسابات :

عند توقف السائل عن الإرتفاع داخل الأنبوبة الشعرية فإن السائل يكون واقع تحت تأثير قوتين متساويتين في المقدار ومتضادتين في الإتجاه، وهما : قوة الجذ للأسفل الناشئة عن الجاذبية الأرضية (قوة عمود السائل) و قوة الشد لأعلى (قوى التوتر السطحي).

$$\pi r^2 h d g = \text{قوى الجاذبية الأرضية}$$

$$2 \pi \bar{r} \gamma = \text{قوى التوتر السطحي}$$

حيث  $\bar{r}$  تمثل نصف قطر التقعر، والعلاقة بينه وبين نصف قطر الأنبوبة ( $r$ ) :

$$\bar{r} = r \cos \theta$$

وبالتالي فإن قوى التوتر السطحي تساوي :

$$2 \pi r \gamma \cos \theta$$

وعند توقف ارتفاع السائل في الأنبوبة الشعرية فإن :

$$\text{قوى التوتر السطحي} = \text{قوى الجاذبية الأرضية}$$

$$2 \pi r \gamma \cos \theta = \pi r^2 h d g$$

$$\gamma = \frac{\pi r^2 h d g}{2 \pi r \cos \theta}$$

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

حيث :

$\gamma$  : معامل قوى التوتر السطحي ووحدته (dynes/cm) ويمكن أن تستخدم الوحدة (N/m)

$r$  : نصف قطر الأنبوبة الشعرية بوحدة (cm) ويمكن أن تستخدم وحدة (المتر) m إذا استخدم لقياس التوتر السطحي وحدة N/m

$h$  : ارتفاع السائل في الأنبوبة الشعرية (ارتفاع العمود بوحدة (cm) ويمكن أن تكون الوحدة بالمتر إذا كانت وحدة قياس التوتر السطحي هي N/m)

$d$  : كثافة السائل بوحدة ( $g/cm^3$ ) وهي نفس الوحدة (g/ml) ويمكن أن تكون وحدة الكثافة بـ  $kg/m^3$  إذا استخدمت وحدة للتوتر السطحي N/m

$g$  : عجلة الجاذبية الأرضية وتساوي ( $981 cm/s^2$ ) ويمكن أن تستخدم القيمة ( $g = 9.81 m/s^2$ ) إذا استخدمت وحدة التوتر السطحي بوحدة N/m

$\theta$  : زاوية البلل (في حالة السوائل التي تبلل السطوح الصلبة (مثل الماء) فإنها تساوي تقريباً صفراً (وقيمة :  $\cos 0 = 1$ ).

## جدول (١٧) : ملخص للوحدات المستخدمة في قياسات التوتر السطحي

N/m	dyne/cm	وحدة معامل التوتر السطحي
m	cm	وحدة ارتفاع السائل (h)
$Kg/m^3$	$g/cm^3$ or g/ml	وحدة كثافة السائل (d)
$9.81 m/s^2$	$981 cm/s^2$	وحدة عجلة الجاذبية الأرضية (g)
m	cm	وحدة نصف قطر الأنبوبة الشعرية (r)

وفي حالة أن السائل في الأنبوبة الشعرية يبيلل السطح تماماً (كما هو الحال في الماء) فإنه يمكن اعتبار زاوية البلل تساوي صفراً، وعندها فإن القانون يصبح :

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$\gamma = \frac{r h d g}{2 \cos \theta} \Rightarrow \gamma = \frac{r h d g}{2 \cos 0}$$

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

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

والعلاقة الأخيرة :

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

تحل عليها مسائل التوتر السطحي للسوائل التي تبلل السطح وفيها زاوية البلل تساوي صفراً.

وعندما تكون  $r$  بالسم فإن وحدة  $d$  هي  $(g/cm^3)$  ، وارتفاع السائل  $(h)$  بوحدة  $(cm)$  وعجلة الجاذبية الأرضية بوحدة  $(cm/s^2)$  ووحدة التوتر السطحي هي  $(dyne/cm)$ .

**مثال (١٢)**

إذا كان نصف قطر أنبوبة شعرية  $(r = 0.0335 \text{ cm})$  وعند غمسها في سائل كثافته  $(d = 0.866 \text{ g/cm}^3)$  ارتفع السائل في الأنبوبة الشعرية الى ارتفاع قدره  $(h = 2.0 \text{ cm})$  فإذا علمت أن عجلة الجاذبية الأرضية تساوي  $(g = 981 \text{ cm/s}^2)$  فاحسب التوتر السطحي لذلك السائل.

**الحل**

باستخدام العلاقة :

$$\gamma = 1/2 h d g r$$

$$\gamma = 1/2 \times (2) \times (0.866) \times (981) \times (0.0335)$$

$$\gamma = 28.46 \text{ dynes/cm}$$

## مثال (١٣)

احسب ارتفاع الماء داخل أنبوبة شعيرية نصف قطرها ( $r = 0.002 \text{ m}$ ) عند درجة حرارة ( $30^\circ \text{C}$ ) علماً بأن كثافة الماء تساوي ( $996 \text{ Kg/m}^3$ ) والتوتر السطحي للماء هو ( $71.18 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ ) والجاذبية الأرضية هي ( $9.81 \text{ m/s}^2$ ).

## الحل

$$\gamma = 1/2 h d g r$$

$$71.18 \times 10^{-3} = 1/2 \times (h) \times (996) \times (9.81) \times (0.002)$$

$$h = \frac{71.18 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}}{1/2 \times (996 \text{ kg m}^{-3}) \times (9.81 \text{ m s}^{-2}) \times (0.002 \text{ m})} \quad (\text{where } N = \text{kg m s}^{-2})$$

$$h = \frac{71.18 \times 10^{-3} \text{ kg m s}^{-2} \text{ m}^{-1}}{1/2 \times (996 \text{ kg m}^{-3}) \times (9.81 \text{ m s}^{-2}) \times (0.002 \text{ m})}$$

$$h = 7.285 \times 10^{-3} \text{ m}$$

## مثال (١٤)

احسب التوتر السطحي للأسيتون إذا ارتفع في أنبوبة شعيرية مسافة قدرها ( $6 \text{ cm}$ )، فإذا علمت أن قطر الأنبوبة الشعيرية يساوي ( $0.2 \text{ mm}$ ) وكثافة الأسيتون ( $d = 0.792 \text{ g/cm}^3$ ) وعجلة الجاذبية الأرضية هي ( $g = 981 \text{ cm/s}^2$ )

## الحل

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

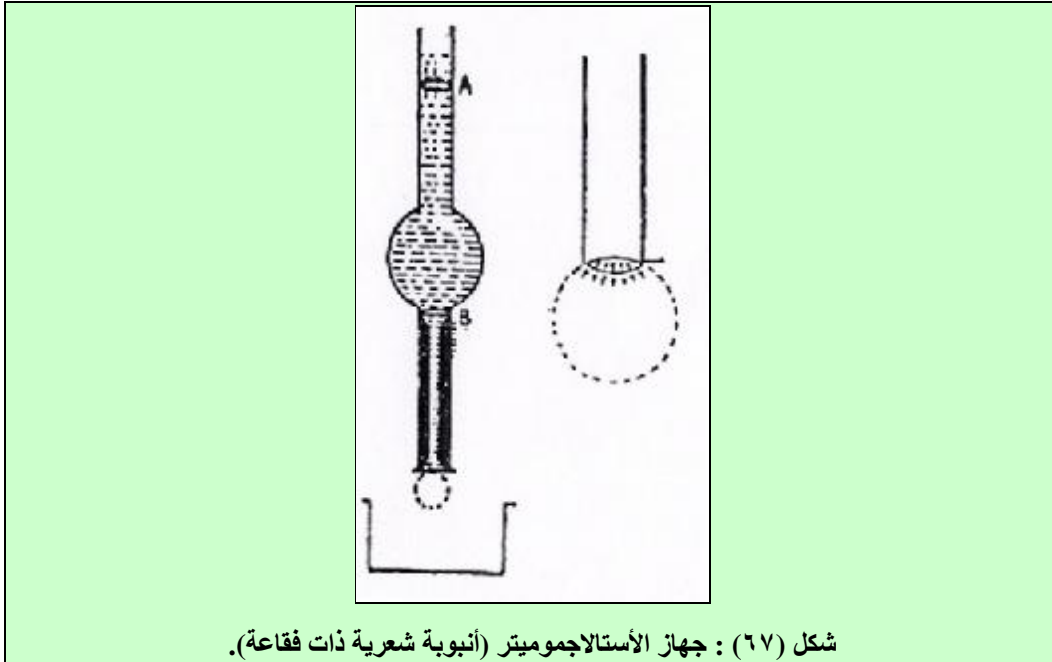
.....

.....

## ثانياً / حساب التوتر السطحي بطريقة وزن النقطة

تستخدم هذه الطريقة لتعيين التوتر السطحي لسائل بمعلومية التوتر السطحي لسائل آخر معروف، حيث يعرف هذه السائل المعلوم التوتر السطحي له بـ "السائل المرجع"

ويعرف الجهاز المستخدم لهذا الغرض باسم "الاستلاجوميتر (Stalagmometer)" وهو عبارة عن أنبوبة شعيرية ذات فقاعة (شكل ٦٧)، ويمكن استخدام سحاحة بنفس الطريقة .



وفي هذه الطريقة يمكن المقارنة بين قيمتي التوتر السطحي لسائلين ( $\gamma_A, \gamma_B$ ) مختلفين هما (A, B) حيث يمر كل منهما على انفراد عبر نفس الأنبوبة الشعيرية، مع تعيين كتلتي القطرتين ( $W_A, W_B$ ) وبناء على ذلك فإن :

$$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{W_A}{W_B}$$

**خطوات التجربة :**

- ١) نحضر جهاز الأستالاجموميتر (الأنبوبة ذات الفقاعة)، نغسل الأنبوبة ونجففها تماماً.
- ٢) نحضر السائل (A) المراد تعيين التوتر السطحي له ( $\gamma_A$ ) ونملأ الأنبوبة بهذا السائل بواسطة السحب حتى العلامة "A" (كما في الشكل ٦٧).
- ٣) يسمح للسائل بالسقوط ببطء جداً على هيئة نقط تجمع في زجاجة معلومة الوزن .
- ٤) يحصى عدد النقط الساقطة (بمعدل نقطة في كل ثانيتين) ويعين وزنها، ويؤخذ متوسط وزن نقطة من السائل (A) وهو ( $W_A$ )
- ٥) تعاد الخطوات السابقة باستخدام السائل (B) وهو سائل معلوم التوتر السطحي له ( $\gamma_B$ ) حيث يمكن تعيين متوسط وزن نقطة من السائل (B) وهو ( $W_B$ ).

**طريقة الحسابات**

نفرض أن ( $n_B, n_A$ ) هما أعداد النقط التي تم الحصول عليها من حجمين متساويين من السائلين (A, B) وكثافتها ( $d_B, d_A$ ) على الترتيب .  
يتحدد متوسط وزن النقطة من السائل (A) وكذلك من السائل (B) من العلاقتين :

$$W_A = \frac{V}{n_A} d_A$$

$$W_B = \frac{V}{n_B} d_B$$

وحيث أن :

$$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{W_A}{W_B}$$

وبالتعويض عن قيم ( $W_A, W_B$ ) نحصل على :

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاني

$$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{\frac{X}{n_A} \cdot d_A}{\frac{X}{n_B} \cdot d_B}$$

$$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{d_A \cdot n_B}{d_B \cdot n_A}$$

والعلاقة الأخيرة :

$$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{d_A \cdot n_B}{d_B \cdot n_A}$$

هي القانون المتبع في هذه الطريقة .

**مثال (١٥)**

عند تعيين التوتر السطحي لسائل (A) باستخدام طريقة وزن النقطة باستخدام جهاز الأستالاجوميتير، فأعطى السائل (A) نقطاً عددها (55.0 drops) وأعطى نفس الحجم من الماء (السائل B) عدداً من النقط قدره (25.0 drops). فإذا كانت كثافة السائلين (  $d_A = 0.800 \text{ g/cm}^3$  و  $d_B(\text{H}_2\text{O}) = 0.996 \text{ g/cm}^3$  ) وكان التوتر السطحي للماء (72 dyne/cm). فاحسب التوتر السطحي للسائل A؟

**الحل**

$$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{d_A \cdot n_B}{d_B \cdot n_A}$$

$$\frac{\gamma_A}{72} = \frac{0.80 \times 25}{0.996 \times 55}$$

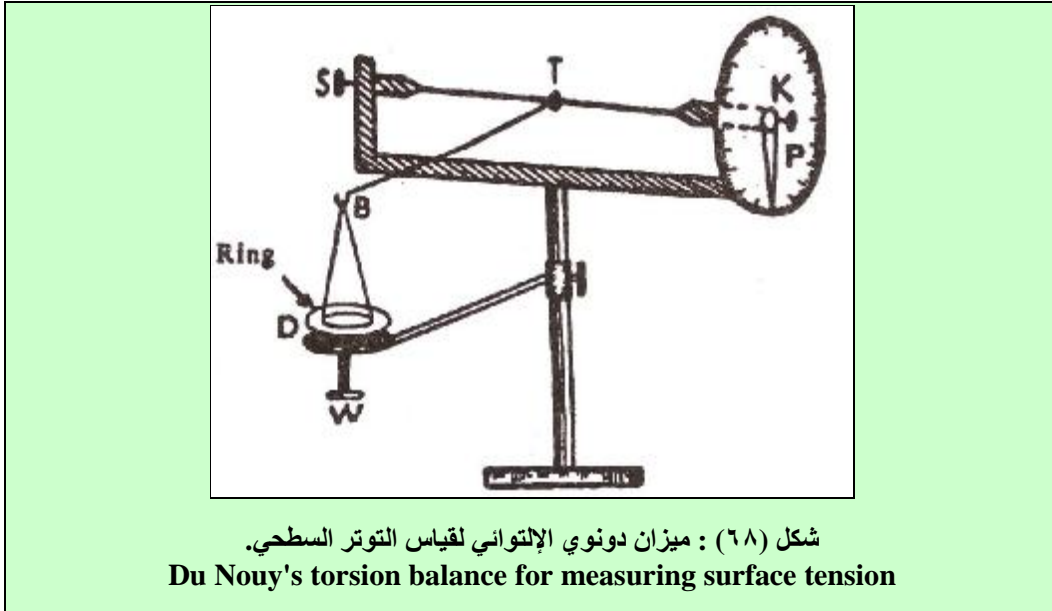
$$\gamma_A = 26.3 \text{ dynes/cm}$$



## ثالثاً : طريقة الميزان الإلتوائي (دونوي)

## The Torsion Balance Method

هذه الطريقة لإيجاد التوتر السطحي العادي. وهي لقياس القوة المطلوبة لتحرير حلقة بلاتينية أفقية من سطح السائل كما في الشكل (٦٨).



## خطوات التجربة :

- ١) تعلق حلقة بلاتينية نظيفة دقيقة لها نصف قطر (r) بواسطة خطاف على دعامة (B)
- ٢) يثبت المؤشر (P) عند الصفر بواسطة مسمار لولبي (S).
- ٣) يضبط السلك الإلتوائي (T) لنجعل الخطاف (B) في وضع أفقي.
- ٤) يحكم ارتفاع الطبقة (D) المملوء بالسائل المراد تعيينه بواسطة مسمار لولبي (W) بقدر ما يلمس السائل الحلقة.
- ٥) تلف العقدة ببطء لغاية انفجار الحلقة أو تمزيقها من سطح السائل وبعد ذلك يقرأ الدوران من على سطح التدريج (C) عندما يحدث مثل هذه العملية فإن الخطاف

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاني

(B) يظل ثابتاً في الوضع الأفقي بواسطة المسمار الحلقي (W) وتعاد هذه التجربة عدة مرات ويؤخذ المتوسط للقراءات.

**العلاقة :**

$$\text{Force} = m g = \gamma (2 \times 2 \pi r)$$

$$m = \frac{4 \gamma \pi r}{g}$$

حيث :

**g** : عجلة الجاذبية الأرضية =  $9.81 \text{ m/s}^2$

**m** : وزن الماء (الفيلم) في الحلقة بوحدة الكيلوجرام (kg)

**r** : نصف قطر الحلقة بوحدة المتر (m)

**مثال (١٦)**

التوتر السطحي للماء عند  $25^\circ \text{C}$  يساوي  $(72 \times 10^{-3} \text{ N/m})$  ونصف قطر الحلقة يكون  $(r = 0.3 \times 10^{-3} \text{ m})$ ، فما هو وزن الماء (الفيلم) في الحلقة عندما تترك السطح؟

**الحل**

$$m = \frac{4 \gamma \pi r}{g}$$

$$m = \frac{4 \times (72 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}) \times (3.14) \times (0.30 \times 10^{-2} \text{ m})}{9.81 \text{ m S}^{-2}}$$

$$m = 2.92 \times 10^{-4} \text{ kg}$$

## الباراكور

يعتبر التوتر السطحي المؤدي للقوة المؤثرة للداخل على الجزيئات عند سطح السائل متوقف على طبيعة ومكونات المادة للسائل .

وفي عام (1923) وضع ماكلويد Macleod علاقة تجريبية بين التوتر السطحي وبين الكثافة للسائل ( $d_L$ ) وبخاره ( $d_V$ ) كما يلي :

$$\gamma = C(d_L - d_V)^4$$

$$C = \frac{\gamma}{(d_L - d_V)^4}$$

$$C^{1/4} = \frac{\gamma^{1/4}}{(d_L - d_V)}$$

حيث :

$d_L$  : كثافة السائل

$d_V$  : كثافة البخار

$C$  : ثابت للسائل خاص به .

وفي عام (1924) أدخل سودجن (Sudgen) عدة تعديلات على هذه العلاقة وذلك بإدخال الوزن الجزيئي ( $M_w$ ) للسائل، وعرف الثابت الجديد بالباراكور ( $P$ ) (Parachor) والمعادلة التقريبية هي :

$$M_w \cdot C^{1/4} = \frac{M_w \gamma^{1/4}}{(d_L - d_V)}$$

$$P = \frac{M_w \gamma^{1/4}}{(d_L - d_V)}$$

وعندما نهمل ( $d_V$ ) كثافة البخار مقارنة بكثافة السائل ( $d_L$ ) فإن العلاقة تختصر الى :

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاني

$$P = \frac{M_w \gamma^{1/4}}{(d_L - d_v)}$$

$$P = \frac{M_w}{d_L} \gamma^{1/4} = V_m \cdot \gamma^{1/4}$$

حيث :

يساوي الحجم الجزيئي  $(V_m)$   $\frac{M_w}{d_L}$ .وعندما يساوي التوتر السطحي الوحدة  $(\gamma = 1)$  فإن  $V_m = P$ 

جدول (١٨) : جدول قيم الباراكور Parachor لبعض المواد المختلفة التراكيب :

	Parachor assigned by			
	Sudgen	Vogel	Quayle	Mumford and Philips
- CH <sub>2</sub> -	39.0	40.0	40.0	40.0
C	4.80	8.6	9.0	9.2
O <sub>2</sub> in ester	20.0	19.8	-	20.0
Cl	54.3	-	55.2	55.0
Br	68.0	68.8	-	69.0
Single covalent bond				
Single bond	- 11.6	-	-	- 9.0
Double bond	23.2	19.9	-	19.0
Triple bond	26.6	40.0	-	38.0
Single covalent bond				
3- membered ring	16.7	-	-	12.5
4- membered ring	11.6	-	-	6.0
5- membered ring	8.5	-	-	3.0
6- membered ring	5.0	-	-	0.8
7- membered ring	-	-	-	0.4

## مثال (١٧)

التوتر السطحي لمركب P-chlorotoluene ( $C_7H_7Cl$ ) هو 32.24 dynes/cm عند  $(25\text{ }^\circ\text{C})$  وكثافته عند هذه الدرجة  $(1.065\text{ g cm}^{-3})$  فما هي قيمة الباراكور المولار؟ وما هي القيمة المحسوبة من الباراكور الذري والتركيبية؟

علمًا بأن الكتل الذرية :  $(C = 12, H = 1, Cl = 35.5)$

## الحل

من المعادلة :

$$P = \frac{M_w}{d_L} \gamma^{1/4}$$

$$P = \frac{126.5\text{ g mol}^{-1}}{1.065\text{ g cm}^{-3}} \times (32.24)^{1/4}$$

$$P = 118.78 \times (32.24)^{1/4}$$

$$\log P = \log 118.78 + \frac{1}{4} \log(32.24)$$

$$\log P = 2.0747 + 0.37709$$

$$\log P = 2.45179$$

$$P = \text{anti log } 2.45179$$

$$P = 283.00$$

حساب قيمة الباراكور الذري والتركيبية للمركب :

$$7 \text{ carbon atoms} = 7 \times 4.8 = 33.6$$

$$7 \text{ H atoms} = 7 \times 17.1 = 119.7$$

$$1 \text{ Cl atom} = 1 \times 54.3 = 54.3$$

$$3 \text{ double bonds} = 3 \times 23.2 = 69.6$$

$$1 = 1 \times 6.1 = 6.1$$

$$\text{Cal. Parachor Value} = 283.3$$

وهذه القيمة هي نفس القيمة السابقة تقريباً .

### تطبيقات الباراكور

#### Application of Parachor

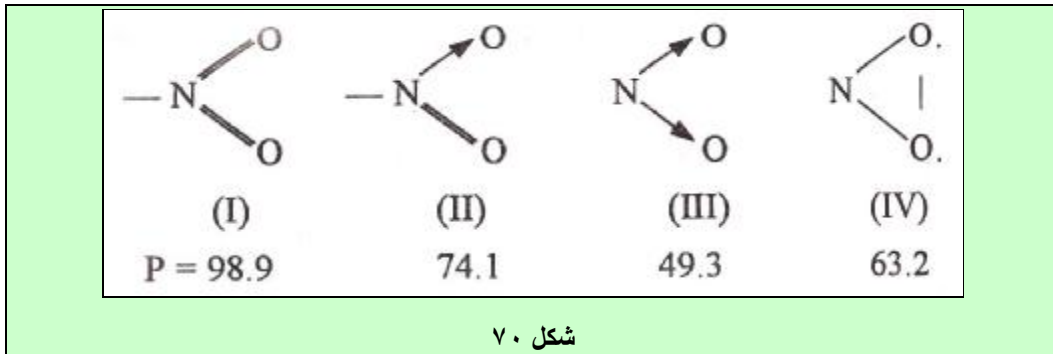
(١) لا يغير وضع المجموعات الاستبدالية في الحلقة قيمة الباراكور للمركب. فكما هو مبين في المثال السابق حيث P.Cl.toluene هي 283.2 وهي نفس القيمة لو كان المركب هو O.Cl.toluene

(٢) في بعض الأحيان : الباراكور يمكن استخدامه للفرقة بين الأشكال المختلفة للمركب. مثال : هذا الشكل التتابعي يمكن تحقيقه بالنسبة للكوينين Quinine : (شكل ٦٩).



والقيمة المستنتجة تجريبياً هي القيمة 236.8 مما يدل على أن المركب الموجود على الشكل ٦٩ (1)

(٣) اقترح Sudgen تركيبات مختلفة لمجموعة النيترو وقد حسب الباراكور كما هو متبع (شكل ٧٠) :



والقيمة الملاحظ [P] لهذه المجموعة هي (71.4) مما يدل على أن المركب (11) هو الأكثر استقراراً والموجود .

### ظواهر طبيعية ترجع الى التوتر السطحي :

١) ارتفاع السوائل وانخفاضها في الأنابيب الشعرية مثل ارتفاع الماء تلقائياً في أنبوبة شعرية مغمورة في الماء وهذه الخاصية مهمة جداً للنبات لأنها المسؤولة عن ارتفاع الماء المحمل بالغذاء عبر الجذور والسيقان.

٢) إضافة المنظفات الصناعية أو الصابون للماء لغسل الملابس (علل) لأنها تعمل على تقليل التوتر السطحي بين الماء والدهون، بحيث تسمح للماء بإحاطة الجزيئات الدهنية وإزالتها من الملابس أيضاً.

٣) إضافة مواد خاصة لمعاجين الأسنان أو معاجين الحلاقة لتقليل التوتر السطحي (علل) حتى يسهل للمعجون أن ينتشر على السطح المراد تطهيره.

٤) إضافة مواد خاصة للملابس تزيد من التوتر السطحي (علل) حتى لا يبتل القماش، وهذا النوع من الملابس (ضد الماء) أو مانع لبلل الماء (Water Proof).

٥) تضاف بعض المواد العضوية الى مساحيق الغسيل لتقليل التوتر السطحي (علل) وذلك لزيادة الرغوة مما يسهل عملية التنظيف.

٦) تأخذ قطرات السوائل شكلاً كروياً (علل) وذلك لأن قوى التوتر السطحي تعمل على تقليص السطح بحيث يأخذ أقل مساحة سطحية، وكما هو معلوم أن الشكل الكروي هو أقل مساحة سطحية لحجم معين من السائل، ولذلك يتخذ السائل شكلاً كروياً .

٧) عند وضع إبرة معدنية على سطح الماء فإنها تطفو على سطح الماء مع أن كثافة المعدن أعلى من الماء، وسبب ذلك هو التوتر السطحي.

## لزوجة Viscosity

## تعريف اللزوجة :

اللزوجة هي مقاومة السائل للإنسياب (مقياس لسرعة سريان السائل بتأثير قوى معينة) حيث تبدي جميع السوائل مقاومة معينة للسريان، تختلف من سائل لآخر، فالماء أسرع في سريانه من الجلسرين، وبذلك يعد الماء أقل لزوجة من الجلسرين عند نفس درجة الحرارة، كذلك فإن الماء أقل لزوجة من العسل (شكل ٧١).

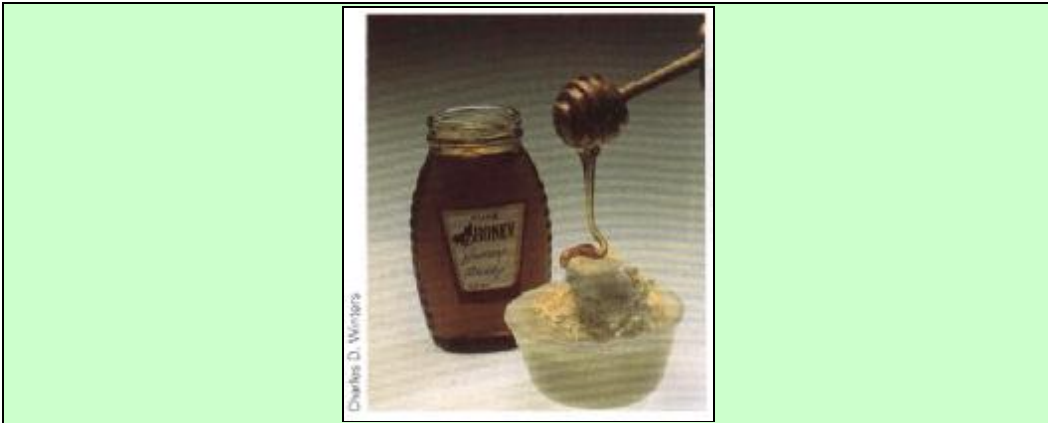


Fig. 71 : Viscosity. Honey is viscous, so it builds up rather than spreading out, as less viscous water would.

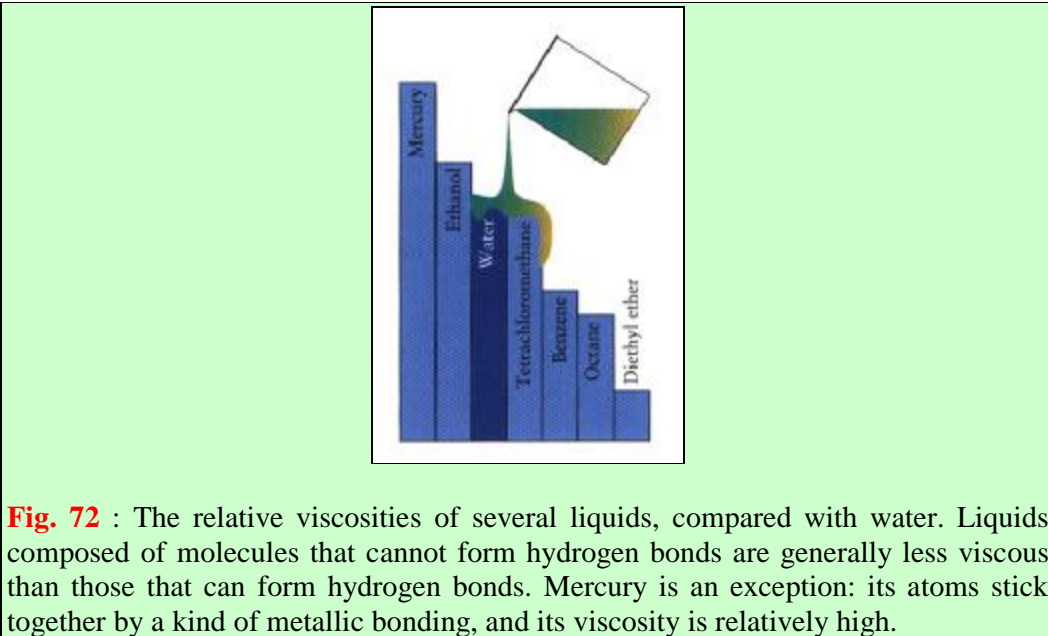


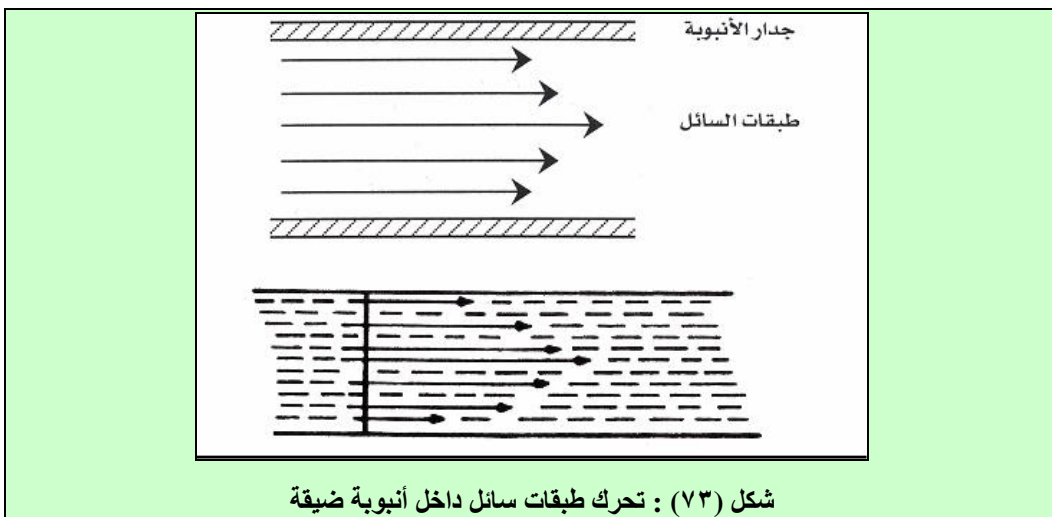
Fig. 72 : The relative viscosities of several liquids, compared with water. Liquids composed of molecules that cannot form hydrogen bonds are generally less viscous than those that can form hydrogen bonds. Mercury is an exception: its atoms stick together by a kind of metallic bonding, and its viscosity is relatively high.



وتنشأ اللزوجة من قوى الإحتكاك بين طبقات السائل في أثناء حركتها لبعضها البعض (سببها وجود قوى تجاذب (تماسك) بين جزيئات السائل تسبب احتكاكاً داخلياً)، ويكون هذا التأثير ضعيفاً في المحاليل ذات اللزوجة المنخفضة كالكحول الإيثيلي والماء ذات الإنسياب السهل (السريع). المحاليل الأخرى كعسل النحل أو زيوت المحركات ذات اللزوجة العالية فيكون انسيابها بطيئاً الى حد كبير .

كذلك يمكن القول بأن احتكاك الطبقات المتجاورة في الجلسرين أكبر من احتكاك الطبقات المتجاورة في الماء، ولهذا تقل سرعة سريان الجلسرين عن سرعة سريان الماء ويصبح الجلسرين أكثر لزوجة من الماء .

وإذا فرضنا أننا وضعنا سائلاً في أنبوبة ضيقة وأثرنا عليه بقوة ما مثل فرق في الضغط بين طرفي الأنبوبة، فإن السائل يبدأ في السريان في الأنبوبة، ولكن السرعة التي تتحرك بها طبقات هذا السائل تختلف من طبقة الى أخرى، فالطبقة الرقيقة الملامسة لجدار الأنبوبة تكون ساكنة تقريباً، وتتزايد سرعة حركة الطبقات كلما بعدنا عن جدار الأنبوبة، وتصل هذه السرعة الى أقصاها في الطبقات الوسطى من السائل، ثم تقل بعد ذلك تدريجياً حتى تصل الى جدار الأنبوبة المقابل (شكل ٧٣). ويعمل هذا الإحتكاك بين طبقات السائل على مقاومة الحركة ويؤدي الى ظاهرة اللزوجة .



إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

وقد وجد من التجارب العلمية أن قوى الإحتكاك (F) التي تضاد الحركة النسبية بطبقتين متلاصقتين واللازمة لكي يبقى هناك فرق ثابت من سرعة الطبقتين المتتاليتين يتناسب طردياً مع مساحة سطح التماس بين طبقتي السائل .

$$F \propto S$$

حيث S : هي مساحة سطح التماس وهي تتناسب مع معدل تغير السرعة :

$$F \propto a \, dV/dx$$

حيث V : السرعة، و X : المسافة التي تفصل الطبقتين .  
بالجمع بين العلاقتين :

$$F \propto a \, dV/dx \quad \text{و} \quad F \propto S$$

نجد أن :

$$F \propto S \, (dV/dx)$$

$$\therefore F = \eta \, S \, (dV/dX)$$

حيث  $\eta$  ثابت ويعرف بمعامل اللزوجة .

$$\text{قوى الاحتكاك} = \text{معامل اللزوجة} \times \text{مساحة سطح التماس} \times (\text{سرعة على المساحة})$$

ويمكن بذلك تعريف معامل اللزوجة (أو اللزوجة) كما يلي :

هو القوة بالداين (dyne) التي تؤثر بين طبقتين متوازيتين من سائل، مساحة مقطع كل منهما (1 cm<sup>2</sup>) ويبعدان عن بعضهما مسافة (1 cm<sup>2</sup>) لكي تحفظ سرعة سريان إحدى الطبقتين بالنسبة للأخرى بسرعة قدرها (1 cm/s).  
وتعتمد سرعة الجزيئات وتدفق السوائل على درجة لزوجة السائل، فكلما زادت اللزوجة قلت سرعة الإنسياب. فمثلاً الجلوسرين أكثر لزوجة من الماء، ولذلك فإن الماء أكثر انسياباً من الجلوسرين. كذلك زيوت المحركات انسيابها بطيء مقارنة بالماء، ولذلك فهي أكثر لزوجة من الماء .

**(س) علل : تصنيع زيوت السيارات بدرجات مختلفة.**

ج (وذلك للإستخدام وفق الفصل (صيف أم شتاء)، فالزيت ذو الدرجة العالية يدل على ارتفاع لزوجته وبالتالي يصلح للإستخدام في فصل الصيف الذي يمتاز بارتفاع درجة حرارته. بينما في الشتاء تستخدم الزيوت ذات الدرجة المنخفضة.

**(س) علل : اللزوجة في السوائل أكبر منها بكثير عن الغازات.**

بسبب زيادة قوى التجاذب في السوائل .

### وحدات معامل اللزوجة :

$$\text{Viscosity} = \frac{\text{Force} \times \text{Distance}}{\text{Velocity} \times \text{Area}}$$

$$\eta = \frac{\text{Newton} \times \text{m}}{\text{ms}^{-1} \times \text{m}^2}$$

$$\eta = \frac{\text{Kg m s}^{-2} \times \text{m}}{\text{ms}^{-1} \times \text{m}^2}$$

$$\eta = \text{Kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$$

العلاقة بين معامل اللزوجة والحجم السائل الذي يمر خلال أنبوبة دقيقة (شعرية) ذات نصف قطر (r) وطول (L) في الزمن (t) بالثانية تحت ضغط (P) تعطى بعلاقة بوازيه Poiseillie :

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

وعند قياس اللزوجة بالطريقة المباشرة باستخدام علاقة بوازيه حيث يستخدم جهاز أوستوالد ويسمى بالفيسكوميتتر (Ostwald's Viscometer) ويمكن أن يحدث تعديل في معادلة بوازيه لمثل هذا الغرض، حيث القوة المشتقة (الضغط الهيدروستاتيكي) الموجودة في معادلة بوازيه يستبدل بـ (ghd)

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

$$\eta = \frac{\pi r^4 g h d t}{8 V L}$$

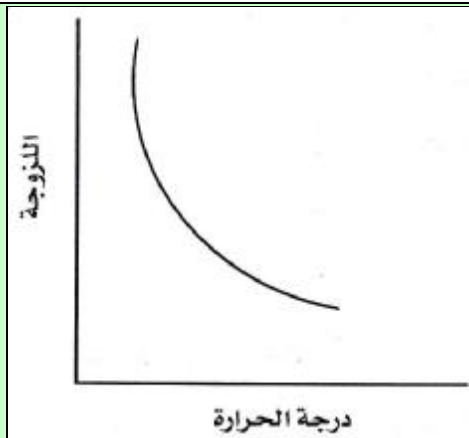
### العوامل المؤثرة في اللزوجة

#### (١) درجة الحرارة :

تقل اللزوجة بارتفاع درجة الحرارة (شكل ٧٤) ، لأن زيادة درجة الحرارة يزيد من حركة الجزيئات فتقل نسبياً قوى التجاذب بين الجزيئات، فإذا قل التجاذب قلت اللزوجة. لذلك ينصح سائقوا السيارات باستخدام زيوت عالية اللزوجة في الصيف وقليلة اللزوجة في الشتاء. وقد وجد أن لزوجة السائل تقل بمقدار (2% - 1) لكل ارتفاع في درجة الحرارة مقداره (1 °C).

#### (س) ما أثر ارتفاع درجة الحرارة على لزوجة السوائل؟

(ج) تنقص لزوجة السوائل بارتفاع درجة الحرارة (جدول ١٩، جدول ٢٠) لأن ارتفاع درجة الحرارة يقلل من تأثير قوى التجاذب (يزيد من الطاقة الحركية لجزيئات السائل) وهذا السلوك خلاف السلوك للغازات والتي معامل اللزوجة لها يزداد مع درجة الحرارة .



شكل (٧٤) : العلاقة بين اللزوجة ودرجة الحرارة

جدول (١٩) معامل اللزوجة لبعض السوائل عند درجات حرارة مختلفة :

Liquid	0 °C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	40°C	50°C
Aniline	12.200	6.450	5.300	4.270	3.640	3.11	2.360	1.860
Benzene	0.900	0.757	0.696	0.647	0.596	0.561	0.492	0.436
Carbon tetrachloride	1.351	1.138	1.040	0.975	0.903	0.848	0.746	0.662
Chloroform	0.699	0.625	0.596	0.563	0.532	0.510	0.464	0.424
Ethanol	1.772	1.466	1.300	1.200	1.078	1.003	0.834	0.702
Methanol	0.808	0.690	0.623	0.592	0.544	0.515	0.449	0.395
Toluene	0.772	0.671	0.623	0.590	0.560	0.525	0.471	0.426
Water	0.178	1.304	1.137	1.002	0.890	0.798	0.654	0.547

جدول (٢٠) : أمثلة للزوجات لبعض السوائل :

السائل للزوجة	البنزين	الجليسرول	الزئبق
0.044	3.3	0.0157	

واعتماد سائل على درجة الحرارة يمكن إيجادها من العلاقة التالية والتي تعرف بمعادلة أندراد (Andrade) :

$$\eta = Ae^{\frac{\Delta E}{RT}}$$

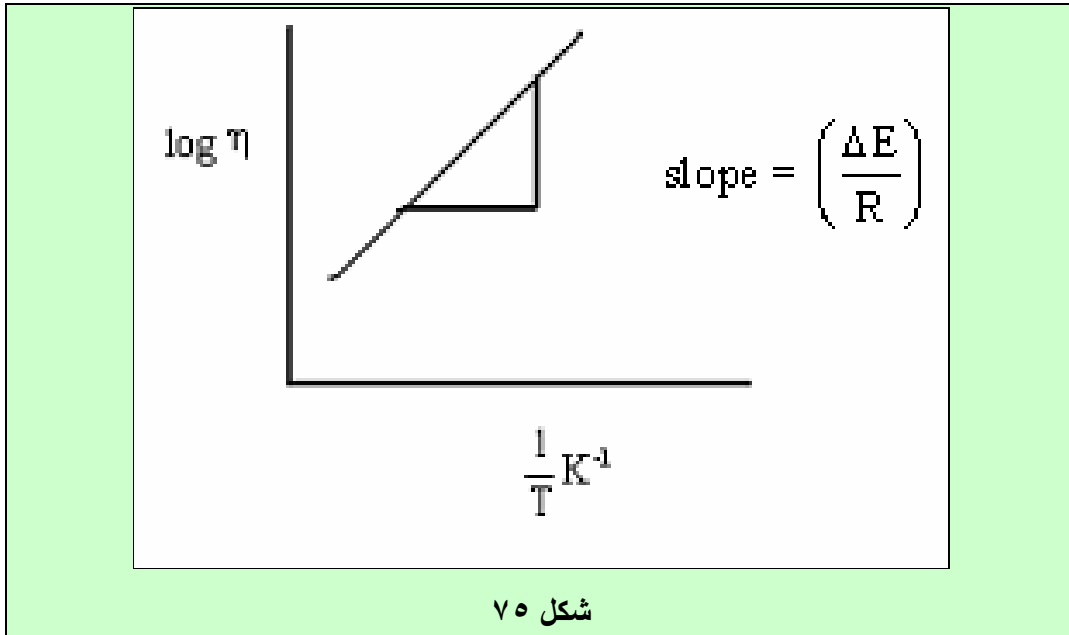
$$\log \eta = \frac{\Delta E}{RT} + \log A$$

$$\log \eta = \frac{\Delta E}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \log A$$

وبرسم العلاقة :

$$\log \eta = \frac{\Delta E}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \log A$$

$\log \eta$  (على محور الصادات) مقابل  $(1/T)$  (على محور السينات) يلاحظ خط مستقيم، وتختلف من سائل الى سائل آخر من حيث الميل (شكل ٧٥).



حيث :

$\Delta E$  : طاقة التنشيط لانسياب اللزوجة والتي يمكن تعيينها من الشكل بواسطة الميل للخط المستقيم  $\left(\frac{\Delta E}{R}\right)$  هذه الطاقة الانتقالية التي يجب وجودها قبل حدوث التدفق . وهذا يعني أن الجزيئات يجب أن تأخذ طاقة كافية لدفع الجزيئات المحيطة قبل أن تأخذ أي خطوة في عملية سريان السائل .

### (٢) الوزن الجزيئي

تزداد اللزوجة بازدياد حجم الجزيئ (الوزن الجزيئي) في المركبات المتجانسة (من نوع واحد) فمثلاً في الهيدروكربونات لزوجة المركب  $C_8H_{18}$  أكبر من  $C_7H_{16}$

### (٣) قوى التجاذب

قوى الجذب بين الجزيئات تعتبر مقياس مبدئي للزوجة السوائل، فكلما زاد التجاذب بين الجزيئات تزداد صعوبة حركة الجزيئات وبالتالي تزداد لزوجة السائل. فمثلاً السوائل ذات الجزيئات القطبية تكون أعلى لزوجة. وبالتالي فإن السوائل التي تمتاز جزيئاتها بقوى تجاذب عالية ذات لزوجة عالية.

**٤) وجود مواد ذائبة :**

المواد المذابة في السائل تؤثر في اللزوجة، فمثلاً وجود السكر في الماء يزيد من لزوجة الماء، أما وجود الأملاح الأيونية في الماء فإنها تقلل من لزوجة الماء. ووجود المواد العالقة في السائل يزيد من لزوجته، فمثلاً الدم أعلى لزوجة من الماء بسبب وجود البروتينات والصفائح الدموية العالقة فيه .

**٥) الضغط**

بزيادة الضغط على السائل تزداد قوى التجاذب بين جزيئات السائل، وبالتالي تزداد اللزوجة بعض الشيء .

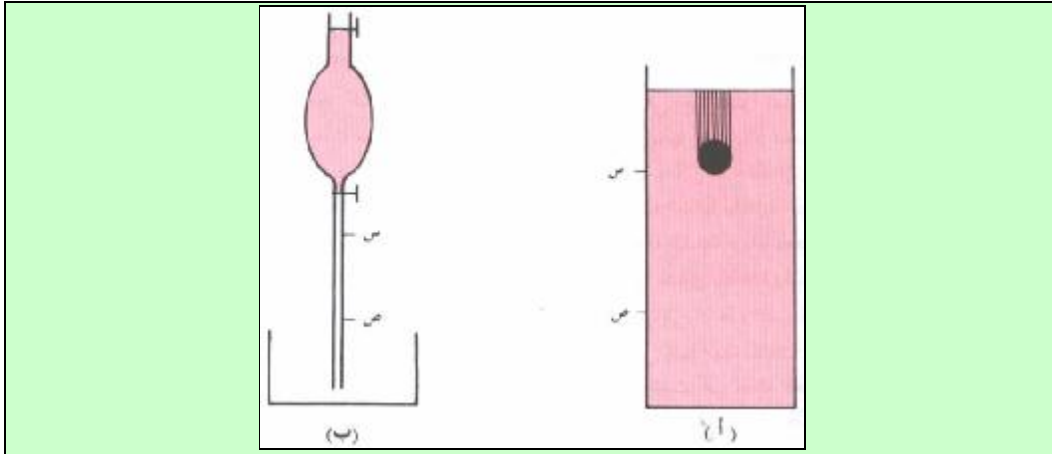
**٦) شكل الجزيء وتركيبه**

يلعب شكل جزيئات السائل وتركيبها دوراً كبيراً في مقدار لزوجتها، فالسوائل ذات الجزيئات الكبيرة وغير المنتظمة الشكل (التي يكون شكل جزيئاتها معيقاً لحركتها) تكون أكثر لزوجة من الجزيئات الصغيرة المتماثلة في الشكل .

**قياس لزوجة السوائل****هناك طريقتان للقياس :**

(١) تقاس عادة اللزوجة بقياس المسافة التي تقطعها كرة حديدية خلال زمن معين في عمود من السائل ومنها تقاس السرعة التي تتناسب عكسياً مع اللزوجة (شكل ٧٦ أ).

(٢) أو عبر قياس المسافة التي يقطعها السائل خلال زمن معين وذلك في عمود يحتوي على هذا السائل (شكل ٧٦ ب)، وهذه التجربة سنقوم بتطبيقها في المعمل لتعيين اللزوجة لبعض السوائل.



شكل (٧٦) : قياس اللزوجة في قياس الزمن اللازم لقطع المسافة (س ص) إما من قبل كرة معدنية ساقطة في السائل كما في (أ)، أو من قبل سائل ينساب عبر أنبوبة كما في (ب)، فكلما كان الزمن للإنسياب طويلاً كلما كان السائل أكثر لزوجة.

### قانون قياس درجة اللزوجة

استطاع العالم الفرنسي بوازيه (Poise) الى التوصل لقانون لقياس اللزوجة كما يلي :

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

حيث :

$\eta$  : معامل (درجة) اللزوجة وينطق (إيتا) ووحدتها البواز. (Poise)

$r$  : نصف قطر الأنبوبة بوحدة (cm)

$t$  : الزمن اللازم لتدفق السائل بوحدة الثانية (sec)

$P$  : الضغط الواقع على السائل.

$L$  : طول الأنبوبة الشعرية بوحدة (cm)

$V$  : حجم السائل المستخدم (بوحدة  $\text{cm}^3$ )



### تعريف درجة اللزوجة $\eta$ :

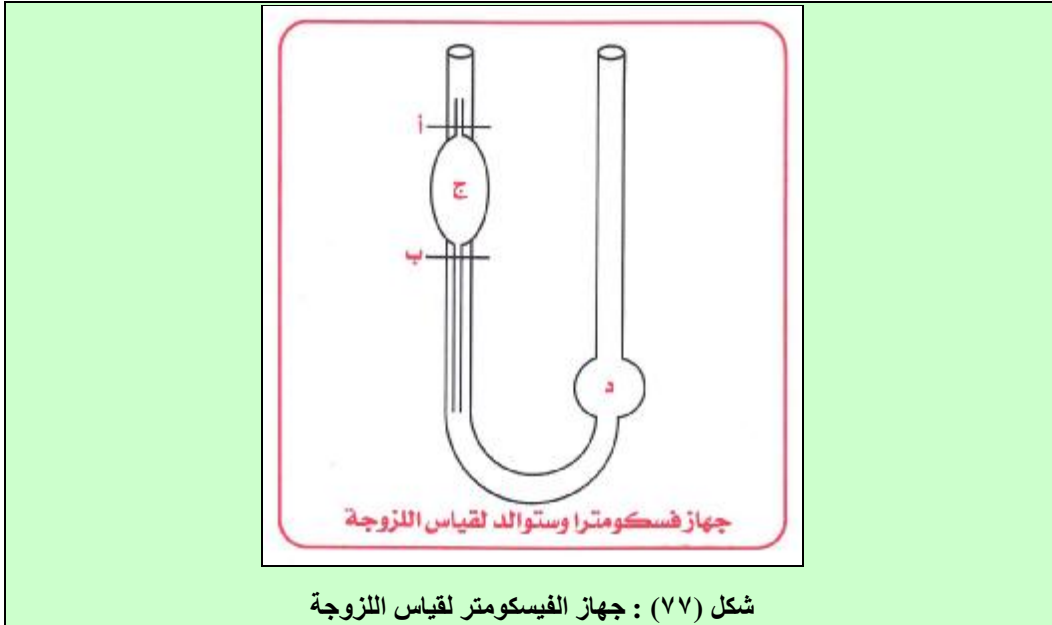
هي القوة بوحدة الداين (dyne) اللازمة لتحريك الوجه المنزلق من السائل بسرعة قدرها (1 cm/sec)

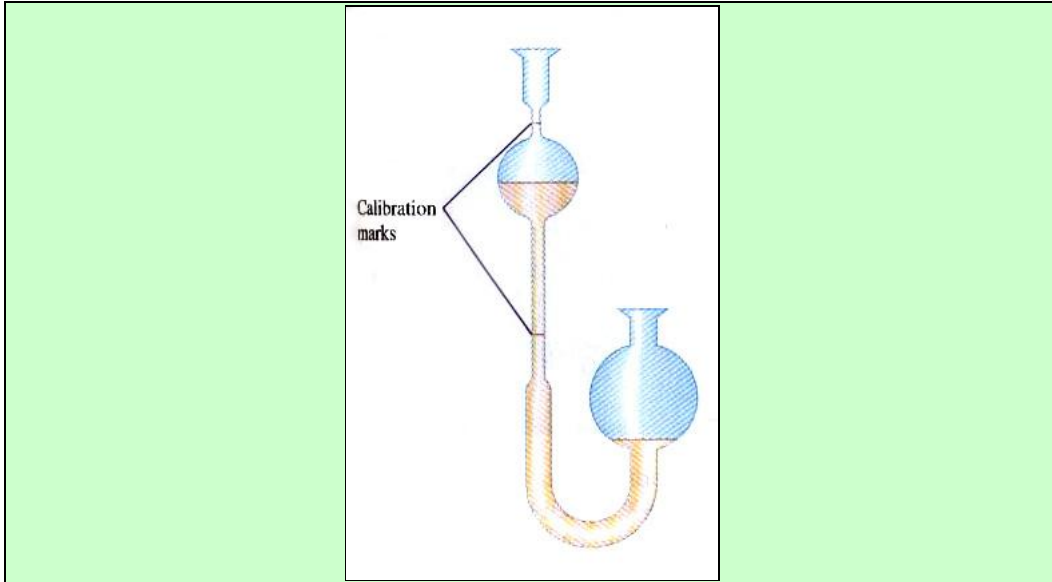
### وحدة اللزوجة:

هي البواز (Poise) وهي تعادل g/s. cm أو تكتب  $g\ s^{-1}\ cm^{-1}$

### قياس اللزوجة النسبية :

تقاس اللزوجة عادة بما يسمى باللزوجة النسبية وذلك بقياس زمن سريان حجم معين من سائلين مختلفين خلال أنبوبة شعرية، ثم نقارن زمن سريانها. ويمكن إيجادها عملياً باستخدام جهاز فيسكوميتير (استوالد) Ostwald Viscometer (شكل ٧٧، شكل ٧٨).





**Fig. 78 : The Ostwald viscometer, a device used to measure viscosity of liquids.** The time it takes for a known volume of a liquid to flow through a small neck of known size is measured. Liquids with low viscosities flow rapidly.

### خطوات قياس اللزوجة النسبية لسائل باستخدام جهاز الفيسكومتر:

- (١) توضع كمية مناسبة من السائل المراد إيجاد لزوجته في الإنتفاخ (د)
- (٢) يسحب السائل الى الإنتفاخ (ج)
- (٣) نحسب الزمن  $(t_1)$  الذي يستغرقه السائل للسريان من العلامة (أ) الى العلامة (ب)
- (٤) يغسل الجهاز ثم تعاد التجربة مع سائل آخر ونحسب الزمن  $(t_2)$  له بنفس الخطوات السابقة.
- (٥) بمقارنة  $t_1$  مع  $t_2$  يمكن حساب معامل اللزوجة .

### اشتقاق قانون معامل اللزوجة النسبية

إذا كان لدينا سائلين مختلفين لهما نفس الحجم وكان معامل اللزوجة لهما

$(\eta_1, \eta_2)$  وكان زمن تدفقهما  $(t_1, t_2)$  فإن :

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاني

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

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

وبقسمة  $(\eta_1)$  على  $(\eta_2)$  :

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

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

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

وحيث أن الضغط يتناسب مع الكثافة (d) :

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2}$$

$$\eta_1 = \eta_2 \left( \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \right)$$

$$\eta_2 = \eta_1 \left( \frac{d_2 t_2}{d_1 t_1} \right)$$

حيث :

 $\frac{\eta_1}{\eta_2}$  : اللزوجة النسبية  $\eta_{\text{relative}}$  .

 $\eta_1$  : اللزوجة المطلقة للسائل الأول ،  $\eta_2$  : اللزوجة المطلقة للسائل الثاني.

 $d_1$  : كثافة السائل الأول ،  $d_2$  : كثافة السائل الثاني.

 $t_1$  : زمن السائل الأول ،  $t_2$  : زمن السائل الثاني.

## السيولة

مقلوب معامل اللزوجة يسمى السيولة (f) :

$$f = \frac{1}{\eta}$$

## مثال (١٨)

باستخدام جهاز استوالد (فيسكوميتير) لقياس لزوجة سائل كثافته تساوي 0.867 g/cm<sup>3</sup> عند 25 °C وجد أن الزمن اللازم لانسياب السائل خلال الأنبوبة الشعرية هو 46.2 sec، وأن الزمن اللازم لانسياب نفس الحجم من الماء هو 59.2 sec عند نفس درجة الحرارة. احسب لزوجة السائل المطلقة بوحدة البواز (Poise) عند نفس درجة الحرارة ثم احسب اللزوجة النسبية للسائل، علماً بأن لزوجة الماء المطلقة هي 0.0895 Poise وكثافته 1 g/cm<sup>3</sup>

## الحل

حساب اللزوجة المطلقة للسائل ( $\eta_1$ ) :

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2}$$

$$\frac{\eta_1}{\eta_{H_2O}} = \frac{d_1 t_1}{d_{H_2O} t_{H_2O}}$$

$$\eta_1 = \eta_{H_2O} \left( \frac{d_1 t_1}{d_{H_2O} t_{H_2O}} \right)$$

$$\eta_1 = 0.0895 \times \left( \frac{0.867 \times 46.2}{1 \times 59.2} \right)$$

$$\eta_1 = 0.0606 \text{ Poise}$$

ولحساب اللزوجة النسبية فإن :

$$\eta_{\text{relative}} = \frac{\eta_1}{\eta_2}$$

$$\eta_{\text{relative}} = \frac{\eta_1}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\eta_{\text{relative}} = \frac{0.0606}{0.0895} = 0.677$$

**مثال (١٩)**

قيس زمن مرور حجم معين من الماء وحجم مساو له من البنزين من خلال جهاز أوستوالد عند  $20^\circ\text{C}$  فكان  $120\text{ sec}$ ،  $88\text{ sec}$  على التوالي، فاحسب اللزوجة المطلقة للبنزين، علماً بأن كثافة الماء تساوي  $1\text{ g/cm}^3$ ، وكثافة البنزين تساوي  $0.88\text{ g/cm}^3$  ولزوجة الماء  $10.05 \times 10^{-3}\text{ Poise}$

**الحل**

$$\eta_{\text{Benzene}} = 5.9 \times 10^{-3}\text{ Poise} \quad \text{الجواب}$$

**مثال (٢٠)**

إذا كان زمن سريان الماء عند  $20^\circ\text{C}$  في جهاز لقياس اللزوجة يساوي  $427.5\text{ sec}$  فاحسب معامل اللزوجة للزئبق (كثافته  $13.6\text{ g/cm}^3$ ) إذا كان زمن سريان الزئبق تحت الظروف نفسها  $48.4\text{ sec}$ ، علماً بأن لزوجة الماء  $(10.05 \times 10^{-3}\text{ Poise})$  وكثافته  $(1\text{ g/cm}^3)$ .

**الحل**

$$\eta_{\text{Hg}} = 1.55 \times 10^{-2}\text{ Poise} \quad \text{الجواب}$$

**مثال (٢١)**

إذا كانت درجة اللزوجة المطلقة للماء عند  $20\text{ }^\circ\text{C}$  تساوي (0.01002 Poise) ولاحظنا أن  $2\text{ cm}^3$  من الماء يتدفق في زمن قدره 53.2 sec بينما يتدفق  $2\text{ cm}^3$  من الكلوروفورم في زمن قدره 20 sec، احسب درجة اللزوجة المطلقة والنسبية للكلوروفورم. علماً بأن كثافة الماء  $1\text{ g/cm}^3$  وكثافة الكلوروفورم  $1.5\text{ g/cm}^3$

**الحل**

اللزوجة المطلقة للكلوروفورم  $5.65 \times 10^{-3}\text{ Poise}$

اللزوجة النسبية للكلوروفورم 0.564

**مثال (٢٢)**

باستخدام جهاز الفسكوميتير تدفق  $2\text{ cm}^3$  من الماء خلال (48 sec) وتدفق من الأسيتون  $2\text{ cm}^3$  في زمن قدره (20 sec). احسب اللزوجة النسبية للأسيتون مع العلم أن كثافة الأسيتون هي ( $0.79\text{ g/cm}^3$ ) وكثافة الماء هي ( $1\text{ g/cm}^3$ ) ولزوجة الماء هي ( $10.05 \times 10^{-3}\text{ Poise}$ )

**الحل**

الجواب :  $\eta_{\text{relative (acetone)}} = 0.329$

**مثال (٢٣)**

اللزوجة المطلقة للماء هي ( $0.1002 \times 10^{-1}\text{ Kg m}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ) عند ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) لجهاز أوستوالد، ويمر ( $3\text{ cm}^3$ ) خارجاً في (79.5 s)، بينما حجم من الكلوروفورم يمر خارجاً في (30 s) فإذا علمت أن كثافة الماء هي ( $1 \times 10^3\text{ Kg m}^{-3}$ ) وكثافة الكلوروفورم ( $1.49 \times 10^3\text{ Kg m}^{-3}$ ) على الترتيب. احسب النسبة واللزوجة المطلقة للكلوروفورم عن نفس الدرجة.

**الحل**

اللزوجة النسبية : relative viscosity = 0.56226  
اللزوجة المطلقة : absolute viscosity = 0.56338 kg m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

## الفصل الرابع

## الحالة الصلبة للمادة

## The Solid State of Matter

## خواص المادة الصلبة :

تتميز المادة الصلبة بخواص منها :

(١) عدم تغير شكلها وحجمها (تأخذ شكلاً وحجماً ثابتاً لا يتأثر بالضغط أو الحرارة).  
(علل) ويرجع السبب في ذلك إلى أنه في الصلب تكون الوحدات التركيبية (سواءً كانت ذرات أو أيونات أو جزيئات) مترابطة مع بعضها البعض بقوى كبيرة منتظمة تماماً (قوى التجاذب فيما بين جسيمات المادة الصلبة عالية)، ومثبتة في أماكن محددة، ولا يكون ترتيبها الفراغي عشوائياً كما هو الحال في الغازات والسوائل، وتتذبذب الجسيمات بالنسبة لأماكنها المحددة ولكنها لا تترك المادة.

(٢) درجة انصهارها عالية.

(٣) كثافتها عالية.

(٤) عدم قابليتها للإنتشار أو الإنتشار.

(٥) تأخذ شكلاً هندسياً يطلق عليه الشبكة البلورية.

وتقسم المواد الصلبة الى مواد صلبة بلورية وأخرى غير بلورية.

وتتميز المواد الصلبة البلورية بأن لها :

● نقطة انصهار محددة

● حرارة انصهار محددة

● شبكة بلورية محددة



وتكون الذرات، الأيونات أو الجزيئات في الصلب المتبلر مرتبة في نظام محدد، يتكرر على الدوام.

### وقد تكون قوى الربط ناشئة عن :

- التجاذب بين الأيونات الموجبة والسالبة، كما في كلوريد الصوديوم (NaCl).
- أو تكون نتيجة لوجود روابط كيميائية تتماسك فيها الذرات بروابط تكافؤ في تركيبات متواصلة كما في الماس.
- وقد تنشأ قوى الربط عن تجاذب الجزيئات كما في ثاني أكسيد الكربون ( $CO_2$ ) الصلب (الثلج الجاف).

وتعرف المواد الصلبة التي لا تتوافر فيها الشروط السابقة بالمواد الصلبة غير البلورية. ومن أمثلة المواد الصلبة غير البلورية : الزجاج – المطاط – الصمغ الجامد.

وقد أطلق تعبير (أمورفي) على المادة التي لا يكون لها شكل هندسي طبيعي أو تركيب داخلي مرتب، ولا يكون لأسطحها أوجه محددة، متكررة كما هو الحال في المادة البلورية.

وتكون جسيمات المادة الأمورفية مرتبة ترتيباً عشوائياً كما هو الحال في السوائل. ولذلك فإنها تعتبر سوائل في مدى من درجات الحرارة، بخلاف المواد البلورية التي تنصهر عند درجة حرارة ثابتة.

- وإذا ما اختلفت خواص البلورات (قوى الشد، المرونة، التوصيل الحراري، التوصيل الكهربائي، معامل الإنكسار، سرعة الذوبان) باختلاف الإتجاهات، فإن الجامد يعرف بأنه غير منتظم وتتضح هذه الظاهرة في جميع البلورات ماعدا الأنظمة المكعبة أو المنتظمة.

- وإذا تساوت خاصية ما في جميع الإتجاهات، تعرف البلورة بأنها منتظمة. وتتميز البلورات المكعبة وغير المتبلرة بأن لها خواص متماثلة مميزة في جميع الإتجاهات، ويعتمد حجم البلورات وكمالها على سرعة تكوينها.

### المواد الصلبة البلورية Crystalline Solids

عندما تتجمد معظم المواد أو عندما تحضر في تفاعل ترسيبي، فإنها تكون بلورات لها أشكال عالية الإنتظام ومتماثلة. وتعتبر معالم سطح البلورة العالية الإنتظام إنعكاساً للنمط المتكرر المنظم للذرات أو الأيونات أو الجزيئات المتواجدة ضمنها. ولقد مكن هذا الإنتظام من إجراء تحليل مفصل لبنيات المواد الصلبة وأدى الى معظم معرفتنا ومعلوماتنا عن أشكال الجزيئات وحجوم الذرات والأيونات.

### أقسام المواد الصلبة من حيث درجة التجمد

**(١) مواد صلبة بلورية (Crystalline Solids) (مواد يكون لها درجة تجمد محددة وثابتة):**

وهي مواد توجد على هيئة بلورات ذات أشكال هندسية محددة (تمتاز بنوع من الإنتظام والترتيب) مثل ملح الطعام (NaCl) (الملح الصخري rock salt) والكبريت (S) والفلزات مثل النحاس (Cu) وغيرها. وتمتاز المواد الصلبة البلورية بأن درجة تجمدها ثابتة لأنها تمتاز بالإنتظام والترتيب في شكلها البلوري.

**(٢) مواد صلبة غير بلورية (أمورفية Amorphous Solids) (مواد لا يكون لها درجة تجمد محددة وثابتة) :**

لا تمتاز هذه المواد بالانتظام (لا تتواجد في صورة هندسية محددة) كما للمواد الصلبة البلورية لذلك فإنها لا تتجمد عند درجة حرارة ثابتة. ومن أمثلة هذا النوع الزجاج والمطاط، والبلاستيك.

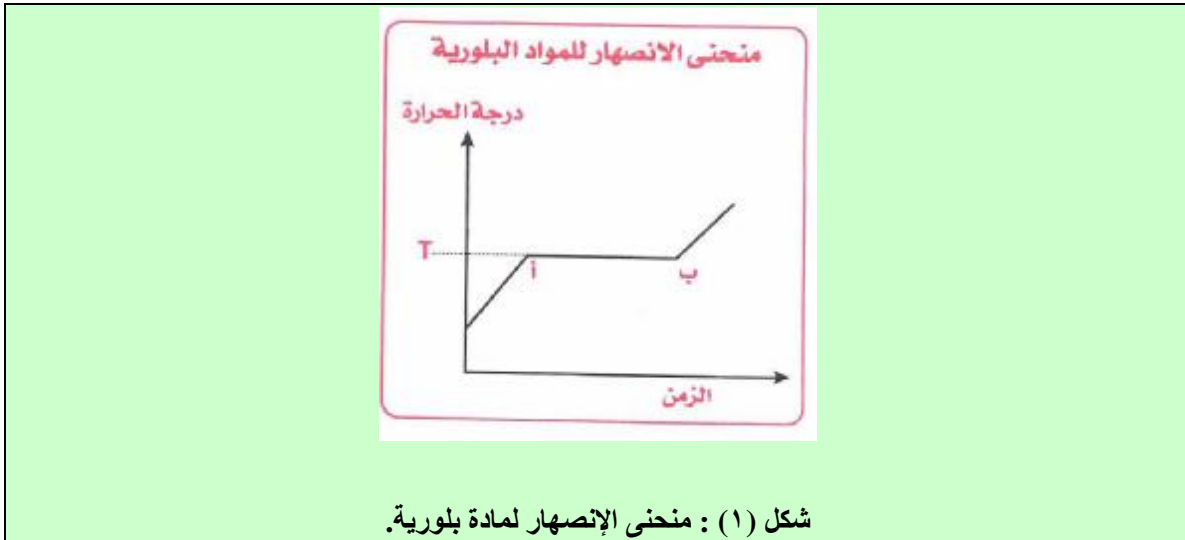
### التمييز بين المواد البلورية وغير البلورية باستخدام منحنيات الإنصهار

**منحنى الإنصهار هو :** رسم بياني يبين العلاقة بين درجة الحرارة (T) وزمن التسخين (t) ويمكن التمييز بين المواد الصلبة البلورية عن غير البلورية من خلال منحنيات الإنصهار، ويتم ذلك عملياً :

- بتسخين المادة الصلبة في فرن ويغمس في المادة ثيرموتر ثم نلاحظ التغيرات.

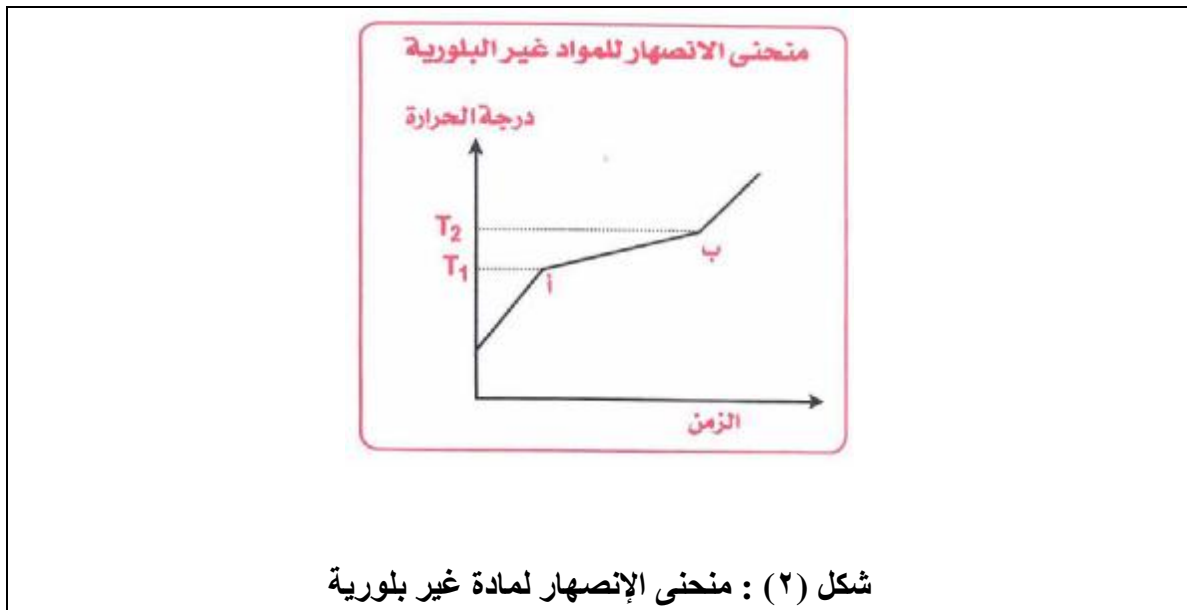
#### (1) منحنى التسخين للمادة الصلبة البلورية

عند التسخين ترتفع درجة الحرارة حتى نصل الى النقطة (أ) (شكل 1) عندها تبدأ المادة بالانصهار حيث تثبت درجة الحرارة من النقطة (أ) الى (ب) وعندها تتواجد المادة في الحالة الصلبة والسائلة (في حالة اتزان) ودرجة الإنصهار تكون عند النقطة (T) على محور الصادات.



### (٢) منحنى التسخين للمادة الصلبة غير البلورية :

وفيها نجد أنه في المرحلة (أ- ب) (شكل ٢) تزداد درجة الحرارة زيادة طفيفة، بعكس المادة البلورية فإنها تثبت. كذلك نلاحظ أن درجة انصهار هذه المادة غير البلورية غير محددة أي يكون من  $(T_1)$  الى  $(T_2)$  ، بينما المواد البلورية درجة انصهارها ثابتة عند  $(T)$ .



### ضغط بخار المادة الصلبة Solid's Vapour Pressure

#### التسامي (Sublimation) :

- من المعلوم أن السوائل تتبخر ولذلك لكل سائل ضغط بخاري ثابت عند درجة حرارة معينة.
- كذلك بعض المواد الصلبة قادرة على التبخر تماماً مثل السوائل فتتحول جزيئاتها الى حالة غازية دون المرور بالحالة السائلة وهذه العملية تسمى بالتسامي

(Sublimation) كما يحدث ذلك في ثاني أكسيد الكربون الصلب ( $\text{CO}_2(\text{s})$ ) (الثلج الجاف - شكل ٣)، اليود ( $\text{I}_2$ )، النفثالين ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ )...



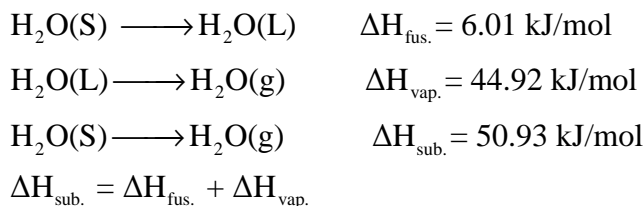
**Fig. 3 : Dry Ice.** Solid  $\text{CO}_2$  is commonly known by the trade name Dry Ice. In this photo the cold vapors of  $\text{CO}_2$  cause moisture, which is seen as wispy white clouds, to condense. Being more dense than air at room temperature, the  $\text{CO}_2$  vapors glide slowly downward toward the table top.

• أما العملية العكسية وهي انتقال الجزيئات من الحالة الغازية (البخار) إلى الحالة الصلبة فتعرف بالترسيب. وعند حدوث عمليتي التسامي والترسيب بنفس المعدل، فتحدث تبعاً لذلك حالة اتزان ديناميكي بين الحالة الصلبة والحالة البخارية، ويحدث البخار تبعاً لذلك ضغطاً خاصاً يعرف بضغط التسامي.

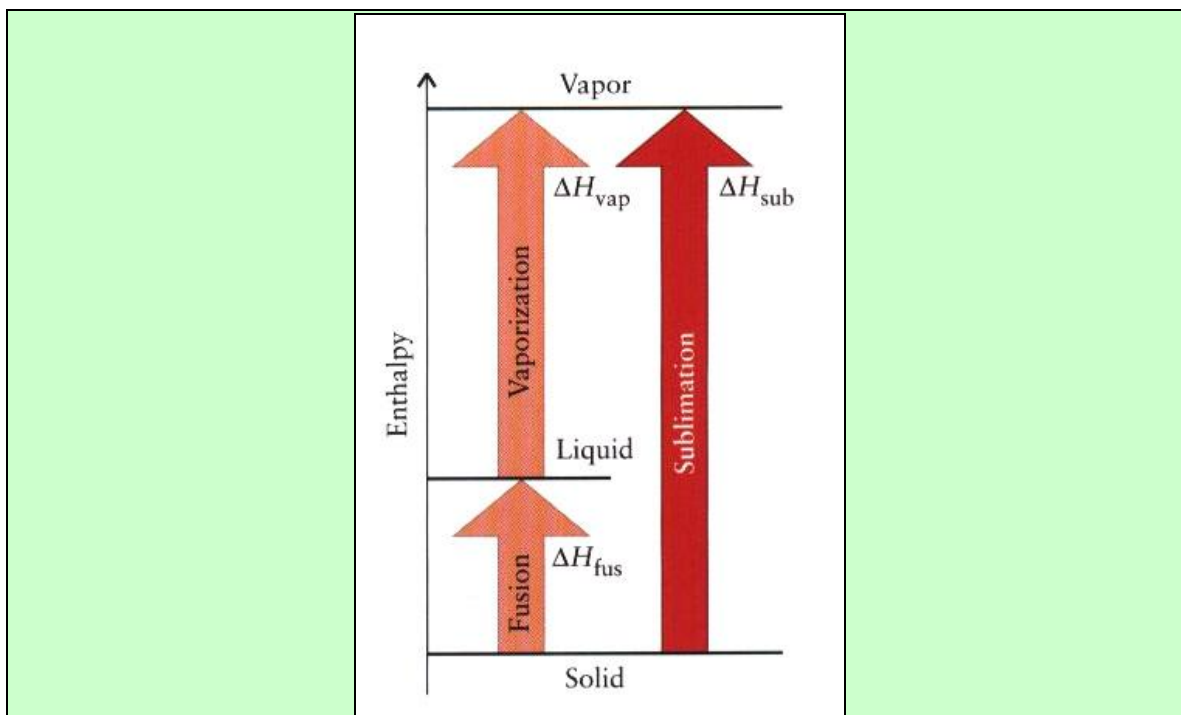
**منحنى التسامي:** يعرف منحنى ضغط التسامي مع الحرارة بمنحنى التسامي.

#### تعريف انثالي التسامي

يقدر إنثالي التسامي بقيمة الحرارة اللازمة لتحويل أي جسم صلب إلى بخار. وهذه العلاقة لها علاقة مباشرة بإنثالي الإنصهار وعملية التبخير، وعند دمج التعبيرات الخاصة بانصهار الصلب وبتبخير السائل عند نفس درجة الحرارة فإن التعبير الناتج يمثل عملية التسامي وسنأخذ هنا الماء عند ( $0^\circ\text{C}$ ) كمثال على ذلك :



والشكل (٤) يوضح ذلك.



**Fig. 4 :** Because enthalpy is a state property, the enthalpy of sublimation at a given temperature can be expressed as the sum of the enthalpies of fusion and vaporization measured at the same temperature.

وأقرب مثال على هذه الأجسام الصلبة والتي لها ضغوط تسامي مهمة هي الثلج والثلج الجاف (ثاني أكسيد الكربون الصلب). وإذا كنت تعيش في مناطق ذات جو بارد فإنك ستلاحظ اختفاء الثلج من على الأرض بالرغم من أن درجة حرارة الجو يمكن أن تكون أقل من درجة الصفر المنوي، وفي هذه الحالة لم ينصهر الثلج ولكنه تسامي. وضغط تسامي الثلج عند (0 °C) يساوي 4.55 mm Hg

### س) كيف ينشأ ضغط بخار المادة الصلبة؟

ج) تختلف جزيئات المادة الصلبة (التي تتسامى) فيما بينها بمقدار الطاقة الحركية، وهذا يعني وجود كمية محددة من الجزيئات وذلك عند درجة حرارة محددة تكون ذات قدر كافٍ من الطاقة الحركية يمكنها من التغلب على قوى التجاذب فيما بينها وبين الجزيئات الأخرى، ويتيح لها بالتالي فرصة الانفلات من حالة التماسك الصلبة إلى الحالة الغازية، وستصل سرعتها تحول جسيمات المادة الصلبة من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية والعكس عند ثبوت درجة الحرارة إلى حالة التساوي (في الأنظمة المغلقة)، وهذا يدل على نشوء حالة توازن ديناميكي بين الحالتين الصلبة والغازية، وعند حدوث التوازن عند درجة معينة فإن ضغط بخار المادة الصلبة يكون ثابتاً ويسمى ضغط بخار المادة

الصلبة Equilibrium Vapour Pressure of Solid

### مثال توضيحي :

عند وضع الثلج الجاف في وعاء مغلق فإنه يتبخر تدريجياً وفي نفس الوقت فإن بعض الجزيئات المتبخرة أيضاً تعود للتجمد، وعندما تكون سرعة تحول الجزيئات الصلبة إلى الحالة الغازية تساوي سرعة تحول الجزيئات الغازية إلى الحالة الصلبة، نكون قد وصلنا إلى حالة اتزان، وفي هذه الحالة يثبت ضغط البخار وهو ما يسمى بضغط بخار المادة الصلبة.

### العوامل المؤثرة على قيمة ضغط بخار مادة صلبة

تعتمد قيمة ضغط بخار المادة الصلبة على :

#### (١) طبيعة المادة :

قوى التجاذب بين المادة الصلبة يؤدي الى اختلاف الضغط البخاري لهذه المادة. وعلى سبيل المثال، فقوى التجاذب أقوى في المواد الصلبة الأيونية منها في المواد الصلبة الجزيئية، فتجد، كما هو متوقع أن الضغط البخاري للمواد الصلبة الأيونية أقل بكثير من ذلك للمواد الصلبة الجزيئية.

#### (٢) درجة الحرارة :

يزداد الضغط البخاري للمادة الصلبة بازدياد درجة الحرارة. واختلاف الضغط البخاري للمواد الصلبة عند درجة حرارة ثابتة دليل على مدى اختلاف هذه المواد في قوى التجاذب بين الجزيئات بحيث يدل ارتفاع الضغط البخاري على ضعف هذه القوى.

### بعض التطبيقات العملية للتسامي

- من التطبيقات العملية للتسامي، التجفيف بالتجميد (Freeze Drying) فالقهوة الجاهزة المجففة بالتجميد، مثلاً، يتم صنعها عن طريق تجميد كمية من القهوة المغلية وبعد ذلك يتم نزع الجليد بواسطة التفريغ الهوائي (علل) حيث أن التفريغ الهوائي يؤدي الى ايجاد جو من الضغط المنخفض يتسامى فيه الجليد بسرعة. وتحافظ عملية نزع الماء بهذه الطريقة على الجزيئات الحساسة والدقيقة، التي تعطي للقهوة نكهتها، وهكذا يتم تحسين جودة الإنتاج.
- يتم تجفيف أطعمة صلبة – وحتى وجبات كاملة – بالتجميد، وذلك للحفاظ على طعمها بالإضافة الى منعها من التلف، حيث أن البكتيريا التي يمكن أن تسبب أذى لا تستطيع



## الفصل الرابع: الحالة الصلبة

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاني

أن تنمو وتتكاثر بمعزل عن الرطوبة، وهذا ما يسمح بتخزين الأطعمة المجففة بالتجميد بدون تبريد، ويمكن إعادة تكوينها بمجرد إضافة الماء إليها. وغالباً ما يتزود هواة المخيمات بهذه المنتجات بسبب طبيعتها العملية.

### حرارة (انثالبي) الإنصهار

Heat (Enthalpy) of fusion

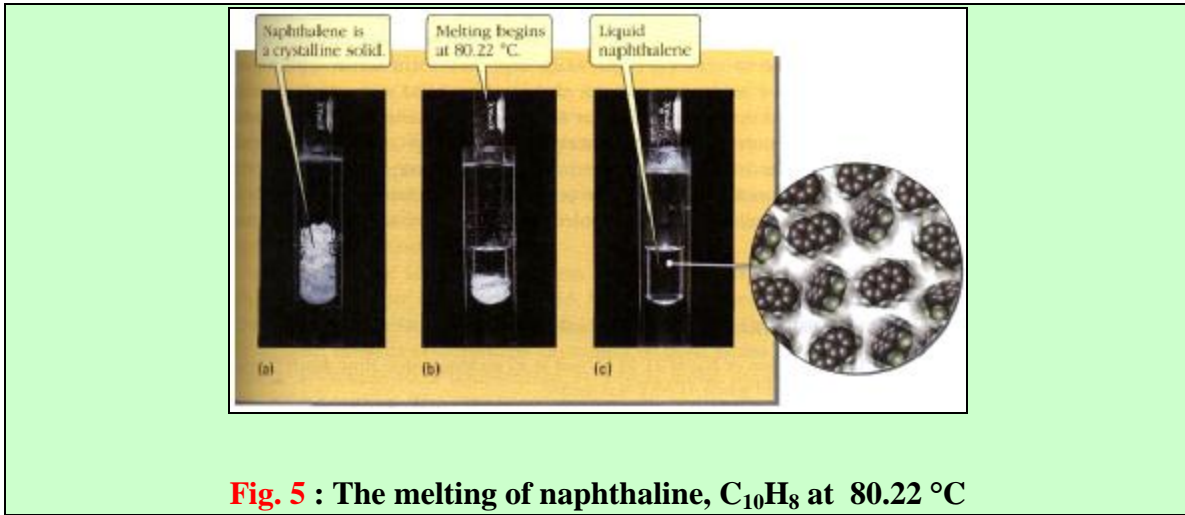


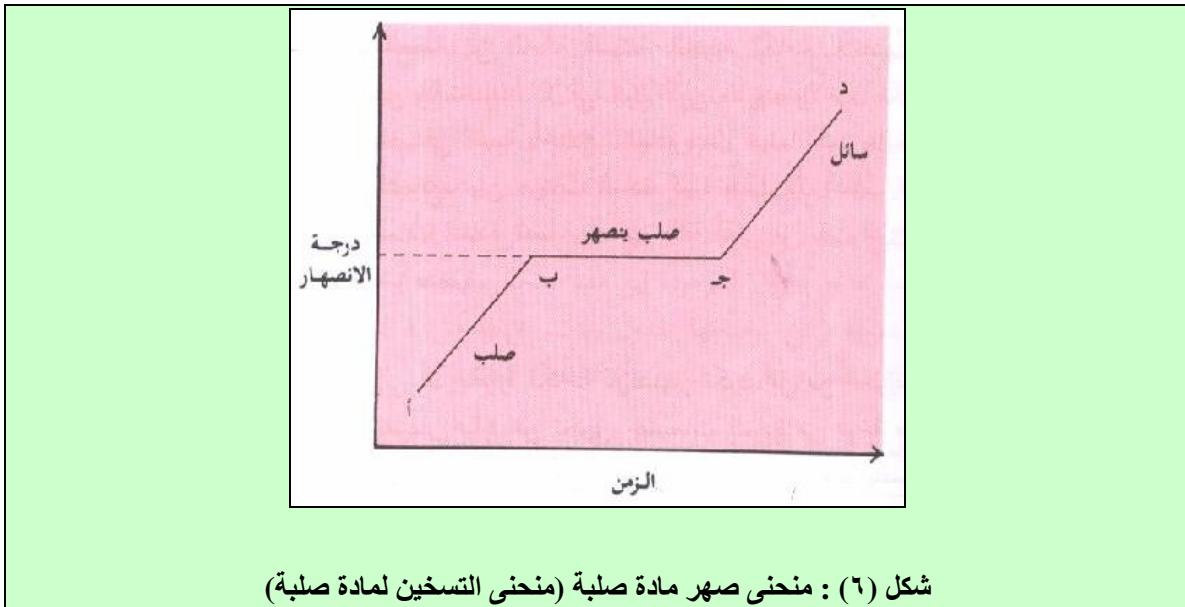
Fig. 5 : The melting of naphthalene,  $C_{10}H_8$  at  $80.22\text{ }^{\circ}C$

### س) صف عملية صهر المادة الصلبة.

- عند إمداد مادة صلبة بالطاقة الحرارية فإن جزيئات المادة الصلبة تكتسب هذه الطاقة مما يؤدي إلى التأثير على درجة تماسك جسيماتها بذبذبتها في أماكنها بشكل متزايد بتزايد إمدادها بالطاقة مما يؤدي إلى إكسابها نوعاً من الطاقة الحركية (الدورانية والإهتزازية) يؤدي إلى ارتفاع درجة حرارتها بشكل مستمر (شكل ٦ أ- ب)
- إلا أن هذه الطاقة المكتسبة تكفي في مرحلة معينة عن زيادة طاقة حركة جزيئات المادة الصلبة وبالتالي تثبت درجة الحرارة (شكل ٦ ب - ج) وتتحول هذه الطاقة إلى إنجاز عمل آخر هو تمييع أو صهر المادة الصلبة بتفكيك روابطها أو قوى التجاذب بين جسيماتها، وتستمر درجة الحرارة في الثبات مادامت الطاقة المكتسبة

تستخدم لهذا الغرض. وفي هذه الحالة نصل الى حالة اتزان بين السائل والصلب حيث تكون سرعة تحول الجزيئات الصلبة الى الحالة السائلة تساوي سرعة تحول الجزيئات السائلة الى الحالة الصلبة. وتدعى هذه النقطة بدرجة الإنصهار (Melting Point(mp))

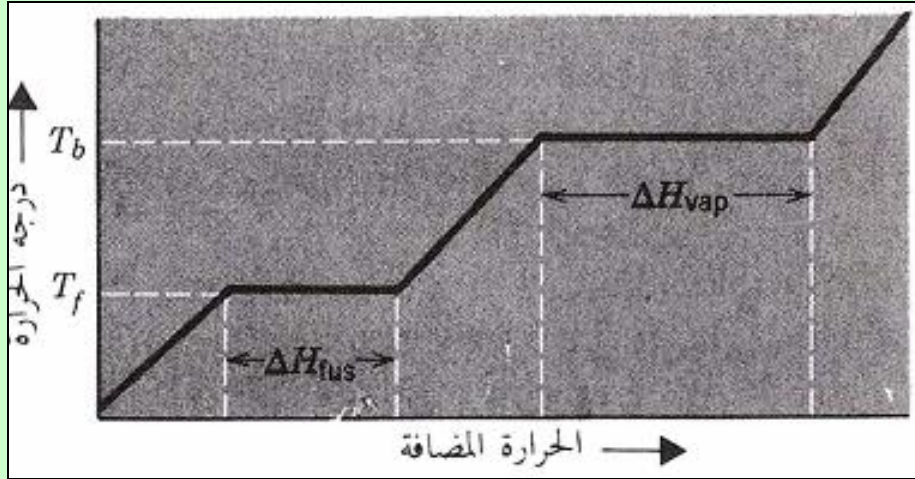
- وحينما تتحول كل المادة الصلبة الى سائل تستأف الطاقة المكتسبة عملها ألا وهو زيادة الطاقة الحركية للجزيئات مما يؤدي الى استئناف درجة الحرارة وارتفاعها مرة أخرى (شكل ٦ ج - د).



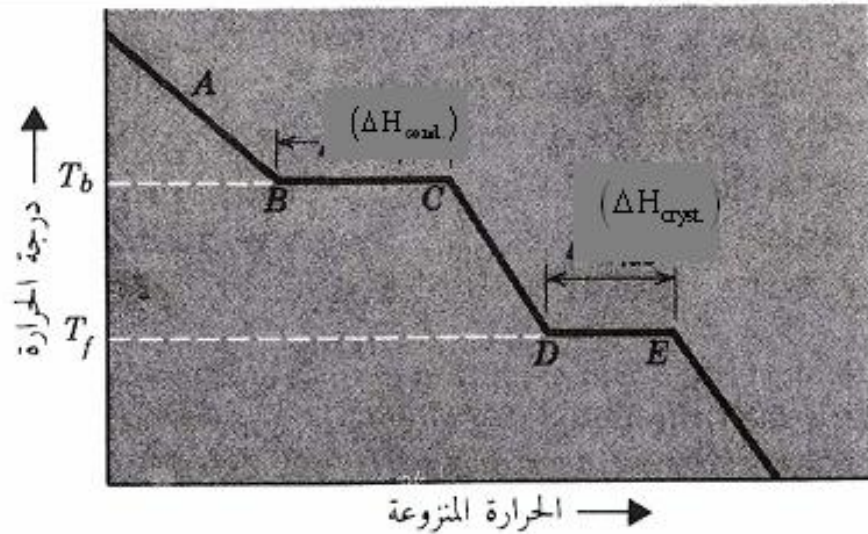
**درجة الإنصهار :** هي درجة الحرارة الثابتة عند تسخين مادة صلبة.  
**الحرارة الكامنة للانصهار (حرارة الإنصهار) :** هي كمية الحرارة المكتسبة من قبل المادة نتيجة تحول مول واحد من المادة من الحالة الصلبة الى الحالة السائلة (شكل ٧).  
**حرارة التبلور ( $\Delta H_{\text{crys}}$ ) :** هي كمية الحرارة التي تؤدي الى تحويل مول واحد من المادة من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة (وهي مطرودة من قبل المادة) (شكل ٨).

## الفصل الرابع: الحالة الصلبة

إعداد/ د. عمر بن عبد الله المنزاري



شكل (٧) : يبين الشكل الحرارة الكامنة للإصهار ( $\Delta H_{\text{fus}}$ ) والحرارة الكامنة للتبخير ( $\Delta H_{\text{vap}}$ ). ابتدأنا بمادة صلبة ثم تحولت إلى سائل ثم إلى بخار.



شكل (٨) : يبين

(١) الحرارة الكامنة للتبلور ( $\Delta H_{\text{cryst.}}$ ) وهي تكافئ الحرارة الكامنة للإصهار ( $\Delta H_{\text{fus}}$ )

(٢) الحرارة الكامنة للتكثيف ( $\Delta H_{\text{condens.}}$ ) وهي تكافئ الحرارة الكامنة للتبخير ( $\Delta H_{\text{vap}}$ )

ابتدأنا بمادة غازية تكثف إلى سائل ثم تجمدت إلى صلب.

س) ما الفرق بين قيم حرارة التبلور ( $\Delta H_{\text{cryst.}}$ ) وحرارة الكامنة للإصهار ( $\Delta H_{\text{fus.}}$ )؟

ج) الكميتان متساويتان ولا تختلفان إلا في كون الأولى (حرارة التبلور) مطرودة، والأخرى (الحرارة الكامنة للإصهار) مكتسبة من قبل المادة. لكنها تختلف في القيمة باختلاف المادة، فتدل حينما تكون عالية على أن درجة تماسك أو قوى التجاذب بين جزيئات المادة كبيرة ذلك أن التغلب على قوى تجاذب كبيرة بين جسيمات المادة الصلبة يتطلب طاقة أعلى من تلك التي يتطلبها التغلب على قوى تجاذب صغيرة. وبالتالي يمكن القول: إذا كانت قوى التجاذب بين الجزيئات كبيرة فإن حرارة الإصهار أو حرارة التبلور تكون كبيرة.

ويمكن كتابة الفرق كما يلي:

١) حرارة الإصهار تساوي حرارة التبلور ولكنها تختلف عنها في الإشارة فقط، فحرارة الإصهار قيمتها موجبة (+) (الحرارة تستهلك فيها من قبل المادة الصلبة لتتحول إلى سائل) بينما حرارة التبلور قيمتها سالبة (-) (الحرارة تترد فيها من قبل المادة السائلة التي تبرد)

### التجمد

### Freezing

فقدان السائل للحرارة تؤدي إلى خفض درجة حرارته ومن ثم انخفاض ضغط بخاره. إن أي شخص قام بوضع قالب مكعبات الجليد في الثلاجة يدرك بأن السائل يتجمد حينما تنزع الحرارة منه. كما أنك تعلم أيضاً بأن مكعبات الجليد تنصهر حينما تمتص حرارة. ولأي مادة تحت ضغط معين هناك درجة حرارة مميزة يستطيع عندها السائل والمادة الصلبة التواجد مع بعض في حالة اتزان. وتسمى هذه إما درجة التجمد أو درجة الإصهار (Freezing Point or Melting Point).

وعند درجة التجمد (درجة الإصهار) يصبح معدل مغادرة الجسيمات للحالة الصلبة ودخولها في الحالة السائلة نفس معدل مغادرة الجسيمات للسائل والتحاقها بالحالة الصلبة.

- وإذا أضيفت حرارة، تنصهر بعض المادة الصلبة وتكون كمية أكبر من السائل، ولكن درجة الحرارة تبقى ثابتة طالما أن كلتي الحالتين موجودتان .
- وبالمثل، إذا تم نزع حرارة، يتجمد بعض السائل وتتكون كمية أكبر من المادة الصلبة – ومرة أخرى بدون تغيير في درجة الحرارة .

### تعريف درجة التجمد Freezing Point :

هي درجة الحرارة التي تتحول عندها المادة من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة (درجة الحرارة الثابتة عند تبريد مادة سائلة). وعند هذه الدرجة تكون حالتا المادة السائلة والصلبة بحالة توازن. وفي هذه الحالة يتساوى الضغط البخاري لكل من السائل والصلب .

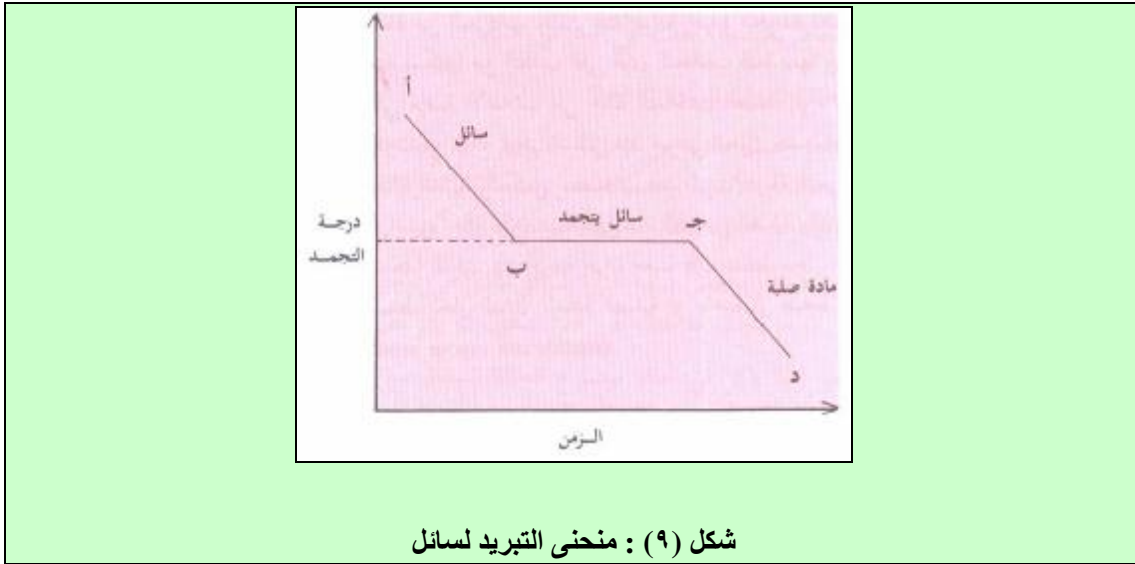
### تعريف درجة التجمد القياسية :

هي درجة الحرارة التي تتحول عندها المادة من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة عند الضغط القياسي (1 atm).

### (س) صف ما يحدث للسائل عند تبريده ثم وصوله الى الحالة الجامدة

- تؤدي عملية التبريد لسائل الى انخفاض درجة حرارته (شكل ٩ أ - ب)، وبالتالي ينخفض ضغط بخاره تدريجياً.
- تستمر درجة الحرارة في الإنخفاض الى أن يتم الوصول الى حالة معينة تنخفض عندها طاقة حركة جزيئات السائل وتقترب عندها هذه الجزيئات من بعضها البعض، وتزداد تبعاً لذلك قوى التجاذب الجزيئية البينية قوة وتصل الى أقصى قدر من التجاذب، وهذا يؤدي الى انخفاض طاقة وضع هذه الجسيمات عبر طردها لكميات معينة من الحرارة بشكل مستمر مادام ثمة جزيئات سائلة تنتظم بالطريقة المعينة مما يعني أن درجة حرارة النظام ستبقى ثابتة مادامت عملية تحول جسيمات المادة من الحالة السائلة الى الحالة المنتظمة مستمرة في الحدوث (وتسمى النقطة بدرجة التجمد (Freezing Point) (شكل ٩ ب - ج)

- ولكن بعد استكمال الانتظام بشكل نهائي فإن فقدان المادة للحرارة لم يعد ثمة ما يعوضه فتستأنف درجة الحرارة انخفاضها مادامت عملية التبريد مستمرة (شكل ٩ ج - د).



### تجمد الماء حالة خاصة

تجدر الإشارة إلى أن درجة تجمد الماء تقل بزيادة الضغط المؤثر، فعند درجة حرارة الصفر المئوي :

- يشغل المول من  $H_2O$  حجماً قدره  $18.00 \text{ cm}^3$  في الحالة السائلة
  - في حين تشغل نفس الكمية في الحالة الصلبة (الثلج) حجماً قدره  $19.63 \text{ cm}^3$  أي أنه عندما يتجمد الماء يزداد حجمه .
- والرباط الهيدروجيني مسؤول أيضاً في التحكم في توجيه جزيئات الماء في حالة الجليد كما في الشكل (١٠)، حيث يوجد كل جزيء من جزيئات الماء محاطاً بأربعة جزيئات أخرى ومرتبطة معها بواسطة روابط هيدروجينية.

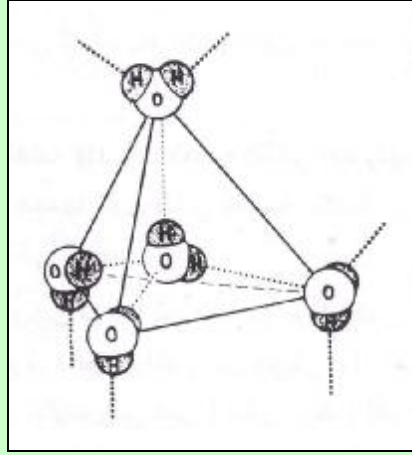
### وينتج عن هذا :

- امتلاك الجليد لبنية "مفتوحة" للغاية

## الفصل الرابع: الحالة الصلبة

إعداد/ د. عمر بن عبد الله المنزاري

- وفي جعل الجليد أقل كثافة من الماء السائل حيث يطفو فوقه. ولهذا السبب تطفو المكعبات والجبال الجليدية (وهذا هو السبب في الكارثة التي حلت بسفينة الركاب تيتانك Titanic التي غرقت إثر اصطدامها بجبل جليدي).



شكل (١٠) : الرباط الهيدروجيني (الخطوط المتقطعة ..... ) بين جزيئات الماء في الجليد

## حرارة التبلور المولارية

$\Delta H_{\text{cryst.}}$ , Molar Heat of Crystallization

حرارة التبلور المولارية :

هي كمية الحرارة اللازم انتزاعها من مول واحد من سائل لتحويله الى الحالة الصلبة عند درجة الحرارة نفسها .

حيث :

$$\Delta H_{\text{cryst.}} = H_{\text{solid}} - H_{\text{liquid}}$$

## الحرارة النوعية للانصهار

هي كمية الحرارة (بالجول أو السعر) اللازمة لصهر جرام واحد من المادة الصلبة عند درجة التجمد وعند ضغط جوي واحد، ووحدتها (cal/g or J/g).

$\Delta H_{fus}$ , Molar Heat of fusion **حرارة الإنصهار المولية**

هي كمية الحرارة (الطاقة) اللازمة لصهر مول واحد من المادة الصلبة عند درجة التجمد والضغط الجوي العادي ووحدتها (cal/mol or J/mol).

حيث :

$$\Delta H_{fus} = H_{liquid} - H_{solid}$$

ومما سبق فإن القيم العددية لكل من  $\Delta H_{fus}$ ،  $\Delta H_{cryst}$  يجب أن تكون متماثلة وكل ما هنالك

أن أحدها سالبة  $\Delta H_{cryst}$  والأخرى موجبة  $\Delta H_{fus}$ .

ويعد مقدار حرارة الإنصهار المولية (أو التبلور) مقياساً لاختلاف شدة قوى التجاذب بين السائل والصلب، وهي دائماً أصغر بكثير من حرارة التبخر المولية كما هو مبين في الجدول (١).

جدول (١) : يوضح الفرق الكبير بين حرارتي التبخر والانصهار لبعض المواد

$\Delta H_{fus}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{vap}$ (kJ/mol)	المركب
5.98	40.6	H <sub>2</sub> O الماء
9.92	30.7	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> البنزين
12.4	31.9	CHCl <sub>3</sub> الكلوروفورم
6.86	26.0	ثنائي إيثيل الإيثر (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O
7.61	38.6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH الإيثانول



س) بالإعتماد على الشكلين (٧، ٨) ومن الجدول (١) :

علل : الحرارة الكامنة للإصهار ( $\Delta H_{fus.}$ ) أقل من الحرارة الكامنة للتبخير ( $\Delta H_{vap.}$ )

ج) ذلك لأن الإصهار عبارة عن تحويل جسيمات المادة من درجة معينة من التماسك الى درجة أخرى من التماسك أقل منها، ولكن لا تختلف عنها بنفس القدر الذي تختلف فيه درجة تماسك البخار عن درجة تماسك السائل الذي تحول الى هذا البخار بالغليان. فعندما تنصهر مادة صلبة، تحدث تغييرات طفيفة نسبياً في المسافات بين الجزيئات. بينما عندما تتبخر مادة سائلة تزداد المسافات بين الجزيئات بشكل هائل وتحدث تغييرات ضخمة في الطاقة. وهذا يعني أن كمية الطاقة ( $\Delta H_{fus.}$ )، المطلوبة لجعل جزيئات المادة الصلبة قادرة على التغلب على قواها التجاذبية وتكوين سائل، صغيرة بالنسبة للطاقة ( $\Delta H_{vap.}$ ) المطلوبة لجعل جزيئات السائل تتحرك مفترقة عن بعضها، مكونة غازاً.

### مثال

احسب كمية الحرارة بالكيلوجول اللازمة لصفهر 1.00 g من الجليد.

علماً بأن :  $\Delta H_{fus.} = 5.98 \text{ kJ/mol}$

### الحل

قيمة  $\Delta H_{fus.} = 5.98 \text{ kJ/mol}$  هي لمول واحد من الماء أي لكتلة منه قدرها (18 g) وبالتالي فإن:

$$18 \text{ g} \longrightarrow 5.98 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ g} \longrightarrow \Delta H$$

$$\Delta H = \frac{5.98 \text{ kJ} \times 1 \text{ g}}{18 \text{ g}} = 0.332 \text{ kJ}$$

### التركيبات البلورية Crystal Structures

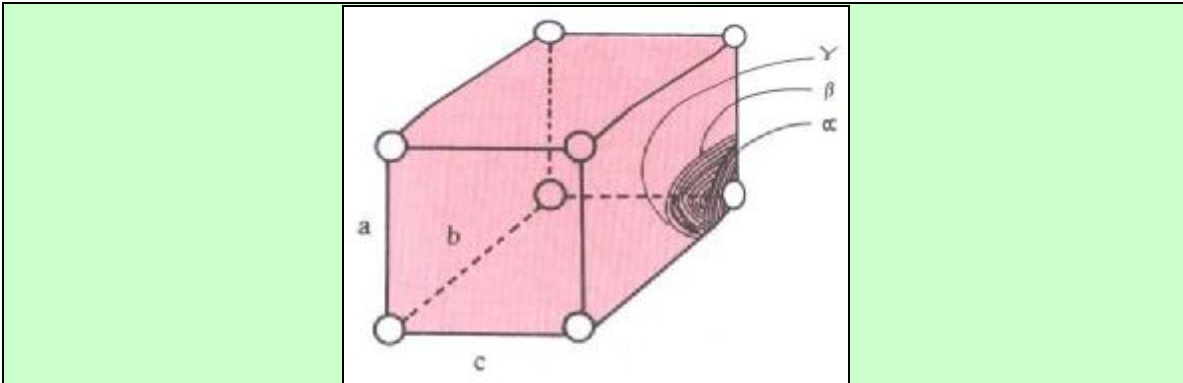
أثارت المواد البلورية كالتلج، الملح الصخري (NaCl)، الكوارتز ( $\text{SiO}_2$ ) والأحجار الكريمة الاهتمام منذ زمن بعيد، غير أن فهم الحالة البلورية لم يتم إلا مؤخراً. وقد بدأ فهم التركيبات البلورية بعد اكتشاف المجهر البصري وتطور هذا الفهم كثيراً بعد اكتشاف الأشعة السينية. إن الفكرة الأساسية (التي أثبتتها التجارب) في الإنتظام الملاحظ في البلورات ما هو إلا انعكاس للانتظام على مستوى الذرات، الأيونات أو الجزيئات.

#### الشكل البلوري :

الشكل البلوري عبارة عن وحدات متراسة بطريقة معينة، وتسمى الوحدة الواحدة منها بخلية الوحدة (Unit Cell) وهي تتكون من ذرات أو جزيئات أو أيونات مرتبطة في ترتيب هندسي منتظم.

(س) كيف تتحدد الشبكة البلورية لأي مركب صلب متبلور؟

(ج) تتحدد الشبكة البلورية لأي مركب صلب متبلور حسب مقادير الزوايا ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) وحسب الأبعاد ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) في وحدة الخلية (شكل ١١).



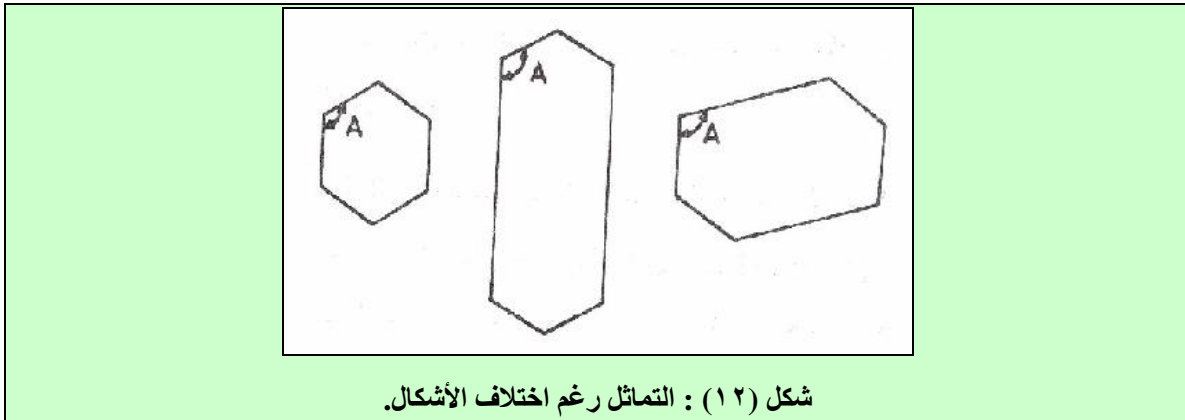
شكل (١١) : مخطط يبين العلاقة بين أوضاع أو نقاط محددة في الفراغ من ناحية المسافة بين هذه النقاط على المحاور الثلاثة ومن ناحية الزوايا بين هذه المحاور وهما اللذان يحددان النظام البلوري لمادة.

واستخدمت الأشعة السينية (X-ray) لدراسة ومعرفة أشكال المواد الصلبة وذلك بتسليط الأشعة على المادة الصلبة فتنتشت ثم تقاس كثافتها فتدل على المواقع الحقيقية للذرات في المواد الصلبة، وذلك عن طريق مجموعة نقاط لها نفس المسافات المتكررة في خطوط واحدة في اتجاه الزوايا فيسمى هذا النوع بالشبكية أو بالبلورة الشبكية (Crystal Lattice).

فالبلورة الشبكية الواحدة للمادة الصلبة عبارة عن وحدات متشابهة ومتكررة تسمى بوحدة الخلية (unit cell)، وهي تحمل كل الصفات الشبكية أو البلورية. فالمواد الصلبة تتجمد أو تترسب في أشكال بلورية منتظمة بل ومتناسقة والشائع منها الخلايا المكعبة.

### التماثل Symmetry

قد يختلف شكل بلورة مركب أو عنصر ما، باختلاف الظروف التي يحدث عندها التبلور، ولكن دائماً تكون الزوايا بين الأوجه ثابتة. فبينما يعتمد الشكل الخارجي على النمو النسبي للأوجه المختلفة، إلا أن الزوايا بين الأوجه تبقى دون تغير، ويوضح ذلك بالتمثيل ثنائي الإتجاه ونرى في الشكل (١٢) أن الزوايا مثل A بين الأزواج من الجوانب المرادفة تكون مماثلة في كل حالة بالرغم من اختلاف الأشكال تماماً.



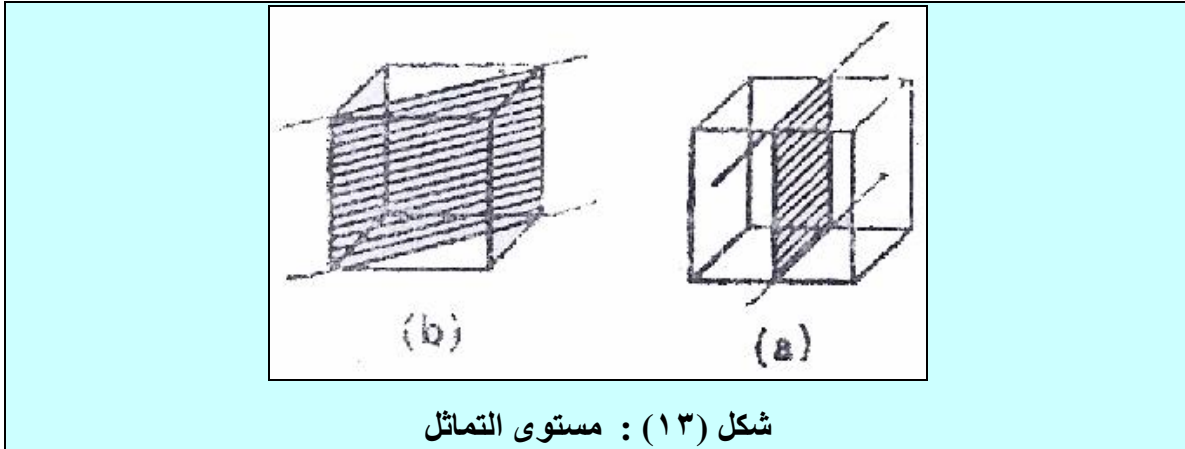
وبذلك فإن قياس الزوايا في البلورة تعتبر جزءاً هاماً بالنسبة لدراسة البلورات في علم يعرف بعلم البلورات، والجهاز المستخدم يعرف بالجونيوميتر، وبالإضافة الى الزوايا، فإن هناك خاصية هامة للبلورات تعرف بالتماثل وينص قانون التماثل على أن :

(جميع البلورات من نفس المادة يكون لها نفس عناصر التماثل).

### عناصر التماثل

#### (١) مستوى التماثل :

يقال أن البلورة لها مستوى تماثل عندما يمكن تقسيمها بواسطة مستوى تخيلي الى قسمين، بحيث يكون أي منهما عبارة عن صورة مضبوطة في المرآة للأخر (شكل ١٣).



شكل (١٣) : مستوى التماثل

#### (٢) محور التماثل :

هو ذلك الخط التخيلي الذي يمكن أن يرسم عبر مركز البلورة، وتدور حوله البلورة ( $360^\circ$ ) بحيث تقدم نفس الصورة دون تغير أكثر من مرة واحدة، أثناء دورة كاملة (شكل ١٤). وفي الحقيقة فإنه من الممكن أن نجد بلورات تظهر دون تغير، نفس الصورة

مرتين، ثلاث، أربع، أو ست مرات، وذلك أثناء دورة كاملة مقدارها ( $360^\circ$ ). ويعرف الخط بمحور التماثل.

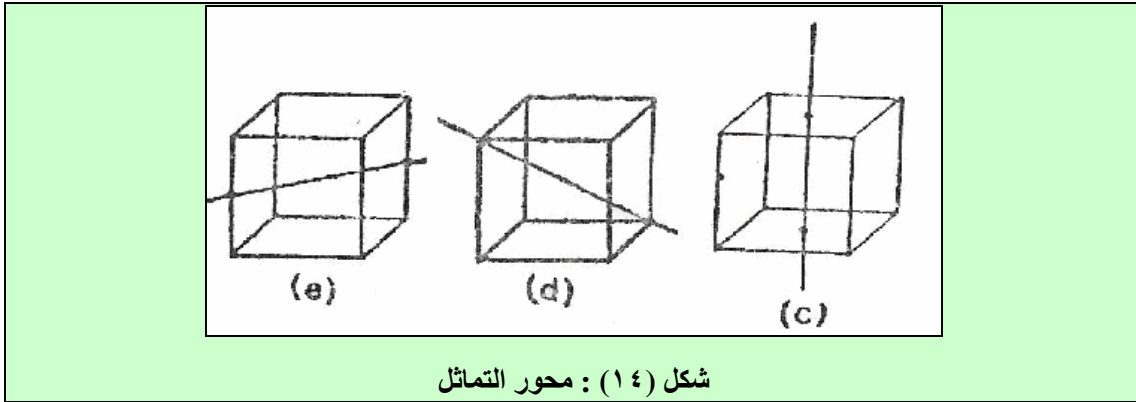
- فإذا ظهر الشكل الأصلي مرة ثانية بعد دوران ( $180^\circ$ ) درجة يعرف المحور بأن له تماثل ثنائي

- وهناك إمكانيات أخرى لتكرار الشكل الخارجي للبلورة بعد كل ( $120^\circ$ ) درجة بالنسبة للمحور ثلاثي التماثل

- أو بعد ( $90^\circ$ ) درجة للمحور رباعي التماثل

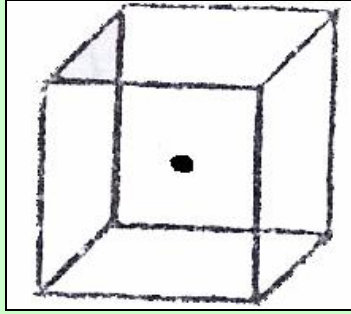
- أو بعد ( $60^\circ$ ) درجة بالنسبة للمحور سداسي التماثل

وبالإضافة الى ذلك فإنه قد يكون للبلورة مركز تماثل.



### ٢) مركز التماثل :

هي تلك النقطة التي إذا رسم عبرها أي خط فإنه سوف يتقاطع مع سطح البلورة عند مسافات متساوية من كل الإتجاهات (شكل ١٥). ويمكن أن يكون للبلورة مستوى واحد أو أكثر، وكذلك محور تماثل واحد أو أكثر، ولكن لا يكون لها أكثر من مركز تماثل واحد. وفي الواقع هناك بلورات ليس بها مراكز تماثل لأنها تنمو بمعدل مختلف في اتجاهات متضادة.



شكل (١٥) : مركز التماثل

### أهمية عناصر التماثل

وتحدد عناصر التماثل نوع البلورات أو بعبارة أخرى يعتمد العدد الكلي لعناصر التماثل، وكذلك الأنواع المختلفة من التماثل على طبيعة البلورة، ففي بلورة كلوريد الصوديوم (NaCl) وهي بلورة مكعبة، يوجد (23) عنصر تماثل، ولذلك تعرف بأنها بلورة عالية التماثل، أما بلورة كبريتات النحاس المائية  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  فإنها عالية في عدم التماثل، وليس لها عناصر تماثل .

### الشبكة الفراغية

يعتمد الشكل البلوري على :

- نوع قوى الربط
  - الحجم النسبي للأيونات أو الذرات المختلفة، وعوامل أخرى عديدة.
- وتتكون البلورة من تكرار مجموعة أساسية من الذرات أو الأيونات في ثلاثة اتجاهات، وتمثل الشبكة البلورية بالشبكة الفراغية.

## الشبكة الفراغية

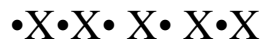
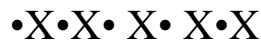
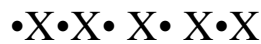
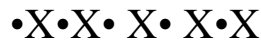
الشبكة الفراغية عبارة عن توزيع النقاط المتكونة نتيجة لتحرك نقطة واحدة، بزيادات ثابتة على طول محاور البلورة الثلاث. ويؤدي انتظام التركيب البلوري الى فكرة الشبكة الفراغية.

## بلورة كلوريد الصوديوم

ولكي يمكن تفسير المبدأ السابق سوف ندرس بلورة كلوريد الصوديوم (NaCl) فهي تتكون من ترتيب منتظم بالضبط من أيونات الصوديوم وأيونات الكلوريد، وإذا مثلنا موقع كل  $\text{Na}^+$  في البلورة بنقطة (محددة بالعلاقة X) فإن النتيجة سوف تصبح ترتيباً منتظماً من النقاط في شكل شبكة ثلاثي الإتجاه :



وتلك هي الشبكة الفراغية لأيونات  $\text{Na}^+$  في بلورة NaCl وتكون كما يلي :



وبالمثل سوف تكون هناك شبكة فراغية بالنسبة لأيونات  $\text{Cl}^-$  وتتكون حينئذ الشبكة الفراغية لـ NaCl من تداخل شبكات :



ويحدد تماثل الشبكة المتجمعة تماثل البلورة كلها. وتجدر الإشارة الى أن كل نقطة شبكية في الشبكة البلورية لها نفس المحيط مثل أي نقطة تمثل الذرة أو الأيون. ويمكن اعتبار أن الشبكة الفراغية لبلورة مبينة من موديل أساس ثلاثي الإتجاه يعرف بالخلية الوحدة. والخلية الوحدة، عبارة عن الوحدة المتكررة التي تولد الموديل لكل في الإتجاهات الثلاث.

**(س) ما الذي يحدد الشكل الخارجي لبلورة؟**

الذي يحدد الشكل الخارجي للبلورة هو :

• شكل الخلية الوحدة

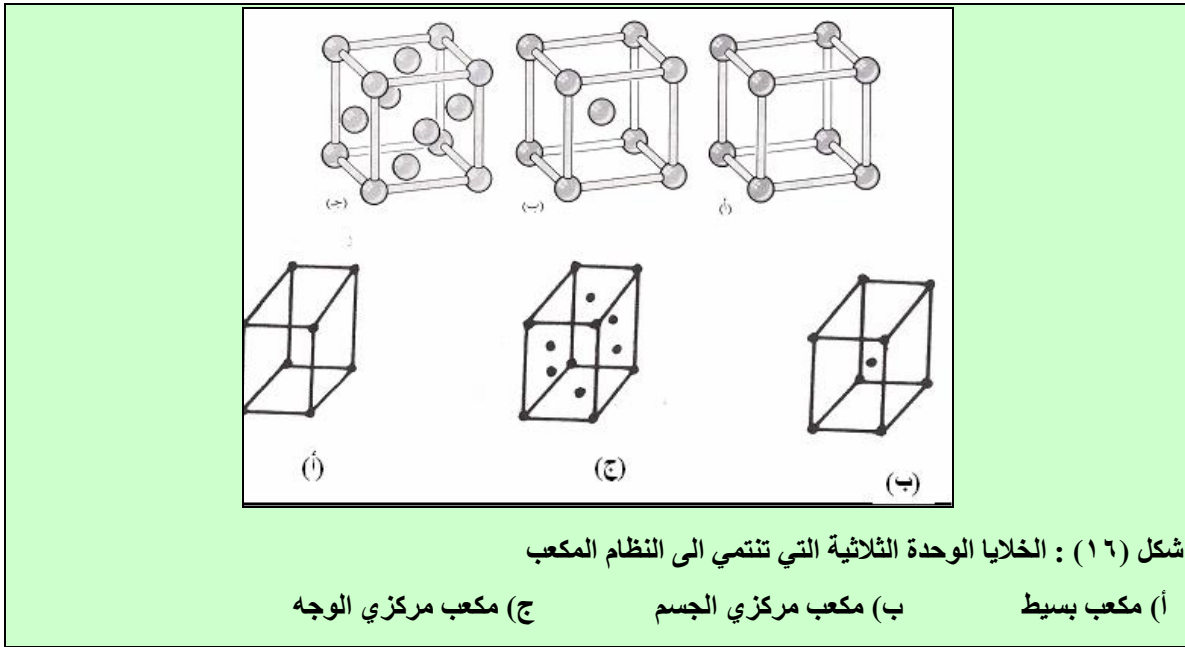
• وأبعادها

ونتيجة لمناقشات هندسية، فقد أمكن إثبات أنه من الممكن أن يوجد فقط ١٤ شبكة فراغية بسيطة مختلفة. وبعبارة أخرى فإنه يوجد ١٤ طريقة، ويمكن بواسطتها للنقاط المتماثلة أن تترتب في نظام ثلاثي الإتجاه.

**شبهات برافيس الفراغية Bravais Lattice**

وتعرف الأنواع المختلفة من الشبكة الفراغية بشبهات برافيس (Bravais Lattice) فمثلاً تتكون جميع البلورات في النظام المكعبي، أو المنتظم من واحد أو أكثر من ثلاثة أنواع من الشبهات وهي : مكعب بسيط (شكل ١٦ أ) – مكعب مركز الجسم (شكل ١٦ ب) - مكعب مركز الوجه - (شكل ١٦ ج) .





وتتكون الشبكة الفعلية من تكرار الخلية الوحدة (أ، ب أو ج) هذه في ثلاث اتجاهات.

- ويكون الخلية المكعبة البسيطة نقاط فقط عند أركان كل مكعب وحدة
- وتحتوي الشبكة ممرکز الوجه بالإضافة الى تلك النقاط في الأركان على نقاط في مركز كل من الأوجه الست
- بينما تشمل الشبكة ممرکزة الجسم على نقطة في كل مكعب، بالإضافة الى تلك النقاط الموجودة في الأركان.

وقد تبين من اعتبارات هندسية أنه من الممكن أن يكون للبلورة نظرياً، تجمعات لعناصر التماثل عددها (32) وهي تعرف بنقاط المجموعات وبالإضافة الى شبكات برافيس، فإن نقاط المجموعات تؤدي الى ترتيبات مختلفة، تعرف بالمجموعات الفراغية. واعتماداً على عناصر تماثل كل بلورة فإنها يجب أن تنتمي الى واحد أو أخرى من هذه المجموعات.

### تركيب البلورة

إن الأشكال البلورية تنشأ من تكرار تلاصق وتراص وحدات صغيرة متماثلة تماماً، ترتبت فوق بعضها، وفي جميع الإتجاهات ويطلق على الوحدة الصغيرة اسم الخلية الوحدة **Unit Cell**، أو الخلية الأساسية **Basic Cell** أو الخلية الأولية **Primary Cell**، وأن الشبكات البلورية الفراغية تنشأ من تراكم هذه الوحدة.

### تكوين الخلية الوحدة

تتكون الخلية الوحدة من جزيئات أو مجموعات ذرية، أو ذرات أو أيونات وتؤلف جسيمات الخلايا الوحدة صفوفاً من نقاط متباعدة عن بعضها أبعاداً متساوية وتأخذ الصفوف الإتجاهات الفراغية الثلاث ( $a, b, c$ ) وتشكل بذلك الشبكة الفراغية، وتكون فيما بينها زوايا يرمز لها ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) وقبل استخدام الأشعة السينية في دراسة الأجسام البلورية، فقد كانت المعلومات عن تركيب البلورة، أو الأنظمة البلورية تعتمد على قياسات الزوايا بين الأوجه الخارجية للبلورة.

ولكل خلية أوجه وأحرف :

والوجه : هو المستوى الخارجي المحدد للبلورة ويدل على التركيب الداخلي المنتظم لجسيمات البلورة. وتنتج الأحرف من إلتام وجهين للبلورة. وللخلية الأساسية زوايا تقع بين هذه الأوجه.

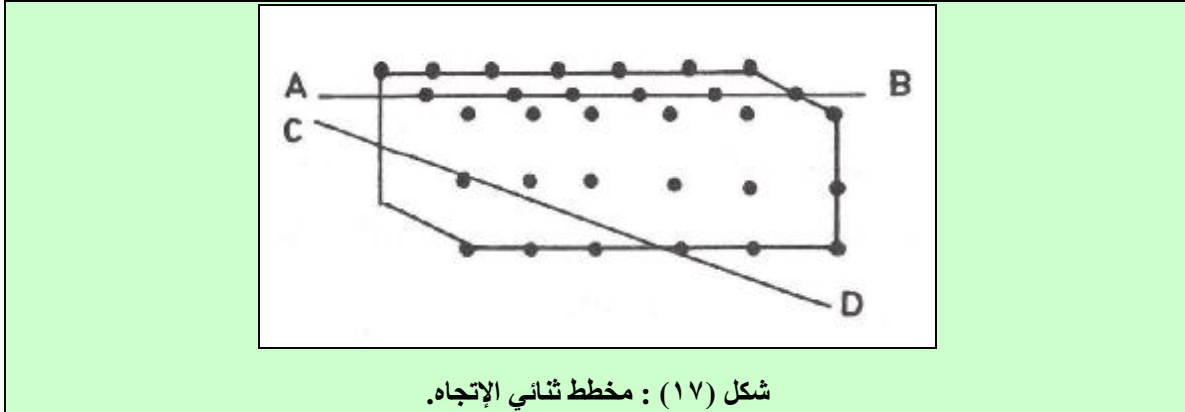
### مستويات الشبكة وأبعادها :

هناك عدة طرق لترتيب النقاط في الشبكة الفراغية على هيئة مستويات متوازية ومتساوية البعد عن بعضها. وهي تعرف بمستويات الشبكة وتكون الأوجه الخارجية للبلورة الكاملة موازية لهذه المستويات ومعظم أنواع الأوجه الموجودة هي تلك التي ترادف مستويات تشمل على أكبر عدد من النقاط. ويمكن توضيح ذلك الوضع في مخطط

## الفصل الرابع: الحالة الصلبة

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاني

ثنائي الإتجاه، فعلى طول AB تكون نقاط الشبكة أكثر إتصاقاً بالمقارنة بالترتيب على طول CD (شكل ١٧).



## الأنظمة البلورية The Crystal Systems

### س) عرف التبلور

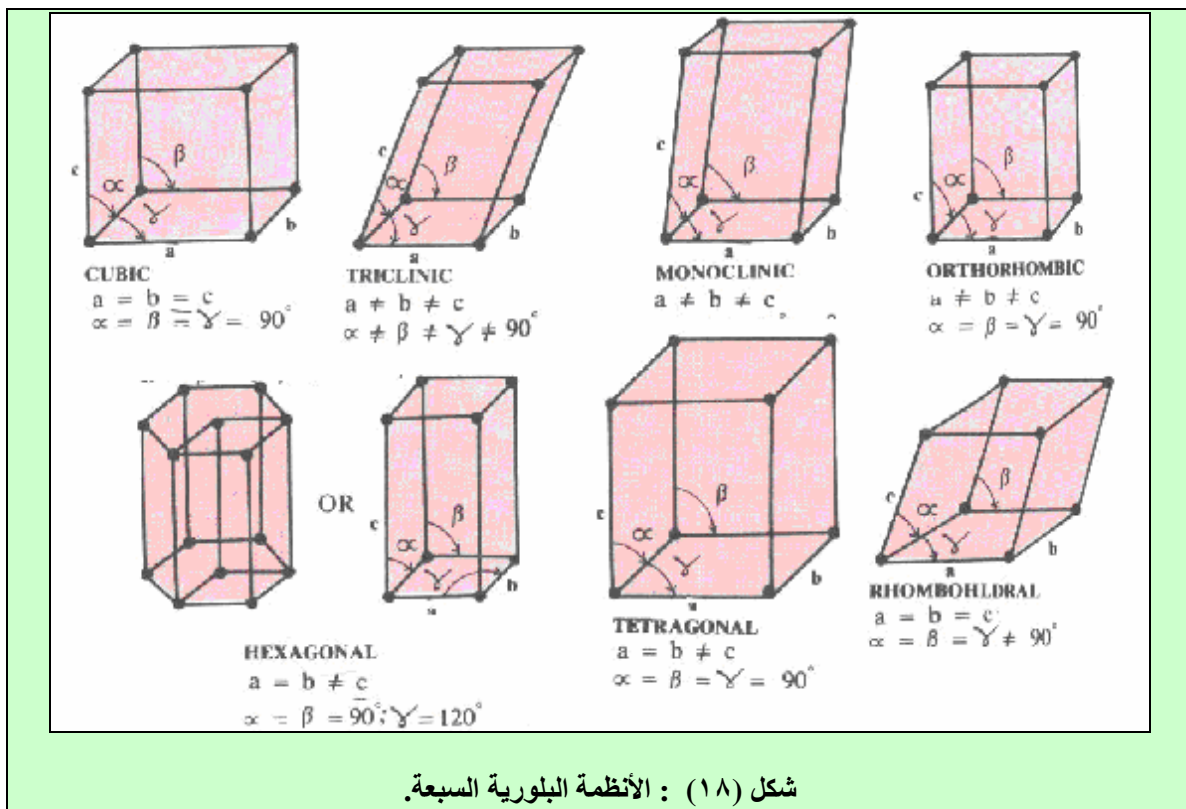
ج) التبلور هو انتظام جسيمات المادة الصلبة (جزيئات، ذرات أو أيونات) في أوضاع محددة في الفراغ ذات علاقة ثابتة ببعضها البعض، ولا تختلف لنفس المادة مهما كانت طريقة التبلور ولكنها تختلف من مادة لأخرى.

### عدد الأشكال البلورية :

عدد الأشكال البلورية يربو (يزيد) على مائتي شكل، وكل مجموعة من هذه الأشكال تتشابه في تماثلها بحيث أرجعت الى (٣٢ قسماً)، وكل مجموعة من هذه الأقسام تتشابه في العلاقة بين أطوال محاورها (a, b, c) وفي الزوايا الموجودة بين هذه المحاور ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) ، بحيث أرجعت الى الأنظمة البلورية السبع المعروفة (شكل ١٨ والشكل ١٩) وقد صنفها العالم برافيس عام ١٨٤٨م.

## جدول (٢) : الأنظمة البلورية السبعة

النظام	طول الوحدة	الزوايا	أمثلة
المكعب cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	الماس، ملح الطعام $\text{CaF}_2$ ، $\text{ZnS}$ ، (rock salt) $\text{NaCl}$
رباعي الأوجه Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	الزركون $\text{Zr}$ ، ثاني أكسيد التيتانيوم $\text{TiO}_2$ ، $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ، $\text{SnO}_2$
سداسي الأوجه Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ ، $\gamma = 120^\circ$	الزنكايت، المغنيسيوم $\text{Mg}$ ، $\text{HgS}$ ، $\text{SiO}_2$ (silica)
ثلاثي الأوجه Rhombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	الكالسيت $\text{CaCO}_3$ ، البزموت $\text{NaNO}_3$ ، $\text{Bi}$
المعيني Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	البارايت، البروم $\text{Br}_2$ ، $\text{BaSO}_4$ ، $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (epsomite)
أحادي الميل Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ، $\beta \neq 90^\circ$	كبريتات الصوديوم المائية $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
ثلاثي الميل Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	كبريتات النحاس المائية $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Potassium Dichromate)





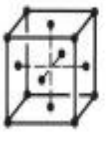
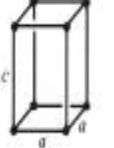

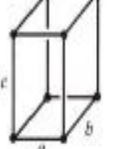
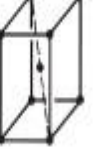
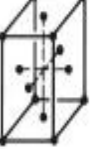

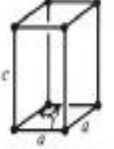



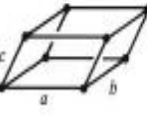
Crystal system	Primitive (P)	Body-centered (I)	Face-centered (F)	End-centered (C)
Cubic $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Orthorhombic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$				
Trigonal (rhombohedral) $a = b = c$ $90^\circ \neq \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$				
Monoclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$				
Triclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$				

Figure 24.7

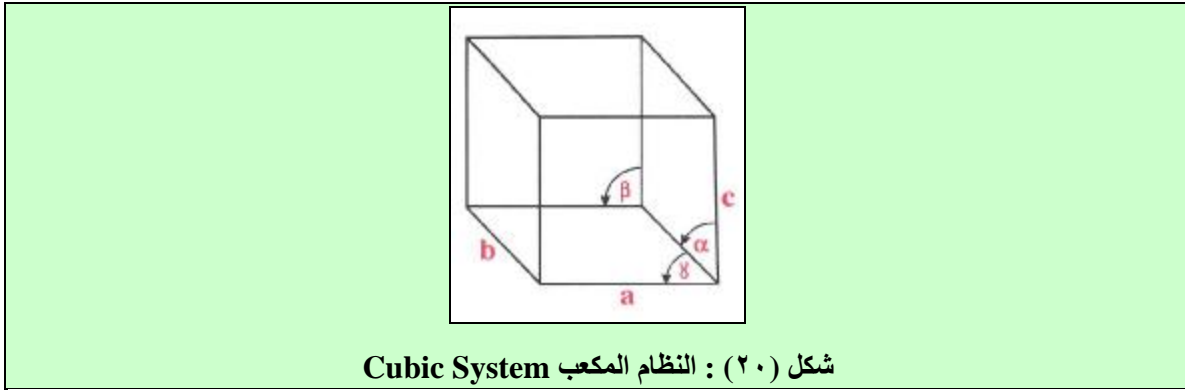
Unit cells of the 14 Bravais lattices.

شكل (١٩) : خلايا الوحدة المولفة لشبكات برافيس الأربعة عشر

وفيما يلي وصفاً لهذه الأنظمة :

### أولاً : النظام المكعب (Cubic System) :

ويمتاز هذا النظام أن كل زوايا المكعب قائمة ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) وأحرفه متساوية ( $a = b = c$ ) (شكل ٢٠). حيث ( $a, b, c$ ) : تمثل أطوال المحاور البلورية و ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) : تمثل زوايا البلورة.



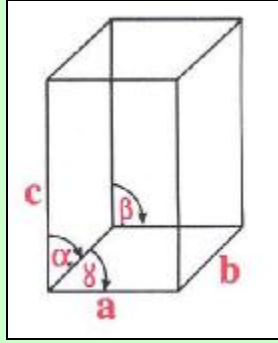
مثاله : (١) كلوريد الصوديوم (NaCl) (٢) كلوريد السيزيوم (CsCl) (٣) ألماس (C)

### ثانياً : النظام الرباعي الأوجه (Tetragonal System)

وهو منشور رباعي قائمة قاعدته شكلها مربع ( $a = b$ )، ويمتاز هذا النظام بأن كل زواياه قائمة ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) وبالنسبة لأحرفه فإن ( $a = b \neq c$ ). ووجوهه الجانبية مستطيلة متساوية، وارتفاعه يختلف عن طول أحد أضلاع القاعدتين (شكل ٢١).

## الفصل الرابع: الحالة الصلبة

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاني

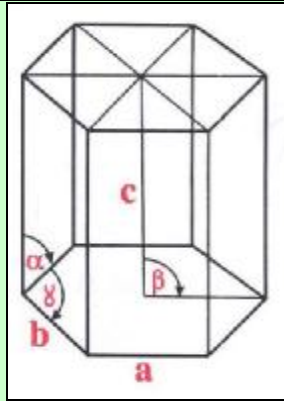


شكل (٢١) : النظام الرباعي الأوجه Tetragonal System

مثاله : (١) ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  (٢) ثاني أكسيد القصدير  $SnO_2$  (٣) الزركونيوم Zr

### ثالثاً : النظام السداسي الأوجه (Hexagonal System)

وهو منشور قائمة قاعدته شكلها مسدس، متساوي الأضلاع. ويمتاز هذا النظام بأن زواياه  $(\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ)$  وأحرفه  $(a = b \neq c)$  (شكل ٢٢).



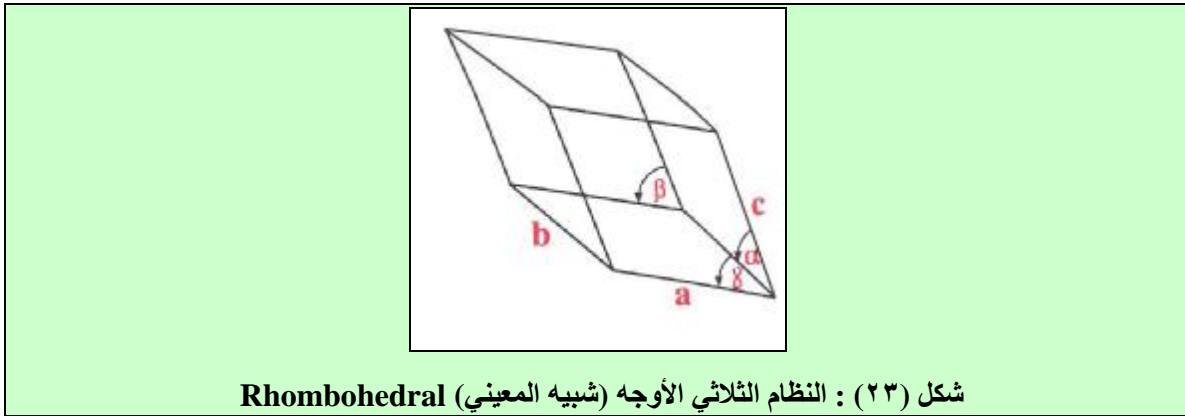
شكل (٢٢) : النظام السداسي الأوجه Hexagonal System

مثاله (١) الزنكايت (٢) الكوارتز  $(SiO_2)$  (٣) المغنسيوم Mg (٤) الجرافيت (C)



**رابعاً : النظام الثلاثي الأوجه (Trigonal System)****أو (النظام شبيه المعيني (Rhombohedral)**

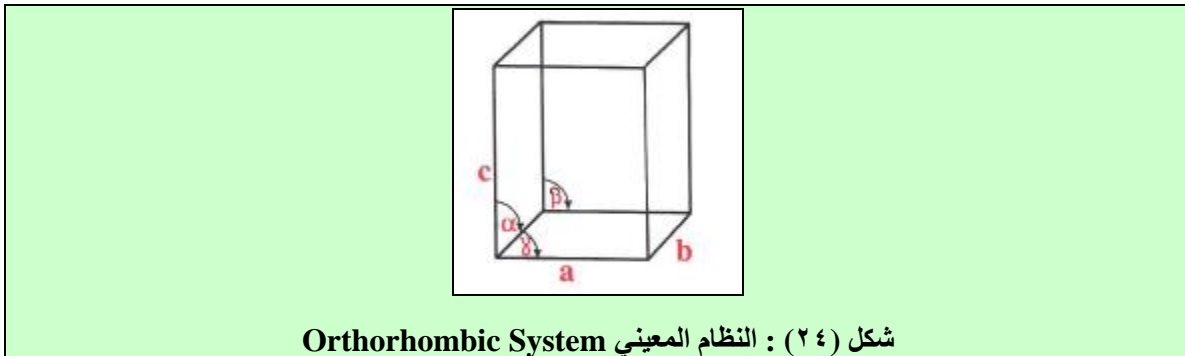
النظام الثلاثي الأوجه (ويسمى أيضاً النظام شبيه المعيني) يشبه هذا النظام شكل مكعب وجوهه مائلة على بعضها، وأحرفه متساوية الطول ( $a = b = c$ ) وزواياه متساوية لكنها ليست قائمة ( $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ) (شكل ٢٣).



مثاله : (١) الكالسيت  $CaCO_3$  (٢) أكسيد الألومنيوم  $(Al_2O_3)$  (٣) البزموت Bi

**خامساً : النظام المعيني (Orthorhombic System)**

هذا النظام كل زواياه قائمة ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) وبالنسبة لأحرف وجوهه فتختلف أطوالها ( $a \neq b \neq c$ )، وهذا النظام يشبه شكل علبة الكبريت (شكل ٢٤).



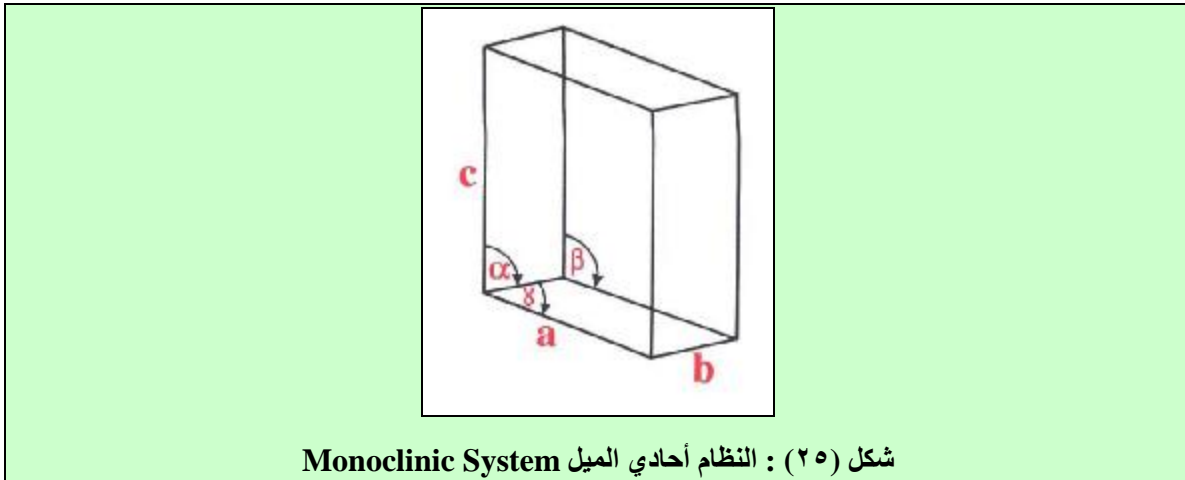
## الفصل الرابع: الحالة الصلبة

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاني

مثاله : (١) الباريت (٢) كبريتات الباريوم  $BaSO_4$  (٣) كبريتات البوتاسيوم  
 $K_2SO_4$   
 (٤) الكبريت S (٥) البروم  $(Br_2)$

### سادساً : نظام أحادي الميل (Monoclinic System) :

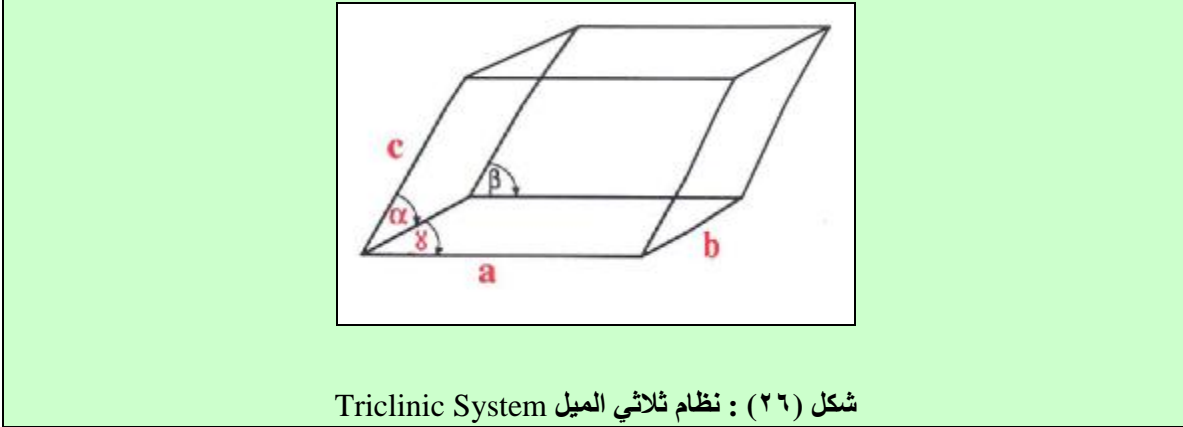
هذا النظام له أربعة وجوه مستطيلة ووجهان متوازيان أضلاع، وله زاويتان قائمتان والثالثة غير قائمة ( $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ ). وأحرف هذا النظام غير متساوية ( $a \neq b \neq c$ ) (شكل ٢٥).



مثاله : (١) كبريتات الصوديوم المائية  $(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O)$  (٢) كلورات البوتاسيوم  
 $(KClO_3)$   
 (٣) كرومات الرصاص  $(PbCrO_4)$

## سابعاً : نظام ثلاثي الميل (Triclinic System)

كل زوايا هذا النظام غير متساوية وغير قائمة ( $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ ) وأحرفه غير متساوية ( $a \neq b \neq c$ ) (شكل ٢٦).



مثاله (١) كبريتات النحاس المائية ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) (٢) ثنائي كرومات البوتاسيوم  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

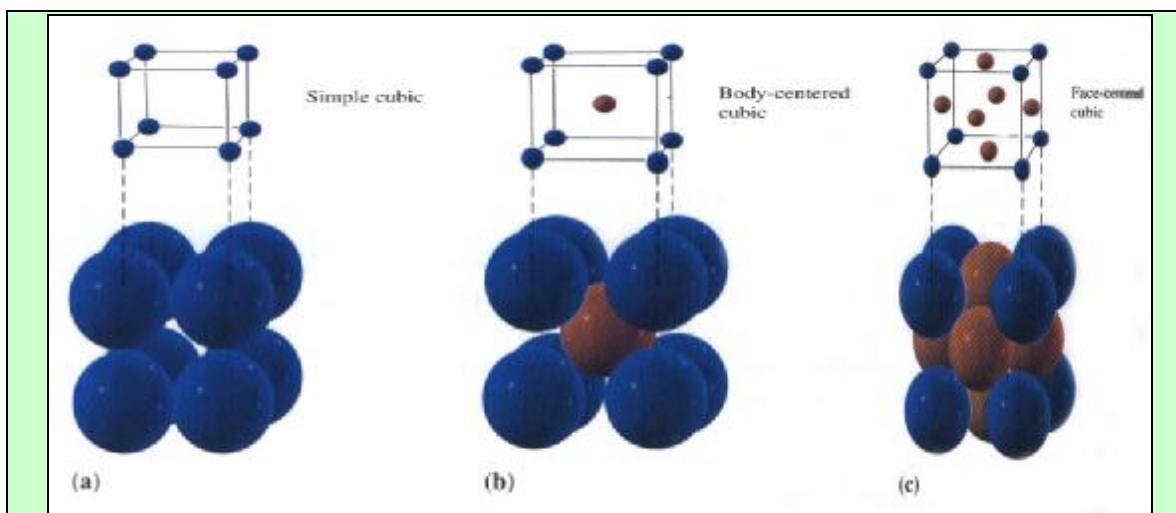
## أنواع الخلايا المكعبة : Cubic Unit Cells

توجد ثلاثة أنواع مختلفة من الخلايا المكعبة.

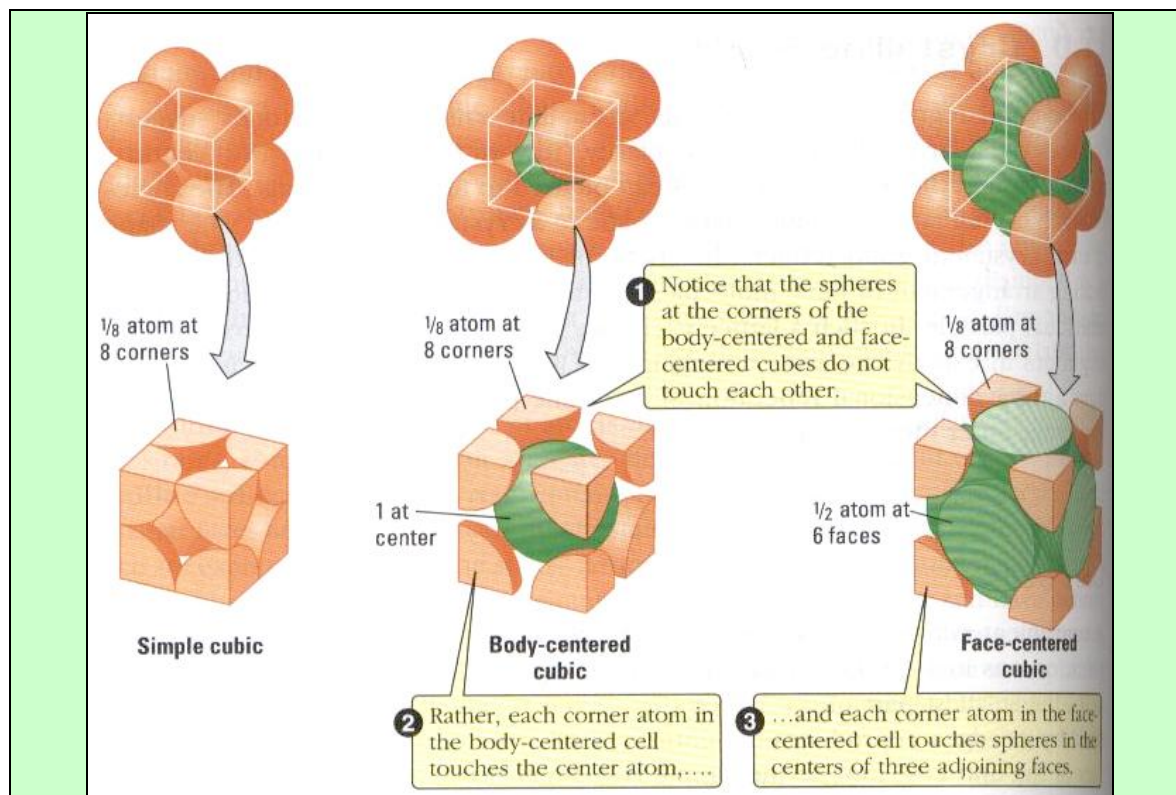
(١) مكعب بسيط Simple cubic أنظر الشكل (Fig. 27 a).

(٢) مكعب جسمي المركز Body-centered cubic أنظر الشكل (Fig. 27 b).

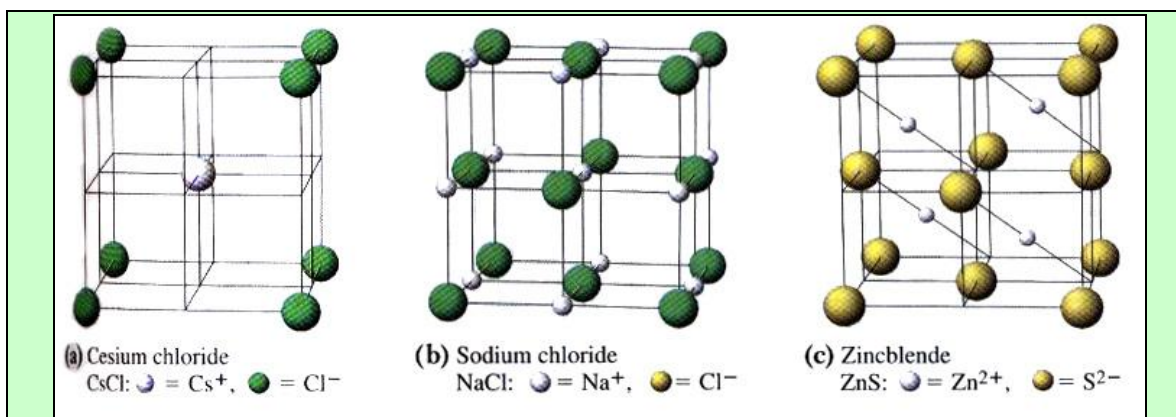
(٣) مكعب وجهي المركز Face-centered cubic أنظر الشكل (Fig. 27 c).



**Fig. 27 :** Unit cells for (a) simple cubic, (b) body-centered cubic, and (c) face-centered cubic. The spheres in each figure represent identical atoms or ions; different colors are shown only to help you visualize the spheres in the center of the cube in body-centered cubic (b) and in face-centered cubic (c) forms.



**Fig. 28 :** The three different types of cubic unit cells. The top row shows the lattice points of the three cells superimposed on space-filling spheres centered on the lattice points. The bottom row shows the three cubic unit cells with only those atoms included that belong to the unit cell.

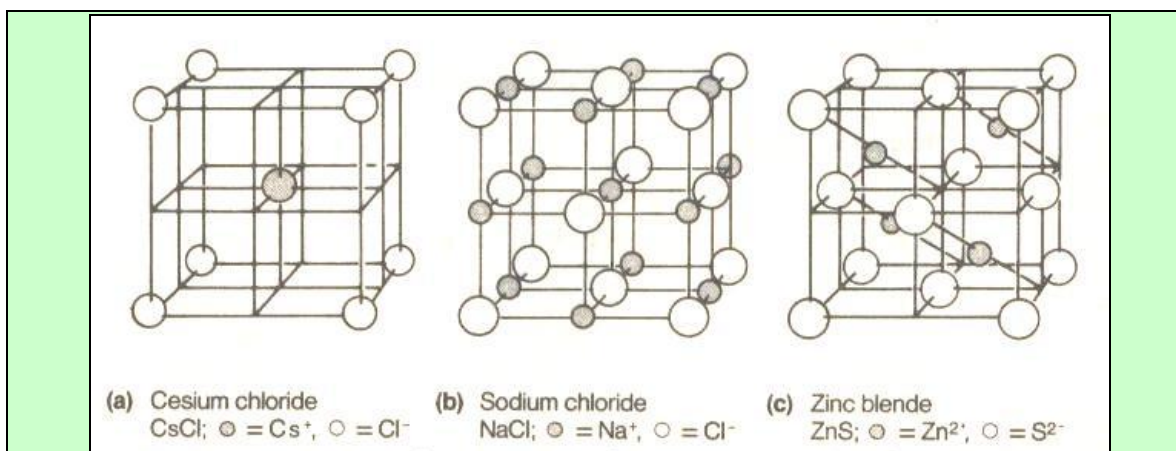


**Fig. 29 :** Crystals structures of some ionic compounds of the MX type. The gray circles represent cations. One unit cell of each structure is shown.

(a) The structure of cesium chloride, CsCl is simple cubic. It is not body-centered, because the point at the center of the cell ( $\text{Cs}^+$ , gray) is not the same as the point at a corner of the cell ( $\text{Cl}^-$ , green).

(b) Sodium chloride, NaCl, is face-centered cubic.

(c) Zinc blende, ZnS, is face-centered cubic, with four  $\text{Zn}^{2+}$  (gray) and four  $\text{S}^{2-}$  (yellow) ions per unit cell. The  $\text{Zn}^{2+}$  ions are related by the same translations as the  $\text{S}^{2-}$  ions.

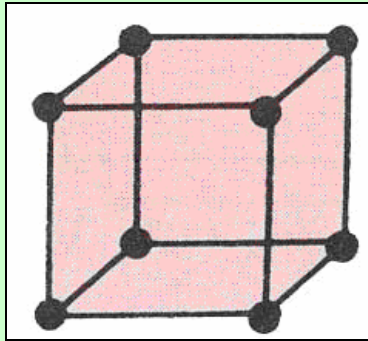


**Fig. 30 :** Crystal structures of ionic compounds of the MX type. The dark circle represent cations.

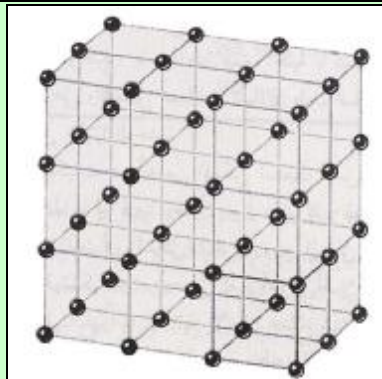
**أ) المكعب البسيط Simple Cubic****الخلية الوحدة المكعبة البسيطة (Simple Cubic Unit Cell)****الخلية المكعبة البدائية Primitive Cubic Unit Cell**

وهو عبارة عن مكعب به ثماني ذرات موجودة في أركان المكعب (نقاط شبكية عند الزوايا فقط) وهو فارغ من الداخل من أي جسيم.

وهو يمتاز بأن نقاط الشبكة موجودة في الأركان فقط (شكل ٣١ و شكل ٣٢)، وعندئذ فكل نقطة (جزيء، ذرة، أيون) تتشارك بها ثمانية خلايا الأمر الذي يعني أن الخلية الواحدة تمثل نقطة واحدة فقط أي تمثل  $(1/8)$  نقطة من كل زاوية من الزوايا الثمانية.



شكل (٣١) : الخلية المكعبة البسيطة (المكعب البسيط).



شكل (٣٢) : شبكة مكعبة بسيطة.

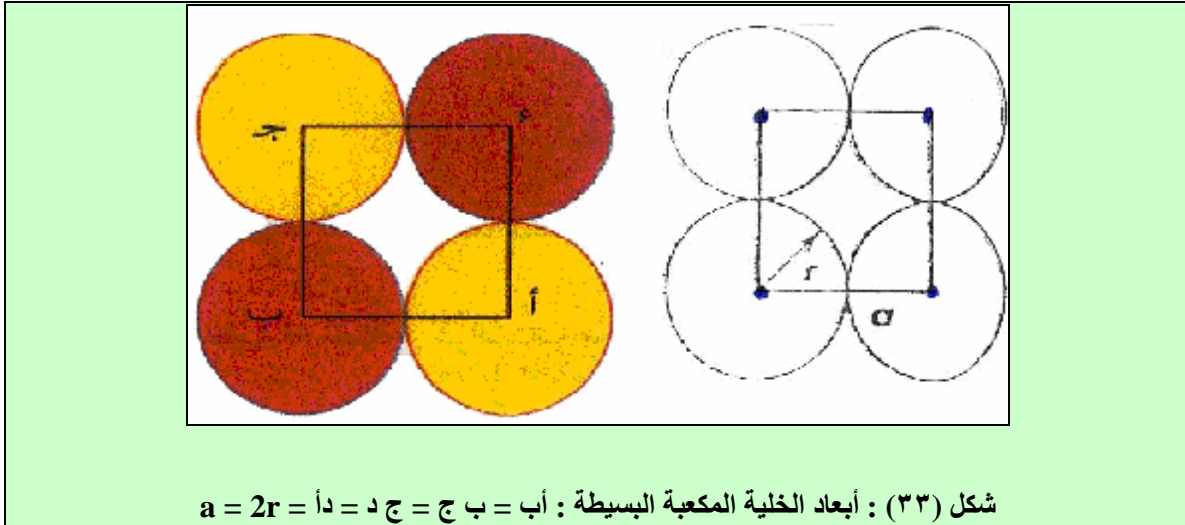
## الفصل الرابع: الحالة الصلبة

إعداد/ د. عمر بن عبد الله المنزاري

مثاله : يتبلور الأكسجين ( $O_2$ ) عند التجميد في شكل خلية مكعبة بسيطة.  
وقد أمكن معرفة أبعاد هذا النوع من الخلايا (شكل ٣٣) فوجد أن :

$$2r = a \Rightarrow r = \frac{a}{2}$$

حيث :  $r$  : نصف القطر،  $a$  : طول المكعب من الطرفين (طول ضلع الخلية الوحدة  
(unit cell

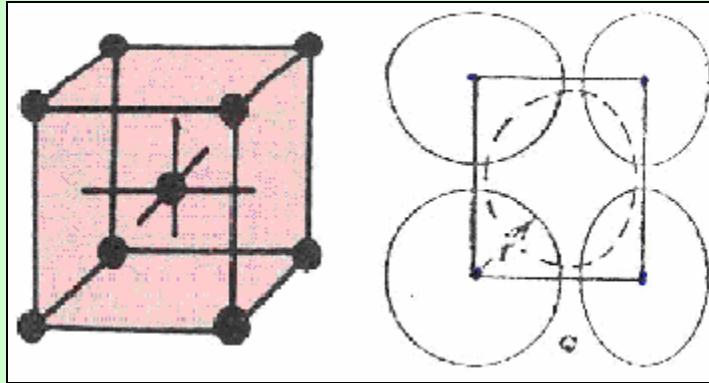


**(ب) مكعب جسمي المركز (Body-Centred Cubic)****خلية مكعبة مجسمة (Body-Centred)****خلية مكعبة مركزية الجسم Body-Centered Cubic Unit Cell**

وهي عبارة عن خلية مكعبة لها ثماني ذرات في أركان المكعبات (نقاط شبكية عند الأركان) وذرة في وسط المكعب (نقطة شبكية في مركز الخلية). ويمتاز إضافة الى ما يمتاز به المكعب البسيط بوجود نقطة في مركز الخلية الوحدة (شكل ٣٤) وهذا يعني أن الخلية الوحدة تمثل نقطتين. والذرة الوسطية تلامس الذرات في الأركان المقابلة ولذلك فإن أبعاد هذا النوع عبارة عن:

$$4r = a \sqrt{3}$$

$$r = \left( \frac{a}{4} \right) \sqrt{3}$$



شكل (٣٤): الخلية المكعبة جسمية المركز (مركزة الجسم)

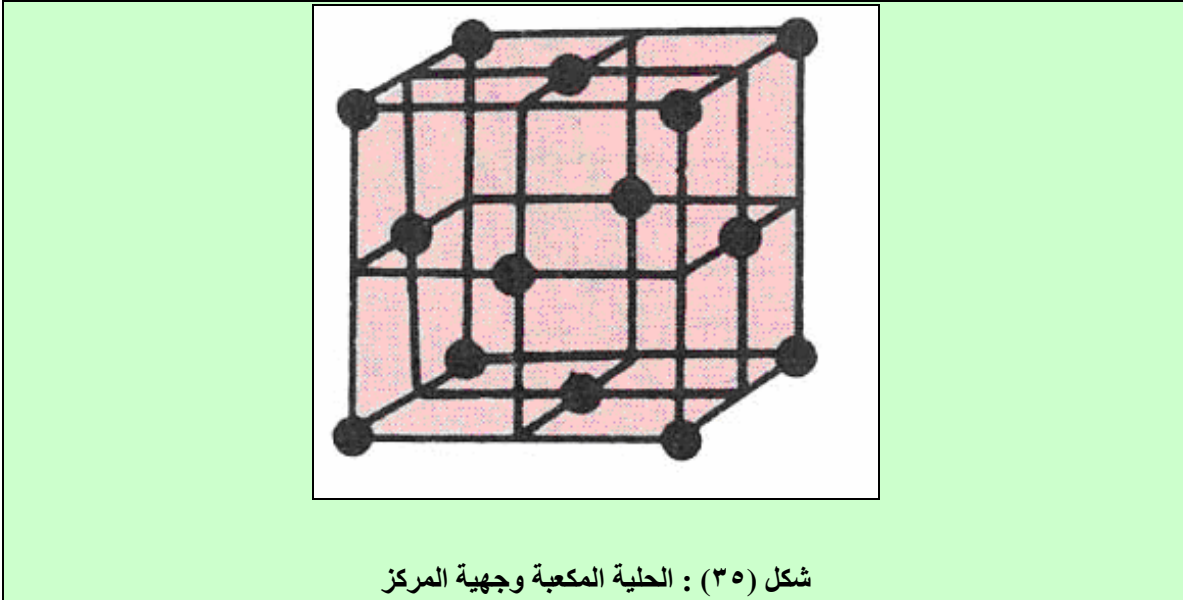
**مثالها:** تبلور معادن الكروم (Cr) والحديد (Fe) والتنجستن (W)



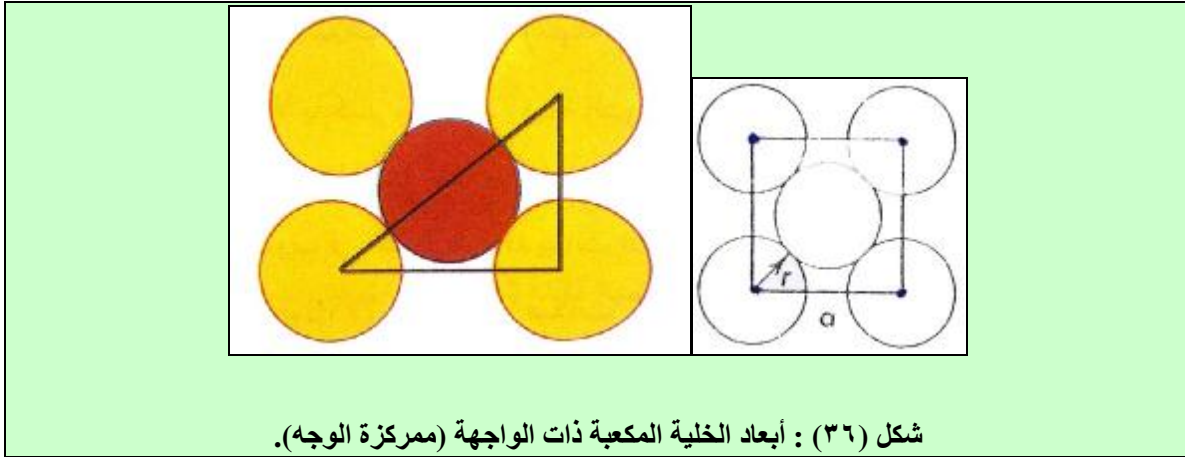
**ج) مكعب وجهي المركز Face-Centred Cubic (الخلية المكعبة ذات الواجهة)****الخلية الوحدة المكعبة المركزية الوجه Face – Centered Cubic Unit Cell**

وهو عبارة عن مكعب له ثماني ذرات موجودة في الأركان الثمانية للمكعب وأيضاً ست ذرات موجودة في وسط كل واجهة من الواجهات الست للمكعب (نقاط شبكية عند الأركان الثمانية ونقطة في مركز كل من وجوهه الستة).

وهذا ما يمتاز به عن المكعب البسيط (شكل ٣٥)، وبما أن كل وجه يكون مشترك بين خليتين فإن هذا يعني أن نصيب الخلية من هذه النقاط الست هو ثلاث نقاط ليكون مجمل ما تمثله الخلية هو أربع نقاط.



وعليه فالذرات في أركان المكعب لا تلامس بعضها بل تظهر الملامسة على القطر المواجه (شكل ٣٦).

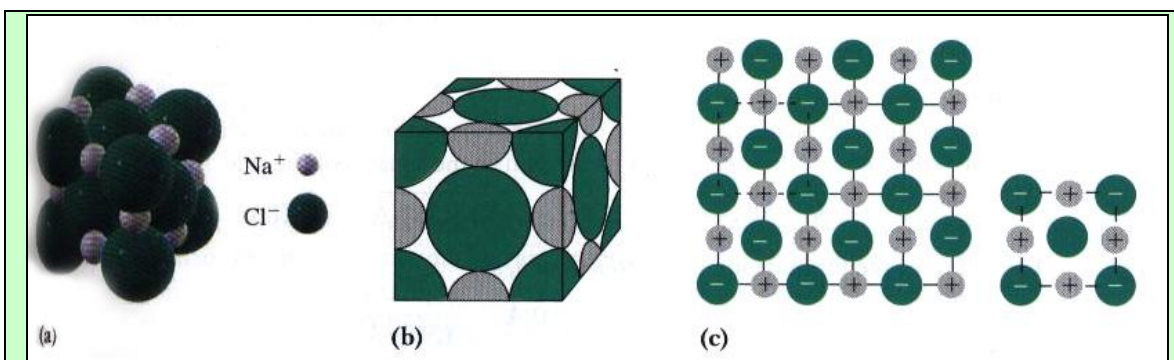


و عليه تكون أبعاده كما يلي :

$$4r = a\sqrt{2} \Rightarrow r = \left(\frac{a}{4}\right)\sqrt{2}$$

### مثالها :

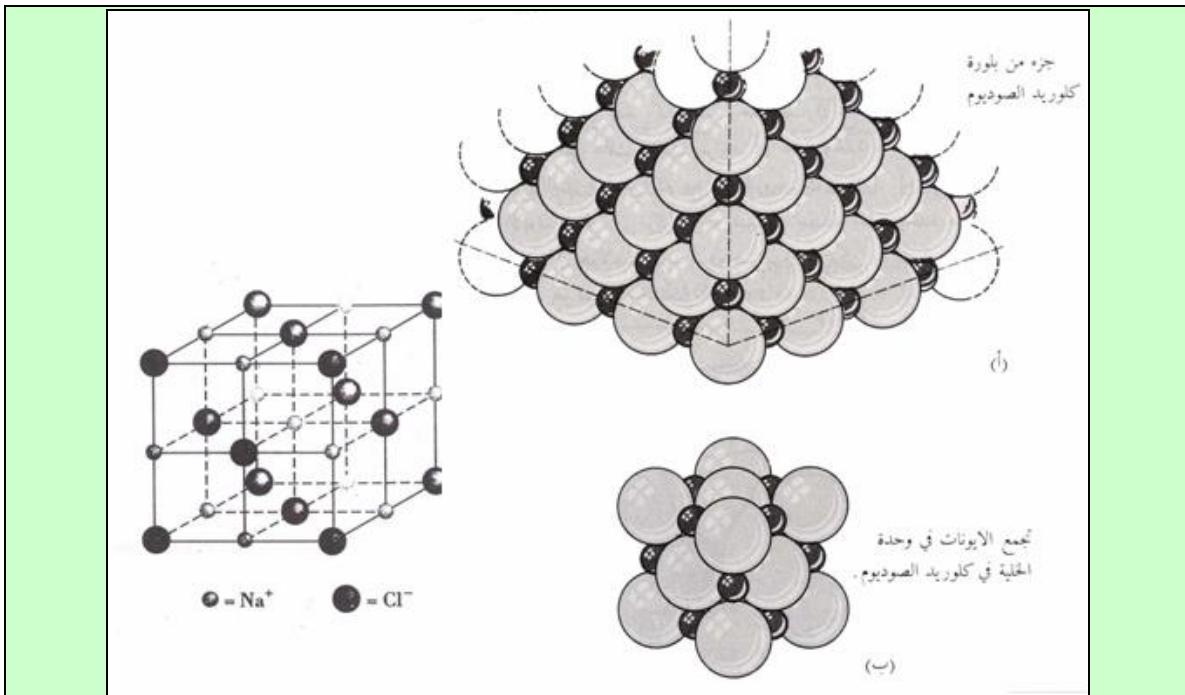
هذا النوع (مكعب مركزي الوجه) مألوف جداً من الشبكيات نجده في بلورات بعض الفلزات مثل : النيكل Ni ، النحاس Cu ، الفضة Ag ، الذهب Au ، الألومينيوم Al ، جزيئات كلوريد الصوديوم NaCl (شكل ٣٧ وشكل ٣٨) والبوتاسيوم KCl والثاليوم TaCl.



**Fig. 37 :** Some representations of the crystal structure of sodium chloride, NaCl. Sodium ions are shown in gray and chloride ions are shown in green.

- a) One unit cell of the crystal structure of sodium chloride.  
 b) A representation of the unit cell of sodium chloride that indicates the relative sizes of the  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  ions as well as how ions are shared between unit cells. Particles at the corners, edges, and faces of unit cells are shared by other unit cells. Remember that there is an additional  $\text{Na}^+$  ion at the center of the cube.  
 c) A cross-section of the structure of NaCl, showing the repeating pattern of its unit cell at the right.

والشبيكات المكعبة ليست من المعالم المميزة للعديد من العناصر فحسب، وإنما لكثير من المركبات الهامة والمألوفة أيضاً شبكات مكعبة. فعلى سبيل المثال، أحد أكثر المركبات شيوعاً، هو كلوريد الصوديوم NaCl، يكون بلورات لها شبكية مكعبة مركزية الوجه، ويبين الشكل (٣٨ أ) جزءاً من بلورة NaCl بالإضافة إلى خليتها الوحدة (شكل ٣٨ ب). لاحظ كيف تحتل أيونات الكلوريد مواقع مناظرة للنقاط الشبكية بينما حشرت أيونات الصوديوم بينها. ويدعى هذا النوع من ترتيب الأيونات الموجبة والسالبة بنية الملح الصخري (Rock Salt). ومن الممكن إيجاد بنيات مماثلة للعديد من هاليدات العناصر القلوية الأخرى أيضاً – على سبيل المثال : LiCl, KCl



شكل (٣٨) : البنية البلورية لكلوريد الصوديوم.  
 (أ) قسم من بلورة NaCl تظهر ترتيب أيونات الكلوريد (الكرات الضخمة) وأيونات الصوديوم (الكرات الصغيرة).  
 (ب) ترتيب الأيونات في الخلية الوحدة المكعبة المركزية الوجه لكلوريد الصوديوم.

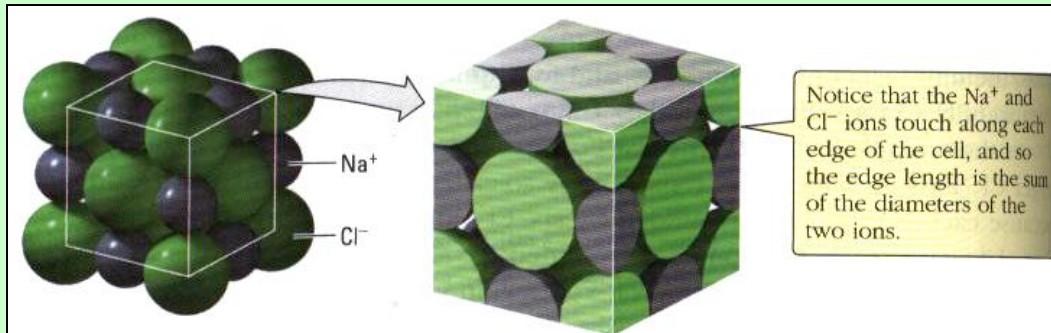
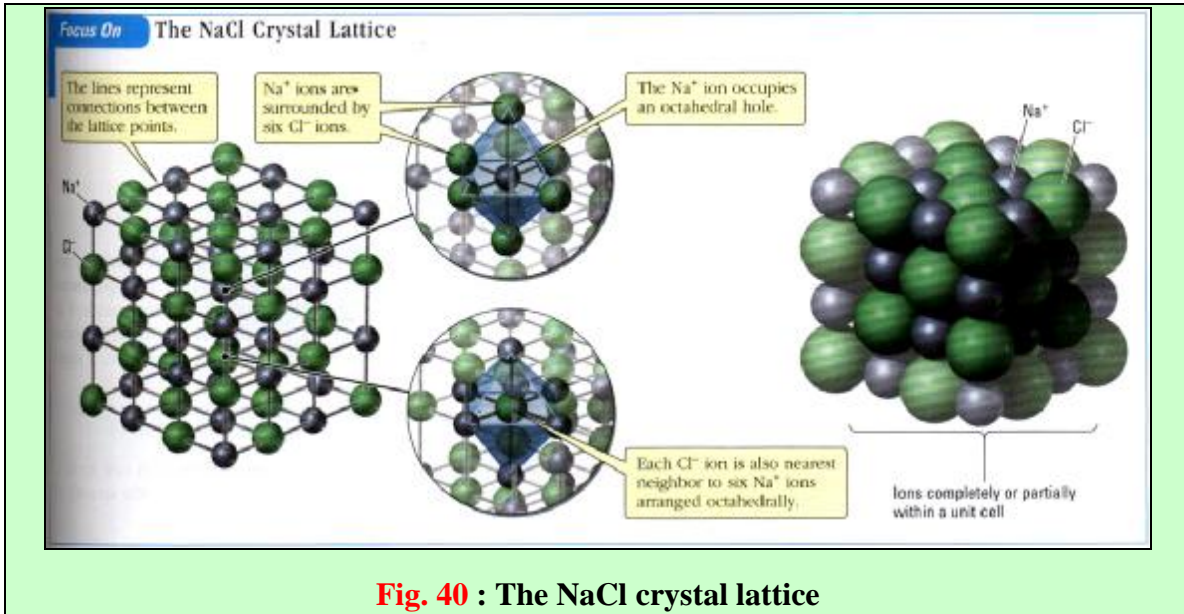


Fig. 39 : A NaCl unit cell



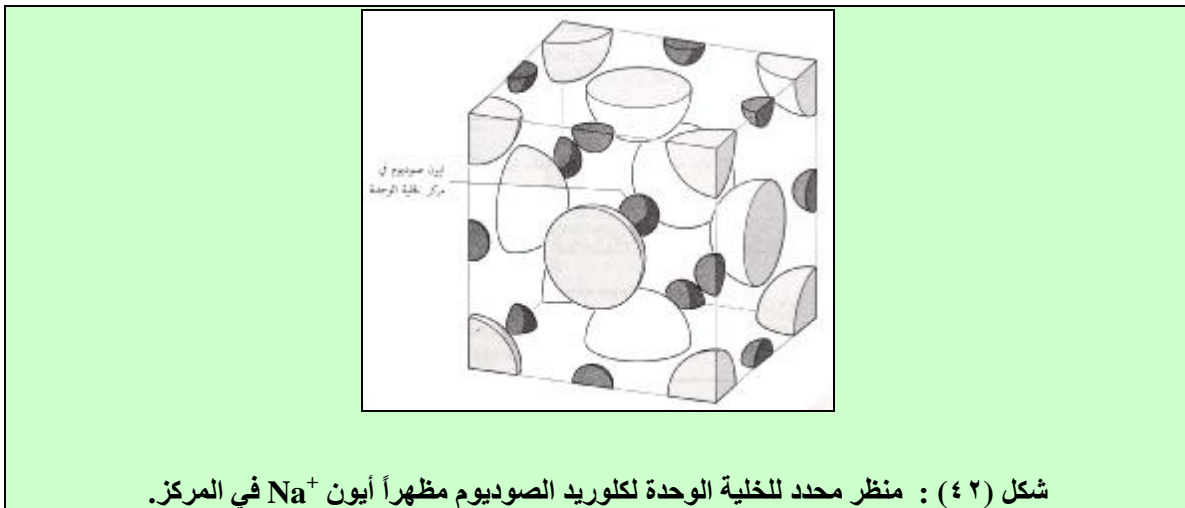
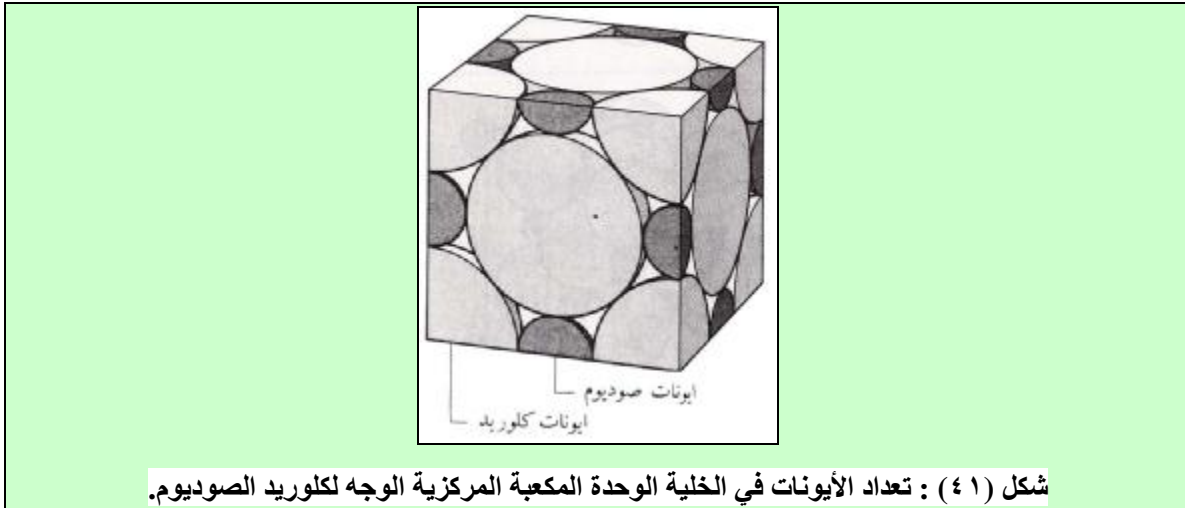
**ومن العوامل التي تحدد نوع الشبكية والبنية التي يمكن لمركب أيوني أن يكونها:**

- الحجم النسبية للأيونات
  - ونسبة عدد الأيونات السالبة للموجبة في البلورة.
- أما موضوع الحجم فهو شائك ومعقد، لذلك فإننا لن نقوم ببحثه، ولكن أهمية نسبة الأيون السالب الى الأيون الموجب ليس من الصعب رؤيتها.
- وبما أن أية بلورة من البلورات تتكون من عدد ضخم من وحدات الخلايا، فمهما تكون نسبة الأيون السالب الى الأيون الموجب في البلورة ككل، يجب أن تكون هي نفسها للخلية الوحدة.
- فدعنا نقوم بعد أيونات الكلوريد والصوديوم في الخلية الوحدة (NaCl) لنبرهن أن النسبة واحد لواحد. إلا أنه عند قيامنا بذلك يجب علينا أن نحترس لأن الأيونات الواقعة عند الأركان، وعلى الأضلاع وفي مركز الوجوه يتم مشاركتها بين واحد أو أكثر من الخلايا الوحدة الأخرى.
- ومن هنا فإن الأيون الواقع عند ركن خلية وحدة مشارك مع سبعة آخرين. وفي الشكل (٤١) نرى أن:

## الفصل الرابع: الحالة الصلبة

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاني

- ثمناً (1/8) واحداً فقط من مثل ذلك الأيون يتواجد في خلية وحدة ما.
- الأيون الواقع على كل ضلع من الأضلاع والذي يتم إشراكه مع أربعة وحدات خلايا، له رבעه فقط في أي من وحدات الخلايا هذه.
- الأيون الواقع في مركز الوجه فيساهم بنصفه لخلية وحدة ما، وذلك لأنه مشارك بين اثنتين منهما.
- وبالإضافة الى هؤلاء، هناك صوديوم لا يمكن رؤيته في الشكل (٤١) فهو واقع في مركز الخلية الوحدة كما هو مبين في الشكل (٤٢)



## وباستطاعتنا الآن عد الأيونات :

- فبالنسبة لأيونات الكلوريد، نرى بأنها تقع على الأركان الثمانية وفي مراكز الوجوه الستة.

$$8 \text{ corners} \times \frac{1}{8} \text{ Cl}^- \text{ per corner} = 1 \text{ Cl}^-$$

$$6 \text{ faces} \times \frac{1}{2} \text{ Cl}^- \text{ per face} = 3 \text{ Cl}^-$$

---


$$\text{Total} = 4 \text{ Cl}^-$$

وهكذا فإن المجموع الكلي الموجود هو أربعة أيونات من الكلوريد ضمن الخلية الوحدة.

- أما بالنسبة لأيونات الصوديوم، فلدينا واحدة على طول كل من الأضلاع الإثني عشر للمكعب، والتي تساهم كل منها بربع للخلية الوحدة. مضافاً إليها واحدة في المركز وتقع ضمن الخلية الوحدة بأكملها.

$$12 \text{ edges} \times \frac{1}{4} \text{ Na}^+ \text{ per edge} = 3 \text{ Na}^+$$

$$1 \text{ Na}^+ \text{ in center} = 1 \text{ Na}^+$$

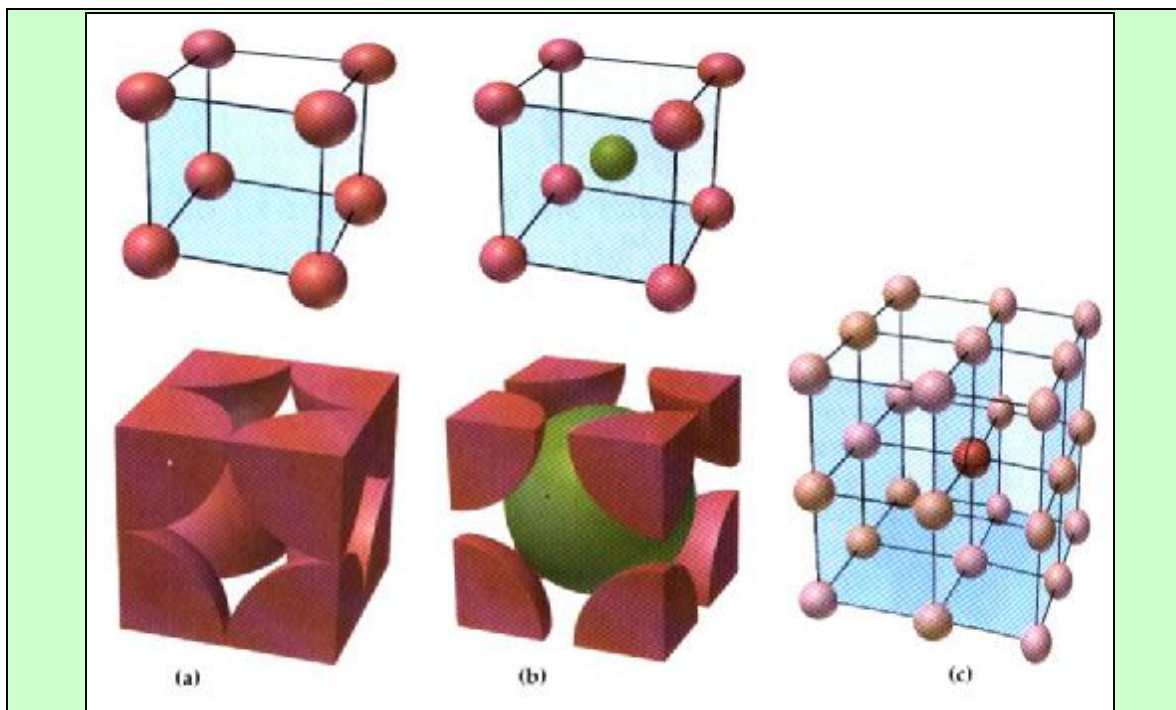
---


$$\text{Total} = 4 \text{ Na}^+$$

فعدد أيونات الصوديوم في الخلية الوحدة هو أيضاً أربعة، لذلك فإن هذا يعني أن أيونات  $\text{Na}^+$  و  $\text{Cl}^-$  موجودة بنسبة واحد لواحد. وهو أمر ضروري للبلورة حتى تكون متعادلة كهربياً.

هذا ويجب أن تكون نسبة الأيون السالب الى الأيون الموجب في أية مادة تتبلور مكونة بنية الملح الصخري كنسبة واحد لواحد. وكلوريد الصوديوم وهاليدات العناصر القلوية الأخرى لها صيغ تقي بهذا الشرط. والعديد منه تكون بلورات لها هذه البنية ولأكسيد الكالسيوم،  $\text{CaO}$ ، أيضاً بنية الملح الصخري. وهذا ممكن بسبب صيغته. إلا أنه لا يمكن

أن يكون بمقدور  $\text{CaCl}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  تكوين بلورات لها بنية الملح الصخري (علل) لأن نسبة الأيون السالب الى الأيون الموجب تمنع ذلك. وهكذا نرى أن صيغة المركب تضع بعض القيود على أنواع البنيات البلورية التي تستطيع أو لا تستطيع الحصول عليها.



**Fig. 43 :** Geometries of (a) primitive-cubic and (b) body-centered cubic unit cells in both a skeletal view (top) and a space-filling view (bottom). Part (c) shows how eight primitive-cubic unit cells stack together to share a common corner.

**Table 3**

Summary of the Four Kinds of Packing for Spheres				
Structure	stacking Pattern	Coordinati on Number	Space Used %	Unit Cell
Simple cubic	a-a-a-a-	6	52	Primitive cubic
Body-centered cubic	a-b-a-b-	8	68	Body-centered cubic
Hexagonal closest-packed	a-b-a-b-	12	74	(Non cubic)
Cubic closest-packed	a-b-c-a-b-c-	12	74	Face-centered cubic



### الأشعة السينية والتركيب البلوري X-ray and Crystal Structure

يوجد عدة طرق لتعيين تركيب المواد الصلبة ومنها استخدام أشعة إكس الطيفية، وهذه الطريقة تستخدم في الكيمياء لغرضين أساسيين وهما :

● إثبات المادة الصلبة

● وتعيين المحاور الثلاث للذرات الموجودة في الجزيء.

فمن الشكل الهندسي الفراغي للجزيئات نحصل على معلومات كافية حول طبيعة قوى الربط بين الذرات أو الأيونات في الجزيئات أو الجزيئات نفسها.

### مقارنة بين التحليل الكيميائي والتحليل بأشعة إكس :

التحليل بأشعة X لها أفضلية عن استخدام التحليل الكيميائي :

● فمثلاً تؤخذ كمية صغيرة من المادة المطلوب تحليلها، كما يؤخذ في التحليل مخلوط أسطح صلبة، حيث يخبرنا التحليل الكيميائي أي من الذرات أو الأيونات الموجودة، ولكن لا يعطي ولا يخبرنا عن كيفية ربط هذه الذرات ببعضها.

● وكما يخبرنا التحليل الكيميائي عن وجود الأيونات في المركب المزدوج ( $\text{NaNO}_3$ ) ( $\text{KCl-H}_2\text{O}$ ) وهي ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) في حجم معين أو حجوم معينة، ولكن لا يعطي فكرة عن أي من هذه المركبات موجودة في شكل مثل ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ , ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ). أو جميع هذه الأملاح الأربعة السينية).

والدراسة على الحالة الصلبة تساعدنا ليس فقط لحل بعض الآلاف للتركيبات الجزيئية ولكن يعطينا أيضاً التغير الأساسي في تصور التكافؤ.

### الحصول على أشعة إكس :

يمكن الحصول على أشعة إكس بتسليط إلكترونات عالية الطاقة على فلز، عند ذلك تثار وتطرد الإلكترونات الداخلية، وبذلك تنزل الإلكترونات الخارجية لتحل محلها وينتج عن ذلك طاقة عالية على هيئة أشعة إكس.

### أهمية الأشعة السينية :

ساهمت الأشعة السينية في دراسة التراكيب البلورية للمواد الصلبة.

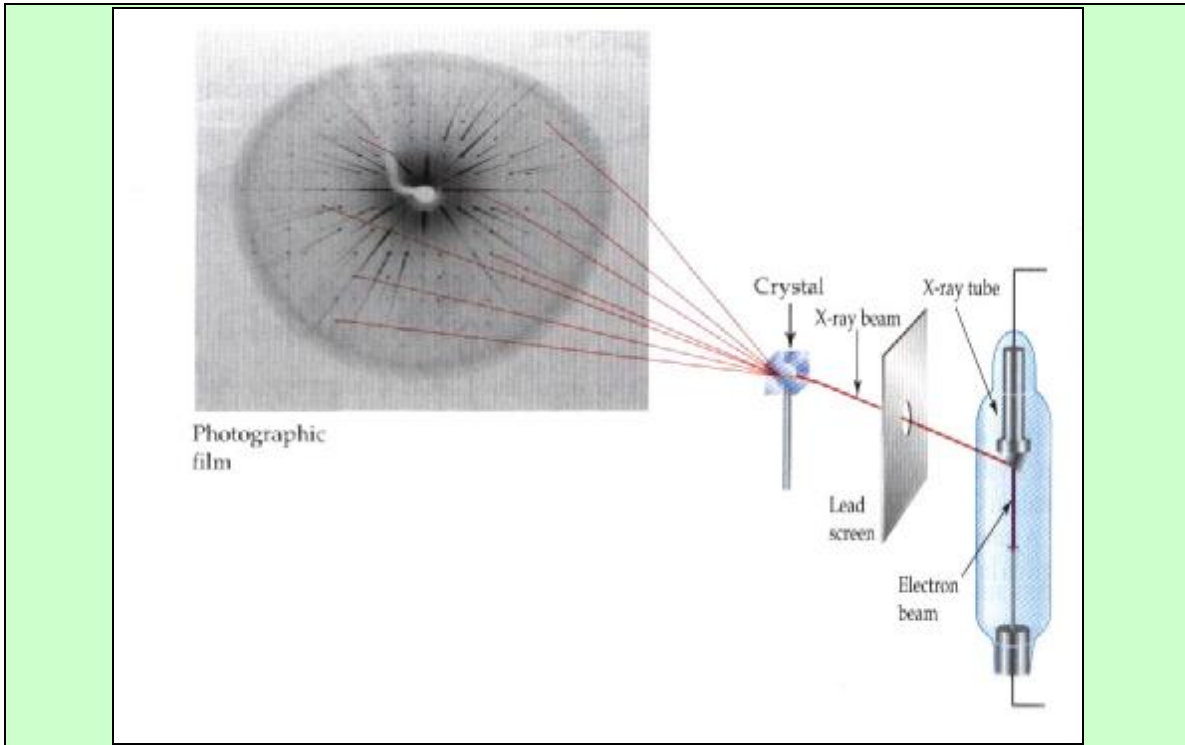
### حيود الأشعة السينية X – ray Diffraction

من المعلوم أنه بإمكان أي شخص رؤية الأشياء عن طريق الضوء المرئي والعين المجردة، وإذا ما دعت الحاجة إلى التعرف إلى كيفية ترتيب ذرات المادة، أو أيوناتها أو جزيئاتها في بلوراتها، فذلك يحتاج إلى ضوء ذي طول موجي قصير للغاية.

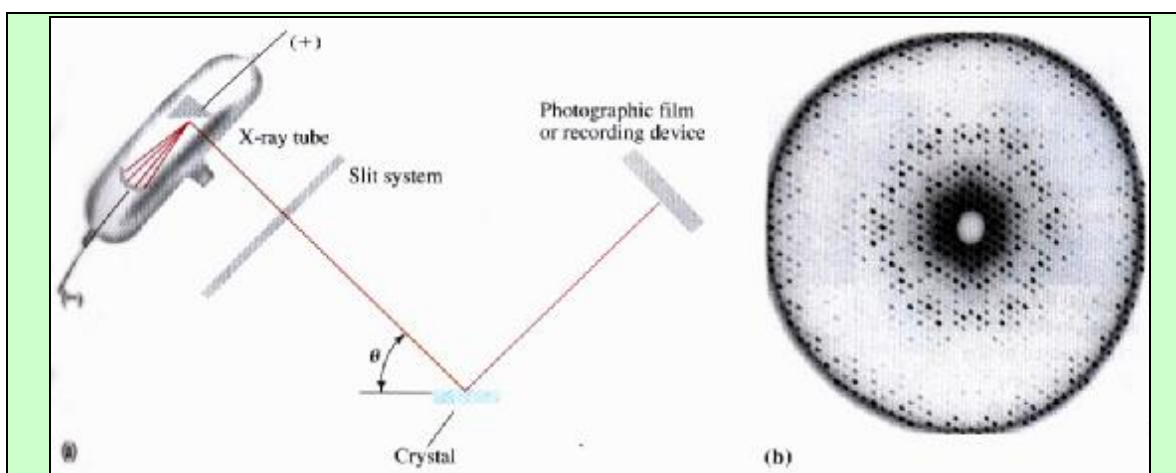
ولقد أشار الفيزيائي الألماني ماكس فون لاو Max von Laue عام 1912م، أنه من الممكن استخدام بلورة ما كمحزوز حيود ثلاثي الأبعاد، إذا كان لطول موجة الإشعاع الساقط نفس الدرجة من القيمة كما للمسافة بين الجسيمات في المادة الصلبة. ويتحقق هذا الشرط في الأشعة السينية التي تمتلك أطوال موجات تعادل تقريباً  $0.1 \text{ pm} = 100 \text{ nm}$ .

$$*قيمة 1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m} ، وقيمة 1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

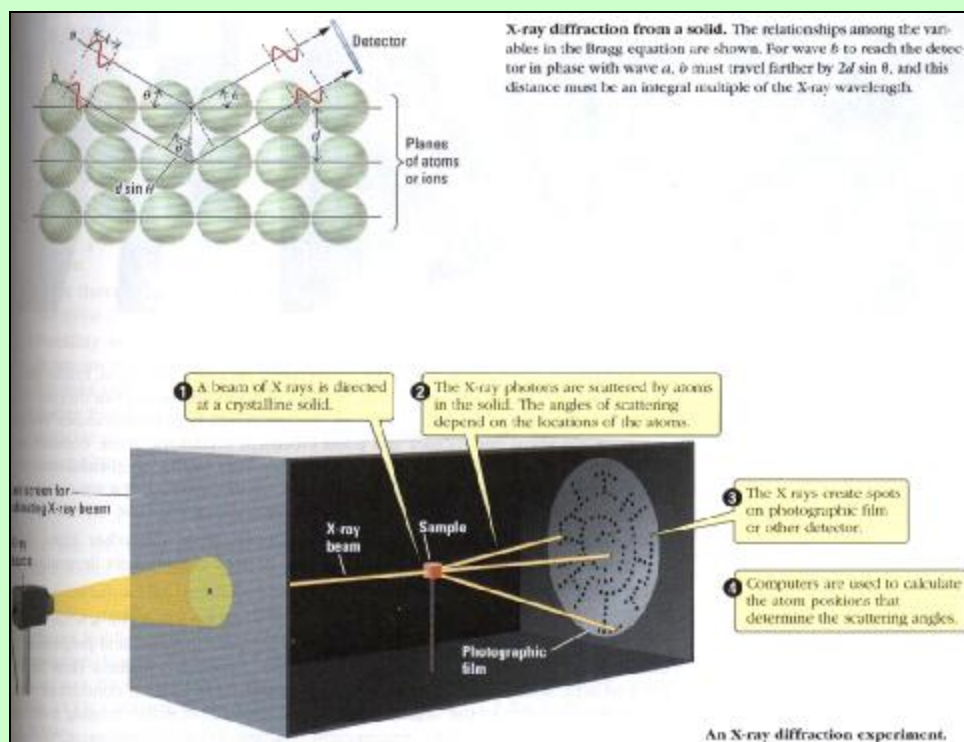
فعندما تتصادم حزمة من أشعة X بذرات المادة، تتداخل هذه الأشعة مع اليكترونات تلك الذرات، بينما تنعكس الحزمة الأصلية أو تنحرف أو تنتشر في جميع الإتجاهات. يرتبط نمط انتشار هذه الإشعاعات بتوزيع الشحنة الإليكترونية لهذه الذرات. ولا يمكن أن تميز العين أو العقل أشعة X. وعلينا بذلك أن نجمع أشعة إكس المنتشرة لتعطي عينة أو نموذجاً مرئياً كتلك الموضحة على فيلم فوتوغرافي (شكل ٤٤، ٤٥، ٤٦، ٤٧)، ثم علينا بعد ذلك الاستدلال على البناء التركيبي الميكروسكوبي للمادة بواسطة هذا النموذج المرئي. وقد تطورت أخيراً مقدرة طرق حيود أشعة إكس باستخدام الحاسبات عالية السرعة في تنمية أو تطوير البيانات الكثيرة لأشعة إكس.



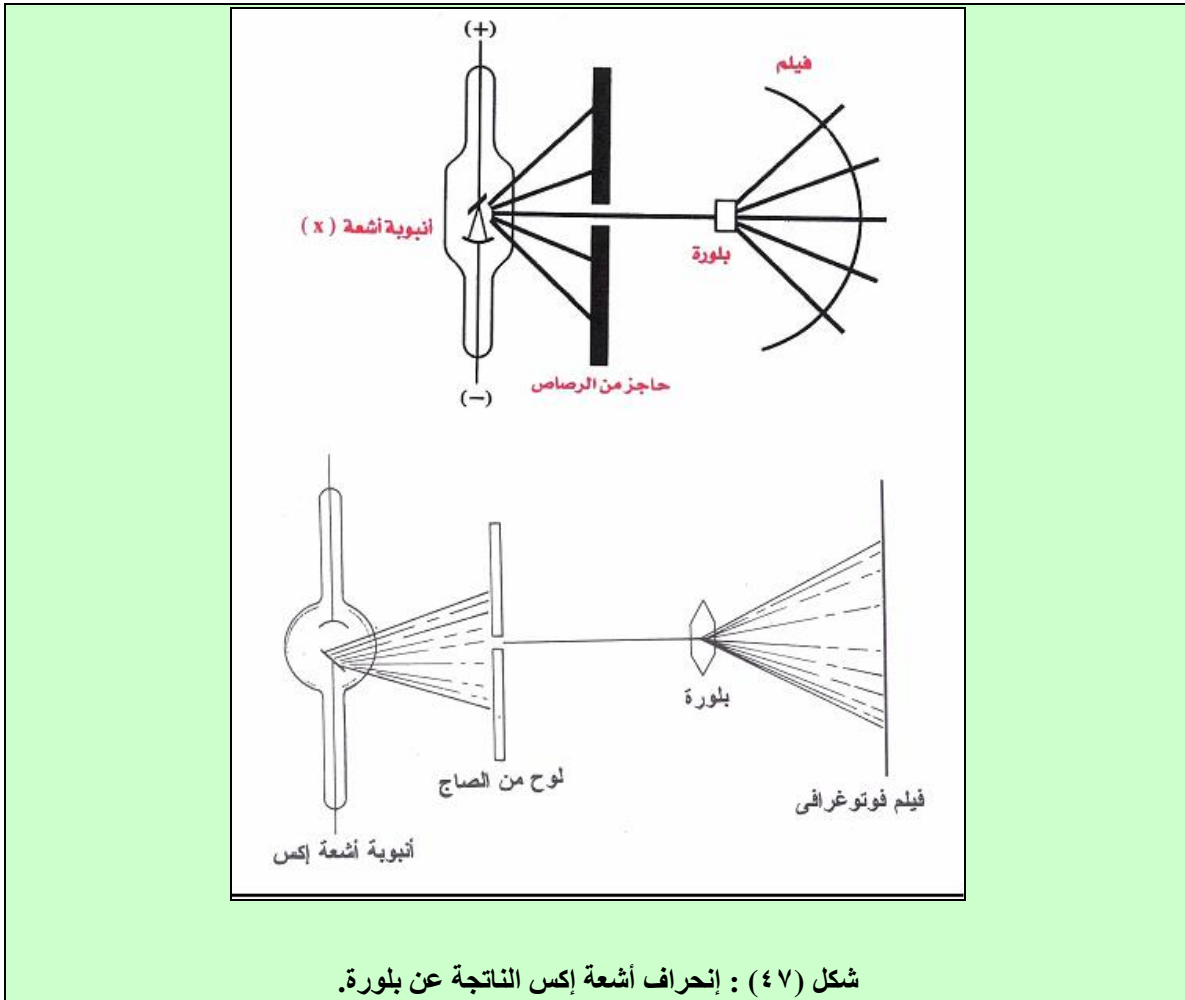
**Fig. 44 : An X-ray diffraction experiment.** A beam of X rays is passed through a crystal and allowed to strike a photographic film. The layers are diffracted by atoms in the crystal, giving rise to a regular pattern of spots on the film.



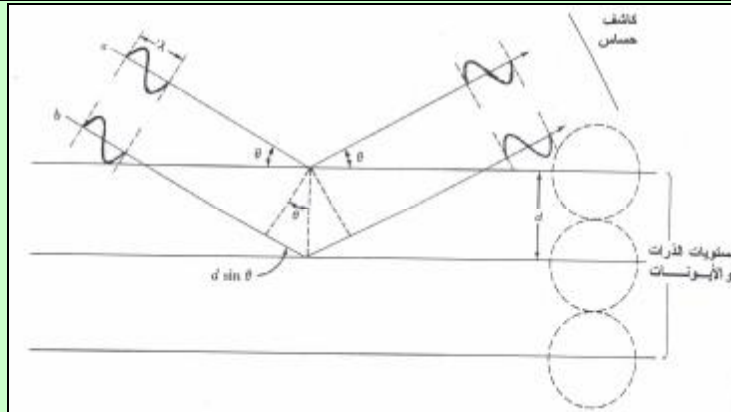
**Fig. 45 : X-ray diffraction by crystals (schematic).**



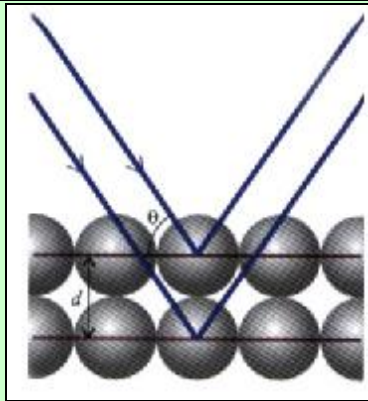
**Fig. 46 : An X-ray diffraction experiment.**



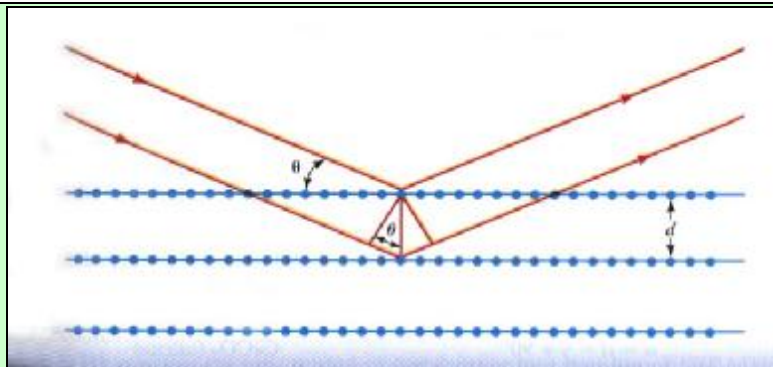
والشكل (٤٨، ٤٩، ٥٠) يوضح طريقة انتشار أشعة X الصادرة (أو المنبعثة) من بلورة. ويمكن تحليل بيانات أشعة X أو شرحها بالإستعانة بالتحليل الهندسية المقترحة بواسطة العالم وليام براغ (1912) كما في الأشكال (٤٨ - ٥٠).



شكل (٤٨) : تحديد البناء التركيبي بواسطة أشعة إكس.



**Fig. 49** : The distance  $d$  between layers of atoms determines the angle  $\theta$  at which the x-rays reflected from the two layers are in phase and interfere constructively.



**Fig. 50** : Reflection of a monochromatic beam of X-rays by two lattice planes (layers of atoms) of a crystal.

يتضح من الشكل (٥١، ٥٢) وجود شعاعين من حزمة أشعة إكس أحادية الطول الموجي (طول موجي مفرد) مميزة بـ  $a$  و  $b$ . تعكس الموجة  $a$  بأحد مستويات الذرات أو الأيونات في البلورة، بينما تعكس الموجة  $b$  مستوى ذرات البلورة الآخر (السفلي)، فنلاحظ أن الموجة  $b$  تسير منعكسة مسافة أكبر من تلك التي تقطعها الموجة  $a$  والمسافات الإضافية التي تسيرها (أو تقطعها) الموجة  $b$  تساوي  $2d \sin\theta$  (سيتم إثبات ذلك لاحقاً).

تزيد شدة أو قوة الإشعاعات المنتشرة عندما تعزز الموجتين ( $a, b$ ) بعضهما البعض، أي عندما تنطبق ذروتيهما وحوضهما معاً، ولتحقيق ذلك يجب أن تكون المسافة الإضافية التي تقطعها الموجة  $b$  مساوية لمضاعفات الطول الموجي لأشعة إكس أي  $n$ :

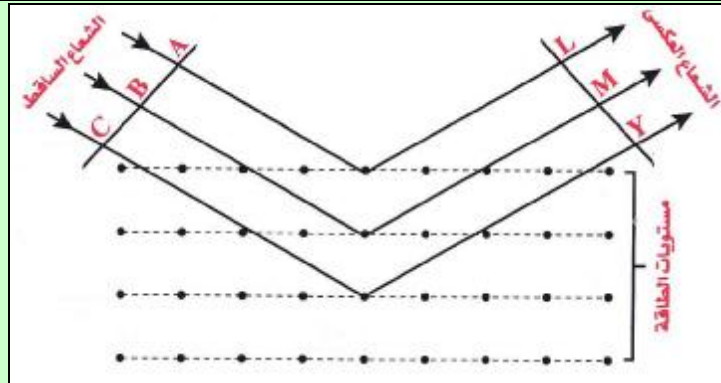
$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

ومن قيم  $\theta$  المقاسة عندما تكون شدة أشعة إكس المشتتة قصوى وقيم  $\lambda$  (الطول الموجي) يمكن حساب المسافة  $d$  بين الطبقات الذرية. وباستعمال اتجاهات مختلفة للبلورة يمكن تحديد الأبعاد الذرية والكثافة الإلكترونية للاتجاهات المختلفة خلال البلورة أو بمعنى آخر تحديد شكل البلورة.

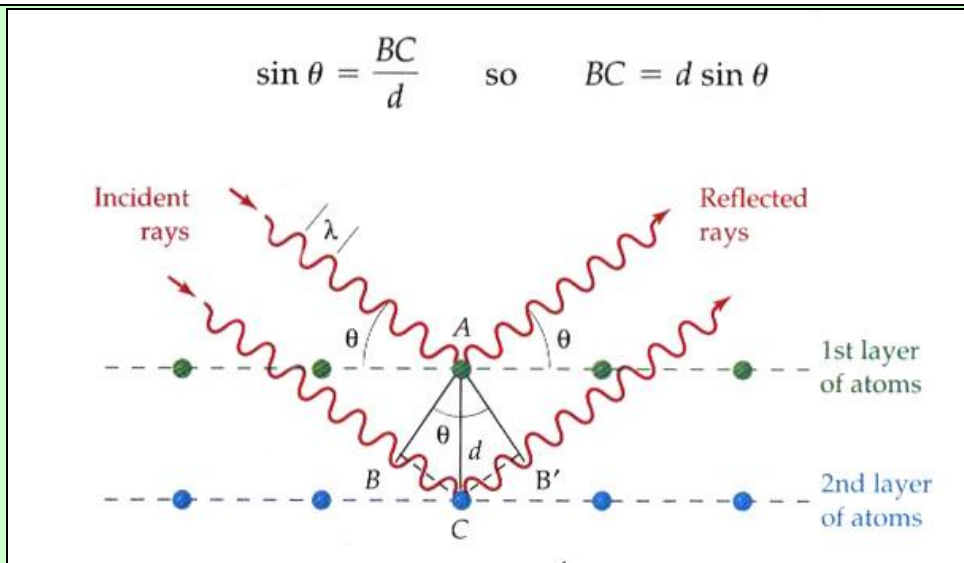
(س) ما سبب استخدام الأشعة السينية في دراسة التراكيب البلورية؟

بسبب أن طول موجتها في حدود (0.1 nm) وهو نفس المدى الذي تكون عليه الأبعاد البلورية أيضاً (حيث  $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ ).

وعند تسليط أشعة إكس X-ray على بلورة صلبة فإن هذه البلورة تمتص بعض هذه الأشعة ثم تبثها من جديد في كافة الاتجاهات. وهكذا تكون كل ذرة مصدراً لموجات ثانوية، ويقال إن الأشعة السينية تبعثت بواسطة الذرات (٥١، ٥٢)



شكل (٥١) : انحراف أشعة X

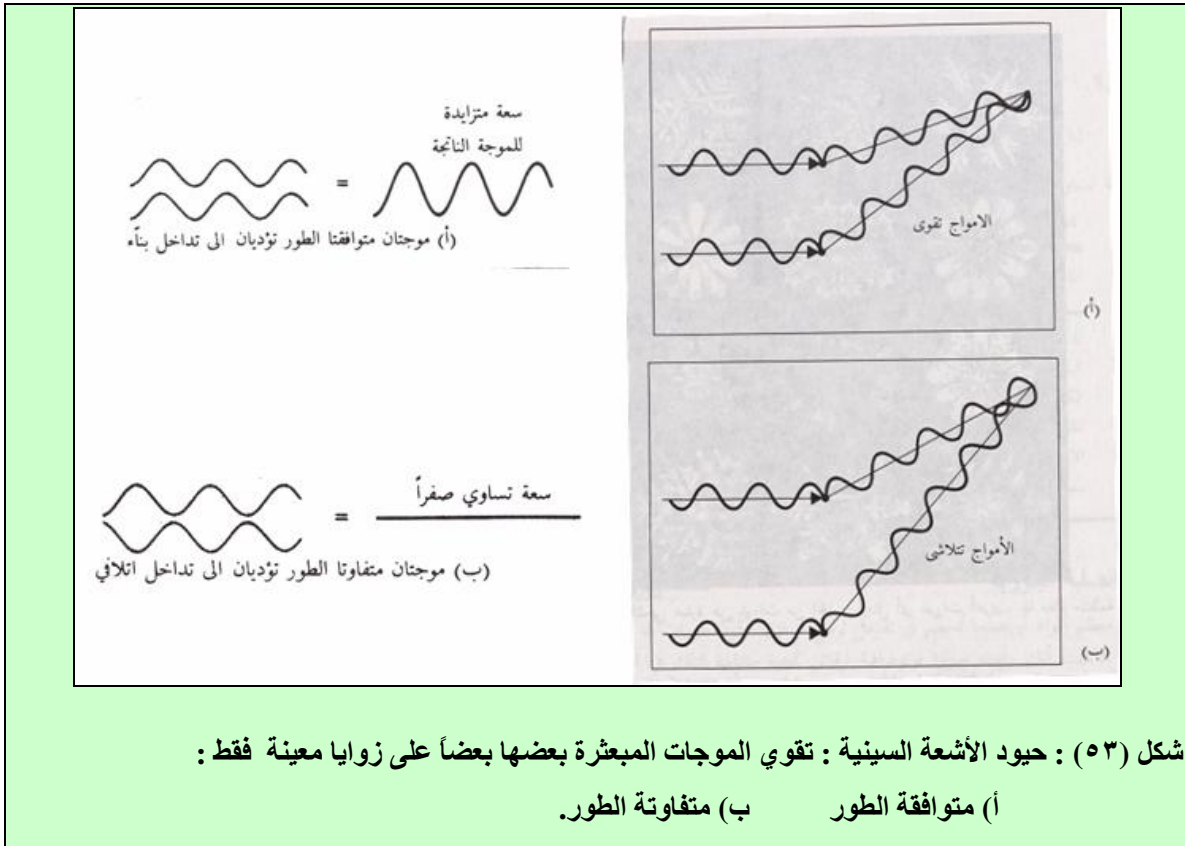


**Fig. 52 :** Diffraction of X rays of wavelength  $\lambda$  from atoms in the top two layers of a crystal. Rays striking atoms in the second layer travel a distance equal to  $BC + CB'$  farther than rays striking atoms in the first layer. If this distance is a whole number of wavelengths, the reflected rays are in-phase and interfere constructively. Knowing the angle  $\theta$  then makes it possible to calculate the distance  $d$  between layers.

وتتداخل هذه الموجات الثانوية الصادرة عن مختلف المصادر مع بعضها بعضاً، وتقوم إما بتقوية (شكل ٥٣ أ) أو اختزال (٥٣ ب) بعضها بعضاً. ففي بعض الإتجاهات، تكون الموجات المنبثقة من كافة الذرات تقريباً والموجودة في ترتيب منظم متوافقة الطور –



أي تنطبق قمم وقرارات الموجات على بعضها (شكل ٥٣ أ). وتشاهد حزم من الأشعة السينية الشديدة في هذه الإتجاهات. أما في كافة الإتجاهات الأخرى، فالموجات الصادرة عن مختلف الذرات متفاوتة الطور وتختزل بعضها بعضاً، لذلك لا يكشف عن وجود أشعة ذات أية شدة (شكل ٥٣ ب).



### توضيح عمل الأشعة السينية :

إذا تصورنا وجود ذرات منتظمة في عدة مستويات المسافة بينها (d) وبافتراض تسليط أشعة سينية عليها بحيث يكون الإشعاعان الساقطان في نفس الطور (in phase) ، ولو افترضنا أن أحد ذرات المستوى الأول عكست الإشعاع الأول كما في الشكل (٥٤) فإنه ولكي يكون الإشعاع الثاني في نفس الطور مرة أخرى مع الأول بعد الإنعكاس فإن المسافة الإضافية التي قطعها بعد الإنعكاس وهي (BC + CD) يجب أن تساوي :

## الفصل الرابع: الحالة الصلبة

إعداد/ د. عمر بن عبد الله المنزاري

$$BC + CD \longleftrightarrow n \lambda$$

حيث (  $n = 1, 2, 3, \dots$  ) أي تساوي طول الموجة للإشعاع الساقط أو مضاعفاته الصحيحة.

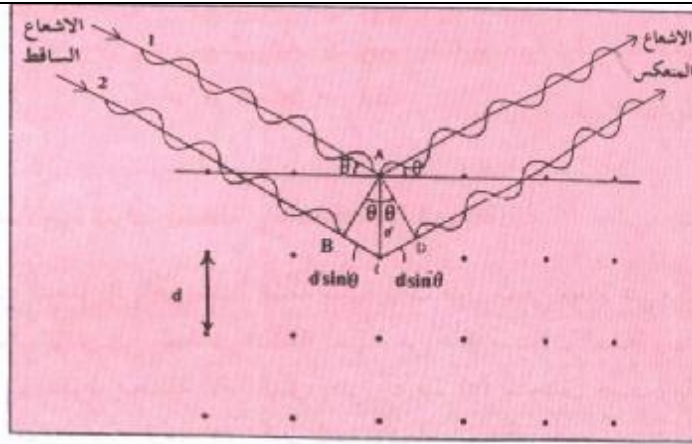
$$\sin \theta = \frac{BC}{AC}, \quad AC = d$$

$$BC = d \sin \theta$$

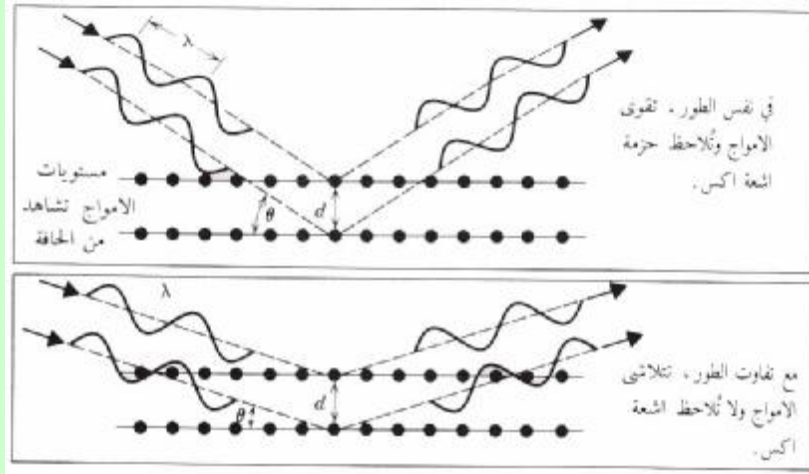
$$CD = d \sin \theta$$

$$BC + CD = 2 d \sin \theta$$

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$



شكل (٥٤) : انعكاس الأشعة السينية من جراء اصطدامها بذرات موجودة في عدة مستويات، ويلاحظ أن الإشعاع (2) يقطع بعد الإنعكاس مسافة أطول من الأول.



شكل (٥٥) : قانون براغ : برهن براغ على أن الموجات من مسطحات الذرات المختلفة تكون متوافقة الطور فقد عندما تتحقق المعادلة  $n\lambda = 2 d \sin\theta$

وقد قام عالمان إنجليزيان هما ويليم براغ وابنه لورانس Lawrence-William Bragg بمعالجة حيود الأشعة السينية وكأنها معكوسة بواسطة طبقات متعاقبة ضمن المادة. وباستطاعتنا أن نرى من خلال هذا الرسم (شكل ٥٤، ٥٥) أن الحزم المعكوسة من الطبقات العميقة عليها أن تقطع مسافة أطول للوصول الى الكاشف، يجب أن تكون هذه الموجات متوافقة الطور مع تلك المعكوسة من الطبقات العليا. وهذا يعني بالضرورة أن المسافة الإضافية المقطوعة من قبل الحزمة الأعمق نفاذاً يجب أن تكون مضاعفاً صحيحاً لطول موجة الأشعة السينية (شكل ٥٤، ٥٥).

وقد استفاد العالم براغ وابنه من هذه الظاهرة حيث توصلوا إلى أن الأشعة السينية تخترق البلورة وتنعكس على طبقات متتالية من الدقائق داخل البلورة. والمعادلة الأخيرة التي أثبتناها:

$$n \lambda = 2 d \sin\theta$$

تعرف بمعادلة براغ (Bragg Equation) نسبة الى وليام هنري براغ وابنه وليام لورانس براغ اللذين تمكنا في عام (1913) من الوصول الى هذه العلاقة الهامة.

حيث :

$d$  : البعد بين طبقتين متتاليتين تعكسان الأشعة السينية

$\theta$  : الزاوية التي تدخل (وتخرج) فيها الأشعة السينية مجموعة الطبقات.

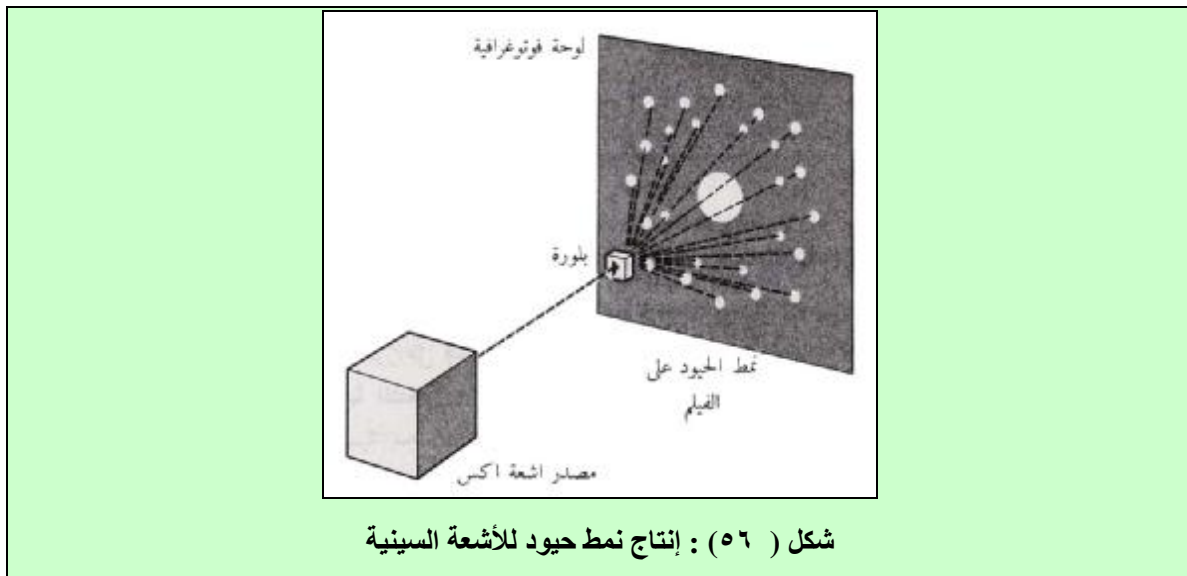
$\lambda$  : طول موجة الأشعة السينية.

$n$  : عدد صحيح يساوي (١، ٢، ٣... الخ).

إن تسليط أشعة سينية ذات طول موجي محدد ( $\lambda$ ) على مركب بلوري معين سوف يؤدي إلى انعكاس الأشعة السينية من عدة مستويات المسافة بينها ( $d$ ) ثابتة، ولكن بزوايا سقوط مختلفة، الأمر الذي يعني أن قيم ( $n$ ) ستختلف حسب زاوية السقوط بحيث كلما ازدادت قيمة ( $n$ ) تكون شدة الإشعاع المنعكس أضعف وذلك لكون زاوية السقوط أعلى.

وبهذه المعادلة برهن براغ أنه حتى نتمكن من ملاحظة أي شدة للأشعة السينية المنبثقة، يجب أن تتحقق هذه العلاقة البسيطة. ويستفاد من معادلة براغ كقاعدة لدراسة البنية البلورية بواسطة حيود الأشعة السينية.

وفي الواقع العملي فإنه يتم توجيه الأشعة السينية التي لها طول موجة معروف نو بلورة، ويتم تجسيم الزوايا التي تنعكس بها – على قطعة من فيلم فوتوغرافي (شكل ٥٦).



وعن طريق قياس الزوايا التي تنعكس الأشعة السينية بها، يصبح من السهل حساب المسافات بين مسطحات الذرات ضمن البلورة (كما في الأمثلة ١ - ٤). بالإضافة الى ذلك، إذا تم قياس شدة الأشعة السينية المعكوس، فقد يستطيع عالم البلوريات أن يستنتج المواقع الفعلية للذرات ضمن المادة الصلبة عبر طريقة معقدة نسبياً. وبهذه الطريقة تم إيجاد البنى الجزيئية للعديد من المواد.

### تطبيقات حسابية على قانون براغ

#### مثال (١)

تصطدم الأشعة السينية ذات الطول الموجي 154 pm ببلورة، ولوحظ بأنها تنعكس بزاوية مقدارها 22.5 افتراض بأن (n = 1) واحسب المسافة بين مستويي الذرات المسؤولين عن هذا الإنعكاس.

#### الحل

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

$$d = \frac{n \lambda}{2 \sin \theta}$$

$$d = \frac{1 \times 154 \text{ pm}}{2 \sin 22.5}$$

$$d = 201 \text{ pm}$$

#### مثال (٢)

سلطت أشعة سينية طول موجتها (0.154 nm) على بلورة الومنيوم، وكانت زاوية الإنعكاس (θ) هي (19.3°) احسب المسافة بين مستويات ذرات الألومنيوم على افتراض أن (n = 1).

## الحل

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

$$1 \times 0.154 = 2 d \sin 19.3$$

$$d = \frac{1 \times 0.154}{2 \sin 19.3} = 0.233 \text{ nm} = 2.33 \text{ \AA}$$

**\* مثال (٣)**

احسب الزوايا التي ستنعكس عليها الأشعة السينية التي طول موجتها (229 pm) من المسطحات البلورية المتباعدة عن بعضها بمسافة : (أ) 1 nm (ب) 200 pm افترض أن (n = 1)

**\* مثال (٤)**

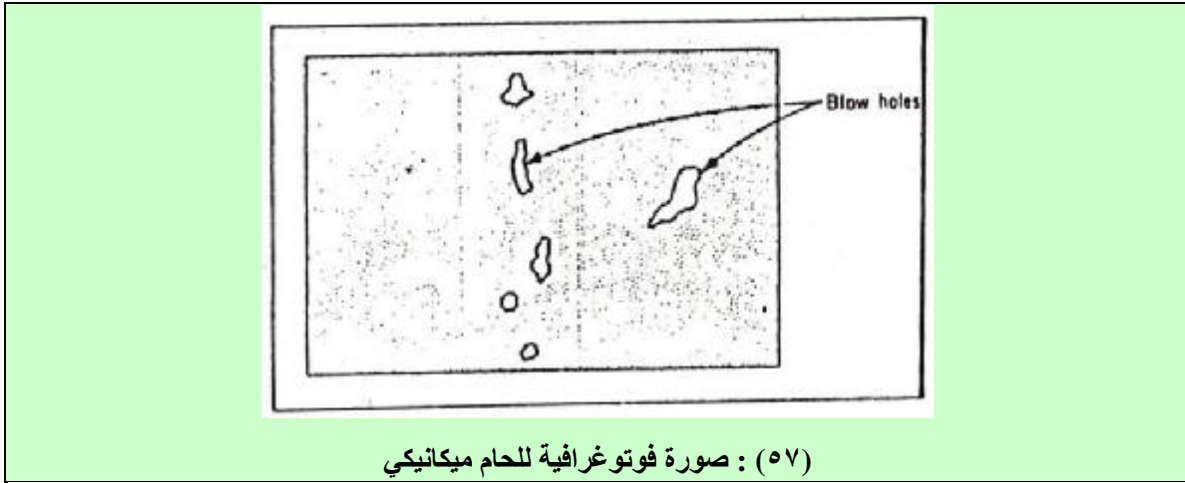
من مجموعة الزوايا التالية، حدد الزوايا التي تكون عندها الأشعة السينية ذات الطول الموجي (141 pm) التي تحيد من مسطحات ذرات متباعدة عن بعضها بمسافة (200 pm) والزوايا : (17.3, 20.5, 44.4, 55.3) افترض أن (n = 1).

**استخدامات الأشعة السينية في مجالات مختلفة**

يمكن من خلال هذه الأشعة :

- الكشف عن العظام المكسورة
- تحديد مواقع العناصر ذات النشاط الإشعاعي مثل (Ba, I<sub>2</sub>) والتي يتم حقنها في الجسم. وعادة ما يزود بها المريض، ويجري تتبع مسارها في الجسم باستخدام خاصية امتصاص أشعة إكس وذلك للكشف عن فعالية الأنسجة.

- كما تستخدم في الكشف عن مواقع الأكاسيد في لحام المعادن، ويوضح الشكل (٥٧) صورة فوتوغرافية لامتناص أشعة (X) للحام ميكانيكي يحتوي على فراغات (blow holes)، موضحة أنه لحام ضعيف.



(٥٧) : صورة فوتوغرافية للحام ميكانيكي

- تحديد مستوى السوائل في أوعية مقفولة، أو أنابيب، دون فتحها أو كسرها،
- تحديد كمية الرصاص في الجازولين.
- والظاهرة التي تنتج من امتصاص عنصر لأشعة (X) تسمى الفلوريسنس وفيها يتم فقد الكترون من غلاف الكتروني داخلي، ومثل هذه الإلكترونات لا تكون متورطة في تكوين روابط التكافؤ. وبذلك فإن طاقتها لا تعتمد على الشكل الكيميائي للذرة. وتبعاً لذلك فإن الطول الموجي لأشعة الفلوريسنس من مادة معينة لا يعتمد على الحالة الكيميائية لذلك العنصر.

### وتستخدم هذه التقنية في :

- الكشف عن عناصر عديدة، وتحديدتها في وجود كميات قليلة جداً منها. ولذلك فإن هذه التقنية تتميز عن كثير من طرق التحليل الأخرى.
- الكشف عن العناصر المشعة في النبات، والغذاء.
- الكشف عن المبيدات الحشرية الموجودة على الثمار، والأوراق.

- تحديد الفسفور في الأسمدة.
- الكشف عن بعض العناصر مثل السيلينيوم في علف الحيوان، وهو مضر إذا وجد بكمية كبيرة.
- تحديد الكبريت في البروتين بطريقة مباشرة.
- تحديد الكلور والأسترانشيوم في مصل الدم، وفي النسيج العظمي.
- كما تستخدم في أغراض التعدين، وتحليل الخامات، وتحديد نسب المواد المختلفة المضافة الى زيوت الموتورات، والوقود حيث يحدد (Ca, P, Zn, Ba) في الزيوت
- تحليل السبائك الجديدة المستخدمة في تكنولوجيا الفراغ، وتحليل السيراميك، وتحديد طريقة الحصول على كاوتشوك عالي الجودة بتحليل الكبريت، وعناصر الفلكنة الأخرى،
- كما تستخدم في الأعمال الفنية ومحتويات المتاحف وغيرها.
- وفي السنوات الأخيرة أصبح حيود الأشعة السينية أداة قوية في الكيمياء الحيوية، وقد تم بواسطتها البحث في بنيات جزيئات بعضها شديد التعقيد. فمثلاً قادت معلومات الأشعة السينية التي حصل عليها روزاليند Rosalind Franklin العلماء جيمس واتسون James Watson وفرانسيس كريك Francis Crick وموريس ويلكنس Maurice Wilkins الى استنتاج بنية اللولب المزدوج لمادة DNA، وهو انجاز أدى الى فوز واتسون وكريك وويلكنس بجائزة نوبل لعام 1962.



### تطبيقات حيود أشعة X

- (١) تتلخص أحد استعمالاتها الأكثر أهمية في قياس حجم مستويات بلورة. وتسمح مقارنة نماذج حيود لبلورات مجهولة التركيب، بنماذج لبلورات معلومة التركيب، بتحديد هوية المركبات المجهولة. كما يمكن أيضاً، الكشف عما إذا كانت المادة مركباً واحداً حينما تعطي نموذجاً واحداً، أو خليطاً من بلورات مختلفة.
- (٢) تساعد في تحديد درجة تبلر البلمرات العالية، وتأثير درجات الحرارة والرطوبة وأشعة الشمس المباشرة أو الغازات على درجة تبلرها.
- (٣) دراسة نواتج التآكل للمعادن، وتحديد معدل حدوثه، والعوامل التي تؤثر عليه.
- (٤) تؤدي دراسة حيود الأشعة السينية في اتجاهات مختلفة للبلورة الى تحديد اتجاه البلورات بتأثير السحب، أو الطرق، وبالتالي معرفة تأثير اتجاه البلورات على قوة تحمل المعادن للاستعمال.
- (٥) دراسة تركيب التربة وتأثير الأمطار، والجفاف عليها، وكذلك ميكانيكية تآكل التربة.
- (٦) دراسة تركيب الغبار الصناعي المحتوي على السيليكا، الفحم، الأسبستوس وتأثيره على جسم الإنسان.

## أنواع المواد الصلبة البلورية

## أنواع البلورات وفقاً للجسيمات المكونة للبلورة

## Types of Crystalline Solids

تختلف بلورات المواد الصلبة من ناحية التركيب البلوري والخواص حسب نوعية الجسيمات المكونة للبلورة.

## أولاً : البلورات الأيونية

## Ionic Crystals

## تعريف البلورات الأيونية :

هي التي تتكون من انتظام الأيونات الموجبة (الكاتيونات) والأيونات السالبة (الأنيونات) (أيونات متضادة الشحنة) في أحد الأشكال البلورية المعروفة ويكون الإنتظام عن طريق التجاذب بين الأيونات السالبة والموجبة (تجاذب إلكتروستاتيكي).

ولكون التجاذب يتم بين أيونات تربط بينها قوة إلكتروستاتيكية كبيرة، فإن الطاقة الشبكية الناتجة من هذا التجاذب ستكون عالية وهي التي تسمى بحرارة التبلور، وعكسها هي الطاقة اللازمة لتفكيك البلورة الى أيوناتها وتسمى بطاقة الشبكة البلورية.

ويتحدد نوع الشبكة في هذا النوع من البلورات بواسطة الأحجام النسبية للأيونات وشحناتها. فعندما تتكون البلورة، ترتب الأيونات نفسها بحيث تزيد من التجاذب الى الحد الأعلى وتقلص من التنافر الى الحد الأدنى. وبالتالي فإن البلورات الأيونية تتصف بما

يلي :

(١) طاقة الشبكة البلورية لها مرتفعة

(٢) درجات انصهارها وجليانها مرتفعة.

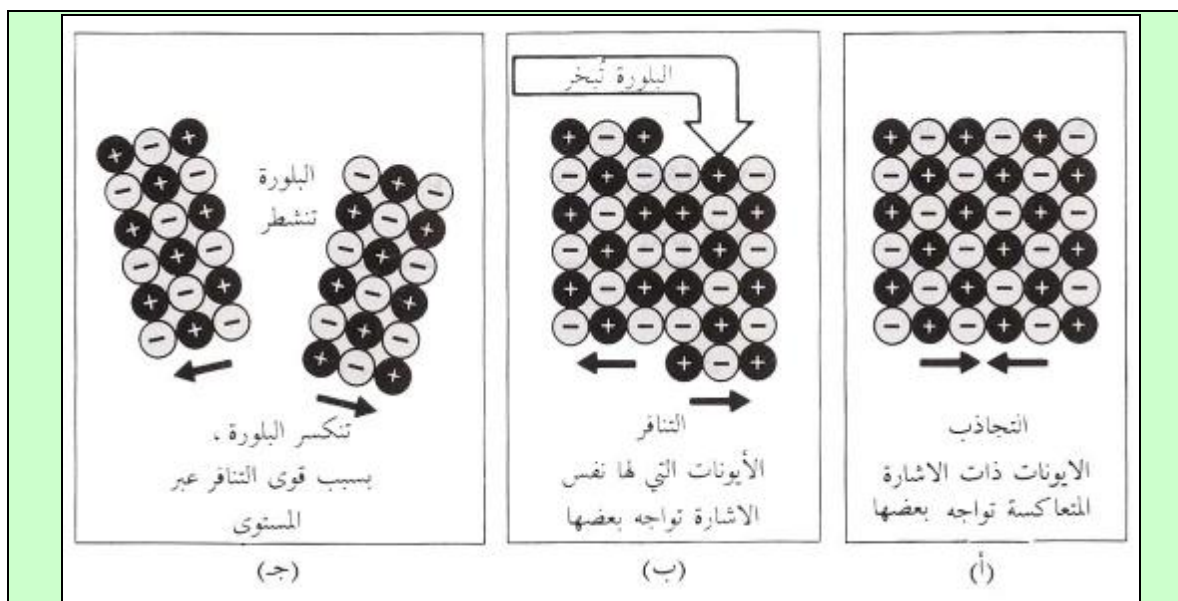
جدول (٤) : نقاط الإنصهار لبعض المركبات الأيونية  
Melting Points of Some Ionic Compounds

Compound	mp (°C)	Compound	mp (°C)	Compound	mp (°C)
NaF	993	CaF <sub>2</sub>	1423	MgO	2800
NaCl	801	Na <sub>2</sub> S	1180	CaO	2580
NaBr	747	K <sub>2</sub> S	840	BaO	1923
KCl	770				

(٣) صلبة وقوية إلا أنها سهلة الكسر (هشة جداً) فعند تعرضها لضربة فإنها تميل الى التحطم (علل) لأنه عندما تنزلق الأيونات عن بعضها البعض فإنها تمر من حالة تجاذب متبادل الى حالة تنافر متبادل (شكل ٥٨).

(٤) لها مرونة صغيرة جداً.

(٥) لا تنتني ولا تتشكل.



شكل (٥٨) : تنكسر البلورة الأيونية عند تعرضها لضربة.

(أ) التجاذب بين الأيونات المتعاكسة لبعضها البعض.

(ب) عند تعرضها لضربة، ينزلق جزء من البلورة فوق بقيةها، مما يؤدي الى أن الأيونات ذات الشحنات المتماثلة تقابل بعضها البعض.

(ج) قوى التنافر تدفع البلورة بعيداً.

٦) المركبات الأيونية في حالتها الصلبة رديئة التوصيل الكهربائي (ضعيفة) (علل) لأن الأيونات مثبتة في مكانها بصلابة. وتصبح جيدة التوصيل حينما تصهر (علل) لأن الأيونات تصبح حرة الحركة وتصبح المواد الأيونية موصلة جيدة، كذلك الحال عندما تذاب في الماء، حيث تتفكك سريعاً وتتباعد كاتيوناتها من أنيوناتها وتصبح حرة في المحلول.

والتوصيل الكهربائي لمصهور NaCl يدل على أن الأيونات التي تقوم بالتوصيل الكهربائي، توجد فعلاً على هيئة أيونات مشحونة في الشبكة البلورية ويتضح بذلك أن (NaCl, CsCl) لا يوجدان بشكل جزئي بسيط بل على هيئة أيونات ذات قوى تجاذب فيما بينها عالية الطاقة يطلق عليها طاقة الشبكة البلورية الأيونية يتطلب التغلب عليها طاقة عالية لذا فإن درجة انصهارها كما يلي: NaCl (800 °C) و CsCl (760 °C) كذلك فإن درجات غليانها مرتفعة.

٧) سريعة الذوبان في الماء وصعبة الذوبان في المذيبات العضوية.

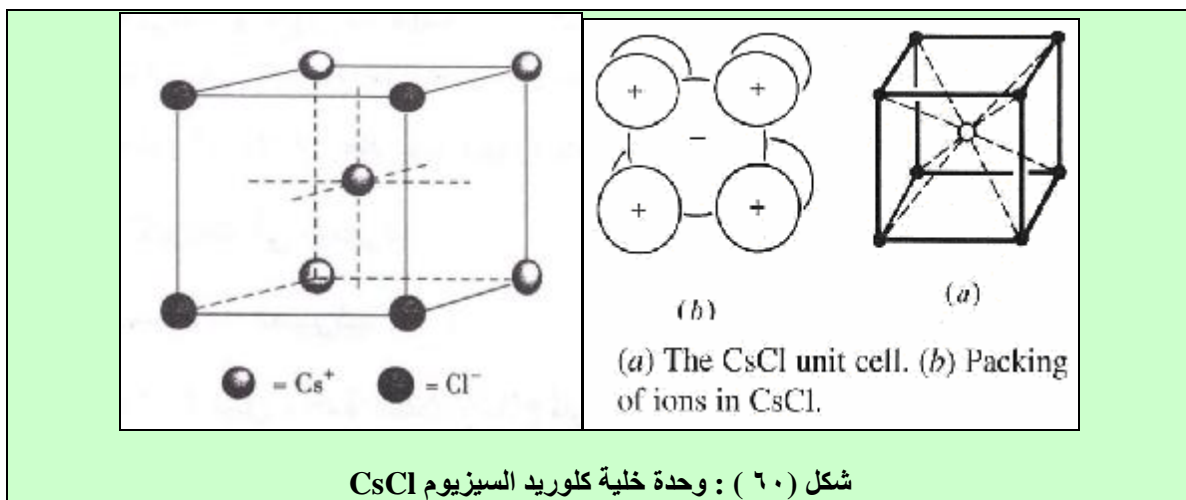
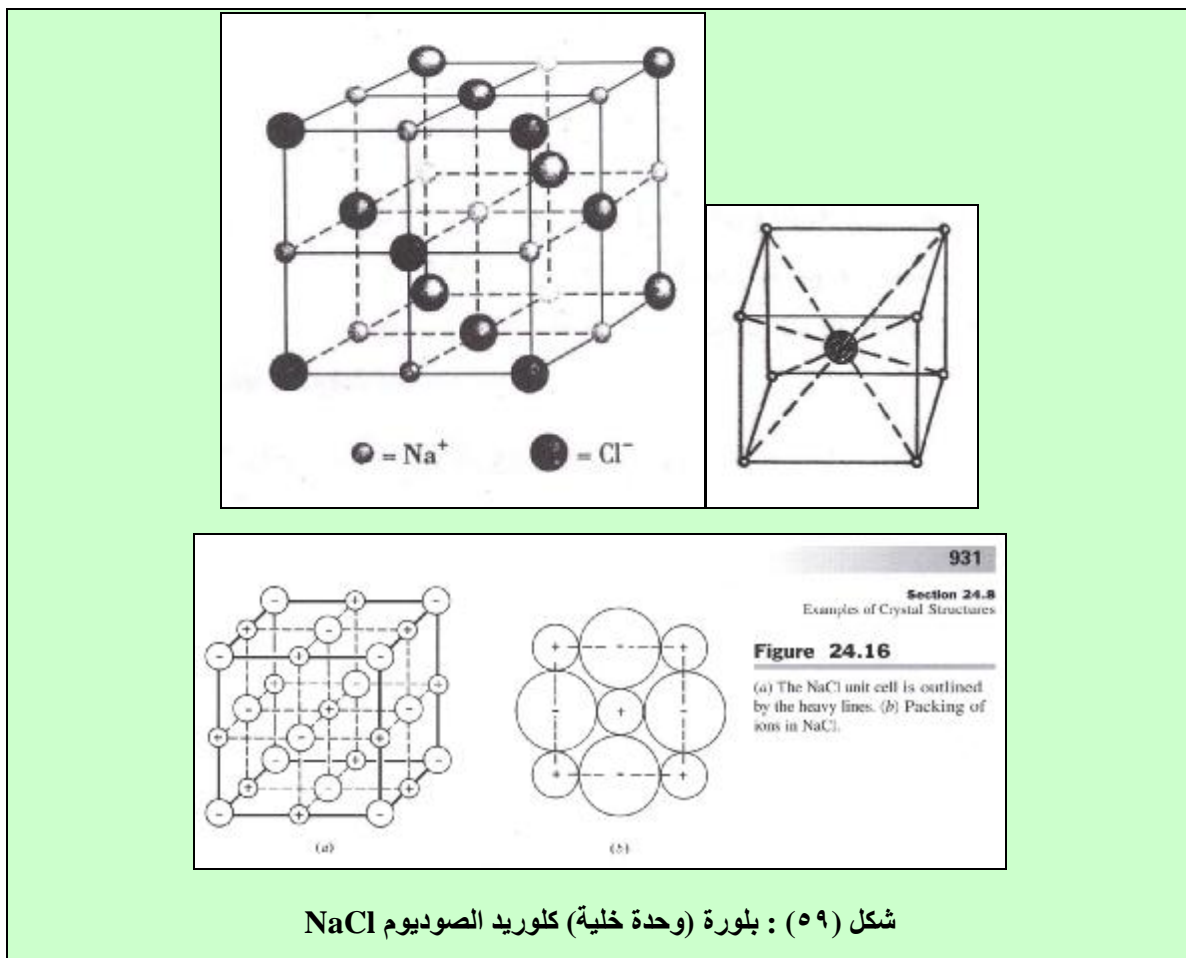
### أمثلة البلورات الأيونية :

١) كلوريد الصوديوم NaCl      ٢) كلوريد السيزيوم CsCl      ٣) أكسيد الباريوم BaO

٤) نترات البوتاسيوم KNO<sub>3</sub>      ٥) بروميد البوتاسيوم KBr      ٦) كلوريد الكالسيوم CaCl<sub>2</sub>

وفي NaCl الأيونات الموجبة Na<sup>+</sup> والسالبة Cl<sup>-</sup>، ونظراً لأن الشحنة تحيط بالأيون من كل جانب، فإن الشحنات المتضادة تتراكم من جميع الجهات بحيث لا يمكن تمييز جهة تجاذب محددة على جهة أخرى.

كما أن حجم الأيون هو الذي يحدد عدد ما يتسع له محيطه الخارجي من أيونات مضادة الشحنة. فبينما يحيط بأيونات الصوديوم ست أيونات من أيونات Cl<sup>-</sup> (شكل ٥٩) فإن أيون Cs<sup>+</sup> يحاط بثمانية أيونات Cl<sup>-</sup> (شكل ٦٠).



### (س) كيف تتكون البلورات الأيونية؟

تتكون البلورات الأيونية نتيجة الإرتباط بين عناصر الفرق في السالبية الكهربية بينها يكون عالياً مثل العناصر القلوية (K, Li, Na) والهالوجينات (Cl, F, Br) في مركبات مثل كلوريد الصوديوم (NaCl) وبروميد البوتاسيوم (KBr) ...

### (س) عرف طاقة الشبكة البلورية؟

(ج) هي الطاقة اللازمة لتفكيك البلورة الى أيوناتها في الحالة الغازية، وكلما كانت هذه الطاقة كبيرة زاد استقرار المركب.

### (س) ما علاقة قيمة طاقة الشبكة البلورية باستقرار المركب؟

(ج) طاقة الشبكة البلورية هي مقياس لا استقرار المركبات الأيونية، فكلما كانت كبيرة كان المركب أكثر استقراراً وذلك لشدة الترابط بين الأيونات (لاحظ قيم انصهار المواد في جدول ٥).

### جدول (٥) : درجة الإنصهار وطاقة الشبكة البلورية لبعض المركبات ذات البلورات الأيونية

المركب compound	طاقة الشبكة البلورية Lattice Energy kJ/mol	درجة الإنصهار Melting Point
LiF	1012	845
LiCl	828	610
LiBr	787	550
NaCl	788	801

### جدول (٦) : أنصاف أقطار بعض الأيونات بوحدة الأنجستروم (°A)

Ions	Pauling	Ladd	Ions	Pauling	Ladd
Li <sup>+</sup>	0.6	0.86	Sr <sup>2+</sup>	1.13	1.32
Na <sup>+</sup>	0.95	1.12	Ba <sup>2+</sup>	1.35	1.49
K <sup>+</sup>	1.33	1.44	H <sup>-</sup>	2.08	1.39
Rb <sup>+</sup>	1.48	1.58	F <sup>-</sup>	1.36	1.19
Cs <sup>+</sup>	1.69	1.84	Cl <sup>-</sup>	1.81	1.70
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.48	1.66	Br <sup>-</sup>	1.95	1.87
Ag <sup>+</sup>	1.26	1.27	I <sup>-</sup>	2.16	2.12
Tl <sup>+</sup>	1.40	1.54	O <sup>2-</sup>	1.40	1.25
Be <sup>2+</sup>	0.31	0.48	S <sup>2-</sup>	1.84	1.70
Mg <sup>2+</sup>	0.65	0.87	Se <sup>2-</sup>	1.98	1.81
Ca <sup>2+</sup>	0.99	1.18	Te <sup>2-</sup>	2.21	1.97

## مثال (٥)

س) يتبلور كلوريد الصوديوم (NaCl) على هيئة مكعب وجهي المركز، فإذا كان بعد الخلية الوحدة (0.564 nm) فما كثافة كلوريد الصوديوم؟

## الحل

عدد نقاط الشبكة البلورية في المكعب وجهي المركز يساوي أربع نقاط فإن عدد أيونات الصوديوم الذي يساوي عدد أيونات الكلور في الخلية الوحدة سيكون أربعة أيونات، وهذا يعني أن كل خلية وحدة تحتوي على أربعة جزيئات كلوريد صوديوم ، وبما أن وزنه الجزيئي :

$$M_w = 58.5 \text{ g mol}^{-1}$$

أي أن كتلة عدد أفوجادرو من هذه الجزيئات يساوي 58.5 g ، فإنه يمكن حساب كتلة أربعة جزيئات فقط أي كتلة الخلية (m) :

$$6.023 \times 10^{23} \text{ molecules} \longrightarrow 58.5 \text{ g}$$

$$4 \text{ molecules} \longrightarrow m$$

$$\Rightarrow m = \frac{4 \times 58.5}{6.023 \times 10^{23}} = 3.89 \times 10^{-22} \text{ g}$$

أما حجم الخلية (V) فيساوي :

$$V = (0.564)^3 \text{ nm}^3 = (0.564 \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3 = 1.8 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

وبالتالي فإن الكثافة :

$$d = \frac{m}{V} = \frac{3.89 \times 10^{-22} \text{ g}}{1.8 \times 10^{-22} \text{ cm}^3} = 2.16 \text{ g cm}^{-3}$$

**مثال (٦)**

يكون CsCl شبكية مكعبة بسيطة تتواجد فيها أيونات  $\text{Cs}^+$  عند أركان الخلية الوحدة، وأيون  $\text{Cl}^-$  في وسط الخلية. ويحدث تلامس الأيون السالب مع الموجب على الخط القطري الجسمي للخلية الوحدة. ويبلغ طول الضلع الخلية الوحدة (412.3 pm). كما أن لأيون الكلوريد  $\text{Cl}^-$  نصف قطر يساوي (181 pm) فما طول نصف قطر أيون  $\text{Cs}^+$  بالبيكومترا؟

**مثال (٧)**

للمركب RbCl بنية الملح الصخري (NaCl) وطول ضلع الخلية الوحدة (658 pm)، وتتلامس الأيونات الموجبة والسالبة على الحواف. كما يبلغ طول نصف القطر الأيوني لأيون الكلوريد (181 pm)، احسب نصف القطر الأيوني لأيون الروبيديوم  $\text{Rb}^+$  بالبيكومتر؟

**مثال (٨)**

للمركب LiBr بنية الملح الصخري (NaCl) وتتلامس فيه أيونات  $\text{Br}^-$  المتركزة في نقاط الشبكية، احسب أنصاف الأقطار الأيونية لكل من  $\text{Li}^+$  و  $\text{Br}^-$  بالبيكومترا إذا كان طول حافة الخلية الوحدة (550 pm).

**مثال (٩)**

يتبلور CsCl مكوناً خلية وحدة مكعبة طول ضلعها (412.3 pm) وتبلغ كثافة CsCl ( $339 \text{ g/cm}^3$ ). بين أنه لا يمكن للخلية الوحدة أن تكون مركزية الوجه أو مركزية الجسم.



**مثال (١٠)**

يتبلور فلوريد الكالسيوم  $\text{CaF}_2$  مكوناً شبكية مكعبة. وللخلية الوحدة حافة طولها (246.26 pm) كما أن كثافة  $\text{CaF}_2$  تساوي  $3.180 \text{ g/cm}^3$ ، ما هو عدد وحدات الصيغة من  $\text{CaF}_2$  التي يتوجب أن تتواجد بالخلية الوحدة الواحدة؟

**مثال (١١)**

للمركب  $\text{NaCl}$  (الذي له بنية الملح الصخري) كثافة تساوي  $2.165 \text{ g/cm}^3$  ويساوي نصف القطر الأيوني للكلوريد  $\text{Cl}^-$  (181 pm). كم طول نصف القطر الأيوني للصوديوم  $\text{Na}^+$  بالبيكومتر؟

**ثانياً : البلورات التساهمية Covalent Crystals**

توجد في البلورات التساهمية شبكة من الروابط التساهمية القوية بين الذرات تمتد عبر المادة الصلبة بأكملها (في ثلاث اتجاهات). ويوجد قليل من البلورات ترتبط ذراتها مع بعضها البعض بروابط تساهمية . ومثال ذلك الرمل الذي يحتوي على  $\text{SiO}_2$ ، وكذلك المجوهرات التي تحتوي على عنصر الكربون المترابطة مع أربعة ذرات متجاورة كما في الماس .

**وتمتاز البلورات التساهمية بما يلي :**

- (١) درجة انصهارها عالية جداً بسبب قوة الترابط التساهمي بين الذرات (لها إطار متشابك من الروابط التساهمية).
- (٢) شديدة الصلابة، فالماس من أشد المواد المعروفة صلابة يستعمل في شحذ وقطع أدوات القطع المستعملة في المشاغل. وكربيد السيليكون ( $\text{SiC}$ ) مشابه للماس، غير أن نصف عدد ذرات الكربون في البنية تم تغييرها بذرات سيليكون. وهو أيضاً شديد الصلابة

ويستعمل كمادة كاشطة في ورق الصنفرة بالإضافة الى التطبيقات الأخرى في مجالي القطع والصلقل.

(٢) البلورات التساهمية ضعيفة التوصيل للكهرباء (ما عدا الجرافيت) (علل) وذلك لأن إلكترونات البلورات التساهمية لا تتحرك بحرية داخل البلورة لأنها تحتل مكان الروابط بين الذرات (الإلكترونات محددة بمواقعها ضمن الروابط التساهمية في المادة الصلبة وليس لديها حرية الحركة).

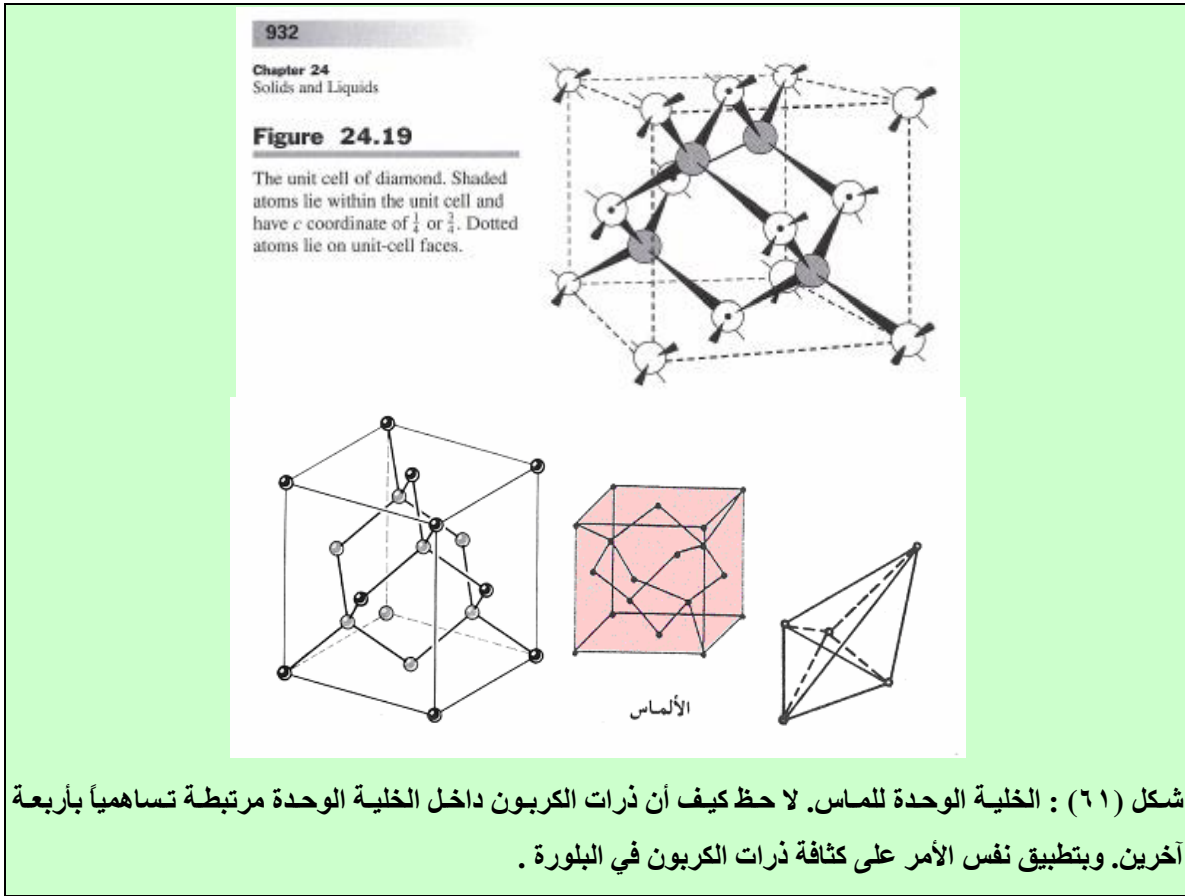
### ومن أمثلتها :

- (١) الماس (٢) الجرافيت (٣) كربيد السيليكون (الكربورندم) SiC  
(٤) الكوارتز (ثاني أكسيد السيليكون (SiO<sub>2</sub>)) والمتوافر في الطبيعة على شكل رمل.

### تركيب الماس:

الماس شكل من أشكال عنصر الكربون. وفيه تترايط ذرات الكربون بروابط تساهمية (كل ذرة كربون ترتبط من خلال روابط تساهمية مع أربع ذرات كربون من جيرانها) (تهجين الكربون SP<sup>3</sup>)، وتكون بلورات مكعبة ووجهية المركز (شكل ٦١) ، وهذا يعني أن الخلية تمثل ثمانية ذرات كربون، ويمكن اعتبار الماس بأنه عبارة عن جزيء ضخم من الكربون ترتبط فيه الذرات بروابط ثنائية الإلكترون وهذا يعطي الماس درجة الإنصهار العالية (3700 °C) تحت ضغط يساوي 100 atm ودرجة غليانه (3850 °C) وصلادته العالية التي لا تتفوق عليه بها أية مادة معروفة.

وطول الرابطة (C-C) هي نفسها كما في المركبات الأليفاتية (1.54 Å). ويكون السيليكون Si، الخارصين Zn، القصدير الرمادي Sn بلورات من بلورات الماس. وينتج من ارتباط كل ذرة كربون بأربعة أخرى هرم رباعي منتظم البعد بين كل ذرتين في نفس المستوى (1.5445 Å) أما البعد بين مستويين يساويين (2.05 Å).



### تركيب الجرافيت

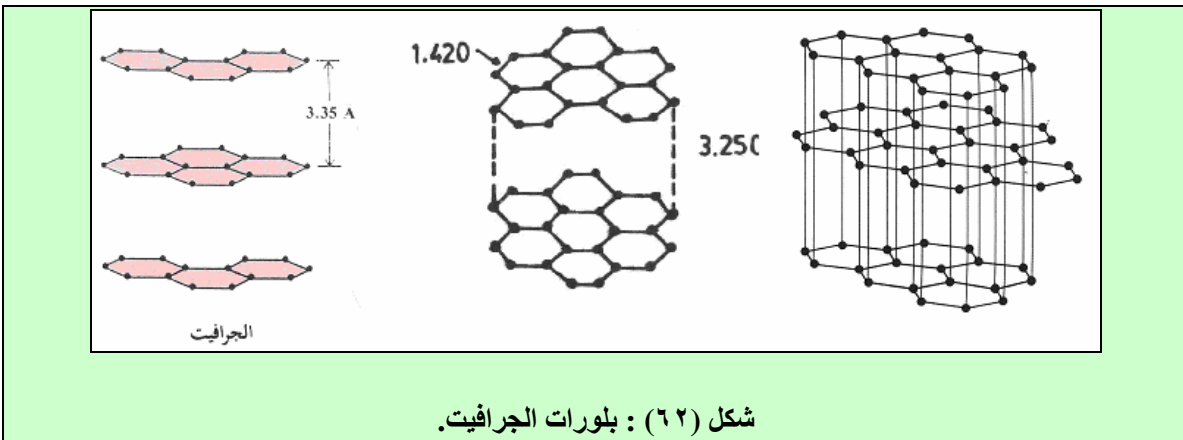
الجرافيت عبارة عن صفائح من ذرات الكربون المنتظمة في حلقات عطرية سداسية (شبكات سداسية الأضلاع على هيئة شرائح مستوية مثل حلقات البنزين) وهذه الذرات مترابطة بروابط تساهمية وهذه الروابط التساهمية هي السبب في صلابة الجرافيت. والمسافة بين الذرات في المستويين هي  $(3.35 \text{ \AA})$  وبذلك فإنه في مستوى ثنائي الإتجاه تكون ذرات الكربون مرتبطة بإحكام كما هو الحال في الماس. ولكن في الإتجاه الثالث تكون قوى التجاذب أقل بكثير (الصفائح متماسكة بروابط جزيئية (فيزيائية) من نوع روابط فان در فالز الضعيفة).

وبالتالي فإنه في بلورة الجرافيت تكون الرابطة الرابعة غير تساهمية خالصة كما في الماس ولكنها تكون في تبادل مستمر مع ذرات الكربون في المستوى الأعلى، والمستوى الأسفل وهو بذلك يشبه الرابطة  $\pi$ . وتشبه حركة الإلكترون الرابع هذا حركة الإلكترونات في المعادن ولذلك يتميز الجرافيت بالتوصيل الكهربائي والبريق المعدني ويكون الجرافيت سهل التقصف تتم بسهولة كسر الرابطة بين المستويين كما في الشكل (٦٢).

ونتيجة لذلك فإنه يمكن لطبقة أن تنزلق فوق الأخرى وهذه الروابط (الفيزيائية الضعيفة) هي السبب في كون الجرافيت ناعم الملمس.

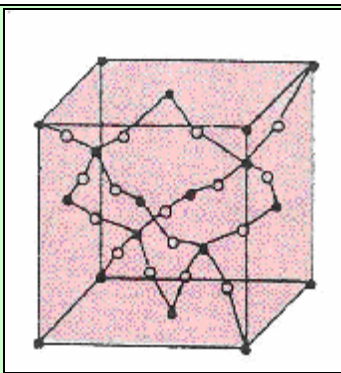
س) أي الروابط في الجرافيت يكون مسؤولاً عن صلابته وأيها مسؤول عن نعومة ملمسه وسهولة انزلاقه؟

الروابط التساهمية هي المسؤولة عن صلادة الجرافيت، في حين الروابط الفيزيائية الضعيفة هي التي تجعله ناعم الملمس سهل الانزلاق مما يسمح باستعماله في أغراض التزبييت.



## تركيب الكوارتز

يعرف الكوارتز علمياً بثاني أكسيد السيليكون  $\text{SiO}_2$  ، وهو يشابه الماس فيما عدا أنه بين كل ذرتي سيليكون يوجد ذرة أكسجين (شكل ٦٣) ، ولاختلاف هاتين الذرتين في السالبية الكهربائية فإن شدة التجاذب بينها لن تكون بنفس المقدار كما في ذرات الكربون في الماس إلا أن الكوارتز على الرغم من ذلك يمتاز بصلاصة ودرجة انصهار عاليتين.



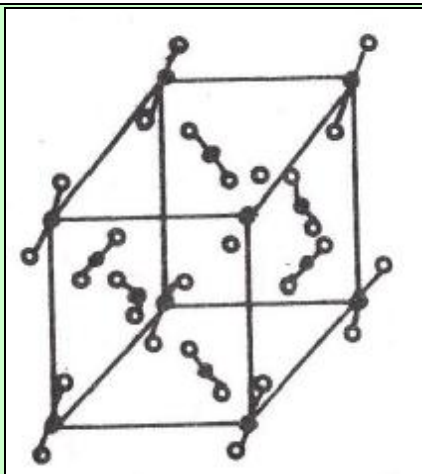
شكل (٦٣) : الشكل البلوري للكوارتز.

## ثالثاً : البلورات الجزيئية Molecular Crystals

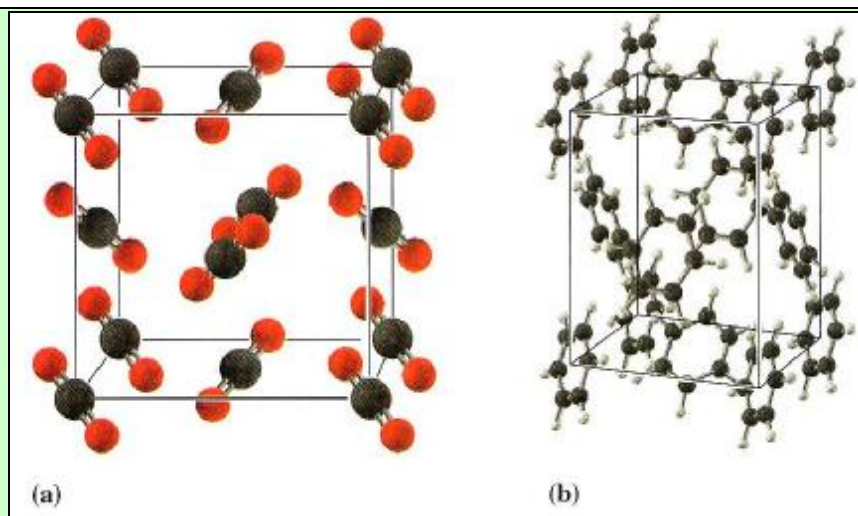
(س) ما نوع الروابط في البلورات الجزيئية؟

(ج) تشغل نقاط الشبكة البلورية في هذا النوع من البلورات جزيئات تتماسك وتتربط مع بعضها البعض بروابط فيزيائية بفعل التجاذب الناشيء بين جزيئات ثنائية القطب أو نتيجة لوجود الروابط الهيدروجينية أو قوى لندن (فان درفالز) (وهي من نفس القوى الموجودة بين الغازات) وبالتالي فإن البلورات الجزيئية متعادلة الشحنة كهربياً.

وتسمى هذه البلورات المتعادلة كهربياً بلورات فان درفالز، لأن سبب تماسكها هو قوى فان در فالز، أما الذرات داخل الجزيئات نفسها، فترتبط فيما بينها بروابط تساهمية مثل بلورة ثاني أكسيد الكربون الصلبة كما في شكل (٦٤ ، ٦٥)



شكل (٦٤) : بلورة ثاني أكسيد الكربون ( $\text{CO}_2$ ) الصلب ( . ذرة كربون، O : ذرة أكسجين).



**Fig. 65** : The packing arrangement in a molecular crystal depends on the shape of the molecule as well as on the electrostatic interactions of any regions of excess positive and negative charge in the molecules. The arrangements in some molecular crystals are shown here : (a) carbon dioxide,  $\text{CO}_2$ ; (b) benzene,  $\text{C}_6\text{H}_6$

وهناك كثير من البلورات الجزيئية التي تتميز جزيئاتها بالإستقطاب أي أنها ليست متعادلة كهربياً، ولكن لها قطبان أحدهما سالب والآخر موجب مثل : جزيئات الماء ( $H_2O$ ) وفلوريد الهيدروجين ( $HF$ )، إذ يدخل عامل آخر غير قوى فان در فالز في تماسك هذه البلورة هو عامل التجاذب القطبي ولذلك تكون درجة انصهار بلورات الثلج مثلاً أكبر من درجة انصهار ثاني أكسيد الكربون ( $CO_2$ ) الصلب المتبلر.

والأنواع الثلاثة من الروابط التي يمكن أن توجد بين جزيئات البلورات الجزيئية (تجاذب ثنائيات القطب ، روابط هيدروجينية، قوى فان در فالز) ضعيفة (مقارنة بالروابط التساهمية)، ولذلك فإن البلورات الجزيئية تمتاز بالآتي :

- الطاقة الشبكة البلورية لها صغيرة (منخفضة).
- سهولة التكسير والتفكك بسهولة تحت أي تأثير حراري ضئيل.
- ليونة.
- معظمها يبقى كجزيء عند ذوبانه في الماء ولا يتكسر ولذا تعد رديئة التوصيل للكهرباء وبعضها الذي يتأين مثل حمض  $HCl$  تعد جيدة التوصيل للكهرباء في المحاليل المائية.
- معظمها لا تذوب في الماء بل في المذيبات العضوية إلا القليل منها فيذوب في الماء كالسكر والكحول، لأن الأخيرة (الكحول) لها صفات كيميائية كالماء.
- معظمها أيضاً طيارة وسهلة التبخير.
- وبسبب سهولة تفككها وقلة الطاقة التي نحتاجها للتغلب على ترابط ذراتها نجد أن درجة ذوبان الصلب منها ودرجة غليان السائل منها منخفضة جداً.
- وتتكون البلورات الجزيئية عند تجمد السوائل أو تكثف الغازات الى سوائل، ثم تجمدها.

## مثال

رابع كلوريد الكربون  $CCl_4$  سائل عند درجة الحرارة العادية ولكن عند تبريده الى (-  $23\text{ }^\circ\text{C}$ ) يتحول الى بلورات جزيئية. كما يتحول ( $CH_2$ ,  $C_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $S_2$ ) وكذلك الغازات الخاملة الى سوائل بالتبريد الشديد ثم الى أجسام صلبة بلورية جزيئية.

أمثلة للروابط في البلورات الجزيئية

(١) بلورات النيتروجين ( $N_2$ ) ، بلورات اليود ( $I_2$ ) :

وهي جزيئات ترتبط مع بعضها البعض في حالتها الصلبة عن طريق روابط فيزيائية من نوع قوى لندن التشتتية.

(٢) بلورات ثاني أكسيد الكبريت ( $SO_2$ ) :

وهذه الجزيئات ترتبط (تتجاذب) مع بعضها البعض في حالتها الصلبة بروابط من نوع ثنائي القطب - ثنائي القطب ( $dipole - dipole$ ).

(٣) الثلج (الجليد المائي ( $H_2O(S)$ ) :

تترابط جزيئات الماء في الثلج فيما بينها عن طريق روابط هيدروجينية.

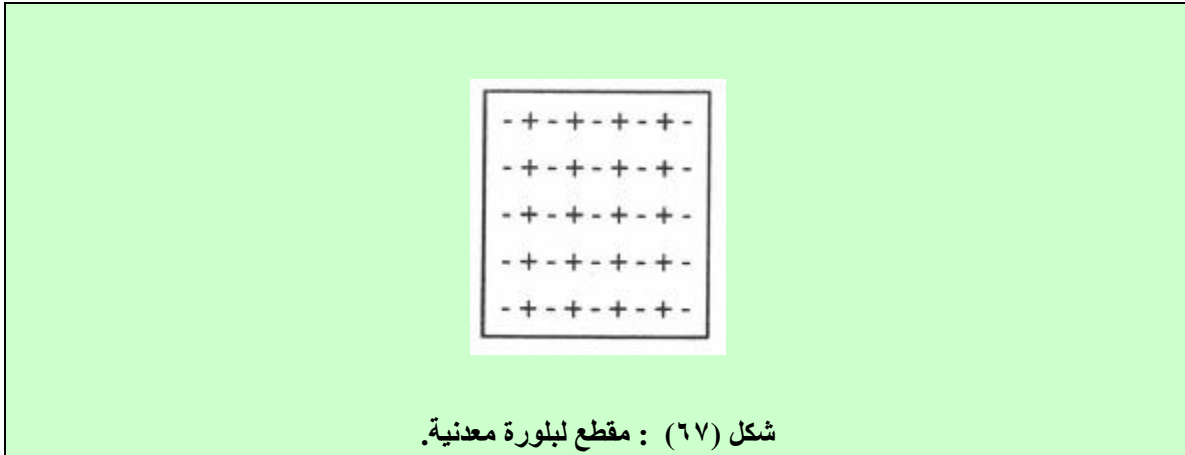
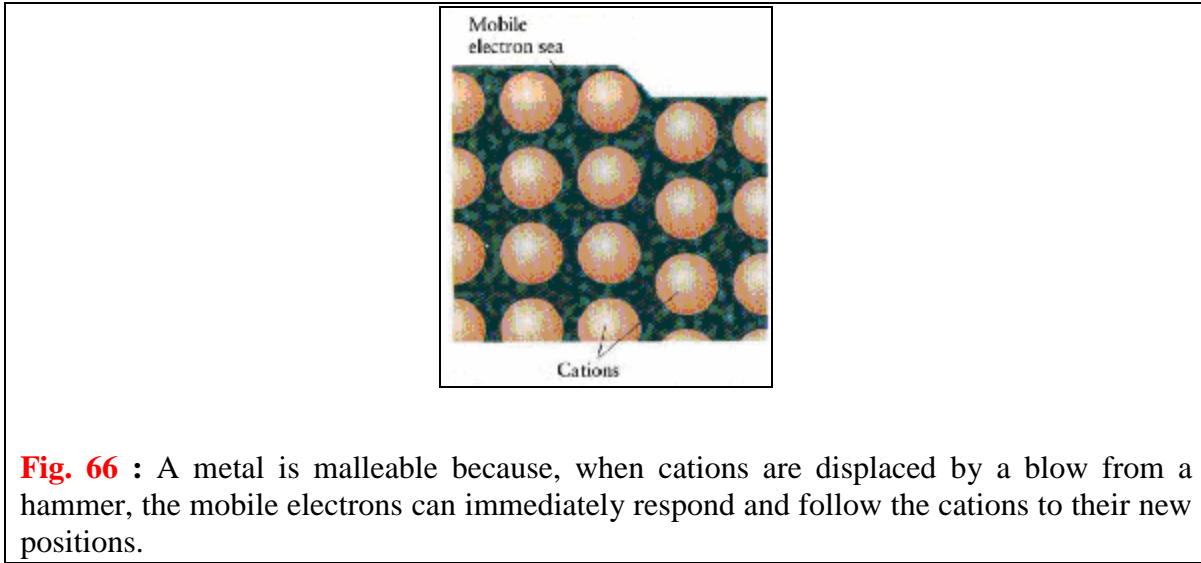
(٤)  $CO$  ،  $O_2$  ،  $HCl$  ،  $NH_3$  ،... وكل المواد العضوية كالجلكوز، ورابع كلوريد الكربون  $CCl_4$ .

## د) البلورات المعدنية (الفلزية) Metallic Crystals

إن أبسط صورة للبلورات المعدنية (الفلزية) تظهر بأن لها أيونات موجبة (نوى بالإضافة الى الكترولونات اللب) متركرة عند نقاط الشبكية (نقاط الشبكة البلورية عبارة عن ذرات منتظمة في نظام مكعب أو سداسي الأوجه وفي حالات قليلة في أنظمة أخرى)، وبالكترونات تكافؤ منتمة الى البلورة ككل عوضاً عن انتمائها لذرة مفردة. وتتماسك البلورة الصلبة مع بعضها بعضاً بواسطة التجاذب الإلكتروني بين شبكية الأيونات الموجبة وهذا النوع من "بحر الأيونات" (الإلكترونات التكافؤية عائمة في الشبكية حرة



دون ارتباط حيث يرمز لهذا النموذج بالإلكترونات البحرية (Electron-Sea Model) (شكل ٦٦ و ٦٧) وهذه الإلكترونات يمكنها أن تتحرك بحرية، وبالتالي فالفلزات جيدة التوصيل للكهرباء. ويمكن وصف المعدن بأنه عبارة عن أيونات موجبة جيدة الترتيب، موجودة في بحر من الإلكترونات.



ولشحنة المعدن (التكافؤ) أثر كبير في قوة الترابط حيث وجد أن الطاقة الشبكية للمغنسيوم (Mg) أكبر من تلك للصوديوم (Na) حيث أن المغنسيوم ثنائي الشحنة

(Mg<sup>2+</sup>) والصوديوم أحادي (Na<sup>+</sup>) ولذلك فإن درجة ذوبان الأول (650 °C) والثاني (98 °C).

ويمكن تفسير خواص المعادن بأن نتصور انفصال الإلكترونات التي تقع في مدار الذرة الخارجي لتصبح حرة حول الذرة ونتيجة لتجمع الكثرونات ذرات عديدة تنشأ سحابة الكثرونية يقع ضمنها الأيونات الموجبة، وينشأ التماسك نتيجة للتجاذب بين الأيونات الموجبة والسحابة الإلكترونية، والأيونات الموجبة هي التي تحتل مواقع شبكية ثابتة في البلورة المعدنية .

مثال البلورات المعدنية : الحديد (Fe)، النحاس (Cu)، الزئبق (Hg)، الصوديوم (Na).

### مميزات البلورات المعدنية

- (١) موصلة جيدة للكهرباء بسبب أن الإلكترونات تكون فيها حرة الحركة .
- (٢) ذات توصيل جيد للحرارة
- (٣) تمتاز بأنها عالية الصلابة (نتيجة لطبيعة الترابط بين ذراتها).
- (٤) تكون موادها ذات درجات انصهار عالية تتغير ضمن مجال واسع مما يتوجب وجود مقدار من الترابط التساهمي بين الذرات في المادة الصلبة في بعض الحالات.
- (٥) وبعكس الأنواع الأخرى من البلورات، فإن البلورات المعدنية يمكن ثنيها، وتشكيلها نظراً لأنها تقبل الطرق والسحب
- (٦) لها بريق ولمعان وتعكس الضوء.
- (٧) جسيماتها محكمة الترتيب حيث يحيط بالجسيم الواحد عدد من الجسيمات أكبر من ذلك العدد الذي توحى به الإلكترونات الخارجية ويسمى هذا العدد بالعدد التناسقي وهذه الخاصية لا توجد إلا في المعادن.
- (٨) متوسطة الذوبانية ولا تذوب في المذيبات العامة.

### س) كيف تفسر المظهر اللامع للفلزات؟

يتطلب انتقال الكترون الى مستوى أعلى داخل الطبقة إضافة كمية صغيرة جداً من الطاقة، نظراً لأن الطبقات تكون في التصاق مع بعضها البعض، وبذلك فإنه يمكن للإلكترونات التكافؤ في فلز أن تتحول الى مستويات أعلى عند امتصاص ضوء طويل الطول الموجي، وعندما تعود هذه الإلكترونات الى مستويات طاقة أدنى فإنها تشع ضوءاً وينشأ المظهر اللامع للمعادن نتيجة لهذه الظاهرة.

### س) كيف تفسر درجة التوصيل العالية للحرارة والكهرباء للفلزات؟

تفسر الحركة العالية للإلكترون في البلورة المعدنية درجة توصيلها العالية للحرارة والكهرباء فتقوم الكترونات التكافؤ في الفلز بامتصاص حرارة على هيئة طاقة حركية، وتنقلها بسرعة الى جميع أجزاء الفلز حيث أن حركتها غير محددة نسبياً، ولذلك فإن الأجسام الصلبة ذات الإلكترونات محدودة الحركة تتميز بتوصيل منخفض للحرارة. ويمكن أن يحدث التوصيل الحراري عن طريق حركة الأيونات أو الجزيئات ذات الحركة الأبطأ.

### أنواع الترتيب الشبكي البلوري المعدني

وهناك ثلاث أنواع من الترتيب الشبكي البلوري المعدني وهي :

١- مكعبة مركزة الوجه

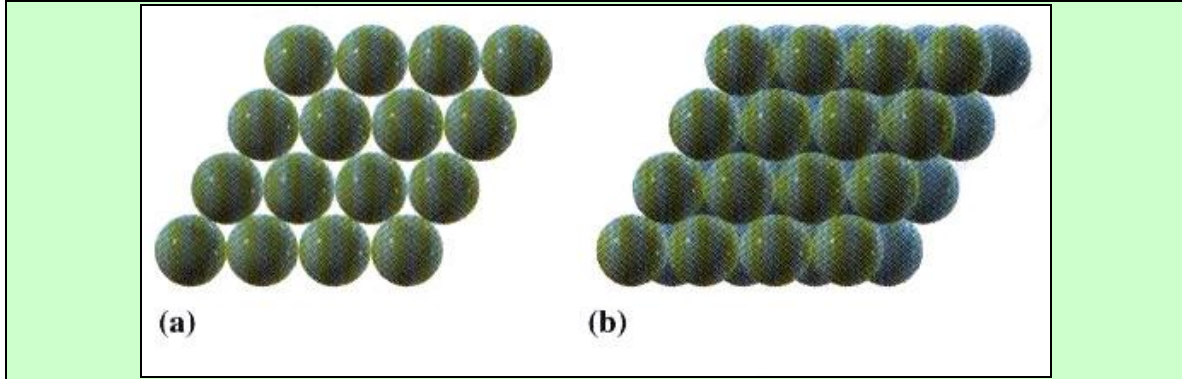
٢- مكعبة مركزة الجسم

٣- سداسية متلاصقة الرص (محكمة الرص (Closed Packed).

### البنىات المحكمة الرص Closed Packed Structures

عند رص الصناديق مع بعضها فإنها تملأ كل الفراغ ولكن عند رص الكرات مع بعضها فإنه يجب أن يوجد فراغات غير معبأة. غير أنه يمكن أن ترص الكرات بحيث تكون أقرب ما يكون الى بعضها وبالتالي تقليل حجم الثقوب (الفجوات) والفراغات الى درجة

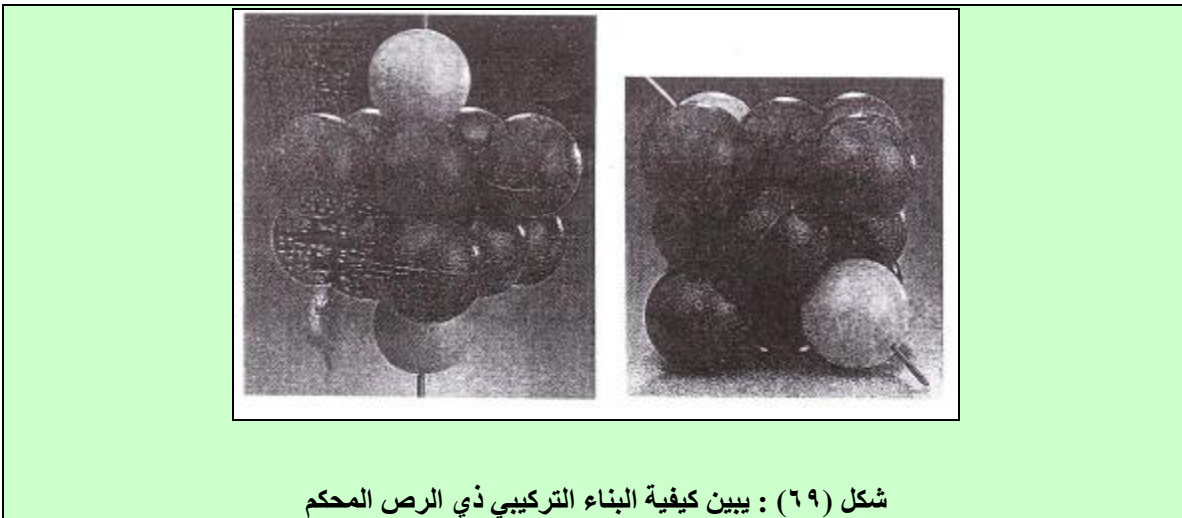
كبيرة. طريقة الرص هذه تسمى الرص المحكم وهي أساس العديد من الأشكال البلورية (شكل ٦٨).



**Fig. 68 :**

a) Spheres in the same plane, packed as closely as possible. Each sphere touches six others.  
b) Spheres in two planes, packed as closely as possible. All spheres represent identical atoms or ions; different colors are shown only to help you visualize the layers. Real crystals have many more than two planes. Each sphere touches six others in its own layer, three in the layer below it, and three in the layer above it; that is, it contacts a total of 12 other spheres (has a coordination number of 12).

ولفهم البنيات المحكمة الرص والموضحة في الشكل (٦٩).



شكل (٦٩) : يبين كيفية البناء التركيبي ذي الرص المحكم

دعنا نتخيل طبقة واحدة من الكرات الطبقة A والتي تلامس فيها كل كرة ستة كرات أخرى مرتبة في شكل سداسي يمكننا رؤية الفراغات (الفجوات) بين الكرات. وعند وضع

أول كرة في الطبقة التالية B يتحدد ترتيب هذه الطبقة. توجد أيضاً فجوات في الطبقة B غير أنه يوجد نوعان من الفجوات .

• الفجوات رباعية السطوح تقع مباشرة فوق الكرات في الطبقة الأولى A ولها الشكل (Δ).

• الفجوات ثمانية السطوح تقع مباشرة فوق الفجوات في الطبقة الأولى A ولها الشكل (\*).

وهناك احتمالان للطبقة الثالثة C :

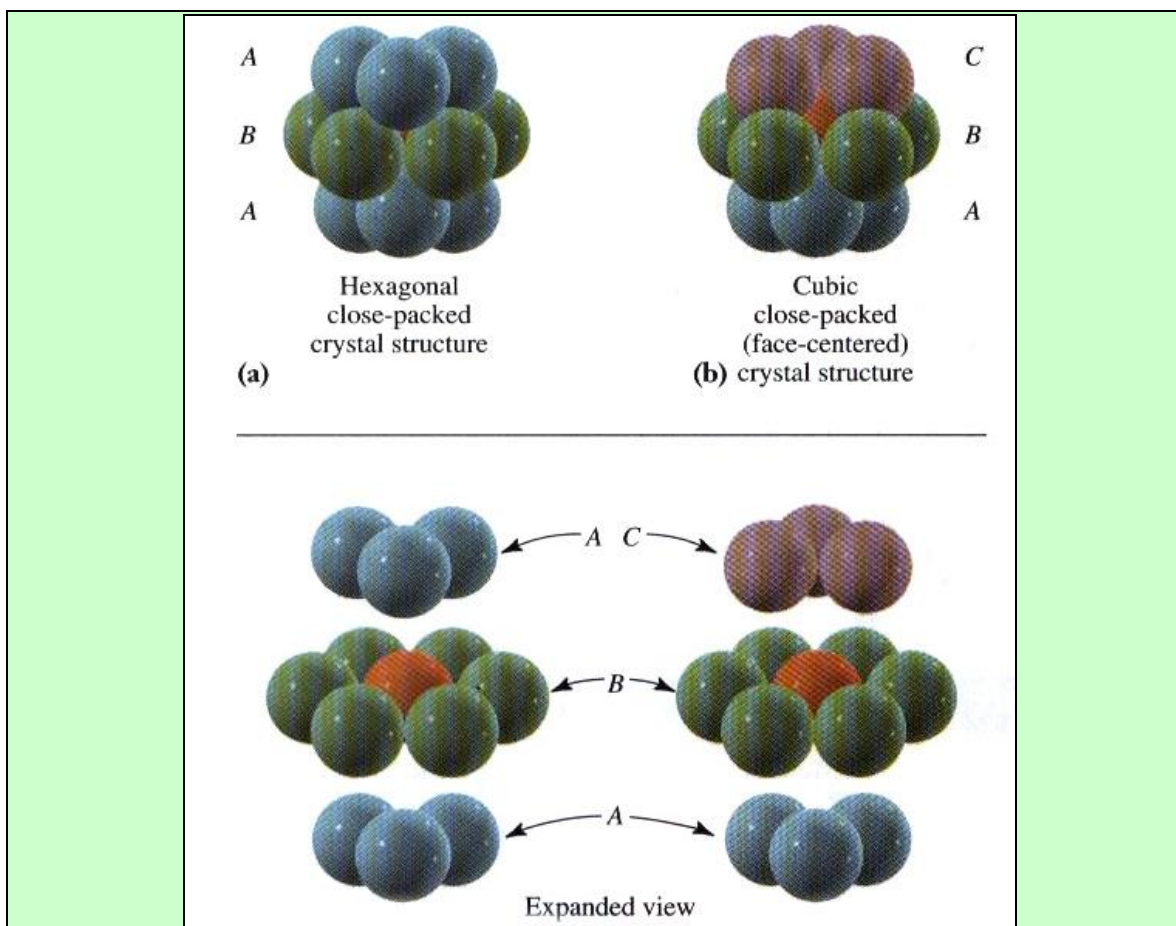
• أن تبعاً كل الفجوات رباعية السطوح وبهذه الطريقة تكون الطبقة C مطابقة للطبقة A وهذه الحالة تسمى الرص المحكم السداسي (Hexagonal Closed Packed) (شكل ١٧٠) وفي طريقة الرص المحكم السداسي تتكرر الطبقات كالاتي :

ABABAB.....

• أو أن تبعاً كل الفجوات ثمانية السطوح وفي هذه الحالة تكون الكرات في الطبقة C فوق الفجوات في الطبقة A وتعرف طريقة الرص هذه بالرص المحكم المكعب. في طريقة الرص المحكم المكعب تتكرر الطبقات كالاتي : ABCABCABC..... (شكل ٧٠ ب).

لا حظ من الشكل (٧٠ أ) يمكن استنتاج أن بنية الرص المحكم المكعب هي نفسها وحدة خلية المكعب المتمركز الوجه.

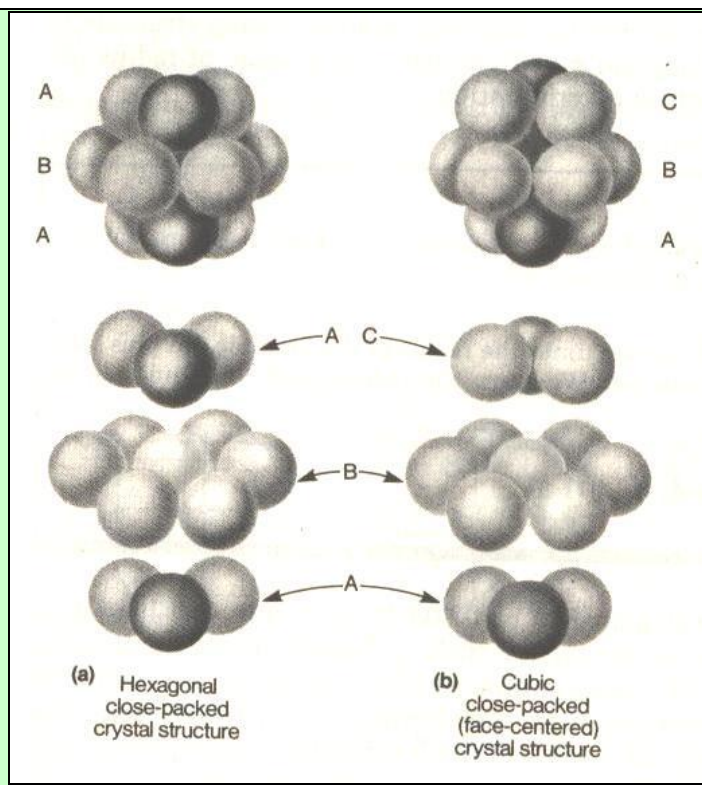
في كلا حالتين الرص المحكم (السداسي والمكعب) تحتل الفجوات حوالي (25.96%) من الحجم الكلي.



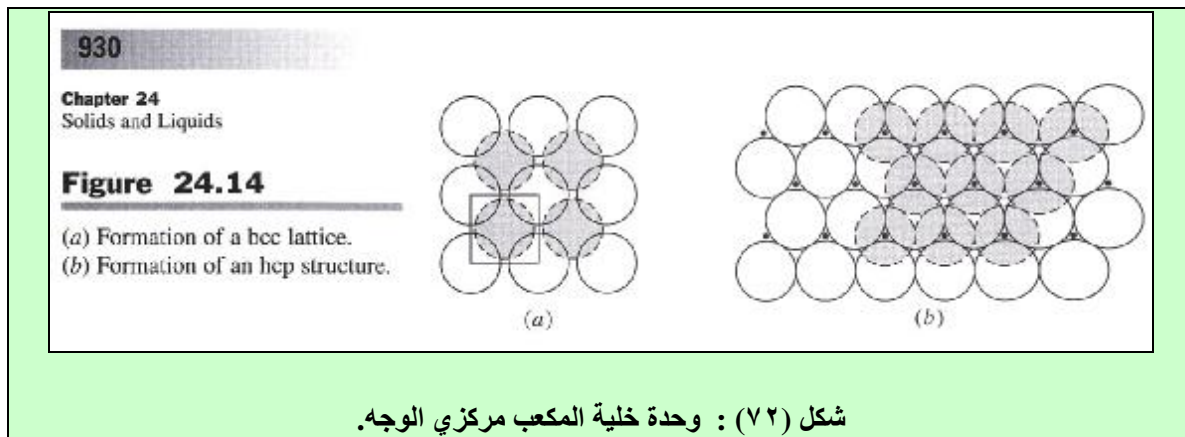
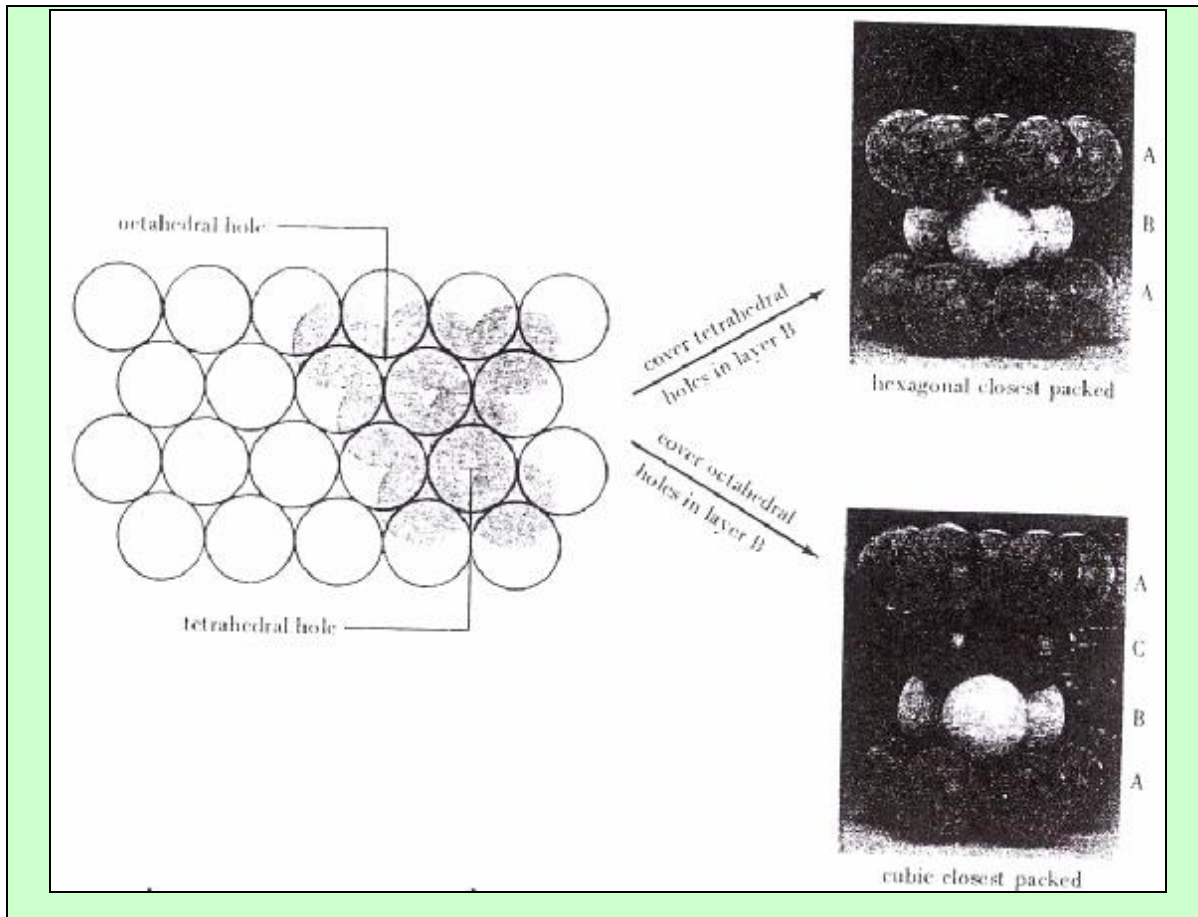
**Fig. 70 :** There are two crystal structures in which atoms are packed together as compactly as possible. The diagrams show the structures expanded to clarify the difference between them.

a) In the hexagonal close-packed structure, the first and third layers are oriented in the same direction, so that each atom in the third layer (A) lies directly above an atom in the first layer (A).

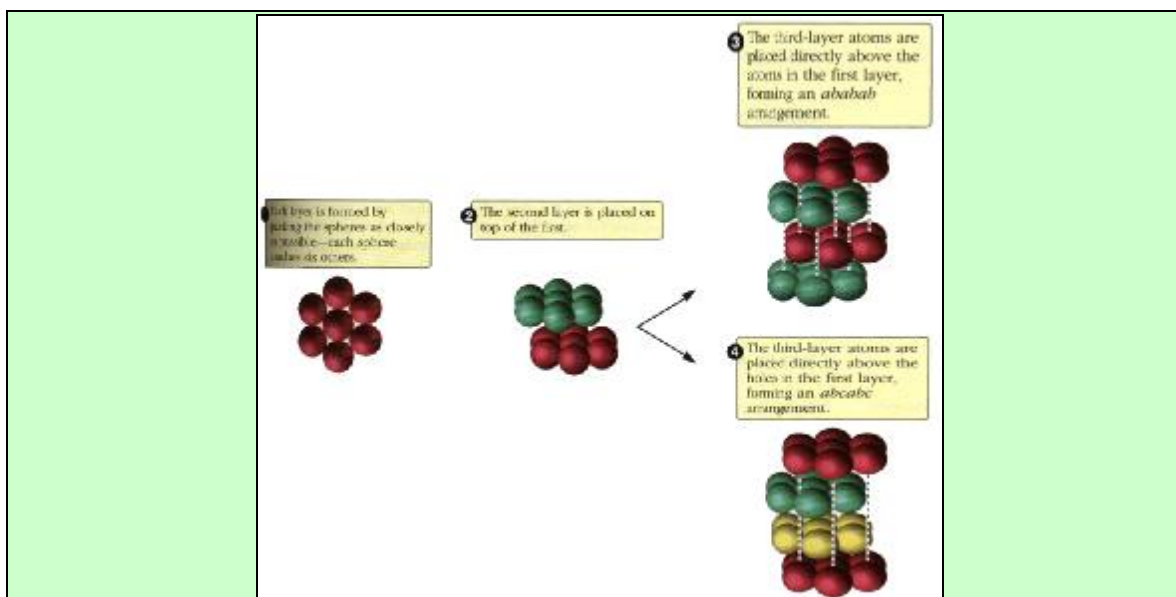
b) In the cubic close-packed structure, the first and third layers are oriented in opposite directions, so that no atom in the third layer (C) is directly above an atom in either of the first two layer (A and B). In both cases, every atom is surrounded by 12 other atoms if the structure is extended indefinitely, so each atom has a coordination number of 12. Although it is not obvious from this figure, the cubic close-packed structure is face-centered cubic. To see this, we would have to include additional atoms and tilt the resulting cluster of atoms. All spheres represent identical atoms or ions; different colors are shown only to help you visualize the layers.



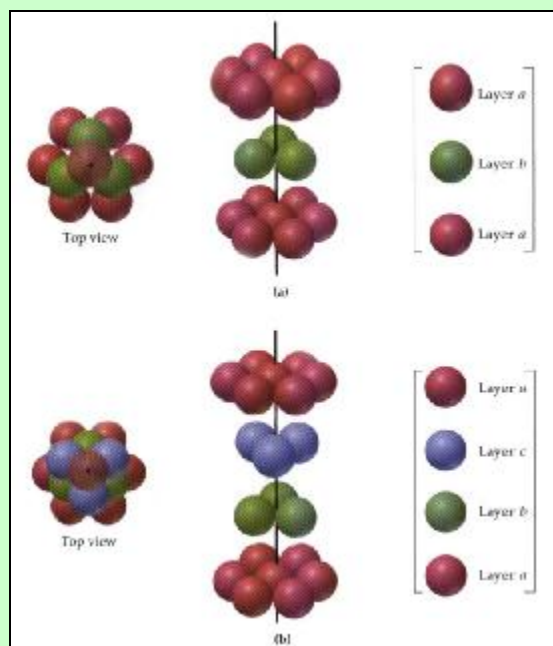
**Fig. 71 :** There are two crystal structures in which atoms are packed together as compactly as possible. The diagrams show the structures expanded to clarify the difference between them. In the hexagonal close-packed structure (left), the first and third layers are oriented in the same direction. In the cubic close-packed structure (right), the layers are oriented in opposite directions. In both cases, every atom is surrounded by twelve other atoms if the structure is extended infinitely, and so has a coordination number of twelve. Although it is not obvious from this figure, the cubic close-packed structure is also face-centered cubic. To see this we would have to include additional atoms and rotate the resulting cluster of atoms.







**Fig. 73 :** Closest packing of spheres. Hexagonal close-packed structure and cubic close-packed structure.



**Fig. 74 :**

a) In hexagonal closest-packing, there are two alternating hexagonal layers, a and b, offset from each other so that the spheres in one layer sit in the small triangular depressions of neighboring layers.

b) In cubic closest-packing, there are three alternating hexagonal layers, a, b, and c, offset from one another so that the spheres in one layer sit in the small triangular depressions of neighboring layers. In both kinds of closest-packing, each sphere is touched by 12 neighbors, 6 in the same layer, 3 in the layer above, and 3 in the layer below.

## الرص في وحدة خلية المكعب المتمركز الجسم

الرص في وحدة خلية المكعب المتمركز الجسم ليس محكماً بنفس القدر (شكل ٧٥) حيث تحتل الفجوات حوالي (31.98%) من الحجم الكلي. وتعطي الفلزات أفضل الأمثلة للرص المحكم.

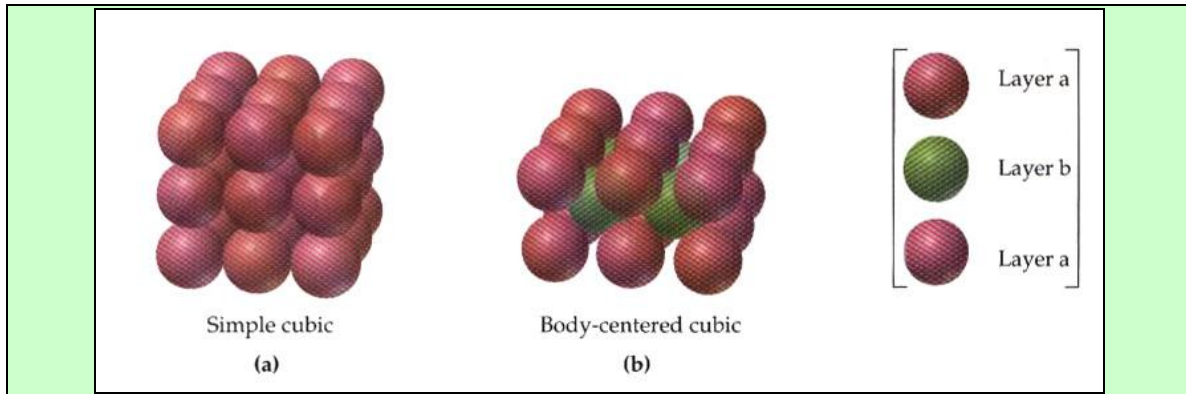


Fig. 75 :

- a) In simple cubic packing, all the layers are identical and all atoms are lined up in stacks and rows. Each sphere is touched by six neighbors, four in the same layer, one directly above, and one directly below.
- b) In body centered cubic packing, the spheres in layer a are separated slightly and the spheres in layer b are offset so that they fit into the depressions between atoms in layer a. The third layer is a repeat of the first. Each sphere is touched by eight neighbors, four in the layer below and four in the layer above.

## جدول (٧) : بعض مظاهر الرص المحكم في الفلزات

نوع الرص	رقم تناسق البلورة	عدد الذرات في وحدة الخلية	مثال
الرص المحكم السداسي (hcp)	12	2	Cd, Mg, Ti, Zn
الرص المحكم متمركز الوجه (fcc)	12	4	Al, Cu, Pb, Ag
المكعب متمركز الجسم (bcc)	8	2	Fe, K, Na, W

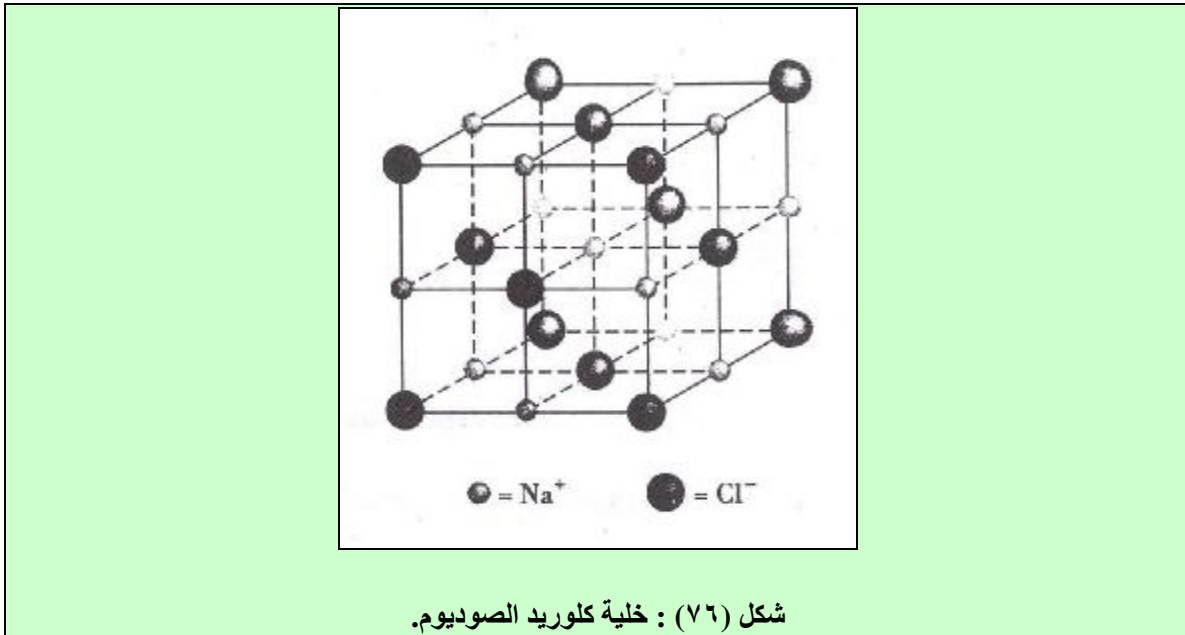
## رقم تناسق البلورة وعدد الذرات في وحدة الخلية

تلتصق كل ذرة في البنيات المحكمة الرص بالعديد من الذرات، يسمى عدد الذرات الملتصقة مباشرة بذرة ما رقم تناسق البلورة

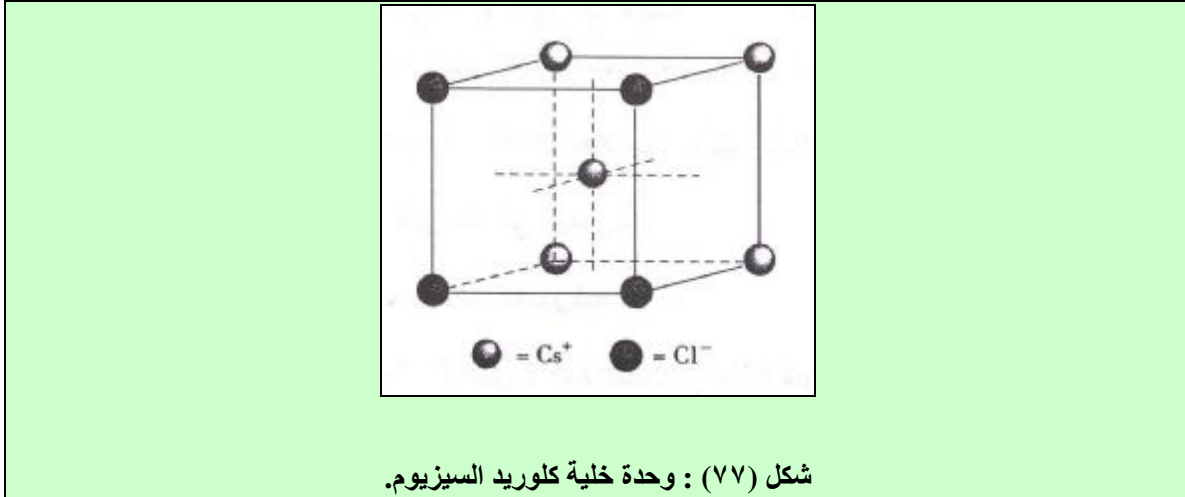
- بالنسبة للبنية المكعبية متمركزة الجسم (bcc) فإن رقم تناسق البلورة هو ثمانية.
- أما بالنسبة للمكعب متمركز الوجه (fcc) والسداسي المحكم الرص (hcc) فإن رقم التناسق هو (12). ويمكن رؤية ذلك بسهولة في الشكل (٧٦).

حيث تلتصق كل كرة بستة كرات في نفس الطبقة بينما تلتصق بثلاث كرات من الطبقتين العليا والسفلى.

ولتحديد رقم التناسق البلوري لأيون ما في بلورة أيونية - احسب الأيونات الأقرب التي لها شحنة مضادة للأيون، لاحظ أن أيون  $\text{Na}^+$  في مركز وحدة الخلية هذا الأيون محاط بستة أيونات  $\text{Cl}^-$  وأن رقم التناسق البلوري لكلا أيوني  $\text{Na}^+$  و  $\text{Cl}^-$  في بلورة  $\text{NaCl}$  هو ستة (شكل ٧٦).



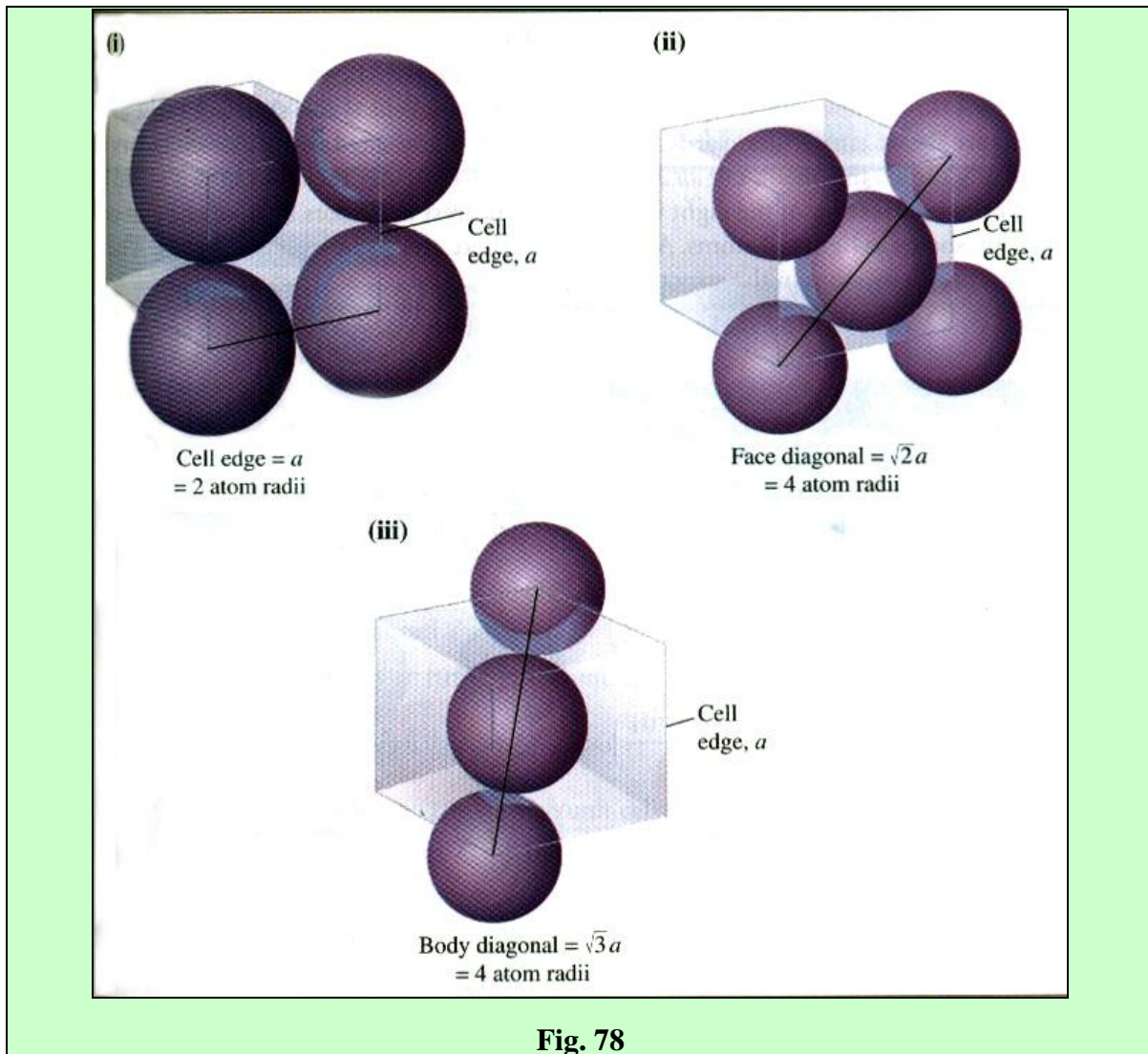
وبالمقارنة نجد أن رقم التناسق بالنسبة لأيوني  $\text{Cs}^+$  و  $\text{Cl}^-$  في بلورة  $\text{CsCl}$  هو ثمانية (شكل ٧٧).



### جدول (٨) : الرص في الشبكات البلورية المكعبية والسداسية

الكسر من الخلية الوحدة المشغول بالرص	حجم الخلية الوحدة	عدد الكرات في الخلية الوحدة	نصف قطر الذرة	المسافة بين مركزي ذرتين متلاصقتين	عدد أقرب ذرات ملاصقة لذرة مركزية (رقم التناسق)	الشبكة البلورية
0.5236	$a^3$	1	$r = a/2$	a	6	البسيطة
0.6802	$a^3$	2	$r = a/4 \sqrt{3}$	$a/2 \sqrt{3}$	8	مركزة الجسم
0.7404	$a^3$	4	$r = a/4 \sqrt{2}$	$a/2 \sqrt{2}$	12	مركزة الوجه
0.7404	$a^3/2$	2	$r = a/4 \sqrt{2}$	$a/2 \sqrt{2}$	12	محكمة الرص
0.7404	$a^3/2$	2	$r = a/4 \sqrt{2}$	$a/2 \sqrt{2}$	1	معيني (منشور سداسي)

حيث (a) : طول حرف خلية الوحدة المكعبية ، (r) : نصف قطر الذرات المؤلفة لخلية الوحدة.

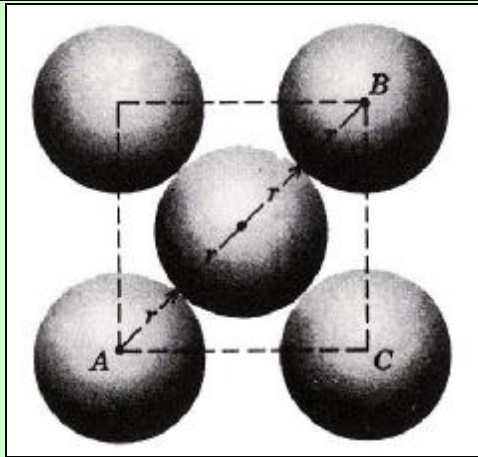


## أنصاف الأقطار الفلزية

ليس للذرة نصف قطر محدد، نظراً لأن ذلك يدل ضمناً على عزل حاد للكثافة الإلكترونية للإلكترونات التكافؤ، والمعلوم من الطبيعة الإحصائية للإلكترونات أن الحال ليس كذلك. وعلاوة على ذلك، فإنه عندما تقترب ذرتان من بعضهما، سوف يحدث تداخل بين سحابتيهما الإلكترونية، ولكن توجد قيمة محددة للمسافة بين النويات بالنسبة لذرتين مرتبطتين. وبالنسبة لفلز، يعتبر نصف هذه المسافة، هو نصف القطر الذري للذرة. إذا علمنا كثافة الفلز، وطبيعة التركيب الذي تتخذه، فإنه يمكن بسهولة حساب نصف القطر الذري لذرة الفلز.

## مثال توضيحي :

النحاس فلز يتبلور بشبكة مكعبة مركزية الوجه. كما برهنت قياسات حيود الأشعة السينية على أنه للخلية الوحدة طول ضلع يساوي (362 pm) (يساوي هذا طول AC في الشكل (٧٩)).



شكل (٧٩) : ذرات نحاس في وجه خلية وحدة

وذرات النحاس متلاصقة مع بعضها على طول الخط الواصل بين A و B (قطر الوجه).  
وتناظر هذه المسافة أربعة أضعاف نصف القطر r لذرة النحاس. ومن علم الهندسة فإن :

$$\overline{AB} = \overline{AC}\sqrt{2}$$

$$\overline{AB} = 362 \sqrt{2} = 512 \text{ pm}$$

$$4r = \overline{AB}$$

$$r = \frac{\overline{AB}}{4}$$

$$r = \frac{512}{4} = 128 \text{ pm}$$

### مثال (١٢)

إذا كان الوزن الذري النسبي للنحاس (Cu) هو (63.5 amu) وكثافته ( $8.94 \text{ g/cm}^3$ )،  
كما وجد من التحليل باستخدام أشعة (X)، أنه يتخذ تركيب المكعب ممرکز الوجه. احسب  
نصف القطر الذري لذرة النحاس، علماً بأن ثابت أفوجادرو ( $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ ).

### الحل

بالنسبة للمكعب ممرکز الوجه فإن الخلية الوحدة تحتوي على (4) ذرات.  
والكتلة الذرية للنحاس ( $63.5 \text{ g mol}^{-1}$ ) تمثل كتلة عدد أفوجادرو من الذرات ( $6.023 \times 10^{23}$  atoms) لذلك فإذا أردنا أن نحسب كتلة الخلية الواحدة فإنه يعني حساب كتلة أربعة  
ذرات وذلك كما يلي :

$$63.5 \text{ g} \longrightarrow 6.023 \times 10^{23} \text{ atoms}$$

$$m_{\text{unit cell}} \longrightarrow 4 \text{ atoms}$$

$$m_{\text{unit cell}} = \frac{63.5 \text{ g} \times 4 \text{ atoms}}{6.023 \times 10^{23} \text{ atoms}}$$

$$m_{\text{unit cell}} = 4.22 \times 10^{-22} \text{ g}$$

## الفصل الرابع: الحالة الصلبة

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاني

ولحساب حجم وحدة الخلية ( $a^3$ ) المكعبة نتبع قانون الكثافة :

$$d = \frac{m}{a^3}$$

$$\Rightarrow a^3 = \frac{m}{d}$$

$$a^3 = \frac{4.22 \times 10^{-22} \text{ g}}{8.49 \text{ g cm}^{-3}}$$

$$a^3 = 4.971 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

ومنه يمكن حساب طول حرف خلية الوحدة (a) :

$$a^3 = 4.971 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$a = \sqrt[3]{4.971 \times 10^{-23} \text{ cm}^3}$$

$$a = 3.6 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

ومن الجدول (٨) فإن العلاقة بين نصف القطر الذري (r) وطول حرف وحدة الخلية (a)

هو :

$$r = \left(\frac{a}{4}\right) \sqrt{2}$$

$$r = \left(\frac{3.6 \times 10^{-8}}{4}\right) \sqrt{2}$$

$$r = 1.2 \times 10^{-8} \text{ cm} = 1.2 \times 10^{-10} \text{ m}$$

ولتحويل وحدة نصف القطر (r) من cm الى nm :



## الفصل الرابع: الحالة الصلبة

إعداد/ د. عمر بن عبد الله المنزاري

$$1\text{nm} \longrightarrow 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$r\text{nm} \longrightarrow 1.2 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$r = \frac{1.2 \times 10^{-10} \text{ m}}{1 \times 10^{-9} \text{ m}}$$

$$r = 0.12 \text{ nm}$$

### مثال (١٣)

يتبلور الصوديوم (Na) على هيئة مكعب طول ضلع الخلية الوحدة فيه ( $a = 0.43 \text{ nm}$ ) فإذا كانت كثافة الصوديوم ( $d = 0.963 \text{ g/cm}^3$ )، ووزنه الذري (23). احسب عدد ذرات الصوديوم الموجودة في الخلية الوحدة. صف التركيب البلوري لخلية الصوديوم الوحدة.

### الحل

تحسب أولاً حجم وحدة الخلية :

$$V = a^3$$

$$V_{\text{unit cell}} = (0.43 \text{ nm})^3$$

$$V_{\text{unit cell}} = (0.43 \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{unit cell}} = 7.9507 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

## الفصل الرابع: الحالة الصلبة

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاني

نحسب أولاً كتلة خلية الوحدة من علاقة الكثافة كما يلي :

$$d = \frac{m}{V}$$

$$m = d \times V$$

$$m = 0.963 \text{g/cm}^3 \times 7.9507 \times 10^{-23} \text{cm}^3$$

$$m = 7.6565 \times 10^{-23} \text{ atoms}$$

نوجد عدد الذرات الذي كتلتها ( $7.6565 \times 10^{-23} \text{ g}$ ) من علاقة أفوجادرو :

الكتلة الذرية للصوديوم ( $23 \text{ g mol}^{-1}$ ) تمثل كتلة عدد أفوجادرو من الذرات ( $6.023 \times 10^{23}$  atoms)

$$23 \text{ g} \longrightarrow 6.023 \times 10^{23} \text{ atoms}$$

$$7.6565 \times 10^{-23} \text{ g} \longrightarrow \text{number of atoms/unit cells}$$

$$\text{number of atoms/unit cells} = \frac{7.6565 \times 10^{-23} \text{ g} \times 6.023 \times 10^{23} \text{ atoms}}{23 \text{ g}}$$

$$\text{number of atoms/unit cells} = 2.0 \text{ atoms}$$

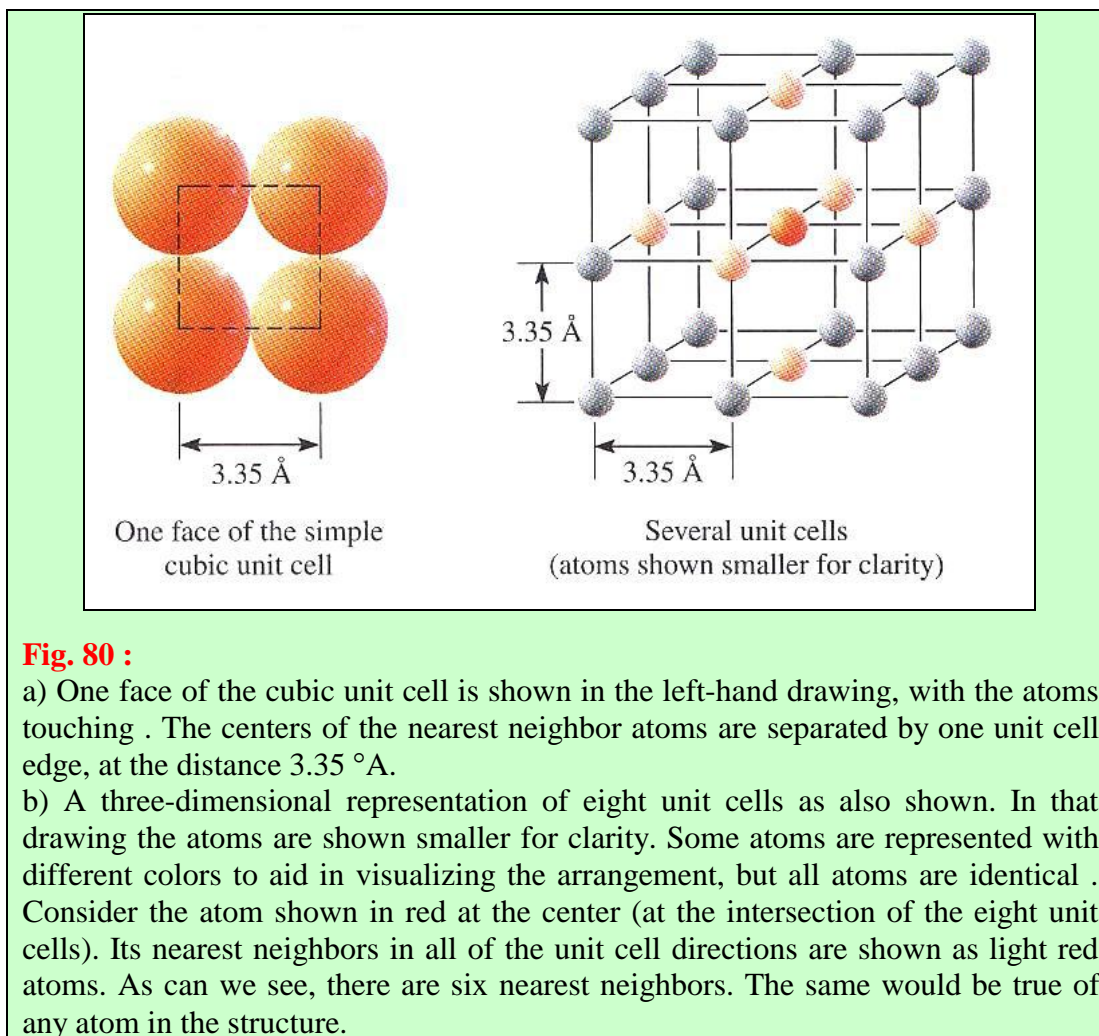
هذا العدد من الذرات (2 atoms) يمثل عدد الذرات في وحدة الخلية وبالتالي فإن التبلىر على شكل رص مكعبى مركز الجسم (ارجع جدول ٨).

### مثال (١٤)

In the simple cubic form of polonium there are Po atoms at the corners of a simple cubic unit cell that is  $3.35 \text{ \AA}$  on edge.

(a) What is the shortest distance between centers of neighboring Po atoms? (b) How many nearest neighbors does each atom have?

Answer :



**مثال (١٤)**

يتبلور الزينون (Xe) على هيئة مكعب وجهي المركز فإذا كان بعد الخلية الوحدة (620 pm) فما كثافة الزينون؟

**مثال (١٥)**

يتبلور الفاناديوم (V) على هيئة مكعب جسمي المركز فإذا كان بعد الخلية الوحدة (305 pm) فما كثافته؟

**مثال (١٦)**

يتبلور الفضة (Ag) على هيئة مكعب بعد الخلية الوحدة فيه (408 pm) فإذا كانت كثافة الفضة ( $10.6 \text{ g cm}^{-3}$ ) فكم عدد ذرات الفضة في خلية الوحدة؟ وما نوع خلية الوحدة؟

**مثال (١٧)**

يتبلور عنصر ما على هيئة مكعب جسمي المركز فإذا كان بعد خلية الوحدة (286 pm) وكثافة العنصر ( $7.92 \text{ g cm}^{-3}$ ) فما وزنه الذري؟

**مثال (١٨)**

يتبلور الكالسيوم (Ca) على هيئة مكعب وجهي المركز فإذا كانت كثافته ( $1.55 \text{ g cm}^{-3}$ ) فكم بعد خلية الوحدة؟

**مثال (١٩)**

يتبلور الكروم (Cr)، المستعمل في حماية وتجميل المعادن الأخرى، مكوناً بنية مكعبة مركزية الجسم حيث تكون ذرات الكروم متلاصقة على طول القطر الجسمي للخلية الوحدة. ويساوي ضلع الخلية الوحدة (288.4 pm) احسب نصف القطر الذري لذرة الكروم بالبيكومتر (pm)

**مثال (٢٠)**

يتبلور الكروم (Cr) مكوناً شبكية مكعبة مركزية الجسم. وتساوي كثافته  $7.19 \text{ g/cm}^3$  وطول ضلع الخلية الوحدة يساوي  $(288.4 \text{ pm})$  استعمل هذه المعطيات لحساب عدد أفوجادرو ( $N_A$ ).

**مثال (٢١)**

يتبلور الذهب (Au) مكوناً شبكية مكعبة مركزية الوجه. وطول ضلع الخلية الوحدة  $(407.86 \text{ pm})$ . ما قيمة القطر الذري لذرة ذهب بالبيكومترات؟

**مثال (٢٢)**

يتبلور الألومنيوم (Al) مكوناً بنية مكعبة مركزية الوجه. فإذا كان لذرة Al نصف قطر ذري يساوي  $(143 \text{ pm})$  فما طول ضلع الخلية الوحدة للألومنيوم؟

**مثال (٢٣)**

احسب نصف القطر لذرة الحديد (Fe) التي تشكل وحدة خلية جسم وسطي (body centered) ذات أبعاد عن الحافة مقدارها  $(0.444 \text{ nm})$ .

**مثال (٢٤)**

للفضة (Ag) نصف قطر ذري طوله  $(144 \text{ pm})$ ، فكم تبلغ كثافة الفضة بوحدة  $\text{g/cm}^3$  لو أنها تبلورت مكونة البنيات التالية :

(أ) مكعبة بسيطة (ب) مكعبة مركزية الجسم (ج) مكعبة مركزية الوجه.  
إذا علمت أن الكثافة الفعلية للفضة تساوي  $10.6 \text{ g/cm}^3$  فأية بنية من هذه البنيات تناظر البنية الصحيحة للفضة؟

**مثال (٢٥)**

يتبلور الصوديوم الفلزي (Na) مكوناً شبكة مركزية الوجه. وللعنصر كثافة قيمتها  $(0.97 \text{ g/cm}^3)$  ما طول حافة الخلية الوحدة للصوديوم بالنانومترات؟

**هـ) البلورات السائلة Liquid Crystals**

ليس للجزيئات في سائل اعتيادي أي نمط منتظم. فباستطاعتها التحرك عبر بعضها البعض بسهولة. وهكذا تستطيع السوائل أن تنساب. أما الجزيئات المتواجدة في مادة صلبة اعتيادية فهي منتظمة للغاية. ولكنها أيضاً مرتبطة بثبات في مكانها، وهكذا نرى أن المواد الصلبة لا تنساب. هذا، وإن بعض المواد تظهر خصائص كتلك التي تتميز بها كلتا هاتين الحالتين، ضمن مجال من درجات الحرارة أعلى بقليل من درجات انصهارها، ولذلك يجري تسميتها بالبلورات السائلة فهي مائعة، إلا أن جزيئاتها مرتبة بأسلوب منتظم للغاية.

تنتقل بعض البلورات العضوية العينة، عند التسخين بعناية، إلى حالة وسطية بين الصلب والسائل. تسمى هذه الحالة الميزومورفيك meso-morphic أو البلورة السائلة Liquid Crystal.

**تعريف البلورات السائلة :**

هي مواد لها خاصية انسيابية كالسوائل دلالة على قوة وتنظيم الجزيئات وتربطها ببعضها البعض وذلك عند درجة حرارة أكبر بقليل جداً من درجة ذوبانها ولذلك سميت بالبلورات السائلة وعند درجات حرارة أعلى من هذا المجال، يتم فقدان هذا الانتظام وتصبح مثل أي سائل آخر.

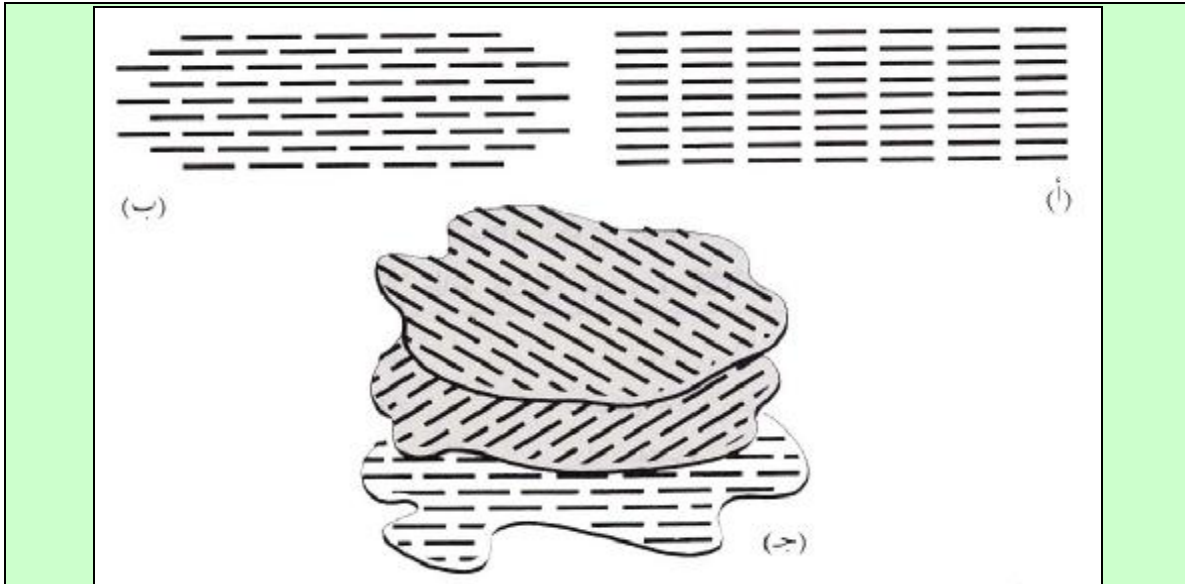
اكتشف رينتزر Reinitzer البلورات السائلة عام 1888 حيث سخن الكوليستريل بنزويت Cholesteryl Benzoate,  $C_{34}H_{50}O_2$  فانصهر بصورة واضحة عند 419 °K مكوناً بلورة سائلة Opaque. وعند درجة حرارة (452 °K) يحدث وضوح فجائي لينتج سائلاً موحد الخواص.

وتتكون البلورات السائلة عادة من جزيئات كبيرة، طويلة، تمتلك واحداً أو أكثر من المجاميع القطبية مثل ( $CO$ ,  $-NH_2$ ) في الحالة المتبلورة. ترتص هذه المواد مع

اصطفاف جزيئاتها بحيث يكون بعضها موازياً للبعض الآخر، وتنتج الروابط عن كل من التجاذب بين المجاميع القطبية وقوى فاندر فالز ثنائية القطب المستحدثة. وعند التسخين تتغلب الطاقة الحرارية المجهزة للبلورة على قوى فاندر فالز، ويمكن أن تحدث الحركة النسبية. ويعمل الأبعد على كسر الأواصر ثنائية القطب، وتنتقل المادة إلى الحالة السائلة الحقيقية.

### أنواع من البلورات السائلة

- (١) النيماتيكية nematic (شكل ٨١ أ) (٢) السمكتيكية smectic (شكل ٨١ ب)  
 (٣) كوليسيريكية cholestric (شكل ٨١ ج)  
 وكلها مركبة من جزيئات كالفضبان، ولكنها تختلف في نوعية الترتيب المتواجد ضمنها:



شكل (٨١): البلورات السائلة: أ) التراص في بلورة سائلة نيماتيكية ب) التراص في بلورة سائلة سيمكتيكية ج) التراص في بلورة كوليسيريكية.



**(١) في البلورة السائلة النيماتيكية : Nematic Liquid Crystal**

وفيها يتم ترتيب الجزيئات المشابهة للقضبان مثل ترتيب عيدان ثم رصها بتاهل. (شكل ٨١ أ).

**(٢) البلورة السائلة السمكتيكية Smectic Liquid Crystal**

النظام داخل هذه البلورات أعظم من سابقتها. حيث تتواجد الجزيئات المشابهة للقضبان بشكل متواز لبعضها ومرتبة في طبقات (شكل ٨١ ب).

**(٣) في البلورة السائلة الكوليستيريكية Cholestric Liquid Crystal**

تكون الجزيئات في طبقات أيضاً، ولكنها مصطفة بشكل مواز للطبقات بأسلوب نيماتيك مع بعض الفوارق الطفيفة في الإتجاهات من طبقة لأخرى (شكل ٨١ ج).

**أهمية البلورات السائلة**

تكون البلورات السائلة الأساس لبعض الأجهزة الحساسة للتغيرات الصغيرة في درجة الحرارة والضغط. والذي يجعل البلورات السائلة (خاصة الكوليستيريكية) مثيرة للأهمية لهذا القدر وذات إمكانية عالية للاستعمال هو طريقة تأثيرها في الضوء حيث تشتت الضوء الساقط عليها، ولكن ما هو مثير للإهتمام بشكل خاص أن اللون المنعكس (الضوء المشتت المرئي المنعكس) يتغير بالتغير في درجة الحرارة. وهذا ما يسمح باستعمال هذه المواد فيما يمكن تسميته "التخطيط اللوني Colour Mapping" لمناطق درجات الحرارة لجسم ما. وإحدى التطبيقات الطبية لذلك هي تحديد موقع أحد الأوردة عن طريق درجة حرارة الجلد الأذفا التي يسببها، وهكذا فإنها ذات فائدة كبيرة في مجال التشخيص الطبي.

والمواد المستعملة في العارضات البلورية السائلة التي نجدها في الحاسبات الجيبية، وساعات اليد (شكل ٨٢)، هي بلورات سائلة نيماتيكية، وتتأثر خصائصها الضوئية بالمجال الكهربى. وفي هذه الحالة يتم وضع فيلم رقيق من البلورة السائلة بين لوحين من

الزجاج فيهما الكترودين (قطبين سالب وموجب) شفافين يتم ترتيبهما على الزجاج بأنماط خاصة. فعندما يتم شحن جزء من الكترود معين بالطاقة، تتغير اتجاهات (ترتيب) الجزيئات في البلورة السائلة وبالتالي يتغير لون وتصبح المادة غير شفافة. وعن طريق تنشيط أجزاء مناسبة بهذه الطريقة، بالإمكان تكوين العديد من الأعداد والحروف (قراءة أعداد أو أرقام محددة في الساعة).

ومن الفوائد الهامة لنوافذ العرض هذه، أنها تستعمل طاقة ضئيلة جداً، وهكذا فإن البطاريات المستخدمة في تزويدها بالطاقة تعمر لفترات طويلة.



شكل (٨٢) : أصبحت عروض البلورات السائلة شائعة في الحاسبات الجيبية وفي ساعات اليد الإلكترونية مثل التي في هذه الصورة.

## جدول (٩) : أنواع المواد البلورية الصلبة.

أيونية	جزيئية	
أيونات موجبة أو سالبة	جزيئات أو ذرات	الوحدات الكيميائية في المواقع الشبكية
تجاذب الكتروستاتي بين أيونات وجبة وسالبة	قوى "لندن" ، ثنائي القطب - ثنائي القطب، الروابط الهيدروجينية	القوى التي تحفظ المادة الصلبة متماسكة مع بعضها
قاسية، قصفة، ذات درجات انصهار مرتفعة، غير موصلة لكنها تقوم بالتوصيل عند انصهارها).	طرية ، لها عامة درجات انصهار منخفضة، غير موصلة للكهرباء.	بعض الخواص
CaCO <sub>3</sub> (ملح الطعام) ، (الحجر الجيري - طباشير)، MgSO <sub>4</sub> (في الملح الإنجليزي).	CO <sub>2</sub> (الجليد الجاف)، H <sub>2</sub> O (الجليد)، C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (السكر)، اليود (I <sub>2</sub> ).	بعض الأمثلة
فلزية	تساهمية	
أيونات موجبة	ذرات	الوحدات الكيميائية في المواقع الشبكية
تجاذب الكتروستاتي بين أيونات موجبة "و بحر إلكتروني".	روابط تساهمية	القوى التي تحفظ المادة الصلبة متماسكة مع بعضها
تتراوح بين قاسية وطرية، ودرجة الإنصهار بين عالية ومنخفضة، شديدة اللمعان، موصلة جيدة.	قاسية جداً، لها درجات انصهار عالية، غير موصلة	بعض الخواص
Na, Fe, Cu, Hg	SiC (كربورندم)، C (ألماس)، WC (كربيد) التنغستن ويستعمل في أدوات القطع).	بعض الأمثلة

### Phase Diagrams الرسوم البيانية للأطوار

#### Phase Equilibria توازن الأطوار

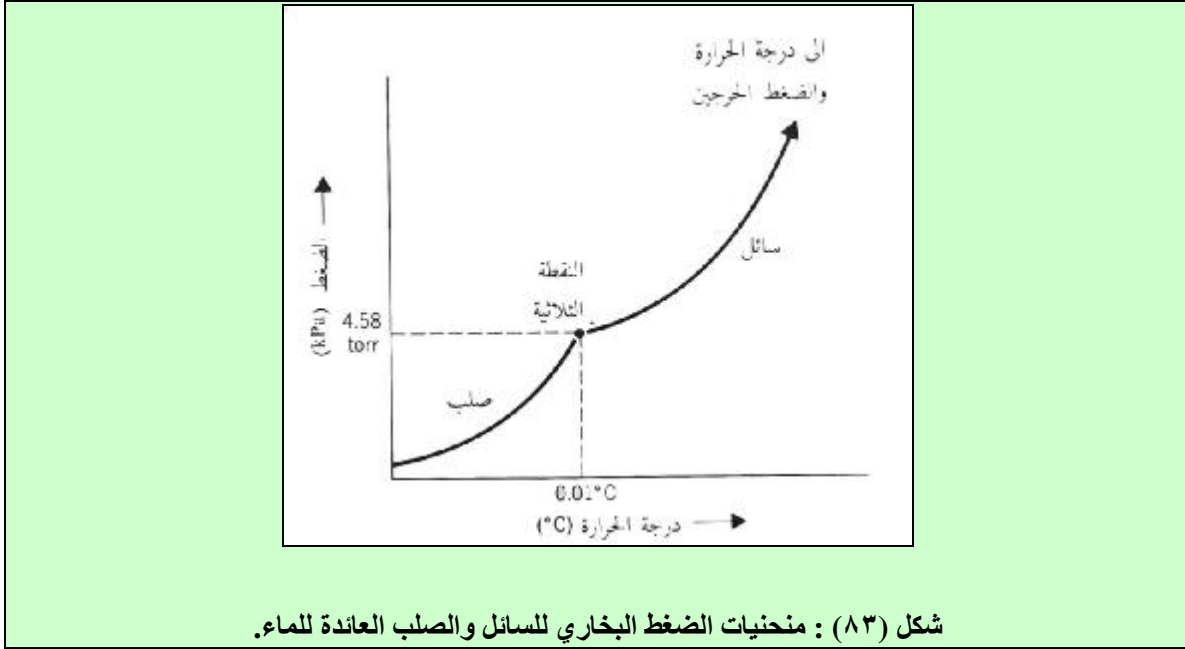
**تعريف الطور :** هو الحالة الفيزيائية للمادة (صلبة، سائلة، غازية).

#### درجة الحرارة الحرجة للغازات :

هي تلك الدرجة الحرارية التي عند أعلى منها لا يمكن للمادة أن توجد إلا بالحالة الغازية. (س) صف حالة المادة عند درجة حرارة أدنى من درجة الحرارة الحرجة؟ يمكن للمادة عند درجة حرارة أدنى من درجة الحرارة الحرجة أن توجد بحالتها الغازية أو بحالة غير الحالة الغازية شريطة أن تكون تحت ضغط مناسب بحيث أنه عند أي درجة حرارة أقل من الدرجة الحرجة يمكن للمادة أن توجد إما غازاً أو سائلاً حسب الضغط وهذا يدل على أنه عند أي درجة حرارة من هذه الدرجات ثمة ضغط معين توجد عنده المادة بحالتها الغازية والسائلة بحالة توازن أي بحالة تتحول عندها كل منهما إلى الأخرى بنفس السرعة.

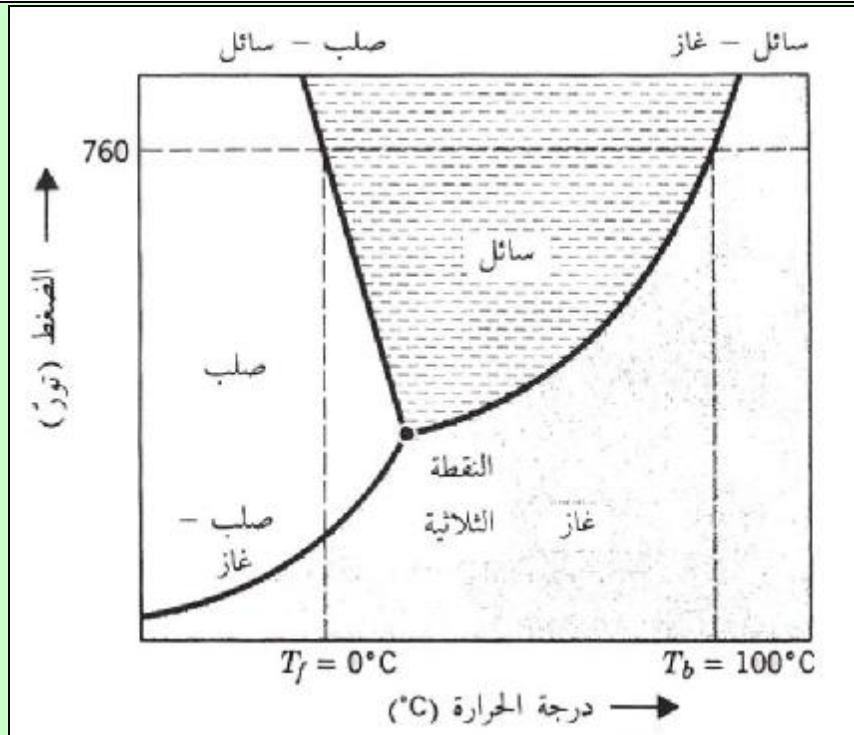
إن الضغط البخاري لمادة صلبة، مثلما هو للسوائل، دالة لدرجة حرارتها. فزيادة درجة حرارة "توازن بخار مع صلب" تؤدي بناء على مبدأ لوشاتلييه، إلى نقل موقع الإتزان الذي سيحدث مع امتصاص الحرارة. وإنتاج البخار من المادة الصلبة عملية ماصة للحرارة، لذا، فعندما ترفع درجة الحرارة، يتبخر المزيد من المادة الصلبة وينتج المزيد من البخار إلى أن يتم الوصول إلى الإتزان مرة أخرى. وكنتيجة لهذا يزداد الضغط البخاري المتعادل للمادة الصلبة مع ازدياد درجة الحرارة إلى أن يتم الوصول في آخر الأمر إلى درجة حرارة تنصهر عندها المادة الصلبة. وتؤدي أي زيادة إضافية في درجة الحرارة إلى ما فوق هذه الدرجة إلى منحني اتزان سائل مع بخار ينتهي عند درجة الحرارة الحرجة للمادة.

وإذا قمنا برسم بياني للضغط البخاري مقابل درجة الحرارة لاتزان صلب مع بخار ولاتزان سائل مع بخار على نفس المخطط، مستعملين الماء كمثال ينتج الشكل (٨٣).



وتمثل كل نقطة على طول منحنى "الصلب" مجموعات معينة من درجات الحرارة والضغط التي يتوجب تحقيقها للمادة الصلبة حتى تكون في حالة اتزان مع بخاره. وبالمثل، فإن النقاط الواقعة على طول منحنى "السائل" تمثل مجموعات من درجات الحرارة والضغط اللازمة للسائل حتى يكون في حالة اتزان مع بخاره. وتسمى نقطة تقاطع هذين المنحنيين بالنقطة الثلاثية (Triple Point) وهي تناظر درجة حرارة وضغط فريدين حيث تتواجد كافة الحالات الثلاثة للمادة (الصلبة والسائلة والغازية) مع بعضها في اتزان وفي نفس الوقت. هذا وتحدث النقطة الثلاثية عند درجة حرارة وضغط يعتمدان على طبيعة المادة التي نحن بصدها. فمثلاً تحدث النقطة الثلاثية للماء ( $H_2O$ ) (شكل ٨٤) عند درجة حرارة ( $0.01^\circ C$ ) وضغط يساوي  $0.611 \text{ atm} = 0.00603 \text{ atm}$  (بينما تساوي درجة حرارة النقطة الثلاثية لثاني أكسيد الكربون  $CO_2$  عند  $-57^\circ C$ ) وضغط النقطة الثلاثية يساوي  $(5.2 \text{ atm} = 530 \text{ kPa})$ .

وهناك أيضاً اتزان آخر يمكن تمثيله على نفس المخطط، ويناظر هذا الخط مجموعات درجات الحرارة والضغط التي ينبغي المحافظة عليها للتوصل الى اتزان صلب مع سائل. فعند ضغط يعادل (1 atm) تساوي درجة انصهار الماء (0 °C) لذلك فإن خط الإتزان (صلب مع سائل) يمر عبر كل من النقطة الثلاثية ودرجة الإنصهار الإعتيادية.



شكل (٨٤) : المخطط البياني للأطوار للماء (محرف الى حد ما) .

$T_f$  : هي درجة التجمد الإعتيادية و  $T_h$  : درجة الغليان الإعتيادية.

وقد تم تضخيم ميل خط السائل - الصلب. فالميل الفعلي أقل بكثير مما هو عليه نحو اليسار (لتخفيض درجة انصهار الجليد بمقدار 1 °C فقط، يلزم 33 atm). ويدعى هذا الرسم البياني للأطوار لأنه يتيح لنا تحديد درجات الحرارة والضغط التي تتواجد عندها مختلف الأطوار (المظاهر) بدقة، بالإضافة الى تلك الظروف التي يحدث عندها الإتزان. فعلى سبيل المثال، يتواجد الماء، تحت ضغط يعادل (1 atm) كمادة صلبة عند جميع درجات الحرارة الأقل من (0 °C). وفي الحقيقة، يناظر الحيز المحدد بخط

الإتزان (صلب مع سائل) وخط الإتزان (صلب مع غاز) لجميع درجات الحرارة والضغط التي يتواجد عندها الماء كمادة صلبة. وبالمثل في المجال المحدد بخطوط الإتزان (صلب مع سائل) و (سائل مع بخار) تستطيع أن تتواجد المادة فقط كسائل، بينما في المجال الواقع الى اليمين من كل من خطوط الصلب مع البخار والسائل مع البخار يجب أن تكون المادة غازاً.

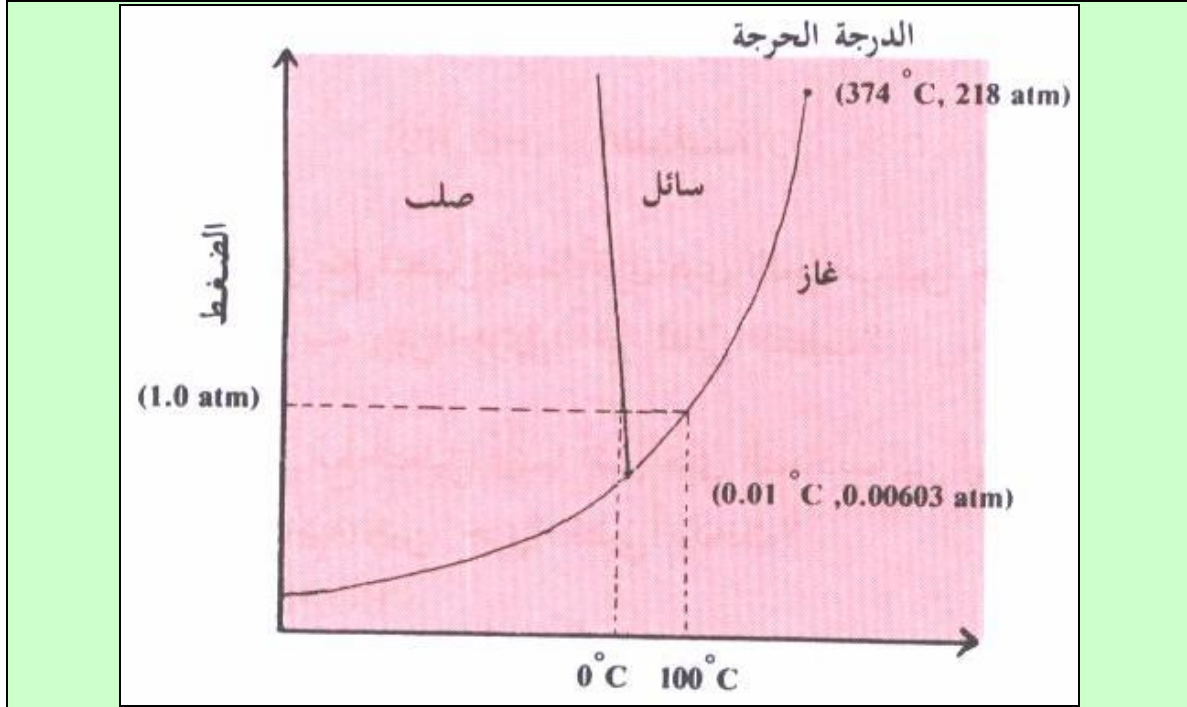
وقد تم إدراج بعض درجات الحرارة والضغط والحالات الفيزيائية للماء في الجدول (١٠) والتي تستطيع التنبؤ بها من الرسم البياني للأطوار.

**جدول (١٠) : بعض درجات الحرارة والضغط والحالات الفيزيائية للماء**

الحالة	الضغط (kPa)	درجة الحرارة (°C)
السائلة	100	25
السائلة	200	0
الصلبة	50	0
الغازية.	50	100

## مخطط الطور للماء Phase Diagram of Water

وحتى نكسب فهماً أعمق لمعنى الرسم البياني للأطوار، دعنا نتتبع التطورات التي تحدث عند تحركنا على طول خط ضغطه ثابت، مثلاً 1 atm، عن طريق تغيير درجة الحرارة.



شكل (٨٥) : مخطط الطور للماء.

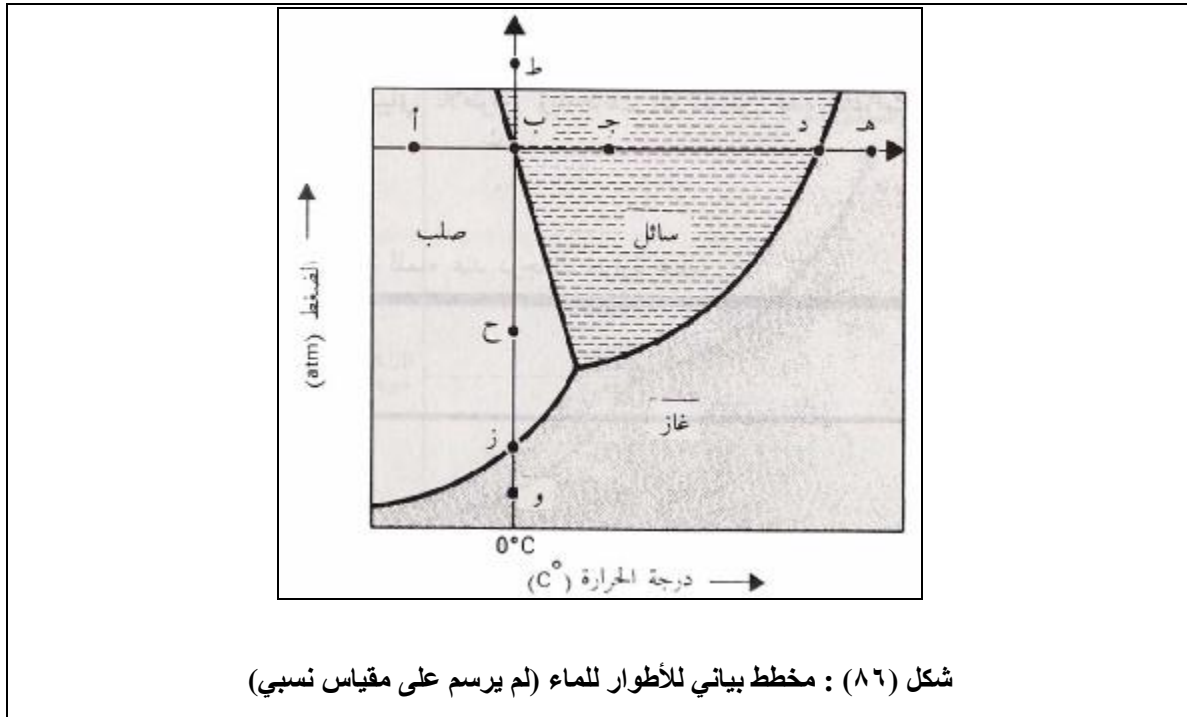
يلاحظ أن درجة الإنصهار تنخفض بازدياد الضغط، وهذه حالة خاصة بالماء دون غيره من المواد الأخرى، إذ أن كثافة الماء في حالته الصلبة أقل من كثافته وهو في حالته السائلة، ويعود ذلك لطريقة ترابط جزيئاته حينما تتصلب. الفروق في درجات الحرارة التي توجد عندها المادة بحالتها السائلة والصلبة عند الضغوط المختلفة هي فروق ضئيلة فعلى سبيل المثال فإن النقطة الثلاثية وهي درجة الحرارة والضغط التي يوجد عندهما الماء بحالاته الثلاث هي (0.006 atm, 0.01 °C)، في حين أن درجة الحرارة التي يوجد عندها الماء بحالتيه الصلبة والسائلة عند (1 atm) وهي درجة انصهار أو تجمد الماء هي (0 °C).



### التحليل عند ضغط ثابت ودرجة حرارة متغيرة.

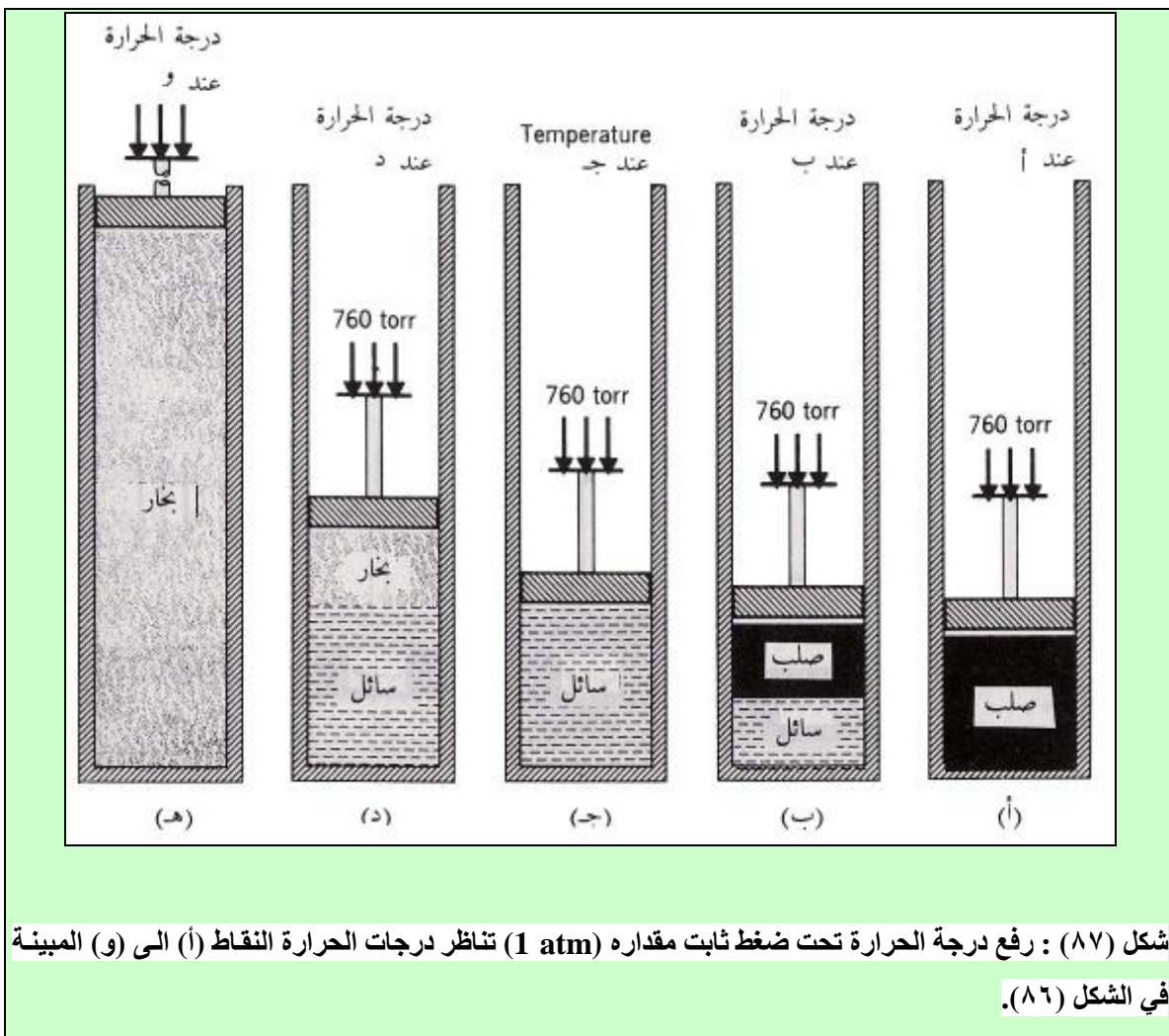
ففي الشكل (٨٦) :

- وعندما ترتفع درجة الحرارة الى النقطة (ب) في الشكل (٨٦) تبدأ العينة الصلبة بالانصهار وبالإمكان أن يحدث اتزان بين الحالتين الصلبة والسائلة شكل (٨٧ ب).
- وعند درجة حرارة أعلى من ذلك أيضاً، كالنقطة (ج) في الشكل (٨٦) ، تتحول العينة الصلبة بأكملها الى سائل الشكل (٨٧ ج).
- وعند الالتقاء بخط السائل – البخار عند النقطة (د) في الشكل (٨٦) من المحتمل أن يبتدئ البخار بالتكون وبالإمكان حدوث الإتزان الشكل (٨٧ د) .
- وأخيراً عند درجات حرارة عالية للغاية، مثل النقطة (هـ) في الشكل (٨٦)، يتواجد الماء بأكمله في الحالة البخارية الشكل (٨٧ هـ).



## الفصل الرابع: الحالة الصلبة

إعداد/ د. عمر بن عبد الله المنزاري



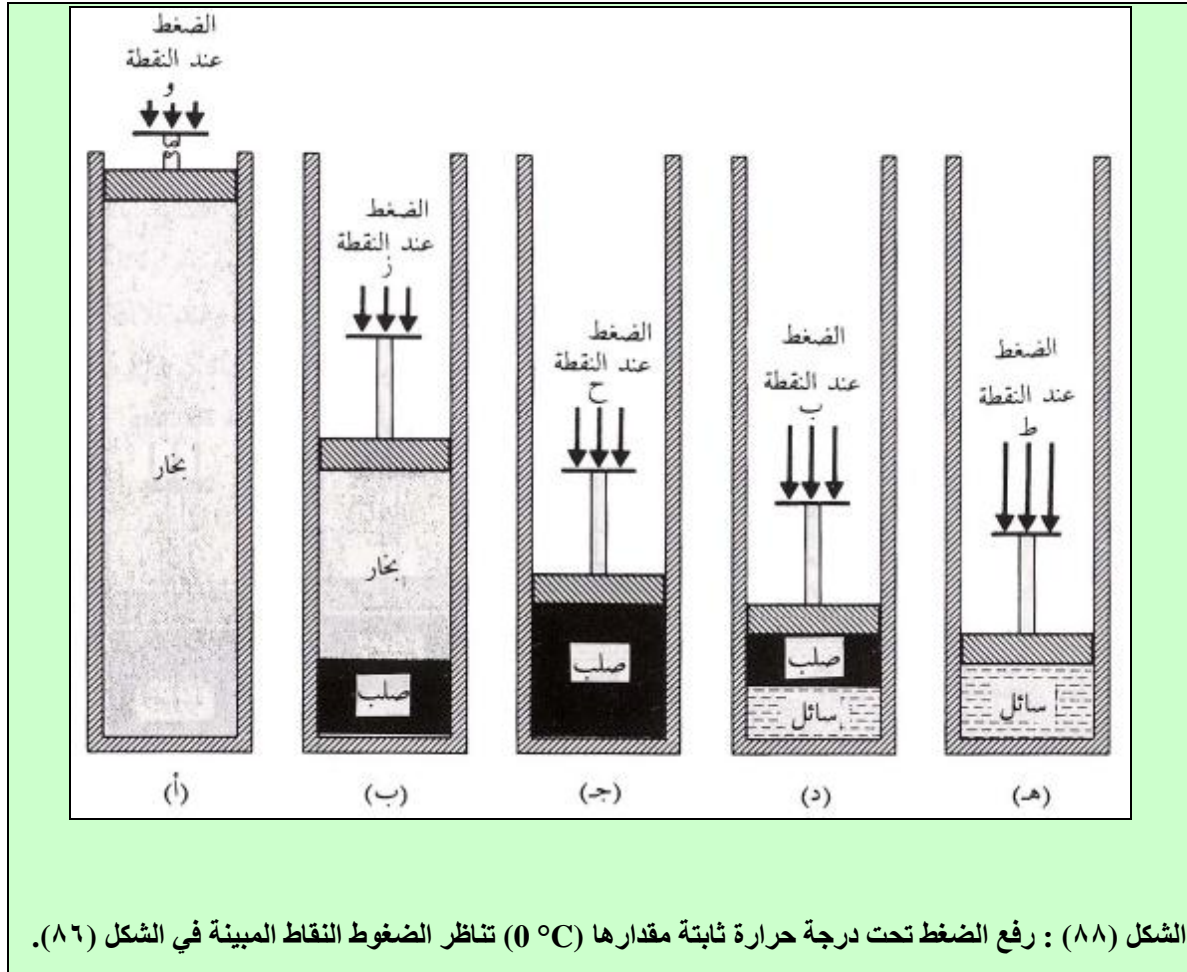
## تحليل مشابه عند درجة حرارة ثابتة وضغط متغير

كما يمكننا أن نتقدم بتحليل مشابه حيث يتم الإبقاء على درجة الحرارة ثابتة بينما يسمح للضغط بالتغير.

## فعلى سبيل المثال :

- عند النقطة (و) في الشكل (٨٦) يتواجد الماء بأكمله كغاز (شكل ٨٨ أ).
  - وعند ضغط أعلى، النقطة (ز) في الشكل (٨٦) يوجد اتزان صلب – بخار (شكل ٨٨ ب).
  - وفوق ذلك الضغط، عند النقطة (ح) في الشكل (٨٦) يتحول كل الماء الى الحالة الصلبة شكل (٨٨ ج).
  - وعند زيادة الضغط أكثر من ذلك، نلتقي بخط الصلب – السائل عند النقطة (ب) في الشكل (٨٦) حيث يكون لدينا مرة أخرى اتزان ممثل بالشكل (٨٨ د)
  - وتحت ضغوط أعلى من ذلك أيضاً، ينصهر الماء بحيث أنه عند النقطة (ط) في الشكل (٨٦) يكون الماء بأكمله موجوداً في الحالة السائلة شكل (٨٨ هـ).
- نرى في الرسم البياني للأطوار للماء أن خط اتزان الصلب – السائل مائل الى اليسار . وهذه ما هي إلا نتيجة مباشرة للحقيقة بأن للماء السائل كثافة أعلى مما للمادة في حالتها الصلبة. ويقتضي مبدأ لوشاتيليه بأن أي زيادة في الضغط على النظام في حالة الإتران ستؤدي الى إنتاج المزيد من الحالة الأكثر كثافة، أي أن زيادة الضغط تؤدي الى رص الجزيئات على بعضها – وهو استنتاج معقول ومتوقع. وهذا يعني أنه لو كان لدينا ماء صلب وسائل في حالة اتزان وقمنا بزيادة الضغط مع إبقاء درجة الحرارة عند (0 °C)، يجب أن تنتج الحالة السائلة الأعلى كثافة ، وعلى الرسم البياني للأطوار، ينطوي رفع الضغط عند درجة حرارة ثابتة على التحرك الى الأعلى على طول خط عامودي.

هذا ولا يمكننا التحرك بعيداً عن خط اتزان الصلب – السائل والى الأعلى باتجاه مجال السائل، إلا إذا كان خط الصلب – السائل مائلاً الى اليسار.



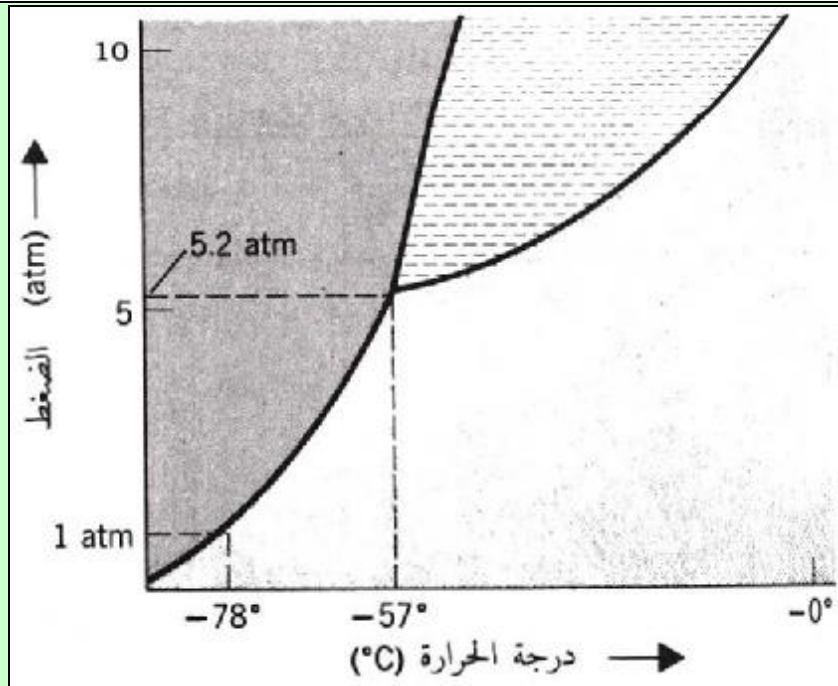
والماء مادة غير اعتيادية على الإطلاق، فالحالة الصلبة لغالبية المركبات الأخرى أكثر كثافة من السائل وخط الصلب – السائل لهذه المواد مائل الى اليمين، كما هو مبين في الرسم البياني للأطوار لثاني أكسيد الكربون (شكل ٨٩).

ومن المعالم المثيرة للإنتباه للرسم البياني هذا، أن مجال السائل بأكمله يقع فوق ضغط (1 atm) لذلك من الأمور المستحيلة تكوين CO<sub>2</sub> سائل تحت الضغط الجوي المعتاد. عوضاً عن ذلك، عندما يبرد الغاز، يتم الالتقاء بخط اتزان الصلب والبخار عند درجة (-

## الفصل الرابع: الحالة الصلبة

إعداد/ د. عمر بن عبد الله المنزاري

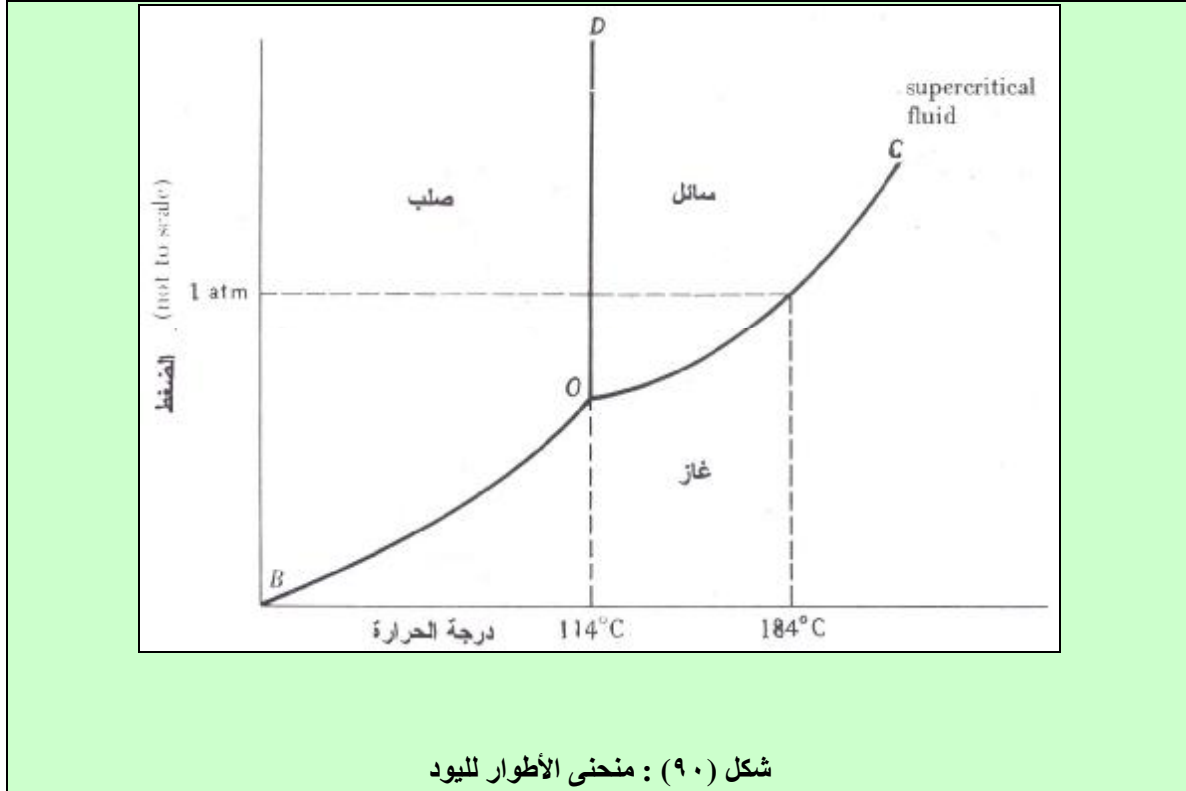
( $78^{\circ}\text{C}$ ) ويتحول البخار مباشرة الى مادة صلبة. ويفسر هذا سبب تسامي الجليد الجاف بدلاً من انصهاره تحت الضغوط الاعتيادية.



شكل (٨٩) : المخطط البياني لثاني أكسيد الكربون.

## منحنى الطور لليود

إن منحنى أطوار اليود نموذجي وبسيط كما هو موضح في الشكل (٩٠).



- ويمثل المنحنى (OC) منحنى الضغط البخاري لليود السائل، وتمثل النقطة (C) النقطة الحرجة.
  - أما المنحنى (OB) فيمثل منحنى تسامي اليود الصلب.
  - أما تأثير الضغط على نقطة انصهار اليود فيمثلها الخط (OD) وهو ما يعرف بمنحنى الإنصهار، وللنقطة O والتي لها أهمية خاصة، حيث تعطي درجة الحرارة والضغط المحددين والتي تتواجد عندها المادة في صورها الثلاثة الصلبة، السائلة والبخارية في حالة اتزان وتعرف هذه النقطة بالنقطة الثلاثية (Triple Point).
- توجد هذه النقطة بالنسبة لليود عند درجة حرارة مقدارها (114 °C) وضغط قدره (91 mmHg) ودرجات الإنصهار (114 °C) والغليان (184 °C) العاديتين بالنسبة لليود

هما درجتا الحرارة التي يتقاطع عندها خط الضغط ( $P = 1 \text{ atm}$ ) مع منحنيات الإنصهار وضغط البخار على التوالي.

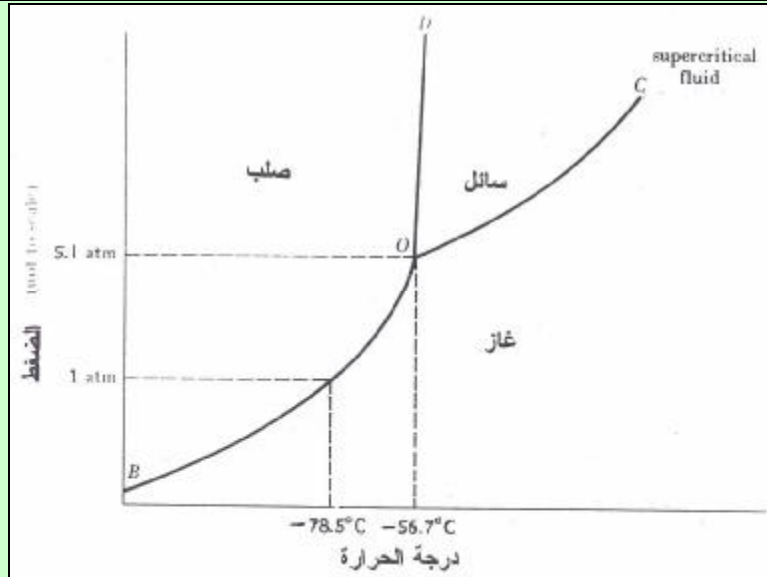
### مخطط (منحنى) الطور لثاني أكسيد الكربون (Phase diagram of Carbon dioxide) :

يختلف وضع ثاني أكسيد الكربون الموضح بالشكل (٩١، ٩٢) عن وضع منحنى اليود في نقطة هامة جداً تلك هي تواجد النقطة الثلاثية عند نقطة أعلى من ( $1 \text{ atm}$ ) (عند 5.1 atm، وأن الخط المار بالنقطة التي عندها ( $P = 1 \text{ atm}$ ) يتقاطع مع منحنى التسامي وليس مع منحنى الضغط البخاري. فعند تسخين ثاني أكسيد الكربون في إناء مفتوح، فإنه يتسامى بعيداً عند درجة حرارة ثابتة وهي ( $-78.5 \text{ C}$ ) ولا ينصهر. ولذا يعرف بالتلج الجاف لأنه يحافظ على درجات الحرارة المنخفضة ولا يعطي سائلاً بالإنصهار فهو غالباً ما يستخدم في تجميد وحفظ الأطعمة.

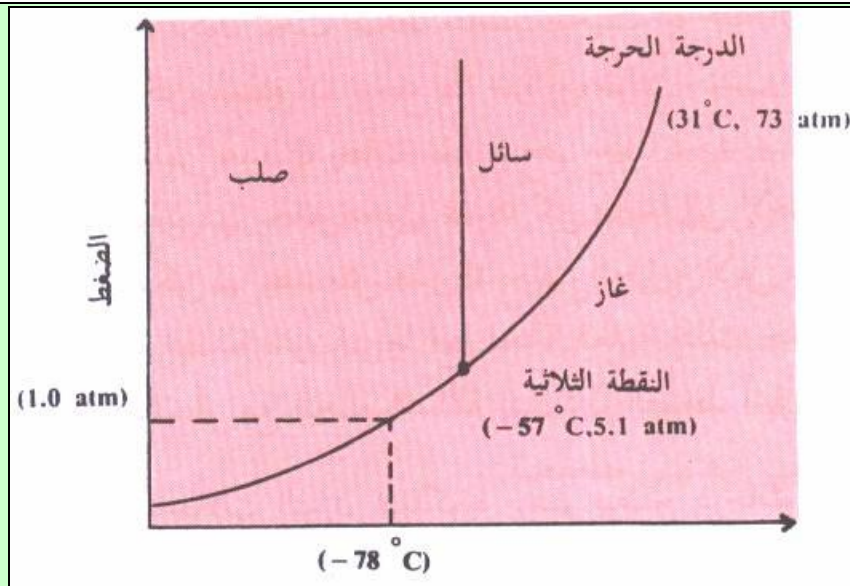
يمكننا الحصول على ثاني أكسيد الكربون في صورة سائل عندما يكون الضغط أكثر من ( $5.1 \text{ atm}$ ) وهو ما يوجد غالباً. أو ما يستخدم غالباً في عمليات إطفاء الحرائق. وفي هذه العملية يتواجد ثاني أكسيد الكربون في جميع حالات أو صور المادة المعروفة. وعندما يتكون  $\text{CO}_2$  السائل فإنه يتحول مباشرة إلى بخار. وتستخلص الحرارة اللازمة لتبخير هذا السائل من ثاني أكسيد الكربون السائل المتبقي. حيث تنخفض حرارته إلى النقطة التي يتجمد عندها (يتحول إلى  $\text{CO}_2$  صلب)، وعلى التوالي مباشرة يتسامى  $\text{CO}_2$  الصلب معطياً غاز ثاني أكسيد الكربون.

## الفصل الرابع: الحالة الصلبة

إعداد/ د. عمر بن عبد الله المنزاري



شكل (٩١) : منحنى الأطوار لثاني أكسيد الكربون



شكل (٩٢) : مخطط الطور لثاني أكسيد الكربون.

تمثل الخطوط الثلاث درجات الحرارة والضغط التي توجد عندها المادة بحالة توازن بين طورين، وتمثل نقطة التقاء هذه الخطوط الثلاثة حالة فريدة هي درجة الحرارة والضغط التي توجد عندها بأطوارها الثلاثة، وتسمى بالنقطة الثلاثية (Triple point). يلاحظ في مخطط  $\text{CO}_2$  أن درجات الحرارة التي يوجد عندها  $\text{CO}_2$  بحالتيه السائلة والصلبة تنزايد بازدياد الضغط، وهذا يعني أن درجة انصهاره تزداد بزيادة الضغط وذلك لكون كثافته في الحالة الصلبة أقل من كثافته في حالته السائلة.



**س) هل يمكن لأي مادة أن توجد بحالتها السائلة عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة النقطة الثلاثية؟**

ج) لا يمكن للمادة (فيما عدا الماء) ومهما كان الضغط أن توجد بحالتها السائلة عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة النقطة الثلاثية. وفي المقابل فإن الماء على وجه الخصوص لا يمكن أن يوجد بحالته الصلبة عند درجة حرارة أعلى من درجة حرارة النقطة الثلاثية مهما كان الضغط.

**س) هل يمكن للمادة أن توجد بحالتها السائلة عند ضغط أقل من ضغط النقطة الثلاثية؟**

ج) لا يمكن للمادة مهما كانت ما هيتهما، ومهما كانت درجة الحرارة أن توجد بحالتها السائلة إلا إذا كان الضغط يساوي ضغط النقطة الثلاثية أو أعلى منه. وهذا يعني أنها عند ضغوط أدنى من ذلك تتحول برفع درجة الحرارة من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية بالتسامي دون الإنصهار مما يقود إلى القول إلى أن أي مادة ضغط نقطتها الثلاثية أعلى من (1 atm) ليس لها درجة انصهار قياسية.

### الموائع فوق حرجة Super Critical Fluids

من الصعب تسمية الطور المتواجد عند درجات الحرارة وعند الضغوط التي تعلو النقطة الحرجة حتى يصير الطور السائل والطور الغازي عند النقطة الحرجة متطابقين ويصعب التمييز بينهما فلهذا الطور مثلاً كثافة عالية مثل السوائل، ولزوجة منخفضة مثل الغازات. وقد انتشر مؤخراً تعبير الموائع فوق الحرجة لوصف هذا الطور. مع أننا لا نعتقد عادة أن السوائل أو المواد الصلبة يمكن إذابتها في الغازات، إلا أن المتطاير منها يذوب. ويقدر الكسر المولي للذوبانية ببساطة بنسبة الضغط البخاري (أو ضغط التسامي) إلى الضغط الكلي للغاز، ويصبح بذلك ذوبان السوائل أو الأجسام الصلبة في الغاز عند ضغط ودرجة حرارة أعلى من الضغط ودرجة الحرارة الحرجة أكثر سهولة ومرد ذلك ارتفاع كثافة الموائع فوق حرجة والتي تقترب من كثافة السائل. تتقارب جزيئات الموائع فوق حرجة

لتصبح مسافاتها البينية أصغر عنها من الغاز، ويمكنها بذلك أن تحدث قوى تجاذب عالية على جزيئات السائل أو الصلب.

تظهر الموائع الفوق حرجة خواص المذيبات وتشبه في ذلك المذيبات السائلة العادية. عند تغيير ضغط المائع الفوق حرج فإن ذلك يعني التغيير في كثافته، وفي خواصه الإذابية، ولهذا فإنه يكون مائعاً فوق الحرج مثل ثاني أكسيد الكربون ويمكن تغييره بحيث يمكنه أن يسلك سلوك العديد من المذيبات. وحتى وقت قريب كانت الطريقة الأساسية لاستخلاص الكافيين من البن هي استخلاصه بواسطة مذيبات مثل كلوريد الميثيلين هذا المذيب مصدر خطر في مواقع العمل بالإضافة إلى أنه يصعب إزالته بالكامل. ويستخدم الآن ثاني أكسيد الكربون الفوق حرج لاستخلاص الكافيين من البن حيث يخلط البن الأخضر مع CO<sub>2</sub> عند درجة حرارة (90 °C) وضغط جوي بين (160 – 220 atm) وبهذه الطريقة ينخفض محتوى البن من الكافيين من (3%) إلى (0.02%) وعند خفض درجة حرارة CO<sub>2</sub> وضغطه يترسب الكافيين ويمكن إعادة استعمال CO<sub>2</sub>.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### الفصل الثامن

### خواص المحاليل

### Properties of Solutions

### كيمياء المذيبات والمحاليل

### The Chemistry of Solutes and Solutions

بحثنا في الفصول السابقة الخواص المتعلقة بالحالات الثلاث للمادة (الغازية، السائلة، الصلبة). إلا أن الجزء الأكبر من تلك المناقشات اقتصرنا فيه على التطبيقات المتعلقة بالمواد النقية، ونادراً ما نتعرض في الواقع العملي لمواد نقية، سواءً كان ذلك في نشاطاتنا اليومية أو في المختبر. وعادة، توجد الكيماويات التي نعمل بها على شكل مخاليط، وغالباً ما تكون هذه محاليل. هذا وإن لوجود المذاب في محلول ما تأثيرات ملحوظة على خواص المادة التي أذيب فيها، وفي الكثير من الحالات، تستطيع هذه التأثيرات أن تزودنا بمعلومات مفيدة حول طريقة تأثير المواد على بعضها.

من النادر جداً وجود مادة نقية، فجميع المواد التي تحيط بنا هي في الواقع محاليل من نوع أو آخر. فالهواء ومياه البحار والمعادن الطبيعية أو المصنعة هي محاليل ذات تركيب محدد.

وفي كثير من الأحيان تحدث التفاعلات الكيميائية من اختلاط المواد ببعضها أكثر مما تحدث بين المواد النقية. وتعتبر المحاليل نوعاً من المخاليط. وتحدث معظم التفاعلات في الطبيعة بين المحاليل المائية، وذلك لأن المحاليل داخل الحيوان والنبات هي في الواقع محاليل مائية لعدد من المواد. وقد تحدث التفاعلات في مياه المحيطات والأنهار والبحيرات بين هذه المحاليل.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

أما في التربة فحدث التفاعلات في طبقة رقيقة من المحلول مدمصة على سطح الجوامد في أي مكان حتى لو كان المكان صحراوياً.  
وكمية المادة النسبية في محلول ما يعرف بتركيزها وهو عامل هام في تحديد السرعة التي يحدث بها التفاعل وفي بعض الأحيان يحدد نوع المواد الناتجة من هذا التفاعل.  
وللمحاليل أنواع عديدة ومتباينة. وتعتبر خاصية التوصيل الكهربائي إحدى الطرق المتبعة لتصنيف المحاليل.

المحاليل عبارة عن مخاليط متجانسة، تصنف عادة طبقاً لحالتها الفيزيائية، فهناك المحاليل الغازية والمحاليل الصلبة والمحاليل السائلة. ويعتبر الهواء الجوي (وهو مخلوط متجانس من غازات لا تتفاعل كيميائياً مع بعضها) مثلاً شائعاً للمحلول الغازي. كما أن مياه البحر (بما تحويه من أملاح ذائبة) تعتبر مثلاً للمحلول السائل. كذلك فإن العملات الفضية (وهي عبارة عن سبيكة نحاس ذائب في فضة بصورة متجانسة) تعتبر مثلاً للمحلول الصلب.

### طبيعة المحاليل

يعرف المحلول بأنه خليط متجانس من جزيئات أو ذرات أو أيونات مادتين وأحياناً أكثر من مادتين. ويسمى المحلول خليطاً لأنه تركيبه متغير. وهو متجانس لقدرة مكوناته على الإختلاط الكامل مع عدم العثور على أجزاء مختلفة حتى بوسائل مجهرية. أما المخاليط غير المتجانسة فتظهر فيها أطوار يحددها سطوح متلامسة يمكن الكشف عنها بالوسائل الضوئية.

وعلى الرغم من أن مخاليط الغازات تعتبر محاليل متجانسة إلا أن جزيئاتها متباعدة فلا تستطيع الإنجذاب لبعضها بعضاً وتعتبر محاليل الحالة الجامدة للمعادن من المحاليل الهامة مثل البرونز (نحاس وخارصين)، والمجوهرات الذهبية (عادة ذهب + نحاس)، وملغم الأسنان (زئبق + فضة).

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

ولقد جرت العادة أن تصور المحاليل في صورتها السائلة. فيكون أحد مكونات المحلول سائلاً قبل خلطه بمادة أخرى ويطلق على هذا السائل وسط الذوبان أو المذيب، ويمكن أن تكون المادة المذابة غازاً أو سائلاً أو جامداً. وبصفة عامة نطلق لفظ المذيب على المادة الموجودة بنسبة كبيرة، كما نطلق على لفظ المذاب على المادة الموجودة بنسبة قليلة من الخليط أو المحلول. وتنشأ صعوبة في التسمية إذا كانت نسب المواد متساوية مثل خليط من المادة والكحول بنسبة (50% - 50%) ففي هذه الحالة يمكن تسمية أكثر من المكونين مذيباً. أو مثل خليط مكون من (80% سكروروز (سكر القصب) و (20% ماء، يفضل إطلاق لفظ المذيب على الماء الذي يحتفظ بخواصه السائلة بينما يفقد السكروروز صفته الجامدة.

ويتكون نوع المحلول الأكثر شيوعاً والذي نصادفه عادة من مذاب ذائب في سائل، لذلك فإن أغلب اهتمامنا سينصب نحو محاليل من هذا النوع. ويمكن تحضير المحاليل السائلة عن طريق إذابة مادة صلبة في سائل (مثل NaCl في الماء)، أو سائل في سائل (مثل جليكول الإيثيلين في الماء - وهو محلول مقاوم للتجمد المستخدم في السيارات)، أو غاز في سائل (مثل المشروبات الغازية التي تحتوي على ثاني أكسيد الكربون ذائباً).

وبالإضافة إلى المحاليل السائلة، فإنه من الممكن الحصول على محاليل غازية، مثل الغلاف الجوي المحيط بالأرض، وكذلك محاليل صلبة عندما تذوب مادة ما في مادة صلبة. والمحاليل الصلبة، والتي يعتبر العديد من السبائك alloys (وهي خليط من الفلزات) أمثلة عليها، فهي نوعان :

### ١) المحاليل الصلبة الإحلالية substitutional solid solutions

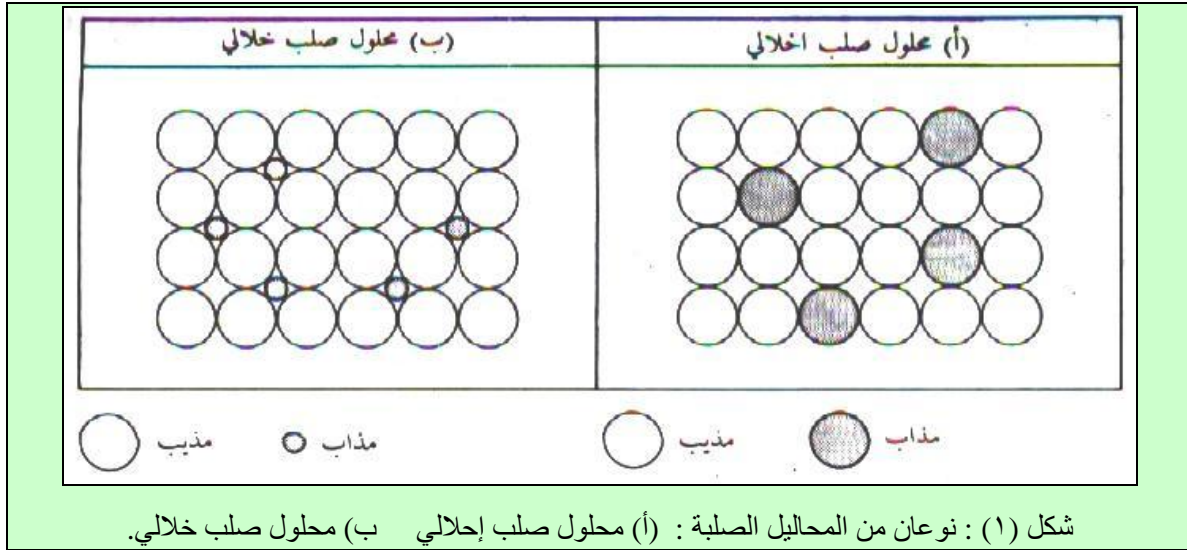
وهذه المحاليل تنشأ حينما تقوم ذرة أو جزيء أو أيون من مادة ما بأخذ مكان الجسيمات في مادة أخرى في الشبكة البلورية كما هو مبين في الشكل (١ أ).

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### ٢) المحاليل الصلبة الخلالية interstitial solid solutions :

وهي تمثل النوع الآخر من المحاليل الصلبة، ويتم تكوينها عن طريق وضع ذرات مادة ما في الفراغات البينية، الموجودة بين ذرات الشبكية المضيفة. شكل (أب).  
ويعتبر كربيد التنجستن WC، وهي مادة شديدة الصلابة وجدت العديد من الإستعمالات في أدوات القطع المستعملة في تصنيع الفولاذ، مثلاً للمحاليل الصلبة الخلالية حيث يتم ترتيب ذرات التنجستن في نمط مكعب مركزي الوجه وذرات الكربون في الفراغات الثمانية- أي الفراغات الواقعة ضمن البلورة حيث تكون ذرات الكربون محاطة بست ذرات تنجستون واقعة عند رؤوس ثماني الوجوه منتظم.



**مثالها :** كبريتيد الزنك وكبريتيد الكاديوم يكونان مثل هذا النوع من المخاليل حيث تحل أيونات الكاديوم محل أيونات الزنك بشكل عشوائي في شبكية كبريتيد الخارصين ZnS. ومن الأمثلة الأخرى النحاس الأصفر- فهو محلول صلب إحلالي من النحاس والزنك.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

### (س) عرف المحلول؟

ج) المحلول هو المخلوط أو المزيج المتجانس (homogeneous) المتكون من مادتين أو أكثر (مذاب ومذيب) ولا يحدث تفاعل بينها، ويشترط أن تكون مكونات المزيج بعد الخلط موجودة في نفس الطور.

### (س) ما ذا تعني كلمة طور؟

كلمة طور تعني الحالة الفيزيائية للمادة (صلبة (Solid)، سائلة (Liquid)، غازية (Gaseous)).

### (س) ماذا تعني كلمة متجانس في التعريف السابق؟

ج) تعني عادة الإنتظام في التركيب، كما يتضح للعين المجردة أو للميكروسكوب.

### (س) ماذا تعني كلمة متجانس في التعريف السابق من الناحية التركيبية؟

ج) من الناحية التركيبية (structural) فإن كلمة متجانس تعني :  
 (١) أن تكون جسيمات مكونات المزيج (ذرات ، أيونات، جزيئات) ذات أبعاد جزيئية، أي تكون أقطارها من رتبة خمسين أنجستروم ( $50 \text{ \AA}$ ) أو أقل، (حيث :  $1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$ )  
 (٢) أن تكون هذه الجسيمات موزعة بشكل عشوائي.

### (س) ما ذا يطلق على المحلول الذي تنطبق عليه الصفات السابقة؟

ج) يعرف بالمحلول الحقيقي (true solution)

### (س) بماذا تتصف الجسيمات الموجودة في المخاليل غير المتجانسة heterogeneous solutions؟

في حالة المخاليل غير المتجانسة فإن هذه الجسيمات :  
 (١) توجد على شكل تجمعات (aggregates) كبيرة نسبياً.  
 (٢) قطر الجسيمات كبير نسبياً (عادة أكبر من  $200 \mu\text{m}$ ) حيث  $(1 \mu\text{m} = 1 \times 10^{-6} \text{ m})$

### (س) هل يمكن رؤية أو فصل مكونات المخاليل غير المتجانسة؟

نعم يمكن رؤية الجسيمات في حالة المخاليل غير المتجانسة، ومن السهل فصل مكوناتها باستخدام الطرق الميكانيكية البسيطة. ويسمى هذا النوع من المخاليل أحياناً المخلوط الخشن (coarse mixture)، ومثاله : خليط من السكر والملح.

### (س) عرف المحلول الغروي، ومثل له.

ج) المحلول الغروي (colloidal solution) : عبارة عن مخاليل تظهر متجانسة للعين المجردة، ولكنها ليست كذلك إذا نظر إليها بمجهر دقيق (ultramicroscope)، ومثاله : اللبن ، الدم .

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### المذيب والمذاب

#### Solvent and Solute

- في حالة إذابة غاز (مثل الأكسجين) أو صلب (مثل السكر، ملح الطعام) في سائل فيعتبر السائل هو المذيب، والغاز أو الصلب هو المذاب.
- في حالة إذابة سائل في سائل آخر: فإن المادة المذيبة هي الموجودة بكمية أكبر، والمادة المذابة هي الموجودة بكمية أقل.

### مثال توضيحي

- (100 g) أسيتون ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) في (150 g) ماء ( $\text{H}_2\text{O}$ ): الأسيتون هو المذاب، والماء هو المذيب.
- (100 g) أسيتون في (50 g) ماء : الأسيتون هو المذيب، والماء هو المذاب.
- في حالة تساوي الكميتين (50 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 50 g acetone) فإن التعريف السابق يصبح أقل وضوحاً ، وفي هذه الحالة يجب تحديد المراد طبقاً لرغبة الباحث.

### المحاليل المخففة والمحاليل المركزة

#### Dilute and Concentration Solutions

يستخدم لفظ مخفف ومركز عند الإشارة الى تركيز المحاليل، إلا أنه من النادر تحديد معانيها بدقة. وفي المعامل فإن هذه المصطلحات تأخذ معاني كمية محددة كما في حالة بعض الحموض والقواعد المستخدمة بكثرة.

**إلا أنه يمكن القول عموماً أن :**

المحاليل المخففة **Dilute Solution** : هي التي تكون فيها نسبة المذاب الى المذيب قليلة.



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

ويمكن أن يعرف المحلول المخفف بأنه " ذلك المحلول الذي يمكنه إذابة مزيد من المذاب عند درجة حرارة معينة".

المحاليل المركزة **Concentrated Solution** : وهي التي تكون فيها نسبة المذاب الى المذيب كبيرة.

### المحاليل المشبعة وغير المشبعة وفوق المشبعة

**Saturated, Unsaturated, and Supersaturated Solutions**

#### المحلول المشبع Saturated Solution

هو أقصى كمية من المذاب يمكن أن تذوب في كمية معينة من المذيب عند درجة حرارة معينة.

أو هو "ذلك المحلول الذي لا يقبل إذابة المزيد من المذاب عند درجة الحرارة والضغط المعينين".

وفي هذه الحالة يكون المحلول في حالة اتزان ديناميكي مع الجزء غير المذاب (الراسب). ويصل المحلول الى حالة التشبع (الإتزان الديناميكي) عندما يصبح معدل ذوبان المادة الصلبة يساوي معدل ترسيب المادة الذائبة (سرعة الترسيب تساوي سرعة الذوبان).

وتعرف الذائبية لمادة ما في مذيب معين عند ضغط ودرجة حرارة معينة بأنها: "الكمية القصوى من المذاب التي تذوب في كمية محددة من المذيب لتكون محلولاً مستقرًا"

#### س) كيف يمكن عمل المحلول المشبع؟

تضاف كمية فائضة (زائدة) من المذاب في المذيب ويحرك المحلول حتى تنتهي عملية الإذابة.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال توضيحي

عند أخذ كمية من ملح الطعام NaCl (100 g) وإذابتها في الماء، عند درجة حرارة (25 °C) ومن المعلوم أن (100 g) من الماء يذيب 36.2 g من ملح الطعام عند هذه الدرجة في هذه الكمية من المذيب، وبالتالي فإن (36.2 g) من ملح الطعام سيذوب، ويظل الباقي (63.8 g) بدون ذوبان، ويطلق على هذا المحلول حينئذ أنه مشبع.

### المحلول غير المشبع

#### Unsaturated Solution

المحلول غير المشبع هو المحلول الذي يحتوي على كمية من المذاب أقل من الكمية اللازمة للتشبع.

### مثال توضيحي

عند إذابة (30 g) من ملح الطعام في (100 g) من الماء عند (25 °C) فإنها سوف تذوب، وبالتالي فالمحلول غير مشبع لأن إضافة أي كمية بعد ذلك (أقل من 6.2 g) بالإضافة إلى (30 g) السابقة سوف تذوب، وبالتالي لا يوجد أي توازن حقيقي (بين المذاب والمذيب)، حتى يصل المحلول إلى حالة التشبع وعندها يبدأ الإلتزان.

### المحلول فوق المشبع

#### Super Saturated Solution

المحلول فوق المشبع هو المحلول الذي يحوي كمية من المذاب أكثر مما يتطلبه وضع التوازن (يحوي كمية من المذاب أكبر من الكمية اللازمة لتشبع المحلول).

### س) كيف نحصل على المحلول فوق المشبع؟

بإذابة المادة المطلوبة (ولتكن NaCl) في السائل المرغوب (وليكن الماء) عند درجة حرارة عالية (ولتكن 80 °C)، ثم السماح للمحلول أن يبرد. ومن المعلوم أن الماء يتشبع

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

بـ NaCl بكمية مقدارها (36.2 g) عند درجة حرارة (25 °C)، ولكن برفع درجة الحرارة (80 °C) فإن إضافة كمية أكبر من (36.2 g) لن تترسب بل ستذوب حتى يصل المحلول الى وضع التشبع عند (80 °C)، فإذا برد المحلول بعناية (بدون اهتزاز أو تحريك للمحلول) الى درجة (25 °C) فإن الكمية الإضافية (الأعلى من 36.2 g) ستبقى في المحلول، أي لن تترسب.

### ملحوظة :

عند تسخين المحلول الى (80 °C) وحصول الذوبان للكمية الأكبر من (36.2 g) وعند وجود مواد عالقة به فإنه يمكن ترشيح المحلول الساخن حتى تنفصل المواد العالقة به، ثم يترك ليبرد ببطء شديد دون تحريك الى درجة حرارة الغرفة وعندها نشاهد أن الكمية الفائضة عن (36.2 g) لن تترسب ويكون المحلول فوق مشبع، ما لم تضاف الى المحلول بلورة صلبة من المادة المذابة أو رج المحلول، فإذا حدث أحد هذين الأمرين فإن المادة الصلبة الفائضة عن (36.2 g) تترسب وبذلك نحصل على محلول مشبع فقط.

### س) الى متى يبقى المحلول فوق المشبع ثابتاً (مستقراً)؟

يبقى المحلول فوق المشبع مستقراً للأبد مادام أنه لا يوجد في المحلول نواة تساعد على عملية البلورة. وعند إضافة بلورة واحدة من ملح الطعام الى هذا المحلول فوق المشبع فإن عملية التبلور سوف تبدأ في الحال وسوف تستمر حتى تترسب كل الكمية الزائدة من الملح ويعود المحلول مرة أخرى الى وضع التوازن (المحلول المشبع).  
ومن الأمثلة على المحلول فوق المشبع (خلات الصوديوم  $\text{CH}_3\text{COONa}$  المذابة في الماء).

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### أطوار المحاليل

#### Phases Solutions

#### أطوار المادة :

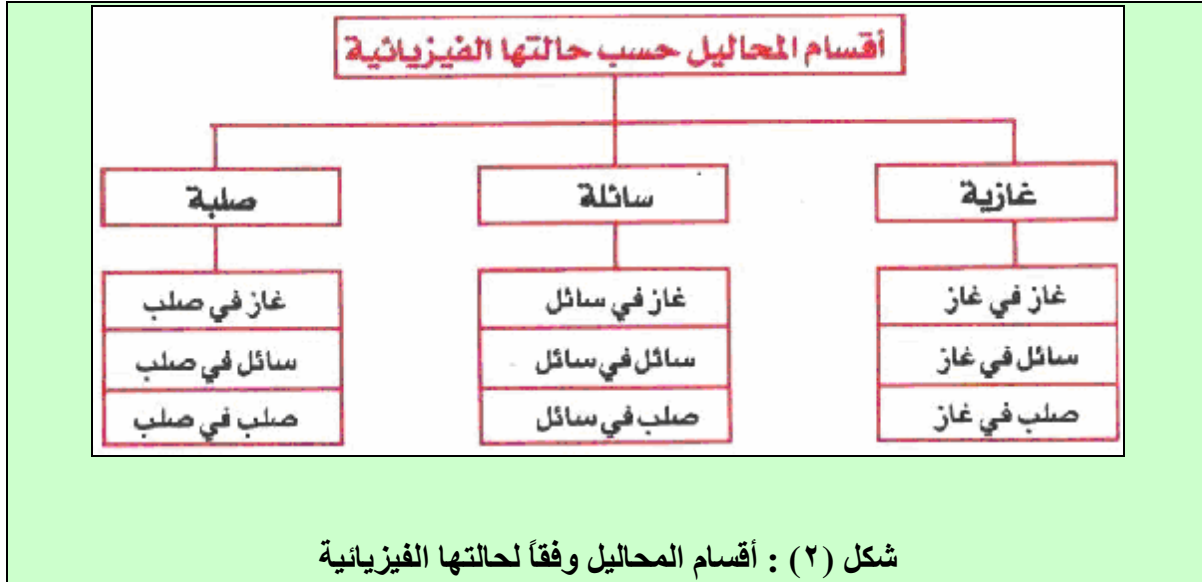
توجد المادة على ثلاثة أطوار: الغازية، السائلة، الصلبة. وبالتالي فيمكن وجود ثلاثة أطوار من المحاليل، إلا أن النوعين الأخيرين (السائل، الصلب) جرت العادة على إطلاق محلول عليها.

#### جدول (١) : مقارنة بين أطوار المحاليل وأنواعها

أمثلة	نوع المحلول	طور المحلول
الأكسجين (O <sub>2</sub> ) في الهواء	غاز في غاز	غاز
بخار الماء (H <sub>2</sub> O) في الهواء	سائل في غاز	
بخار الكينون في الهواء، الكافور في الهواء، النفتالين في الهواء، اليود في الهواء	صلب في غاز	
الأكسجين في الماء، ثاني أكسيد الكربون في الماء. المياه الغازية.	غاز في سائل	سائل
الأسيتون (CH <sub>3</sub> COOH) في الماء، الكحول في الماء، حمض الخل (CH <sub>3</sub> COOH) في الماء.	سائل في سائل	
ملح الطعام (NaCl) في الماء – السكر في الماء	صلب في سائل	
الهيدروجين H <sub>2</sub> في البلاديوم (Pd)، الهيدروجين في النيكل (Ni).	غاز في صلب	صلب
الزئبق (Hg) في الفضة (Ag)، البنزين (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) في اليود (I <sub>2</sub> ) – الهلاميات.	سائل في صلب	
السبانك مثل النحاس (Cu) في الفضة (Ag)، النحاس في القصدير (Sn)، جميع أنواع الصلب مثل الصفر (نحاس وخارصين)	صلب في صلب	

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري



### تقسيم المحاليل حسب توصيلها للتيار الكهربائي

الإليكترولويات (محاليل موصلة للتيار الكهربائي) **Electrolytes** : وهي المواد التي تتفكك أو تتأين كلياً (اليكترولويات قوية) أو جزئياً (الإليكترولويات ضعيفة) إلى أيونات عند إذابتها في الماء.

مثالها : الحموض والقواعد القوية وبعض الأملاح مثل ملح الطعام.

### أقسام الإليكترولويات :

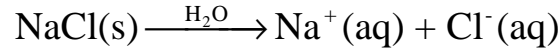
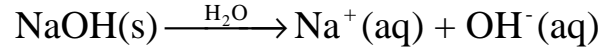
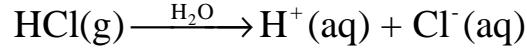
(أ) **الإليكترولويات القوية (Strong Electrolytes)** : وهي محاليل جيدة التوصيل للتيار الكهربائي.

وتمتاز هذه المواد بأنها تتفكك كلياً إلى أيونات عند إذابتها في الماء.

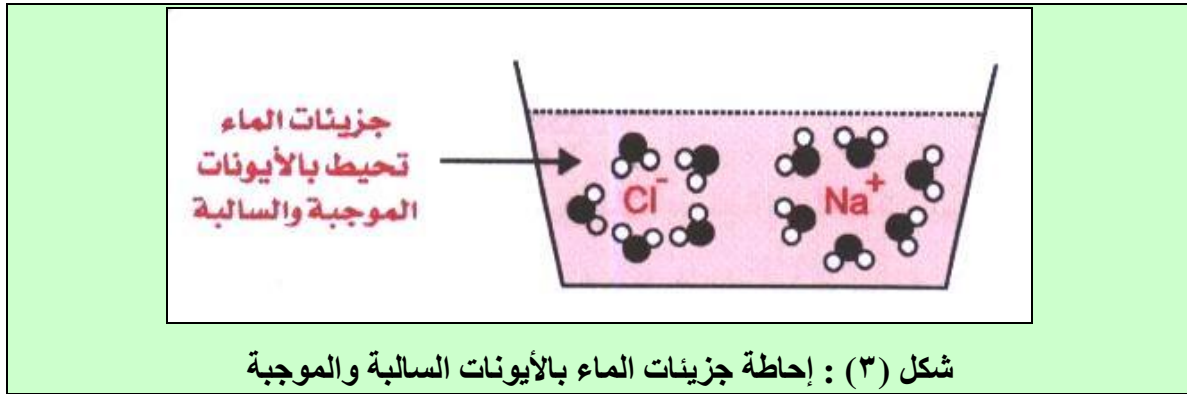
والإليكترولويات القوية كثيرة وتشمل الحموض والقواعد القوية وبعض الأملاح، وتفككها الكلي يمثل بسهم واحد :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

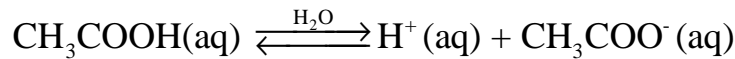


حيث (aq) : اختصار لـ aqueous وتعني مائي أي أن الأيونات محاطة بجزيئات الماء (شكل ٣).



(ب) **الإلكتروليتات الضعيفة (Weak Electrolytes) :** وهي محاليل ضعيفة التوصيل للتيار الكهربائي. وتمتاز موادها بأنها تتفكك أو تتأين جزئياً إلى أيونات عند إذابتها في الماء.

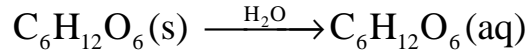
ومن الأمثلة على الإلكتروليتات الضعيفة الحموض والقواعد الضعيفة وبعض الأملاح، وتفككها يمثل سهمين متعاكسين :



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

(ج) اللإلكتروليتات **Nonelectrolytes** : وهي محاليل غير موصلة للتيار الكهربائي. وتمتاز موادها بأنها لا تتفكك أو تتأين الى أيونات عند إذابتها في الماء (تبقى في صورتها الجزيئية) مثل السكر.



### مزج وتخفيف المحاليل

#### Mixing and Diluting of Solutions

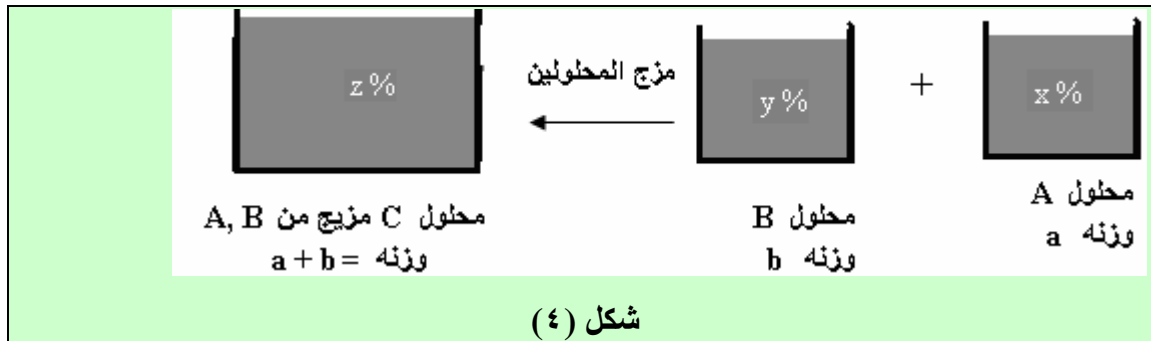
يطرأ تغيير على تركيز المحلول عند :

(١) إضافة كمية من المذيب : وفي هذه الحالة فإن وزن المذاب لن يتغير بعملية التخفيف، مادام أنه لم يضاف إليه أو يؤخذ منه شيء.

(٢) مزج محلولين مختلفي التركيز لنفس المذاب: وفي هذه الحالة فإن كتلة المذاب في المحلول الكلي تساوي مجموع كتل المذاب في المحاليل قبل مزجها.

(س) **وضح كيف يمكن معرفة تركيز المحلول المخفف أو الناتج عن المزج؟**

(ج) مثال : لدينا محلولان (شكل ٤):



حيث  $x\%$  ،  $y\%$  : النسبة المئوية الوزنية للمذاب في المحلول A و B على التوالي.

و  $z\%$  : النسبة المئوية للمذاب في المحلول C الناتج من مزج المحلولين (A, B)

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### الحسابات :

من قانون النسبة المئوية الوزنية :

$$\% \text{ solute} = \frac{m_2}{m_{\text{sol}}} \times 100$$

$$m_2 = \frac{\% \text{ solute} \times m_{\text{sol}}}{100}$$

$$\left( \frac{a \times \%}{100} \right) = (A) \text{ كتلة المذاب في المحلول الأول}$$

$$\left( \frac{b \times \%}{100} \right) = (B) \text{ كتلة المذاب في المحلول الثاني}$$

$$\left( \frac{(a + b) \times \%}{100} \right) = \text{كتلة المذاب في المزيج}$$

وبسبب أن مجموع كتلتي المذاب في المحلولين لم يتغير بسبب المزج فإن :

$$\left( \frac{a \times \%}{100} + \frac{b \times \%}{100} = \frac{(a + b) \times \%}{100} \right)$$

$$\frac{a \times \% + b \times \%}{100} = \frac{(a + b) \times \%}{100} \dots\dots\dots (\times 100)$$

$$\Rightarrow a x + b y = (a + b) z$$

### مثال (1)

إذا كان تركيز المذاب في المحلول A = صفر (مذيب فقط)

$$a x + b y = (a + b) z$$

$$a (0) + b y = (a + b) z$$

$$b y = (a + b) z$$

وهذا معناه أن سائلاً نقياً (A) قد أضيف إلى محلول (B) فأدى إلى تخفيف المحلول B



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (٢)

يوجد حمض النيتروجين ( $\text{HNO}_3$ ) بتركيزات مختلفة. فعلى سبيل المثال يوجد محلول نسبة الحمض فيه (72 %) ومحلول آخر نسبة الحمض فيه هي (32 %). فإذا أخذنا من المحلول الأول (400 g) وأردنا الحصول على محلول نسبة الحمض فيه (40 %) فكم ستكون نسبة كتلة المحلول الثاني التي يجب إضافتها إلى الأول لنحصل على النسبة المطلوبة.

### الحل

بتطبيق العلاقة السابقة :

$$a x + b y = (a + b) z$$

نحصل على :

$$400 \times 72 + b \times 32 = (400 + b) \times 40$$

$$28800 + 32 b = 16000 + 40 b$$

$$28800 - 16000 = 40 b - 32 b$$

$$12800 = 8 b$$

$$b = 1600 \text{ g}$$

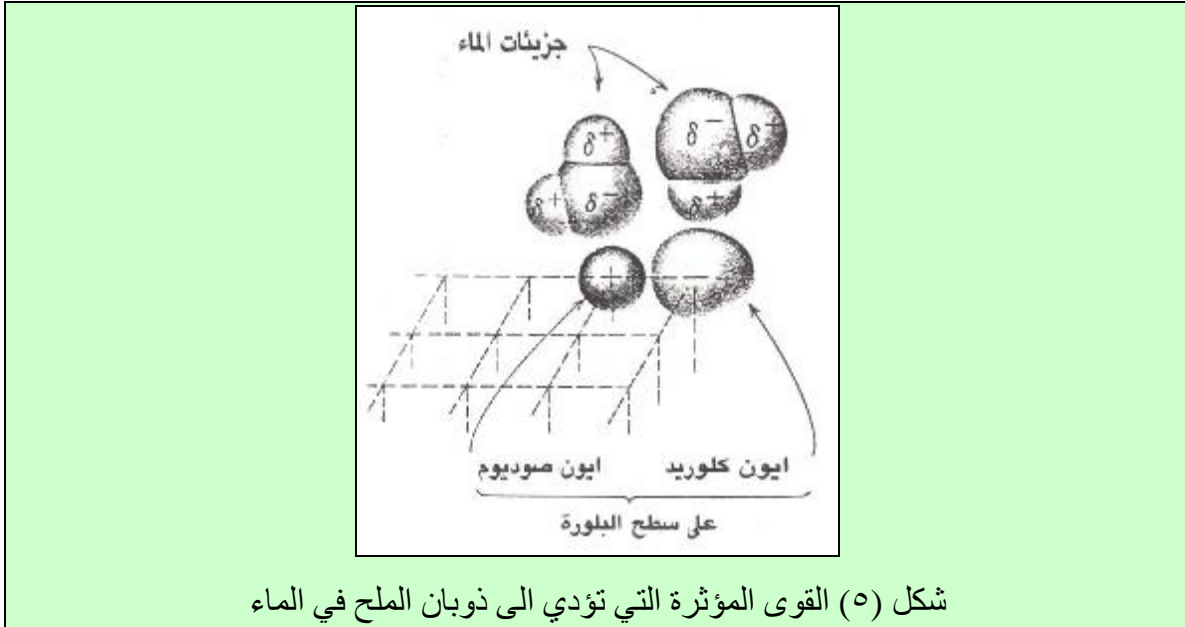
### The Solubility الذوبان

الذوبان توزيع دقائق (جزيئات أو أيونات أو ذرات) مذاب بين جزيئات مذيب. وينشأ الذوبان من التأثير المتبادل بين جزيئات المذيب والمذاب نتيجة تجمع كليهما. وفي بعض هذه التجمعات يكون عدد جزيئات المذيب محدد المقدار أما في البعض الآخر فلا نعرف حدوداً لعدد الجزيئات بصورة مؤكدة وإذا كان لماء هو المذيب سميت العملية بالتميه (نسبة إلى الماء).

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزرازي

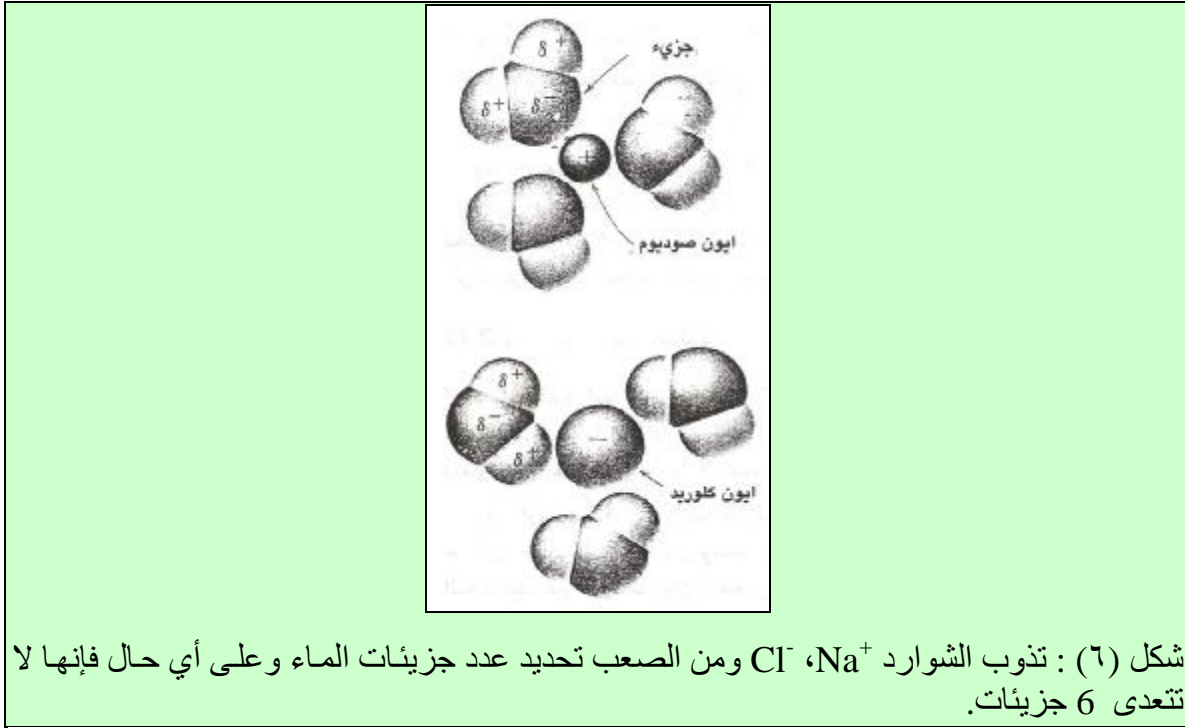
فإذا وضعت بلورة من مادة أيونية مثل كلوريد الصوديوم في الماء فإننا نجد أن جزيئات الماء القطبية تتجه نحو سطح البلورة كما يوضحها الشكل (٥).



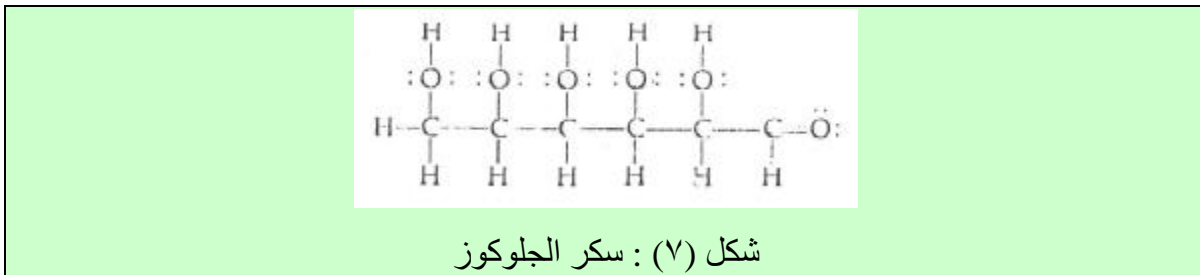
وأن قوى الجذب بين جزيئات الماء وأيونات سطح البلورة كافية بحيث تدفع الأيونات لمغادرة أماكنها الثابتة من البلورة وتأخذ مكانها بين جزيئات الماء كما يوضحها الشكل (٦).

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني



ويتميه كل من أيوني الصوديوم  $Na^+$  والكلور  $Cl^-$ . وقد نجد أحياناً أن عدد جزيئات الماء الملتفة حول الأيون في المحلول يتساوى مع عدد جزيئات الماء حول نفس الأيون في الملح المميّه. وقد يصعب تحديد عدد جزيئات الماء أحياناً أخرى. ويلاحظ أن التأثير المتبادل بين المواد القطبية المذابة والمذيبات القطبية هو من الظواهر الهامة الملازمة للذوبان. فإذا نظرنا إلى ذوبان سكر الجلوكوز (شكل ٧) في الماء



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

فسنجد أن كل مجموعة هيدروكسيل (-O-H) وكل مجموعة ألدهيد (H-C=O) تمثل كل منهما منطقة قوى جذب شديد لجزيئات المذيب. فعندما توضع بلورة من السكر في الماء فإننا نجد أن جزيئات الماء تتجه نحو سطح البلورة حيث تتجذب المناطق السالبة والمناطق الموجبة لجزيئات الماء نحو مناطق الشحنات المضادة من جزيئات السكر وكنتيجة لذلك نجد أن جزيئات السكر تغادر سطح البلورة لتأخذ مكانها في المحلول بين جزيئات الماء وتتجذب جزيئات السكر الى جزيئات الماء بواسطة الروابط الهيدروجينية (شكل ٨).



شكل (٨) : الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء وجزيئات السكر

وتساعد طبقة المذيب المنجذبة الى جسيمات المذاب على فصل الأيونات أو الجزيئات في المحلول ويمنع هذا الفصل إعادة التبلور وبذلك يساعد على الذوبان.

**س) علل : عند خلط الكحول الإيثيلي مع الماء فإنهما يكونان محلولاً، ولكن عند خلط الجازولين مع الماء فإنه لا يتكون محلول (لا يذوبن في بعضهما البعض).**

ج) لكي يتكون محلول من الكحول والماء فإنه يجب التغلب على قوى التجاذب بين جزيئات الكحول نفسها لفصلها عن بعضها. وبالمثل يجب التغلب على قوى التجاذب بين جزيئات الماء وبعضها البعض. وكلتا العمليتان السابقتان تتطلبان بذل طاقة. وتأتي هذه الطاقة من التجاذبات الناشئة بين (الماء والكحول) في المحلول الناتج. وبعبارة أخرى فإن تجاذبات مذاب - مذاب وتجاذبات مذيب - مذيب تعوض، أما في حالة الجازولين والماء فإن التعويض لا يكون كافياً لأن تجاذبات (جازولين - ماء) تكون ضعيفة جداً.

وبصفة عامة فإن المواد القطبية تذوب في مذيبات قطبية فقط، كما تذوب المذيبات غير القطبية في المذيبات الغير قطبية. وتلك هي القاعدة الأولى للذوبانية "الشبيه يذيب الشبيه".

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### أنواع قوى التجاذب بين الجزيئات

تعتمد عملية الذوبان على عامل رئيس وهو قوى التجاذب بين الجزيئات. وهذه القوى التي تربط وحدات المذاب مع وحدات المذيب أنواع وهي كما يلي :

#### قوى فان درفالز Van der Waals Force :

وهي نوعان :

#### أ) قوى لندن London Forces

وهذه القوى تنشأ بين الجزيئات غير القطبية (عزمها القطبي يساوي صفراً) مثل البنزين  $C_6H_6$ ، رابع كلوريد الكربون  $CCl_4$ ، الهيدروكربونات. وتزداد هذه القوى كلما اقتربت الجزيئات من بعضها، وكذلك تزداد كلما زاد حجم الجزيء (الوزن الجزيئي).

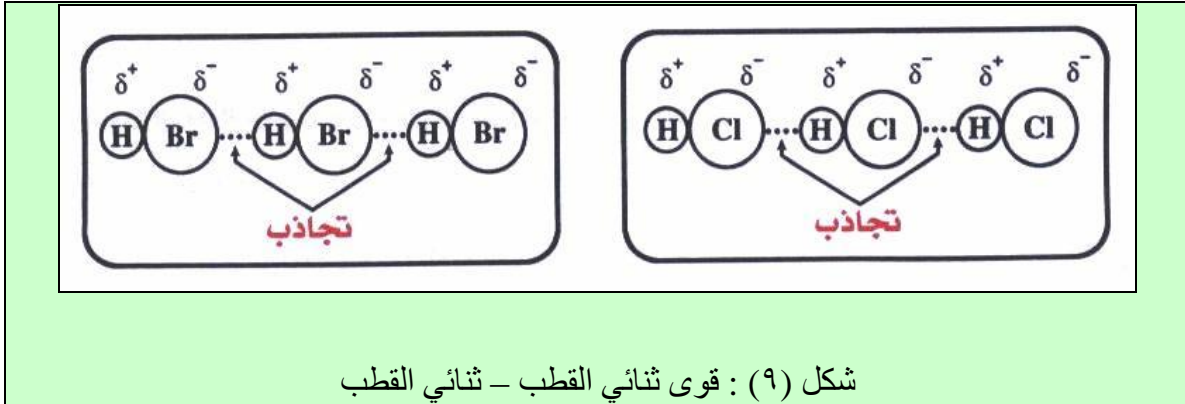
وهذه القوى عبارة عن تجاذب بين الكترولونات ذرات جزيء ونوى ذرات جزيء آخر. وقد تم شرح هذه القوى في فصل السوائل.

#### ب) قوى ثنائي القطب – ثنائي القطب Dipole – Dipole Attractive Forces

تنشأ هذه القوى بين الجزيئات القطبية مثل كلوريد الهيدروجين  $HCl$ ، بروميد الهيدروجين  $HBr$ ، كلوريد اليود  $ICl$ ، كلوروفورم  $CHCl_3$ ، ثنائي كلورو ميثان  $CH_2Cl_2$ . وتزداد مقدار القوى بازدياد قطبية الجزيئات، فمثلاً التجاذب بين جزيئات كلوريد الهيدروجين  $HCl$  أقوى من التجاذب بين جزيئات بروميد الهيدروجين  $HBr$  وذلك لأن قطبية  $HCl$  أعلى من قطبية  $HBr$  (شكل ٩).

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

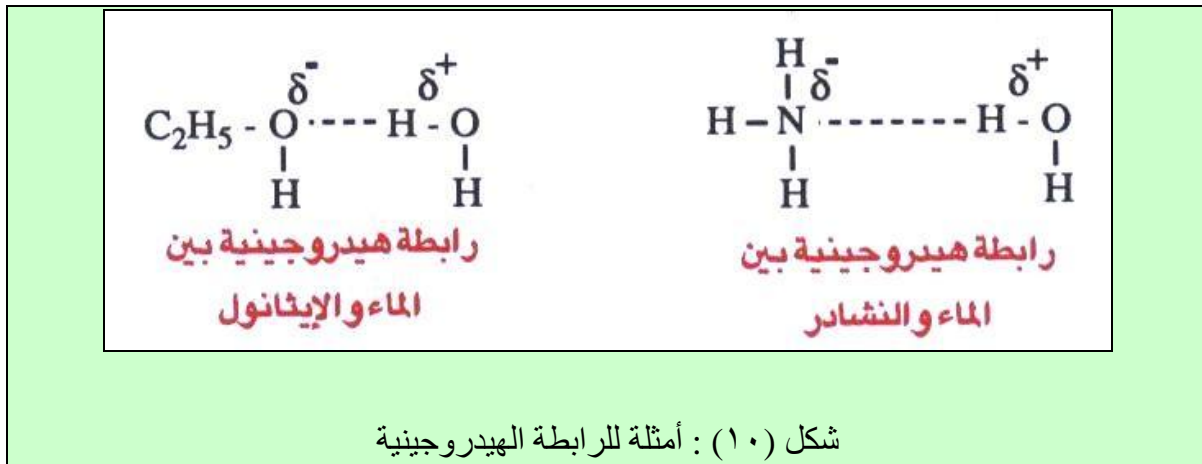
إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني



### الرابطة الهيدروجينية

#### Hydrogen Bond

وهذه الرابطة لا تختلف عن القوى ثنائية القطب إلا أنها تمتاز بكون ذرة الهيدروجين طرفاً في الرابطة. ومن أمثلة الرابطة الهيدروجينية الرابطة بين جزيء الماء والنشادر والرابطة بين الماء والإيثانول (شكل ١٠).



وتعتمد قوة الرابطة الهيدروجينية على قطبية الجزيئات. فالروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء (H<sub>2</sub>O) أقوى منها بين جزيئات النشادر (NH<sub>3</sub>). وذلك لأن السالبة الكهربائية للأكسجين (-O-) الموجود في الماء أعلى من السالبة الكهربائية للنيتروجين

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

الموجود في النشادر (-N-). (وللمزيد من الإيضاح عن الرابطة الهيدروجينية راجع فصل الحالة السائلة).

### المثل يذيب المثل

#### Like Dissolves Like

- فمثلاً المواد القطبية أو الأيونية تذوب في المذيبات القطبية، فمثلاً كلوريد الصوديوم (NaCl) أو الإيثانول (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) يذوبان في الماء (قطبي).
- المواد غير القطبية كالهيدروكربونات (تتكون من كربون وهيدروجين فقط) تذوب في المذيبات غير القطبية كالبنزين C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ورابع كلوريد الكربون CCl<sub>4</sub>. وعند إضافة البنزين أو رابع كلوريد الكربون (غير قطبيين) الى الماء (قطبي) لا تمتزج، بل تتكون طبقتين من السائل.

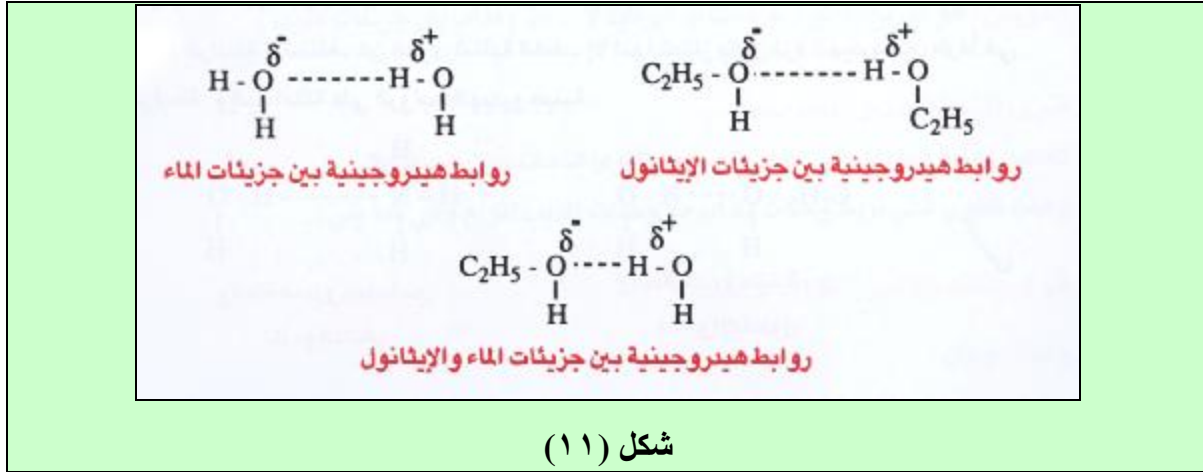
### المحاليل الجزيئية

#### Molecular Solutions

- مما سبق يمكن أن نتوصل إلى أنه عند تشابه القوى بين الجزيئات فإنها تذوب في بعضها البعض، فمثلاً :
- رابع كلوريد الكربون (CCl<sub>4</sub>) يذوب في البنزين (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) وذلك لأن القوى في كليهما من نوع فان در فالز، وبذلك فإنهما يرتبطان مع بعضهما بقوى فان در فالز.
  - الإيثانول (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) قطبي ويذوب في الماء لأن الماء قطبي أيضاً، ويرتبطان مع بعضهما بروابط هيدروجينية، وهي نفس القوى التي توجد بين جزيئات الماء أو بين جزيئات الإيثانول (شكل ١١).

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري



- رابع كلوريد الكربون ( $CCl_4$ ) وهو غير قطبي لا يذوب في الماء (قطبي) وذلك لأن الروابط الهيدروجينية التي بين جزيئات الماء أقوى من روابط فان درفالز التي بين جزيئات رابع كلوريد الكربون، ولذلك تطرد جزيئات الماء جزيئات رابع كلوريد الكربون لتشكل طبقتان منفصلتان.

### المحاليل الأيونية

#### Ionic Solutions

المركبات الأيونية هي التي تحتوي على أيونات موجبة (كاتيونات cations) وعلى أيونات سالبة (أنيونات anions)، مثل كلوريد الصوديوم  $Na^+Cl^-$ . وسوف نشرح كيفية ذوبان كلوريد الصوديوم في الماء كما يلي :

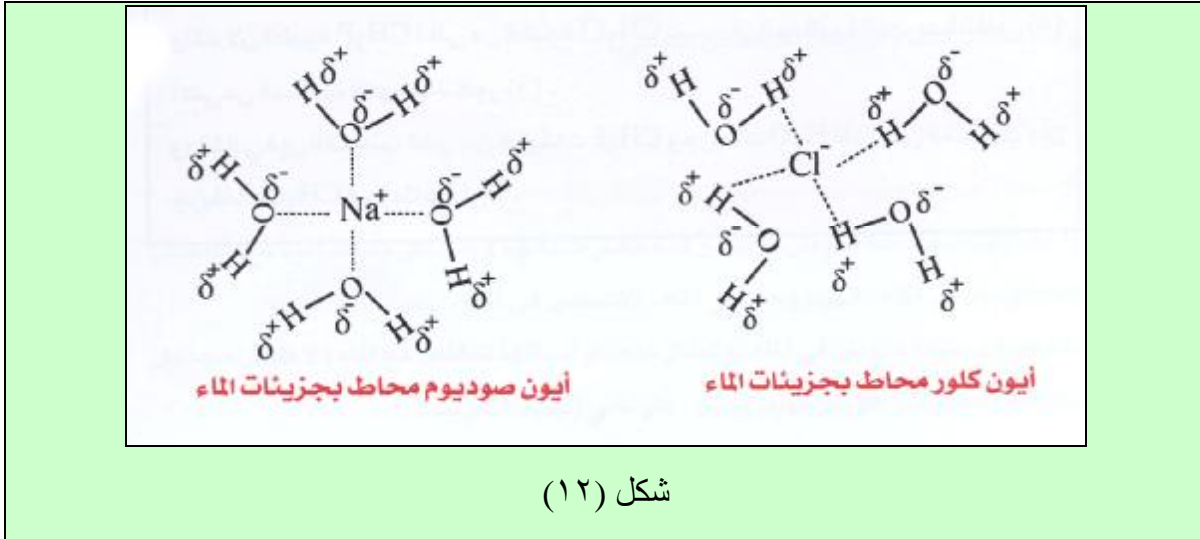
عندما نضع كمية من ملح الطعام  $NaCl$  في الماء فإنه يتفكك إلى أيونات موجبة  $Na^+$  وأيونات سالبة  $Cl^-$ ، حيث يحدث تجاذب كهربائي بين أيونات الصوديوم الموجبة ( $Na^+$ ) وأكسجين الماء الذي يحمل شحنة جزئية سالبة. كذلك يحدث تجاذب كهربائي بين أيونات الكلور السالبة ( $Cl^-$ ) وهيدروجين الماء الذي يحمل شحنة جزئية موجبة (شكل ١٢).



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

والذي يحدث هو أن جزيئات الماء تحيط بأيونات الصوديوم وأيونات الكلور كل على حدة، وتتغلب قوى التجاذب الجديدة على الرابطة الأيونية، وبالتالي تنفصل الأيونات عن بعضها البعض لتصبح حرة الحركة داخل الماء (أيونات مميهة).



**س) هل يذوب اليود ( $I_2$ ) في رابع كلوريد الكربون ( $CCl_4$ )؟ لماذا؟**  
 ج) نعم يذوب اليود في رابع كلوريد الكربون لأن كلاهما غير قطبي. فالقوى الموجودة بينهما متشابهة وهي من نوع فان درفالز.

**س) أي المواد التالية أسهل ذوباناً في الماء؟ لماذا؟**

**أ)  $CH_3OH$  أو  $CH_3CH_3$**

الميثانول  $CH_3OH$  (قطبي) أكثر ذوباناً في الماء (قطبي) من الإيثان  $CH_3CH_3$  (غير قطبي). وذلك لأن بين جزيئات  $CH_3OH$  روابط هيدروجينية كالتالي توجد بين جزيئات الماء وبالتالي يمكن أن تتكون روابط هيدروجينية بين جزيئات  $CH_3OH$  وجزيئات  $H_2O$ ، أما الإيثان  $CH_3CH_3$  فيوجد بين جزيئاته روابط فان درفالز.

**ب)  $NaCl$  أو  $CCl_4$**

كلوريد الصوديوم  $NaCl$  (أيوني) أسهل ذوباناً من  $CCl_4$  (غير قطبي) في الماء، وذلك لأن التجاذب الذي بين أيونات  $NaCl$  وجزيئات  $H_2O$  أقوى من التجاذب بين جزيئات  $CCl_4$  وجزيئات  $H_2O$

**ج)  $CH_3F$  أو  $CH_3Cl$**

فلوريد الميثيل  $CH_3F$  أكثر ذوباناً من كلوريد الميثيل  $CH_3Cl$  في الماء، وذلك لأن قطبية  $CH_3F$  أعلى من قطبية  $CH_3Cl$  بسبب أن السالبية الكهربائية للفلور (4) أعلى من السالبية الكهربائية للكلور (3) وبالتالي فإن التجاذب الذي بين جزيئات  $CH_3F$  وجزيئات  $H_2O$  أقوى من التجاذب بين جزيئات  $CH_3Cl$  وجزيئات  $H_2O$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### ثابت العزل الكهربائي

إضافة إلى قوى التجاذب بين جزيئات المذيب والمذاب فهناك ظاهرة هامة تؤخذ في الاعتبار فيما يخص ذوبان المواد الأيونية. فالمذيبات تختلف عن بعضها في مقدرتها على فصل الأيونات الموجبة عن الأيونات السالبة.

فإذا وجد أيونان لهما شحنات مضادة وكانتا في فراغ فإن قوة التجاذب تبلغ بينهما  $F$  حينما تكونان على مسافة معينة. وعند وضع هذه الأيونات في مذيب فإن جزيئات المذيب تقلل قوة التجاذب بين الأيونات لتصبح  $F/e$  حيث  $e$  ثابت العزل الكهربائي للمذيب.

وتتميز المذيبات القطبية بارتفاع في ثوابت عزلها الكهربائي. فنجد أن ثابت عزل الماء يبلغ مقداره (80) وأما عزم ثنائية القطب لجزيء الماء فيبلغ (1.85 D). وتتجذب الأيونات المتباعدة بقوة تبلغ  $F/80$  ولذلك نجد أن الماء مذيب هام للمركبات الأيونية (جدول ٢).

#### جدول (٢) : ثابت العزل الكهربائي لبعض المذيبات

ثابت العزل الكهربائي	المذيب	ثابت العزل الكهربائي	المذيب
22 (at - 33 °C)	سائل التشادر	84 (at 20 °C)	حمض الكبريتيك $H_2SO_4$
4.3 (at 20 °C)	ثنائي إيثيل الإيثر $(C_2H_5)_2O$	80 (at 20 °C)	الماء $H_2O$
2.3 (at 25 °C)	البنزين $C_6H_6$	33 (at 20 °C)	الكحول الميثيلي $CH_3OH$
		24 (25 °C)	الكحول الإيثيلي $C_2H_5OH$

### التميع والتجفيف

حينما تكون قوى التجاذب بين المذيب وجزيئات الماء شديدة فإن ذلك يدفع الملح الجاف إلى جذب جزيئات الماء من الهواء حتى يتكون محلول للملح من الماء المنجذب ويطلق على هذه العملية بالتميع. ويعتبر كلوريد الكالسيوم  $CaCl_2$  من أشد المواد تميعاً إذ أن

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

الماء يتجمع حوله بسرعة إذا ترك لفترة زمنية قصيرة في الهواء. وإذا بعثرت بلورات هذه الأملاح فإنها تتحول الى قطرات محلول لزج خلال بضع ساعات.

إن قابلية الأملاح المميهة لجذب المزيد من الماء أو لفقد جزء منها تحددها درجة رطوبة الهواء وقوة الجذب بين المادة والماء. فحينما تنخفض رطوبة الهواء الى ضغط بخار الماء أقل من (8.0 mm Hg) يفقد ما يحتويه من الماء تدريجياً، ونطلق على هذه العملية بالتجفيف وتتحول كبريتات النحاس الزرقاء الى اللون الأبيض بعد فقد ماء التبلور كما يفقد أيضاً شكله البلوري.

ويطلق على المواد القادرة على جذب الماء بالمواد الممتصة ويمكن استخدامها في تجفيف المواد عندما تكون قوة جذبها عالية مثل كلوريد الكالسيوم وهلام السيليكا التي تعتبر من عوامل التجفيف المتوسط، وخامس أكسيد الفوسفور  $P_4O_{10}$  وحمض الكبريتيك المركز من المواد المجففة القوية، ويستخدم الأخير في أبراج التجفيف للغازات.

### المواد عديمة الذوبان

تعتبر المادة شحيحة الذوبان إذا ذابت بقدر ضئيل جداً يقل عن (0.1 g) في كمية من المذيب وزنها (1000 g). ومن المؤكد أنه لا توجد مواد غير قابلة للذوبان تماماً ولكننا نعتبر كثيراً من المواد بأنها لا تذوب من الناحية العملية مثل الزجاج في الماء.

وفي المواد ذات الروابط القوية نجد أن ذوبانها شحيح في السوائل الشائعة مثل صخور السيليكات والمعادن وأشباهاها من المركبات. وفي مجال المواد المصنعة نجد أن البلاستيك غير قابل للذوبان (بمفهومنا العام) لنفس الأسباب. ونلاحظ نفس الظاهرة في بعض العناصر الفلزية التي يمكنها الذوبان في عناصر فلزية أخرى.

ويحتوي الجدول (٣) على قابلية الكثير من المواد الأيونية للذوبان في الماء، كذلك نرى أن المواد الأيونية الشحيحة الذوبان تتكون عادة من خلط محاليل مادتين.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

جدول (٣) قابلية بعض الأملاح المعروفة للذوبان في الماء (a)

الذوبان	المركب
كلها تذوب	نترات
كلها تذوب ماعدا $Ag^+$	نيتريت
كلها تذوب ماعدا $Ag^+, Hg_2^{2+}, Bi^{3+}$ (b)	خلات
كلها تذوب ماعدا $Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}, Cu^+$	كلوريدات
كلها تذوب ماعدا $Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}$	بروميدات
كلها تذوب ماعدا $Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}$	يوديدات
كلها تذوب ماعدا $Pb^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, (Ca^{2+})^c$	كبريتات
كلها لا تذوب ماعدا $Na^+, K^+, NH_4^+$	كبريتيت
كلها لا تذوب ماعدا $Na^+, K^+, NH_4^+, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$	كبريتيدات
كلها لا تذوب ماعدا $Na^+, K^+, NH_4^+$	فوسفات
كلها لا تذوب ماعدا $Na^+, K^+, NH_4^+$	كربونات
كلها لا تذوب ماعدا $Na^+, K^+, NH_4^+$	أوكسالات
كلها لا تذوب ماعدا $Na^+, K^+, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$	أكاسيد
كلها لا تذوب ماعدا $Na^+, K^+, NH_4^+, Ba^{2+}, Sr^{2+}, (Ca^{2+})^c$	هيدروكسيدات

(a) : تتضمن المركبات المدونة هنا الفلزات الشائعة فقط للمجموعات :  
 $(I_A, I_B, II_A, II_B, Mn, Fe, Co, Ni, Al, Sn, Sb, \text{ and } Bi)$  وقد ضمت الأيون المتعدد الذرية  $NH_4^+$  نظراً لأهميته.

(b) : أيون الزئبق الأحادي هو أيون ثنائي الذرية وعليه  $Hg_2^{2+}$

(c) : كلاً من كبريتات الكالسيوم وهيدروكسيد الكالسيوم شحيجا الذوبان.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### محاليل الغازات في السوائل

#### Solutions of Gases in Liquids

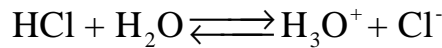
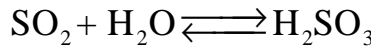
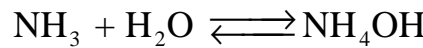
تذوب الغازات – بدرجات متفاوتة- في السوائل مكونة محاليل حقيقية.

### تقسيم الغازات من حيث درجة ذوبانها في السوائل

ويمكن تقسيم الغازات – حسب درجة ذوبانها في السوائل – الى قسمين :

#### أ) غازات تامة الإذابة (سهلة الذوبان) :

وهي تلك الغازات التي تذوب في السوائل، وتمتزج معها امتزاجاً تاماً وبأي نسب (بجميع النسب) نتيجة حدوث تفاعل كيميائي بينها (لا تشكل محاليل حقيقية). ومن أمثلتها تلك الغازات التي تتفاعل مع الماء مثل : النشادر، كلوريد الهيدروجين، وثاني أكسيد الكبريت، فهي لا تكون مع الماء محاليل حقيقية من الغازات في السوائل، بسبب تكوينها لمركبات مع الماء كما يتضح من المعادلات التالية :



#### ب) غازات شحيحة الإذابة :

وهي تلك الغازات التي تذوب بقلّة (تذوب جزئياً) في السوائل – دون أن يحدث تفاعل كيميائي – مكونة محاليل حقيقية، حيث لا يحتوي المحلول على قدر كبير من الغاز، بل ويمكن طرد الغاز كلية من المحلول إما برفع درجة الحرارة أو بتخفيف الضغط عن المحلول.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

ومن أمثلة هذه الغازات التي تكون محلولاً حقيقياً في الماء : غازي الأكسجين والنيتروجين، فهما يذوبان بقلّة ولا يتفاعلان معه، بل ويمكن طردهما تماماً من المحلول.

**(س) عرف ذوبانية (ذائبية) الغاز في السائل.**

ذوبانية الغاز في السائل هي حجم الغاز بالسنتيمترات المكعبة ( $\text{cm}^3$ ) التي تكفي لتشبع (1  $\text{cm}^3$  من السائل. ويشترط أن يقاس حجم الغاز عند الضغط ودرجة الحرارة التي تقاس عندها الذوبانية.

**(س) عرف معامل امتصاص الغاز بواسطة السائل (معامل الإمتصاص).**

معامل امتصاص الغاز بواسطة السائل :

هو حجم الغاز الذي يذوب في حجم معين من السائل عند الظروف العيارية وهي :

$$(P = 1 \text{ atm}, T = 0 \text{ }^\circ\text{C})$$

وعند تحديد وحدة الحجم بالسم<sup>3</sup> فإن معامل امتصاص الغاز بواسطة السائل يعرف بأنه :

هو حجم الغاز بالسنتيمترات المكعبة التي تكفي فقط لتشبع ( $1 \text{ cm}^3$ ) من السائل. وحجم الغاز في هذه الحالة يقاس عند الشروط (الظروف) النظامية (العيارية) (أي ضغط جوي واحد ودرجة حرارة 273 K).

### العلاقة الرياضية لمعامل الامتصاص

معامل الامتصاص (Absorption Coefficient) يرمز له بالرمز  $\alpha$  حيث :

$$\alpha = \frac{V_{(g)}}{V_{(L)} \cdot P_{(g)}}$$

$V_{(g)}$  : حجم الغاز عند الشروط النظامية (STP)

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$V(L)$  : حجم السائل بـ  $cm^3$  ،  $P(g)$  : الضغط الجزئي للغاز

(س) ما العوامل المؤثرة على ذوبانية الغازات؟

(ج) هناك أربعة عوامل تؤثر على ذوبانية الغازات:

- (١) طبيعة (نوعية) الغاز (المذاب)
- (٢) طبيعة السائل (المذيب)
- (٣) درجة الحرارة.
- (٤) وجود مواد ذائبة في السائل.

### (١) طبيعة الغاز (المذاب) :

هناك اختلاف كبير في ذوبانية الغازات في مذيب ما، فبينما نجد غازات تذوب في سائل معين، نجد غازات أخرى لا تذوب في السائل نفسه (أو تذوب بقلّة)، فنجد مثلاً أن غاز كلوريد الهيدروجين يذوب تماماً في الماء، بينما نجد أن غاز الأكسجين يذوب بقلّة فيه. كذلك نجد أن غاز ثاني أكسيد الكربون يذوب تماماً في الماء، بينما نجد أن غاز النيتروجين يذوب بقلّة فيه. والجدول (٤) يقارن معامل الإمتصاص لعدد من الغازات في الماء.

جدول (٤) : ذوبانية بعض الغازات المختلفة في الماء عند الشروط النظامية

الغاز	He	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>	HCl	NH <sub>3</sub>
معامل الامتصاص	0.009	0.024	0.05	1.7	4.6	80	500	1300

والغازات التي لها ذوبانية عالية (مثل HCl, NH<sub>3</sub>) وجد أنها تتفاعل مع الماء، ولذلك فهي لا تعتبر أنها تشكل محاليل حقيقية.

### (٢) طبيعة المذيب (السائل)

تختلف الغازات في ذوبانيتها باختلاف المذيبات، فهناك غازات تذوب في سائل معين، في حين أنها لا تذوب في سائل آخر، فمثلاً نجد أن غاز الأكسجين يذوب بقلّة في الماء، بينما يذوب تماماً في الدم.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

والجدول (٥) يوضح ذوبانية الأكسجين في بعض المذيبات المشهورة عند (25 °C).

**جدول (٥) : مقارنة ذوبانية الأكسجين في بعض المذيبات المشهورة عند درجة حرارة (20 °C)**

المذيب	الماء	الكحول الإيثيلي	البنزين	الأسيتون	ثنائي إيثيل إيثر
	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
معامل الإمتصاص	0.028	0.144	0.163	0.208	0.416

**وقد دلت التجربة على أن :**

(أ) ذوبانية الغاز في مذيب تكون أكبر كلما كانت درجة غليانه عالية (كلما كان قريباً من الحالة السائلة).

(ب) أفضل مذيب لغاز ما هو المذيب الذي تكون فيه القوى الجزيئية متشابهة مع مثيلاتها في الغاز (الشبيه يذيب الشبيه).

### قاعدة :

المواد القطبية تذوب في المذيبات القطبية، والمواد غير القطبية تذوب في المذيبات غير القطبية.

### أمثلة للقاعدة السابقة :

- (١) الغازات القطبية كغاز كلوريد الهيدروجين HCl، غاز كبريتيد الهيدروجين H<sub>2</sub>S، ثاني أكسيد الكبريت SO<sub>2</sub>، تذوب في الماء (قطبي).
- (٢) يذوب غاز النشادر (NH<sub>3</sub>(g)) في الماء وذلك لوجود روابط هيدروجينية بينهما.
- (٣) بينما لا يذوب غاز النشادر القطبي في البنزين C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (غير قطبي).
- (٤) غاز اليود (I<sub>2</sub>) يذوب في البنزين C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> وفي رابع كلوريد الكربون CCl<sub>4</sub>، لأن اليود غير قطبي، والبنزين أو رابع كلوريد الكربون CCl<sub>4</sub> كلاهما غير قطبي.
- (٥) ذائبية غاز الهيدروجين H<sub>2</sub> والنيروجين N<sub>2</sub> والأكسجين O<sub>2</sub> قليلة في الماء لأن هذه الغازات غير قطبية والماء قطبي.
- (٦) ذائبية غاز النشادر، غاز كبريتيد الهيدروجين H<sub>2</sub>S ثاني أكسيد الكبريت SO<sub>2</sub> في الماء أعلى منها في الكحول الإيثيلي CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH وذلك لأن قطبية الماء أعلى من قطبية الكحول الإيثيلي.



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### (٣) درجة الحرارة :

تؤثر درجة الحرارة تأثيراً كبيراً على إذابة الغازات في السوائل، فنجد أن إذابة الغازات تقل في الماء – عادة – كلما ارتفعت درجة الحرارة للمحلول، إذ أن الفقاعات الدقيقة التي تتكون عندما يسخن الماء مثلاً إنما ترجع إلى أن الهواء المذاب يصبح أقل إذابة عند درجات حرارة أعلى.

وبصفة عامة فإنه يمكن القول : بأن إذابة الغاز تقل برفع درجة الحرارة وتزيد بانخفاضها. ومثال ذلك : أن حجماً واحداً من الماء يمتص عند درجة الصفر المئوي نحو (0.049) حجماً من غاز الأكسجين تحت ضغط (1 atm)، بينما يمتص الحجم نفسه من الماء عند (25 °C) نحو (0.024) حجماً من غاز الأكسجين تحت ضغط واحد جو. ويبين هذا المثال مدى تأثير درجة الحرارة على إذابة الغازات في السوائل بشرط أن تكون هذه الغازات ضعيفة أو متوسطة الإذابة. ويوضح الجدول (٦) التالي تغير الإذابة لبعض الغازات بتغير درجة الحرارة.

جدول (٦) تعبير الإذابة لبعض الغازات (بالجرام من مذاب لكل جرام من الماء) بتغير درجة الحرارة

الغاز	درجة الحرارة					
	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
CO <sub>2</sub>	3.3	2.3	1.7	1.3	0.97	0.76
SO <sub>4</sub>	228.0	162.0	113.0	78.0	54.0	54.0
O <sub>2</sub>	0.070	0.054	0.044	0.037	0.033	0.030

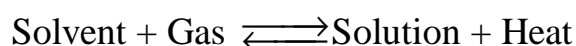
### شرح أثر درجة الحرارة على ذوبان الغاز

عند ذوبان غاز في سائل فإنه يتحول إلى الطور السائل، وتنبعث عن عملية الذوبان هذه حرارة، وهي حرارة التكثف الكامنة. وهذا يعني أن ذوبان الغاز في السائل عملية طاردة للحرارة (exothermic). وبالتالي فإن الغاز عند ذوبانه تقل طاقته الحركية (بسبب فقدان كمية من الحرارة) وهذا يساعد السائل على الاحتفاظ بالغاز داخل المحلول.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

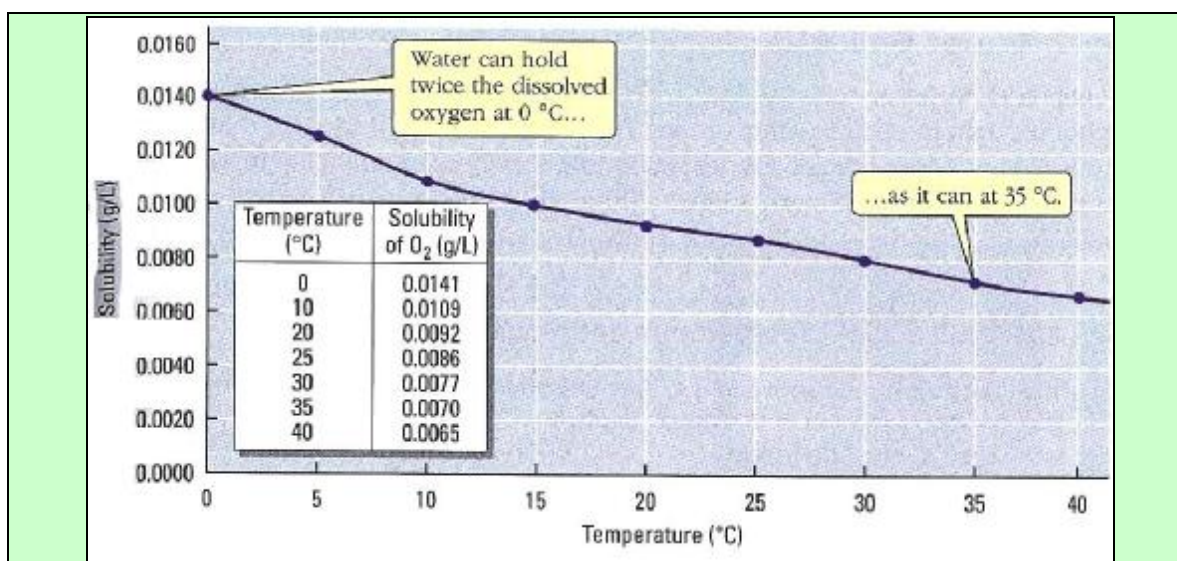
ووفقاً لمبدأ لو شاتلييه Le Chate lier Principle فإن زيادة درجة الحرارة سوف تؤدي الى نقص في كمية الغاز المذابة في السائل (شكل ١٣) بسبب أن زيادة الحرارة يؤدي الى زيادة الطاقة الحركية للغاز مما يساعد الغاز على الخروج.



وهذا يقتضي أن ذوبانية الغاز في السائل لمذيب ستقل بارتفاع درجة الحرارة. ولهذا يمكن الاستفادة من هذه الخاصية لطرد غاز من سائل وذلك برفع درجة الحرارة. ولهذا فعند تسخين المياه المنزلية يصاحبه خروج فقاعات الغازات المذابة في الماء.

### جدول (٧) : ذوبانية الغاز في سائل عند درجتى حرارة

ذوبان الغاز في 100 ml من السائل		الغاز
20 °C	0 °C	
3.1	4.9	الأكسجين
87.8	171	ثاني أكسيد الكربون
1.5	2.35	النيتروجين



**Fig. 13 : Solubility of oxygen in water at various temperatures.** The solubility of oxygen, like that of other gases, decreases with increasing temperature.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

إن عملية الذوبان بالنسبة للغازات في السوائل دوماً تقريباً طاردة للحرارة، لأن جسيمات المذاب مفصولة مسبقاً عن بعضها بعضاً والتأثير الحراري المهيمن ينشأ من التذابوب الحاصل عند ذوبان الغاز. ويتنبأ مبدأ لوشاتلييه بأن ارتفاع درجة الحرارة يفضل التغيير الماص للحرارة الذي، بالنسبة للغاز، يحدث عندما يترك المحلول. فلذلك نتوقع أن تصبح الغازات أقل ذائبية بارتفاع درجة حرارة السائل الذي تذوب فيه. فعلى سبيل المثال، عندما يبدأ الماء في الغليان، تظهر فقاعات دقيقة على سطح الإناء قبل بدء الغليان. وتحتوي هذه الفقاعات على الهواء الذي تم طرده من المحلول عندما أصبح الماء ساخناً. ونستعمل أيضاً هذا السلوك الشائع لذائبية الغازات عندما نحفظ المشروبات الغازية المفتوحة في الثلاجة. فهذه السوائل تبقى غاز ثاني أكسيد الكربون الذائب فترة أطول عند حفظها باردة لأن ثاني أكسيد الكربون أكثر ذائبية فيها عند درجات الحرارة المنخفضة. ويعطي تحليل كمية الغازات الذائبة في الجداول والبحيرات والأنهار مثلاً إضافياً آخر لهذه الظاهرة. فتركيز الأوكسجين الذائب، وهو أساسي للحياة المائية، يتناقص خلال أشهر الصيف، بالمقارنة مع التحاليل المشابهة التي يتم القيام بها خلال أشهر الشتاء- مفترضين بالطبع أن كل الظروف الأخرى متماثلة.

### أمثلة توضيحية

كمية الأوكسجين المذابة في الماء عند  $X = (0\text{ }^{\circ}\text{C})$

كمية الأوكسجين المذابة في الماء عند  $\frac{X}{3} = (100\text{ }^{\circ}\text{C})$

كمية النشادر  $\text{NH}_3$  المذابة في الماء عند  $X = (0\text{ }^{\circ}\text{C})$

كمية النشادر  $\text{NH}_3$  المذابة في الماء عند  $\frac{X}{7} = (100\text{ }^{\circ}\text{C})$

س) كيف نتخلص من الغازات المذابة في المحلول؟ لماذا؟

نغلي المحاليل لتتخلص من الغازات المذابة، لأن هذه الغازات تقل ذوبانيتها بارتفاع درجة الحرارة.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

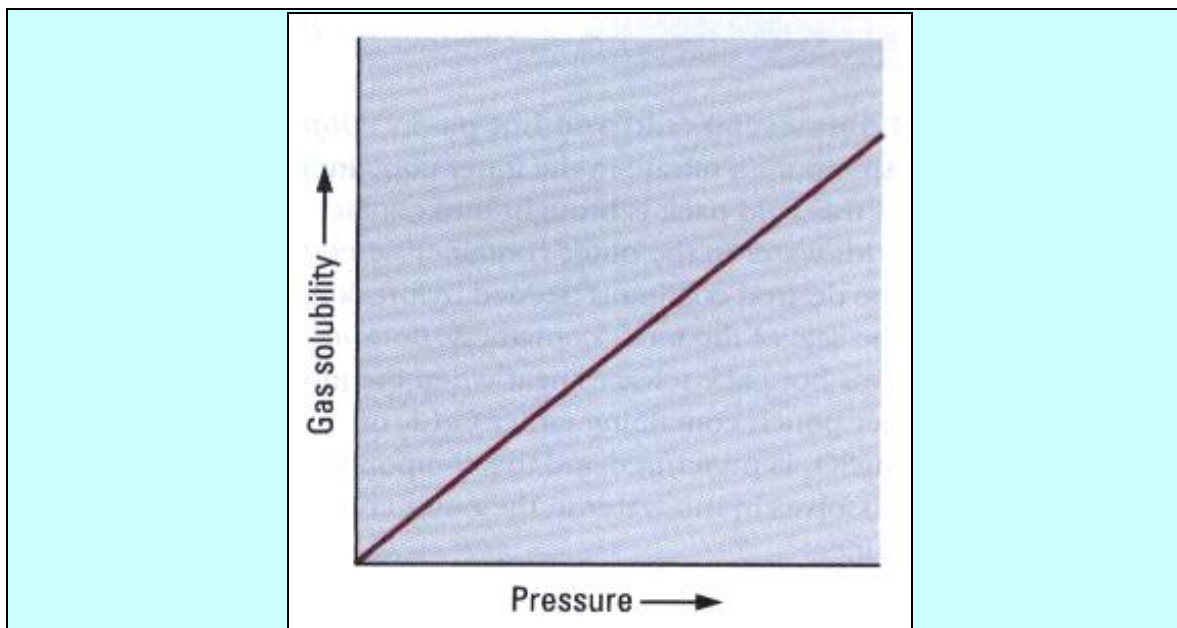
إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### ملحوظة :

ليست جميع الغازات تسلك القاعدة أعلاه (نقصان الذوبانية بارتفاع درجة الحرارة)، فبعض الغازات تزداد ذوبانيتها بارتفاع درجة الحرارة، ومثاله : ذوبان الهيليوم He في البنزين  $C_6H_6$  والذي يزداد بارتفاع درجة الحرارة.

### ٤) الضغط

عند ثبوت درجة الحرارة تزداد ذوبانية الغازات في السوائل بزيادة ضغط الغاز فوق سطح السائل (شكل ١٤). بمعنى أنه كلما زاد تركيز جزيئات الغاز فوق السائل يزداد ذوبان جزيئات الغاز فيه.



**Fig. 14.1** : Pressure dependence of the solubility of a gas in a liquid. All gases that do not react with the solvent behave this way.

ومن المحتمل أن المثال الأكثر شيوعاً عن هذه الظاهرة يوجد في زجاجات المشروبات الغازية المشبعة بغاز ثاني أكسيد الكربون، وهي عبارة عن محاليل لغاز ثاني أكسيد

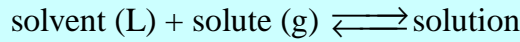
## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

الكربون في مذيب سائل. ونظراً للطريقة التي تعبأ بها المشروبات في زجاجات، فإن الضغط الناتج عن غاز CO<sub>2</sub> في الزجاجاة المسدودة بإحكام يكون عالياً الى حد ما. ويكون تركيز CO<sub>2</sub> المذاب في المحلول معتمداً مباشرة على ضغط (CO<sub>2</sub>) الجزئي في صنف الغاز. وعندما تفتح الزجاجاة فإن ضغط (CO<sub>2</sub>) فوق المحلول يهبط (يقبل) وعليه تقل إذابته، حيث تتكون فقائيع غاز ثاني أكسيد الكربون وتهرب من المشروب.

**(س) علل : يزداد ذوبان الغازات في السوائل بازدياد الضغط.**

(ج) يمكن تفسير ذلك باستخدام مبدأ لو شاتلييه :



فعند زيادة الضغط فإن الجهة اليسرى تتأثر بالضغط بشكل أكبر، وسوف ينزاح الإتزان نحو اليمين، أي أن كمية الغاز سوف تستهلك وتقل بسبب ذوبانها في السائل المذيب لتكوين زيادة من المحلول وبالتالي فإن ذوبان الغاز قد زاد بزيادة الضغط.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

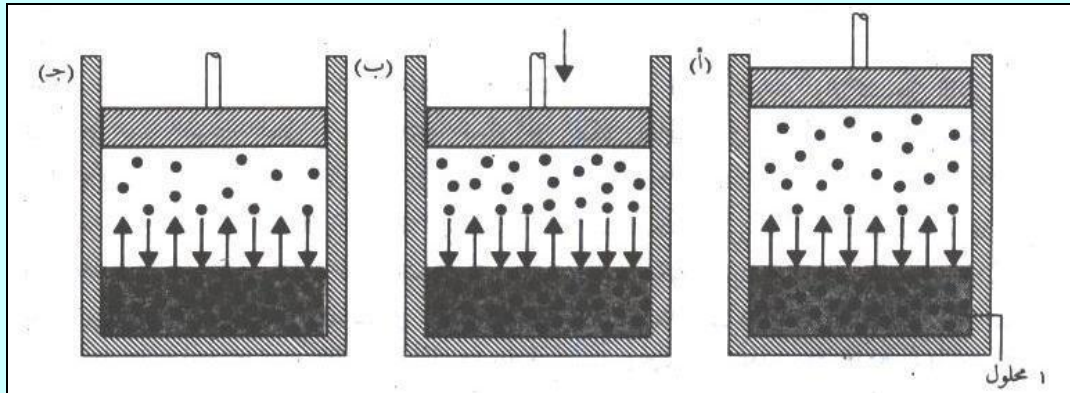
إعداد د/عمر بن عبد الله الهزائري

### مزید من القراءة

حينما تكون المادة المذابة جامدة أو سائلة في سائل فإن تغير الضغط لا يؤثر على ذوبانها (تأثيره ضئيل). ولكن الأمر يختلف إذا تعلق بذوبان الغازات في السوائل. ففي محلول مشبع بغاز يؤثر الضغط على ذوبان الغاز بشكل ملحوظ. فكمية الغاز المذابة في سائل تتناسب طردياً مع ضغط الغاز حينما يكون في حالة اتزان مع المحلول (ذائبية الغازات تزداد دوماً مع زيادة الضغط).

فالمشروبات الغازية مثلاً، يتم تعبئتها تحت الضغط للتأكد من وجود تركيز عالٍ لثاني أكسيد الكربون، وحالما تفتح الزجاجاة، يفقد المشروب غازه بسرعة ما لم يتم إعادة السدادة. والظاهرة نفسها هي المسؤولة عن مرض "تخفيف الأنضغاط". فمن المعروف أنه حتى يصعد غواص من البحار العميقة أو عامل نفق إلى السطح بسرعة كبيرة فإن النيتروجين والأكسجين اللذين ذابا في الدم تحت الضغط العالي، يتم إطلاقها فجأة على شكل فقاعات في الأوعية الدموية، وهذا مؤلم للغاية، كما أنها يمكن أن تؤدي إلى الوفاة في بعض الحالات.

ليس من الصعب فهم تأثير الضغط على ذائبية الغازات. دعنا نتصور سائلاً مشبعاً بمذاب غازي، وأن هذا المحلول ملامس للغاز تحت ضغط ما. مرة أخرى يتكون لدينا اتزان ديناميكي حيث يكون معدل سرعة دخول جزيئات المذاب في الطور الغازي مساوياً لمعدل سرعة دخول الجزيئات من الحالة الغازية إلى المحلول، كما هو مبين بالشكل (١٤-٢).



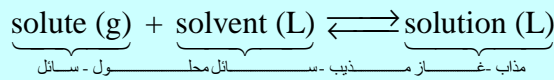
شكل ١٤-٢ : تأثير الضغط على ذائبية الغازات :  
 (أ) يوجد اتزان قائم بين الغاز ومحلوله (ب) الإتران وقد تم الإخلال به  
 (ج) الإتران وقد تمت استعادته بعد ذوبان كمية أكثر من الغاز.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

وحسب توقعاتنا، فإن معدل انتقال الجزيئات الى المحلول يعتمد على عدد الإصطدامات بالثانية الواحدة التي تمارسها هذه الجزيئات مع سطح السائل. وبالمثل، يعتمد معدل مغادرة جزيئات المذاب للمحلول على تركيزها فإذا زدنا الضغط فجأة على الغاز، فإننا نرصد الجزيئات على بعضها بعضاً أكثر، فيصبح عدد الإصطدامات التي تقوم بها جزيئات الغاز مع سطح السائل في الثانية الواحدة أكبر. وعند حدوث هذا، يصبح معدل دخول جزيئات الغاز الى المحلول أيضاً أكبر، ولكن بدون زيادة مقابلة في معدل مغادرتها له (١٤-٢ب)

وبالنتيجة، يرتفع تركيز جزيئات المذاب في المحلول الى أن يصبح معدل مغادرتها مساوياً مرة أخرى لمعدل دخولها. عند ذلك يتم توطيد الإيزان مرة أخرى (١٤-٢ج) إنه بالإمكان أيضاً تفسير سلوك الغازات في ذائبيتها فيما يتعلق بالضغط عن طريق مبدأ "لوشاتلييه" بسهولة. ومن الممكن تمثيل الإيزان بالمعادلة التالية :



فإذا تمت زيادة الضغط، فإن مبدأ "لوشاتلييه" يكشف لنا أن النظام سيتجاوب بطريقة تعيد الضغط الى قيمته الأولية. ويمكن حدوث ذلك إذا ذاب المذيب من الغاز، لأنه عندئذ سيكون هنالك عدد أقل من الجزيئات في الطور الغازي لممارسة الضغط.

وتأثير الضغط على ذوبان الغازات يشرحه قانون هنري Henry's law (1836 – 1774) بشكل كمي. وينص على أن تركيز المذاب الغازي في المحلول،  $C_g$ ، يتناسب طردياً مع الضغط الجزئي للغاز الموجود فوق المحلول، أي أن،

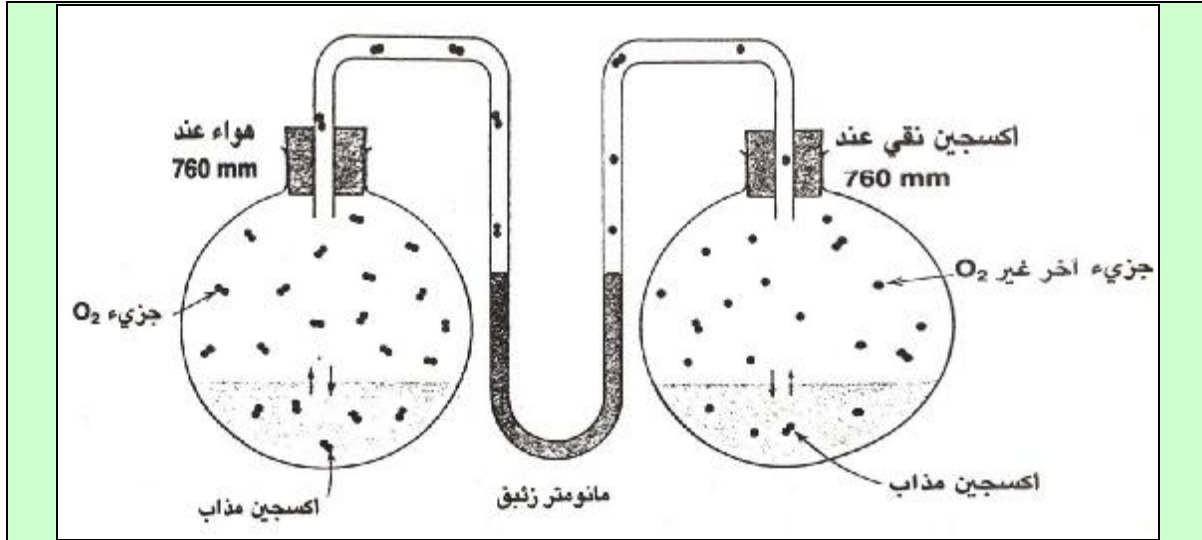
$$C_g = k_g p_g$$

حيث ثابت التناسب  $k_g$  يسمى ثابت قانون هنري. وتسمح هذه العلاقة بحساب ذائبة غاز ما عند ضغط معين، بشرط معرفة ذائبيته عند ضغط آخر. ومن الناحية العملية فإن قانون هنري دقيق فقط للضغوط والتركيزات المنخفضة، والغازات التي لا تتفاعل كثيراً مع المذيب.

ويوضح الشكل (١٤-٣) قانون هنري الذي ينطبق فقط على الغازات التي لا تتفاعل مع المذيب (غازات  $HCl$ ,  $NH_3$  غازات تتفاعل مع الماء).

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني



شكل ٣-١٤ : توضيح لقانون هنري ويلاحظ أن الضغط الجزئي للأكسجين الغازي في الدورق الأيسر يبلغ خمس مرات قدر ضغطه في الدورق الأيمن ويمكن ذوبانه بسهولة.

ويساهم قانون هنري في تفسير ثبات تركيز حمض الكربونيك  $H_2CO_3$  وأيون البيكربونات  $HCO_3^-$  في الدم البشري. فعندما يزداد ضغط  $CO_2$  نتيجة التمثيل الغذائي في الخلية تزداد الكمية المذابة من  $CO_2$  في الدم لإعطاء المزيد من  $H_2CO_3$  ، أما إذا نقصت كمية  $H_2CO_3$  لأي سبب فإن  $CO_2$  (الموجود كرسيد داخل الرئة) يذوب في الدم وذلك لتظل نسبته ثابتة مرة أخرى. ولقد لوحظ أن كلاً من الخوف والإنفعال يدفعان إلى سرعة التنفس ومن ثم إلى التخلص من ثاني أكسيد الكربون من الدم بسرعة أكبر مما تقدمه الخلايا، فيؤدي ذلك إلى تقلصات و فقدان للوعي إذا استمر النقص في تركيز حمض الكربونيك في الدم دون تعويض سريع. وقد تحسن حالة المصاب عند إدخال كيس من الورق برأس المصاب لفترة زمنية قصيرة. وهو نجاح طبي اعتمد على قانون هنري فنجد أن استمرار تنفس المريض نفس الهواء تنزايدها معها نسبة ثاني أكسيد الكربون وضغطه الجزئي مؤدية بذلك إلى زيادته في الدم واستعادة المريض لوعيه مع عودته إلى الحالة الطبيعية.



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### قانون هنري (1903) Henry's Law

للضغط تأثير مهم على إذابة الغازات في السوائل، ويوضح قانون هنري (Henry's Law) العلاقة بين كمية الغاز الذائب وضغطه عند ثبوت درجة الحرارة. وينص على أنه : "عند درجة حرارة معينة فإن كمية الغاز (كتلته) المذابة في حجم معين (كمية معينة) من السائل المذيب تتناسب طردياً مع ضغط الغاز الجزئي فوق السائل الموجود في حالة توازن مع السائل". والشكل (١٥ و ١٦) يوضح هذا القانون. ويمكن صياغة القانون في صورة رياضية بالمعادلة :

$$\Rightarrow C_{(g)} = K_{(g)} P_{(g)}$$

وهذا هو قانون هنري. حيث :  $C_{(g)}$  : تركيز الغاز (كمية المذاب) في المحلول و  $P_{(g)}$  : الضغط الجزئي للغاز فوق المحلول.  
 $K$  : ثابت يعتمد على طبيعة الغاز والسائل ويعرف بثابت هنري. وتعتمد وحداته على الوحدات المستخدمة للتعبير عن كل من ضغط وتركيز الغاز.  
ويتضح من القانون أنه بمضاعفة ضغط الغاز يمكن إذابة ضعف كمية الغاز في الحجم نفسه من السائل عند درجة الحرارة نفسها.  
وهذا القانون ينطبق بدقة فقط على الغازات المثالية والمحاليل المخففة. وبالتالي فهو لا ينطبق على محاليل الغازات المصحوبة بتفاعل كيميائي، ولكنه ينطبق على محاليل الغازات الشحيحة الإذابة بشرط أن لا تكون ضغوط الغازات كبيرة ودرجات الحرارة منخفضة، وأن لا يكون هناك تجمع أو تفكك لجزيئات الغاز في المحلول.  
وهكذا يمكن القول بأن قانون هنري ينطبق تماماً عند الظروف التالية فقط :

- ١- عند درجات الحرارة المرتفعة والضغط المنخفضة.
- ٢- عندما لا يحدث تفاعل كيميائي بين الغاز والسائل المذيب.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

في حالة الغازات التي يطلق عليها اسم الغازات الدائمة مثل الأوكسجين والنيتروجين والهيليوم والهيدروجين وأول أكسيد الكربون، فنجد أنها تذوب بقلّة في الماء وتتماشى خواص محاليلها في الماء مع قانون هنري الى حد كبير.

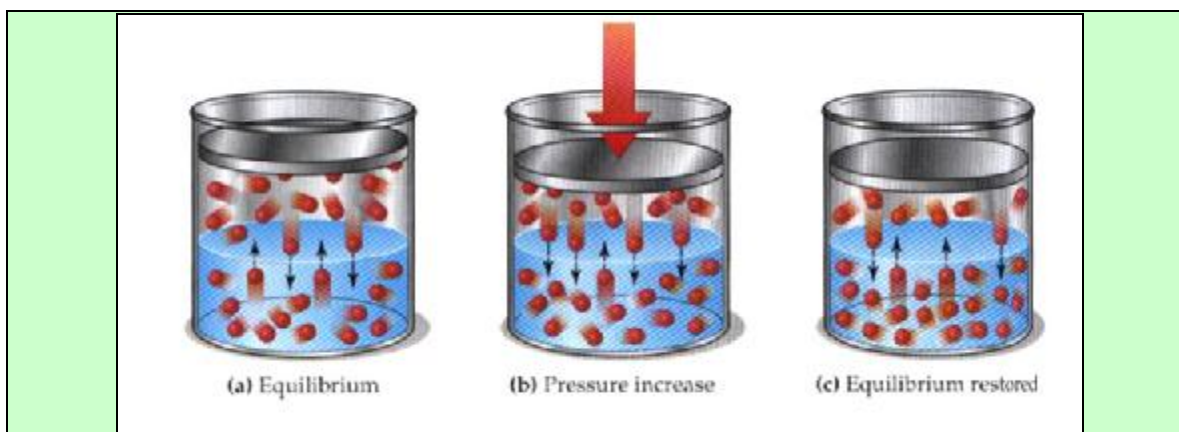
أما الغازات الأخرى مثل : ثاني أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكبريت والنشادر، فهي تذوب بكميات كبيرة نسبياً في الماء نتيجة تفاعلها معه، حيث تتحد مكونة أحماضاً أو قواعد. ولهذا لا ينطبق عليها قانون هنري.

### ملاحظات على قانون هنري : $C_{(g)} = K_{(g)} P_{(g)}$

- (١) يستفاد من هذا القانون في حساب كمية الغاز المذابة في مذيب ما.
- (٢) لا تنطبق العلاقة السابقة على الغازات التي تتفاعل مع المحلول.
- (٣) لا تنطبق العلاقة السابقة على الغازات شديدة الذوبان في السائل المذيب، وكذلك التي لها خواص التفكك الى أيونات أو التي لها خواص تجمعية.
- (٤) ينطبق القانون عندما تكون درجة الحرارة مرتفعة والضغط منخفض.
- (٥) حتى يمكن تطبيق القانون السابق فإن النظام يجب أن يكون مغلقاً، لأن حالة الإتزان التي بين الضغط الجزئي فوق المحلول وكمية الغاز المذابة لا تكون إلا في الأنظمة المغلقة. ومما هو معلوم أن من خواص الإتزان استمرار الإتزان الديناميكي (النشط) بحيث أن كمية الغاز التي تفقد من المحلول يقابلها كمية مساوية تدخل من الغاز الى المحلول. وهذه الحالة تستمر طوال الزمن مادام النظام في حالة اتزان وعند ثبوت درجة الحرارة (للمزيد من التفصيل راجع فصل الإتزان الكيميائي).
- (٦) بالنسبة لخليط من الغازات فإن كل غاز في الخليط يذوب كما لو كان بمفرده.
- (٧) كمية الغاز المذابة تعتمد على الضغط الجزئي للغاز فوق المحلول وليس على ضغوط الغازات الأخرى إن وجدت.

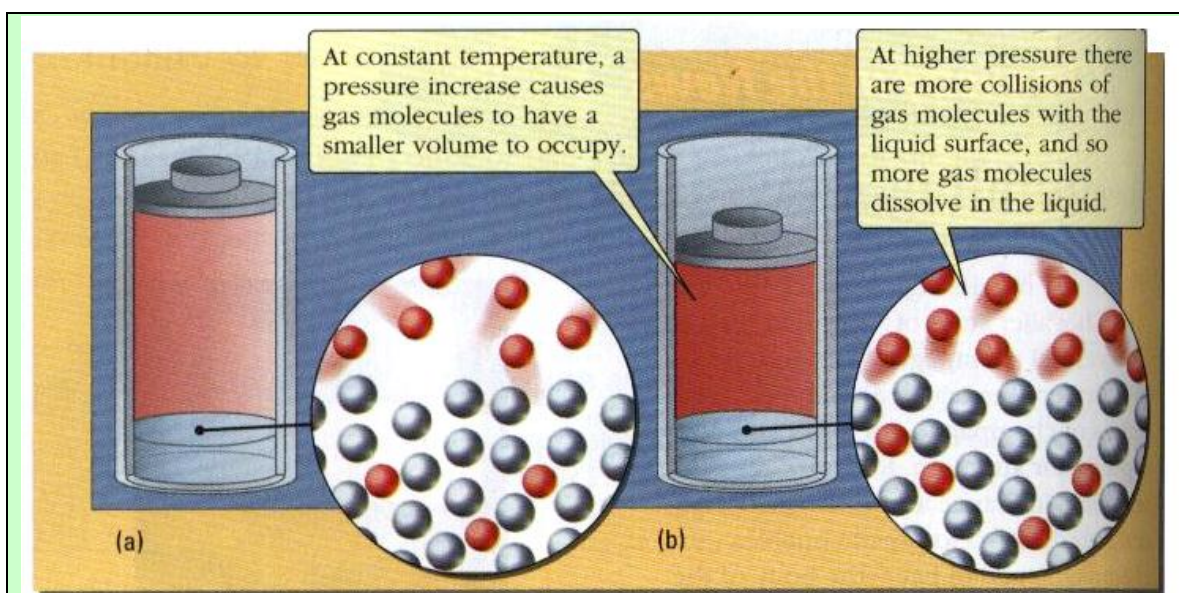
## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني



**Fig. 15 : A molecular view of Henry's law.**

- At a given pressure, an equilibrium exists in which equal numbers of gas particles enter and leave the solution.
- When pressure is increased by pushing on the piston, more gas particles are temporarily forced into solution than are able to leave, so solubility increases until a new equilibrium is reached (c).



**Fig. 16 : Henry's law.**

- A gas sample in a liquid under pressure in a closed container.
- The pressure is increased at constant temperature causing more gas to dissolve.

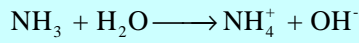
## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

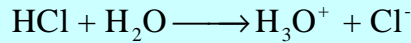
**س) علل : يحيد  $\text{HCl (g)}$ ,  $\text{NH}_3(\text{g})$  عند إضافتها الى الماء عن قانون هنري.**

**ج) قانون هنري يشترط لتطبيقه تحقق أمرين :**

- (١) أن لا تكون الغازات مركبات مع المذيب (لا تتفاعل مع المذيب)
  - (٢) أن لا تتفكك جزيئات المذاب (تتأين) أو تتجمع في المحلول .
- وبالتالي فإن القانون (قانون هنري) لا يمكن تطبيقه على غاز النشادر ( $\text{NH}_3$ ) بسبب أنه يتفاعل مع الماء :



- ولا يمكن أن يطبق على غاز كلوريد الهيدروجين ( $\text{HCl}$ ) بسبب تفككه في المحاليل المائية حسب التفاعل :



**س) أثبت أن النص التالي لا يتعارض مع قانون هنري (مكافئ له).**

(عند درجة حرارة معينة فإن كتلة الغاز المذابة في حجم معين من مذيب تتناسب طردياً مع ضغط الغاز الموجود في حالة توازن مع السائل).

**ج)**

نفرض أن :

$m_1$  : كتلة الغاز الذائبة عند ضغط قدره  $P_1$

$m_2$  : كتلة الغاز الذائبة عند ضغط قدره  $P_2$

ومن المعلوم :

$$m \propto P \Rightarrow m = KP$$

$$m_1 = KP_1$$

$$m_2 = KP_2$$

ومن المعلوم أن الكتلة ترتبط بالحجم من علاقة الكثافة (d) كما يلي :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$d = \frac{m}{V}$$

$$m = V d$$

وبالتالي فإن  $(m_1, m_2)$  تصبح :

$$m_1 = V_1 d_1$$

$$m_2 = V_2 d_2$$

وبالتعويض بقيم  $(m_1, m_2)$  في العلاقات :

$$m_1 = K P_1$$

$$V_1 d_1 = K P_1$$

$$\Rightarrow V_1 = \frac{K P_1}{d_1}$$

وكذلك :

$$m_2 = K P_2$$

$$V_2 d_2 = K P_2$$

$$\Rightarrow V_2 = \frac{K P_2}{d_2}$$

ومن المعلوم أنه عند ثبوت درجة الحرارة، فإن الغاز المثالي يخضع للعلاقة :

$$\frac{P}{d} = \text{constant}$$

$$\Rightarrow \frac{P_1}{d_1} = \frac{P_2}{d_2}$$

$$\Rightarrow V_1 = V_2$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### قانون هنري وعلاقته بالقانون العام للتوزيع (Distribution Law) :

يعتبر قانون هنري حالة خاصة من القانون العام للتوزيع، وينص القانون العام للتوزيع على :

$$\text{ثابت} = \frac{\text{ضغط الغاز في الحالة الغازية}}{\text{ضغط الغاز في المحلول}}$$

ويشترط لصحة هذا القانون ثبات درجة الحرارة وعدم تفكك أو تجمع جزيئات المذاب. وبما أن ضغط الغاز يتناسب مع تركيزه فإن العلاقة السابقة يمكن كتابتها على الصورة التالية :

$$\text{مقدار ثابت} = \frac{\text{تركيز المذاب في المذيب الأول}}{\text{تركيز المذاب في المذيب الثاني}}$$

وتمت المساواة أعلاه لأن ضغط الغاز يتناسب مع تركيزه :

$$C \propto P$$

$$\Rightarrow C_{(g)} = K_{(g)} P_{(g)}$$

وهذا هو قانون هنري.

وبالتالي فإن :

$$C_1 = K P_1$$

$$C_2 = K P_2$$

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{K P_1}{K P_2}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$\Rightarrow \frac{C_1}{C_2} = \frac{P_1}{P_2}$$

ويمكن أن تكتب :

$$\Rightarrow \frac{C_2}{C_1} = \frac{P_2}{P_1}$$

حيث :

$C_1$  : تركيز الغاز عند الضغط الجزئي  $P_1$  ،  $C_2$  : تركيز الغاز عند الضغط الجزئي  $P_2$

### تطبيقات على قانون هنري

#### مثال (٣)

إذا علم أن إذابة الأكسجين في الماء عند  $(25^\circ\text{C})$  وضغط واحد جو تساوي  $(1.38 \times 10^{-3} \text{ mol/L})$  احسب تركيز الأكسجين في ماء مشبع بالهواء ( علماً بأن الكسر الجزيئي للأكسجين في الهواء يساوي 21)، وذلك عند ضغط بارومتري  $(740 \text{ mmHg})$  ودرجة حرارة  $20^\circ\text{C}$ ؟

#### الحل

نحسب الضغط الجزئي للأكسجين باستخدام العلاقة :

$$P_{\text{O}_2} = X_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{total}}$$

$$P_{\text{O}_2} = 0.21 \times \left( \frac{740}{760} \right) = 0.204 \text{ atm}$$

ولكن :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$1.38 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = \text{إذابة الأكسجين} = \frac{C_{O_2} (\text{pure})}{P_{O_2} (\text{pure})}$$

$$C_{O_2} = 1.38 \times 10^{-3} \times P_{O_2}$$

$$C_{O_2} = 1.38 \times 10^{-3} \times 0.204$$

$$CO_2 = 2.82 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

### مثال (٤)

إذا كانت ذوبانية الهواء في الماء عند الدرجة (293 K) هي  $(1.38 \times 10^{-3} \text{ mol/L})$  وإذا كان الضغط السائد هو (1 atm) فاحسب كتلة الأكسجين الموجودة في (5 L) من الماء المشبع بالهواء. اعتبر أن الكسر المولي للأكسجين هو (0.21) عندما يكون الضغط الكلي هو (740 torr) ؟

### الحل

المطلوب هو حساب كتلة الأكسجين ( $m_{O_2}$ ) ولكي نوجد هذه الكتلة فإنه لا بد من معرفة عدد المولات للأكسجين ( $n_{O_2}$ ) ومنها يمكن حساب عدد المولات من العلاقة :

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}}$$

$$\Rightarrow m_{O_2} = n_{O_2} \times Mw_{O_2}$$

لذلك فإنه لا بد من حسب وزن الأكسجين ( $m_{O_2}$ ) وذلك باتباع الخطوات التالية :



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

أولاً / نوجد الضغط الجزئي لغاز الأكسجين من قانون دالتون للضغوط الجزئية :

$$\frac{P_{O_2}}{P_t} = X_{O_2}$$

$$P_{O_2} = X_{O_2} P_t$$

$$P_{O_2} = 0.21 \times \left( \frac{740 \text{ torr}}{760 \text{ torr atm}^{-1}} \right)$$

$$P_{O_2} = 0.204 \text{ atm}$$

ثانياً / من المعلوم أن التركيز يتناسب طردياً مع الضغط (وفقاً لقانون هنري) ومنه :

$$C_{\text{air}} \propto P_{\text{air}}$$

$$C_{\text{air}} = K P_{\text{air}}$$

$$K = \frac{C_{\text{air}}}{P_{\text{air}}}$$

$$K = \frac{1.38 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}{1 \text{ atm}}$$

$$K = 1.38 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

وبالتالي فإن :

$$C_{O_2} \propto P_{O_2}$$

$$C_{O_2} = K \cdot P_{O_2}$$

$$C_{O_2} = 1.38 \times 10^{-3} (\text{mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}) \times (0.204 \text{ atm})$$

$$C_{O_2} = 2.82 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

ومن هنا فإنه يمكن حساب عدد مولات الأكسجين ومنه حساب كتلته (m) كما يلي :

$$C_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{V_{O_2}}$$

$$n_{O_2} = C_{O_2} \cdot V_{O_2}$$

$$n_{O_2} = 2.82 \times 10^{-4} \text{ (mol L}^{-1}\text{)} \times 5 \text{ L}$$

$$n_{O_2} = 1.41 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m_{O_2} = n_{O_2} \times Mw_{O_2}$$

$$m_{O_2} = 1.41 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 32 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m_{O_2} = 4.5 \times 10^{-2} \text{ g}$$

### مثال (٥)

إذا كان (1.3 g) من الأكسجين تذوب في الماء عند 1 atm، فما الكمية التي ستذوب عند

الضغط 2.9 atm

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$\frac{1.3}{C_2} = \frac{1}{2.9}$$

$$C_2 = \frac{2.9 \times 1.3}{1} = 3.77 \text{ g}$$

### مثال (٦)

عند 20 °C و 580 torr تبلغ ذائبية غاز النيتروجين (0.015 g/L) فكم تكون ذائبية غاز

النيتروجين في الماء عند نفس درجة الحرارة وعند 800 torr

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

الحل

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{P_2}{P_1}$$

$$\frac{C_2}{0.015} = \frac{800}{580}$$

$$C_2 = \frac{0.015 \times 800}{580} = 0.02 \text{ g / L}$$

مثال (٧)

إذا فرض أن ذائبية غاز الأكسجين في الماء هي  $(2.7 \times 10^{-4} \text{ g/L})$  عند سطح البحر، وعند  $20^\circ \text{C}$ ، فاحسب الضغط الجزئي لغاز الأكسجين عند نفس الظروف علماً بأن ثابت هنري  $1.3 \times 10^{-3} \text{ g/L. atm}$

الحل

$$C = K P$$

$$P = \frac{C}{K} = \frac{2.7 \times 10^{-4} \text{ g L}^{-1}}{1.3 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1} \text{ atm}^{-1}}$$

$$P = 0.208 \text{ atm}$$

مثال (٨)

تبلغ ذائبية غاز النيتروجين  $3.4 \times 10^{-2} \text{ g/L}$  عند ضغط قدره  $(1 \text{ atm})$  ودرجة حرارة  $25^\circ \text{C}$ ، احسب تركيز نفس الغاز عند ضغط  $15 \text{ cm Hg}$  ثم احسب تركيز غاز النيتروجين بوحدة  $\text{mol/L}$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

الحل

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{P_2}{P_1}$$

$$\frac{C_2}{4.3 \times 10^{-2}} = \frac{15}{76}$$

$$C_2 = \frac{4.3 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1} \times 15 \text{ cmHg}}{76 \text{ cmHg}}$$

$$C_2 = 8.5 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

$$Mw_{N_2} = 2 \times 14 = 28 \text{ g/mol}$$

$$n = \frac{8.5 \times 10^{-3}}{28} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow C_2 = 3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

مثال (٩)

يذوب غاز الأكسجين المجمع فوق الماء عند ضغط كلي قدره (1 atm) ودرجة حرارة (25 °C) بمقدار 0.0393 g/L ، ما مقدار ذوبانه في الماء عندما يكون ضغطه الجزئي فوق الماء (800 torr) علماً بأن الضغط الجزئي للماء 24 torr عند 25 °C

الحل

$$P_{O_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{O_2} = 760 - 24$$

$$P_{O_2} = 736 \text{ torr} = P_1$$

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{P_2}{P_1}$$

$$\frac{C_2}{0.0393} = \frac{800}{736}$$

$$C_2 = \frac{0.0393 \times 800}{736} = 0.0427 \text{ g/L}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (١٠)

يذوب غاز الأكسجين المجموع فوق الماء تحت ضغط كلي مقداره 101 kPa وعند 25 °C إلى حد أقصى مقداره 0.0393 gdm<sup>-3</sup>. فكم ستكون ذائبته لو أن ضغطه الجزئي فوق الماء كان 107 kPa؟  
 علماً بأن الضغط البخاري للماء عند 25 C يساوي (3.17 kPa).

### الحل

تسمح لنا المعطيات بحساب ثابت قانون "هنري" إذا عرفنا الضغط الجزئي للأكسجين فوق المحلول. فالضغط الكلي هو مجموع الضغوط الجزئية لبخار الماء والأكسجين.

$$P_{\text{total}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{O}_2}$$

لذلك فإن الضغط الجزئي للأكسجين يساوي،

$$P_{\text{total}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{O}_2}$$

$$P_{\text{O}_2} = 101 \text{ kPa} - 3 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{O}_2} = 98 \text{ kPa}$$

ويتم حساب ثابت قانون هنري كما يلي :

$$C_g = K_g P_g$$

$$C_{\text{O}_2} = K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}$$

$$K_{\text{O}_2} = \frac{C_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}}$$

$$K_{\text{O}_2} = \frac{0.0393 \text{ g dm}^{-3}}{98 \text{ kPa}}$$

$$K_{\text{O}_2} = 4.0 \times 10^4 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3 \text{ kPa}}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

والآن باستطاعتنا استعمال قانون " هنري " لتحديد قيمة ذائبية الأوكسجين تحت ضغط جزئي مقداره 107 kPa وهي تساوي :

$$C_{O_2} = K_{O_2} P_{O_2}$$

$$C_{O_2} = \left( 4.0 \times 10^4 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3 \text{ kPa}} \right) (107 \text{ kPa})$$

$$C_{O_2} = 0.043 \text{ g dm}^{-3}$$

### أثر وجود الأملاح الذائبة على ذوبانية الغاز

يمكن توضيح أثر وجود الأملاح المتأينة (التي تتفكك في الماء الى أيونات) في الماء على ذائبية الغاز في الماء كما يلي :

(١) إذا كان الغاز يتفاعل مع الملح الذائب في الماء، فإن ذائبية الغاز في الماء تزداد بوجود الأملاح المتأينة. فمثلاً ذائبية ثاني أكسيد الكربون  $CO_2$  في محلول كربونات الصوديوم ( $Na_2CO_3$ ) أعلى من ذائبيته في الماء النقي، لأن ثاني أكسيد الكربون يتفاعل مع كربونات الصوديوم :



(٢) إذا كان الغاز لا يتفاعل مع الملح الذائب في الماء، فإن ذائبية الغاز في الماء تقل بوجود الأملاح المتأينة.

**(س) علل : تقل ذائبية الغاز في الماء بوجود الأملاح المتأينة.**

(ج)

(١) الملح المذاب يستأثر بمعظم جزيئات الماء (المذيب) وبالتالي يتبقى جزء قليل من جزيئات الماء اللازم لإذابة الغاز.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

(٢) بعض الأملاح المذابة يزيد من التوتر السطحي وبالتالي يقلل من حجم المذيب فتطرد جزيئات الغاز.

**(س) علل : ذائبية الأكسجين في السوائل التالية تأخذ الترتيب التالي : الدم < الماء < البلازما**

(ج)

(١) يذوب الأكسجين في الدم أكثر من الماء لأن الدم يحتوي على الهيموجلوبين الذي يتفاعل مع الأكسجين.

(٢) يذوب الأكسجين في البلازما أقل من الماء وذلك لأن البلازما تحتوي على أملاح ذائبية لا تتفاعل مع الأكسجين.

**(س) علل : يذوب ثاني أكسيد الكربون في البلازما أعلى من الماء.**

(ج) يذوب ثاني أكسيد الكربون في البلازما أعلى من الماء وذلك لأن البلازما تحتوي أملاح ذائبية تتفاعل مع غاز ثاني أكسيد الكربون.

### ذوبان مزيج الغازات في السوائل Solubility of Mixed Gases in Liquids

عند ذوبان مزيج من الغازات في السوائل فإن كل غاز يسلك في ذوبانه كما لو كان بمفرده، إذاً يكون الضغط الذي يذوب الغاز تحت تأثيره هو الضغط الجزئي للغاز في المزيج.

**مثال (١١)**

مزيج من الغازات يتكون من (50 % N<sub>2</sub>)، و (45 % O<sub>2</sub>)، و (5% CO<sub>2</sub>) بالحجم، والضغط الكلي للمزيج هو (1 atm). رج هذا المزيج مع (1 L) من الماء، فإذا كان

معامل الإمتصاص ( $\alpha$ ) لكل غاز هو :  $\alpha_{\text{CO}_2} = 1.7$ ,  $\alpha_{\text{O}_2} = 0.05$ ,  $\alpha_{\text{N}_2} = 0.024$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

فاحسب حجم كل من الغازات الذائبة على افتراض أن ضغط المزيج وتركيبه لم يتغيرا بعد الذوبان.

### الحل

وفقاً لقانون أفوجادرو فإن حجم الغاز يتناسب مع عدد جزيئاته وبالتالي فإن :

$$P_{N_2} = \frac{50}{50 + 45 + 5} \times 1 \text{ atm} = 0.5 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = \frac{45}{50 + 45 + 5} \times 1 \text{ atm} = 0.45 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = \frac{5}{50 + 45 + 5} \times 1 \text{ atm} = 0.05 \text{ atm}$$

ومن علاقة معامل الإمتصاص ( $\alpha$ ) يمكن حساب حجوم الغازات الذائبة في ( $1000 \text{ cm}^3$ ) من الماء كما يلي :

$$\alpha = \frac{V_g}{V_L \cdot P_g}$$

$$V_g = \alpha \cdot V_L \cdot P_g$$

$$V_{N_2} = \alpha_{N_2} \cdot V_{L(H_2O)} \cdot P_{N_2}$$

$$V_{N_2} = 0.024 \times 1000 \times 0.5 = 12.5 \text{ cm}^3$$

$$V_{O_2} = \alpha_{O_2} \cdot V_{L(H_2O)} \cdot P_{O_2}$$

$$V_{O_2} = 0.05 \times 1000 \times 0.45 = 22.5 \text{ cm}^3$$

$$V_{CO_2} = \alpha_{CO_2} \cdot V_{L(H_2O)} \cdot P_{CO_2}$$

$$V_{CO_2} = 1.7 \times 1000 \times 0.05 = 85.7 \text{ cm}^3$$



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزرازي

### محاليل الغازات في الأجسام الصلبة

#### Solution of Gases in Liquids

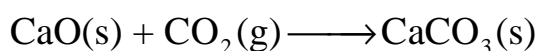
تمتص الغازات في الأجسام الصلبة، وقد ينتج عن هذا الإمتصاص خليط متجانس وحينها يسمى الناتج محلولاً .

#### صور امتصاص الغازات على سطوح المواد الصلبة :

##### (١) امتصاص كيميائي :

وفيه يحدث اتحاد كيميائي بين الغاز والمادة الصلبة.

مثاله : امتصاص الجير (CaO) لثاني أكسيد الكربون (CO<sub>2</sub>) مكوناً كربونات الكالسيوم (CaCO<sub>3</sub>)



##### (٢) ذوبان حقيقي :

وفيه ينتشر الغاز في ثنايا الجسم الصلب ليكون مزيجاً متجانساً.

مثاله : ذوبان الهيدروجين (H<sub>2</sub>(g)) في البلاديوم (Palladium)(Pd) الساخن.

##### (٣) الإمتزاز (adsorption) :

وفيه تلتصق جزيئات الغاز بسطح الجسم الصلب، ويتبع ذلك انتشار بطيء داخل الجسم الصلب.

مثاله : امتزاز الهيدروجين (H<sub>2</sub>(g)) على سطح الفحم (C(graphite)).

وعملية الإمتزاز أسرع من عملية الإنتشار التي تتبعها.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### العوامل المؤثرة على امتزاز الغازات على سطوح الأجسام الصلبة

#### (١) طبيعة الغاز :

تمتاز الغازات السهلة الإسالة (مثل النشادر  $\text{NH}_3$ ) بامتزاز أسهل وأفضل على السطوح الصلبة من الغازات التي يصعب إسالتها (مثل النيتروجين  $\text{N}_2$ ).

#### (٢) طبيعة الجسم الصلب:

فمثلاً يمتاز سطح النيكل (Ni) كمية من غاز الهيدروجين ( $\text{H}_2$ ) أكبر بكثير من سطح النحاس (Cu) تحت نفس الظروف.

#### (٣) مساحة السطح :

فالمواد المجزأة تجزئاً دقيقاً تمتص كمية أكبر من الغاز، كما في حالة البلاتين المجزأ والمصقول، ويعود السبب في ذلك الى أن تجزئة المادة يزيد من مساحتها السطحية المعرضة للغاز الممتز مما يعني كمية أكبر من الغاز يمكنها أن تمتز.

#### (٤) درجة الحرارة :

عملية الإمتزاز عملية طاردة للحرارة، وبالتالي فكلما ارتفعت درجة الحرارة كلما قلت كمية الغاز الممتز (وفقاً لقاعدة لوشاتلييه).

#### (٥) الضغط :

بشكل عام عند ثبوت درجة الحرارة، فإن زيادة الضغط تزيد من كمية الغاز الممتز، ولكن هذه العملية ليست طردية دائماً نظراً لأن الجسم الماز يصل الى حالة تشبع بالغاز الممتز.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### محاليل السوائل في السوائل

#### SOLUTIONS OF LIQUIDS IN LIQUIDS

عندما تذوب مادة في أخرى، يجب أن تتوزع جسيمات المذاب - سواء كانت جزيئات أو أيونات، وفقاً لطبيعة المذاب- في مختلف أجزاء المذيب، وإلى حد ما تحتل جسيمات المذاب في المحاليل مواقع تحتلها عادة جسيمات المذيب. وفي السوائل يتم حشر الجزيئات مع بعضها بعضاً على مسافات قصيرة، وتتفاعل بقوة مع جيرانها. وتعتمد سهولة أن تحل دقيقة (جسيم) من المذاب محل جزيء من المذيب في موقع ما، على قوى التجاذب النسبية لجزيئات المذيب لبعضها بعضاً، وجسيمات المذاب لبعضها بعضاً، وشدة تفاعلات المذاب مع المذيب. فمثلاً، في محلول مكون من البنزين ( $C_6H_6$ ) ورباعي كلوريد الكربون ( $CCl_4$ )، فإن كلا المادتين غير قطبيتين وتمارسان "قوى لندن" الضعيفة نسبياً فقط. وفي الحقيقة، فإن شدة قوى التجاذب بين أزواج من جزيئات البنزين وبين أزواج من جزيئات رباعي كلوريد الكربون لها تقريباً نفس قيمة ما للتجاذب بين جزيئات البنزين ورباعي كلوريد الكربون. ولهذا السبب، تستطيع جزيئات البنزين أن تأخذ مواقع جزيئات  $CCl_4$  في المحلول بسهولة. وكنتيجة لذلك، تذوب هاتان المادتان بشكل كامل وتمتزجان بمختلف النسب. ونقول عن مثل هذه المواد بأنها قابلة للإمتزاج miscible.

والآن دعنا ننظر الى ما يحدث عندما نحاول إذابة الماء في الماء في  $CCl_4$ . فالماء مادة عالية القطبية، تتفاعل مع جزيئات الماء الأخرى، عن طريق تكوين روابط هيدروجينية وبالمقارنة، فإن شدة قوى التجاذب بين الماء وبين جزيئات  $CCl_4$  اللاقطبية أضعف بكثير. فإذا حاولنا تشتيت جزيئات الماء في مختلف أرجاء  $CCl_4$ ، نجد أنه عندما تتقابل جزيئات الماء مع بعضها بعضاً، تميل الى التجمع معاً، وذلك لأنها تجذب بعضها بعضاً بقوة أكثر بكثير مما تفعل بالنسبة لجزيئات المذيب. ويستمر هذا "التجميع" الى أن تكون

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

المادتان طبقتين متميزتين : إحداهما تتألف من ماء مع كمية قليلة جداً من  $\text{CCl}_4$ ، والأخرى من  $\text{CCl}_4$  وتتضمن كمية صغيرة من الماء.

وعند مزج مادتين قطبيتين مثل الكحول الإيثيلي والماء، تحدث لدينا مرة أخرى حالة تكون فيها قوى تجاذب المذاب مع المذيب ذات شدة، تقارب قوى تجاذب المذيب مع المذيب، وتتفاعل جزيئات المذاب والمذيب بقوة مع بعضها بعضاً. وتتواجد مرة أخرى ظروف تتمكن فيها جسيمات المذاب بسهولة من أخذ مواقع لجسيمات المذيب، وهكذا نرى أن الماء والكحول الإيثيلي قابلات للإمتزاج.

هذا، وبين الحدين القصويين، لقابلية الإمتزاج الكاملة (البنزين – رباعي كلوريد الكربون، والماء – الكحول الإيثيلي)، وعدم قابلية الإمتزاج الكلية تقريباً ( $\text{CCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ) ، لدينا العديد من المواد التي يمكنها أن تذوب جزئياً فقط في بعضها بعضاً. فعلى سبيل المثال، تم إدراج ذائبية سلسلة من الكحولات المختلفة في الجدول (٨) مستعملين وحدات مولات المذاب (الكحول) في كل 100 g من الماء. وبتقدمنا نحو الأوزان الجزيئية الأعلى، تمثل مجموعة OH القطبية جزءاً أقل من الجزيء، وهكذا، تصبح جزيئات الكحول أقل شبيهاً بالماء كلما كبرت. فنلاحظ تناقصاً في ذائبية الكحول في الماء موازياً للحجم المتزايد للأجزاء الهيدروكربونية اللاقطبية من هذه الكحولات.

### جدول (٨) : ذائبية بعض الكحولات بالماء

الذائبية (mol solute/100 g H <sub>2</sub> O)	الصيغة	الكحول	
∞	CH <sub>3</sub> OH	Methanol	ميثانول
∞	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Ethanol	إيثانول
∞	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	Propanol	بروبانول
0.12	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	Butanol	بيوتانول
0.031	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	Pentanol	بنتانول
0.0059	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	Hexanol	هكسانول
0.0015	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> OH	Heptanol	هبتانول

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

تمتاز السوائل مع بعضها بدرجات متفاوتة، فمنها ما يمتزج امتزاجاً تاماً ليكون محلولاً متجانساً، ومنها ما يمتزج جزئياً، ومنها ما هو عديم الإمتزاج نهائياً.

### العوامل المؤثرة على ذائبية سائل في سائل :

#### (١) طبيعة المذاب والمذيب.

عندما تتشابه السوائل في التركيب الجزيئي تزداد الذائبية فمثلاً الإيثانول  $C_2H_5OH$  يذوب في الماء لوجود مجموعة هيدروكسيل مشتركة بينهما.

#### (٢) درجة الحرارة :

بصفة عامة تتأثر ذائبية سائل في سائل بدرجة الحرارة.

### أقسام محاليل السوائل في السوائل :

#### (١) محاليل تامة الإمتزاج :

وهي تلك التي تمتزج مع بعضها بأي نسب لتكون محلولاً متجانساً من طبقة واحدة، ودرجة غليان المحلول العادية هي الدرجة التي يكون عندها الضغط البخاري للمحلول يساوي واحد ضغط جوي.

#### (٢) محاليل محدودة الإمتزاج :

وهي سوائل ذات قابلية امتزاج محدودة. ومن أمثلتها محاليل الإيثر مع الماء عند درجة حرارة الغرفة. ويمكن تقسيم المحاليل محدودة الإمتزاج – حسب تأثير درجة الحرارة- الى ثلاثة أنواع هي : محاليل ذات نهاية عظمى، محاليل ذات نهاية صغرى، ومحاليل ذات نهايتين عظمى وصغرى.

#### (٣) محاليل عديمة الإمتزاج :

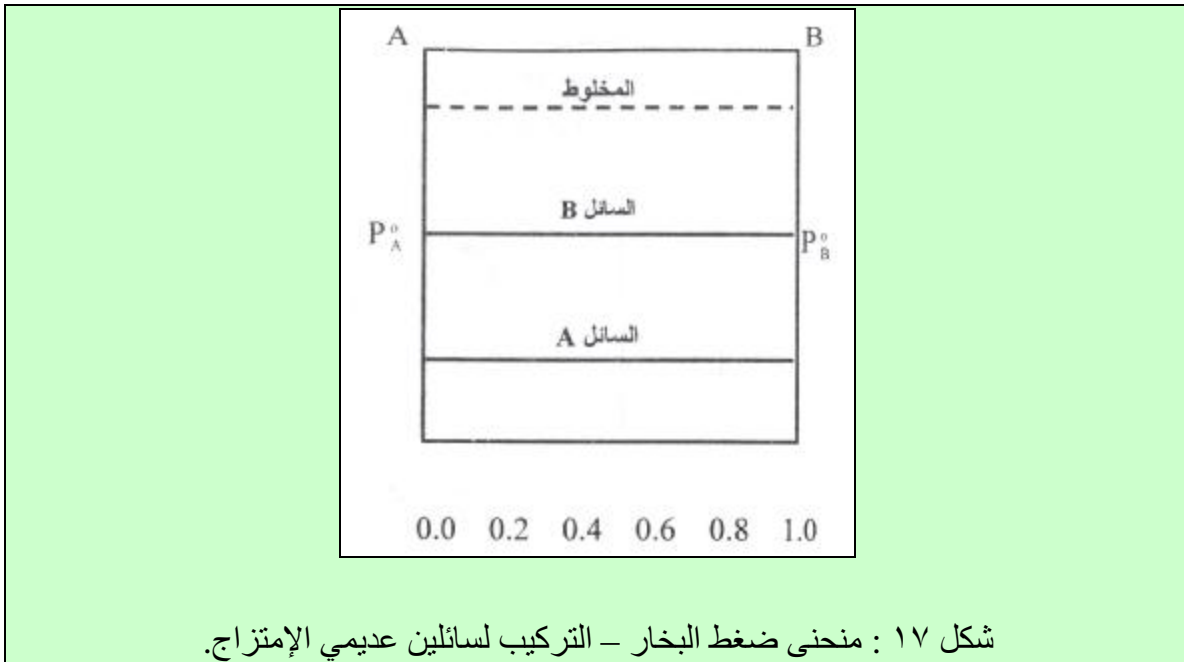
وهي السوائل التي لا تمتزج ببعضها البعض. أو أن قابلية إذابة كل من السائلين في الآخر صغيرة جداً جداً. ولذلك فهي تبقى منفصلة في طبقتين. ومثالها : النيتروبنزين والماء.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

ويتصرف كل سائل مستقلاً عن الآخر. وبذلك فإن خواص كل سائل تبقى دون أن تتأثر بوجود الآخر، فعند تبريد مخلوط السائلين عديمي الإمتزاج، فإن كلاً منهما يتجمد عند درجة تجمده.

ويوضح الشكل (١٧) منحنى (ضغط البخار - التركيب) لسائلين (A, B) عديمي الإمتزاج. ويتضح من الشكل أن الضغط البخاري لمخلوط من سائلين عديمي الإمتزاج لا يعتمد على نسبة كل منهما في المخلوط، وأن الضغط البخاري لخليط سائلين عديمي الإمتزاج يكون عبارة عن مجموع الضغطين البخاريين للمكونين (السائلين) النقيين عند درجة حرارة التجربة.



**ملحوظة :**

**ملاحظة :** في محاليل السوائل في السوائل يصعب التمييز بين المذاب والمذيب ولكن تم الإتفاق على أن الأكثر نسبة هو المذيب، والأقل نسبة هو المذاب.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### أولاً : محاليل السوائل تامة (كاملة) الإمتزاج Completely Miscible Liquids

(س) عرف المحلول التام الإمتزاج.

(ج) هو محلول يمتزج بأي نسبة ليكون محلول متجانس من طبقة واحدة. ووفقاً لمخططات (منحنيات) "ضغط البخار – التركيب" أو مخططات "نقطة الغليان – التركيب" والتي تبين التغير في الضغط البخاري، أو نقطة الغليان مع تركيب كل من المحلول والبخار فإنه يمكن تقسيم محاليل السوائل تامة الإمتزاج الى قسمين :

#### (أ) محاليل مثالية Ideal Solutions

ويعرف المحلول المثالي بأنه : "المحلول الذي يتبع ويحقق قانون راؤولت عند جميع تركيزاته المختلفة". وينص قانون راؤولت على أن : "الإنخفاض النسبي في الضغط البخاري للمذيب يساوي الكسر الجزيئي للمذاب في المحاليل المخففة".

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = X_2$$

(٢) محاليل لا مثالية (غير مثالية) Non-Ideal Solutions : وهي تلك المحاليل التي تحيد عن قانون راؤولت.

وتنقسم المحاليل غير المثالية الى:

(ب) محاليل ذات الحيود الموجب (عن قانون راؤولت) :

بفرض أن محلولاً ما يتكون من سائلين أحدهما "A" والآخر "B" فإذا كانت قوى الجذب بين (B-A) أقل منها بين (A,A) أو (B, B) فإنه يقال أن ذلك المحلول أصبح ذا حيود موجب. وفي هذه الحالة تكون سرعة تبخر جزيئات السائلين (A, B) في المحلول أكبر من سرعة تبخيرهما وهما في الحالة النقية، ويكون الضغط البخاري لكل سائل في

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

المحلول أعلى من الضغط البخاري للسائل النقي. كما أن الضغط البخاري للمحلول يكون أعلى من الضغوط البخارية التي يعطيها قانون راؤولت (الحالة المثالية). كذلك فإن حجم المحلول الناتج عن خلط السائلين (A, B) يكون أكبر من مجموع حجميهما. وتفسير ذلك بأن قوى التجاذب بين جزيئات كل من السائلين في المحلول تكون أصغر منها في حالة السوائل النقية، مما ينتج عنه تباعد الجزيئات نسبياً في المحلول مسببة زيادة في الحجم. ومن أمثلة هذه المحاليل ذات الحيود الموجب : الكحول الإيثيلي والماء، ومحلول الهكسان الحلقي وربع كلوريد الكربون، ومحلول الأسيتون وثاني كبريتيد الكربون.

### (أ) محاليل ذات الحيود السالب (عن قانون راؤولت) :

بفرض أن محلولاً ما يتكون من سائلين أحدهما "A" والآخر "B"، فإذا كانت قوى الجذب بين A-B أقل منها بين (A-A) أو (B-B) فإنه يقال أن المحلول أصبح ذا حيود سالب. وفي هذه الحالة تكون سرعة تبخر جزيئات السائلين (A, B) في المحلول أقل من سرعة تبخيرهما وهما في الحالة النقية، ويكون الضغط البخاري لكل سائل في المحلول أقل من الضغط البخاري للسائل النقي. كما أن الضغط البخاري للمحلول يكون أقل من الضغط البخاري الذي يعطيه قانون راؤولت.

كذلك نجد أن حجم المحلول الناتج عن خلط السائلين يكون أقل من مجموع حجميهما. وتفسير ذلك أن قوى التجاذب بين جزيئات كل من السائلين في المحلول تكون أكبر منها في حالة السوائل النقية، مما ينتج عنه تقارب الجزيئات نسبياً في المحلول مسببة نقص الحجم.

زمن أمثلة هذه المحاليل ذات الحيود السالب : محلول الكلوروفورم والأسيتون، ومحلول حمض الهيدروكلوريك والماء، ومحلول حمض النيتريك والماء.



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### (1) المحاليل المثالية Ideal Solutions

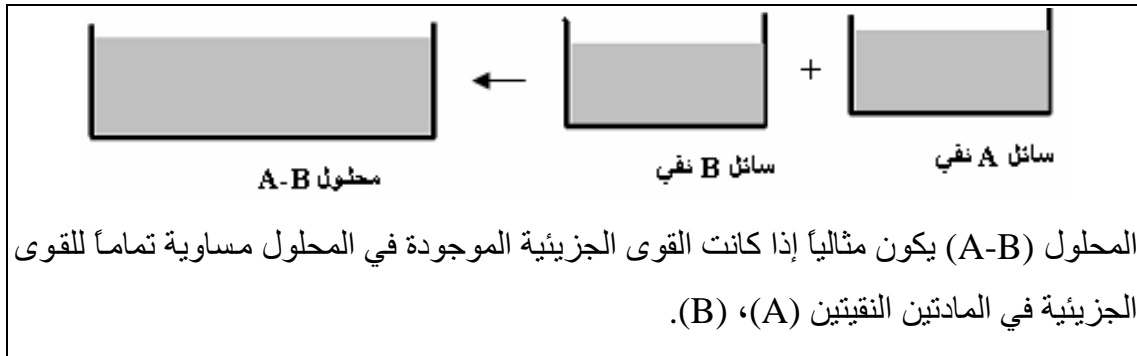
سبق في فصل (الغازات) وأن عرفنا الغاز المثالي وقلنا حينها أن الغاز المثالي هو الغاز الذي تكون فيه قوى التجاذب والتنافر بين جزيئاته معدومة وهناك تشابه بين هذه الحالة وحالة المحلول المثالي كما سنلاحظها من خواص المحلول المثالي.

### خواص المحاليل المثالية :

(1) تتشابه قوى التجاذب الأصلية في السائل النقي A-A (مذاب) وكذلك في السائل النقي B-B (مذيب) مع قوى التجاذب الناتجة بين السائلين بعد مزجها A-B (المحلول) :

$$[A-A, B-B = A-B]$$

أي أن المحلول المثالي هو المحلول الذي تكون فيه قوى التجاذب والتنافر بين جزيئاته (A-B) متساوية تماماً مع قوى التجاذب والتنافر بين جزيئات مكونات المحلول قبل عملية المزج".



وينتج من هذه الخاصية للمحلول المثالي أنه :

- في المحاليل المثالية حجم المذاب السائل  $V_A$  وحجم المذيب السائل  $V_B$  يساوي تماماً الحجم الناتج بعد المزج  $V_{total}$  دون زيادة أو نقصان

$$[V_{total} = V_A + V_B]$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

• في المحاليل المثالية ميل الجزيئات للهروب (التبخّر) من المحلول يساوي ميل الجزيئات للهروب في السوائل النقية.

(٢) الضغط البخاري الكلي للسائلين بعد المزج  $P_{total}$  يساوي مجموع الضغوط البخارية للسائل المذاب  $P_A$  والسائل المذيب  $P_B$  بعد المزج أي أن :

$$[P_t = P_A + P_B]$$

(٣) المحاليل المثالية لا يصاحبها تغير في درجة الحرارة وهذا يعني أن عملية المزج لا ماصة ولا طاردة للحرارة، أي أن التغير في الإنثالبي يساوي صفراً ( $\Delta H = 0$ ).

(٤) المحاليل المثالية تتبع قانون راؤولت (سنشرحه لاحقاً) إذ يمكن إيجاد الضغط البخاري لكل سائل بعد المزج باستخدام قانون راؤولت. وينص قانون راؤولت على أن "الضغط البخاري الجزئي لسائل في محلول  $P_A$  يساوي ضغطه البخاري نقياً ( $P_A^0$ ) مضروباً في كسره المولي في المحلول ( $X_A$ ).

**س) هل المحاليل المثالية متوفرة؟**

ج) المحاليل المثالية نادرة الوجود، وتكمن أهميتها في أنه يمكن استعمالها كنظام.

### الضغط البخاري للمحاليل Vapor Pressure of Solutions

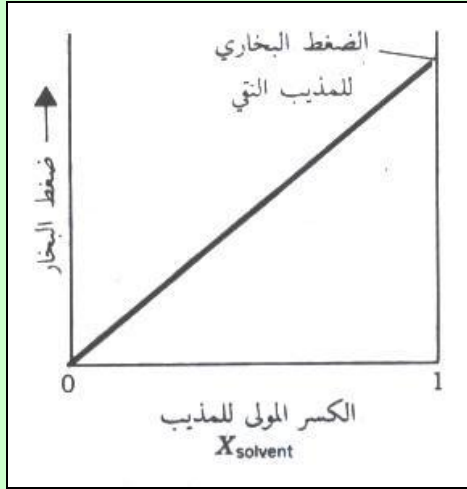
إن لتكوين محلول تأثير ضئيل جداً على الخواص الكيميائية لمكوناته. فالصوديوم، مثلاً، يتفاعل مع الماء في محلول مائي ليعطي نفس النواتج تماماً مثلما يحدث عند تفاعله مع الماء المقطر، إلا أن الخواص الفيزيائية للمواد غالباً ما تتغير بشكل كبير غير متوقع عندما تصبح جزءاً من محلول. فنفس الماء، الذي يستطيع التجمد وكسر جسم محرك سيارة عند ( $20^\circ\text{C}$  -)، يبقى سائلاً لو أنه مزج مع جليكول الإيثيلين - وهي المادة المستعملة لمقاومة التجمد.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

والضغط البخاري هو أحد الخواص الفيزيائية العديدة للسوائل التي تتأثر بتكون محلول. فعند إذابة مذاب غير متطاير – أي ليس له ميل نحو مغادرة المحلول – في مذيب سائل، ينخفض الضغط البخاري للمذاب. وبالإضافة الى ذلك، إذا كان المذاب مادة لا إلكتروليتيّة ولا تتفكك، فإن مدى انخفاض الضغط البخاري يعتمد على الكسر المولي للمذاب. ويمكن تقدير الضغط البخاري للمحلول بواسطة قانون راؤولت Raoult's law.

$$P_{\text{solution}} = X_{\text{solvent}} P_{\text{solvent}}^{\circ}$$



شكل (١٨)

حيث تساوي  $X_{\text{solvent}}$  الكسر المولي للمذيب في المحلول و  $P_{\text{solvent}}^{\circ}$  الضغط البخاري للمذيب النقي. فعلى سبيل المثال، المحلول الذي يحتوي على 95% mol ماء و 5% مول مذاب غير متطاير مثل السكر، وبالتالي فإن:

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{sugar}}}$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{95}{95 + 5}$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.95$$

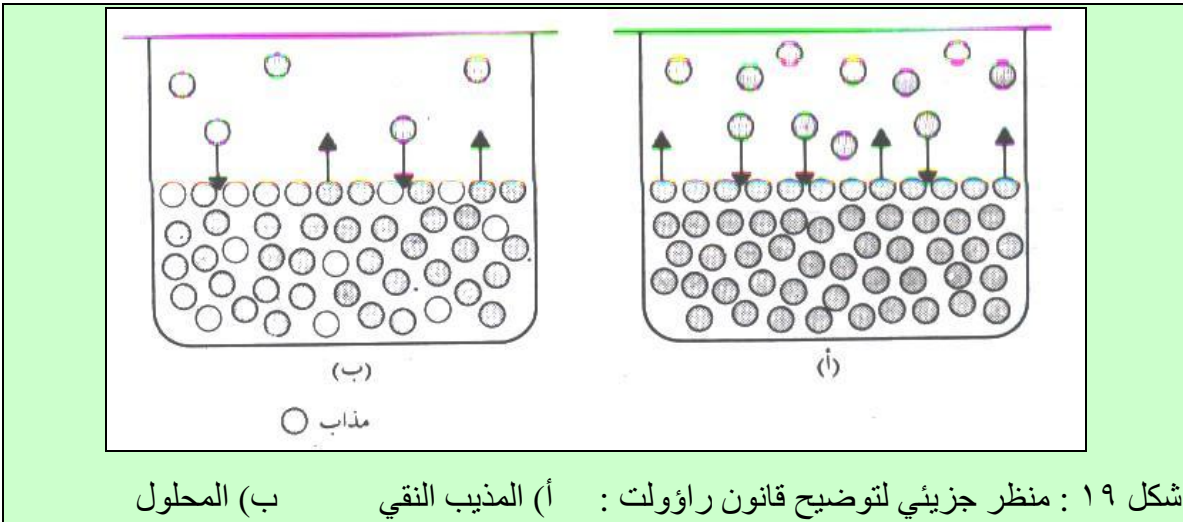
فعند درجة الحرارة التي يكون الضغط البخاري للماء النقي فيها 40 kPa يكون الضغط البخاري للمحلول عندها :

$$P_{\text{solution}} = X_{\text{solvent}} P^{\circ}_{\text{solvent}}$$

$$P_{\text{solution}} = 0.95 \times (40 \text{ kPa})$$

$$P_{\text{solution}} = 38 \text{ kPa}$$

ويوضح الشكل (١٩) حالة يوجد فيها المذاب النقي في اتزان مع بخاره. ويمارس هذا البخار ضغطاً، يحدد بشكل رئيسي عن طريق ذلك الجزء من المجموع الكلي للجزيئات المتواجدة عند سطح السائل التي تمتلك طاقة حركية كافية للإنفلات.



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

وإذا نظرنا الآن الى محلول يحتوي على مذاب غير متطاير (شكل ١٩ ب) نجد أن بعضاً من جزيئات المذيب الموجود على السطح، تم استبدالها بجزيئات من المذاب. وبما أن النظام بكليته – مذيب زائد مذاب – موجود عند درجة حرارة واحدة، فكل الجزيئات في المحلول تنتمي الى توزيع واحد للطاقة الحركية. وفي كل من المحلول والمذيب النقي، لنفس الجزء من جزيئات السطح أكثر من الحد الأدنى من الطاقة الحركية التي تحتاجها جزيئات المذيب للإنفلات من السائل، ولكن في المحلول قسم فقط من هذا الجزء مكون فعلياً من جزيئات المذيب. فالباقي جزيئات من المذاب. والنتيجة هي أن هناك عدداً من الجزيئات، عند سطح المحلول القادرة على المغادرة، أقل مما هو عليه الحال عند سطح المذيب النقي. لذلك فإن معدل تبخر جزيئات المذيب من المحلول أقل من معدل تبخر المذيب النقي. وهذا يعني أنه في حالة المحلول، فإنه يلزم عدداً أقل من الجزيئات في الحالة البخارية للحصول على معدل تكثف مساو لمعدل التبخر، وهكذا فإن الضغط البخاري أقل.

ولأن المذيب فقط يستطيع التبخر، لذا يعتمد ذلك القسم من الجزيئات الموجودة عند سطح المحلول والذي يستطيع الإنفلات الى الحالة البخارية على ذلك الجزء من العدد الكلي للجزيئات المكون من جزيئات المذيب عند السطح – أي نسبة عدد مولات جسيمات المذيب الى عدد المولات الإجمالي للجسيمات المكونة للسطح. وهذه النسبة بالطبع هي الكسر المولي للمذيب. فإذا كان المحلول مكون من 95% مول مذيب، عندئذ نتوقع أن نجد 95% فقط من جزيئات المذيب عند السطح. وهذا يعني بدوره أن معدل التبخر من المحلول متوقع أن يكون 95% فقط من المعدل فيما لو كان المذيب بمفرده. لذلك يجب أن يكون الضغط البخاري عند الإتزان 95% من الضغط العائد لبخار المذيب النقي، وهي النتيجة نفسها التي نحصل عليها بواسطة قانون راؤولت.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### المحاليل المحتوية على أكثر من مادة متطايرة واحدة

#### Solutions Containing More Than One Volatile Component

في العديد من المحاليل، مثل البنزين ورباعي كلوريد الكربون، لكل من المذيب والمذاب ميل لا بأس به للتبخر. ويحتوي البخار في هذه الحالة على جزيئات المذيب والمذاب، ويكون الضغط البخاري للمحلول عبارة عن مجموع الضغطين الجزئيين الممارسين من قبل كل من المادتين المكونتين للمحلول. فإذا اتبعنا نفس خط التفكير المذكور أعلاه. نستنتج أن الضغط الجزئي لأي جزء فوق هذا المزيج يمكن التوصل إلى قيمته من قانون راؤولت. وهكذا فإن الضغط الجزئي للمادة A،  $P_A$  تساوي :

$$P_A = X_A \cdot P_A^{\circ}$$

حيث  $P_A^{\circ}$  : تساوي الضغط البخاري للمادة A النقية، و  $X_A$  كسر المولي في المحلول، وبالمثل فإن الضغط الجزئي للمادة المكونة الثانية  $P_B$  يساوي :

$$P_B = X_B \cdot P_B^{\circ}$$

وأخيراً فإن الضغط البخاري الإجمالي لمزيج (A, B) يعطى بواسطة قانون دالتون :

$$P_t = P_A + P_B$$

وبالتعويض بالمعادلتين السابقتين :

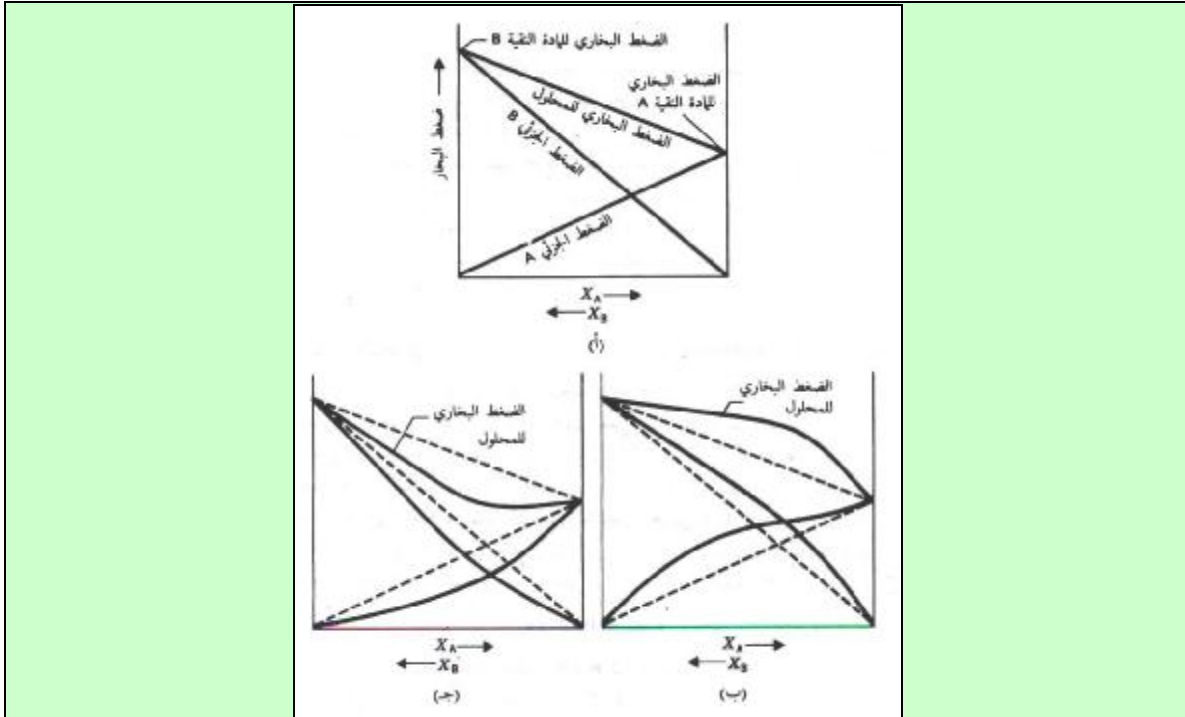
$$P_t = P_A + P_B$$

$$P_t = X_A \cdot P_A^{\circ} + X_B \cdot P_B^{\circ}$$

ويوضح الشكل (٢٠) رسماً بيانياً للضغوط الجزئية للمادتين (A, B)، وضغط البخار الإجمالي كدالة لتركيب المحلول لمثل هذا المزيج المكون من عنصرين.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني



شكل ٢٠ : الضغط البخاري لنظام ثنائي المكونات :  
 (أ) محلول مثالي (ب) انحرافات موجبة عن قانون راؤولت (ج) انحرافات سالبة عن قانون راؤولت.

ومن الناحية الفعلية، هنالك عدد قليل جداً من المخاليل التي تتبع قانون راؤولت بدقة عبر مجالات واسعة من التركيبات (شكل ١٢٠). فالبنزين ورباعي كلوريد الكربون، وهما زوج من المواد يكونان فعلاً مثل هذا النوع من المخاليل، يقال بأنها تنتج محاليل مثالية ideal solutions (شكل ١٢٠). أما المخاليل التي تنحرف عن قانون راؤولت فتسمى لا مثالية nonideal. وعندما يكون الضغط البخاري لمزيج أكبر من ذلك المتنبأ به، يقال بأنه يظهر انحرافاً موجباً positive deviation عن قانون راؤولت الشكل (٢٠ ب)، وبالعكس بأنه يبدي انحرافاً سلبياً negative deviation الشكل (٢٠ ج).

ومن خلال مناقشات حرارة الذوبان، يعود أصل السلوك اللامثالي إلى الشدة النسبية للتفاعلات بين جزيئات المذاب والمذيب. فعندما تكون قوى التجاذب بين جزيئات المذاب

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

والمذيب أضعف من قوى التجاذب بين جزيئات المذاب أو بين جزيئات المذيب، عندئذ لا تكون جسيمات المذاب ولا جسيمات المذيب ممسكة بنفس الإحكام في المحلول كما هو حالها في حالتها النقية. لذا فإن ميل كل منها للإنفلات من المحلول أكبر مما لو كان كل من المذيب أو المذاب منفرداً. ونتيجة لذلك فإن الضغوط الجزئية لكليهما فوق المحلول أكبر مما هو متوقع.

وينتج تأثير مضاد لذلك تماماً عندما تكون تفاعلات المذيب مع المذاب أقوى من تفاعلات المذيب مع المذيب أو المذاب مع المذاب. فكل مادة ممسكة بإحكام أكثر، في وجود الأخرى، مما هو الحال عليه للمادة النقية، لذلك فإن ضغوطها الجزئية فوق المحلول أقل مما يتنبأ به قانون راؤولت. والنتيجة هي أن مثل هذا المحلول يظهر انحرافاً سلبياً عن الوضع المثالي.

وحيث أنه في المحلول يظهر انحرافات موجبة عن السلوك المثالي، تكون قوى التجاذب بين المذاب والمذيب أضعف من قوى التجاذب بين جزيئات المذاب ومن قوى التجاذب بين جزيئات المذيب، فإن تكوين هذه المحاليل يحدث مع امتصاص كمية من الطاقة، وبالعكس طبعاً، فالمخاليط التي تظهر انحرافات سلبية عن قانون راؤولت تتكون مع انطلاق كمية من الطاقة، والجدول (٨) التالي يلخص ما سبق:

### جدول (٨) : ملخص خواص المحاليل

مثال	الانحراف عن قانون راؤولت	التغير في درجة الحرارة عند تكوين المحلول	$\Delta H_{\text{soln}}$	قوى التجاذب النسبية
بنزين - كلوروفورم	لا انحراف (محلول مثالي)	لا تغير	صفر	A-A, B-B = A-B
أسيتون - ماء	سالب	تزداد	سالب (طارد للحرارة)	A-A, B-B < A-B
إيثانول - هكسان	موجب	تنقص	موجب (ماص للحرارة)	A-A, B-B > A-B



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### الضغط البخاري لمحلول مثالي لسائلين

#### Vapour Pressure of Ideal Solution of Two Liquids

(س) هل للمحلول المثالي ضغط بخاري؟ وعلى ماذا يعتمد؟

(س) هل لجزيئات المحلول المثالي ميل للهروب من الحالة السائلة الى الحالة البخارية؟

(ج) نعم لجزيئات المحلول المثالي ميل للهروب من الحالة السائلة الى البخارية. ويظهر هذا على شكل ضغط بخاري كبير فوق المحلول، ويعتمد هذا الضغط البخاري على :

(١) درجة الحرارة (٢) تركيب المحلول.

(س) ما القانون الذي يحدد تغير الضغط البخاري مع التركيب؟

(ج) يحدده قانون راؤولت .

### قانون راؤولت وتطبيقاته

#### Raoult's Law

#### الصيغة اللفظية :

"الضغط البخاري الجزئي للمادة (A) في محلول ما عند درجة حرارة معينة يساوي الضغط البخاري للمادة النقية (A) عند نفس الدرجة مضروباً في الكسر المولي للمادة A في المحلول".

وفي حالة محلول مثالي مكون من (A) و (B) فإن لكلا المكونين نفس الميل للهروب من المحلول الى الحالة البخارية، كما لو كانا مادتين منفصلتين، وذلك بسبب أن القوى الجزيئية الداخلية في السوائل متشابهة.

والضغط البخاري لـ A فوق المحلول يتناسب مع الكسر المولي للمادة A في المحلول، ونفس الشيء يقال عن المادة B، ويكون الضغط الكلي ( $P_T$ ) هو حاصل جمعهما، ويمكن كتابة هذه العلاقة بصورة رياضية كالتالي :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$P_A = X_A \cdot P_A^{\circ}$$

$$P_B = X_B \cdot P_B^{\circ}$$

$P_A$  : الضغط البخاري للسائل A في المحلول (AB)

$P_A^{\circ}$  : الضغط البخاري للسائل A النقي

$X_A$  : الكسر المولي للسائل A في المحلول (AB).

وحيث أن الضغط الكلي  $P_t$  يساوي :

$$P_t = P_A + P_B$$

فإنه يمكن التوصل للقوانين التالية :

$$P_t = P_A + P_B$$

$$P_t = X_A \cdot P_A^{\circ} + X_B \cdot P_B^{\circ}$$

$$\therefore P_t = P_A^{\circ} + X_B (P_B^{\circ} - P_A^{\circ})$$

$$\therefore P_t = P_B^{\circ} + X_A (P_A^{\circ} - P_B^{\circ})$$

وبالتالي فإن الكسر المولي للسائل (A) أو (B) يمكن حسابه بطريقتين :

(أ) النسبة بين عدد مولات السائل الى عدد المولات الكلي :

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \Rightarrow X_A = \frac{n_A}{n_t}$$

$$X_B = \frac{n_B}{X_A + X_B} \Rightarrow X_B = \frac{n_B}{n_t}$$

(ب) أو النسبة بين ضغط بخار السائل الى الضغط البخاري الكلي :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$X_A^{VAP} = \frac{P_A}{P_A + P_B} \Rightarrow X_A^{VAP} = \frac{P_A}{P_t}$$

$$X_B^{VAP} = \frac{P_B}{P_A + P_B} \Rightarrow X_B^{VAP} = \frac{P_B}{P_t}$$

حيث :

$P_A$  : ضغط السائل A في المحلول

$P_B$  : ضغط السائل B في المحلول

$P_A^{\circ}$  : ضغط السائل A نقياً قبل المزج

$P_B^{\circ}$  : ضغط السائل B نقياً قبل المزج

$X_A$  : الكسر المولي للسائل A في المحلول

$X_B$  : الكسر المولي للسائل B في المحلول

$X_A^{VAP}$  : الكسر المولي للمركب البخاري A

$X_B^{VAP}$  : الكسر المولي للمركب البخاري B

$P_t$  : الضغط البخاري الكلي للمحلول

$n_A$  : عدد مولات السائل A

$n_B$  : عدد مولات السائل B

(س) وضح كيف تم اشتقاق القانونين التاليين :

$$P_t = P_A^{\circ} + X_B (P_B^{\circ} - P_A^{\circ})$$

$$P_t = P_B^{\circ} + X_A (P_A^{\circ} - P_B^{\circ})$$

من القانون:

$$P_t = X_A \cdot P_A^{\circ} + X_B \cdot P_B^{\circ} = P_A + P_B$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

(ج)

سنأخذ إثباتاً للعلاقة :  $P_t = P_B^0 + X_A(P_A^0 - P_B^0)$  وسيكون نفسه لإثبات العلاقة

$$P_t = P_A^0 + X_B(P_B^0 - P_A^0) :$$

كما يلي :

$$P_t = P_A + P_B$$

$$P_t = X_A \cdot P_A^0 + X_B \cdot P_B^0$$

$$\therefore X_A + X_B = 1$$

$$P_t = (X_A \cdot P_A^0) + (1 - X_A) P_B^0$$

$$P_t = X_A \cdot P_A^0 + P_B^0 - X_A \cdot P_B^0$$

$$P_t = P_B^0 + X_A \cdot P_A^0 - X_A \cdot P_B^0$$

$$P_t = P_B^0 + X_A (P_A^0 - P_B^0)$$

ويمكن إتباع الإثبات نفسه لإثبات العلاقة :  $P_t = P_A^0 + X_B (P_B^0 - P_A^0)$

### أمثلة على محاليل مثالية :

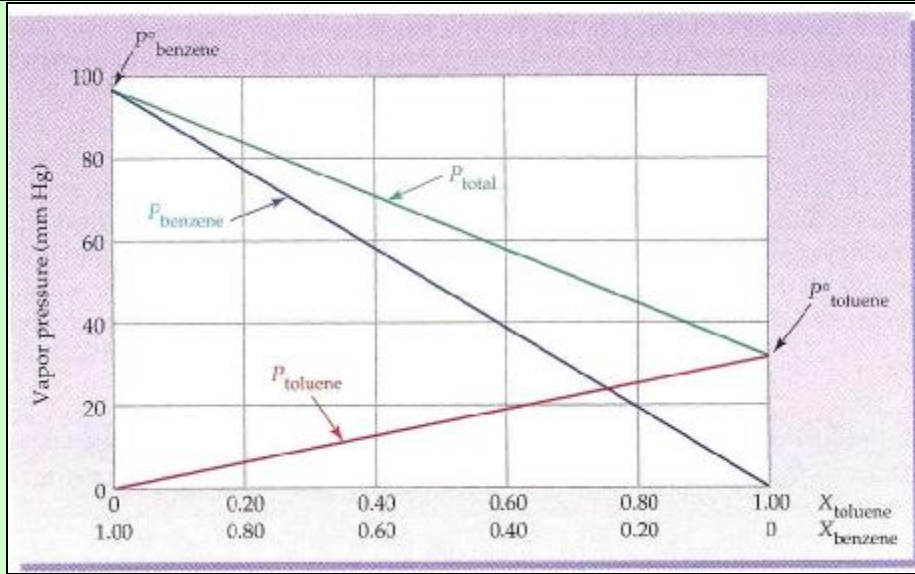
(١) بنزين  $C_6H_6$  + تولوين  $C_6H_5CH_3$  (شكل ٢١).

(٢) ميثانول  $CH_3OH$  + إيثانول  $CH_3CH_2OH$

(٣) ميثانول  $CH_3OH$  + ماء  $H_2O$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني



**Fig. 21** : The vapor pressure of a solution of the two volatile liquids benzene and toluene at 25 °C is the sum of the two individual contributions, each calculated by Raoult's law.

### تطبيقات على قانون راؤولت

#### مثال (١٢)

افترض أن مزيجاً من الهبتان ( $C_7H_{16}$ ) والأوكتان ( $C_8H_{18}$ ) يشكل محلولاً مثالياً. فإذا مزج (3 mol) من الهبتان مع (5 mol) من الأوكتان عند الدرجة (40 °C) فما الضغط البخاري للمحلول إذا كان الضغط البخاري للهبتان (0.121 atm)، والضغط البخاري للأوكتان هو (0.041 atm) عند الدرجة المذكورة؟

#### الحل

$$n_t = n_{\text{hep}} + n_{\text{oct}} = 3 + 5 = 8 \text{ mol}$$

حساب الكسر المولي لكل مادة :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$X_{\text{hep.}} = \frac{n_{\text{hep.}}}{n_t} = \frac{3}{8} = 0.375$$

$$X_{\text{oct.}} = \frac{n_{\text{oct.}}}{n_t} = \frac{5}{8} = 0.625$$

ولحساب الضغط البخاري للمحلول نتبع العلاقة :

$$P_t = X_A P_A^{\circ} + X_B P_B^{\circ}$$

$$P_t = X_{\text{hep.}} \cdot P_{\text{hep.}}^{\circ} + X_{\text{oct.}} \cdot P_{\text{oct.}}^{\circ}$$

$$P_t = (0.375 \times 0.121) + (0.625 \times 0.041) = 0.071 \text{ atm}$$

### مثال (١٣)

إذا كان الضغط البخاري لكل من الهيتان (0.121 atm) والأوكتان (0.041 atm) عند درجة حرارة معينة. احسب الضغط البخاري للمحلول المتكون من (1 mol) هيتان، و (3 mol) أوكتان عند نفس الدرجة. افرض أن المحلول مثالي.

### الحل

أولاً / نوجد الكسر المولي لكل سائل في المحلول كما يلي :

$$X_{\text{hep.}} = \frac{n_{\text{hep.}}}{n_{\text{hep.}} + n_{\text{oct.}}} = \frac{1}{1+3} = \frac{1}{4} = 0.25$$

$$X_{\text{oct.}} = \frac{n_{\text{oct.}}}{n_{\text{hep.}} + n_{\text{oct.}}} = \frac{3}{1+3} = \frac{3}{4} = 0.75$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

ثانياً/ نوجد الضغط البخاري لكل سائل في المحلول كما يلي :

$$P_{\text{hep}} = X_{\text{hep}} \cdot P_{\text{hep}}^{\circ}$$

$$P_{\text{hep}} = 0.25 \times 0.121 = 0.03 \text{ atm}$$

$$P_{\text{oct}} = X_{\text{oct}} \cdot P_{\text{oct}}^{\circ}$$

$$P_{\text{oct}} = 0.75 \times 0.041 = 0.03 \text{ atm}$$

ثالثاً / يكون الضغط الكلي هو :

$$P_t = P_{\text{hep}} + P_{\text{oct}}$$

$$P_t = 0.03 + 0.03 = 0.06 \text{ atm}$$

ويمكن حل المسألة بشكل مباشر كما يلي :

$$P_t = P_{\text{oct}}^{\circ} + X_{\text{hep}} \cdot (P_{\text{hep}}^{\circ} - P_{\text{oct}}^{\circ})$$

$$P_t = 0.041 + \left( \frac{1}{1+3} \right) (0.121 - 0.041) = 0.06 \text{ atm}$$

or

$$P_t = P_{\text{hep}}^{\circ} + X_{\text{oct}} \cdot (P_{\text{oct}}^{\circ} - P_{\text{hep}}^{\circ})$$

$$P_t = 0.121 + \left( \frac{3}{1+3} \right) (0.041 - 0.121) = 0.06 \text{ atm}$$

### مثال (١٤)

محلول مثالي يحتوي على نفس العدد من المولات من البنزين ( $C_6H_6$ ) وكذلك من

التولوين ( $C_7H_8$ ) فإذا كان الضغط البخاري لهما في الحالة النقية هو على التوالي :

$$. (P_t) \text{ احسب الضغط البخاري للمزيج } (P_{\text{ben}}^{\circ} = 95.1 \text{ atm}, P_{\text{tolu.}}^{\circ} = 28.4 \text{ atm})$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### الحل

$$X_{\text{ben.}} = 0.5, \quad X_{\text{tol.}} = 0.5$$

$$P_{\text{ben.}} = X_{\text{ben.}} \cdot P_{\text{ben.}}^{\circ}$$

$$P_{\text{ben.}} = 0.5 \times 95.1 = 47.55 \text{ atm}$$

$$P_{\text{tol.}} = X_{\text{tol.}} \cdot P_{\text{tol.}}^{\circ}$$

$$P_{\text{tol.}} = 0.5 \times 28.4 = 14.2 \text{ atm}$$

$$P_t = P_{\text{ben.}} + P_{\text{tol.}}$$

$$P_t = 47.55 + 14.2$$

$$P_t = 61.75 \text{ atm}$$

ويمكن حل هذه المسألة باختصار كما يلي :

$$P_t = P_{\text{ben.}}^{\circ} + X_{\text{tol.}} (P_{\text{tol.}}^{\circ} - P_{\text{ben.}}^{\circ})$$

$$P_t = 95.1 + 0.5 (28.4 - 95.1)$$

$$P_t = 95.1 + (-33.35) = 61.75 \text{ atm}$$

or

$$P_t = P_{\text{tol.}}^{\circ} + X_{\text{ben.}} (P_{\text{ben.}}^{\circ} - P_{\text{tol.}}^{\circ})$$

$$P_t = 28.4 + 0.5 (95.1 - 28.4)$$

$$P_t = 28.4 + 33.35 = 61.75 \text{ atm}$$

### مثال (١٥)

مزيج مثالي من الهكسان والهيبتان عند (50 °C)، احسب الضغط البخاري للمحلول إذا كان يحتوي على 20 % mol هكسان علماً بأن ضغط البخار النقي للهكسان ( $P_{\text{hex}}^{\circ} = 406.5 \text{ torr}$ ) وللهيبتان ( $P_{\text{hep.}}^{\circ} = 140 \text{ torr}$ ) عند (50 °C) (الكتل الذرية : H = 1, C = 12)



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### الحل

حل هذه المسألة مثل ما سبق إلا أن الفكرة الجديدة فيها هي أن عدد المولات ذكر بالنسبة

وبالتالي فإن وبفرض أن عدد المولات الكلي ( $n_t = 1 \text{ mol}$ )

$$n_{\text{hex.}} = 20 \% \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{\text{hex.}} = \frac{20}{100} \times 1 = 0.2 \text{ mol}$$

$$n_{\text{hep.}} = 80 \% \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{\text{hep.}} = \frac{80}{100} \times 1 = 0.8 \text{ mol}$$

والإجابة النهائية هي :  $P_t = 193.3 \text{ torr}$

### مثال (١٦)

احسب الضغط الكلي لخليط من التولوين  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  والبنزين  $\text{C}_6\text{H}_6$  مكون من 30 %

وزناً من التولوين عند  $25^\circ\text{C}$ ، والضغط البخاري للتولوين النقي 36.7 mmHg

وللبنزين النقي 118.2 mmHg افرض أن المحلول مثالي. (الكتل الذرية :  $\text{H} = 1, \text{C} = 12, \text{Cl} = 35.5$ )

$$= 12, \text{Cl} = 35.5$$

### الحل

هذه المسألة تحل كسابقاتها إلا أن قيم الكسر المولي غير معطاة، وأعطيت بدلاً منها النسبة

المئوية الوزنية والتي منها نحسب عدد المولات ومن ثم الكسر المولي كما يلي :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$m_{C_6H_5CH_3} = 30\% \text{ weight} = 30 \text{ g}$$

$$m_{C_6H_6} = 70\% \text{ weight} = 70 \text{ g}$$

$$Mw_{C_6H_5CH_3} = (6 \times 12) + (5 \times 1) + (1 \times 12) + (3 \times 1) = 92 \text{ g/mol}$$

$$Mw_{C_6H_6} = (6 \times 12) + (6 \times 1) = 78 \text{ g/mol}$$

$$n_{C_6H_5CH_3} = \frac{m_{C_6H_5CH_3}}{Mw_{C_6H_5CH_3}} = \frac{30}{92} = 0.326 \text{ mol}$$

$$n_{C_6H_6} = \frac{m_{C_6H_6}}{Mw_{C_6H_6}} = \frac{70}{78} = 0.897 \text{ mol}$$

$$X_{C_6H_5CH_3} = \frac{n_{C_6H_5CH_3}}{n_{C_6H_5CH_3} + n_{C_6H_6}} = \frac{0.326}{0.326 + 0.897} = 0.266$$

$$X_{C_6H_6} = \frac{n_{C_6H_6}}{n_{C_6H_5CH_3} + n_{C_6H_6}} = \frac{0.897}{0.326 + 0.897} = 0.733$$

وباتباع القوانين السابقة في حساب الضغط الكلي للمحلول فإن :

$$P_t = 96.4 \text{ atm}$$

### مثال (١٧)

محلول مثالي مكون من الهبتان والأوكتان فإذا كان الضغط البخاري الكلي له يساوي 0,071 atm، وإذا علمت أن الضغط البخاري للهبتان النقي 0,121 atm وللأوكتان النقي 0,041 atm فاحسب الكسر المولي للهبتان والأوكتان.

### الحل

$$P_t = P_{\text{hep}}^{\circ} + X_{\text{oct}} (P_{\text{oct}}^{\circ} - P_{\text{hep}}^{\circ})$$

$$P_t - P_{\text{hep}}^{\circ} = X_{\text{oct}} (P_{\text{oct}}^{\circ} - P_{\text{hep}}^{\circ})$$

$$X_{\text{oct}} = \frac{P_t - P_{\text{hep}}^{\circ}}{P_{\text{oct}}^{\circ} - P_{\text{hep}}^{\circ}} = \frac{0.071 - 0.121}{0.041 - 0.121} = 0.625$$

$$X_{\text{hep}} = 1 - X_{\text{oct}} = 1 - 0.625 = 0.375$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (١٨)

لديك سائلان ممتزجان امتزاجاً كاملاً من  $10 \text{ cm}^3$  من  $\text{H}_2\text{O}$  و  $20 \text{ cm}^3$  من الكحول الميثيلي ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ، فإذا كان الضغط البخاري للسائلين النقيين (50, 30 cmHg) على التوالي.

وإذا علمت أن الكتل الذرية : (H = 1, C = 12, O = 16)

(١) احسب الضغط البخاري للمحلول

(٢) احسب الضغط البخاري للمحلول بعد إضافة  $5 \text{ cm}^3$  من الماء الى المحلول.

كثافة الماء ( $1 \text{ g/cm}^3$ )، كثافة الكحول الميثيلي ( $0.67 \text{ g/cm}^3$ ).

### الحل

(١) الجواب : 38.60 cmHg      (٢) الجواب : 36.69 cmHg

ملحوظة : يتم تحويل حجوم السوائل الى أوزان بالقانون :

$$d = \frac{m}{V}$$

$$m = d V$$

الوزن (m) = الحجم (V) × الكثافة (d)

### مثال (١٩)

محلول مثالي مكون من سائلين (A, B) الكسر المولي للسائل A هو (0.3) و ضغط بخار السائل A قبل المزج (60 torr) وللسائل B هو 140 torr عند درجة حرارة معينة. فاحسب الضغط البخاري الكلي للمحلول عند نفس الدرجة.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

الحل

$$P_t = P_B^{\circ} + X_A (P_A^{\circ} - P_B^{\circ})$$

$$P_t = 140 + 0.3 (60 - 140) = 116 \text{ torr}$$

مثال (٢٠)

الضغط البخاري فوق محلول مثالي من سائلين تامي الإمتزاج هو 60 torr وللسائل B

هو 80 torr، فاحسب الكسر المولي للسائل A

الحل

$$X_A = \frac{P_A}{(P_A + P_B)} = \frac{60}{(60 + 80)} = 0.428$$

مثال (٢١)

محلول مثالي مكون من (1 mol) من البنزين و (2.5 mol) من التولوين. احسب

الضغط البخاري للمحلول المثالي علماً بأن :

$$(P_{\text{tolu.}}^{\circ} = 1.02 \times 10^4 \text{ Pa}, P_{\text{benz.}}^{\circ} = 3.2 \times 10^4 \text{ Pa})$$

الحل

$$X_{\text{benz}} = \frac{n_{\text{benz}}}{(n_{\text{benz}} + n_{\text{tolu}})} = \frac{1}{(1 + 2.5)} = 0.2857$$

$$P_t = P_{\text{tolu}}^{\circ} + X_{\text{benz}} (P_{\text{benz}}^{\circ} - P_{\text{tolu}}^{\circ})$$

$$P_t = 1.02 \times 10^4 + \frac{1}{(1 + 2.5)} (3.2 \times 10^4 - 1.02 \times 10^4)$$

$$P_t = 1.64 \times 10^4 \text{ Pa}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (٢٢)

مزج (10 g) من رابع كلوريد الكربون  $\text{CCl}_4$  مع 25 g من البنتان  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  وكانت الضغوط البخارية للسائل النقي عند  $25^\circ\text{C}$  تساوي على التوالي 114.9 mmHg و 250.5 mmHg، احسب الضغط الجزئي لكل سائل في المحلول. ثم احسب الضغط الكلي، افرض أن المحلول مثالي.

(علماً بأن الكتل الذرية ( $\text{H} = 1, \text{C} = 12, \text{Cl} = 36.5$ )

### الحل

$$(P_{\text{CCl}_4} = 17.89 \text{ mm.Hg}, P_{\text{C}_5\text{H}_{12}} = 210.92 \text{ mm.Hg}, P_t = 228.81 \text{ mmHg})$$

### مثال (٢٠)

لديك محلول مثالي مكون من (64 g) كحول ميثيلي  $\text{CH}_3\text{OH}$  و 322 g كحول إيثيلي  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  عند درجة  $25^\circ\text{C}$ ، فإذا علمت أن ضغط بخار كل منهما نقياً عند هذه الدرجة يساوي (0.116 atm) و (0.058 atm) على التوالي فأوجد ما يلي :

(١) الضغط البخاري الجزئي لكل منهما.

(٢) الضغط البخاري الكلي للمحلول.

(٣) الكسر الجزئي لكل منهما في المحلول.

### الحل

(١)

أ) الضغط البخاري الجزئي للكحول الميثيلي :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} = X_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\circ}$$

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} = \left( \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} \right) \times P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\circ}$$

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} = \left( \frac{(64/32)}{(64/32) + (322/46)} \right) \times 0.116 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.026 \text{ atm}$$

(ب) الضغط البخاري الجزئي للكحول الإيثيلي :

$$P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\circ}$$

$$P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \left( \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} \right) \times P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\circ}$$

$$P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \left( \frac{(322/46)}{(64/32) + (322/46)} \right) \times 0.058 \text{ atm}$$

$$P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0.045 \text{ atm}$$

(٢) الضغط البخاري الكلي للمحلول :

$$P_t = P_{\text{CH}_3\text{OH}} + P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$$

$$P_t = 0.026 + 0.045 = 0.071 \text{ atm}$$

(٣) الكسر الجزئي لكل من الكحول الميثيلي والإيثيلي في المحلول :

$$X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\text{Vap}} = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{(P_{\text{CH}_3\text{OH}} + P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}})} = \frac{0.026}{(0.026 + 0.045)} = 0.366$$

$$X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\text{Vap}} = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{(P_{\text{CH}_3\text{OH}} + P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}})} = \frac{0.045}{(0.026 + 0.045)} = 0.634$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### ٢) محاليل لا مثالية (غير مثالية) Nonideal Solutions

تتحرف بعض المحاليل عن قانون راؤولت، ويحدث ذلك عندما تختلف قوى التجاذب بين المذاب والمذيب عن قوى التجاذب بين جزيئات المذيب النقي وكذلك بين جزيئات المذاب النقي، وتسمى المحاليل في هذه الحالة بالمحاليل اللامثالية.

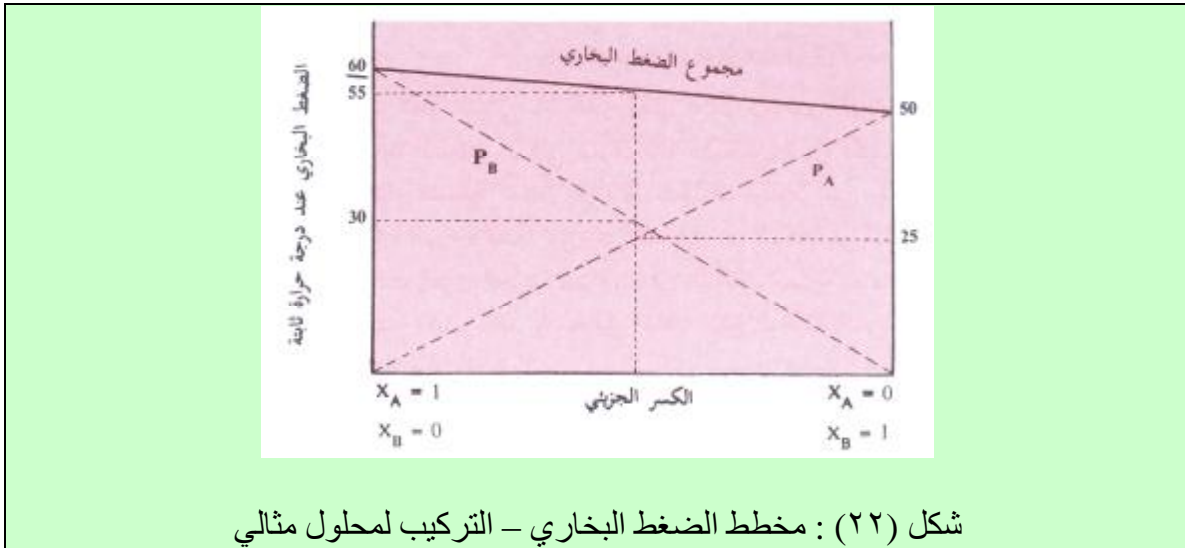
### تنقسم المحاليل اللامثالية الى :

(١) محاليل ذات حيود سالب عن قانون راؤولت. (٢) محاليل ذات حيود موجب عن قانون راؤولت.

### الضغط البخاري لمحلول غير مثالي لسائلين

#### Vapour Pressure of Non-Ideal Solution of Two Liquids

الشكل (٢٢) يوضح الضغط البخاري لمحلول مثالي، وفيه يكون الضغط البخاري والكسر المولي على هيئة خط مستقيم.



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

ويصبح هذا الخط على شكل منحنى عندما تشد المحاليل عن الحالة المثالية أي عن قانون راؤولت. وهذا الشذوذ يمكن أن يكون موجباً ويمكن أن يكون سالباً.

### (1) المحاليل غير المثالية ذات الانحراف السالب Negative Deviation

وفيه يكون مجمل الضغط البخاري فوق المحلول أقل من مثيله في حالة المحلول المثالي.

**(س) على ماذا يدل هذا الانحراف السالب؟**

(ج) يدل على أن ميل الجزيئات للهروب من المحلول يكون أقل من ميل الجزيئات للهروب من السوائل النقية.

**(س) الى ماذا يعزى هذا السلوك؟**

(ج) يعزى هذا السلوك الى وجود قوة تجاذب كبيرة بين جزيئات المحلول أكبر من مثيلاتها في السوائل النقية. وهذا راجع الى تجمع أحد أو كلا المكونين في المحلول، أو تكوين مركب من نوع ما بين مكوني المحلول.

**(س) ماذا يصاحب هذا النوع من المحاليل؟**

(ج) يصاحب المحاليل غير المثالية ذات الانحراف السالب نقص في الحجم وانطلاق حرارة.

### مميزات المحاليل غير المثالية ذات الحيود السالب

(1) قوى التجاذب بين جزيئات المحلول أقوى منها في السوائل النقية. فمثلاً إذا مزج السائل A مع السائل B فإنه ينتج محلول AB فإن : قوى التجاذب الناتجة بين (A-B) أقوى من قوى التجاذب الأصلية بين جزيئات (A-A) وكذلك بين (B-B).

$$[A-A, B-B < A-B]$$

**ونتيجة لذلك فإن :**

(أ) الحجم الناتج بعد المزج  $V_t$  أقل من مجموع حجم المذاب السائل  $V_A$  وحجم المذيب السائل  $V_B$  :



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$[V_t < V_A + V_B]$$

(ب) ميل الجزيئات للهروب (للتبخر) من المحلول أقل من ميل الجزيئات للهروب في حالتها السائلة النقية.

(ج) الضغوط الجزئية للمذاب والمذيب في المحلول وكذلك الضغط البخاري الكلي للمحلول أقل من الضغوط البخارية التي نحصل عليها من قانون راؤولت (شكل ٢٣).

(٢) يصاحب هذا النوع من المحاليل ارتفاع في درجة الحرارة وهذا يعني أن عملية المزج طاردة للحرارة ( $\Delta H = -$ )

(٣) نتيجة لانخفاض الضغط البخاري، فإن هذه المحاليل يصاحبها ارتفاع في درجة الغليان.

(س) أذكر أمثلة على المحاليل التي يكون فيها الإنحراف (الحيود) سالباً.

(١) حمض النيتروجين  $HNO_3$  + الماء  $H_2O$

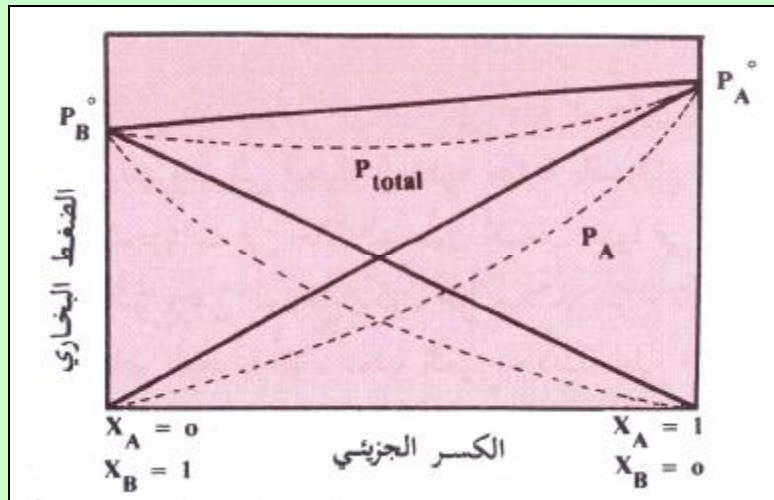
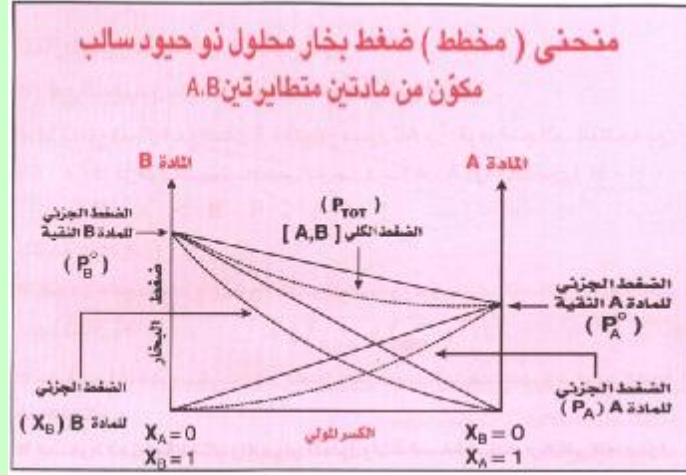
(٢) الأسيتون  $CH_3COCH_3$  + الكلوروفورم  $CHCl_3$

(٣) الأسيتون  $CH_3COCH_3$  + الميثانول  $CH_3OH$

(٤) حمض الكبريت  $H_2SO_4$  + الماء  $H_2O$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني



شكل (٢٣) : مخطط الضغط البخاري – التركيب لمحلول ذي انحراف سالب عن قانون راؤولت (الخطوط المتصلة تمثل الحالة المثالية).

**س) علل : عند مزج الماء مع حمض الكبريت فإن حجم المحلول سوف يكون أقل من مجموع حجمي الماء وحمض الكبريت كل على حدة؟**

ج) لأن قوى التجاذب بين الماء وحمض الكبريت أكبر من قوى التجاذب بين جزيئات حمض الكبريت، وكذلك أقوى من قوى التجاذب بين جزيئات الماء. ولهذا تتجاذب جزيئات الماء وجزيئات حمض الكبريت مما يؤدي إلى نقص الحجم.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### (٢) المحاليل غير المثالية ذات الإنحراف الموجب Positive Deviation

وهي المحاليل التي تكون منحنياتها محدبة، وتسمى بالمحاليل ذات الإنحراف الموجب عن قانون راؤولت.

**س) كيف يكون الضغط البخاري الكلي للمحاليل ذات الإنحراف الموجب مقارنة بالمحاليل المثالية؟**  
**ج)** الضغط البخاري الكلي فيها يكون أكبر من مثيله في حالة المحلول المثالي، والجزئيات في المحلول لها ميل أكبر للهروب الى الحالة البخارية مقارنة بالسوائل النقية.  
**س) ما سبب هذا الميل؟**  
 يعود الى أن قوى التجاذب بين الجزيئات في حالة المحلول أضعف منها في حالة السوائل النقية. وبالتالي فهذه المحاليل أقل ميلاً للإمتزاج الكامل.  
**س) ماذا يصاحب هذا النوع من المحاليل؟**  
 زيادة في الحجم وامتصاص للحرارة أثناء عملية المزج

### مميزات المحاليل ذات الحيود الموجب :

(١) قوى التجاذب بين جزيئات المحلول أضعف منها في السوائل النقية. فمثلاً إذا مزج السائل A مع السائل B فإنه ينتج محلول AB فإن : قوى التجاذب الناتجة بين (A-B) أقل من قوى التجاذب الأصلية بين جزيئات (A-A) وكذلك بين (B-B).

$$[A-A, B-B > A-B]$$

ونتيجة لذلك فإن :

أ) الحجم الناتج بعد المزج  $V_t$  أكبر من مجموع حجم المذاب السائل  $V_A$  وحجم المذيب السائل  $V_B$  :

$$[V_t > V_A + V_B]$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

(ب) ميل الجزيئات للهروب (للتبخر) من المحلول أكبر من ميل الجزيئات للهروب في حالتها السائلة النقية.

(ج) الضغوط الجزيئية للمذاب والمذيب في المحلول وكذلك الضغط البخاري الكلي للمحلول أعلى من الضغوط البخارية التي نحصل عليها من قانون راؤولت (شكل ٢٤).

(٢) يصاحب هذا النوع من المحاليل انخفاض في درجة الحرارة وهذا يعني أن عملية المزج ماصة للحرارة ( $\Delta H = +$ )

(٣) الضغط البخاري لكل سائل بعد المزج لا يخضع لقانون راؤولت.

(٤) نتيجة لارتفاع الضغط البخاري، فإن هذه المحاليل يصاحبها انخفاض في درجة الغليان.

**(س) أذكر أمثلة للمحاليل ذات الانحراف الموجب؟**

(١) الإيثانول  $C_2H_5OH$  + الماء  $H_2O$

(٢) رابع كلوريد الكربون  $CCl_4$  + الميثانول  $CH_3OH$

(٣) السيكلوهكسان  $C_6H_{12}$  + البنزين  $C_6H_6$

(٤) البيريدين + الماء

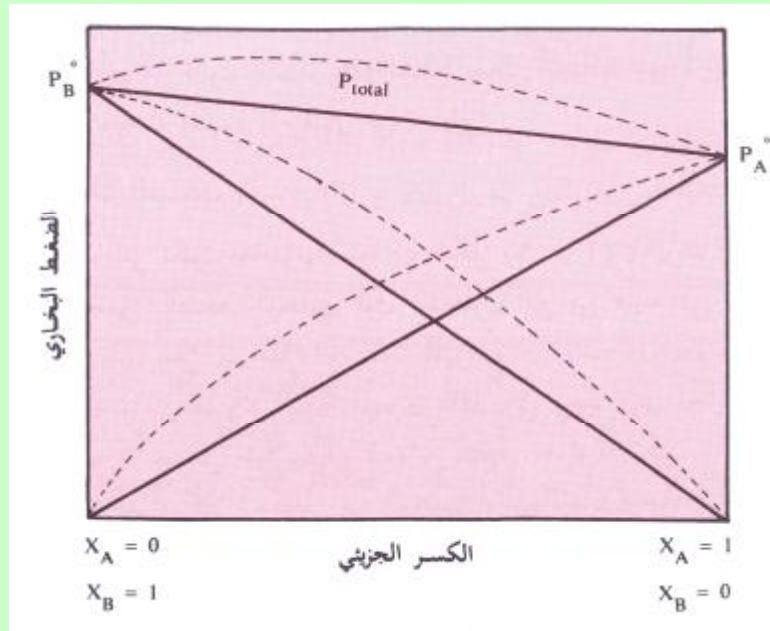
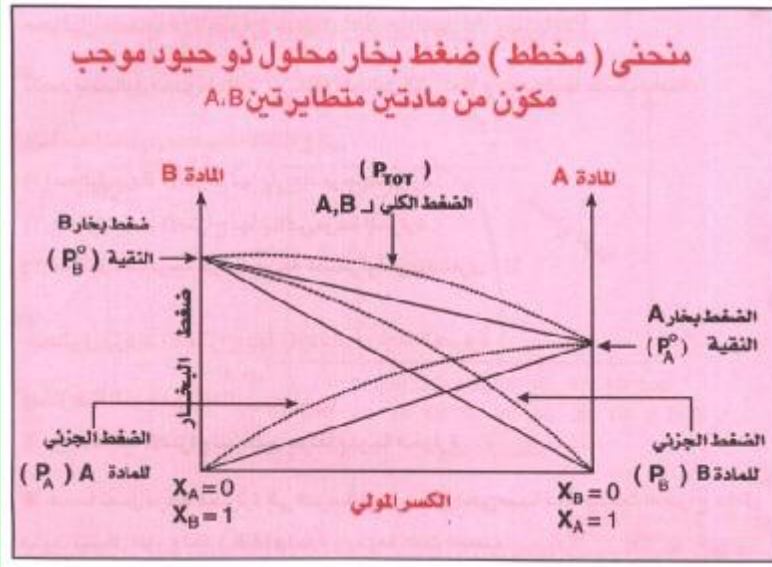
(٥) إيثانول  $C_2H_5OH$  + هيبتان  $C_7H_{16}$

**(س) علل : عند مزج الماء مع الإيثانول فإن حجم المحلول سوف يكون أكبر من مجموع حجمي الماء والإيثانول كل على حدة؟**

(ج) لأن قوى التجاذب بين الماء والإيثانول في المحلول أضعف من قوى التجاذب بين جزيئات الإيثانول، وكذلك أضعف من قوى التجاذب بين جزيئات الماء. ونتيجة لهذا النقص في التجاذب سوف تتباعد الجزيئات مما يؤدي إلى زيادة في الحجم.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري



شكل (٢٤) : مخطط الضغط البخاري – التركيب لمحلول ذي انحراف موجب عن قانون راؤولت (الخطوط المتصلة تمثل الحالة المثالية).

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

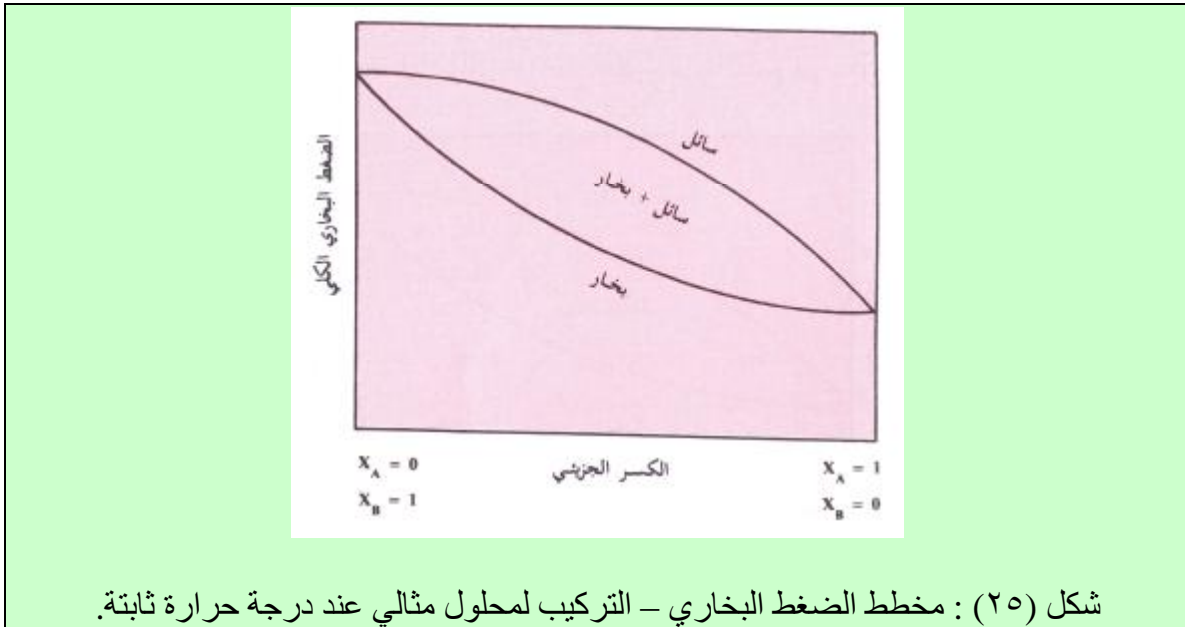
إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### منحنيات التمثيل البياني لدرجة الغليان – التركيب

#### Boiling Point – Composition Diagram

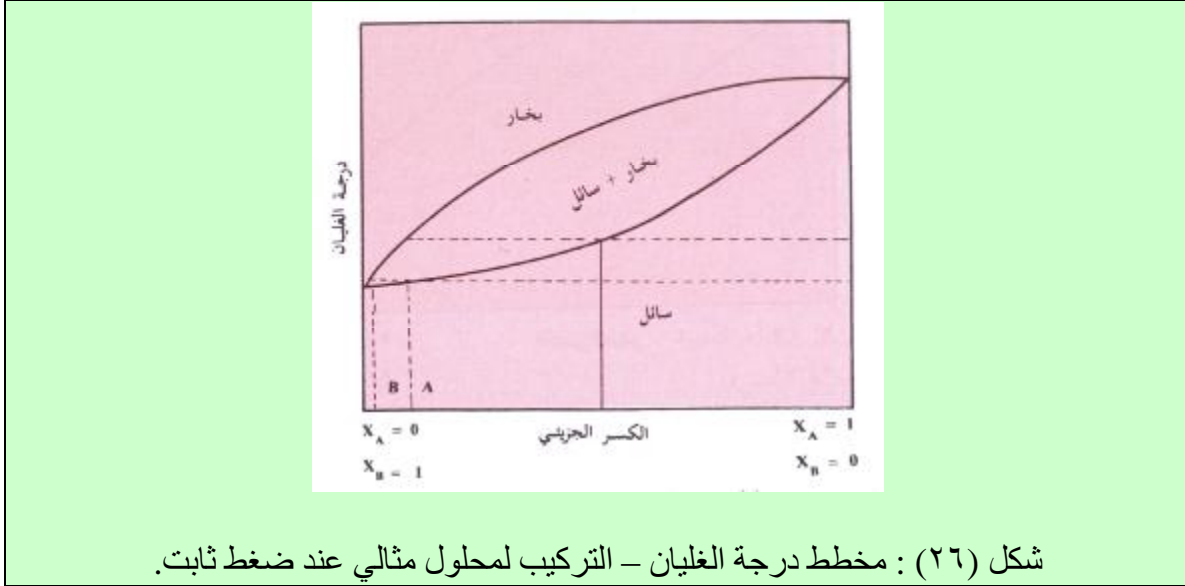
(س) علل : توجد أهمية كبيرة للطريقة التي يتغير بها الضغط البخاري مع التركيب لمحلول يتكون من سائلين.

(ج) يعود ذلك الى تأثيره في إمكانية فصل مكوني المزيج عن طريق التقطير الجزئي (fractional distillation) ، ويعتمد على منحنى درجة الغليان – التركيب عند ضغط ثابت والذي يشبه منحنى الضغط البخاري – التركيب عند درجة حرارة ثابتة. والمنحنيان متشابهان في الشكل عدا أنهما معكوسان كما يتضح من الشكلين (٢٥) و (٢٦).



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزائري



يوجد ثلاثة أنواع من منحنيات الغليان – التركيب عند ضغط ثابت نذكرها كما يلي :

### (أ) منحنيات المحاليل المثالية

#### (منحنى درجة الغليان – التركيب بدون نهاية عظمى أو صغرى)

#### Diagram with no Maximum or Minimum

ويمثل لهذا النوع من المحاليل بمزيج الماء والميثانول. ويتضح من الشكل أدناه أن خط السائل يبين الطريقة التي تتغير بها درجة غليان المحلول مع التركيب وذلك عند ضغط ثابت. فلكل نقطة من المزيج السائل يوجد نقطة في الطور البخاري والتي تكون غنية بالمادة الأكثر تطايراً ولذا فخط السائل يكون مصحوباً بخط البخار.

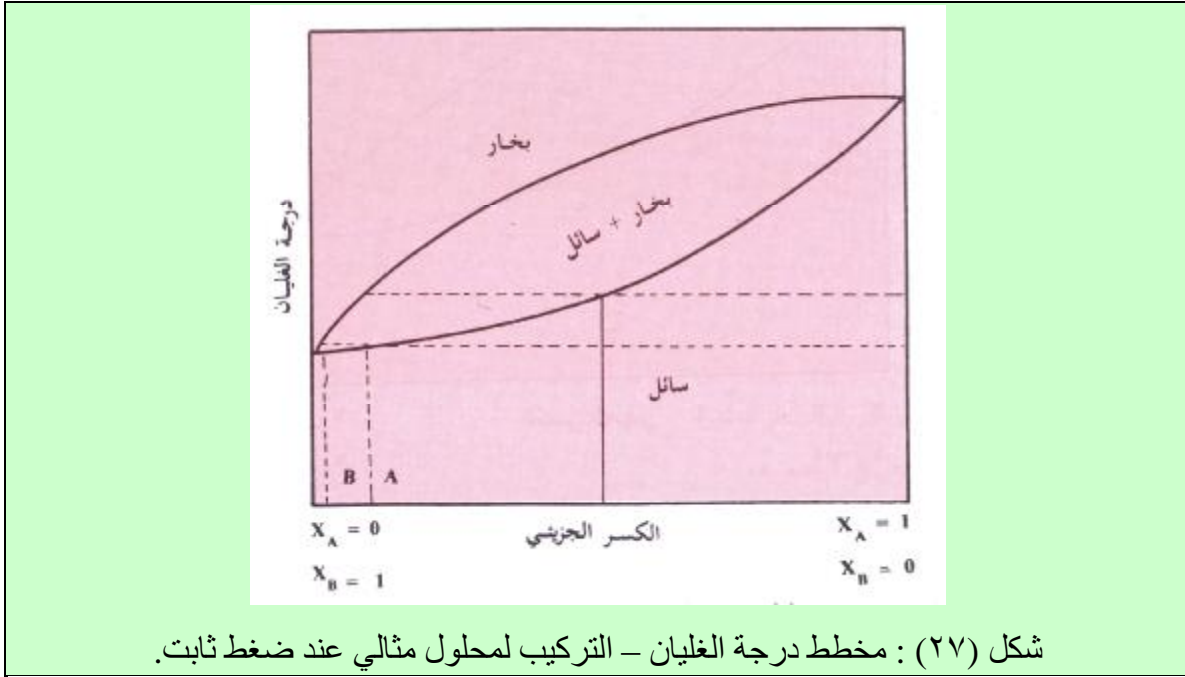
(س) إذا كان لدينا مزيج (محلول) من الميثانول في الماء، فهل يمكن تنقية (فصل) الماء عن الميثانول؟

(ج) نعم، يمكن فصل الماء عن الميثانول وذلك باستخدام طريقة التقطير التجزيئي إذا كان المحلول مثالياً.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

إذا كان لدينا محلولاً مثالياً مكون من السائل (A) والسائل (B) علماً بأن درجة غليان (A) أقل من (B) أي أن (A) أسرع تطايراً من (B) فيمكن توضيح كيفية فصل السائلين عن بعضهما من خلال منحنى الضغط البخاري – التركيب (شكل ٢٧)



من الشكل (٢٧)، عندما يكون لدينا محلول يحتوي على (50 %) من الماء و (50 %) من الميثانول فإنه يغلي عند درجة الغليان (T)، والبخار الذي يأتي منه يعطى بالنقطة (A). وعند تكثيف البخار فإن تركيبه سيكون متماثلاً مع تركيب السائل، والنتيجة السائل ستكون درجة غليانه (T<sub>1</sub>). وهذا بدوره يعطي بخاراً ذا تركيب يمثل بالنقطة (B) وهذا البخار سوف يتكثف معطياً سائلاً بتركيب ممثل بالنقطة (B) أيضاً، ولهذا فبتكرار عملية الغليان والتكثيف يمكن الحصول على ميثانول نقي، ولكن الطريقة طويلة ومملة ويمكن الحصول على نفس النتيجة باستعمال عمود التقطير الجزئي. والمحاليل التي لها منحنى

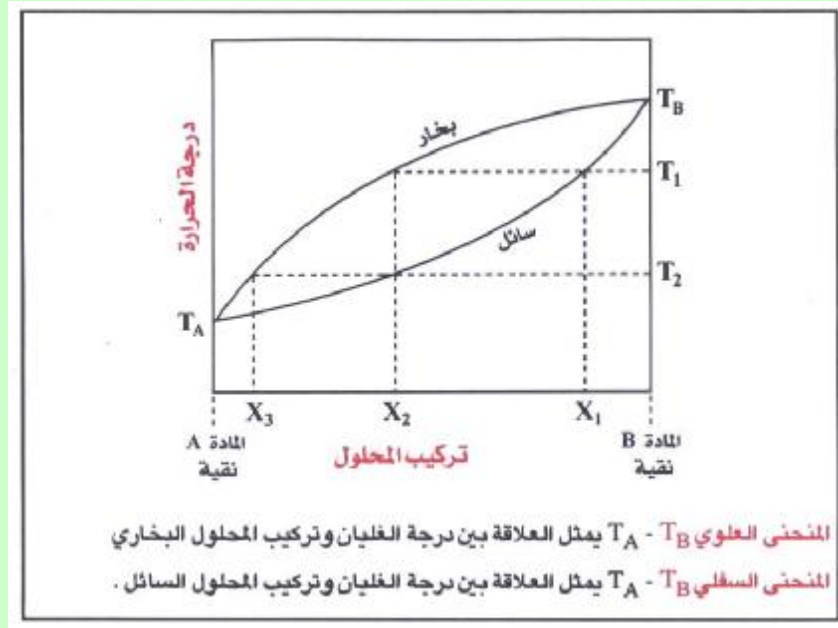


## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

درجة الغليان – التركيب بالطريقة الموصوفة أعلاه يمكن فصل أجزائه المكونة بواسطة التقطير الجزئي.

(س) صف المنحنى (بالشكل ٢٨) منحنى درجة الغليان – التركيب لمحلول مثالي مكون من مادتين (A-B)

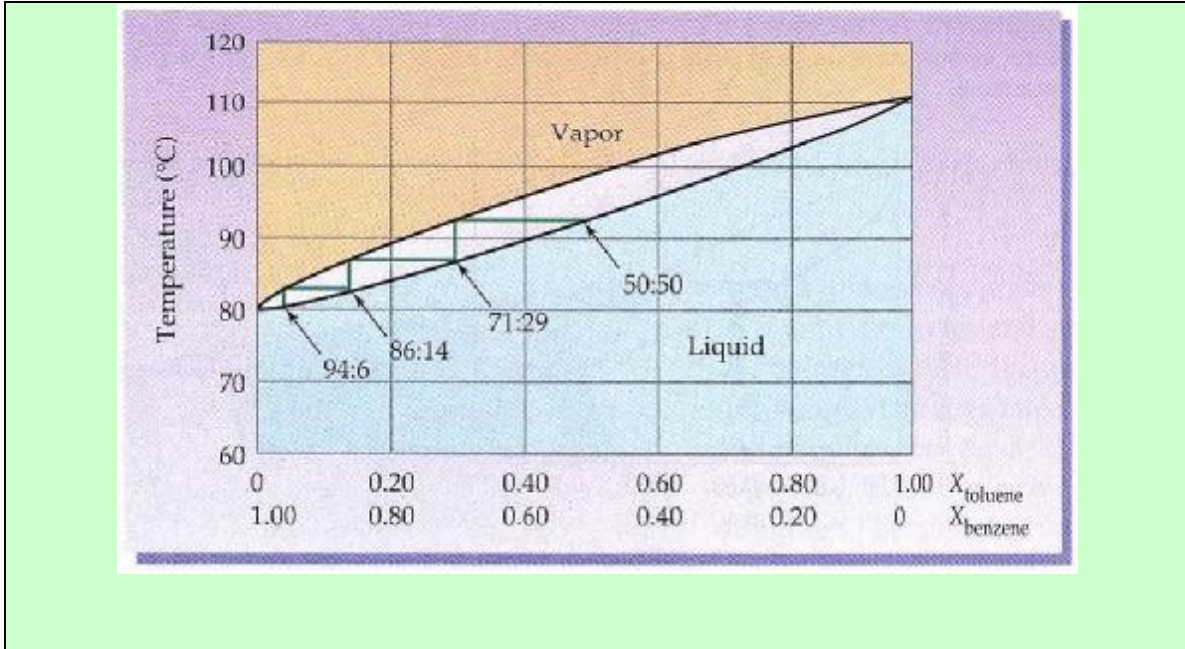


شكل ٢٨

- إذا كان لدينا محلول تركيبه  $X_1$  فإن هذا المحلول يغلي عند  $T_1$  ويتبخر، ويكون تركيب البخار يساوي  $X_2$ . ونلاحظ مما سبق أن نسبة (A) في البخار أعلى من نسبته في السائل.
- إذا قمنا بتكثيف البخار الناتج عند  $X_2$  إلى سائل، ثم سخنا هذا السائل فإنه يغلي عند  $T_2$  ويتبخر ليصبح تركيب البخار عند  $X_3$ . نلاحظ أن نسبة (A) في البخار زادت أكثر وأكثر.
- باستمرار عملية التسخين والتكثيف سوف تزداد نسبة (A) المتكثف من البخار حتى نصل إلى مرحلة ( $T_A$ ) يصبح إناء التقطير لا يحتوي إلا على (B) نقياً. أما السائل المتكثف فإنه سوف يحتوي على (A) نقياً.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني



**Fig. 29** : A phase diagram of temperature versus composition (mole fraction) for a mixture of benzene and toluene. Liquid composition is given by the lower curve, and vapor composition is given by the top curve. The thin region between curves represents an equilibrium between phases. Liquid and vapor compositions at a given temperature are connected by a horizontal tie line.

### التقطير التجزيئي

#### Fractional Distillation

يتم التقطير الجزئي عن طريق عمود التجزئة. ومن أبسط الأعمدة المستعملة في التقطير تلك المكونة من أنبوب زجاجي طويل مملوء بقطع زجاجية صغيرة الهدف منها الحصول على أكبر مساحة ممكنة. وفي عمود التجزئة تقل درجة الحرارة كلما اتجهنا الى أعلى العمود فكلما مر البخار باتجاه الأعلى فإنه يتكثف في الجزء السفلي ثم يمر البخار الساخن متجهاً الى أعلى فيؤدي الى غليان السائل المتكثف محولاً إياه الى بخار يتكثف بدوره في أعلى العمود، ثم يمر البخار فيسخنه الى الغليان وهكذا يصبح غنياً بالمادة الأكثر تطايراً كلما اتجهنا الى الأعلى. وأخيراً يتقطر السائل المتطاير النقي عند نهاية العمود العليا.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

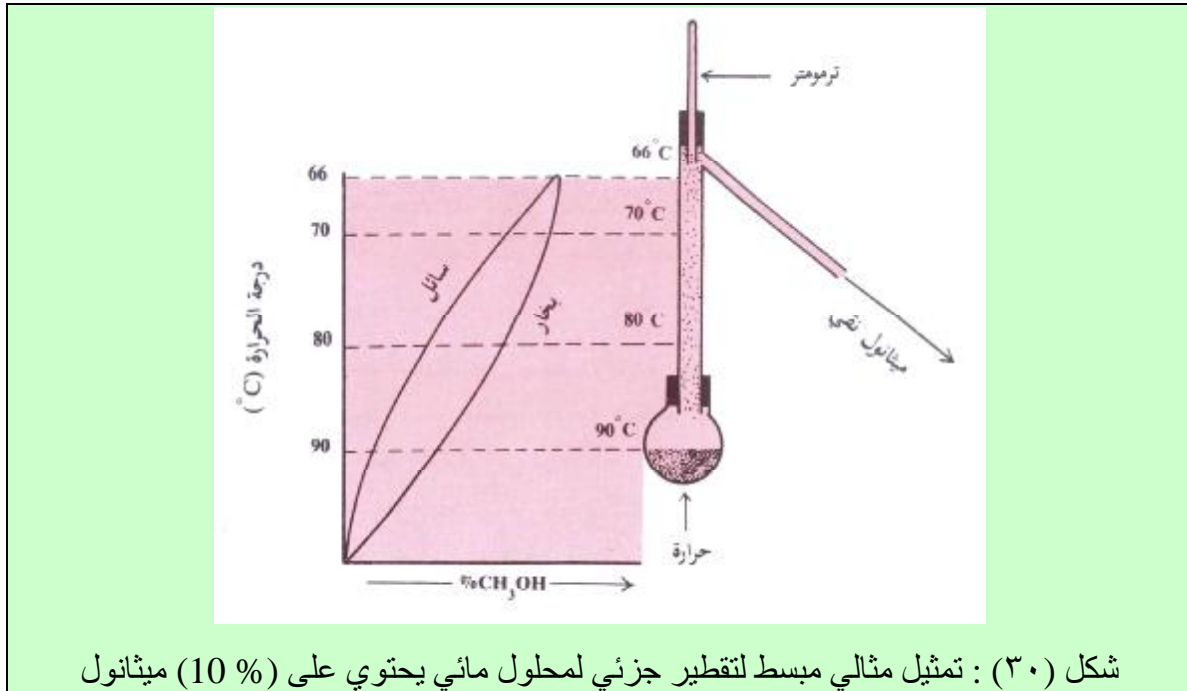
وعند كل نقطة في عمود التجزئة يوجد توازن بين السائل والبخار ويساعد على حدوث التوازن العوامل التالية:

(١) تدفق البخار الى أعلى وتدفق السائل الى أسفل.

(٢) مساحة السطح الكبيرة.

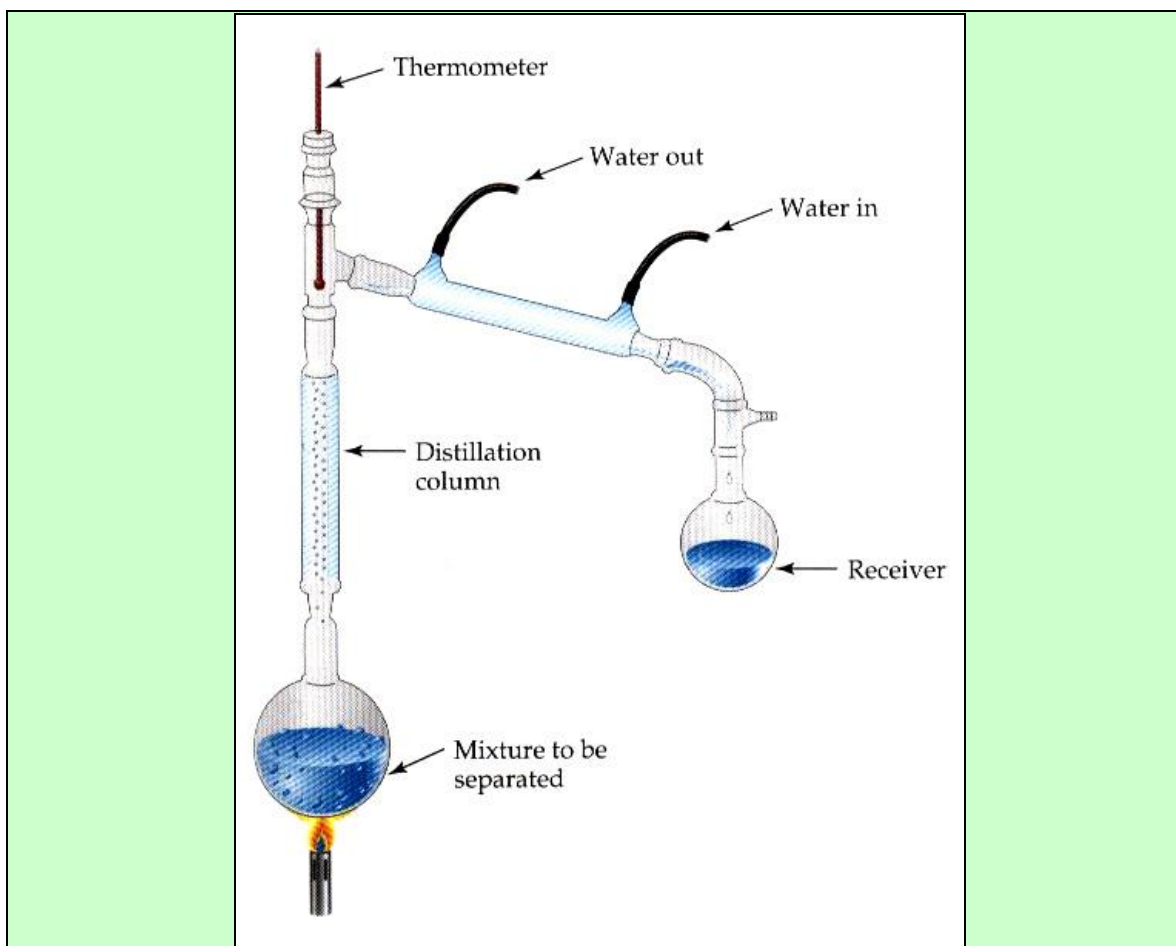
(٣) التقطير البطيء.

ويفضل إبقاء جميع مستويات العمود عند درجة حرارة واحدة، والشكل (٣٠) يمثل ما يمكن أن يحدث في عمود التقطير وذلك بشكل مبسط في حالة محلول يحتوي على (10 % بالوزن ميثانول، و (90 % بالوزن ماء. ويتضح من الشكل (٣٠) وجود خمس توازنات ما بين السائل والبخار والتي يتم حدوثها عند درجات حرارة مختلفة في عمود التقطير. وفي واقع الأمر فإن التوازنات ما بين السائل والبخار تتغير باستمرار بالصعود الى أعلى العمود. والغرض من عمود التقطير هو تسهيل حدوث التوازنات.



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني



**Fig. 31** : A simple fractional distillation column used in a chemistry laboratory. The vapors from a boiling mixture of liquids rise inside the column, where they condense on contact with the cool column walls, drip pack, and are reboiled by contact with more hot vapor. Numerous boil/condense cycles occur before vapors finally pass out the top of the column, reach the water-cooled condenser, and drip into the receiver.

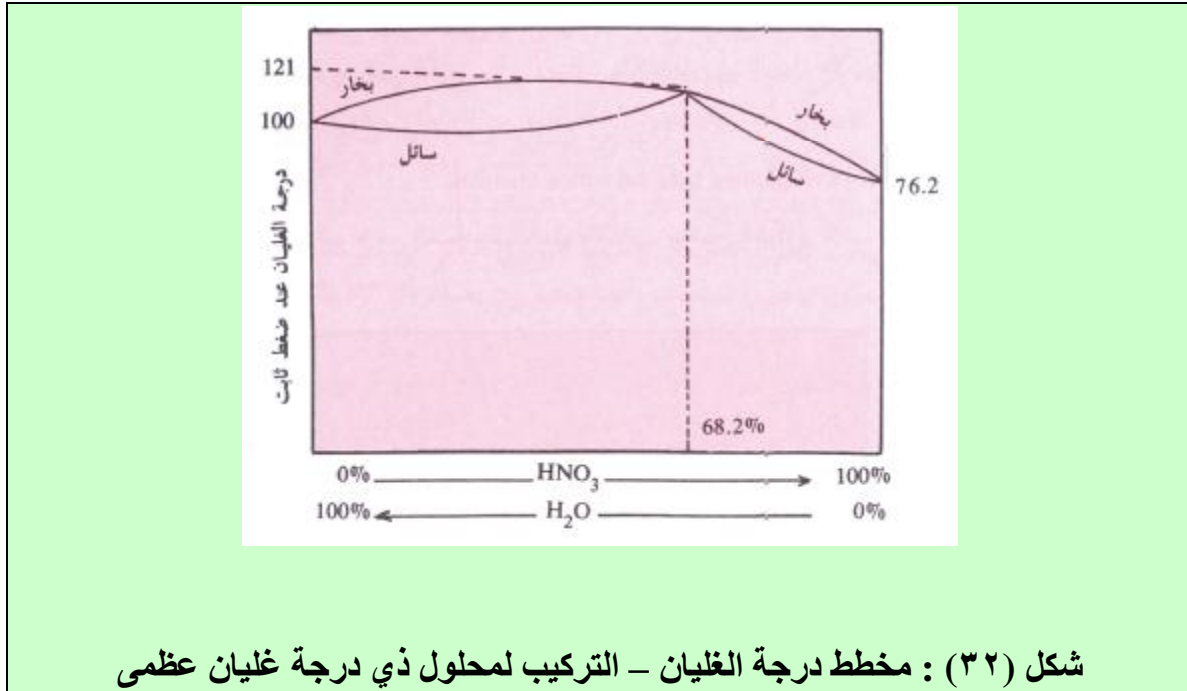
## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### (ب) المحاليل ذات الإنحراف السالب

#### منحنى درجة الغليان – التركيب مع وجود نهاية عظمى Boiling Point- Composition Diagram with a Maximum

يمكن تمثيل هذا النوع من المنحنيات بمنحنى الماء – حمض النيتروجين كما في الشكل (٣٢).



شكل (٣٢) : مخطط درجة الغليان – التركيب لمحلول ذي درجة غليان عظمى

(س) هل يمكن فصل محاليل هذا النوع بشكل تام بواسطة عمود التقطير؟

(ج) لا يمكن فصل هذا النوع من المحاليل بشكل كامل، ولكن يمكن فصل المزيج الى إحدى المكونتين والى ما يعرف بالمزيج ذي درجة الغليان الثابتة أو لمزيج ذي درجة الغليان العظمى (المزيج الأيزوتروبي (azeotropic mixture)).

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### س) عرف المحلول الأيزوتروبي.

ج) هو المحلول الذي يكون له نهاية عظمى أو صغرى في منحني درجة الغليان – التركيب. أو هو المحلول الذي يمكن تقطيره بدون أن يكون هناك تغير في تركيبه وذلك لأن السائل والبخار لهما نفس التركيب.

### س) أذكر أمثلة للأزواج التي تعطي نهاية عظمى :

(١) الماء  $H_2O$  + (أي من الحموض الهالوجينية مثل HCl).

(٢) الماء + حمض الكبريت  $H_2SO_4$

(٣) الأسيتون  $CH_3COCH_3$  + الكلوروفورم  $CHCl_3$ .

(٤) الفينول  $C_6H_5OH$  + الأنيلين  $C_6H_5NH_3$

### شرح لمنحنى درجة الغليان – التركيب لمزيج : الماء – حمض النيتروجين.

عند تقطير مزيج من حمض النيتروجين والماء المحتوي على أقل من (68.2%) من الحمض فإن ناتج التقطير سيكون محتويًا على الماء النقي، والمحلول الباقي في دورق التقطير سيكون مركزاً أكثر فأكثر حتى يصبح محتويًا على (68.2%) من حمض النيتروجين.

وعند هذه المرحلة فإن المحلول السائل سيغلي عند درجة حرارة ثابتة وذلك لأن السائل والبخار الموجود في توازن مع السائل والبخار الموجود في توازن مع السائل لهما نفس التركيب أي (68.2%) من الحمض.

أما في حالة المحاليل المحتوية على نسبة من الحمض أكثر من المذكورة آنفاً فإن ناتج تقطيرها سيكون حمضاً نقياً حتى يصبح المحلول الباقي في دورق التقطير محتويًا على نسبة (68.2%) في الحمض وبعد ذلك يصبح ناتج التقطير يحتوي على نسبة (68.2%) من الحمض كما في الحالة السابقة.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

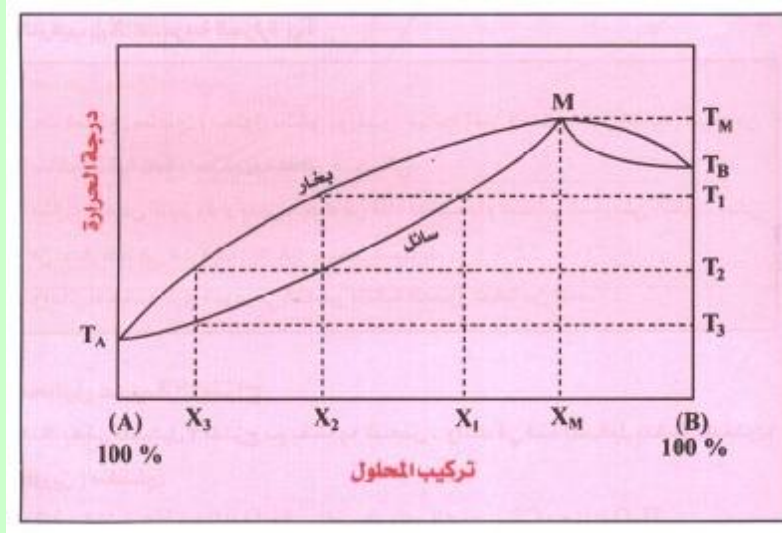
إذا كان لدينا مزيج (محلول) من حمض النيتريك في الماء، يمكن تنقية (فصل) الماء عن حمض النيتريك؟

(ج) لا يمكن تنقية حمض النيتريك عن الماء تماماً (نقياً) باستخدام طريقة التقطير التجزيئي.

(س) لكن لماذا لا نستطيع فصل السائل عن الماء بصورة نقية؟

(ج) يمكن توضيح ذلك من خلال الرسم بالشكل (٣٣):

إذا كان لدينا مزيج (محلول ذو انحراف سالب) مكون من السائل (A) والسائل (B) علماً بأن درجة غليان (A) أقل من (B) أي أن (A) أسرع تطايراً من (B). فيمكن توضيح عدم فصل السائلين عن بعضهما بصورة نقية من خلال الرسم التالي :



شكل ٣٣

- إذا كان لدينا محلول تركيبه  $X_1$  فإن هذا المحلول يغلي  $T_1$  ويتبخر، ويكون تركيب البخار يساوي  $X_2$ . نلاحظ مما سبق أن نسبة (A) في البخار أعلى من السائل، أي نسبة B في السائل تزداد وبالتالي تزداد درجة الغليان حتى نصل إلى التركيب  $X_M$  عند درجة الحرارة  $T_M$  وفي هذه الحالة تثبت درجة الغليان عند  $T_M$ . وتسمى  $T_M$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

نهاية كبرى لدرجة الغليان. ويصبح السائل الموجود في إناء التقطير يحتوي على نسبة من A ونسبة من B ويرمز له بالتركيب  $X_M$ .

● إذا قمنا بتكرار تكثيف البخار الناتج عند  $X_2$  الى سائل ثم تكثيفه سوف تزداد نسبة A تدريجياً وتقل درجة الغليان حتى نصل الى درجة الحرارة  $T_A$  وفي هذه الحالة يحتوي السائل المتقطر على A فقط.

● وأيضاً إذا تم تقطير محلول تركيبه يقع بين (B-M)، فإنه باستمرار عملية التقطير تزداد نسبة السائل B، ومع استمرار عملية التسخين سوف نصل الى درجة الحرارة  $T_A$ ، وفي هذه الحالة سوف يحتوي السائل المتقطر على B فقط. أما بالنسبة للبخار المتكون فإنه عند تكثيفه واستمرار هذه العملية سوف يصبح السائل الموجود في إناء التقطير يحتوي على التركيب  $X_M$  عند درجة الحرارة  $T_M$

### استنتاج :

عند تسخين سائلين (محلول مثالي ذو حيود سالب) فإنه لا يمكن فصل (تنقية) مزيج من سائلين تنقية تامة باستخدام التقطير التجزيئي.

مثال : حمض النيتريك لا يمكن تنقيته من الماء باستخدام التقطير التجزيئي. بحيث يمكن أن نصل فقط الى التركيب ( 68 % حمض نيتريك) و ( 32 % ماء).



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

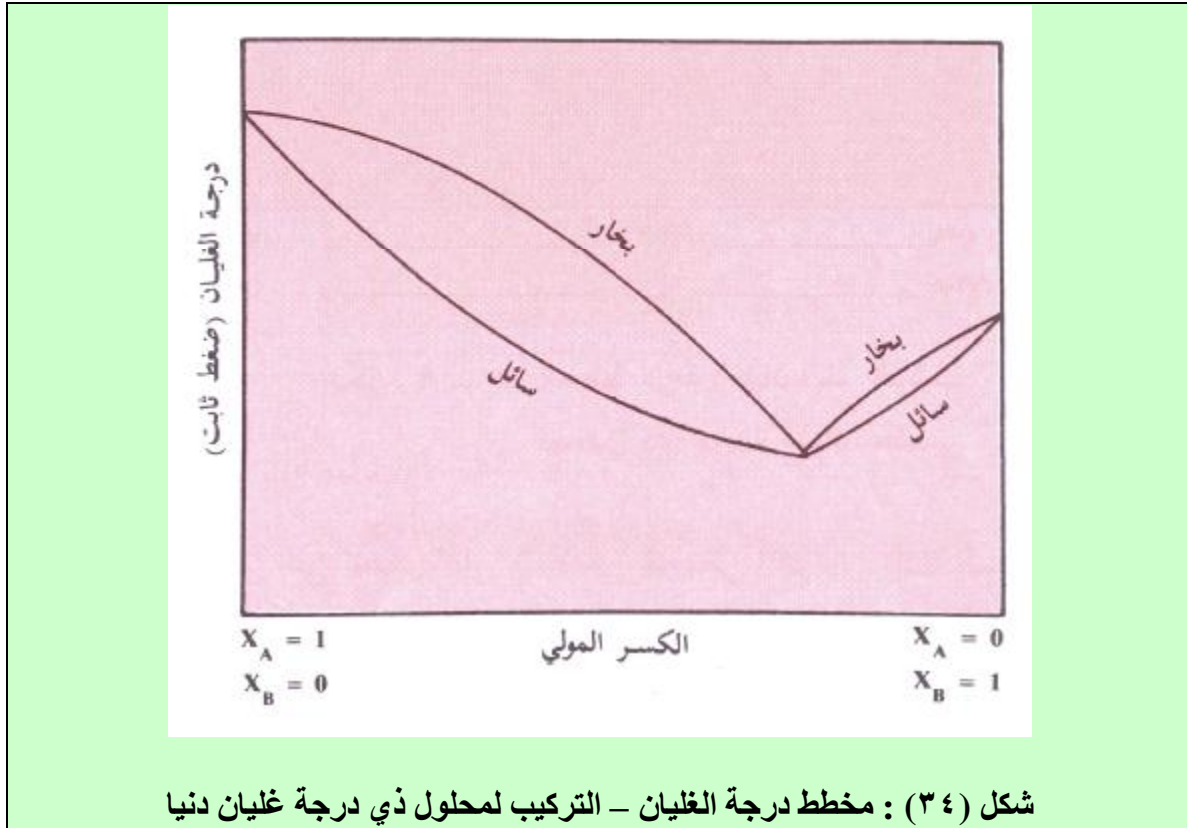
إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### ج) المحاليل ذات الإنحراف الموجب

(منحنى درجة الغليان – التركيب مع نهاية دنيا)

#### Boiling Point – Composition Diagram with a Minimum

يمثل لهذا النوع من المنحنيات بالماء والإيثانول، والشكل (٣٤) يوضح المخطط العام لمثل هذه المحاليل.



فبالنسبة لهذا النوع من الأنظمة لا يمكن الفصل الكامل للمكونتين بواسطة التقطير الجزئي، فالمزيج الذي يحتوي على أكثر من (95.6 %) إيثانول مثلاً يمكن فصله إلى إيثانول نقي، ومحلول ذي درجة غليان دنيا يكون التركيب فيها (95.6 %) إيثانول. أما المزيج الذي يحتوي على أقل من (95.6%) إيثانول فيمكن فصله إلى ماء نقي ومحلول

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

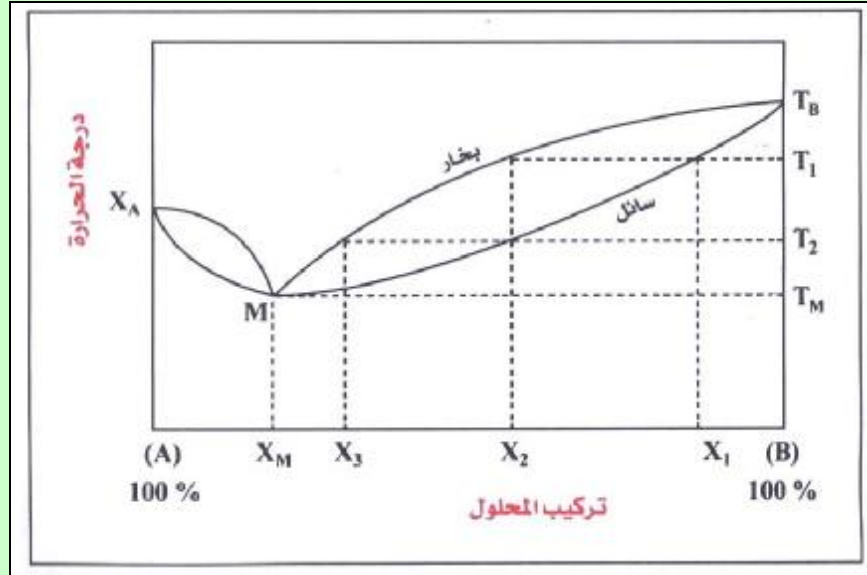
ذي درجة غليان دنيا. ومن المحاليل الأخرى التي لها مثل هذا السلوك : الماء والبروبانول والإيثانول والكلوروفورم... إلخ.

س) إذا كان لدينا مزيج (محلول) من الإيثانول في الماء، فهل يمكن تنقية (فصل) الماء عن الإيثانول؟

ج) لا يمكن تنقية الإيثانول عن الماء تماماً (نقياً) باستخدام طريقة التقطير التجزيئي.

س) لكن لماذا لا نستطيع فصل الإيثانول عن الماء بصورة نقية؟

ج) يمكن باستخدام الرسم بالشكل (٣٥) توضيح سبب ذلك كما يلي :



شكل ٣٥

- إذا كان لدينا مزيج (محلول ذو انحراف موجب) مكون من السائل (A) والسائل (B) علماً بأن درجة غليان (A) أقل من (B) أي أن (A) أسرع تطايراً من (B). فيمكن توضيح عدم فصل السائلين عن بعضهما بصورة نقية من خلال الرسم السابق.
- إذا كان لدينا محلول تركيبه  $X_1$  فإن هذا المحلول يغلي عند  $T_1$  ويتبخر، ويكون تركيب البخار يساوي  $X_2$ . نلاحظ مما سبق أن نسبة (A) في البخار أعلى من السائل.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

- إذا قمنا بتكثيف البخار الناتج عند  $X_2$  الى سائل، ثم سخنا هذا السائل فإنه يغلي عند  $T_2$  ويتبخر ليصبح تركيب البخار عند  $X_3$ . نلاحظ أن نسبة (A) في البخار زادت أكثر وأكثر.
- باستمرار عملية التسخين والتكثيف سوف نصل الى مرحلة ( $T_M$ ) وفيه يكون تركيب (A) يساوي تركيب (B) في الحالة السائلة والحالة البخارية، وفي هذه الحالة تثبت درجة الغليان عند  $T_M$ . وتسمى  $T_M$  نهاية صغرى لدرجة الغليان. ويصبح السائل الناتج من تكثيف البخار يحتوي على نسبة من A ونسبة من B ويرمز له بالتركيب  $X_M$ . أما بالنسبة للإناء الذي حدث فيه التقطير فإنه سوف يبقى به السائل B فقط.
- وأيضاً إذا تم تقطير محلول تركيبه يقع بين (A-M)، فإنه باستمرار عملية التقطير تزداد نسبة السائل A، ومع استمرار عملية التسخين سوف نصل الى درجة الحرارة  $T_A$ ، وفي هذه الحالة سوف يبقى في إناء التقطير السائل A فقط. أما بالنسبة للبخار المتكون فإنه عند تكثيفه واستمرار هذه العملية سوف يصبح تركيب السائل المتكثف عن البخار يحتوي على التركيب  $X_M$  عند درجة الحرارة  $T_M$ .

### استنتاج :

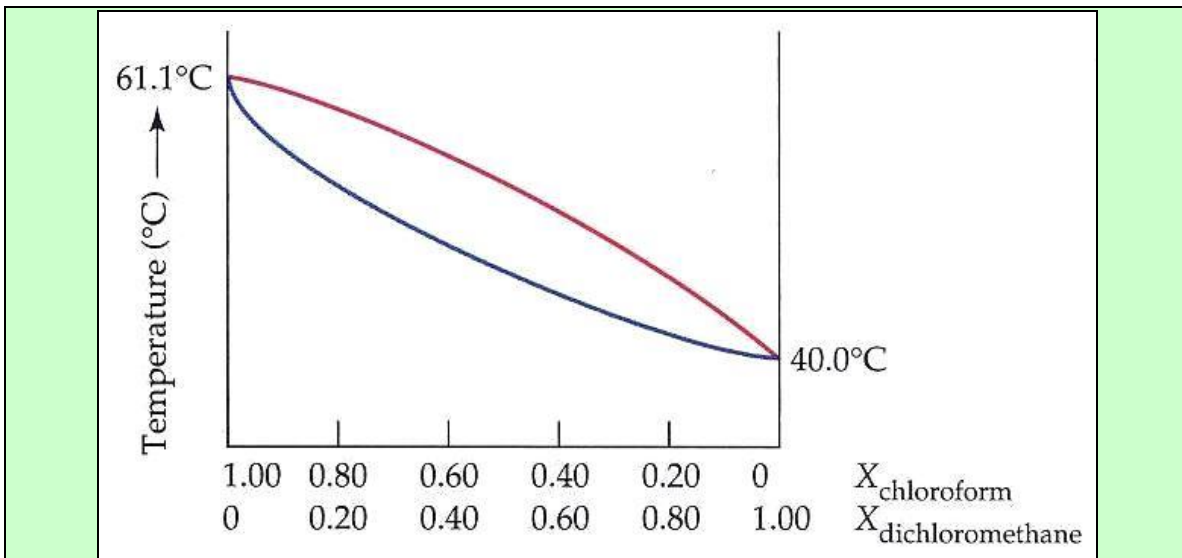
- عند تسخين سائلين (محلول مثالي ذو حيود موجب) فإنه لا يمكن فصل (تنقية) مزيج من سائلين تنقية تامة باستخدام التقطير التجزيئي.
- مثال : الكحول الإيثيلي لا يمكن تنقيته من الماء باستخدام التقطير التجزيئي، بحيث يمكن أن نصل فقط الى التركيب (96 % كحول) و (4 % ماء). ويمكن استخدم طرق أخرى في التقطير لتنقية الكحول تماماً من الماء ليس هذا موضع ذكرها.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (٢٣)

The following graph is a phase diagram of temperature versus composition for mixtures of the two liquids chloroform and dichloromethane.



**Fig. 36 :**

- Label the regions on the diagram corresponding to liquid and vapor.
- Assume that you begin with a mixture of 60% chloroform and 40% dichloromethane. At what approximate temperature will the mixture begin to boil? Mark as point a on the diagram the liquid composition at the boiling point, and mark as point b the vapor composition at the boiling point.
- Assume that the vapor at point b condenses and is reboiled. Mark as point c on the diagram the liquid composition of the condensed vapor and as point d on the diagram the vapor composition of the reboiled material.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### محاليل السوائل الممتزجة جزئياً (محاليل محدودة الإمتزاج)

#### Partially Miscible Liquids

ويقصد بالمحاليل محدودة الإمتزاج بأنها المحاليل التي تمتزج مع بعضها بنسب معينة. وفي الحالات التي يكون فيها الشذوذ عن قانون راؤولت كبيراً جداً فإن الإرتفاع في درجة الحرارة يؤدي عادة الى أن يكون سلوك النظام قريباً من السلوك المثالي بينما الإنخفاض في درجة الحرارة يؤدي الى شذوذ أكبر عن السلوك المثالي وهذا بدوره يؤدي الى أن بعض الأزواج من السوائل يذوب جزئياً عند درجات الحرارة المنخفضة ولكن يمتزج بشكل كامل عند درجات الحرارة المرتفعة. والضغط البخاري الكلي في مثل هذه الحالة يكون مجموع الضغطين البخاريين للمكونتين المنفصلتين ولن يعتمد على تركيبهما النسبي. وفي كل طبقة فإن وجود إحدى المكونتين يمكن أن يؤدي الى ارتفاعه أو انخفاض الضغط البخاري للمكونة الأخرى.

#### س) عرف المحاليل المترافقة **Conjugate Solutions**؟

ج) هي محاليل تمتزج ببعضها جزئياً (مثالها : الإيثر والماء)، وعند إضافة أحدهما الى الآخر سيؤدي في البداية الى ذوبان أحدهما في الآخر، ولكن عندما نصل الى نسبة معينة يبدأ تكون طبقتين منفصلتين، وتكون طبقة المحلول المائي مشبعة بالإيثر كما أن طبقة الإيثر تكون مشبعة بالماء، وتسمى المحاليل المشبعة الموجودة في حالة توازن مع بعضها بالمحاليل المترافقة. وعند إضافة كمية كبيرة من أحد السائلين فإن الطبقتين سوف تزولان وتتكون طبقة واحدة.

ودل بالتجربة أن العلاقة بين التركيب والإمتزاج تعتمد على درجة الحرارة ولذلك قسمت الى ثلاثة أقسام.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### أقسام محاليل السوائل الممتزجة جزئياً (اعتماداً على درجة الحرارة)

وتنقسم المحاليل محدودة الإمتزاج الى :

- (أ) محاليل يزداد الإمتزاج بها بازدياد درجة الحرارة.  
 (ب) محاليل يزداد الإمتزاج بها بنقص درجة الحرارة.  
 (ج) محاليل ذات درجة حرارة عظمى وأخرى صغرى.

### (أ) محاليل يزداد الإمتزاج بها بارتفاع درجة الحرارة :

Miscibility Increases with Increasing Temperature

#### محاليل ذات نهاية عظمى

وهي تلك المحاليل التي يزداد فيها امتزاج السائلين (محدودي الإمتزاج) بزيادة درجة الحرارة حتى نصل الى درجة حرارة معينة، يصبح فوقها السائلان ممتزجين تماماً وبأي نسب (أي يذوب كل منهما في الآخر عند جميع النسب). وتسمى درجة الحرارة هذه بـ "الدرجة الحرجة". وتعرف الدرجة الحرجة العظمى بأنها درجة الحرارة التي يصبح فوقها السائلين ممتزجين مع بعضهما تماماً وبأي نسب، مكونين محلولاً متجانساً من طبقة واحدة.

#### أمثلة على هذا النوع من المحاليل :

- (١) الهكسان والأنيلين (٢) الماء والأنيلين (٣) الماء والبيوتانول  
 (٤) ماء وفينول (٥) ميثانول وثاني كبريتيد الكربون (٦) الميثانول والهكسان الحلقي.

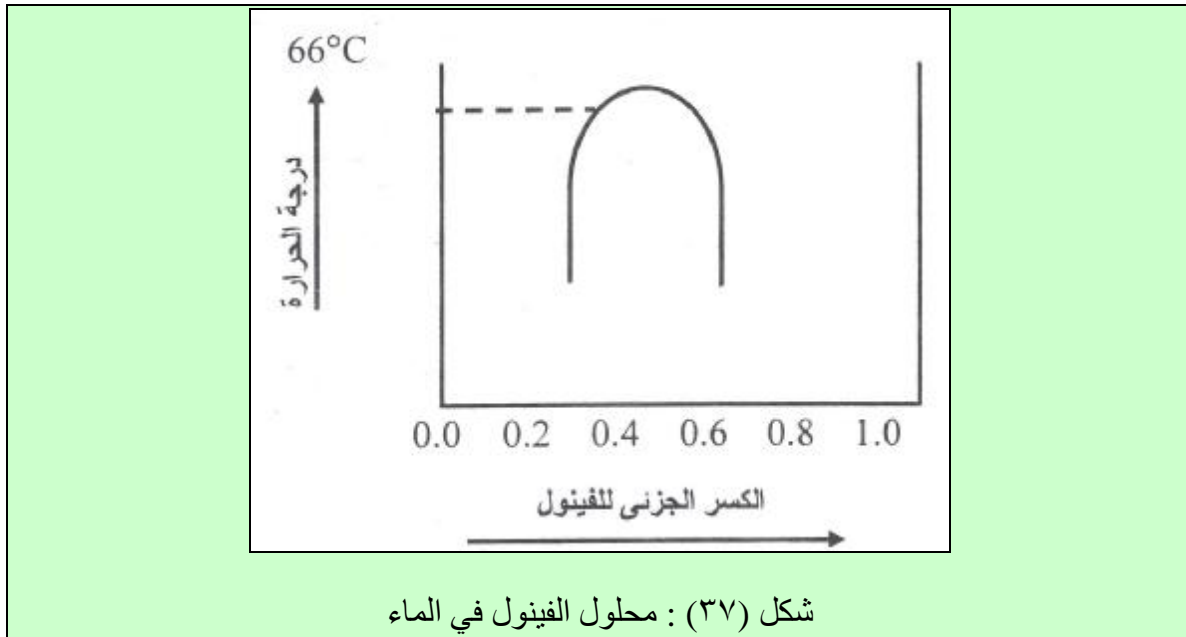
## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

وإذا أخذنا مثلاً لهذا النوع من المحاليل محدودة الإمتزاج، والتي يزداد فيها الإمتزاج بزيادة درجة الحرارة :

### • محلول الفينول في الماء :

ويمكن تمثيل منحنى الإذابة لهذا المحلول بالرسم البياني الموضح في الشكل (٣٧) فعند رسم العلاقة بين تركيب المحلول ودرجة الحرارة نحصل على منحنى ذا درجة حرارة حرجة عليا كما في الشكل. فهذا الشكل يوضح الإذابة المتبادلة لكل من الماء والفينول.



شكل (٣٧) : محلول الفينول في الماء

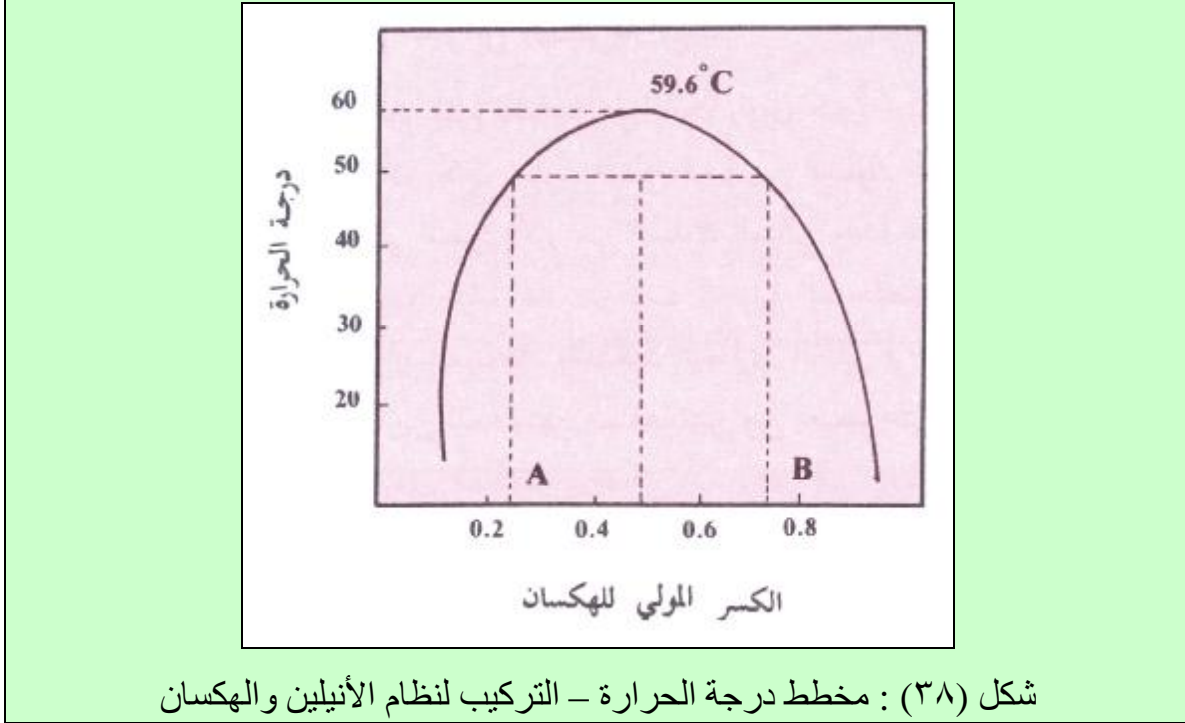
### • محلول الهكسان والأنيلين :

عند درجة حرارة أعلى من (59.6 °C) يكون الإمتزاج كاملاً بين الهكسان والأنيلين مهما كانت نسبتهما (الشكل ٣٨) وتدعى درجة الحرارة (59.6 °C) بدرجة الحرارة الحرجة للمحلول (upper critical solution temperature) ويوجد امتزاج كامل بين السائلين عند درجة حرارة أقل من الدرجة الحرجة ولكنه في هذه الحالة يعتمد على النسبة بين المركبين.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

أما خارج المنحنى فيوجد امتزاج كامل دائماً، أي طبقة واحدة.



ويوجد داخل المنحنى دائماً طورين (طبقتين) والمنحنى سيعطي تركيب المحلولين المترافقين المكونين للطبقتين. فمثلاً إذا كان لدينا مزيج مكون من (50 %) من كل من الهكسان والأنيلين عند درجة حرارة (50 °C) فإنه سيكون لدينا طبقتان يعطي تركيبهما بالنقطتين (A, B).

**(س) ما سبب الإمتزاج الكامل بين الهكسان والأنيلين مع ارتفاع درجة الحرارة؟**

(ج) بسبب أن ذوبان كل منهما في الآخر يزداد بارتفاع درجة الحرارة. ويمكن اعتبار المنحنى السابق كما لو كان مكوناً من نصفين أحدهما محنى ذوبان الأنيلين في الهكسان والآخر يمثل ذوبان الهكسان في الأنيلين.



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### س) بماذا تتأثر درجة الحرارة الحرجة؟

ج) دلت التجربة على أن درجة الحرارة الحرجة تتأثر بوجود الشوائب. فعند وجود شوائب (كمية قليلة من البنزين والنفثالين) فإنها ترتفع عدة درجات، بينما تنخفض درجة الحرارة الحرجة الى درجة حرارة الغرفة ( $25^{\circ}\text{C}$ ) عند إضافة (1 %) من محلول الصابون.

### خواص المحاليل التي يزداد الإمتزاج بها بارتفاع درجة الحرارة :

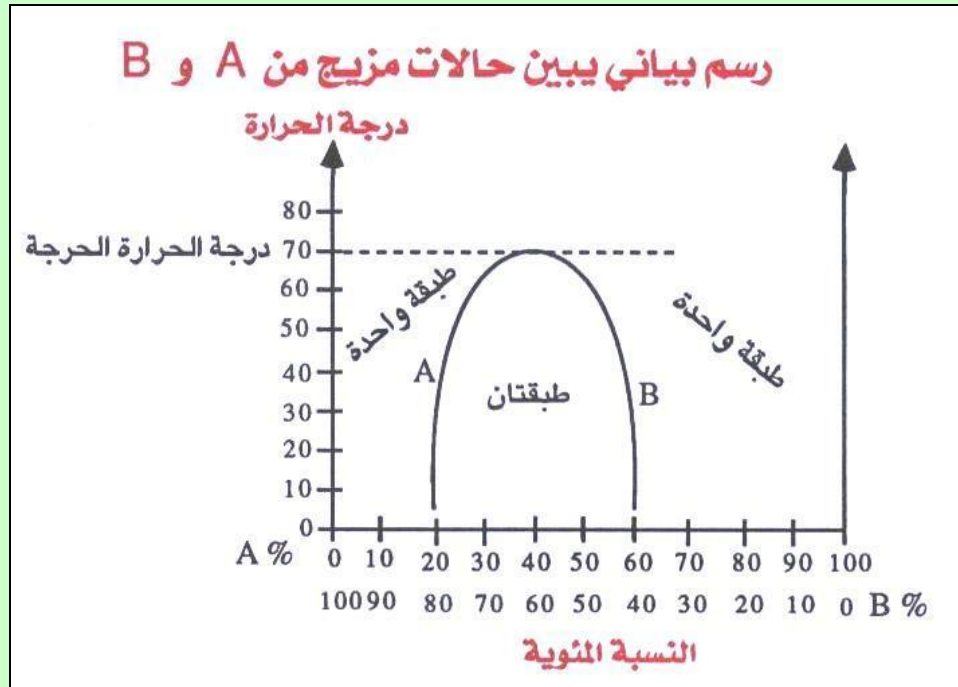
- ١) تزداد قابلية الإمتزاج للسائلين بارتفاع درجة الحرارة.
- ٢) عندما تصل درجة الحرارة الى الدرجة الحرجة أو أعلى منها فإنه يحدث امتزاج كامل بحيث يتشكل طور واحد (طبقة واحدة)، مهما كانت النسب.
- ٣) عندما تكون درجة الحرارة أقل من الدرجة الحرجة فإنه يمكن حدوث امتزاج كامل ولكن هذا يعتمد على نسب السوائل المكونة للمحلول.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال توضيحي

نفرض أن لدينا محلولاً مكوناً من سائلين (A, B)، فإذا رسمنا منحنى لحالات مزيج من A, B فسوف تكون كما يلي :



شكل ٣٩

توضيح للرسم (شكل ٣٩) :

- يكون الإمتزاج كاملاً (متجانساً) وتتشكل طبقة واحدة عندما تكون درجة الحرارة (70 °C) فما أكثر ومهما كانت نسب مكونات المزيج.
- يمكن أن يكون هناك امتزاج كامل عندما تكون درجة الحرارة أقل من الدرجة الحرجة، ولكن هذا يعتمد على نسب A و B المكونة للمحلول فمثلاً :
- إذا كانت نسب المحلول كما يلي : (A = 10 % , B = 90 %) فإنه يحدث امتزاج كامل (تجانس) أي يتشكل طور (طبقة) واحد من السائلين.

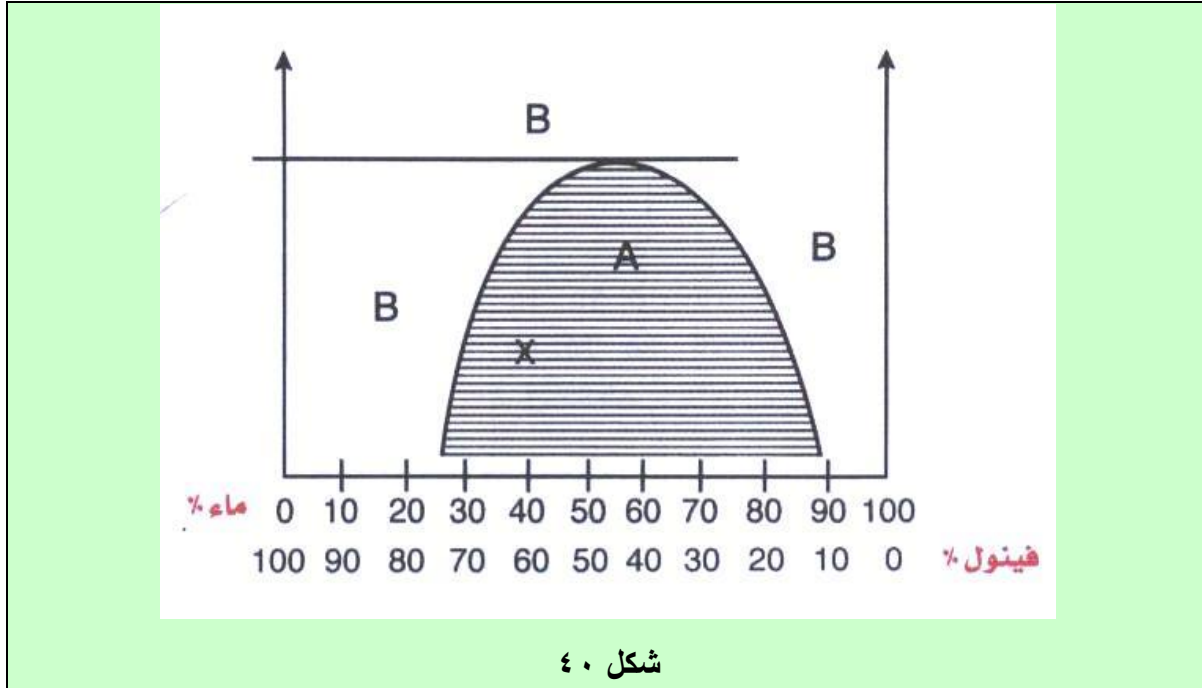
## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

- إذا كانت نسب المحلول كما يلي : (A = 70 % , B = 30 %) فإنه يحدث امتزاج كامل (تجانس) أي يتشكل طور واحد من السائلين.
- إذا كانت نسب المحلول كما يلي : (A = 20 % , B = 80 %) فإنه يحدث امتزاج كامل (تجانس) أي يتشكل طور واحد من السائلين.
- إذا كانت نسب المحلول كما يلي : (A = 50 % , B = 50 %) فإنه لا يحدث امتزاج كامل (غير متجانس) أي يتشكل طورين من السائلين.
- إذا كانت نسب المحلول كما يلي : (A = 30 % , B = 70 %) فإنه لا يحدث امتزاج كامل (غير متجانس) أي يتشكل طورين (طبقتين) من السائلين.

### مثال (٢٤)

يمثل الرسم البياني بالشكل (٤٠) درجات الحرارة التي يتم عندها حدوث امتزاج كلي لنسب معينة من الفينول في الماء ومن الماء في الفينول :



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### والمطلوب :

- (١) وضح الفرق بين المنطقة (A) والمنطقة (B)
- (٢) وضح طبيعة المحلول عند النقطة (X)
- (٣) عرف درجة الحرارة (t)

### الحل

- (١) في المنطقة (B) يكون الإمتزاج كاملاً بين الماء والفينول ويتشكل طور (طبقة) واحدة. وفي المنطقة (A) لا يحدث امتزاج كامل بين الفينول والماء.
- (٢) النقطة X تعني أنه عند مزج 40 % فينول، و 60 % ماء فإنه يحدث امتزاج غير كامل ولهذا يتشكل طبقتان (طوران).
- (٣) النقطة (t) تعني درجة الحرارة الحرجة، حيث أنه عندما تزداد درجة الحرارة عن (t) فإنه يحدث امتزاج كامل، وإذا قلت فإن ذلك يعتمد على النسب المكونة للمحلول.

### ب) المحاليل التي يزداد الإمتزاج فيها مع انخفاض درجة الحرارة

Miscibility Increases with Lowering Temperature

### محاليل ذات نهاية صغرى

وفي هذا النوع من المحاليل نجد أن الإمتزاج بين السائلين – محدودي الإمتزاج – يزداد بخفض درجة الحرارة، حتى نصل الى درجة حرارة صغرى، يصبح تحتها السائلين ممتزجين إمتزاجاً تاماً وبأي نسب. وتعرف درجة الحرارة هذه "بالدرجة الحرجة الصغرى".

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

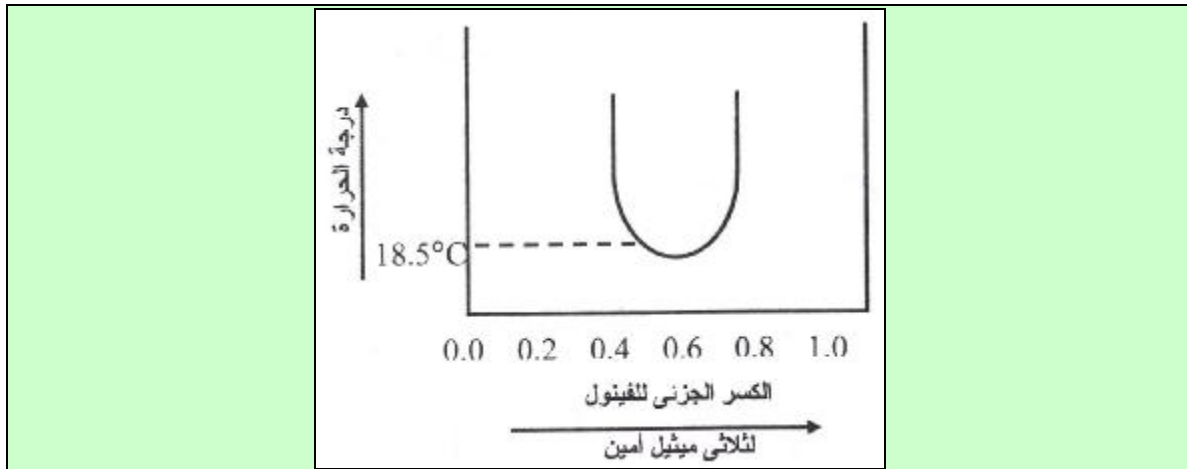
إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### أمثلة :

(١) الماء والإيثر

(٢) الماء وثلاثي إيثيل أمين (triethylamine) وفيه تقل قابلية امتزاج السائلين بارتفاع درجة الحرارة.

وعند رسم العلاقة : منحني التركيب – درجة الحرارة لمحلول الماء وثلاثي إيثيل أمين نحصل على منحني ذا نهاية صغرى كما هو واضح بالشكل (٤١) درجة الحرارة الحرجة الصغرى للمحلول (Lower Critical Solution Temperature) وهي في هذه الحالة (18.5 °C).

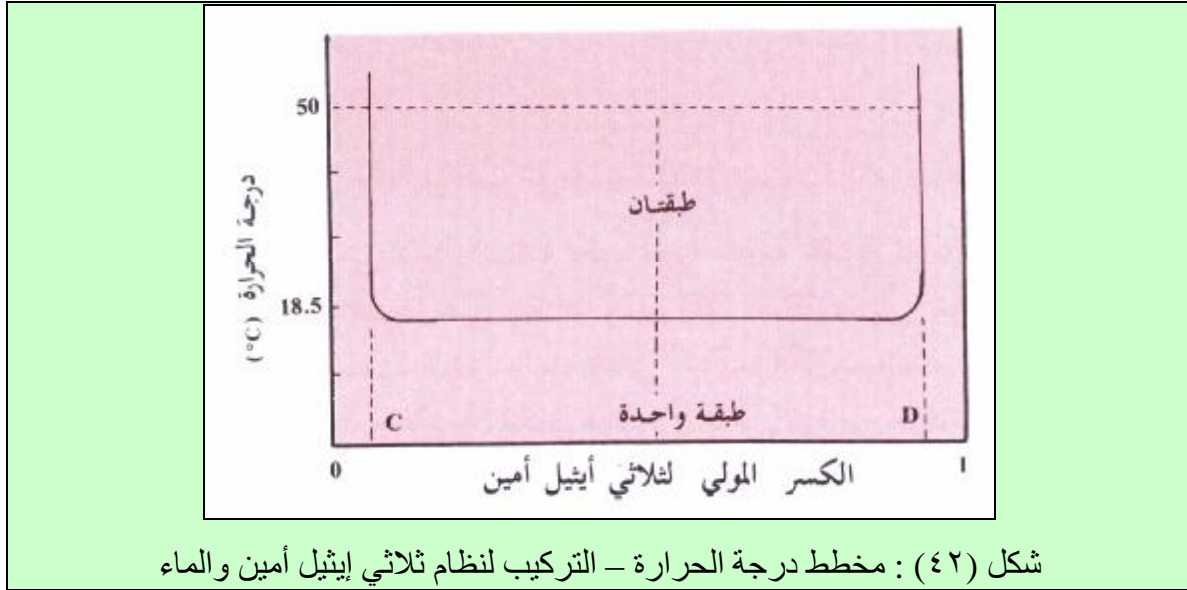


شكل ٤١ : محاليل محدودة الإمتزاج ذات نهاية صغرى : نظام (محلول ثلاثي ميثيل أمين في الماء).

حيث أنه بخفض درجة الحرارة يزداد الامتزاج بين السائلين حتى نصل إلى الدرجة (18.5 °C) والتي يصبح تحتها السائلان ممتزجين إمتزاجاً تاماً وبأى نسب. وعند مزج (50 %) من كلا السائلين سيكون الامتزاج كلياً عند درجة حرارة (10 °C)، ولكن سينفصل إلى طبقتين لهما التركيب (C) و (D) كما في الشكل (٤٢).

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني



شكل (٤٢) : مخطط درجة الحرارة - التركيب لنظام ثلاثي إيثيل أمين والماء

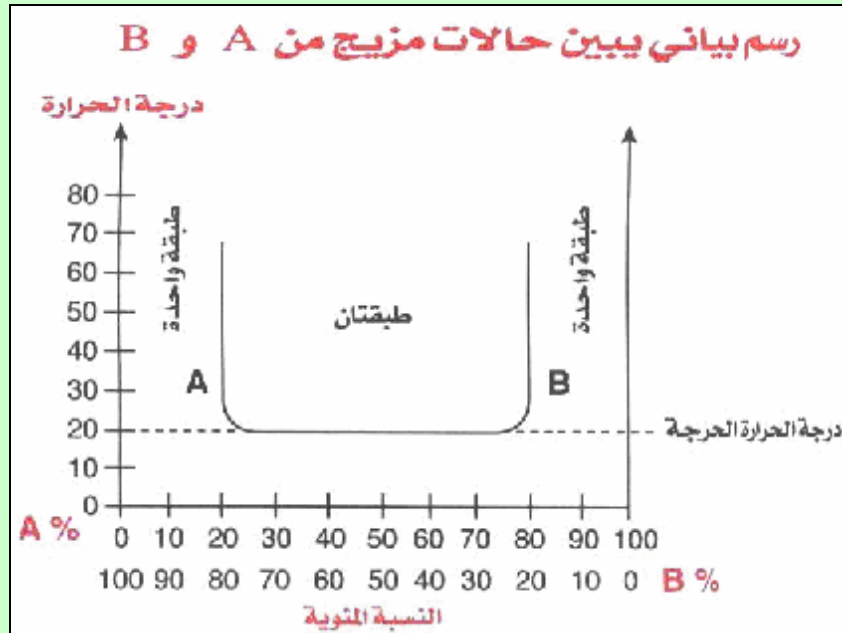
### خواص المحاليل التي يزداد الإمتزاج بها بنقص درجة الحرارة

- تزداد قابلية الإمتزاج للسائلين بانخفاض درجة الحرارة.
- عندما تصل درجة الحرارة الى الدرجة الحرجة أو أقل منها فإنه يحدث امتزاج كامل بحيث يتشكل طور (طبقة) واحدة، مهما كانت النسب.
- عندما تكون درجة الحرارة أعلى من الدرجة الحرجة فإنه يمكن حدوث امتزاج كامل، ولكن هذا يعتمد على نسب السوائل المكونة للمحلول.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال توضيحي :



شكل ٤٣

توضيح للرسم البياني (شكل ٤٣) :

- يكون الامتزاج كاملاً (متجانساً) وتتشكل طبقة واحدة فقط عندما تكون درجة الحرارة (20 °C) فما أقل ومهما كانت نسب مكونات المزيج.
- يمكن أن يكون هناك امتزاج كامل عندما تكون درجة الحرارة أعلى من الدرجة الحرجة. ولكن هذا يعتمد على نسب A و B المكونة للمحلول فمثلاً :
  - (١) إذا كانت نسب المحلول كما يلي : (A = 5 % , B = 95 %) فإنه يحدث امتزاج كامل (متجانس) أي يتشكل طور واحد (طبقة) من السائلين.
  - (٢) إذا كانت نسب المحلول كما يلي : (A = 90 % , B = 10 %) فإنه يحدث امتزاج كامل (تجانس) أي يتشكل طور واحد (طبقة واحدة) من السائلين.
  - (٣) إذا كانت نسب المحلول كما يلي : (A = 25 % , B = 75 %) فإنه لا يحدث امتزاج كامل (غير متجانس) أي يشكل طورين (طبقتين) من السائلين.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزرازي

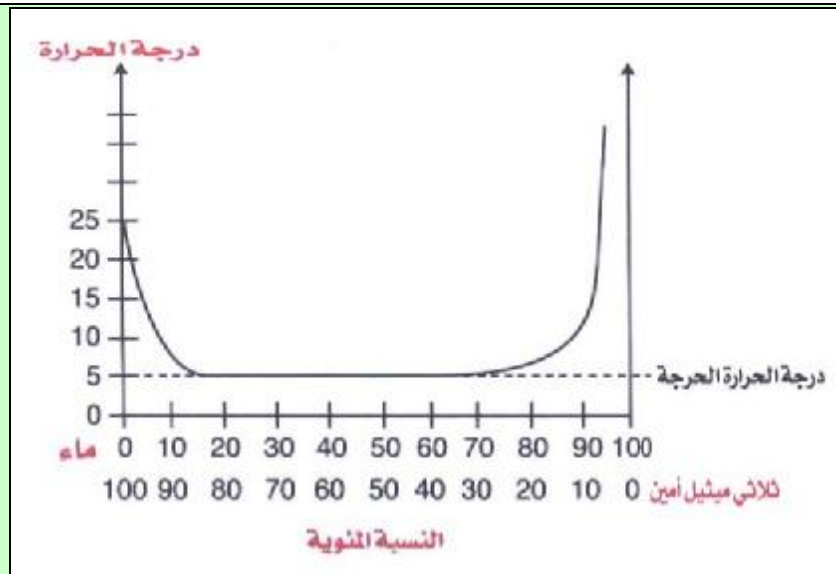
٤) إذا كانت نسب المحلول كما يلي : (A = 50 % , B = 50 %) فإنه لا يحدث امتزاج كامل (غير متجانس) أي يشكل طورين (طبقتين) من السائلين.

أمثلة على هذا النوع من المحاليل :

- (١) ثنائي ميثيل أمين وماء      (٢) إيثر وماء      (٣) ثلاثي ميثيل أمين وماء

### مثال (٢٥)

حسب الرسم التالي (شكل ٤٤) :



شكل ٤٤



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

س) أكمل الفراغات في الجدول التالي (جدول ٩) :

جدول (٩)

الرقم	% ثلاثي ميثيل أمين	% ماء	درجة الحرارة	نوع المزيج
١	60 %	40 %	40 °C	
٢	1 %	99 %	20 °C	
٣	50 %	50 %	50 °C	

**الحل**

الرقم	% ثلاثي ميثيل أمين	% ماء	درجة الحرارة	نوع المزيج
١	60 %	40 %	40 °C	طور واحد
٢	1 %	99 %	20 °C	طور واحد
٣	50 %	50 %	50 °C	طورين

ج) الإمتزاج مع وجود درجتين حرارتين حرجتين عظمى وصغرى

Miscibility with Two Critical Temperatures

**محاليل ذات نهايتين صغرى وعظمى**

هذا النوع من المحاليل يجمع صفات الحالتين السابقتين، حيث يكون لديها درجة حرارة عظمى ودرجة حرارة صغرى. ومن أمثلة هذه الأنظمة نظام (نيكوتين - ماء) حيث يلاحظ زيادة الإذابة بانخفاض درجة الحرارة حتى نحصل على درجة حرارة صغرى، كما أنه يمكن الحصول على درجة حرارة عظمى، وبالتالي نحصل على منحنى مغلق (أنظر المثال التوضيحي أدناه للشكل ٤٦).

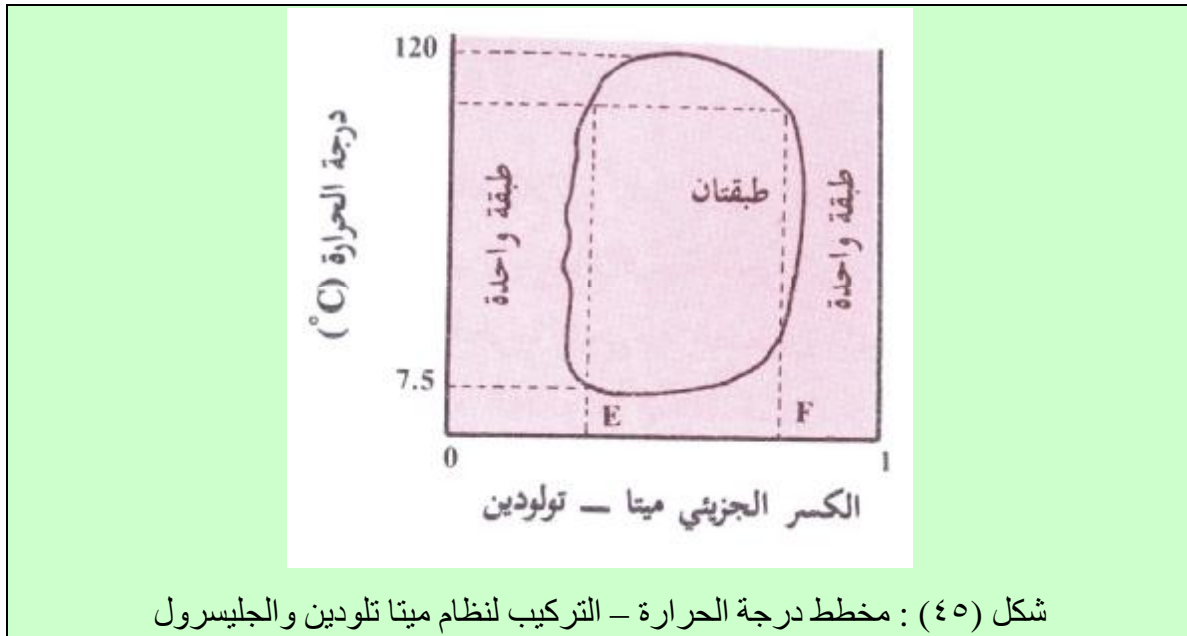
ويلاحظ أننا نحصل على محاليل متجانسة وممتزجة تماماً خارج هذا المنحنى، بينما داخل المنحنى نحصل على محاليل غير متجانسة. وفي حالة نظام (نيكوتين - ماء) نجد أن درجة الحرارة العظمى هي 208 °C، أما درجة حرارة المحلول الحرجة الصغرى فهي 60.8 °C.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

ومن الأمثلة الأخرى على هذا النوع من المحاليل :

- (١) ميثيل بريدين وماء
  - (٢) ميتا بريدين وجليسرول.
  - (٣) ميتا – تولودين (m-toluidine) والجليسرول (glycerol).
- وفي هذا النظام توجد درجتا حرارتين أحدهما عظمى ( $122^{\circ}\text{C}$ ) والأخرى صغرى وتقابل ( $15^{\circ}\text{C}$ ).
- فإذا كان لدينا مزيج له التركيب (50 %) لكل من السائلين فإنهما سوف يمتزجان عند الدرجتين ( $10^{\circ}\text{C}$ ) و ( $150^{\circ}\text{C}$ ) مثلاً، ولكنهما يكونان طورين منفصلين عند الدرجة ( $110^{\circ}\text{C}$ ) وسيكون تركيبهما كما هو معطى بالنقطتين (E) و (F) بالشكل (٤٥).

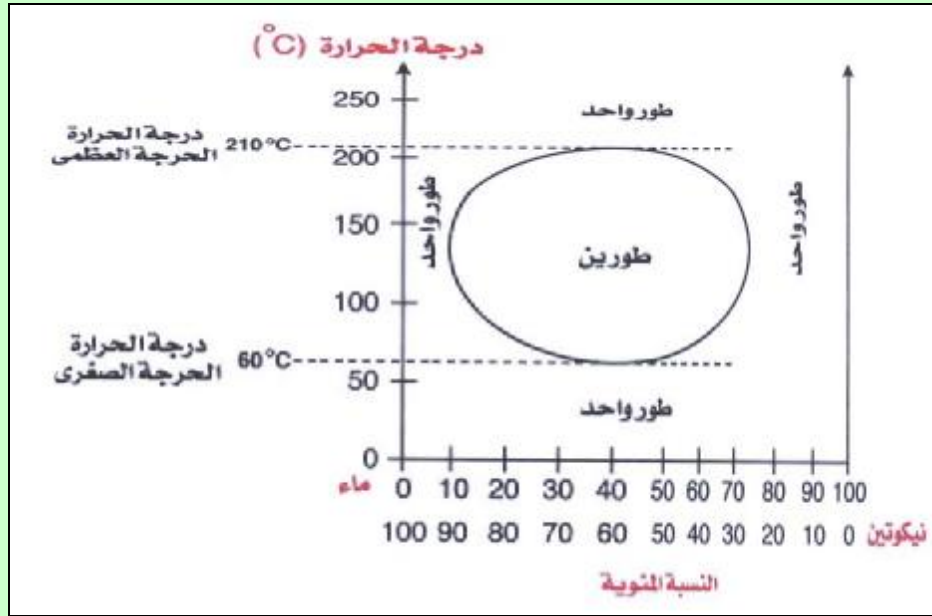


## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### تطبيق

الرسم التوضيحي التالي (شكل ٤٦) يبين منحنى لحالات امتزاج محلول مكون من الماء والنيكوتين.



شكل ٤٦

نلاحظ على الرسم ما يلي :

- يكون الإمتزاج كاملاً ويشكل طبقة واحدة إذا كانت درجة حرارة المحلول أعلى من (210 °C) ومهما كانت نسب مكونات المحلول.
- يكون الإمتزاج كاملاً ويشكل طبقة واحدة إذا كانت درجة حرارة المحلول أقل من (60 °C) ومهما كانت نسب مكونات المحلول.
- يمكن أن يكون هناك امتزاج كامل إذا كانت درجة الحرارة بين 60 °C و 210 °C ولكن هذا يعتمد على نسب مكونات المحلول فمثلاً :  
(١) إذا كانت نسبة النيكوتين (20 %) ونسبة الماء (80 %) فإنه يكون هناك امتزاج كامل وتتشكل طبقة واحدة.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

٢) إذا كانت نسبة النيكوتين (95 %) ونسبة الماء (5 %) فإنه يكون هناك امتزاج كامل وتتشكل طبقة واحدة.

٣) إذا كانت نسبة النيكوتين (60 %) ونسبة الماء (40 %) فإنه لا يحدث امتزاج كامل وتتشكل طبقتين، إذا كانت درجة الحرارة بين الدرجتين الحرجتين.

### محاليل السوائل عديمة الإمتزاج

#### Immiscible Liquids

هناك بعض المحاليل لا تمتزج عند إضافتها بأي نسبة لبعضها البعض ، ولذلك في هذه المحاليل يتشكل طبقتان (طوران) منفصلان اعتماداً على الكثافة. وبالتالي فالسوائل التي لا تمتزج فإنه يلزم وجود تنافر كبير بين جزيئاتها.

أمثلة لمحاليل السوائل عديمة الإمتزاج : الزئبق Hg مع الماء H<sub>2</sub>O ، ثاني كبريتيد الكربون CS<sub>2</sub> مع الماء H<sub>2</sub>O ، النفثالين والماء ، الماء والأنيلين

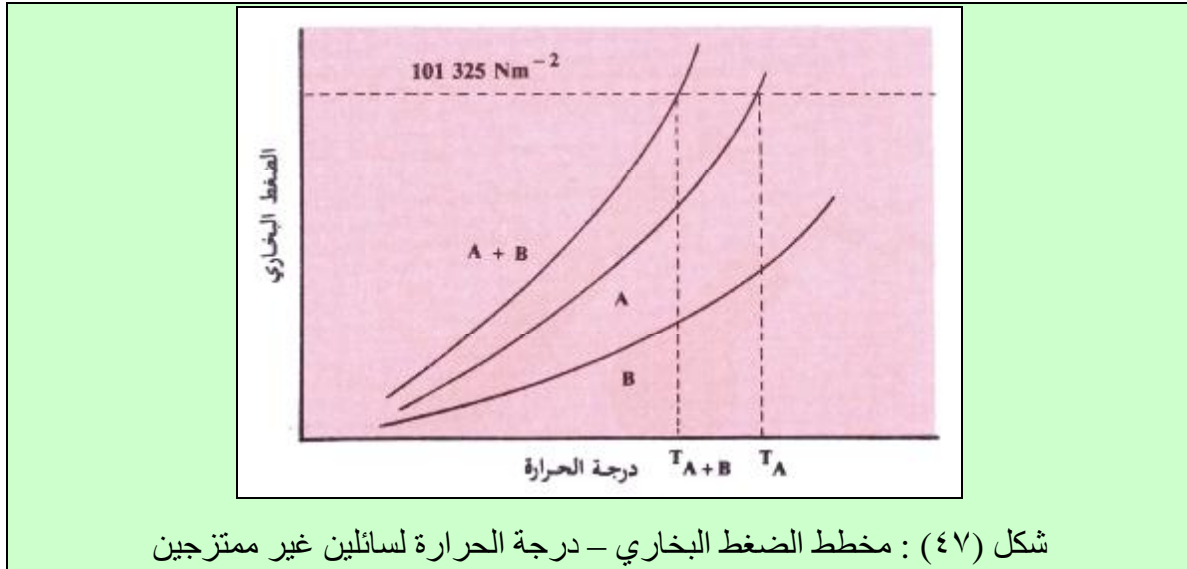
إن عدم وجود أي تفاعل بين سائلين غير ممزوجين (ماعد التآثير السطحي) يعني أن كل سائل يسلك بصورة مستقلة عن الآخر. وقد وجد تجريبياً : "الضغط البخاري فوق مزيج محرك لسائلين لا يمتزجان ببعضهما عند أية درجة حرارة يكون مساوياً لمجموع الضغطين البخاريين للسائلين المنفردين عند نفس درجة الحرارة". ويلزم تحريك المزيج حتى يتمكن كل سائل من تكوين طوره البخاري. وبالإضافة الى ذلك فإن الضغط البخاري فوق المزيج لا يعتمد على الكمية الموجودة من أي سائل مادام يوجد كمية كافية لتكوين بخار مشبع.

وعندما ترتفع درجة الحرارة فإن الضغط البخاري لكل سائل سيرتفع كما أن مجمل الضغط البخاري فوق السائل سيرتفع أيضاً، وعندما يصبح مجموع الضغط البخاري

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

مساوياً للضغط الخارجي فإن المزيج سوف يغلي ودرجة الغليان ستكون أقل من درجتي غليان أي من السائلين كلاً على حدة. والشكل (٤٧) يوضح العلاقة بين الضغط البخاري ودرجة الحرارة لمثل هذا النوع من الأنظمة.



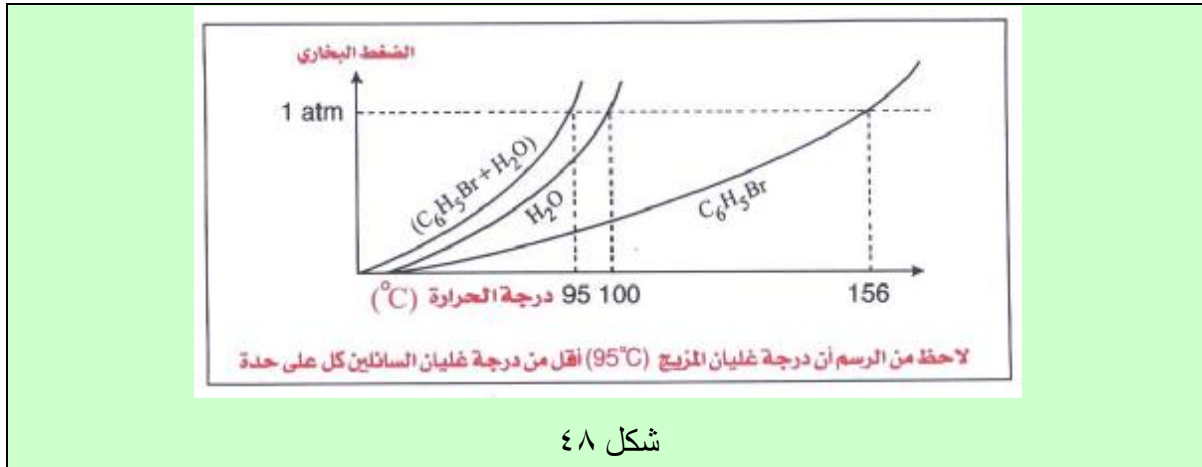
### خواص محاليل السوائل عديمة الإمتزاج

- وجود قوى تنافر كبيرة بين جزيئات السائلين المنفصلين.
- عدم حدوث تفاعل بين السائلين المنفصلين.
- الضغط البخاري فوق مزيج من سائلين عديمي الإمتزاج لا يعتمد على الكمية الموجودة من أي من السائلين.
- الضغط البخاري لسائلين عديمي الإمتزاج يساوي مجموع الضغوط الجزئية لكل سائل على حدة (نقي) عند ثبوت درجة الحرارة. أي أن السائلين يخضعان لقانون دالتون للضغوط الجزئية.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

- عندما يبلغ ضغطا بخار السائلين معاً ضغطاً يساوي الضغط الخارجي يغلي المحلول.
  - عندما يبلغ ضغطا بخار السائلين معاً ضغطاً يساوي الضغط الخارجي يغلي المحلول.
- وهذه الخاصية يستفاد منها في تقطير بعض السوائل (علل) وذلك لأن مزج السائلين يؤدي الى تقليل درجة الغليان (درجة غليان المحلول أقل من درجة غليان أي من السائلين قبل المزج)، ثم بعد ذلك يتم تقطير السائلين.



### التقطير بواسطة بخار الماء Steam Distillation

يعتمد التقطير ببخار الماء على خواص السوائل الغير ممتزجة وهو مفيد في عملية فصل سائل أو صلب من مزيج ما ويكون ناجحاً تماماً عند توفر الشروط التالية في السائل أو الصلب المراد فصله :

- أ) عندما يكون غير ممتزج أو غير ذائب في الماء.
- ب) عندما يكون وزنه الجزيئي عال نسبياً.
- ج) أن يكون ضغطه البخاري مرتفعاً عند حوالي (100 °C).
- د) أن تكون الشوائب الموجودة غير طيارة.

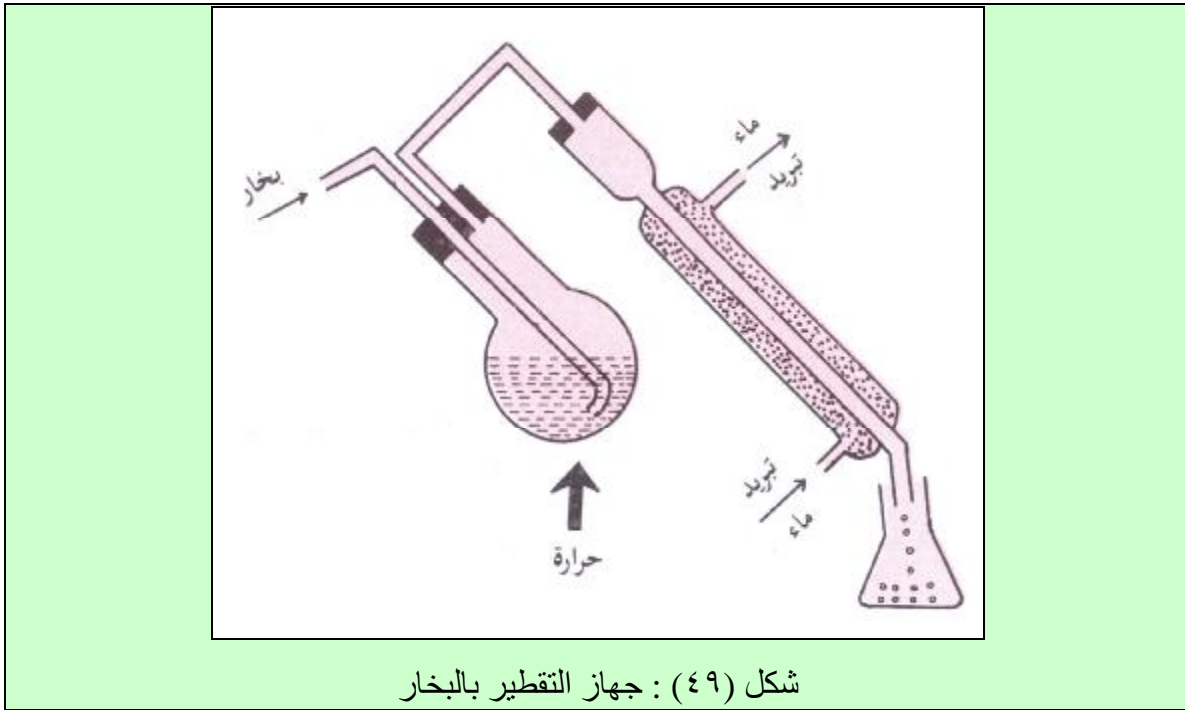
## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

هـ) أن تكون المادة المراد تنقيتها تتفكك بالحرارة قرب غليانها وذلك لأن التقطير ببخار الماء يحدث عند درجة حرارة أقل بكثير من درجة غليان الماء ذاتها.

**س) كيف تتم عملية التقطير ببخار الماء؟**

يتم التقطير عن طريق إمرار بخار الماء خلال المزيج كما في الجهاز الموضح بالشكل (٤٩).



والجزء المقطر سيحتوي على الماء والمادة الصلبة أو السائلة المطلوبة. ويمكن فصل الصلب بالترشيح، والسائل بالإستخلاص بمذيب مناسب وباستخدام قمع فصل ومن ثم التجفيف باستخدام مجفف مناسب.

وعند وجود نظام غير ممتزج يحتوي على مادة (A) والماء وشوائب غير متطايرة فعند تعريضه للتقطير ببخار الماء فإنه يمكن حساب كمية المادة (A) الموجودة في ناتج التقطير من العلاقات التالية :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$\frac{V_A}{V_{H_2O}} = \frac{n_A}{n_{H_2O}} = \frac{P_A^0}{P_{H_2O}^0}$$

$$\frac{m_A}{m_{H_2O}} = \frac{d_A V_A}{d_{H_2O} V_{H_2O}} = \frac{d_A P_A^0}{d_{H_2O} P_{H_2O}^0}$$

ويمكن الاستفادة من طريقة التقطير ببخار الماء (التقطير البخاري) في حساب الوزن الجزيئي  $Mw$  لبعض المواد: فمثلاً للمادة (A) الموجودة في مزيج يحتوي على الماء وبعض الشوائب غير المتطايرة، فإنه يمكن حساب الوزن الجزيئي للمادة (A) وذلك بعد معرفة كتلتي المادة A والماء في ناتج التقطير.

$$\frac{Mw_A}{Mw_{H_2O}} = \frac{d_A}{d_{H_2O}}$$

$$\frac{m_A}{m_{H_2O}} = \frac{Mw_A \cdot P_A^0}{Mw_{H_2O} \cdot P_{H_2O}^0}$$

وبشكل عام فإن :

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{P_A^0}{P_B^0}$$

$$\frac{m_A / Mw_A}{m_B / Mw_B} = \frac{P_A^0}{P_B^0}$$

$$\Rightarrow \frac{m_A Mw_B}{m_B Mw_A} = \frac{P_A^0}{P_B^0}$$

$$\Rightarrow \frac{m_A}{m_{H_2O}} = \frac{Mw_A \cdot P_A^0}{Mw_{H_2O} \cdot P_{H_2O}^0}$$



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (٢٦)

وجد أن مزيجاً من الماء والأنيلين يغلي عند درجة الحرارة (98.5 °C) فإذا كان الضغطان البخاريان للأنيلين والماء هما على التوالي ( $5.6 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ ) و ( $9.57 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ ) وإذا كان ناتج التقطير يحتوي على (23.2 %) أنيلين (بالوزن). فاحسب الوزن الجزيئي (Mw) للأنيلين علماً بأن الوزن الجزيئي للماء (18.0 g/mol)

### الحل

حيث أن حجم كل مكونة في البخار يتناسب مع ضغطها البخاري عند درجة الغليان لذا يمكن أن نكتب:

$$\frac{m_{\text{aniline}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{Mw_{\text{aniline}} \cdot P_{\text{aniline}}^{\circ}}{Mw_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}}$$

$$\therefore \frac{23.2}{76.8} = \frac{Mw_{\text{aniline}} \times 5.6 \times 10^3}{18 \times 9.57 \times 10^4}$$

$$Mw_{\text{aniline}} = \frac{23.2 \times 18 \times 95.7}{76.8 \times 5.7} = 93 \text{ g/mol}$$

### مثال (٢٧)

إذا وضع سائل (A) مع الماء (B) فكون محلولاً عديم الإمتزاج يغلي عند (90 °C) وضغط قدره (73.4 cmHg). وعندما تم تقطير المحلول حصلنا على (73 %) وزناً من السائل (A). احسب الوزن الجزيئي للسائل (A) إذا علمت أن الضغط البخاري للماء عند (90 °C) يساوي (52.6 cmHg) (الكتل الذرية : H = 1, O = 16).

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

الحل

$$P_A^{\circ} = P_t - P_{B(H_2O)}$$

$$P_A^{\circ} = 73 - 52.6 = 20.8 \text{ cm.Hg}$$

$$\frac{m_A \cdot Mw_B}{m_B \cdot Mw_A} = \frac{P_A^{\circ}}{P_B^{\circ}}$$

$$Mw_A = \frac{m_A \cdot Mw_B \cdot P_B^{\circ}}{m_B \cdot P_A^{\circ}}$$

$$Mw_A = \frac{73 \times 18 \times 52.6}{27 \times 20.8} = 123 \text{ g/mol}$$

مثال (٢٨)

عند تقطير خليط غير قابل للإمتزاج من النفثالين والماء، فإذا كان الضغط البخاري لكل منهما على التوالي (7.33 cm Hg, 0.154 cm Hg) عند (92 °C) فاحسب الوزن الجزيئي للنفثالين إذا كان ناتج تقطير النفثالين (13.35 %) وزناً.

الأوزان الذرية (H = 1, O = 16)

الحل

$$\frac{m_A Mw_B}{m_B Mw_A} = \frac{P_A^{\circ}}{P_B^{\circ}}$$

$$Mw_A = \frac{m_A Mw_B P_B^{\circ}}{m_B P_A^{\circ}}$$

$$Mw_A = \frac{13.35 \times 18 \times 7.33}{86.65 \times 0.154} = 132 \text{ g/mol}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### محاليل المواد الصلبة في السوائل

#### Solutions of Solids in Liquids

عندما تذوب مادة صلبة في سائل، يجب النظر في عوامل مختلفة نوعاً ما. ففي المادة الصلبة، يتم ترتيب الجزيئات أو الأيونات بنمط منتظم للغاية وقوى التجاذب تصل الى حدها الأقصى. وحتى تتمكن جسيمات المذاب من الدخول في المحلول، يتوجب أن تكون قوى التجاذب القائمة بين المذيب والمذاب كافية للتغلب على قوى التجاذب التي تحفظ تماسك المادة الصلبة. ففي البلورات الجزيئية، تكون قوى التجاذب هذه ضعيفة نسبياً، حيث أنها من نوعية ثنائي القطب – ثنائي القطب أو "لندن"، يمكن التغلب عليها بسهولة. وهكذا، فإن المواد ذات البلورات المتماسكة مع بعضها بواسطة قوى "لندن" تذوب الى حد ما لا بأس به في المذيبات اللاقطبية. إلا أنه ليس لها ذاتية تذكر في المذيبات القطبية للأسباب نفسها التي تجعل السوائل اللاقطبية لا تذوب في السوائل القطبية – أي جزيئات المذيب القطبية تتجاذب نحو بعضها بعضاً بقوة أكبر من أن تمكن من استبدالها بجزيئات لا تتجذب نحوها إلا بضعف. وعلى سبيل المثال، فإن اليود الصلب، الذي يتألف من جزيئات  $I_2$  لا قطبية، قابلة للذوبان الى حد لا بأس به في  $CCl_4$  (ويؤدي الى تكوين محلول بنفسجي جميل) ولكنه قابل للذوبان لدرجة قليلة جداً فقط في الماء (حيث يؤدي الى تكوين محلول أصفر بنفسجي جميل). والمواد عالية القطبية، وكذلك المواد الصلبة الأيونية، ليست قابلة للذوبان في المذيبات اللاقطبية. فتفاعلات المذيب مع المذاب الضعيفة، بالمقارنة مع التجاذبات القائمة بين جسيمات المذاب، غير كافية لتمزيق الشبكية. والمواد الصلبة الأيونية بشكل خاص تتماسك مع بعضها بواسطة القوى الإلكترونية القوية جداً بين الأيونات، لذلك يلزم استعمال مذيب قطبي جداً، مثل الماء، في تمزيق شبكية أيونية. فلهذا نجد أن  $NaCl$  قابل للذوبان في الماء وليس في الجازولين (بنزين

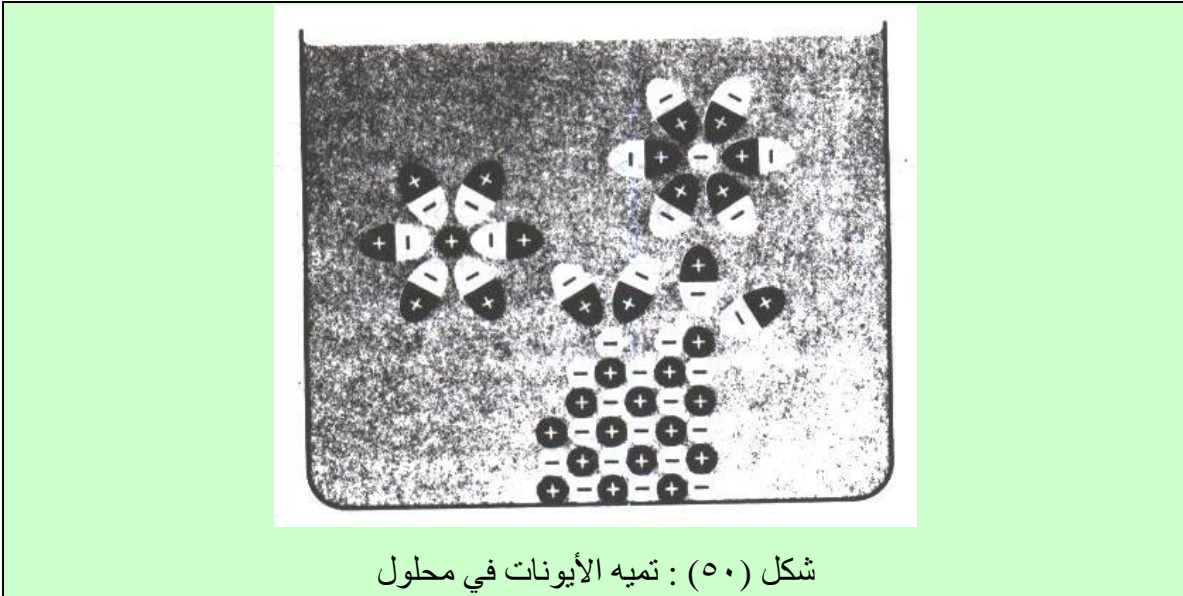
## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

السيارات) الذي يتكون من مزيج من الهيدروكربونات اللاقطبية (وهي مركبات تحتوي على C و H فقط). هذا وعندما تذوب مادة أيونية في الماء، تصبح الأيونات المتجاورة في الحالة الصلبة، منفصلة ومحاطة بجزيئات الماء (شكل ٥٠). وسبق وأن قمنا بتمثيل هذا التفكيك للمذاب في فصل سابق بواسطة معادلة مثل :



ونأخذ في الشكل (٥٠) نظرة عن كثب لما يجري خلال العملية. ففي المحيط المجاور مباشرة للأيون الموجب تترتب جزيئات الماء بحيث أن النهايات السالبة لثنائيات القطب العائدة لها تتوجه في اتجاه الشحنة الموجبة. وأما جزيئات الماء المحيطة بأحد الأيونات السالبة فنهاياتها الموجبة هي التي تتجه نحو الأيون. والأيون المطوق ضمن هذا القفص من جزيئات الماء يقال بأنه مميّه hydrated، وبشكل عام، عندما تصبح جسيمات المذاب محاطة بجزيئات من المذيب نقول عنها أنها متداوية solvated، فالتميه ما هو إلا حالة خاصة من الظاهرة الأكثر شمولية ألا وهي التدواب.



شكل (٥٠) : تميه الأيونات في محلول

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

وتساعد طبقة جزيئات الماء المحيطة بأيون ما في معادلة شحنة الأيون، كما تقوم بمنع الأيونات ذات الشحنات المتقابلة من جذب بعضها بعضاً بقوة عبر مسافات كبيرة ضمن المحلول. وإلى حد ما، يعزل المذيب الأيونات عن بعضها بعضاً. وأما المذيبات اللاقطبية فلا تقوم بإذابة المركبات الأيونية لأنها لا تستطيع تمزيق الشبكية الأيونية ولا توفر أي وقاية للأيونات. ففي المذيبات اللاقطبية، سرعان ما تتجمع الأيونات مع بعضها وتتفصل عن المحلول على شكل مادة صلبة.

وباختصار، فإن المواد التي تبدي قوى تجاذب مشابهة بين الجزيئات تميل إلى الذوبان في بعضها بعضاً. وغالباً ما يتم صياغة هذه المادة ببساطة بالتعبير: "المادة تذيب نظيرها". فالمواد اللاقطبية تذوب في المذيبات اللاقطبية، بينما المركبات القطبية أو الأيونية تذوب في المذيبات القطبية.

### تعريف ذوبانية مادة صلبة في سائل :

تعرف ذوبانية مادة صلبة في سائل معين عند درجة حرارة معينة بأنها (أكبر عدد من مولات المذاب الصلب التي تذوب في (100 g) من المذيب مع وجود جزء غير ذائب).

### حرارة الذوبان Heats of Solution

تحدث عملية الذوبان تقريباً مع امتصاص أو إطلاق طاقة. فعلى سبيل المثال، عندما يذوب يوديد البوتاسيوم في الماء KI، يصبح المزيج بارداً مما يدل على أنه بالنسبة ليوديد البوتاسيوم فإن عملية الذوبان عملية ماصة للحرارة endothermic. ومن الناحية الأخرى عندما يضاف كلوريد الليثيوم للماء يصبح المزيج فاتراً، مما يدل على أن عملية الذوبان في هذه الحالة تطلق طاقة فهي لذلك عملية طاردة للحرارة exothermic. وقد تم إعطاء الرمز  $\Delta H_{\text{soln}}$  لكمية الطاقة الممتصة أو المنطلقة عندما تدخل مادة ما في محلول.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

وكما سبق وأن عرفنا حرارة التبخير وحرارة الإنصهار، فإن  $\Delta H_{\text{soln}}$  تمثل farkاً، فهي fark بين الطاقة الممتلكة من قبل المحلول بعد أن تم تكوينه والطاقة التي كانت مكونات المحلول تمتلكها قبل أن يتم مزجها أي :

$$\Delta H_{\text{soln}} = H_{\text{soln}} - H_{\text{components}}$$

ولا يمكننا قياس  $H_{\text{soln}}$  ولا  $H_{\text{components}}$  فعلياً، ولكن باستطاعتنا قياس fark،  $\Delta H_{\text{soln}}$ . فعند انطلاق الحرارة خلال عملية الذوبان، يمتلك المحلول الناتج طاقة أقل من المكونات التي تم تحضيره منها، وهكذا فإن fark المتمثل بـ  $\Delta H_{\text{soln}}$  عدد سالب. وبالعكس، فإن عملية الذوبان الماصة للحرارة سيكون لها  $\Delta H_{\text{soln}}$  موجبة. ويبين الجدول (١٠) درجات الذوبان لبعض المواد الصلبة النموذجية في الماء. وباستطاعة مقدار حرارة الذوبان أن تزودنا بمعلومات حول القوى النسبية للتجاذب بين مختلف الجسيمات التي تكون المحلول.

### جدول (١٠) : درجات الذوبان لبعض المواد الصلبة في الماء

المادة	حرارة الذوبان* kJ/mol solute
KCl	17.2
KBr	19.9
KI	20.3
LiCl	- 37.0
LiI	- 59.0
LiNO <sub>3</sub>	- 1.3
AlCl <sub>3</sub>	- 321
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	- 230
NH <sub>4</sub> Cl	- 16
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	26

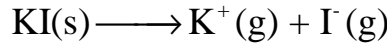
\* لمحلول مخفف تخفيفاً لا نهائياً. تعتمد حرارة الذوبان الى حد ما، على تركيز المحلول الناتج. تدل الإشارة السالبة على أن العملية طاردة للحرارة.

إن عملية إذابة مركب مثل KI في الماء تنطوي على نزع أيونات  $K^+$  و  $I^-$  من الحالة الصلبة ووضعها في محيط حيث تطوقهما جزيئات الماء. ولنفترض الآن أن بمقدورنا فصل هاتين الخطوتين. فتتضمن الخطوة الأولى فصل الأيونات بحيث تكون مبتعدة عن

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

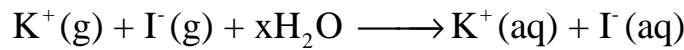
بعضها بشكل لا متناه، والثانية تتضمن أخذ هذه الأيونات المعزولة ووضعها في الماء حيث تصبح مطوقة لجزيئات المذيب. ولكي تتحقق الخطوة الأولى، فإنه من الضروري كسر الشبكية وإبعاد الأجزاء عن بعضها عن طريق سحب الأيونات بعيداً عن بعضها بعضاً، بحيث تتطلب العملية إضافة مقدار من الطاقة، أي، أنها ماصة للحرارة.



وتذكر أن كمية الطاقة المطلوبة لتحطيم المادة الصلبة لنحصل على جسيمات معزولة تدعى الطاقة الشبكية. كما أن للمواد الأيونية طاقات شبكية ضخمة جداً، وذلك بسبب التجاذبات الإلكترونية الشبكية القوية جداً بين الأيونات المتقابلة الشحنة. أما المواد الصلبة الجزيئية فلها طاقات شبكية صغيرة بسبب قوى التجاذب الضعيفة نسبياً بين الجزيئات.

وفي الخطوة الثانية من تصورنا لعملية الإذابة، نتخيل أن أيونات  $\text{K}^+$ ،  $\text{I}^-$  تم إدخالها في الماء حيث تصبح مميّهة. وكما سبق وشرحنا أن الأيون الموجود في الماء يطوق "بقفص" من جزيئات الماء الموجهة، لذلك يمارس الأيون المميّه جذباً صافياً نحو ثنائيات قطب المذيب. وبسبب هذا التجاذب، تنطلق كمية من الطاقة تعرف باسم طاقة التميّه "hydration energy" عند وضع أيون ضمن ماء (وفي حالة المذيبات غير الماء يطلق عليها بطاقة التذابوب (salvation energy)).

ويمكن الإشارة إلى التغيير الذي يحدث في خطوة التميّه هذه كما يلي :

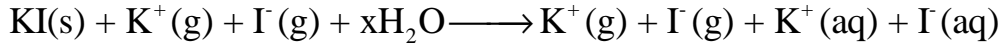
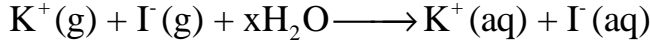
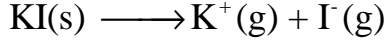


والتي تخبرنا بأن عدداً ما من جزيئات الماء، يصبح مقيداً بأيونات البوتاسيوم واليوديد عند التميّه في المحاليل المائية.

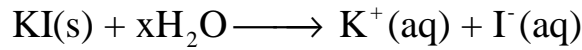
ويمكن تمثيل التغيير الكلي الحاصل عند إذابة KI في الماء بمجموع الخطوتين اللتين قمنا ببحثها للتو،

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

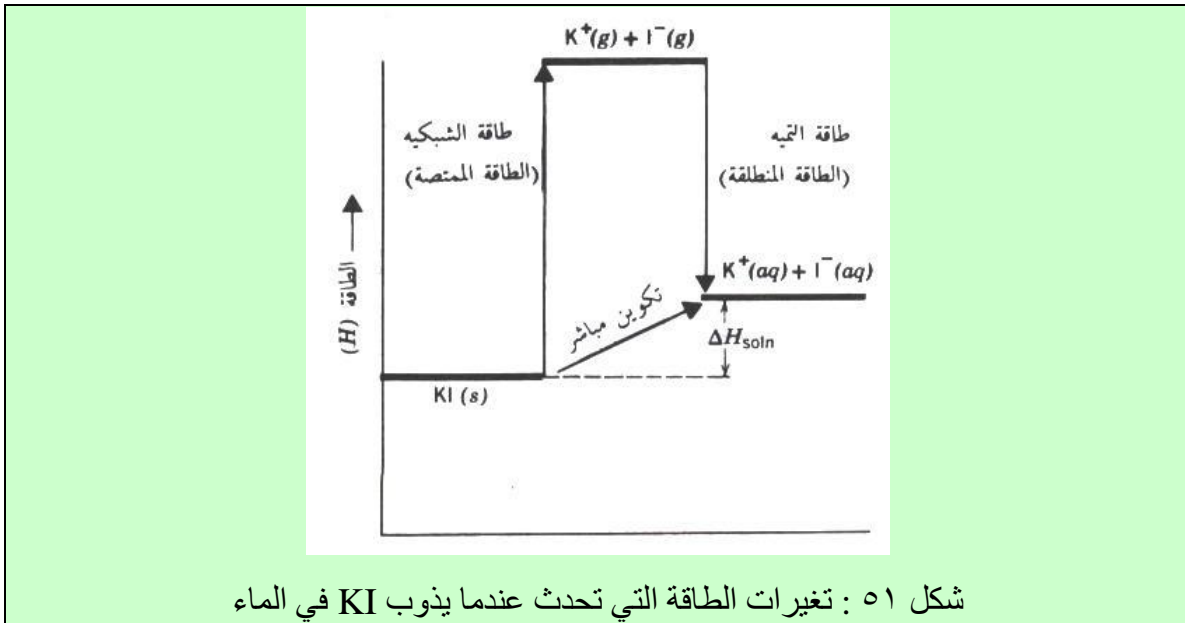
إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني



وباختزال الأصناف التي تظهر في كلا الجانبين نحصل على :



وتقابل طاقة الذوبان  $\Delta H_{\text{soln}}$ ، تغيير الطاقة النهائي الذي يحدث، وتساوي الفرق بين كمية الطاقة المزودة في الخطوة الأولى وكمية الطاقة المنطلقة خلال الخطوة الثانية



شكل ٥١ : تغيرات الطاقة التي تحدث عندما يذوب KI في الماء

فإذا كانت الطاقة الشبكية أكبر من طاقة التمي، فإن كمية من الطاقة يتوجب إضافتها عند إذابة المادة والعملية في هذه الحالة ماصة للحرارة. وهذا ما يحدث مع KI. وبالعكس عندما تزيد طاقة التمي عن الطاقة الشبكية، وهذا ما يحدث مع LiCl، تنطلق كمية أكبر من الطاقة، عندما تصبح الأيونات مميهة، مما هو مطلوب لتحطيم الشبكية الأيونية،



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

فنلاحظ حدوث تغيير مع انطلاق حرارة عندما تذوب المادة الصلبة. ويمكن مشاهدة العلاقة بين الطاقة الشبكية وطاقة التمييه في الجدول (١١).

**جدول (١١) : العلاقة بين الطاقة الشبكية وطاقة التمييه**

المركب	طاقة الشبكية kJ mol <sup>-1</sup>	طاقة التمييه kJ mol <sup>-1</sup>	ΔH <sub>soln</sub> المحسوبة kJ mol <sup>-1</sup>	ΔH <sub>soln</sub> المقاسة kJ mol <sup>-1</sup>
LiCl	+ 833	- 833	- 50	- 37.0
LiBr	+ 787	- 854	- 67	- 49.0
NaCl	+ 766	- 770	- 4	+ 3.9
NaBr	+ 728	- 741	- 13	- 0.602
KCl	+ 690	- 686	+ 4	+ 17.2
KBr	+ 665	- 657	+ 8	+ 19.9
KI	+ 632	- 619	+ 13	+ 20.3

لاحظ أن التوافق بين قيم حرارات الذوبان المحسوبة والمعيينة تجريبياً بعيدة عن الكمال. وما هذا إلا نتيجة لعدم دقة النماذج النظرية المستعملة في حساب كميات الطاقة هذه. ومع ذلك، بإمكاننا أن نرى أنه عندما تنتبأ النظرية بحدوث تغيير طارد للحرارة كبير، فإن الكمية التجريبية تناظر إطلاق كمية كبيرة من الطاقة. وبالمثل، عندما تنتبأ النظرية باتجاهات معيينة في قيم  $\Delta H_{soln}$ ، كما هو الحال مع (KI, KBr, KCl)، فإن القيم المحددة تجريبياً تتبع نفس الإتجاه. لذلك، فالتوافق في القيم كاف لدعم المناقشات المذكورة أعلاه.

وتسمح لنا التفسيرات السابقة بفهم تغييرات الطاقة التي تحدث خلال عملية الذوبان. إلا أنه من سوء الحظ، يصعب جداً التنبؤ مسبقاً لأية حالة من الحالات بكون عملية تكوين المحلول ماصة أو طاردة للحرارة. وهذا لأن نفس العوامل التي تقود الى طاقات تمييه عالية، تميل أيضاً الى التسبب في طاقات شبكية عالية. ومدى انجذاب أيون ما نحو ثنائي قطب المذيب يزداد كلما صغر الأيون، لأن الأيونات الأصغر تستطيع أن تدنو أكبر من جزيء المذيب مما تستطيعه الأيونات الأكبر. كما أن تفاعل المذيب مع الأيون يزداد أيضاً

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

كلما كبرت شحنة الأيون. ولكن مدى جذب الأيونات لبعضها بعضاً في الحالة الصلبة يزداد أيضاً مع تناقص الحجم وازدياد الشحنة، بحيث، أنه مع ازدياد طاقة التمييه، تصبح الطاقة الشبكية أكبر أيضاً. وهكذا فإن لدينا عاملين يتأثران بنفس الطريقة بتغييرات الحجم والشحنة، ومن غير الممكن فعلياً التنبؤ مسبقاً بأي من التأثيرين سيهيمن.

### العوامل المؤثرة في ذوبانية مادة صلبة في سائل

تعتمد إذابة مادة صلبة في سائل على عدة عوامل أهمها :

#### (1) طبيعة المذيب (السائل) Solvent Nature

عند إذابة مادة صلبة (أيونية مثلاً) في مذيب قطبي، فإن درجة إذابتها في ذلك المذيب القطبي تكون أكبر من درجة إذابتها في مذيب غير قطبي. فمثلاً : عند درجة حرارة الغرفة تكون إذابة مادة كلوريد الصوديوم في الماء (311 g) لكل لتر من المحلول، بينما تكون إذابتها في الجازولين (0.0 g).

وكذلك كلما كان المذيب أكثر قطبية، كانت إذابة المواد الصلبة الأيونية أكبر، فعند درجة حرارة الغرفة – مثلاً – تكون إذابة (NaCl) في الكحول الإيثيلي هي (0.51 g) لكل لتر من المحلول، وهي أقل بكثير من إذابة (NaCl) في الماء والتي تصل الى (311 g) لكل لتر من المحلول. ويعزى الفرق الى القطبية الأدنى لجزيء الكحول الإيثيلي مما ينتج عنه تجاذبات أدنى بالنسبة للأيونات.

#### (2) طبيعة المذاب Solute Nature

تختلف درجة إذابة المادة الصلبة في سائل حسب نوعية تلك المادة، فالمواد الأيونية (الإليكتروليات) تذوب في السوائل بدرجة أكبر منها في حالة المواد غير الأيونية (غير الإليكتروليات). فعند درجة حرارة الغرفة فإن كمية السكروز (غير الكتروليت) التي

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

يمكن إذابتها في الماء هي (311 g) لكل لتر من المحلول. ويعد ذلك أكبر من إذابة NaCl (الكلوريت) بحوالي أربع مرات. ولكن تعد هذه الأرقام مضللة الى حد ما. إذ يمكن إدراك عدد الجسيمات المشتركة على نحو أفضل بمقارنة الإذابة المولارية لكل منها. ففي حالة الملح يكون المحلول المشبع هو (5.3) مول، بينما يكون المحلول المشبع للسكر هو (3.8) مول. وبصفة عامة فقد لوحظ أن السوائل القطبية تذيب الإلكتروليتات بسهولة أكثر من غيرها من السوائل غير القطبية. ويمكن تفسير ذلك باعتبار أن القطبية الثنائية لجزيئات السائل القطبي مثل : الماء تساعد على فصل الأيونات من البلورات. كذلك فإن عملية الذوبان تصبح أكثر سهولة كلما زاد ثابت العزل للسائل المذيب، لأن ذلك سوف يساعد على خفض قوة التجاذب بين كل من الأنيونات والكاتيونات.

### قاعدة :

تذوب المادة الصلبة في السائل عندما يكون تركيبهما الكيميائي متشابه (الشبيه يذيب الشبيه like dissolves like)، حيث تعتمد قابلية ذوبان مادة صلبة في سائل على التجاذب المتبادل بين المذاب والمذيب، فمثلاً المواد الأيونية والمواد القطبية تذوب في المذيبات القطبية مثل الماء.

### أمثلة للقاعدة السابقة :

أ) المركبات العضوية الصلبة ذوات الروابط التساهمية (Covalent bonds) تذوب في المذيبات العضوية ذات الروابط التساهمية مثل : البنزين  $C_6H_6$ ، الإيثر  $R-O-R$ ، الأسيتون  $CH_3COCH_3$ ، رابع كلوريد الكربون  $CCl_4$ ، ولكن لن تذوب في المذيبات القطبية مثل الماء ( $H_2O$ ).

ب) المركبات الأيونية الصلبة (مثل NaCl) تذوب غالباً في المذيبات القطبية كالماء، وليس في المذيبات العضوية.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

(ج) سكر الجلوكوز (قطبي) يذوب في الماء (مذيب قطبي).  
والماء أشهر مذيب، وكذلك حمض الفلور HF، والأمونيا (NH<sub>3</sub>)، وثاني أكسيد الكبريت  
السائل (SO<sub>2</sub>(L)) فكلها تعتبر مذيبات جيدة للمركبات الأيونية.  
وبشكل عام فإن المادة القطبية تذوب في السائل ذي الطبيعة القطبية، أما المواد غير  
القطبية فستذوب في السوائل غير القطبية.  
وعلى الرغم من ذلك فيوجد بعض الشذوذ عن القاعدة أعلاه. أما حقيقة ميكانيكية الذوبان  
فليست معروفة بالتأكيد ويعتقد بأن السائل يسبب انقسام المادة الصلبة الى جسيمات  
صغيرة جداً تنتشر في المحلول. وبالنسبة للأجسام الصلبة فإن ثابت ثنائي القطب (ثابت  
العزل الكهربائي) (dielectric constant) للمذيب يكون مهماً. فالمذيبات العضوية لها  
ثابت ثنائي القطب صغير بينما المذيبات المتأينة يكون لها ثابت ثنائي القطب كبيراً.

### (أ) الذائبية ودرجة الحرارة Solubility and Temperature

عملية ذوبان صلب في سائل يعتمد على تفتيت المادة الصلبة بحيث تتوزع بين جزيئات  
السائل، وهذا يحتاج الى طاقة قد تكون أكبر من الطاقة الناتجة عن ارتباط جزيئات المذاب  
مع المذيب، ولهذا غالباً تنخفض درجة حرارة محلول عند إذابة صلب في سائل مثل  
ذوبان نترات البوتاسيوم KNO<sub>3</sub> في الماء H<sub>2</sub>O، ولذلك فإن هذا النوع تزداد الذائبية فيه  
بارتفاع درجة الحرارة.

عادة تمتص الحرارة عند إذابة صلب في سائل، واعتماداً على قاعدة لوشاتلييه، فإن ذوبان معظم  
الأجسام الصلبة يزداد بارتفاع درجة الحرارة.

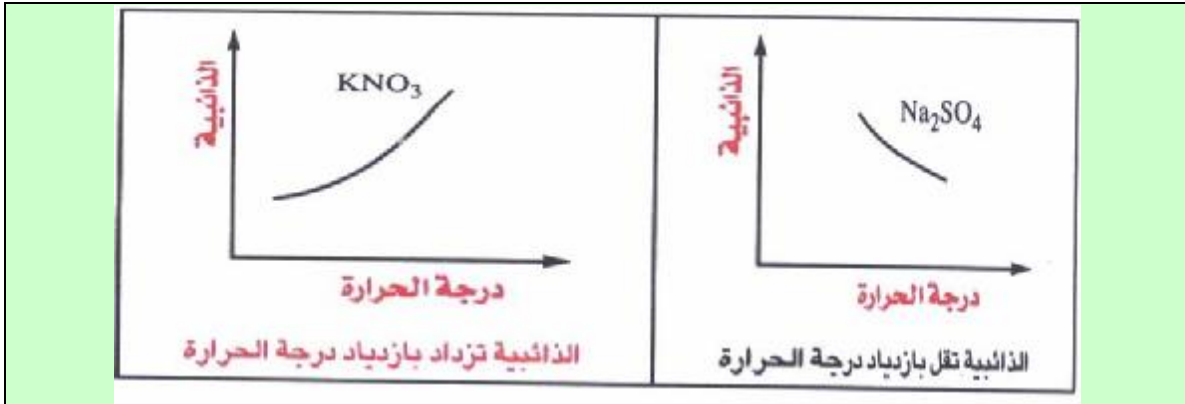
وهناك مواد ينتج عن ذائبيتها طرد للحرارة لهذا فإن هذه المواد تزداد ذائبيتها بانخفاض  
درجة الحرارة مثل ذائبية هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) في الماء أو ذائبية كبريتات

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

الصوديوم اللامائية  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  في الماء. و كربونات الصوديوم أحادية التميؤ (الماء)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، فهذه المواد تطلق حرارة عند الذوبان.

هناك شواذ لبعض المواد الصلبة عند ذوبانها حيث يقل ذوبانها بارتفاع درجة الحرارة.

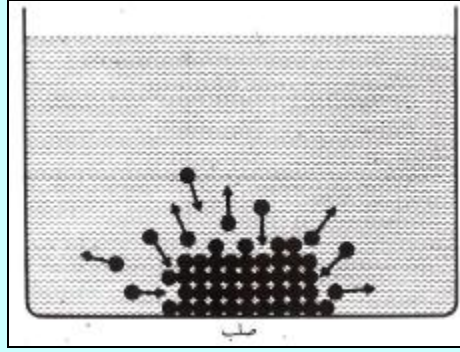


شكل (٥٢) : علاقة الذائبية بدرجة الحرارة لكبريتات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ونترات البوتاسيوم  $\text{KNO}_3$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

عرفنا فيما سبق ذائبية المادة بأنها كمية المذاب المطلوب للحصول على محلول مشبع في كمية معينة متفق عليها من المذيب. وعلى درجة حرارة معينة، يمثل المحلول المشبع المتلامس مع المذاب الصلب مثلاً آخر لحالة الإتزان الديناميكي. وكما هو موضح بالشكل (٥٣) تمر باستمرار جسيمات من المذاب الى المحلول وبنفس الوقت، تصطدم جسيمات المذاب الموجودة مسبقاً في المحلول باستمرار بالمذاب الصلب ملتصقة به. ورغم أننا هنا نبين هذا الإتزان هنا لمادة صلبة مذابة في سائل، إلا أن المفهوم نفسه يطبق على أي نوع من أنواع المحاليل (ماعدات الغازات - فكل الغازات قابلة للإمتزاج مع بعضها تماماً).



شكل ٥٣ : الذائبية كحالة من حالات الاتزان، المذاب يذوب بنفس المعدل الذي يتبلور فيه.

وبما أن المحلول المشبع المتلامس للمذاب الزائد يشكل اتزاناً ديناميكياً، فعندما يتعرض النظام الى اضطراب يمكن التنبؤ بتأثير هذا الاضطراب باستعمال مبدأ "لوشاتلييه". وتغيير درجة الحرارة يماثل مثل هذا النوع من الاضطرابات، وكما سنرى في فصل الإتزان أن الإرتفاع في درجة الحرارة يسهل تحويل موقع الإتزان باتجاه يتم امتصاص الحرارة فيه. لذلك، إذا كان إذابة المزيد من المذاب في المحلول المشبع مسبقاً يؤدي الى امتصاص الطاقة، فإن ذائبية تلك المادة تزداد عند رفع درجة الحرارة وبالعكس، إذا كان وضع المزيد من المذاب في المحلول المشبع عملية طاردة للحرارة، يصبح المذاب أقل "ذائبية" عند رفع درجة الحرارة.

وبشكل عام، تزداد ذائبية معظم المواد الصلبة والسائلة في المذيبات السائلة بازدياد درجة الحرارة.

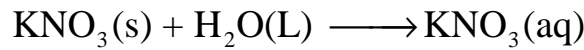
## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

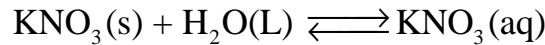
### أمثلة توضيحية لأثر الحرارة على ذوبان بعض المواد الصلبة في السوائل

#### مثال توضيحي (1)

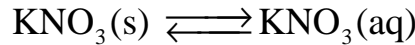
نفترض تحضير محلول مائي من نترات البوتاسيوم  $\text{KNO}_3(\text{aq})$  عند درجة حرارة  $(20.0\text{ }^\circ\text{C})$  بالمعادلات التالية :



ف نجد أن عملية الذوبان ماصة للحرارة أي أن امتصاص الحرارة يساعد  $\text{KNO}_3$  على الذوبان في الماء. وحينما يصل المحلول الى حالة التشبع تستقر حالة من الإتزان بين المحلول وجامد  $\text{KNO}_3$  الغير مذاب :



أو ببساطة :



أما عملية تكون البلورات الجامدة والماء من محلول  $\text{KNO}_3$  فتكون في هذه الحالة طاردة للحرارة. وعلى العموم يمكننا أن نقول أنه إذا كانت العملية ماصة للحرارة في أحد الإتجاهين فإن عكسها يكون طارداً للحرارة في الإتجاه المضاد. ونظراً الى حدوث عمليتي الذوبان والتبلور في الوقت نفسه بنفس المعدل عند الإتزان لذلك نرى أن استقرار النظام يحدث دون أي تغير حراري. أما إذا ارتفعت درجة الحرارة فإن ارتفاعها يساعد في الإتجاه المصاحب لامتصاص الحرارة وهو تكون المحلول. أما بعد رفع درجة الحرارة مباشرة فإن النظام يفقد حالة الإتزان ولا يستقر بإضافة المزيد من بلورات المادة. واستناداً الى مبدأ لوشاتلييه الفرنسي (1850 – 1936) في تفسير أثر درجة الحرارة على تغير الذوبان. والمبدأ يقول : إن حدوث مؤثر على نظام في حالة اتزان يدفع الحالة الى

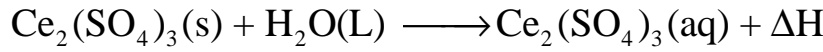
## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

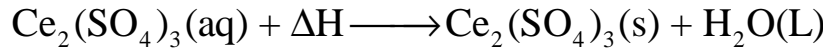
التغير للإقلال من أثر هذا المؤثر. والمؤثر في المثال السابق هو إضافة الطاقة الحرارية (ارتفاع درجة الحرارة) إلى محلول  $KNO_3$  المشبع وبذلك يزداد ذوبانها مع ارتفاع درجة الحرارة.

### مثال توضيحي (٢) :

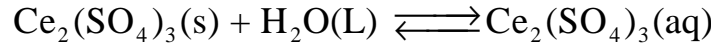
ذوبان كبريتات السيريوم  $Ce_2(SO_4)_3$  :



ف نجد أن عملية الذوبان طاردة للحرارة أي أن الحرارة تتصاعد عند ذوبان الجامد في الماء وعملية التبلور ماصة للحرارة :



و حينما يتشبع المحلول فإن اتزان النظام يعبر عنه بالمعادلة التالية :



فإذا ارتفعت درجة الحرارة حدث تبلور للمادة أي أن ذوبان المادة يقل بارتفاع درجة الحرارة.

وتستخدم العلاقة بين قابلية الذوبان ودرجة الحرارة في تنقية كثير من المواد. ففي حالات كثيرة نجد أن ترك محلول مركز ساخن لكي يبرد يكون عادةً مصحوباً بانفصال بلورات المادة. وإذا وضعت بعض بلورات صغيرة من المذاب النقي في المحلول أدى ذلك إلى الإسراع في عملية التبلور. وتستخدم هذه الطريقة في تنقية المواد من مختلف الشوائب التي تبقى بالمحلول عند إعادة تبلور المادة. وفي بعض الأحيان يكون لهذه الشوائب خواص متشابهة مع بلورات المادة من حيث الحجم والشكل والقطبية مما يجعلها قادرة على البقاء في بلورات المادة أثناء نموها وعلى وجه الخصوص إذا تم النمو ببطء.



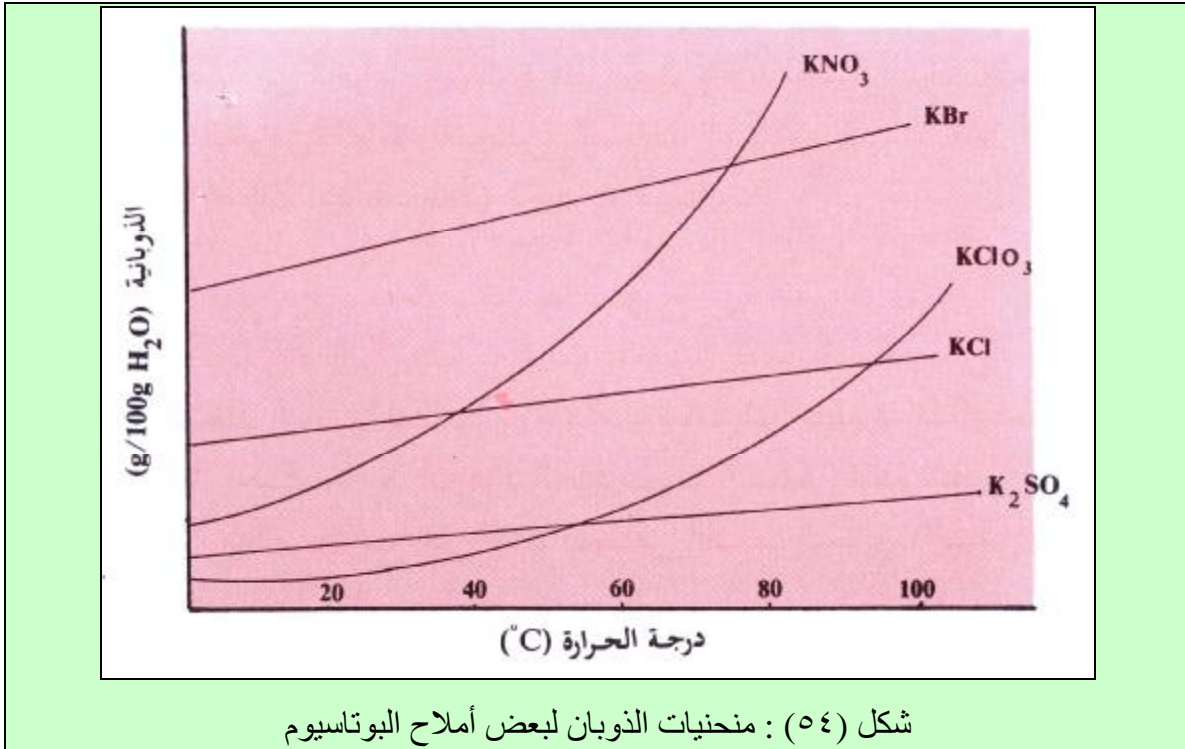
## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### منحنيات الذوبان

### Solubility Curves

يتغير ذوبان الأجسام الصلبة في السوائل مع درجة الحرارة. ومن المناسب تمثيل هذا التغير بالطرق البيانية عن طريق رسم كمية المادة المذابة كتابع لدرجة الحرارة والمنحنى الناتج يسمى بمنحنى الذوبان كما يتضح من الشكل (٥٤).



يتضح من الرسم للعلاقة بين الذوبان ودرجة الحرارة (شكل ٥٤) أن معظم المواد الصلبة يزيد ذوبانها بارتفاع درجة الحرارة. ويمكن أن تظهر منحنيات الذوبان تغيراً في الإتجاه وذلك راجع الى تغير في :

(١) بولي مورفي Polymorphic Change

(٢) أو الى تغير في تميؤ المادة.

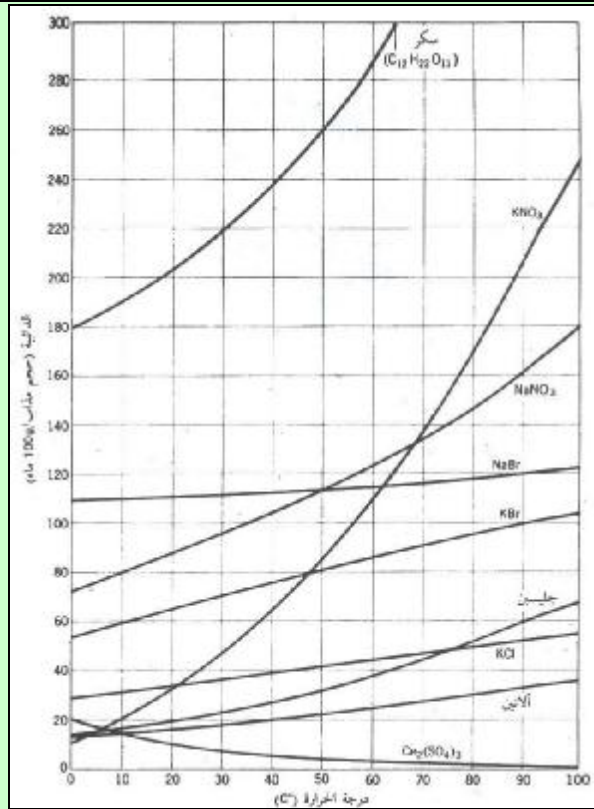
## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### التبلور التجزيئي

#### Fractional Crystallization

يوضح الشكل (٥٥) من خلال رسم بياني الأسلوب الذي تتغير معه الذائبية مع تغير درجة الحرارة لمجموعة متنوعة من المواد الصلبة النموذجية في الماء. ويتضح من منحنيات الذائبية هذه، أن تغير الذائبية مع درجة الحرارة يختلف تماماً باختلاف المواد. فالذائبية لبعض المواد، مثل  $KNO_3$ ، تتغير بسرعة كبيرة مع درجة الحرارة، بينما تتغير بالنسبة للمواد الأخرى بشكل تدريجي أكثر. وتشكل اختلافات السلوك هذه قاعدة لطريقة عملية مخبرية مفيدة تدعى التبلور التجزيئي، التي غالباً ما تستعمل في فصل الشوائب عن نواتج تفاعل كيميائي.



شكل (٥٥) : منحنيات الذائبية لبعض المواد الصلبة النموذجية في الماء

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

وفي هذه الطريقة العملية، تتم إذابة الناتج أولاً في كمية صغيرة من المذيب الساخن – وفي العادة يستعمل مذيب تكون ذائبية الناتج فيه أقل من ذائبية الشوائب. وعندما يترك المحلول الساخن ليبرد، يفصل الناتج النقي من المزيج، مخلفاً وراءه الشوائب. وأخيراً، يجري ترشيح بلورات الناتج من المحلول المبرد وتجفف. هذا وإن كمية الناتج النقي التي يمكن استخلاصها بهذه الطريقة تعتمد على تركيز الشوائب وذائبيتها بالنسبة لذائبية المادة المطلوبة.



شكل (٥٦) : يتكون سكر النبات عن طريق تبلور السكر من محلول مشبع يجري تبريده ببطء

### ملخص لبعض الطرق المستخدمة للتعبير عن تركيز محاليل المواد الصلبة في السوائل

(١) النسبة المئوية الوزنية (Weight Percentage) : وهي عدد الجرامات من المذاب في (100 g) من المحلول.

$$\text{Wt}\% = \frac{m_2}{m_{\text{sol}}} \times 100$$

(٢) المولارية (الجزئية الحجمية) (Molarity (C) : عدد المولات من المذاب في لتر من المحلول.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$\text{Molarity (C)} = \frac{n_2}{V_{\text{sol}}(\text{ml})} \times 1000$$

٣) العلاقة بين المولارية (C) والنسبة المئوية الوزنية (Wt%) والكثافة (d) :

$$\text{Molarity (C)} = \frac{\text{Wt\%} \times d \times 1000}{M_w(\text{solute})}$$

٤) العيارية (N) Normality : هي عدد المكافئات الجرامية من المذاب في لتر من المحلول.

$$\text{Normality (N)} = \frac{Eq_2}{V_{\text{sol}}(\text{ml})} \times 1000$$

ويتم حساب عدد المكافئات الجرامية للمذاب (Eq) من العلاقة :

$$Eq = \frac{M_w}{n_{(\text{H}^+, \text{OH}^-, \ominus)}}$$

٥) المولالية (الجزئية الوزنية) Molality : هي عدد المولات (الجزئيات الجرامية) من المذاب في كيلوجرام من المذيب.

$$\text{molality (m)} = \frac{n_2}{m_1(\text{g})} \times 1000$$

٦) الكسر المولي (X) Mole Fraction : هو النسبة بين عدد مولات المادة (مذيب أو مذاب) الى العدد الكلي لمولات جميع المواد المكونة للمحلول.

$$X_A = \frac{n_A}{n_t}$$

٧) النسبة المئوية المولية (الجزئية) : هي عدد المولات من المذاب في (100) مول من المحلول :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$X\% = \frac{n_2}{n_{sol}} \times 100$$

٨) النسبة المئوية الحجمية (V%) : Volume Percentage

$$V\% = \frac{V_2}{V_{sol}} \times 100$$

٩) قوة المحلول (S) Strength : هو عدد جرامات المذاب الموجودة في لتر من المحلول.

قوة المحلول = العيارية × الوزن المكافئ

$$\text{Strength (S)} = N \times Ew_2$$

وكذلك فإن :

قوة المحلول = المولارية × الوزن الجزيئي

$$\text{Strength (S)} = C \times Mw$$

ويمكن دمج القانونين السابقين :

$$N \times Ew = C \times Mw$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### الخواص التجمعية (المتراطة) لمحاليل المواد الصلبة في السوائل Colligative Properties of Solutions

تسمى الخواص التي تعتمد على عدد جسيمات المذاب في المحلول، بدلاً من اعتمادها على طبيعتها الكيميائية بالخصائص المترابطة.

وهي خواص تعتمد على تركيز المذاب في المحلول، أو عدد جسيمات المذاب الموجودة في المحلول والناجمة من إذابة مادة غير متطايرة وهي كما يلي :

(١) **انخفاض في الضغط البخاري** : وسبق أن رأينا أنه بناء على قانون راؤولت، تتسبب إضافة مذاب غير متطاير الى مادة ما في تخفيض ضغطها البخاري. وفي تفسيرنا لسبب حدوث ذلك، لم نذكر حول طبيعة المذاب فيما عدا كونه غير قادر على مغادرة المحلول وأنه لا يتفكك.

(٢) ارتفاع في درجة الغليان.

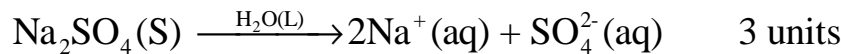
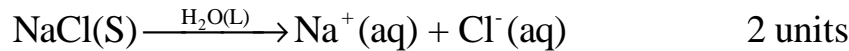
(٣) انخفاض في درجة التجمد

(٤) كما يكتسب المذيب خاصية الإنتشار الغشائي (الضغط الأسموزي).

وتعرف الخواص السابقة بالخواص العامة أو الخواص التجمعية للمحاليل.

**(س) هل تعتمد الخواص التجمعية للمحاليل على طبيعة المذاب (نوعه)؟**

(ج) لا ، لا تعتمد الخواص التجمعية على طبيعة المذاب ولكنها تعتمد فقط على عدد وحداته الفعالة (جسيمات : جزيئات أو أيونات) في المحلول. فبعض المواد تذوب في المحلول لكن جزيئاتها لا تتفكك كما في السكر. بينما مواد مثل (NaCl, CaCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) هي مواد تتفكك الى أكثر من وحدة عند ذوبانها في الماء :



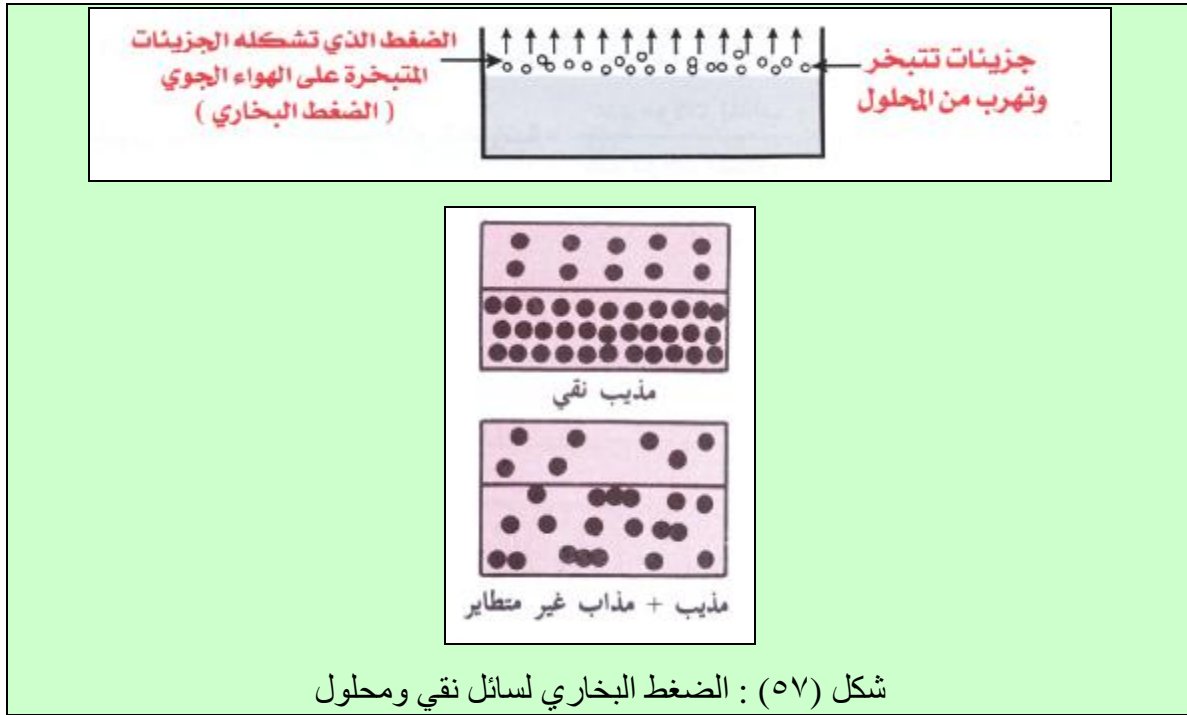
## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### الإنخفاض في الضغط البخاري

#### The Depression (lowering) of the Vapour Pressure

من المعلوم أن السوائل تميل جزيئاتها للهروب (التبخّر)، ونتيجة لتصاعدها تشكل ضغطاً على الهواء الجوي وهذا الضغط يسمى الضغط البخاري (شكل ٥٧)

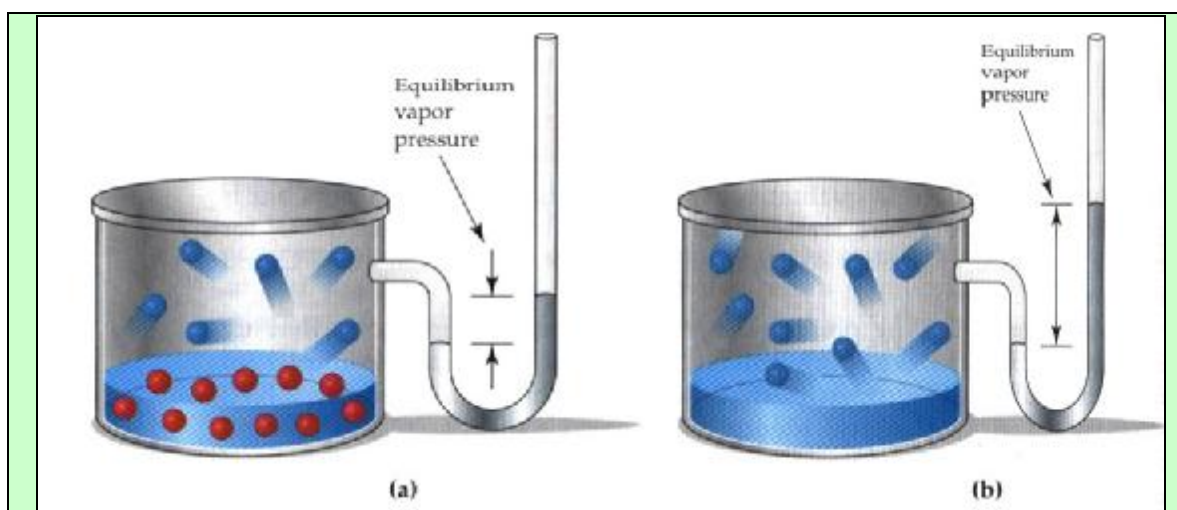
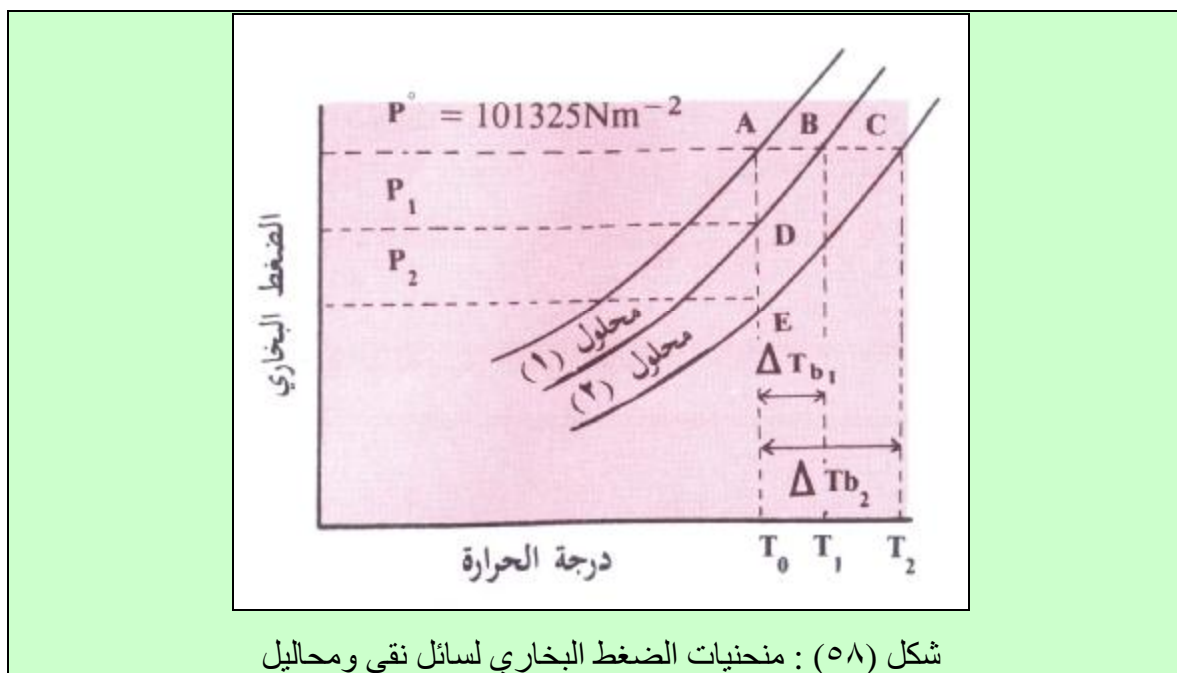


شكل (٥٧) : الضغط البخاري لسائل نقي ومحلول

وسينخفض الضغط البخاري لسائل ما (مذيب) عند إذابة مادة غير متطايرة. حيث يلاحظ أن عدد الجزيئات عند السطح القابلة للتطاير قد قل، بوجود مذاب غير متطاير ويترتب على ذلك انخفاض الضغط البخاري كما يتضح من الشكل (٥٨).

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

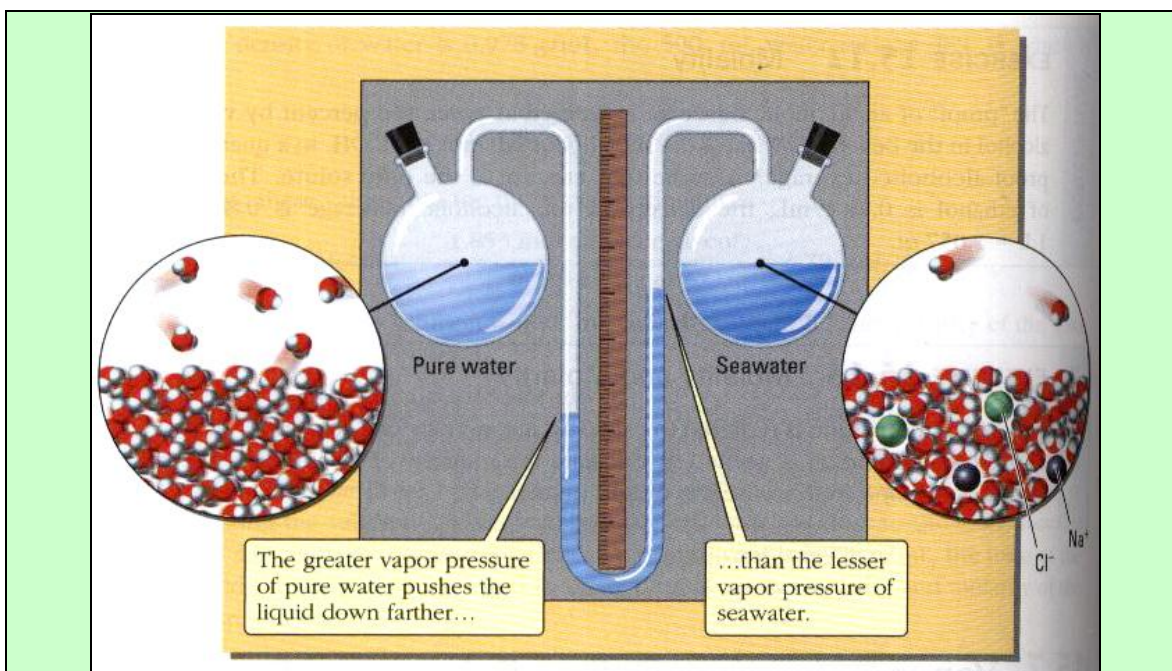


**Fig. 59** : The equilibrium vapor pressure of a solution with :  
 a) a nonvolatile solute is always lower than that of (b) the pure solvent by an amount that depends on the mole fraction of the solvent.

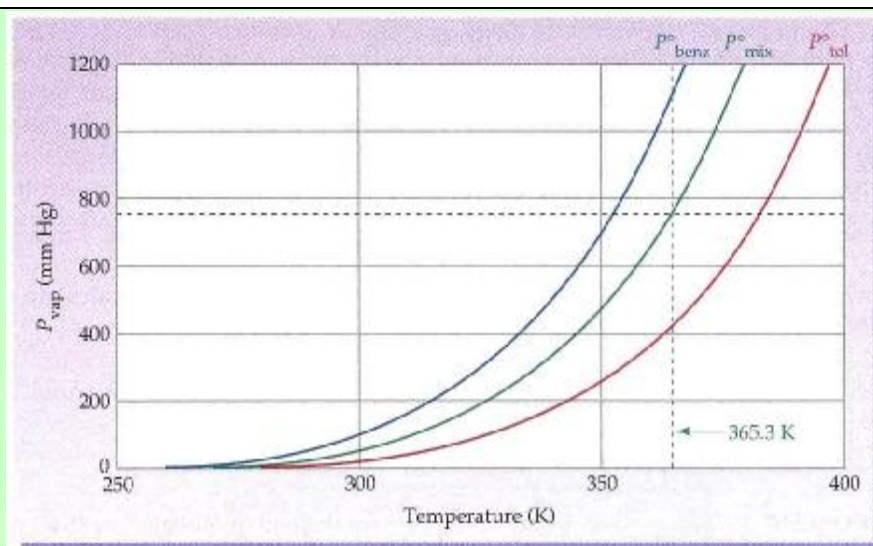


## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني



**Fig. 60 :** The vapor pressure of pure water and that of sea water. Seawater is an aqueous solution of NaCl and many other salts. The vapor pressure over an aqueous solution is not as great as that over pure water at the same temperature.



**Fig. 61 :** Vapor-pressure curves for pure benzene (blue), pure toluene (red), and a 1 : 1 mixture of the two (green). The mixture boils at 92.2 °C (365.3 K) at atmospheric pressure.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

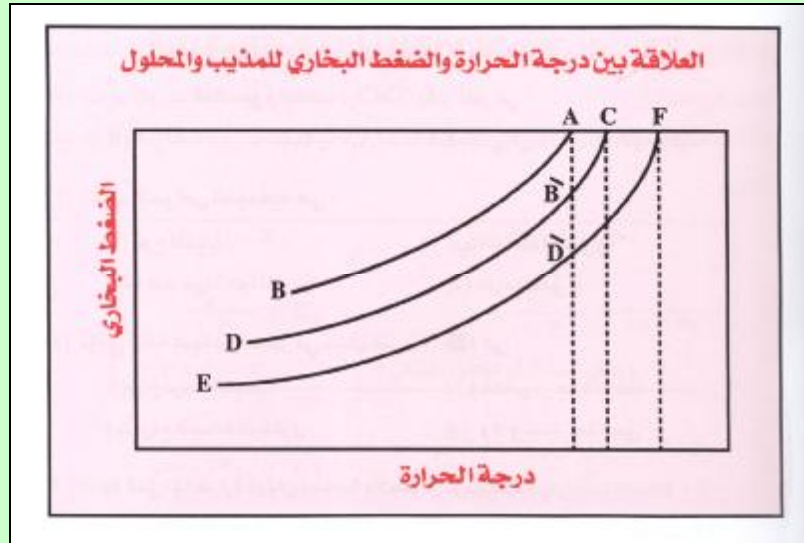
**س) علل : ينخفض الضغط البخاري للسائل عند إذابة مادة غير متطايرة فيه؟**

ج) عند إذابة مادة صلبة فإن وحدات المادة الصلبة الذائبة في السائل تجذب إليها جزيئات السائل وتنتشر جزيئاً على السطح، وتعيق جزيئات السائل من الهروب (التبخر) ولذلك ينخفض الضغط البخاري.

**استنتاج :**

الضغط البخاري للسائل النقي (المذيب النقي  $P^0$ ) أكبر من الضغط البخاري للسائل (المحلول) بعد إذابة مادة صلبة فيه.

س) **وضح العلاقة بين درجة الحرارة والضغط البخاري للمذيب والمحلول من خلال الرسم بالشكل (٦٢).**



شكل ٦٢

توضيح الرسم (شكل ٦٢) :

- المنحنى AB يمثل العلاقة بين الضغط البخاري ودرجة الحرارة للمذيب، والمنحنى CD يمثل العلاقة بين الضغط البخاري ودرجة الحرارة للمحلول، ونستنتج من المنحنيين أن الضغط البخاري للمحلول أقل من الضغط البخاري للمذيب النقي، حيث أن المسافة AB' تعبر عن قيمة الإنخفاض في الضغط البخاري للمذيب.
- المنحنى FE يمثل العلاقة بين الضغط البخاري ودرجة الحرارة لمحلول تركيزه أكبر، ونستنتج من المقارنة بين المنحنى CD والمنحنى FE أن زيادة التركيز للمحلول تقلل من الضغط البخاري. حيث أن المسافة AD' تعبر عن قيمة الإنخفاض في الضغط البخاري.

### الإنخفاض النسبي في الضغط البخاري

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### Relative Lowering of Vapour Pressure

يعرف الإنخفاض النسبي في الضغط البخاري بأنه : النسبة بين الإنخفاض في الضغط البخاري ( $\Delta P$ ) للمحلول ( $P_1$ ) والضغط البخاري للمذيب النقي ( $P^0$ ) أي أن :

$$\frac{P^0 - P_1}{P^0} = \frac{\Delta P}{P^0} = \text{الإنخفاض النسبي في الضغط البخاري}$$

حيث :  $P^0$  : الضغط البخاري للسائل النقي،  $P_1$  : الضغط البخاري للمحلول

$\Delta P$  : الإنخفاض في الضغط البخاري  $\frac{P^0 - P_1}{P^0}$  أو  $\frac{\Delta P}{P^0}$  : الإنخفاض النسبي في الضغط

البخاري.

### العلاقة بين الإنخفاض النسبي في الضغط البخاري وعدد جسيمات المذاب في المحلول (قانون راؤولت) :

هذه العلاقة أوجدها العالم راؤولت وينص قانونه على أن : (الإنخفاض النسبي في الضغط البخاري يتناسب طردياً مع عدد جسيمات المذاب الموجودة في المحلول، ولا يعتمد على طبيعة هذه المادة المذابة).

### مثال توضيحي :

عدد مولات المذيب =  $n_1$  ، عدد مولات المذاب =  $n_2$

و  $X_2$  : الكسر المولي للمذاب،  $X_1$  : الكسر المولي للمذيب

يمكن عندئذ كتابة الإنخفاض النسبي في الضغط البخاري وفقاً لقانون راؤولت كما يلي :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$\frac{P^{\circ} - P_1}{P^{\circ}} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\frac{P^{\circ} - P_1}{P^{\circ}} = X_2$$

$$\frac{\Delta P}{P^{\circ}} = X_2$$

$$\Rightarrow \Delta P = P^{\circ} X_2$$

ويمكن حساب  $P_1$  من العلاقة  $\left(\frac{\Delta P}{P^{\circ}} = X_2\right)$  كما يلي :

$$\frac{\Delta P}{P^{\circ}} = X_2$$

$$\frac{P^{\circ} - P_1}{P^{\circ}} = (1 - X_1)$$

$$P^{\circ} - P_1 = P^{\circ} (1 - X_1)$$

$$P^{\circ} - P_1 = P^{\circ} - P^{\circ} X_1$$

$$- P_1 = - P^{\circ} X_1$$

$$\Rightarrow P_1 = P^{\circ} X_1$$

ويمكن صياغة قانون راؤولت من العلاقة  $\left(\frac{\Delta P}{P^{\circ}} = X_2\right)$  بالطريقة التالية :

(الإنخفاض النسبي في الضغط البخاري يساوي الكسر المولي للمذاب في المحلول).

ومن المعادلة السابقة يتضح أن الضغط البخاري لجزيئات المذيب فوق المحلول تعتمد على النسبة بين جسيمات المذيب ومجموع الجسيمات في المحلول (أي الكسر المولي للمذيب X).

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### تعيين الوزن الجزيئي من الإنخفاض النسبي في الضغط البخاري :

في حالة المحاليل المخففة فإن :

$$n_1 + n_2 \approx n_1$$

وبالتالي فإن :

$$\frac{P^0 - P_1}{P^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\frac{P^0 - P_1}{P^0} = \frac{n_2}{n_1}$$

$$\frac{P^0 - P_1}{P^0} = \frac{m_2 / Mw_2}{m_1 / Mw_2}$$

$$\Rightarrow \frac{P^0 - P_1}{P^0} = \frac{m_2 \cdot Mw_1}{m_1 \cdot Mw_2}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta P}{P^0} = \frac{m_2 \cdot Mw_1}{m_1 \cdot Mw_2}$$

### مثال (٢٩)

عند إذابة (18 g) من السكر في (100 g) من الماء وجد أن الضغط البخاري عند درجة حرارة (20 °C) قد انخفض من (17.53 torr) إلى (17.23 torr)، احسب الوزن الجزيئي للسكر (Mw)، علماً بأن الوزن الجزيئي للماء (18 g/mol).

### الحل

بتطبيق العلاقة :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$\frac{P^{\circ} - P_1}{P^{\circ}} = \frac{m_2 M_{w_1}}{m_1 M_{w_2}}$$

$$\frac{(17.53 - 17.23)}{17.53} = \frac{18 \text{ g} \times 18 \text{ g/mol}}{100 \text{ g} \times M_{w_2}}$$

$$100 \times M_{w_2} \times 0.3 = 18 \times 18 \times 17.53$$

$$M_{w_2} = \frac{18 \times 18 \times 17.53}{100 \times 0.3}$$

$$M_{w_2} = 189.324 \text{ g/mol}$$

### مثال (٣٠)

انخفض ضغط (6 mol) من سائل ما بمقدار (20 torr) عند إذابة (2 mol) من مادة صلبة فيه، احسب الضغط البخاري للسائل.

### الحل

المطلوب في المسألة الضغط البخاري للسائل النقي  $P^{\circ}$ ، ويمكن إيجاده من خلال العلاقة :

$$\frac{\Delta P}{P^{\circ}} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\frac{20}{P^{\circ}} = \frac{2}{2 + 6}$$

$$\frac{20}{P^{\circ}} = \frac{2}{8}$$

$$2 P^{\circ} = 8 \times 20 \Rightarrow P^{\circ} = \frac{8 \times 20}{2} = 80 \text{ torr}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (٣١)

أذيب (10 g) من مادة اليوريا الصلبة  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  في 49.5 g من التولوين السائل  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  فإذا كان الضغط البخاري للمحلول يساوي 26 torr، احسب الضغط البخاري للمذيب النقي. الكتل الذرية : (H = 1, C = 12, N = 14, O = 16).

### الحل

أولاً/ نوجد عدد المولات لكل مادة :

عدد مولات اليوريا الصلبة  $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$  :  $(n_2)$

$$n_{\text{urea}} = \frac{m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}{\text{Mw}_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}$$

$$n_{\text{urea}} = \frac{10}{12 + 16 + 2(14 + 2)}$$

$$n_{\text{urea}} = \frac{10 \text{ g}}{60 \text{ g mol}^{-1}} = 0.167 \text{ mol}$$

عدد مولات التولوين السائل  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)$  :  $(n_1)$

$$n_{\text{toluene}} = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3}}{\text{Mw}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3}}$$

$$n_{\text{toluene}} = \frac{49.5}{(6 \times 12) + (5 \times 1) + (1 \times 12) + (3 \times 1)}$$

$$n_{\text{toluene}} = \frac{49.5 \text{ g}}{92 \text{ g mol}^{-1}} = 0.538 \text{ mol}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

ثانياً / نوجد الكسر المولي للمذاب  $X_2$  كما يلي :

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$X_2 = \frac{n_{\text{CO(NH}_2)_2}}{n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} + n_{\text{CO(NH}_2)_2}}$$

$$X_2 = \frac{0.167}{0.538 + 0.167}$$

$$X_2 = 0.237$$

ثالثاً / والآن يمكن حساب الضغط البخاري للمذيب النقي (السائل النقي) كما يلي :

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = X_2$$

$$\frac{P^\circ - 26}{P^\circ} = 0.237$$

$$P^\circ - 26 = 0.237 P^\circ$$

$$P^\circ - 0.237 P^\circ = 26$$

$$P^\circ (1 - 0.237) = 26$$

$$0.763 P^\circ = 26$$

$$P^\circ = \frac{26}{0.763} = 34.08 \text{ torr}$$

طريقة مختصرة لحل السؤال السابق :

$$P = P^\circ \cdot X_1 \Rightarrow P^\circ = \frac{P}{X_1}$$

$$P^\circ = \frac{P}{\left( \frac{n_{\text{Toluene}}}{n_{\text{Toluene}} + n_{\text{Urea}}} \right)} \Rightarrow P^\circ = \frac{26}{\left( \frac{49.5}{92} + \frac{10}{60} \right)}$$

$$P^\circ = \frac{26}{0.763} \Rightarrow P^\circ = 34.08$$



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (٣٢)

أذيب 50 g من السكر  $C_{12}H_{22}O_{11}$  (مادة غير متأينة وغير متطايرة) في كمية من الماء لإعداد محلول مولاليته 1.25 molal احسب :  
 (أ) عدد جرامات الماء اللازم لتحضير هذا المحلول  
 (ب) الإنخفاض في الضغط البخاري للمحلول عند  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، إذا علمت أن الضغط البخاري للماء النقي عند درجة  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  هو 23.8 torr  
 الكتل الذرية : (H = 1, C = 12, O = 16)

### الحل

(أ) الجواب : عدد جرامات الماء : 116.96 g  
 (ب) الجواب : الإنخفاض في الضغط البخاري للمحلول : ( $\Delta P = 0.524\text{ torr}$ )

### مثال (٣٣)

الضغط البخاري للماء النقي هو (23.76 mm.Hg) عند  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  والضغط البخاري للمحلول (23.32 mmHg) احسب الوزن الجزيئي للمادة المذابة إذا كان المحلول يحتوي على 5.4 g من مادة غير متطايرة مذابة في 90 g من الماء.

### الحل

الجواب : الوزن الجزيئي للمادة المذابة يساوي  $57.45\text{ g mol}^{-1}$

### مثال (٣٤)

يضاف مقدار من الجلايكول إيثلين  $C_2H_4(OH)_2$  الى 2 Kg من الماء في راديوتر سيارة حيث يكون ضغط بخار الماء في المحلول يساوي 457 mmHg في الدرجة  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  احسب مقدار الجلايكول إيثلين المضاف، علماً بأن ضغط بخار الماء النقي عند هذه الدرجة 525.8 mmHg والجلايكول إيثلين لا يتفكك.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### الحل

لحل هذه المسألة نوجد:

- أولاً  $X_1$  من العلاقة  $P = P^\circ \cdot X_1$
- وبعد ذلك نوجد  $X_2$  من العلاقة  $X_2 = 1 - X_1$
- ومن قيمة  $X_2$  نوجد  $n_2$  ومنها نوجد  $m_2$

الجواب : كمية الجلايكول ايتلين المضافة تساوي : ( $m_2 = 1038.5 \text{ g}$ )

### مثال (٣٥)

عند  $25^\circ \text{C}$  يبلغ ضغط بخار الماء  $23.7 \text{ torr}$ ، احسب ضغط بخار المحلول الذي يحتوي على  $84 \text{ g}$  من الفركتوز ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) في  $250 \text{ g}$  من الماء (الكتل الذرية =  $\text{C} = 12, \text{H} = 1, \text{O} = 16$ )

### الحل

الجواب :  $P = 22.93 \text{ torr}$

### مثال (٣٦)

احسب الضغط البخاري حسب قانون راؤولت لمحلول ناتج عن إذابة  $43.68 \text{ g}$  من سكر ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) في  $245 \text{ g}$  من الماء عند  $25^\circ \text{C}$  علماً بأن كثافة الماء عند هذه الدرجة  $0.9971 \text{ g/ml}$  وضغطه البخاري يساوي  $23.756 \text{ mmHg}$  (الأوزان الذرية :  $\text{C} = 12, \text{H} = 1, \text{O} = 16$ )

### الحل

الجواب :  $23.535 \text{ mm. Hg}$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (٣٧)

عند إذابة (102 g) من سكر ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) في 375 g من الماء. فإذا كان الضغط البخاري للماء النقي 23.76 torr فاحسب :

(١) الكسر المولي للمذاب والمذيب. (٢) الإنخفاض في الضغط البخاري للمحلول.

### الحل

الجواب : (١) ( $X_2 = 0.014, X_1 = 0.9858$ ) (٢)  $\Delta P = 0.33 \text{ torr}$

### مثال (٣٨)

إذا كان ضغط بخار الماء النقي عند درجة حرارة معينة يساوي (23.4 mmHg) بعد إذابة كمية من مادة صلبة بحيث أصبح كسرهما المولي في المحلول (0.21) فأوجد ضغط بخار الماء عند نفس الدرجة.

### الحل

الجواب :  $P = 18.49 \text{ cm Hg}$

### مثال (٣٩)

أدت إذابة ( $m_2 \text{ g}$ ) من المذاب في ( $m_1 \text{ g}$ ) من مذيب وزنه الجزيئي ( $Mw_1$ ) الى تكوين محلول متجانس انخفض فيه ضغط بخار المذيب بمقدار ( $\Delta P \text{ atm}$ ) فإذا علمت أن ضغط بخار المذيب نقياً عند نفس درجة الحرارة هو ( $P^\circ$ ) فكيف تحسب الوزن الجزيئي للمذاب.

### الحل

نوجد أولاً ( $n_2$ ) للمذاب من العلاقة :  $\frac{P^\circ - P_1}{P^\circ} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$

ثم نجد الوزن الجزيئي بعد ذلك من العلاقة :

$$n_2 = \frac{m_2}{Mw}, \quad Mw = \frac{m_2}{n_2}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### الإنخفاض النسبي في الضغط البخاري للمحاليل الإليكترولينية

يعتمد انخفاض الضغط البخاري (كذلك بقية الخواص التجمعية) على عدد الجسيمات الموجودة في المحلول. فمول واحد من مادة لا إليكترولينية مثل السكر، تعطي 1 mol من الجسيمات عند وضعها في 100 mol من الماء. إلا أن المحلول المحتوي على 1 mol من إليكتروليت مثل NaCl فيحتوي على 2 mol من الجسيمات الأخرى – أي 1 mol من أيونات الصوديوم  $\text{Na}^+$  و 1 mol من أيونات  $\text{Cl}^-$  وبالنتيجة يحتوي المحلول ذو التركيز 0.01 كسر مولي NaCl فعلياً على ضعف عدد جسيمات المذاب مما لو كان لدينا محلول لا إليكتروليني كسره المولي 0.01 ومن الناحية النظرية فإن الإنخفاض في الضغط البخاري (كذلك بقية الخواص التجمعية) يجب أن يكون ضعف الإنخفاض الناتج من محلول سكروز كسره المولي 0.01. وبأسلوب مشابه، فإن 1 mol من  $\text{CaCl}_2$  يعطي 3 mol من الأيونات في المحلول، وهكذا يجب أن يكون الإنخفاض في الضغط البخاري لمحلول من  $\text{CaCl}_2$  كسره المولي 0.01 ثلاثة أضعاف الإنخفاض الحاصل لمحلول سكروز كسره المولي 0.01. وهذه التنبؤات حول NaCl و  $\text{CaCl}_2$  ليست فعلياً دقيقة تماماً، كما سنرى فيما بعد ولكنها قريبة من الحقيقة.

### مثال (٤٠)

تم تحضير محلول من كلوريد الكالسيوم  $\text{CaCl}_2$  عن طريق إذابة 25.0 g من  $\text{CaCl}_2$  في 500 g تماماً  $\text{H}_2\text{O}$  فما الضغط البخاري المتوقع لهذا المحلول عند  $80^\circ\text{C}$ ؟ وإذا علمت أن للماء ضغطاً بخارياً يعادل 47.3 kPa عند  $80^\circ\text{C}$ ، فكم سيكون الضغط البخاري للمحلول لو لم يكن  $\text{CaCl}_2$  إليكترولينيًا؟

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### الحل

لحل هذه المسألة يجب علينا استعمال قانون "راؤولت".

$$P_{\text{solution}} = X_{\text{solvent}} P_{\text{solvent}}^{\circ}$$

لذلك فإننا نحتاج الى حساب الكسر المولي للماء بالنسبة لكلوريد الكالسيوم  $\text{CaCl}_2$  :

$$n_{\text{CaCl}_2} = \frac{m_{\text{CaCl}_2}}{Mw_{\text{CaCl}_2}} = \frac{25.0\text{g}}{111\text{g mol}^{-1}} = 0.225 \text{ mol CaCl}_2$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{Mw_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{500\text{g}}{18.0\text{g mol}^{-1}} = 27.8 \text{ mol H}_2\text{O}$$



$$X_{\text{solvent}(\text{H}_2\text{O})} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{(\text{Ca}^{2+}, 2\text{Cl}^-)}} = \frac{27.8 \text{ mol H}_2\text{O}}{27.8\text{mol H}_2\text{O} + 0.675 \text{ mol of ions}} = 0.975$$

لذلك فإن الضغط البخاري للمحلول يساوي :

$$P_{\text{solution}} = X_{\text{solvent}} P_{\text{solvent}}^{\circ}$$

$$P_{\text{solution}} = 0.975 \times 47.3 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{solution}} = 46.1 \text{ kPa}$$

وبفرض أن  $\text{CaCl}_2$  ليس الكتروليتاً فإن الكسر المولي للماء عنها سيكون :

$$X_{\text{solvent}(\text{H}_2\text{O})} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CaCl}_2}} = \frac{27.8 \text{ mol H}_2\text{O}}{27.8\text{mol H}_2\text{O} + 0.225 \text{ mol CaCl}_2} = 0.993$$

وبالتالي فإن الضغط البخاري للمحلول حينئذ :

$$P_{\text{solution}} = X_{\text{solvent}} P_{\text{solvent}}^{\circ}$$

$$P_{\text{solution}} = 0.993 \times 47.3 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{solution}} = 47.0 \text{ kPa}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

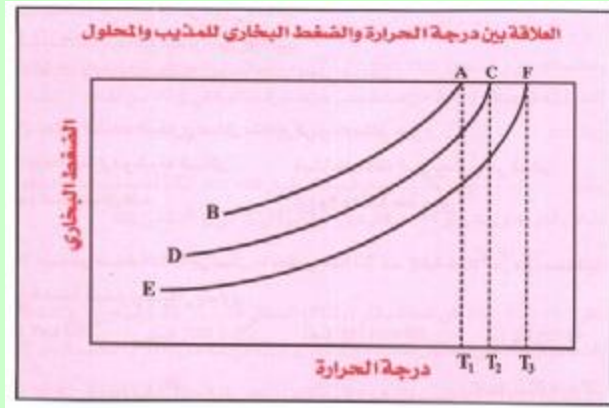
إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### الإرتفاع في درجة الغليان

#### The Elevation of the Boiling Point

أخذنا فيما سبق أنه وفقاً لقانون راؤولت فإن إضافة مذاب غير متطاير الى سائل يؤدي الى انخفاض الضغط البخاري للسائل، وقد وجد أن الإنخفاض في الضغط البخاري يؤدي الى ارتفاع في درجة غليان المحلول حيث أن السائل لن يغلي حتى يصبح ضغطه البخاري مساوياً للضغط الواقع فوقه.

س) وضح من خلال الرسم التالي أثر إذابة مادة صلبة غير متطايرة على درجة الغليان.  
ج) يمكن توضيح ذلك من الرسم التالي (شكل ٦٤) :



شكل ٦٤

توضيح الرسم (شكل ٦٤)

- المنحنى AB يمثل العلاقة بين الضغط البخاري ودرجة الحرارة للمذيب.
- المنحنى CD يمثل العلاقة بين الضغط البخاري ودرجة الحرارة للمحلول.
- المنحنى FE يمثل العلاقة بين الضغط البخاري ودرجة الحرارة لمحلول تركيزه أعلى.
- $T_1$  : تمثل درجة غليان المذيب،  $T_2$  : تمثل درجة غليان المحلول، نستنتج أنه عند إذابة مادة غير متطايرة في سائل فإن درجة غليان السائل ترتفع. حيث أن المسافة  $(T_1 - T_2)$  تمثل الإرتفاع في درجة الغليان.
- $T_3$  : تمثل درجة غليان المحلول الأعلى تركيزاً، نستنتج من ذلك أنه كلما زاد تركيز المحلول تزداد درجة غليانه، حيث أن المسافة  $(T_1 - T_3)$  تمثل قيمة الإرتفاع في درجة الغليان للمحلول الأعلى تركيزاً.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

**س) علل : ترتفع درجة غليان سائل عند إذابة مادة صلبة فيه.**

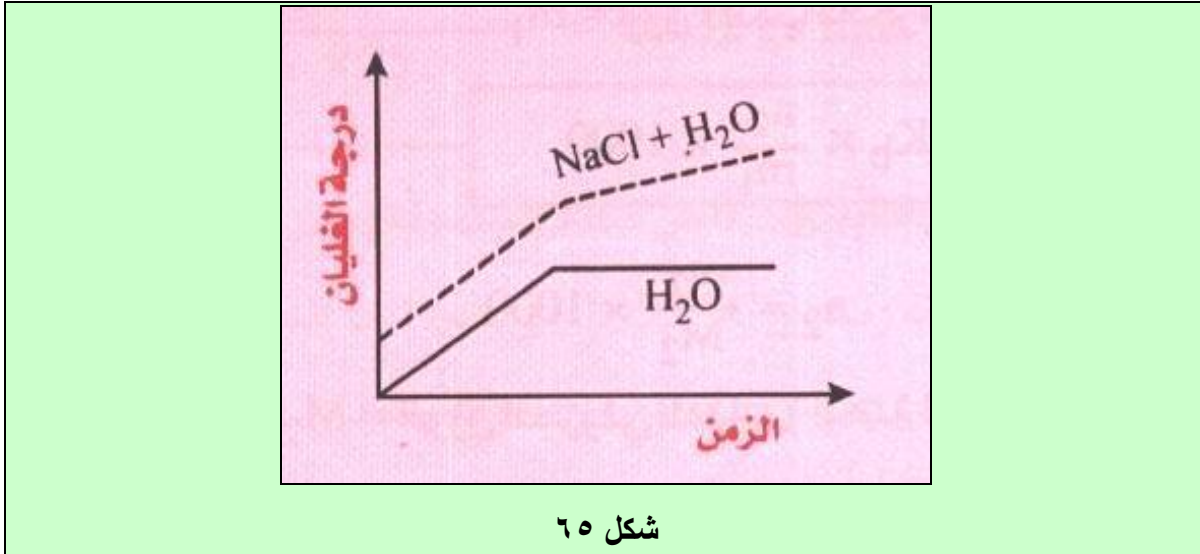
ج) عند إذابة مادة صلبة في سائل نقي فإنه يصاحب ذلك ارتفاع في درجة الغليان وذلك لأن وحدات (جزيئات أو أيونات) المذاب تشد إليها جزيئات المذيب فتعيقها عن الإنطلاق (التبخر)، وبالتالي يحتاج تبخر المذيب الى طاقة أعلى أي أن درجة الغليان تزداد.

**ويمكن التعليل أيضاً كما يلي :**

بسبب أن الضغط البخاري للمذيب ينخفض بوجود المذاب، وحيث أن السائل لن يغلي حتى يصبح ضغطه البخاري مساوياً للضغط الواقع فوقه فترتب على هذا ارتفاع درجة الغليان بوجود المذاب. إن الإرتفاع في درجة الغليان يكون متناسباً مع الإنخفاض في الضغط البخاري.

**س) علل : تزداد درجة غليان محلول ملحي عند تسخينه مع الزمن.**

ج) لأن كمية المذيب (الماء مثلاً) تتبخر مع مرور الزمن وبذلك يزداد تركيز المحلول وتزداد درجة الغليان مع الزمن (شكل ٦٥).



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

يمكن دراسة الإرتفاع في درجة الغليان حسب المحاليل المستخدمة :

(١) محاليل لا إلكتروليتية (غير إلكتروليتية) :

وفيها فإن المادة المذابة لا تتفكك في المذيب على هيئة أيونات بل تبقى بصورتها الجزيئية.

(٢) محاليل إلكتروليتية :

وفيها تتفكك المادة المذابة إلى جسيمات (أيونات).

**أولاً : قوانين الإرتفاع في درجة الغليان للمحاليل غير الإليكتروليتية :**

الإرتفاع في درجة غليان المحلول ( $\Delta T_b$ ) يتناسب طردياً مع مولالية المحلول (m)

$$\Delta T_b \propto m$$

$$\Delta T_b = K_b \cdot m$$

$$\text{where } (\Delta T = T_1 - T^{\circ})$$

$\Delta T_b$  : الإرتفاع في درجة الغليان.

$T_1$  : درجة غليان المحلول solution،  $T^{\circ}$  : درجة غليان السائل النقي (المذيب).

$K_b$  : ثابت الإرتفاع في درجة الغليان (ثابت الإرتفاع المولالي).

$$m : \text{التركيز بوحدة المولالية حيث : } m = \frac{n_2}{m_1(g)} \times 1000$$

**ثابت الإرتفاع المولالي ( $K_b$ ) في درجة الغليان :**

**تعريفه :**

ثابت الإرتفاع المولالي في درجة الغليان هو الإرتفاع في درجة غليان مذيب ما نتيجة

لإذابة مول واحد من أي مذاب (بشرط أن لا يتفكك أو يتجمع) في 1000 g من المذيب).

والعلاقة  $\Delta T_b = K_b \cdot m$  يمكن أن تؤول إلى :



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$\Delta T_b = K_b \cdot m$$

$$\Delta T_b = K_b \left( \frac{n_2}{m_1} \times 1000 \right)$$

$$\Delta T_b = K_b \frac{\left( \frac{m_2}{Mw_2} \right) \times 1000}{m_1}$$

حيث :

$\Delta T_b$  : الإرتفاع في درجة الغليان.

$K_b$  : ثابت الإرتفاع المولالي ( $K \text{ mol}^{-1}$ )

$Mw_2$  : الوزن الجزيئي للمذاب

$m_1$  : كتلة المذيب (g)

$m_2$  : كتلة المذاب بالجرام (g)

وبترتيب العلاقة السابقة نحصل على :

$$\Delta T_b = K_b \frac{\left( \frac{m_2}{Mw_2} \right) \times 1000}{m_1}$$

$$\Rightarrow \Delta T_b = \frac{K_b \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1}$$

ومن العلاقة الأخيرة يمكن حساب الوزن الجزيئي  $Mw_2$  كما يلي :

$$\Delta T_b = \frac{K_b \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1}$$

$$\Rightarrow Mw_2 = \frac{K_b \times m_2 \times 1000}{\Delta T_b \times m_1}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

جدول (١٢) : ثوابت الإرتفاع المولالية في درجة الغليان  
و ثوابت الإنخفاض المولالية في درجة التجمد لبعض المذيبات

المذيب	درجة الغليان (°C)	K <sub>b</sub> °C/molal	درجة التجمد (°C)	K <sub>f</sub> °C/molal
الماء	100	0.513	0	1.86
البنزين	80.2	2.53	5.4	5.12
حمض الخل	118.1	2.93	17.0	3.90
الكلوروفورم	61.2	3.63	- 63.5	4.68
رابع كلوريد الكربون	76.8	5.02	- 22.8	29.8
الكحول الإيثيلي	78.4	1.22	- 114.6	1.99

### أمثلة محلولة على حسابات الإرتفاع في درجة الغليان للمحاليل الغير الكتروليتية

#### مثال (٤١)

ما هي درجة غليان المحلول الناتج من إذابة (2.85 g) من سكر القصب (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>) في كمية من الماء قدرها (25 g) حيث (K<sub>b</sub> = 0.513 °C/mol).  
(علماً بأن الكتل الذرية : C = 12, H = 1, O = 16)

#### الحل

الوزن الجزيئي لسكر القصب :

$$Mw \text{ C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = (12 \times 12 + 22 \times 1 + 11 \times 16 = 342 \text{ g/mol})$$

نحسب أولاً الإرتفاع في درجة الغليان للمحلول من العلاقة :

$$\Delta T_b = K_b \frac{m_2}{Mw_2} \times \frac{1000}{m_1}$$

$$\Delta T_b = 0.531 \times \frac{2.85 \text{ g}}{345 \text{ g/mol}} \times \frac{1000}{25 \text{ g}}$$

$$\Delta T_b = 0.171 \text{ } ^\circ\text{C}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

وهذه القيمة تمثل الإرتفاع في درجة الغليان، وبالتالي لحساب درجة غليان المحلول :

$$\Delta T_b = T_1 - T_0$$

$$T_1 = \Delta T_b + T_{H_2O}$$

$$T_1 = 0.171 + 100$$

$$T_1 = 100.171 \text{ } ^\circ\text{C}$$

### مثال (٤٢)

محلول مكون من (1.35 g) من اليوريا  $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$  مذابة في (72.3 g) من الماء، وقد وجد أن المحلول يغلي عند درجة حرارة أعلى من درجة غليان الماء بمقدار (0.162  $^\circ\text{C}$ ) ما الوزن الجزيئي لليوريا، علماً بأن ثابت الغليان الجزيئي للماء هو ( $K_b = 0.513 \text{ } ^\circ\text{C/molal}$ )

$$\Delta T_b = K_b \frac{m_2}{Mw_2} \times \frac{1000}{m_1}$$

$$\Delta T_b = K_b \frac{m_{\text{urea}}}{Mw_{\text{urea}}} \times \frac{1000}{m_{H_2O}}$$

$$0.162 = 0.513 \times \frac{1.35 \text{ g}}{Mw_2} \times \frac{1000}{72.3 \text{ g}}$$

$$0.162 \times Mw_{\text{urea}} \times 72.3 = 0.513 \times 1.35 \times 1000$$

$$Mw_{\text{urea}} = \frac{0.513 \times 1.35 \times 1000}{0.162 \times 72.3}$$

$$Mw_{\text{urea}} = 59.13 \text{ g/mol}$$

### مثال (٤٣)

إذا أذيب 15.6 g من مادة غير الكترولينية في 25 g ماء، فإذا وجد أن هذا المحلول يغلي عند  $100.94 \text{ } ^\circ\text{C}$  وأن  $K_b(\text{H}_2\text{O}) = 0.512$  عند ضغط جوي واحد فاحسب الوزن الجزيئي للمادة المذابة.

### الحل

$$Mw_2 = 340.32 \text{ g/mol}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (٤٤)

أدت إذابة (0.3 g) من مادة مجهولة في 30 g من رابع كلوريد الكربون  $CCl_4$  الى رفع درجة غليانه بمقدار ( $0.392\text{ }^\circ\text{C}$ ) في حين أدت إذابة (1 mol) من نفس المادة في (1000 g) من نفس المذيب الى رفع درجة غليان المذيب بمقدار  $5.02\text{ }^\circ\text{C}$  ، ما الوزن الجزيئي للمادة المجهولة.

### الحل

نحسب أولاً  $K_b$  :

$$\Delta T_b = K_b \times \frac{n_2}{m_1} \times 1000$$

$$K_b = \frac{\Delta T_b \times m_1}{n_2 \times 1000} = \frac{5.02 \times 1000}{1 \times 1000} = 5.02\text{ }^\circ\text{C m}^{-1}$$

وبالتالي يمكن حساب  $Mw_2$  :

$$Mw_2 = \frac{K_b \times m_2 \times 1000}{\Delta T_b \times m_1}$$

$$Mw_2 = \frac{5.02 \times 0.3 \times 1000}{0.392 \times 30} = 128.06\text{ g/mol}$$

### مثال (٤٥)

عند عمل ثلاثة محاليل يتكون كل منها من (100 g) من الماء ومول واحد من المواد التالية ( $C_{10}H_8$ ,  $C_{11}O_{22}O_{11}$ ,  $C_6H_{12}O_6$ ) على التوالي فأى المحاليل سوف يحدث له ارتفاع في درجة الغليان أكثر (المحاليل غير الإلكتروليتية).

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### الحل

بسبب أن المواد المذابة لا تتفكك إلى أيونات وتبقى عند ذوبانها بحالتها الجزيئية، وبسبب أن الإرتفاع في درجة الغليان يعتمد فقط على طبيعة المذيب وكمية المذاب (وليس طبيعته) ونظراً لأن المذيب هنا واحد في المحاليل الثلاثة (وهو الماء) وكمية المذاب هنا واحدة (وهي مول واحد) فبالتالي فإن الإرتفاع في درجة الغليان يكون متساو في المحاليل.

### مثال (٤٦)

عند إذابة 0.15 g من النفثالين  $C_{10}H_8$  في 6.5 g من كلوريد الكربون  $CCl_4$  إلى جعل درجة غليان المحلول ( $77.7^\circ C$ ) فإذا كانت درجة غليان المذيب ( $CCl_4$ ) تساوي (76.8  $^\circ C$ ) احسب ثابت الإرتفاع المولالي في درجة الغليان لـ  $CCl_4$  بوحدة  $^\circ C \cdot m^{-1}$ .

### الحل

$$\text{الجواب : } K_b = 4.992^\circ C \cdot m^{-1}$$

### مثال (٤٧)

ما درجة غليان محلول يحتوي على (5 g) من اليوريا في 75 g من الماء المقطر علماً بأن الوزن الجزيئي لليوريا (60 g/mol) وثابت الإرتفاع لدرجة غليان الماء هو  $(K_b(H_2O) = 0.51^\circ C/m)$ .

### الحل

$$\Delta T_b = \frac{K_b \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1}$$

$$\Delta T_b = \frac{0.51 \times 5 \times 1000}{60 \times 75} = 0.566^\circ C$$

$$\Delta T_b = T_1 - T_0$$

$$0.566 = T_1 - 100$$

$$T_1 = 100 + 0.566 = 100.566^\circ C$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (٤٨)

أدت إذابة 0.6 g من مادة صلبة غير متطايرة في 30 g من (CCl<sub>4</sub>) الى زيادة درجة الغليان بمقدار (0.784 °C) احسب الضغط البخاري للمحلول الناتج عند 30 °C إذا علمت أن ضغط بخار CCl<sub>4</sub> النقي عند نفس درجة الحرارة هو (143 torr) علماً بأن :

$$K_b (\text{CCl}_4) = 5.02 \text{ } ^\circ\text{C/m}$$

### الحل

$$Mw_2 = 128.06 \text{ g/mol}$$

$$n_1 = 4.68 \times 10^{-3} \text{ mol}, n_2 = 0.195 \text{ mol}$$

$$n_1 = 0.2 \text{ mol}$$

$$X_2 = 0.975$$

وحيث أن المحلول يتكون من مادتين إحداهما صلبة غير متطايرة لذلك فإن الضغط البخاري للمحلول يساوي الضغط البخاري الناتج من (CCl<sub>4</sub>) فقط :

$$P_{\text{CCl}_4} = X_{\text{CCl}_4} \cdot P_{\text{CCl}_4}^\circ$$

$$P_{\text{CCl}_4} = 0.975 \times 143 = 139.425 \text{ torr}$$

### مثال (٤٩)

أذيب 5 g من مادة معينة في 25 g من مذيب فارتفعت درجة غليانه بمقدار (4.7 °C). احسب الوزن الجزيئي للمادة علماً بأن (K<sub>b</sub> = 5.02 °C/m).

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

### الحل

بتطبيق العلاقة :

$$\Delta T_b = \frac{K_b \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1}$$

$$Mw_2 = \frac{K_b \times m_2 \times 1000}{\Delta T_b \times m_1}$$

$$Mw_2 = \frac{5.02 \times 5 \times 1000}{4.7 \times 25}$$

$$Mw_2 = 213.6 \text{ g/mol}$$

### مثال (٥٠)

عند إذابة 9.8 g من مادة غير متطايرة في 75 g من الماء فأصبحت درجة الغليان  $100.61^\circ\text{C}$  عند ضغط قدره 760 mmHg فاحسب الوزن الجزيئي للمادة. علماً بأن  $(K_b = 0.51^\circ\text{C/m})$

### الحل

هذه المسألة تشبه سابقتها إلا إنه لم يذكر مقدار الارتفاع في درجة الغليان، وإنما أعطانا درجة الغليان النهائية. ونظراً الذي يغلي هو الماء فإن درجة الغليان الماء النقي  $(T_o = 100^\circ\text{C})$

وباستخدام العلاقة :

$$\Delta T_b = T_1 - T_o$$

$$\Delta T_b = 100.61 - 100$$

$$\Delta T_b = 0.61^\circ\text{C}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

و بتطبيق العلاقة :

$$\Delta T_b = \frac{K_b \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1}$$

$$Mw_2 = \frac{K_b \times m_2 \times 1000}{\Delta T_b \times m_1}$$

$$Mw_2 = \frac{0.51 \times 9.8 \times 1000}{61 \times 75}$$

$$Mw_2 = 109.2459 \text{ g/mol}$$

### مثال (٥١)

الوزن الجزيئي لمركب عضوي 58 g/mol احسب درجة غليان المحلول المحتوي على 24 g من المركب العضوي و 600 g من الماء علماً بأن ثابت الإرتفاع في درجة غليان الماء هو (0.51 °C/m)

### الحل

نحسب مقدار الإرتفاع في درجة الغليان بالعلاقة :

$$\Delta T_b = \frac{K_b \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1}$$

$$\Delta T_b = \frac{0.51 \times 24 \times 1000}{58 \times 600}$$

$$\Delta T_b = 0.35 \text{ °C}$$

### مثال (٥٢)

محلول من 1% من اليوريا  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  في الماء درجة غليانه  $100.12 \text{ °C}$  في حين أن (0.972 g) من المادة (X) عند إذابتها في (100 g) من الماء كانت درجة غليان المحلول ( $100.3 \text{ °C}$ ) احسب الوزن الجزيئي للمادة (X)



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### الحل

نفرض أن وزن المحلول (100 g)، وبالتالي فإن وزن اليوريا (1 g)، ووزن الماء (99 g)

وبالتالي فإن

(١) نحسب أولاً ثابت الإرتفاع في درجة الغليان ( $K_b$ ) كما يلي :

$$\Delta T_b = \frac{K_b \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1}$$

$$K_b = \frac{\Delta T_b \times Mw_2 \times m_1}{m_2 \times 1000}$$

$$K_b = \frac{\Delta T_b \times Mw_{urea} \times m_{H_2O}}{m_{urea} \times 1000}$$

$$K_b = \frac{(100.12 - 100) \times 60 \times 99}{1 \times 1000}$$

$$K_b = 0.713 \text{ } ^\circ\text{C/m}$$

(٢) وبالتعويض بالمادة X في العلاقة السابقة بدلاً من اليوريا (كمذاب) نحسب الوزن الجزيئي للمادة X

$$K_b = \frac{\Delta T_b \times Mw_2 \times m_1}{m_2 \times 1000}$$

$$Mw_2 = \frac{K_b \times m_2 \times 1000}{\Delta T_b \times m_1}$$

$$Mw_x = \frac{K_b \times m_x \times 1000}{\Delta T_b \times m_{H_2O}}$$

$$Mw_x = \frac{0.713 \times 0.972 \times 1000}{(100.3 - 100) \times 100}$$

$$Mw_x = 23.1 \text{ g/mol}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

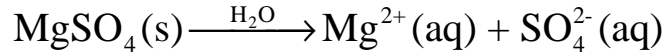
### ثانياً : الإرتفاع في درجة غليان المحاليل الإليكتروليزية

في حالة المحاليل الإليكتروليزية فإنها تتفكك الى أيونات، فالمول الواحد قد يتفكك الى مولين من الأيونات أو ثلاثة أو أكثر.

وفي هذه الحالة سوف يختلف التركيز الفعلي للمحلول، ولأجل حساب التركيز الفعلي نضرب في عدد الأيونات المتفككة (x) عن كل جزيء من المذاب الإليكتروليتي.

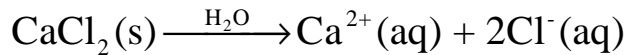
### أمثلة توضيحية :

#### (١) كبريتات المغنسيوم : $MgSO_4$



فلاحظ أن كل مول من  $MgSO_4$  يتفكك الى مولين من الأيونات. لذلك لحساب التركيز الفعلي نضرب التركيز في العدد (2).

#### (٢) كلوريد الكالسيوم :



فلاحظ أن كل مول من  $CaCl_2$  يتفكك الى ثلاثة مولات من الأيونات. لذلك لحساب التركيز الفعلي نضرب التركيز في العدد (3)

#### (٣) كلوريد الكالسيوم : $AlCl_3$



نلاحظ أن كل مول من  $AlCl_3$  يتفكك الى أربع مولات من الأيونات. لذلك لحساب التركيز الفعلي نضرب التركيز في (4).

وبالتالي فإنه في قانون الإرتفاع في درجة الغليان للمحاليل الإليكتروليزية فإنه يتم تعديل القوانين كما يلي :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$\Delta T_b = K_b \times m \times X$$

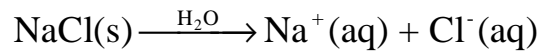
$$\Delta T_b = \left[ K_b \times \left( \frac{n_2}{m_1} \right) \times 1000 \right] \times X$$

$$\Delta T_b = \left[ \frac{K_b \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1} \right] \times X$$

حيث X : عدد مولات الأيونات المتفككة.

(س) أيهما يرفع درجة الغليان بشكل أكبر ذوبان مول من كلوريد الصوديوم أم مول من كلوريد الباريوم في كمية متماثلة من الماء؟ ولماذا؟

(ج) محلول كلوريد الباريوم ترتفع درجة غليانه بشكل أكبر لأنه يتفكك الى ثلاث مولات من الأيونات فتعيق تبخر المذيب بشكل أكبر من كلوريد الصوديوم الذي يتفكك كل مول منه الى مولين من الأيونات فقط.



جدول (١٣) : عدد الجسيمات لكل مول للمواد الإليكتروليتيّة

عدد الجسيمات في ١ مول	الوزن الجزيئي g/mol	الجسيمات المبيّنة بالصيغة	الصيغة
$2 \times 6.02 \times 10^{23}$	58.5	$\text{Na}^{+}, \text{Cl}^{-}$	NaCl
$2 \times 6.02 \times 10^{23}$	101.1	$\text{K}^{+}, \text{NO}_3^{-}$	KNO <sub>3</sub>
$3 \times 6.02 \times 10^{23}$	111.0	$\text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^{-}, \text{Cl}^{-}$	CaCl <sub>2</sub>
$3 \times 6.02 \times 10^{23}$	142.0	$\text{Na}^{+}, \text{Na}^{+}, \text{SO}_4^{2-}$	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$4 \times 6.02 \times 10^{23}$	84.0	$\text{Al}^{3+}, \text{F}^{-}, \text{F}^{-}, \text{F}^{-}$	AlF <sub>3</sub>

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

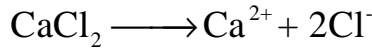
إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (٥٣)

احسب الإرتفاع في درجة غليان محلول مائي من كلوريد الكالسيوم  $\text{CaCl}_2$  الذي يحتوي على  $0.1 \text{ mol}$  من  $\text{CaCl}_2$  في  $100 \text{ g}$  من الماء. فإذا علمت أن المحلول إلكتروليت قوي وأن ثابت الإرتفاع في درجة غليان الماء هو  $(K_b = 0.51 \text{ }^\circ\text{C/m})$ .

### الحل

المول الواحد من كلوريد الكالسيوم يتفكك الى ثلاثة مولات من الأيونات :



وبالتالي فإن قانون الإرتفاع في درجة الغليان سيضرب بثلاثة أي :

$$\Delta T_b = \left( \frac{K_b \times n_2 \times 1000}{m_1} \right) \times 3$$

$$\Delta T_b = \left( \frac{0.51 \times 0.1 \times 1000}{100} \right) \times 3$$

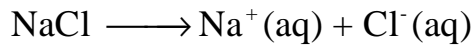
$$\Delta T_b = 1.53 \text{ }^\circ\text{C}$$

### مثال (٥٤)

احسب درجة غليان محلول مكون من إذابة  $29.25 \text{ g}$  من كلوريد الصوديوم  $\text{NaCl}$  في كيلوجرام من الماء علماً بأن ثابت الإرتفاع في درجة الغليان للماء  $(K_b = 0.51 \text{ }^\circ\text{C/m})$  والمحلول الإليكتروليتي قوي (علماً بأن الأوزان الذرية :  $\text{Na} = 23, \text{Cl} = 35.5$ )

### الحل

المول الواحد من كلوريد الصوديوم يتفكك الى مولين من الأيونات :



وبالتالي فإن الإرتفاع في درجة الغليان :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$\Delta T_b = \left( \frac{K_b \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \cdot m_1} \right) \times 2$$

$$\Delta T_b = \left( \frac{K_b \times m_{NaCl} \times 1000}{Mw_{NaCl} \cdot m_{H_2O}} \right) \times 2$$

$$\Delta T_b = \left( \frac{0.51 \times 29.25 \times 1000}{58.5 \times 1000} \right) \times 2$$

$$\Delta T_b = 0.51 \text{ } ^\circ\text{C}$$

ولحساب درجة الغليان للمحلول فإن :

$$\Delta T_b = T_1 - T_0$$

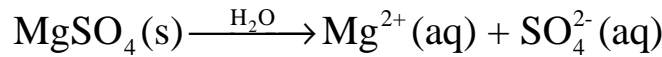
$$T_{sol} = \Delta T_b + T_{H_2O}$$

$$T_{sol} = 0.51 + 100 = 100.51 \text{ } ^\circ\text{C}$$

### مثال (٥٥)

احسب الإرتفاع في درجة غليان محلول مائي من كبريتات المغنسيوم  $MgSO_4$  الذي يحتوي على  $0.18 \text{ mol}$  من  $MgSO_4$  في  $300 \text{ g}$  من الماء علماً بأن المحلول إلكتروليت قوي وأن  $K_b = 0.51 \text{ } ^\circ\text{C/m}$

### الحل



فلاحظ أن المول الواحد من كبريتات المغنسيوم يتفكك الى مولين من الأيونات.

$$\Delta T_b = \left( K_b \times \frac{n_2}{m_1} \times 1000 \right) \times 2$$

$$\Delta T_b = \left( \frac{0.51 \times 0.18 \times 1000}{300} \right) \times 2 = 0.612 \text{ } ^\circ\text{C}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (٥٦)

احسب درجة غليان محلول مائي من كلوريد الألومينيوم  $AlCl_3$  الذي يحتوي على 26.7 g من  $AlCl_3$  في 250 g من الماء، علماً بأن ثابت الإرتفاع في درجة غليان الماء ( $K_b$ ) =  $0.51 \text{ } ^\circ\text{C/m}$  والمحلول إلكتروليت قوي. (الكتل الذرية :  $Al = 27, Cl = 35.5$ )

### الحل



لا حظ أن المول الواحد من كلوريد الألومينيوم يتفكك الى أربع مولات من الأيونات.

الجواب :  $T_1 = 101.632 \text{ } ^\circ\text{C}$

### مثال (٥٧)

محلول من 1 % من اليوريا  $CH_4N_2O$  في الماء درجة غليانه  $100.12 \text{ } ^\circ\text{C}$  في حين أن 0.972 g من المادة (X) عند إذابتها في (100 g) من الماء كانت درجة غليان المحلول  $100.3 \text{ } ^\circ\text{C}$ ، احسب الوزن الجزيئي للمادة (X).

### الحل

الجواب :  $23.1 \text{ g/mol}$

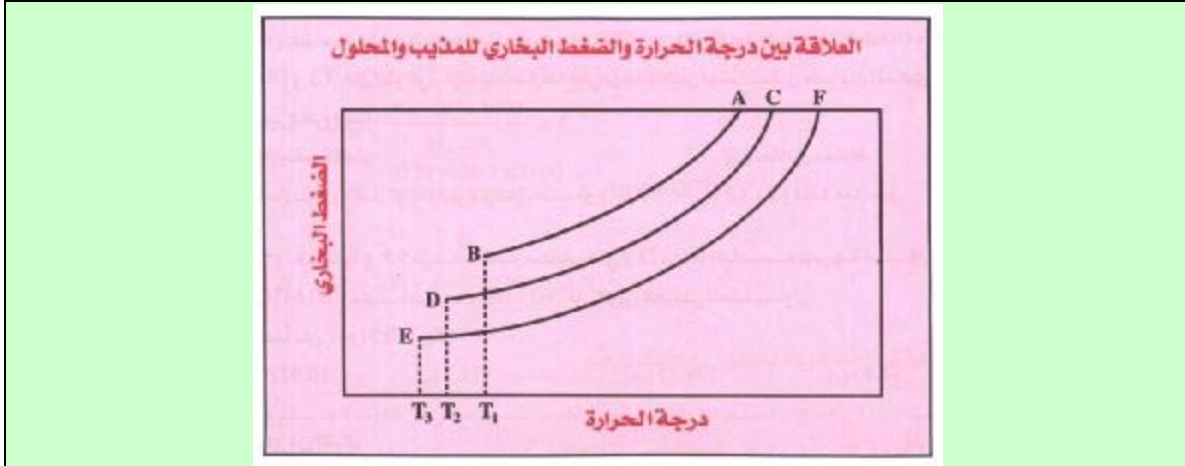
## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### الإنخفاض في درجة التجمد

#### The Depression of the Freezing Point

كما لا حظنا سابقاً أنه عند إذابة مادة غير متطايرة في سائل فإنه ينخفض الضغط البخاري للسائل، ويصاحب ذلك ارتفاع في درجة الغليان وكذلك انخفاض في درجة تجمد السائل المذيب. ويمكن توضيح العلاقة بين الإنخفاض في الضغط البخاري والإنخفاض في درجة التجمد في الرسم شكل (٦٦).



شكل (٦٦) : العلاقة بين الإنخفاض في الضغط البخاري والإنخفاض في درجة التجمد

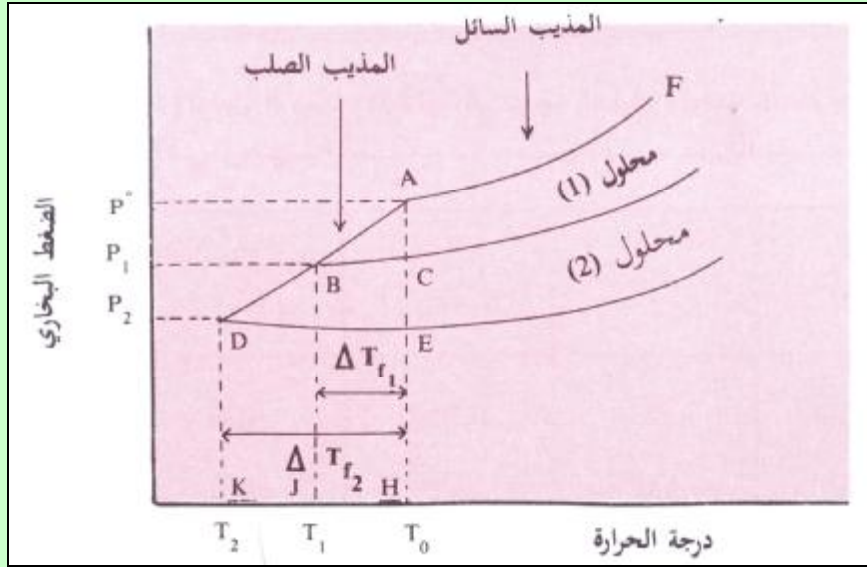
#### توضيح الرسم :

- المنحنى AB يمثل العلاقة بين الضغط البخاري ودرجة الحرارة للمذيب.
- المنحنى CD يمثل العلاقة بين الضغط البخاري ودرجة الحرارة للمحلل.
- المنحنى FE يمثل العلاقة بين الضغط البخاري ودرجة الحرارة لمحلول تركيزه أكبر.
- $T_1$  : تمثل درجة تجمد المذيب،  $T_2$  : تمثل درجة تجمد المحلول، ونستنتج أنه عند إذابة مادة غير متطايرة في سائل فإن درجة التجمد تنخفض. حيث أن المسافة  $T_1 - T_2$  تمثل قيمة الإنخفاض في درجة التجمد.
- $T_3$  : تمثل درجة تجمد المحلول الأعلى تركيزاً، ونستنتج من ذلك أنه كلما زاد تركيز المحلول تقل درجة تجمده، حيث أن المسافة  $T_1 - T_3$  تمثل قيمة الإنخفاض في درجة التجمد للمحلل الأعلى تركيزاً.

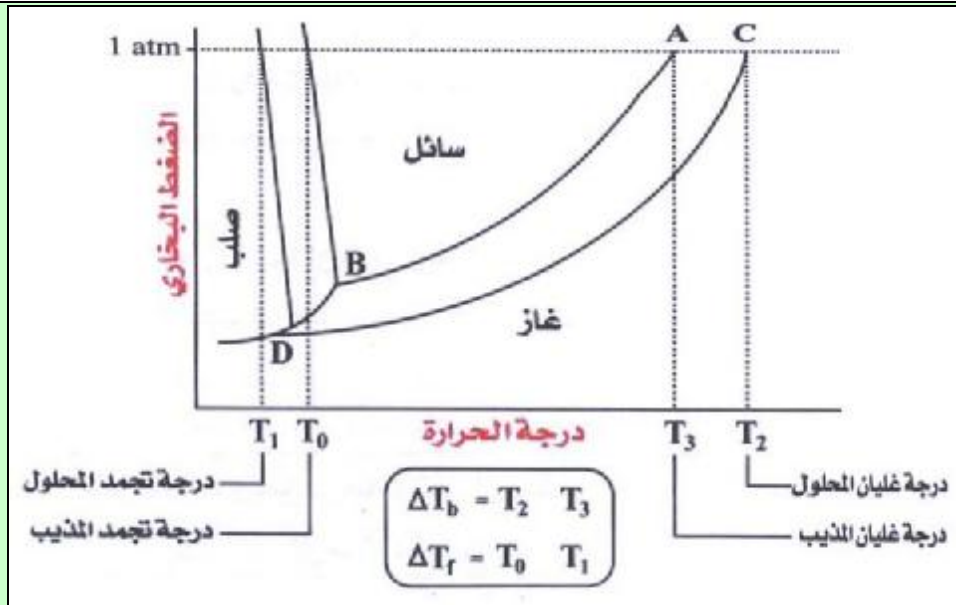
## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

ويمكن رسم العلاقة بين الضغط البخاري ودرجة الغليان ودرجة التجمد بالشكل (٦٧).



شكل (٦٧) : مخطط الضغط البخاري - درجة الحرارة (الإنخفاض في درجة التجمد).



شكل (٦٨) : العلاقة بين الضغط البخاري ودرجة الغليان ودرجة التجمد



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

نلاحظ من الرسم (شكل ٦٨) أن درجة غليان المحلول أعلى من درجة غليان الماء النقي ودرجة تجمد المحلول أقل من درجة تجمد الماء النقي.

**(س) علل : تنخفض درجة تجمد سائل عند إذابة مادة صلبة فيه؟**

**(ج)** عند إذابة مادة صلبة في سائل نقي فإنه يصاحب ذلك انخفاض في درجة التجمد وذلك لأن جزيئات المذاب تباعد بين جزيئات المذيب، أي أن جزيئات المذاب تعيق جزيئات المذيب، ولذلك نحتاج الى مزيد من التبريد.

**(س) أيهما أعلى في درجة الإنصهار : المادة الصلبة النقية أم التي بها شوائب؟ لماذا؟**

**(ج)** المادة الصلبة النقية هي الأعلى في درجة الإنصهار، لأن التي بالشوائب تباعد بين جزيئات المادة وتخل بنظامها فيسهل انصهارها. ولذلك ترش الطرقات الثلجية في المناطق الباردة بالملح حتى يسهل انصهار الجليد.

**(س) ماذا نعني بقولنا أن ثابت الإنخفاض في درجة تجمد الماء  $1.86 \text{ }^\circ\text{C/m}$**

**(ج)** أي أنه عند إذابة مول واحد من مادة لا تتأين في  $1000 \text{ g}$  من الماء فإن درجة تجمد الماء تنخفض بمقدار  $1.86 \text{ }^\circ\text{C}$

**(أ) قوانين الإنخفاض في درجة التجمد للمحاليل الغير إلكتروليتية**

$$\Delta T_f = K_f \cdot m$$

$$\Delta T_f = K_f \left( \frac{n_2}{m_1} \times 1000 \right)$$

$$\Delta T_f = K_f \frac{\left( \frac{m_2}{Mw_2} \right) \times 1000}{m_1}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

حيث :

$\Delta T_f$ : الإنخفاض في درجة التجمد

$K_f$ : ثابت الإنخفاض في درجة التجمد ( $^{\circ}\text{C mol}^{-1}$ )

$K_f$ : ثابت الإنخفاض المولالي ( $^{\circ}\text{C mol}^{-1}$ )

$Mw_2$ : الوزن الجزيئي للمذاب

$m_1$ : كتلة المذيب (g)

$m_2$ : كتلة المذاب بالجرام (g)

وبترتيب العلاقة السابقة نحصل على :

$$\Delta T_f = K_f \left( \frac{m_2}{Mw_2} \right) \times 1000$$

$$\Rightarrow \Delta T_f = \frac{K_f \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1}$$

ومن العلاقة الأخيرة يمكن حساب الوزن الجزيئي  $Mw_2$  كما يلي :

$$\Delta T_f = \frac{K_f \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1}$$

$$\Rightarrow Mw_2 = \frac{K_f \times m_2 \times 1000}{\Delta T_f \times m_1}$$

ومن حساب  $\Delta T_f$  يمكن حساب درجة تجمد المحلول أو المذيب حيث :

$$\Delta T_f = T^{\circ} - T_1$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### (ب) قوانين الإنخفاض في درجة التجمد للمحاليل الإليكترولينية

وفي حالة المحاليل الإليكترولينية نتبع نفس العلاقات السابقة بإجراء التعديل الذي يتضمن عدد الجسيمات الناتجة من تفكك المذاب (X) :

$$\Delta T_f = K_f \times m \times X$$

$$\Delta T_f = \left[ K_f \times \left( \frac{n_2}{m_1} \right) \times 1000 \right] \times X$$

$$\Delta T_f = \left[ \frac{K_f \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1} \right] \times X$$

### مثال (٥٨)

احسب الوزن الجزيئي لرابع كلوريد الكربون ( $CCl_4$ ) إذا علمت أن كمية من رابع كلوريد الكربون قدرها (0.911 g) أذيت في (50 g) من البنزين، وينتج عنها انخفاض في درجة تجمد البنزين قدره ( $0.603^\circ C$ ) علماً بأن ثابت الإنخفاض الجزيئي للبنزين يساوي ( $5.12^\circ C \text{ mol}^{-1}$ )

### الحل

بتطبيق العلاقة :

$$\Delta T_f = K_f \frac{m_2}{Mw_2} \times \frac{1000}{m_1}$$

$$0.603 = 5.12 \times \frac{0.911 \text{ g}}{Mw_{CCl_4}} \times \frac{1000}{50 \text{ g}}$$

$$0.603 \times Mw_{CCl_4} \times 50 = 0.911 \times 5.12 \times 1000$$

$$Mw_{CCl_4} = \frac{0.911 \times 5.12 \times 1000}{0.603 \times 50}$$

$$Mw_{CCl_4} = 154.7 \text{ g/mol}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (٥٩)

تبلغ درجة تجمد محلول مائي في مركب لا إلكتروليتي ( $-0.14\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) احسب المولالية لهذا المحلول. (علماً بأن ثابت الإنخفاض في درجة تجمد الماء هي  $(1.86\text{ }^{\circ}\text{C/molal})$ )

### الحل

مقدار الإنخفاض في درجة التجمد يحسب من العلاقة :

$$\Delta T_f = T_o - T_i$$

$$\Delta T_f = 0 - (-0.14)$$

$$\Delta T_f = 0.14\text{ }^{\circ}\text{C}$$

ويمكن بالتالي حساب مولالية المحلول من العلاقة :

$$\Delta T_f = K_f \cdot m$$

$$m = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.14}{1.86}$$

$$m = 0.075\text{ molal}$$

### مثال (٦٠)

كم جراماً من المادة المضادة للتجمد والتي تركيبها الجزيئي هو  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  يجب إضافتها الى 500 g من الماء لتعطي محلولاً درجة تجمده ( $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (علماً بأن ثابت انخفاض درجة تجمد الماء هي :

$$(K_f = 1.86\text{ }^{\circ}\text{C/m}), \text{ (الكتل الذرية } C = 12, O = 16, H = 1)$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

**الحل**

$$\Delta T_f = \frac{K_f \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1}$$

$$m_2 = \frac{\Delta T_f \times Mw_2 \times m_1}{K_f \times 1000}$$

$$m_{C_3H_8O_3} = \frac{\Delta T_f \times Mw_{C_3H_8O_3} \times m_{H_2O}}{K_f \times 1000}$$

$$m_{C_3H_8O_3} = \frac{(0 - (-5)) \times (3 \times 12 + 8 \times 1 + 3 \times 16) \times 500}{1.86 \times 1000}$$

$$m_{C_3H_8O_3} = \frac{5 \times 92 \times 500}{1.86 \times 1000}$$

$$m_{C_3H_8O_3} = 123.66 \text{ g}$$

**مثال (٦١)**

احسب وزن الإيثلين جليكول  $C_2H_6O_2$  التي يجب إضافتها الى 3 Kg من الماء لمنعها من التجمد عند درجة حرارة  $(-6^\circ C)$  علماً بأن  $(K_f = 1.86 \text{ C/m})$ .  
(الأوزان الذرية :  $(C = 12, O = 16, H = 1)$ ).

**الحل**

$$\Delta T_f = \frac{K_f \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1}$$

$$m_2 = \frac{\Delta T_f \times Mw_2 \times m_1}{K_f \times 1000}$$

$$m_{C_2H_6O_2} = \frac{\Delta T_f \times Mw_{C_2H_6O_2} \times m_{H_2O}}{K_f \times 1000}$$

$$m_{C_2H_6O_2} = \frac{(0 - (-6)) \times (2 \times 12 + 6 \times 1 + 2 \times 16) \times 3000}{1.86 \times 1000}$$

$$m_{C_2H_6O_2} = 600 \text{ g}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

وبالتالي فإذا كانت درجة الحرارة ( $6^{\circ}\text{C}$  -) فإنه يجب إضافة أكثر من (600 g) من الإيثيلين جليكول لمنع الماء من التجمد.

### مثال (٦٢)

احسب وزن كلوريد الصوديوم اللازم إضافته الى 3 Kg من الماء لخفض درجة تجمده ( $10^{\circ}\text{C}$  -) علماً بأن ثابت الإنخفاض في درجة التجمد للماء ( $K_f = 1.86^{\circ}\text{C/m}$ ) الأوزان الذرية : (Na = 23, Cl = 35.5)

### الحل

$$\Delta T_f = \frac{K_f \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1}$$

$$\Delta T_f = \left( \frac{K_f \times m_{\text{NaCl}} \times 1000}{Mw_{\text{NaCl}} \times m_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \times 2$$

$$m_{\text{NaCl}} = \frac{\Delta T_f \times Mw_{\text{NaCl}} \times m_{\text{H}_2\text{O}}}{K_f \times 1000 \times 2}$$

$$m_{\text{NaCl}} = \left( \frac{(0 - (-10)) \times (23 + 35.5) \times 3000}{1.86 \times 1000 \times 2} \right)$$

$$m_{\text{NaCl}} = 471.77 \text{ g}$$

### مثال (٦٣)

محلول مكون من 12 g من مادة صلبة مذابة في 300 g من  $\text{CCl}_4$  يتجمد عند ( $30^{\circ}\text{C}$  -) فاحسب الوزن الجزيئي للمذاب علماً بأن رابع كلوريد الكربون  $\text{CCl}_4$  يتجمد عند الدرجة ( $22.8^{\circ}\text{C}$  -) وأن ثابت تجمد  $\text{CCl}_4$  ( $K_f = 29.8 \text{ C/molal}$ ).

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

الحل

$$\Delta T_f = \frac{K_f \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1}$$

$$Mw_2 = \frac{K_f \times m_2 \times 1000}{\Delta T_f \times m_1}$$

$$Mw_2 = \frac{29.8 \times 12 \times 1000}{(-22.8 - (-30)) \times 300}$$

$$Mw_2 = 165.56 \text{ g/mol}$$

مثال (٦٤)

أذيب 200 g من الجليسرول  $C_3H_8O_3$  في 800 g من الماء وكانت كثافة المحلول الناتج  $1.049 \text{ g/cm}^3$  عند  $20^\circ\text{C}$  احسب :

(أ) المولالية (ب) المولارية (ج) درجة تجمد المحلول

علماً بأن : ( $K_f = 1.86 \text{ C/m}$ )، (الأوزان الذرية :  $(C = 12, O = 16, H = 1)$ )

الحل

(أ) حساب المولالية :

$$\text{molality}(m) = \frac{m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1}$$

$$m = \frac{m_{C_3H_8O_3} \times 1000}{Mw_{C_3H_8O_3} \times m_{H_2O}}$$

$$m = \frac{200 \times 1000}{(3 \times 12 + 8 \times 1 + 3 \times 16) \times 800}$$

$$m = \frac{200 \times 1000}{92 \times 800}$$

$$m = 2.72 \text{ molal}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

(ب) حساب المولارية :

نوجد أولاً حجم المحلول من كثافته ومنه نوجد المولارية كما يلي :

$$d_{\text{sol}} = \frac{m_{\text{sol}}}{V_{\text{sol}}}$$

$$V_{\text{sol}} = \frac{m_{\text{sol}}}{d_{\text{sol}}}$$

$$V_{\text{sol}} = \frac{(200 + 800) \text{ g}}{1.049 \text{ g cm}^{-3}}$$

$$V_{\text{sol}} = \frac{1000 \text{ g}}{1.049 \text{ g cm}^{-3}} = 953.29 \text{ cm}^3$$

ومنه فإن المولارية :

$$M = \frac{n_2}{V \text{ cm}^3} \times 1000$$

$$M = \frac{m_2}{V \text{ cm}^3} \times 1000$$

$$M = \frac{m_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3} \times 1000}{Mw_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3} \times V_{\text{sol}} \text{ cm}^3}$$

$$M = \frac{200 \times 1000}{92 \times 953.29}$$

$$M = 2.28 \text{ molar}$$



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

(ج) حساب الإرتفاع في درجة الغليان:

$$\Delta T_f = \frac{K_f \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1}$$

$$\Delta T_f = \frac{1.86 \times 200 \times 1000}{92 \times 800}$$

$$\Delta T_f = 5.05 \text{ } ^\circ\text{C}$$

ومنه فإنه يمكن حساب  $T_{sol}$  كما يلي :

$$\Delta T_f = T_o - T_1$$

$$T_1 = T_o - \Delta T_f$$

$$T_1 = 0 - (5.05)$$

$$T_1 = - 5.05 \text{ } ^\circ\text{C}$$

### مثال (٦٥)

عند إذابة 20 g من الجلسرين  $C_3H_5(OH)_3$  في 200 g من الماء، وعند إذابة 20 g من الكحول الميثيلي  $CH_3OH$  في 200 g من الماء فأى المادتين يؤدي الى انخفاض أكبر في درجة التجمد  $(K_f = 1.86 \text{ } ^\circ\text{C/m})$ .

### الحل

لحل هذه المسألة نعوض في كل مرة بأحد المادتين في القانون :

$$\Delta T_f = \frac{K_f \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1}$$

والمادة التي تعطي مقدار انخفاض أكبر في درجة التجمد  $\Delta T_f$  هي الإجابة.

بالنسبة للجلسرين :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$\Delta T_f = \frac{K_f \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1}$$

$$\Delta T_f = \frac{K_f \times m_{C_3H_5(OH)_3} \times 1000}{Mw_{C_3H_5(OH)_3} \times m_{H_2O}}$$

$$\Delta T_f = \frac{1.86 \times 20 \times 1000}{((3 \times 12 + 5 \times 1 + (3 \times 16) + (3 \times 1)) \times 200)}$$

$$\Delta T_f = 2.022 \text{ } ^\circ\text{C}$$

بالنسبة للكحول الميثيلي :

$$\Delta T_f = \frac{K_f \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1}$$

$$\Delta T_f = \frac{K_f \times m_{CH_3OH} \times 1000}{Mw_{CH_3OH} \times m_{H_2O}}$$

$$\Delta T_f = \frac{1.86 \times 20 \times 1000}{(12 + (3 \times 1) + 16 + 1) \times 200} = 5.8 \text{ } ^\circ\text{C}$$

ومنه يتضح أن الكحول الميثيلي يؤدي الى انخفاض أكبر في درجة التجمد حيث يتجمد الماء (كمحلول) عند ( $- 5.8 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) حيث :

$$\Delta T_f = T_o - T_1$$

$$T_1 = T_o - \Delta T_f$$

$$T_o = 0 - (5.8)$$

$$T_o = - 5.8 \text{ } ^\circ\text{C}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (٦٦)

احسب انخفاض درجة التجمد لمحلول محضر بانحلال 25 g من ثيو أسيت أمين ( $H_3CSNH_2$ ) في 333 g من الماء، وكذلك احسب ارتفاع درجة الغليان لنفس المحلول عند الضغط 760 torr مع العلم أن : ( $K_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C/m}$ ,  $K_b = 0.51 \text{ }^\circ\text{C/m}$ )  
الأوزان الذرية : ( $H = 1$ ,  $C = 12$ ,  $N = 14$ ,  $O = 16$ ,  $S = 32$ )

### الحل

أولاً : مقدار الإنخفاض في درجة التجمد :

$$\Delta T_f = \frac{K_f \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1}$$

$$\Delta T_f = \frac{K_f \times m_{H_3CSNH_2} \times 1000}{Mw_{H_3CSNH_2} \times m_{H_2O}}$$

$$\Delta T_f = \frac{1.86 \times 25 \times 1000}{63 \times 333}$$

$$\Delta T_f = 2.216 \text{ }^\circ\text{C}$$

ثانياً : مقدار الإرتفاع في درجة الغليان :

$$\Delta T_b = \frac{K_b \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1}$$

$$\Delta T_b = \frac{K_b \times m_{H_3CSNH_2} \times 1000}{Mw_{H_3CSNH_2} \times m_{H_2O}}$$

$$\Delta T_b = \frac{0.51 \times 25 \times 1000}{63 \times 333}$$

$$\Delta T_b = 0.608 \text{ }^\circ\text{C}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (٦٧)

عند إذابة مادة صلبة في إناء يحتوي على الماء ارتفعت درجة الغليان بمقدار (2.34 °C)، فإذا كان وزن المادة المذابة يساوي وزن الماء فاحسب ما يلي :

(أ) الوزن الجزيئي للمادة الصلبة (ب) الإنخفاض في درجة التجمد.

علمًا بأن : ( $K_{f(H_2O)} = 1.86 \text{ } ^\circ\text{C/m}$ ,  $K_{b(H_2O)} = 0.51 \text{ } ^\circ\text{C/m}$ )

### الحل

(أ) الجواب : الوزن الجزيئي  $Mw_2 = 217.95 \text{ g/mol}$   
 (ب) الجواب : الإنخفاض في درجة التجمد يساوي :  $\Delta T_f = 8.534 \text{ } ^\circ\text{C}$

### مثال (٦٨)

إذا كانت درجة غليان محلول مائي  $100.05 \text{ } ^\circ\text{C}$  فاحسب درجة تجمده، إذا علمت أن :

( $K_b = 0.51 \text{ } ^\circ\text{C/m}$ ,  $K_f = 1.86 \text{ } ^\circ\text{C/m}$ )

### الحل

درجة التجمد :  $T_{sol} = - 0.182 \text{ } ^\circ\text{C}$

### مثال (٦٩)

لديك محلول مائي يتجمد عند ( $- 2.47 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) فأوجد درجة الغليان، علمًا بأن :

( $K_b(H_2O) = 0.52 \text{ } ^\circ\text{C/molal}$ ,  $K_f(H_2O) = 1.86 \text{ } ^\circ\text{C/molal}$ )

### الحل

الجواب : درجة الغليان تساوي  $T_{sol} = 100.69 \text{ } ^\circ\text{C}$

### مثال (٧٠)

يتجمد محلول 10% من مادة غير متطايرة (X) في ماء عند درجة حرارة (- 0.93 °C) فإذا كان ثابت الإنخفاض المولالي ( $K_f = 1.86 \text{ } ^\circ\text{C/molal}$ ) فاحسب ما يلي:

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

(أ) الوزن الجزيئي للمادة (X) (ب) مولالية المحلول.

الحل

(أ) الوزن الجزيئي  $Mw_X = 222.22 \text{ g/mol}$  (ب) مولالية المحلول :  $m = 0.5 \text{ molal}$

مثال (٧١)

كم جراماً من الجليسرول  $C_3H_5(OH)_3$  يجب إذابتها في  $600 \text{ g}$  من الماء للحصول على محلول يتجمد عند درجة حرارة  $(-4.00 \text{ }^\circ\text{C})$  ،  $(K_f = 1.86 \text{ C/m})$ .  
(الكتل الذرية  $C = 12, H = 1, O = 16$ )

الحل

مقدار الإنخفاض في درجة التجمد :

$$\Delta T_f = 4 \text{ }^\circ\text{C}$$

وبالتالي لحساب كمية الجليسرول :

$$\Delta T_f = K_f m$$

$$\Delta T_f = K_f \frac{m_2}{Mw_2} \times \frac{1000}{m_1}$$

$$\Delta T_f = (1.86) \times \left( \frac{m_2}{(3 \times 12 + 5 \times 1 + 3(16 + 1))} \right) \times \left( \frac{1000}{600} \right)$$

$$4 = 1.86 \times \frac{m_2}{92} \times \frac{1000}{600}$$

$$m_2 = \frac{4 \times 92 \times 600}{1.86 \times 1000}$$

$$m_2 = 118.71 \text{ g}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (٧٢)

إذا كان رادياتير السيارة يحتوي على 12 L من الماء فما مقدار الإنخفاض في نقطة تجمد الماء بإضافة 5 kg من الجليكول (البرستون)  $C_2H_4(OH)_2$  (كثافة الماء = 1 g/ml).  
(الكتل الذرية : C = 12, H = 1, O = 16) ،  $(K_f = 1.86 \text{ } ^\circ\text{C/m})$

### الحل

أولاً نحسب كتلة المذيب (الماء) من كثافته :

$$d_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{V_{H_2O}}$$

$$m_{H_2O} = d_{H_2O} \times V_{H_2O}$$

$$m_{H_2O} = 1 \text{ g/ml} \times 12000 \text{ ml}$$

$$m_{H_2O} = 12000 \text{ g}$$

وبالتالي نحسب مقدار الإنخفاض في درجة التجمد :

$$\Delta T_f = K_f \cdot m$$

$$\Delta T_f = (1.86 \text{ } ^\circ\text{C/m}) \times \left( \frac{m_2}{Mw_2} \right) \times \left( \frac{1000}{m_1} \right)$$

$$\Delta T_f = (1.86 \text{ } ^\circ\text{C/m}) \times \left( \frac{5 \times 1000}{(2 \times 12 + 4 \times 1 + 2(16 + 1))} \right) \times \left( \frac{1000}{12000} \right)$$

$$\Delta T_f = (1.86 \text{ } ^\circ\text{C/m}) \times \left( \frac{5000}{62} \right) \times \left( \frac{1000}{12} \right)$$

$$\Delta T_f = 12.5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

ويكون درجة تجمد الماء الجديدة بعد إضافة المذاب (الجليكول) :

$$\Delta T_f = T_o - T_1$$

$$T_1 = T_o - \Delta T_f$$

$$T_1 = 0 - 12.5$$

$$T_1 = - 12.5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

### مثال (٧٣)

محلول مائي يتجمد عند درجة حرارة ( $- 2.47 \text{ } ^\circ\text{C}$ )، ما هي درجة غليان المحلول إذا علمت أن ثابت انخفاض درجة التجمد المولالي ( $K_f = 1.86 \text{ } ^\circ\text{C/m}$ )، وثابت ارتفاع درجة الغليان المولالي للماء ( $K_b = 0.513 \text{ } ^\circ\text{C/m}$ ).

### الحل

بقسمة القانونين :

$$\frac{\Delta T_f}{\Delta T_b} = \frac{K_f \ m}{K_b \ m}$$

$$\frac{2.47 \text{ } ^\circ\text{C}}{\Delta T_b} = \frac{1.86 \text{ } ^\circ\text{C/m}}{0.513 \text{ } ^\circ\text{C/m}}$$

$$\Delta T_b = \frac{(2.47 \text{ } ^\circ\text{C}) \times (0.513 \text{ } ^\circ\text{C/m})}{(1.86 \text{ } ^\circ\text{C/m})}$$

$$\Delta T_b = 0.68 \text{ } ^\circ\text{C}$$

وبالتالي فإن مقدار الإرتفاع في درجة الغليان هو ( $0.68 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) فتكون درجة الغليان للمحلول :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$\Delta T_b = T_1 - T_o$$

$$T_1 = \Delta T_b + T_{H_2O}$$

$$T_1 = 0.68 + 100$$

$$T_1 = 100.68 \text{ } ^\circ\text{C}$$

### مثال (٧٤)

يحتوي محلول على 6.35 g من مادة غير إلكتروليتية مذابة في 500 g من الماء ويتجمد عند درجة (- 0.465 °C)، عين الكتلة الجزيئية للمذاب، علماً بأن ( $K_f = 1.86$  °C/m).

### الحل

$$\Delta T_f = K_f m$$

$$\Delta T_f = K_f \times \frac{m_2}{Mw_2} \times \frac{1000}{m_1}$$

$$Mw_2 = \frac{K_f \times m_2 \times 1000}{\Delta T_f \times m_1}$$

$$Mw_2 = \frac{(1.86 \text{ C/m}) \times (6.35 \text{ g}) \times (1000)}{(0.465 \text{ } ^\circ\text{C}) \times (500 \text{ g})}$$

$$Mw_2 = 50.8 \text{ g/mol}$$

### مثال (٧٥)

احسب الوزن الجزيئي لمركب عضوي إذا علم أن الإنخفاض في درجة التجمد للبنزين نتيجة إذابة (0.96 g) من المركب في (100 g) من البنزين ( $0.44 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) علماً بأن ثابت انخفاض درجة التجمد  $5.5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{m}^{-1}$



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

**الحل**

$$Mw_2 = 120 \text{ g/mol}$$

**مثال (٧٦)**

حضر محلول بإذابة 4.5 g من مادة غير الكتروليتية في 125 g من الماء فأصبحت درجة تجمده  $(-0.372 \text{ }^\circ\text{C})$  ، احسب وزن مول واحد من هذه المادة إذا علمت أن ثابت الإنخفاض لدرجة تجمد الماء  $(1.86 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{m}^{-1})$ .

**الحل**

$$Mw_2 = 180 \text{ g/mol}$$

**مثال (٧٧)**

يتجمد البنزين  $\text{C}_6\text{H}_6$  عند  $95.45 \text{ }^\circ\text{C}$  وقد وجد أن محلولاً يحتوي على (7.24 g) من مادة  $(\text{C}_2\text{Cl}_4\text{H}_2)$  مذابة في (115.3 g) من البنزين يتجمد عند  $(3.55 \text{ }^\circ\text{C})$  احسب ثابت الإنخفاض في درجة التجمد للبنزين. علماً بأن الكتل الذرية :  $(\text{H} = 1, \text{C} = 12, \text{Cl} = 35.5)$ .

**الحل**

$$K_f = 5.08 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{m}^{-1} \text{ : الجواب}$$

**مثال (٧٨)**

تضاف مادة إيثلين جليكول  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$  لمنع التجمد فما عدد الجرامات من هذه المادة اللازم إذابتها في (300 ml) من الماء للحصول على محلول يتجمد عند  $(-10 \text{ }^\circ\text{C})$  وما درجة غليان هذا المحلول.

علماً بأن  $(K_b = 0.51 \text{ }^\circ\text{C}/\text{m}, K_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C}/\text{m})$  ، (كثافة الماء تساوي 1 g/ml).

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

الحل

الجواب :  $m_2 = 100 \text{ g}$ ,  $T_1 = 124.677 \text{ }^\circ\text{C}$

مثال (٧٩)

احسب درجة تجمد محلول السكر في الماء الذي تركيزه يساوي (0.5 molal) عند ضغط جوي واحد ( $K_f(\text{H}_2\text{O}) = 1.86 \text{ }^\circ\text{C/m}$ )

الحل

$T_1 = - 0.93 \text{ }^\circ\text{C}$

مثال (٨٠)

لديك المعطيات التالية :

(١) درجة تجمد البنزين  $5.5 \text{ }^\circ\text{C}$  (٢) درجة غليان البنزين  $80.1 \text{ }^\circ\text{C}$

(٣) ثابت الإرتفاع في درجة الغليان للبنزين ( $1.53 \text{ }^\circ\text{C/molal}$ )

(٤) ثابت الإنخفاض في درجة التجمد للبنزين ( $5.12 \text{ }^\circ\text{C/molal}$ )

(٥) الوزن الجزيئي لثنائي الفينيل  $154 \text{ g/mol}$

فما درجة غليان ودرجة تجمد محلول مكون من (2 g) من ثنائي الفينيل في (60 g) من البنزين.

الحل

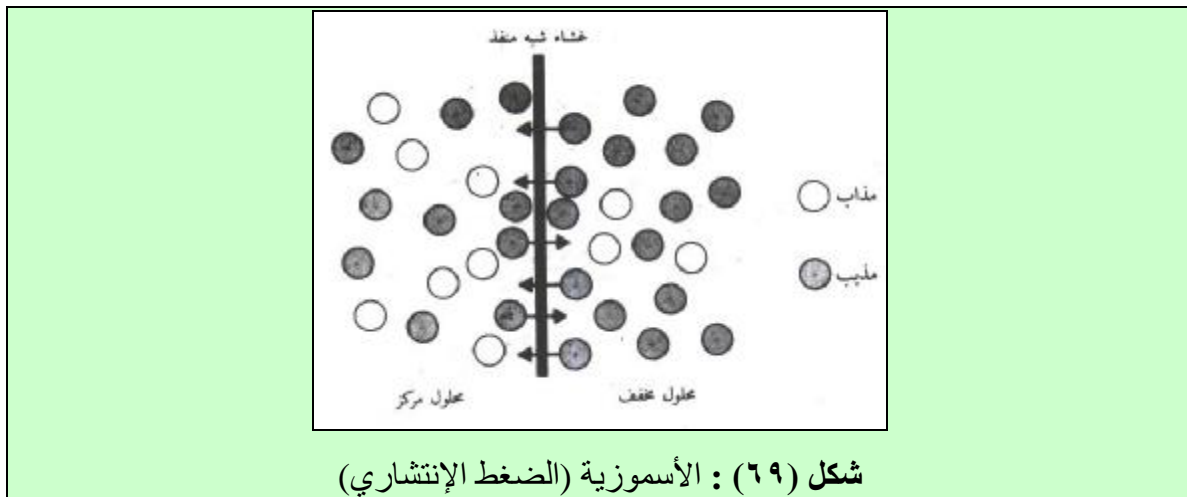
درجة الغليان  $T_1 = 4.392 \text{ }^\circ\text{C}$ ، درجة التجمد  $T_1 = 80.65 \text{ }^\circ\text{C}$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

### ٤) الضغط الأسموزي (الضغط الانتشاري) Osmotic Pressure

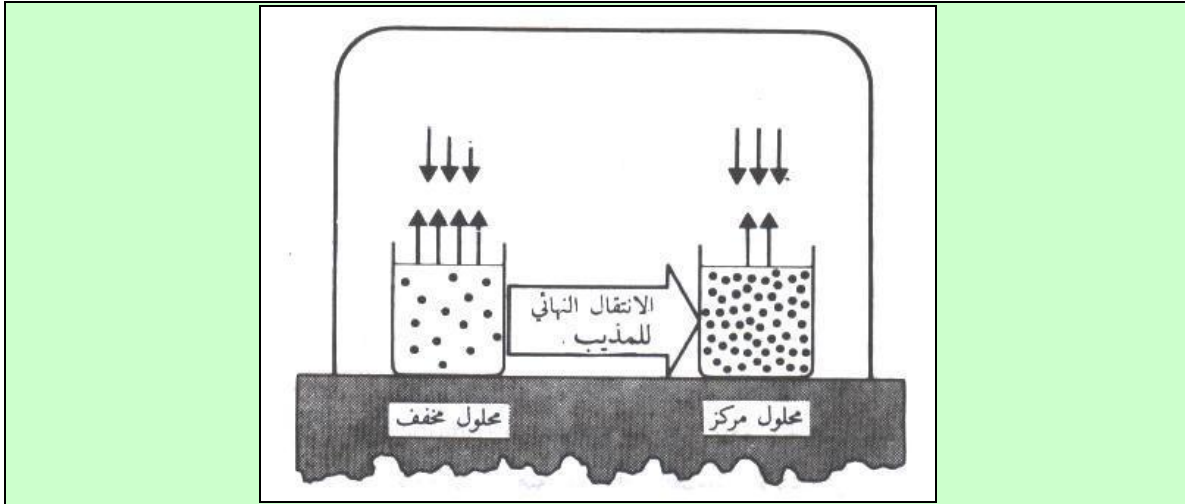
الانتشار الغشائي (الأسموزية) عملية يمر وفقاً لها مذيب من محلول مخفف إلى آخر أكثر تركيزاً عن طريق المرور عبر غشاء رقيق يسمح انتقائياً بمرور المذيب ويحد من مرور المذاب، وتدعى مثل هذه الأغشية بالأغشية شبه المنفذة semipermeable، ومن الأمثلة عليها الجلد الرقيق وبعض المواد غير العضوية المشابهة للجيلاتين. وإحدى الظواهر المشابهة هي ما يسمى بالفرز بالانتشار الغشائي أو الديليزة dialysis، والتي تحدث على جدران الخلايا في النباتات والحيوانات، وتسهل هذه الظاهرة من مرور الماء والأيونات الصغيرة والجزيئات الصغيرة ولكنها تحد من مرور الجزيئات الضخمة مثل البروتينات. والانتشار الغشائي هو الحالة القصوى النهائية للديليزة. وفي عملية الانتشار الغشائي، هناك توجه نحو مساواة التركيزين بين المحلولين المتلامسين مع بعضهما البعض عبر الغشاء. ويكون معدل سرعة مرور جزيئات المذيب عبر الغشاء إلى المحلول الأكثر تركيزاً أكبر من معدل سرعة مرورها في الاتجاه المعاكس وذلك على أغلبي الظن لأن تركيز المذيب عند سطح الغشاء يأخذ أكبر قيمة له في المحلول الأكثر تخفيفاً (شكل ٦٩).



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

ونلاحظ تأثيراً مشابهاً إذا قمنا بوضع محلولين، تركيز المذاب فيهما غير متساو، في مكان مغلق بإحكام كما في الشكل (٧٠)



شكل (٧٠) : يؤدي الضغط البخاري غير المتساوي الى انتقال المذيب من المحلول الأقل تركيزاً الى الآخر الأكثر تركيزاً.

فمعدل التبخر من المحلول المخفف أكبر من ذلك من المحلول المركز، ولكن معدل الرجوع الى كل مكنهما هو نفسه (إذ أن كلا المحلولين يلامسان نفس الطور الغازي)، وبالنتيجة، كلا المحلولين في حالة عدم اتزان مع البخار. ففي المحلول المخفف، تتبخر الجزيئات بسرعة أكبر من تكثفها، بينما يحدث عكس ذلك في المحلول المكثف. وهكذا، يتم نقل تدريجي للمذيب من المحلول المخفف الى ذلك الأكثر تركيزاً الى أن يتوصل كلاهما الى نفس التركيز.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

### مزيد من القراءة

يطلق على الغشاء الذي يسمح بمرور نوعيات من الجزيئات اسم غشاء شبه منفذ. ولنفترض وجود محلولين مختلفي التركيز مفصولين عن بعضهما بغشاء شبه منفذ، يسمح بمرور جزيئات الماء فقط. في هذه الحالة نجد أن الماء ينتقل عبر الغشاء في الإتجاهين ولكن بسرعتين مختلفتين في الإتجاهين المضادين، لكن في البداية سوف يمر الماء بشكل أكبر نحو المحلول ذي التركيز الأعلى. ويستمر مرور جزيئات الماء (أو أي سائل مذيب آخر) الى أن نصل الى حالة اتزان وعندها تتساوى سرعة انتقال (مرور) جزيئات الماء في الإتجاهين. وتطلق كلمة الأسموزية على انتقال جزيئات المذيب عبر الغشاء ليتساوى تركيز المحلول على جانبيه.

ويمكننا القول أن الأسموزية تنشأ عن اختلاف في ضغط الماء على جانبي الغشاء، حيث ينتقل الماء عبر الغشاء شبه المنفذ من المحلول المخفف الى المحلول الأكثر تركيزاً ويستمر ذلك حتى يتساوى التركيز. والنتيجة المتوقعة أن يرتفع مستوى السائل في المحلول ذي التركيز الأعلى، والفرق في الارتفاع بين المستويين يوازي الفرق في الضغط. وعند الإلتزان فإن الفرق في الضغط يسمى بالضغط الأسموزي.

### (س) عرف الأغشية شبه المنفذة semipermeable membrane.

هي أغشية تسمح بمرور جزيئات المذيب فقط وتعتمد طبيعة الغشاء على طبيعة المذيب والمذاب. أمثلتها : الأغشية الحيوانية (مثانة بعض الحيوانات)- الجلد الرقيق مثل السلوفان – السليلوز – بعض الأفلام المكونة من المواد العضوية المترسبة مثل حديدو سيانيد النحاس.

### (س) هل لطبيعة الغشاء أي تأثير على الضغط الأسموزي؟

(ج) لا، لا تأثير لطبيعة الغشاء على الضغط الأسموزي مادام الغشاء يتميز بأنه شبه منفذ.

### (س) عند وجود محلولين مختلفي التركيز مفصولين بغشاء شبه منفذ، وضح في أي الإتجاهين سيدفق المذيب؟

(ج) عند فصل محلولين مختلفي التركيز بغشاء شبه منفذ فإن ضغطاً أسموزياً سوف ينشأ، وسيدفق المذيب إلى المحلول (الأعلى تركيزاً أي الذي فيه تركيز المذاب مرتفع وتركيز المذيب منخفض).

### (س) لماذا يتجه الماء (المذيب) من الجهة الأقل تركيزاً الى الأعلى تركيزاً؟

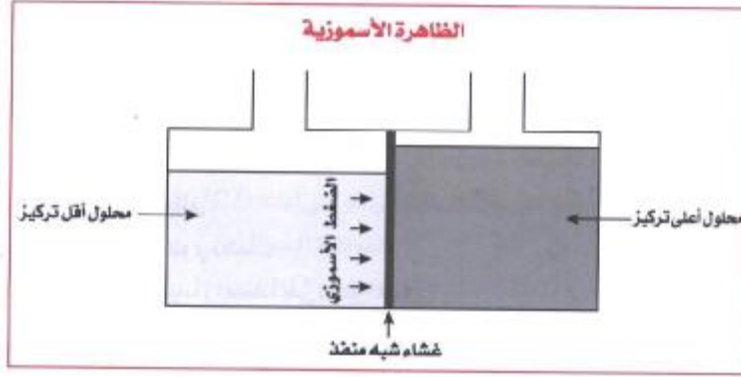
(ج) سبب هذه الظاهرة أن حركة الجزيئات في المحلول الأقل تركيزاً أسرع منها في المحلول المركز، وكما هو معلوم أن الضغط البخاري في المحلول المخفف أعلى منه في المحلول المركز ولذلك فإن جزيئات الماء تسير من المحلول المخفف باتجاه المحلول المركز.

### (س) عرف الأسموزية.

(ج) الأسموزية هي مرور جزيئات السائل من المحلول المخفف (أو السائل النقي) الى المحلول الأكثر تركيزاً عبر غشاء شبه منفذ ويستمر ذلك حتى يتساوى التركيز على جانبي الغشاء. وهذا المرور ينتج عنه زيادة في ضغط المحلول، وهذه الزيادة في ضغط المحلول بالإضافة الى الضغط البخاري للمحلول هو ما يطلق عليه بالضغط الأسموزي ويرمز له بالرمز  $\pi$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

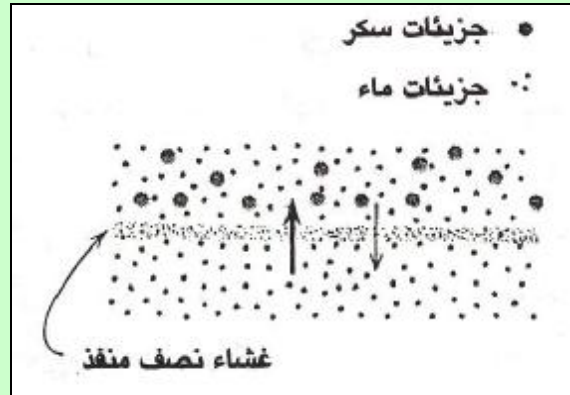
إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني



شكل (٨٠) : الظاهرة الأسموزية

### تجربة لشرح الأسموزية :

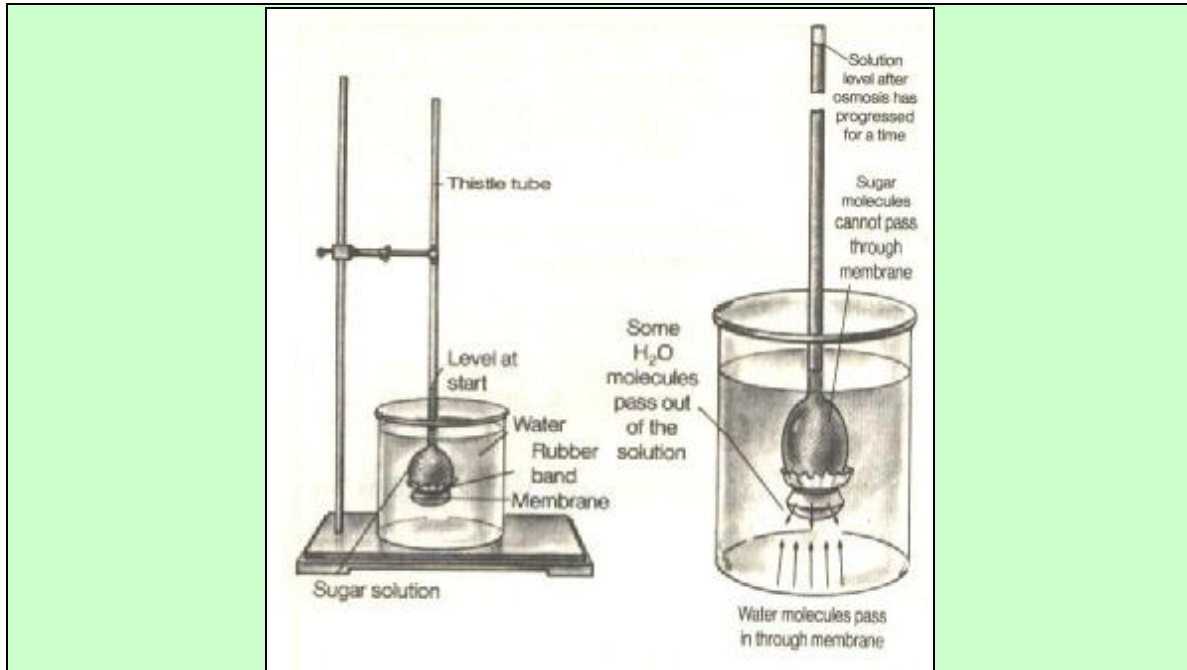
ولإجراء تجربة عن الأسموزية، يثبت غشاء من مثانة حيوان أو قطعة من السلوفان الذي يتأثر بالماء على فتحة قمع بساق طويلة. ويوضع داخل القمع في كأس به ماء نقي. نلاحظ في البداية أن جزيئات الماء تندفع بسرعة من الماء النقي إلى محلول السكر بينما تكون حركة اندفاع جزيئات الماء في الاتجاه المضاد ضعيفة ومن ثم يلاحظ ارتفاع سطح السائل في ساق القمع وبمرور الوقت يحدث أمران يدفعان الماء تدريجياً على التحرك في اتجاه مضاد من المحلول إلى الماء النقي، أولهما أن محلول السكر يصبح مخففاً، وثانيهما أن ارتفاع السائل في ساق القمع يزيد ضغط السائل على الغشاء من جانب المحلول مما يدفع جزيئات الماء في كلا الاتجاهين حتى يصل سطح السائل في القمع إلى موقع ثابت تقريباً. وقد يؤدي ارتفاع السائل في القمع إلى تهتك في الغشاء فيختلط المحلول بالماء النقي. شكل (٨١)



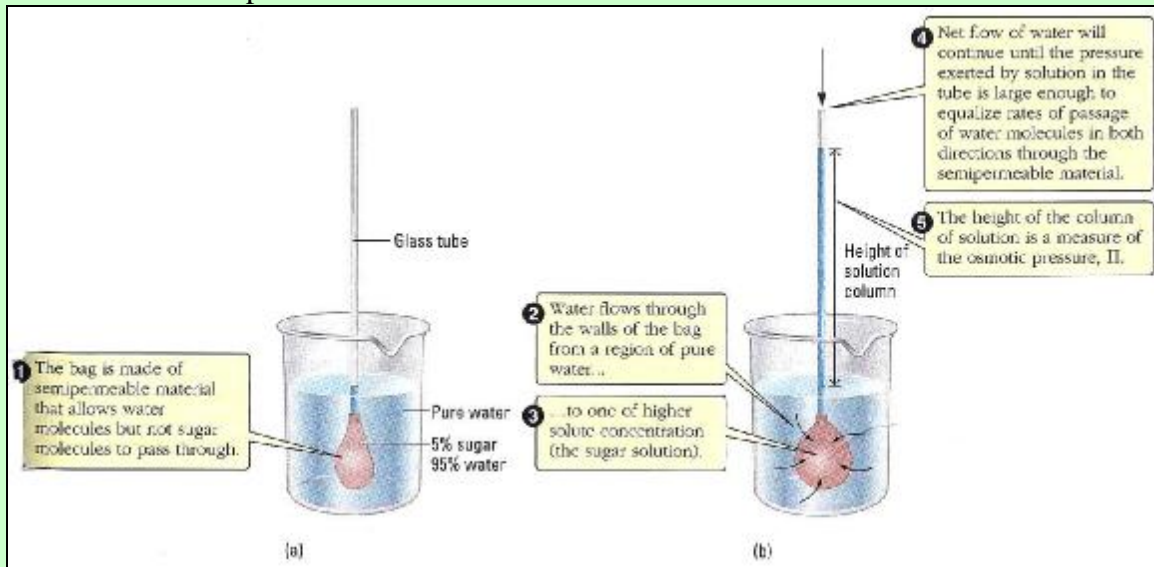
شكل (٨١) : الأسموزية، ويمثل القسم السفلي تصوراً لاتجاه جزيئات الماء عبر قطاع صغير من الغشاء.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري



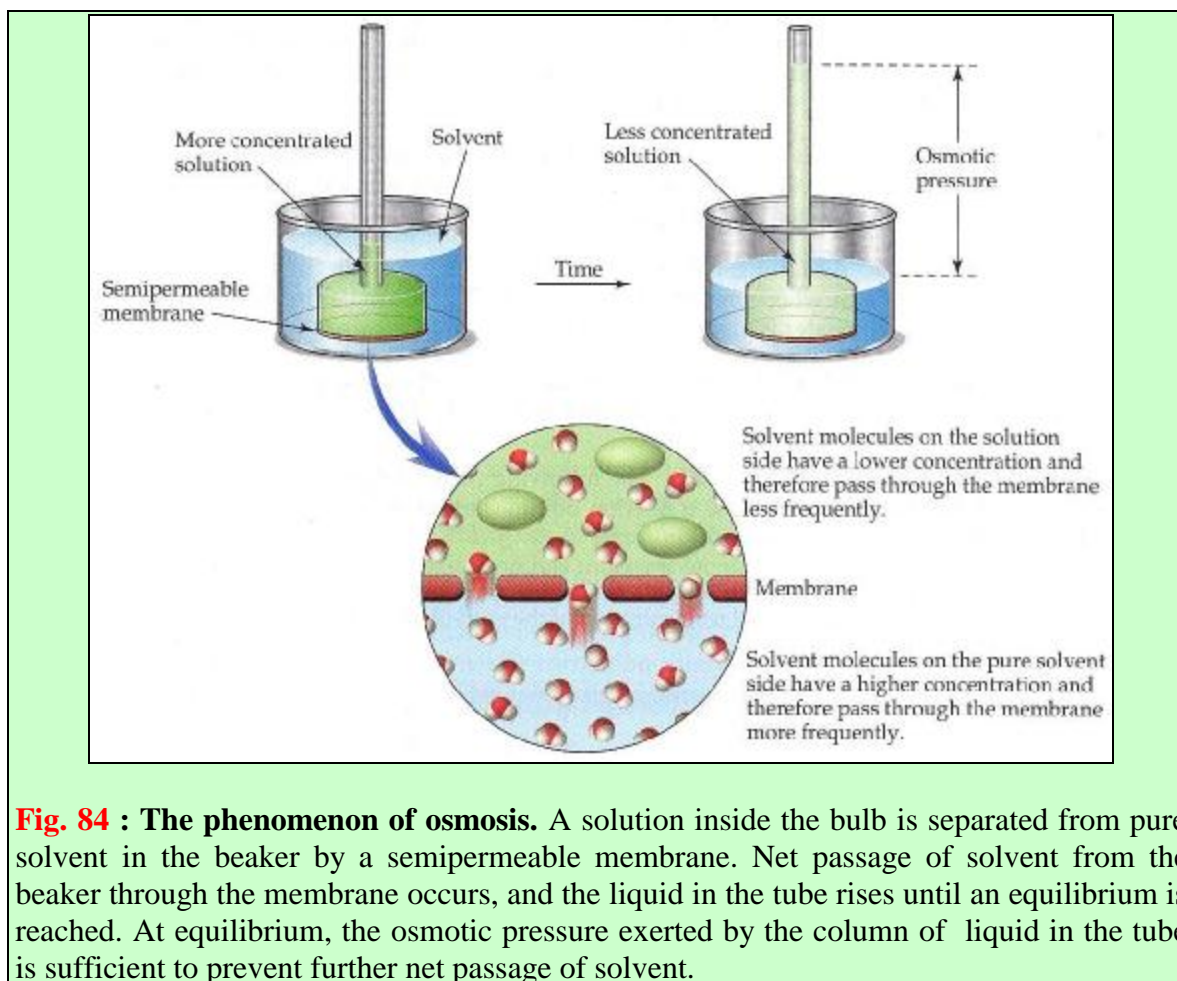
**Fig. 82** : Laboratory apparatus for demonstrating osmosis. The picture at the right gives some details of the process.



**Fig. 83** : Demonstration of osmotic pressure.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني





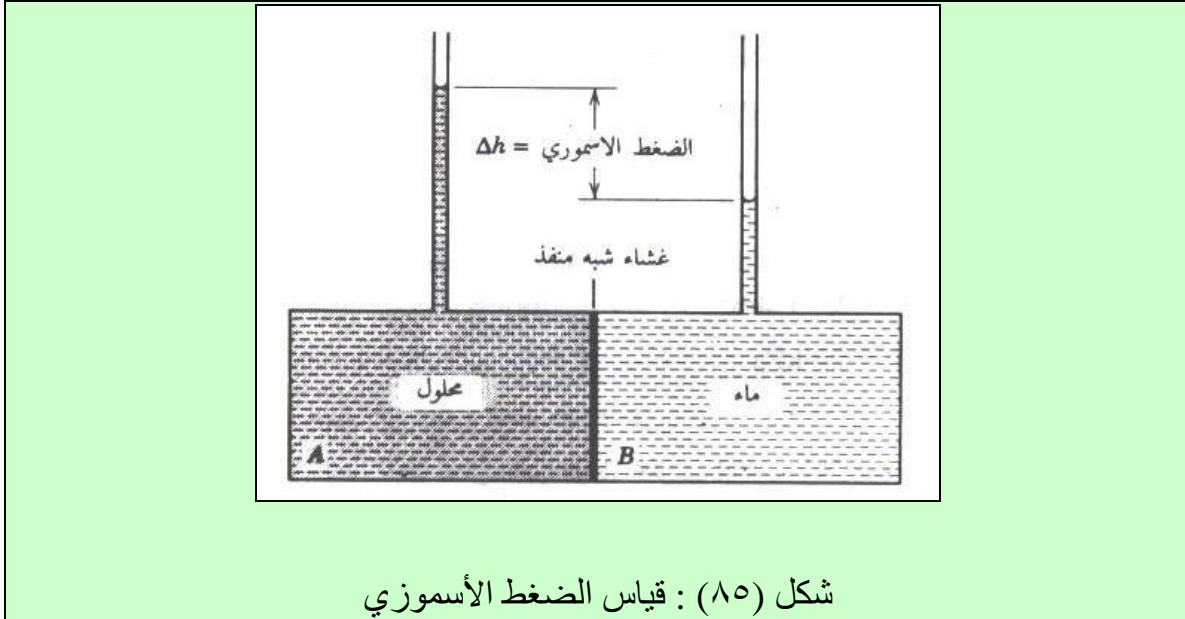
## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### الضغط الأسموزي وقياسه :

#### تعريف الضغط الأسموزي :

هو الضغط اللازم توجيهه فوق سطح المحلول لمنع دخول الماء النقي (أو أي مذيب) تحت ضغط جوي قدره (1 atm) إلى المحلول عبر غشاء شبه منفذ. لو أجرينا تجربة انتشار غشائي باستعمال الجهاز الموضح في الشكل (٨٥).



شكل (٨٥) : قياس الضغط الأسموزي

حيث يوجد لدينا محلول في القسم A ، وما نقي في القسم B، فإن مرور المذيب من B إلى A سيزيد من حجم A ويقلل من حجم B وأثناء حدوث ذلك، يرتفع طول السائل الموجود في الأنبوب الشعري للقسم A بينما ينخفض طول السائل في الأنبوب الشعري الآخر، وسيكون هنالك فارق ضغط بين المحلولين يعتمد على الفارق في الطول،  $\Delta h$ . وتعتمد سهولة تمكن جزيء مذيب من الانتقال من B إلى A، ومن A إلى B على هذا الفارق في الضغط أيضاً. فبزيادة الضغط على الجانب A يصبح من الصعب أكثر فأكثر إدخال جزيء مذيب آخر في هذا المحلول. ويصبح من السهل أيضاً على جزيء ماء أن يخرج

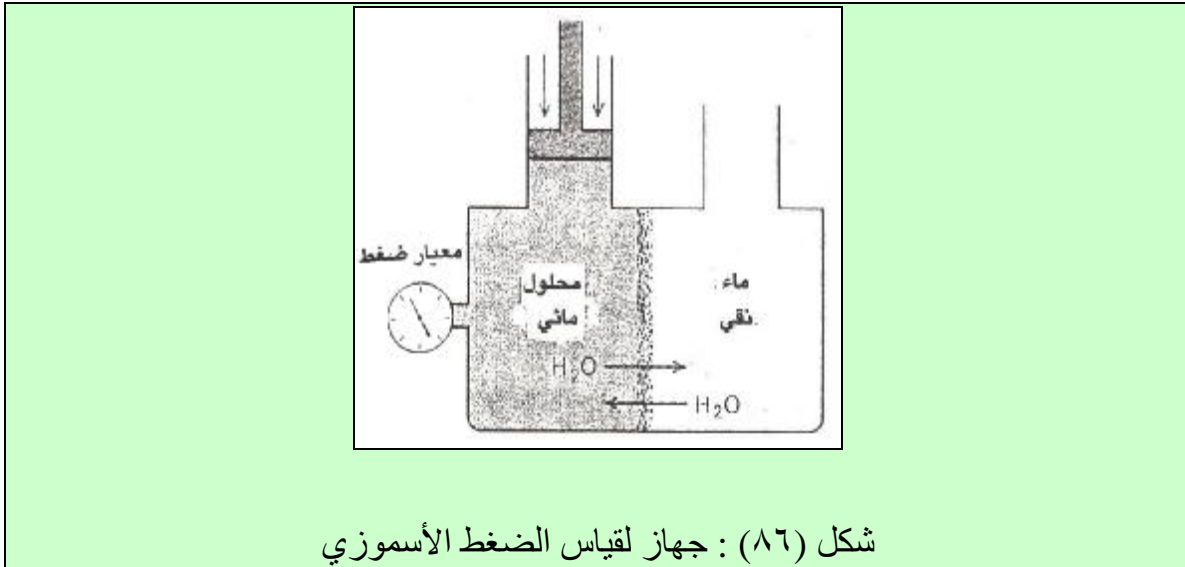
## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاري

من المحلول ويدخل في القسم المحتوي على الماء النقي. لذلك كلما أصبحت  $\Delta h$  أكبر، يتناقص صافي معدل انتقال الماء من B إلى A، إلى أن يصل إلى نقطة تكون فيها  $\Delta h$  قد وصلت إلى قيمة تتحرك عندها جزيئات الماء عبر الغشاء بمعدلين متساويين - أي عند التوصل إلى الإتزان. ويسمى فرق الضغط بين القسمين عند قيام حالة الإتزان بالضغط الانتشاري أو الأسموزي Osmotic Pressure للمحلول ويرمز إليه عادة بالحرف اليوناني  $\pi$ .

### جهاز قياس الضغط الأسموزي (الأسموميتر Osmometer) :

لقياس الضغط الأسموزي في المختبر يستخدم جهاز كالموضح بالشكل (٨٦).

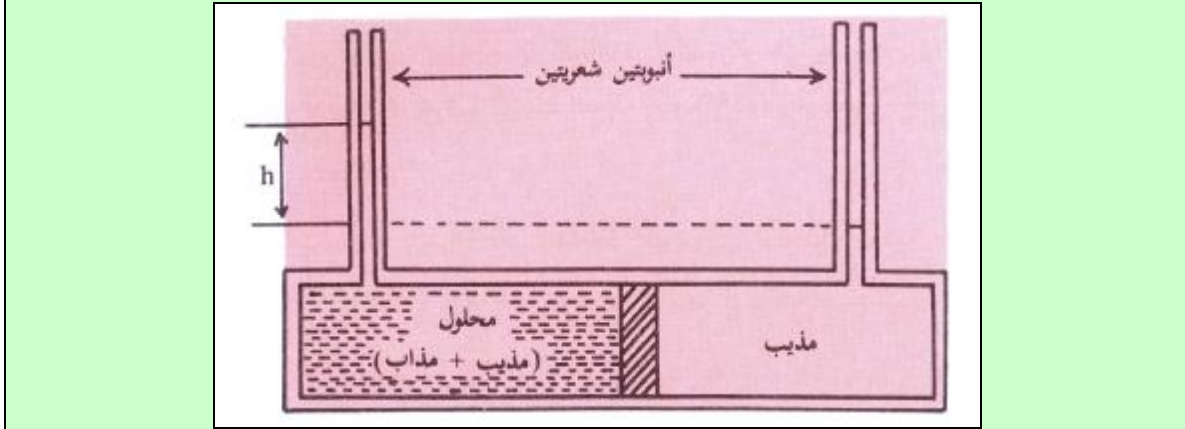


وفيه يوضع محلول في إناء من صلب أو مادة أخرى لا تتمدد أو تنفجر عند زيادة الضغط. وبالجهاز غشاء شبه منفذ يفصل المحلول عن الماء النقي ويتكون ذلك الغشاء من مادة غير عضوية تسمح بمرور جزيئات الماء في أي اتجاه ولكنها لا تسمح بمرور المادة المذابة. ويعتبر الضغط اللازم لحفظ حجم المحلول ثابتاً ومساوياً للضغط الأسموزي ويمكن قراءته بمساعدة عداد من لولب خاص.

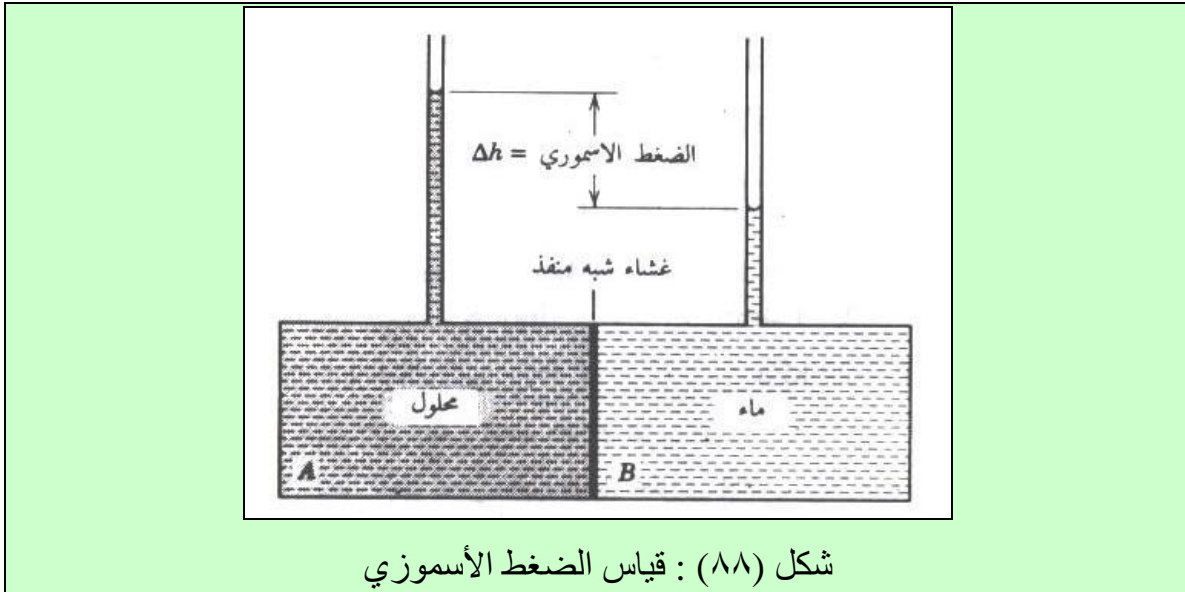
## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

مكونات الجهاز وطريقة عمله :



شكل (٨٧) : مخطط توضيحي للجهاز المستخدم في قياس الضغط الأسموزي



شكل (٨٨) : قياس الضغط الأسموزي

**مكونات الجهاز :**

(١) يتكون من أنائين يفصل بينهما غشاء شبه منفذ. يحتوي أحد الإنائين على محلول مكون من المذيب والمذاب المناسبين، بينما يحتوي الآخر على المذيب فقط.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

٢) تستخدم أنابيب شعيرية رقيقة لقياس التغيرات الصغيرة في مستوى السائلين وعند بداية التجربة يكون مستوى السائلين متماثلاً في الإنائين ثم يبدأ انتقال المذيب من الجهة التي يكون تركيزه فيها مرتفع إلى الجهة التي يكون تركيزه فيها منخفض (أي جهة المحلول). وينتج عن ذلك انخفاضاً في مستوى السائل من جانب المذيب وارتفاعاً في مستوى السائل من جهة المحلول، وعند التوازن سيكون مستوى السائلين في الأنبوبتين مساويين لمقدار ثابت، والنتيجة لذلك هي أنه يمكن الحصول على فرق في مستوى السائلين في الأنبوبتين وهذا الفرق راجع إلى الضغط الأسموزي.

### قوانين الضغط الأسموزي

يقاس عادة بالعلاقة التي تعطي الضغط الهيدروستاتيكي :

$$\pi = h d g$$

h : ارتفاع السائل

d : كثافة السائل (بعض المراجع ترمز للكثافة بالرمز  $\rho$ )

g : عجلة الجاذبية الأرضية.

ومن جهاز الضغط الأسموزي يمكن تعريف الضغط الأسموزي بأنه الضغط الهيدروستاتيكي وهو الضغط اللازم والكافي لا يقاوم أي تدفق إضافي للمذيب خلال الغشاء.

أول دراسة جديّة للضغط الأسموزي كانت عام ١٨٧٧م على يد فيفر (Pfeffer)، ثم جاء العالم فانت هوف (Vant Hoff) عام ١٨٨٦م بتلخيص نتائج فيفر بالقانونين التاليين :

١) عند ثبات درجة الحرارة فإن الضغط الأسموزي ( $\pi$ ) لمحلول مخفف يتناسب طردياً مع تركيز المحلول أي أن :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$\pi \propto C$$

$$\pi = K_1 C$$

حيث:

$K_1$  : ثابت التناسب

$C$  : التركيز بوحدات المولارية (mol/L)

ويمكن كتابة  $C$  بقانون المولارية :

$$C = \frac{n}{V}$$

$$\Rightarrow \pi = K_1 C$$

$$\pi = K_1 \frac{n}{V}$$

$$\pi V = K_1 n$$

عندما يكون  $n$  ثابت فإن :

$$\pi V = \text{constant}$$

وهذا القانون يشبه قانون بويل في الغازات الذي يكتب :  $PV = \text{constant}$

(٢) عند ثبات التركيز فإن الضغط الأسموزي ( $\pi$ ) لمحلول مخفف يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة أي أن :

$$\pi \propto T$$

$$\Rightarrow \pi = K_2 T$$

$$\frac{\pi}{T} = K_2$$

$$\frac{\pi}{T} = \text{constant}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

وهذه المعادلة تشبه قانون تشارلز - جي لوساك في الغازات، ودمج العلاقتين في ١، ٢ نحصل على :

$$\pi V = \text{constant}$$

$$\frac{\pi}{T} = \text{constant}$$

$$\frac{\pi V}{T} = K T$$

$$\pi V = K T$$

حيث  $K$  : ثابت يتعلق بطبيعة المذيب، وقد أثبتت فانت هوف أن قيمة الثابت  $K$  تساوي قيمة ثابت الغازات العام وبالتالي فإن :

$$\pi V = RT \dots\dots\dots 3$$

وفي حالة وجود عدد  $n$  من المولات تصبح العلاقة 3 :

$$\pi V = nRT \dots\dots\dots 4$$

حيث :  $V$  : حجم المحلول باللتر،  $n$  : عدد المولات المذابة

$R$  : ثابت الغازات العام ( $R = 0.0821 \text{ L. atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

$T$  : درجة الحرارة المطلقة (K).

$\pi$  : الضغط الأسموزي، ويقاس عادة بالضغط الجوي (atm).

وبالرغم من أن هذه المعادلة تشبه معادلة الغازات غير أنها تقريبية ولا تنطبق على المحاليل المركزة.

وبقسمة  $\left(\frac{n}{V}\right)$  والتي تساوي  $C$  يمكن أن تكتب المعادلة 4 :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$\pi = C RT = \frac{n}{V} RT \dots \dots \dots 5$$

ومن المعادلة (5) فإنه يستنتج أن  $\pi$  يعتمد على تركيز المذاب (C) وليس على طبيعته الكيميائية.

والمعادلة السابقة تدعى معادلة فان ت هوف (van't Hoff equation).

وحيث أن مولالية الماء (m) تساوي مولالريته (C) لذلك فإنه في حالة المحاليل التي يكون المذيب فيها هو الماء فإن معادلة فان ت هوف يمكن التعبير عنها باستخدام التراكيز المولالية بدلاً من المولارية

$$\pi = C RT = m RT$$

**واستنتج فان ت هوف بأن :**

"الضغط الأسموزي  $\pi$  لأي محلول يكون مساوياً للضغط الذي يبذله المذاب فيما لو كان غازاً عند نفس درجة الحرارة ويشغل نفس الحجم الذي يشغله المحلول".  
ويمكن كتابة المعادلة 5 على الصورة التالية :

$$\pi V = \frac{m}{M_w} RT \dots \dots \dots 6$$

ومن المعادلة 6 نستنتج أنه يمكن حساب الوزن الجزيئي للمذاب من قانون الضغط الأسموزي :

$$\pi V = \frac{m}{M_w} RT$$

$$M_w = \frac{m RT}{\pi V}$$

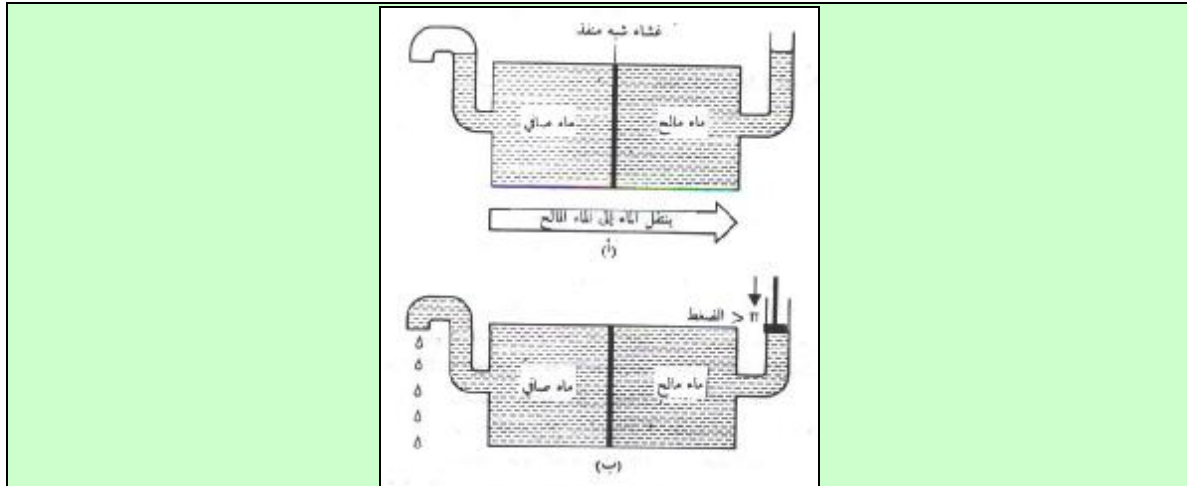
## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### الأسموزية العكسية Reverse Osmosis

من الممكن إيقاف عملية الإنتشار وحتى عكسها عن طريق تطبيق ضغط مساو أو أكبر من ضغط المحلول الإنتشاري. ويستعمل انعكاس الإنتشار في إزالة ملوحة ماء البحر. ويبين الشكل (٨٩) مخطط جهاز لهذه العملية. إذا لم يتم تطبيق ضغط على الجهاز، فإن الإنتشار سيحدث من اليسار الى اليمين - أي أن الجزيئات ستنتقل من الماء العذب الى الماء المالح الشكل (٨٩ أ)، أما إذا طبق ضغط يزيد عن  $p$ ، فإن الإنتشار يتم بالإتجاه المعاكس الشكل (٨٩ ب).

مما يجبر جزيئات الماء على الخروج من المحلول الملحي، مخلفاً وراءه الشوائب. وأحد الأغشية المتينة القادرة على الصمود تحت هذه الضغوط، طبقة رقيقة جداً من أسيتات السليلوز موضوعة فوق مادة حاملة مناسبة. فأسيتات السليلوز منفذة للمادة ولكنها غير منفذة للأيونات والشوائب الموجودة في ماء البحر. هذا وقد تم إنشاء محطات الى الآن لإزالة الملوحة باستطاعتها إنتاج مايعادل  $170 \text{ m}^3$  من الماء العذب يومياً.



شكل (٨٩) إزالة الملوحة بواسطة الضغط الاسموزي العكسي :

(أ) الاسموزية في حالة عدم ضغط على المحلول المالح

(ب) الضغط الاسموزي العكسي يحدث عندما يكون الضغط الممارس على المحلول أكبر من  $p$ .

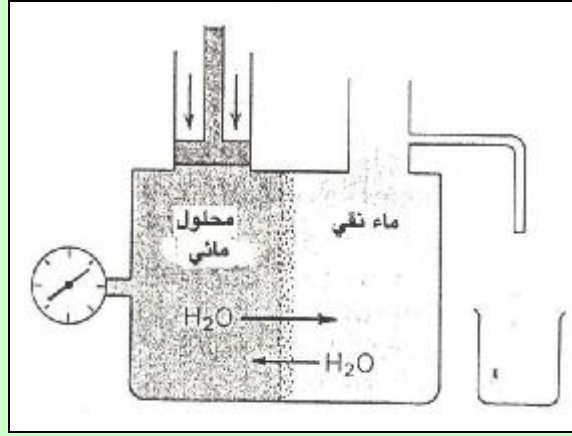


## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

(س) هل يمكن أن يعكس اتجاه سريان المذيب أي ينتقل من المحلول المركز الى المحلول المخفف؟  
 (ج) يمكن جعل اتجاه الماء الموجود في المحلول الأعلى تركيزاً ينفذ عبر الغشاء الى المحلول الأقل تركيزاً بزيادة الضغط على الجهة الأعلى تركيزاً وهو ما يسمى بالضغط الأسموزي العكسي.

إذا زاد الضغط الموجه على سطح المحلول عن الضغط الأسموزي (شكل ٩٠) فسوف يندفع الماء الى الخارج عبر الغشاء شبه المنفذ. ويطلق على هذه العملية اسم الأسموزية العكسية.



شكل (٩٠) : يحدث الأسموزي العكسي عندما يزداد الضغط الموجه الى سطح المحلول عن ضغط الأسموزي فنرى المذيب يترك المحلول عبر الغشاء شبه المنفذ الى المذيب النقي.

### (س) ما فائدة الأسموزية العكسية؟

تستخدم هذه الطريقة لاستخلاص الماء (أو أي مذيب آخر) من المحلول، ولها فائدتان هما الحصول على الماء من النفايات الصناعية وتحلية مياه البحر.

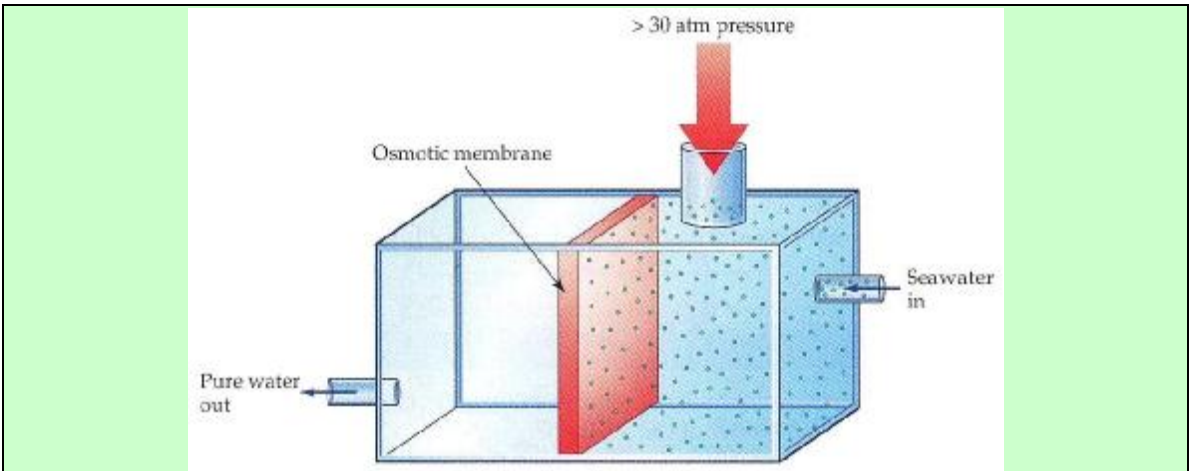
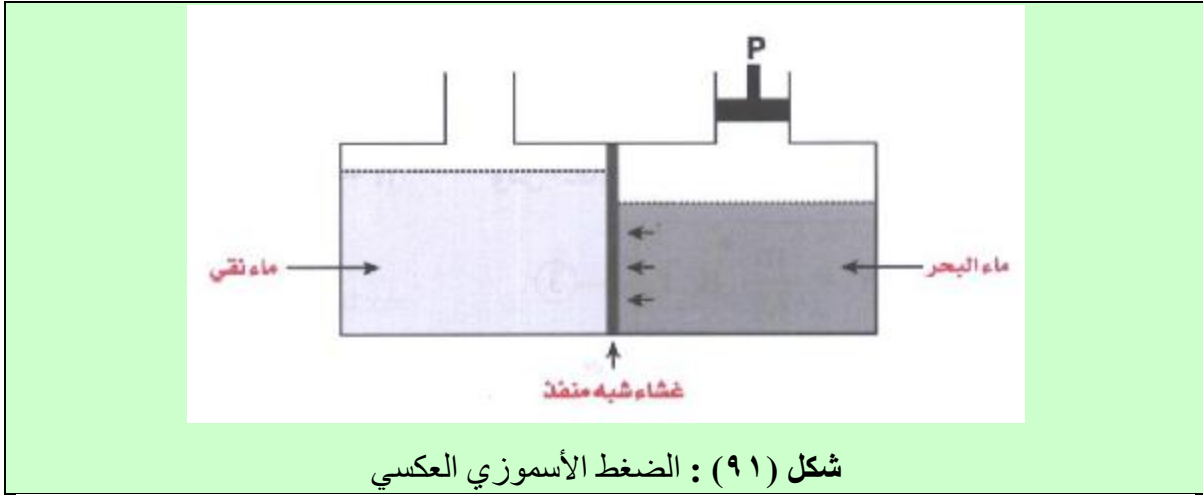
### تحلية مياه البحر :

يوضع الماء المقطر في إناء، وتوضع مياه البحر في إناء آخر يفصل بينهما غشاء رقيق، ومن الطبيعي أن يسري الماء المقطر نحو مياه البحر، ولكن عند وضع ضغط خارجي في الإناء الذي يحتوي على ماء البحر بحيث يكون الضغط أكبر من الضغط الأسموزي للماء

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

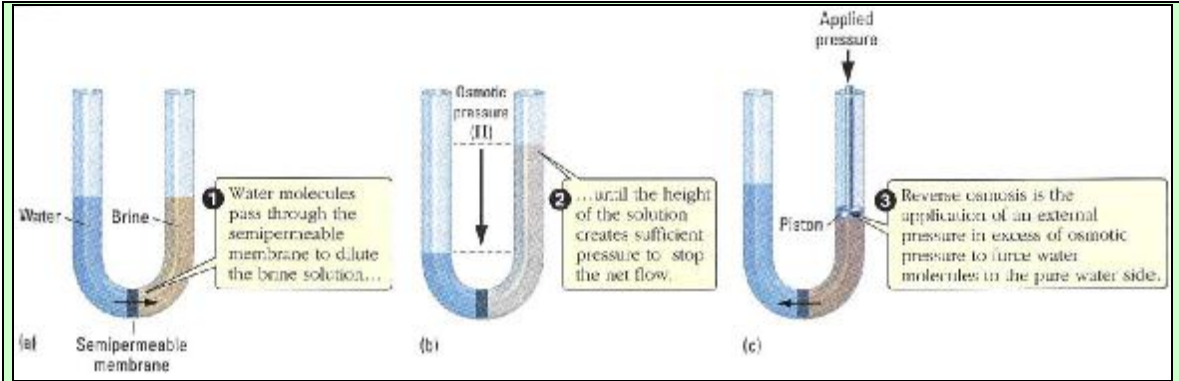
النقي فإنه يحدث ضغط أسموزي عكسي (شكل ٩١)، عندئذ تنتقل مياه البحر نحو المياه المقطرة وتترك وراءها الأملاح والشوائب، وبذلك يمكن تحلية كميات كبيرة من مياه البحر بهذه الطريقة.



**Fig. 92** : A schematic for the desalination of seawater by reverse osmosis. By applying a pressure on the seawater that is greater than osmotic pressure, water is forced through the osmotic membrane from the seawater side to the pure water side.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني



**Fig. 93** : Normal and reverse osmosis. Normal osmosis is represented in (a) and (b). Reverse osmosis is represented in (c).

### مزید من القراءة

### طرق تحلية مياه البحر

قال أحد البحارة قديماً بعد سقوطه في الماء : أن مياه البحر من حولنا ولا نستطيع أن نشرب قطرة واحدة. وما زال هذا القول صحيحاً بالنسبة لمناطق عديدة في العالم يهددها الفقر والجوع وربما الفناء بسبب النقص في المياه الصالحة للشرب. لذلك نعتبر تحلية المياه المالحة قضية هامة وملحة تواجه المجتمع البشري ولا مفر من حلها لكي تتوفر المياه للزيادة المضطربة في عدد السكان وفي إنشاء مدن وفي إقامة صناعات جديدة وفي توسيع الرقعة الزراعية.

فقد وجد أن نمو المحاصيل الزراعية يحتاج كل عام إلى متر مكعب من المياه الحلوة لكل متر مربع من الأرض الزراعية ، كما تحتاج الصناعة إلى كميات وافرة من المياه الحلوة. ففي الولايات المتحدة يحتاج الفرد يومياً إلى (6.6 m<sup>3</sup>)، وفي مناطق عديدة من الولايات المتحدة يستخدم البحر (أو المحيط) كمصدر رئيس للمياه الحلوة (بعد تحليتها) لكن ارتفاع ثمن التحلية حد من استخدام هذه الطريقة.

ولقد وجهت جهود الباحثين نحو تطوير طرق تحلية المياه بوسائل عديدة نذكر منها :

(١) التقطير، (٢) التجمد، (٣) الأسموزية العكسية، (٤) الفصل الغشائي بالكهرباء، (٥) التبادل الأيوني.

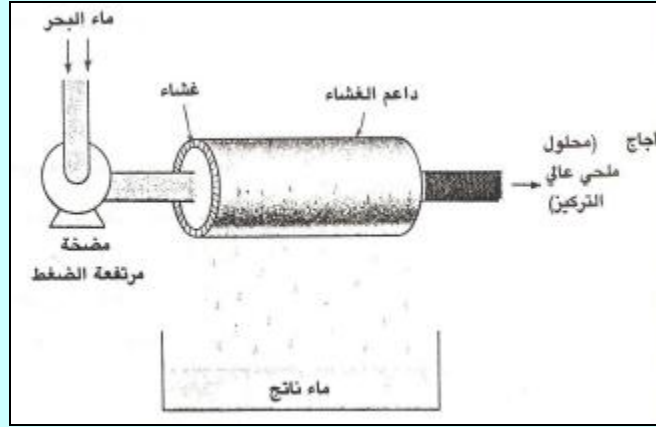
يعتبر تقطير المياه عالي التكلفة ويلجأ إليه في حالات الضرورة القصوى للحصول على مياه الشرب والغسيل فوق البواخر. ورغم الإستهلاك الكبير للطاقة إلا أن غالبية وحدات تحلية المياه في العالم تعتمد على تقطير مياه البحر.

ولقد أمكن تحلية مياه البحر بتجميدها وفصل بلورات الثلج النقية من محلول الملح ثم إعادة صهرها للحصول على الماء النقي. ولقد استمرت البحوث سنين عديدة لتطوير هذه الطريقة إلا أن ارتفاع تكلفتها حالت دون الإستمرار في استخدامها.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

وتعتبر الأسموزية العكسية لتحلية مياه البحر شكل (٩٤) طريقاً جديداً للحصول على المياه الحلوة بتكلفة اقتصادية معقولة. ففي هذه الطريقة يوجه ضغط فوق سطح المحلول عبر الغشاء شبه المنفذ فينصل الماء عن محلول ماء البحر. وتتميز هذه الطريقة على غيرها ببساطة التجهيزات الآلية وسهولة التنفيذ واعتدال النفقات الخاصة باستهلاك الطاقة. ويعتبر ثمن الغشاء البند الرئيس في الكلفة وهو من مادة خلات السيليلوز مع ألياف تصنع من مادة أروماتية تشبه النايلون في تركيبها. وتستخدم هذه الطريقة في الوقت الحاضر لتحلية المياه الراكدة، وهي أقل ملوحة من مياه البحر لأنها تحتوي على تراكيز في المدى (1000 – 1500 ppm) (جزء في المليون)، بينما تحتوي مياه البحر على تركيز يبلغ (35000 ppm)، وينعقد الأمل على التوسع في استخدام طريقة الأسموزية العكسية غير أن مستقبلها يعتمد على ابتكار وتحسين أنواع جيدة من الأغشية المستخدمة وزيادة كفاءتها في الأداء.

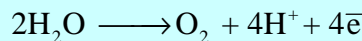


شكل (٩٤) الأسموزية العكسية لتحلية المياه، ويستخدم لتحلية مياه الآبار وليس ماء البحر. يستخدم لتنقية 4.5 مليون جالون في اليوم ساراتوزا بولاية فلوريدا بالولايات المتحدة.

وتعتمد طريقة الفصل الغشائي بالكهرباء على دفع الأيونات كهربياً مع استخدام غشاء خفيف منفذ ومن ثم فهي مختلفة عن طريقة الأسموزية العكسية لأن الأيونات تدفع الى خارج الحلول. ويوضح الشكل (٩٥) جانباً من خلية الفصل الغشائي الكهربائي فيدخل محلول الملح (ماء البحر) من الجزء العلوي للخلية. وتنقسم الأغشية المستخدمة الى نوعين أحدهما نافذ للأيونات الموجبة والثاني نافذ للأيونات السالبة. وحالما يمر التيار المستمر تتجه الأيونات الى المهبط (-) والمصعد (+) عبر الأغشية تاركة ماء نقياً في المنطقة المركزية من الخلية ويصاحب ذلك إرجاع في منطقة الكاثود (منطقة المهبط) فتعطي غاز الهيدروجين وأيون الهيدروكسيد.



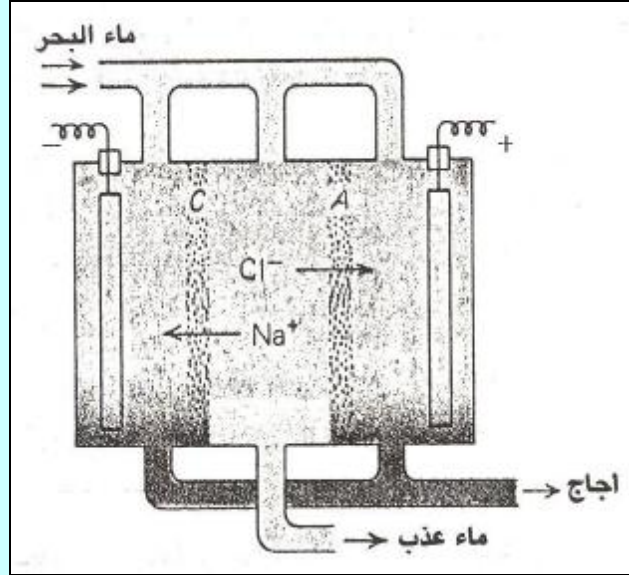
ويتكون محلول هيدروكسيد الصوديوم. وفي منطقة الأنود (منطقة المصعد) يتأكسد الماء الى أكسجين وأيونات هيدروجين :



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

ويتكون حمض الهيدروكلوريك في هذا الجانب من الخلية. ويصاحب خروج المحاليل واختلاطها حول المهبط وحول المصعد تكون كلوريد الصوديوم والماء وما زالت هذه الطريقة في بدايتها الى أن يتم تطويرها لتصبح ذات كفاءة عالية في الأداء وبتكلفة اقتصادية أقل. وتواجه هذه الطريقة مشاكل من نوع المشاكل التي تواجه الأسموزية العكسية.



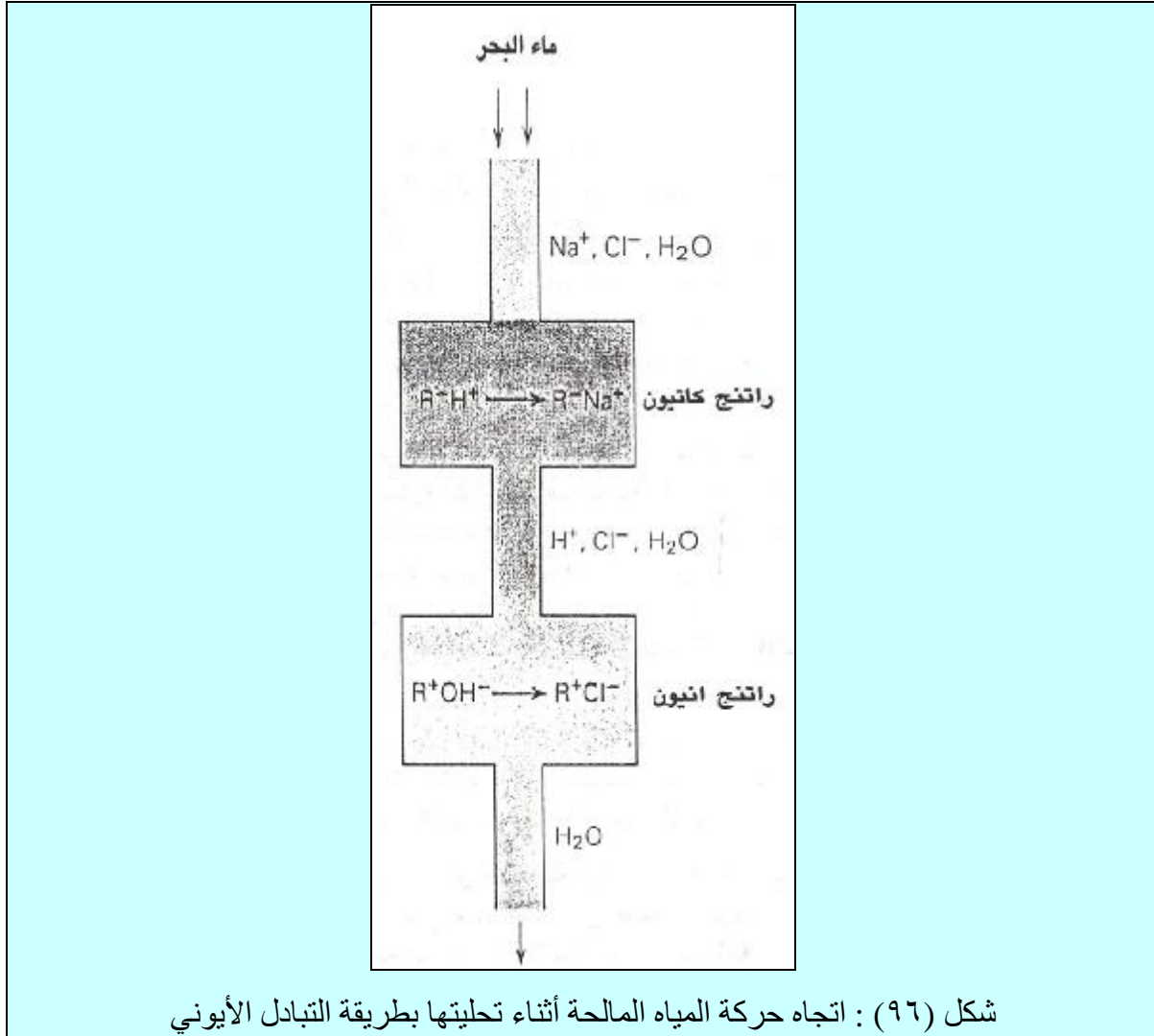
**شكل (٩٥) :** جانب من خلية الفصل الغشائي الكهربائي حيث يجتذب التيار الكهربائي الأيونات الموجبة (C) عبر الغشاء شبه المنفذ الى الكاثود، وتجتذب الأيونات السالبة (A) عبر الغشاء شبه المنفذ.

وفي طريقة التبادل الأيوني لتحلية المياه يمرر محلول الماء المالح عبر طبقة من حبيبات مادة الزيوليت Zeolite (وهو نوع من السيليكات) أو من خلال طبقة من مادة الراتنج resin للتبادل الأيوني. وتتعلق الأيونات عند مرورها عبر طبقة الحبيبات فتبقى بها ويحل محلها أيونات من هذه الطبقة ولها شحنة مشابهة. وتستخدم طريقة التبادل الأيوني في إزالة عسر الماء وكذلك في تحلية المياه المالحة. ويبين الشكل (٩٦) خطوات التبادل الأيوني الذي يبدأ بإحلال أيونات الهيدروجين من الراتنج بدلاً من الأيونات الموجبة التي تبقى عالقة بالراتنج فيحل أيون الهيدروجين من الراتنج محل أيون الصوديوم في محلول الملح ثم يمرر المحلول في طبقة راتنجية لتبادل الأيونات السالبة، وفيها يحل أيون الهيدروكسيد في الراتنج محل أيون الكلور. وبذلك تتعلق أيونات NaCl بطبقتي الراتنج ويحل محلها الشوارد (OH<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>) والتي تتحد لتعطي الماء. وهناك تشابه بين مادة الراتنج (وهي من البلمرات المخلفة) والأغشية المستخدمة في الفصل الكهربائي للأحماض.

وتعتبر طريقة التبادل الأيوني هامة لطرق تحلية المياه الأخرى التي أشرنا إليها (التقطير، الأسموزية العكسية، الفصل الغشائي الكهربائي) ذلك لأن المعالجة الأولية للمياه المالحة تبدأ أولاً بطريقة التبادل الأيوني ثم يعقبها استخدام الطرق الأخرى.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني



شكل (٩٦) : اتجاه حركة المياه المالحة أثناء تحليتها بطريقة التبادل الأيوني

### الأهمية البيولوجية للأسموزية

تعتبر الأسموزية هامة للنبات والحيوان على السواء لأنها العملية التي تتم بواسطتها توزيع الماء لجميع خلايا الكائن الحي. فجدار الخلايا غاء شبه منفذ يسمح بمرور الماء في أي اتجاه. كذلك نجد أن أغشية الخلايا الحية منفذة لبعض المواد المذابة في الماء مما يسمح للغذاء وللمواد المستهلكة بدخول الخلايا والخروج منها. وتعتبر خاصية النفاذ لجدار الخلايا صفة هامة يستطيع الغشاء عن طريقها أن يسمح لبعض الجزيئات بالمرور

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

بصرف النظر عن حجم الجزيئات أو تركيزها. فعلى سبيل المثال نجد أن أيونات المغنسيوم المميه لا تستطيع المرور عبر جدران خلايا القناة الهضمية ولكن جزيئات الجلوكوز تمر في يسر وسرعة. وعندما يحقن الدم بمحلول معين فلا بد من معرفة الضغط الأسموزي لهذا المحلول. فمتوسط الضغط الأسموزي للدم يبلغ (7.7 atm) (يرتفع بعد وجبة الطعام ثم يعود للإنخفاض). فإذا وضعت كرات الدم الحمراء في محلول ضغطه الأسموزي كبير فإنه يؤدي الى فقد خلايا الدم للماء من داخلها فتقلص وتترسب خارج المعلق. أما إذا كان المحلول الأسموزي أقل من ضغط الدم فإن حجم الخلايا يكبر لدخول الماء اليها وقد تتفجر إذا استمر الماء في الدخول. لهذه الأسباب يصبح ضرورياً ضبط الضغط الأسموزي للمحاليل التي تحقن في الدم، بواسطة كلوريد الصوديوم، وذلك لكي تتقارب مع الدم قبل دفعها اليه<sup>(1)</sup>.

مقدار الضغط الأسموزي (الانتشاري) كبير للغاية حتى بالنسبة للمحاليل المنخفضة جداً. فمثلاً يبلغ مقدار الضغط الانتشاري لمحلول تركيز جسيمات المذاب فيه يساوي (0.010 mol) في كل (0.010 M) عند درجة حرارة الغرفة (298 K) :

$$p = MRT$$

$$p = \left( \frac{0.010 \text{ mol}}{1 \text{ dm}^3} \right) \times \left( \frac{8.314 \text{ kPa dm}^3}{\text{mol K}} \right) \times 298 \text{ K}$$

$$p = 25 \text{ kPa}$$

وهذا الضغط كاف ليسند عموداً من الماء ارتفاعه 2.5 m تقريباً! ولأن الضغط الانتشاري، الذي يمكن ظهوره بين محلولين مختلفين قليلاً فقط في التركيز، كبير لهذا الحد، لذا فمن المهم جداً أن السوائل المضافة الى الجسم عن طريق الأوردة أن لا تغير الضغط الانتشاري للدم بشكل كبير. فلو أن سوائل الدم أصبحت مخففة أكثر من اللازم، يمكن للضغط الانتشاري الناشئ ضمن خلايا الدم أن يتسبب في تمزقها. ومن ناحية أخرى إذا كانت السوائل عالية التركيز للغاية، سينتشر عندئذ الماء الى خارج الخلايا وعندها لا تعود تقوم بوظائفها كما ينبغي لهذا السبب ينبغي مراعاة الحرص في استعمال محاليل لها نفس الضغط الانتشاري كما للمحلول ضمن الخلايا. وتسمى المحاليل التي لها نفس قيمة الضغط الانتشاري بالمحاليل المتواترة isotonic.

(1) عند تساوي الضغط الأسموزي لمحاليل مختلفة، يطلق عليها اسم "أيزوتونيك". ويستخدم هذا اللفظ في العلوم الطبية والبيولوجية. وتستخدم لفظ هيبوتونيك حينما يكون الضغط الأسموزي قليلاً، ولفظ هايبرتونيك للضغط الأسموزي العالي.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### أهمية الضغط الأسموزي في قياس الكتل المولارية للجزيئات الضخمة

إن الفوارق الكبيرة في الضغط الناشئة بين المحاليل ذات التراكيز المتشابهة جداً تزودنا بطريقة لقياس الأوزان الجزيئية الكبيرة جداً للبوليمرات (سواءً منها تلك المصنعة أم الموجودة في الطبيعة). فانخفاض درجات التجمد وارتفاع درجات الغليان لا يمكن استخدامها في هذه الحالات. فعلى سبيل المثال، المحلول لمحتوي على مقدار 150 g من مذاب كتلته المولية 30000 g/mol من المذيب، يكون محلولاً الكسر المولي للمذاب فيه يساوي 0.00009 تقريباً. فانخفاض درجة التجمد لهذا المحلول تعادل 0.009 درجات تقريباً. وبالإضافة إلى ذلك، في معظم الحالات ليس بمقدورنا إذابة مثل هذا القدر من المذاب، وهكذا نجد أنه من الناحية العملية أن تغيرات درجة التجمد فعلياً لا يمكن تعيينها. إلا أن للمحلول المحتوي على 15 g فقط هذا المذاب في 1000 g من الماء عند :  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $X_A = 9.0 \times 10^{-6}$ )، ضغطاً انتشارياً يمكن قياسه بسهولة. وبما أن المحلول مخفف إلى هذه الدرجة، فباستطاعتنا أن نفترض أن 1000 g من الماء المذيب ستؤدي إلى  $1000\text{ cm}^3$  من المحلول ( $1.00\text{ dm}^3$ ). وهكذا نستطيع القول بأن التركيز يعادل ( $0.5 \times 10^{-4}\text{ M}$ ) مع وجود خطأ طفيف جداً في ذلك. والآن باستطاعتنا حساب الضغط الانتشاري (الأسموزي).

$$p = \left( \frac{5.0 \times 10^{-4}\text{ mol}}{\text{dm}^3} \right) \times \left( \frac{8.314\text{ kPa dm}^3}{\text{mol K}} \right) \times 298\text{ K}$$

$$p = 1.2\text{ kPa}$$

ويقابل هذا ضغطاً مقداره (9.1 mmHg)، وإذا افترضنا أن للمحلول كثافة تساوي 1 g/cm<sup>3</sup>، فإن هذا الضغط يساند عموداً من السائل ارتفاعه 12.3 cm. وبالطبع فإن



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

ارتفاعاً مقداره 12.3 cm يمكن قياسه بدقة وسهولة للغاية، وهكذا نرى أن قياس الضغط الانتشاري هو أداة مفيدة في تحديد الكتل المولارية الضخمة.

### تطبيقات حسابية على الضغط الأسموزي

#### مثال (٨١)

احسب الضغط الأسموزي لمحلول مكون من (3 g) جلوكوز وكمية من الماء قدرها (60 ml) عند درجة حرارة (15 °C)، علماً بأن الوزن الجزيئي للجلوكوز (180 g/mol)؟

#### الحل

بتطبيق العلاقة :

$$\pi V = \frac{m}{M_w} RT$$

$$\pi \left( \frac{60}{1000} \right) = \frac{3}{180} \times 0.0821 \times 288$$

$$\pi \times 0.06 = 0.39408$$

$$\pi = \frac{0.39408}{0.06}$$

$$\pi = 6.568 \text{ atm}$$

#### مثال (٨٢)

أذيبت كمية قدرها (4.68 g) من الهيموجلوبين في (125 ml) من الماء، فأصبح الضغط الأسموزي (0.0135 atm) عند الدرجة (300 K)، احسب الوزن الجزيئي للهيموجلوبين؟ (R = 0.082 L atm/K mol).

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

**الحل**

بتطبيق العلاقة :

$$\pi V = \frac{m}{M_w} RT$$

$$0.0135 \times \left( \frac{125}{1000} \right) = \frac{4.68}{M_w} \times 0.0821 \times 300$$

$$M_w = \frac{4.68 \times 0.0821 \times 300}{0.0135 \times 0.125}$$

$$M_w = 68307.2 \text{ g/mol}$$

**مثال (٨٣)**

احسب الضغط الأسموزي لمحلول من السكروز تركيزه  $(10^{-2} \text{ M})$  عند  $25^\circ \text{C}$

**الحل**

$$\pi = M R T$$

$$\pi = 0.01 \times 0.0821 \times (25 + 273)$$

$$\pi = 0.245 \text{ atm}$$

**مثال (٨٤)**

احسب الضغط الأسموزي لمحلول ناتج عن إذابة 2g من المذاب في لتر واحد من محلول

الأسيتون عند  $30^\circ \text{C}$  علماً بأن الوزن الجزيئي للمذاب  $(119.74 \text{ g/mol})$

**الحل**

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$\pi V = n RT$$

$$\pi V = \left( \frac{m_2}{Mw_2} \right) RT$$

$$\pi = \frac{m_2 R T}{Mw_2 V}$$

$$\pi = \frac{2 \times 0.0821 \times (30 + 273)}{119.74 \times 1}$$

$$\pi = 0.4155 \text{ atm}$$

**مثال (٨٥)**

احسب الضغط الأسموزي بوحدات mm. Hg عند  $15^\circ \text{C}$  في محلول من النفثالين  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  في البنزين يحتوي على 14 g لكل لتر من المحلول. ( $R = 0.0821 \text{ L. atm / mol K}$ ,  $(C = 12, H = 1)$ .)

**الحل**

$$\pi V = n RT$$

$$\pi V = \left( \frac{m_2}{Mw_2} \right) RT$$

$$\pi = \frac{m_2 R T}{Mw_2 V}$$

$$\pi = \frac{14 \times 0.0821 \times (15 + 273)}{(10 \times 12 + 8 \times 1) \times 1}$$

$$\pi = 2.586 \text{ atm}$$

$$\pi = 2.586 \text{ atm} \times \left( \frac{760 \text{ mmHg}}{\text{atm}} \right) = 1965.36 \text{ mm. Hg}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (٨٦)

محلول مائي وزنه 900 g يحتوي على 30 g من السكر  $C_{12}H_{22}O_{11}$  فإذا كانت كثافة المحلول  $(1.127 \text{ g/cm}^3)$  عند درجة حرارة  $20^\circ\text{C}$

احسب : (أ) مولارية المحلول (ب) الضغط الأسموزي للمحلول

### الحل

(أ) لحساب المولارية لا بد من معرفة الحجم للمحلول ونوجده من خلال كثافة المحلول كما يلي :

$$V_{\text{sol}} = \frac{m_{\text{sol}}}{d_{\text{sol}}}$$

$$V_{\text{sol}} = \frac{900 \text{ g}}{1.127 \text{ g/cm}^3} = 798.58 \text{ cm}^3$$

ولحساب المولارية نتبع العلاقة التالية :

$$M = \frac{n_2 \times 1000}{V_{\text{sol}} (\text{cm}^3)}$$

$$M = \frac{\left( \frac{m_2}{Mw_2} \right) \times 1000}{V_{\text{sol}} \text{ cm}^3}$$

$$M = \frac{\left( \frac{30}{(12 \times 12 + 22 \times 1 + 11 \times 16)} \right) \times 1000}{798.58}$$

$$M = \frac{\left( \frac{30}{342} \right) \times 1000}{798.58}$$

$$M = 0.11 \text{ mol/L}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

(ب) حساب الضغط الأسموزي :

$$\pi = M RT$$

$$\pi = 0.11 \times 0.0821 \times (20 + 273)$$

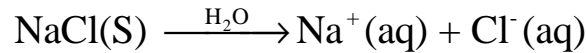
$$\pi = 2.65 \text{ atm}$$

مثال (٨٨)

أذيب 0.2 mol من كلوريد الصوديوم في 100 cm<sup>3</sup> من الماء. فإذا فرضنا أن حجم المحلول يساوي حجم الماء، وإذا علمت أن الكتل الذرية : (Na = 23, Cl = 35.5) و (R = 0.0821 L. atm/mol. K). فاحسب الضغط الأسموزي عند 25 °C

الحل

بسبب أن المادة المذابة (NaCl) إلكتروليت قوي وتتفكك الى :



لذلك يضرب التركيز الفعلي في عدد الأيونات المتفككة :

$$\pi V = n RT$$

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

$$\pi = \left( \frac{0.2 \times 0.0821 \times (25 + 273)}{100/1000} \right) \times 2$$

$$\pi = 97.86 \text{ atm}$$

مثال (٨٩)

يحتوي محلول على (1 g) من الهيموجلوبين أذيب في كمية من الماء فشكل محلولاً حجمه

$$100 \text{ cm}^3 \text{ وضغطه الأسموزي عند } 20 \text{ °C يساوي } 3.62 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

احسب الوزن الجزيئي للهيموجلوبين.

**الحل**

$$\pi V = n RT$$

$$\pi V = \frac{m_2}{Mw_2} RT$$

$$Mw_2 = \frac{m_2 R T}{\pi V}$$

$$Mw_2 = \frac{1 \times 0.0821 \times (20 + 273)}{3.62 \times 10^{-3} \times (100/1000)}$$

$$Mw_2 = 6645.1 \text{ g/mol}$$

**مثال (٩٠)**

الضغط الأسموزي لمحلول الجلوكوز ( $C_6H_{12}O_6$ ) عند الدرجة ( $37^\circ C$ ) يساوي 7.65 atm فاحسب كتلة الجلوكوز المذابة في (1 L) منه بوحدة (g).

**الحل**

$$\pi V = n RT$$

$$\pi V = \frac{m_2}{Mw_2} RT$$

$$m_2 = \frac{Mw_2 \pi V}{R \cdot T}$$

$$m_2 = \frac{(6 \times 12 + 12 \times 12 + 6 \times 16) \times 7.65 \times 1}{0.0821 \times (37 + 273)}$$

$$m_2 = 54.1 \text{ g}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (٩١)

أذيب 0.586 g من النفتالين  $C_{10}H_8$  في 22 g من البنزين  $C_6H_6$  فكانت درجة غليان المحلول  $76.536^\circ C$  في حين أن 0.627 g من المادة العضوية (X) عند إذابتها في نفس الكمية من البنزين كانت درجة غليان المحلول  $76.694^\circ C$ . احسب الضغط الأسموزي لمحلول النفتالين عند  $10^\circ C$  مع إهمال حجم النفتالين. علماً بأن : درجة غليان البنزين  $76^\circ C$ ، كثافة البنزين :  $0.75 \text{ g/cm}^3$ ،  $(R = 0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$ ، الأوزان الذرية :  $(C = 12, H = 1)$ .

### الحل

أولاً/ نحسب مقدار الإرتفاع في درجة غليان البنزين عند إذابة النفتالين به كما يلي :

$$\Delta T_b = T_1 - T_0$$

$$\Delta T_b = 76.536 - 76$$

$$\Delta T_b = 0.536^\circ C$$

ثانياً/ نحسب معامل الإرتفاع في درجة الغليان ( $K_b$ ) كما يلي :

$$\Delta T_b = K_b \cdot m$$

$$\Delta T_b = K_b \left( \frac{\frac{m_2}{Mw_2} \times 1000}{m_1} \right)$$

$$\Delta T_b = \frac{K_b \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1}$$

$$K_b = \frac{\Delta T_b \times Mw_2 \times m_1}{m_2 \times 1000}$$

$$K_b = \frac{\Delta T_b \times Mw_{C_{10}H_8} \times m_{C_6H_6}}{m_{C_{10}H_8} \times 1000}$$

$$K_b = \frac{0.536 \times 128 \times 22}{0.586 \times 1000}$$

$$K_b = 2.58^\circ C/m$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

ثالثاً / نوجد الإرتفاع في درجة الغليان الناشيء من إذابة المادة العضوية X كما يلي :

$$\Delta T_b = T_1 - T_0$$

$$\Delta T_b = 76.694 - 76$$

$$\Delta T_b = 0.694 \text{ } ^\circ\text{C}$$

رابعاً / نوجد الوزن الجزيئي للمادة X كما يلي :

$$\Delta T_b = \frac{K_b \times m_2 \times 1000}{Mw_2 \times m_1}$$

$$Mw_2 = \frac{K_b \times m_2 \times 1000}{\Delta T_b \times m_1}$$

$$Mw_x = \frac{K_b \times m_x \times 1000}{\Delta T_b \times m_{C_6H_6}}$$

$$Mw_x = \frac{2.58 \times 0.627 \times 1000}{0.694 \times 22}$$

$$Mw_x = 105.95 \text{ g/mol}$$

خامساً / حساب حجم محلول النفثالين :

$$V = \frac{m}{d}$$

$$V = \frac{22}{0.75}$$

$$V = 29.33 \text{ cm}^3$$



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

سادساً / حساب الضغط الأسموزي :

$$\pi V = n RT$$

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

$$\pi = \frac{\left(\frac{m_2}{Mw_2}\right)RT}{V}$$

$$\pi = \frac{m_2 \times R \times T}{Mw_2 \times V}$$

$$\pi = \frac{m_{C_{10}H_8} \times R \times T}{Mw_{C_{10}H_8} \times V}$$

$$\pi = \frac{0.586 \times 0.0821 \times (10 + 273)}{128 \times (29.33/1000)}$$

$$\pi = 3.63 \text{ atm}$$

مثال (٩٢)

محلول مائي يحتوي على 30.0 g من بروتين في 1.00 L يبلغ الضغط الأسموزي للمحلول 0.0167 atm عند درجة حرارة 25 °C، فما هو الوزن الجزيئي للبروتين؟  
(علماً بأن : R = 0.0821 L. atm/ K. mol)

الحل

$$\pi V = nRT$$

$$\pi V = \frac{m_2}{Mw_2} RT$$

$$Mw_2 = \frac{m_2 R T}{\pi V}$$

$$Mw_2 = \frac{(30 \text{ g}) \times (0.0821 \text{ L.atm/Kmol}) \times (298 \text{ K})}{(0.0167 \text{ atm}) \times (1 \text{ L})}$$

$$Mw_2 = 43950.5 \text{ g/mol}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (٩٣)

من المعروف أن الهيموجلوبين هو عبارة عن البروتين الذي يحمل الأكسجين في كريات الدم الحمراء، فإذا أذيت كمية قدرها 4.68 g من الهيموجلوبين في 1250 ml من الماء، فإن الضغط الأسموزي يكون 0.0135 atm عند الدرجة 300 K من هذه المعلومات احسب الوزن الجزيئي للهيموجلوبين (علماً بأن  $R = 0.0821 \text{ L atm/K mol}$ )

### الحل

$$\pi V = nRT$$

$$\pi V = \frac{m_2}{Mw_2} RT$$

$$Mw_2 = \frac{m_2 R T}{\pi V}$$

$$Mw_2 = \frac{(4.68 \text{ g}) \times (0.0821 \text{ L .atm/K mol}) \times (300 \text{ K})}{(0.0135 \text{ atm}) \times (1250 \times 10^{-3} \text{ L})}$$

$$Mw_2 = 6830.72 \text{ g/mol}$$

### مثال (٩٤)

احسب الوزن الجزيئي لنترات السليلوز المذابة في (790 g) من الأسيتون ليصبح حجم المحلول لتر واحد وضغطه الأسموزي  $(6.05 \times 10^{-5})$  عند 293 K علماً بأن وزن نترات السليلوز (1.16 g) ، ثم احسب الإرتفاع في درجة الغليان إذا علمت أن ثابت الإرتفاع في درجة الغليان  $(K_b = 1.71 \text{ °C/molal})$

### الحل

$$\Delta T_b = 5.44 \times 10^{-6} \text{ °C}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (٩٥)

إذا كانت درجة تجمد محلول من اليوريا في الماء هي ( $0.52 \text{ }^\circ\text{C}$  -) ، وإذا كان ثابت الإنخفاض المولالي في درجة تجمد الماء هو ( $1.86 \text{ }^\circ\text{C/molal}$ ) فاحسب الضغط الأسموزي على فرض أن التركيز بالمولارية يساوي التركيز بالمولارية عند  $15 \text{ }^\circ\text{C}$

### الحل

$$\pi = 6.62 \text{ atm} \quad \text{الجواب :}$$

### مثال (٩٦)

مادة صلبة أذيت في ( $100 \text{ g}$ ) من الماء، فاحسب درجة التجمد للمحلول إذا كان حجم المحلول ( $103 \text{ ml}$ ) علماً بأن الضغط الأسموزي ( $0.25 \text{ atm}$ ) عند ( $27 \text{ }^\circ\text{C}$ ) وأن ثابت الإنخفاض في درجة التجمد ( $K_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C/m}$ )

### الحل

$$T_1 = - 0.0195 \text{ }^\circ\text{C} \quad \text{الجواب :}$$

### مثال (٩٧)

احسب الضغط الأسموزي لمحلول يحتوي على ( $1 \text{ mol}$ ) من الجلوكوز  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  في  $22.4 \text{ L}$  من المحلول عند ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### الحل

$$\pi = 1 \text{ atm} \quad \text{الجواب :}$$

### استنتاج :

من المثال السابق نستنتج أنه إذا أذيب مول واحد من المذاب في  $22.4 \text{ L}$  عند صفر مئوي فإن الضغط الأسموزي الناتج يساوي ضغط جوي واحد.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### تطبيقات شاملة على الخواص التجمعية للمحاليل

#### مثال (٩٨)

محلول مكون من 2g من مادة مذابة في 75 g من الماء. فإذا وجد أن المحلول يغلي عند

درجة حرارة (100.262 °C)

(أ) احسب الوزن الجزيئي للمادة (ب) مولالية المحلول (ج) درجة التجمد للمحلول

علماً بأن ( $K_b = 0.513 \text{ molal/}^\circ\text{C}$ ,  $K_f = 1.86 \text{ molal/}^\circ\text{C}$ )

#### الحل

المعطيات :

$$(m_1 = 75\text{g}, \quad m_2 = 2 \text{ g}, \quad T_{\text{sol}} = 100.262 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\Delta T_b = T_1 - T_0$$

$$\Delta T_b = 100.262 - 100$$

$$\Delta T_b = 0.262 \text{ }^\circ\text{C}$$

(أ) حساب الوزن الجزيئي للمادة المذابة :

باتباع العلاقة :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$\Delta T_b = K_b \cdot m$$

$$\Delta T_b = K_b \times \frac{n_2}{m_1 \cdot K g}$$

$$\Delta T_b = K_b \frac{\left( \frac{m_2}{M w_2} \right)}{\left( \frac{m_1}{1000} \right)}$$

$$\Delta T_b = K_b \left( \frac{m_2}{M w_2} \times \frac{1000}{m_1} \right)$$

$$0.262 = 0.513 \left( \frac{2}{M w_2} \times \frac{1000}{75} \right)$$

$$0.262 = 0.513 \left( \frac{2 \times 1000}{75 M w_2} \right)$$

$$0.262 \times 75 \times M w_2 = 0.513 \times 2 \times 1000$$

$$M w_2 = \frac{0.513 \times 2 \times 1000}{0.262 \times 75}$$

$$M w_2 = 52.2 \text{ g/mol}$$

(ب) حساب مولالية المحلول :

$$m = \frac{n_2}{m_1 \text{ Kg}}$$

$$m = \frac{m_2 / M w_2}{m_1}$$

$$m = \frac{2 \text{ g} / 52.2 \text{ g mol}^{-1}}{75 \times 10^{-3} \text{ Kg}}$$

$$m = 0.51 \text{ molal}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

(ج) حساب مقدار الإنخفاض في درجة التجمد للمحلول :

$$\Delta T_f = K_f \cdot m$$

$$\Delta T_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C/molal} \times 0.51 \text{ molal}$$

$$\Delta T_f = 0.9486 \text{ }^\circ\text{C}$$

وبالتالي فإن درجة تجمد المحلول :

$$\Delta T_f = T_o - T_1$$

$$T_1 = T_o - \Delta T_f$$

$$T_o = 0 - 0.9486 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_o = - 0.9486 \text{ }^\circ\text{C}$$

### مثال (٩٩)

لديك 0.02 mol من الجلوكوز  $C_6H_{12}O_6$  أذيت في 150 g من الماء. فإذا علمت

الكتل الذرية (C = 12, H = 1, O = 16) و ( $K_b = 0.53$ )

( $K_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C/molal}$ )

أ) احسب درجة غليان الماء

ب) كم جراماً يلزم من الجلوكوز لخفض درجة التجمد (150 g) من الماء بمقدار

( $0.750 \text{ }^\circ\text{C}$ )

### الحل

أولاً نحسب مقدار الإرتفاع في درجة الغليان، ثم نضيف هذه القيمة الى درجة غليان الماء

لنحصل على درجة غليان المحلول :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$\Delta T_b = K_b m$$

$$\Delta T_b = K_b \left( \frac{n_2}{m_1 \text{ Kg}} \right)$$

$$\Delta T_b = (0.53 \text{ } ^\circ\text{C/mol Kg}^{-1}) \times \left( \frac{0.02 \text{ mol}}{150 \times 10^{-3} \text{ Kg}} \right)$$

$$\Delta T_b = 0.071 \text{ } ^\circ\text{C}$$

وبالتالي يمكن حساب درجة غليان المحلول كما يلي :

$$\Delta T_b = T_1 - T_o$$

$$T_1 = \Delta T_b + T_o$$

$$T_o = 0.071 + 100$$

$$T_o = 100.071 \text{ } ^\circ\text{C}$$

(ب) حساب جرامات الجلوكوز اللازم إذابتها لجعل درجة تجمد الماء ( $-0.750 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) :

$$\Delta T_f = K_f m$$

$$\Delta T_f = K_f \left( \frac{m_2}{Mw_2} \right) \times \left( \frac{1000}{m_1} \right)$$

$$0.750 = 1.86 \times \left( \frac{m_2}{(6 \times 12) + (12 \times 1) + (6 \times 16)} \right) \times \left( \frac{1000}{150} \right)$$

$$0.750 = 1.86 \times \left( \frac{m_2}{180} \right) \times \left( \frac{1000}{150} \right)$$

$$m_2 = \left( \frac{0.750 \times 180 \times 150}{1.86 \times 1000} \right) = 10.89 \text{ g}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (١٠٠)

محلول مائي وزنه (900 g) يحتوي على (30 g) من السكر  $C_{12}H_{22}O_{11}$  فإذا كانت كثافة المحلول ( $1.127 \text{ g/cm}^3$ ) عند درجة (20 °C) فاحسب :

(أ) المولارية (ب) المولالية (ج) النسبة المئوية الوزنية (د) الكسر المولي للسكر

(هـ) الضغط الأسموزي للمحلول (و) درجة غليان المحلول (ز) درجة تجمد المحلول

علماً بأن  $R = 0.0821 \text{ L. atm/mol K}$  ,  $K_b(\text{H}_2\text{O}) = 0.53$  ,  $K_f(\text{H}_2\text{O}) = 1.86$

(الكتل الذرية : (C = 12, H = 1, O = 16)

(درجة غليان الماء النقي 100 °C ، درجة تجمد الماء النقي 0 °C)

### الحل

نوجد قبل الشروع في الحل بعض القيم اللازمة للحل وبعضها موجود في المسألة والبعض الآخر يحسب كما يلي :



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$m_{\text{sol}} = 900 \text{ g}$$

$$m_{2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})} = 30 \text{ g}$$

$$m_{1(\text{H}_2\text{O})} = m_{\text{sol}} - m_{2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})} = 900 - 30 = 870 \text{ g}$$

$$n_{2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})} = \frac{m_{2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}}{\text{Mw}_{2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}} = \frac{30 \text{ g}}{(12 \times 12 + 22 \times 1 + 11 \times 16)} = \frac{30 \text{ g}}{342 \text{ g/mol}} = 0.0877 \text{ mol}$$

$$n_{1(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m_{1(\text{H}_2\text{O})}}{\text{Mw}_{1(\text{H}_2\text{O})}} = \frac{870}{(2 \times 1 + 1 \times 16)} = \frac{870 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 48.33 \text{ mol}$$

$$n_{\text{t}} = n_{1(\text{H}_2\text{O})} + n_{2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})} = 48.33 + 0.0877 = 48.4177 \text{ mol}$$

$$d_{\text{sol}} = 1.127 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{\text{sol}} = \frac{m_{\text{sol}}}{d_{\text{sol}}} = \frac{900 \text{ g}}{1.127 \text{ g/cm}^3} = 798.58 \text{ cm}^3$$

(أ) حساب المولارية :

$$M = \frac{n_{2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}}{V_{\text{sol}} (\text{L})}$$

$$M = \frac{0.0877}{798.6 \times 10^{-3}}$$

$$M = 0.11 \text{ mol/L (molar)}$$

(ب) حساب المولالية :

$$m = \frac{n_{2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}}{m_{1(\text{H}_2\text{O})} \text{ Kg}}$$

$$m = \frac{0.0877 \text{ mol}}{870 \times 10^{-3} \text{ Kg}}$$

$$m = 0.10 \text{ mol/Kg (molal)}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

(ج) النسبة المئوية الوزنية

$$\% \text{ solute} = \frac{m_{2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}}{m_{\text{sol}}} \times 100$$

$$\% \text{ solute} = \frac{30}{900} \times 100 = 3.33 \%$$

(د) الكسر المولي للسكر:

$$X_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = \frac{n_{2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}}{n_t}$$

$$X_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = \frac{0.0877}{48.4177}$$

$$X_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = 1.8 \times 10^{-3}$$

(هـ) الضغط الأسموزي للمحلول :

$$\pi V = nRT$$

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

$$\pi = \frac{0.0877 \times 0.0821 \times (20 + 273)}{798.58 \times 10^{-3} \text{ L}}$$

$$p = 2.64 \text{ atm}$$

(و) حساب درجة غليان المحلول :

نحسب أولاً مقدار الإرتفاع في درجة الغليان :

$$\Delta T_b = K_b m$$

$$\Delta T_b = 0.53 \times 0.1$$

$$\Delta T_b = 0.053 \text{ } ^\circ\text{C}$$

وبالتالي فإن درجة غليان المحلول تحسب من العلاقة :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$\Delta T_b = T_1 - T_0$$

$$T_1 = \Delta T_b + T_0$$

$$T_1 = 0.053 + 100$$

$$T_1 = 100.053 \text{ } ^\circ\text{C}$$

(ز) حساب درجة تجمد المحلول :

نحسب أولاً مقدار الإنخفاض في درجة التجمد :

$$\Delta T_f = K_f \cdot m$$

$$\Delta T_f = 1.86 \times 0.1$$

$$\Delta T_f = 0.186 \text{ } ^\circ\text{C}$$

وبالتالي فإن درجة تجمد المحلول تحسب من العلاقة التالية:

$$\Delta T_f = T_0 - T_1$$

$$T_1 = T_0 - \Delta T_f$$

$$T_1 = 0 - 0.186$$

$$T_1 = - 0.186 \text{ } ^\circ\text{C}$$

مثال (١٠١)

أذيبت 25 g من مذاب ما في 200 g من الماء، وكانت كثافة المحلول 0.8 g/ml،

وذلك عند درجة حرارة 25 °C، فإذا كانت درجة غليان المحلول 100.26 °C

وإذا علمت أن : (K<sub>f</sub>(H<sub>2</sub>O) = 1.86 , K<sub>b</sub>(H<sub>2</sub>O) = 0.53) و (الكتل الذرية : H =

1, O = 16)

فاحسب :

(أ) الوزن الجزيئي للمذاب (ب) المولالية (ج) المولارية (د) النسبة المئوية

الوزنية للمذاب

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

- هـ) الكسر المولي للمذاب  
 ز) درجة تجمد المحلول  
 و) الإنخفاض النسبي في الضغط البخاري للمحلول  
 ح) الضغط الأسموزي الناتج.

### الحل

نوجد المعطيات أولاً :

$$m_2 = 25 \text{ g}$$

$$m_{1(\text{H}_2\text{O})} = 200 \text{ g}$$

$$m_{\text{sol}} = 25 + 200 = 225 \text{ g}$$

$$d_{\text{sol}} = 0.8 \text{ g/ml}$$

$$V_{\text{sol}} = \frac{m_{\text{sol}}}{d_{\text{sol}}} = \frac{225 \text{ g}}{0.8 \text{ g/ml}} = 281.25 \text{ ml}$$

$$n_{1(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m_{1(\text{H}_2\text{O})}}{Mw_{1(\text{H}_2\text{O})}} = \frac{200}{18} = 11.11 \text{ mol}$$

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$T_1 = 100.26$$

$$\Delta T_b = T_1 - T_0 = 100.26 - 100 = 0.26 \text{ }^\circ\text{C}$$

أ) حساب الوزن الجزيئي للمذاب :

$$\Delta T_b = K_b \cdot m$$

$$\Delta T_b = K_b \times \frac{m_2}{Mw_2} \times \frac{1000}{m_1}$$

$$Mw_2 = \frac{K_b \times m_2 \times 1000}{\Delta T_b \times m_1}$$

$$Mw_2 = \frac{0.53 \times 25 \times 1000}{0.26 \times 200}$$

$$Mw_2 = 254.81 \text{ g/mol}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

(ب) حساب المولالية :

$$m = \frac{n_2}{m_1 \text{ Kg}}$$

$$m = \frac{m_2}{Mw_2} \times \frac{1000}{m_1}$$

$$m = \frac{25}{254.81} \times \frac{1000}{200}$$

$$m = 0.49 \text{ mol/Kg (molal)}$$

(ج) حساب المولارية :

$$n_2 = \frac{m_2}{Mw_2} = \frac{25}{254.81} = 0.098 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow M = \frac{n_2}{V_{\text{sol}} \text{ (L)}} = \frac{0.098}{281.25 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.35 \text{ mol/L (molar)}$$

(د) النسبة المئوية الوزنية للمذاب :

$$\% = \frac{m_2}{m_{\text{sol}}} \times 100$$

$$\% = \frac{25}{225} \times 100 = 11.11\%$$

(هـ) الكسر المولي للمذاب :

$$n_{1(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m_1}{Mw_1} = \frac{200}{18} = 11.11 \text{ mol}$$

$$n_2 = \frac{m_2}{Mw_2} = \frac{25}{254.81} = 0.098 \text{ mol}$$

$$n_t = n_{1(\text{H}_2\text{O})} + n_2 = 11.11 + 0.098 = 11.208 \text{ mol}$$

$$X_2 = \frac{n_2}{n_t} = \frac{0.098}{11.208} = 8.74 \times 10^{-3}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

(و) الإنخفاض النسبي في الضغط البخاري :

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = \frac{n_2}{n_1}$$

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = 8.74 \times 10^{-3}$$

(ز) حساب مقدار الإنخفاض في درجة التجمد للمحلول :

$$\Delta T_f = K_f \cdot m$$

$$\Delta T_f = 1.86 \times 0.49$$

$$\Delta T_f = 0.9114 \text{ }^\circ\text{C}$$

وبالتالي فإنه لحساب درجة التجمد فإن :

$$\Delta T_f = T_o - T_1$$

$$T_1 = T_o - \Delta T_f$$

$$T_1 = 0 - 0.9114$$

$$T_1 = -0.9114 \text{ }^\circ\text{C}$$

(ح) الضغط الأسموزي الناتج :

$$\pi V = nRT$$

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

$$\pi = \frac{(0.098 \text{ mol}) \times (0.0821 \text{ Latm/Kmol}) \times (298 \text{ K})}{(281.25 \times 10^{-3} \text{ L})}$$

$$\pi = 8.5 \text{ atm}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (١٠٢)

أ) كم جراماً من السكر  $C_{12}H_{22}O_{11}$  يمكن أن تذاب في 50 g من الماء ليعطي محلولاً يتجمد عند  $(- 1.40 \text{ }^\circ\text{C})$  علماً بأن الكتل الذرية  $(C = 12, H = 1, O = 16)$

ب) ما درجة الغليان للمحلول علماً بأن ثابت انخفاض درجة التجمد المولالي للماء يساوي  $(K_b = 0.513 \text{ }^\circ\text{C/m})$  ، وثابت ارتفاع درجة الغليان المولالي للماء  $(K_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C/m})$

### الحل

أ) مقدار الإنخفاض في درجة التجمد هو  $(\Delta T_f = 1.40 \text{ }^\circ\text{C})$  وبالتالي يمكن حساب جرامات السكر كما يلي :

$$\Delta T_f = K_f \cdot m$$

$$\Delta T_f = K_f \frac{n_2}{m_1 \cdot K_g}$$

$$\Delta T_f = K_f \left( \frac{m_2}{Mw_2} \right) \times \left( \frac{1000}{m_1} \right)$$

$$1.40 = 1.86 \times \left( \frac{m_2}{342} \right) \times \left( \frac{1000}{50} \right)$$

$$m_2 = \frac{1.40 \times 342 \times 50}{1.86 \times 1000} = 12.87 \text{g}$$

ب) حساب درجة غليان المحلول :

أولاً نحسب مقدار الإرتفاع في درجة الغليان :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$n_{2(C_{12}H_{22}O_{11})} = \frac{m_2}{Mw_2}$$

$$n_{2(C_{12}H_{22}O_{11})} = \frac{12.87 \text{ g}}{342 \text{ g/mol}}$$

$$n_{2(C_{12}H_{22}O_{11})} = 0.0376 \text{ mol}$$

$$\text{molality (m)} = \frac{n_2}{m_1 \text{ Kg}}$$

$$\Rightarrow m = \frac{0.0376}{50 \times 10^{-3}} = 0.752$$

$$\Delta T_b = K_b m$$

$$\Rightarrow \Delta T_b = 0.513 \times 0.752 = 0.386 \text{ }^\circ\text{C}$$

وبالتالي يمكن حساب درجة الغليان للمحلول كما يلي :

$$\Delta T_b = T_1 - T_o$$

$$T_1 = T_o + \Delta T_b$$

$$T_1 = 100 + 0.386$$

$$T_1 = 100.386 \text{ }^\circ\text{C}$$

### مثال (١٠٣)

أذيب 68.4 g من سكر القصب  $C_{12}H_{22}O_{11}$  في (1 Kg) من الماء. فإذا علمت أن كثافة المحلول عند نفس درجة حرارة المحلول هي (1.024 g/ml)، والضغط البخاري للماء عند نفس درجة الحرارة (17.5 mm.Hg)، وثابت انخفاض درجة التجمد المولالي هو (1.86  $^\circ\text{C}/\text{m}$ )، وثابت ارتفاع درجة الغليان المولي للماء هو ( $K_b = 0.51 \text{ }^\circ\text{C}/\text{m}$ )، والكتل الذرية ( $C = 12, O = 16, H = 1$ ).



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

والمطلوب حساب :

- (أ) الضغط البخاري للمحلول  
حرارة 20 °C
- (ب) الضغط الأسموزي للمحلول عند درجة  
درجة غليان المحلول.
- (ج) درجة تجمد المحلول
- (د) درجة غليان المحلول.

**الحل**

معطيات المسألة :

$$m_{2(C_{12}H_{22}O_{11})} = 68.4 \text{ g}$$

$$Mw_{2(C_{12}H_{22}O_{11})} = (12 \times 12 + 22 \times 1 + 11 \times 16 = 342 \text{ g/mol})$$

$$n_{2(C_{12}H_{22}O_{11})} = \frac{m_2}{Mw_2} = \frac{68.4}{342} = 0.2 \text{ mol}$$

$$m_{1(H_2O)} = 1 \text{ Kg} = 1000 \text{ g}$$

$$n_1 = \frac{m_1}{Mw_1} = \frac{1000}{18} = 55.56 \text{ mol}$$

$$m_{sol} = m_{1(H_2O)} + m_{2(C_{12}H_{22}O_{11})} = 1000 + 68.4 = 1068.4 \text{ g}$$

$$d_{sol} = 1.024 \text{ g/ml}$$

$$V_{sol} = \frac{m_{sol}}{d_{sol}} = \frac{1068.4 \text{ g}}{1.024 \text{ g/ml}} = 1043.36 \text{ ml}$$

$$P^{\circ} = 17.5 \text{ mm.Hg}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

(أ) حساب الضغط البخاري للمحلول :

$$\frac{\Delta P}{P^{\circ}} = \frac{n_2}{n_1}$$

$$\Delta P = \frac{n_2 P^{\circ}}{n_1}$$

$$\Delta P = \frac{0.2 \text{ mol} \times 17.5 \text{ mmHg}}{55.56 \text{ mol}} = 0.063 \text{ mmHg}$$

$$\Delta P = P^{\circ} - P$$

$$0.063 = 17.5 - P$$

$$P = 17.5 - 0.063 = 17.43 \text{ mmHg}$$

(ب) حساب الضغط الأسموزي للمحلول عند (20 °C) :

$$\pi V = n R T$$

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

$$\pi = \frac{(0.2 \text{ mol}) \times (0.0821 \text{ L.atm/K} \cdot \text{mol}) \times (293 \text{ K})}{(1043.36 \times 10^{-3} \text{ L})}$$

$$\pi = 4.61 \text{ atm}$$

(ج) حساب درجة تجمد المحلول : نحسب أولاً مقدار الإنخفاض في درجة التجمد :

$$\Delta T_f = K_f m$$

$$\Delta T_f = (1.86 \text{ }^{\circ}\text{C/m}) \times \left( \frac{n_2}{m_1 \text{ Kg}} \right)$$

$$\Delta T_f = (1.86 \text{ }^{\circ}\text{C/m}) \times \left( \frac{0.2 \text{ mol}}{1 \text{ Kg}} \right)$$

$$\Delta T_f = 0.372 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

وبالتالي نحسب درجة تجمد المحلول :

$$\Delta T_f = T_o - T_1$$

$$T_1 = T_o - \Delta T_f$$

$$T_1 = 0 - 0.372$$

$$T_1 = - 0.372 \text{ } ^\circ\text{C}$$

(د) حساب درجة غليان المحلول : نحسب أولاً مقدار الإرتفاع في درجة الغليان:

$$\Delta T_b = K_b m$$

$$\Delta T_b = (0.51 \text{ } ^\circ\text{C/m}) \times \left( \frac{n_2}{m_1 \text{ Kg}} \right)$$

$$\Delta T_b = 0.51 \text{ } ^\circ\text{C/m} \times \frac{0.2 \text{ mol}}{1 \text{ Kg}}$$

$$\Delta T_b = 0.102 \text{ } ^\circ\text{C}$$

ولحساب درجة غليان المحلول :

$$\Delta T_b = T_1 - T_o$$

$$T_1 = T_o + \Delta T_b$$

$$T_1 = 100 + 0.102$$

$$T_1 = 100.102 \text{ } ^\circ\text{C}$$

### مثال (١٠٤)

حضر محلول بإذابة (0.300 g) من مادة مجهولة غير متطايرة في (30.0 g) من رباعي كلوريد الكربون  $\text{CCl}_4$ ، فإذا كان الإرتفاع بدرجة الغليان للمحلول يساوي (0.392 °C) فما هو الوزن الجزيئي للمذيب، علماً بأن  $K_b$  للمذيب هو (5.02 °C/m).

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

**الحل**

$$\Delta T_b = K_b m$$

$$\Delta T_b = K_b \frac{m_2}{Mw_2} \times \frac{1000}{m_1}$$

$$Mw_2 = \frac{K_b \times m_2 \times 1000}{\Delta T_b \times m_1}$$

$$Mw_2 = \frac{(5.02 \text{ }^\circ\text{C/m}) \times (0.300 \text{ g}) \times (1000)}{(0.392 \text{ }^\circ\text{C}) \times (30 \text{ g})} = 128.06 \text{ g/mol}$$

**مثال (١٠٥)**

احسب الضغط الأسموزي عند الدرجة  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  لمحلول يحتوي على  $10 \text{ g}$  من اليوريا  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  في لتر واحد من المذيب، علماً بأن  $(R = 0.0821 \text{ atm L/mol. K})$ .  
(الكتل الذرية  $\text{C} = 12, \text{O} = 16, \text{N} = 14, \text{H} = 1$ )

**الحل**

$$\pi V = nRT$$

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

$$\pi = \frac{(10/60 \text{ mol}) \times (0.0821 \text{ L atm K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{(1 \text{ L})}$$

$$\pi = 4.16 \text{ atm}$$

**مثال (١٠٦)**

أذيب  $2.00 \text{ g}$  من مادة مجهولة في  $10.00 \text{ g}$  من الماء فانخفضت درجة تجمد المحلول المائي بمقدار  $(1.22 \text{ }^\circ\text{C})$ ، احسب الوزن الجزيئي للمادة علماً بأن ثابت انخفاض درجة التجمد المولالي للماء  $(K_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C/m})$ .

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

الحل

$$\Delta T_f = K_f \cdot m$$

$$\Delta T_f = K_f \frac{m_2}{Mw_2} \times \frac{1000}{m_1}$$

$$Mw_2 = \frac{K_f \times m_2 \times 1000}{\Delta T_f \times m_1}$$

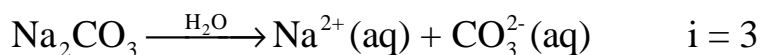
$$Mw_2 = \frac{(1.86 \text{ }^\circ\text{C/m}) \times (2 \text{ g}) \times (1000)}{(1.22 \text{ }^\circ\text{C}) \times (10 \text{ g})}$$

$$Mw_2 = 304.9 \text{ g/mol}$$

مثال (١٠٧)

احسب نقطة تجمد محلول من كربونات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  مولاليته (0.20 m) (علماً بأن ثابت انخفاض درجة التجمد المولالي للماء (1.86 °C/m))

الحل



$$\Delta T_f = 3 \times 1.86 \times 0.2 = 1.116 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_f = T_o - T_1$$

$$T_1 = T_o - \Delta T_f$$

$$T_1 = 0 - 1.116$$

$$T_1 = - 1.116 \text{ }^\circ\text{C}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### المحاليل والتوصيل الكهربى

#### Solutions and Electric Conductance

ذوبان بعض المواد في بعض المذيبات يؤدي الى تكوين محاليل لها القدرة على توصيل التيار الكهربى. وينتج عن ذلك الذوبان تفكك المذاب الى جسيمات مشحونة (أيونات ions)، وتسمى الجسيمات المشحونة بشحنة موجبة بالكاتيونات (cations)، أما الجسيمات المشحونة بشحنة سالبة فتسمى بالأنيونات (anions). وتؤدي حركة هذه الجسيمات المكهربة الى جعل المحلول ذا مقدرة على التوصيل الكهربى.

**س) بماذا تسمى المادة التي تتفكك الى أيونات؟ وبماذا يسمى محلولها؟**

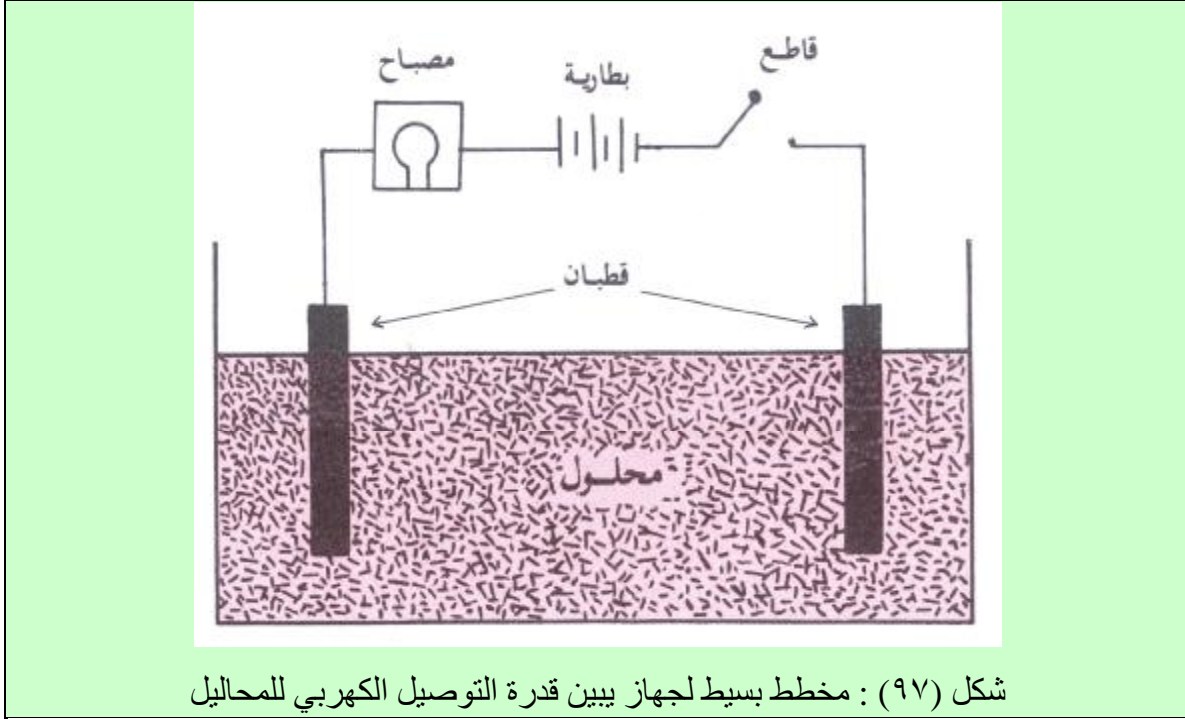
ج) المادة التي تتفكك الى أيونات تدعى المادة الإليكتروليتية (Electrolyte) أما المحلول فيسمى بالمحلول الإليكتروليتي وهو المحلول الذي يوصل التيار الكهربى.

### المحاليل الموصلة للكهرباء والغير موصلة

الجهاز بالشكل (٩٧) هو لبيان المواد الإليكتروليتية من عدمها. وهو عبارة عن بطارية متصلة بقطبي بلاتين، ومقاومة ومصباح صغير. وعند غمر القطبين في كأس به ماء نقي أو ماء محتو على سكر فإن المصباح لن يضيء عند تسليط فوق جهد مناسب من البطارية. لكن عند إضافة ملح الطعام NaCl أو قطرات من حامض الكبريت  $H_2SO_4$  المخفف فإنه يلاحظ مرور التيار وإضاءة المصباح مما يدل على أن المحلول في الحالة الأخيرة يوصل التيار الكهربى.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني



شكل (٩٧) : مخطط بسيط لجهاز يبين قدرة التوصيل الكهربائي للمحاليل

س) كيف يتم التوصيل الكهربائي في الجهاز السابق عند ذوبان ملح  $\text{NaCl}$  في الماء؟  
 ج) يتم نتيجة انتقال الأيونات السالبة ( $\text{Cl}^-$ ) نحو القطب الموجب (المصعد)، والأيونات الموجبة ( $\text{Na}^+$ ) نحو القطب السالب (المهبط).

### خلايا التحليل الكهربائي

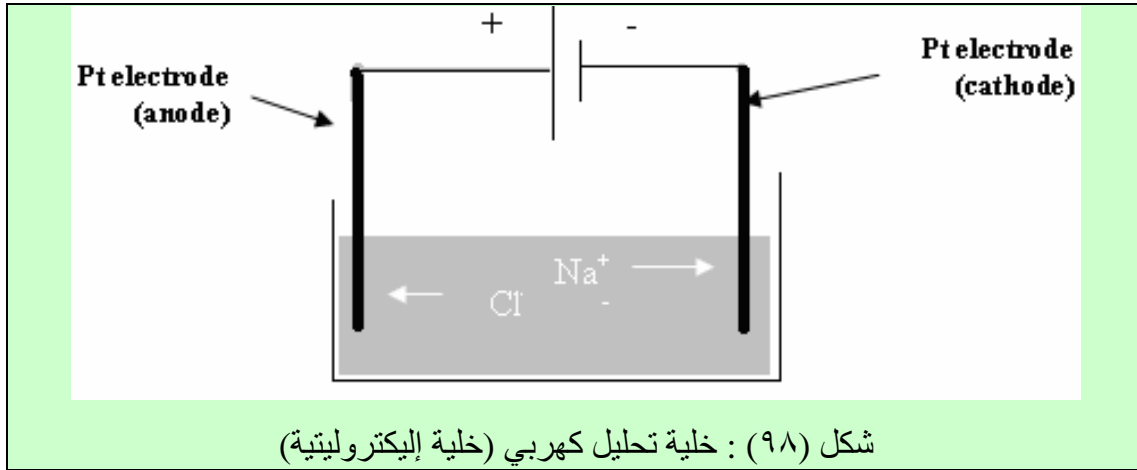
#### Electrolytic Cells

خلية التحليل الكهربائي (شكل ٩٨) هي جهاز يحوي محلولاً (المحلول الإليكتروليتي) يغمس فيه قطعتان من المعدن والتي تدعى بالأقطاب، وعند توصيلها ببطارية، فإن القطب الموصل بالطرف السالب يدعى بالقطب السالب أو المهبط (cathode)، وهو الذي تتجه إليه الأيونات الموجبة ( $\text{Na}^+$ ).

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

أما القطب الموصل بالطرف الموجب فيدعى بالقطب الموجب أو المصعد (anode) وهو الذي تتجه إليه الأيونات السالبة ( $Cl^-$ ).



س) ما الفرق بين المواد الإليكتروليزية والمواد الغير اليكتروليزية في التأثير على الخواص التجمعية للمحاليل؟

ج) تختلف المواد الإليكتروليزية عن المواد غير الإليكتروليزية في التأثير على الخواص التجمعية للمحاليل، وعلل فانت هوف هذا الإختلاف بأن المواد الإليكتروليزية تتجزأ في الماء الى جزئين أو أكثر.

س) ما أقسام المحاليل الإليكتروليزية؟

ج) تنقسم الى :

(١) محاليل الكتروليتية قوية Strong Electrolytes

(٢) محاليل اليكتروليزية ضعيفة Weak Electrolytes



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### الإليكتروليات القوية Strong Electrolytes

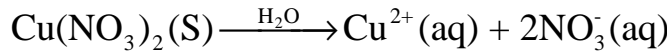
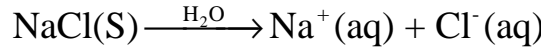
#### تعريفها

هي مواد تتأين تأيناً كاملاً (أو قريباً) عند إذابتها في الماء. وهي قادرة على توصيل الكهرباء حتى في التركيز (0.1 m) حيث يكون توصيلها أعلى من توصيل الماء بمقدار مائة ألف مرة.

#### س) كيف يحدث التوصيل الكهربائي في المحلول؟

يحدث نتيجة لتحرك الأيونات في المحلول.

مثال : ملح الطعام NaCl يوجد على شكل أيونات في مصهوره، وكذلك عند إذابته في الماء، ومن أمثلة المواد التي تذوب :



وبعض المركبات ذوات الروابط التساهمية مثل غاز (HCl) تتفاعل مع الماء لتشكل محاليل إلكتروليتيّة قوية.

لقد وجد في المحاليل غير الإليكتروليتيّة أن الإنخفاض في الضغط البخاري ودرجة التجمد والإرتفاع في درجة الغليان والضغط الأسموزي يتناسب طردياً مع تركيز المحلول. فإذا تم تعميم تلك العلاقات لتشمل المحاليل الإليكتروليتيّة فإنه يتوقع أنه عند تركيز معين سيكون تأثير المحاليل الإليكتروليتيّة على الخواص سابقة الذكر أقوى من تأثير المحاليل غير الإليكتروليتيّة. أي أننا نتوقع أن يكون تأثير المحاليل الإليكتروليتيّة على الخواص

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

التجمعية (انخفاض درجة التجمد، ارتفاع درجة الغليان، انخفاض الضغط البخاري) يتناسب مع عدد الأيونات في المحلول.

فمثلاً KCl في المحلول يتكون من أيونات موجبة وسالبة، وبالتالي فعدد الجسيمات سيساوي ضعف العدد في حالة تفكك هذه المادة، وبناء عليه فإنه يتوقع أن يحدث أثراً في الخاصية التجمعية ضعف الأثر لو أن المادة لا تتفكك. ولكن مثل هذا السلوك لم يلاحظ تماماً ولكن لوحظ شيء قريب منه. وهذا الانحراف عن ما هو متوقع قد فسر بطرق مختلفة.

(س) ما الإقتراحات التي فسرت تأثير المحاليل الإليكترولينية على الخواص التجمعية؟  
(ج)

(١) اقترح أرهينيوس عام ١٨٨٧م أن الإليكترولينات القوية لا تتفكك تماماً في المحلول (أي أن تفككها جزئي بمعنى أن الذي يتفكك جزء منها والباقي يظل بدون تفكك).  
مثال : كلوريد البوتاسيوم (KCl) يكون في حالة اتزان بين أيوناته وبينه كمادة صلبة:



وعند التراكيز العالية توجد كمية كبيرة من KCl وهذا يجعل تغير تلك الخواص مع تركيز الأيونات ليس كما كان متوقعاً.

(٢) تجارب الأشعة السينية (X-ray) بينت أن KCl يوجد على شكل أيونات ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) حتى في الحالة الصلبة، وهذا يثبت بشكل قاطع أن من الإليكترولينات القوية ما يتفكك بشكل كامل (100 %) وهذا يبطل قول أرهينيوس السابق. من هنا فلا بد من البحث عن سبب آخر يفسر هذا السلوك.

(٣) وصف كل من ديبياي- وهوكل (Debye and Hucle) في نظريتهما أن أيونات المحلول تحاط بأيونات أخرى مضادة لها في الشحنة، أي ينشأ جو أيوني (ionic

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

(atmosphere)، ووجود هذا المحيط الأيوني يضعف توصيل المحلول بسبب الإنخفاض في انتقالية الأيونات، بالإضافة الى ذلك فإن جزيئات الماء (المذيب) تؤثر أيضاً على انتقالية الأيونات بسبب خاصيتها القطبية، أي أنها تكون جواً أيونياً يعيق حركة الأيونات ويطلق على هذه الظاهرة ظاهرة التجاذب الأيوني الداخلي (Interionic Attraction) وهذا يعني أن أيونات المذاب لا تتحرك بحرية تامة كما يتوقع لها بل بحرية محدودة يحد منها التجاذب بين الأيونات، وهذا يعني أن الأيونات الموجودة لا تقوم بدورها بل بجزء معين مما يتوقع أن تؤديه، وهذا الجزء هو ما يسمى بالفعالية (activity) ويرمز لها بالرمز (a) أي أن الفعالية تساوي كسراً من التركيز.

(س) كيف تحسب الفعالية (a) ؟

(ج) هي كسر من التركيز (C) :

$$a = \gamma \cdot C$$

حيث  $\gamma$  : معامل الفعالية (activity coefficient) (ويرمز له أحياناً بالرمز f).

(س) متى تساوي الفعالية (a) التركيز (C) ؟

الفعالية تساوي التركيز تماماً فقط حينما لا تحد حركة الأيونات أي حينما لا يوجد بينهما تجاذب، وهذا يتحقق في حالة التخفيف الشديد حيث تصبح :  $(\gamma = 1)$  وبالتالي  $(a = C)$  إن الاعتماد على العلاقة بين الفعالية (a) والتركيز (C) كشيء يدل على مقدرة الأيونات على القيام بدورها في التوصيل ينقصه شيء من الدقة، إذ يتطلب الأمر أخذ التركيز لكل أيون من ناحية، ومن ناحية أخرى أخذ شحنة الأيونات بعين الاعتبار. وأوجد كل من ديبياي - وهوكل العلاقة التي تربط بين معامل الفعالية  $\gamma$  وما يسمى بالقوة الأيونية (Ionic Strength) والتي يرمز لها بالرمز  $(\mu)$  حيث :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$\log \gamma_{\pm} = - A |Z_+ Z_-| \sqrt{\mu}$$

$\mu$  : القوة الأيونية

$Z_+$  : تكافؤ الأيون الموجب (عدد الشحنات الموجبة)،

$Z_-$  : تكافؤ الأيون السالب (عدد الشحنات السالبة).

$A$  : مقدار ثابت = 0.509

س) كيف تحسب  $(\gamma_{\pm})$  الموجودة في القانون؟

مثال عام : المادة  $A_x B_y$  :

$$\gamma_{\pm} = (x+y) \sqrt{(\gamma_+^x + \gamma_-^y)}$$

مثال :  $Na_2SO_4$  عبارة عن  $(2Na^+ + SO_4^{2-})$  :

$$\gamma_{\pm} = (2+1) \sqrt{((\gamma_+^2) + (\gamma_-^1))}$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[3]{((\gamma_+^2) + (\gamma_-^1))}$$

س) كيف تحسب القوة الأيونية  $m$  ؟

ج) تحسب من القانون :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

حيث  $C_i$  : التركيز الجزيئي الوزني (المولالية) للأيون.

$Z_i$  : تكافؤ الأيون (عدد الشحنات السالبة أو الموجبة التي يحملها الأيون).

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### ملخص لقوانين ديبي – هوكل :

$$\log \gamma_{\pm} = -A |Z_+ Z_-| \sqrt{\mu}$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{(x+y) \left( \gamma_+^x + \gamma_-^y \right)}$$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

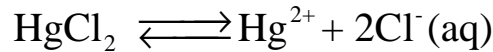
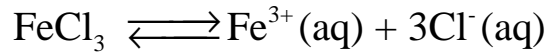
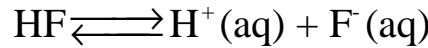
### الإليكتروليات الضعيفة

#### Weak Electrolytes

#### تعريفها :

الإليكتروليات الضعيفة : هي مواد توجد في المحاليل على شكل مزيج متوازن من الأيونات والجزيئات غير المتأينة (مواد لا تتفكك كلياً في المحلول – تفككها جزئي) ويمثل تفككها الضعيف بسهمين متضادين.

أمثلتها : (HgCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, HF)



إضافة الى بعض الحموض والقواعد التي لا تتأين في الماء بشكل تام ولكن بنسبة ضئيلة مثل (CH<sub>3</sub>COOH).

وبالتالي فالإليكتروليات الضعيفة ليست متأينة كلياً بل جزء منها ضئيل هو المتأين. وسبب توصيلها للتيار الكهربائي يعود الى وجود مقدار من الأيونات، وبمعنى آخر فإن هذه

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

المواد توجد بشكل جزيئات ولهذا فإن المحيط الأيوني الذي سبق ذكره في حالة المحاليل الإليكترولينية القوية ليس له أثر يستحق الذكر، أي أن قوى التجاذب الأيوني تهمل ويؤخذ بعين الإعتبار عدد الجسيمات المتأينة الذي يوجد في المحلول نتيجة لتأين قسم بسيط من جزيئات المادة الإليكترولينية.

**س) هل للمحيط الأيوني (ionic atmosphere) أثر يذكر في حالة المحاليل الإليكترولينية الضعيفة؟**

ج) ليس له أثر يذكر، وبالتالي فإن قوى التجاذب الأيوني تهمل، ويؤخذ بعين الإعتبار عدد الجسيمات المتأينة الذي يوجد في المحلول نتيجة لتأين قسم بسيط من جزيئات المادة الإليكترولينية.

**س) هل للإليكترولينات الضعيفة أثر على الخواص التجمعية؟**

ج) نعم للإليكترولينات الضعيفة أثر على الخواص التجمعية ولكن بمقدار يتناسب طردياً مع درجة التفكك.

**س) ما الفرق بين الإليكترولينات القوي والضعيف من حيث :**

١) مقدار قوى التجاذب الأيونية (الجو الأيوني)  
٢) درجة التأين.

الجواب :

١)

أ) في حالة الإليكترولينات القوية فإن :

مقدار قوى التجاذب الأيونية (الجو الأيوني) يكون كبيراً وله تأثير معيق لحركة الأيون.

ب) بينما في حالة الإليكترولينات الضعيفة فإن المحيط الأيوني ليس له أثر ملحوظ، وبالتالي تهمل قوى التجاذب الأيوني.

٢)

أ) في حالة الإليكترولينات القوية فإن درجة تأينها كامل (أو شبه كامل).

ب) في حالة الإليكترولينات الضعيفة فإن تفككها جزئي (ضئيل) بمعنى أن غالب الإليكترولينات الضعيف يبقى في المحلول في صورته الجزيئية مع اتزان الجزء المتأين.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### معامل فانت هوف

#### Van't Hoff Coefficient

يرمز له بالرمز (i) وهو المعامل الذي يربط بين قيم الخواص التجمعية المشاهدة عملياً وتلك المحسوبة نظرياً على افتراض عدم وجود أي تفكك. وقام العالم فانت هوف بوضع معامل التصحيح (i) لكي تنطبق القوانين المستخدمة على الإليكتروليات. ويتم الحصول على هذا المعامل بقسمة الخواص التجمعية المشاهدة للمحاليل على الخواص التجمعية النظرية المحسوبة من القوانين بفرض عدم تفكك المذاب :

$$\text{Vant Hoff Coefficient} = i = \frac{\text{القيمة المقدرة عملياً}}{\text{القيمة المقدرة حسابياً}}$$

$$i = \frac{(\Delta T_b)_{\text{obs}}}{(\Delta T_b)_{\text{calc}}} = \frac{(\Delta T_b)_{\text{obs}}}{K_b m} = \frac{\text{الإرتفاع في درجة الغليان (عملياً)}}{\text{الإرتفاع في درجة الغليان (نظرياً)}}$$

$$i = \frac{(\Delta T_f)_{\text{obs}}}{(\Delta T_f)_{\text{calc}}} = \frac{(\Delta T_f)_{\text{obs}}}{K_f m} = \frac{\text{الإنخفاض في درجة التجمد (عملياً)}}{\text{نخفاض في درجة التجمد نظرياً}}$$

$$i = \frac{(\Delta P)_{\text{obs}}}{(\Delta P)_{\text{calc}}} = \frac{\text{الإنخفاض في الضغط البخاري (عملياً)}}{\text{الإنخفاض في الضغط البخاري (نظرياً)}}$$

حيث :

obs. : اختصار لـ observed أي القيمة المشاهدة من التجربة للمحلول الإليكتروليتي.

calc. : اختصار لـ calculated أي القيمة المحسوبة نظرياً من قوانين الخواص

التجمعية بفرض عدم تفكك المادة المذابة.

**س) كيف يمكن إجراء التصحيح للخواص التجمعية في حالة الإليكتروليات الضعيفة؟**

ج) نضرب القوانين الخاصة بها بمعامل فانت هوف.

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

فمثلاً : قانون الضغط الأسموزي للمحلول غير الإليكتروليتي هو :

$$\pi V = n R T$$

وفي حالة الإليكتروليتيات الضعيفة فإن الضغط الأسموزي هو :

$$\pi V = i n R T$$

### مثال (١٠٨)

وجد عملياً أن الضغط الأسموزي لمحلول عند إذابة كمية من ملح الطعام في الماء يساوي (4.12 atm)، وعند حساب الضغط الأسموزي من خلال القانون كانت القيمة (2.24 atm) فاحسب قيمة معامل فانت هوف (i).

### الحل

$$i = \frac{\pi}{\pi_0} = \frac{4.12}{2.24} = 1.84$$

### مثال (١٠٩)

عند إذابة كمية من نيتروبنزين  $C_6H_5NO_2$  في البنزين  $C_6H_6$  فانخفضت درجة تجمده بمقدار (3.945 °C) فإذا كان تركيز المحلول (0.898 molal) فاحسب قيمة معامل فانت هوف، علماً بأن :  $(K_f(C_6H_6) = 5.1 \text{ °C/m})$

### الحل

نحسب أولاً مقدار الإنخفاض في درجة التجمد من القانون (القيمة النظرية) :

$$(\Delta T_f)_{cal.} = K_f \cdot m$$

$$(\Delta T_f)_{cal.} = 5.1 \times 0.898 = 4.58 \text{ °C}$$

وبالتالي فإن معامل فانت هوف (i) :



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$\frac{(\Delta T_f)_{\text{obs.}}}{(\Delta T_f)_{\text{cal.}}} = \frac{3.945}{4.58} = 0.861$$

### حساب درجة التأين لإلكتروليت ضعيف

قام أرهينيوس بإثبات أنه يمكن حساب درجة التأين لإلكتروليت ضعيف (أو درجة الإنقسام الإلكتروني في المحلول) بالرجوع الى معامل فانت هوف (i) :

### مثال توضيحي :

إذا أخذنا الكتروليت ضعيف وكانت درجة تأينه (تفككه، انقسامه)  $\alpha$

وبافتراض عدد الأيونات الناتجة من تفكك الجزيء الواحد  $n$

وبافتراض أن لدينا عدد مولات في المحلول مقداره  $1$

عدد الأيونات الناتجة من التفكك  $n \alpha$

عدد الجزيئات التي لم تتفكك  $(1 - \alpha)$

عدد جسيمات المذاب في المحلول :

$$(1 - \alpha) + (n\alpha) = [1 + (n - 1)\alpha]$$

$$i = \frac{\text{القيمة المقدره عملياً}}{\text{القيمة المقدره حسابياً}} = \frac{1 + (n - 1)\alpha}{1}$$

$$i = \frac{1 + (n - 1)\alpha}{1}$$

$$1 + (n - 1)\alpha = i$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

وبالتالي فإن معامل الانقسام (درجة التفكك)  $\alpha$  يحسب من العلاقة التالية :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

حيث  $n$  : عدد مولات الأيونات الناتجة من مول من المادة المذابة على افتراض أنها تتفكك كلياً.

### مثال (١١٠)

محلول من كلوريد الصوديوم (NaCl) تركيزه (0.1 m)، والإنخفاض في درجة التجمد لهذا المحلول هو (0.342 °C)، ما درجة الإنقسام (التفكك) الإلكتروليتي لكلوريد الصوديوم، علماً بأن ثابت الإنخفاض في درجة التجمد للماء هو 1.86 °C/mol

### الحل

نحسب أولاً قيمة الإنخفاض في درجة التجمد نظرياً بالعلاقة :

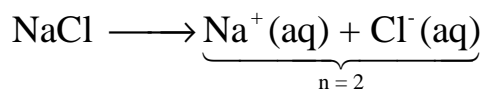
$$(\Delta T_f)_{\text{calc.}} = K_f \cdot C$$

$$(\Delta T_f)_{\text{calc.}} = 1.86 \times 0.1 = 0.186 \text{ } ^\circ\text{C}$$

ثانياً نحسب معامل فانت هوف (i) من العلاقة التالية :

$$i = \frac{(\Delta T_f)_{\text{obs.}}}{(\Delta T_f)_{\text{calc.}}} = \frac{0.342}{0.186} = 1.84$$

ونظراً لأن كلوريد الصوديوم ينقسم الى أيونات الصوديوم وأيونات الكلور:



وبحساب معامل الإنقسام الإلكتروليتي :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

$$\alpha = \frac{1.84 - 1}{2 - 1} = 0.84$$

### مثال (١١١)

محلول كربونات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  تركيزه (0.129 molal) والإنخفاض في درجة التجمد لهذا المحلول هو ( $0.6^\circ\text{C}$ )، ما درجة الإنقسام (التفكك) الإليكتروليتي لكربونات الصوديوم، علماً بأن ثابت الإنخفاض في درجة التجمد للماء هو ( $1.86^\circ\text{C/m}$ ) .

### الحل

أولاً / نحسب أولاً قيمة الإنخفاض في درجة التجمد نظرياً بالعلاقة :

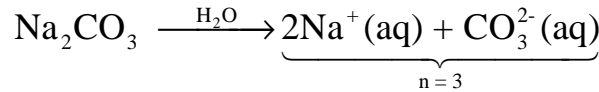
$$(\Delta T_f)_{\text{calc.}} = K_f \cdot C$$

$$(\Delta T_f)_{\text{calc.}} = (1.86^\circ\text{C/molal}) \times (0.129 \text{ molal}) = 0.23994^\circ\text{C}$$

ثانياً / نحسب معامل فانت هوف (i) من العلاقة التالية :

$$i = \frac{(\Delta T_f)_{\text{obs}}}{(\Delta T_f)_{\text{calc.}}} = \frac{0.6}{0.23994} = 2.5$$

ونظراً لأن كربونات الصوديوم تنقسم الى أيونات كربونات وأيونات صوديوم



وبحساب معامل الإنقسام الإليكتروليتي :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

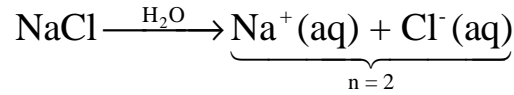
$$\alpha = \frac{2.5 - 1}{3 - 1} = 0.75$$

### مثال (١١٢)

محلول من كلوريد الصوديوم NaCl تركيزه (0.1 molal) والإنخفاض في درجة التجمد لهذا المحلول هو (0.342 °C)، ما درجة الإنقسام (التفكك) الإلكتروليتي لكلوريد الصوديوم ، علماً بأن ثابت الإنخفاض في درجة التجمد للماء هو (1.86 °C/m)

### الحل

معادلة التفكك هي :



ولحساب معامل فانت هوف (i) نتبع العلاقة :

$$i = \frac{(\Delta T_f)_{\text{obs}}}{(\Delta T_f)_{\text{cal}}}$$

$$i = \frac{0.342}{K_f \cdot m}$$

$$i = \frac{0.342}{1.86 \times 0.1}$$

$$i = 1.84$$

ومنه نوجد درجة الإنقسام :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

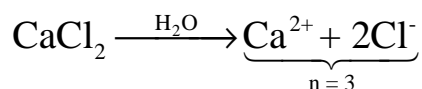
$$\alpha = \frac{1.84 - 1}{2 - 1}$$

$$\alpha = 0.84$$

### مثال (١١٣)

احسب الضغط الأسموزي لمحلول مائي يحتوي على كلوريد الكالسيوم  $\text{CaCl}_2$  الذي تركيزه  $(0.5 \text{ M})$  ودرجة تأينه  $(58 \%)$  عند  $(15^\circ \text{C})$ .

### الحل



ولحساب درجة التآين  $\alpha$  :

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

$$0.58 = \frac{i - 1}{3 - 1}$$

$$0.58 = \frac{i - 1}{2}$$

$$i - 1 = 0.58 \times 2$$

$$i = (0.58 \times 2) + 1$$

$$i = 2.16$$

ولحساب الضغط الأسموزي من القانون (النظري) :

$$\pi_o = C R T$$

$$\pi_o = 0.5 \times 0.0821 \times (15 + 273)$$

$$\pi_o = 11.822 \text{ atm}$$

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

ولحساب الضغط الأسموزي المشاهد :

$$i = \frac{\pi}{\pi_0}$$

$$\pi = i \pi_0$$

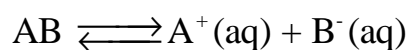
$$\pi = 2.16 \times 11.822$$

$$\pi = 25.54 \text{ atm}$$

### قانون أوستفالد للتخفيف

#### Ostwald's Dilution Law

عند وجود الكتروليت ضعيف (AB) في محلول حجمه (V L) ويتكون من مول واحد :



$$1 \text{ mol} \quad 0 \quad 0$$

$$(1 - \alpha) \quad \alpha \quad \alpha \quad \text{quantity (mol) at equilibrium}$$

$$\frac{1 - \alpha}{V} \quad \frac{\alpha}{V} \quad \frac{\alpha}{V} \quad \text{concentration (M) at equilibrium}$$

ومن قانون فعل الكتلة (ثابت الإتزان K<sub>c</sub>) :

$$K_c = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

وبما أن :

## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$[A^+] = [B^-] = \frac{\alpha}{V}$$

$$[AB] = \frac{1 - \alpha}{V}$$

$$K_c = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

$$K_c = \frac{\frac{\alpha}{V} \cdot \frac{\alpha}{V}}{\frac{1 - \alpha}{V}}$$

$$K_c = \frac{\left(\frac{\alpha}{V}\right)^2}{\left(\frac{1 - \alpha}{V}\right)}$$

$$K_c = \frac{\alpha^2}{V^2} \times \frac{V}{(1 - \alpha)}$$

$$K_c = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V} \quad (\text{Ostwald Dilution Law})$$

وعندما تكون  $\alpha$  صغيرة جداً كما في حالة الإليكتروليتات الضعيفة جداً، يصبح المقدار  $(1 - \alpha)$  قريباً من واحد :

$$K_c = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V} = \frac{\alpha^2}{V}$$

$$\alpha^2 = K_c V$$

$$\Rightarrow \alpha = \sqrt{K_c V}$$

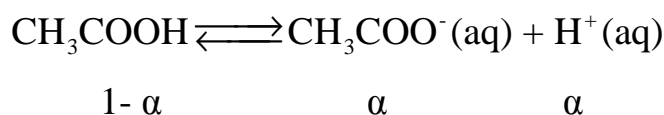
## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

### مثال (١١٤)

احسب درجة الإنقسام وتركيز أيونات الهيدروجين في محلول حجمه (10 L) من حمض الخل عند الدرجة (25 °C). علماً بأن ثابت الإنقسام لحمض عند الدرجة المذكورة هو  $(1.85 \times 10^{-5} \text{ M})$ ؟

### الحل



ومن قانون أستقالد :

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V} = 1.85 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\alpha^2 = 1.85 \times 10^{-5} (1 - \alpha)V$$

$$\alpha^2 = 1.85 \times 10^{-5} (1 - \alpha)10$$

$$\alpha^2 = 1.85 \times 10^{-4} (1 - \alpha)$$

$$\alpha^2 = 1.85 \times 10^{-4} - 1.85 \times 10^{-4} \alpha$$

$$\alpha^2 - 1.85 \times 10^{-4} + 1.85 \times 10^{-4} \alpha = 0$$

$$\alpha^2 + 1.85 \times 10^{-4} \alpha - 1.85 \times 10^{-4} = 0$$

وهي معادلة من الدرجة الثانية وبحلها بقانون المميز :



## الفصل الثامن : مقدمة في خواص المحاليل

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزاني

$$X = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$1\alpha^2 + \underbrace{1.85 \times 10^{-4}}_b \alpha - \underbrace{1.85 \times 10^{-4}}_c = 0$$

$$\alpha = \frac{-1.85 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(1.85 \times 10^{-4})^2 - 4 \times 1 \times (-1.85 \times 10^{-4})}}{2 \times 1}$$

$$\alpha = 1.35 \times 10^{-2}$$

أي أن درجة الإنقسام لهذا المحلول هي  $(1.35 \times 10^{-2} \times 100 = 1.35 \%)$  ولحساب تركيز أيون الهيدروجين :

$$[H^+] = \frac{\alpha}{V}$$

$$[H^+] = \frac{1.35 \times 10^{-2}}{10}$$

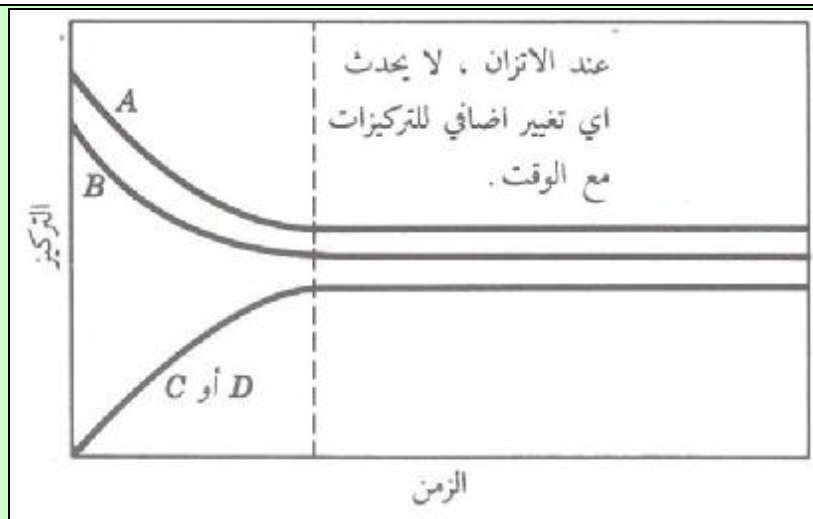
$$[H^+] = 1.35 \times 10^{-3} \text{ M}$$

## الفصل السادس

## الإتزان الكيميائي

## CHEMICAL EQUILIBRIUM

عندما يحدث تفاعل كيميائي تلقائياً، تتغير تركيزات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة بينما تنقص الطاقة الحرة للنظام. وفي النهاية، تصل الطاقة الحرة الى حد أدنى، ويصل النظام الى حالة اتزان. وإذا تتبعنا التراكيز، أثناء حدوث ذلك، فإننا نلاحظ أنها تصل الى قيم ثابتة كما تلاحظ من الشكل (1).



شكل (1) : الوصول الى الإتزان للتفاعل  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

ونجد أن معدل السرعة التي تتكون بها النواتج من المواد المتفاعلة يقترب من معدل السرعة التي تتكون بها المواد المتفاعلة من النواتج. وعند الوصول في النهاية، الى حالة الإتزان، يحدث كل من التفاعلين الأمامي والمنعكس بنفس معدلات السرعة، ولا تتغير التركيزات بعد ذلك. أي أن الإتزان يكون ديناميكياً بمعنى استمرارية التفاعلين الأمامي والعكسي دون تغيير ملحوظ في التراكيز. إن جميع الأنظمة الكيميائية تميل نحو الإتزان.

### الإتزان الساكن والإتزان الديناميكي

(س) متى يقال عن نظام بأنه في حالة توازن؟

(ج) يقال عن نظام بأنه في حالة توازن عندما لا تلاحظ عليه أي تغيرات مع مرور الزمن.

(س) ما أنواع الإتزان؟ وما الفرق بينها؟

الإتزان نوعان :

#### (١) الإتزان الساكن Static Equilibrium

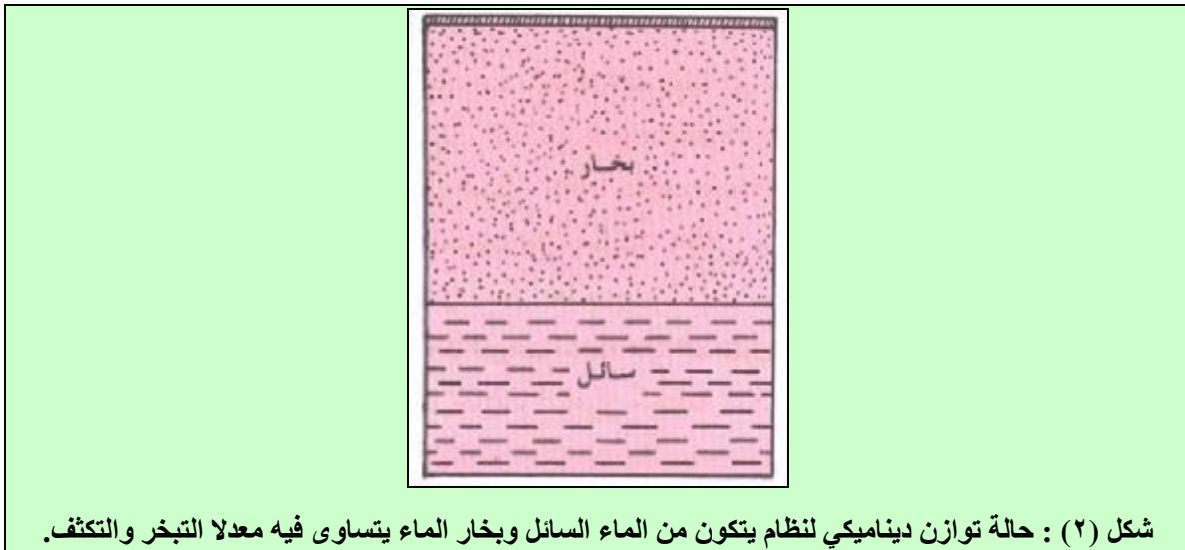
ويمتاز بعدم حدوث تغيرات سواء على المستوى العيني (macroscopic level) أو على المستوى الجزيئي (microscopic level).

#### (٢) الإتزان الديناميكي Dynamic Equilibrium

ويمتاز بعدم حدوث تغيرات على المستوى العيني للنظام المتوازن ديناميكياً، ولكن يمتاز بحدوث تغيرات نشطة على المستوى الجزيئي.

#### مثال توضيحي للتوازن الديناميكي :

في حالة نظام يتكون من ماء سائل عند ظروف معينة في إناء مغلق كما في الشكل (٢) :



شكل (٢) : حالة توازن ديناميكي لنظام يتكون من الماء السائل وبخار الماء يتساوى فيه معدلا التبخر والتكثف.

يمكن ملاحظة أن عدد جزيئات الماء في الحالة الغازية وفي الحالة السائلة ثابت لا يتغير بمرور الزمن وهذا يعني عدم حدوث تغيرات عينية على النظام. إلا أنه يلاحظ استمرارية حدوث تغير جزيئي في النظام هو عبارة عن استمرارية ترك جزيئات الماء للحالة السائلة الى الحالة الغازية (تبخر) وتركها للحالة الغازية الى الحالة السائلة (تكثف) وذلك بمعدلين متساويين مما يحافظ على عدم حدوث التغير العيني ولذلك فإن هذا النظام وما شابهه يمثل حالة توازن ديناميكي.

**ملحوظة :** الإتزانات الكيميائية هي توازنات ديناميكية.

### التفاعلات الكيميائية وأنواعها

يهتم الكيميائيون بدراسة العديد من التفاعلات الكيميائية التي تخدم كثيراً من مجالات التطبيق وبخاصة الصناعية، ويحدث التفاعل الكيميائي بين المواد التي تخلط مع بعضها (المواد المتفاعلة) وعند توافر ظروف معينة تختفي هذه المواد، وتتكون مواد جديدة تسمى بالمواد الناتجة.

وتقسم التفاعلات الكيميائية – حسب اتجاه التفاعل – الى قسمين، وهما :

(أ) تفاعلات غير انعكاسية (غير عكسية) (ذات اتجاه واحد  $\rightarrow$ )

(ب) تفاعلات انعكاسية (عكسية) (ذات اتجاهين  $\rightleftharpoons$ ).

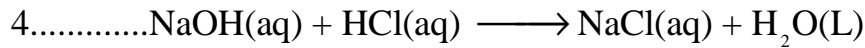
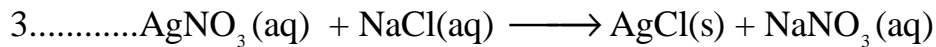
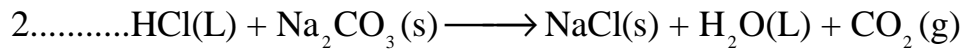
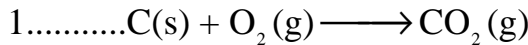
### التفاعلات غير العكسية والتفاعلات العكسية

#### Irreversible and Reversible Reactions

#### أ) التفاعلات غير العكسية Irreversible Reactions

التفاعل غير العكسي هو تفاعل يحدث في اتجاه واحد فقط وهو اتجاه المواد الناتجة، حيث تتفاعل فيه المواد المتفاعلة كلياً عند ظروف معينة حيث تختفي هذه المواد وتتكون مواد جديدة تسمى بالمواد الناتجة حيث لا يكون لهذه المواد الناتجة – وعند ظروف التفاعل – القدرة على أن تتفاعل مع بعضها (أو تتحلل) لتكون المواد الأصلية (المواد المتفاعلة). ويرمز لهذه التفاعلات بسهم ذي اتجاه واحد (→)، يشير رأسه الى المواد الناتجة.

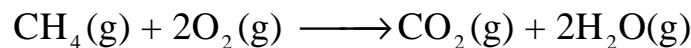
#### أمثلة للتفاعلات غير العكسية :



ومن الأمثلة الأخرى للتفاعلات غير العكسية :

#### • احتراق الهيدروكربونات في جو من الأكسجين

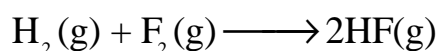
تفاعل احتراق الهيدروكربونات (المركبات المكونة فقط من كربون وهيدروجين) في جو من الأكسجين هو من أمثلة التفاعلات غير العكسية ، ومثاله تفاعل احتراق غاز الميثان:



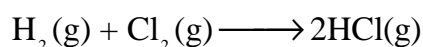
وفي هذه الحالة سوف يتفاعل الميثان  $CH_4$  كلياً، وفي نفس الوقت لا يحدث تفاعل بين  $H_2O$  و  $CO_2$  لإنتاج المواد المتفاعلة.

#### • تفاعل الهيدروجين مع الفلور ( $F_2$ ) أو الكلور ( $Cl_2$ ):

يمتاز تفاعل الهيدروجين مع الفلور أو الكلور بأنه عنيف وشديد، وفي حالة استخدام تراكيز متساوية من الهيدروجين والهالوجين ( $F_2, Cl_2$ ) (مثلاً وضع مول واحد من غاز الهيدروجين ومول من غاز الفلور في إناء التفاعل) فإنه يحدث استهلاك تام للمواد المتفاعلة، أي حدوث تحول تام للمواد المتفاعلة الى مواد ناتجة بعد مرور الوقت الكافي لحدوث التفاعل :



سوف نلاحظ أن مول من غاز الهيدروجين سوف يتفاعل كلياً مع مول من غاز الفلور وينتج عن التفاعل مولان من غاز فلوريد الهيدروجين ( $HF$ ). ونفس الشيء يقال عند تفاعل الهيدروجين مع الكلور :



#### والذي يحدث خلال هذا النوع من التفاعلات غير العكسية :

(١) في البداية (قبل حدوث التفاعل) كان لدينا في إناء التفاعل المواد المتفاعلة فقط.  
 (٢) مع مرور الزمن اختفت المواد المتفاعلة ولم يتبق في إناء التفاعل سوى المواد الناتجة.  
 وهذا يعني أن التفاعل حدث في اتجاه واحد فقط (نحو اليمين) ولهذا يسمى هذا التفاعل بالتفاعل غير العكسي.

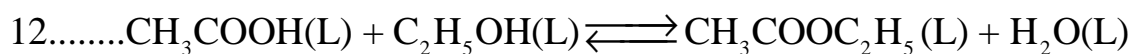
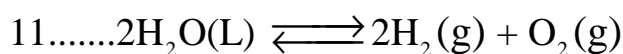
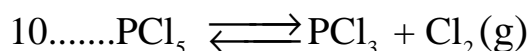
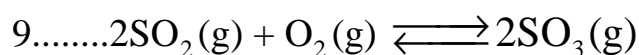
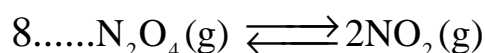
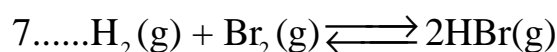
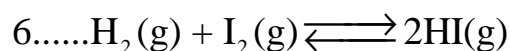
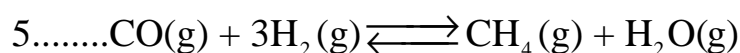
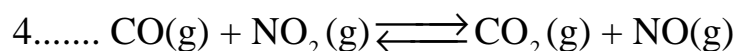
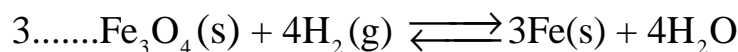
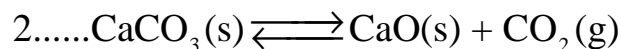
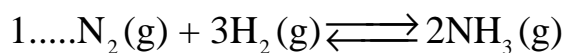
**ملحوظة :**

التفاعل غير العكسي يمتاز بحدوث استهلاك تام لكامل تراكيز المواد المتفاعلة وتحويلها الى نواتج إذا خلطت بتراكيز مناسبة.

لكن يجب التنبيه الى أن معظم التفاعلات الكيميائية التي تصنف على أنها غير عكسية لا يحدث فيها ذلك بصورة تامة حتى لو كان ثابت التفكك لها عال، وما صنفت الى أنها غير عكسية إلا بسبب تفاعل معظم المواد المتفاعلة، ولا يتبقى منها (أي من المواد المتفاعلة) إلا كمية قليلة (ضئيلة جداً) يصعب تقديرها مقارنة بالتراكيز المستهلكة منها الى حد يمكن عنده إهمال هذه التراكيز واعتبار التفاعل تام الحدوث أي أن التفاعل غير عكسي ويمثل بسهم واحد (→).

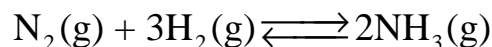
**ب) التفاعلات العكسية Reversible Reactions**

التفاعلات العكسية وهي تلك التفاعلات التي تتم، حيث يكون للمواد الناتجة – عند ظروف التفاعل نفسها – المقدرة على أن تتفاعل مع بعضها (أو تتحلل)، لتكون المواد الأصلية (المتفاعلة) مرة أخرى، أي أن التفاعل يسير في اتجاهين (أمامي وخلفي). ويرمز لهذه التفاعلات بسهمين لهما رأسان متضادان (⇌). ومن أمثلة هذا النوع من التفاعلات الإنعكاسية (العكسية) :



فإذا أخذنا على سبيل الشرح بعض هذه التفاعلات :

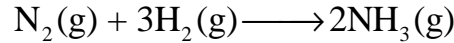
(١) **طريقة هابر (Haber) لتصنيع غاز النشادر (الأمونيا) :**



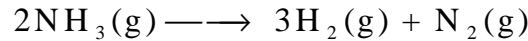
وهذا التفاعل العكسي مهم جداً من الناحية الصناعية حيث يستفاد من غاز الأمونيا لتحويله الى حمض النيتريك ( $HNO_3$ ) ومن ثم نترات الأمونيوم ( $NH_4NO_3$ ) المستخدمة في تصنيع المفرقات الخطيرة وكذلك مخصبات الأرض للزراعة.



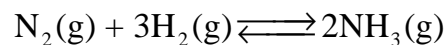
يتفاعل غاز النيتروجين ( $N_2$ ) مع غاز الهيدروجين ( $H_2$ ) عند ظروف مناسبة - لتكوين غاز النشادر ( $NH_3$ ). ويسمى هذا الإتجاه بالتفاعل الأمامي (Forward Reaction) طبقاً للمعادلة التالية :



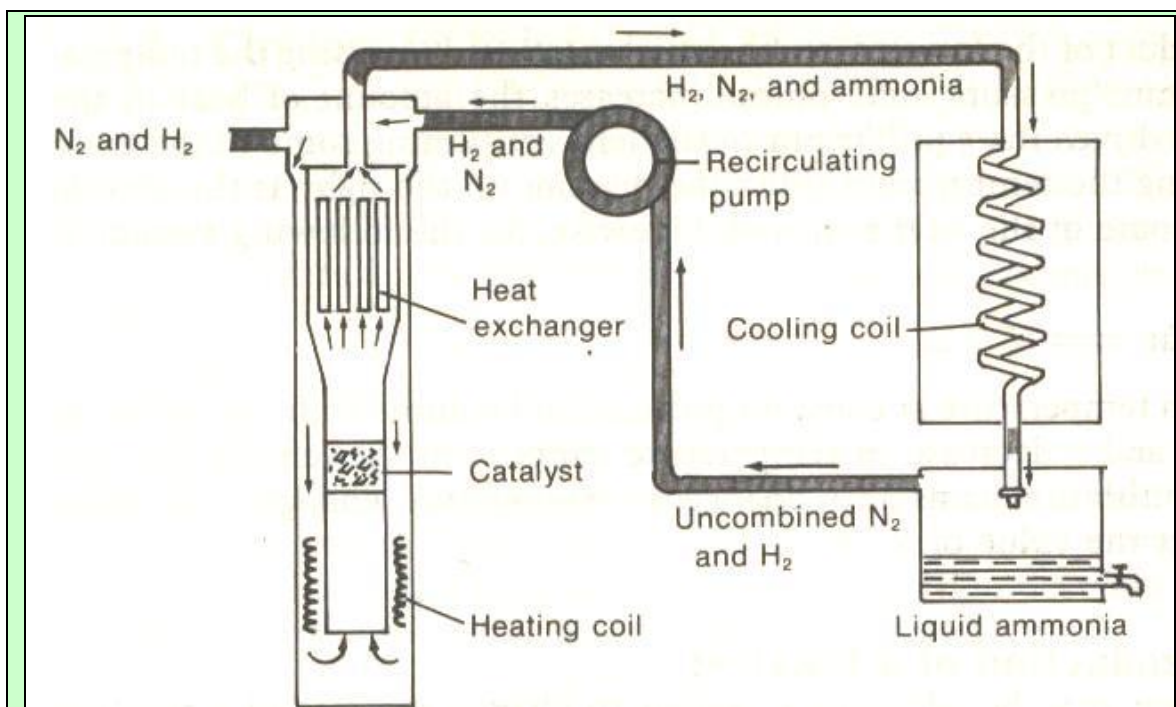
ولكن - وعند ظروف التفاعل نفسها - نجد أن النشادر المتكونة لديها القدرة على التفكك، لتعطي غازي النيتروجين والهيدروجين (المواد المتفاعلة) مرة أخرى، طبقاً للمعادلة :



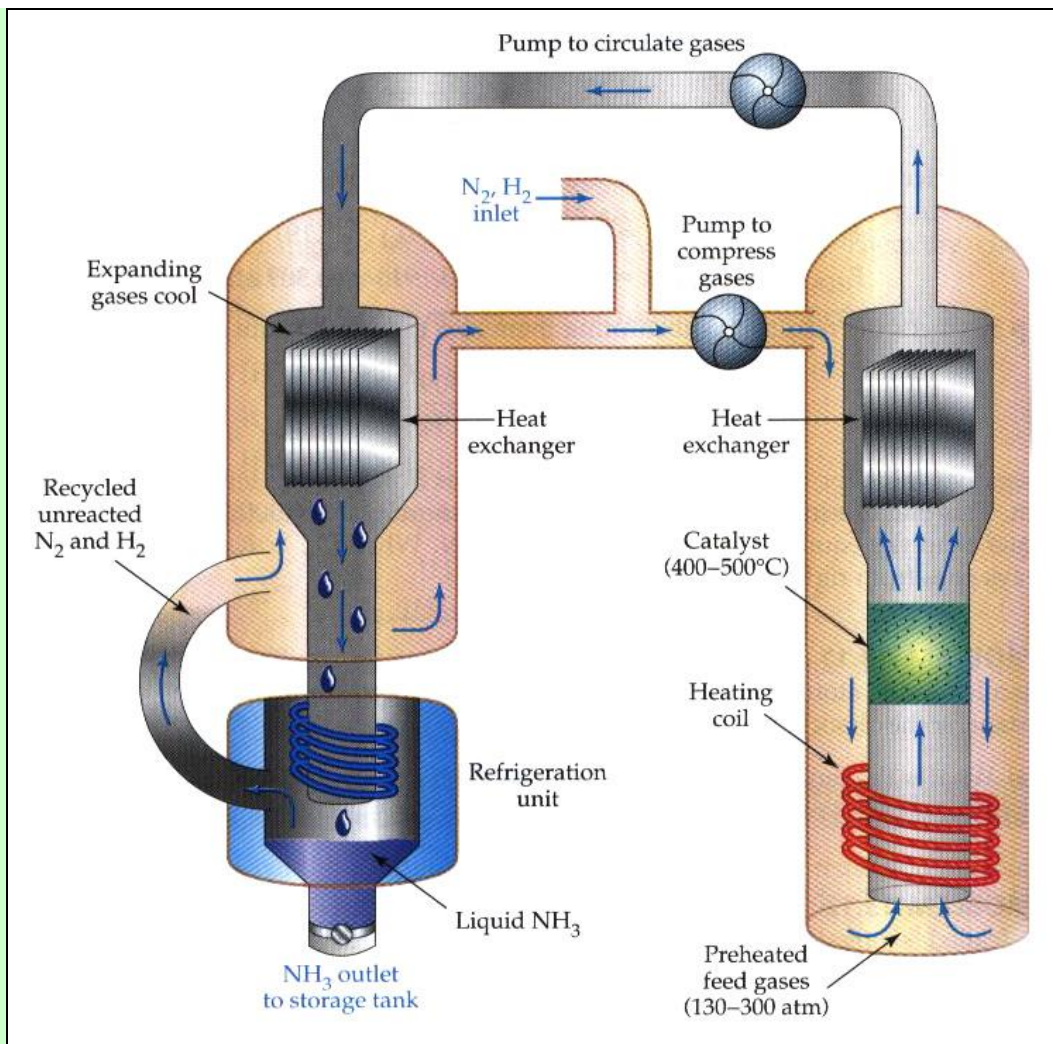
ويسمى هذا الإتجاه بالتفاعل الخلفي (Backward Reaction) ويقال حينئذ : أن هذا التفاعل تفاعل انعكاسي أو تفاعل عكسي (Reversible Reaction). ويمكن كتابة المعادلة الكلية للتفاعل بين غازي النيتروجين والهيدروجين على الصورة التالية :



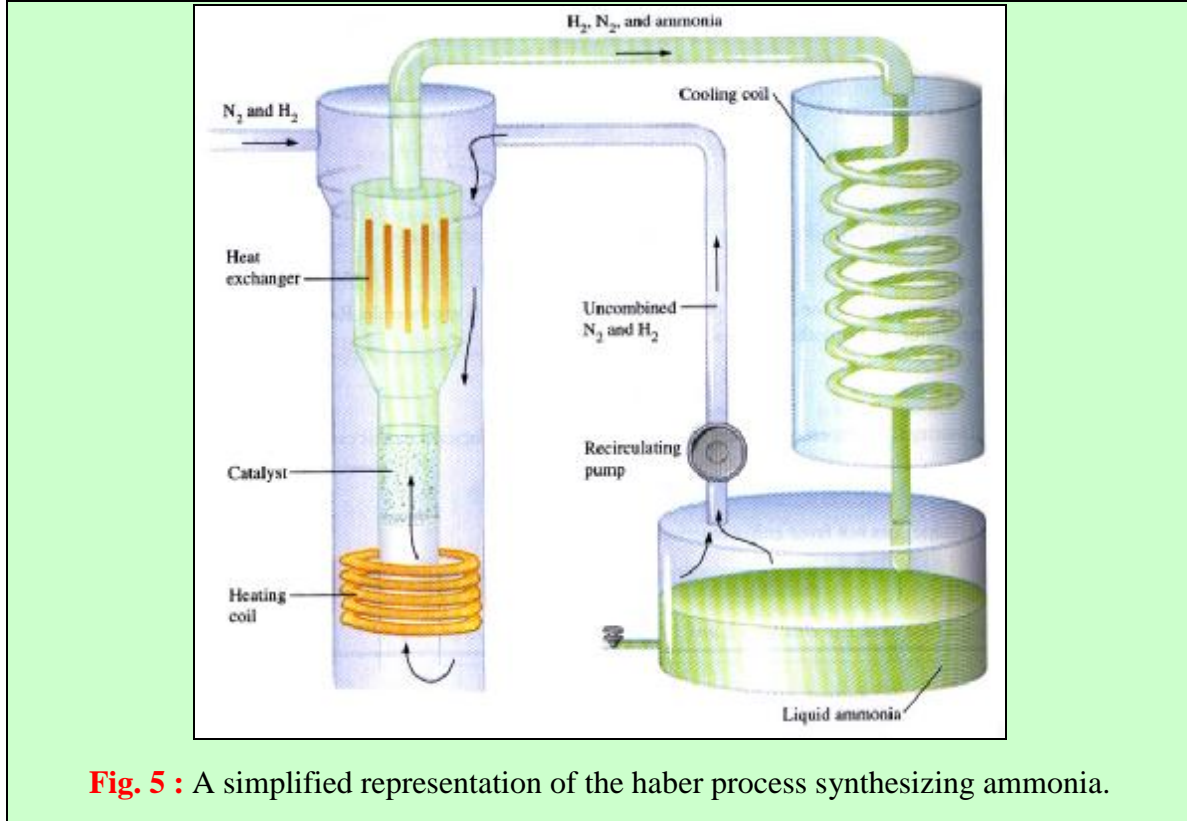
والسهم المزدوج ( $\rightleftharpoons$ ) يدل على أنه يمكن قراءة المعادلة السابقة في أي من الإتجاهين : الإتجاه الأمامي أو الإتجاه الخلفي.



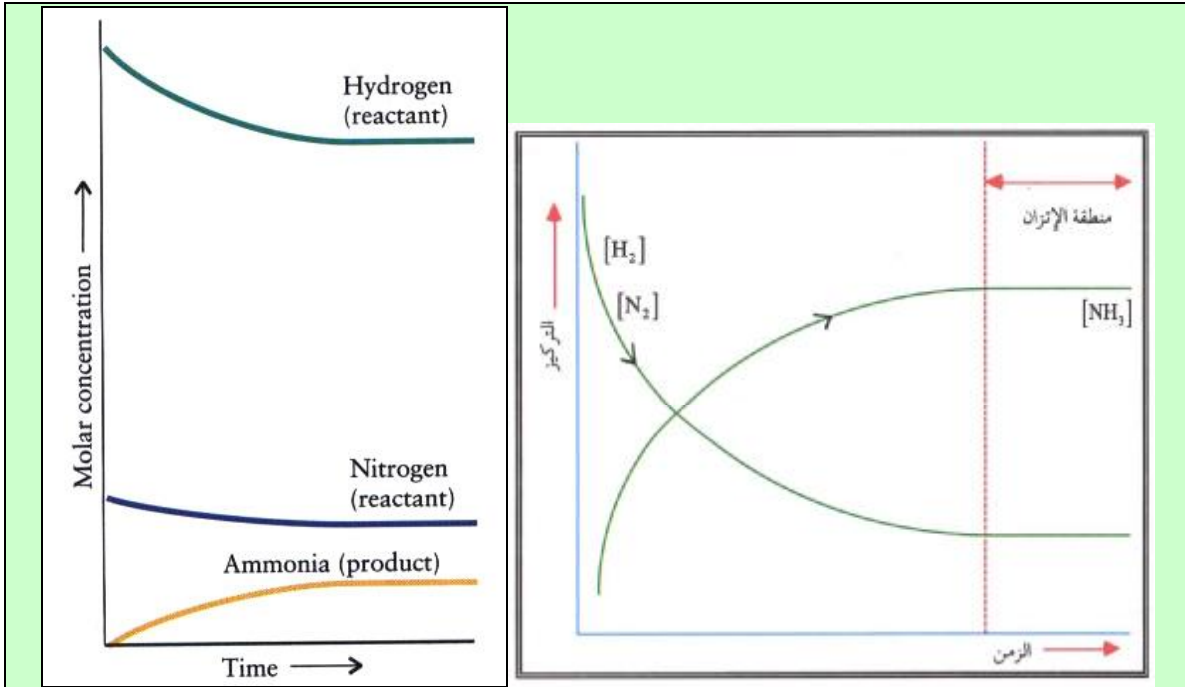
**Fig. 3 :** A simplified representation of the Haber process for synthesizing ammonia



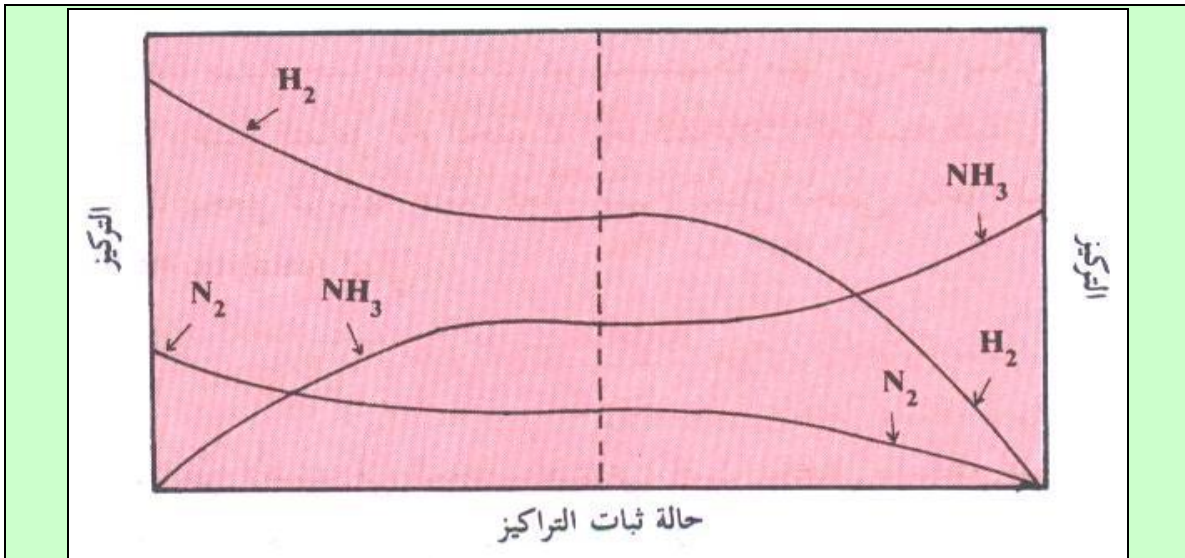
**Fig. 4 :** Representation of the Haber process for the industrial production of ammonia. A mixture of gaseous  $N_2$  and  $H_2$  at 130-300 atm pressure is passed over a catalyst at 400-500 °C, and ammonia is produced by the reaction  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ . The  $NH_3$  in the gaseous mixture of reactants and products is liquefied, and the unreacted  $N_2$  and  $H_2$  are recycled.



وعند الإتزان سيحتوي وسط التفاعل على كميات ثابتة من المواد المتفاعلة ( $N_2$ ,  $H_2$ ) والمواد الناتجة ( $NH_3$ ).



**Fig. 6 :** In the synthesis of ammonia, the molar concentrations of  $N_2$ ,  $H_2$ , and  $NH_3$  change with time until there is no further net change and the concentrations settle into values corresponding to a mixture in which all three substances are present.



شكل (٧) : يوضح حدوث ثبات تراكيز جميع مواد تفاعل تكوين النشادر العكسي عند قيم معينة سواء كانت المواد الابتدائية هي  $(H_2)$ ,  $(N_2)$  كما في يسار الشكل أو  $(NH_3)$  كما في يمين الشكل.

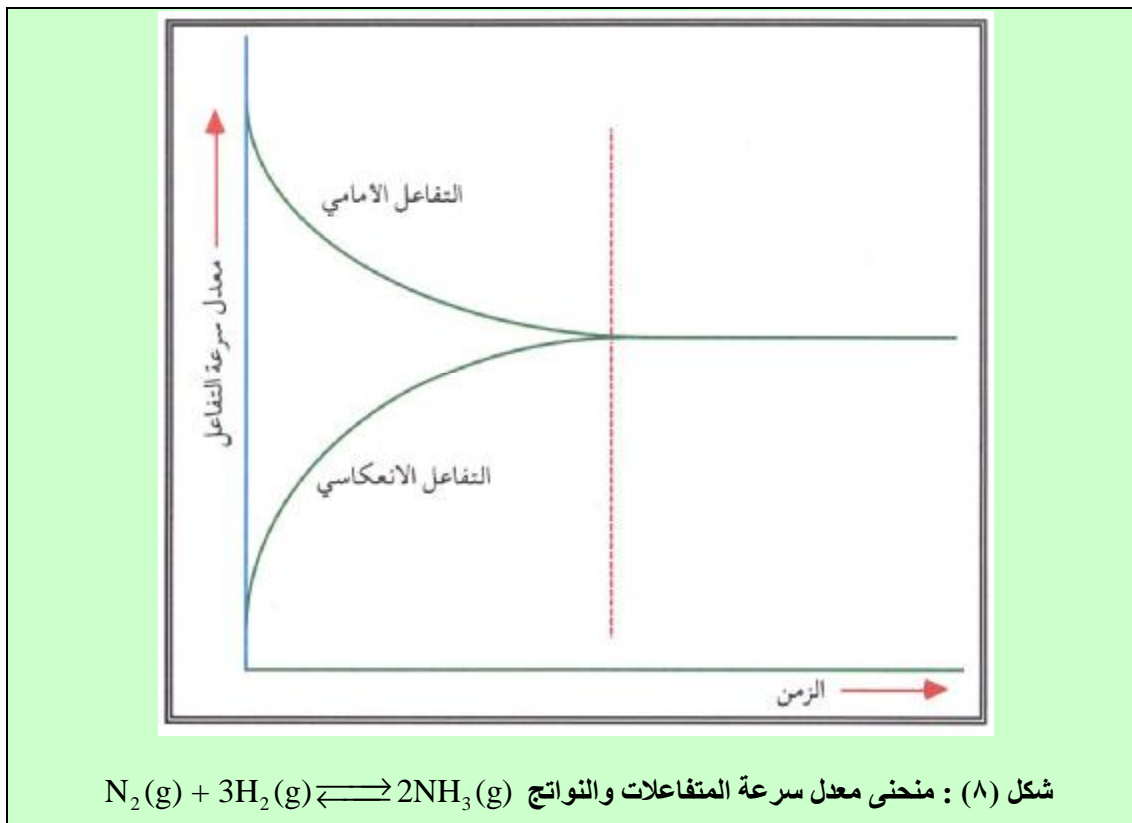
**ويمكن توضيح ما حدث في التفاعل السابق على النحو التالي:**

(١) عند خلط غازي النيتروجين والهيدروجين – عند ظروف قياسية – بهدف تفاعلها وتكوين غاز النشادر، حيث تكون تركيزات كل من النيتروجين والهيدروجين – في البداية – تكون أكبر ما يمكن، فإن سرعة تفاعلها تكون أكبر ما يمكن (سرعة التفاعل الأمامي).

(٢) مع مرور الوقت تتناقص تركيزات كل من النيتروجين والهيدروجين، وتتناقص أيضاً سرعة تفاعلها، وفي الوقت نفسه تتكون النشادر ويزداد تركيزها.

(٣) عند ظروف التفاعل نفسها تتفكك النشادر (الناجئة) لتكون النيتروجين والهيدروجين (المواد المتفاعلة)، ويسمى هذا بالتفاعل الخلفي، ونتيجة زيادة تكون النشادر يزداد تركيزها وبالتالي تزداد سرعة التفاعل الخلفي.

(٤) وهكذا فإن سرعة التفاعل الأمامي (اتجاه تكوين النشادر) تتناقص، بينما تزداد سرعة التفاعل الخلفي (اتجاه تفكك النشادر المتكونة) وهكذا حتى تصل إلى لحظة معينة تتساوى عندها سرعة التفاعل الأمامي والخلفي، وتسمى هذه الحالة من التفاعل "حالة الإتزان الكيميائي" وهي حالة ديناميكية (نشطة) وليست أستاينكية (ساكنة) وعندها يسير التفاعل في الإتجاهين (الأمامي والخلفي) بالمقدرة والسرعة نفسها (أي أن معدل التكوين يساوي معدل التفكك).

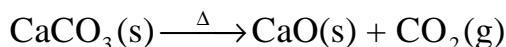


والمنطقة ما بعد الخط المتقطع بالشكل (٨) تمثل منطقة الإتزان الكيميائي حيث يكون فيها تركيز المتفاعلات والنواتج ثابتة مع الزمن.

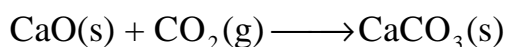
وفي الشكل (٨) يتبين أن سرعة المتفاعلات يقل تدريجياً مع الزمن حتى يتوقف تماماً وعندها يصبح تركيز الناتج الأمونيا عالياً فيبدأ معدل تفكيكها يزداد وهكذا يستمر التفاعل معاً في وقت واحد أحدهما في الزيادة والآخر في التناقص حتى يتساوى معدل سرعة التفاعل الأمامي مع معدل سرعة التفاعل العكسي ويتبين ذلك عند بداية الخط المتقطع وهي نقطة الإتزان الكيميائي.



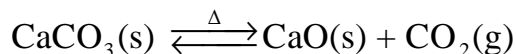
إذا أجري هذا التفاعل في إناء مفتوح يسمح بهروب ثاني أكسيد الكربون ينتج عنه تحويل كل كربونات الكالسيوم  $\text{CaCO}_3$  الى أكسيد الكالسيوم  $\text{CaO}$ . وفي هذه الحالة يكتب التفاعل على الصورة التالية :



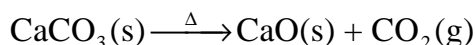
أما إذا كان إناء التفاعل مغلقاً فإن غاز ثاني أكسيد الكربون ( $\text{CO}_2$ ) المتكون يتفاعل مع أكسيد الكالسيوم ( $\text{CaO}$ ) ليتحول الى ( $\text{CaCO}_3$ ) إذا كان ضغط ثاني أكسيد الكربون عالياً بما فيه الكفاية.



وبالتالي فالتفاعلين السابقين (في حالة الإناء المغلق) عمليتين متعاكستين يمكن دمجهما في تفاعل واحد بسهمين متعاكسين :

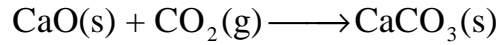


وهذا النظام الكيميائي يشبه النظام الفيزيائي الذي يتكون من الطور المكثف وبخاره (شكل ٢). ومثلما يصل السائل وبخاره لحالة الإتزان في الإناء المغلق، فهناك قيم محددة من درجة الحرارة وضغط ثاني أكسيد الكربون تبقى عندها كربونات الكالسيوم، وأكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون الى الأبد. فإذا سخنت كربونات الكالسيوم النقية في إناء مغلق فإنها تبدأ في التحلل كما في التفاعل :

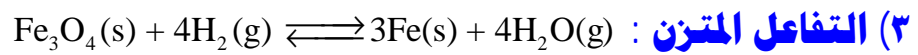




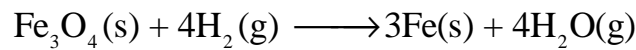
وبتراكم ثاني أكسيد الكربون مع مرور الزمن، يتزايد ضغطه، الأمر الذي يقود حالات لبدء التفاعل:



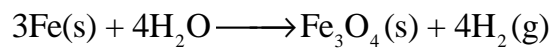
بمعدل يمكن ملاحظته بتزايد هذا المعدل مع زيادة ضغط ثاني أكسيد الكربون، وفي نهاية المطاف يصبح معدل تفاعل التحلل مساوياً لمعدل التفاعل العكسي له، الأمر الذي يقود لأن يصبح ضغط ثاني أكسيد الكربون ثابتاً وبالتالي فإن النظام يكون قد وصل للإتزان.



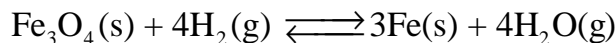
إذا مرر غاز الهيدروجين ( $\text{H}_2$ ) على أكسيد الحديد المغناطيسي ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) لدرجة الاحمرار فإن الأخير ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) يختزل الى الحديد ( $\text{Fe}$ ) أما الهيدروجين فيتحد مع الأكسجين ( $\text{O}_2$ ) مكوناً بخار الماء ( $\text{H}_2\text{O}$ ):



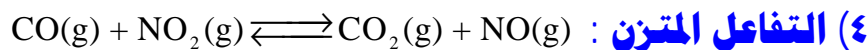
ومن ناحية أخرى فإنه عند نفس درجة الحرارة يتفاعل بخار الماء مع مسحوق الحديد معطياً أكسيد الحديد المغناطيسي والهيدروجين، وهذا التفاعل يمكن توضيحه بنفس المعادلة السابقة إذا جعلنا المواد التي على اليمين الى اليسار :



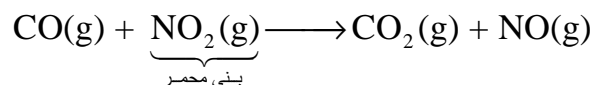
ولتوضيح أن هذا التفاعل عكسي يستبدل في معادلة التفاعل علامة السهم بسهمين متضادين :



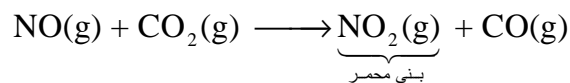
وتمتاز التفاعلات العكسية بأنها لا تسير الى النهاية إذا لم ترح المواد الناتجة من وسط التفاعل، وحتى إذا أخذت المواد الداخلة في التفاعل بكميات متكافئة فإنها لا تمتص أبداً كلية لتكوين نواتج التفاعل.



عند وضع كمية من ثاني أكسيد النيتروجين  $\text{NO}_2$  ذو اللون البني المحمر مع أول أكسيد الكربون  $\text{CO}$  سوف نلاحظ أن لون  $\text{NO}_2$  يزول تدريجياً ويتوقف تغير اللون عند حد معين، وهذا يدل على حدوث نقص في تركيز المواد المتفاعلة:

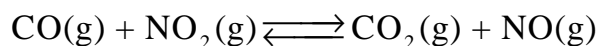


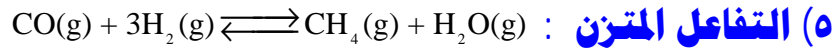
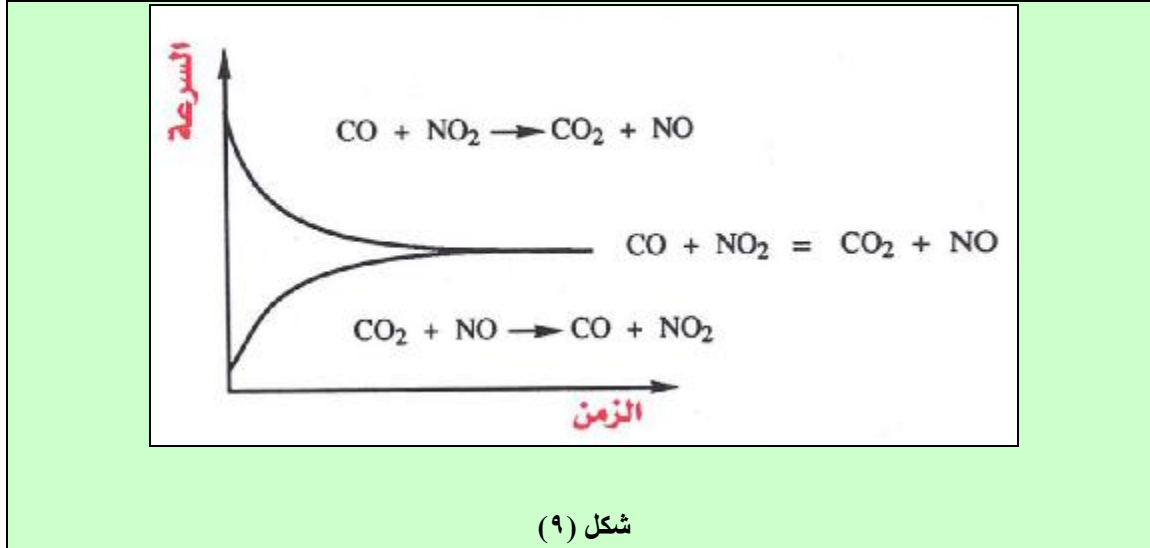
وعند وضع كمية من ثاني أكسيد الكربون  $\text{CO}_2$  مع كمية من أكسيد النيتروجين ( $\text{NO}$ ) سوف نلاحظ ظهور اللون البني المحمر تدريجياً (لون  $\text{NO}_2$ ) ويتوقف عند حد معين، وهذا يدل على زيادة في تركيز المواد الناتجة :



ونلاحظ أن التفاعل الأول عكس التفاعل الثاني.

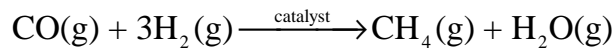
ويستنتج من ذلك أن كلا التفاعلين السابقين يمكن حدوثهما كما يلي :



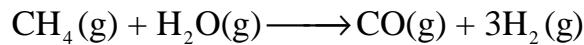


غاز الميثان ( $\text{CH}_4$ ) ذو أهمية كبيرة في المجال الصناعي والذي يستخدم كوقود بدلاً من الغاز الطبيعي الذي يتكون بشكل أساسي من الميثان.

ويحصل على غاز الميثان  $\text{CH}_4$  كما يلي :

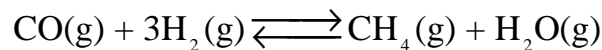


والتفاعل العكسي لتفاعل تكوين الميثان هو:

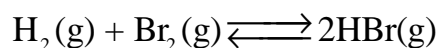
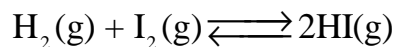


وهذا التفاعل هام في التحضير الصناعي للميثانول  $\text{CH}_3\text{OH}$ ، والنشادر  $\text{NH}_3$ .

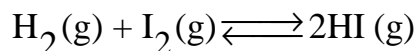
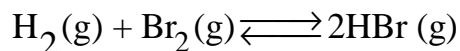
والتفاعلان السابقان يمثلان التفاعل العكسي التالي :



## ٦، ٧) التفاعلات المتزنة :



يمتاز تفاعل الهيدروجين مع البروم أو اليود بأنه بطيء نسبياً، وعند استخدام تراكيز متساوية من الهيدروجين والهالوجين ( $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) فيلاحظ عدم حدوث استهلاك تام للمواد المتفاعلة، أي عدم حدوث تحول تام للمواد المتفاعلة الى مواد ناتجة بعد مرور الوقت الكافي لحدوث التفاعل:

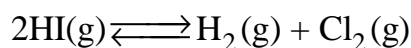
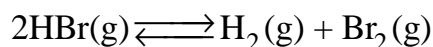


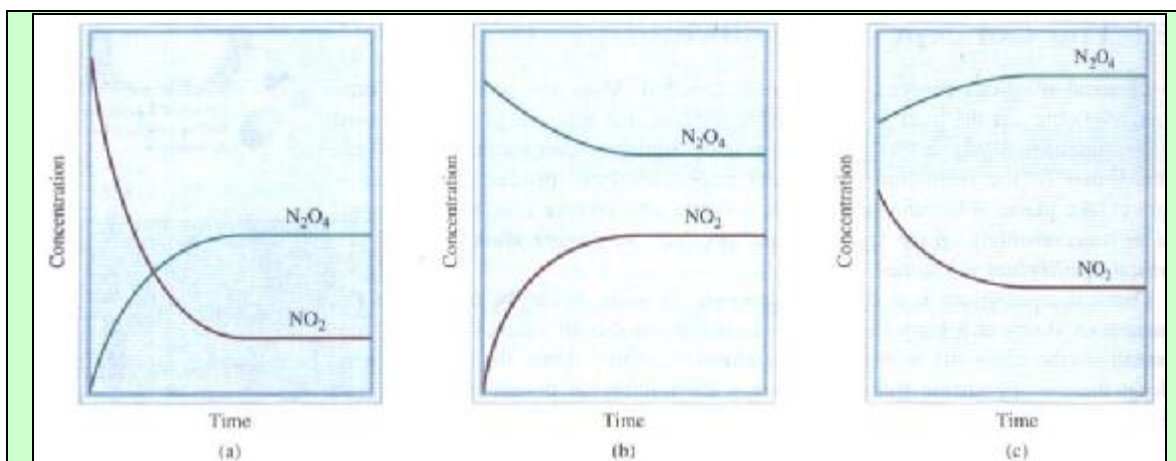
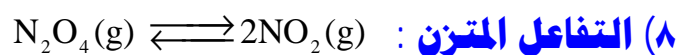
وهذه تفاعلات عكسية حيث ينعكس التفاعل عبر تفكك بروميد الهيدروجين ( $\text{HBr}$ ) الى بروم  $\text{Br}_2$ ، و  $\text{H}_2$  ، وتفكك يوديد الهيدروجين ( $\text{HI}$ ) الى اليود والهيدروجين، ويعبر عن ذلك بوضع سهم معاكس لتتكون بروميد الهيدروجين أو يوديد الهيدروجين.

**س) ما الذي وقف ضد استمرارية تحول المواد المتفاعلة الى مواد ناتجة؟**

**س) كيف يمكن أن تبقى تراكيز المواد الناتجة والمواد المتفاعلة ثابتة؟**

أثبتت الدراسات الكيميائية أن السبب هو أن المواد الناتجة من التفاعل تمتاز بمقدرتها على التفاعل فيما بينها وإنتاج المواد المتفاعلة :



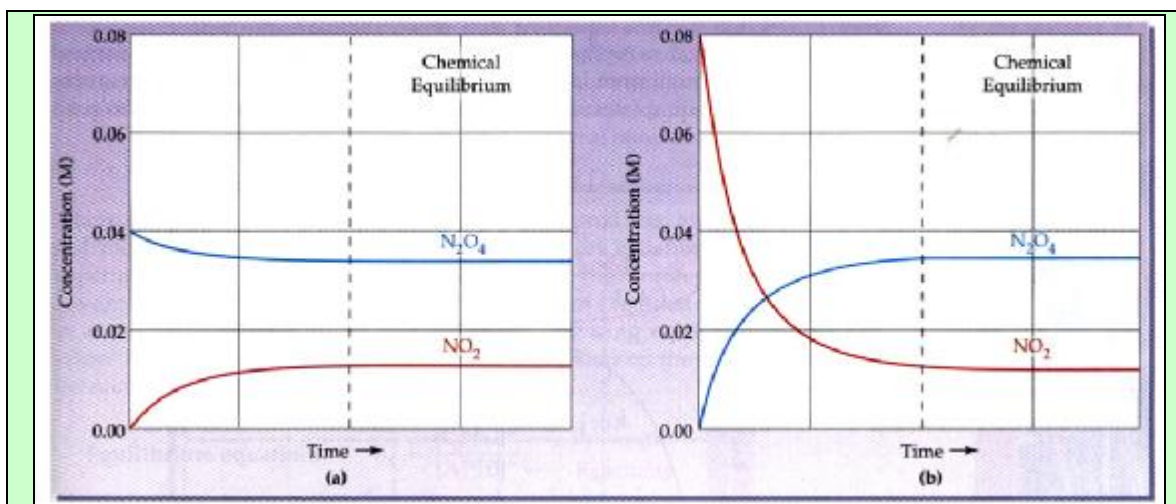


**Fig. 10 :** Change in the concentrations of  $\text{NO}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}_4$  with time, in three situations.

(a) Initially only  $\text{NO}_2$  is present.

(b) Initially only  $\text{N}_2\text{O}_4$  is present

(c) Initially a mixture of  $\text{NO}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}_4$  is present. Note that even though equilibrium is reached in all cases, the equilibrium concentrations of  $\text{NO}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}_4$  are not the same.



**Fig. 11 :** Change in the concentration of  $\text{N}_2\text{O}_4$  and  $\text{NO}_2$  with time in two experiments at  $25\text{ }^\circ\text{C}$

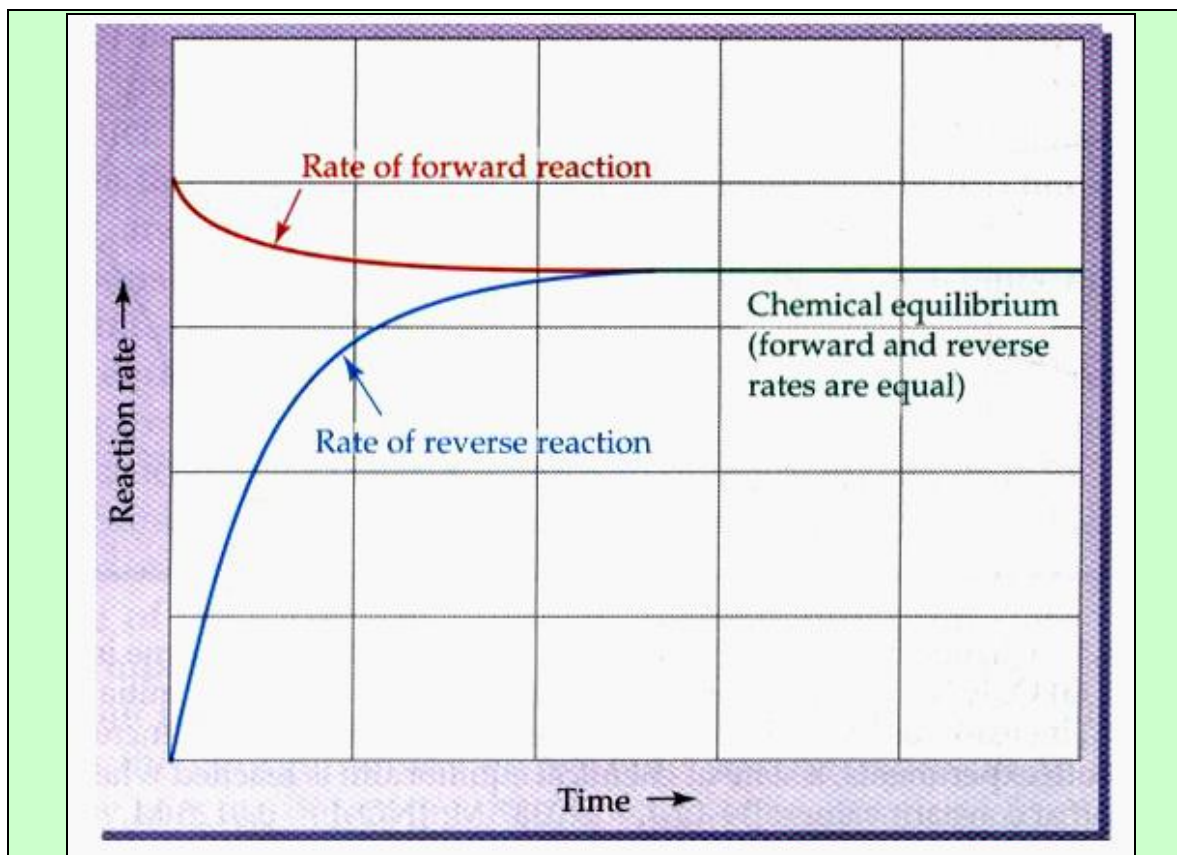
a) Only  $\text{N}_2\text{O}_4$  initially

b) only  $\text{NO}_2$  is present initially.

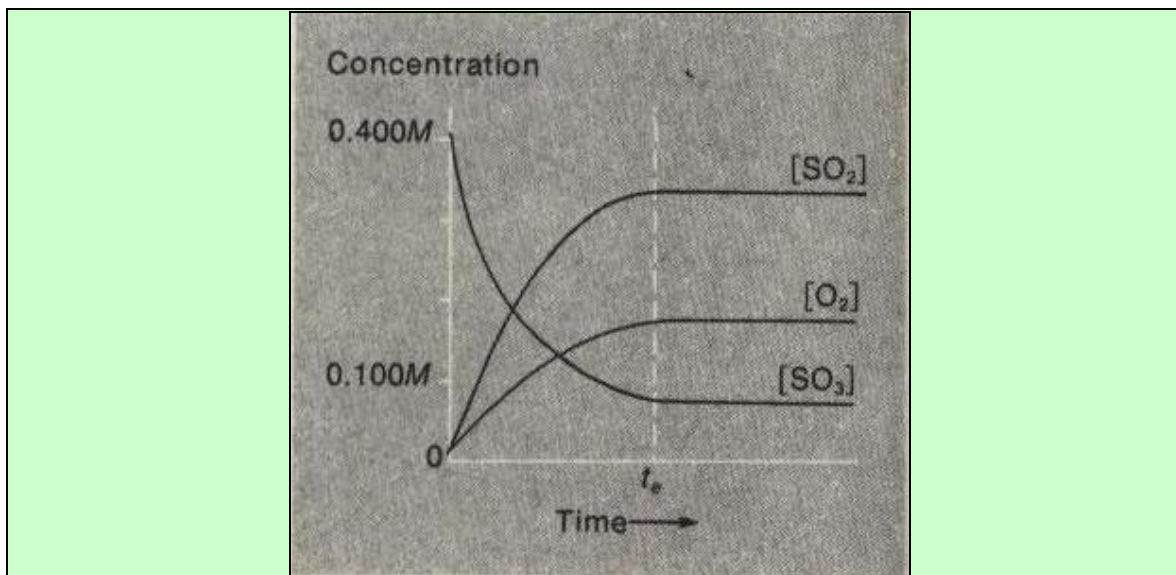
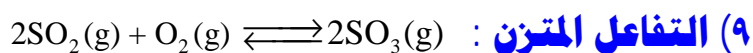
In experiment (a),  $[\text{NO}_2]$  increases as  $[\text{N}_2\text{O}_4]$  decreases.

In experiment (b),  $[\text{N}_2\text{O}_4]$  increases as  $[\text{NO}_2]$  decreases.

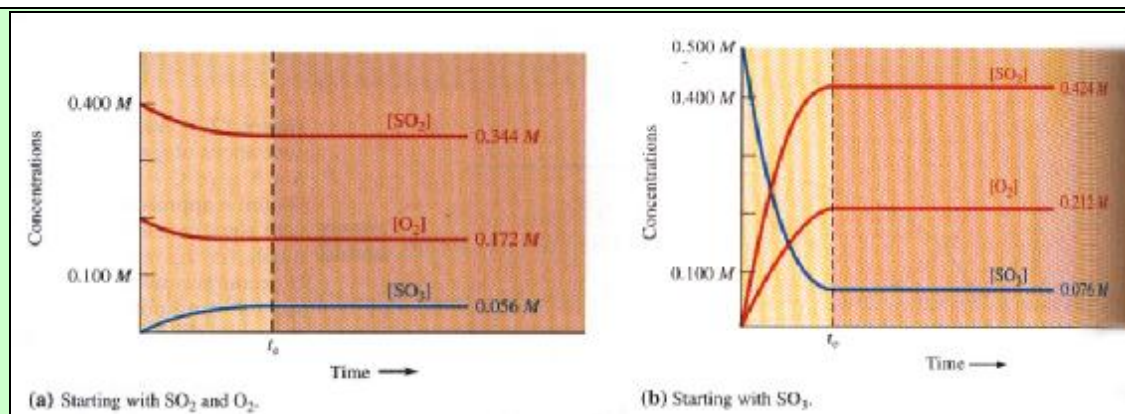
In both experiments, a state of chemical equilibrium is reached when the concentrations level at constant values :  $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0.0337\text{ M}$ ;  $[\text{NO}_2] = 0.0125\text{ M}$ .



**Fig. 12 :** Rates of the forward and reverse reactions for the decomposition of  $\text{N}_2\text{O}_4$  to  $\text{NO}_2$ . As  $\text{N}_2\text{O}_4$  is consumed, the rate of the forward reaction decreases, as  $\text{NO}_2$  is formed, the rate of the reverse reaction increases. When the two rates become equal, an equilibrium state is attained and there are no further changes in concentrations.



**Fig. 13** : Establishment of equilibrium in the  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$  system beginning with only  $\text{SO}_3$ . Greater changes in concentrations occur to establish equilibrium starting with  $\text{SO}_3$  than starting with  $\text{SO}_2$  and  $\text{O}_2$ . The equilibrium favors  $\text{SO}_2$  and  $\text{O}_2$



**Fig. 14** : Establishment of equilibrium in the  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$  system. (a) Beginning with stoichiometric amounts of  $\text{SO}_2$  and  $\text{O}_2$  and no  $\text{SO}_3$ . (b) Beginning with only  $\text{SO}_3$  and no  $\text{SO}_2$  or  $\text{O}_2$ . Greater changes in concentrations occur to establish equilibrium when starting with  $\text{SO}_3$  than when starting with  $\text{SO}_2$  and  $\text{O}_2$ . The equilibrium favors  $\text{SO}_2$  and  $\text{O}_2$

**ومن أمثلة الأوساط المتزنة طبيعياً ما يلي :**

(١) سائل  $\rightleftharpoons$  وسط بخاري مشبع لهذا السائل.

سرعة تبخر السائل تساوي سرعة تكثف بخاره.

(٢) راسب  $\rightleftharpoons$  محلول مشبع لهذا الراسب

وفي هذه الحالة فإن سرعة ذوبان المادة يساوي سرعة ترسيبها من محلولها المشبع.

**(س) صف بالشرح والرسم ما يحدث لتراكيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة في التفاعلات العكسية.**

(ج)

(١) في البداية (قبل حدوث التفاعل) كان لدينا في إناء التفاعل المواد المتفاعلة فقط.

(قبل بدء التفاعل كانت تراكيز المواد المتفاعلة عند أعلى قيمة لها وتراكيز المواد الناتجة تساوي صفراً).

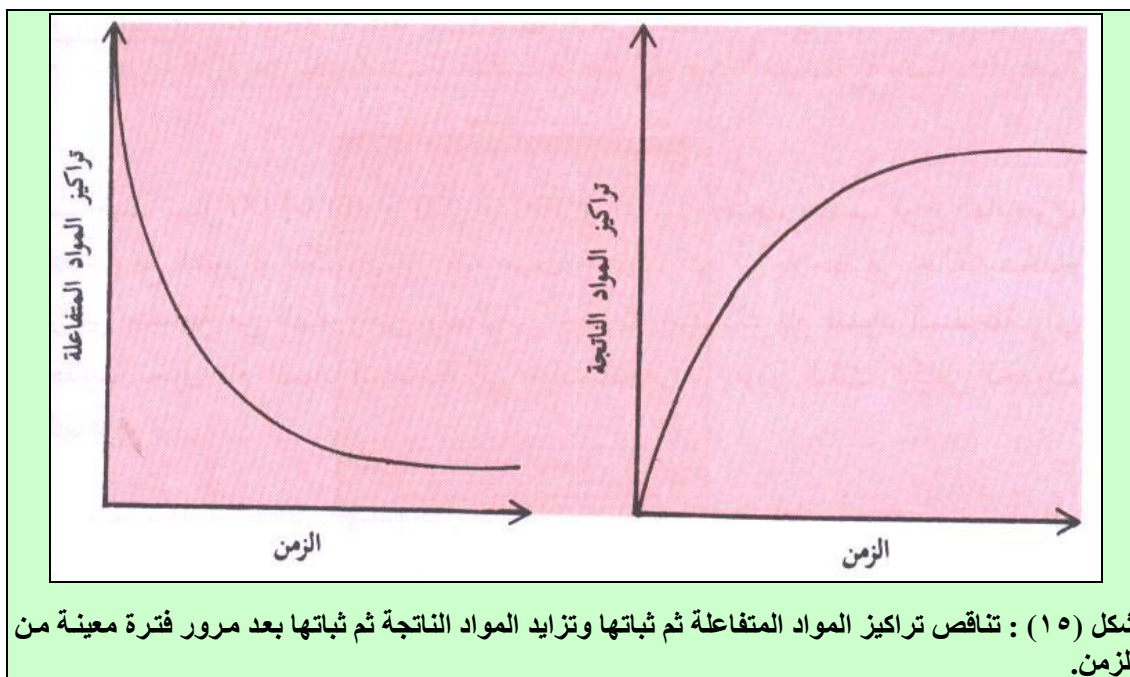
(٢) عند بدء التفاعل ومع مرور الزمن يختفي جزء من المواد المتفاعلة (تقل تراكيز المواد المتفاعلة)، ويكون اختفاء المواد المتفاعلة سريعاً في البداية ثم ينقص تدريجياً.

(٣) يبدأ تراكيز المواد الناتجة في التزايد مع مرور الزمن.

(٤) تتفاعل المواد الناتجة لتنتج المواد المتفاعلة، ويكون سرعة تفاعل المواد الناتجة بطيء في البداية ويزداد تدريجياً.

(٥) بعد مرور فترة من الزمن يتوقف نقصان تركيز المتفاعلات ويتوقف تزايد النواتج، وتثبت تراكيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة، وفي هذه الحالة نقول أن التفاعل وصل الى حالة الإتزان.





### س) ما نوع الإتزان في التفاعلات العكسية؟

ج) **إتزان نشط** (إتزان ديناميكي Dynamic Equilibrium)، حيث أن التفاعل المتزن لا يتوقف عن التفاعل بل يستمر أي أن المواد المتفاعلة تتفاعل لتنتج المواد الناتجة وفي نفس الوقت تتفاعل المواد الناتجة لتنتج المواد المتفاعلة ويستمر ذلك مع مرور الزمن. ولكن هذه التغيرات لا نستطيع أن نشعر أو نحس بها بسبب تساوي سرعتي التفاعلين الأمامي والعكسي، أي إن سببه عكسية التفاعلات الكيميائية على المستوى الجزيئي.

### س) عرف الإتزان النشط.

ج) هو استمرار التفاعلين العكسيين بالتفاعل بالسرعة نفسها. مما سبق ذكره في التفاعلات العكسية، فإن ثبات تراكيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة ما كان ليحدث لولا أن سرعتي التفاعل للمواد الناتجة (لتكوين المواد المتفاعلة ←)، والمواد المتفاعلة (لتكوين المواد الناتجة →) متساويتان، بمعنى أن سرعتي التفاعلين

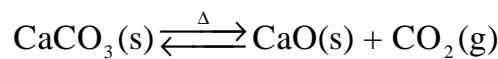
المباشر والمعاكس متساويتان، وتكون المواد المتفاعلة والمواد الناتجة في حالة توازن كيميائي ديناميكي (نشط) ، ومن هنا ينشأ الإتزان الكيميائي.

### أمثلة من الواقع توضح فكرة الإتزان النشط :

- (١) لو كان لدينا خزان ماء يفقد ماءً بمعدل (2 L/Sec) وفي المقابل هناك صنوبر يزود الخزان نفسه بمعدل (2 L/Sec) . في هذه الحالة فإن منسوب الماء ثابت ويظهر لك أن الماء لا يحدث له تغير بينما في الواقع الماء في حالة تغير مستمر.
- (٢) إذا صعد شخص سلماً كهربياً، وكان هذا السلم يتحرك للأسفل وليس للأعلى فإن المشاهد للشخص يلاحظ أحد الحالات الثلاث :
  - أ) إذا كان سرعة صعود الشخص أكبر من سرعة نزول السلم، فإنه يظهر للمشاهد وكأنه يصعد للأعلى.
  - ب) إذا كانت سرعة صعود الشخص أقل من سرعة نزول السلم، فإنه يظهر للمشاهد وكأنه ينزل للأسفل.
  - ج) إذا كانت سرعة صعود الشخص تساوي سرعة نزول السلم، فإنه يظهر للمشاهد وكأنه ثابت في مكانه.
 وفي الحالة الثالثة (ج) نقول إن الشخص والسلم في حالة اتزان، لأنهما يتحركان بنفس السرعة وفي اتجاهين متعاكسين.

### مثال توضيحي لديناميكية التفاعل المتزن

لديك التفاعل المتزن التالي :



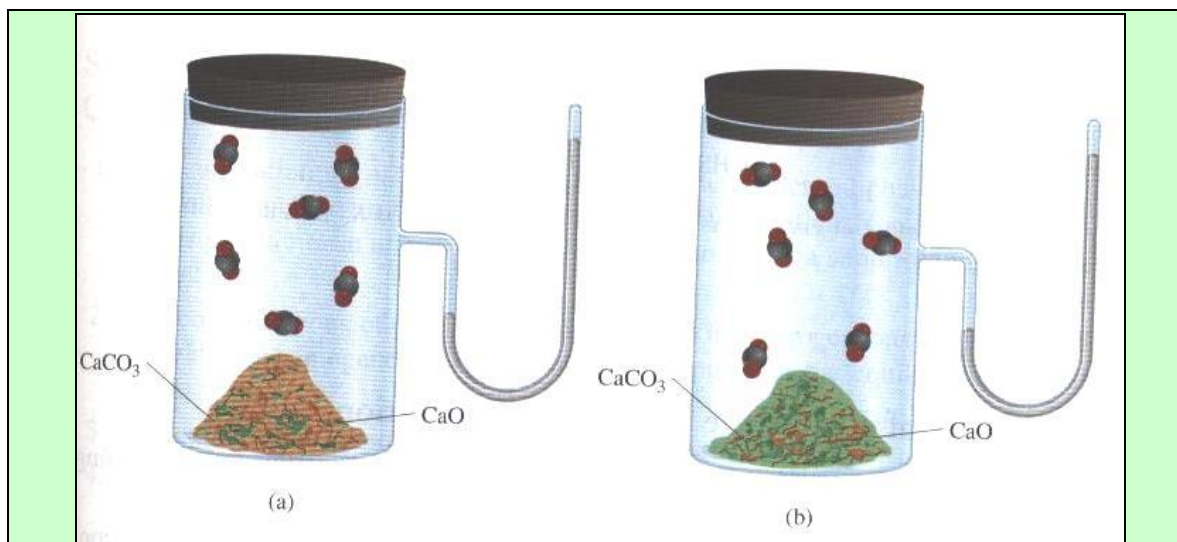
والذي تستمر فيه كربونات الكالسيوم في التحول الى CaO، و CO<sub>2</sub> كما أن CO<sub>2</sub> و CaO يستمران في تكوين CaCO<sub>3</sub> .

وليس من العسير إثبات ذلك بالتجربة كما يلي :

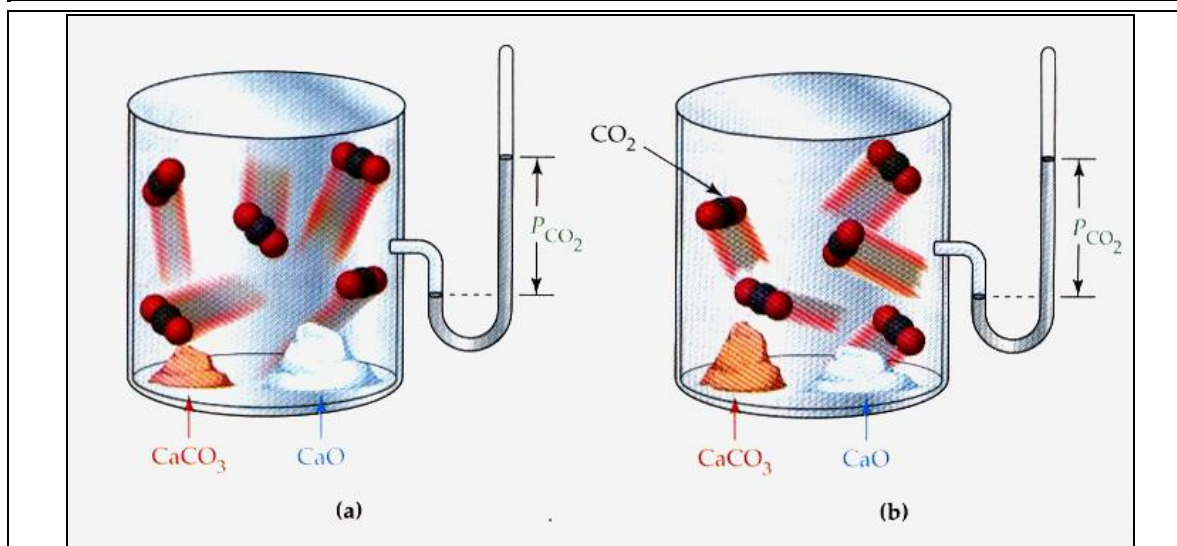
أ) تترك بعض كربونات الكالسيوم  $\text{CaCO}_3$  النقية لتتحلل عند درجة حرارة معينة، ثم يسمح لها بالوصول الى الإتزان مع أكسيد الكالسيوم  $\text{CaO}$  وضغط معين من ثاني أكسيد الكربون  $\text{CO}_2$ .

ب) يوصل هذا المفاعل مع إناء آخر يحتوي على نفس محتويات المفاعل الأول وعند نفس درجة الحرارة والضغط ولكن بعض  $\text{CO}_2$  به قد ميز بالكربون المشبع ( $^{14}\text{C}$ ). هذه العملية لا تجعل الإتزان القائم بين  $\text{CO}_2$  والمواد الصلبة يضطرب نسبة لأن الضغط ودرجة الحرارة يظلان ثابتين على الدوام.

ج) بعد فترة محددة يؤخذ جزء من المادة الصلبة ويفحص نشاطه الإشعاعي. ولقد وجد الإشعاع المميز للكربون المشع ( $^{14}\text{C}$ ) في كربونات الكالسيوم الأمر الذي يعني أن بعض  $^{14}\text{CO}_2$  قد تفاعل مع  $\text{CaO}$  ليكون  $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$  على الرغم من أن المنظومة كانت على الدوام ثابتة عند الإتزان. عند حدوث ذلك فيجب أن يتحلل جزء من  $\text{CaCO}_3$  الى  $\text{CaO}$  و  $\text{CO}_2$  لكي يبقى ضغط  $\text{CO}_2$  ثابتاً. إذاً على الرغم من أنه لم يحدث تغير صافي التكوين إلا أن التفاعلين المتعاكسين قد حدثا وأن ظروف الإتزان قد تواصلت ديناميكياً.



**Fig. 16 :** In (a) and (b) the equilibrium pressure of CO<sub>2</sub> is the same at the same temperature, despite the presence of different amounts of CaCO<sub>3</sub> (represented by orange color) and CaO (represented by green color).



**Fig. 17 :** Thermal decomposition of calcium carbonate :  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

At the same temperature, the equilibrium pressure of CO<sub>2</sub> (measured with a closed-end manometer) is the same in (a) and (b), independent of how much solid CaCO<sub>3</sub> and CaO are present.

### أهم خواص الإتزان الكيميائي

- (١) النظام الكيميائي يتجه نحو حالة الإتزان تلقائياً، بمعنى أنه يستمر بمعدل قد يكون كبيراً أو صغيراً، وأنه لا يبتعد عن حالة الإتزان تلقائياً ولكن بتأثير خارجي، مثل: تغير في الضغط أو درجة الحرارة. وبمجرد ترك النظام الكيميائي لنفسه، يبدأ في العودة الى حالة اتزان كيميائي. والسبب في سير كل النظم المعروفة الى حالة اتزان، هو الاختلاف في سرعة التفاعلات العكسية فيها، وأن حالة الإتزان الكيميائي هي حالة تساوي سرعتي التفاعلين الأمامي والعكسي في النظام الكيميائي.
- (٢) حالة الإتزان الكيميائي يمكن الوصول إليها من الناحيتين، أي ناحية المتفاعلات أو ناحية النواتج، ففي مثال التكسير الحراري لكاربونات الكالسيوم. فإننا نجد عند كل درجة حرارة معينة كمية محددة من ثاني أكسيد الكربون في اتزان مع  $\text{CaCO}_3(\text{S})$ ,  $\text{CaO}(\text{S})$
- (٣) الإتزان الكيميائي ديناميكي (نشط) ومع ذلك فإن تركيز المواد ثابت لا يتغير مع مرور الزمن بسبب أن سرعة التفاعل الأمامي تساوي سرعة التفاعل الخلفي وبالتالي فإن الخواص المنظورة والملموسة ثابتة.

### ويجب أن نتذكر ما يلي عن ثابت الإتزان لتفاعل ما :

- (١) عند حساب ثابت الإتزان، يجب مراعاة استخدام قيم تركيزات المواد عند الإتزان.
- (٢) ثابت الإتزان يساوي مقداراً ثابتاً عند درجة الحرارة الثابتة ويتغير بتغيرها.
- (٣) قيمة ثابت الإتزان تدل على مدى سير التفاعل، فإذا كانت قيمة ثابت الإتزان كبيرة، فإن ذلك يعني أن التفاعل يسير الى درجة كبيرة، أي أن تركيزات المواد الناتجة عند الإتزان عالية، أما إذا كانت قيمته صغيرة، فإن ذلك يعني أن تركيزات المواد الناتجة – عند الإتزان – منخفضة.

(س) ما الفروق التي يمكن ملاحظتها مما سبق بين التفاعل العكسي وغير العكسي؟

يمكن تلخيص أهم الفروق بين التفاعلين العكسي وغير العكسي بالجدول (١).

جدول (1) : أهم الفروق بين التفاعلات العكسية وغير العكسية

التفاعل العكسي	التفاعل غير العكسي
يحدث في اتجاهين متعاكسين ( $\rightleftharpoons$ )	يحدث في اتجاه واحد ( $\longrightarrow$ )
يتفاعل جزء من المواد المتفاعلة	تتفاعل تقريباً المواد المتفاعلة كلياً
المواد الناتجة تتفاعل مع بعضها لتعطي المواد المتفاعلة.	المواد الناتجة لا تتفاعل مع بعضها البعض

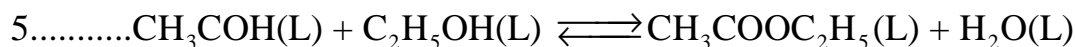
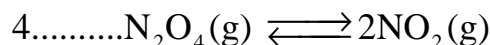
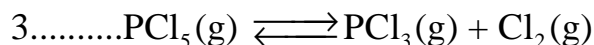
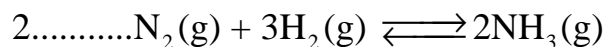
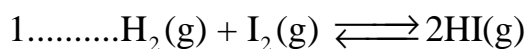
### أقسام التفاعلات الإنعكاسية

#### أ) التفاعلات الإنعكاسية (المنعكسة) المتجانسة

#### (الإتزانات الكيميائية المتجانسة)

التفاعلات المتزنة والتي تكون فيها المواد المتفاعلة والناتجة جميعها في طور (صنف) واحد تعرف باسم التفاعلات المتجانسة. ويقصد بالصنف أو الطور هنا الحالة الفيزيائية للمادة (صلبة (S)، سائلة (L)، غازية (g)).

#### أمثلة للتفاعلات المتزنة المتجانسة ما يلي :

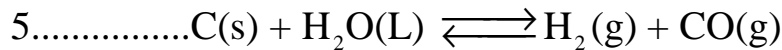
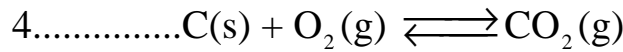
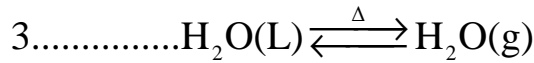
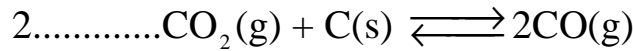
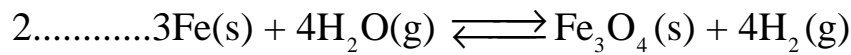
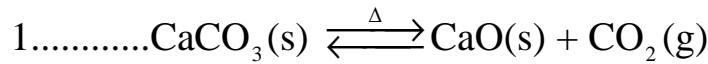


فالمواد المتفاعلة والناتجة في التفاعلات (1 - 4) في الحالة الغازية. بينما هي في الحالة السائلة في التفاعل (5).

### ب) التفاعلات الإنعكاسية (العكسية) غير المتجانسة الإتزانات الكيميائية غير المتجانسة

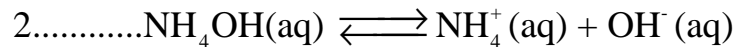
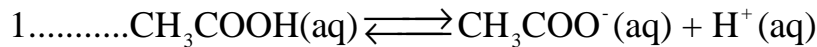
التفاعلات المتزنة والتي تختلف فيها أطوار (أصناف) المواد المتفاعلة والمواد الناتجة (أي تختلف عن بعضها في حالاتها الفيزيائية) تسمى بالإتزانات غير المتجانسة.

### أمثلة للإتزانات الكيميائية غير المتجانسة ما يلي:



### ج) الإتزان في المحاليل الإليكترولتيية

ويشمل هذا النوع تأين الأحماض والقواعد والتفاعلات الأيونية ومن أمثلتها :



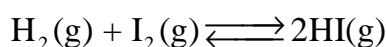
### قانون فعل الكتلة والإتزان الكيميائي

#### The Law of Mass Action and Chemical Equilibrium

وجد بالتجربة أن كل تفاعل مستقل، تكون له حالة الإتزان النوعية الخاصة به، والتي توجد في علاقة محددة بين تراكيزات المواد المتفاعلة والناجمة. ولتوضيح هذه العلاقة فإننا سنأخذ ثلاثة أمثلة توضح ذلك :

#### (١) التفاعل بين الهيدروجين واليود

قام العالمان تيلور وكريست (Taylor and Crist) في عام (١٩٤١م) بعدة تجارب مهمة للتفاعل التالي :



وابتداء التفاعل بتركيز مختلفة للمتفاعلات والنواتج، وذلك بتغيير الضغط الجزئي (Partial Pressure) لكل من المواد المتفاعلة (والموجودة في الحالة الغازية). وقد تم الحصول على النتائج المدونة في الجدول (٢) بعد الوصول الى حالة الإتزان عند درجة حرارة (698.6 K).

#### جدول (٢)

التجربة	الضغط الجزئي عند نقطة الإتزان (جو) (atm)		
	$P_{\text{H}_2(\text{g})}$	$P_{\text{I}_2(\text{g})}$	$P_{\text{HI}(\text{g})}$
1	0.16450	0.09783	0.9447
2	0.25830	0.04229	0.7763
3	0.12740	0.13390	0.9658
4	0.10340	0.17940	1.0129
5	0.02703	0.02745	0.2024
6	0.06443	0.06540	0.4821



## الفصل السادس: الإتزان الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وعند أخذ مقسوم تركيز الناتج – عند نقطة الإتزان – على حاصل ضرب تركيز كل من المواد المتفاعلة – عند نقطة الإتزان – فإننا نجد أن ناتج القسمة  $\left( \frac{[HI(g)]}{[H_2(g)][I_2(g)]} \right)$  هو مقدار غير ثابت كما يتضح من الجدول (٣) :

جدول (٣)

	$\left( \frac{[HI(g)]}{[H_2(g)][I_2(g)]} \right)$
1	58.70
2	71.07
3	56.62
4	54.60
5	272.79
6	144.41

ولكن عند قسمة مربع تركيز الناتج (عند نقطة الإتزان) على حاصل ضرب تركيزات المواد المتفاعلة (عند نقطة الإتزان)، فإننا نجد أن ناتج القسمة  $\left( \frac{[HI(g)]^2}{[H_2(g)][I_2(g)]} \right)$  هو مقدار ثابت، كما هو واضح من الجدول (٤) :

جدول (٤)

	$\left( \frac{[HI(g)]^2}{[H_2(g)][I_2(g)]} \right)$
1	55.46
2	55.17
3	54.67
4	55.31
5	55.21
6	55.16
المتوسط	55.16

وعلى ذلك فإن معادلة ثابت الإتزان تكتب على النحو التالي :

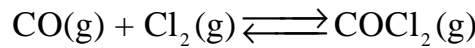
$$K = \frac{[\text{HI}(\text{g})]^2}{[\text{H}_2(\text{g})][\text{I}_2(\text{g})]} = 55.16$$

وقيمة ثابت الإتزان (55.16) هي متوسط النتائج التجريبية عند درجة حرارة 698.6

**K**

ومن الملاحظ أن تركيز كل من المتفاعلات والنواتج - عند حالة الإتزان - في معادلة ثابت الإتزان قد رفع الى أس يساوي معامل المواد المتفاعلة والنتيجة في التفاعل الموزون. وتسمى تركيزات المواد عند حالة الإتزان بالتركيزات المتزنة.

(٢) التفاعل المتزن بين الكلور (Cl<sub>2</sub>) وأول أكسيد الكربون (CO)



والجدول (٥) يوضح النتائج التي أمكن الحصول عليها بالنسبة لعدة تجارب متوالية أجريت جميعها عند درجة الحرارة نفسها ولكنها تختلف في التركيزات الابتدائية لـ Cl<sub>2</sub>, CO :

جدول (٥)

	التركيزات بوحدة مول / لتر			$\frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]}$
	[CO]	[Cl <sub>2</sub> ]	[COCl <sub>2</sub> ]	
1	1.21	0.21	0.79	0.321
2	1.00	1.00	3.10	0.322
3	0.43	0.43	0.57	0.324
4	0.66	1.66	3.34	0.328
المتوسط				0.324

وعلى الرغم من أن التركيزات المتزنة تتغير من تجربة الى أخرى، إلا أنه يوجد علاقة وحيدة تصلح لجميع التجارب، وهي قسمة تركيز (COCl<sub>2</sub>) على حاصل ضرب تركيز

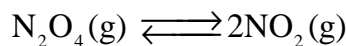
## الفصل السادس: الإتزان الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

(CO) و (Cl<sub>2</sub>) فإن العدد (0.32) هو الذي ينتج في كل مرة ويكون هذا العدد مميزاً لهذا التفاعل، وهو ثابت الإتزان لهذا التفاعل. وهو يختلف فقط مع تغيرات الحرارة. وأينما وجد (CO) و (Cl<sub>2</sub>) و (COCl<sub>2</sub>) معاً في حالة اتزان، فإن التركيزات لهذه المواد يجب أن تكون ذات قيم تفي بالشرط التالي :

$$\frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = 0.324 \text{ litre mol}^{-1}$$

(٣) التفاعل المتزن بين غازي NO<sub>2</sub> , N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> :

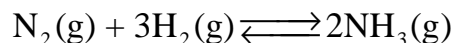


والجدول (٦) يوضح النتائج التي أمكن الحصول عليها بالنسبة لعدة تجارب متوالية أجريت جميعها عند درجة الحرارة نفسها (25 °C) ولكنها تختلف في التركيزات الابتدائية لـ NO<sub>2</sub> , N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> :

جدول (٦)

معلومات عن التركيز عند 25 °C للتفاعل : N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g) ⇌ 2NO <sub>2</sub> (g)					
رقم التجربة	التركيز الابتدائي		التركيز عند الإتزان		تعبير ثابت الإتزان
	[N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	[NO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	[NO <sub>2</sub> ]	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
1	0.0400	0.0000	0.0337	0.0125	4.64 × 10 <sup>-3</sup>
2	0.0000	0.0800	0.0337	0.0125	4.64 × 10 <sup>-3</sup>
3	0.0600	0.0000	0.0522	0.0156	4.66 × 10 <sup>-3</sup>
4	0.0000	0.0600	0.0246	0.0107	4.65 × 10 <sup>-3</sup>
5	0.0200	0.0600	0.0429	0.0141	4.63 × 10 <sup>-3</sup>

## ٤) التفاعل المتزن بين غازي النيتروجين والهيدروجين



والجدول (٧) يوضح النتائج التي أمكن الحصول عليها بالنسبة لعدة تجارب متوالية أجريت جميعها عند درجة الحرارة نفسها ولكنها تختلف في التركيزات الابتدائية لـ  $\text{N}_2$  و  $\text{H}_2$ :

جدول (٧)

$[\text{H}_2]$	$[\text{N}_2]$	$[\text{NH}_3]$	$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$
1.150	0.750	$1.23 \times 10^{-2}$	$5.98 \times 10^{-2}$
0.500	1.00	$8.66 \times 10^{-2}$	$6.00 \times 10^{-2}$
1.35	1.15	$4.12 \times 10^{-1}$	$6.00 \times 10^{-2}$
2.43	1.85	1.27	$6.08 \times 10^{-2}$
1.47	0.750	$3.76 \times 10^{-1}$	$5.93 \times 10^{-2}$
المتوسط			$6.00 \times 10^{-2}$

وفي التفاعلات التي تتضمن غازات، تكون الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة والناجمة من التفاعل متناسبة مع تركيزاتها المولارية. لذلك، يمكن كتابة تعبير ثابت الإتزان لهذه التفاعلات باستعمال الضغوط الجزئية بدلاً من التراكيز. فمثلاً يمكن التعبير عن شرط الإتزان للتفاعل بين النيتروجين  $\text{N}_2(\text{g})$  والهيدروجين  $\text{H}_2(\text{g})$ .

$$K_p = \frac{P^2(\text{NH}_3)}{P(\text{N}_2) \times P^3(\text{H}_2)}$$

والرمز  $K_p$  يستعمل ليبدل على ثوابت الإتزان المشتقة من الضغوط الجزئية، و  $K_c$  لتدل على ثوابت الإتزان عن وجود التركيزات المولارية في تعبير فعل الكتلة. وعموماً فإن  $(K_p, K_c)$  ليسا متساويين عددياً إلا في حالة التفاعل المتجانس الغازي الذي عدد مولات المتفاعلات الغازية يساوي عدد النواتج الغازية  $(n_p = n_r)$ .

والتعبير السابق لثابت الإتزان يعرف بتعبير فعل الكتلة كما سنأخذ لاحقاً. وقد كتب تعبیر فعل الكتلة بالتركيزات (أو الضغوط الجزئية) للنواتج في البسط وللمواد المتفاعلة في المقام. ولما كان هذا الكسر مساوياً لمقدار ثابت عند الإتزان، فإن مقلوبه أيضاً يجب أن يكون مقداراً ثابتاً. وبذلك :

$$K_p = \frac{P^2(\text{NH}_3)}{P(\text{N}_2) \times P^3(\text{H}_2)}, \quad K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \times [\text{H}_2]^3}$$

$$K_p' = \frac{1}{K_p} = \frac{P(\text{N}_2) \times P^3(\text{H}_2)}{P^2(\text{NH}_3)}, \quad K_c' = \frac{1}{K_c} = \frac{[\text{N}_2] \times [\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2}$$

ويعتبر كلا الوصفين لحالة الإتزان صحيحاً. إلا أن الكيميائيين قد اختاروا، بشكل مطلق (اعتباطي، عشوائي) الى حد ما، أن يكتب تعبیر الإتزان، دائماً، بحيث تظهر التركيزات أو الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة في المقام. وذلك يسمح لنا بجدولة (تبويب) ثوابت الإتزان دون أن يبين (يصرح) شكل تعبیر فعل الكتلة.

أدت حالة الإتزان للتفاعل الكيميائي عند ثبوت درجة الحرارة الى أول قانون تقريبي عرف فيما بعد (١٨٦٦ - ١٨٦٧م) بقانون فعل الكتلة وقد أكتشف بواسطة العالمين النرويجيين كاتو ماكسيميليان جولدبيرغ (Cato Mximilian Guldberg) وبيتر واج (Peter Waage) عام ١٨٥٤م.

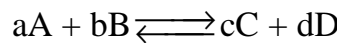
## نص قانون فعل الكتلة :

- هناك نصوص متعددة لهذا القانون كلها تقود لنفس المدلول ومنها :
- "معدل التفاعل الكيميائي يتناسب مع الكتلة النشطة للمواد المتفاعلة".
  - "عند ثبوت درجة الحرارة فإن سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب طردياً مع الكتلة الفعالة من المواد المتفاعلة وهذه الكتل الفعالة تتناسب طردياً مع التركيز".
  - "النسبة بين حاصل ضرب تراكيز المواد الناتجة عند الإتزان كل منها مرفوع لأس يساوي عدد مولاته في المعادلة الكيميائية، وحاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة عند الإتزان كل منها مرفوع لأس يساوي عدد مولاته في المعادلة الكيميائية".
- وهذه النسبة تساوي مقدراً ثابتاً لنفس التفاعل ولا تتغير بتغير الظروف عدا ظرف درجة الحرارة.

وهذه النسبة تسمى بتعبير فعل الكتلة (Mass Action Expression)

(س) بماذا عرف الثابت  $K$ ؟

عرف باسم ثابت الإتزان الكيميائي (Equilibrium Constant) ويرمز له بالرمز  $K_{eq}$  أو اختصاراً  $K$  (عند استخدام التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة والناتجة في معادلة الإتزان فإن ثابت الإتزان يرمز له بالرمز  $K_c$  أما عند استخدام الضغوط الجزئية فيرمز له بالرمز  $K_p$ )، حيث أن  $K$  للتفاعل المتزن:



$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

وهو عبارة عن النسبة بين ثابت تناسب سرعة التفاعل الأمامي، وثابت سرعة التفاعل الخلفي.

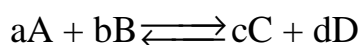
$$K = \frac{k_f}{k_b}$$

أو هو حاصل ضرب تركيزات المواد الناتجة عند الإتزان مرفوعاً لأس عدد جزيئاتها، مقسوماً على حاصل ضرب تركيزات المواد المتفاعلة عند الإتزان مرفوعاً لأس عدد جزيئاتها. وثابت الإتزان كمية يجب أن تحسب من نتائج تجريبية.

### الاشتقاق الكيناتيكي لقانون الإتزان الكيميائي

#### Kinetic Derivation of the Law of Chemical Equilibrium

لدينا التفاعل المتزن التالي:



وبافتراض أن سرعة التفاعل المباشر هي (Rate (f) وسرعة التفاعل المعاكس هي (Rate (r) حيث أن :

$$\text{Rate}(f) \propto [A]^a \cdot [B]^b \Rightarrow \text{Rate}(f) = K_f [A]^a \cdot [B]^b$$

$$\text{Rate}(r) \propto [C]^c \cdot [D]^d \Rightarrow \text{Rate}(r) = K_r [C]^c \cdot [D]^d$$

حيث  $K_f$  : ثابت سرعة التفاعل المباشر،  $K_r$  : ثابت سرعة التفاعل المعاكس.

وعند الإتزان تكون سرعتا التفاعلين (المباشر والمعاكس) متساويتين :

$$\text{Rate (f)} = \text{Rate (r)}$$

$$K_f [A]^a \cdot [B]^b = K_r [C]^c \cdot [D]^d \quad (\% [A]^a \cdot [B]^b, K_r)$$

$$\frac{K_f [A]^a \cdot [B]^b}{K_r [A]^a \cdot [B]^b} = \frac{K_r [C]^c \cdot [D]^d}{K_r [A]^a \cdot [B]^b}$$

$$\frac{K_f}{K_r} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

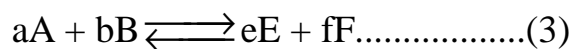
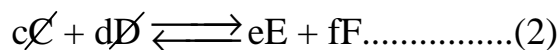
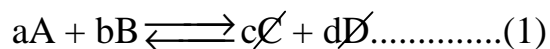
$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

### الإتزان الكيميائي والحركية الكيميائية

### CHEMICAL EQUILIBRIUM AND CHEMICAL KINETICS

بعض التفاعلات تمر في خطوة واحدة والبعض الآخر يمر في أكثر من خطوة. التفاعل الأولي هو التفاعل الذي تكون خطواته واحدة، بينما التفاعل المعقد له أكثر من خطوة.

#### مثال للتفاعل المعقد :





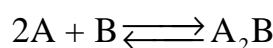
$$K_1 = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

$$K_2 = \frac{[E]^e \cdot [F]^f}{[C]^c \cdot [D]^d}$$

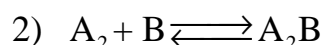
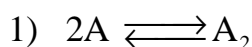
$$K_3 = K_1 \times K_2 = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \times \frac{[E]^e \cdot [F]^f}{[C]^c \cdot [D]^d} = \frac{[E]^e \cdot [F]^f}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

**مثال (1)**

استنتج قانون الإتزان للتفاعل التالي من قانون سرعة التفاعل :



علماً بأن التفاعل يمر بخطوتين وهما :

**الحل**

نوجد قانون الإتزان للخطوة الأولى ( $2A \rightleftharpoons A_2$ ) كما يلي :

$$R_f = k_f [A]^2 \quad \text{سرعة التفاعل الأمامي}$$

$$R_r = k_r [A_2] \quad \text{سرعة التفاعل العكسي}$$

وعند الإتزان فإن سرعة التفاعل الأمامي ( $R_f$ ) تساوي سرعة التفاعل العكسي ( $R_r$ )

$$k_f [A]^2 = k_r [A_2]$$

$$K_1 = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[A_2]}{[A]^2}$$

ثانياً / نوجد قانون ثابت الإتزان للخطوة الثانية من التفاعل ( $A_2 + B \rightleftharpoons A_2B$ )

سرعة التفاعل الأمامي :  $R_f = k_f [A_2] \times [B]$

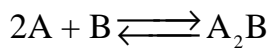
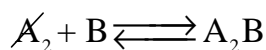
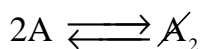
سرعة التفاعل العكسي :  $R_r = k_r [A_2B]$

وعند الإتزان فإن سرعة التفاعل الأمامي ( $R_f$ ) = سرعة التفاعل العكسي ( $R_r$ )

$$k_f [A_2] \times [B] = k_r [A_2B]$$

$$K_2 = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[A_2B]}{[A_2] \times [B]}$$

وحاصل جمع التفاعلين (1, 2) يعطي التفاعل المطلوب :



وبالتالي فإن ثابت الإتزان للتفاعل الكلي هو :

$$K = k_1 \times k_2$$

$$K = \frac{[A_2]}{[A]^2} \times \frac{[A_2B]}{[A_2] \times [B]}$$

$$K = \frac{[A_2B]}{[A]^2 \times [B]}$$

## طرق التعبير عن ثابت الإتزان (الإتزان) الكيميائي

## Methods of Expressing the Chemical Equilibrium Constant

ثابت الإتزان هو مقدار ثابت يعبر عن حالة الإتزان التي تصل إليها مجموعة من المواد الكيميائية المتفاعلة عكسياً عندما تكون سرعتها التفاعلين العكسيين متساوية. وقيمة ثابت الإتزان ثابتة عند درجة حرارة معينة ويتم الحصول عليه تجريبياً. ومن قانون فعل الكتلة فإن هذا الثابت له قيمة هي عبارة عن كسر بسطه حاصل ضرب تراكيز المواد الناتجة ومقامه حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة، مرفوع تركيز كل مادة منها الى أس يساوي معاملها في المعادلة الموزونة.

والتفاعلات التي تكون تامة (غير عكسية) والتي تمثل بسهم واحد الى الأمام، لا يكتب لها قانون ثابت اتزان.

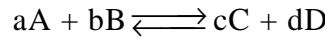
## العوامل المؤثرة على ثابت الإتزان :

(١) طبيعة المواد الداخلة والناتجة من التفاعل (٢) درجة الحرارة.  
ويعبر عن ثابت الإتزان  $K$  بعدة طرق منها :

## (١) ثابت الإتزان بدلالة التراكيز المولارية

## Equilibrium Constant in Terms of Molar Concentrations

عند قياس تراكيز المواد المتوازنة بالمولارية فإن ثابت الإتزان  $K$ ، يرمز له بالرمز  $(K_c)$  حيث أن الحرف التحتي (c) يدل على كلمة تركيز (concentration). ويكتب ثابت الإتزان أحياناً بوحدات وأحياناً أخرى بدون وحدات، ويعتمد هذا على عدد المواد الناتجة وعدد المواد المتفاعلة فإذا كان عدد النواتج مساو لعدد المتفاعلات كان  $K_c$  بدون وحدة.



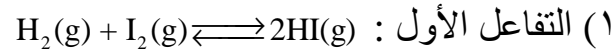
$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

فإذا كان (  $a = b = c = d$  ) متساوية فإن  $K_c$  بدون وحدات.

$$K_c = \frac{(\text{mol.L}^{-1})^2 (\text{mol.L}^{-1})^2}{(\text{mol.L}^{-1}) \cdot (\text{mol.L}^{-1})} = (\text{mol.L}^{-1})^2 \quad \text{فإن } (a = b = 1, c = d = 2)$$

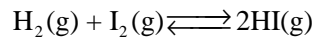
### مثال (٢)

بين لكل من التفاعلين التاليين فيما إذا كانت قيمة  $K_c$  ستكون ذات وحدة أو لا.



### الحل

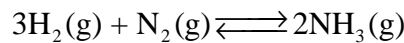
#### التفاعل الأول :



$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(\text{mol.L}^{-1})^2}{(\text{mol.L}^{-1})(\text{mol.L}^{-1})}$$

وبالتالي فإن  $K_c$  ليس لها وحدة.

#### التفاعل الثاني :

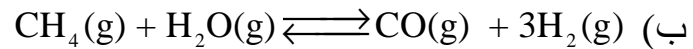
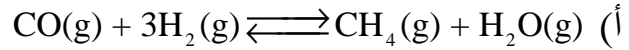


$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 \cdot [N_2]} = \frac{(\text{mol.L}^{-1})^2}{(\text{mol.L}^{-1})^3 (\text{mol.L}^{-1})} = \text{mol}^{-2} \text{ L}^2$$

وبالتالي فإن  $K_c$  وحدتها  $\text{mol}^{-2} \text{ L}^2$

## مثال (٣)

أكتب معادلة ثابت الإتزان ( $K_c$ ) للتفاعلات التالية :



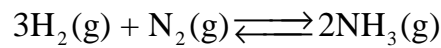
## الحل

$$K_c = \frac{[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]^3} \quad (\text{أ})$$

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]^3}{[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{ب})$$

## مثال (٤)

وضع العالم هابر وزملاؤه في أحد التجارب التي أجروها خليطاً من الهيدروجين والنتروجين في إناء التفاعل، وحينما وصل النظام الى الإتزان عند درجة حرارة  $(427^\circ\text{C})$  :



وجد أن تركيز كل من الهيدروجين والنتروجين والأمونيا هو :

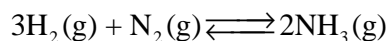
$$[\text{H}_2] = 0.1207 \text{ M}$$

$$[\text{N}_2] = 0.0402 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = 0.00272 \text{ M}$$

احسب ثابت الإتزان  $K_c$ .

## الحل



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]}$$

$$K_c = \frac{(0.00272)^2}{(0.1207)^3 \times (0.0402)}$$

$$K_c = 0.105 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2$$

## ٢) ثابت الإتزان بدلالة الضغوط الجزئية

## Equilibrium Constant in Terms of Partial Pressure

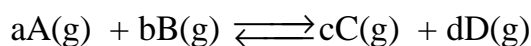
إن كثيراً من الإتزانات الكيميائية تكون بين مواد غازية أو تشترك فيها مواد غازية، وكثيراً ما يكون من المناسب التعرف على كمية الغاز بدلالة ضغطه، حيث يرتبط ضغط الغاز (P) بكميته (عدد المولات) (n) عبر القانون العام للغازات :

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{n}{V}RT$$

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \Rightarrow \frac{n}{V} = P (RT)^{-1}$$

$$C = P(RT)^{-1}$$

حيث C تعبر عن التركيز المولاري الذي يرمز له بقوسين : [ ] ونرمز لثابت الإتزان بالرمز  $K_p$  عند التعبير بالضغوط الجزئية. وإذا كانت المواد في التفاعل التالي في الحالة الغازية :



فإن ثابت الإتزان بدلالة الضغوط الجزئية هو :

$$K_p = \frac{P_{(C)}^c \times P_{(D)}^d}{P_{(A)}^a \times P_{(B)}^b}$$

### ملحوظة :

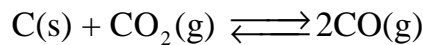
- يستخدم قانون  $K_p$  إذا كانت المواد في الحالة الغازية فقط، لأن الضغط لا يؤثر إلا على الغاز.
- المواد التي تكون في حالة صلبة (S) أو سائلة (L) (كمذيب) لا تكتب تراكيزها في قانون ثابت الإتزان وذلك لأن تركيزها يبقى ثابتاً أثناء التفاعل الكيميائي (تعتبر قيمتها تساوي الوحدة) مهما اختلفت كميتها عند درجة حرارة معينة.

### مثال (٥)

لديك معادلة الإتزان التالية :  $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$

أكتب معادلة ثابت الإتزان بدلالة التراكيز المولارية ( $K_c$ ) وبدلالة الضغوط الجزئية ( $K_p$ ).

### الحل



$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

$$K_p = \frac{P_{(CO)}^2}{P_{(CO_2)}}$$

## مثال (٦)

لديك التفاعل المتزن التالي :  $\text{Cu(s)} + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)}$

أكتب ثابت الإتزان بدلالة التراكيز المولارية  $K_c$

## الحل

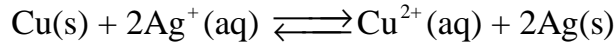
$$K_c = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

## دلالة قيمة ثابت الإتزان

- (١) إذا كانت قيمة ثابت الإتزان كبيرة (أكبر من الرقم واحد بكثير) فهذا دلالة أن معظم المواد المتفاعلة تحولت الى نواتج (المواد الناتجة موجودة بكمية كبيرة).
- (٢) إذا كانت قيمة ثابت الإتزان صغيرة (أقل من الرقم واحد بكثير) فهذا دلالة أن النظام يحتوي بشكل أساسي على المواد المتفاعلة (المواد المتفاعلة موجودة بكمية أكبر وأن اتجاه التفاعل الى اليسار أي جهة المتفاعلات).
- (٣) أما إذا كانت قيمة  $K$  ليست بالكبيرة أو الصغيرة بالمقارنة مع الواحد ( $1 \times 10^1$ ) فإن مقادير النواتج والمتفاعلات الموجودة عند الإتزان تكون متقاربة الى حد ما.
- (٤) أما بالنسبة للتفاعلات غير العكسية حيث لا يتبقى من المواد المتفاعلة إلا كميات ضئيلة نتيجة تحولها التام الى مواد ناتجة، تكون قيمة  $K_c$  ، تساوي ما لا نهاية.
- (٥) يمكن من مقارنة قيمة ثابت الإتزان  $K$  لتفاعل عند درجة حرارة معينة بالقيمة عند زمن معين لمواد مزجت مع بعضها ولتكن هذه القيمة ( $Q$ ) (حاصل التفاعل Reaction Quotient) فإذا كانت ( $K = Q$ ) فإن التفاعل في حالة اتزان، أما إذا لم يتساويا ( $K \neq Q$ ) فإن التفاعل غير متزن.



## مثال (٧)



$$K_c = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 2 \times 10^{15}$$

وهذا الثابت كبير ويدل على أن معظم المواد المتفاعلة تحولت الى نواتج.

## مثال (٨)

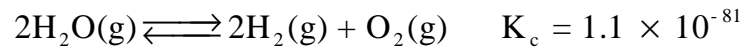
تفاعل الهيدروجين مع الكلور:



عند درجة  $25^\circ\text{C}$  ، وقيمة  $K$  الكبيرة جداً تخبرنا بأنه، عند الإتزان، يتقدم التفاعل بعيداً (كثيراً) نحو الاكتمال. فإذا خلط (1 mol) من  $(\text{H}_2)$  ،  $(\text{Cl}_2)$  ، سيبقى جزء صغير جداً من  $\text{H}_2$  ,  $\text{Cl}_2$  دون تفاعل عند الإتزان.

## مثال (٩)

تحلل بخار الماء عند درجة حرارة الغرفة ( $25^\circ\text{C}$ ):



وبالنظر الى قيمة  $K_c$  الصغيرة جداً، نستطيع أن نستنتج أن التحلل يحدث الى درجة صغيرة جداً فقط.

## مثال (١٠)

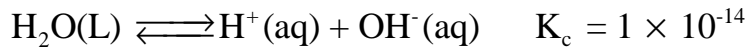


$$K_c = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 1.7 \times 10^{-10}$$

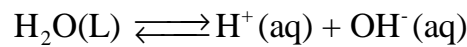
وهذا الثابت صغير ويدل على أن معظم المواد المتفاعلة لم تتحول الى نواتج.

**مثال (١١)**

تفكك الماء الى أيونات :



ومن قيمة  $K_c$  الصغيرة جداً فإن تفكك الماء إلى أيونات ضعيف جداً.



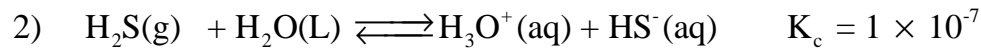
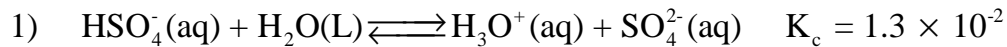
$$K_c = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$$

ويرمز لثابت تفكك الماء في الغالب بالرمز  $(K_w)$  بدلاً من  $(K_c)$  :

$$K_w = 1 \times 10^{-14}$$

**مثال (١٢)**

أي من التفاعلين يميل أكثر نحو تكوين النواتج (نحو الإكتمال) :

**الحل**

التفاعل الأول يميل أكثر نحو تكوين النواتج لأن قيمة ثابت الإتزان له كبيرة.

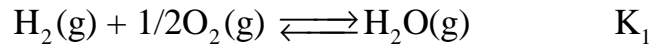
## حساب قيمة ثابت الإتزان من خلال المعادلات

## ملاحظات يجب مراعاتها عند حل مسائل ثابت الإتزان :

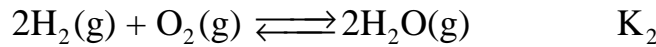
(١) إذا ضرب تفاعل ما في معامل ما (رقم ما مثلاً) فإن ثابت الإتزان الجديد يرفع الى أس يساوي ذلك المعامل.

## مثال توضيحي :

لديك التفاعل المتزن التالي :



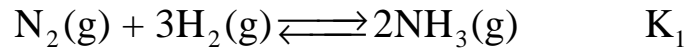
فإذا ضرب هذا التفاعل في العدد (2) فإن ثابت الإتزان الجديد ( $K_2$ ) هو نفس ثابت الإتزان القديم ( $K_1$ ) لكنه مرفوع الى أس يساوي (2)



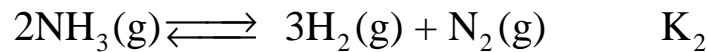
$$K_2 = (K_1)^2$$

(٢) إذا عكس اتجاه تفاعل ما فإن ثابت الإتزان الجديد يساوي عكس ثابت الإتزان الأول.

## مثال توضيحي :



وعند عكس التفاعل السابق :



وبالتالي فإن :

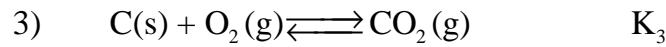
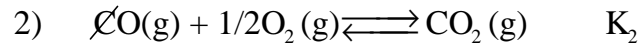
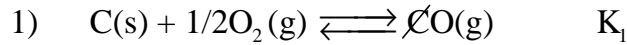
$$K_2 = \frac{1}{K_1} = (K_1)^{-1}$$

## الفصل السادس: الإتزان الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

٣) إذا كان التفاعل مركباً من مجموعة تفاعلات فإن ثابت اتزان التفاعل الكلي يساوي حاصل ضرب ثوابت اتزان كل التفاعلات المكونة له.

### مثال توضيحي :



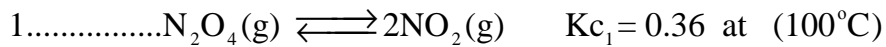
والمعادلة الثالثة ناتجة عن جمع المعادلتين الأولى والثانية .

ويكون ثابت الإتزان للمعادلة الثالثة :

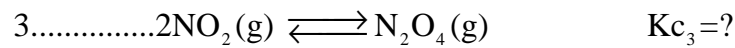
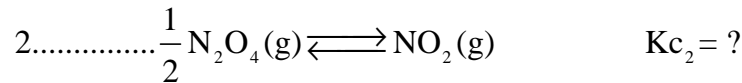
$$K_3 = K_2 \times K_1$$

### مثال (١٣)

إذا كانت  $K_c$  للتفاعل التالي هي :

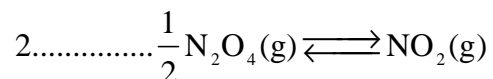


احسب ثابت الإتزان عند نفس درجة الحرارة للتفاعلين التاليين :



### الحل

المعادلة الثانية :



هي عبارة عن المعادلة الأولى إلا أنها مضروبة في (1/2) لذلك فثابت الإتزان لها هو نفسه للمعادلة الأولى مرفوع الى أس (1/2) ، أي أن قيمة ثابت الإتزان للمعادلة الثانية هو الجذر التربيعي لثابت اتزان المعادلة الأولى.

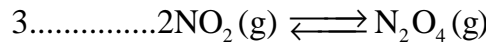
$$Kc_2 = (Kc_1)^{1/2}$$

$$Kc_2 = \sqrt{Kc_1}$$

$$Kc_2 = \sqrt{0.36}$$

$$Kc_2 = 0.6$$

### المعادلة الثالثة :



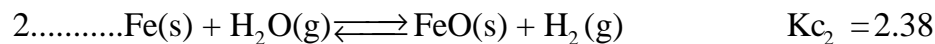
هذه المعادلة هي عكس المعادلة الأولى، وبالتالي فإن  $Kc_3$  هو معكوس  $Kc_1$  كما يلي :

$$Kc_3 = \frac{1}{Kc_1}$$

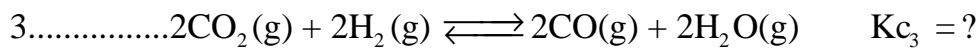
$$Kc_3 = \frac{1}{0.36} = 2.8$$

### مثال (١٤)

أعطيت المعلومات التالية عن التفاعلين التاليين عند (973 °C) :



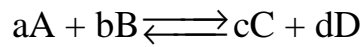
فما ثابت الإتزان للتفاعل التالي عند نفس درجة الحرارة :



**الحل**

### العلاقة بين $K_c$ ، $K_p$ Relationship between $K_p$ , $K_c$

لديك التفاعل المتزن التالي:



وبدلالة التركيز فإن ثابت الإتزان :

$$K_c = \frac{[E]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

وبما أن العلاقة بين الضغط والتركيز المولاري هي :

$$\frac{n}{V} = P (RT)^{-1}$$

فإن تراكيز المواد (A, B, C, D) بدلالة الضغط هي :

$$[A]^a = \frac{P_A^a}{(RT)^a} = P_A^a (RT)^{-a}, \quad [B]^b = \frac{P_B^b}{(RT)^b} = P_B^b (RT)^{-b}$$

$$[C]^c = \frac{P_C^c}{(RT)^c} = P_C^c (RT)^{-c}, \quad [D]^d = \frac{P_D^d}{(RT)^d} = P_D^d (RT)^{-d}$$

وبالتالي نعوض بهذه القيم في المعادلة :

$$K_c = \frac{[E]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

وتصبح  $K_p$  :

$$K_C = \frac{[E]^e \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

$$K_C = \frac{(P_C)^c (RT)^{-c} \cdot (P_D)^d (RT)^{-d}}{(P_A)^a (RT)^{-a} \cdot (P_B)^b (RT)^{-b}}$$

$$K_C = \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} \times \frac{(RT)^{-(c+d)}}{(RT)^{-(a+b)}}$$

$$K_C = K_P \cdot (RT)^{-(c+d) + (a+b)}$$

$$K_C = K_P \cdot (RT)^{(a+b) - (c+d)} \dots\dots\dots (\text{divided by } (RT)^{(a+b) - (c+d)})$$

$$\frac{K_C}{(RT)^{(a+b) - (c+d)}} = \frac{K_P \cdot (RT)^{(a+b) - (c+d)}}{(RT)^{(a+b) - (c+d)}}$$

$$K_P = K_C (RT)^{(c+d) - (a+b)}$$

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n_g}$$

حيث :

$(\Delta n_g)$  الفرق بين عدد مولات الغازات الناتجة وعدد مولات الغازات المتفاعلة.

ولنفس التفاعل فإن  $(R, \Delta n_g)$  ثابتة، و  $K_C$  ثابت عند ثبوت درجة الحرارة.

وبالتالي فإن :

$$K_C (RT)^{\Delta n_g} = \text{constant}$$

وبالتالي فإن :

$$\frac{[P_C]^c [P_D]^d}{[P_A]^a [P_B]^b} = \text{constant}$$

وهذا المقدار الثابت هو ( $K_p$ ) حيث يدل الرمز ( $P$ ) التحتي على استخدام الضغوط لقياس قيمة هذا الثابت.

$$K_p = \frac{[P_C]^c \cdot [P_D]^d}{[P_A]^a \cdot [P_B]^b}$$

حيث  $K_p$  ثابت الإتزان الكيميائي بدلالة الضغوط.

والعلاقة التي تربط بين  $K_p$  و  $K_c$  :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g}$$

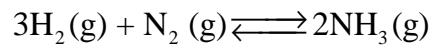
وعند تساوي عدد مولات المواد المتفاعلة وعدد مولات المواد الناتجة فإن :

( $\Delta n_g = 0$ ) وهذا يعني أن :

$$K_p = K_c$$

### مثال (١٥)

إذا علمت أن ( $K_c = 0.105$ ) للتفاعل :



عند درجة حرارة ( $427^\circ C$ )

وإذا علمت أن ( $R = 0.0821 \text{ atm L/K mol}$ ) فاحسب قيمة  $K_p$  للنظام المتوازن؟

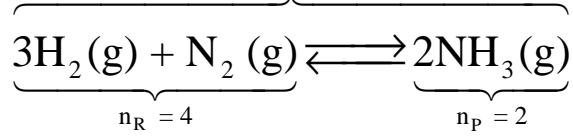
### الحل

من العلاقة :



$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = n_p - n_R = 2 - 4 = -2$$



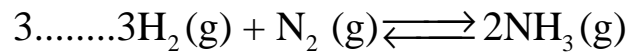
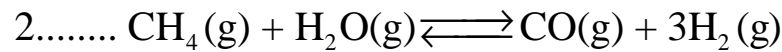
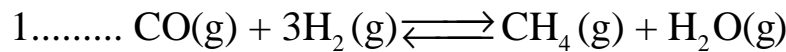
$$K_p = 0.105 \times (0.0821 \times 700)^{-2}$$

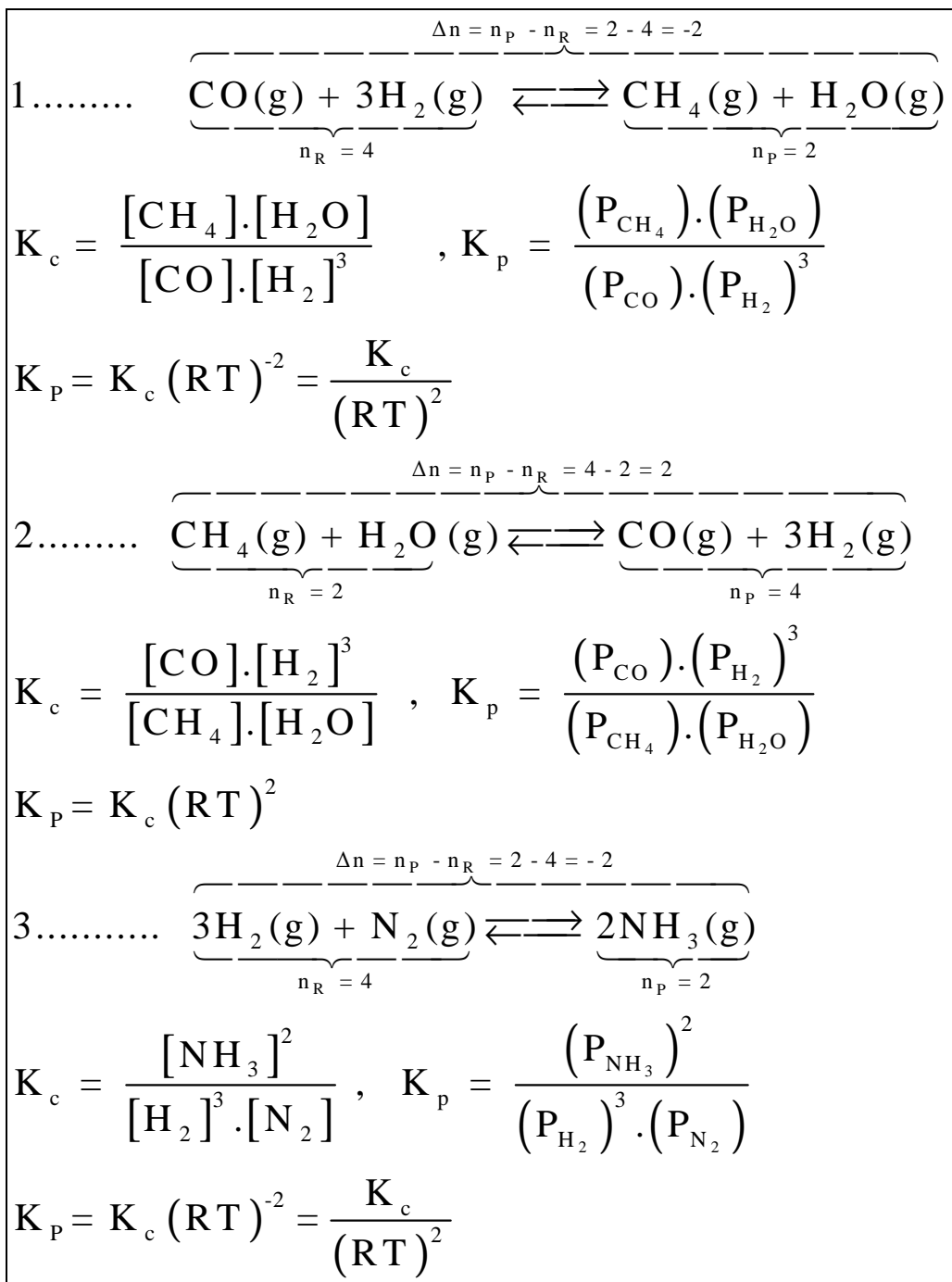
$$K_p = \frac{0.105}{(0.0821 \times 700)^2}$$

$$K_p = 3.179 \times 10^{-5}$$

**مثال (١٦)**

أكتب معادلة ثابت الإتزان للتفاعلات التالية، بدلالة التراكيز المولارية  $K_c$  والضغط الجزئية  $K_p$ ، ثم أكتب العلاقة بين  $K_p$ ,  $K_c$  لكل تفاعل.

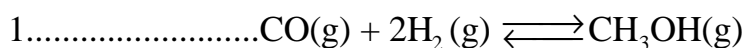
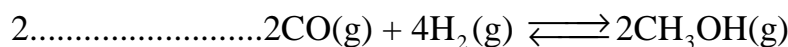




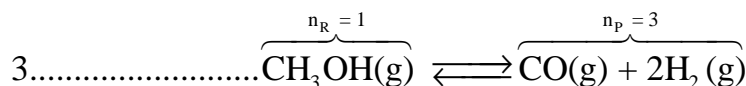
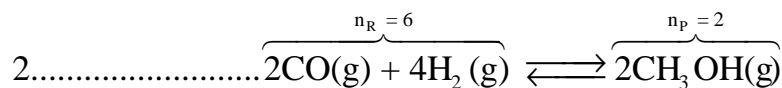


## مثال (١٨)

لديك التفاعل التالي :

ثابت اتزانه ( $K_c = 1.4 \times 10^7$ )عند درجة حرارة (25 °C) ، احسب قيمة  $K_p$ ,  $K_c$  للتفاعلين التاليين :

## الحل

أولاً : حساب قيمة ثابت الإتزان  $K_c$  للتفاعلين (2, 3)

بكتابة ثابت الإتزان للمعادلات (1, 2, 3) :

$$K_{c_1} = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2}$$

$$K_{c_2} = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]^2}{[\text{CO}]^2 [\text{H}_2]^4}$$

$$K_{c_3} = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2]^2}{[\text{CH}_3\text{OH}]}$$

ونلاحظ أن :

$$Kc_2 = (Kc_1)^2$$

$$Kc_2 = (1.4 \times 10^7)^2$$

$$Kc_2 = 1.96 \times 10^{14}$$

كذلك نلاحظ أن :

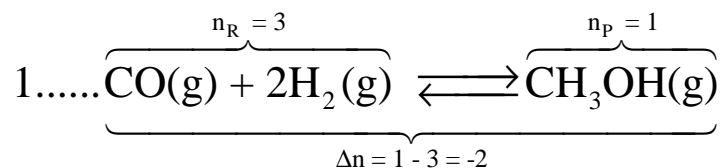
$$Kc_3 = \frac{1}{Kc_1}$$

$$Kc_3 = \frac{1}{(1.4 \times 10^7)}$$

$$Kc_3 = 7.14 \times 10^{-8}$$

ثانياً حساب قيمة  $K_p$  للتفاعلات الثلاثة :

التفاعل الأول :



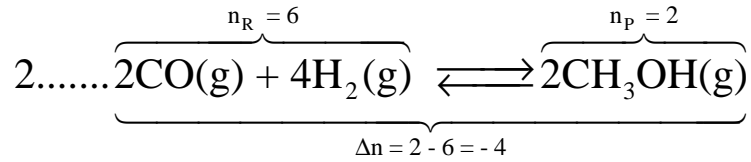
$$Kp_1 = Kc_1 (RT)^{\Delta n}$$

$$Kp_1 = 1.4 \times 10^7 (0.082 \times 298)^{-2}$$

$$Kp_1 = \frac{1.4 \times 10^7}{(0.082 \times 298)^2}$$

$$Kp_1 = 2.34 \times 10^4$$

التفاعل الثاني :



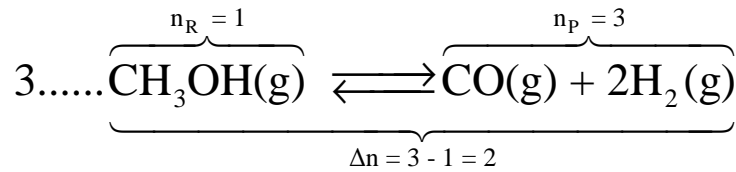
$$Kp_2 = Kc_2 (RT)^{\Delta n}$$

$$Kp_2 = 1.96 \times 10^{14} (0.082 \times 298)^{-4}$$

$$Kp_2 = \frac{1.96 \times 10^{14}}{(0.082 \times 298)^4}$$

$$Kp_2 = 5.47 \times 10^8$$

التفاعل الثالث :



$$Kp_3 = Kc_3 (RT)^{\Delta n}$$

$$Kp_3 = 7.14 \times 10^{-8} (0.082 \times 298)^2$$

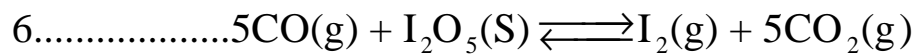
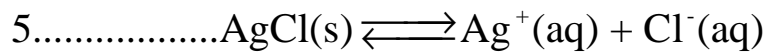
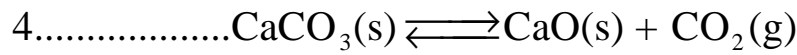
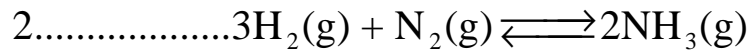
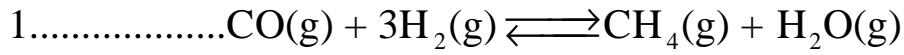
$$Kp_3 = 4.3 \times 10^{-5}$$

ويمكن تلخيص النتائج السابقة كما يلي :

			التفاعل (1)	التفاعل (2)	التفاعل (3)
$Kc_1$	$Kp_1$	$Kc_2$	$Kp_2$	$Kc_3$	$Kp_3$
$1.4 \times 10^7$	$2.34 \times 10^4$	$1.96 \times 10^{14}$	$5.47 \times 10^8$	$7.14 \times 10^{-8}$	$4.3 \times 10^{-5}$

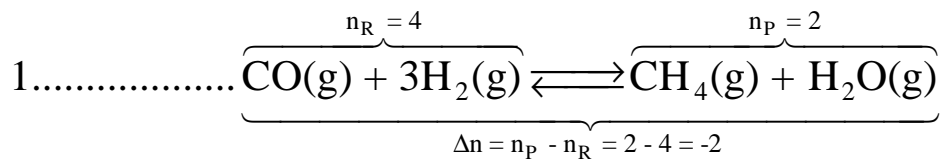
## مثال (19)

أكتب معادلة ثابت الإتزان ( $K_c$ ) للتفاعلات التالية، ثم أكتب العلاقة بين  $K_p$ ,  $K_c$



## الحل

المعادلة الأولى :



التعبير عن ثابت الإتزان :  $K_c$

$$K_c = \frac{[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]^3}$$

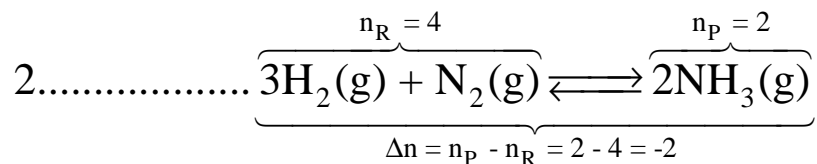
العلاقة بين  $K_p, K_c$  :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_c (RT)^{-2}$$

$$K_p = \frac{K_c}{(RT)^2}$$

المعادلة الثانية :

التعبير عن ثابت الإتزان  $K_c$  :

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]}$$

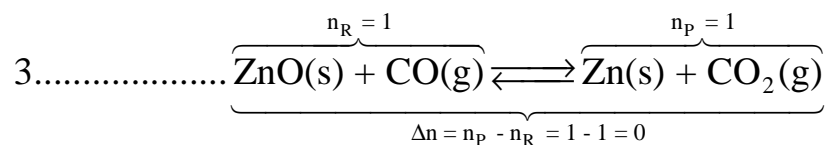
العلاقة بين  $K_p, K_c$  :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_c (RT)^{-2}$$

$$K_p = \frac{K_c}{(RT)^2}$$

المعادلة الثالثة :





## الفصل السادس: الإتزان الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

التعبير عن ثابت الإتزان :  $K_c$

$$K_c = \frac{[CO_2]}{[CO]}$$

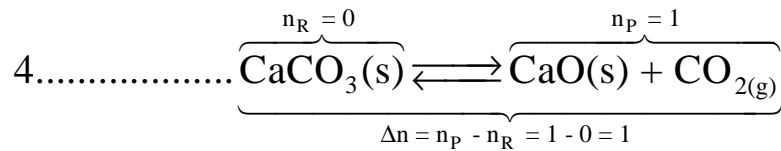
العلاقة بين :  $K_p, K_c$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_c (RT)^0$$

$$K_p = K_c$$

المعادلة الرابعة :



التعبير عن ثابت الإتزان :  $K_c$

$$K_c = [CO_2]$$

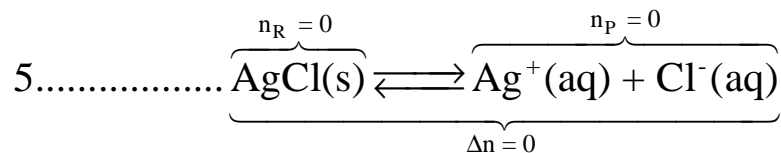
العلاقة بين :  $K_p, K_c$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_c (RT)^1$$

$$K_p = K_c (RT)$$

المعادلة الخامسة :



## الفصل السادس: الإتزان الكيميائي

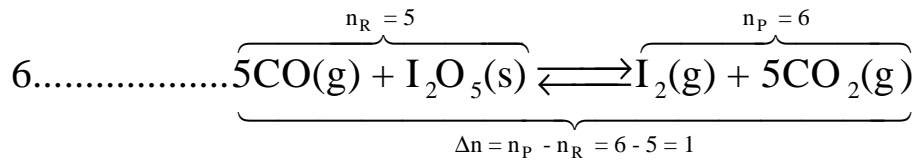
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

التعبير عن ثابت الإتزان :  $K_c$

$$K_c = [Ag^+].[Cl^-]$$

ولا يعبر عن هذا التفاعل بـ  $K_p$  لأنه لا يوجد فيه غازات متفاعلة أو ناتجة .

المعادلة السادسة :



التعبير عن ثابت الإتزان :  $K_c$

$$K_c = \frac{[I_2].[CO_2]^5}{[CO]^5}$$

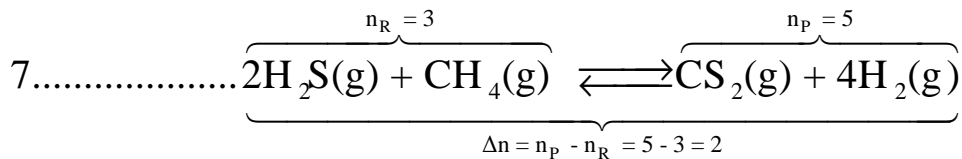
العلاقة بين  $K_p, K_c$  :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_c (RT)^1$$

$$K_p = K_c RT$$

المعادلة السابعة :



التعبير عن ثابت الإتزان :  $K_c$

$$K_c = \frac{[CS_2].[H_2]^4}{[H_2S]^2.[CH_4]}$$

العلاقة بين  $K_p, K_c$  :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_c (RT)^2$$

**مثال (٢٠)**

لديك التفاعل المتزن التالي عند درجة حرارة (500 °C):

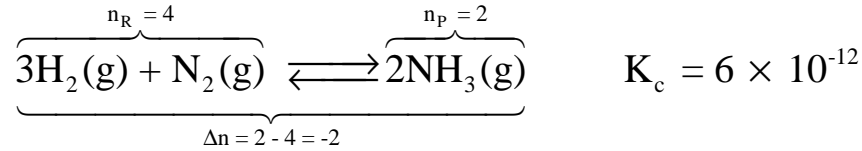
وإذا كانت التراكيز عند الإتزان هي :  $[H_2] = 0.25 \text{ mol/L}$ ,  $[NH_3] = 0.05 \text{ mol/L}$ (أ) احسب تركيز  $[N_2]$  عند الإتزان(ب) احسب قيمة  $K_p$  لهذا التفاعل عند نفس درجة الحرارة.**الحل**(أ) يمكن حساب تركيز  $[N_2]$  من قيمة  $K_c$  كما يلي :

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 \cdot [N_2]}$$

$$[N_2] = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 \cdot K_c}$$

$$[N_2] = \frac{(0.05)^2}{(0.25)^3 \cdot (6 \times 10^{-12})}$$

$$[N_2] = 2.67 \times 10^{10} \text{ mol/L}$$

(ب) حساب قيمة  $K_p$  :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = (6 \times 10^{-12})(0.082 \times 773)^{-2}$$

$$K_p = \frac{6 \times 10^{-12}}{(0.082 \times 773)^2}$$

$$K_p = 1.49 \times 10^{-15}$$

**مثال (٢١)**

لديك التفاعل المتزن التالي :  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

فإذا علمت أنه عند الإتزان في حجم قدره (10 L) فإن عدد المولات :

$$(n_{\text{PCl}_5} = 0.0080 \text{ mol}, n_{\text{PCl}_3} = 0.0114 \text{ mol}, n_{\text{Cl}_2} = 0.0114 \text{ mol})$$

احسب قيمة  $K_c$  لهذا التفاعل.

**الحل**

لحساب قيمة  $K_c$  نوجد التراكيز كما يلي :

$$[\text{PCl}_5] = \frac{0.008}{10} = 0.0008$$

$$[\text{PCl}_3] = \frac{0.0114}{10} = 0.00114$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{0.0114}{10} = 0.00114$$

ثم نحسب  $K_c$  :

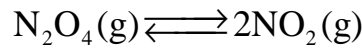
$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]}$$

$$K_c = \frac{(0.00114) \times (0.00114)}{(0.0008)}$$

$$K_c = 1.62 \times 10^{-3}$$

### مثال (٢٢)

احسب كلا من  $K_c$ ,  $K_p$  للتفاعل المتزن التالي :



عند درجة حرارة (25 °C) ، علماً بأن الضغوط الجزئية :

$$(P_{N_2O_4}) = 0.5625 \text{ atm}, P_t = 0.844 \text{ atm}$$

### الحل

نحسب أولاً الضغط الجزئي لـ  $NO_2$  لأنه ليس معطى :

$$P_t = P_{(N_2O_4)} + P_{(NO_2)}$$

$$0.844 = 0.5625 + P_{(NO_2)}$$

$$P_{(NO_2)} = 0.844 - 0.5625$$

$$P_{(NO_2)} = 0.2815 \text{ atm}$$

وبالتالي لحساب  $K_p$  :

$$K_p = \frac{(P_{(NO_2)})^2}{P_{(N_2O_4)}}$$

$$K_p = \frac{(0.2815)^2}{(0.5625)}$$

$$K_p = 0.141$$

ولحساب  $K_c$  نتبع العلاقة :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

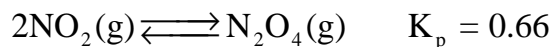
$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}}$$

$$K_c = \frac{(0.141)}{(0.082 \times 298)}$$

$$K_c = 5.8 \times 10^{-3}$$

**مثال (٢٣)**

لديك التفاعل المتزن التالي عند درجة حرارة (450 °C) :

إذا علمت أن الضغط الجزئي لـ  $N_2O_4$  هو (0.13 atm)، احسب  $K_c$ **الحل**نحسب أولاً الضغط الجزئي لـ  $NO_2$  لأنه ليس معطى :

$$K_p = \frac{(P_{N_2O_4})}{(P_{NO_2})^2}$$

$$0.66 = \frac{(0.13)}{(P_{NO_2})^2}$$

$$(P_{NO_2})^2 = \frac{0.13}{0.66}$$

$$\sqrt{(P_{NO_2})^2} = \sqrt{0.197}$$

$$(P_{NO_2}) = 0.44 \text{ atm}$$

ولحساب  $K_c$  نتبع العلاقة :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}}$$

$$K_c = \frac{(0.141)}{(0.082 \times 298)^{-1}}$$

$$K_c = (0.141) (0.082 \times 298)$$

$$K_c = 39.13$$

**مثال (٢٤)**

لديك التفاعل التالي :  $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$

وعند الإتزان كانت الضغوط الجزئية كما يلي :

$$(P_{SO_2} = 0.3 \text{ atm}, P_{O_2} = 0.35 \text{ atm}, P_{total} = 1.35 \text{ atm})$$

فاحسب قيمة  $(K_p, K_c)$  عند درجة حرارة  $(1100 \text{ K})$ .

## الحل

من مجموع الضغط الكلي ( $P_{total}$ ) نحسب الضغط الجزئي لغاز  $SO_3$  :

$$P_{total} = P_{SO_2} + P_{O_2} + P_{SO_3}$$

$$P_{SO_3} = P_{total} - (P_{SO_2} + P_{O_2})$$

$$P_{SO_3} = 1.35 - (0.3 + 0.35)$$

$$P_{SO_3} = 0.7 \text{ atm}$$

نحسب قيمة  $K_p$  كما يلي :

$$K_p = \frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2(P_{O_2})}$$

$$K_p = \frac{(0.7)^2}{(0.3)^2(0.35)}$$

$$K_p = 15.6$$

ولإيجاد قيمة  $K_c$  نتبع العلاقة :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}}$$

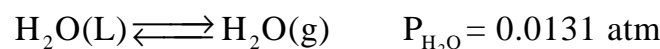
$$K_c = \frac{15.6}{(0.082 \times 1100)^{-1}}$$

$$K_c = 15.6 \times (0.082 \times 1100)$$

$$K_c = 1407.12$$

## مثال (٢٥)

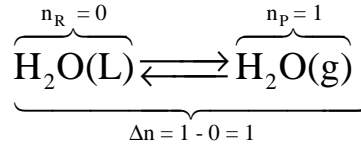
لديك التفاعل التالي المتزن :



عند درجة حرارة  $25^\circ C$ ، احسب قيمة  $K_p$ ,  $K_c$



## الحل

حساب قيمة  $K_p$  :

$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.0131$$

ولحساب  $K_c$  نتبع العلاقة :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}}$$

$$K_c = \frac{0.0131}{(0.0821 \times 298)^1}$$

$$K_c = 5.35 \times 10^{-4}$$

## مثال (٢٦)



عند درجة حرارة (552 °C) ، وكانت التراكيز عند الإتزان  $[\text{H}_2] = 0.002 \text{ M}$  ،  $[\text{S}] = 0.001 \text{ M}$

احسب تركيز  $[\text{H}_2\text{S}]$ 

## الحل

من قانون ثابت الإتزان يمكن حساب تركيز  $[\text{H}_2\text{S}]$  كما يلي :

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{S}]^2}{[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{S}]^2}$$

$$2.6 \times 10^8 = \frac{[\text{H}_2\text{S}]^2}{(0.002)^2 \times (0.001)^2}$$

$$[\text{H}_2\text{S}]^2 = (2.6 \times 10^8) \times (0.002)^2 \times (0.001)^2$$

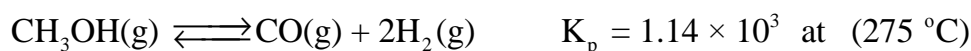
$$[\text{H}_2\text{S}] = \sqrt{(2.6 \times 10^8) \times (0.002)^2 \times (0.001)^2}$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = \sqrt{1.04 \times 10^{-3}}$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = 0.032 \text{ mol/L}$$

**مثال (٢٧)**

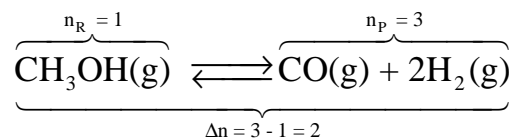
لديك التفاعل التالي :



احسب قيمة  $K_c$  للتوازن عند درجة حرارة  $(275 \text{ }^\circ\text{C})$ .

**الحل**

يمكن حساب قيمة  $K_c$  من العلاقة :



$$K_p = K_c (\text{RT})^{\Delta n}$$

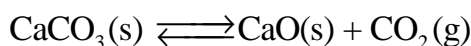
$$K_c = \frac{K_p}{(\text{RT})^2}$$

$$K_c = \frac{1.14 \times 10^3}{(0.082 \times 548)^2}$$

$$K_c = 0.56$$

### مثال (٢٨)

سخنت كربونات الكالسيوم عند (800 °C) في إناء مغلق :



ووجد أن الضغط داخل الحيز قد ثبت (0.236 atm)، فكم تركيز ثاني أكسيد الكربون

CO<sub>2</sub>

### الحل

بتطبيق العلاقة :

$$K_p = P(\text{CO}_2)$$

$$K_p = 0.236$$

وبتطبيق العلاقة :

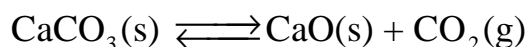
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$0.236 = K_c (0.082 \times 1073)^1$$

$$K_c = \frac{0.236}{(0.082 \times 1073)}$$

$$K_c = 2.68 \times 10^{-3}$$

ولحساب تركيز [CO<sub>2</sub>] نطبق العلاقة :



$$K_c = [\text{CO}_2]$$

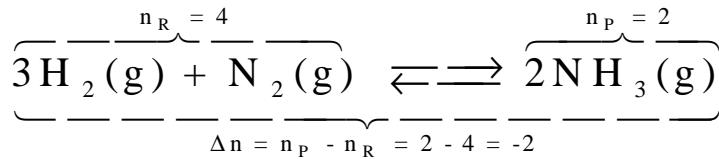
$$\Rightarrow [\text{CO}_2] = 2.68 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

## مثال (٢٩)

لديك التفاعل التالي :  $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$   $K_c = 0.105$  at  $(427^\circ\text{C})$

احسب قيمة  $(K_p)$  للنظام المتزن، علماً بأن  $(R = 0.082 \text{ L.atm/K. mol})$

## الحل



## بتطبيق العلاقة :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = 0.105 \times (0.082 \times 700)^{-2}$$

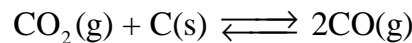
$$K_p = \frac{0.105}{(0.082 \times 700)^2}$$

$$K_p = \frac{0.105}{3294.76}$$

$$K_p = 3.2 \times 10^{-5}$$

## مثال (٣٠)

لديك التفاعل التالي :



وعند درجة حرارة  $(760^\circ\text{C})$  كان الضغط الكلي  $(P_t = 2.048 \text{ atm})$ ، فإذا علمت أن

الضغط الجزئي لأول أكسيد الكربون هو  $(P_{\text{CO}} = 1.7 \text{ atm})$

احسب كلا من  $K_p, K_c$

## الحل

نحسب من المعطيات الضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون ( $\text{CO}_2$ ) كما يلي :

$$P_{\text{total}} = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}}$$

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{total}} - P_{\text{CO}}$$

$$P_{\text{CO}_2} = 2.048 - 1.7$$

$$P_{\text{CO}_2} = 0.348 \text{ atm}$$

وبالتالي فإن  $K_p$  :

$$K_p = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{(P_{\text{CO}_2})}$$

$$K_p = \frac{(1.7)^2}{(0.348)}$$

$$K_p = 8.30$$

ولحساب قيمة  $K_c$  نتبع العلاقة :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$8.3 = K_c (0.082 \times 1033)$$

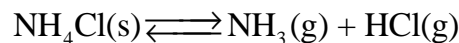
$$K_c = \frac{8.3}{(0.082 \times 1033)}$$

$$K_c = 0.098$$

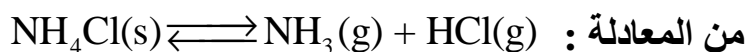
## مثال (٣١)

سخنت كمية من كلوريد الأمونيوم الصلب في إناء حجمه (5 L) الى (500 °C) وعند

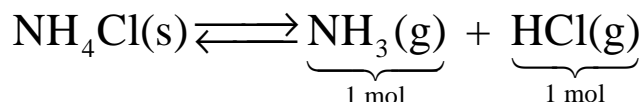
الإتزان التالي :



وجد أن كمية الأمونيا ( $\text{NH}_3$ ) تساوي (2 mol)، احسب قيمة ثابت الإتزان ( $K_c$ ) للتفاعل.

**الحل**

فإن تركيز  $[\text{NH}_3]$  المتكون يساوي تركيز  $[\text{HCl}]$ ، لأن كلاهما يشكلان في المعادلة نفس عدد المولات :



وبما أن الناتج من النشادر هو (2 mol)، فإن الناتج من (HCl) هو (2 mol):

$$[\text{NH}_3] = [\text{HCl}] = \frac{2}{5} = 0.4 \text{ mol/L}$$

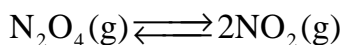
ويمكن حساب  $K_c$  للتفاعل السابق كما يلي :

$$K_c = [\text{NH}_3] \cdot [\text{HCl}]$$

$$K_c = 0.4 \times 0.4 = 0.16$$

**مثال (٣٢)**

إذا كان خليط من غازي  $\text{N}_2\text{O}_4$ ،  $\text{NO}_2$  في حالة اتزان عند درجة حرارة (25 °C) :



وكان الضغط الكلي عند الإتزان (0.844 atm)، والضغط الجزئي لغاز  $\text{N}_2\text{O}_4$  هو

(0.5625 atm)، احسب قيمة  $K_p$

**الحل**

لحساب قيمة  $K_p$  لا بد من معرفة الضغط الجزئي لـ  $\text{NO}_2$  وذلك من العلاقة :

$$P_{\text{total}} = P_{(\text{N}_2\text{O}_4)} + P_{(\text{NO}_2)}$$

$$0.844 = 0.5625 + P_{(\text{NO}_2)}$$

$$P_{(\text{NO}_2)} = 0.844 - 0.5625$$

$$P_{(\text{NO}_2)} = 0.2815 \text{ atm}$$

وبالتالي فإن قيمة  $K_p$  :

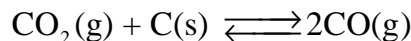
$$K_p = \frac{(P_{(\text{NO}_2)})^2}{(P_{(\text{N}_2\text{O}_4)})}$$

$$K_p = \frac{(0.2815)^2}{(0.5625)}$$

$$K_p = 0.141$$

**مثال (٣٣)**

إذا كان الضغط الكلي للتفاعل التالي عند الإتزان هو (2.04 atm) عند (760 °C) :



احسب  $K_p$  للتفاعل إذا كان الضغط الجزئي لأول أكسيد الكربون عند الإتزان (1.79 atm).

**الحل**

في هذه المسألة عرف الضغط الجزئي لأحد الغازين والضغط الكلي للغازين وبالتالي لحساب الضغط الجزئي لغاز ثاني أكسيد الكربون نتبع العلاقة :

## الفصل السادس: الإتزان الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$$P_t = P_{(CO_2)} + P_{(CO)}$$

$$P_{(CO_2)} = P_t - P_{(CO)}$$

$$P_{(CO_2)} = 2.04 - 1.79$$

$$\Rightarrow P_{(CO_2)} = 0.25 \text{ atm}$$

وبالتالي لحساب  $K_p$  :

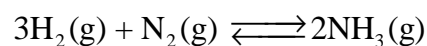
$$K_p = \frac{(P_{(CO)})^2}{P(CO_2)}$$

$$K_p = \frac{(1.79)^2}{(0.25)}$$

$$K_p = 12.82$$

### مثال (٣٤)

في نظام متوازن من الهيدروجين والنيتروجين والنشادر :



وجد أن كميات المواد فيه هي :

$$\left( \begin{array}{l} n_{H_2} = 1.155 \times 10^{-2} \text{ mol} \\ n_{N_2} = 8.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{NH_3} = 2.726 \times 10^{-5} \text{ mol} \end{array} \right)$$

فإذا علمت أن ضغط هذا النظام يساوي (1.26 atm) عند (500 °C) في حجم (1 L) ،

فاحسب كلاً من  $K_p$ ,  $K_c$



## الحل

تراكيز هذه المواد عند الإتزان هي نفسها عدد المولات بسبب أن حجم الوعاء يساوي لتر واحد، وبالتالي فإن :

$$\left( \begin{array}{l} [\text{H}_2] = 1.155 \times 10^{-2} \text{ M} \\ [\text{N}_2] = 8.3 \times 10^{-3} \text{ M} \\ [\text{NH}_3] = 2.726 \times 10^{-5} \text{ M} \end{array} \right)$$

ولحساب  $K_c$  :

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]}$$

$$K_c = \frac{(2.726 \times 10^{-5})^2}{(1.155 \times 10^{-2})^3 \times (8.3 \times 10^{-3})}$$

$$K_c = 0.058$$

ونحسب  $K_p$  من العلاقة :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = 0.058(0.082 \times 773)^{-2}$$

$$K_p = \frac{0.058}{(0.082 \times 773)^2}$$

$$K_p = \frac{0.058}{4017.78}$$

$$K_p = 1.44 \times 10^{-5}$$

### استخدامات ثابت الإتزان Use of Equilibrium Constant

(س) ما أهمية معرفة قيمة  $K_c$  ؟

- (١) التنبؤ بالاتجاه الذي سيسلكه تفاعل ما للوصول الى حالة الإتزان.  
 (٢) معرفة التراكيز الأصلية وكذلك التراكيز عند الإتزان للمواد المتفاعلة والنتيجة في النظام المتوازن.

### (١) التنبؤ باتجاه التفاعل Predicting the Direction of Reaction

لمعرفة ما إذا كان التفاعل في حالة توازن أو لا، نوجد قيمة حاصل الإتزان (رائز التفاعل)  $Q$  (Reaction Quotient) ونقارنها بـ  $K_c$ .  
 تعريف حاصل التفاعل (رائز التفاعل)  $Q$  :  
 هو قيمة افتراضية لثابت الإتزان تحسب في لحظة ما خلال التفاعل للتنبؤ بوصوله الى حالة الإتزان.

### العلاقة بين $(K, Q)$

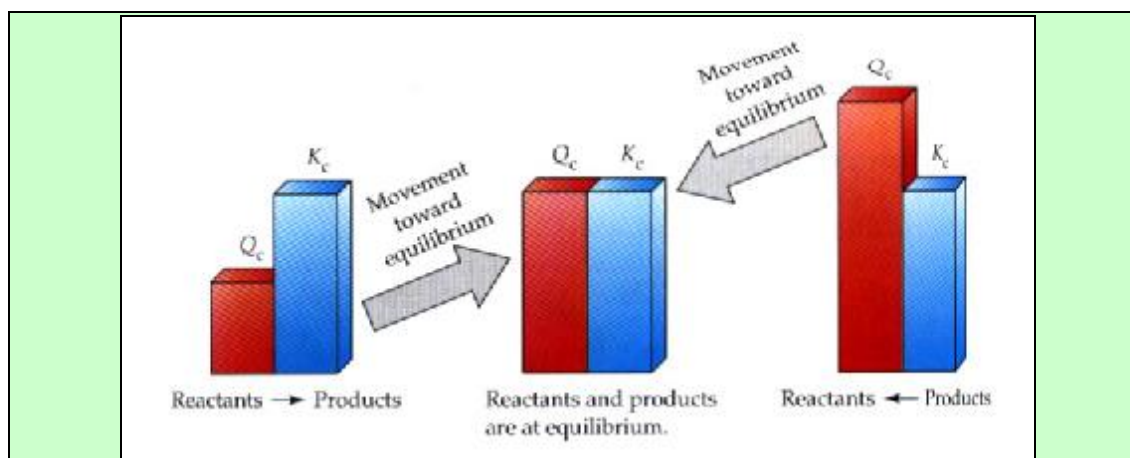
إذا كانت :

- (أ)  $Q = K_c$  : فإن النظام في حالة توازن، وتركيز النواتج والمتفاعلات ستبقى ثابتة.  
 (ب) عندما تكون  $(Q > K_c)$ ، فإن النظام ليس بحالة توازن، وتراكيز النواتج أعلى من تراكيزها عند الإتزان، لذلك تتناقص للوصول الى الإتزان ويتجه التفاعل من اليمين (النواتج) الى اليسار (المتفاعلات).

ج) عندما تكون  $(Q < K_c)$ ، فإن النظام ليس في حالة توازن، وتراكم النواتج أقل من تراكمها عند الإتزان، لذلك تتزايد للوصول الى الإتزان ويتجه التفاعل من اليسار (المتفاعلات) الى اليمين (النواتج).

جدول (٨) : الملخص للعلاقة بين  $K_c$  و  $Q_c$

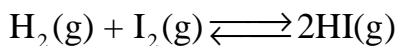
الإتزان	كميات المتفاعلات والنواتج	المقارنة
لا ينزاح الإتزان إلى أي جهة	لا تتغير كميات المتفاعلات والنواتج	$K = Q$
ينزاح الإتزان نحو اليسار	تزداد كميات المتفاعلات وتقل النواتج	$K < Q$
ينزاح الإتزان نحو اليمين	تزداد كميات النواتج وتقل المتفاعلات	$K > Q$



**Fig. 18 : Predicting the direction of reaction.** The direction of net reaction depends on the relative values of  $Q_c$  and  $K_c$ . Note the movement toward equilibrium changes the value of  $Q_c$  until it equals  $K_c$ , but the value of  $K_c$  remains constant.

## مثال (٣٥)

إذا علمت أن  $K_c = 54.3$  عند درجة الحرارة (430 °C) لتفاعل تكوين يوديد الهيدروجين (HI) :



وإذا وضعت عند نفس درجة الحرارة كميات معينة من غازي اليود والهيدروجين في إناء حجمه (3.5 L) ثم وجد بعد فترة من الزمن أن الإناء يحتوي على (0.0218 mol) من  $\text{H}_2$  و (0.0145 mol) من  $\text{I}_2$  و (0.0783 mol) من HI فهل النظام في حالة توازن؟ وإذا كان غير ذلك ففي أي اتجاه سيحدث أكثر للوصول إلى الإتزان؟

## الحل

نحسب أولاً تراكيز المواد الموجودة بتحويل المولات إلى تراكيز بالمولارية، ومنها نوجد قيمة Q، ثم نقارنها بـ  $K_c$  :

$$[\text{H}_2] = \frac{0.0218 \text{ mol}}{3.5 \text{ L}} = 6.23 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{I}_2] = \frac{0.0145 \text{ mol}}{3.5 \text{ L}} = 4.143 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{HI}] = \frac{0.0783 \text{ mol}}{3.5 \text{ L}} = 0.0224 \text{ mol/L}$$

$$Q = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

$$Q = \frac{(0.0224)^2}{(6.23 \times 10^{-3}) \times (4.143 \times 10^{-3})} = 19.4$$

$$\Rightarrow Q < K_c$$

وبالتالي فإن التفاعل ليس في حالة اتزان، وأنه لكي يصير الى حالة اتزان فإن قيمة  $Q$  يجب أن تزداد ولا تزداد إلا بزيادة تراكيز النواتج، لذلك فإن التفاعل في هذه الحالة يسير بالاتجاه المباشر (من اليسار الى اليمين) أي من المتفاعلات الى النواتج، فيزداد تركيز (HI) ويتناقص تراكيز المواد المتفاعلة الى أن يصير  $Q = K_c$  ، وعندئذ يصل التفاعل الى حالة توازن ويكون معدل حدوثه في الإتجاهين حينئذ متساو.

### مثال (٣٦)

لديك التفاعل التالي :



فإذا علمت أن الضغوط الجزئية :  $(P_{\text{O}_2} = P_{\text{SO}_2} = 0.2 \text{ atm}, P_{\text{SO}_3} = 0.1 \text{ atm})$

فهل التفاعل السابق متزن، أثبت ذلك.

### الحل

أولاً : نحسب قيمة  $Q$  ونقارنها بـ  $K_p$  كما يلي :

$$Q = \frac{(P_{\text{SO}_3})^2}{(P_{\text{SO}_2})^2(P_{\text{O}_2})}$$

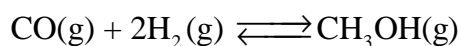
$$Q = \frac{(0.1)^2}{(0.2)^2 \times (0.2)}$$

$$Q = 1.25$$

وبالتالي فإن  $(Q > K_p)$  وبالتالي فإن التفاعل غير متزن، ولكي يصل الى اتزان لا بد لـ  $(Q = K_p)$  ، أي يجب أن تنخفض قيمة  $Q$  وحتى تنخفض فإن التفاعل يسير في اتجاه اليسار (المتفاعلات).

## مثال (٣٧)

لديك وعاء حجمه (3 L)، يحدث فيه تفاعل ثابت اتزانته ( $K_c = 7.3$ ):



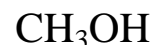
(أ) إذا احتوى المزيج الابتدائي على:  $[\text{CO}] = 0.80 \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2] = 1.5 \text{ M}$

(ب) في أي اتجاه سينزاح النظام إذا احتوى على:

$$(n_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.90 \text{ mol}, n_{\text{CO}} = 0.45 \text{ mol}, n_{\text{H}_2} = 0.45 \text{ mol})$$

## الحل

(أ) في البداية فإن اتجاه التفاعل ينزاح إلى اليمين (النواتج) أي نحو تكون الميثانول



(ب) لمعرفة اتجاه الإتزان نحسب التراكيز أولاً ثم نحسب  $Q$ :

$$[\text{CH}_3\text{OH}] = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{V} = \frac{0.90}{3} = 0.3 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CO}] = \frac{n_{\text{CO}}}{V} = \frac{0.45}{3} = 0.15 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{n_{\text{H}_2}}{V} = \frac{0.45}{3} = 0.15 \text{ mol/L}$$

وبالتالي فإن  $Q$ :

$$Q = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2}$$

$$Q = \frac{(0.3)}{(0.15) \times (0.15)^2}$$

$$Q = 88.89$$

وبمقارنة قيمة  $Q$  و  $K_c$  فإن:

( $Q > K_c$ ) وبالتالي فإن النظام ليست في حالة اتزان، ولكي يتزن لا بد لقيمة  $Q$  أن تنقص حتى تساوى  $K_c$ ، وبالتالي فإن النواتج تقل، ويتجه التفاعل نحو اليسار (المتفاعلات).

**مثال (٣٨)**

ثابت الإتزان ( $K_p$ ) عند درجة حرارة (699 °C) للتفاعل :  $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$  هو (55.3)، فإذا تم مزج (0.7 atm) من يوديد الهيدروجين (HI) مع (0.02 atm) من كل من الهيدروجين ( $H_2$ ) واليود ( $I_2$ ).  
وضح بالحسابات هل المواد الممزوجة في حالة اتزان.

**الحل**

نحسب رائر التفاعل ( $Q$ ) ثم نقارن قيمته بـ  $K_p$  :

$$Q = \frac{(P_{HI})^2}{(P_{H_2}) \cdot (P_{I_2})} \Rightarrow Q = \frac{(0.7)^2}{(0.02) \times (0.02)} = 1225$$

ونلاحظ أن  $Q > K_p$  لذلك فالمواد ليست في حالة اتزان، وحتى يصل التفاعل الى اتزان لابد لـ  $Q$  أن تنخفض بأن ينزاح التفاعل من جهة اليمين (النواتج) الى جهة اليسار (المتفاعلات)، لذلك تقل كمية (HI) وتزداد كميات ( $H_2, I_2$ ).

**مثال (٣٩)**

لديك التفاعل التالي :  $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$

فإذا كان ثابت الإتزان لهذا التفاعل يساوي ( $K_c = 13.8$ )، فإذا خلط (0.01 M) من  $CO_2$  و (0.01 M) من CO مع كمية من (C)  
وضح بالحسابات هل المواد في حالة اتزان.

**الحل**

نحسب رائر التفاعل (Q) ثم نقارنه بـ  $K_c$  كما يلي :

$$Q = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$

$$Q = \frac{(0.01)^2}{(0.01)}$$

$$Q = 0.01$$

ويلاحظ أن ( $Q < K_c$ ) لذلك فالمواد ليست في حالة اتزان، ولكي تتزن لا بد لقيمة Q أن تزداد حتى تصل الى قيمة  $K_c$  ، ولكي تزداد Q ينزاح الإتزان نحو اليمين (النواتج) لذلك تزداد كمية CO وتقل كميتا  $\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$

**مثال (٤٠)**

لديك التفاعل التالي :  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$

فإذا علمت أن ثابت الإتزان ( $K_c = 4.5$ )، فإذا مزجت المواد التالية في لتر :

$$(n_{\text{H}_2} = 2 \text{ mol}, n_{\text{I}_2} = 1 \text{ mol}, n_{\text{HI}} = 3 \text{ mol})$$

فهل النظام في حالة اتزان. أثبت ذلك.

**الحل**

نحسب قيمة Q ثم نقارنها بـ  $K_c$  :

$$Q = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

$$Q = \frac{(3)^2}{(2)(1)} = 4.5$$



وبالتالي فإن  $(Q = K_c)$  لذلك فالنفاعل في حالة اتزان، ولا يحدث تفاعل، أي أن كميات المواد المتفاعلة والنواتجة لا تتغير.

**مثال (٤١)**

لديك النفاعل التالي :  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$

فإذا علمت أن ثابت الإتزان له  $(K_c = 170)$  ، فإذا وضع في إناء سعته (10 L) كمية قدرها :

$$(n_{\text{NO}_2} = 0.002 \text{ mol}, n_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0.0015 \text{ mol})$$

هل النظام في حالة اتزان؟ أثبت ذلك.

**الحل**

نوجد قيمة  $Q$  ونقارنها بـ  $K_c$  ، مع ملاحظة تحويل المولات الى تراكيز :

$$Q = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$$

$$Q = \frac{(0.0015/10)}{(0.002/10)^2}$$

$$Q = \frac{(0.00015)}{(0.0002)^2}$$

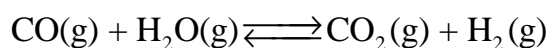
$$Q = 3750$$

وبالتالي فإن :  $Q > K_c$  لذلك حتى يتزن النظام لا بد أن تنخفض قيمة  $Q$  وذلك بأن يسير التفاعل نحو اليسار (المتفاعلات)، لذلك تقل كميات  $(\text{N}_2\text{O}_4)$  وتزداد كميات  $(\text{NO}_2)$  .

### تطبيقات على حساب تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة عند الإتزان بمعلومية ثابت الإتزان

#### مثال (٤٢)

يمكن تحضير الهيدروجين من اختزال الماء بأول أكسيد الكربون طبقاً للمعادلة التالية:



فإذا وضع (1 mol) من المادتين المتفاعلتين في حيز حجمه 50 L وسمح لهما بالتفاعل عند (1000 °C)، فما عدد مولات كل مادة في المزيج عند الإتزان؟ علماً بأن  $K_c = 0.58$  عند (1000 °C)

#### الحل

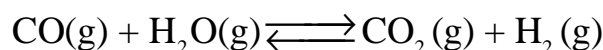
أولاً نوجد التراكيز الابتدائية (الأصلية قبل بدء التفاعل) للمواد المتفاعلة :

$$[\text{CO}] = \frac{1}{50} = 0.02 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1}{50} = 0.02 \text{ mol/L}$$

بينما تراكيز المواد الناتجة (قبل بدء التفاعل) :  $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 0$

ولتسهيل الحل نعمل جدولاً يبين التراكيز الابتدائية والتغيرات في التراكيز أثناء التفاعل والتراكيز النهائية عند الإتزان كما يلي:



التركيز	CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
التركيز الابتدائي	0.02	0.02	0	0
التغير في التركيز	-X	-X	+X	+X
التركيز عند الإتزان	0.02-X	0.02-X	X	X

وبالتالي لإيجاد قيمة  $X$  نطبق قانون  $K_c$  :

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

$$0.58 = \frac{(X) \cdot (X)}{(0.02 - X) \cdot (0.02 - X)}$$

$$0.58 = \frac{(X)^2}{(0.02 - X)^2} \quad (\text{by taking square root})$$

$$\sqrt{0.58} = \sqrt{\frac{(X)^2}{(0.02 - X)^2}}$$

$$\pm 0.76 = \frac{X}{(0.02 - X)}$$

والرمز  $(\pm)$  يدل رياضياً على إمكانية أن تكون قيمة  $(X)$  موجبة أو سالبة ولكن هذا غير ممكن كيميائياً لأنه لا يوجد تركيز بالسالب وبالتالي سنأخذ القيمة الموجبة فقط  $(0.76)$ :

$$0.76 = \frac{X}{(0.02 - X)}$$

$$X = 0.76 (0.02 - X)$$

$$X = (0.76 \times 0.02) - (0.76 \times X)$$

$$X = 0.0152 - 0.76X$$

$$X + 0.76X = 0.0152$$

$$X(1 + 0.76) = 0.0152$$

$$X(1.76) = 0.0152$$

$$X = \frac{0.0152}{1.76} = 8.64 \times 10^{-3}$$

وبالتالي فإن التراكيز عند الإتزان هي :

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0.02 - X = 0.02 - 8.64 \times 10^{-3} = 0.01136$$

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = X = 8.64 \times 10^{-3}$$

ولحساب عدد المولات للمواد السابقة نتبع العلاقة :

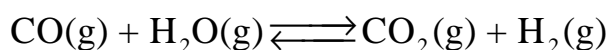
$$n = M V_L$$

$$n_{\text{CO}} = n_{\text{H}_2\text{O}} = M V_L = 0.01136 \times 50 = 0.568 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2} = M V_L = 8.64 \times 10^{-3} \times 50 = 0.432 \text{ mol}$$

### مثال (٤٣)

يمكن تحضير الهيدروجين من اختزال الماء بأول أكسيد الكربون طبقاً للمعادلة التالية:



فإذا وضع (1 mol) من (CO) ، و 2 mol من (H<sub>2</sub>O) في حيز حجمه 50 L وسمح لهما بالتفاعل عند (1000 °C)، فما عدد مولات كل مادة في المزيج عند الإتزان؟  
علماً بأن  $K_c = 0.58$  عند (1000 °C).

### الحل

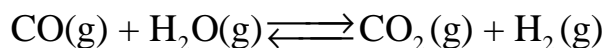
أولاً نوجد التراكيز الابتدائية (الأصلية قبل بدء التفاعل) للمواد المتفاعلة :

$$[\text{CO}] = \frac{1}{50} = 0.02 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{2}{50} = 0.04 \text{ mol/L}$$

بينما تراكيز المواد الناتجة (قبل بدء التفاعل) :  $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 0$

ولتسهيل الحل نعمل جدولاً يبين التراكيز الابتدائية والتغيرات في التراكيز أثناء التفاعل والتراكيز النهائية عند الإتزان كما يلي:



التركيز	CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
التركيز الابتدائي	0.02	0.04	0	0
التغير في التركيز	-X	-X	+X	+X
التركيز عند الإتزان	0.02 - X	0.04 - X	X	X

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

$$0.58 = \frac{(X) \cdot (X)}{(0.02 - X) \cdot (0.04 - X)}$$

$$0.58 = \frac{X^2}{(X^2 - 0.06 X + 8 \times 10^{-4})}$$

$$X^2 = 0.58(X^2 - 0.06 X + 8 \times 10^{-4})$$

$$X^2 = 0.58X^2 - 0.0348X + 0.000464$$

$$X^2 - 0.58X^2 + 0.0348X - 0.000464 = 0$$

$$X^2(1 - 0.58) + 0.0348X - 0.000464 = 0$$

$$0.42X^2 + 0.0348X - 0.000464 = 0$$

وهذه معادلة من الدرجة الثانية بالنسبة للمجهول (X) وهي من النوع :

$$: (aX^2 + bX + C = 0)$$

وتحل بالقانون المميز :

$$X = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$\underbrace{0.42}_a X^2 + \underbrace{0.0348}_b X - \underbrace{0.000464}_c = 0$$

$$X = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$X = \frac{-0.0348 \pm \sqrt{(0.0348)^2 - 4 \times (0.42) \times (0.000464)}}{2(0.42)}$$

$$X = -0.095$$

$$\text{or } X = +0.012$$

وبأخذ القيمة الموجبة ( $X = 0.012$ ) يمكن حساب التراكيز كما يلي :

$$[\text{CO}] = 0.02 - X = 0.02 - 0.012 = 0.008 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 0.04 - X = 0.04 - 0.012 = 0.028 \text{ M}$$

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = X = 0.012 \text{ M}$$

ولحساب عدد المولات لهذه التراكيز نتبع العلاقة :  $n = M \times V$

$$n_{\text{CO}} = 0.008 \times 50 = 0.4 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.028 \times 50 = 1.4 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2} = 0.012 \times 50 = 0.6 \text{ mol}$$

### مثال (٤٤)

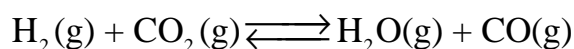
لديك التفاعل التالي :  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$

إذا كانت قيمة ( $K_p = 1.59$ ) عند ( $986^\circ\text{C}$ )

فإذا أضيفت الى كمية من بخار الماء ذات ضغط يساوي ( $5 \text{ atm}$ ) كميتان من ( $\text{CO}_2$ ) و ( $\text{H}_2$ ) تجعلان الضغط الجزئي لكل منهما يساوي ( $20 \text{ atm}$ ) ، و ( $10 \text{ atm}$ ) على التوالي، وذلك عند ( $986^\circ\text{C}$ ) فكم تبلغ الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة والنتيجة للتفاعل السابق عند حالة الإتزان؟

### الحل

نعمل جدول مشابه للجدول الذي عمل للتراكيز، إلا أنه يعبر عن الكميات بالضغوط



التركيز	$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}$
الضغط الابتدائي	10	20	5 atm	0
التغير في الضغط	-X	-X	+X	+X
الضغط عند الإتزان	10 - X	20 - X	5 + X	X

ولحساب الضغوط الجزئية نوجد قيمة  $X$  باستخدام العلاقة التالية :

$$K_p = \frac{P_{H_2O} \cdot P_{CO}}{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}$$

$$1.59 = \frac{(5 + X) X}{(10 - X)(20 - X)}$$

$$1.59 = \frac{5X + X^2}{X^2 - 30X + 200}$$

$$5X + X^2 = 1.59(X^2 - 30X + 200)$$

$$5X + X^2 = 1.59X^2 - 4.77X + 318$$

$$X^2 - 1.59X^2 + 5X + 4.77X - 318 = 0$$

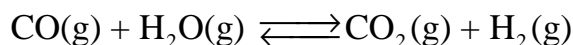
$$X^2(1 - 1.59) + X(5 + 4.77) - 318 = 0$$

$$\underbrace{-0.59}_a X^2 + \underbrace{9.77}_b X - \underbrace{318}_c = 0$$

أكمل الحل للمسألة السابقة :

### مثال (٤٥)

يمكن تحضير الهيدروجين من اختزال الماء بأول أكسيد الكربون وفقاً للمعادلة التالية :



فإذا علمت أن ثابت الإتزان ( $K_c$ ) عند درجة حرارة ( $1000^\circ C$ ) يساوي ( $K_c = 0.58$ )

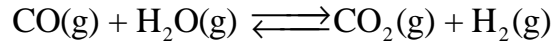
فإذا وضع ( $1 \text{ mol}$ ) من كلا المادتين المتفاعلتين ( $n_{CO} = 1 \text{ mol}, n_{H_2O} = 1 \text{ mol}$ )

في حيز حجمه ( $50 \text{ L}$ ) وسمح لهما بالتفاعل عند ( $1000^\circ C$ )، فما عدد مولات كل مادة

في المزيج عند الإتزان؟

## الحل

نقوم بعمل جدول يبين التغير في التراكيز كما يلي :



التركيز	[CO]	[H <sub>2</sub> O]	[CO <sub>2</sub> ]	[H <sub>2</sub> ]
التركيز الأصلي (قبل بدء التفاعل)	1/50 = 0.02	1/50 = 0.02	0	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- X	- X	+ X	+ X
التركيز عند الإتزان	0.02 - X	0.02 - X	X	X

بالتعويض بالتراكيز في ثابت الإتزان :

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow 0.58 = \frac{(X)(X)}{(0.02 - X)(0.02 - X)}$$

$$0.58 = \frac{X^2}{(0.02 - X)^2} \Rightarrow \sqrt{0.58} = \sqrt{\frac{X^2}{(0.02 - X)^2}}$$

$$0.76 = \frac{X}{(0.02 - X)}$$

$$X = 0.76(0.02 - X)$$

$$X = 0.0152 - 0.76 X$$

$$X + 0.76 X = 0.0152$$

$$X(1 + 0.76) = 0.0152$$

$$1.76 X = 0.0152$$

$$\left(\frac{1.76}{1.76}\right) X = \frac{0.0152}{1.76}$$

$$X = 0.0086$$



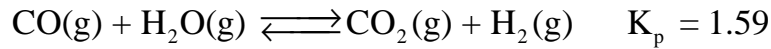
وبالتالي فإن التراكيز عند الإتزان :

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0.02 - X = 0.02 - 0.0086 = 0.0114 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = X = 0.0086 \text{ mol/L}$$

### مثال (٤٦)

لديك التفاعل التالي عند  $(986^\circ\text{C})$ :



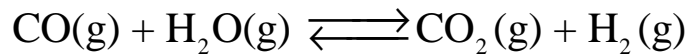
فإذا أضيفت الى كمية من بخار الماء ذات ضغط يساوي  $(20 \text{ atm})$  كميتان من :

(١)  $\text{CO}_2$  ذات ضغط  $(P(\text{CO}_2) = 5 \text{ atm})$

(٢)  $\text{CO}$  ذات ضغط  $(P(\text{CO}) = 10 \text{ atm})$

وذلك عند  $(986^\circ\text{C})$ ، فكم تبلغ الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة والنتيجة للتفاعل السابق عند حالة الإتزان.

### الحل



الضغط	$P(\text{CO})$	$P(\text{H}_2\text{O})$	$P(\text{CO}_2)$	$P(\text{H}_2)$
الضغط الجزئي (قبل بدء التفاعل)	10	20	5	0
التغير في الضغط الجزئي	- X	- X	+ X	+ X
الضغط الجزئي عند الإتزان	$10 - X$	$20 - X$	$5 + X$	X

وبتطبيق قانون الضغط :

$$K_p = \frac{(P_{(H_2O)}) (P_{(CO)})}{(P_{(H_2)}) (P_{(CO_2)})}$$

$$1.59 = \frac{(X)(5+X)}{(10 - X)(20 - X)}$$

$$1.59 = \frac{5X + X^2}{(X^2 - 30X + 200)}$$

$$5X + X^2 = 1.59(X^2 - 30X + 200)$$

$$5X + X^2 = 1.59X^2 - 47.7X + 318$$

$$1.59X^2 - X^2 - 47.7X - 5X + 318 = 0$$

$$0.59X^2 - 52.7X + 318 = 0$$

وباستخدام قانون المميز لحل المعادلة الأخيرة :

$$X = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$\underbrace{0.59}_a X^2 - \underbrace{52.7}_b X + \underbrace{318}_c = 0$$

$$X = \frac{-(-52.7) \pm \sqrt{(-52.7)^2 - 4 \times (0.59) \times (318)}}{2(0.59)}$$

$$X = \frac{+52.7 \pm \sqrt{2777.29 - 750.48}}{1.18}$$

$$X = \frac{52.7 \pm \sqrt{2026.81}}{1.18}$$

$$X = \frac{52.7 \pm 45.02}{1.18}$$

$$\Rightarrow X = \frac{52.7 + 45.02}{1.18} = 82.8$$

or

$$X = \frac{52.7 - 45.02}{1.18} = 6.51$$

## الفصل السادس: الإتزان الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وسنأخذ القيمة الثانية لـ  $X$  ( $X = 6.51$ ) لأن القيمة الأولى ( $X = 82.8$ ) تجعل القيم ( $10 - X$ ) و ( $20 - X$ ) سالبة.

وبالتالي فإنه يمكن حساب الضغوط الجزئية عند الإتزان كما يلي :

$$P_{(H_2)} = 10 - X = 10 - 6.51 = 3.49 \text{ atm}$$

$$P_{(CO_2)} = 20 - X = 20 - 6.51 = 13.49 \text{ atm}$$

$$P_{(H_2O)} = 5 + X = 5 + 6.51 = 11.51 \text{ atm}$$

$$P_{(CO)} = X = 6.51 \text{ atm}$$

### مثال (٤٧)

تبلغ قيمة ثابت الإتزان ( $K_p = 11.5$ ) للتفاعل :



فإذا وضع غاز  $PCl_5$  في إناء ليتفكك عند ( $300^\circ C$ )، فإذا كان الضغط الجزئي لـ  $PCl_5$  عند الإتزان يساوي ( $1.5 \text{ atm}$ )، احسب الضغط الجزئي لكل غاز عند الإتزان. ثم احسب الضغط الكلي للغازات عند الإتزان.

### الحل



الضغط	$P(PCl_5), \text{ atm}$	$P(PCl_3), \text{ atm}$	$P(Cl_2), \text{ atm}$
الضغط الجزئي (قبل التفاعل)	$P$	$0$	$0$
التغير في الضغط الجزئي	$- X$	$+ X$	$+ X$
الضغط الجزئي عند الإتزان	$P - X = 1.5$	$X$	$X$

نحسب قيمة (X) :

$$K_p = \frac{(P_{(PCl_3)}) \cdot (P_{(Cl_2)})}{(P_{(PCl_5)})}$$

$$11.5 = \frac{X \cdot X}{1.5}$$

$$11.5 = \frac{X^2}{1.5}$$

$$X^2 = 11.5 \times 1.5$$

$$X^2 = 17.25$$

$$X = \sqrt{17.25}$$

$$X = 4.15$$

وبالتالي يمكن حساب الضغوط الجزئية كما يلي :

$$P_{(PCl_3)} = P_{(Cl_2)} = X = 4.15 \text{ atm}$$

$$P_{(PCl_5)} = 1.5 \text{ atm}$$

وبالتالي فإن الضغط الكلي :

$$P_{\text{total}} = P_{(PCl_5)} + P_{(PCl_3)} + P_{(Cl_2)}$$

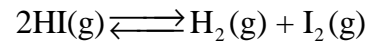
$$P_{\text{total}} = 1.5 + 4.15 + 4.15$$

$$P_{\text{total}} = 9.8 \text{ atm}$$

**تطبيقات على حساب ثابت الإتزان (K) بمعلومية تركيز أحد المواد المتفاعلة أو الناتجة عند الإتزان.**

**مثال (٤٨)**

يتفكك يوديد الهيدروجين عند (458 °C) طبقاً للمعادلة التالية :



فإذا وضع (4 mol) من (HI) في إناء حجمه (5 L) عند (458 °C) ووجد أن الإناء يحتوي عند الإتزان على (0.442 mol) من اليود (I<sub>2</sub>) فما قيمة ثابت الإتزان K<sub>c</sub>؟

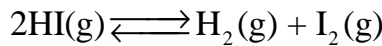
**الحل**

نوجد تراكيز المواد المعطاة في المسألة :

$$[\text{HI}] = \frac{4 \text{ mol}}{5} = 0.8\text{M}$$

$$[\text{I}_2] = \frac{0.442 \text{ mol}}{5} = 0.0884 \text{ M}$$

**بعمل الجدول :**



التركيز	[HI]	[H <sub>2</sub> ]	[I <sub>2</sub> ]
التركيز الابتدائي	0.8	0	0
التغير في التركيز	- 2X	+ X	+ X
التركيز عند الإتزان	0.8 - 2X	X	X = 0.442/5 = 0.0884

ومن المعادلة فإن تركيز H<sub>2</sub> و تركيز I<sub>2</sub> متساويان، وبما أن تركيز I<sub>2</sub> معلوم عند

الإتزان = 0.0884 M فإن تركيز H<sub>2</sub> يساويه أي 0.0884 M

أي أنه عند الإتزان فإن : [H<sub>2</sub>] = [I<sub>2</sub>] = 0.0884 mol/L

وبالتالي فإن تركيز HI عند الإتزان :

$$[\text{HI}] = 0.8 - 2X = 0.8 - (2 \times 0.0884) = 0.6232 \text{ M}$$

ومن قيم التراكيز السابقة يمكن حساب قيمة  $K_c$  :

$$K_c = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0.0884 \text{ M}, [\text{HI}] = 0.6232 \text{ M}$$

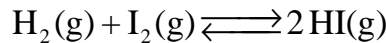
$$K_c = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

$$K_c = \frac{(0.0884) \times (0.0884)}{(0.6232)^2} = 0.0201$$

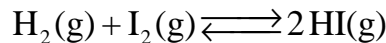
### مثال (٤٩)

مزج (2 mol) من الهيدروجين ( $\text{H}_2$ ) مع (3 mol) من اليود ( $\text{I}_2$ ) في وعاء سعته (10 L)، وعند الإتزان كانت كمية يوديد الهيدروجين (HI) الناتجة عند الإتزان (3.6 mol)

احسب قيمة ثابت الإتزان حسب التفاعل التالي :



### الحل



التركيز	$[\text{H}_2]$	$[\text{I}_2]$	$[\text{HI}]$
التركيز الأصلي (قبل التفاعل)	$2/10 = 0.2$	$3/10 = 0.3$	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- X	- X	+ 2X
التركيز عند الإتزان	$0.2 - X$	$0.3 - X$	$2X = 0.36$

## الفصل السادس: الإتزان الكيميائي

إعداد: د/ عمر بن عبد الله الهزاري

ومن الجدول فإن تركيز يوديد الهيدروجين عند الإتزان :

$$[\text{HI}] = 0.36$$

ومنه يمكن حساب قيمة X حيث :

$$2X = 0.36$$

$$X = \frac{0.36}{2}$$

$$X = 0.18$$

وبالتالي يمكن حساب التراكيز الأخرى بعد معرفة قيمة X كما يلي :

$$[\text{H}_2] = 0.2 - X = 0.2 - 0.18 = 0.02 \text{ mol/L}$$

$$[\text{I}_2] = 0.3 - X = 0.3 - 0.18 = 0.12 \text{ mol/L}$$

وبالتالي يمكن حساب قيمة  $K_c$  كما يلي :

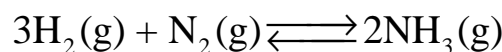
$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$$

$$K_c = \frac{(0.36)^2}{(0.02) \times (0.12)}$$

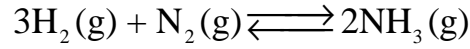
$$K_c = 54$$

### مثال (٥٠)

إذا وضع مول واحد من الهيدروجين ( $\text{H}_2$ ) مع ( $0.5 \text{ mol}$ ) من النيتروجين ( $\text{N}_2$ ) في وعاء سعته ( $10 \text{ L}$ )، فإذا تكون ( $0.4 \text{ mol}$ ) من النشادر ( $\text{NH}_3$ ) عند الإتزان، فاحسب ثابت الإتزان حسب المعادلة التالية :



## الحل



التركيز	$[\text{H}_2]$	$[\text{N}_2]$	$[\text{NH}_3]$
التركيز الأصلي (قبل التفاعل)	$1/10 = 0.1$	$0.5/10 = 0.05$	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	$-3X$	$-X$	$+2X$
التركيز عند الإتزان	$0.1 - 3X$	$0.05 - X$	$0.4/10 = 0.04 = 2X$

من الجدول فإن تركيز النشادر عند الإتزان :

$$[\text{NH}_3] = 0.04 \text{ mol/L}$$

وبالتالي يمكن حساب قيمة  $X$  كما يلي :

$$2X = 0.04$$

$$X = \frac{0.04}{2}$$

$$X = 0.02$$

وبالتالي فإنه وبعد حساب قيمة  $X$  يمكن حساب بقية التراكيز :

$$[\text{H}_2] = 0.1 - 3X$$

$$[\text{H}_2] = 0.1 - 3(0.02)$$

$$\Rightarrow [\text{H}_2] = 0.04$$

$$[\text{N}_2] = 0.05 - X$$

$$[\text{N}_2] = 0.05 - 0.02$$

$$\Rightarrow [\text{N}_2] = 0.03$$



## الفصل السادس: الإتزان الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتالي فإنه يمكن حساب قيمة  $K_c$  كما يلي :

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]}$$

$$K_c = \frac{(0.04)^2}{(0.04)^3 \times (0.03)}$$

$$K_c = 833.33$$

### مثال (٥١)

حسب التفاعل التالي :  $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$

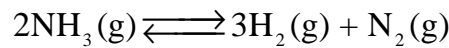
وضع (0.02 mol) من النشادر  $\text{NH}_3$  في وعاء حجمه لتر واحد، وعند الإتزان نتج 0.056 g من  $\text{N}_2$ ، احسب  $K_c$  للتفاعل (الكتلة الذرية للنيتروجين = 14).

### الحل

لا بد أن نحول وزن (0.056 g)  $\text{N}_2$  الى مولات باتباع العلاقة التالية :

$$n_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{N}_2}}{Mw_{\text{N}_2}} = \frac{0.056 \text{ g}}{2 \times 14 \text{ g/mol}} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

وبعمل جدول :



التركيز	$[\text{NH}_3]$	$[\text{H}_2]$	$[\text{N}_2]$
التركيز الأصلي (قبل التفاعل)	0.02	0	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- 2X	+ 3X	+ X
التركيز عند الإتزان	0.02 - 2X	3X	$2 \times 10^{-3} = 0.002 = X$

## الفصل السادس: الإتزان الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

من الجدول السابق فإن :

$$[N_2] = 0.002M$$

وبالتالي يمكن حساب بقية التراكيز كما يلي :

$$[NH_3] = 0.02 - 2X$$

$$[NH_3] = 0.02 - 2(0.002)$$

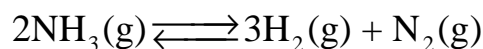
$$\Rightarrow [NH_3] = 0.016 \text{ mol/L}$$

$$[H_2] = 3X$$

$$[H_2] = 3(0.002)$$

$$\Rightarrow [H_2] = 6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

وبالتالي يمكن حساب  $K_c$  للتفاعل كما يلي :



$$K_c = \frac{[H_2]^3 \cdot [N_2]}{[NH_3]^2}$$

$$K_c = \frac{(6 \times 10^{-3})^3 \times (0.002)}{(0.016)^2}$$

$$K_c = 1.69 \times 10^{-6}$$

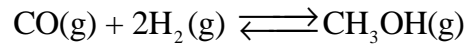
## مثال (٥٢)

يحضر الكحول الميثيلي حسب التفاعل التالي :  $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$   
 إذا وضع (0.2 mol) من CO، و (0.4 mol) من  $\text{H}_2$  في وعاء حجمه (2L) عند درجة حرارة (500 K)، ووجد أن المزيج عند حالة الإتزان يحتوي على (0.15 mol) من CO

أ) احسب تركيز كل مادة في إناء التفاعل عند الإتزان. ب) احسب قيمة ثابت الإتزان  $K_c$   
 ج) احسب كميات المواد عند الإتزان بوحدة المول.

## الحل

بعمل جدول للتراكيز :



التركيز	[CO]	[H <sub>2</sub> ]	[CH <sub>3</sub> OH]
التركيز الأصلي (قبل التفاعل)	0.2/2 = 0.1	0.4/2 = 0.2	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- X	- 2X	+ X
التركيز عند الإتزان	0.1 - X	0.2 - 2X	X

من السؤال يتضح أن تركيز [CO] عند الإتزان :

$$[\text{CO}] = \frac{0.15}{2}$$

$$[\text{CO}] = 0.075 \text{ mol/L}$$

وبالتالي فإنه يمكن حساب قيمة X من عمود (CO) في الجدول أعلاه كما يلي :

$$0.1 - X = 0.075$$

$$X = 0.025 \text{ mol/L}$$

وبالتالي تصبح تراكيز المواد عند الإتزان كما يلي :

$$[\text{CO}] = 0.075 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 0.2 - 2X = 0.2 - 2(0.025) = 0.15 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{OH}] = X = 0.025 \text{ mol/L}$$

(ب) ولحساب قيمة ثابت الإتزان :

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$K_c = \frac{(0.025)}{(0.075) \times (0.15)^2}$$

$$K_c = 14.8$$

(ج) ولحساب كميات المواد عند الإتزان بالمولات فإنه نتبع العلاقة التالية :

$$n = M V$$

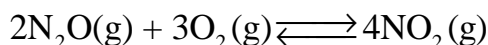
$$n_{\text{CO}} = M_{\text{CO}} V = 0.075 \times 2 = 0.15 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{H}_2\text{O}} V = 0.15 \times 2 = 0.3 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}} = M_{\text{CH}_3\text{OH}} V = 0.025 \times 2 = 0.05 \text{ mol}$$

### مثال (٥٣)

عند درجة حرارة (25 °C) وضع (0.115 mol) من (O<sub>2</sub>) مع (0.02 mol) من (N<sub>2</sub>O) في وعاء سعته (1L) وسمح لهما بالتفاعل حسب المعادلة التالية :



فإذا علمت أن عدد مولات NO<sub>2</sub> عند الإتزان تساوي (0.02 mol)

(أ) احسب التراكيز عند الإتزان للمواد المتفاعلة أو الناتجة . (ب) احسب قيمة ثابت الإتزان K<sub>c</sub>.

## الحل

التركيز	[N <sub>2</sub> O]	[O <sub>2</sub> ]	[NO <sub>2</sub> ]
التركيز الأصلي (قبل التفاعل)	0.02	0.115	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- 2X	- 3X	+ 4X
التركيز عند الإتزان	0.02 - 2X	0.115 - 3X	0.02 = 4X

نحسب قيمة X من العلاقة :

$$[\text{NO}_2] = 4X = 0.02$$

$$4X = 0.02$$

$$X = \frac{0.02}{4} = 0.005$$

ومن هنا يمكن حساب التراكيز الأخرى كما يلي :

$$[\text{N}_2\text{O}] = 0.02 - 2X$$

$$[\text{N}_2\text{O}] = 0.02 - 2(0.005)$$

$$[\text{N}_2\text{O}] = 0.02 - 0.01$$

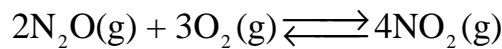
$$\Rightarrow [\text{N}_2\text{O}] = 0.01 \text{ mol/L}$$

$$[\text{O}_2] = 0.115 - 3X$$

$$[\text{O}_2] = 0.115 - 3(0.005)$$

$$\Rightarrow [\text{O}_2] = 0.1 \text{ mol/L}$$

ولحساب K<sub>c</sub> للتفاعل



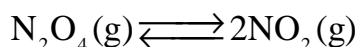
$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^4}{[\text{N}_2\text{O}]^2 \cdot [\text{O}_2]^3}$$

$$K_c = \frac{(0.02)^4}{(0.01)^2 \times (0.1)^3}$$

$$K_c = 1.6$$

**مثال (٥٤)**

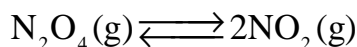
لديك التفاعل التالي :



فإذا وضع في إناء حجمه (5 L) كمية قدرها (0.625 mol) من غاز (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) وأصبح تركيزه عند الإتزان (0.075 M)، فاحسب قيمة ثابت الإتزان K<sub>c</sub> لهذا التفاعل.

**الحل**

بعمل جدول التراكيز:



التركيز	[N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	[NO <sub>2</sub> ]
التركيز الأصلي (قبل التفاعل)	0.625/5 = 0.125	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- X	+ 2X
التركيز عند الإتزان	0.075 = 0.125 - X	2X

## الفصل السادس: الإتزان الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

نوجد قيمة X من العلاقة :

$$0.075 = 0.125 - X$$

$$X = 0.125 - 0.075$$

$$X = 0.05$$

وبالتالي لحساب تركيز  $[\text{NO}_2]$  عند الإتزان :

$$[\text{NO}_2] = 2X$$

$$[\text{NO}_2] = 2 \times (0.05)$$

$$[\text{NO}_2] = 0.1 \text{ mol/L}$$

وبالتالي لحساب قيمة  $K_c$  :

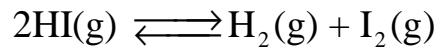
$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

$$K_c = \frac{(0.1)^2}{(0.075)}$$

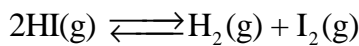
$$K_c = 0.133$$

### مثال (٥٥)

وضع (1mol) من (HI) في إناء حجمه (1L) ووجد عند الإتزان أن كمية (H<sub>2</sub>) تساوي (0.1 mol) ، احسب  $K_c$  للتفاعل :



## الحل



التركيز	[HI]	[H <sub>2</sub> ]	[I <sub>2</sub> ]
التركيز الأصلي (قبل التفاعل)	1	0	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- 2X	+ X	+ X
التركيز عند الإتزان	1 - 2X	0.1 = X	X

من الجدول أعلاه ومن قيمة تركيز [H<sub>2</sub>] يتضح أن :

$$[\text{H}_2] = 0.1 = X$$

وبالتالي فإن التراكيز الأخرى :

$$[\text{I}_2] = X = 0.1 \text{ mol/L}$$

$$[\text{HI}] = 1 - 2X = 1 - 2(0.1) = 0.8 \text{ mol/L}$$

وبالتالي فإن قيمة K<sub>c</sub> :

$$K_c = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

$$K_c = \frac{(0.1)(0.1)}{(0.8)^2}$$

$$K_c = 0.016$$

## مثال (٥٦)

وضع (0.03 mol) من غاز (COCl<sub>2</sub>) في إناء سعته (1.5 L) وسخن الى (800 K) وعند الإتزان: COCl<sub>2</sub>(g) ⇌ CO(g) + Cl<sub>2</sub>(g)، وجد أن ضغط الغاز (CO) يساوي

(0.496)، احسب قيمة ثابت الإتزان K<sub>p</sub>



## الحل

نحسب عدد مولات CO من قانون الغاز المثالي :

$$P_{CO} V = n_{CO} RT$$

$$n_{CO} = \frac{P_{CO} V}{RT}$$

$$n_{CO} = \frac{0.496 \times 1.5}{0.082 \times 800}$$

$$n_{CO} = 0.0113 \text{ mol}$$

لحساب عدد مولات CO عند الإتزان :

$$P_{CO} V = n_{CO} RT$$

$$n_{CO} = \frac{P_{CO} V}{RT}$$

$$n_{CO} = \frac{0.496 \times 1.5}{0.082 \times 800}$$

$$n_{CO} = 0.0113 \text{ mol}$$

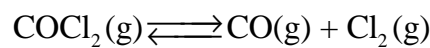
ونوجد تركيز [CO] عند الإتزان كما يلي :

$$[CO] = \frac{n_{CO}}{VL}$$

$$[CO] = \frac{0.0113 \text{ mol}}{1.5 \text{ L}}$$

$$[CO] = 0.00753 \text{ mol/L}$$

وبعمل جدول التراكيز :



التركيز	[COCl <sub>2</sub> ]	[CO]	[Cl <sub>2</sub> ]
---------	----------------------	------	--------------------

التركيز الأصلي (قبل بدء التفاعل)	$0.03/1.5 = 0.02$	0	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- X	+ X	+ X
التركيز عند الإتزان	$0.02 - X$	$0.00753 = X$	X

من الجدول فإن :

$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 0.00753 = X$$

ومن حساب قيمة X يمكن حساب تركيز  $[\text{COCl}_2]$  :

$$[\text{COCl}_2] = 0.02 - X$$

$$[\text{COCl}_2] = 0.02 - 0.00753$$

$$[\text{COCl}_2] = 0.0125 \text{ mol/L}$$

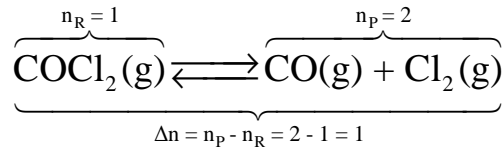
وبالتالي يمكن حساب قيمة ثابت الاتزان  $K_c$  للتفاعل :

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]}$$

$$K_c = \frac{(0.00753) \times (0.00753)}{(0.0125)}$$

$$K_c = 0.00454$$

ولحساب ثابت الإتزان  $K_p$  نحسب أولاً  $(\Delta n)$  :



ثم نتبع القانون :

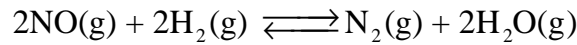
$$K_p = K_c (\text{RT})^{\Delta n}$$

$$K_p = 0.00454 \times (0.082 \times 800)$$

$$K_p = 0.298$$

## مثال (٥٧)

وضع مزيج يتكون من : ( $n_{\text{NO}} = 0.1 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{H}_2} = 0.05 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1 \text{ mol}$ ) في إناء حجمه (2 L) وكانت معادلة التفاعل هي :

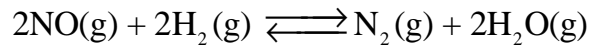


وكان عدد مولات (NO) عند الإتزان (0.07 mol)

(أ) إحسب تراكيز المواد عند الإتزان. (ب) إحسب قيمة ثابت الإتزان  $K_c$

## الحل

بعمل جدول التراكيز:



التركيز	[NO]	[H <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> ]	[H <sub>2</sub> O]
التركيز الأصلي (قبل بدء التفاعل)	0.1/2 = 0.05	0.05/2 = 0.025	0	0.1/2 = 0.05
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- 2X	- 2X	+ X	+ 2X
التركيز عند الإتزان	0.05 - 2X	0.025 - 2X	X	0.05 + 2X

في المسألة أعطينا [NO] عند الإتزان ويساوي (0.07 mol) وبتحويلها الى تركيز :

$$[\text{NO}] = \frac{0.07 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.035 \text{ mol/L}$$

وهذه القيمة تساوي (0.05 - X) وبالتالي يمكن حساب قيمة X كما يلي :

$$0.05 - 2X = 0.035$$

$$2X = 0.05 - 0.035$$

$$2X = 0.015$$

$$X = 7.5 \times 10^{-3}$$

وبالتالي فإنه يمكن حساب بقية التراكيز كما يلي :

$$[\text{NO}] = 0.035 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2] = 0.025 - 2X = 0.025 - 2(0.0075) = 0.01 \text{ mol/L}$$

$$[\text{N}_2] = X = 0.0075 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 0.05 + 2X = 0.05 + 2(0.0075) = 0.065 \text{ mol/L}$$

ولحساب قيمة  $K_c$  :

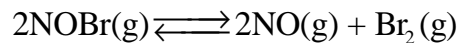
$$K_c = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]^2}$$

$$K_c = \frac{(0.0075) \times (0.065)^2}{(0.035)^2 \times (0.01)^2}$$

$$K_c = 258.67$$

### مثال (٥٨)

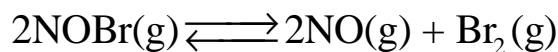
عند تسخين (0.2 mol) من غاز (NOBr) في وعاء حجمه لتر واحد عند (77 °C) كانت نسبة تفكك هذا الغاز عند الإتزان (9.4%) طبقاً للمعادلة التالية :



احسب قيمة ثابت الإتزان  $K_c$ .

### الحل

بعمل جدول التراكيز :



التركيز	[NOBr]	[NO]	[Br <sub>2</sub> ]
التركيز الأصلي (قبل بدء التفاعل)	0.2	0	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- 2X	+ 2X	+ X
التركيز عند الإتزان	0.2 - 2X	2X	X

بما أن تركيز [NOBr] يساوي (0.2 mol/L)، وبما أن عدد مولات (NOBr) الابتدائية = 0.2 mol، وبما أن التفكك منها فقط هو 9.4 %، لذلك فإن عدد مولات (NOBr) الناتجة من التفكك :

$$n_{\text{NOBr}} = \frac{(\text{moles of NOBr before reaction}) \times (\text{percent of NOBr formed})}{100}$$

$$n_{\text{NOBr}} = \frac{0.2 \text{ mol} \times 9.4}{100}$$

$$n_{\text{NOBr}} = 0.0188 \text{ mol}$$

وهذه القيمة تعادل (2X) وبالتالي لحساب X :

$$2X = 0.0188$$

$$X = \frac{0.0188}{2}$$

$$X = 0.0094 \text{ mol}$$

وهذا العدد من المولات يعبر أيضاً عن التركيز لأن حجم الوعاء يساوي 1 L :

$$[X] = 0.0094 / 1 = 0.0094 \text{ mol/L}$$

وبالتالي يمكن حساب التراكيز عند الإتزان كما يلي :

$$[\text{NOBr}] = 0.2 - 2(0.0094)$$

$$\Rightarrow [\text{NOBr}] = 0.1812 \text{ mol/L}$$

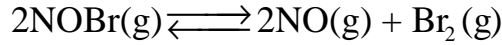
$$[\text{NO}] = 2X = 2(0.0094)$$

$$\Rightarrow [\text{NO}] = 0.0188 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Br}_2] = X$$

$$\Rightarrow [\text{Br}_2] = 0.0094 \text{ mol/L}$$

ويمكن حساب حينئذ  $K_c$  للتفاعل :



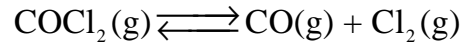
$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]}{[\text{NOBr}]^2}$$

$$K_c = \frac{(0.0188)^2 \times (0.0094)}{(0.1812)^2}$$

$$K_c = 1.012 \times 10^{-4}$$

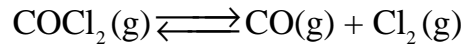
### مثال (٥٩)

وضعت عينة مقدارها (0.025 mol) من غاز (COCl<sub>2</sub>) في وعاء سعته (1.0 L) عند (400 °C) عند الإتزان تحلل 16% من COCl<sub>2</sub> حسب المعادلة :



احسب ثابتي الإتزان  $K_p$ ,  $K_c$  عند 400 °C

### الحل



التركيز	[COCl <sub>2</sub> ]	[CO]	[Cl <sub>2</sub> ]
التركيز الأصلي (قبل بدء التفاعل)	0.025	0	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- X	+ X	+ X
التركيز عند الإتزان	0.025 - X	X	X

نحسب عدد مولات  $\text{COCl}_2$  المتفككة كالتالي :

$$n_{\text{COCl}_2} = \frac{(\text{moles of COCl}_2 \text{ before reaction}) \times (\text{percent of COCl}_2 \text{ formed})}{100}$$

$$n_{\text{COCl}_2} = \frac{0.025 \text{ mol} \times 16}{100}$$

$$n_{\text{COCl}_2} = 0.004 \text{ mol}$$

وهذه القيمة هي نفسها تركيز  $[\text{COCl}_2]$  الابتدائي ، لأن حجم الوعاء يساوي (1 L).

ولحساب التراكيز :

$$[\text{COCl}_2] = 0.025 - X$$

$$[\text{COCl}_2] = 0.025 - 0.004$$

$$\Rightarrow [\text{COCl}_2] = 0.021 \text{ M}$$

$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = X = 0.004 \text{ mol/L}$$

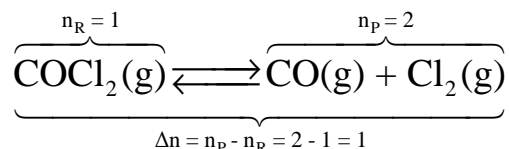
وبالتالي فإن قيمة  $K_c$  :

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]}$$

$$K_c = \frac{(0.004)(0.004)}{(0.021)}$$

$$K_c = 7.62 \times 10^{-4}$$

ولحساب قيمة  $K_p$  من العلاقة :



$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = 7.62 \times 10^{-4} (0.082 \times 673)$$

$$K_p = 0.042$$

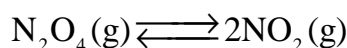
## مثال (٦٠)

وجد أن (0.05 mol) من غاز ( $N_2O_4$ ) في وعاء حجمه لتر واحد، تفكك بنسبة 14.1

% عند  $25^\circ C$  طبقاً للمعادلة :  $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

احسب : (١) تركيز مواد التفاعل عند الإتزان (٢) قيمة كل من  $K_p, K_c$

## الحل



التركيز	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$
التركيز الأصلي (قبل بدء التفاعل)	0.05	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- X	+ 2X
التركيز عند الإتزان	0.05 - X	2X

ونسبة  $N_2O_4$  المتفككة 14.1% وهذه النسبة بالمولات هي :

$$n_{N_2O_4} = \frac{(\text{moles of } N_2O_4 \text{ before reaction}) \times (\text{percent of } N_2O_4 \text{ formed})}{100}$$

$$n_{N_2O_4} = \frac{0.05 \times 14.1}{100} = 7.05 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[N_2O_4] = \frac{n_{N_2O_4}}{V} = \frac{7.05 \times 10^{-3}}{1L} = 7.05 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

وهذه كمية  $N_2O_4$  المتفككة وهي نفسها قيمة X



وبالتالي فإن تراكيز المواد عند الإتزان :

$$[N_2O_4] = 0.05 - X$$

$$[N_2O_4] = 0.05 - 0.00705$$

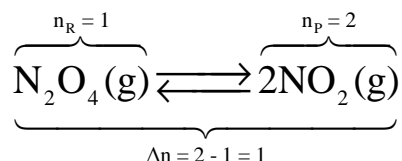
$$\Rightarrow [N_2O_4] = 0.043 \text{ mol/L}$$

$$[NO_2] = 2X = 2 \times 0.00705 = 0.0141 \text{ mol/L}$$

ولحساب  $K_c$  نتبع العلاقة :

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(0.014)^2}{(0.043)} = 0.00456$$

ولحساب  $K_p$  نتبع العلاقة :

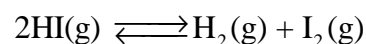


$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = 4.56 \times 10^{-3} \times (0.082 \times 298) = 0.111$$

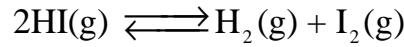
### مثال (٦١)

يتفكك يوديد الهيدروجين عند (458 °C) طبقاً للمعادلة التالية:



فإذا وضع (4 mol) من (HI) في إناء حجمه (5 L) عند (458 °C) ووجد أن الإناء يحتوي عند الإتزان على (n(I<sub>2</sub>) = 0.442 mol) فما قيمة ثابت الإتزان  $K_c$ ؟

## الحل



التركيز	[HI]	[H <sub>2</sub> ]	[I <sub>2</sub> ]
التركيز الأصلي (قبل بدء التفاعل)	4/5 = 0.8	0	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- 2X	+ X	+ X
التركيز عند الإتزان	0.8 - 2X	X	0.442/5 = 0.09 = X

ومن الجدول فإن قيمة  $(X = 0.09)$  وبالتالي يمكن حساب التراكيز عند الإتزان كما يلي :

$$[\text{HI}] = 0.8 - 2X = 0.8 - 2(0.09) = 0.62$$

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0.09$$

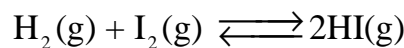
ولحساب قيمة  $K_c$  :

$$K_c = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

$$K_c = \frac{(0.09) \times (0.09)}{(0.62)^2} = 0.021$$

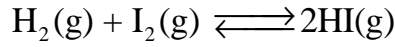
## مثال (٦٢)

يتفاعل (0.25 mol) من الهيدروجين، مع (0.18 mol) من اليود في مفاعل (وعاء التفاعل) حجمه (1 L) عند درجة حرارة (465 °C) فإذا تكون (0.308 mol) من يوديد الهيدروجين عند الإتزان :



عند درجة حرارة (465 °C) ، احسب  $K_p$ ,  $K_c$  لهذا التفاعل.

## الحل



التركيز	[H <sub>2</sub> ]	[I <sub>2</sub> ]	[HI]
التركيز الأصلي (قبل بدء التفاعل)	0.25	0.18	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- X	- X	+ 2X
التركيز عند الإتزان	0.25 - X	0.18 - X	2X = 0.308

وبالتالي فإن قيمة X يمكن أن تحسب من الصف الأخير (من عمود [HI]) كما يلي :

$$2X = 0.308$$

$$X = \frac{0.308}{2}$$

$$X = 0.154$$

وبالتالي يمكن حساب تراكيز المواد الأخرى عند الإتزان :

$$[\text{H}_2] = 0.25 - 0.154 = 0.096$$

$$[\text{I}_2] = 0.18 - 0.154 = 0.026$$

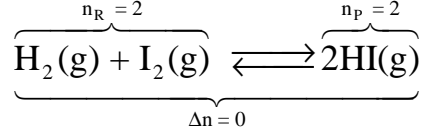
$$[\text{HI}] = 0.308$$

وبالتالي فيمكن حساب قيمة K<sub>c</sub> كما يلي :

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

$$K_c = \frac{(0.308)^2}{(0.096) \times (0.026)}$$

$$K_c = 38$$

ولحساب قيمة  $K_p$  :

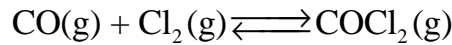
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_c (RT)^0$$

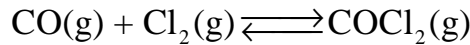
$$K_p = K_c = 38$$

**مثال (٦٣)**

وضع (0.57 atm) من غاز الكلور مع (0.56 atm) من غاز أول أكسيد الكربون في إناء، وحدث بينهما تفاعل، وعند الإتزان كان الضغط الكلي لمزيج الغازات المتفاعلة والنتيجة هو (0.73 atm)، فاحسب ثابت الإتزان  $K_p$ ، علماً بأن التفاعل الحادث تمثله المعادلة التالية :

**الحل**

في هذه المسألة سنعامل الضغوط تماماً كمعاملة التراكيز كما في المسائل السابقة.



الضغط	P(CO)	P(Cl <sub>2</sub> )	P(COCl <sub>2</sub> )
الضغط الأصلي (قبل بدء التفاعل)	0.56	0.57	0
التغير في الضغط (أثناء التفاعل)	- X	- X	+ X
الضغط عند الإتزان	0.56 - X	0.57 - X	X

وفي المسألة فقد أعطينا الضغط الكلي عند الإتزان ، وحسب قانون دالتون للضغوط الجزئية فإن هذا الضغط الكلي هو عبارة عن مجموع الضغوط الجزئية للغازات المتفاعلة والنتيجة عند الإتزان :

$$\begin{aligned}
 P_t &= (P_{(CO)}) + (P_{(Cl_2)}) + (P_{(COCl_2)}) \\
 0.73 &= (0.56 - X) + (0.57 - X) + (X) \\
 0.73 &= 0.56 - X + 0.57 - X + X \\
 0.73 &= (0.56 + 0.57) + (-X - X + X) \\
 0.73 &= 1.13 - X \\
 X &= 1.13 - 0.73 \\
 X &= 0.4
 \end{aligned}$$

ومن قيمة  $X$  فإنه يمكن إيجاد قيمة الضغوط عند الإتزان :

$$\begin{aligned}
 P_{(CO)} &= 0.56 - X \\
 P_{(CO)} &= 0.56 - 0.4 \\
 \Rightarrow P_{(CO)} &= 0.16 \text{ atm}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 P_{(Cl_2)} &= 0.57 - X \\
 P_{(Cl_2)} &= 0.57 - 0.4 \\
 \Rightarrow P_{(Cl_2)} &= 0.17 \text{ atm}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 P_{(COCl_2)} &= X \\
 \Rightarrow P_{(COCl_2)} &= 0.4 \text{ atm}
 \end{aligned}$$

وبالتالي يمكن حساب  $K_p$  :

$$K_p = \frac{P_{(\text{COCl}_2)}}{P_{(\text{CO})} \cdot P_{(\text{Cl}_2)}}$$

$$K_p = \frac{(0.4)}{(0.16) \times (0.17)}$$

$$K_p = 14.7$$

### مثال (٦٤)

حسب التفاعل التالي :  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

وضع (1 atm) من  $\text{NO}_2$  في دورق عند درجة حرارة T، وبعد أن وصل إلى حالة اتزان أصبح الضغط داخل الدورق (1.4 atm)، احسب  $K_p$

### الحل

الضغط	$P(\text{NO}_2), \text{atm}$	$P(\text{NO}), \text{atm}$	$P(\text{O}_2), \text{atm}$
الضغط الجزئي (قبل بدء التفاعل)	1	0	0
التغير في الضغط الجزئي	- 2X	+ 2X	+ X
الضغط الجزئي عند الإتزان	1 - 2X	2X	X

ووفقاً لقانون دالتون للضغوط الجزئية فإن :

$$P_t = (P_{(\text{NO}_2)}) + (P_{(\text{NO})}) + (P_{(\text{O}_2)})$$

$$1.4 = (1 - 2X) + (2X) + (X)$$

$$1.4 = 1 - 2X + 2X + X$$

$$1.4 = 1 + X$$

$$X = 1.4 - 1$$

$$X = 0.4$$

وبالتالي يمكن إيجاد ضغوط الغازات عند الإتزان :

$$P_{(NO_2)} = 1 - 2X$$

$$P_{(NO_2)} = 1 - (2 \times 0.4)$$

$$\Rightarrow P_{(NO_2)} = 0.2 \text{ atm}$$

$$P_{(NO)} = 2X$$

$$P_{(NO)} = 2 \times 0.4$$

$$\Rightarrow P_{(NO)} = 0.8 \text{ atm}$$

$$P_{(O_2)} = X$$

$$\Rightarrow P_{(O_2)} = 0.4 \text{ atm}$$

وبالتالي يمكن حساب قيمة  $K_p$  كالآتي :

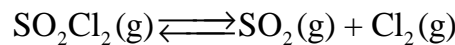
$$K_p = \frac{(P_{(NO)})^2 \cdot (P_{(O_2)})}{(P_{(NO_2)})^2}$$

$$K_p = \frac{(0.8)^2 \times (0.4)}{(0.2)^2}$$

$$K_p = 6.4$$

### مثال (٦٥)

سخن إناء حجمه لتر واحد حتى (375 °K)، ووضع فيه (3.509 g) من  $SO_2Cl_2$ :



(١) احسب الضغط الكلي داخل الإناء قبل تفكك  $SO_2Cl_2$  (الكتل الذرية :  $S = 32$ ,

$$O = 16, Cl = 35.5$$

(٢) احسب قيمة  $K_p$  علماً بأن الضغط عند الإتزان (1.43 atm)

## الحل

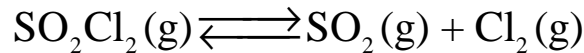
(١) الضغط الكلي في الإناء قبل تفكك  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  يقصد به ضغط  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  :  
وبتطبيق القانون العام للغازات :

$$P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} V = n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} RT$$

$$P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} RT}{V} \Rightarrow P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = \left( \frac{m_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}}{Mw_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}} \right) \frac{RT}{V}$$

$$P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = \frac{\left( \frac{3.509}{135} \right) \times 0.082 \times 375}{1} \Rightarrow P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = 0.799 \text{ atm} \approx 0.8 \text{ atm}$$

(٢) لحساب قيمة  $K_p$  نضع جدولاً من أجل حساب الضغوط الجزئية عند الإتزان :



الضغط	$P(\text{SO}_2\text{Cl}_2),$ atm	$P(\text{SO}_2),$ atm	$P(\text{Cl}_2),$ atm
الضغط الجزئي (قبل التفاعل)	0.8	0	0
التغير في الضغط الجزئي	- X	+ X	+ X
الضغط الجزئي عند الإتزان	0.8 - X	X	X

ولحساب قيمة X نحسب الضغط الكلي :

$$P_{\text{total}} = P_{(\text{SO}_2\text{Cl}_2)} + P_{(\text{SO}_2)} + P_{(\text{Cl}_2)}$$

$$1.43 = (0.8 - X) + (X) + (X)$$

$$1.43 = 0.8 - X + X + X$$

$$1.43 = 0.8 + X$$

$$X = 1.43 - 0.8$$

$$X = 0.63$$



## الفصل السادس: الإتزان الكيميائي

إعداد د/ عمربن عبد الله الهزاري

ومن حساب قيمة X يمكن حساب الضغوط الجزئية كما يلي :

$$P_{(\text{SO}_2\text{Cl}_2)} = 0.8 - X \oplus$$

$$P_{(\text{SO}_2\text{Cl}_2)} = 0.8 - 0.63$$

$$P_{(\text{SO}_2\text{Cl}_2)} = 0.17 \text{ atm}$$

$$P_{(\text{SO}_2)} = P_{(\text{Cl}_2)} = X = 0.63 \text{ atm}$$

وبالتالي يمكن حساب  $K_p$  كما يلي :

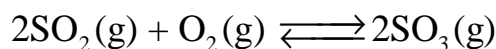
$$K_p = \frac{(P_{\text{SO}_2})(P_{\text{Cl}_2})}{(P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2})}$$

$$K_p = \frac{(0.63) \times (0.63)}{(0.17)}$$

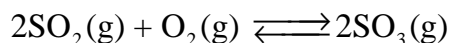
$$K_p = 2.33$$

### مثال (٦٦)

وضع في إناء مسخن حتى (1100 K) كميات من غازين بحيث يكون الضغط الجزئي لكل منهما  $(P(\text{SO}_2) = 1.0 \text{ atm}, P(\text{O}_2) = 0.5 \text{ atm})$  ، وعند الإتزان كان الضغط الكلي للمزيج (1.35 atm) ، فاحسب ثابت الإتزان  $K_p$  عند (1100 K) وفق المعادلة التالية :



### الحل



الضغط	$P(\text{SO}_2), \text{ atm}$	$P(\text{O}_2), \text{ atm}$	$P(\text{SO}_3), \text{ atm}$
الضغط الجزئي (قبل التفاعل)	1	0.5	0
التغير في الضغط الجزئي	- 2X	- X	+ 2X
الضغط الجزئي عند الإتزان	1 - 2X	0.5 - X	2X

## الفصل السادس: الإتزان الكيميائي

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

نحسب أولاً قيمة  $X$  في الصف الأخير في الجدول ثم نوجد بعدها الضغوط الجزئية لكل غاز عند الإتزان :

$$\begin{aligned}
 P_t &= P_{(SO_2)} + P_{(O_2)} + P_{(SO_3)} \\
 1.35 &= (1 - 2X) + (0.5 - X) + (2X) \\
 1.35 &= 1 - 2X + 0.5 - X + 2X \\
 1.35 &= 1 + 0.5 - 2X + 2X - X \\
 1.35 &= 1.5 - X \\
 X &= 1.5 - 1.35 \\
 X &= 0.15
 \end{aligned}$$

وبالتالي فإن الضغوط الجزئية عند الإتزان :

$$\begin{aligned}
 P_{(SO_2)} &= 1 - 2X \\
 P_{(SO_2)} &= 1 - (2 \times 0.15) \\
 P_{(SO_2)} &= 0.7 \text{ atm} \\
 P_{(O_2)} &= 0.5 - X \\
 P_{(O_2)} &= 0.5 - 0.15 \\
 P_{(O_2)} &= 0.35 \text{ atm} \\
 P_{(SO_3)} &= 2X \\
 P_{(SO_3)} &= 2 \times 0.15 \\
 P_{(SO_3)} &= 0.3 \text{ atm}
 \end{aligned}$$

ويمكن بذلك حساب قيمة  $K_p$  كما يلي :

$$\begin{aligned}
 K_p &= \frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 \cdot (P_{O_2})} \\
 K_p &= \frac{(0.3)^2}{(0.7)^2 \times (0.35)} \\
 K_p &= 0.525
 \end{aligned}$$

## مثال (٦٧)

حسب التفاعل التالي :  $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

فإذا وجد عند الإتزان أن كميات المواد هي :

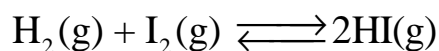
$$(n_{HI} = 0.09 \text{ mol}, n_{H_2} = 0.025 \text{ mol}, n_{I_2} = 0.005 \text{ mol})$$

فأوجد الكمية الأصلية للهيدروجين واليود قبل التفاعل.

## الحل

نلاحظ في السؤال أن حجم وعاء التفاعل لم يذكر من أجل التعبير بالتركيز، لذلك سنعتبر

في الجدول التفصيلي بعدد المولات كما يلي :



التركيز	$n(H_2), \text{ atm}$	$n(I_2), \text{ atm}$	$n(HI), \text{ atm}$
عدد المولات الأصلي (قبل التفاعل)	$n_{H_2}$	$n_{I_2}$	0
التغير في عدد المولات	- X	- X	+ 2X
عدد المولات عند الإتزان	$n_{H_2} - X = 0.025$	$n_{I_2} - X = 0.005$	$2X = 0.09$

نوجد قيمة X :

$$2X = 0.09$$

$$X = \frac{0.09}{2}$$

$$X = 0.045$$

وبالتالي يمكن إيجاد التراكيز الأصلية لـ  $(H_2, I_2)$  :

$$n_{H_2} - X = 0.025$$

$$n_{H_2} - 0.045 = 0.025$$

$$n_{H_2} = 0.045 + 0.025$$

$$\Rightarrow n_{H_2} = 0.07 \text{ mol}$$

$$n_{I_2} - X = 0.005$$

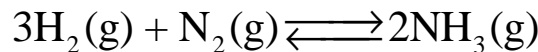
$$n_{I_2} - 0.045 = 0.005$$

$$n_{I_2} = 0.045 + 0.005$$

$$\Rightarrow n_{I_2} = 0.05$$

### مثال (٦٨)

إذا حدث تفاعل بين الهيدروجين والنيتروجين وفق المعادلة التالية :

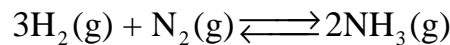


وقد وجد أن كميات المواد عند الإتزان بالمول هي :

$$(n_{NH_3} = 4 \text{ mol}, \quad n_{H_2} = 9 \text{ mol}, \quad n_{N_2} = 3 \text{ mol})$$

فأوجد الكمية الأصلية للهيدروجين والنيتروجين قبل التفاعل.

### الحل



عدد المولات	$n(H_2)$	$n(N_2)$	$n(NH_3)$
عدد المولات الأصلي (قبل التفاعل)	$n_{H_2}$	$n_{N_2}$	0
التغير في عدد المولات	- 3X	- X	+ 2X
عدد المولات عند الإتزان	$n_{H_2} - 3X = 9$	$n_{N_2} - X = 3$	$n_{NH_3} = 2X = 4 \text{ mol}$

## الفصل السادس: الإتزان الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

---

نحسب قيمة  $X$  من العمود الخاص بالنشادر كما يلي :

$$n_{\text{NH}_3} = 2X = 4$$

$$X = \frac{4}{2} = 2$$

وبالتالي يمكن حساب عدد مولات ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) الابتدائية :

$$n_{\text{H}_2} - 3X = 9$$

$$n_{\text{H}_2} - 3 \times 2 = 9$$

$$n_{\text{H}_2} - 6 = 9$$

$$\Rightarrow n_{\text{H}_2} = 6 + 9 = 15$$

$$n_{\text{N}_2} - X = 3$$

$$n_{\text{N}_2} - 2 = 3$$

$$n_{\text{N}_2} = 2 + 3$$

$$\Rightarrow n_{\text{N}_2} = 5$$

### موضع الإتزان

### Equilibrium Position

هو تعبير على مدى انحراف أو انزياح الإتزان الكيميائي ناحية تكوين المواد الناتجة أو ناحية تكوين المواد المتفاعلة.

### العوامل المؤثرة على ثابت الإتزان الكيميائي

### Factors Affecting Chemical Equilibrium

لا تتغير قيمة ثابت الإتزان الكيميائي إلا بتغيير درجة الحرارة فقط.

### مبدأ لو شاتلييه

### Le Chatelier's Principle

وهو مبدأ منسوب الى العالم الفرنسي هنري لويس لو شاتلييه (١٨٥٠ - ١٩٣٦ م) والذي توصل إليه عام (١٨٨٤ م) وينص على أنه:

• "حينما يختل توازن نظام كيميائي معين بفعل مؤثر خارجي فإن هذا النظام سينحرف موضع الإتزان فيه نحو الإتجاه المعاكس لفعل المؤثر الخارجي".

وذلك في محاولة لإبطال مفعول هذا المؤثر الخارجي ومن ثم إعادة الإتزان مرة ثانية.

أو :

• "إذا أثر مؤثر خارجي (مثل الضغط أو التركيز أو درجة الحرارة) على تفاعل ما في حالة اتزان، فإن هذا التفاعل يسير في الإتجاه الذي يقلل من تأثير ذلك المؤثر، حيث يصل التفاعل الى حالة اتزان جديدة".

وهذا المبدأ يمكن القول أنه يقابل قانون نيوتن للأنظمة الميكانيكية والذي ينص على أن :

" لكل فعل رد فعل مساو له في القيمة ومعاكس له في الإتجاه".

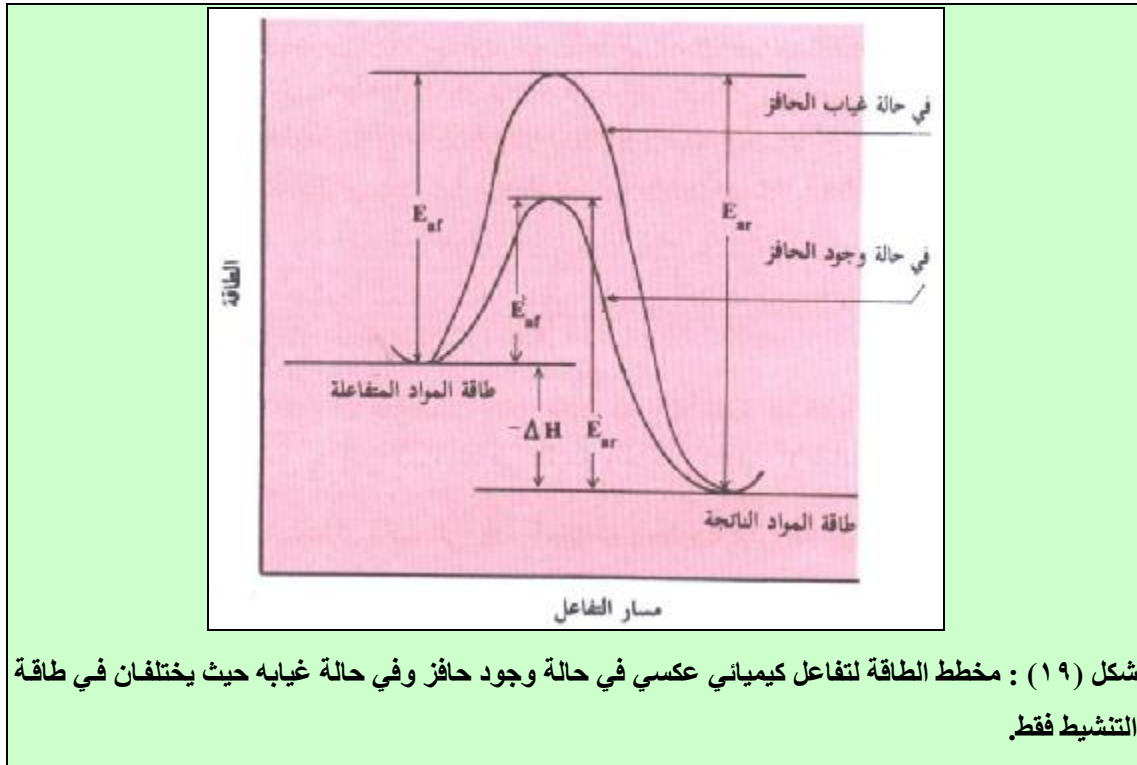
وتنحصر المؤثرات الخارجية التي قد تؤدي الى الإخلال بالإتزان في ما يلي:

- (١) إضافة حافز.  
 (٢) تغيير درجة الحرارة.  
 (٣) تغيير التركيز.  
 (٤) تغيير الضغط.

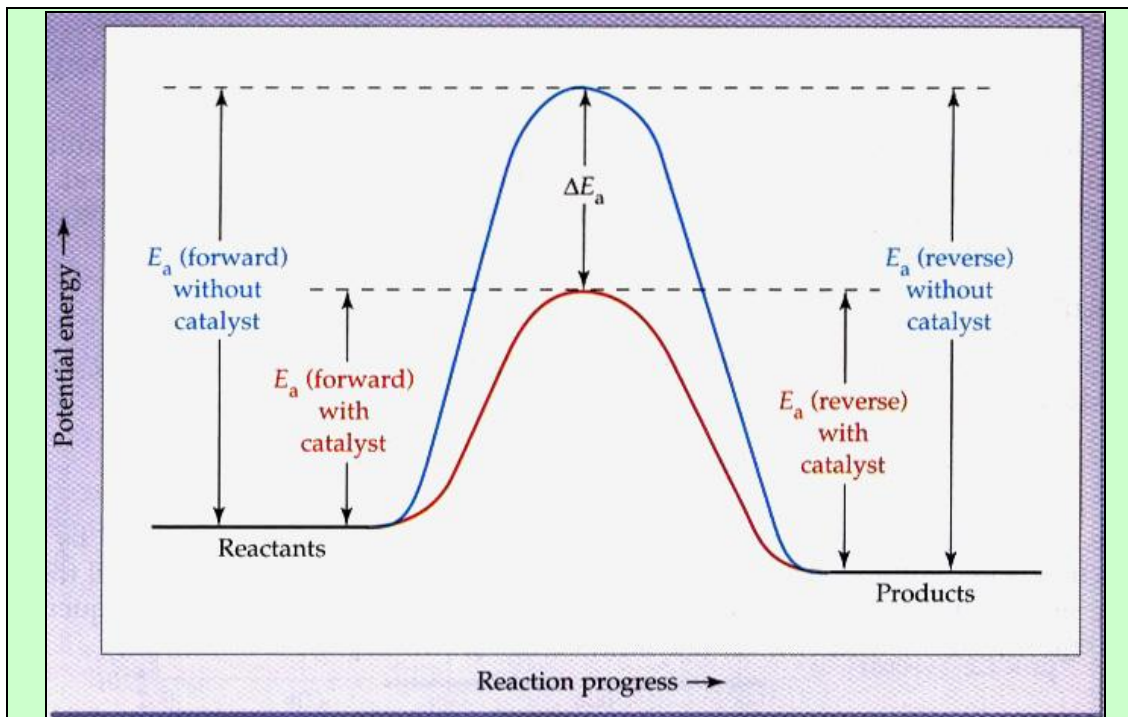
### (١) تأثير إضافة العامل المساعد (العامل الحافز) على موضع الإتزان The Effect of A Catalyst on the Position of Equilibrium

أهمية إضافة الحافز لأي تفاعل :

يؤدي الحافز الى زيادة سرعة التفاعل نتيجة لخفض طاقة تنشيط التفاعل (شكل ١٩ و ٢٠). وفي التفاعل المتزن كيميائياً فإن إضافة الحافز سيزيد من سرعتي التفاعلين المباشر والمعاكس



شكل (١٩) : مخطط الطاقة لتفاعل كيميائي عكسي في حالة وجود حافز وفي حالة غيابه حيث يختلفان في طاقة التنشيط فقط.



**Fig. 20** : Potential energy profiles for a reaction whose activation energy is lowered by the presence of a catalyst. The activation energy for the catalyzed pathway (red curve) is lower than that for the uncatalyzed pathway (blue curve) by an amount  $\Delta E_a$ . The catalyst lowers the activation energy barrier for the forward and reverse reactions by exactly the same amount. The catalyst therefore accelerates the forward and reverse reactions by the same factor, and the composition of the equilibrium mixture is unchanged.

فيلاحظ من الشكل أن حاجز الطاقة للتفاعل المباشر قد انخفض بنفس مقدار انخفاض حاجز الطاقة للتفاعل المعاكس وبالتالي فإن الفرق في طاقة التنشيط بغياب وبوجود حافز

للتفاعل المباشر ( $\Delta E_{af}$ ) وللتفاعل المعاكس ( $\Delta E_{ar}$ ) سيكون متساوياً أي:

$$(\Delta E_{af}) = (\Delta E_{ar})$$

حيث أن :

$$\Delta E_{af} = E_{af} - E'_{af}$$

$$\Delta E_{ar} = E_{ar} - E'_{ar}$$

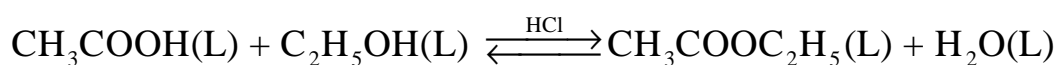


وبالتالي "تؤدي إضافة حافز الى تفاعل عكسي ( $\rightleftharpoons$ ) الى حدوث نفس الإنخفاض في طاقتي تنشيط التفاعلين المتعاكسين ومنه الى زيادة سرعتي هذين التفاعلين بنفس المقدار ومنه الى زيادة ثابتي سرعتي هذين التفاعلين بنفس المقدار الأمر الذي يعني أنه لا يؤدي الى تغيير قيمة ثابت الإتزان"

وهذا يعني أن الإتزان سيبقى كما كان قبل إضافة الحافز فهو لا يغير قيمة ثابت الإتزان كما أنه لا يغير موقع الإتزان، والنتيجة الختامية هي أن دور الحافز يقتصر فقط على تقليل الزمن اللازم للوصول الى حالة الإتزان.

### مثال (٦٩)

التفاعل التالي :



هذا التفاعل قد يتطلب أسابيع لكي يحدث، قبل أن يصل الى حالة الإتزان، ولكن عند إضافة (HCl) والذي يعمل كعامل حفاز، فإن هذا التفاعل يصل الى حالة الإتزان في زمن أقل بكثير، وفي الوقت نفسه، تبقى تركيزات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة ثابتة، لا تتأثر ولا تتغير، كما يبقى موضع الإتزان دون تغيير.

### ٢) تأثير تغيير درجة الحرارة على الإتزان

#### The Effect of Temperature Change on Equilibrium

يؤدي رفع درجة الحرارة الى زيادة سرعة التفاعل الكيميائي، ولقد حددت معادلة أرهينيوس العلاقة بين درجة حرارة التفاعل وثابت سرعة التفاعل :

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$K = A e^{-E_a / RT}$$

ومنها يمكن ملاحظة أن قيمة ثابت سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع درجة الحرارة.

حيث :

K : ثابت سرعة التفاعل

A : ثابت يعرف بمعامل التردد.

$E_a$  : طاقة التنشيط للتفاعل بوحدة الجول

R : ثابت الغازات العام ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

T : درجة الحرارة المطلقة بوحدة (K)

### العلاقة بين ثابت الإتزان (K) ودرجة الحرارة:

تعطى العلاقة حسب معادلة فانت هوف (Van't Hoff) عند ضغط ثابت وحجم ثابت كما

يلي :

$$\ln K_p = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \text{constant}$$

$$\ln K_c = \frac{-\Delta E^\circ}{RT} + \text{constant}$$

( $\Delta E^\circ$ ): حرارة التفاعل عند حجم ثابت، ( $\Delta H^\circ$ ) حرارة التفاعل عند ضغط ثابت.

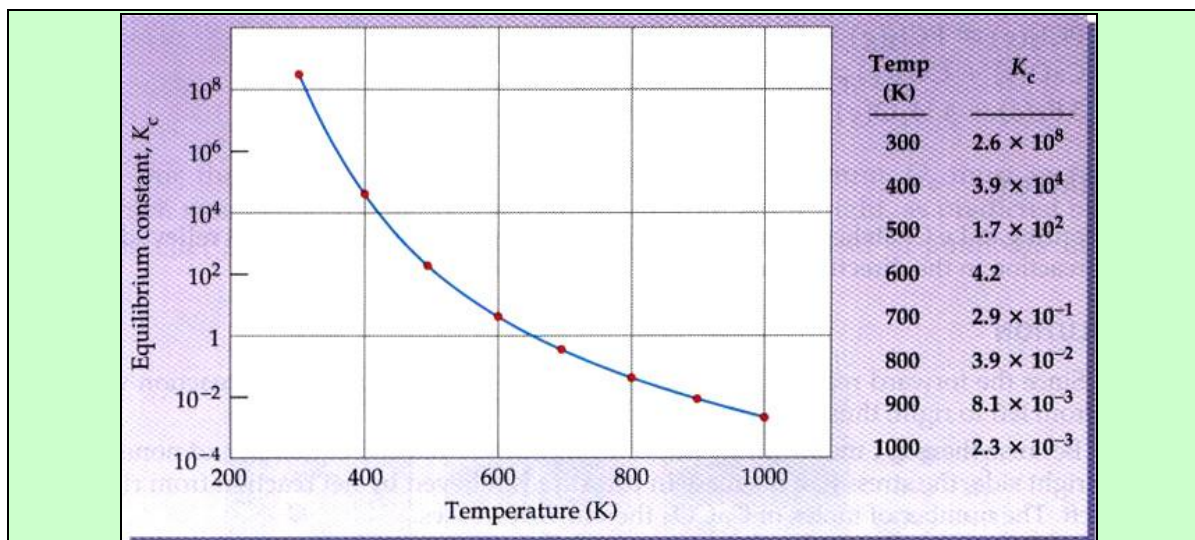
وعندما ( $\Delta n = 0$ ) فإن ( $\Delta H^\circ = \Delta E^\circ$ ) أو ( $K_p = K_c$ )

والمعادلتان السابقتان تبين أن تغيير درجة الحرارة لا بد وأن يغير من قيمة ثابت الإتزان (K).

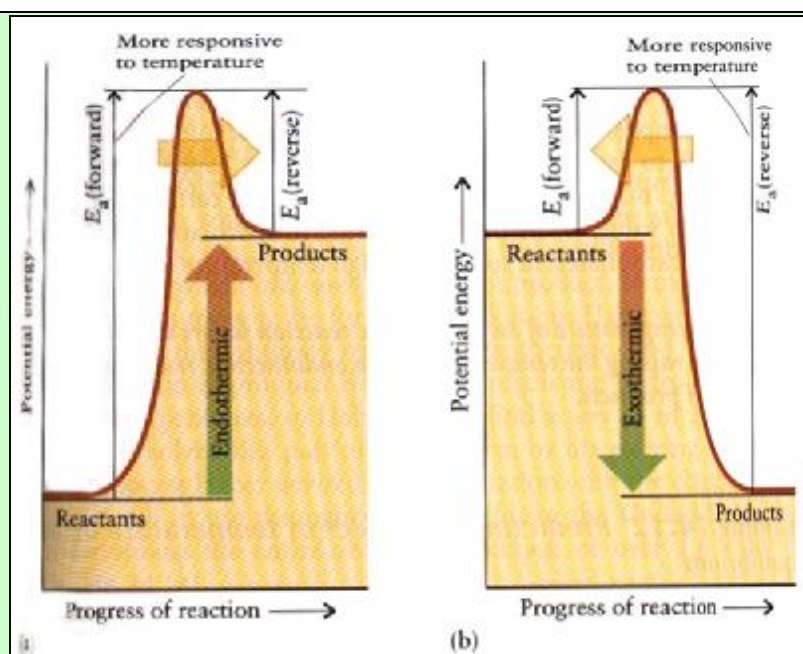
أما الكيفية التي تتغير بها قيمة (K) بتغير درجة الحرارة فيمكن تحريها واستيضاحها من مبدأ لو شاتيليه، لذلك لا بد من معرفة هل التفاعل طارد للحرارة (exothermic) حيث

تكون قيمة ( $\Delta H$ ) سالبة أم ماصاً للحرارة (Endothermic) حيث تكون قيمة ( $\Delta H$ ) موجبة.

Equilibrium constants, K <sub>c</sub> , for various reactions		
	Temperature, K	K <sub>c</sub>
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{g})$	300	
	500	
	1000	
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{g})$	300	
	500	
	1000	
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$	298	
	500	
	700	
$2\text{BrCl} \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	300	
	500	
	1000	
$2\text{HD}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{D}_2(\text{g})$	100	
	500	
	1000	
$\text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{F}(\text{g})$	500	
	1000	
	1200	
$\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}(\text{g})$	1000	
	1200	
$\text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Br}(\text{g})$	1000	
	1200	
$\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{I}(\text{g})$	800	
	1000	
	1200	



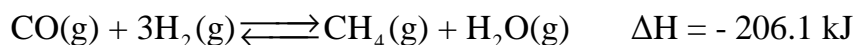
**Fig. 21 :** Temperature dependence of the equilibrium constant for the reaction  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ . Note the  $K_c$  is plotted on a logarithmic scale and decreases by a factor of  $10^{11}$  on raising the temperature from 300 K to 1000 K.



**Fig. 22 :**

- The activation energy for an endothermic reaction is larger in the forward direction than in the reverse direction, so the rate of the forward reaction is more sensitive to temperature, and the equilibrium shifts toward products as the temperature is raised.
- The opposite is true for an exothermic reaction : the reverse reaction is more sensitive to temperature. In this case, the equilibrium shifts toward reactants as the temperature is raised.

### مثال (٧٠)



المعادلة تبين أن الحصول على الميثان يرافقه حرارة، مما يتسبب تغيير درجة الحرارة في إزاحة موضع الإتزان في الإتجاه الذي يقلل من أثر هذا التغيير.

(١) فإذا رفعت درجة الحرارة فإن التفاعل ينحرف نحو اليسار، مكوناً مزيداً من المواد

المتفاعلة وممتصاً بذلك كمية الحرارة. وهذا يؤدي الى انخفاض قيمة ثابت الإتزان  $K$

(٢) إذا خفضت درجة الحرارة فإن الإتزان سينزاح نحو اليمين مكوناً مزيداً من المواد

النتيجة ومؤدياً الى انطلاق مزيد من الطاقة الحرارية للتغلب على النقص الذي أحدث في

درجة الحرارة، وهذا يؤدي الى ارتفاع قيمة ثابت الإتزان  $K$

### مثال (٧١)

إذا كانت قيمة ثابت اتزان ما  $K = 2.45 \times 10^2$  عند درجة حرارة معينة، ثم أصبحت

قيمتها ( $K = 3.92$ ) عند رفع درجة الحرارة، فإن معنى ذلك أن ازدياد درجة الحرارة

حرف موضع الإتزان نحو اليسار. وهذا يعني أن التفاعل طارد للحرارة، لذلك اتجه نحو

اليسار ليمتص الحرارة الزائدة.

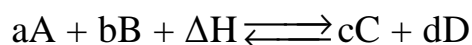
ويمكن تبسيط هذا التأثير لدرجة الحرارة على قيمة ثابت الإتزان كما يلي :

### (١) في التفاعلات الماصة للحرارة :



سنعتبر كمية الحرارة في التفاعل الماص للحرارة كأنها أحد المواد المتفاعلة :

فحينئذ تكتب المعادلة على الصورة :



## الفصل السادس: الإتزان الكيميائي

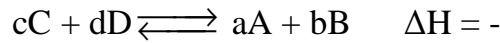
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

ومن المعادلة السابقة الماصة للحرارة :

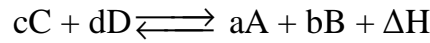
(أ) فإن زيادة درجة الحرارة تجعل الإتزان ينزاح نحو اليمين (النواتج) فتزداد قيمة ثابت الإتزان (K).

(ب) بينما انخفاض درجة الحرارة يجعل الإتزان ينزاح نحو اليسار (المتفاعلات) فتقل قيمة ثابت الإتزان (K).

(٢) في التفاعلات الطاردة للحرارة :



سنعتبر كمية الحرارة كأنها أحد المواد الناتجة، لذلك يمكن كتابة المعادلة على الصورة :



ومن المعادلة السابقة الطاردة للحرارة فإن :

(١) رفع درجة الحرارة يجعل الإتزان ينزاح نحو اليسار (المتفاعلات) وبالتالي تنخفض قيمة ثابت الإتزان.

(٢) بينما خفض درجة الحرارة يجعل الإتزان ينزاح نحو اليمين (النواتج) فتزداد قيمة ثابت الإتزان.

ويمكن تلخيص أثر زيادة درجة الحرارة أو نقصانها على موضع الإتزان وثابت الإتزان بالجدول (٩):

جدول (٩)

تفاعلات ماصة للحرارة	تفاعلات طاردة للحرارة	التأثير
ينزاح موضع الإتزان الى اليمين، فتزداد تراكيز المواد الناتجة وتزداد قيمة ثابت الإتزان.	ينزاح موضع الإتزان نحو اليسار فتقل تراكيز المواد الناتجة وتقل قيمة ثابت الإتزان.	زيادة درجة الحرارة
ينزاح موضع الإتزان نحو اليسار فتقل تراكيز المواد الناتجة وتقل قيمة ثابت الإتزان.	ينزاح موضع الإتزان نحو اليمين فتزداد تراكيز المواد الناتجة وتزداد قيمة ثابت الإتزان.	انخفاض درجة الحرارة

أو بشكل أكثر توضيحاً :

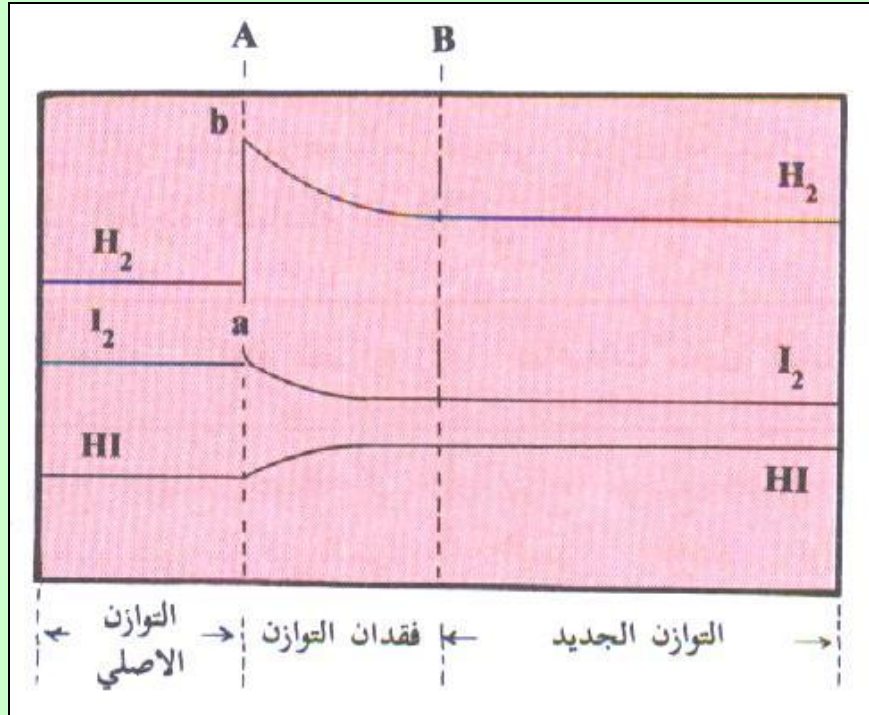
قيمة ثابت الإتزان	حالة الإتزان	نوع التفاعل	العامل المؤثر
تقل	ينزاح الإتزان نحو اليسار	طارد للحرارة ( $\Delta H < 0$ )	زيادة درجة الحرارة
تزداد	ينزاح الإتزان نحو اليمين		نقص درجة الحرارة
تزداد	ينزاح الإتزان نحو اليمين	ماص للحرارة ( $\Delta H > 0$ )	زيادة درجة الحرارة
تقل	ينزاح الإتزان نحو اليسار		نقص درجة الحرارة
لا يؤثر	لا يؤثر	لا ماص ولا طارد ( $\Delta H = 0$ )	زيادة درجة الحرارة
			نقص درجة الحرارة

### ٣) تأثير تغيير التركيز للمواد المتفاعلة أو الناتجة على موضع الإتزان

#### The Effect of Concentration Change on Equilibrium

#### مثال توضيحي :

زيادة كمية الهيدروجين تؤدي الى ازدياد تركيزه في المزيج عما كان عليه عند الإتزان، فينزاح موضع الإتزان نحو اليمين، بينما ثابت الإتزان لن يتغير، لأن النظام يستعيد حالة الإتزان مرة أخرى، لكن بموضع توازن جديد تزداد عنده تراكيز النواتج وتتناقص تراكيز المتفاعلات عما كانت عليه لحظة إحداث تغيير في التركيز (شكل ٢٣).



شكل (٢٣) : أثر زيادة تركيز الهيدروجين على موضع الإتزان الكيميائي لتفاعل تكوين يوديد الهيدروجين.

وبقياس Q :

$$Q = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

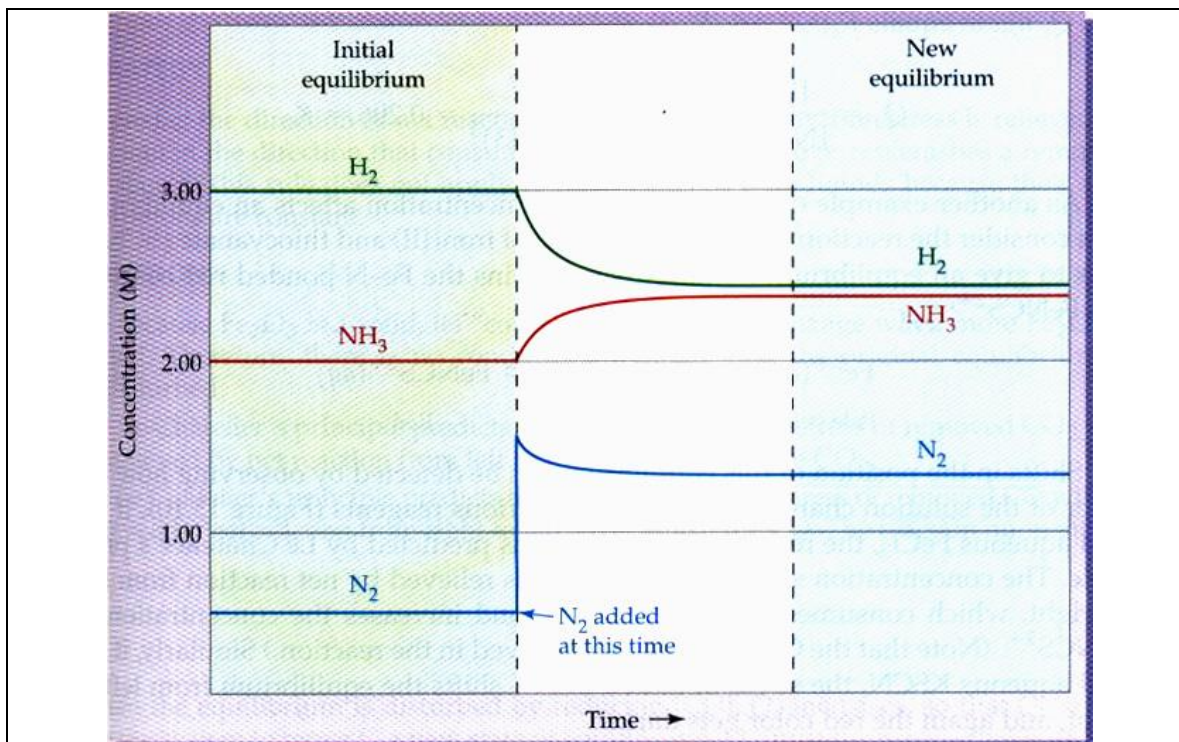
نجد أن  $Q < K$  الأمر الذي يحتم انحراف موضع الإتزان الى اليمين، ويستمر هذا

الانحراف الى أن تصبح :  $Q = K$

وبنفس الطريقة لو قلت كمية الهيدروجين فإن موضع الإتزان سينزاح الى اليسار وثابت الإتزان لن يتغير.



## مثال توضيحي :

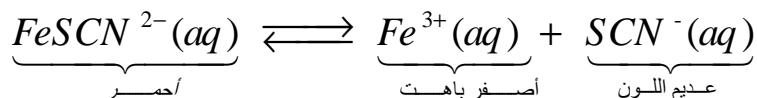


**Fig. 24** : Effect of concentration changes on the equilibrium  
 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

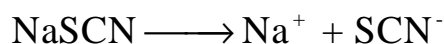
An increase in the  $N_2$  or  $H_2$  concentration or a decrease in the  $NH_3$  concentration shifts the equilibrium from left to right. A decrease in the  $N_2$  or  $H_2$  concentration or an increase in the  $NH_3$  concentration shifts the equilibrium from right to left.

## مثال توضيحي :

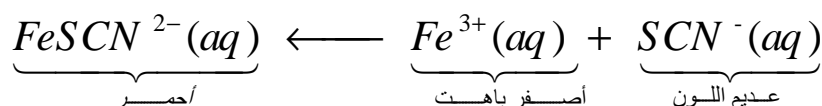
تتحلل ثيوسيانات الحديد  $[Fe(SCN)_3]$  في الماء لتعطي محلولاً لونه أحمر نسبة لوجود الأيونات  $(FeSCN^{2+})$ . أن الإتزان بين الأيون الغير متفكك  $(FeSCN^{2+})$  والأيونات الأخرى  $(SCN^-)$  و  $(Fe^{2+})$  يعطي بالعلاقة :



- إذا أضفنا ثيوسيانات الصوديوم (NaSCN) لهذا المحلول، فإن المؤثر الخارجي المستخدم في هذا النظام المتزن سوف يكون في شكل زيادة في تركيز أيونات الثيوسيانات ( $SCN^-$ ) (الناتج من تفكك NaSCN) :

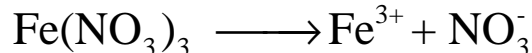


- ولإزالة هذا المؤثر الخارجي، فإن بعض أيونات الحديد ( $Fe^{3+}$ ) تتفاعل مع أيونات الثيوسيانات المضافة ( $SCN^-$ ) الأمر الذي ينقل الإتزان من اليمين الى اليسار:

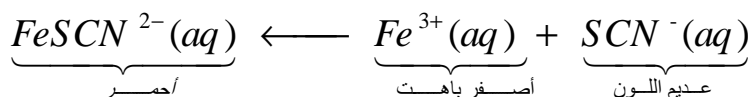


وبالتالي فإن لون المحلول الأحمر يزداد.

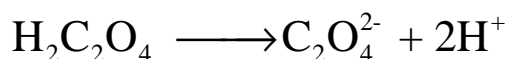
- وبالمثل، إذا أضفنا نترات الحديد  $[Fe(NO_3)_3]$  للمحلول الأصلي:



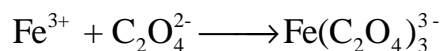
- فإن لون المحلول الأحمر يتعمق أيضاً نسبة لأن أيونات الحديد ( $Fe^{3+}$ ) الإضافية (الناتجة من تحلل  $[Fe(NO_3)_3]$  سوف ينقل الإتزان من اليمين الى اليسار أيضاً.



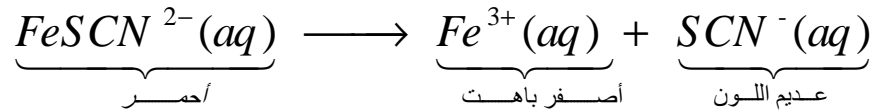
- افترض أننا أضفنا قليلاً من حمض الأكساليك ( $H_2C_2O_4$ ) للمحلول الأصلي يتحلل حمض الأكساليك في الماء ليكون أيونات الأكسالات  $C_2O_4^{2-}$  :



- وأيونات الأكسالات تتحد مع أيونات الحديد بقوة لتكون أيونات  $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$  المستقرة ذات اللون الأصفر وذلك بإزالة أيونات الحديد الثلاثي الحرة من المحلول :



يستدعي هذا وحدات إضافية من  $FeSCN^{2-}$  لكي تتحلل حتى تعوض النقص الذي حدث في تركيز أيونات الحديد الثلاثي الحرة، الأمر الذي يدعو الإتزان للإنتقال من اليسار الى اليمين.

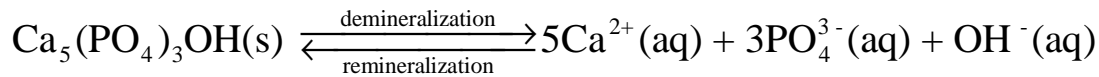


وبالتالي فإن لون المحلول يتغير الى الأصفر نسبة لتكون أيونات  $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ .

وتؤكد هذه التجربة وجود كل المتفاعلات والنواتج عند الإتزان بشكل ثابت في تركيزها، زيادة تراكيز النواتج ( $Fe^{3+}$ ,  $SCN^{-}$ ) ينقل الإتزان الى اليسار بينما نجد أن نقصان تركيز الناتج  $Fe^{3+}$  ينقل الإتزان الى اليمين. تتفق كل هذه النتائج مع تنبؤات قاعدة لوشاتلييه.

### مثال توضيحي :

ويمكن أن نرى تطبيقاً لمبدأ لوشاتلييه في فهم أصل تآكل الأسنان. فمينا الأسنان يتكون من مادة عديمة الذوبان تسمى هيدروكسي أباتيت  $Ca_5(PO_4)_3OH$  hydroxyapatite وتسمى عملية إذابة هذه المادة من الأسنان بإزالة المعدن demineralization، ويسمى تكوينها بإعادة التعدين remineralization وفي الفم يوجد الإتزان التالي :



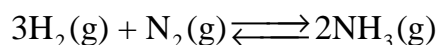
الذي يتم تثبيته حتى في الأسنان السليمة. إلا أنه عند امتصاص السكر وتخمره ينتج ( $H^{+}$ ) الذي يؤدي الى اختلال الإتزان أعلاه وذلك باتحاد ( $H^{+}$ ) مع ( $OH^{-}$ ) لتكوين الماء، وكذلك اتحاد ( $H^{+}$ ) مع ( $PO_4^{3-}$ ) لتكوين ( $HPO_4^{2-}$ ).

وتسبب إزالة  $(OH^-, PO_4^{3-})$  ذوبان المزيد من  $Ca_5(PO_4)_3OH$  مما يؤدي الى تآكل الأسنان.

وتساعد إضافة الفلور على منع التآكل باستبدال  $OH^-$  في الهيدروكسي أباتيت فتنج مادة  $Ca_5(PO_4)_3F$  المقاومة تماماً لهجوم الأحماض.

### مثال (٧٢)

إذا علمت أن  $(K_c = 2.37 \times 10^{-3})$  عند درجة حرارة معينة للتفاعل :



وإذا كانت التراكيز المولارية عند الإتزان هي :

$$[H_2] = 8.8 \text{ M}$$

$$[N_2] = 0.683 \text{ M}$$

$$[NH_3] = 1.05 \text{ M}$$

وإذا سحبت كمية من النشادر بحيث انخفض تركيزه الى  $(0.774 \text{ M})$ ، فما أثر ذلك على الإتزان؟

نحسب قيمة رائز التفاعل  $Q$  حيث التركيز تصبح :

$$[H_2] = 8.8 \text{ M},$$

$$[N_2] = 0.683 \text{ M},$$

$$[NH_3] = 0.774 \text{ M}$$

$$Q = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 \cdot [N_2]}$$

$$Q = \frac{(0.774)^2}{(8.8)^3 \times (0.683)} = 1.29 \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow Q < K_c$$

## الفصل السادس: الإتزان الكيميائي

إعداد د/ عمربن عبد الله الهزاري

وهذا يعني أن التفاعل سينحرف نحو اليمين من أجل الوصول الى حالة الإتزان من جديد ولكن بموضع توازن مختلف.

ويمكن تلخيص أثر زيادة أو نقصان التركيز لكل من المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة على الإتزان الكيميائي (الموضع الثابت) عند ثبوت درجة الحرارة بالجدول (١٠) :

### جدول (١٠)

المواد المتفاعلة	المواد الناتجة	التأثير
ينزاح موضع الإتزان الى اليمين (النواتج) ولا تتغير قيمة الثابت.	ينزاح موضع الإتزان الى اليسار (المتفاعلات)، ولا تتغير قيمة الثابت.	زيادة التركيز
ينزاح موضع الإتزان الى اليسار (النواتج) ولا تتغير قيمة الثابت.	ينزاح موضع الإتزان الى اليمين (المتفاعلات)، ولا تتغير قيمة الثابت.	انخفاض التركيز

أو بشكل أكثر وضوحاً :

قيمة ثابت الإتزان	حالة الإتزان	العامل المؤثر
لا تتغير	ينزاح الإتزان نحو اليمين	زيادة تركيز المتفاعلات
	ينزاح الإتزان نحو اليسار	زيادة تركيز النواتج
	ينزاح الإتزان نحو اليسار	نقص تركيز المتفاعلات
	ينزاح الإتزان نحو اليمين	نقص تركيز النواتج

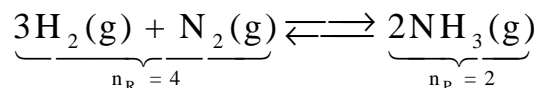
### ٣) تأثير تغيير الضغط والحجم على الإتزان

#### Effect of Pressure and Volume Changes on Equilibrium

يؤدي التغيير في الحجم الى تغيير في الضغط، عند ثبوت درجة الحرارة. لذلك نتوقع بطريقة منطقية، أن الزيادة في الضغط الخارجي على نظام ما يجب أن تفضل أي تغيير يؤدي الى حجم أصغر (قانون بويل). ولا نتوقع أن يكون للتغيرات في الضغط أي تأثير واضح على موضع الإتزان في التفاعلات التي بها جميع المواد المتفاعلة أو النواتج مواد صلبة أو سوائل، لأن هذه المظاهر (الصلبة والسائلة) فعلياً غير قابلة للانضغاط.

إلا أنه يمكن أن يكون لتغيرات الضغط تأثيرات بالغة على الإتزان المتضمنة لتفاعلات تنتج أو تستهلك غازات.

### مثال (٧٣)



(١) عند زيادة الضغط فإن التفاعل وفقاً لمبدأ لوشاتيليه سينحرف نحو الإتجاه الذي يزيل أثر الزيادة في الضغط أي في الإتجاه الذي يقلل من ضغط النظام.

ومن التفاعلات أعلاه يتضح أن تفاعل (H<sub>2</sub>) مع (NH<sub>3</sub>) لتكوين النشادر (NH<sub>3</sub>) يؤدي الى تقليل عدد الجزيئات الغازية في النظام، فمقابل تكوين جزيئين من النشادر تختفي أربعة جزيئات من المواد المتفاعلة الأمر الذي يسبب خفصاً في الضغط، وبالتالي فزيادة الضغط تجعل موضع الإتزان ينزاح نحو اليمين (نحو عدد الجزيئات الأقل) أي الى النواتج.

(٢) عند تقليل الضغط على النظام سيزيح موضع الإتزان نحو اليسار، لأن هذه الإزاحة تؤدي الى زيادة عدد الجزيئات الغازية في المزيج وبالتالي الى زيادة الضغط.

### توضيح أثر الضغط :

نفترض أن الضغط قد ازداد بمقدار يؤدي الى تقليل الحجم الى نصف ما كان عليه (العلاقة بين الضغط والحجم عكسية وفقاً لقانون بويل) ، فإن هذه الزيادة ستجعل تراكيز هذه المواد ضعف تراكيزها عند الإتزان:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]}$$

$$\Rightarrow Q = \frac{([\text{NH}_3])^2}{(2[\text{H}_2])^3 \cdot (2 \times [\text{N}_2])}$$

$$Q = \frac{2^2}{2^3 \times 2} \times \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]}$$

$$Q = \frac{4}{28 \times 2} \times K_c$$

$$Q = \frac{1}{4} K_c$$

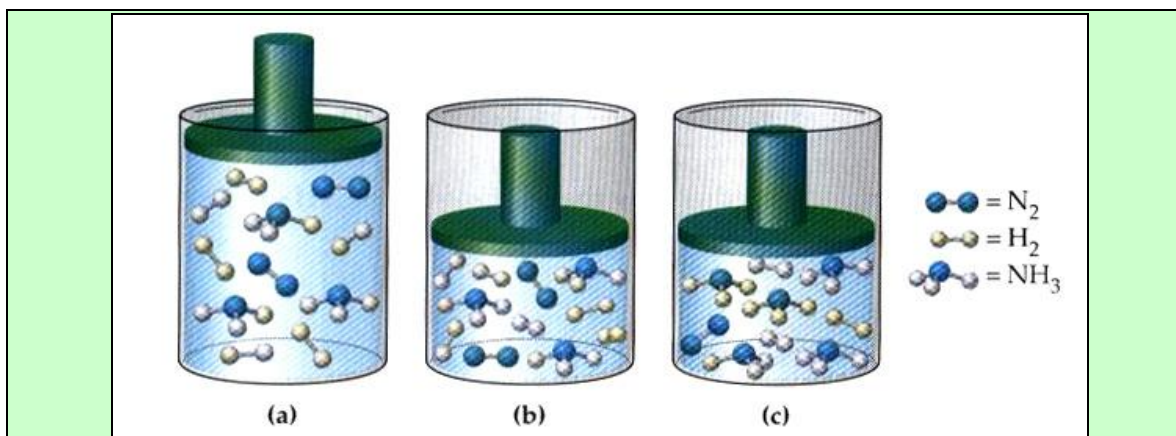
$$Q < K_c$$

وهذا يعني أن موضع الإتزان سينحرف الى اليمين إلى أن يصل التفاعل الى حالة الإتزان

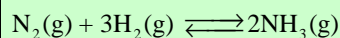
من جديد وتصبح عندها:  $Q = K_c$

وبالتالي فإن أثر تغيير الضغط يكون على موضع الإتزان دون إحداث أي تغيير في قيمة

ثابت الإتزان.



**Fig. 25** : Qualitative effect of pressure and volume on the equilibrium

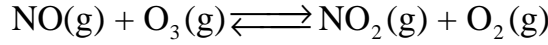


a) A mixture of gaseous  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ , and  $\text{NH}_3$  at equilibrium.

b) When the pressure is increased by decreasing the volume, the mixture is no longer at equilibrium ( $Q_c < K_c$ ).

c) Net reaction occurs from left to right, decreasing the total number of gaseous molecules until equilibrium is re-established ( $Q_c = K_c$ ).

#### مثال (٧٤)



زيادة الضغط بمقدار يخفض الحجم الى النصف يؤدي الى مضاعفة تراكيز المواد المتوازنة:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2] \cdot [\text{O}_2]}{[\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]}$$

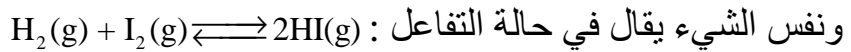
$$Q = \frac{(2[\text{NO}_2]) \times (2[\text{O}_2])}{(2[\text{NO}]) \times (2[\text{O}_3])}$$

$$Q = \frac{2 \times 2}{2 \times 2} \times \frac{[\text{NO}_2] \cdot [\text{O}_2]}{[\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]}$$

$$Q = \frac{2 \times 2}{2 \times 2} \times K_c$$

$$Q = K_c$$

وهذا يعني أن زيادة الضغط لن تؤثر على موضع الإتزان، لكون مجموع أسس البسط يساوي مجموع أسس المقام.



ومن هنا نستنتج أن أثر زيادة الضغط أو نقصانه على نظام في حالة اتزان لن يكون له أثر على موضع الإتزان إذا تساوت معاملات المواد الغازية الناتجة مع معاملات المواد الغازية المتفاعلة وذلك في معادلة الإتزان الكيميائي.

#### إضافة غاز خامل Addition of An Inert Gas

إذا أدخل غاز خامل (لا يتفاعل) (مثل الهيليوم He) في وعاء تفاعل (مثل الحديد الصلب ذو الحجم الثابت) يحتوي على غازات أخرى في حالة اتزان، فإنه سيسبب زيادة في الضغط الكلي في الوعاء (وتقليل الكسور المولية للغازات المتفاعلة والناتجة). إلا أن هذا



النوع من زيادة الضغط لا يؤثر على موضع الإتزان لأنه لن يغير الضغوط الجزئية (الضغط الجزئي للغاز عبارة عن كسره المولي في الضغط الكلي) أو تركيزات أي من المواد الموجودة أصلاً.

ويمكن تلخيص تأثير زيادة ونقصان الضغط على الإتزان الكيميائي بالجدول (١١) :

جدول (١١)

الأثر	تفاعلات عدد مولات المتفاعلات والنواتج متساو $n_R = n_P$	تفاعلات عدد مولات المتفاعلات والنواتج غير متساو $n_R \neq n_P$
زيادة الضغط	لا يتغير موضع الإتزان لا إلى اليمين ولا إلى اليسار ولا تتغير قيمة ثابت الإتزان	ينزاح الإتزان الى الجهة ذات عدد المولات الأقل ولا تتغير قيمة ثابت الإتزان.
نقصان الضغط	لا يتغير موضع الإتزان لا إلى اليمين ولا إلى اليسار ولا تتغير قيمة ثابت الإتزان	ينزاح الإتزان الى الجهة ذات عدد المولات الأكثر ولا تتغير قيمة ثابت الإتزان.

أو بشكل أكثر تفصيلاً

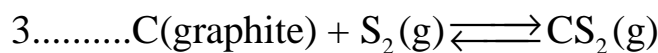
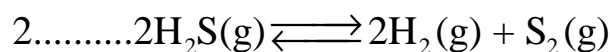
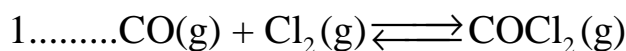
العامل المؤثر	نوع التفاعل	حالة الإتزان	ثابت الإتزان
زيادة الضغط	$(\Delta n > 0)$	ينزاح الإتزان نحو اليسار	لا تتغير قيمة ثابت الإتزان
زيادة الضغط	$(\Delta n < 0)$	ينزاح الإتزان نحو اليمين	
نقص الضغط	$(\Delta n > 0)$	ينزاح الإتزان نحو اليمين	
نقص الضغط	$(\Delta n < 0)$	ينزاح الإتزان نحو اليسار	
زيادة الضغط	$(\Delta n = 0)$	لا يؤثر	
نقص الضغط	$(\Delta n = 0)$	لا يؤثر	

واختصار هذا الجدول أنه :

- عند زيادة الضغط فإن الإتزان ينزاح الى الجهة (يمين أو يسار – نواتج أو متفاعلات) التي فيها عدد المولات الغازية الأقل.
- وعند نقصان الضغط فإن الإتزان ينزاح الى الجهة التي فيها عدد المولات الغازية الأكثر.
- وعند تساوي عدد المولات الغازية في النواتج وعدد المولات الغازية في المتفاعلات فإن الضغط لا يؤثر على موضع الإتزان زاد أو نقص.

### مثال (٧٥)

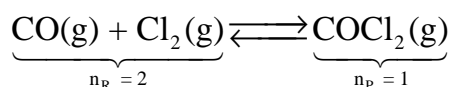
حدد لكل من التفاعلات التالية أثر زيادة الضغط على النظام في الإتزان الكيمائية التالية :



### الحل

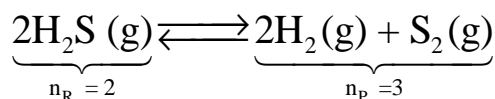
سنرمز لعدد مولات النواتج بالرمز  $n_p$  ، ولعدد مولات المتفاعلات بالرمز  $n_R$

### التفاعل الأول :



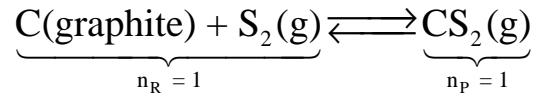
وحيث أن :  $(n_p < n_R)$  لذلك ينحرف موضع الإتزان نحو اليمين (نحو عدد المولات الأقل) أي جهة النواتج.

### التفاعل الثاني :



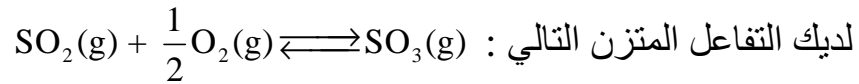
لذلك ينحرف موضع الإتزان نحو اليسار (نحو عدد المولات الأقل) أي جهة المتفاعلات.

### التفاعل الثالث :



لذلك لا يتغير موضع الإتزان بزيادة الضغط.  $n_P = n_R$   
 أما بالنسبة لثابت الإتزان فإنه لن يتغير في جميع الحالات الثلاث السابقة.

### مثال (٧٦)



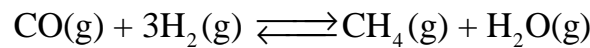
لديك التفاعل المتزن التالي :  $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$   
 فما أثر زيادة من  $\text{O}_2$  على موضع الإتزان وعلى ثابت الإتزان.

### الحل

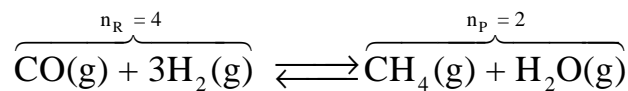
عند إضافة مزيد من  $\text{O}_2$  فإن الإتزان ينزاح نحو اليمين (النواتج) ولا يؤثر على قيمة ثابت الإتزان .

### مثال (٧٧)

ما أثر مضاعفة الضغط الكلي (إنقاص حجم الوعاء الى النصف) على حالة الإتزان حسب مبدأ لو شاتلييه :



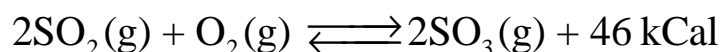
### الحل



عند زيادة الضغط فإن الإتزان ينزاح الى جهة اليمين (النواتج) لأن عدد المولات أقل، وذلك ليقال من أثر زيادة الضغط. لذلك تتفاعل كمية من CO مع كمية من H<sub>2</sub> لإنتاج زيادة من CH<sub>4</sub> و H<sub>2</sub>O حتى تعود حالة الإتزان.

### مثال (٧٨)

ما أثر إنقاص درجة الحرارة على الإتزان حسب مبدأ لو شاتيليه :



### الحل

التفاعل السابق طارد للحرارة، وبالتالي فإنقاص درجة الحرارة يعني اتجاه التفاعل نحو اليمين (النواتج) يعني زيادة النواتج، وبالتالي يتفاعل SO<sub>2</sub> و O<sub>2</sub> ليعطي مزيداً من SO<sub>3</sub>، وبذلك تزداد قيمة ثابت الإتزان.

### مثال (٧٩)



فما تأثير ما يلي على كمية النشادر المتكونة : (١) زيادة درجة الحرارة (٢) خفض درجة الحرارة

### الحل

(١) **زيادة درجة الحرارة** : تقل كمية (NH<sub>3</sub>) لأن الإتزان سينزاح من اليمين (النواتج) الى اليسار (المتفاعلات).

(٢) **خفض درجة الحرارة** : تزداد كمية النشادر (NH<sub>3</sub>) لأن الإتزان سينزاح من اليسار (المتفاعلات) الى اليمين (النواتج).

### مثال (٨٠)

ما أثر زيادة درجة الحرارة على تفاعل متزن طارد للحرارة :  
 (١) اتجاه الإتزان. (٢) كميات المواد (٣) ثابت الإتزان.

### الحل

(١) اتجاه الإتزان : ينزاح الإتزان نحو اليسار (المتفاعلات).  
 (٢) كميات المواد : تزداد المتفاعلات وتقل النواتج.  
 (٣) ثابت الإتزان : تقل قيمته.

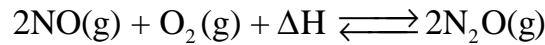
### مثال (٨١)

حسب التفاعل التالي :  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2\text{O}(\text{g})$

وجد أن قيمة  $(K_p)$  تساوي  $(1.6 \times 10^{12})$  عند  $(298 \text{ K})$ ، وتساوي  $(1.7 \times 10^8)$  عند  $(273 \text{ K})$ ، فماذا يعني هذا الإنخفاض : هل التفاعل ماص أم طارد للحرارة.

### الحل

كون قيمة  $(K_p)$  قلت بانخفاض درجة الحرارة فهذا يعني أن التفاعل أعلاه ماص للحرارة لذلك عندما انخفضت درجة الحرارة انزاح نحو اليسار (المتفاعلات).



### مثال (٨٢)

التفاعل التالي في حالة اتزان :  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$

وجد أن قيمة  $K_c$  عند  $(2000 \text{ }^\circ\text{K})$  تساوي  $(4.08 \times 10^{-4})$ ، و  $(K_c)$  عند  $(2500 \text{ }^\circ\text{K})$  تساوي  $(3.60 \times 10^{-3})$ ، فماذا يعني هذا؟

**الحل**

بزيادة درجة الحرارة فإن قيمة ( $K_c$ ) زادت مما يعني أن التفاعل ماص للحرارة.

**مثال (٨٣)**

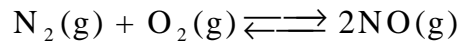
إذا علمت أن ثابت الإتزان لتفاعل ما عند ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) يساوي (0.4) وعند ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) يساوي (0.06) فهل التفاعل ماص أم طارد للحرارة.

**الحل**

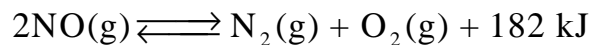
زيادة درجة الحرارة للتفاعل في السؤال خفضت من قيمة ثابت الإتزان، مما يعني أن التفاعل طارد للحرارة.

**مثال (٨٤)**

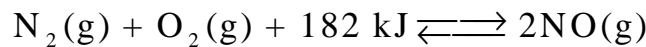
فما أثر زيادة درجة الحرارة على اتجاه الإتزان للتفاعل التالي:

**الحل**

التفاعل الأول طارد للحرارة :



وبما أن التفاعل الثاني عكسه إذاً فهو ماص للحرارة



وبالتالي فزيادة درجة الحرارة للتفاعل الثاني يجعل الإتزان ينزاح نحو اليمين (نحو النواتج).

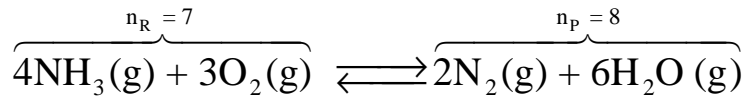
### مثال (٨٥)

لديك التفاعل المتزن التالي :  $4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

كيف تتأثر كمية النشادر ( $\text{NH}_3$ ) بكل مما يلي :

- (أ) إضافة كمية من الأكسجين ( $\text{O}_2$ )  
 (ب) إزالة المتكون من النيتروجين ( $\text{N}_2$ )  
 (ج) إضافة كمية من النيتروجين ( $\text{N}_2$ )  
 (د) نقصان حجم الوعاء

### الحل



(أ) إضافة كمية من الأكسجين ( $\text{O}_2$ ) : ينزاح الإتزان نحو النواتج فتقل كمية النشادر ( $\text{NH}_3$ )

(ب) إزالة المتكون من النيتروجين ( $\text{N}_2$ ) : ينزاح الإتزان نحو النواتج فتقل كمية النشادر ( $\text{NH}_3$ )

(ج) إضافة كمية من النيتروجين ( $\text{N}_2$ ): ينزاح الإتزان نحو المتفاعلات فتزداد كمية النشادر ( $\text{NH}_3$ )

(د) نقصان حجم الوعاء : يزداد حينئذ الضغط فينزاح الإتزان نحو عدد المولات الأقل (نحو المتفاعلات) فتزداد كمية النشادر ( $\text{NH}_3$ )

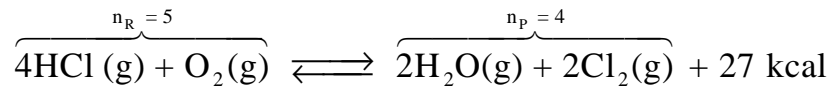
## مثال (٨٦)

ما أثر العوامل التالية على كمية الكلور ( $\text{Cl}_2$ ) الناتجة في التفاعل التالي :



(أ) رفع درجة الحرارة. (ب) خفض درجة الحرارة. (ج) زيادة تركيز الأكسجين (د) زيادة حجم الوعاء.

## الحل



- (أ) رفع درجة الحرارة : تقل كمية الكلور (ينزاح الإتزان نحو اليسار – المتفاعلات).  
 (ب) خفض درجة الحرارة : تزداد كمية الكلور (ينزاح الإتزان نحو اليمين – النواتج).  
 (ج) زيادة تركيز الأكسجين : تزداد كمية الكلور (ينزاح الإتزان نحو اليمين – النواتج).  
 (د) زيادة حجم الوعاء : تقل كمية الكلور (ينزاح الإتزان نحو اليسار – المتفاعلات).

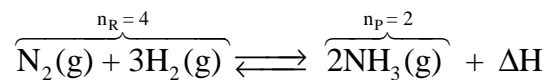
## مثال (٨٧)

حسب التفاعل التالي الطارد للحرارة :  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) + \Delta\text{H}$

ما أثر التغيرات التالية على كمية النشادر ( $\text{NH}_3$ ) وعلى قيمة ثابت الإتزان:

(أ) رفع درجة الحرارة (ب) زيادة الضغط (ج) إضافة المزيد من النيتروجين.

## الحل





أ) رفع درجة الحرارة : ينزاح الإتزان نحو اليسار (المتفاعلات) فتقل كمية النشادر (NH<sub>3</sub>)، وتنقص قيمة ثابت الإتزان.

ب) زيادة الضغط : ينزاح الإتزان نحو اليمين (النواتج) فتزداد كمية النشادر، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.

ج) إضافة المزيد من النيتروجين : ينزاح الإتزان نحو اليمين (النواتج) فتزداد قيمة NH<sub>3</sub>، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.

### مثال (٨٨)

اقترح أربع طرق تؤدي الى زيادة كمية النشادر (NH<sub>3</sub>) الناتجة حسب التفاعل التالي :



### الحل

الطرق التي تؤدي الى زيادة كمية النشادر (NH<sub>3</sub>) هي :

- (١) خفض درجة الحرارة.
- (٢) زيادة الضغط
- (٣) سحب المتكون من النشادر
- (٤) زيادة كمية النيتروجين (N<sub>2</sub>) أو كمية الهيدروجين (H<sub>2</sub>)

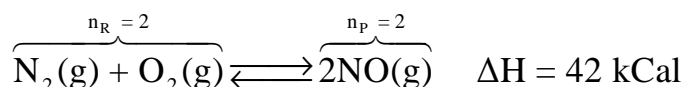
### مثال (٨٩)



ما أثر العوامل التالية على كمية الأكسجين وعلى موضع الإتزان:

- أ) رفع درجة الحرارة
- ب) انخفاض الضغط
- ج) تقليل كمية NO

### الحل



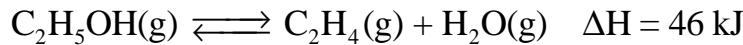
(أ) رفع درجة الحرارة : بما أن التفاعل ماص للحرارة (لأن  $\Delta H = +$ ) فرفع درجة الحرارة يجعل الإتزان ينزاح نحو اليمين (النواتج) فنقل كمية الأكسجين ، وتزداد قيمة ثابت الإتزان K.

(ب) انخفاض الضغط : بسبب أن عدد مولان النواتج يساوي عدد مولات المتفاعلات ( $n_R = n_P = 2$ ) فإن انخفاض أو زيادة الضغط لا تؤثر على موضع الإتزان ولا على كمية الأكسجين.

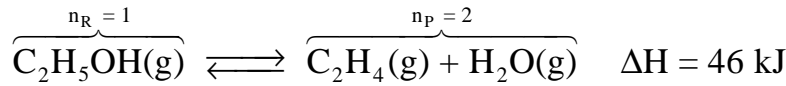
(ج) تقليل كمية NO : ينزاح الإتزان نحو اليمين (النواتج) مما يؤدي الى نقص كمية الأكسجين.

### مثال (٩٠)

ما الطرق الممكنة للحصول على أكبر كمية من  $(C_2H_4)$  و  $(H_2O)$  حسب التفاعل التالي :



### الحل



(٢) نقص الضغط

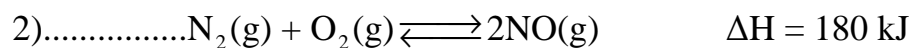
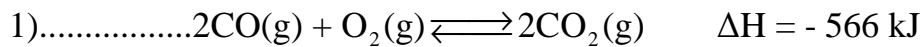
(١) زيادة درجة الحرارة

(٤) زيادة كمية المتفاعل  $C_2H_5OH$

(٣) سحب المتكون من الناتج

### مثال (٩١)

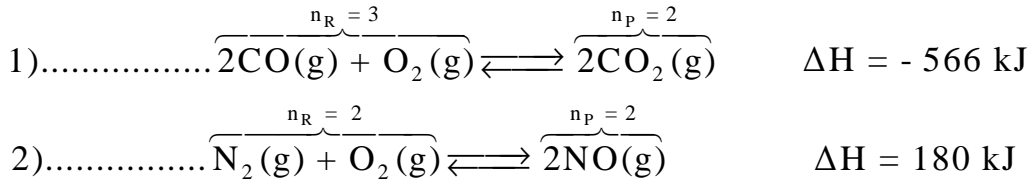
في أي اتجاه ينزاح الإتزان في التفاعلين التاليين :



عندما :

(أ) عندما تنخفض درجة الحرارة. (ب) عندما يزداد الضغط.

**الحل**



**أ) عندما تنخفض درجة الحرارة :**

التفاعل (١) : طارد للحرارة، لذلك فخفض درجة الحرارة يجعل الإتزان ينزاح نحو اليمين (النواتج).

التفاعل (٢) : ماص للحرارة، لذلك فخفض درجة الحرارة يجعل الإتزان ينزاح نحو اليسار (المتفاعلات).

**ب) عندما يزداد الضغط :**

في التفاعل (١) فإن  $(n_R > n_P)$  لذلك ينزاح الإتزان نحو عدد المولات الأقل أي باتجاه اليمين (النواتج).

في التفاعل (٢) فإن  $(n_R = n_P = 2)$  : لا يتأثر موضع الإتزان بسبب تساوي عدد المولات المتفاعلة والنتيجة.

**مثال (٩٢)**

اشرح تأثير كل من :

(أ) نقصان الضغط (ب) نقصان درجة الحرارة

على موضع الإتزان وثابت الإتزان للتفاعلات التالية :

- 1)..... $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$   $\Delta H = 200 \text{ kJ}$
- 2)..... $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$   $\Delta H = - 250 \text{ kJ}$
- 3)..... $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$   $\Delta H = 300 \text{ kJ}$

## الحل

- 1)..... $\overbrace{N_2O_4(g)}^{n_R = 1} + 200 \text{ kJ} \rightleftharpoons \overbrace{2NO_2(g)}^{n_P = 2}$
- 2)..... $\overbrace{N_2(g) + O_2(g)}^{n_R = 2} \rightleftharpoons \overbrace{2NO(g)}^{n_P = 2} + 250 \text{ kJ}$
- 3)..... $\overbrace{CaCO_3(s)}^{n_R = 0} + 300 \text{ kJ} \rightleftharpoons \overbrace{CaO(s) + CO_2(g)}^{n_P = 1}$

## أ) نقصان الضغط

التفاعل (١) :  $(n_P > n_R)$  ينزاح الإتزان جهة اليمين (النواتج)، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.

التفاعل (٢) :  $(n_P = n_R)$  لا يتأثر موضع الإتزان أو قيمة ثابت الإتزان.

التفاعل (٣) :  $(n_P > n_R)$  ينزاح الإتزان جهة اليمين (النواتج)، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.

## ب) نقصان درجة الحرارة :

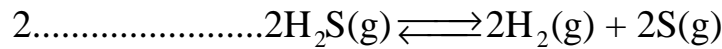
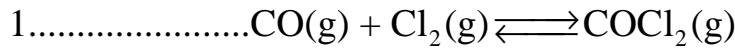
التفاعل (١) : ماص للحرارة، لذلك نقصان الحرارة يجعل موضع الإتزان ينزاح نحو اليسار (المتفاعلات) فتقل قيمة ثابت الإتزان.

التفاعل (٢) : طارد للحرارة، ونقصان درجة الحرارة يجعل الإتزان ينزاح نحو اليمين (النواتج) فتزداد قيمة ثابت الإتزان.

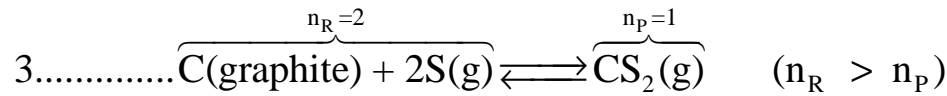
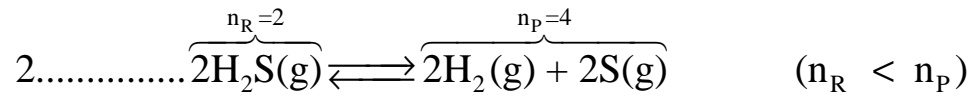
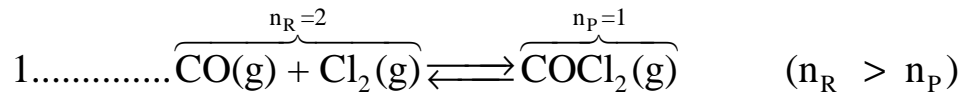
التفاعل (٣) : ماص للحرارة، لذلك نقصان الحرارة يجعل موضع الإتزان ينزاح نحو اليسار (المتفاعلات) فتقل قيمة ثابت الإتزان.

## مثال (٩٣)

حدد لكل من التفاعلات التالية أثر زيادة الضغط على النظام في الإتزانات الكيميائية التالية



## الحل



عند زيادة الضغط فإن الإتزان ينزاح الى الجهة التي فيها عدد المولات أقل.

التفاعل (١) : ينزاح الإتزان باتجاه النواتج

التفاعل (٢) : ينزاح الإتزان باتجاه المتفاعلات

التفاعل (٣) : ينزاح الإتزان باتجاه النواتج.

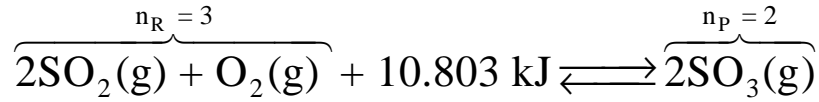
## مثال (٩٤)

لديك التفاعل التالي:



ماذا سيحدث لثابت الإتزان عند : (أ) زيادة درجة الحرارة (ب) نقص الضغط

## الحل



(أ) زيادة درجة الحرارة :

بما أن التفاعل ماص للحرارة، فإن زيادة درجة الحرارة تجعل الإتزان ينزاح جهة اليمين (النواتج)، وبالتالي فإن قيمة ثابت الإتزان ستزداد.

(ب) نقص الضغط :

سينزاح الإتزان في حالة نقص الضغط الى الجهة التي فيها عدد المولات الغازية أكثر، أي جهة اليسار (المتفاعلات)، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان بنقصان الضغط.

## مثال (٩٥)

التفاعل التالي وجد أنه ماص للحرارة :  $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$

(أ) احسب قيمة  $K_p$  إذا علمت أن الضغط الجزئي للغازين التاليين عند الإتزان :

$$(\text{PCO}_2 = \text{PCO} = 0.5 \text{ atm})$$

(ب) ما تأثير رفع درجة الحرارة على تركيز  $[\text{CO}]$ ، وعلى ثابت الإتزان.

## الحل

(أ) حساب قيمة  $K_p$  :

$$K_p = \frac{(\text{P}_{\text{CO}})^2}{(\text{P}_{\text{CO}_2})}$$

$$K_p = \frac{(0.5)^2}{(0.5)}$$

$$K_p = 0.5 \text{ atm}$$

(ب) تأثير رفع درجة الحرارة على تركيز [CO] :



عند رفع درجة الحرارة ينزاح الإتزان نحو اليمين (النواتج) وبالتالي يزداد تركيز [CO] ويزداد قيمة ثابت الإتزان.

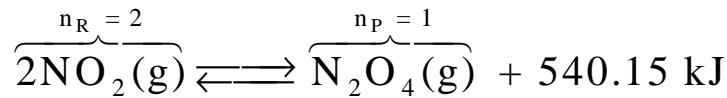
**مثال (٩٦)**



ما أثر ما يلي على تركيز [N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] في التفاعل عند الإتزان.

(أ) ارتفاع الضغط الكلي (ب) انخفاض درجة الحرارة (ج) إضافة مزيد من NO<sub>2</sub>

**الحل**



(أ) ارتفاع الضغط الكلي : يجعل الإتزان ينزاح الى الجهة التي فيها عدد المولات الأقل ليقبل من الضغط الزائد، وبما أن (n<sub>R</sub> > n<sub>P</sub>) لذلك فإن الإتزان سينزاح نحو اليمين (النواتج) لذلك يزداد تركيز [N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>].

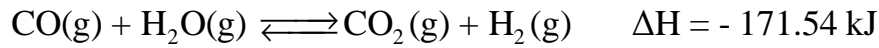
(ب) انخفاض درجة الحرارة : بما أن التفاعل طارد للحرارة لذلك فإن انخفاض درجة الحرارة يجعل الإتزان ينزاح نحو اليمين (النواتج) لذلك يزداد تركيز [N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>].

(ج) إضافة مزيد من NO<sub>2</sub> : يجعل الإتزان ينزاح نحو اليمين (النواتج) فتزداد قيمة [N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>].

لذلك فإن ارتفاع الضغط الكلي، انخفاض درجة الحرارة، إضافة مزيد من (NO<sub>2</sub>) تزيد من تركيز [N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>].

### مثال (٩٧)

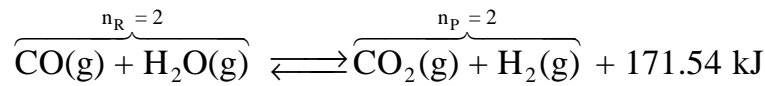
لديك التفاعل المتزن التالي :



ما تأثير التغيرات التالية على النظام المتزن وعلى قيمة ثابت الإتزان K:

(أ) إضافة  $\text{CO}_2$  (ب) رفع درجة الحرارة (ج) خفض الضغط

### الحل

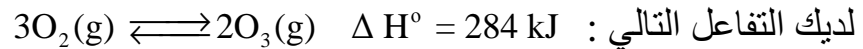


(أ) إضافة  $\text{CO}_2$  : يجعل الإتزان ينزاح نحو اليسار (النواتج)، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.

(ب) رفع درجة الحرارة : بما أن التفاعل طارد للحرارة لذلك فرفع درجة الحرارة يجعل الإتزان ينزاح نحو اليسار (المتفاعلات) فتقل قيمة ثابت الإتزان K .

(ج) خفض الضغط : بما أن  $(n_R = n_P)$  فإن الضغط لا يؤثر على موضع الإتزان، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.

### مثال (٩٨)

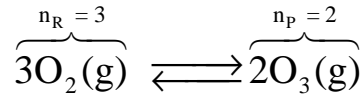


لديك التفاعل التالي :  
ما تأثير كل مما يلي على موضع الإتزان :

(أ) زيادة الضغط الكلي. (ب) إضافة  $\text{O}_2$  لمخلوط التفاعل (ج) نقص درجة الحرارة.



### الحل



أ) عند زيادة الضغط الكلي : ينزاح الإتزان الى الجهة التي فيها عدد المولات أقل، أي الى جهة اليسار (النواتج).

ب) إضافة (O<sub>2</sub>) : ينزاح الإتزان نحو اليمين (النواتج).

ج) نقص درجة الحرارة :  $3\text{O}_2(\text{g}) + 284 \text{ kJ} \rightleftharpoons 2\text{O}_3(\text{g})$

ينزاح الإتزان الى جهة اليسار (المتفاعلات) فتقل قيمة ثابت الإتزان.

### مثال (٩٩)

لديك التفاعل في حالة اتزان :  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = 41 \text{ kJ}$

ما تأثير ما يلي على كمية H<sub>2</sub> في نظام متزن :

أ) إضافة (CO<sub>2</sub>) ب) إضافة H<sub>2</sub>O ج) رفع درجة الحرارة د) زيادة الضغط الكلي

### الحل

أ) إضافة CO<sub>2</sub> : ينزاح الإتزان الى اليمين (النواتج) فتقل كمية H<sub>2</sub>

ب) إضافة H<sub>2</sub>O : ينزاح الإتزان جهة اليسار (المتفاعلات)، فتزداد كمية H<sub>2</sub>

ج) رفع درجة الحرارة :  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 41 \text{ kJ} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$

التفاعل ماص للحرارة، لذلك رفع درجة الحرارة يجعل الإتزان ينزاح نحو اليمين

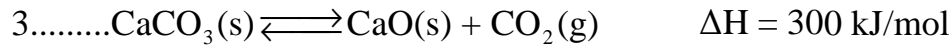
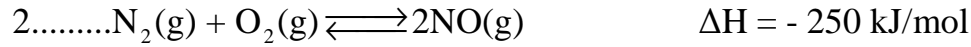
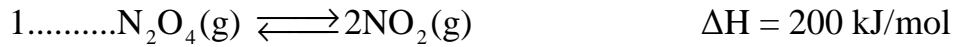
(النواتج) فتقل كمية H<sub>2</sub>

د) زيادة الضغط الكلي :  $\overbrace{\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})}^{n_R = 2} + 41 \text{ kJ} \rightleftharpoons \overbrace{\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})}^{n_P = 2}$

لا يؤثر على الإتزان لأن عدد المولات الغازية الناتجة والمتفاعلة متساو لذلك لا تتأثر كمية الهيدروجين.

**مثال (١٠٠)**

لديك التفاعلات التالية :

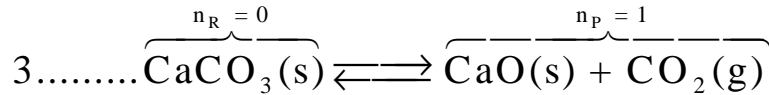
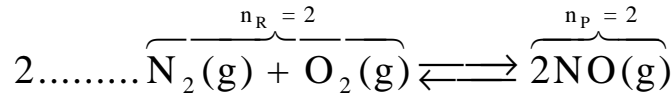
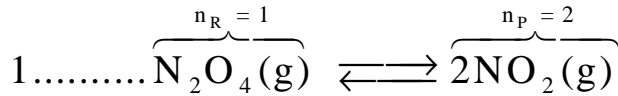


ما أثر ما يلي على موضع الإتزان وثابت الإتزان :

(أ) نقصان الضغط (ب) نقصان درجة الحرارة (ج) إضافة حفاز.

**الحل**

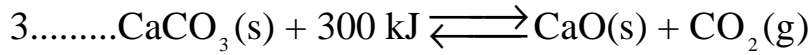
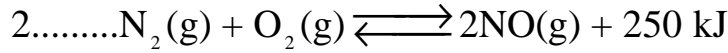
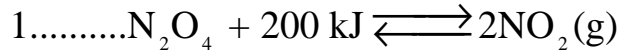
(أ) نقصان الضغط وفيها ينزاح الإتزان الى الجهة التي فيها عدد المولات الغازية أكثر :



التفاعل (١) : ينزاح جهة اليمين (النواتج)، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.

التفاعل (٢) : لا يؤثر على موضع الإتزان لأن  $(n_R = n_P = 2)$ ، وكذلك لا يؤثر على ثابت الإتزان.

التفاعل (٣) : ينزاح الإتزان جهة اليمين (النواتج)، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.  
(ب) نقصان درجة الحرارة :



التفاعل (١) : ينزاح الإتزان جهة اليسار (المتفاعلات) وتقل قيمة ثابت الإتزان.

التفاعل (٢) : ينزاح الإتزان جهة اليمين (النواتج) وتزداد قيمة ثابت الإتزان.

التفاعل (٣) : ينزاح الإتزان جهة اليسار (المتفاعلات) وتقل قيمة ثابت الإتزان.

ج) إضافة حفاز : لا يؤثر على موضع الإتزان ولا على قيمة ثابت الإتزان لأي من التفاعلات الثلاثة.

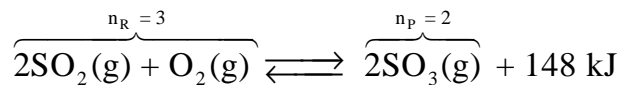
### مثال (١٠١)



وضح تأثير ما يلي على التفاعل :

أ) مضاعفة حجم وعاء التفاعل. ب) نقصان درجة الحرارة ج) إضافة حفاز.

### الحل



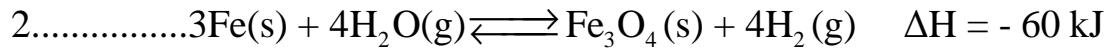
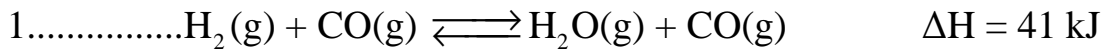
أ) مضاعفة حجم وعاء التفاعل : يعني إنقاص الضغط ، وبالتالي فإن الإتزان سينزاح الى جهة عدد المولات الأكثر، أي الى جهة اليسار (المتفاعلات)، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.

ب) نقصان درجة الحرارة : بما أن التفاعل طارد للحرارة فإن إنقاص درجة الحرارة يجعل التفاعل ينزاح نحو اليمين (النواتج)، فتزداد قيمة ثابت الإتزان.

ج) إضافة حفاز : لا يؤثر على موضع الإتزان لأنه يزيد من سرعة التفاعل في كلا الجهتين بنفس المقدار، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.

### مثال (١٠٢)

لديك التفاعلات :

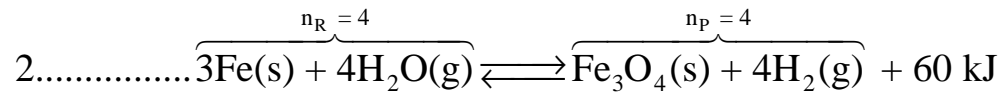
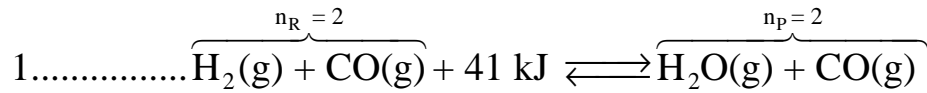


وضح أثر العوامل التالية على موضع الإتزان وثابت الإتزان :

(أ) إضافة  $\text{H}_2\text{O}$  (ب) رفع درجة الحرارة

(ج) انخفاض حجم وعاء التفاعل (د) إضافة حفاز

### الحل



(أ) إضافة  $\text{H}_2\text{O}$  :

التفاعل (١) : ينزاح الإتزان نحو اليسار (المتفاعلات) ، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.

التفاعل (٢) : ينزاح الإتزان نحو اليمين (النواتج) ، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.

(ب) رفع درجة الحرارة :

التفاعل (١) ماص للحرارة، لذلك رفع درجة الحرارة تجعل الإتزان ينزاح نحو اليمين (النواتج) فتزداد قيمة ثابت الإتزان.

التفاعل (٢) طارد للحرارة، لذلك رفع درجة الحرارة يجعل الإتزان ينزاح نحو اليسار (المتفاعلات) لذلك تقل قيمة ثابت الإتزان.

ج) انخفاض حجم وعاء التفاعل : أي زيادة الضغط الكلي

التفاعل ( ١ ) : عند زيادة الضغط فإنه لا يتأثر موضع اتزانه بسبب تساوي عدد المولات (  $n_R = n_P = 2$  )، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.

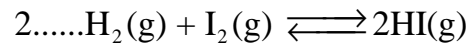
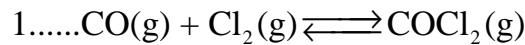
التفاعل ( ٢ ) : أيضا عدد المولات الغازية متساوي في الطرفين (  $n_P = n_R = 4$  ) لذلك لا يتأثر موضع أو ثابت الإتزان.

د) إضافة حفاز :

لا يؤثر على موضع الإتزان لأنه يزيد سرعة التفاعل في كلا الجهتين بنفس المقدار.

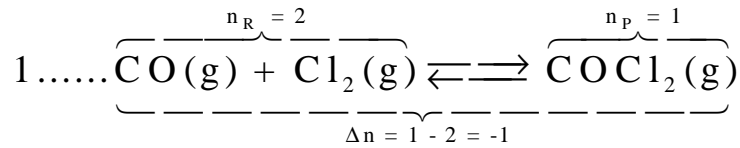
### مثال (١٠٣)

في أي اتجاه ينزاح الإتزان في كلا التفاعلين التاليين عند ارتفاع الضغط، عند درجة حرارة ثابتة.



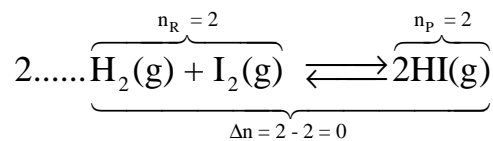
### الحل

التفاعل الأول :



عند ارتفاع الضغط ينزاح الإتزان الى الجهة التي فيها عدد المولات أقل، أي باتجاه اليمين (النواتج).

التفاعل الثاني :



بما أن عدد المولات متساو فإن زيادة الضغط لا تؤثر على موضع الإتزان.

### مثال (١٠٤)

لديك التفاعل المتزن التالي :  $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{heat} \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

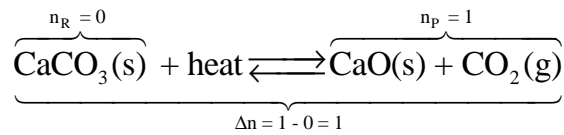
(أ) عبر عن ثابت الإتزان بدلالة  $K_p, K_c$

(ب) اكتب العلاقة بين  $K_p, K_c$  لهذا التفاعل.

(ج) ما التغيير الذي سيحدث لكمية  $\text{CaCO}_3$  عند الإتزان عند:

(١) إضافة  $\text{CO}_2(\text{g})$  (٢) خفض درجة الحرارة.

### الحل



(أ) ثوابت الإتزان :

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

(ب) العلاقة بين  $K_p, K_c$  :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_c (RT)^1$$

(ج)

(١) عند إضافة  $\text{CO}_2(\text{g})$  :

فإن الإتزان ينزاح نحو اليسار (المتفاعلات)، فتزداد كمية  $\text{CaCO}_3$

(٢) عند خفض درجة الحرارة :

بما أن التفاعل ماص للحرارة فإن خفض درجة الحرارة يجعل الإتزان ينزاح نحو اليسار (المتفاعلات) وبالتالي تزداد كمية  $\text{CaCO}_3$ .

### الإتزان (الإتزان) غير المتجانس Heterogeneous Equilibrium

هناك العديد من الأنظمة التي يمكن أن تكون فيها الحالة الفيزيائية للمواد المتوازنة مختلفة، أي أن يكون النظام مكوناً من أطوار مختلفة. وتسمى مثل هذه الإتزانات بالإتزان غير المتجانسة.

#### مثال (١٠٥)

تحلل بيكربونات الصوديوم الصلبة  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$  لتنتج كربونات صوديوم صلبة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  وغاز ثاني أكسيد الكربون  $\text{CO}_2$  وماء في الحالة الغازية<sup>(١)</sup>.



وبتطبيق قانون فعل الكتلة، نستطيع أن نكتب تعبير الإتزان كما يلي :

$$K_c' = \frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})][\text{CO}_2(\text{g})][\text{H}_2\text{O}(\text{g})]}{[\text{NaHCO}_3(\text{s})]^2}$$

وفي التفاعل السابق يوجد اتزان بين الغازين ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) والمظهرين الصلبين ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). ونعلم أن مادة صلبة مثل  $\text{NaHCO}_3$  تتميز بقيمة واحدة للكثافة لجميع عينات  $\text{NaHCO}_3$  بصرف النظر عن حجوم هذه العينات. هذا بالإضافة إلى أن هذه الكثافة لا تتأثر بطبيعة أي تفاعل كيميائي تتعرض له المادة. وهذا يعني أنه، حتى أثناء التفاعل الكيميائي، فإن كمية مادة  $\text{NaHCO}_3$  في وحدة الحجم للمادة الصلبة هي نفسها دائماً<sup>(٢)</sup>، وبعبارة أخرى، فإن تركيز  $\text{NaHCO}_3$  في المادة الصلبة النقية  $\text{NaHCO}_3$  هو مقدار ثابت. فنحن لا نستطيع أن نغير عدد المولات في الديسمتر المكعب من  $\text{NaHCO}_3$  في المادة الصلبة النقية. كما لا نستطيع أن نغير تركيز  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في المادة الصلبة النقية  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

(١) تنتج  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  تجارياً بواسطة هذا التفاعل. وتعتبر واحدة من أهم الكيماويات صناعياً، ويقع ترتيبها العاشر من حيث الإنتاج الكلي (حيث يتم إنتاج 17 بليون رطل سنوياً) وتستخدم في صناعة الزجاج والعديد من المنتجات الهامة الأخرى.

(٢) التركيز الجزئي الجرامي للماد الصلبة أو السائلة النقية يظل ثابتاً عند درجة الحرارة المعينة بغض النظر عن كمية المادة الموجودة. فمثلاً نجد أن التركيز الجزئي الجرامي للنحاس (الذي كثافته تساوي  $8.96 \text{ g/cm}^3$  عند درجة الحرارة  $20^\circ \text{C}$ ) لا يتغير سواء كان لدينا 1 g أو واحد طن منه :  $\frac{8.96 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} = \frac{1 \text{ mol}}{63.53 \text{ g}} = 0.140 \text{ mol/cm}^3 = 141 \text{ mol/L}$



وبالتالي، تأخذ تركيزات هاتين المادتين قيماً ثابتة في تعبير الإتزان، ويمكن دمجها في ثابت الإتزان.

$$Kc' = \frac{[Na_2CO_3(s)] \cdot [CO_2(g)] \cdot [H_2O(g)]}{[NaHCO_3(s)]^2} \text{ : وإعادة ترتيب المعادلة}$$

$$[CO_2(g)][H_2O(g)] = Kc' \frac{[Na_2CO_3(s)]}{[NaHCO_3(s)]^2}$$

$$[CO_2(g)][H_2O(g)] = K_c$$

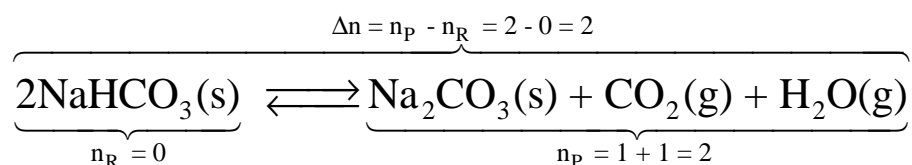
وبذلك، نجد في التفاعلات غير المتجانسة، أن تعبير ثابت الإتزان لا يتضمن تركيزات المواد الصلبة النقية. وبالمثل، في التفاعلات التي تتضمن مادة متفاعلة أو ناتجة في المظهر السائل النقي، فإن تركيز تلك المادة السائلة النقية هو أيضاً مقدار ثابت. وكنتيجة لذلك، فإن تركيزات المظاهر السائلة النقية أيضاً لا تظهر في تعبير ثابت الإتزان<sup>(1)</sup>. وتنطبق هذه التسهيلات فقط عند التعامل مع المواد النقية. أما عندما توجد المواد في محاليل سائلة أو صلبة، فإن تركيزاتها تكون متغيرة، ولذلك لا يمكن دمج تركيزاتها في تعبير فعل الكتلة K.

(1) تتعامل التيرموديناميكا مع هذا الأمر بطريقة أفضل وذلك بتعريف فعالية المادة الصلبة أو السائلة النقية على أساس أنها تساوي عددياً واحداً. ويؤدي هذا ببساطة إلى اختفاء التعبيرات المتضمنة مواد صلبة أو سائلة نقية من تعبير فعل الكتلة.

وإذا أردنا أن نتعامل مع  $K_p$  بدلاً من  $K_c$  نحتاج مرة أخرى أن نأخذ في الاعتبار، فقط المواد الموجودة في المظهر الغازي. لذلك، عند تحلل  $\text{NaHCO}_3$  لدينا :

$$K_p = P_{\text{CO}_2(\text{g})} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$$

والعلاقة بين  $K_c$ ,  $K_p$  كما يلي :

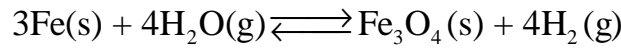


$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n(\text{g})}$$

$$K_p = K_c (RT)^2$$

## مثال (١٠٦)

(١) تفاعل برادة الحديد مع بخار الماء لإنتاج أكسيد الحديد وغاز الهيدروجين :



وعند كتابة ثابت الإتزان ( $K_c$ ) فإن تراكيز المواد الصلبة النقية (وكذلك السائلة) ثابت

لذلك لا يكتب في معادلة ثابت الإتزان، وعلى فرض كتابته فلنرمز له بالرمز  $K'_c$

$$K'_c = \frac{[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)}] \cdot [\text{H}_2\text{(g)}]^4}{[\text{Fe(s)}]^3 \cdot [\text{H}_2\text{O(g)}]^4}$$

$$K'_c = \left( \frac{[\text{H}_2\text{(g)}]^4}{[\text{H}_2\text{O(g)}]^4} \right) \times \left( \frac{[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)}]}{[\text{Fe(s)}]^3} \right)$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{(g)}]^4}{[\text{H}_2\text{O(g)}]^4} = \frac{K'_c}{\frac{[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)}]}{[\text{Fe(s)}]^3}}$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{(g)}]^4}{[\text{H}_2\text{O(g)}]^4} = K'_c \times \frac{[\text{Fe(s)}]^3}{[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)}]}$$

$$K_c = K'_c \times \text{constant}$$

$$\Rightarrow K_c = \frac{[\text{H}_2\text{(g)}]^4}{[\text{H}_2\text{O(g)}]^4}$$

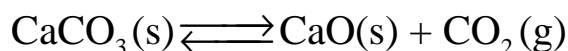
$$K_p = \frac{(P_{\text{H}_2})^4}{(P_{\text{H}_2\text{O}})^4}$$

وبما أن عدد المولات الغازية المتفاعلة والناجمة متساو ( $n_p = n_R = 4$ ) فإن قيمة :

$$K_p = K_c$$

س) هل تتأثر قيمة ( $K_c$ ) بتغيير كمية أي من المادتين الصلبتين؟ لماذا؟  
لا تتأثر، لأن تركيزهما ثابتان، بمعنى أن قيمة  $K_c$  تتضمن القيم الثابتة لهذه التراكيز.

## مثال (١٠٧)



$$K_c = [\text{CO}_2]$$

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

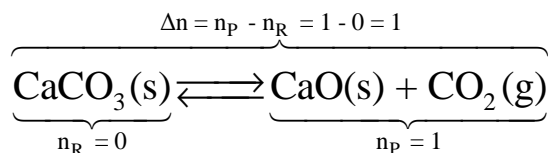
والعلاقة بين  $K_p, K_c$  :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n = 1}$$

$$K_p = K_c RT$$

## مثال (١٠٨)

سخنت كربونات الكالسيوم عند ( $800^\circ\text{C}$ ) في إناء مغلق :



ووجد أن الضغط داخل الحيز قد ثبت عند ( $0.236 \text{ atm}$ ) فاحسب :

أ) ضغط غاز  $\text{CO}_2$       ب)  $K_p$       ج)  $K_c$       د) تركيز  $\text{CO}_2$

## الحل

أ) الضغط الموجود في السؤال يعبر عن الضغط الكلي، ونظراً لأنه لا يوجد غازات إلا ثاني أكسيد الكربون لذلك فإن هذا الضغط هو ضغط غاز ثاني أكسيد الكربون:

$$(P(\text{CO}_2) = 0.236 \text{ atm})$$

(ب) لحساب قيمة ثابت الإتزان معبراً عنه بالضغط الجزئية فإن :

$$K_p = P_{CO_2} = 0.236$$

(ج) لحساب قيمة ثابت الإتزان  $K_c$  :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = n_{P(g)} - n_{R(g)}$$

$$\Delta n = 1 - 0$$

$$\Delta n = 1$$

$$K_c = \frac{K_p}{RT}$$

$$K_c = \frac{0.236}{(0.0821 \times 1073)}$$

$$K_c = 2.68 \times 10^{-3}$$

(د) لحساب تركيز ثاني أكسيد الكربون :

$$K_c = [CO_2]$$

$$\Rightarrow [CO_2] = 2.68 \times 10^{-3} \text{ M}$$

## الثيرموديناميكا (الديناميكا الحرارية) والإتزان الكيميائي

## Thermodynamics and Chemical Equilibrium

رأينا في فصل الثيرموديناميك أنه توجد علاقة بين التغير في الطاقة الحرة القياسية  $\Delta G^\circ$  للتفاعل وموقع الإتزان. إن الإتجاه الذي يتقدم به تفاعل نحو الإتزان يتعين بموقع النظام بالنسبة الى الحد الأدنى للطاقة الحرة. فالتفاعل يتقدم تلقائياً فقط في الإتجاه الذي يؤدي الى نقص في الطاقة الحرة - أي عندما تكون  $\Delta G$  سالبة.

تكمن أهمية هذا النوع من الحسابات في أن قيمة  $\Delta G^\circ$  للتفاعل تحدد موقع الإتزان أو بمعنى آخر تحدد عدد مولات التفاعل والنواتج التي تكون موجودة عندما تصل المنظومة الكيميائية لحالة الإتزان. كل هذه الأمور يمكن جمعها كميأ في المعادلة التالية :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

أو باستعمال اللوغاريتم الشائع (العشري) :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2.303RT \log Q$$

ويمثل الرمز  $Q$  رائص التفاعل أو حاصل التفاعل، وهو تعبير فعل الكتلة للتفاعل. وفي حالة الغازات فإن  $Q$  تكتب باستعمال الضغوط الجزئية، أما في التفاعلات التي تحدث في المحاليل فتستعمل التركيزات المولارية<sup>(1)</sup>. حيث أن :

$$\Delta G^\circ = \left( \Delta G_f^\circ \right)_{\text{Products}} - \left( \Delta G_f^\circ \right)_{\text{Reactants}}$$

(1) لجعل المعادلة  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$  مناسبة تماماً يجب استعمال "الضغوط الفعالة" أو "التركيزات الفعالة" في  $Q$ . وتسمى هذه بالفعاليات **activities**. ولحسن الحظ، فإن استعمال الضغوط الحقيقية والتركيزات يؤدي الى أخطاء بسيطة عند الضغوط المنخفضة في التفاعلات الغازية، وعند التركيزات المنخفضة في المحاليل.

## الفصل السادس: الإتزان الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وعند الإتزان فإن :

$$(\Delta G = 0, Q = K)$$

وبالتالي فإن المعادلة :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

تؤول عند الإتزان الى :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = - 2.303 RT \log K$$

ويسمى K بثابت الإتزان الثيرموديناميكي وقد يكون معبراً عنه بالتراكيز المولارية فيصبح القانون :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_c$$

وقد يكون معبراً عنه بالضغط الجزئية كما في حالة الغازات :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_p$$

## مثال (١٠٩)

لديك التفاعل التالي :  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$

وبتطبيق المعادلة

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

فإن :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} \right)$$

وعند الإتزان يكون للنواتج والمواد المتفاعلة نفس الطاقة الحرة أي ( $\Delta G = 0$ ) وبذلك تصبح المعادلة السابقة :

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} \right) \Rightarrow \Delta G^\circ = - RT \ln \left( \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} \right)$$

وعند الإتزان لهذا التفاعل فإن :

$$\left( \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} \right) = K_p$$

وبالتالي فإن :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_p$$

$$\Delta G^\circ = - 2.303 RT \log K_p$$

والمعادلة  $\Delta G^\circ = - RT \ln K_p$  تطبق على جميع التفاعلات التي تتضمن غازات. أما للتفاعلات في المحاليل فإن :



## الفصل السادس: الإتزان الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_C$$

$$\Delta G^\circ = - 2.303 RT \log K_C$$

وتسمى  $K$  المحسوبة باستعمال المعادلتين :

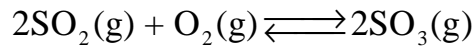
$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_p$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_C$$

تسمى أحياناً بثابت الإتزان التيرموديناميكي.

### مثال (١١٠)

احسب ثابت الإتزان التيرموديناميكي (الديناميكي الحراري) ( $K_p$ ) للتفاعل :



عند درجة حرارة  $25^\circ\text{C}$ ، علماً بأن ( $\Delta G^\circ = - 140 \text{ kJ}$ )

### الحل

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_p$$

$$\ln K_p = \frac{- \Delta G^\circ}{RT}$$

$$\ln K_p = \frac{- (- 140 \times 10^3 \text{ J})}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298 \text{ K})}$$

$$\ln K_p = 56.5$$

$$K_p = 3 \times 10^{24}$$

وتخبرنا قيمة K لهذا التفاعل أن موقع الإتزان في النظام يجب أن يتجه بعيداً في اتجاه تكوين  $SO_3$  ، وأنه عند درجة حرارة الغرفة يتفاعل  $SO_2$  مع الأوكسجين تفاعلاً تاماً تقريباً لتكوين  $SO_3$ . والتفاعل بطيء للغاية، ولكن في وجود عامل محفز، يصبح خطوة هامة في التحضير الصناعي لحمض الكبريتيك  $H_2SO_4$ .

ونفس التفاعل يحدث في أنبوب العادم للسيارة المجهزة بمحول محفز converter catalytic ولكن حامض الكبريتيك المنتج في هذه الحالة يمثل مشكلة صحية.

### مثال (١١١)

لديك التفاعل التالي :  $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$

فإذا علمت أن :  $(\Delta H_{298}^{\circ} = - 56.9 \text{ kJ}, \Delta S_{298}^{\circ} = - 175 \text{ JK}^{-1})$  فاحسب قيمة  $K_p$  عند درجة  $100^{\circ}C$  ؟

### الحل

تعلمنا من فصل التيرموديناميك أن :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

ولكن هذا القانون فقط عند درجة حرارة  $25^{\circ}C$ .

ولكن عند درجات حرارة غير  $25^{\circ}C$  ( $298 \text{ K}$ ) فإن القانون يصبح :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

والذي يحدث أن  $\Delta H$  ,  $\Delta S$  يتغيران قليلاً فقط بتغير درجة الحرارة، لذلك ولأغراض العديد من الحسابات نستطيع أن نفترض عدم الاعتماد على درجة الحرارة ونكتب :

$$\Delta G = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

لذلك فإنه عند درجة حرارة  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $373\text{ K}$ ) :

$$\Delta G_{373} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

$$\Delta G_{373} = (-56900\text{ J}) - (373\text{ K})(-175\text{ JK}^{-1})$$

$$\Delta G_{373} = +8380\text{ J}$$

وبالتالي فإن قيمة  $K_p$  :

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$$

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}$$

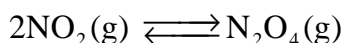
$$\ln K_p = \frac{-(+8380\text{ J})}{(8.314\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (373\text{ K})}$$

$$\ln K_p = -2.70$$

$$K_p = 6.7 \times 10^{-2}$$

### مثال (١١٢)

عند درجة حرارة  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  وجد أن  $K_p = 713$  للتفاعل التالي :



فما هي قيمة  $(\Delta G^{\circ})$  لهذا التفاعل بوحدة الكيلوجول؟

### الحل

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G^{\circ} = -(8.314\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (298\text{ K}) \ln (713)$$

$$\Delta G^{\circ} = -4870\text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = -4.870\text{ kJ}$$

## مثال (١١٣)

احسب  $(\Delta G^\circ)$  عند كل درجة حرارة للتفاعل التالي :



## الحل

## التفاعل الأول :



لحساب قيمة  $(\Delta G^\circ)$  نتبع العلاقة :

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K_p$$

$$\Delta G^\circ = - (8.314 \text{ J/K.mol}) \times (298 \text{ K}) \times (\ln 1 \times 10^{-37})$$

$$\Delta G^\circ = + 2.11 \times 10^5 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = + 211 \text{ kJ}$$

وبالتالي فإن التفاعل السابق لا يحدث (غير تلقائي) عند درجة الحرارة  $25^\circ C$  بسبب أن قيمة التغير في الطاقة الحرة بالموجب. لذلك لا يمكن لجزيئات غاز الكلور أن تتفكك الى ذرات غاز الكلور عند هذه الدرجة.

## التفاعل الثاني :



لحساب قيمة  $(\Delta G^\circ)$  نتبع العلاقة :

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_p$$

$$\Delta G^\circ = - (8.314 \text{ J/K.mol}) \times (1273 \text{ K}) \times (\ln 4.2 \times 10^{-5})$$

$$\Delta G^\circ = + 1.067 \times 10^5 \text{ J}$$

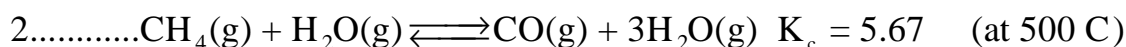
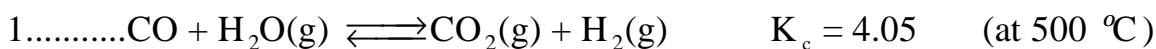
$$\Delta G^\circ = + 106.7 \text{ kJ}$$

وبالتالي فإن التفاعل السابق لا يحدث (غير تلقائي) عند درجة الحرارة  $1000^\circ\text{C}$  بسبب أن قيمة التغير في الطاقة الحرة بالموجب. لذلك لا يمكن لجزيئات غاز الكلور أن تتفكك إلى ذرات غاز الكلور عند هذه الدرجة.

وبالمقارنة بين قيمتي التغير في الطاقة الحرة عند درجتَي الحرارة نلاحظ أنه عند درجة الحرارة الأعلى ( $1000^\circ\text{C}$ ) فإن قيمة الطاقة الحرة ( $\Delta G^\circ$ ) أكثر سالبية (أقل) من قيمة الطاقة الحرة عند درجة الحرارة الأقل ( $25^\circ\text{C}$ )

### مثال (١١٤)

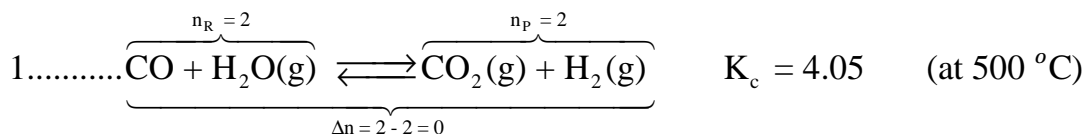
لديك التفاعلات المتزنان التاليان :



أوجد قيمة  $K_p$  عند نفس درجة الحرارة لكل تفاعل:

### الحل

المعادلة الأولى :



## الفصل السادس: الإتزان الكيميائي

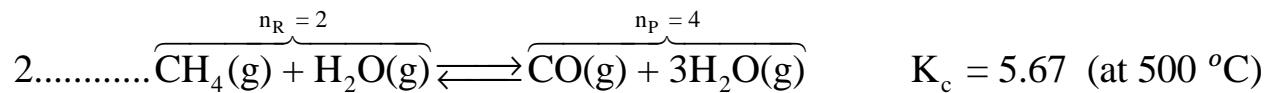
إعداد: د/ عمر بن عبد الله الهزاري

لحساب  $K_p$  نتبع العلاقة :

$$K_p = K_c (RT)^0$$

$$K_p = K_c = 4.05$$

المعادلة الثانية :



حساب  $K_p$  :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = 5.67 (0.082 \times 773)^2$$

$$K_p = 2.3 \times 10^4$$

**الفصل السابع**  
**الكيمياء الحرارية**  
**THERMOCHEMISTRY**

**مقدمة**

يعتبر إنتاج الطاقة واحداً من أهم المزايا التي ترافق وتميز التفاعلات الكيميائية. فكل تفاعل كيميائي يخضع لقانونين رئيسيين هما : قانون حفظ المادة، وقانون حفظ الطاقة. فعندما يأكل شخص ما الحلوى فإن محتوياتها ، وخصوصاً السكر، تتفاعل مع الأكسجين لإنتاج  $H_2O$ ,  $CO_2$  وينبعث نتيجة لهذا التفاعل طاقة حرارية تساعد الجسم على القيام بتحريك عضلاته وتحافظ على درجة حرارة مناسبة للجسم.

وهناك أمثلة كثيرة في هذه الحياة على التفاعلات الطاردة أو الماصة للحرارة، فمثلاً تنبعث حرارة كبيرة عند حرق الفحم الحجري والغاز الطبيعي ومشتقات البترول الأخرى وتستخدم هذه الحرارة أو الطاقة في نواحي الحياة المختلفة.

وهناك أيضاً بعض التفاعلات الكيميائية التي تمتص الحرارة ومنها تفكك الماء لتحضير الأكسجين والهيدروجين. والإنسان على كوكب الأرض ينتج أكثر من 90 % من الطاقة (من التفاعلات الكيميائية) وخصوصاً تلك الناتجة من حرق الفحم والبترول والغاز الطبيعي.

ويسمى العلم الذي يبحث في الطاقة وتغيراتها بالديناميكا الحرارية (Thermodynamics) ويدرس هذا العلم في الكيمياء والفيزياء والهندسة والصيدلة وغيرها من العلوم.

والذي يهمننا من الديناميكا الحرارية في هذا الفصل هو الجزء الذي يربط تغيرات الطاقة بالتفاعلات الكيميائية ويسمى هذا العلم بالكيمياء الحرارية (Thermochemistry) .

## الكيمياء الحرارية

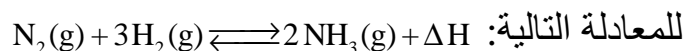
تسمى دراسة تغيرات الحرارة في التفاعلات الكيميائية بالكيمياء الحرارية. والكيمياء الحرارية فرع من فروع الكيمياء الفيزيائية المهمة، وهي جزء من الديناميكا الحرارية (Thermodynamics) وتهتم بـ:

- دراسة التغيرات الحرارية المرافقة للتفاعلات الكيميائية والتحويلات الفيزيائية.
  - إيجاد العلاقة بين حرارة التفاعل عند حجم ثابت وحرارة التفاعل عند ضغط ثابت.
- وتقسم التفاعلات الكيميائية الى قسمين :

## (١) تفاعلات طاردة للحرارة (Exothermic Reactions) :

وهي تلك التفاعلات التي يصاحبها انطلاق (انبعاث) كمية من الحرارة.

مثالها : اتحاد غاز الهيدروجين ( $H_2$ ) وغاز النيتروجين ( $N_2$ ) لتكوين غاز النشادر وفقاً



## (٢) تفاعلات ماصة للحرارة (Endothermic Reactions) :

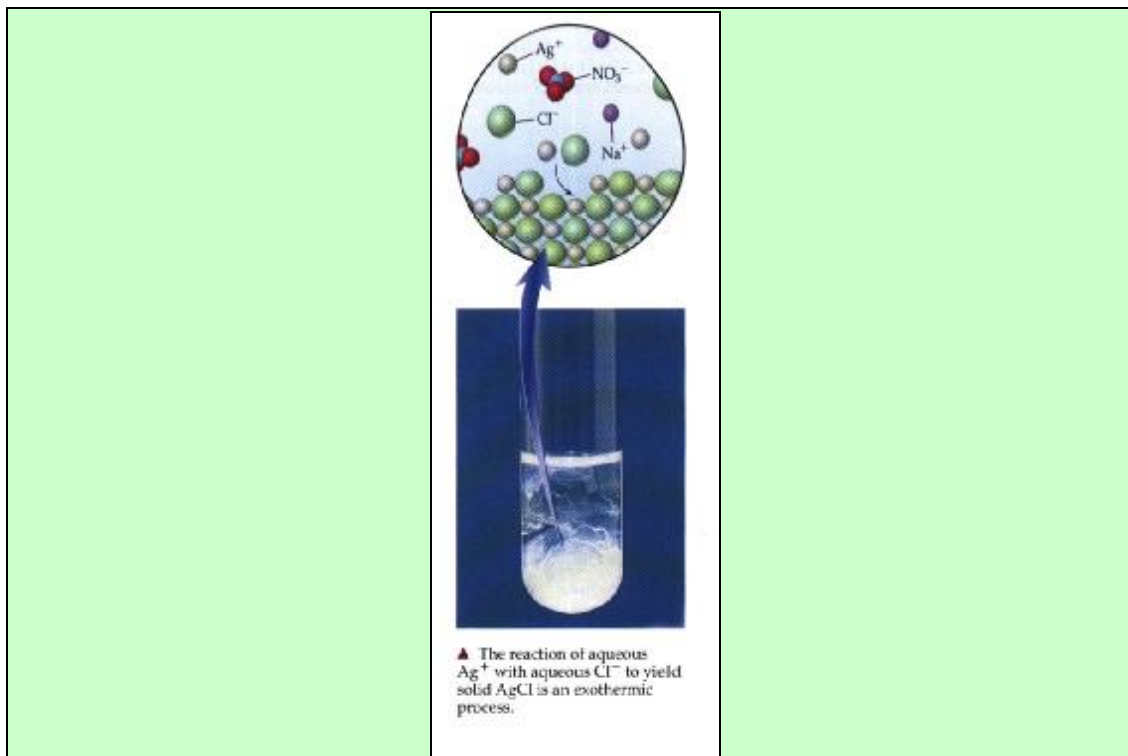
وهي تلك التفاعلات التي يصاحبها امتصاص كمية من الحرارة (من الوسط الخارجي).

مثالها : اتحاد غاز الأوكسجين ( $O_2$ ) مع غاز النيتروجين ( $N_2$ ) لتكوين ثاني أكسيد

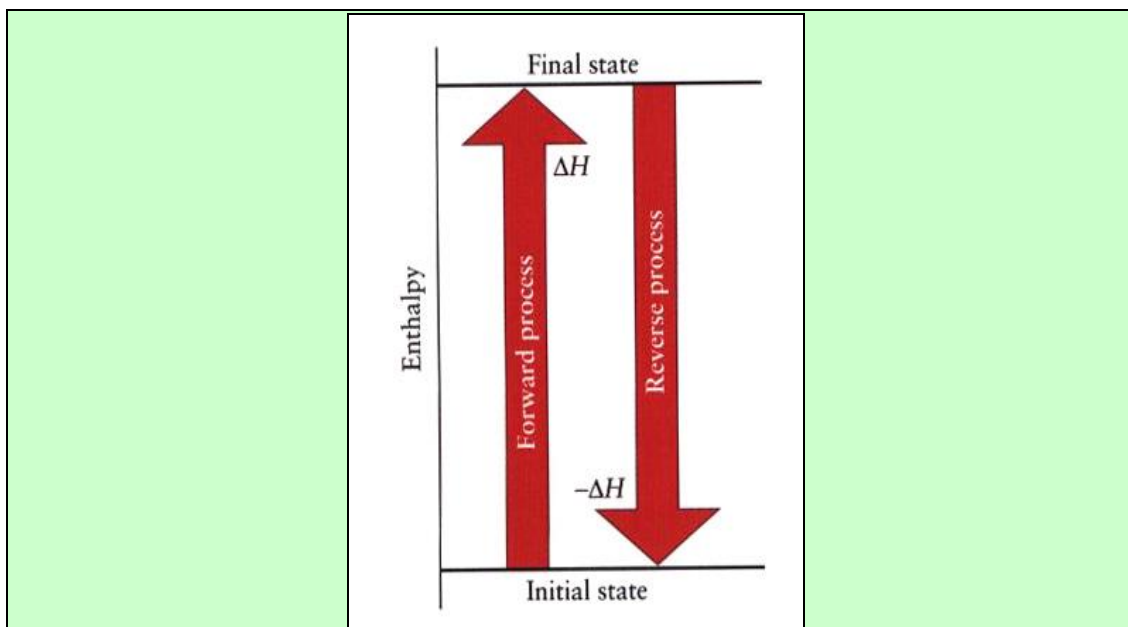
النيتروجين ( $NO_2$ ) :







**Fig. 1** : The reaction of aqueous  $\text{Ag}^+$  with aqueous  $\text{Cl}^-$  to yield solid  $\text{AgCl}$  is an exothermic process.



**Fig. 2** : The enthalpy change for the reverse of a process is the negative of the enthalpy change for the forward process at the same temperature.

**هدف الكيمياء الحرارية:**

- تقدير كميات الطاقة التي تنطلق أو تمتص على شكل حرارة في العمليات المختلفة.
- ابتكار وتطوير طرق مناسبة لحساب هذه التغيرات الحرارية دون اللجوء الى التجارب المخبرية.

**علل: من الأهمية بمكان لضمان استمرار التفاعل معرفة ما إذا كان التفاعل ماصاً أو طارداً للحرارة، وما مقدار هذه الحرارة.**

**الجواب :**

ذلك من أجل أخذ الاحتياطات لإزالة هذه الحرارة في حالة التفاعل الطارد للحرارة، ومن أجل تزويد التفاعل بالحرارة اللازمة في حالة التفاعل الماص للحرارة.

**قانون حفظ الطاقة**

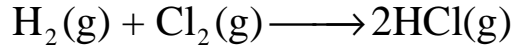
ينص هذا القانون على أن "الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم ولكنها تتحول من شكل لآخر".

**الطاقة Energy**

إن إعادة تنظيم الذرات في التفاعلات الكيميائية يشترك فيها تحطيم الروابط الكيميائية في جزيئات المواد المتفاعلة (تمتص كمية من الطاقة عند تحطيم الروابط) وتكوين روابط جديدة في جزيئات المواد الناتجة (تحرر كمية من الطاقة عند تكوين روابط). وكمية الطاقة الممتصة (لتحطيم الروابط) أو المتحررة (عند تكوين روابط) تعتمد على نوع الروابط بين الذرات، فمثلاً طاقات الروابط (H-H) و (Cl-Cl) و (H-Cl) مختلفة عن بعضها. لذا فإن طاقة جزيئات المواد الناتجة يمكن أن تكون أكبر أو أصغر من طاقة جزيئات المواد المتفاعلة، وهكذا فإنه يرافق التغيرات الكيميائية تغيرات في الطاقة خلال

عمليات تحطيم الروابط وتكوينها ومحصلة تغيرات الطاقة الناتجة عن تحطيم وتكوين الروابط الكيميائية يعرف بحرارة التفاعل (Heat of reaction) .

### مثال توضيحي :



فمن أجل أن يحدث التفاعل أعلاه، يجب أن تتحطم الروابط (H-H) ، (Cl-Cl) لكي تتكون رابطة (H-Cl) . ومن أجل فصل الذرات نحتاج الى طاقة كافية للتغلب على القوى التي تربط بين الذرات.

### الطاقة الحرارية Heats of Energy

تعتبر الحرارة أحد أهم الطرق التي نقيس بها التغير في الطاقة:

- فعندما يحترق الوقود نشعر بدفء وذلك ناتج عن الحرارة الناتجة عن تفاعل احتراق الوقود.
  - وعندما تضع قضيب معدني ساخن في وعاء يحوي ماءً بارداً تشعر بعد مدة قصيرة بأن درجة حرارة الماء قد ارتفعت، وهذا يعني أن هناك جرياناً من الحرارة يسير من الأجسام الحارة الى الأجسام الباردة، وبما أن طاقة الحركة تعتمد على درجة الحرارة، بل إن درجة الحرارة المطلقة هي مقياس طاقة الحركة، فيمكن اعتبار الحرارة والطاقة الحرارية نوع من أنواع طاقة الحركة، فعندما يكون الجسم حاراً يكون معدل طاقة حركة جسيماته (الذرات أو الجزيئات أو الأيونات) عالية لأنها تحتوي على كمية كبيرة من الحرارة، وأما إذا كان بارداً فإن معدل طاقة الحركة لجسيماته صغيراً، لذلك فالحرارة هي انعكاس لطاقة الحركة لجسيمات الجسم.
- ومن ميزات الحرارة الجريان من الأجسام الحارة الى الأجسام الباردة، ويعتمد ذلك الجريان على نوع وطبيعة المادة.

### الفرق بين درجة الحرارة والطاقة الحرارية

درجة الحرارة هي مقياس حرارة الجسم، ويتم انتقال الطاقة الحرارية بين جسمين مختلفين في درجة الحرارة.

#### الطاقة الحرارية :

هي طاقة مخزنة داخل الجسم، فمثلاً يحتوي جسم الإنسان على طاقة حرارية أكثر بكثير من الطاقة الحرارية الموجودة في قضيب حديد حرارته  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  إذا كان هذا القضيب صغير الحجم بالنسبة لجسم الإنسان.

#### ويمكن تعريف الحرارة بأنها :

"الطاقة التي تنتقل من جسم أو نظام إلى جسم أو نظام آخر عند درجات حرارة مختلفة". وتتسبب الحرارة دائماً وبشكل تلقائي من الجسم الساخن إلى الجسم البارد المجاور، وكلما كان الفرق في درجة الحرارة كبيراً كلما زادت قابلية انتقال الحرارة. وبالتالي فدرجة الحرارة : "هي مقياس لشدة حرارة جسم ما".

### وحدة قياس كمية الحرارة (الطاقة)

وحدة قياس كمية الحرارة هي الجول (Joule) ورمزه (J)، وهي الوحدة الموصى بها دولياً، وكان في السابق يستخدم السعر الحراري (Calorie) كوحدة لقياس كمية الحرارة.

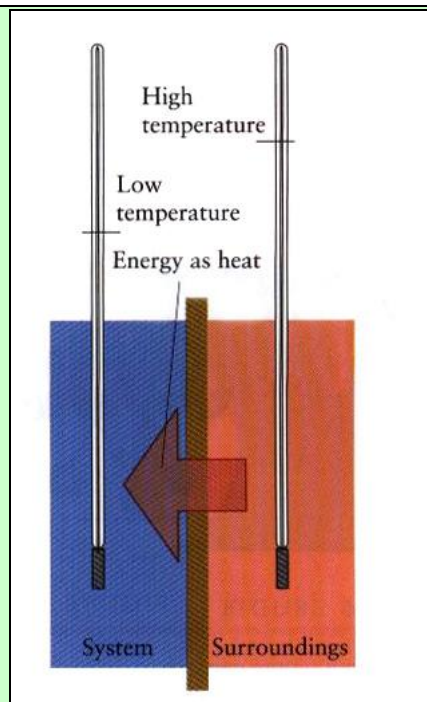
### السعر الحراري

السعر الحراري (Calorie) هو :

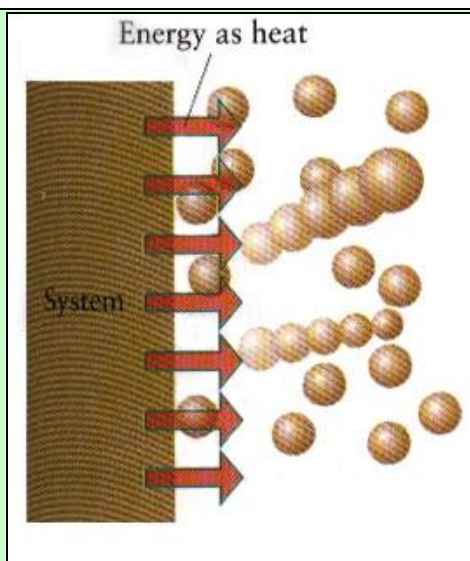
كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء من  $(14.5\text{ }^{\circ}\text{C})$  إلى  $(15.5\text{ }^{\circ}\text{C})$ . أو يعرف السعر الحراري بأنه " كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة نظام معين درجة مئوية واحدة".

والعلاقة بين السعر الحراري (الكالوري Cal) والجول (J)

$$1 \text{ Cal} = 4.184 \text{ J}$$



**Fig. 3 :** When we heat a system, we make use of a difference in temperature between it and the surroundings to induce energy to flow through the walls of the system. Heat flows from high temperature to low.



**Fig. 4 :** When energy leaves a system as result of a temperature difference between the system and the surroundings , we say that the system has lost energy as heat. This transfer of energy simulates the thermal motion of molecules in surroundings.

### الحرارة النوعية لمادة (Specific Heat) :

الحرارة النوعية (S) لمادة ما هي :

"كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من مادة ما درجة مئوية واحدة".

ووحدها :  $J/g. ^\circ C$

أو تعرف الحرارة النوعية بأنها : "السعة الحرارية لجرام واحد من المادة".

جدول (١) : الحرارة النوعية لبعض المواد

Specific heat capacities of common materials	
specific heat capacity $J/g. ^\circ C$	material
1.01	الهواء: air
1.05	البنزين: benzene
0.37	brass
0.38	النحاس: copper
2.42	الكحول الإيثيلي: ethanol
0.78	الزجاج (Pyrex): glass
0.80	granite
0.84	marble
2.3	البولي إيثيلين: polyethylene
0.51	الصلب: stainless steel
2.03	الماء/ تليج water/solid
4.184	الماء / سائل water /liquid
2.01	الماء/ بخار water/vapor
0.887	الألومينيوم : aluminium
0.787	الرمل : sand
0.774	ملح الطعام : NaCl
0.531	الكربون : C
0.452	الحديد : Fe
0.131	الذهب: Au
0.117	اليورانيوم: U

## الحرارة النوعية للماء

## : Specific Heat of Water

الحرارة النوعية للماء هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء درجة مئوية واحدة. وهي قيمة ثابتة مقدارها :  $4.184 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$  وهي تساوي :

$$4.184 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$$

## ملحوظة :

يمكن الاستفادة من قيمة الحرارة النوعية في التمييز بين المواد من حيث تأثرها بالحرارة، حيث أنه كلما قلت الحرارة النوعية للمادة فإن هذا يدل على أنها تمتص كمية صغيرة من الحرارة وترتفع درجة حرارتها بشكل ملحوظ، بينما كلما زادت الحرارة النوعية للمادة فإن هذا يدل على أن المادة تمتص كمية كبيرة من الحرارة دون أن ترتفع درجة حرارتها بشكل ملحوظ.

## مثال توضيحي :

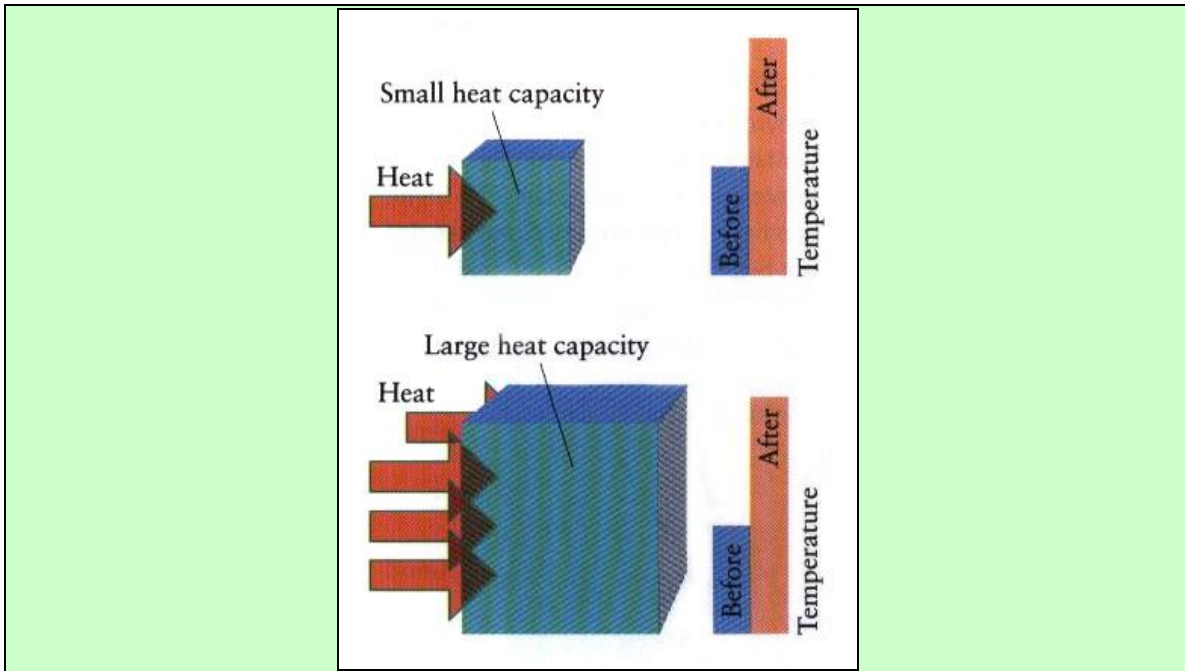
- عند تعرض الماء ( $\text{H}_2\text{O}$ ) للحرارة فإن 1g منه تمتص كمية من الحرارة مقدارها  $4.184 \text{ J}$  وترتفع درجة حرارته درجة مئوية واحدة فقط.
- أما الألومنيوم (Al) فإن 1g منه يمتص كمية من الحرارة مقدارها  $0.9 \text{ J}$  فقط وترتفع درجة حرارته درجة مئوية واحدة.

## (س) علل يستخدم الماء في تبريد المحركات؟

(ج) بسبب أن الحرارة النوعية للماء كبيرة ( $S = 4.184 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$ ) لذلك فإنه يمتص حرارة المحرك دون أن تتأثر حرارته بشكل واضح.

### السعة الحرارية Heat Capacity (C)

السعة الحرارية هي "كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة مادة ما درجة مئوية واحدة". وكلما زادت السعة الحرارية للجسم كلما زادت الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارته. ووحدة السعة الحرارية هي :  $J/^\circ C$



**Fig. 5** : Heat capacity is an extensive property, so a large object (bottom) has a larger heat capacity than a small object (top) made of the same material.



## السعة الحرارية المولية

(Molar Heat Capacity)

## السعة الحرارية الجزيئية

Molar Heat Capacity

هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من المادة درجة مئوية واحدة ووحدها :  $J/mol\ ^\circ C$ ، وتحسب عن طريق ضرب الحرارة النوعية بالوزن الجزيئي للمادة  $M_w$

$$C = S \times M_w$$

## العلاقة بين السعة الحرارية (C) والحرارة النوعية (S)

السعة الحرارية (C) = كتلة المادة m (g) × الحرارة النوعية S ( $J/g\ ^\circ C$ )

$$C = S \times m$$

## العلاقة بين كمية الحرارة (q) والسعة الحرارية (C)

يمكن التعبير عن السعة الحرارية (C) رياضياً كما يلي :

$$C = \frac{q}{\Delta t}$$

$$q = C \cdot \Delta t$$

حيث يمكن حساب كمية الحرارة الممتصة "q" عند ارتفاع درجة حرارة كتلة من مادة ما، بين درجة حرارة ابتدائية " $t_1$ " ودرجة حرارة نهائية " $t_2$ " باستخدام معادلة السعة الحرارية :

$$q = S \cdot m \cdot \Delta t$$

$$q = C \cdot \Delta t$$

حيث  $\Delta t$  تمثل التغير في درجة الحرارة وهي عبارة عن الفرق بين درجة الحرارة النهائية والابتدائية.

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

$$\Delta t = t_f - t_i$$

فإذا كانت درجة الحرارة الابتدائية ( $20^\circ\text{C}$ ) والنهائية ( $10^\circ\text{C}$ ) أي انخفضت درجة الحرارة فإن التغير في درجة الحرارة :

$$\Delta t = t_f - t_i$$

$$\Delta t = 10 - 20$$

$$\Delta t = -10^\circ\text{C}$$

لاحظ أن التغير في درجة الحرارة بالسالب  
والمعادلة :

$$q = S \times m \times \Delta t$$

هي الأساس الذي بنيت عليه فكرة قياس كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة من التفاعلات الكيميائية، باستخدام جهاز يعرف باسم المسعر "Calorimeter".

### مثال (1)

إذا علمت أن ( $18.5\text{ g}$ ) من معدن معين امتصت كمية من الحرارة مقدارها ( $1170\text{ J}$ )، وارتفعت درجة حرارتها من ( $25^\circ\text{C}$ ) إلى ( $92.5^\circ\text{C}$ )، فاحسب الحرارة النوعية لهذا المعدن.

**الحل**

$$m = 18.5 \text{ g}$$

$$q = 1170 \text{ J}$$

$$\Delta t = 92.5 - 25 = 67.5 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Rightarrow q = S \times m \times \Delta t$$

$$1170 \text{ J} = S \times (18.5 \text{ g}) \times (67.5 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$S = \frac{1170 \text{ J}}{(18.5 \text{ g}) \times (67.5 \text{ }^\circ\text{C})} = 0.937 \text{ J/g. }^\circ\text{C}$$

**مثال (٢)**

احسب الحرارة النوعية للذهب إذا كان لدينا قطعة ذهب وزنها 360 g والسعة الحرارية

لها 85.7 J/°C

**الحل**

$$C = S \cdot m$$

$$S = \frac{C}{m} = \frac{85.7 \text{ J/}^\circ\text{C}}{360 \text{ g}}$$

$$S = 0.238 \text{ J/g }^\circ\text{C}$$

**مثال (٣)**

سخنت عينة من الماء وزنها 46 g من 8.5 °C الى 74.6 °C احسب كمية الحرارة

الممتصة بواسطة الماء (الحرارة النوعية للماء 4.184 J/g °C).

**الحل**

$$q = S \cdot m \cdot \Delta t$$

$$q = 4.184 \times 46 (74.6 - 8.5)$$

$$q = 12721.87 \text{ J}$$

$$q = \left( \frac{12721.87}{1000} \right) \text{ kJ}$$

$$q = 12.72 \text{ kJ}$$

**مثال (٤)**

احسب الحرارة النوعية لمعدن ما إذا علم أنه يلزم كمية من الحرارة قدرها 9.98 Cal كي ترتفع درجة حرارة المعدن من 10 °C إلى 27 °C إذا علمت أن وزن قطعة المعدن 18.69 g

**الحل**

$$q = S \cdot m \cdot \Delta t$$

$$S = \frac{q}{m \cdot \Delta t}$$

$$S = \frac{9.98}{18.69 (27 - 10)}$$

$$S = 0.0314 \text{ Cal / g } ^\circ\text{C}$$

**مثال (٥)**

احسب درجة الحرارة النهائية لـ 150 g من الماء السائل عند 25 °C إذا اكتسب 1000 J (علماً بأن الحرارة النوعية للماء تساوي 4.184 J/g °C).

## الحل

$$q = S \cdot m \cdot \Delta t$$

$$q = S \cdot m \cdot (t_2 - t_1)$$

$$1000 = 4.184 \times 150 \times (t_2 - 25)$$

$$(t_2 - 25) = \frac{1000}{4.184 \times 150}$$

$$(t_2 - 25) = 1.59$$

$$t_2 = 1.59 + 25 = 26.59 \text{ } ^\circ\text{C}$$

## مثال (٦)

احسب كمية الحرارة اللازمة لتسخين 100 g من النحاس من 10 °C الى 100 °C. وإذا أضيفت نفس كمية الحرارة الى 100 g من Al عند 10 °C، أيهما يسخن أكثر النحاس أم الألومنيوم؟

علماً بأن الحرارة النوعية للنحاس (0.39 J/ g °C) وللألومنيوم (0.9 J/ g °C)

## الحل

أولاً/ كمية الحرارة اللازمة لتسخين النحاس Cu :

$$q_{\text{Cu}} = S \cdot m \cdot \Delta t$$

$$q_{\text{Cu}} = (0.39 \text{ J/g } ^\circ\text{C}) \times (100 \text{ g}) \times (100 - 10)^\circ\text{C}$$

$$q_{\text{Cu}} = 3510 \text{ J}$$

$$q_{\text{Cu}} = 3.51 \text{ kJ}$$

ثانياً / حساب درجة حرارة الألومينيوم النهائية إذا امتص كمية الحرارة السابقة :

$$q_{Al} = S m \Delta t$$

$$3510 \text{ J} = (0.9 \text{ J/g } ^\circ\text{C}) \times (100 \text{ g}) (t_2 - 10)^\circ\text{C}$$

$$3510 \text{ J} = 90 (t_2 - 10)$$

$$\frac{3510}{90} = (t_2 - 10)$$

$$39 = t_2 - 10$$

$$t_2 = 39 + 10$$

$$t_2 = 49^\circ\text{C}$$

وبالتالي فدرجة حرارة الألومينيوم التي يصل إليها من امتصاص كمية من الحرارة مقدارها  $(q = 3150 \text{ J})$  هي  $45^\circ\text{C}$  ، بينما النحاس إذا امتص نفس الكمية من

الحرارة فإن درجة حرارته ترتفع بشكل كبير الى  $100^\circ\text{C}$

ويمكن معرفة أيهما سترتفع درجة حرارته بشكل كبير عند امتصاص نفس الكمية من الحرارة من خلال المقارنة بين قيمتي الحرارة النوعية للمادتين. فنلاحظ أن الحرارة النوعية للنحاس أصغر وبالتالي فإن امتصاص كمية صغيرة من الحرارة يجعل درجة حرارتها ترتفع بشكل ملحوظ.

### مسائل على التبادل الحراري بين الأجسام

#### مثال (٧)

إذا أضيفت كتلة من معدن ما مقدارها  $(25 \text{ g})$  عند درجة حرارة  $(90^\circ\text{C})$  الى  $(50 \text{ g})$  من الماء عند درجة حرارة  $(25^\circ\text{C})$ ، فإن درجة حرارة الماء ترتفع الى  $(29.8^\circ\text{C})$ . فإذا علمت أن الحرارة النوعية للماء تساوي  $(4.184 \text{ J/g. } ^\circ\text{C})$  فاحسب الحرارة النوعية للمعدن.

## الحل

الفروق في درجات الحرارة للمعدن والماء :

$$(\Delta t)_{\text{metal}} = 29.8 - 90 = -60.2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$(\Delta t)_{\text{H}_2\text{O}} = 29.8 - 25 = 4.8 \text{ } ^\circ\text{C}$$

ولحل المسألة نتبع العلاقة:

كمية الحرارة المفقودة من قبل الجسم الساخن (المعدن) = كمية الحرارة المكتسبة من قبل الجسم البارد (الماء)

وسنفرق بين كمية الحرارة المفقودة أو الممتصة، بإشارة سالبة ( - ) لكمية الحرارة المفقودة (المنطلقة)، وإشارة موجب ( + ) لكمية الحرارة الممتصة.

وبالتالي يمكن كتابة العلاقة بالإشارات كما يلي :

كمية الحرارة المفقودة من قبل الجسم الساخن (المعدن) = - ( كمية الحرارة المكتسبة من قبل الجسم البارد (الماء) )

$$q_{\text{metal}} = - q_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$(S \times m \times \Delta t)_{\text{metal}} = - (S \times m \times \Delta t)_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$S_{\text{metal}} = \frac{-(S \times m \times \Delta t)_{\text{H}_2\text{O}}}{(m \times \Delta t)_{\text{metal}}} =$$

$$S_{\text{metal}} = \frac{-[(4.184 \text{ J/g } ^\circ\text{C}) \times (50 \text{ g}) \times (29.8 - 25^\circ\text{C})]_{\text{H}_2\text{O}}}{[(25 \text{ g}) \times (29.8 - 90^\circ\text{C})]_{\text{metal}}}$$

$$S_{\text{metal}} = \frac{-[1004.16]}{-[1505]} = 0.667 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$$

## مثال (٨)

وضع 9.25 g من الفضة (Ag) عند 50 °C مع 30 g من الماء عند 20 °C، فإذا كانت الحرارة النهائية للمزيج 20.5 °C فاحسب :  
 أ) الحرارة النوعية للفضة.

ب) كمية الحرارة المتبادلة (التي فقدتها الفضة واكتسبها الماء).  
 علماً بأن الحرارة النوعية للماء تساوي (4.184 J/g °C).

## الحل

أ) حساب الحرارة النوعية (S) للفضة :

يمكن أن نطبق العلاقة :

كمية الحرارة (q) المفقودة من الفضة = - (كمية الحرارة (q) المكتسبة بواسطة الماء)

$$q_{Ag} = - q_{H_2O}$$

$$[S m (t_2 - t_1)]_{Ag} = - [S m (t_2 - t_1)]_{H_2O}$$

$$[S (9.25) (20.5 - 50)]_{Ag} = - [4.184 \times 30g \times (20.5 - 20)]_{H_2O}$$

$$S \times 9.25 \times (-29.5) = - (62.76)$$

$$S = \frac{-62.76}{-272.875} = 0.23 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$$

ب) كمية الحرارة التي فقدتها الفضة هي :

$$q = S m \Delta t$$

$$q = 0.23 \times 9.25 \times (20.5 - 50)$$

$$q = - 62.76 \text{ J}$$



وكمية الحرارة التي اكتسبها الماء :

$$q = S m \Delta t$$

$$q = 4.184 \times 30 \times (20.5 - 20)$$

$$q = 62.76 \text{ J}$$

ونلاحظ أن كمية الحرارة المفقودة من الفضة تساوي كمية الحرارة التي اكتسبها الماء.

### ملحوظة :

- الإشارة (-) أمام كمية الحرارة التي فقدتها الفضة تعني أن الحرارة مفقودة، ولا تعني أنها أقل من الصفر فلا توجد كمية حرارة أقل من الصفر. فدلالة الإشارة فقط لتوضيح هل الحرارة مفقودة أو مكتسبة.
- وعندما تكون إشارة كمية الحرارة موجبة فإن هذا يعني أن كمية الحرارة مكتسبة كما هو في حالة الماء.

### مثال (٩)

وضعت قطعة من النحاس وزنها 15 g ودرجة حرارتها 15 °C على قطعة أخرى من الفضة وزنها 30 g عند درجة حرارة 60 °C، فاحسب درجة الحرارة النهائية للمعدنين. بفرض عدم وجود انتقال حرارة للمحيط. علماً بأن :  $(S_{\text{Ag}} = 0.23 \text{ J/g } ^\circ\text{C}, S_{\text{Cu}} = 0.38 \text{ J/g } ^\circ\text{C})$

**الحل**

كمية الحرارة المفقودة من قبل الفضة = - (كمية الحرارة المكتسبة من قبل النحاس)

$$q_{\text{Ag}} = -(q_{\text{Cu}})$$

$$[S m (t_2 - t_1)]_{\text{Ag}} = - [S m (t_2 - t_1)]_{\text{Cu}}$$

$$[0.23 \times 30 (t_2 - 60)]_{\text{Ag}} = - [0.38 \times 15 (t_2 - 15)]_{\text{Cu}}$$

$$6.9 t_2 - 414 = - (5.7 t_2 - 85.5)$$

$$6.9 t_2 - 414 = - 5.7 t_2 + 85.5$$

$$6.9 t_2 + 5.7 t_2 = 414 + 85.5$$

$$12.6 t_2 = 499.5$$

$$t_2 = \frac{499.5}{12.6}$$

$$t_2 = 39.64 \text{ }^\circ\text{C}$$

وبالتالي فإن درجة الحرارة النهائية للمعدنين  $39.64 \text{ }^\circ\text{C}$

### مثال (١٠)

5 g من الحديد عند  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  وحرارته النوعية  $0.6 \text{ J/g }^\circ\text{C}$  وضعت في إناء يحتوي على 50 g من الماء عند  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  وحرارته النوعية  $4.184 \text{ J/g }^\circ\text{C}$  احسب الحرارة النهائية.

### الحل

الجواب :  $25.92 \text{ }^\circ\text{C}$

## حرارة التفاعل Heat of Reaction

يعتبر التفاعل الكيميائي (أو التغير الفيزيائي) ناشراً (طارداً) للحرارة (exothermic) عندما تنطلق كمية من الحرارة من النظام الى المحيط. وبذلك فإن وعاء التفاعل (النظام) سوف يسخن.

بينما يعتبر التفاعل الكيميائي ماصاً للحرارة (endothermic) عندما يمتص النظام كمية حرارة من المحيط، وبذلك فإن وعاء التفاعل سوف يبرد.

ويرمز للحرارة الممتصة أو المطرودة بالرمز (q) حيث أن :

(q = + ve) عندما تمتص الحرارة من قبل النظام، ويكون التفاعل حينها ماصاً للحرارة.

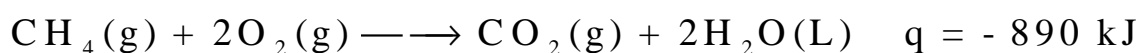
وتكون (q = - ve) عندما يكون التفاعل طارداً للحرارة.

تعرف حرارة التفاعل بأنها " كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة" عندما يتفاعل جزيء جرامي واحد (مول واحد) من مادة مع جزيء جرامي واحد من مادة أخرى، من مواد تحددتها مواد التفاعل.

أو هي التغير في الإنثالبي (ΔH) عندما يتفاعل جزيء جرامي من مادة مع جزيء جرامي من مادة أخرى، من مواد تحددتها معادلة التفاعل.

## أمثلة لتفاعلات طاردة للحرارة :

• لديك التفاعل التالي :

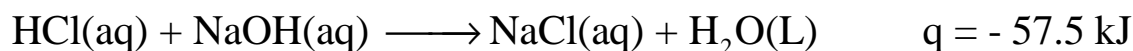


أو تكتب المعادلة على الصورة التالية :

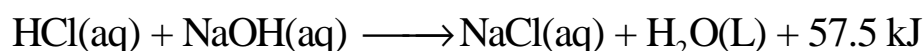


تنطلق من التفاعل السابق كمية من الحرارة مقدارها 890 kJ، وبالتالي فالتفاعل طارد للحرارة.

- تعادل مول واحد من حمض الكلور HCl مع مول من هيدروكسيد الصوديوم NaOH ينتج حرارة مقدارها 13.7 kCal (ما يعادل 57.5 kJ):

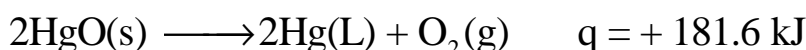


أو تكتب على الصورة التالية :

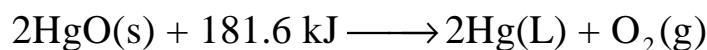


### أمثلة لتفاعلات ماصة للحرارة

- لديك التفاعل التالي :

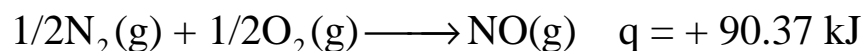


أو

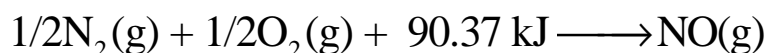


تمتص في هذا التفاعل كمية من الحرارة مقدارها 181.6 kJ، وبالتالي فإن التفاعل ماص للحرارة.

- اتحاد (0.5 mol) من النيتروجين (N<sub>2</sub>) مع (0.5 mol) من الأكسجين (O<sub>2</sub>) يحتاج إلى حرارة مقدارها 21.6 kCal (ما يعادل 90.37 kJ)



أو :



## المحتوى الحراري

## (الإنتالبي Enthalpy)

تحدث معظم التغيرات الكيميائية والفيزيائية تحت ظروف ضغط ثابت هو الضغط الجوي. ففي المعمل مثلاً نجد أن التفاعلات عادة ما تجري في الأنابيب أو الدوارق والتي تترك مفتوحة مع محيطها وبالتالي تتعرض لضغط هو تقريباً الضغط الجوي. ويعبر الكيميائيون عن كمية الحرارة التي تمتص أو تبتعث بواسطة عمليات عند الضغط الثابت بالإنثالبي (H)، حيث أن أنثالبي التفاعل يساوي الفرق بين الأنثالبي للنواتج والأنثالبي للمتفاعلات.

## تعريف الأنثالبي

الإنتالبي ، أو المحتوى الحراري هو "الطاقة المخزنة في مول من المادة"، ورمزه (H) وهو خاصية مميزة للمادة (تماماً كالكتلة والحجم)، فكل مادة لها كمية محددة من الإنتالبي. ويعتمد مقدار الإنتالبي للمادة على كمية المادة، فمولان من المادة يحتوي كمية من الإنتالبي ضعف ما يحتويه مول واحد من المادة.

ويكون التغير في الإنتالبي ( $\Delta H$ ) عند ضغط ثابت يساوي الفرق بين الإنتالبي في نهاية العملية (انثالبي النواتج) والإنتالبي عند البداية (انثالبي المتفاعلات) أي أن:

$$\Delta H = H_f - H_i$$

حيث  $H_f$  قيمة الإنتالبي النهائية،  $H_i$  قيمة الإنتالبي الابتدائية. والتغير في الإنتالبي يساوي الحرارة المنطلقة أو الممتصة خلال العملية عند ضغط ثابت أي أن:

$$q_p = \Delta H$$

حيث  $q_p$  : كمية الحرارة عند ضغط ثابت

حساب قيمة الإنثالبي  $\Delta H$  للتفاعلات

يمكن حساب التغير في الإنثالبي  $\Delta H$  للتفاعل بطرح إنثالبي المواد المتفاعلة من إنثالبي المواد الناتجة.

$$\Delta H = \underbrace{\sum n_P (\Delta H)_P}_{\text{Products}} - \underbrace{\sum n_R (\Delta H)_R}_{\text{Reactants}}$$

حيث :

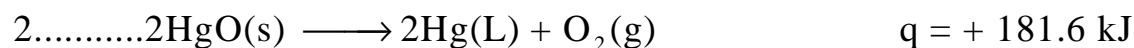
P تعني Products أي نواتج، R يعني Reactants أي متفاعلات.

$n_P$  : عدد مولات المواد الناتجة،  $n_R$  : عدد مولات المواد المتفاعلة.

$(\Delta H)_P$  : إنثالبي النواتج،  $(\Delta H)_R$  : إنثالبي المتفاعلات.

ويمكن القول بأن المحتوى الحراري (الإنثالبي) هو الطاقة المخزنة في مول واحد من المادة.

وعند كتابة قيمة الإنثالبي في المعادلة فإنها تعرف بالمعادلة الكيميائية الحرارية (thermochemical equation) كما في المثالين التاليين :



في التفاعل الأول قيمة التغير في الإنثالبي بالسالب ( $\Delta H = - 890 \text{ kJ}$ ) وبالتالي فإن التفاعل طارد للحرارة، وفيه يكون إنثالبي المواد الناتجة أقل من إنثالبي المواد المتفاعلة وفقاً للعلاقة:

$$\Delta H = \underbrace{\sum n_P (\Delta H)_P}_{\text{products}} - \underbrace{\sum n_R (\Delta H)_R}_{\text{Reactants}}$$

## الفصل السابع: الكيمياء الحرارية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

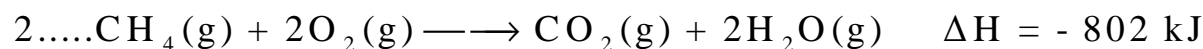
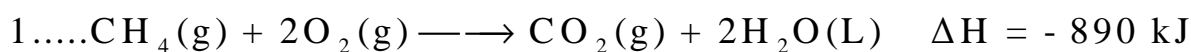
وفي التفاعل الثاني فإن قيمة التغير في الإنثالبي (حرارة التفاعل) موجبة ( $\Delta H = + 181.6 \text{ kJ}$ ) وبالتالي فإن التفاعل يكون ماصاً للحرارة، وحينها فإن إنثالبي المواد الناتجة أكبر من إنثالبي المواد المتفاعلة وفقاً للعلاقة :

$$\Delta H = \underbrace{\sum n_P (\Delta H)_P}_{\text{products}} - \underbrace{\sum n_R (\Delta H)_R}_{\text{Reactants}}$$

### قيم $\Delta H$ وحالة المادة الفيزيائية

تتغير قيم  $\Delta H$  مع تغير حالة أي مادة من المواد المتفاعلة أو الناتجة (صلبة (s)، سائلة (L)، غازية (g)، محلول (aq)).

### مثال توضيحي :



نلاحظ أن كمية الإنثالبي (كمية الحرارة) انخفضت بمقدار (88 kJ) في الحالة الثانية عنها في الحالة الأولى ، بسبب أن الماء في المعادلة (2) غازاً، بينما في المعادلة (1) سائلاً.

### اصطلاحات كتابة المعادلات الكيميائية الحرارية

(١) تتحرر (تنطلق) كمية من الحرارة في حالة التفاعلات الطاردة للحرارة، وإشارة  $\Delta H$  تكون سالبة.

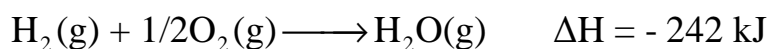
(٢) تمتص كمية من الحرارة في حالة التفاعلات الماصة للحرارة، وإشارة  $\Delta H$  تكون موجبة.

(٣) تعطي قيم  $\Delta H$  لتفاعل معين عند الظروف القياسية للمادة :

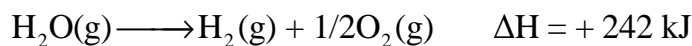
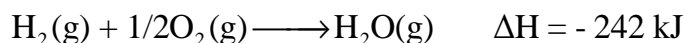
(P = 1 atm, T = 25°C) ما لم ينص في المسألة على خلاف ذلك.

٤) تميز الحالة الفيزيائية للمواد الموجودة في التفاعل وذلك بوضع الحرف :  
(s, g, L, aq) بعد رمز المادة.

وتعتمد قيمة  $\Delta H$  على حالات المواد المتفاعلة والنتيجة فمثلاً :



٥) إذا عكست معادلة التفاعل فإن إشارة  $\Delta H$  تنعكس مع بقاء نفس القيمة :



٦) تعتمد قيمة  $\Delta H$  في التفاعل الكيميائي على كمية المواد المتفاعلة، فمثلاً :

تفاعل (1 mol) من الهيدروجين ينتج طاقة قدرها 242 kJ :



بينما تفاعل (2 mol) من الهيدروجين ينتج (2 x 242 = 484 kJ) :



٧) كمية الحرارة (q) الناتجة أو الممتصة في أي تفاعل تحت ضغط ثابت تساوي التغير  
في المحتوى الحراري  $\Delta H$  :

$$q_p = \Delta H$$



**مثال (١١)**

أذيتت كمية من كلورات الباريوم  $Ba(ClO_3)_2$  في مقدار من الماء عند  $(25\text{ }^\circ\text{C})$  فإن درجة حرارة المحلول تصبح أقل من  $(25\text{ }^\circ\text{C})$ . فهل عملية الذوبان طاردة أم ماصة للحرارة؟ وما إشارة  $\Delta H$ ؟

**الحل**

انخفاض درجة حرارة المحلول عند ذوبان الملح يبين أن هذه العملية (عملية الذوبان) تمتص الحرارة من المحيط، وهكذا فإن العملية ماصة للحرارة وتكون إشارة  $\Delta H$  موجبة في هذه الحالة.

**مثال (١٢)**

احسب كمية الحرارة المنطلقة عندما يتكون  $(907\text{ kg})$  من الأمونيا  $(NH_3)$  نتيجة للتفاعل التالي إذا كان يحدث عند ضغط ثابت :



علماً بأن الكتل الذرية  $(N = 14, H = 1)$

**الحل**

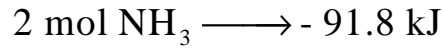
أولاً/ المعاملات في المعادلة السابقة تعبر عن المولات، فنقول أن واحد مول من النيتروجين يتفاعل مع  $(3\text{ moles})$  من الهيدروجين فينتج مولان من النشادر وتنتقل كمية من الحرارة مقدارها  $91.8\text{ kJ}$  وكمية النشادر (الأمونيا) في المسألة معطاة بالكيلوجرامات، ولذلك نحول هذه القيمة إلى مولات بتطبيق العلاقة :

$$n_{NH_3} = \frac{m_{NH_3}(g)}{Mw(g\text{ mol}^{-1})}$$

وبالتالي فإن عدد مولات النشادر :

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{NH}_3}(\text{g})}{M_w(\text{g mol}^{-1})} = \frac{907 \text{ Kg} \times \left( \frac{10^3 \text{ g}}{\text{Kg}} \right)}{(14 + 3) \text{ g mol}^{-1}} = 53352.94 \text{ mol}$$

ومن هنا يمكن معرفة كمية الحرارة المنطلقة من إنتاج هذه الكمية بالاعتماد على المعادلة كما يلي :



$$\Rightarrow \Delta H = \frac{(- 91.8 \text{ kJ}) \times (53352.94 \text{ mol})}{2 \text{ mol}} =$$

$$\Delta H = - 2448899.946 \text{ kJ} = - 2.45 \times 10^6 \text{ kJ}$$

### مثال (١٣)

يحترق الميثان  $\text{CH}_4$  في جو من الأكسجين احتراقاً كاملاً وانطلقت كمية من الحرارة مقدارها  $890 \text{ kJ/mol}$  في الظروف القياسية.

(أ) أكتب المعادلة الكيميائية الحرارية لهذا التفاعل.

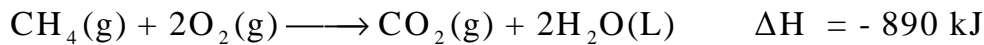
(ب) احسب الطاقة الناتجة من احتراق  $3 \text{ mol}$  من الميثان

(ج) احسب كمية الحرارة الناتجة عن حرق  $36 \text{ g}$  من الميثان.

(الكتل الذرية :  $\text{H} = 1, \text{C} = 12$ ).

### الحل

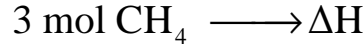
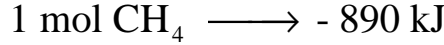
(أ) المعادلة الكيميائية الحرارية :



or



ب) من المعادلة فإن احتراق مول واحد من الميثان ينتج حرارة مقدارها 890 kJ

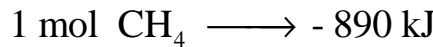


$$\Delta H = \frac{3 \text{ mol} \times (- 890 \text{ kJ})}{1 \text{ mol}} = - 2670 \text{ kJ}$$

ج) كمية الحرارة الناتجة من احتراق 36 g من الميثان:

الخطوة الأولى لحل هذه المعادلة هي تحويل كمية المادة بالجرامات الى مولات :

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{m_{\text{CH}_4}}{Mw_{\text{CH}_4}} = \frac{36}{(12 + 4 \times 1)} = 2.25 \text{ mol}$$



$$\Delta H = \frac{- 890 \text{ kJ} \times 2.25 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = - 2002.5 \text{ kJ}$$

### مثال (١٤)

تتفكك نترات الأمونيوم الصلبة  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  الى غازي  $\text{N}_2\text{O}$  وبخار الماء وتمتص كمية

من الحرارة مقدارها 37 kJ/mol

أ) أكتب المعادلة الكيميائية الحرارية الموزونة لتفكك نترات الأمونيوم  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

ب) احسب كمية الحرارة الممتصة عند تفكك 2.5 g من نترات الأمونيوم  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

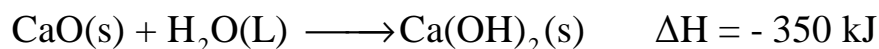
(علماً بأن الكتل الذرية :  $\text{H} = 1, \text{N} = 14, \text{O} = 16$ ).

### الحل

أ) الجواب :  $\Delta H = + 37 \text{ kJ}$   $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  ب) الجواب : 1.16 kJ

## مثال (١٥)

حسب التفاعل التالي :



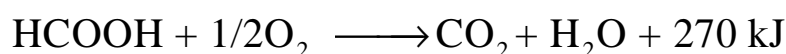
ما حرارة التفاعل الناتجة بالكيلوجول والمصاحبة لإنتاج 100 g من  $\text{Ca(OH)}_2$  (الكتل الذرية : Ca = 40.1, H = 1, O = 16)

## الحل

الجواب :  $\Delta H = - 473 \text{ kJ}$

## مثال (١٦)

احسب الحرارة الناتجة من احتراق 12 g من حمض الفورميك ( $\text{HCOOH}$ ) حسب التفاعل :



(الكتل الذرية : H = 1, C = 12, O = 16)

## الحل

لا بد من تحويل كمية حمض الفورميك من الجرامات الى المولات :

$$n_{\text{HCOOH}} = \frac{m_{\text{HCOOH}}}{Mw_{\text{HCOOH}}}$$

$$n_{\text{HCOOH}} = \frac{12}{(1 + 12 + 2 \times 16 + 1)}$$

$$n_{\text{HCOOH}} = \frac{12}{46}$$

$$n_{\text{HCOOH}} = 0.261 \text{ mol}$$

وبالتالي فإن :

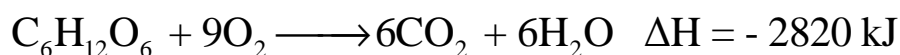


$$\Rightarrow \Delta H = \frac{- 270 \text{ kJ} \times 0.261 \text{ mol}}{1 \text{ mol}}$$

$$\Delta H = - 70.47 \text{ kJ}$$

**مثال (١٧)**

حسب المعادلة التالية :

احسب كتلة الجلوكوز  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  اللازمة لإنتاج 47 kJ من الحرارة.

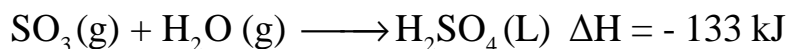
علماً بأن الكتل الذرية : (C = 12, H = 1, O = 16)

**الحل**

الجواب : 3g

**مثال (١٨)**

حسب التفاعل التالي :



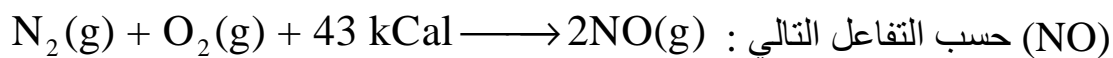
فاحسب كمية الحرارة المنطلقة اللازمة لإنتاج 123 g من حمض الكبريت.

(الكتل الذرية : H = 1, O = 16, S = 32)

**الحل**الجواب :  $\Delta H = - 167 \text{ kJ}$

**مثال (١٩)**

ما مقدار الحرارة اللازمة لإنتاج  $(6.02 \times 10^{22}$  molecules) من أكسيد النيتريك



(NO) حسب التفاعل التالي :  
(علماً بأن عدد أفوجادرو  $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ )

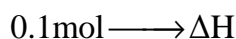
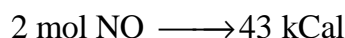
**الحل**

نحول عدد الجزيئات الى مولات :

$$n_{\text{NO}} = \frac{N}{N_A}$$

$$n_{\text{NO}} = \frac{6.02 \times 10^{22}}{6.02 \times 10^{23}}$$

$$n_{\text{NO}} = 0.1 \text{ mol}$$



$$\Delta H = \frac{43 \times 0.1}{2} = 2.15 \text{ kCal}$$

**مثال (٢٠)**

يحترق غاز البروبان  $\text{C}_3\text{H}_8$  احتراقاً تاماً في جو من الأوكسجين وتنطلق كمية من الحرارة

مقدارها  $2220 \text{ kJ/mol}$

(أ) اكتب المعادلة الكيميائية الحرارية الموزونة.

(ب) احسب الحرارة المنطلقة من احتراق  $10 \text{ g}$  من البروبان.

(الكتل الذرية :  $\text{H} = 1, \text{C} = 12$ ).

**الحل**

## تغيرات الإنثالبي القياسية Standard Enthalpy Changes

### الحالة القياسية للمادة

تعرف الحالة القياسية للمادة بأنها الحالة الفيزيائية (صلبة، سائلة، غازية) التي توجد عندها المادة بشكل تكون فيه أكثر استقراراً عند ضغط جوي واحد (1 atm) ودرجة حرارة (25 °C) وهي بالكالفن (298 K) وهي تمثل درجة حرارة الغرفة تقريباً. ويرمز لتغير الإنثالبي القياسي بالرمز  $(\Delta H_{298}^{\circ})$  أو اختصاراً  $(\Delta H^{\circ})$ . وعادة ما تعطى قيم  $(\Delta H^{\circ})$  عند درجة حرارة (298 K) ما لم ينص على خلاف ذلك.

### أنواع حرارات التفاعل

#### حرارة التفاعل

حرارة التفاعل هي "محصلة تغيرات الطاقة الناتجة عن تحطيم وتكوين الروابط الكيميائية".

أو هي "كمية الحرارة التي تنطلق أو تمتص عندما يتفاعل عدد من الجزيئات مع بعضها لينتهي التفاعل بالنواتج". والفرق بين حرارة المواد المتفاعلة  $(\Delta H_{\text{Reactants}})$  وحرارة المواد الناتجة  $(\Delta H_{\text{Products}})$  يسمى أيضاً بحرارة التفاعل.

وقد يكون هذا التغير الحراري مصاحباً لعملية تكوين مادة من عناصرها الأولية، وفي هذه الحالة يسمى ذلك التغير الحراري "حرارة التكوين". أو يكون هذا التغير الحراري مصاحباً لعملية احتراق مادة ما فيسمى "حرارة الإحتراق"، أو يكون مصاحباً لعملية تعادل بين حمض وقاعدة، فيسمى "حرارة التعادل"، ... وهكذا.

## (١) حرارة التكوين Heat of Formation

تعرف حرارة التكوين ( $\Delta H_f^\circ$ ) بأنها حرارة التفاعل أو التغير في الإنتالبي (المنطلقة أو الممتصة) عندما يتكون مول واحد من مادة ما من عناصرها الأولية وهي في حالتها القياسية. ووحدتها kJ/mol

ولقد اتفق أن قيم ( $\Delta H_f^\circ$ ) لجميع العناصر في حالتها القياسية تساوي صفراً.

الحالة القياسية للمادة تعني ( $25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$ )، والضغط ( $1\text{ atm} = 76\text{ cm Hg}$ )

## مثال توضيحي

(١) الأكسجين يوجد على ثلاثة أشكال :

الأكسجين الذري (O)، الأكسجين الجزيئي ( $\text{O}_2$ )، الأوزون ( $\text{O}_3$ )  
ويعتبر الأكسجين ( $\text{O}_2$ ) الأكثر استقراراً عند ( $298\text{ K}$ ) وضغط جوي واحد ( $1\text{ atm}$ )  
وبالتالي فإن :

$$\Delta H_f^\circ(\text{O}_3) \neq 0, \Delta H_f^\circ(\text{O}) \neq 0, \Delta H_f^\circ(\text{O}_2) = 0$$

(٢) الكربون يوجد على شكلين:

جرافيت (graphite) وألماس (diamond)، ويعتبر الجرافيت الأكثر استقراراً عند ( $298\text{ K}$ )

وضغط جوي واحد، وهذا يعني أن :  $\Delta H_f^\circ(\text{C, diamond}) \neq 0, \Delta H_f^\circ(\text{C, graphite}) = 0$

## ملحوظة :

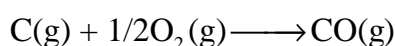
يمكن كتابة معادلة التكوين لأي مادة بشروط منها :

(١) المادة الناتجة هي فقط مول من المادة المراد إيجاد حرارة التكوين لها.



(٢) المواد المتفاعلة هي العناصر المكونة للمادة المراد إيجاد حرارة التكوين لها. بشرط أن تكون هذه العناصر في الحالة القياسية.

فمثلاً لا يمكن استخدام التفاعل التالي لحساب حرارة التكوين لـ CO



وذلك لأن الكربون في حالته الطبيعية يكون في حالة صلبة وليست غازية.

### أمثلة توضيحية :

(١) حرارة التكوين لكلوريد الهيدروجين HCl :



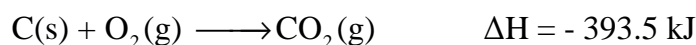
(٢) حرارة التكوين للماء H<sub>2</sub>O :



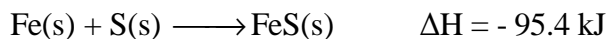
(٣) حرارة التكوين لأكسيد الكربون CO :



(٤) حرارة التكوين لثاني أكسيد الكربون CO<sub>2</sub> :



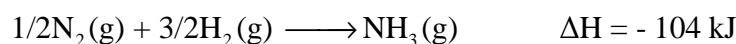
(٥) حرارة التكوين لكبريتيد الحديد FeS II :



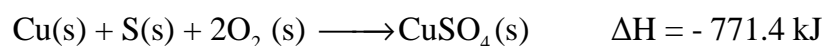
(٦) حرارة التكوين للبروبان C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> :



(٧) حرارة تكوين النشادر (الأمونيا) NH<sub>3</sub> :



(٨) حرارة التكوين لكبريتات النحاس CuSO<sub>4</sub> :



جدول (٢) : حرارة التكوين القياسية  $\Delta H_f^\circ$  للعناصر والأيونات والمركبات

Formula	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	Formula	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)
H <sup>+</sup> (aq)	0	HF(g)	- 273
H(g)	218.0	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	- 691.1
H <sub>2</sub> (g)	0	CH <sub>4</sub> (g)	- 74.9
Na <sup>+</sup> (g)	609.8	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	52.5
Na <sup>+</sup> (aq)	- 293.7	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	- 84.7
Na(g)	107.8	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	- 103.5
Na(s)	0	HCHO	- 116
NaCl(s)	- 411.1	CH <sub>3</sub> OH(L)	- 238.6
NaHCO <sub>3</sub> (s)	- 947.7	CS <sub>2</sub> (g)	117
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	- 1130.8	CS <sub>2</sub> (g)	87.9
CaO(s)	- 635.1	HCN(g)	135
Ca <sup>2+</sup> (aq)	- 543.0	CCl <sub>4</sub> (g)	- 96.0
Ca(s)	0	CCl <sub>4</sub> (L)	- 139
CaCO <sub>3</sub> (s)	- 1206.9	CH <sub>3</sub> CHO(g)	- 166
C(g)	716.7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(L)	- 277.6
C(graphite)	0	Si(s)	0
C(diamond)	1.9	SiO <sub>2</sub> (s)	- 910.9
CO(g)	- 110.5	SiF <sub>4</sub> (g)	- 1548
CO <sub>2</sub> (g)	- 393.5	Pb(s)	0
N(g)	473	PbO(s)	- 219
N <sub>2</sub> (g)	0	PbS(s)	- 98.3
NH <sub>3</sub> (g)	- 45.9	Cl <sup>-</sup> (aq)	- 167.5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (aq)	- 132.8	Cl(g)	121.0
O(g)	249.2	Cl <sub>2</sub> (g)	0
O <sub>2</sub> (g)	0	HCl(g)	- 92.3
O <sub>3</sub> (g)	143	Br(g)	- 218.9
OH <sup>-</sup> (aq)	- 229.9	Br(aq)	- 120.9
H <sub>2</sub> O(g)	- 241.8	Br <sub>2</sub> (L)	0
H <sub>2</sub> O(L)	- 285.8	I(g)	- 194.7
S(g)	279	I(aq)	- 55.9
S <sub>2</sub> (g)	129	I <sub>2</sub> (S)	0
S <sub>8</sub> (rhombic)	0	Ag <sup>+</sup> (g)	1026.4
S <sub>8</sub> (monoclinic)	2	Ag <sup>+</sup> (aq)	105.9
SO <sub>2</sub> (g)	- 296.8	Ag(s)	0
H <sub>2</sub> S(g)	- 20	AgF(s)	- 203
F <sup>-</sup> (g)	- 255.6	AgCl(s)	- 127.0
F <sup>-</sup> (aq)	- 329.1	AgBr(s)	- 99.5
F <sub>2</sub> (g)	0	AgI(s)	- 62.4

## ملاحظات على جدول حرارت التكوين السابق:

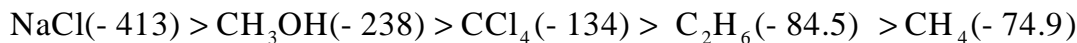
## (١) حرارة تكوين العناصر النقية مثل:

(Cu(s), N<sub>2</sub>(g), Fe(s), Na(s), Cl<sub>2</sub>(g), Hg(L)) تساوي صفراً عند كل درجات الحرارة.

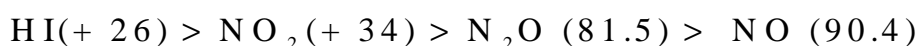
(٢) معظم حرارة التكوين سالبة وهذا يعني أن تكوين المركب من عناصره الأولية في الغالب طارد للحرارة.

(٣) المركبات التي يصاحب تكوينها طرد للحرارة تكون أكثر استقراراً (علل) وذلك لأن المحتوى الحراري للمركب الناتج أقل من مجموع المحتويات الحرارية للعناصر الداخلة في تركيبه كما في (CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>4</sub> ...).

(٤) كلما زادت الطاقة المنطلقة زاد ثبات المركب الناتج (يصعب تفكيكه):



كلما زادت الطاقة الممتصة كلما قل ثبات المركب (سهل تفكيكه):



## حساب حرارة التكوين القياسية

## مثال (٢١)

لديك التفاعل التالي:  $\text{C}(\text{graphite}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = -393.5 \text{ kJ}$

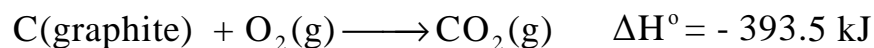
وفيه حرارة التفاعل القياسية ( $\Delta H^\circ$ ) (التغير في الإنثالبي القياسي) يساوي مجموع حرارات التكوين القياسية لجميع المواد الناتجة مطروحاً منه مجموع حرارات التكوين القياسية لجميع المواد المتفاعلة، أي:

$$\Delta H^\circ = \underbrace{\sum n_P (\Delta H_f^\circ)_P}_{\text{Products}} - \underbrace{\sum n_R (\Delta H_f^\circ)_R}_{\text{Reactants}}$$

حيث:

 $\Delta H^\circ$  : حرارة التفاعل $n_P$ : عدد المولات لأي مادة ناتجة، $n_R$ : عدد المولات لأي مادة متفاعلة. $(\Delta H_f^\circ)_P$ : حرارة التكوين لمول واحد من المادة الناتجة، $(\Delta H_f^\circ)_R$ : حرارة التكوين لمول واحد من المادة المتفاعلة.

وبالتالي فإنه للتفاعل :

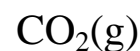


يمكن حساب حرارة التفاعل أو حرارة التكوين لأي مادة متفاعلة كما يلي :

$$\Delta H^\circ = [\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2(\text{g}))] - [\Delta H_f^\circ (\text{C(graphite)}) + \Delta H_f^\circ (\text{O}_2(\text{g}))]$$

$$- 393.5 \text{ kJ} = [\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2)] - [0 + 0]$$

$$- 393.5 \text{ kJ} = \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2)$$

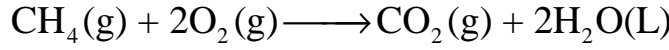
وهذا يعني أن حرارة التفاعل القياسية  $\Delta H^\circ$  تساوي حرارة التكوين القياسية للمركب**مثال (٢٢)**احسب حرارة التفاعل  $\Delta H^\circ$  التالي :  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{L})$ 

علماً بأن انثالبي التكوين :

$$\left[ \begin{array}{l} \Delta H_f^\circ (\text{CH}_4(\text{g})) = - 74.9 \text{ kJ} \\ \Delta H_f^\circ (\text{O}_2(\text{g})) = 0 \\ \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2(\text{g})) = - 393.5 \text{ kJ} \\ \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{L})) = - 285.8 \text{ kJ} \end{array} \right]$$

## الحل

بتطبيق العلاقة على التفاعل :



$$\Delta H^\circ = \underbrace{\sum n_P (\Delta H_f^\circ)_P}_{\text{products}} - \underbrace{\sum n_R (\Delta H_f^\circ)_R}_{\text{Reactants}}$$

$$\Delta H^\circ = [\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ \text{CH}_4 + 2\Delta H_f^\circ(\text{O}_2)]$$

$$\Delta H^\circ = [(-393.5) + 2(-285.8)] - [(-74.9) + 2(0)]$$

$$\Delta H^\circ = -890.2 \text{ kJ}$$

## مثال (٢٣)

عند تكون 1 g من  $\text{CH}_4$  من عناصره الأولية عند الظروف القياسية ينطلق 4.675 kJ

فاحسب حرارة التكوين القياسية للميثان بوحدة kJ :  $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g})$

(الكتل الذرية :  $\text{H} = 1, \text{C} = 12$ )

## الحل

حينما يطلب في المسألة حساب حرارة التكوين القياسية فإنه يعني حرارة التكوين الناشئة من تفاعل مول واحد من المادة.

وفي المسألة أعطينا حرارة التكوين لـ 1 g من الميثان، وبالتالي نحولها الى مولات :

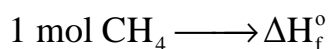
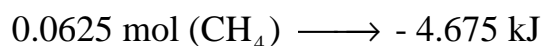
$$n_{\text{CH}_4} = \frac{m_{\text{CH}_4}}{Mw_{\text{CH}_4}}$$

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{1 \text{ g}}{(12 + 4 \times 1)}$$

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{1}{16}$$

$$n_{\text{CH}_4} = 0.0625 \text{ mol}$$

وبالتالي فإن :



$$\Delta H_f^\circ = \frac{- 4.675 \text{ kJ} \times 1 \text{ mol}}{0.0625 \text{ mol}} = - 74.8 \text{ kJ/mol}$$

**مثال (٢٤)**

إذا علمت أن طاقة تكوين كلوريد الصوديوم تساوي (- 413 kJ/mol) فاحسب الطاقة



(الكتل الذرية : Na = 23, Cl = 35.5)

**الحل**

نحسب مولات NaCl من 20 g :

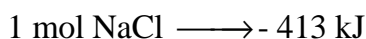
$$n_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{Mw_{\text{NaCl}}}$$

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{20}{(23 + 35.5)}$$

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{20}{58.5}$$

$$n_{\text{NaCl}} = 0.342 \text{ mol}$$

وبالتالي فإن :

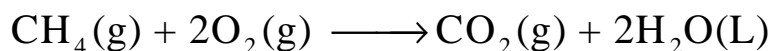


$$\Delta H = \frac{(- 413) \times (0.342)}{1}$$

$$\Delta H = - 141.2 \text{ kJ}$$

## مثال (٢٥)

احسب طاقة التفاعل التالي :



علماً بأن طاقة التكوين بوحدة kJ كما يلي :

$$(\Delta H_f^\circ (\text{CH}_4) = -74.9, \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) = -393.5, \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -286)$$

## الحل

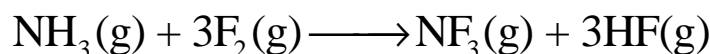
$$\Delta H = \sum \Delta H_f^\circ (\text{Products}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{Reactants})$$

$$\Delta H = [(-393.5) + (2 \times -286)] - [(-74.9) + (2 \times 0)]$$

$$\Delta H = [-965.5] - [-74.9] = -890.6 \text{ kJ}$$

## مثال (٢٦)

احسب طاقة التفاعل التالي :



علماً بأن طاقة التكوين بوحدة kJ كما يلي :

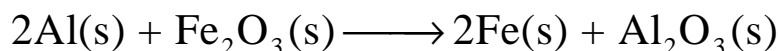
$$\Delta H_f^\circ \text{NH}_3 = -46, \quad \Delta H_f^\circ \text{HF} = -271, \quad \Delta H_f^\circ \text{NF}_3 = -114$$

## الحل

الجواب : - 881 kJ

## مثال (٢٧)

لديك التفاعل التالي :



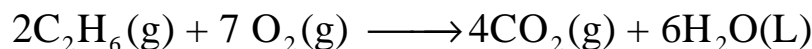
احسب طاقة التفاعل علماً بأن طاقة تكوين  $\text{Al}_2\text{O}_3$  تساوي  $(-1676 \text{ kJ})$  وطاقة تكوين  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  تساوي  $(-822.7 \text{ kJ})$

## الحل

الجواب :  $-853.3 \text{ kJ}$ 

## مثال (٢٨)

حسب المعادلة التالية :

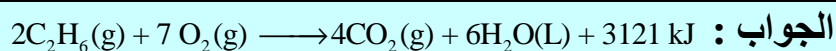
علماً بأن طاقة التكوين بوحدة  $\text{kJ/mol}$  كما يلي :

$$(\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_6) = -84.5, \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) = -393.5, \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -286)$$

أ) احسب طاقة التفاعل

الجواب :  $-3121 \text{ kJ}$ 

ب) أكتب المعادلة الكيميائية الحرارية

ج) احسب طاقة احتراق مول واحد من  $\text{C}_2\text{H}_6$ الجواب :  $(\Delta H = -1560.5 \text{ kJ})$



## مثال (٢٩)

حسب المعادلة التالية :



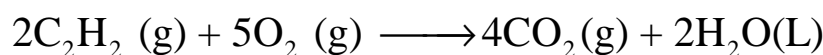
احسب طاقة تكوين ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) علماً بأن طاقة تكوين الماء ( $-286 \text{ kJ/mol}$ ) ولثاني أكسيد الكربون ( $-393.5 \text{ kJ}$ ).

## الحل

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = -2229.64 \text{ kJ}$$

## مثال (٣٠)

إذا علمت أن غاز الأسيتلين  $\text{C}_2\text{H}_2$  عند احتراقه ينتج حرارة مقدارها  $1300 \text{ kJ/mol}$  حسب المعادلة التالية :



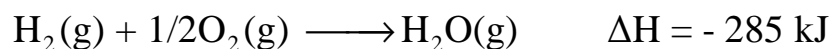
احسب طاقة تكوين الأسيتلين ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) علماً بأن طاقة تكوين الماء ( $-286 \text{ kJ}$ ) وطاقة تكوين ثاني أكسيد الكربون ( $-393.5 \text{ kJ/mol}$ ).

## الحل

$$\Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_2 = 227 \text{ kJ}$$

## مثال (٣١)

لديك التفاعل التالي :



احسب كمية الحرارة المنطلقة عند تكوين 90 g من الماء (علماً بأن الكتل الذرية : H =

$$1, O = 16$$

**الحل**

**الجواب : 1425 kJ**

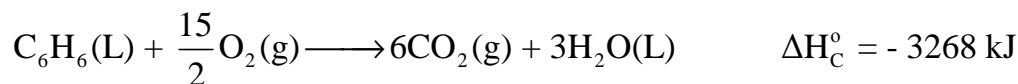
### ٢) حرارة الإحتراق Heat of Combustion

تعرف حرارة الإحتراق القياسية بأنها الحرارة الناتجة (المنطلقة) من احتراق مول واحد من مركب ما في حالته القياسية احتراقاً كاملاً في جو من الأكسجين (وفرة من الأكسجين) عند درجة حرارة (25 °C) وضغط (1 atm). ويرمز لحرارة الإحتراق بالرمز  $(\Delta H_c^\circ)$  ، وحيث أن الحرارة تنطلق نتيجة الإحتراق فإن قيم  $(\Delta H_c^\circ)$  تكون سالبة.

### احتراق المواد التي تحتوي على كربون وهيدروجين فقط

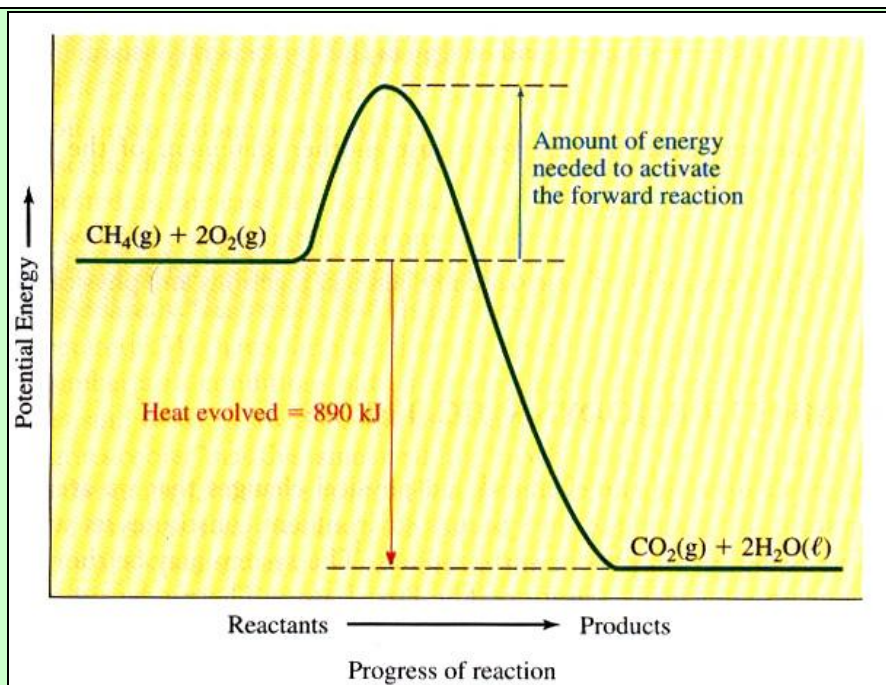
عند احتراق المواد التي تحتوي على كربون وهيدروجين فقط احتراقاً كاملاً فإنها تنتج فقط ثاني أكسيد الكربون (CO<sub>2</sub>) والماء. ويجب أن يوجد الأكسجين بكمية كافية في التفاعل (تفاعل الإحتراق) ليتحول جميع الكربون والهيدروجين الى ثاني أكسيد الكربون وماء.

**أمثلة لتفاعلات الإحتراق :**



جدول (٣) : قيم حرارة الإحتراق لبعض المركبات عند ( 298 K )

substance	$\Delta H^{\circ}_c$ (kJ/mol)	substance	$\Delta H^{\circ}_c$ (kJ/mol)
Carbon, C(graphite)	- 394	Formaldehyde, CH <sub>2</sub> O(g)	- 571
Hydrogen, H <sub>2</sub> (g)	- 286	Formic acid, HCOOH	
Acetic acid, CH <sub>3</sub> COOH	- 875	n – Heptane, C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> (L)	*- 4811*
Acetone, CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (L)	- 1790	n-Hexane, C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (L)	- 4163
Acetylene, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	- 1300	Methane, CH <sub>4</sub> (g)	- 890
Benzene, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (L)	- 3268	Methyl alcohol, CH <sub>3</sub> OH(L)	- 727
Benzoic acid, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH(s)	- 3227	Naphthalene, C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (s)	- 5154
Diethyl ether (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O (L)	- 2751	Nicotine, C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> (L)	*- 5974*
Dimethyl ether, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O(g)	*- 1454*	n-Octane, C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (L)	*- 5451*
Ethane, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	- 1560	n-Pentane, C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (g)	- 3536
Ethyl alcohol, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	- 1367	n-Pentane, C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (L)	- 3509
Ethylene, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	- 1411	Propane, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	*- 2220*



**Fig. 6 :** The difference between the potential energy of the reactants—one mole of  $\text{CH}_4(\text{g})$  and two moles of  $\text{O}_2(\text{g})$  – and that of the products –one mole of  $\text{CO}_2(\text{g})$  and two moles of  $\text{H}_2\text{O}(\text{L})$  – is the amount of heat evolved in this exothermic reaction at constant pressure. For this reason, it is 890 kJ/mol of reaction. Some initial activation, for example by heat, is needed to get the reaction started. In the absence of such activation energy, a mixture of  $\text{CH}_4$  and  $\text{O}_2$  can be kept at room temperature for a long time without reacting. For endothermic reaction, the final level is higher than the initial level.

ويمكن استخدام قيمة حرارة احتراق مركب ما لحساب حرارة تكوينه كما يتضح من المثال التالي :

### مثال (٣٢)

إذا علمت أن حرارة احتراق الكحول الإيثيلي ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) تساوي (- 1367 kJ) عند درجة حرارة (298 K) فاحسب حرارة تكوينه من عناصره الأولية عند هذه الدرجة إذا كانت حرارتي تكوين ثاني أكسيد الكربون والماء هما :

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = - 393.5 \text{ kJ/mol}, \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_L = - 285.8 \text{ kJ/mol}$$

## الحل

معادلة التفاعل هي :



وبتطبيق المعادلة :

$$\Delta H^\circ = \underbrace{\left( \sum n_P (\Delta H_f^\circ)_P \right)}_{\text{products}} - \underbrace{\left( \sum n_R (\Delta H_f^\circ)_R \right)}_{\text{Reactants}}$$

على التفاعل :



$$\Delta H_c^\circ = [2\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) + 3\Delta H_f^\circ(\text{O}_2)]$$

$$-1367 = [2(-393.5) + 3(-285.8)] - [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) + 3(0)]$$

$$-1367 = [-787 - 857.4] - [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) + 0]$$

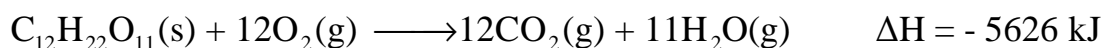
$$-1367 = -1644.4 - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = -1644.4 + 1367$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = -277.4 \text{ kJ/mol}$$

## مثال (٣٣)

يحترق السكر الصلب ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) في كمية من الأوكسجين لينتج غاز ثاني أكسيد الكربون والماء السائل وذلك عند درجة حرارة  $25^\circ\text{C}$ ، وتنطلق كمية من الحرارة مقدارها  $5626 \text{ kJ/mol}$  :



احسب كمية الحرارة الناتجة من حرق  $95 \text{ g}$  من السكر الصلب.

(علماً بأن الكتل الذرية :  $\text{C} = 12, \text{H} = 1, \text{O} = 16$ )

## الحل

نحول كمية السكر بالجرامات الى مولات كما يلي :

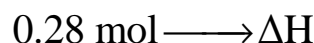
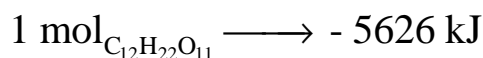
$$n_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{m_{C_{12}H_{22}O_{11}}}{Mw_{C_{12}H_{22}O_{11}}}$$

$$n_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{95}{(12 \times 12 + 22 \times 1 + 11 \times 16)}$$

$$n_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{95}{342}$$

$$n_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 0.28 \text{ mol}$$

وبالتالي فإن :



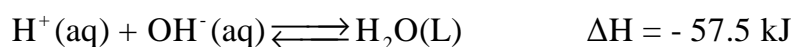
$$\Delta H = \frac{0.28 \times (- 5626)}{1}$$

$$\Delta H = - 1575.28 \text{ kJ}$$

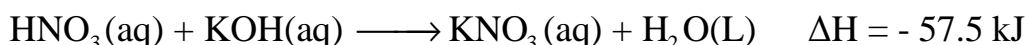
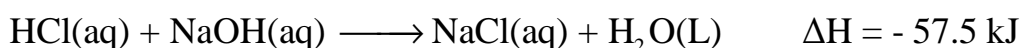
## ٣ حرارة التعادل Heat of Neutralization

هي كمية الحرارة الناتجة من تكوين مول واحد من الماء من تعادل حمض مع قاعدة. أو هي كمية التغير في المحتوى الحراري عندما يتعادل واحد جرام مكافئ من الحمض مع واحد جرام مكافئ من القاعدة في المحاليل المخففة. والمقصود بالمحاليل المخففة هي تلك المحاليل التي تحتوي على كمية كبيرة من الماء، حيث تكون المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل ثابتة التفكك، ومحصلة التفاعل هي ببساطة عملية تكوين الماء غير المتفكك. ومن الثابت أن قيم حرارة التعادل للأحماض والقواعد القوية واحدة وثابتة بغض النظر عن نوع الحمض القوي أو القاعدة القوية المستخدمة في عملية التعادل. وقيمة حرارة التعادل للأحماض والقواعد القوية تساوي ( - 57.5 kJ ). وسبب ثباتها تقريباً لأن حرارة

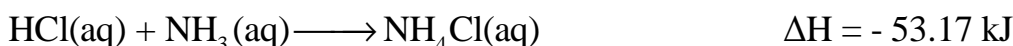
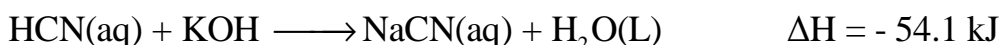
التعادل في الأصل هي حرارة تكوين مول واحد من الماء، حيث أن التفاعل الحقيقي بين حمض وقاعدة قويين في عملية التعادل هو اتحاد أيونات الهيدروجين ( $H^+$ ) وأيونات الهيدروكسيد ( $OH^-$ ) لتكوين الماء :



**أمثلة :**



أما في حالة تعادل الأحماض والقواعد الضعيفة (غير تامة التفكك) فإن حرارة التعادل الناتجة سوف تختلف عن المقدار ( $- 57.5 \text{ kJ}$ ) لأن التفاعل سوف يشتمل على عملية تفكك الحمض الضعيف والقاعدة الضعيفة (تفاعل ماص للحرارة)، وعملية تكوين الماء من أيونات ( $H^+$ ) و ( $OH^-$ ) (تفاعل طارد للحرارة). وتكون حرارة التعادل في هذه الحالة هي محصلة العمليتين السابقتين، وبالتالي فإن حرارة التعادل في حالة الأحماض والقواعد الضعيفة سوف تتوقف على نوع الحمض أو القاعدة الضعيفة.



#### ٤) حرارة الإذابة Heat of solution

في حالات كثيرة جداً نجد أن إذابة المذاب في المذيب ينتج تغيرات في الحرارة يمكن قياسها.

**تعريف حرارة الإذابة (انثالبي الإذابة) ( $\Delta H_{sol}$ ) :** هي الحرارة التي تتحرر (تتطلق) أو تمتص عندما تذوب كمية محددة من مذاب في كمية محددة من المذيب.

أو هي التغير في الإنثالبي (كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة) الناتج عند إذابة مول (جزيء جرامي واحد) من المادة المذابة (solute) في كمية وفيرة من المذيب (solvent) حيث لا يحدث أي تغير في حرارة المحلول عند تخفيفه.

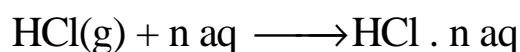
وعند إذابة مادة ما في مذيب معين ، فإنه يحدث تغير حراري، بمعنى أنه يصاحب عملية الإذابة إما امتصاص حرارة أو انطلاق حرارة.

● فمن الثابت أن حرارة إذابة كلوريد الأمونيوم (NH<sub>4</sub>Cl) موجبة، أي أنه يذوب في الماء مع امتصاص حرارة. ويمكن ملاحظة ذلك عملياً من برودة الإناء الذي تتم فيه عملية الإذابة.

● بينما نجد أن حرارة إذابة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) سالبة، أي أنها تذوب في الماء مع إطلاق حرارة نشعر بها من خلال سخونة الإناء الذي تتم به عملية الإذابة. وتعتمد قيمة التغير الحراري – عند درجة حرارة وضغط معينين – على كمية المذيب الذي تحدث فيه الإذابة. ولذلك يلزم تحديد عدد مولات المذيب لكل مول من المذاب، عند الإشارة إلى حرارة الإذابة.

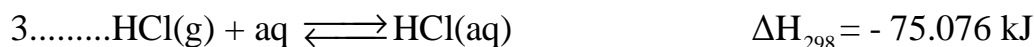


وتعتبر حرارة الإذابة هي التغير الحراري الناشيء عن إضافة كمية معينة من مذاب نقي إلى كمية معينة من مذيب، عند ظروف من درجة الحرارة والضغط الثابتين. ويمكن أن تمثل عملية بالمعادلة التالية :



والرمز "aq" يمثل المذيب، وهو هنا الماء، و "n" هي عدد مولات المذيب، علماً بأن كمية الحرارة المنطلقة تعتمد على قيمة "n" كما هو موضح في المعادلات التالية :





وفي كل حلة من الحالات الثلاث السابقة – فإن الحرارة المنطلقة لكل مول من المذيب هي حرارة الإذابة الصحيحة عند هذه الظروف .

والقيمة الأخيرة في المعادلة (3) هي عبارة عن الحرارة الكلية المنطلقة من عملية الإذابة ، والمقطع "aq" تمثل محلول مائياً مخففاً لدرجة أن أي تخفيف آخر لا ينتج عنه تأثيرات حرارية، وتسمى قيمة  $(\Delta H)$  الناتجة بحرارة الإذابة الحقيقية لحمض HCl.

### العمليات التي تصاحب عملية الإذابة

عند إذابة مذاب ما في مذيب معين، فإنه تحدث عمليتان وهما :

#### العملية الأولى : وهي عملية ماصة للحرارة :

وهي العملية التي تصاحب تكسير هيكل البلورة المذابة الى أيونات مفردة في المحلول (بالنسبة للمركب الأيوني)، أو الى جسيمات دقيقة (بالنسبة للمواد العضوية غير المتأينة، مثل : السكر أو اليوريا).

#### العملية الثانية : وهي غالباً عملية طاردة للحرارة

وهي عملية تحدث لعد تكسير البلورات، وهي تنتج عن تجاذب الأيونات الناتجة مع جزيئات المذيب، وتسمى هذه العملية الهيدرة (hydration) أو الإمهاء.

فعند إذابة مذاب ما في مذيب معين يحدث تغير حراري، وبتوالي إضافة زيادة من المذيب يحدث تغير حراري، ويسمى هذا التغير الحراري لكل مول من المذاب بحرارة التخفيف عند التركيز المعين.

ويستمر التغير الحراري الناتج عن استمرار التخفيف، ولكنه يكون بدرجة أقل حتى نصل الى تخفيف معين، لا يحدث بعده تغير حراري، ويسمى مجموع التغيرات الحرارية حتى

الوصول الى تخفيف لا نهائي بحرارة الإذابة في كمية لا نهائية من المذيب، وحينئذ يعبر عن المحلول بالرمز "aq".

وعادة تقدر حرارة الإذابة عند تركيز معين، ثم تقدر حرارة التخفيف حتى التركيزات الأخرى المطلوبة، ثم يخطط رسم بياني للعلاقة بين التخفيف والتغير الحراري الناتج، ويمر المنحنى البياني الناتج حتى تخفيف لا نهائي (التركيز يساوي تقريباً صفر) ، وحينئذ نحصل على قيمة التغير الحراري الكلي الناتج عن إذابة جزيء جرامي من المذاب في كمية لا نهائية من المذيب.

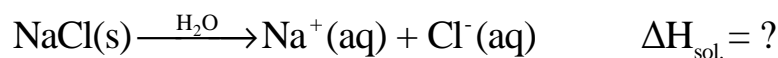
### مثال توضيحي :

#### حرارة إذابة المركبات الأيونية في الماء (مثل NaCl) :

طالما ظل NaCl صلباً فإن أيونات (Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>) سوف تظل متماسكة بقوة التجاذب بينهما ولكن عندما تذوب بلورات NaCl في الماء فإن الشبكة الأيونية ثلاثية الأبعاد سوف تتفكك الى وحداتها. وتستقر أيونات (Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>) المفردة في المحلول عن طريق التأثير التبادلي مع جزيئات الماء حيث تصبح هذه الأيونات مماهة.

والإماهة هي العملية التي يحاط فيها الأيون (أو الجزيئ) بجزيئات الماء. ودور الماء هنا دور عازل الكهرباء أي أن جزيئات الماء تحجب الأيونات (Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>) من بعضها البعض وبالتالي تقلل من التجاذب الإليكتروستاتيكي بينهما والذي كان يجبرهما على التماسك في حالة الصلابة.

#### وتعرف حرارة المحلول بالعملية :



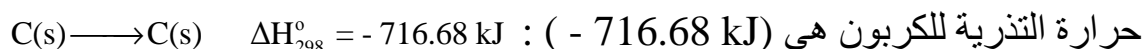
ومن التجربة فإن عملية الإذابة لكلوريد الصوديوم عملية ماصة للحرارة قليلاً لذلك نلاحظ أن الكأس الذي تمت فيه إذابة NaCl صار بارداً بعض الشيء.

**٥) حرارة التخفيف**

**حرارة التخفيف هي "كمية الحرارة التي تنطلق أو تمتص عند تخفيف محلول يحتوي على واحد مول من المذاب في كمية معينة من المذيب وذلك لتقليل التركيز الكلي للمذاب".** وإذا كانت عملية الإذابة في الأصل ماصة للحرارة ثم خفف المحلول فإن حرارة إضافية سوف تمتص بواسطة المحلول من المحيط. ويصبح العكس أيضاً بالنسبة للعمليات طاردة الحرارة وبالتالي فإن حرارة إضافية سوف تحرر إذا أضيف المذيب لتخفيف المحلول. مما سبق فإنه ينبغي الحذر في تخفيف المحاليل. فمثلاً حمض الكبريتيك ( $H_2SO_4$ ) المركز يمثل خطورة كبيرة إذا كان يجب تخفيفه بالماء لأنه يمتلك حرارة تخفيف كبيرة في عملية طاردة للحرارة.

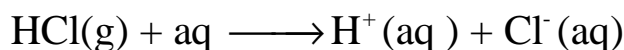
**٦) حرارة تكوين ذرات غازية**

**حرارة تكوين ذرات غازية هي "كمية الحرارة اللازمة للحصول على ذرة غازية من عنصر مستقل. وفي حالة المواد الصلبة، فإن حرارة التذرية تساوي حرارة التسامي. مثال ذلك :**

**٧) حرارة تكوين الأيونات في المحلول المائي**

من الممكن حساب حرارة تكوين الأيونات في المحاليل المائية، وجدولة تلك القيم لا استخدامها في حساب حرارة التفاعلات في المحاليل المائية، التي تشمل هذه الأيونات. ولكن هناك مشكلة تتمثل في أننا لا نستطيع قياس حرارة تكوين الأيون المنفرد، لأنه طبقاً لقانون التعادل الكهربائي، لا بد من وجود أيونين على الأقل في أي تفاعل (تفكك) يشمل الأيونات.

فلو اعتبرنا مثلاً : تفاعل إذابة غاز كلوريد الهيدروجين في الماء :



نلاحظ تكون أيونين هما :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$ .

ولحل هذه المشكلة فلقد تم الاتفاق على اعتبار أن حرارة تكوين أيون الهيدروجين تساوي الصفر :

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_{\text{aq}}^+) = 0$$

وبالتالي يمكن حساب بقية درجات التكوين للأيونات المختلفة، على أساس أن حرارة التكوين لأيون الهيدروجين تساوي صفرًا.

### ٨ حرارة الهدرجة Heat of Hydrogenation

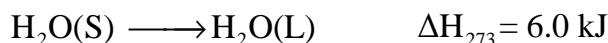
تعرف حرارة الهدرجة بأنها "التغير في الإنثالبي المصاحب، لتحول "مول" واحد من مركب عضوي غير مشبع إلى مركب مشبع بإضافة الهيدروجين".  
مثال ذلك : عند هدرجة البنزين السائل بواسطة استخدام غاز الهيدروجين، فإنه يتحول إلى الهكسان الحلقي (المشبع) ويصاحب ذلك انطلاق كمية من الحرارة قدرها (205 kJ) وتعرف كمية الحرارة المنطلقة في هذه الحالة بحرارة هدرجة البنزين، طبقاً للمعادلة التالية :



### ٩ حرارة الإنصهار Heat of Fussion ( $\Delta H_{\text{fus}}$ )

حرارة الإنصهار هي "التغير في الإنثالبي الحادث، عند تحول مول واحد من مادة صلبة إلى الحالة السائلة".

مثال ذلك : حرارة انصهار مول واحد من الماء (الصلب) تعادل (6.0 kJ)



**(10) حرارة التبخر Heat of Vaporization ( $\Delta H_{\text{vap}}$ )**

حرارة التبخر هي "التغير الحراري المصاحب لتحول مول واحد من مادة سائلة الى الحالة البخارية، عند درجة الحرارة والضغط المعنية". **فعلى سبيل المثال**: تكون حرارة التبخر لكل مول من الماء عند (298 K) وضغط جوي واحد هي (44.0 kJ):

**(11) حرارة التسامي Heat of Sublimation ( $\Delta H_{\text{sub}}$ )**

حرارة التسامي هي "التغير الحراري المصاحب لتحول مول واحد من مادة صلبة الى الحالة البخارية (الغازية) مباشرة، وهي تساوي مجموع حرارة الإنصهار وحرارة التبخر المقاسة عند درجة الحرارة نفسها.

**العوامل المؤثرة على حرارة التفاعل**

يعتمد التغير الحراري المصاحب للتفاعل على نوع التفاعل، والظروف التي يتم عندها ذلك التفاعل. ومن أهم العوامل التي تؤثر على حرارة التفاعل:

**(1) الظروف التي يحدث عندها التفاعل (حجم ثابت أو ضغط ثابت)**

وهذا العامل له أهمية كبيرة في حالة التفاعلات التي تشتمل على غازات. ففي التجارب العملية التي تجرى تحت ضغط ثابت، إما أن يبقى النظام مفتوحاً للجو (معرضاً للضغط الجوي وهو ضغط ثابت)، أو يحدث التفاعل في إناء يبقى عليه الضغط الخارجي ثابتاً. والتغير الحراري لتفاعل يتم عند ضغط ثابت يعزى الى الفرق في المحتوى الحراري ( $\Delta H$ ) بين نواتج التفاعل والمواد المتفاعلة. بينما يعزى التغير الحراري لتفاعل يتم عند حجم ثابت الى الفرق بين مجموع الطاقات الداخلية لنواتج التفاعل ومجموع الطاقات الداخلية للمواد المتفاعلة.

وإذا رمزنا للطاقة الداخلية بالرمز  $(\Delta E)$  فإن :

الحرارة عند حجم ثابت :  $(q_v = \Delta E)$

الحرارة عند ضغط ثابت  $(q_p = \Delta H)$

والعلاقة التي تربطهما (كما سنأخذ لاحقاً في فصل التيرموديناميك) هي :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

حيث :

$P$  : الضغط

$\Delta V$  : التغير في الحجم

وبالنسبة للتفاعلات التي تشمل على مواد صلبة أو سائلة فقط، فإن التغير في الحجم الذي يصاحب تلك التفاعلات يكون عادة بسيطاً جداً لدرجة أنه يمكن إهماله، أي أن :

$$(\Delta V \approx 0) \text{ (ما لم يكن الضغط كبيراً جداً) } \text{ وحينئذ فإن : } (\Delta H = \Delta E)$$

أما بالنسبة للتفاعلات التي تشمل على غازات، فإنه في هذه الحالة يكون التغير في الحجم كبيراً ولا يمكن إهماله، وبفرض أن الغاز مثالي فإن :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta E + P(V_2 - V_1)$$

$$\Delta H = \Delta E + \underbrace{PV_2}_{\text{Products}} - \underbrace{PV_1}_{\text{Reactants}}$$

$$\Delta H = \Delta E + n_2RT - n_1RT$$

$$\Delta H = \Delta E + \left( \underbrace{n_2}_{\text{Products}} - \underbrace{n_1}_{\text{Reactants}} \right) RT$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

حيث  $(\Delta n)$  تمثل التغير في أعداد مولات النواتج والمواد المتفاعلة والموجودة في الحالة الغازية فقط.

وعندما يكون  $(\Delta n = 0)$  (أي عدد المولات الناتج الغازية يساوي عدد مولات المتفاعلات الغازية) فإن:  $(\Delta H = \Delta E)$

## ٢) كمية المواد المتفاعلة

تتناسب حرارة التفاعل (الممتصة أو المنبعثة) تتناسب طردياً مع كميات المواد المتفاعلة ، فكلما زادت أو تضاعفت كميات المواد المتفاعلة ، زادت أو تضاعفت كميات الحرارة الممتصة أو المنطلقة من التفاعل.

## مثال توضيحي

عند احتراق  $(2 \text{ mol})$  من الهيدروجين، فإنه تنطلق كمية حرارة قدرها  $(68.32 \text{ Cal})$



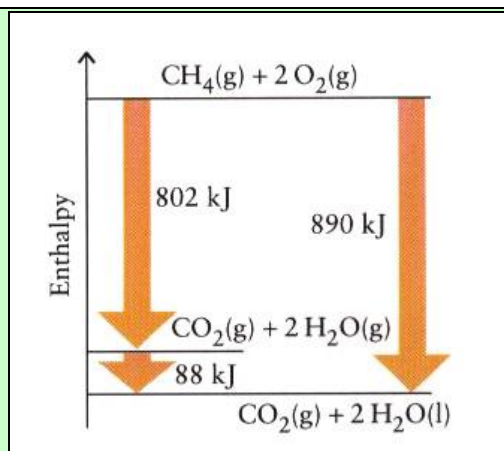
أما عند احتراق  $(4 \text{ mol})$  من الهيدروجين (ضعف الكمية السابقة) فإنه تنطلق كمية حرارة قدرها  $136.64 \text{ Cal}$  :



أي أن كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق  $(4 \text{ mol})$  من الهيدروجين تكون ضعف كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق  $(2 \text{ mol})$  من الهيدروجين. وهذا يؤكد أن حرارة التفاعل تتوقف على كميات المواد المتفاعلة.

## ٣) الحالة الفيزيائية لكل من المواد المتفاعلة والنتيجة

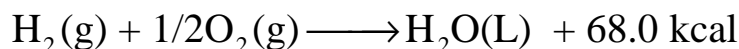
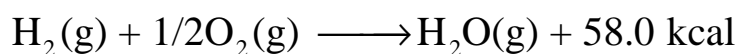
لقد وجد أن الحالة الفيزيائية للمادة سواء كانت متفاعلة أو ناتجة لها تأثير كبير على التغير الحراري الحادث والمصاحب للتفاعل.



**Fig. 7 :** This diagram shows how the value of the reaction enthalpy depends on the physical states of a product. When water is produced as a vapor rather than as a liquid in the combustion of methane, 88 kJ remains stored in the system for every 2 mol H<sub>2</sub>O produced.

### مثال توضيحي

عند تفاعل غاز الأوكسجين وغاز الهيدروجين لتكوين الماء في الحالة السائلة، تتصاعد كمية من الحرارة أكبر من تلك المنطلقة عند تكوين الماء في الحالة الغازية كما يتضح من المعادلات التالية:



حيث استهلك الفرق بينهما في تحويل الماء المتكون من حالته السائلة الى الحالة الغازية. وكذلك تختلف حرارة احتراق الكبريت المعيني عن حرارة احتراق الكبريت المنشوري، والفرق بينهما عبارة عن حرارة تحويل الكبريت المعيني الى المنشوري، أو العكس.



## ٤) الحرارة النوعية للمواد أو السعة الحرارية :

لا يقتصر امتصاص الحرارة على التغيرات الفيزيائية والكيميائية فقط، بل في رفع درجات الحرارة أيضاً.

وتعرف **الحرارة النوعية لمادة بأنها** " كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة". وبما أن الحسابات في العادة تجرى على أساس الأوزان الجزيئية الجرامية (المولات) فمن الملائم استعمال السعة الحرارية الجزيئية، وهي عبارة عن الحرارة النوعية مضروبة في الوزن الجزيئي للمادة.

وتعرف **السعة الحرارية الجزيئية بأنها** : "كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جزيء جرامي واحد من المادة درجة مئوية واحدة عند درجة الحرارة المعطاة". ووحدة السعة الحرارية هي (Cal/mol °C) أو (J/mol °C).

ويمكن التعبير عن السعة الحرارية رياضياً كما يلي :

$$C = \frac{q}{dT}$$

ويمكن تعيين السعة الحرارية الجزيئية (المولية) عند حجم ثابت أو ضغط ثابت. فإذا سخنت المادة تحت ظروف يظل عندها حجمها ثابتاً، فإن السعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت ( $C_V$ ) يمكن التعبير عنها رياضياً كما يلي :

$$C_V = \frac{q_v}{dT} = \left| \frac{\partial E}{\partial T} \right|_v = \frac{\Delta E}{dT}$$

أما السعة الحرارية عند ضغط ثابت ( $C_P$ ) فهي تساوي :

$$C_P = \frac{q_p}{dT} = \left| \frac{\partial E}{\partial T} \right|_p = \frac{\Delta H}{dT}$$

ولا تحوي السعة الحرارية عند الحجم الثابت ( $C_V$ ) إلا الحرارة الممتصة في زيادة الطاقة الداخلية.

أما السعة الحرارية عند ضغط ثابت ( $C_P$ ) فهي أكثر من ( $C_V$ ) لأنها تحوي بالإضافة الى هذه الحرارة مقدار الشغل المبذول في التمدد. وبالتالي فإن السعة الحرارية عند ضغط ثابت ( $C_P$ ) أكبر من السعة الحرارية عند حجم ثابت ( $C_V$ ) بمقدار كمية الشغل المبذول في التمدد عندما ترتفع درجة الحرارة بمقدار درجة مئوية واحدة. وبعبارة أخرى ، فإنه عند ضغط ثابت، يلزم لرفع درجة حرارة كتلة معينة من المادة، كمية أكبر من الحرارة أكبر من تلك التي تلزم عند حجم ثابت. وبالنسبة لمول واحد من غاز، نجد أن :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

وبالقسمة على  $\Delta T$  فإن المعادلة السابقة تصبح :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$\frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta E}{\Delta T} + \frac{P\Delta V}{\Delta T}$$

وحيث أن :  $\left( C_V = \frac{\Delta E}{\Delta T} \right)$  ،  $\left( C_P = \frac{\Delta H}{\Delta T} \right)$  فإن :

$$\frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta E}{\Delta T} + \frac{P\Delta V}{\Delta T}$$

$$C_P = C_V + \frac{P\Delta V}{\Delta T}$$

ومن قانون الغاز المثالي لمول واحد من الغازات فإن :

$$P\Delta V = R\Delta T$$

$$\frac{P\Delta V}{\Delta T} = R$$

$$C_p = C_v + \frac{P\Delta V}{\Delta T}$$

$$C_p = C_v + R$$

$$C_p - C_v = R$$

و R هو ثابت الغازات العام ( $R = 1.987 \text{ Cal/mol K} = 8.314 \text{ J/mol K}$ ) أي أن السعة الحرارية لمول واحد من غاز مثالي عند ضغط ثابت تكون أكبر من قيمة السعة الحرارية له عند حجم ثابت بمقدار R. ويرمز للنسبة  $C_p/C_v$  بالرمز "γ" أي أن :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

### مثال (٣٤)

إذا علمت أن ( $R = 1.987$ ) وقيمة  $C_v$  للغازات أحادية الذرية تساوي 2.98 فاحسب:

$$\gamma \quad (ب) \quad C_p \quad (أ)$$

### الحل

(أ)

$$C_p = C_v + R$$

$$C_p = 2.980 + 1.987$$

$$C_p = 4.967$$

(ب)

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

$$\gamma = \frac{4.967}{2.98} = 1.67$$

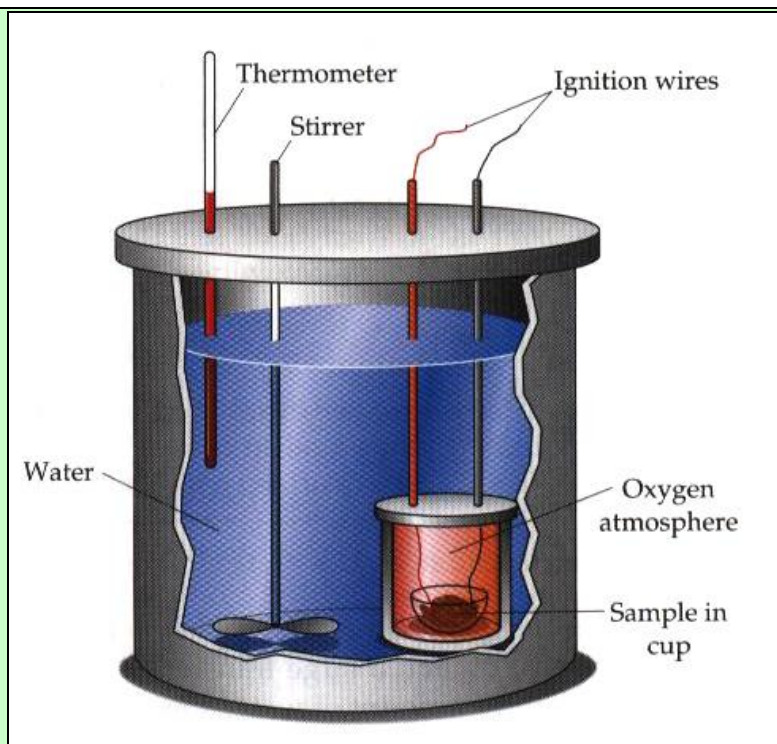
### قياس حرارة التفاعل : Heat of Reaction Measurement

التغيرات الحرارية نتيجة لا احتراق أي مادة تقاس عند حجم ثابت، وذلك باستخدام ما يسمى المسعر (Calorimeter) (مسعر القنبلة) (Bomb Calorimeter). فالمسعر الحراري جهاز يستخدم لقياس التغيرات الحرارية (كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة) المصاحبة للتفاعلات الكيميائية. ويتحدد نوع المسعر الحراري المطلوب استخدامه تبعاً لنوع التفاعل الكيميائي المدروس، بمعنى إذا كان التفاعل يتم عند ضغط ثابت أم يتم عند حجم ثابت. ومسعر القنبلة يستخدم لقياس الحرارة المنطلقة في أثناء عمليات الإحتراق.

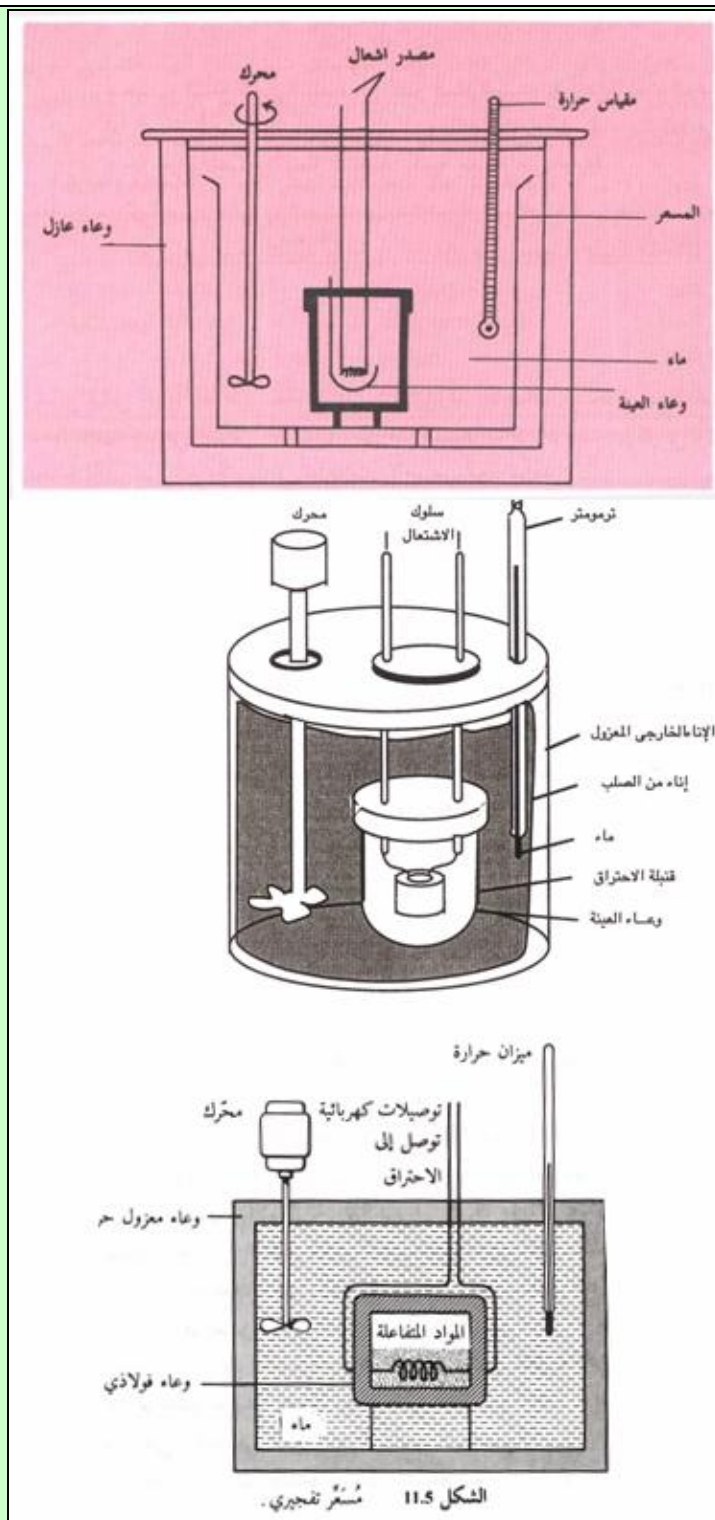
### وصف جهاز المسعر

يتكون المسعر الحراري عادة - كما هو موضح بالأشكال (٨ - ١٢) من :

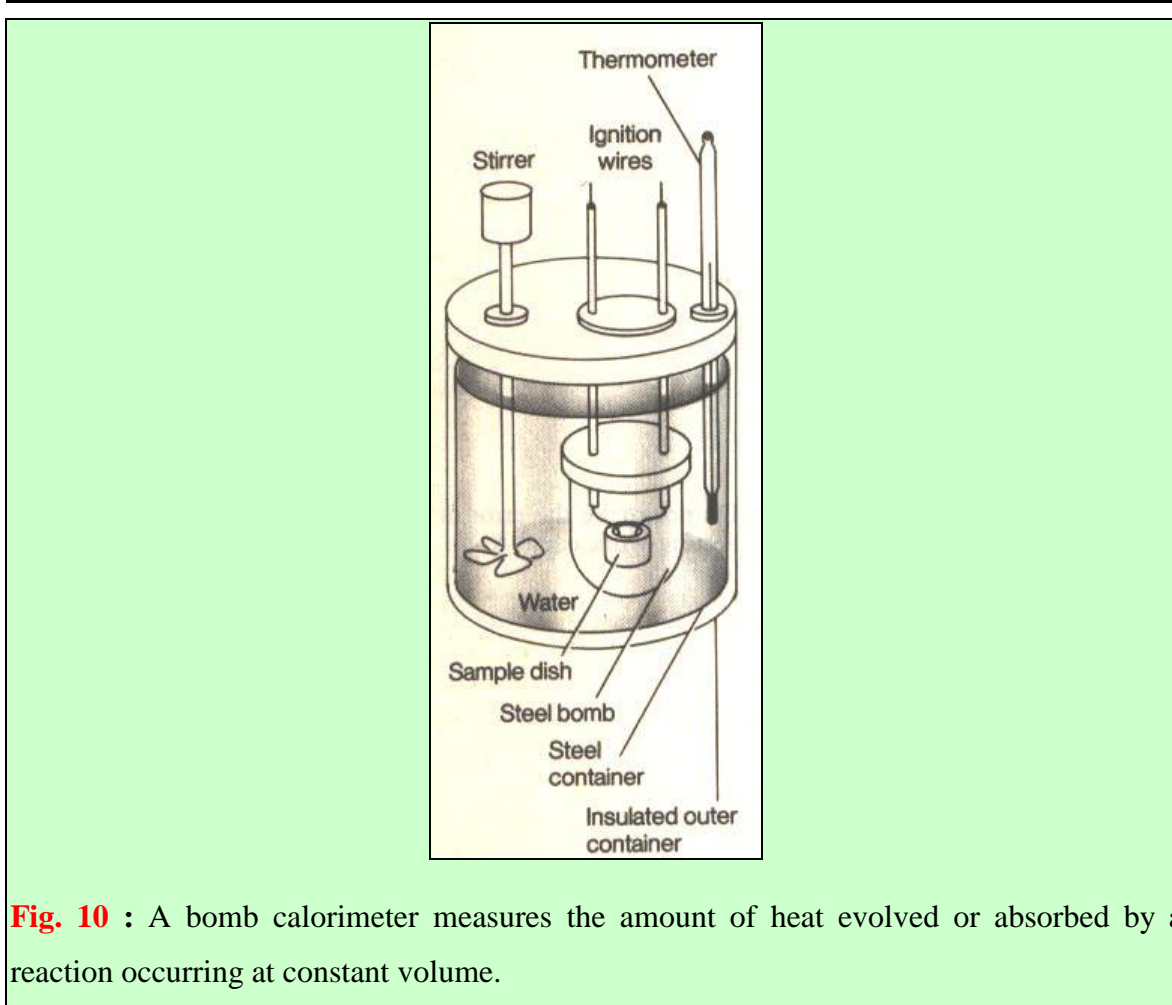
- (١) إناء خارجي معزول عزلاً حرارياً جيداً حتى يمنع تسرب الحرارة من داخل أو خارج هذا الإناء. وتوضع في هذا الإناء الخارجي كمية معينة من الماء معلومة الوزن بدقة، حيث يغمر به الوعاء الذي سيتم به التفاعل.
- (٢) مقياس لدرجة الحرارة.
- (٣) مصدر للإشعال.
- (٤) محرك.



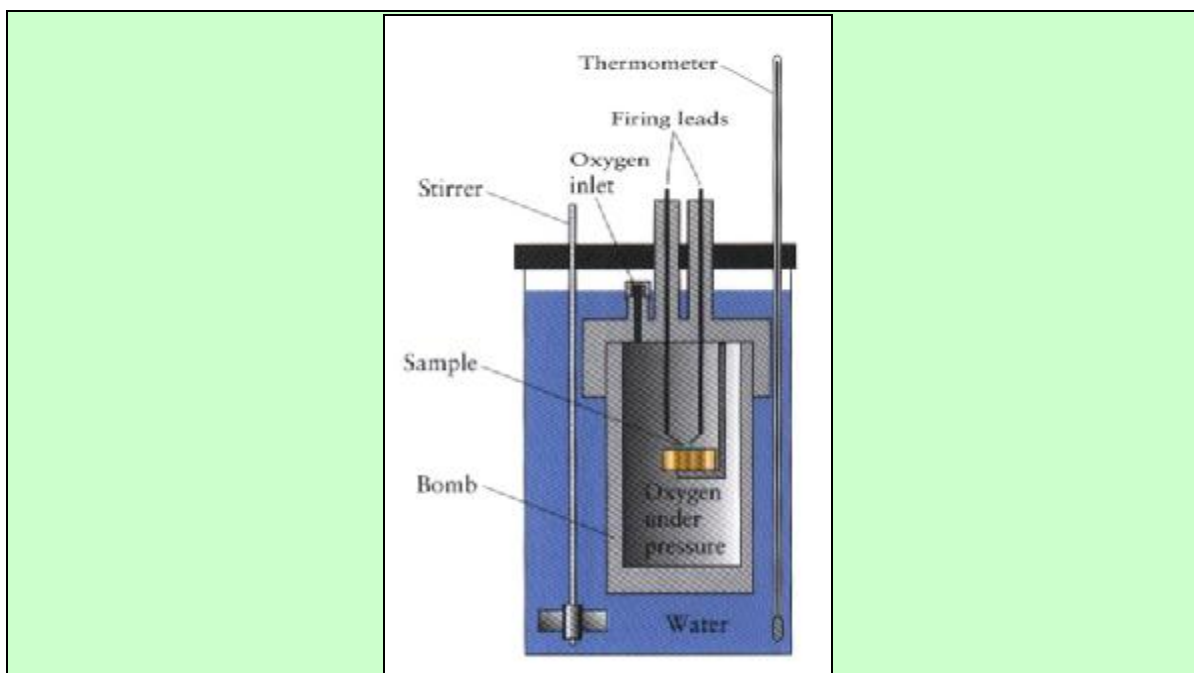
**Fig. 8 :** Diagram of a bomb calorimeter for measuring the heat evolved at constant volume ( $\Delta E$ ) in a combustion reaction. The reaction is carried out inside a steel bomb, and the heat evolved is transferred to the surrounding water, where the temperature rise is measured.



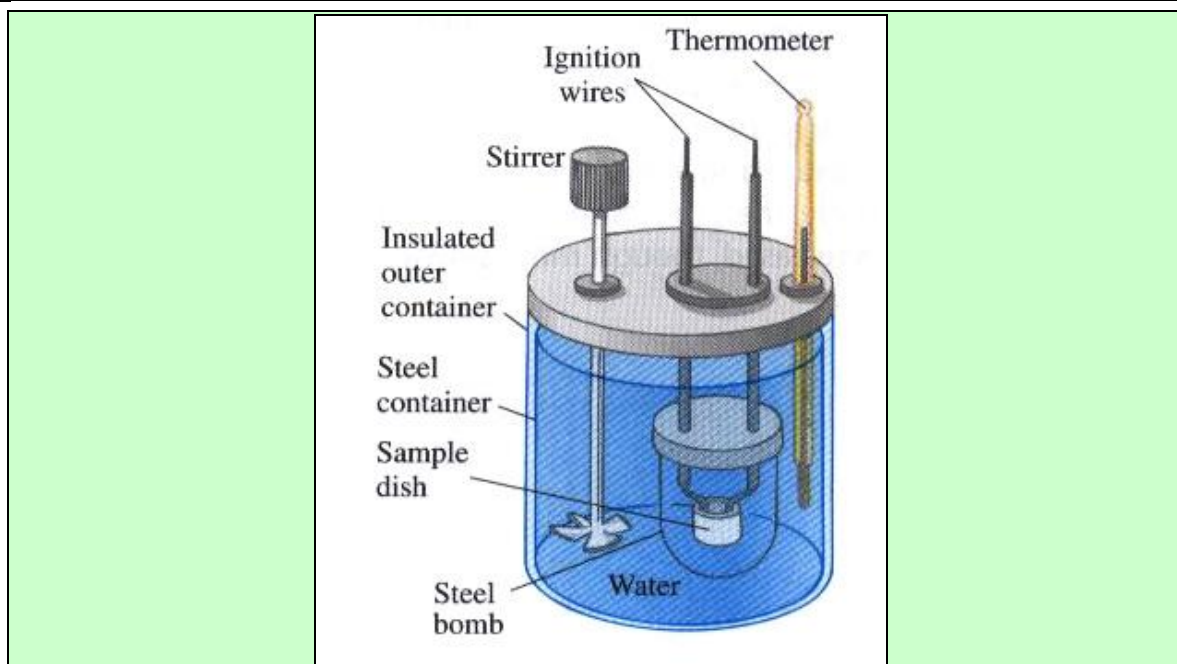
شكل (٩) : المسعر المستخدم لقياس حرارة التفاعل عند حجم ثابت



**Fig. 10** : A bomb calorimeter measures the amount of heat evolved or absorbed by a reaction occurring at constant volume.



**Fig. 11 : A bomb calorimeter.** The combustion is initiated with an electrical fuse. Once the reaction has begun, energy is released as heat that spreads through the walls of the bomb into the water. The heat released is proportional to the temperature change of the entire calorimeter assembly.



**Fig. 12 : A bomb calorimeter measures  $q_v$ ,** the amount of heat given off or absorbed by a reaction occurring at constant volume. The amount of energy introduced via the ignition wires is measured and taken into account.



**لكن كيف تقاس الحرارة المنطلقة نتيجة لاحتراق مادة ما في المسعر؟**

**الخطوات :**

(١) توزن كمية معينة بدقة من المادة المتفاعلة (المراد قياس حرارة احتراقها) وتوضع في وعاء التفاعل.

(٢) يملأ وعاء التفاعل بغاز الأكسجين تحت ضغط عال.

(٣) يوضع وعاء التفاعل في الوعاء المعزول.

(٤) يغمر وعاء التفاعل (المسعر) بكمية معينة من الماء موزونة بدقة والذي يوضع في وعاء معزول عزلاً تاماً.

(٥) يحرك الماء بمقلب (محرك) (Stirrer) من أجل أن تكون درجة حرارة الماء متجانسة مع بقية أجزاء المسعر.

(٦) تسجل درجة حرارة المجموعة الابتدائية (درجة حرارة العينة) ولتكن  $(t_1)$ .

(٧) يبدأ التفاعل (عملية الإحتراق) بواسطة مصدر الإشعال أو بالتسخين الكهربائي للمادة (سلك كهربائي مغموس في المادة).

(٨) تمتص الحرارة المنطلقة نتيجة للتفاعل من قبل المسعر ومكوناته وترتفع درجة حرارة المجموعة ثم تسجل درجة الحرارة النهائية  $(t_2)$ .

(٩) حيث أن كلاً من الماء والمسعر يمتص الحرارة فإن السعة الحرارية الكلية  $(C_t)$  تساوي مجموع السعة الحرارية للمسعر والماء أي أن :

$$C_{\text{total}} = C_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{cal}}$$

$C_{\text{H}_2\text{O}}$  : السعة الحرارية للماء وتحسب من كتلة الماء المستخدم وحرارة الماء النوعية كما سبق شرحه.

$C_{\text{cal}}$  : السعة الحرارية للمسعر، وتقدر عملياً وذلك بقياس الزيادة في درجة حرارة المسعر نتيجة تسخينه بكمية معروفة من الحرارة.

١٠ كمية الحرارة المنطلقة في التجربة (q) تحسب من السعة الحرارية الكلية ( $C_t$ ) ومن الزيادة في درجة الحرارة ( $t_2 - t_1$ ) باستخدام المعادلة :

$$q = C_t \Delta t$$

$C_t$  : السعة الحرارية الكلية.

و  $\Delta t = t_2 - t_1$  الفرق في درجة الحرارة.

### ملحوظة :

كمية الحرارة المصاحبة للتفاعل الكيميائي التي وضحنا كيفية تعيينها وحسابها فيما سبق تنتج عن تفاعل يتم في إناء مغلق، يبقى الحجم ثابتاً طوال فترة التفاعل، حيث لا يكون هناك مجال لعمل أي شغل، أي أن ( $work = 0$ ) ، ويرمز لكمية للتغير الحراري المصاحب للتفاعلات التي تتم عند حجم ثابت بالرمز " $q_v$ ".

ويمكن أن ينتج هذا التغير الحراري عن تفاعل يتم في أنية مفتوحة، معرضة للضغط الجوي، بمعنى أن يبقى الضغط ثابتاً طوال فترة التفاعل، ويرمز للتغير الحراري في هذه الحالة بالرمز " $q_p$ ".

والحرارة المنطلقة من تفاعلات كيميائية تجري تحت ضغط ثابت، يمكن إرجاعها الى التغير فيما يسمى بالمحتوى الحراري أو الإنثالبي (Enthalpy). ولقد أشرنا إليه في جزء سابق وبيننا أن لكل مادة نقية انثالبي محدد عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة، وأنه في أي تفاعل كيميائي يمكن التعبير عن التغير في المحتوى الحراري ( $\Delta H$ ) من خلال الفرق بين المحتوى الحراري للمواد المتفاعلة والمحتوى الحراري للنواتج.

وبينا أن :

في حالة التفاعلات التي تنطلق منها حرارة، يكون المحتوى الحراري (الإنثالبي) للنواتج أقل من المحتوى الحراري للمتفاعلات وبالتالي فإن المحتوى الحراري ذا قيمة سالبة:

$$(\Delta H = -)$$

أما في حالة التفاعلات التي تمتص حرارة، يكون المحتوى الحراري للنواتج أكبر من المحتوى الحراري للمتفاعلات، وعندها فإن المحتوى الحراري ذا قيمة موجبة ( $\Delta H = +$ )

**مثال (٣٥)**

أجري تفاعل كيميائي في مسعر حراري، يحتوي على 1.2 Kg من الماء، فارتفعت درجة الحرارة من 20 °C إلى 25 °C ، احسب كمية الحرارة الناتجة عن التفاعل. علماً بأن السعة الحرارية للمسعر هي 2.21 kJ/°C والحرارة النوعية للماء هي 4.184 J/g . °C

**الحل**

يمكن حل هذه المسألة بالعلاقة التالية :

$$q = C_t \Delta t$$

وبما أن التفاعل طارد للحرارة فإننا نضع الإشارة سالبة:

$$q = - (C_t \Delta t)$$

للدلالة أن التفاعل طارد للحرارة.

وبالتعويض في هذه العلاقة :

$$q = - (C_t \Delta t)$$

$$q = - \left[ (C_{H_2O} + C_{Cal}) (t_2 - t_1) \right]$$

$$q = - \left[ \left( (S \times m)_{H_2O} + (C_{Cal}) \right) (t_2 - t_1) \right]$$

$$q = - \left[ \left( (4.184 \text{ J/g}^\circ\text{C} \times (1.2 \times 10^3 \text{ g}) + (2.21 \times 10^3 \text{ J/}^\circ\text{C})) \right) \cdot (25 - 20) \right]$$

$$q = - \left[ (7230.8) \times (5) \right]$$

$$q = - 36154 \text{ J}$$

$$q = - 36.154 \text{ kJ}$$

ويمكن حل هذه المسألة بطريقة أخرى، وهي أن حرارة التفاعل (q) تساوي كمية الحرارة

التي امتصها المسعر زائداً كمية الحرارة التي امتصها الماء أي أن:  $q = - (q_{H_2O} + q_{Cal})$

وبالتالي نعوض فيها كما يلي :

$$q = - [q_{H_2O}] + [(q_{Cal})]$$

$$q = -[S \times m (t_2 - t_1)] + [C_{Cal} (t_2 - t_1)]$$

$$q = -[(4.184 \text{ J/g}^\circ\text{C}) \times (1.2 \times 10^3 \text{ g}) \times (25 - 20^\circ\text{C})] + [(2.21 \times 10^3 \text{ J}^\circ\text{C})(25 - 20)]$$

$$q = - ([25104] + [11050])$$

$$q = - 36154 \text{ J}$$

$$q = - 36.154 \text{ kJ}$$

### مثال (٣٦)

يستخدم مسعر القنبلة لقياس الحرارة المنطلقة من احتراق الجلوكوز ( $C_6H_{12}O_6$ ) فإذا وضعت (3 g) من الجلوكوز في المسعر المملوء بالأكسجين تحت ضغط، والذي يحتوي (1.5 Kg) من الماء، وكانت درجة الحرارة الابتدائية هي ( $19^\circ\text{C}$ ).

احترق الخليط المتفاعل بالتسخين الكهربائي بالسلك. وسبب التفاعل زيادة في درجة حرارة المسعر ومحتوياته الى ( $25.5^\circ\text{C}$ )، فإذا علمت أن السعة الحرارية للمسعر هي (2.21  $\text{kJ}/^\circ\text{C}$ )

احسب كمية الحرارة المنطلقة عند حرق مول واحد من الجلوكوز (علماً بأن الحرارة النوعية للماء هي ( $4.184 \text{ J/g}^\circ\text{C}$ )).

### الحل

باتباع نفس الخطوات في المسألة السابقة فإن كمية الحرارة الناتجة من حرق (3 g) من الجلوكوز

$$q = - 55159 \text{ J}$$

## الفصل السابع: الكيمياء الحرارية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$$q = - 55.159 \text{ kJ}$$

وبالتالي فإن كمية الحرارة المنطلقة من مول واحد والذي يعادل :

$$M_w (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = (6 \times 12) + (12 \times 12) + (6 \times 16) = 180 \text{ g/mol}$$

( 180 g/mol ) يمكن حسابه على النحو التالي :

$$3 \text{ g} \longrightarrow - 55.159 \text{ kJ}$$

$$180 \text{ g} \longrightarrow q$$

$$q = \frac{- 55.159 \text{ kJ} \times 180 \text{ g mol}^{-1}}{3 \text{ g}}$$

$$q = - 3309.54 \text{ kJ/mol}$$

### مثال (٣٧)

إذا احترق (1.435 g) من مركب النفثالين ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) في مسعر عند حجم ثابت يحتوي على (2000 g) من الماء فإن درجة الحرارة ترتفع من ( $20.17^\circ\text{C}$ ) الى ( $25.84^\circ\text{C}$ ) فإذا علمت أن السعة الحرارية للمسعر ( $C_{\text{cal}}$ ) تساوي ( $1.80 \text{ kJ}/^\circ\text{C}$ ) والحرارة النوعية للماء ( $4.184 \text{ kJ/g }^\circ\text{C}$ ) ، والكتل الذرية ( $\text{C} = 12, \text{H} = 1$ ) فاحسب :  
 أ) الحرارة المنطلقة نتيجة الاحتراق. ب) الحرارة المنطلقة نتيجة احتراق مول واحد من النفثالين.

### الحل

أ) لحساب كمية الحرارة المنطلقة من احتراق 1.435 g من النفثالين نتبع العلاقة :  
 كمية الحرارة المفقودة نتيجة الإحتراق = - (كمية الحرارة المكتسبة من قبل المسعر والماء).

$$q = - (q_{H_2O} + q_{Cal})$$

$$q = - [(S \cdot m \cdot \Delta t) + (C_{cal} \Delta t)]$$

$$q = - \left\{ [(4.184 \text{ J/g } ^\circ\text{C}) \times (2000 \text{ g}) \times (25.84 - 20.17 \text{ } ^\circ\text{C})] + [(1.80 \times 10^3 \text{ J/}^\circ\text{C})(25.84 - 20.17)] \right\}$$

$$q = - [47446.56 + 10206]$$

$$q = - 57652.56 \text{ J}$$

$$q = - 57.65 \text{ kJ}$$

وهذه القيمة ( $q = - 57.65 \text{ kJ}$ ) ناتجة من احتراق ( $1.435 \text{ g}$ ) من النفثالين.

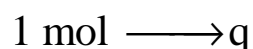
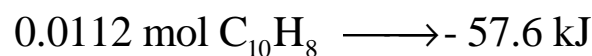
(ب) ولحساب كمية الحرارة المنطلقة من احتراق مول واحد من النفثالين كان لزاماً تحويل كمية النفثالين السابقة ( $1.435 \text{ g}$ ) الى مولات باستخدام العلاقة التالية :

$$n_{C_{10}H_8} = \frac{m_{C_{10}H_8}}{Mw_{C_{10}H_8}}$$

$$n_{C_{10}H_8} = \frac{1.435 \text{ g}}{(10 \times 12 + 8 \times 1) \text{ g mol}^{-1}}$$

$$n_{C_{10}H_8} = \frac{1.435 \text{ g}}{128 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0112 \text{ mol}$$

وهذه الكمية من المولات ( $0.0112 \text{ mol}$ ) عند احتراقها ينتج عنها ( $57.65 \text{ kJ}$ ) وبالتالي فإن كمية الحرارة المنطلقة نتيجة مول واحد من النفثالين يمكن حسابها بإجراء التناسب التالي:

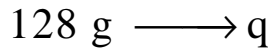
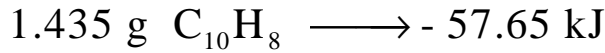


$$q = \frac{- 57.65 \text{ kJ} \times 1 \text{ mol}}{0.0112 \text{ mol}}$$

$$q = - 5147.32 \text{ kJ}$$

إذا فكمية الحرارة الناتجة من احتراق مول واحد من النفثالين تساوي  
 $(- 5.14 \times 10^3 \text{ kJ})$

ويمكن حساب كمية الحرارة الناتجة بالتعبير عن كمية مول من النفثالين بالجرامات حيث  
 كتلة مول واحد من النفثالين تساوي 128 g ، إذا :



$$q = \frac{- 57.65 \text{ kJ} \times 128 \text{ g}}{1.435 \text{ g}}$$

$$q = - 5142.3 \text{ kJ}$$

### مثال (٣٨)

احترق 0.01 mol من الهيدرازين  $N_2H_4$  في مسعر عند حجم ثابت يحتوي على  
 2000 g من الماء فإن درجة الحرارة ترتفع من  $20.1^\circ C$  إلى  $23.3^\circ C$ ، فإذا علمت أن  
 السعة الحرارية للمسعر تساوي  $1.6 \text{ kJ}/^\circ C$  فاحسب :

(أ) كمية الحرارة المنطلقة نتيجة الاحتراق

(ب) كمية الحرارة المنطلقة نتيجة احتراق مول واحد من الهيدرازين.

الكتل الذرية ( $H = 1, N = 14$ )، الحرارة النوعية للماء ( $4.184 \text{ J/g } ^\circ C$ ).

### الحل

الجواب النهائي :

(أ) كمية الحرارة المنطلقة نتيجة الاحتراق لـ (0.01 mol) تساوي  $- 31897.6 \text{ J}$   
 (ب) كمية الحرارة المنطلقة نتيجة احتراق مول من الهيدرازين تساوي  $- 3189760 \text{ J}$

## مثال (٣٩)

إذا احترق جرام واحد من الميثان  $\text{CH}_4$  في جو من الأكسجين في مسعر عند حجم ثابت وكان المسعر يحتوي على  $1200 \text{ g}$  من الماء فإن درجة الحرارة ترتفع من  $20^\circ\text{C}$  إلى  $30^\circ\text{C}$  فإذا علمت أن السعة الحرارية للمسعر تساوي  $840 \text{ J/}^\circ\text{C}$  والحرارة النوعية للماء  $4.184 \text{ J/g }^\circ\text{C}$

(أ) احسب الحرارة المنطلقة نتيجة الاحتراق

(ب) احسب الحرارة المنطلقة نتيجة احتراق مول واحد من الميثان.

## الحل

(أ) الحرارة المنطلقة نتيجة الاحتراق لجرام واحد من الميثان =  $58608 \text{ J}$  -

(ب) الحرارة المنطلقة نتيجة احتراق مول واحد من الميثان =  $937728 \text{ J}$  -

## مثال (٤٠)

أخذت عينة من المغنسيوم  $\text{Mg}$  كتلتها  $0.1375 \text{ g}$  في مسعر سعته الحرارية  $1769 \text{ J/}^\circ\text{C}$ ، فإذا كان المسعر يحتوي على  $300 \text{ g}$  ماء وكان الإرتفاع في درجة الحرارة  $1.126^\circ\text{C}$

احسب كمية الحرارة الناتجة من احتراق مول من المغنسيوم بوحدة الكيلو جول.

الحرارة النوعية للماء =  $4.184 \text{ J/g }^\circ\text{C}$

الكتلة الذرية للمغنسيوم =  $24$

## الحل

الجواب :  $q = - 246.69 \text{ kJ}$



## مثال (٤١)

0.5 g من مادة عضوية وزنها الجزيئي 128 g/mol احترقت في مسعر عند حجم ثابت سعته الحرارية 1.6 kJ/°C يحتوي على 1200 g من الماء فارتفعت درجة الحرارة من 25.3°C إلى 27.4°C فإذا علمت أن الحرارة النوعية للماء تساوي 4.184 J/g °C احسب :

(أ) الحرارة المنطلقة نتيجة الإحترق

الجواب : 13903.68 J

(ب) الحرارة المنطلقة نتيجة احتراق مول واحد من المادة العضوية

الجواب : 3559342.08 J = 3559.3 kJ

## مثال (٤٢)

إذا علمت أن حرارة احتراق النفثالين  $C_{10}H_8$  هي 1232 kcal/mol ، فاحسب الإرتفاع في درجة حرارة 1.025 kg ماء موضوعة في مسعر إذا أحرقنا 0.242 g من النفثالين، بفرض أن الحرارة الناتجة استخدمت لرفع درجة حرارة الماء فقط. علماً بأن الكتل الذرية : (H = 1, C = 12, O = 16) الحرارة النوعية للماء تساوي (1 cal/g °C)

## الحل

نحسب أولاً كمية الحرارة الناتجة من احتراق 0.242 g من النفثالين بعد تحويلها الى مولات :

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

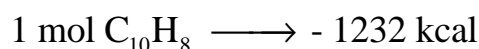
$$n_{C_{10}H_8} = \frac{m_{C_{10}H_8}}{Mw_{C_{10}H_8}}$$

$$n_{C_{10}H_8} = \frac{0.242 \text{ g}}{(10 \times 12 + 8 \times 1)}$$

$$n_{C_{10}H_8} = \frac{0.242}{128}$$

$$n_{C_{10}H_8} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

وبالتالي فإن :



$$\Delta H = \frac{(1.9 \times 10^{-3} \text{ mol}) \times (- 1232 \text{ kcal})}{1 \text{ mol}}$$

$$\Delta H = - 2.34 \text{ kcal}$$

وكمية الحرارة هذه امتصت من قبل الماء أي :

$$q = S \times m \times \Delta t$$

$$2.34 \times 10^3 \text{ Cal} = (1 \text{ Cal/g } ^\circ\text{C}) \times (1.025 \times 10^3 \text{ g}) \Delta t$$

$$\Delta t = \frac{2.34 \times 10^3 \text{ Cal}}{(1 \text{ Cal/g } ^\circ\text{C}) \times (1.025 \times 10^3 \text{ g})} = 2.283 \text{ } ^\circ\text{C}$$

## قياس حرارة التفاعل (غير الإحتراق) عند ضغط ثابت

هل يمكن قياس حرارة التفاعل نتيجة تفاعل كيميائي غير الإحتراق؟

نعم يمكن قياس حرارة تفاعل كيميائي غير الإحتراق (مثل تفاعلات الأحماض والقواعد) باستخدام مسعر عند ضغط ثابت (شكل ١٣، ١٤، ١٥).

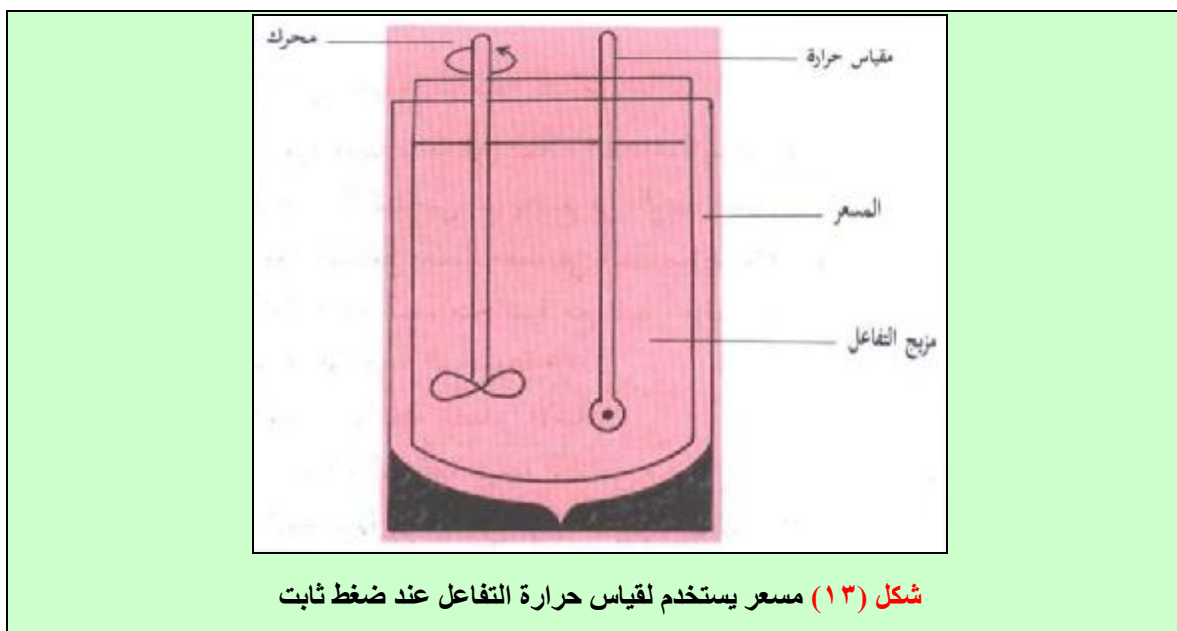
وبما أن القياسات تجرى عند ضغط ثابت (الضغط الجوي) فإن التغير في الحرارة (q) يساوي التغير في الإنثالبي :

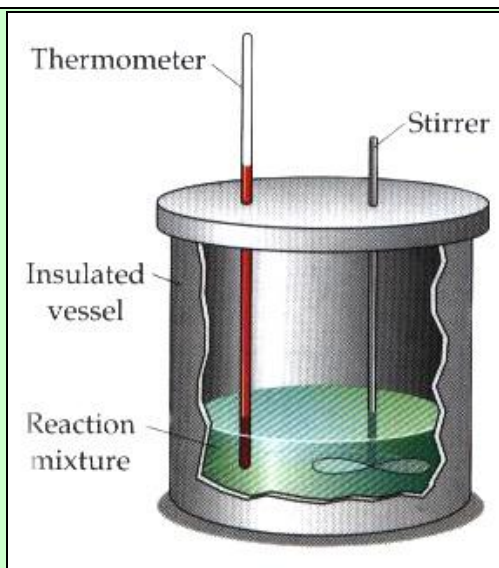
$$q_p = \Delta H$$

والجدول التالي يبين قيم التغير في الإنثالبي لبعض التغيرات الكيميائية والفيزيائية عند ضغط ثابت.

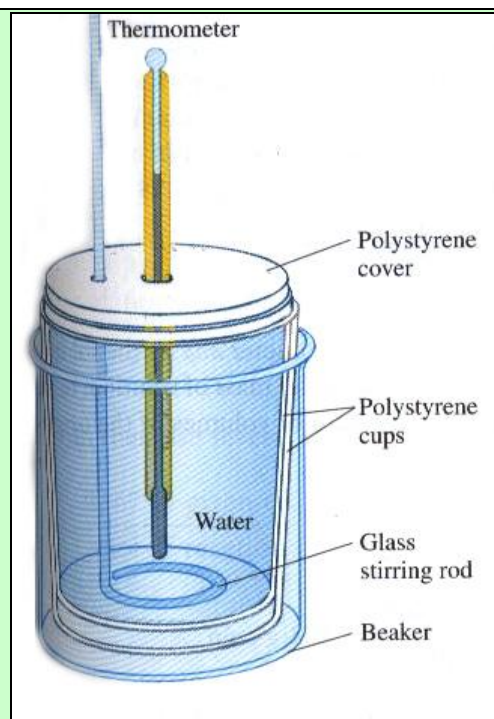
جدول (٤) : حرارة التفاعل عند ضغط ثابت لبعض التغيرات الكيميائية والفيزيائية

التفاعل	$\Delta H$ kJ
$\text{HCl(aq)} + \text{NaOH(aq)} \longrightarrow \text{HCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(L)}$	- 56.2
$\text{MgCl}_2(\text{s}) + 2\text{Na(s)} \longrightarrow 2\text{NaCl(s)} + \text{Mg(s)}$	- 180.2
$\text{H}_2\text{O(L)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O(g)}$	44.0
$\text{H}_2\text{O(s)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O(L)}$	6.0





**Fig. 14 :** A calorimeter for measuring the heat flow in a reaction constant pressure ( $\Delta H$ ). The reaction takes place inside an insulated vessel outfitted with a loose-fitting top, a thermometer, and a stirrer. Measuring the temperature change that accompanies the reaction makes it possible to calculate ( $\Delta H$ )



**Fig. 15 :** A coffee-cup calorimeter. The stirring rod is moved up and down to ensure thorough mixing and uniform heating of the solution during reaction. The polystyrene walls and top provide insulation so that very little heat escapes. This kind of calorimeter measures  $q_P$ , the heat transfer due to a reaction occurring at constant pressure.

## مثال (٤٣)

إذا وضع (100 ml) من حمض الهيدروكلوريك (HCl) تركيزه (0.5 M) مع (100 ml) من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) تركيزه (0.5 M) في مسعر عند ضغط ثابت سعته الحرارية (3335 J/ °C) ، وكانت درجة حرارة المزيج الابتدائية تساوي (22.5 °C) والنهائية تساوي (24.9 °C) ، فاحسب التغير في إنتالبي التفاعل على افتراض أن الكثافة والحرارة النوعية للمحلول تساوي الكثافة والحرارة النوعية للماء.

## الحل

كثافة المحلول = كثافة الماء = 1 g/ ml

الحرارة النوعية للمحلول = الحرارة النوعية للماء = 4.184 J/g °C

ولحساب كتلة المحلول ( $m_{sol}$ ) من الكثافة نتبع العلاقة :

$$d_{sol} = \frac{m_{sol}}{V_{sol}}$$

$$m_{sol} = d_{sol} \times V_{sol}$$

$$m_{sol} = (1 \text{ g ml}^{-1}) \times (200 \text{ ml}) = 200 \text{ g}$$

ولحساب كمية الحرارة الناتجة من التعادل نتبع العلاقة :

$$q = -(q_{sol} + q_{cal})$$

$$q = - \left[ (S \cdot m \cdot \Delta t)_{sol} + (C \cdot \Delta t)_{cal} \right]$$

$$q = - \left[ (4.184 \text{ J/g } ^\circ\text{C}) \times (200 \text{ g}) \times (24.9 - 22.5) + (3335 \text{ J/}^\circ\text{C}) \times (24.9 - 22.5) \right]$$

$$q = - [2008.32 + 8004]$$

$$q = - 10012.32 \text{ J}$$

$$q = - 10.01 \text{ kJ}$$

### قانون هيس للحاصل الحراري الثابت Hess's Law of Constant Heat Sum

يعترض الكيميائيين بعض الصعاب أحياناً حينما يودون إيجاد الأنتالبي للتفاعلات، فقد تكون هذه التفاعلات سهلة جداً للدرجة التي يصعب معها دراستها أو تنتج بعض المركبات الغير مطلوبة نتيجة للتفاعلات الجانبية.

**يستخدم قانون هيس لحساب كمية الحرارة المصاحبة حيث يتعذر قياسها مخبرياً بسبب :**

- (١) بطء شديد للتفاعل بحيث تتعذر دراسته.
- (٢) أو حدوث تفاعلات جانبية تنتج مواد غير مرغوب فيها بجانب المواد المطلوبة.

#### نص قانون هيس :

"حرارة التفاعل الكلية لتفاعل كيميائي معين تساوي قيمة ثابتة سواء حدث التفاعل مباشرة خلال خطوة واحدة أو خلال عدد من الخطوات".

**ويمكن أن يصاغ القانون أيضاً كما يلي :**

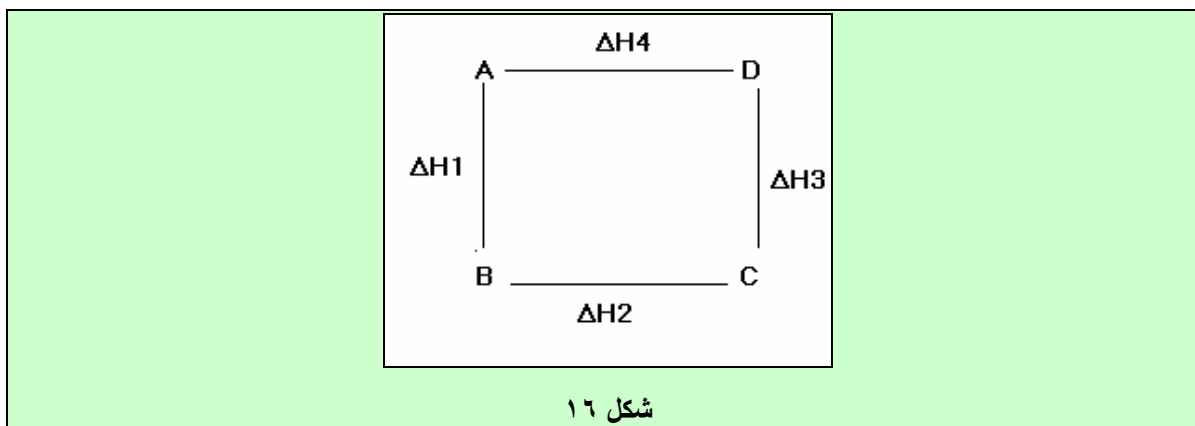
"عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة، فإن التغير في الإنثالبي ( $\Delta H$ ) لأي تفاعل كيميائي مقدار ثابت، سواء تم هذا التفاعل في خطوة واحدة أو مجموعة خطوات، بشرط أن تكون المواد المتفاعلة والنواتجة هي نفسها في كل حالة".

وهذا يتفق مع كون التغير في الإنثالبي تابع للحالة (أي أن قيمته لا تعتمد على المسار الذي يسلكه التفاعل وإنما تعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية).

(س) وضح كيف أن التغير في الإنثالبي ( $\Delta H$ ) تابع للحالة (قيمتة لا تعتمد على

المسار)؟

من الشكل :



$\Delta H_4$  تمثل الإنثالبي لتكون (D) مباشرة من (A)

وطبقاً لقانون هيس فإن :

$$\Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

وإذا جمع الإنثالبي ابتداءً من (A) عبر (B)، (C)، (D) ثم الى (A) مرة أخرى يجب أن يساوي صفرًا حسب قانون حفظ الطاقة :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + (-\Delta H_4) = 0$$

لأن  $\Delta H_4$  تساوي مجموع  $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$  وفقاً لقانون هيس.

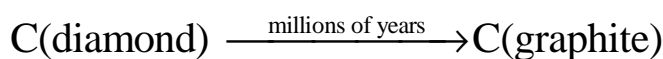
**أهمية قانون هيس :**

(١) يمكن من خلاله حساب تغيرات الإنثالبي لتفاعلات لا يمكن إجراؤها في المختبر بسبب بطئها الشديد.

(٢) يمكن استخدامه لحساب التغير في الإنثالبي للتفاعلات التي فيها نواتج جانبية.

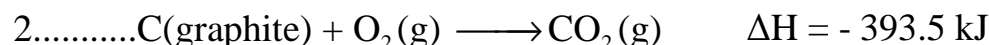
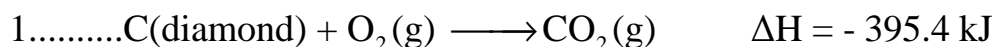
## مثال توضيحي لأهمية قانون هيس:

(١) يشكل الجرافيت (C graphite) والماس (C diamond) الشكلان المتآصلان للكربون، ونجد أن الجرافيت (الفحم) هو الشكل المستقر أكثر تحت ظروف الضغط الجوي العادية، ولكن تجار الألماس لا يشعرون بأي قلق بشأن أحجارهم الكريمة لأن عملية تحولها (أي الألماس) إلى جرافيت تأخذ ملايين السنين.



وبالتالي فإنه من الصعوبة بمكان عملياً قياس التغير في الإنثالبي للتفاعل السابق بسبب الزمن الذي يستغرقه. ولكن قانون هيس يمدنا بالحل للتغلب على هذه المعضلة.

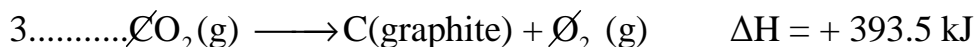
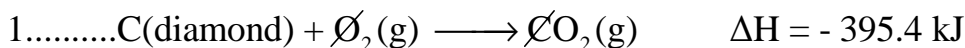
نعلم أن التغير في المحتوى الحراري لكل من التفاعلين الآتيين يمكن قياسه على حدة:



إذا عكسنا المعادلة (2) نحصل على:

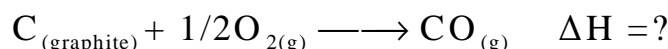


وبجمع المعادتين (1, 3) نحصل على المعادلة المطلوبة:



إذاً يحدث تحول الماس إلى جرافيت في عملية طاردة للحرارة.

(٢) يستحيل حساب التغير في الإنثالبي المصاحب لتكون أول أكسيد الكربون (CO) عملياً من عناصره الأولية: الكربون والأكسجين.

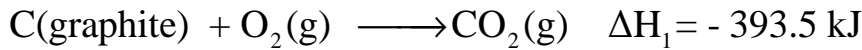




حيث أنه يستحيل حرق (C) في جو من الأكسجين (O<sub>2</sub>) دون أن يتكون (CO<sub>2</sub>) بالإضافة إلى (CO).

إذاً فكيف يمكن حساب التغير في الإنثالبي لتكوين CO من عناصره الأولية؟  
والجواب :

(١) تحسب الحرارة المنطلقة نتيجة احتراق الكربون احتراقاً كاملاً ليعطي CO<sub>2</sub> :



(٢) تحسب الحرارة المنطلقة نتيجة احتراق CO إلى CO<sub>2</sub> مخبرياً :



ويمكن الحصول على التفاعل :



من جمع التفاعلين السابقين (١، ٢) مع إجراء التعديلات اللازمة لتكون عملية الجمع مؤدية في النهاية إلى التفاعل :



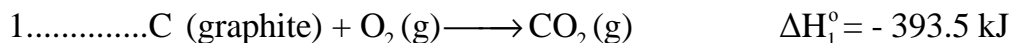
التعديل	التفاعلات قبل التعديل	ΔH, kJ	التفاعلات بعد التعديلات	ΔH, kJ
لا تعديل	$\text{C(graphite)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	- 393.5	$\text{C(graphite)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	- 393.5
يعكس التفاعل	$\text{CO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	- 283	$\text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	+ 283
المجموع	المجموع $\longrightarrow$		$\text{C(graphite)} + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g})$	- 110.5

وبهذا فإنه يتكون مول واحد من CO من عناصره الأولية ينطلق (110.5 kJ) من الحرارة إلى المحيط.

## مثال (٤٤)

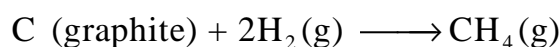
احسب حرارة التفاعل التالي :  $\Delta H^\circ = ?$   $C(\text{graphite}) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g)$

إذا علمت التفاعلات التالية :

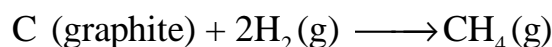


## الحل

لا يمكن قياس التغير في الإنثالبي مباشرة للتفاعل :



لأن تفاعل الكربون والهيدروجين ينتج عنهما خليط من مركبات الهيدروكربون، ولكن يمكن إيجاد  $\Delta H^\circ$  لهذا التفاعل من تفاعلات الإحتراق السابقة التي يمكن قياس تغيرات الإنثالبي لها عند الظروف القياسية. ونحاول أن نجري بعض التعديلات على تلك المعادلات ليعطي مجموعها في النهاية المعادلة :



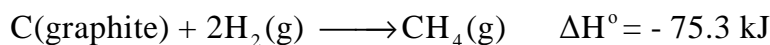
التعديل	التفاعلات قبل التعديل	$\Delta H$	التفاعلات بعد التعديلات	$\Delta H$
لا تعديل	$C(\text{graphite}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$	- 393.5	$C(\text{graphite}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$	- 393.5
تضرب بالمعامل 2	$H_2(g) + 1/2O_2(g) \longrightarrow H_2O(L)$	- 285.9	$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(L)$	- 571.8
يعكس التفاعل	$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(L)$	- 890	$CO_2(g) + 2H_2O(L) \longrightarrow CH_4(g) + 2O_2(g)$	+ 890
المجموع	المجموع $\longrightarrow$		$C(\text{graphite}) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g)$	- 75.3

## الفصل السابع: الكيمياء الحرارية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

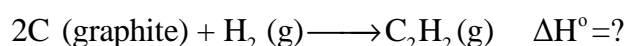
ومن جمع المعادلات (١، ٢، ٣) بعد إجراء التعديلات عليها واللازمة لتعطي المعادلة

المطلوب حساب حرارة التفاعل لها، فإن حرارة التفاعل المطلوبة هي (- 75.3 kJ) :

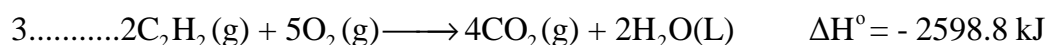


مثال (٤٥)

احسب حرارة التفاعل التالي :



إذا علمت أن :



الحل

التعديل	التفاعلات قبل التعديل	ΔH, kJ	التفاعلات بعد التعديلات	ΔH, kJ
تضرب في 2	$\text{C(graphite)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	- 393.5	$2\text{C (graphite)} + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})$	- 787
لا تعديل	$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O(L)}$	- 285.9	$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O(L)}$	- 285.9
تعكس وتقسم على 2	$2\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O(L)}$	- 2598.8	$2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O(L)} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 5/2\text{O}_2(\text{g})$	+ 1299.4
المجموع $\longrightarrow$			$2\text{C(graphite)} + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	+ 226.5

## مثال (٤٦)

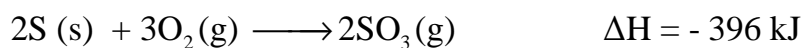
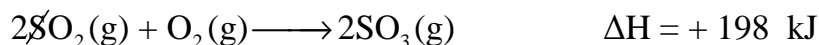
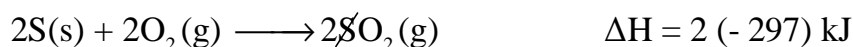
احسب طاقة التفاعل التالي :  $\Delta H = ?$   
 $2S (S) + 3O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$   
 علماً بأن :

- $S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \quad \Delta H = - 297 \text{ kJ}$
- $2SO_3(g) \longrightarrow 2SO_2(g) + O_2(g) \quad \Delta H = - 198 \text{ kJ}$

## الحل

للحصول على التفاعل الأول يجب أن نجمع التفاعلين السابقين بعد أن نجري عليها التغيرات التالية :

- نضرب التفاعل الأول في العدد 2
- نعكس التفاعل الثاني :



## مثال (٤٧)

احسب طاقة التفاعل التالي :  $\Delta H = ?$   
 $C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$   
 إذا علمت أن :

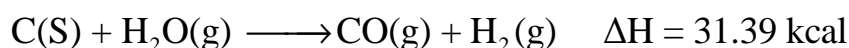
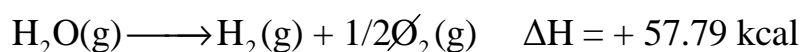
- $C(s) + 1/2O_2(g) \longrightarrow CO(g) \quad \Delta H = - 26.4 \text{ kcal}$
- $H_2(g) + 1/2O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \quad \Delta H = - 57.79 \text{ kcal}$

**الحل**

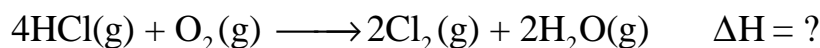
للحصول على طاقة التفاعل يجب جمع :

(أ) التفاعل (1)

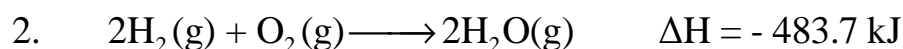
(ب) معكوس التفاعل (2)

**مثال (٤٨)**

احسب طاقة التفاعل التالي :



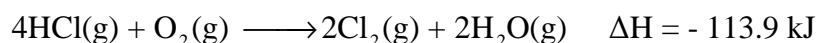
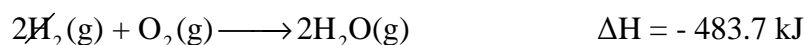
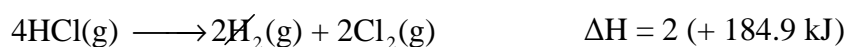
علماً بأن :

**الحل**

للحصول على التفاعل السابق نجمع :

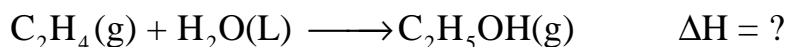
(أ) معكوس التفاعل الأول مضروباً في 2

(ب) التفاعل الثاني :

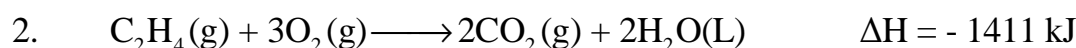


## مثال (٤٩)

احسب طاقة التفاعل التالي :



علماً بأن :

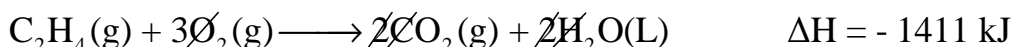


## الحل

للحصول على التفاعل السابق نجمع :

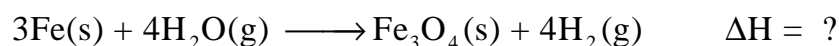
(أ) معكوس التفاعل الأول

(ب) التفاعل الثاني

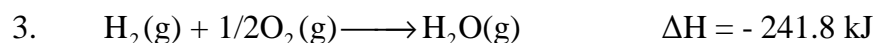
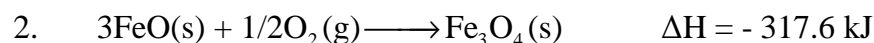
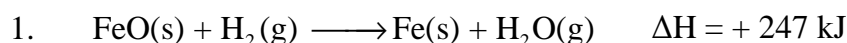


## مثال (٥٠)

احسب طاقة التفاعل التالي :



علماً بأن :



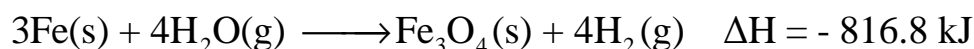
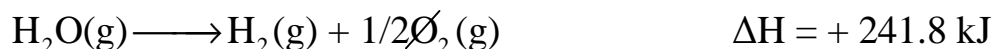
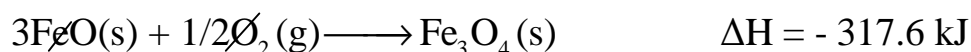
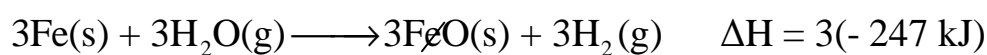
## الحل

للحصول على التفاعل السابق نجمع :

(أ) معكوس التفاعل الأول في العدد 3

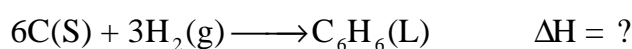
(ب) التفاعل الثاني

(ج) معكوس التفاعل الثالث



## مثال (٥١)

أوجد  $\Delta\text{H}$  للتفاعل التالي :



علماً بأن :



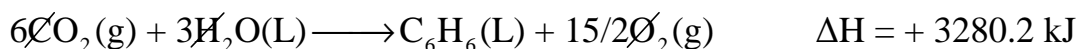
## الحل

للحصول على  $\Delta\text{H}$  للتفاعل السابق نجمع :

(أ) التفاعل الأول مضروباً في 6

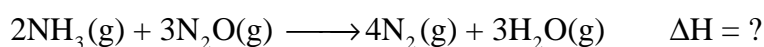
(ب) التفاعل الثاني مضروباً في العدد 3

(ج) معكوس التفاعل الثالث



## مثال (٥٢)

احسب طاقة التفاعل التالي :



علماً بأن :

1.  $4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta\text{H} = - 1531 \text{ kJ}$
2.  $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta\text{H} = - 367.4 \text{ kJ}$
3.  $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta\text{H} = - 285.9 \text{ kJ}$

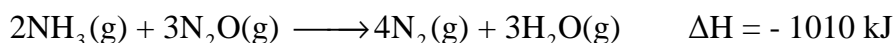
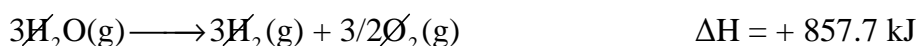
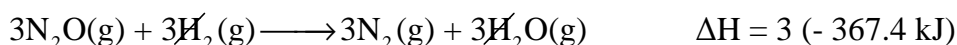
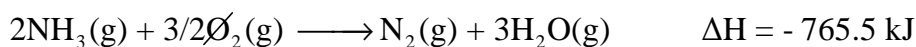
## الحل

للحصول على التفاعل السابق بجمع :

(أ) مقسوم التفاعل الأول على 2

(ب) مضروب التفاعل الثاني في العدد 3

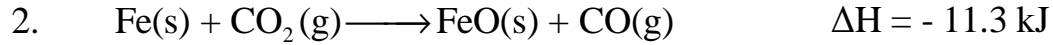
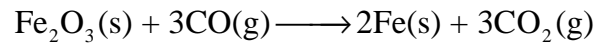
(ج) معكوس التفاعل الثالث وضربه في العدد 3





## مثال (٥٣)

من التفاعلين التاليين :

أوجد  $\Delta H$  للتفاعل التالي :

## الحل

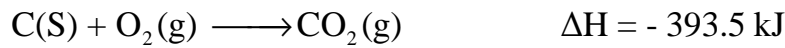
الجواب النهائي :  $\Delta H = 19.7 \text{ kJ}$ 

## مثال (٥٤)

احسب حرارة التكوين لأول أكسيد الكربون CO:



علماً بأن :

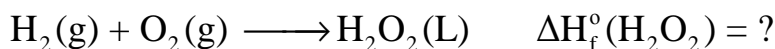


## الحل

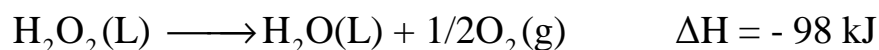
الجواب النهائي :  $\Delta H_f^\circ(\text{CO}) = - 108.5 \text{ kJ}$

## مثال (٥٥)

احسب حرارة تكوين فوق أكسيد الهيدروجين السائل  $H_2O_2$  :



علماً بأن :

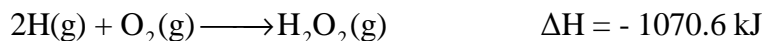
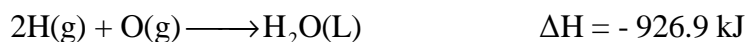
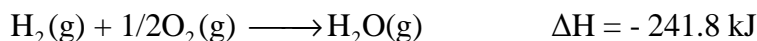


## الحل

الجواب النهائي :  $\Delta H_f^\circ(H_2O_2(L)) = - 187.8 \text{ kJ}$

## مثال (٥٦)

احسب حرارة تكوين غاز فوق أكسيد الهيدروجين  $H_2O_2$  مستعيناً بالمعادلات التالية :

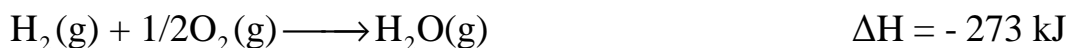
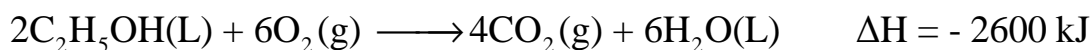


## الحل

الجواب النهائي :  $\Delta H_f^\circ(H_2O_2(g)) = - 136.4 \text{ kJ}$

## مثال (٥٧)

احسب حرارة تكوين الكحول الإيثيلي  $C_2H_5OH$  مستعيناً بالمعادلات التالية :



## الحل

$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = - 306 \text{ kJ}$$

## طاقة الرابطة Bond Energy

## تعريفها :

طاقة الرابطة : هي الطاقة اللازمة لتكسير رابطة بين ذرتين في جزيء في حالته الغازية الى ذرات في الحالة الغازية (جذور متعادلة)، ويرمز لها بالرمز BE. أو هي الطاقة الناتجة عن تكوين رابطة بين ذرتين.

وتستخدم طاقة تفكك الرابطة كمقياس كمي لا استقرارية الجزيء.

إن تكوين الرابطة عملية طاردة للحرارة، أما تفكك الرابطة فعملية ماصة للحرارة. وكلما كانت الطاقة المنطلقة نتيجة لتكون الرابطة كبيرة، والطاقة اللازمة لتكسير الرابطة أيضاً كبيرة فإن هذا يدل على أن تكوين الرابطة يؤدي الى استقرار أكثر.

## مثال (٥٨)

إذا علمت طاقة الرابطة بين ذرتي الهيدروجين، وذرتي الفلور هي كالتالي :

$$(BE(\text{F-F}) = 158 \text{ kJ/mol}, BE(\text{H-H}) = 436 \text{ kJ/mol})$$

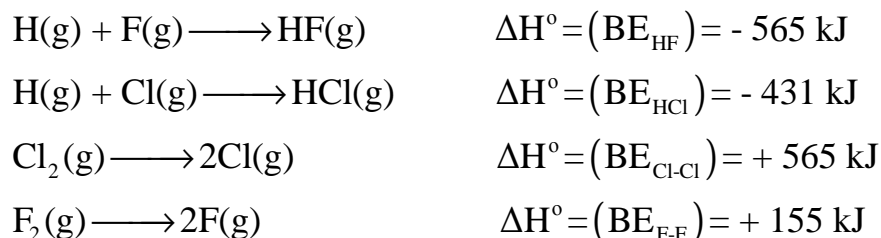
فأي الجزيئين ( $\text{H}_2$ ,  $\text{F}_2$ ) أكثر استقراراً؟

## الحل

بما أن طاقة الرابطة بين ذرتي الهيدروجين أكبر من طاقة الرابطة بين ذرتي الفلور، فإن الجزيء ( $\text{H-H}$ ) أكثر استقراراً من الجزيء ( $\text{F-F}$ ).

## مثال (٥٩)

قارن بين  $\Delta H^\circ$  لتكوين (F-F, H-F, H-Cl, Cl-Cl) إذا علمت أن :



## الحل

من قيم  $\Delta H^\circ$  السابقة فإن طاقة الرابطة : H-F > H-Cl > Cl-Cl > F-F

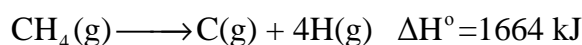
## جزيئات تحتوي على نوع واحد من الروابط

Molecules with only one-type bond

## مثال توضيحي :

إن الطاقة اللازمة لتفكيك جزيء الميثان ( $\text{CH}_4$ ) الى أربع ذرات هيدروجين وذرة كربون

تساوي 1665 kJ



ولقد وجد أن الطاقة اللازمة لتفكيك كل رابطة من (C-H) على حدة تختلف عن بعضها

البعض كما يتبين مما يلي :

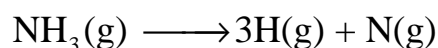
تفاعل التفكك	$\Delta H_{\text{dis}}^\circ$ , kJ
$\text{CH}_4(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3(\text{g}) + \text{H(g)}$	$\Delta H_1^\circ = + 427 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{CH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_2(\text{g}) + \text{H(g)}$	$\Delta H_2^\circ = + 439 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{CH}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH(g)} + \text{H(g)}$	$\Delta H_3^\circ = + 451 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{CH(g)} \longrightarrow \text{C(g)} + \text{H(g)}$	$\Delta H_4^\circ = + 347 \text{ kJ mol}^{-1}$

وكان المفترض أن الطاقة اللازمة لتفكيك كل رابطة تساوي  $1664/4 = 416 \text{ kJ mol}^{-1}$  بسبب أن جميع الروابط (C-H) متماثلة في الطول والقوة في جزيء الميثان. ولكن الملاحظ أن قيم  $(\Delta H_1^\circ, \Delta H_2^\circ, \Delta H_3^\circ, \Delta H_4^\circ)$  جميعها مختلفة ولا يوجد واحد منها يساوي  $416 \text{ kJmol}^{-1}$  فما السبب؟

ج) ذلك راجع الى حدوث إعادة تنظيم (rearrangement) للكثافة الإلكترونية عندما تنكسر إحدى الروابط، لذلك فإنه على الرغم من أن الروابط المتبقية متكافئة إلا أنها تختلف قليلاً عن الروابط في جزيء الميثان  $\text{CH}_4$ ، وبالمثل فإن الروابط في  $(\text{CH}_2)$  و  $(\text{CH})$  تختلف عن الروابط في  $(\text{CH}_3)$  ،  $(\text{CH}_4)$ .

### مثال توضيحي

تصور المعادلة التالية تفكك 1 مول من النشادر لإعطاء 3 مول من ذرات الهيدروجين ومول واحد من ذرات النيتروجين :



وبذلك يمكن حساب الطاقة اللازمة لتفككه من المعادلة :

$$\Delta H_r^\circ = [3\Delta H_f^\circ(\text{H}(\text{g})) + \Delta H_f^\circ(\text{N}(\text{g}))] - [\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3(\text{g}))]$$

$$\Delta H_r^\circ = [3(218.0) + 472.6] - [46.11]$$

$$\Delta H_r^\circ = 1172.2 \text{ kJ}$$

وتمثل القيمة  $1172.2 \text{ kJ}$  كمية الطاقة اللازمة لإحداث تفكك الروابط الثلاث (3N-H) في مول من النشادر كما يمثل ثلث هذه الكمية :

$$\frac{1172.7}{3} = 390.9 \text{ kJ}$$

متوسط طاقة الربط لمول من روابط (N-H) في جزيء النشادر.

ويمكننا تعريف متوسط طاقة الربط في الجزيئات عديدة الذرات ( $\Delta H_{\text{dis. avg}}^{\circ}$ ) بأنها متوسط الطاقة اللازمة لتفكك مول من الجزيئات الى ذرات مقسمة على عدد الروابط في الجزيء. ومن المفيد التفرقة بين متوسط طاقة الربط ( $\Delta H_{\text{dis. avg}}^{\circ}$ ) وطاقة تفكك الرابطة المفردة ( $\Delta H_{\text{dis}}^{\circ}$ ). ففي جزيء النشادر يحدث التفكك على خطوات لكل منها طاقة ذاتية لتفكك الرابطة كما تبينه المعادلات التالية :

تفاعل التفكك	$\Delta H_{\text{dis}}^{\circ}$ , kJ
$\text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_2(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$	431
$\text{NH}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$	381
$\text{NH}(\text{g}) \longrightarrow \text{N}(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$	360

ويبلغ متوسط القيم الثلاثة 391 kJ ، وهو متوسط طاقة الرابطة في جزيء النشادر.

### جزيئات تحتوي على أكثر من نوع من الروابط

#### Molecules with more than one - type of bond

يمكن تقدير حرارة التفاعل أو التغير في الإنثالبي ( $\Delta H$ ) لتفاعل معين باستخدام قيم الرابطة إذا كانت المواد المتفاعلة والنتيجة في الحالة الغازية فقط. حيث أن التغير في الإنثالبي ( $\Delta H$ ) يساوي الطاقة اللازمة لتكسير جميع الروابط في جزيئات المواد المتفاعلة مطروحاً منه الطاقة اللازمة لتكسير جميع الروابط في جزيئات المواد الناتجة أي أن :

$$\Delta H^{\circ} = \sum \underbrace{n(\text{BE})_{\text{R}}}_{\text{Reactants}} - \sum \underbrace{n(\text{BE})_{\text{P}}}_{\text{Products}}$$

حيث P : تمثل المواد الناتجة، R : تمثل المواد المتفاعلة.

جدول (٥) : قيم بعض الروابط الكيميائية الشائعة مقدرة بالكيلو جول لكل مول kJ/mol

روابط أحادية : Single Bonds									
	H	C	N	O	S	F	Cl	Br	I
H	436								
C	416	348							
N	386	305	167						
O	459	358	201	142					
S	363	272	-	-	226				
F	565	485	283	190	284	158			
Cl	431	327	313	218	225	249	243		
Br	362	285	-	201	217	249	216	190	
I	295	213	-	201	-	278	208	175	149

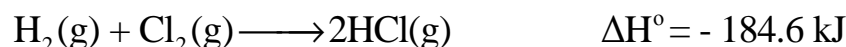
روابط مضاعفة : Multiple Bonds							
C = C	619		C = N	615		C = O	799
C $\equiv$ C	835		C $\equiv$ N	887		C $\equiv$ O	1072
N = N	418		N = O	607		S = O (in SO <sub>2</sub> )	532
N $\equiv$ N	942		O=O	494		S = O (in SO <sub>3</sub> )	469

جدول (٦) : حرارة التكوين لذرات غازية بوحدات kJ mol<sup>-1</sup> وعند 25 °C

atom	$\Delta H_f^\circ$ , kJ/mol
H	218.0
N	472.6
O	249.2
F	78.5
Cl	121.3
Br	111.9
I	106.8
B	571.1
C	716.7
S	277.4

## مثال (٦٠)

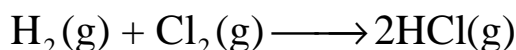
احسب حرارة التفاعل التالي بطريقة طاقة الرابطة :



علماً بأن طاقة الرابطة :

$$(\text{BE}(\text{H-H}) = 435.8 \text{ kJ}, \text{BE}(\text{Cl-Cl}) = 243 \text{ kJ}, \text{BE}(\text{H-Cl}) = 431 \text{ kJ})$$

## الحل



$$\Delta\text{H}^\circ = [\text{BE}(\text{H-H}) + \text{BE}(\text{Cl-Cl})] - [2\text{BE}(\text{H-Cl})]$$

$$\Delta\text{H}^\circ = [435.8 + 243] - [2(431)] = - 183.2 \text{ kJ}$$

س) وضح كيف أن طاقة الرابطة تساعد في فهم السبب في أن بعض التفاعلات تكون ماصة للحرارة والبعض الآخر طارداً للحرارة.

(ج)

١) إذا كانت الروابط في جزيئات المواد الناتجة أقوى منها في جزيئات المواد المتفاعلة فإن المواد الناتجة تكون أكثر استقراراً، لذلك فإن طاقتها تكون أعلى من طاقة المواد المتفاعلة ويكون التفاعل في هذه الحالة طارداً للحرارة.

$$\Delta\text{H} < 0 \text{ روابط قوية} \longrightarrow \text{روابط ضعيفة (التفاعل طارد للحرارة)}$$

٢) والعكس صحيح أيضاً إذ نجد أن الحرارة تمتص أحياناً ليحصل التفاعل وفي هذه الحالة فإن المواد الناتجة تحتوي على طاقة أقل من طاقة المواد المتفاعلة أي أن :

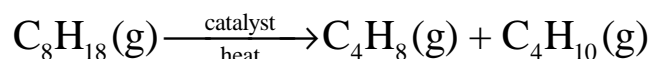
$$\Delta\text{H}^\circ > 0 \text{ روابط ضعيفة} \longrightarrow \text{روابط قوية (التفاعل ماص للحرارة)}.$$



وتكون المواد الناتجة في هذه الحالة أقل استقراراً (طاقة المواد الناتجة أقل من طاقة المواد المتفاعلة).

**مثال (٦١)**

إذا كان لديك التفاعل التالي :



فاحسب التغير في الإنثالبي لهذا التفاعل إذا علمت أن قيم طاقة الرابطة :

$$(\text{BE}(\text{C} - \text{C}) = 348 \text{ kJ/mol}, \text{BE}(\text{C} - \text{H}) = 416 \text{ kJ/mol}, \text{BE}(\text{C} = \text{C}) = 619 \text{ kJ/mol})$$

**الحل**

$$\Delta H^\circ = [7\text{BE}(\text{C} - \text{C}) + 18 \text{BE}(\text{C} - \text{H})] - [5\text{BE}(\text{C} - \text{C}) + \text{BE}(\text{C} = \text{C}) + 18 \text{BE}(\text{C} - \text{H})]$$

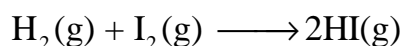
$$\Delta H^\circ = 2\text{BE}(\text{C} - \text{C}) - \text{BE}(\text{C} = \text{C}) = 2(348) - (619) = 77 \text{ kJ}$$

**مثال (٦٢)**

احسب طاقة التفاعل التالي :  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$

فإذا علمت أن متوسط طاقات الروابط بوحدة كيلو جول / مول هي كما يلي :

$$(\text{H} - \text{H} 435, \text{I} - \text{I} 151, \text{H} - \text{I} 297 \text{ kJ/mol})$$

**الحل**

$$\Delta H^\circ = \sum \underbrace{n(\text{BE})_R}_{\text{Reactants}} - \sum \underbrace{n(\text{BE})_P}_{\text{Products}}$$

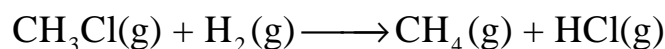
$$\Delta H^\circ = [\text{BE}(\text{H}-\text{H}) + \text{BE}(\text{I}-\text{I})] - [2 \text{BE}(\text{H}-\text{I})]$$

$$\Delta H^\circ = [\text{BE}(435) + \text{BE}(151)] - [2 \text{BE}(297)]$$

$$\Delta H^\circ = - 8 \text{ kJ}$$

## مثال (٦٣)

احسب الطاقة الناتجة عن التفاعل التالي :

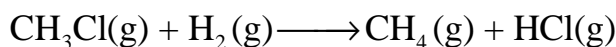


علماً بأن متوسط طاقات الروابط بوحدة كيلو جول / مول هي كما يلي :



ثم بين هل التفاعل ماص أم طارد للحرارة مع ذكر السبب.

## الحل



$$\Delta H^\circ = \sum \underbrace{n(\text{BE})_R}_{\text{Reactants}} - \sum \underbrace{n(\text{BE})_P}_{\text{Products}}$$

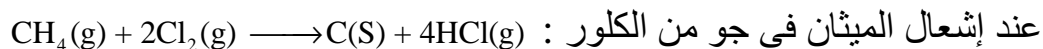
$$\Delta H^\circ = [3 \text{ BE}(\text{C - H}) + \text{BE}(\text{C - Cl}) + \text{BE}(\text{H - H})] - [4 \text{ BE}(\text{C - H}) + \text{BE}(\text{H - Cl})]$$

$$\Delta H^\circ = [3(415) + (330) + (435)] - [4(415) + (432)]$$

$$\Delta H^\circ = - 82 \text{ kJ}$$

وبما أن قيمة  $(\Delta H^\circ)$  بالسالب فإن التفاعل طارد للحرارة.

## مثال (٦٤)

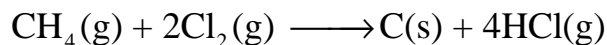


فإذا علمت أن متوسط طاقات الرابطة بوحدة kJ/mol هي كما يلي :

$$\text{BE}(\text{C - H}) = 415, \text{ BE}(\text{Cl - Cl}) = 243, \text{ BE}(\text{H - Cl}) = 432$$

فاحسب الطاقة اللازمة لتفاعل (0.5 mol CH<sub>4</sub>) مع كمية كافية من غاز الكلور.

## الحل



$$\Delta H^\circ = \sum \underbrace{n(\text{BE})_R}_{\text{Reactants}} - \sum \underbrace{n(\text{BE})_P}_{\text{Products}}$$

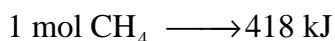
$$\Delta H^\circ = [4 \text{ BE}(\text{C} - \text{H}) + 2 \text{ BE}(\text{Cl} - \text{Cl})] - [4 \text{ BE}(\text{H} - \text{Cl})]$$

$$\Delta H^\circ = [3(415) + 2(243)] - [4(432)]$$

$$\Delta H^\circ = 418 \text{ kJ}$$

وبما أن قيمة  $(\Delta H^\circ)$  بالموجب لذلك فالتفاعل ماص للحرارة.

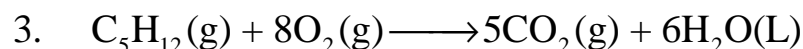
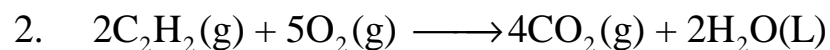
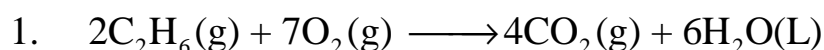
ولحساب الطاقة اللازمة لتفاعل (0.5 mol) من الميثان مع كمية كافية من غاز الكلور :



$$\Delta H = \frac{0.5 \times 418}{1} = 209 \text{ kJ}$$

## مثال (٦٥)

احسب الطاقة الناتجة عن التفاعلات التالية :



علماً بأن متوسط طاقات الروابط بوحدة كيلو جول / مول هي كما يلي :

(C - H 415, O = O 494, C = O 724, O - H 463, C - C 348, C ≡ C 837)

## الحل

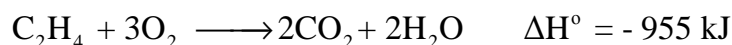
أ) الجواب :  $\Delta H^\circ = - 2562 \text{ kJ}$

ب) الجواب :  $\Delta H^\circ = - 1840 \text{ kJ}$

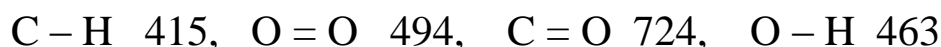
ج) الجواب :  $\Delta H^\circ = - 2472 \text{ kJ}$

## مثال (٦٦)

احسب طاقة الرابطة  $C = C$  حسب التفاعل التالي :

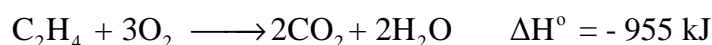
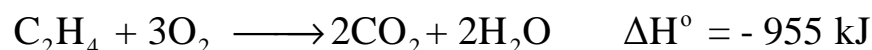


علماً بأن متوسط طاقات الروابط بوحدة كيلو جول / مول هي كما يلي :



## الحل

المعادلة الكيميائية البنائية الموزونة :



$$\Delta H^\circ = \sum \underbrace{n(\text{BE})_R}_{\text{Reactants}} - \sum \underbrace{n(\text{BE})_P}_{\text{Products}}$$

$$- 995 = [4 \text{ BE}(C-H) + \text{BE}(C = C) + 3 \text{ BE}(O = O)] - [2 (2 \text{ BE}(C = O)) + 2 (2 \text{ BE}(O - H))] ]$$

$$- 995 = [4 (415) + \text{BE}(C = C) + 3 (494)] - [2(2 \times 724) + 2 (2 \times 463)]$$

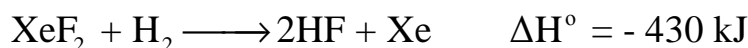
$$- 995 = [3142 + \text{BE}(C = C)] - [4748]$$

$$- 995 - 3142 + 4748 = \text{BE}(C=C)$$

$$\text{BE}(C=C) = 611 \text{ kJ}$$

## مثال (٦٧)

حسب المعادلة الكيميائية الحرارية التالية :



أوجد طاقة الرابطة  $(Xe - F)$  علماً بأن متوسط طاقات الروابط بوحدة كيلو جول / مول

هي كما يلي:  $(H - H \quad 435, \quad H-F \quad 563)$

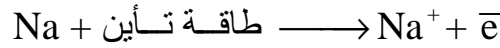
## الحل

$$\text{الجواب : } \text{BE}(Xe - F) = 130.5 \text{ kJ}$$

## إنشالبي فقد أو كسب الكترون

## إنشالبي التآين :

تحتاج الذرة الى طاقة معينة للتخلص من الكترون كما نرى في المثالين التاليين :



وتحسب طاقة التآين ( $\Delta H_{\text{ion}}$ ) بوحدة eV (الالكترون - فولت)، ولتحويلها الى وحدة kJ فإن :

$$1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-22} \text{ kJ}$$

فإذا بلغت طاقة تآين ذرة صوديوم واحدة (5.14 eV) فإن إنشالبي التآين لمول من ذرات الصوديوم يكون :

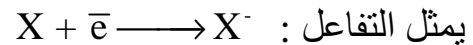
$$\Delta H_{\text{ion}} = \left( \frac{5.14 \text{ eV}}{\text{atom}} \right) \times \left( \frac{1.602 \times 10^{-22} \text{ kJ}}{1 \text{ eV}} \right) \times \left( \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ atoms}}{1 \text{ mol}} \right)$$

$$\Delta H_{\text{ion}} = (5.14) \times (96.47)$$

$$\Delta H_{\text{ion}} = 495.86 \text{ kJ/mol}$$

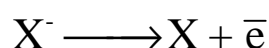
ويتضح من إشارة  $\Delta H_{\text{ion}}$  أن لذرة تحتاج لامتصاص هذا القدر من الطاقة لتآين مول واحد منها. وقد اتفق على استخدام المعامل (96.47) وذلك لتحويل الوحدات من إلكترون فولت بالذرة الى كيلو جول بالمول ذرة.

## إنشالبي الألفة الإلكترونية :



عملية أساسية تخص بعض الذرات وتكتسب بها الكترون أو أكثر ويطلق عليها الألفة الإلكترونية electron affinity.

ويمكن تعريف الألفة الإلكترونية بأنها : الطاقة التي تنطلق من ذرة عندما تكتسب إلكترونًا واحدًا لتصبح أيونًا سالبًا. ولصعوبة قياسها بتجربة عملية فقد أمكن دراسة التفاعل المضاد لاكتساب الإلكترون وقياس حرارة الإمتصاص المصاحبة له وذلك كقياس لألفة الذرة نحو الإلكترون  $\Delta H_{ea}$  وتساوي التغير الإنتالبي المصاحب لفقد الكترول (أي شحنة واحدة سالبة).



وكما هو متوقع فإن الألفة الإلكترونية تكون موجبة وذات قيمة كبيرة لذرات العناصر اللافلزية، وهي العناصر التي تكتسب عادة الإلكترونات في التفاعلات الكيميائية، إضافة إلى هذا فإن الأيونات السالبة لبعض العناصر الفلزية النشطة مثال  $Na^-$  تحتاج هي الأخرى إلى طاقة لكي يفقد الأيون شحنته السالبة. ولا تستطيع الأيونات السالبة للفلزات الإحتفاظ بشحنتها إلا في ظروف خاصة كما هو الحال في أنابيب التفريغ. ويختلف الموقف في المحاليل العادية حيث توجد عناصر ذات ألفة إلكترونية كبيرة. مما يساعد على تحول الأيونات الفلزية السالبة إلى أيونات موجبة. وقد رصد بالجدول (٧) قيم إنتالبي الألفة الإلكترونية لعدد من العناصر الفلزية واللافلزية ، ويلاحظ أن قيم  $\Delta H_{ea}$  منخفضة لذرات الفلزات ومرتفعة لذرات اللافلزات.

جدول (٧) : قيم إنتالبي الألفة الإلكترونية لعدد من العناصر الفلزية واللافلزية

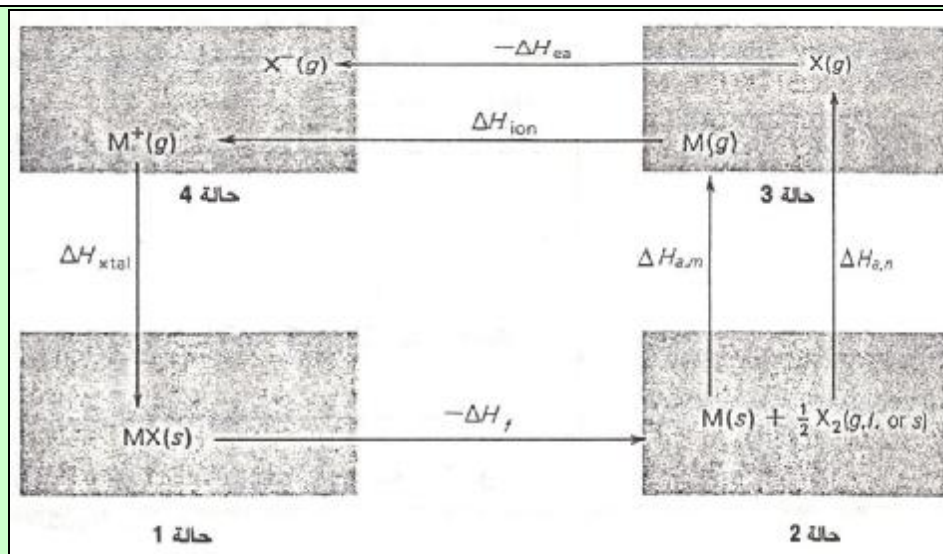
التفاعل	$\Delta H_{ea}$
$F^- \longrightarrow F + e^-$	327.9
$Cl^- \longrightarrow Cl + e^-$	348.6
$Br^- \longrightarrow Br + e^-$	324.4
$I^- \longrightarrow I + e^-$	295.3
$N^- \longrightarrow N + e^-$	0
$O^- \longrightarrow O + e^-$	141.3
$S^- \longrightarrow S + e^-$	200.4
$Na^- \longrightarrow Na + e^-$	52.9
$K^- \longrightarrow K + e^-$	48.4

## إنثالبي البلورات الأيونية

يعتبر إنثالبي التفكك هام للحصول على طاقات للروابط التساهمية في جزيئات  $(\text{NH}_3, \text{HCl}, \text{Cl}_2)$ . أما طاقة الربط في المركبات الأيونية فيمكننا الحصول على قيمتها من دراسة بلورات هذه المركبات. ويمكن تعريف طاقة البلورة (أو طاقة بناء البلورة)  $\Delta H_{\text{xtal}}$  بأنها التغير في الإنثالبي الذي يصاحب اقتراب مول من أيونات غازية ذات شحنة مضادة من مسافة بعيدة لكي تستقر في بناء البلورة الجامدة. وقد اعتبرت قيمة التغير في الإنثالبي مؤشراً هاماً لقوة ارتباط الأيونات في بناء البلورة. ومن الممكن حساب طاقة البلورة لمركب أيون من مقدار الشحنة ومن حجم وترتيب الأيونات في البلورة الجامدة، كذلك أمكن حسابها من طاقة بعض التفاعلات بطريقة أطلق عليها بورن/هاربر Borne-Harber Process وقد استخدمت بنجاح منذ عام 1919م.

## دورة بورن – هابر

تعتمد هذه الطريقة على قانون هيس لمعادلات الكيمياء الحرارية. وتتألف من خطوات تمثل التيارات التي تحدث في دورة مغلقة بحيث تكون محصلة الطاقة في الدورة الكاملة صفراً. ويوضح الشكل (17) تطبيقاً لدورة بورن – هابر على ملح كلوريد الصوديوم  $\text{NaCl}$ .



شكل ١٧ : دورة بورن - هابر ويلاحظ أن العلامة السالبة في حالتي  $H_{ea}^{\circ}$ ,  $H_f^{\circ}$  تشير إلى ما يحدث في الدورة هو عكس التعريف المستخدم آنفاً.

واستخدمت للدورة أوصاف مختلفة للتعبير عن التغيرات الإنثالبية الجزيئية كما نجدها في الجدول (٨).

#### جدول (٨) : التغيرات الإنثالبية الجزيئية

الرمز	وصف للتغير الإنثالبي
$\Delta H_f$	تكون المركب الجامد من عناصر متفاعلة
$\Delta H_{a,m}$	تحول الفلز الجامد إلى ذرات غازية
$\Delta H_{a,n}$	تحول جزيئات $X_2$ لا فلزية إلى ذرات غازية
$\Delta H_{ion}$	تأين ذرات فلزية غازية
$\Delta H_{ea}$	تحول أيونات غازية سالبة إلى ذرات (الألفة الإلكترونية)
$\Delta H_{xtal}$	تحول أيونات غازية إلى بلورة (طاقة بلورية)

ونلاحظ هنا أن  $\Delta H_{a,m}$  تعبر عن طاقة التسامي  $\Delta H_{sub}$  لعنصر في حالته الجامدة القياسية، حيث يتسامى مباشرة إلى ذرات أحادية غازية. كما يلاحظ أيضاً أن  $\Delta H_{a,n}$  تتساوى مع  $\frac{1}{2} \Delta H_{dis}$  (انظر جدول طاقات تفكك الروابط) لعنصر يحتوي الجزيء فيه على ذرتين في حالته القياسية مثال:  $(F_2, Cl_2)$ . ولا ينطبق ذلك على كل من  $(I_2, Br_2)$ .



ولكي يمكننا توضيح دورة بورن – هابر نشير الى الشكل السابق (١٧) ونبدأ بالحالة رقم 1 عن مول من مركب جامد عند درجة حرارة (25 °C) وضغط جوي واحد، ثم ننتقل عبر الحالات رقم 2, 3, 4 ويستمر الانتقال حتى نعود ثانية الى الحالة رقم 1. ونظراً الى أن المحصلة النهائية عند إضافة انثاليات جميع الحالات (أو خطوات الدورة) تكون صفراً، لذلك يمكننا التعبير عن ذلك بالمعادلة التالية:

$$-\Delta H_f + \Delta H_{a,m} + \Delta H_{a,n} + \Delta H_{ion} + (-\Delta H_{ea}) + \Delta H_{xtal} = 0$$

ولقد استخدمت هذه المعادلة لحساب انثالي الألفة الإلكترونية  $\Delta H_{ea}$  والتي واجه العلماء صعوبة في تحديد قيمتها عند بداية تطبيق دورة بورن – هابر والمعادلة المستخدمة تأخذ الشكل التالي :

$$\Delta H_{ea} = -\Delta H_f + \Delta H_{a,m} + \Delta H_{a,n} + \Delta H_{ion} + \Delta H_{xtal}$$

وقد تأكد فيما بعد الإتفاق بين قيمة  $\Delta H_{ea}$  المحسوبة بدورة بورن – هابر مع القيمة المحسوبة من تجارب قياسها. ويستفاد الآن من دورة بورن – هابر في إيجاد طاقة البلورات وقيم حرارية أخرى لم يسبق الحصول عليها من قبل. وكان من أهم تطبيقاتها إيجاد قيم حرارية لبلورات هاليدات العناصر القلوية (مثل : NaCl, KBr... بدقة متناهية غير أن هذه الدقة لم تتوفر في حسابات تتعلق بالبلورات الخاصة بعناصر أخرى.

ونلخص فيما يلي طريقة حساب  $\Delta H_{xtal}$  لمركب يوديد الروبيديوم RbI

$$-\Delta H_{xtal} = -\Delta H_f + \Delta H_{a,m} + \Delta H_{a,n} + \Delta H_{ion} + (-\Delta H_{ea}) +$$

$$\Delta H_{xtal} = \Delta H_f - \Delta H_{a,m} - \Delta H_{a,n} - \Delta H_{ion} + \Delta H_{ea}$$

$$\Delta H_{xtal} = -328.4 - 85.8 - 106.8 - 403.0 + 295.3$$

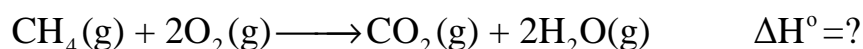
$$\Delta H_{xtal} = -628.7 \text{ kJ/mol}$$

وقد اتفقت طاقات الربط البلوري  $\Delta H_{xtal}$  من دورة بورن – هابر مع القيم المحسوبة بطرق مختلفة.

## تطبيقات إضافية محلولة على فصل الكيمياء الحرارية

## مثال (٦٨)

احسب حرارة تفاعل احتراق الميثان :



إذا علمت أن حرارات التشكل (التكوين) القياسية للمواد المتفاعلة والنتيجة عن التفاعل هي :

المركب	CO <sub>2</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)	CH <sub>4</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)
ΔH°(kJ/mol)	- 393.5	0	- 74.9	- 241.8

## الحل

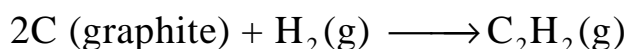
$$\Delta H^\circ = [(\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) + 2\Delta H_f^\circ(\text{O}_2)]$$

$$\Delta H^\circ = [(- 393.5) + 2(- 241.8)] - [(-74.9) + 2(0)]$$

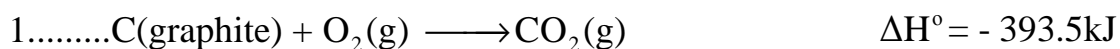
$$\Delta H^\circ = - 877.1 + 74.9 = - 802.2 \text{ kJ}$$

## مثال (٦٩)

احسب قيمة ΔH° للتفاعل التالي :

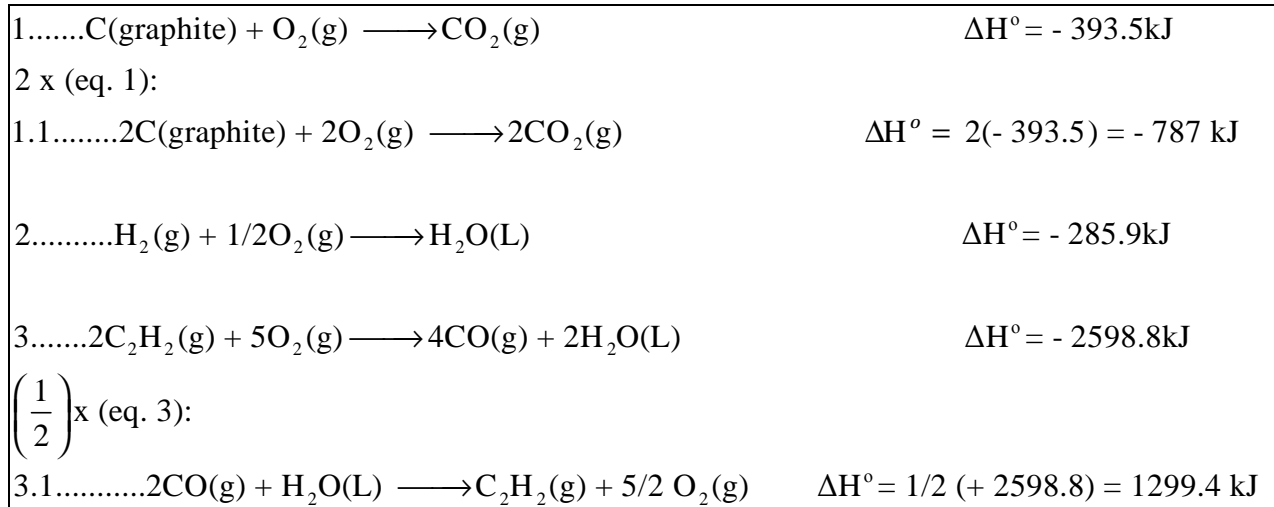


إذا علمت أن :

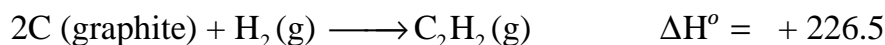
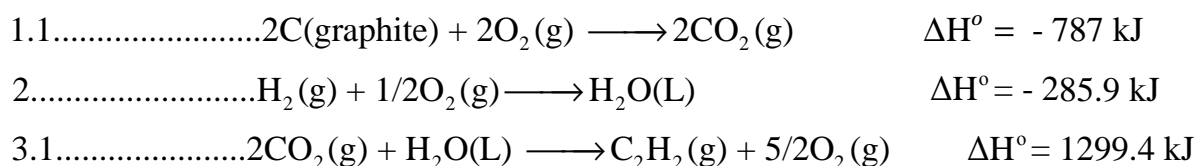


## الحل

نقوم بعمل التعديلات اللازمة على التفاعلات السابقة من أجل أن يعطي مجموعها المعادلة الرئيسية :



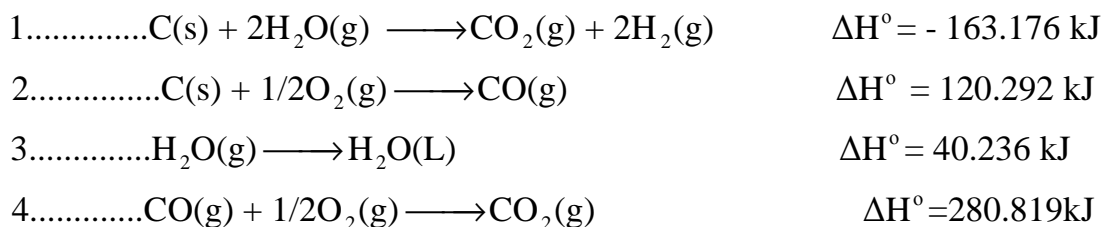
وبجمع المعادلات التي طرأ عليها تغيير (1.1, 3.1) والتي لم تتغير (2) نحصل على :



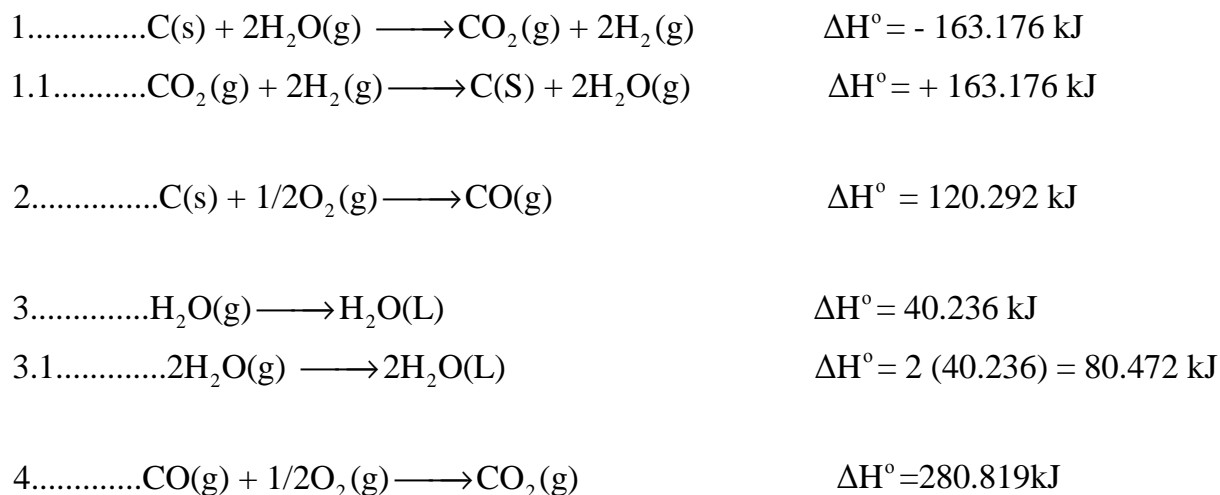
## مثال (٧٠)

احسب قيمة  $\Delta H^\circ$  للتفاعل التالي:  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{L})$

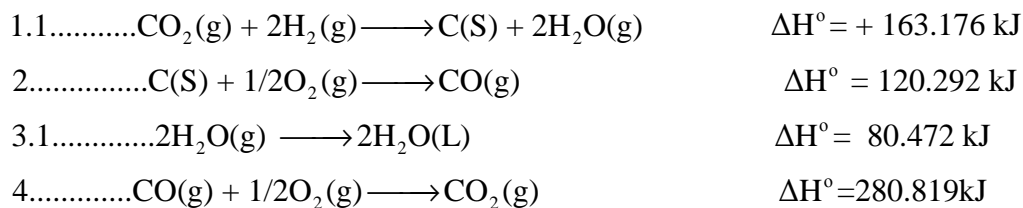
إذا علمت أن :



## الحل



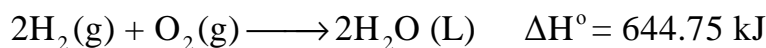
وبجمع المعادلات التي تغيرت والتي لم يطرأ عليها أي تغيير (1.1, 2, 3.1, 4) :



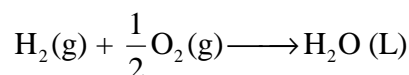
## الفصل السابع: الكيمياء الحرارية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

وهذه القيمة  $\Delta H^\circ = 644.75 \text{ kJ}$  هي للمعادلة:



أي لاثنتين مول من الماء وبالتالي فإنه لحساب التغير في الإنثالبي لتكون مول واحد من الماء أي للمعادلة التالية :

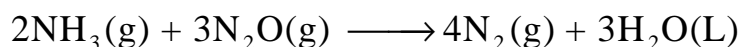


فإن قيمة حرارة التفاعل هي :

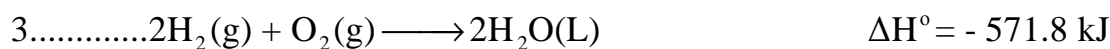
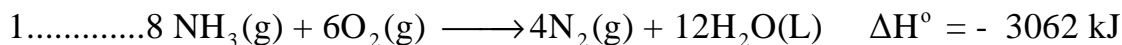
$$\Delta H^\circ = \left(\frac{1}{2}\right) \times 644.75 = + 322.375 \text{ kJ}$$

### مثال (٧١)

احسب قيمة  $\Delta H^\circ$  للتفاعل التالي:

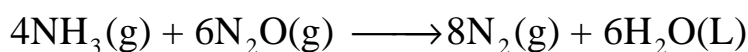


علماً بأن :

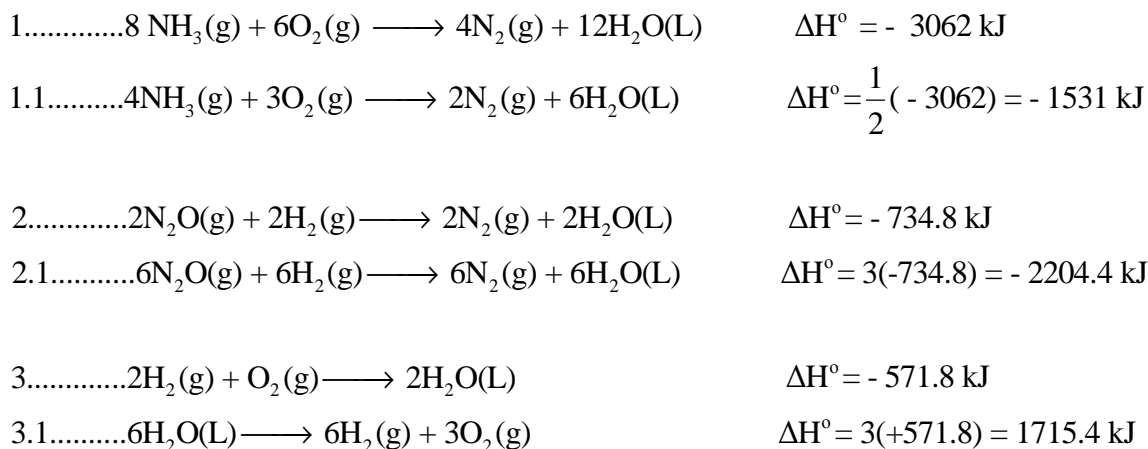


### الحل

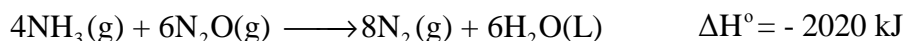
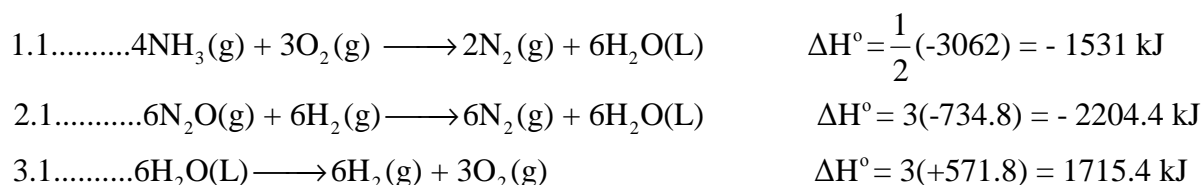
للتبسيط نضرب المعادلة الرئيسية باثنين لتصبح :



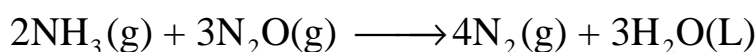
وبإجراء التعديلات اللازمة على المعادلات كالتالي :



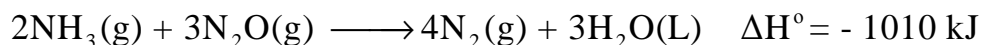
وبجمع المعادلات التي طرأ عليها تغير (1.1, 2.1, 3.1) نحصل على :



وللحصول على حرارة التفاعل للمعادلة الرئيسية :



نقسم القيمة على اثنين أي تصبح حرارة التفاعل :

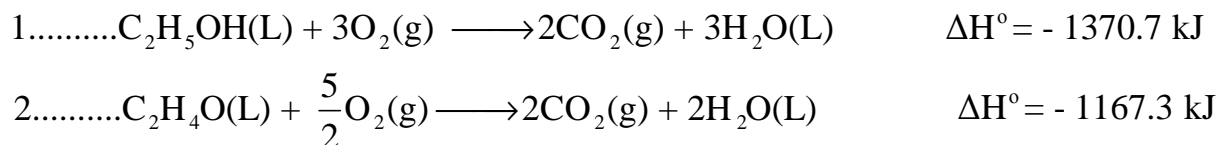


### مثال (٧٢)

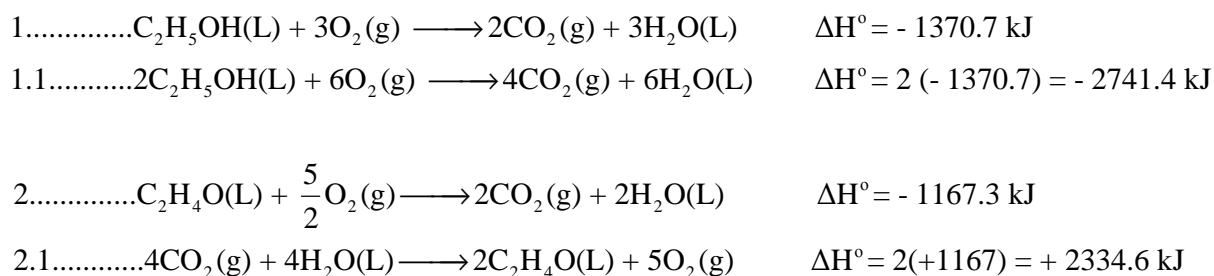
احسب قيمة ΔH° للتفاعل :



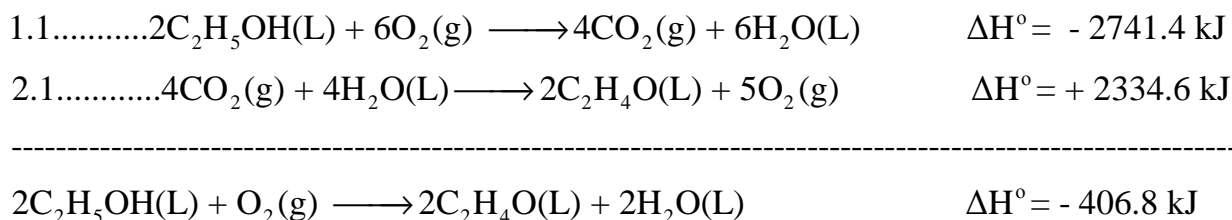
علماً بأن :



## الحل



وبجمع المعادلتين (1.1, 2.1) نحسب التغير في الإنثالبي للتفاعل الرئيس (المطلوب) :

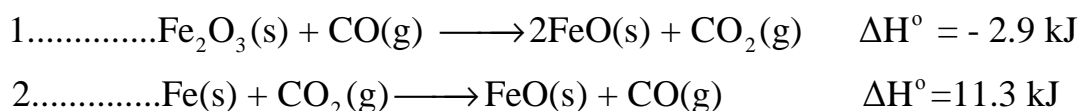


## مثال (٧٣)

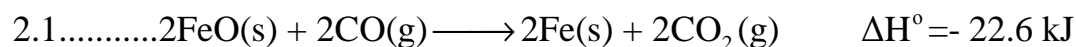
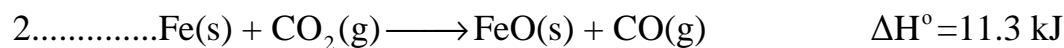
احسب قيمة  $\Delta H^\circ$  للتفاعل التالي :



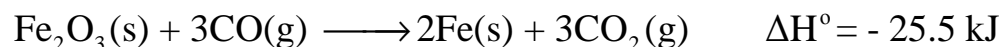
علماً بأن :



## الحل

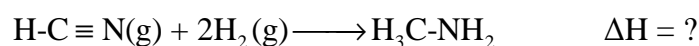


وبجمع المعادلتين (1, 2.1) :



## مثال (٧٤)

احسب قيمة  $\Delta H^\circ$  للتفاعل التالي :



إذا علمت أن متوسط طاقة الربط بوحدة kJ/mol :

الرابطة	C-N	H-H	N-H	C-H	C≡N
متوسط طاقة الربط	293	435	389	414	879

## الحل

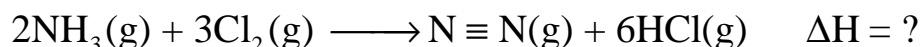
$$\Delta H^\circ = [\text{BE}(\text{C-H}) + \text{BE}(\text{C}\equiv\text{N}) + 2\text{BE}(\text{H-H})] - [3\text{BE}(\text{C-H}) + \text{BE}(\text{C-N}) + 2\text{BE}(\text{N-H})]$$

$$\Delta H^\circ = [(414) + (879) + (2 \times 435)] - [(3 \times 414) + (293) + (2 \times 389)]$$

$$\Delta H^\circ = [2163] - [2313] = - 150 \text{ kJ}$$



## مثال (٧٥)

احسب قيمة  $\Delta H^\circ$  للتفاعل التالي :

علماً بأن متوسط طاقة الرابطة بوحدة kJ/mol :



## الحل

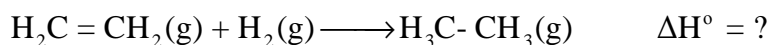
$$\Delta H = [2 \times 3 \text{ BE}(\text{N-H}) + 3 \text{ BE}(\text{Cl-Cl})] - [\text{BE}(\text{N} \equiv \text{N}) + 6 \text{ BE}(\text{H-Cl})]$$

$$\Delta H = [(6 \times 389) + (3 \times 243)] - [(941) + (6 \times 431)]$$

$$\Delta H = 3063 - 3527$$

$$\Delta H = -464 \text{ kJ}$$

## مثال (٧٦)

احسب قيمة  $\Delta H^\circ$  للتفاعل التالي :

علماً بأن متوسط طاقة الرابطة بوحدة kJ/mol :

الرابطة	C-H	C = C	H-H	C-C
متوسط طاقة الربط	414	619	435	347

## الحل

$$\Delta H^\circ = [4\text{BE}(\text{C - H}) + \text{BE}(\text{C = C}) + \text{BE}(\text{H - H})] - [6\text{BE}(\text{C - H}) + \text{BE}(\text{C - C})]$$

$$\Delta H^\circ = [(4 \times 414) + (619) + (435)] - [(6 \times 414) + (347)]$$

$$\Delta H^\circ = 2710 - 2831$$

$$\Delta H^\circ = -121 \text{ kJ}$$

## مثال (٧٧)

إذا أضيفت 25 g من معدن عند درجة حرارة 90 °C إلى 50 g من الماء عند درجة حرارة 25 °C، فإن درجة حرارة الماء ترتفع إلى 29.8 °C، فإذا علمت أن الحرارة النوعية للماء تساوي 4.184 J/g.°C فاحسب الحرارة النوعية للمعدن.

## الحل

كمية الحرارة المفقودة من قبل المعدن = - ( كمية الحرارة المكتسبة ):

$$q_{\text{metal}} = - q_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$(S \cdot m \cdot \Delta t)_{\text{metal}} = - (S \cdot m \cdot \Delta t)_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$(S \times 25 \times (29.8 - 90)) = - (4.184 \times 50(29.8 - 25))$$

$$S = \frac{-(4.184 \times 50(29.8 - 25))}{25 \times (29.8 - 90)}$$

$$S = \frac{-1004.16}{-1505}$$

$$S = 0.665 \text{ J/g.C}$$

## مثال (٧٨)

نقلت قطعة من الحديد الصلب من الفرن عند 152 °C وغمرت في 125 g من الماء عند درجة حرارة 24.8 °C فارتفعت درجة الماء إلى 40.3 °C فما هي كتلة قطعة الصلب. علماً بأن الحرارة النوعية للحديد الصلب تساوي (0.12 J/g °C)، والحرارة النوعية للماء (4.184 J/g °C).

**الحل**

كمية الحرارة المفقودة = - (كمية الحرارة المكتسبة)

$$q_{\text{Fe}} = - q_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$(S \cdot m \cdot \Delta t)_{\text{Fe}} = - (S \cdot m \cdot \Delta t)_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$(0.12 \times m \times (40.3 - 152)) = - (4.184 \times 125 \times (40.3 - 24.8))$$

$$m = \frac{- (4.184 \times 125 \times (40.3 - 24.8))}{0.12 \times (40.3 - 152)}$$

$$m = \frac{- 8106.5}{- 13.404}$$

$$m = + 604.78 \text{ g}$$

**مثال (٧٩)**

وضعت 5g من الحديد حرارته 90 °C وحرارته النوعية (0.6 J/g °C) في إناء يحتوي على 50 g من الماء عند 25 °C وحرارته النوعية (4.184 J/g °C) فاحسب درجة الحرارة النهائية.

**الحل**

كمية الحرارة المفقودة = - (كمية الحرارة المكتسبة)

$$q_{\text{Fe}} = - (q_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$(S m \Delta t)_{\text{Fe}} = - (S m \Delta t)_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$(0.5 \times 5 \times (t_2 - 90)) = - (4.184 \times 50 \times (t_2 - 25))$$

$$3t_2 - 270 = - (209.2 t_2 - 5230)$$

$$3t_2 - 270 = - 209.2t_2 + 5230$$

$$3 t_2 + 209.2 t_2 = 5230 + 270$$

$$212.2 t_2 = 5500$$

$$t_2 = 25.62 \text{ g}$$

## مثال (٨٠)

ألقيت قطعة من الألمنيوم وزنها 35 g ودرجة حرارتها 100 °C في 32 g من الماء درجة حرارتها 23.75 °C فما هي درجة الحرارة النهائية للماء إذا علمت أن الحرارة النوعية للألمنيوم 0.914 J/g °C، والحرارة النوعية للماء 4.184 J/g °C

## الحل

كمية الحرارة المفقودة = - (كمية الحرارة المكتسبة)

$$q_{Al} = -(q_{H_2O})$$

$$(S m \Delta t)_{Al} = -(S m \Delta t)_{H_2O}$$

$$(0.914 \times 35 (t_2 - 100)) = - (4.184 \times 32 \times (t_2 - 23.75))$$

$$31.99 t_2 - 3199 = -133.888 t_2 + 3179.84$$

$$31.99 t_2 + 133.888 t_2 = 3199 + 3179.84$$

$$165.878 t_2 = 6378.84$$

$$t_2 = \frac{6378.84}{165.878}$$

$$t_2 = 38.455 \text{ } ^\circ\text{C}$$

## مثال (٨١)

إذا أعطيت التفاعل التالي :  $2Al_2O_3(s) \longrightarrow 4Al(S) + 3O_2(g)$   $\Delta H^\circ = 333.9 \text{ kJ}$

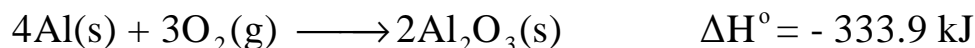
أ) احسب حرارة تكوين مول واحد من  $Al_2O_3$  الصلب

ب) احسب حرارة تكوين (10 g) من  $Al_2O_3$  الصلب

علماً بأن الكتل الذرية (Al = 27, O = 16).

## الحل

أ) المعادلة في السؤال تمثل تكوين الألومينيوم الصلب ولا تمثل تكوين  $\text{Al}_2\text{O}_3$  الصلب، لذلك فإن المعادلة الممثلة لتكوينه هي عكس المعادلة السابقة أي :



ومنه فإن كمية الحرارة الناتجة عن تكوين  $2\text{mol Al}_2\text{O}_3$  هي  $(- 333.9 \text{ kJ})$  ، ولحساب كمية الحرارة لمول واحد فإننا نقسم هذه الكمية على 2 :

$$\Delta\text{H}^\circ = \frac{- 333.9}{2}$$

$$\Delta\text{H}^\circ = - 166.95 \text{ kJ/mol}$$

ب) حساب حرارة تكوين (10 g) من أكسيد الألومينيوم  $\text{Al}_2\text{O}_3$  الصلب :  
لحل هذه المسألة فإننا نحول الكمية بالجرامات الى كمية بالمولات حيث :

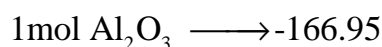
$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\text{Mw}_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$$

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{10 \text{ g}}{((2 \times 27) + (3 \times 16))}$$

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{10 \text{ g}}{102 \text{ g/mol}}$$

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.098 \text{ mol}$$

وبالتالي فإن كمية الحرارة الناتجة من تكون  $(0.098 \text{ mol Al}_2\text{O}_3)$  هي :

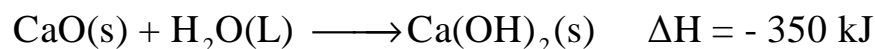


$$\Delta\text{H}^\circ = \left( \frac{- 166.95 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} \right) \times 0.098 \text{ mol}$$

$$\Delta\text{H}^\circ = - 16.36 \text{ kJ}$$

## مثال (٨٢)

لديك التفاعل التالي :



(أ) احسب حرارة التفاعل لجرام واحد من CaO

(ب) احسب حرارة التفاعل المصاحبة لإنتاج 100 g من Ca(OH)<sub>2</sub>

(علماً بأن الكتل الذرية (Ca = 40, O = 16, H = 1))

## الحل

في الفقرتين (أ، ب) نحول الكمية بالجرام الى الكمية بالمولات :

$$Mw_{\text{CaO}} = 40 + 16 = 56 \text{ g/mol}$$

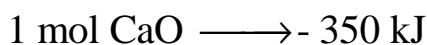
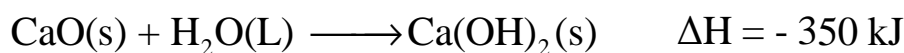
$$Mw_{\text{Ca(OH)}_2} = 40 + 2(16 + 1) = 74 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{CaO}} = \frac{m_{\text{CaO}}}{Mw_{\text{CaO}}} = \frac{1}{56} = 0.018 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{m_{\text{Ca(OH)}_2}}{Mw_{\text{Ca(OH)}_2}} = \frac{100 \text{ g}}{74 \text{ g/mol}} = 1.35 \text{ g}$$

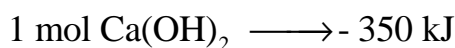
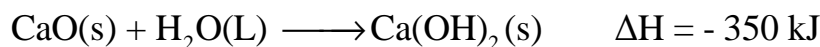
(أ) حساب حرارة التفاعل لجرام واحد من CaO (0.018 mol) :

من المعادلة :



$$\Delta H^\circ = \left( \frac{- 350 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} \right) \times (0.018 \text{ mol}) = - 6.3 \text{ kJ}$$

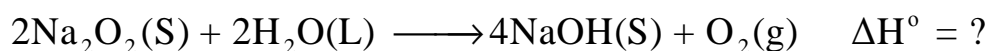
ب) حساب حرارة التفاعل المصاحبة لإنتاج 100 g Ca(OH)<sub>2</sub> (1.35 mol) :  
من المعادلة :



$$\Delta H^\circ = \left( \frac{- 350 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} \right) \times (1.35 \text{ mol}) = - 472.5 \text{ kJ}$$

### مثال (٨٣)

أ) احسب قيمة التغير في الإنثالبي التالي:



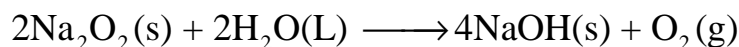
إذا علمت أن :

المادة	NaOH(S)	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (S)	H <sub>2</sub> O(L)
$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	- 426.8	- 504.6	- 286

ب) احسب كمية الحرارة المنطلقة من تفاعل 25 g من Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ؟  
(علماً بأن الكتل الذرية: Na = 23, O = 16)

### الحل

أ) حساب قيمة التغير في الإنثالبي للتفاعل :



$$\Delta H^\circ = [4\Delta H_f^\circ (\text{NaOH(s)})] - [2\Delta H_f^\circ (\text{Na}_2\text{O}_2\text{(s)}) + 2\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O(L)})]$$

$$\Delta H^\circ = [4 \times (- 426)] - [2 \times (- 504.6) + 2 \times (- 286)]$$

$$\Delta H^\circ = [- 1704] - [-1009.2 - 572]$$

$$\Delta H^\circ = - 122.8 \text{ kJ}$$

(ب) نحول أولاً كمية المادة بالجرامات الى كمية المادة بالمولات كما يلي :

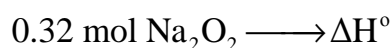
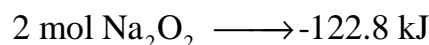
$$n_{\text{Na}_2\text{O}_2} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{O}_2}}{Mw_{\text{Na}_2\text{O}_2}}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{O}_2} = \frac{25 \text{ g}}{(2 \times 23 + 2 \times 16)}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{O}_2} = \frac{25 \text{ g}}{78 \text{ g mol}^{-1}} = 0.32 \text{ mol}$$

ولحساب كمية الحرارة المنطلقة من 25 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.32 mol) :

من المعادلة :



$$\Delta H^\circ = \left( \frac{-122.8 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} \right) \times (0.32 \text{ mol})$$

$$\Delta H^\circ = -19.65 \text{ kJ}$$

### مثال (٨٤)

إذا احترقت كمية من مركب النفثالين (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) في مسعر عند حجم ثابت يحتوي على

(2000 g) من الماء، فإن درجة الحرارة ترتفع من 20.17 °C الى 25.84 °C ، فإذا

علمت أن السعة الحرارية للمسعر تساوي 1.80 kJ/°C

علماً بأن الحرارة النوعية للماء (4.184 J/g °C) ، (الكتل الذرية : C = 12, H = 1).

(أ) احسب الحرارة المنطلقة نتيجة احتراق 1.435 g من النفثالين.

(ب) احسب كمية الحرارة الناتجة من احتراق مول واحد من النفثالين.



## الحل

أ) نحول كمية المادة من جرامات الى مولات :

$$n_{C_{10}H_8} = \frac{m_{C_{10}H_8}}{Mw_{C_{10}H_8}}$$

$$n_{C_{10}H_8} = \frac{1.435 \text{ g}}{(10 \times 12 + 8 \times 1)}$$

$$n_{C_{10}H_8} = \frac{1.435 \text{ g}}{128 \text{ g/mol}}$$

$$n_{C_{10}H_8} = 0.0112 \text{ mol}$$

وبتطبيق العلاقة :

كمية الحرارة المفقودة =

- (كمية الحرارة المكتسبة من قبل المسعر + كمية الحرارة المكتسبة من قبل الماء)

$$q_v = - \{ [(q_{H_2O})] + [ (q_{Cal})] \}$$

$$q_v = - \{ [(\rho m \Delta t)_{H_2O}] + [(C \Delta t)_{Cal}] \}$$

$$q_v = - \{ [(4.184 \times 2000 \times (25.84 - 20.17))] + [(1.8 \times 10^{-3} \times (25.84 - 20.17))] \}$$

$$q_v = - 57652.56 \text{ J}$$

$$q_v = - 57.65 \text{ kJ}$$

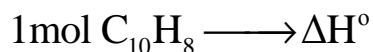
ب) حساب كمية الحرارة المنطلقة من احتراق مول واحد من النفثالين :

من المسألة في الفقرة (أ) السابقة فإن كمية الحرارة الناتجة من  $n_{C_{10}H_8} = 0.0112 \text{ mol}$

تساوي (-57.65 kJ) إذاً :

## الفصل السابع: الكيمياء الحرارية

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري



$$\Delta H^\circ = \left( \frac{-57.65\text{kJ}}{0.0112\text{mol}} \right) \times 1 \text{ mol}$$

$$\Delta H^\circ = -5147.32 \text{ kJ}$$

### اختر الإجابة الصحيحة فيما يلي :

#### مثال (٨٥)

إذا كان إنثالبي المواد الناتجة في تفاعل كيميائي أعلى من إنثالبي المواد المتفاعلة فإن التفاعل :

- (أ) طارد للحرارة      (ب) ماص للحرارة      (ج) يتم عند حجم ثابت      (د) يكون روابط أقوى

#### مثال (٨٦)

إذا كانت الحرارة اللازمة لتبخير مول واحد من  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(L)}$  عند حجم ثابت تساوي 854 J عند ضغط 1 atm ودرجة حرارة  $78^\circ\text{C}$  فإن حرارة تبخير 1g من  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(L)}$  عند نفس الظروف هي :

- (أ) -1640 J      (ب) 791.56 J      (ج) 18.56 J      (د) 854 J

#### مثال (٨٧)

إشارة  $\Delta H$  للتفاعل التالي :  $\text{H}_2\text{O(S)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O(L)}$  :

- (أ) سالبة والتغير طارد للحرارة      (ب) سالبة والتغير ماص للحرارة  
(ج) موجبة والتغير طارد للحرارة      (د) موجبة والتغير ماص للحرارة

## مثال (٨٨)

أي التغيرات التالية طاردة للحرارة :

- (أ) تحول 1g من الماء إلى بخار عند 100 °C  
 (ب) تحول 1g من الماء إلى ثلج عند 0 °C  
 (ج) انصهار 1g من الثلج عند درجة 10 °C  
 (د) كلها طاردة للحرارة.

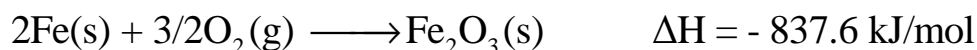
## مثال (٨٩)

تمثل  $\Delta H$  للتفاعل التالي :  $\Delta H = - 283 \text{ kJ}$   
 $\text{CO(g)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$

- (أ) إنثاليبي تكوين  $\text{CO}_2$  (ب) إنثاليبي احتراق  $\text{CO}_2$  (ج) إنثاليبي احتراق الكربون (د) إنثاليبي احتراق CO

## مثال (٩٠)

من المعادلة التالية :



(الكتلة الذرية 56 Fe)

تكون كمية الحرارة المنطلقة عند حرق 0.2 g من الحديد بوحدة kJ :

- (أ) 3.0 (ب) 1.5 (ج) 8.2 (د) 16

## مثال (٩١)

عند قياس قيمة انثاليبي التكوين القياسي ( $\Delta H_f^\circ$ ) فإن جميع المواد لا بد وأن تكون عند

الظروف التالية :

- (أ)  $t = 0^\circ\text{C}$ ,  $V = 1 \text{ L}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$   
 (ب)  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 1 \text{ L}$   
 (ج)  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$   
 (د)  $V = 1 \text{ L}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$

## مثال (٩٢)

تكون  $(\Delta H_f^\circ \neq 0)$  لجميع المواد التالية ما عدا :



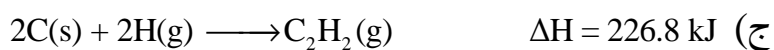
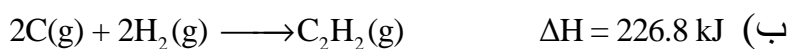
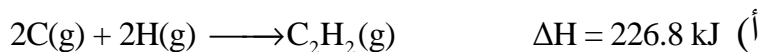
## مثال (٩٣)

تكون قيمة  $(\Delta H_f^\circ = 0)$  لجميع المواد التالية ما عدا :



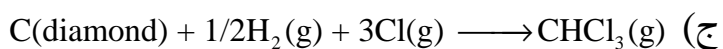
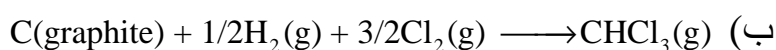
## مثال (٩٤)

يمثل تفاعل التكوين القياسي للمركب  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$  :



## مثال (٩٥)

أي من التفاعلات التالية يمثل تفاعل تكوين الكلوروفورم  $\text{CHCl}_3(\text{g})$  :



## مثال (٩٦)

عند تكون (1 g) من CO<sub>2</sub> من عناصره تحت الظروف القياسية ينطلق 8.955 kJ لذا فإن طاقة التكوين القياسي لـ CO<sub>2</sub> بوحدة kJ يساوي :

- أ) - 394      ب) - 284.4 kJ      ج) - 0.0203      د) - 413.6 kJ

## مثال (٩٧)

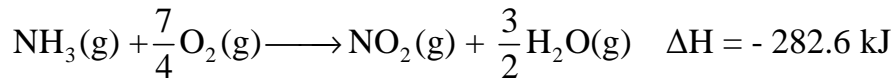
حسب التفاعل التالي :  $2\text{HBr(g)} \longrightarrow \text{H}_2\text{(g)} + \text{Br}_2\text{(g)} \quad \Delta\text{H} = + 72.4 \text{ kJ}$

فإن حرارة التكوين لبروميد الهيدروجين بوحدة kJ/mol تساوي :

- أ) 36.2      ب) 72.4      ج) - 36.2      د) - 72.4 kJ

## مثال (٩٨)

إذا كان لديك التفاعل التالي :



فإن التغير في المحتوى الحراري المصاحب لإنتاج مول واحد من (O<sub>2</sub>) في التفاعل المعاكس يساوي بوحدة kJ :

- أ) 161.5      ب) - 161.5      ج) 282.6      د) - 282.6

### الفصل الثامن

### الترموديناميك الكيميائي

### "الديناميكا الحرارية الكيميائية"

### CHEMICAL THERMODYNAMICS

#### مقدمة

توجد أنواع كثيرة من الطاقة مثل الطاقة الحرارية، الطاقة الكهربائية، الطاقة الميكانيكية، الطاقة الكيميائية، الطاقة المغناطيسية، الطاقة الحركية والطاقة السطحية وغير ذلك وتحت ظروف معينة يمكن لهذه الأنواع من الطاقة أن تتحول إلى بعضها البعض، وتهتم الديناميكا الحرارية بالبحث عن العلاقة بين هذه الأنواع المختلفة من الطاقة كما تهتم بانتقال الحرارة وكذلك الشغل المصاحب لبعض العمليات الكيميائية والفيزيائية.

يتكون مصطلح "Thermodynamics" من مقطعين، هما كلمة: "Thermo" أي الحرارة، وكلمة "dynamics" أي المتحرك، وبالتالي فإن هذا المصطلح يعني الحرارة المتحركة، والتي تتحول من شكل إلى آخر، وبالتالي فإن:

**الترموديناميك:** علم يهتم بدراسة الطاقة وتحولاتها، ويهدف نحو تحويل أكبر مقدار من الطاقة الحرارية الناتجة من احتراق الوقود إلى طاقة ميكانيكية، بمعنى آخر: تحسين كفاءة المحرك.

وبني هذا العلم على أساس التجربة الإنسانية الكبرى أن الطاقة موجودة، ولا يمكن خلقها أو فناؤها. ومن هذه الحقيقة أمكن استنباط علاقات رياضية مختلفة بين خواص المادة، التي تنطوي على امتصاص للحرارة.

وتعتمد دراسة الديناميكا الحرارية أساساً على ثلاثة تعميمات، تعرف بالقوانين الثلاثة للديناميكا الحرارية، وهي: القانون الأول، والقانون الثاني، والقانون الثالث للديناميكا الحرارية. وهذه القوانين الثلاثة لا تعتمد على أي نموذج أو أي نظرية خاصة بالتركيب الذري أو الجزيئي أو بطبيعة المادة، ولذلك فإن أي تطور يحدث في الأفكار والنظريات

## الفصل الثامن: التيرموديناميك الكيميائي

إعداد /د/ عمر بن عبد الله الهزاري

الحالية الخاصة بطبيعة الجزيئات لن يؤثر بأي طريقة على صحة أي نتيجة ديناميكية حرارية.

### فوائد التيرموديناميك :

يجيب علم التيرموديناميك على أسئلة مهمة مثل :

- لماذا تحدث التفاعلات الكيميائية؟
- لماذا تحدث بعض التفاعلات تلقائياً حتى اكتمالها، والبعض الآخر تتم جزئياً، وتفاعلات أخرى لا تحدث أبداً عند نفس الظروف؟
- ما هي تغيرات الطاقة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية سواءً في التفاعلات نفسها أو في الوسط المحيط بها؟

وعلم التيرموديناميك علم لا يهتم بعامل الزمن في التفاعلات، فهو ينبئ فقط فيما إذا كان تغير كيميائي معين (أو بصورة عامة تغير ما) قابل للحدوث أم لا دون أن يبين سرعة حدوث هذا التغير. فربما يكون التفاعل تلقائياً ويحدث ببطء شديد كصدأ الحديد مثلاً. وبعض التفاعلات قد يحتاج لحث بسيط لحدوثها كاحتراق الهيدروجين مع الأكسجين حيث لا يبدأ التفاعل إلا في وجود شرارة وقود. ومن صفات التفاعلات التلقائية أنها غير انعكاسية حيث لا يمكن تفكيك جزيء الماء مثلاً بعد تكوينه.

### تلقائية التفاعل

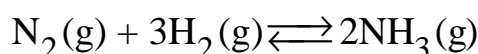
#### Spontaneity of Reaction

يعد علم الديناميكا الحرارية (التيرموديناميك) أحد فروع علم الكيمياء المهمة، والذي يمكن بواسطته دراسة (بشكل نظري) إمكانية حدوث تفاعل كيميائي من عدمه، أي أنه دون إجراء التجربة العملية يمكن أن نقرر ما إذا كانت مادتان كيميائيتان ستتفاعلان تلقائياً أم لا، مما يوفر كثيراً من الوقت والجهد والكلفة.

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

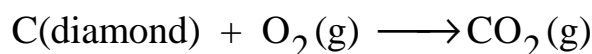
إعداد / د/ عمر بن عبد الله الهزاري

فباستخدام المبدأين العلميين المعروفين بالقانون الأول والقانون الثاني للديناميكا الحرارية، يستطيع الكيميائيون إقرار ما إذا كان هناك تفاعل كيميائي سيحدث (يمكن حدوثه بطريقة تلقائية في الظروف العادية)، وإقرار المدى الذي يبلغه هذا التفاعل. فعلى سبيل المثال، تحضير النشادر (الأمونيا) في الصناعة بتفاعل غازي الهيدروجين ( $H_2$ ) والنيتروجين ( $N_2$ ) طبقاً للمعادلة :



وباستخدام جداول الكيموحرارية، يمكن الإستنتاج أنه عند خلط غاز الهيدروجين مع غاز النيتروجين بنسبة (1 : 3) عند درجة حرارة ( $450\text{ }^\circ\text{C}$ ) وتحت ضغط ( $10\text{ atm}$ )، فإن الضغط الجزئي للأمونيا يصل الى ( $0.204\text{ atm}$ )، وأن كمية الحرارة الناتجة عن هذا التفاعل تساوي ( $13.37\text{ kCal}$ ).

ولكن علم الديناميكا الحرارية بمفرده لا يبين - مع الأسف - الوقت المطلوب لحدوث التفاعل الكيميائي. فمثلاً، يتنبأ علم الديناميكا الحرارية بأن أكسدة ألماس (بلورات نقية من الكربون) تحت ظروف عادية من الممكن أن تحدث، أي أن التفاعل تلقائي. وبمعنى آخر يتنبأ علم الديناميكا الحرارية بأن التفاعل التالي يحدث عند درجة حرارة الغرفة :



ولكننا نعلم جيداً بأن هذا التفاعل لا يحدث بسرعة من الممكن ملاحظتها تحت الظروف العادية، أي أن هذا التفاعل يستغرق وقتاً طويلاً جداً لكي يحدث.

وهكذا يمكن القول بأن الفائدة المرجوة من دراسة قوانين الديناميكا الحرارية الكيميائية، هي أنها تمكننا من القول بإمكانية حدوث تفاعل كيميائي معين أو عدم حدوثه.

والتفاعل الذي يحدث من ذات نفسه في الظروف العادية يعرف بالتفاعل التلقائي.

ويمكن الإستفادة من الديناميكا الحرارية في تحديد نوعية التفاعل التلقائي، وكذلك موضع الإتزان في التفاعل الكيميائي.



## الفصل الثامن: التيرموديناميك الكيمائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وفي الحقيقة فإن علم الديناميكا الحرارية لا يعطينا أية معلومات كذلك عن ميكانيكية التفاعلات التلقائية، وتجيب عن مثل هذه التساؤلات دراسة حركية التفاعلات (الحركية الكيميائية)، فهناك بعض التغيرات التلقائية التي تحدث ببطء شديد، فنجد أن الصورة التأسلية الثابتة لعنصر الكربون عند الظروف العادية هي الجرافيت وليس الألماس، والتحول من الألماس الى الجرافيت هي عملية تلقائية من الوجهة الديناميكية الحرارية، وهذا التحول من البطء بمكان بحيث لا يمكن أن يلاحظ عند درجات الحرارة والضغط العادية ويحتاج الى ملايين السنين.

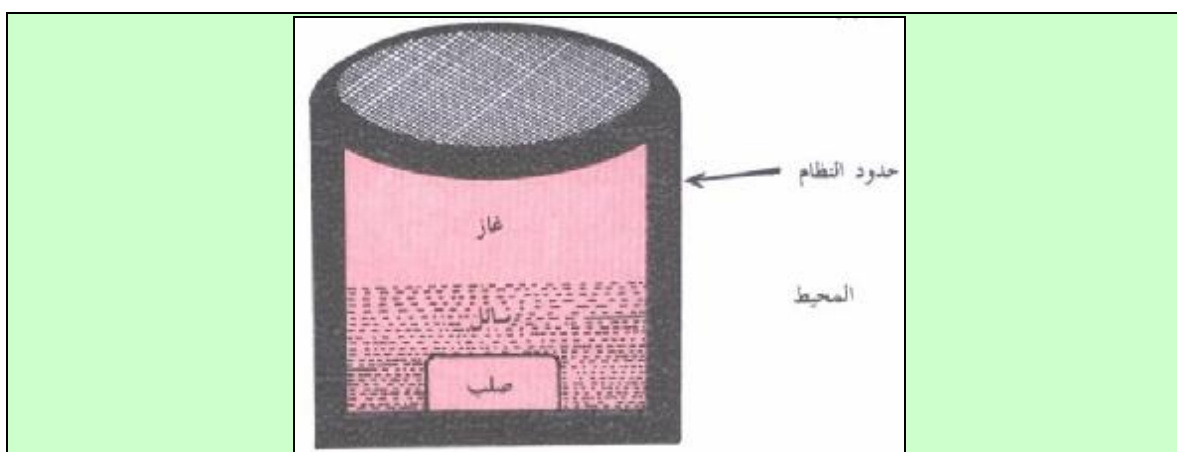
### تعريف أساسية

#### Basic Definitions

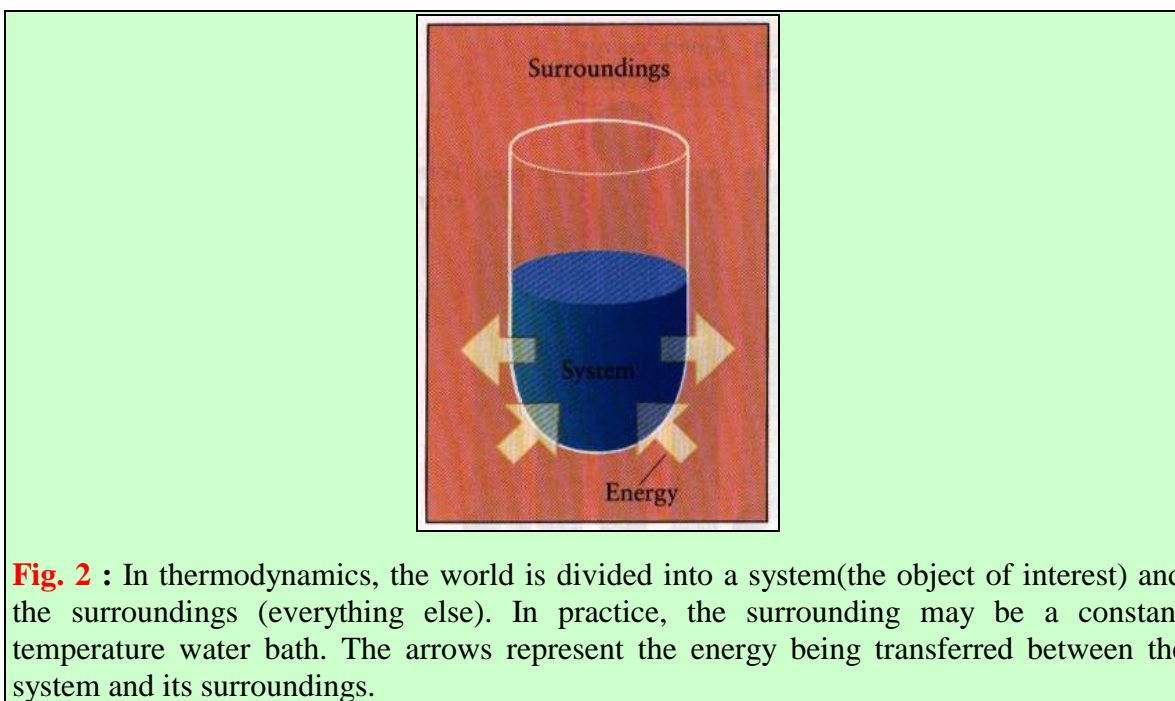
### النظام التيرموديناميكي وأنواعه

#### Thermodynamic System and its Types

النظام التيرموديناميكي عبارة عن جزء معين من الكون يتكون من المادة أو المواد المشتركة في التغيرات الكيميائية والفيزيائية معزولة بحدود معينة قد تكون حقيقية أو تخيلية وذلك من أجل دراسة تأثير المتغيرات المختلفة على محتويات النظام. ويسمى كل ما تبقى خارج حدود النظام بالمحيط (surroundings) كما يتضح من الشكل (١).



شكل (١) : النظام كل شيء داخل الحدود (المادة الغازية، السائلة، الصلبة) أما المحيط فهو كل شيء خارجها. وتمثل جدران الحاوي للنظام الحدود الفاصلة بين النظام والمحيط.



**Fig. 2 :** In thermodynamics, the world is divided into a system (the object of interest) and the surroundings (everything else). In practice, the surrounding may be a constant temperature water bath. The arrows represent the energy being transferred between the system and its surroundings.

وقد توجد علاقة بين النظام والوسط المحيط به، حيث يؤثر كل منهما في الآخر. وبما أن أي نظام لا يخلو من كونه مادة وطاقة، فإنه يمكن أن يحدث تأثير متبادل بين النظام ووسطه المحيط، من خلال المادة أو الطاقة أو كليهما.

### أصناف الأنظمة

#### System's Types

يمكن تقسيم النظام الى ثلاثة أنواع، وهي :

(١) نظام مفتوح (٢) نظام مغلق (٣) نظام معزول.

#### (١) النظام المفتوح (Open System) :

ويكون النظام مفتوحاً إذا كان يتبادل المادة والطاقة مع الوسط المحيط. ويمثل لذلك النظام بإناء معدني يحتوي على ماء يغلي، فإنه يلاحظ أن مادة النظام، وهي الماء، تتصاعد على هيئة بخار ينتقل الى الوسط المحيط من حوله، كما أن حرارة الماء

## الفصل الثامن: التيرموديناميك الكيمياء

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

طاقة) تتسرب الى الوسط المحيط. ويقال أن هذا النظام قد بادل كلاً من مادته وطاقته مع الوسط المحيط.  
ومن أمثلة هذا النظام أيضاً، جميع التفاعلات الكيميائية التي تتم في المعمل، وتجرى في أنية مفتوحة.

### (٢) النظام المغلق Closed System :

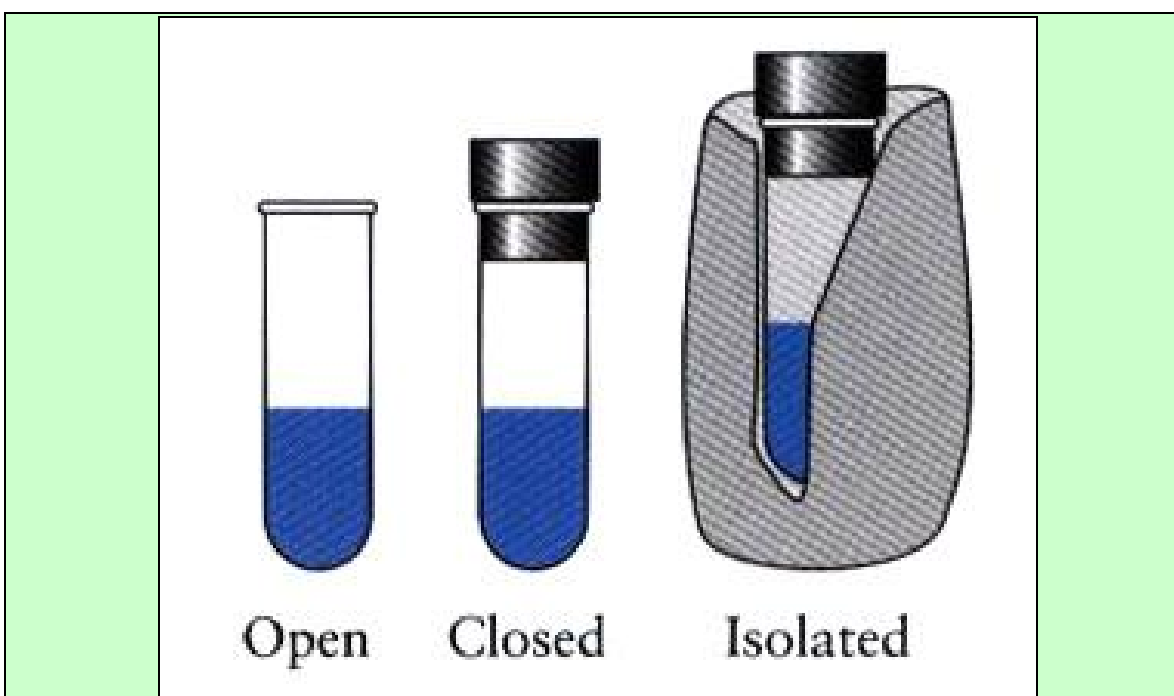
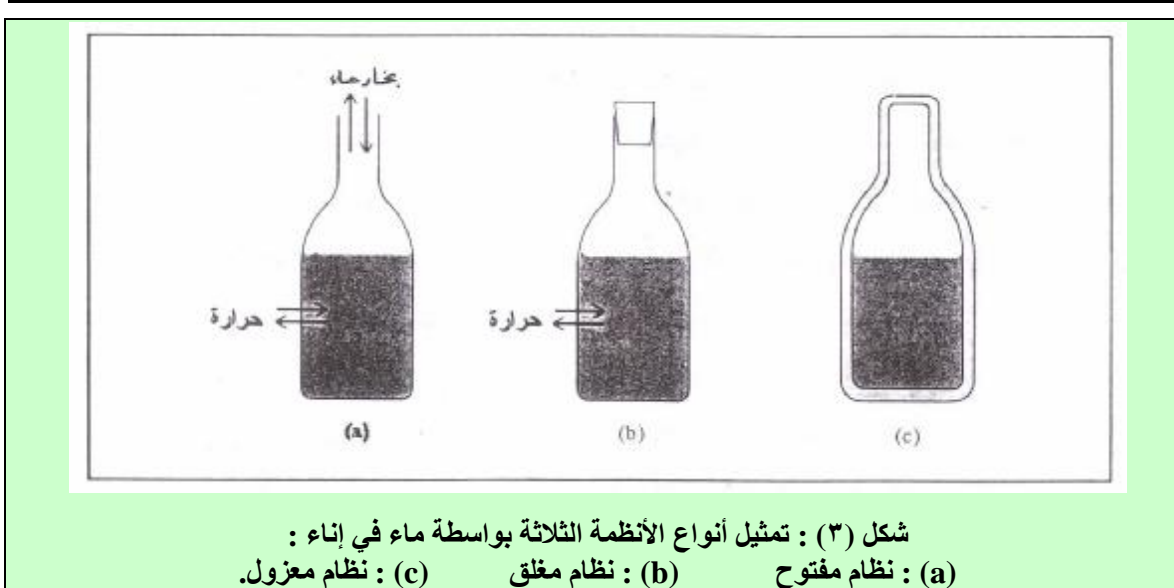
ويكون النظام مغلقاً إذا كانت حدود النظام تسمح بتبادل الطاقة فقط على شكل حرارة وشغل مع المحيط بشرط أن لا تتغير كمية المادة في النظام.  
ويمثل لذلك النظام بماء يغلي موضوع في إناء معدني مغلق بإحكام، ففي هذه الحالة يلاحظ أن حرارة الماء تتسرب الى الوسط المحيط، بينما الماء (وهو مادة النظام) لا ينتقل الى الوسط المحيط. ويقال إن هذا النظام قد بادل طاقته فقط، دون مادته مع الوسط المحيط.  
ومن أمثلة هذا النظام أيضاً، جميع التفاعلات الكيميائية التي تتم في المعمل، وتجرى في أنية مغلقة ذات جدار موصل للحرارة.

### (٣) النظام المعزول Isolated System :

ويكون النظام معزولاً إذا كانت حدود النظام لا تسمح بتبادل المادة أو الطاقة مع المحيط أي أن النظام لا يتأثر أبداً بالمحيط.  
ويمثل لهذا النظام بالترمس، حيث أنه يحفظ حرارة النظام ومادته من التسرب الى الوسط المحيط.

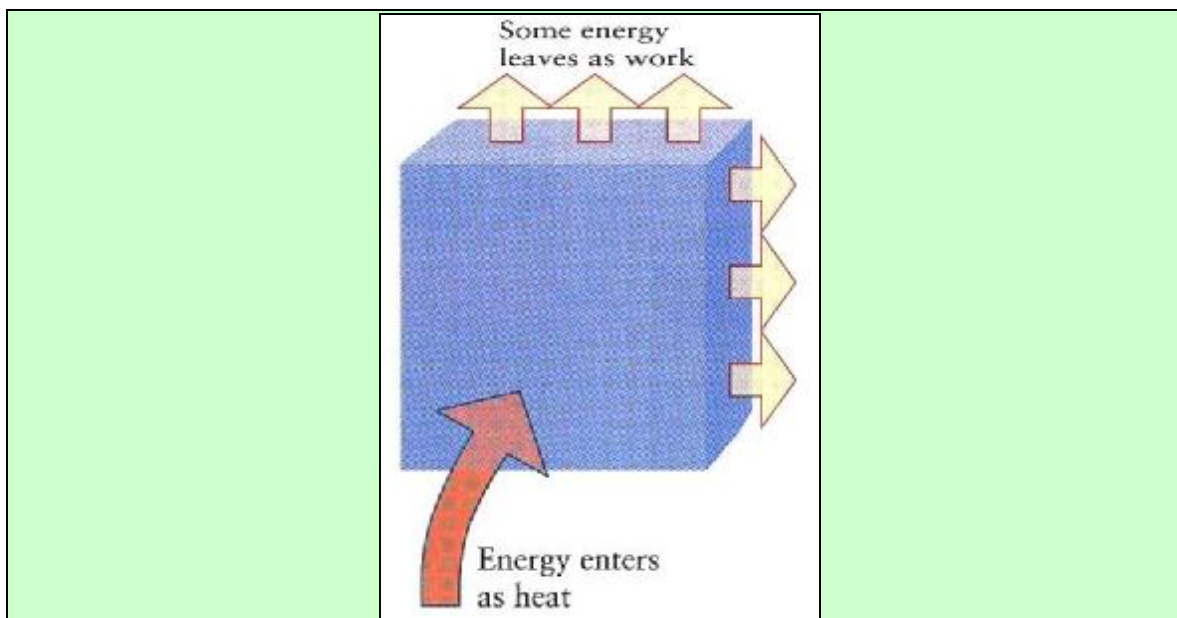
## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

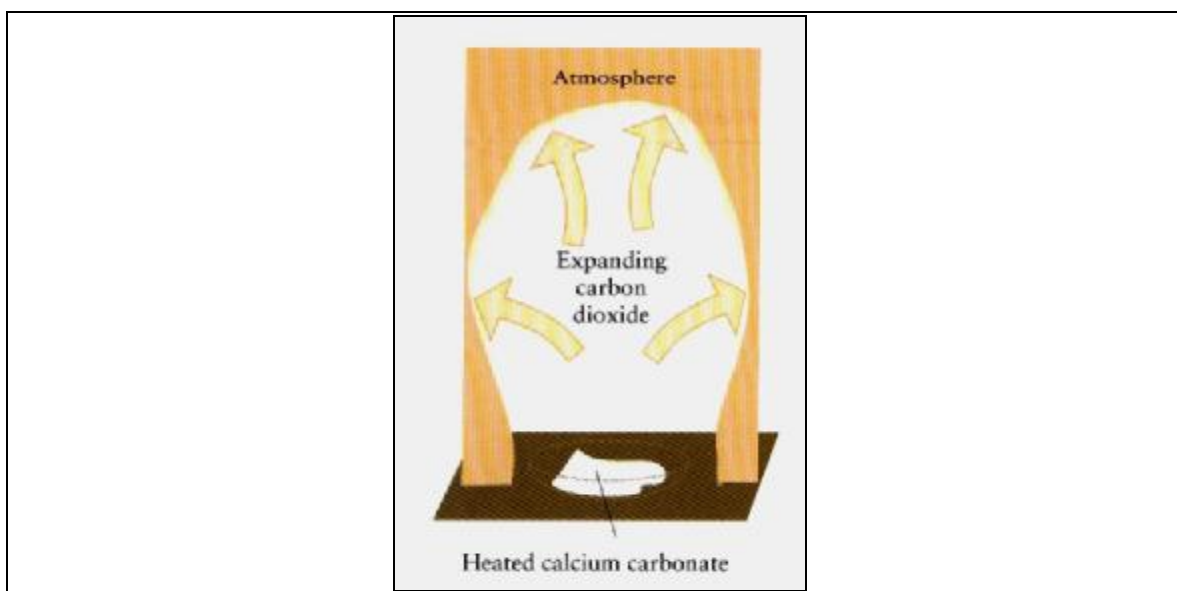


**Fig. 4** : We classify systems into one of three kinds, according to their interactions with their surroundings. An open system can exchange matter and energy with its surroundings. A closed system can exchange energy but not matter. An isolated system can exchange neither matter nor energy.

ومن الجدير بالذكر الإشارة الى أن تبادل الطاقة بين النظام والوسط المحيط يمكن أن يحدث على صورتين وهما : الحرارة والشغل.



**Fig. 5 :** When a system is free to expand against an external pressure, some of the energy supplied to it as heat escape back into the surroundings as work. As a result, the change in internal energy is less than the energy supplied.



**Fig. 6 :** A reaction does work when it generates a gas. For example, carbon dioxide is formed from the thermal decomposition of calcium carbonate. As the gas is formed, it drives back the surrounding atmosphere.

كما أن قوانين الديناميكا الحرارية ذات طبيعة عامة، وتتنطبق في جميع الحالات، وليست محدودة على حالات التوازن بالذات.

### حالة النظام وتوابع الحالة

#### State of the System and State Functions

الحالة في علم التيرموديناميك تعني الكميات التي يمكن قياسها (المتغيرات التيرموديناميكية) أو توابع الحالة (مثل الحجم والضغط ودرجة الحرارة والمكونات). وقد سميت بذلك لأنها تساهم في تحديد الحالة الفيزيائية لنظام معين. وقيمتها في أي حالة من الحالات لا تعتمد على تاريخ العينة السابقة.

فعلى سبيل المثال : لا يعتمد حجم مول واحد من الماء عند  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  وضغط ( $1\text{ atm}$ ) على قيم درجة حرارته أو ضغطه في فترة زمنية سابقة. أضف الى ذلك أنه حين ننتقل من حالة الى أخرى فإن التغييرات في قيم ( $T, V, P$ ) لا تعتمد على كيفية معالجة العينة. فإذا تم تغيير درجة الحرارة لعينة من الماء من  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  الى  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  فلا فرق فيما إذا تم تبريد العينة الى  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  ومن ثم تسخينها الى  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  أو تم تسخينها مباشرة من  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  الى  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  فدرجة الحرارة في الحالة النهائية هي نفسها بغض النظر عن الطريق التي سلكت بين الطرفين (الحالتين) الأولى والنهائي، ولذلك فإن التغيير في درجة الحرارة ( $\Delta T$ ) يعتمد فقط على درجتى حرارة الحالتين الأولية والنهائية.

### مثال توضيحي :

إذا كان لدينا نظام غازي متجانس (homogeneous) يتكون من مادة واحدة فإن مكوناته بالطبع ثابتة ومن ثم فإن حالة النظام تعتمد على الضغط والحجم ودرجة الحرارة فقط. وإذا كانت جميع هذه الكميات ثابتة فإن جميع الخواص الفيزيائية الأخرى مثل الكتلة والكثافة واللزوجة (viscosity) ... يجب أن تكون ثابتة.

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### معادلات الحالة

### State Equation

هناك بعض الأمثلة التي يمكن التعبير فيها عن العلاقات البيئية بين دالات الحالة (T, V, P) بواسطة معادلة تسمى معادلة الحالة (equation of state) وبالتالي فمعادلة الحالة هي علاقات رياضية لحساب المتغيرات الترموديناميكية (T, V, P)

### مثالها

معادلة الحالة للغاز المثالي حيث تكون فيه العلاقة بين الضغط والحجم وكمية الغاز ودرجة الحرارة كما يلي :

$$PV = nRT$$

وهي معادلة الحالة للغاز المثالي حيث :  
P : الضغط (atm)، V : الحجم (L)، n : عدد المولات، T : درجة الحرارة المطلقة (K).

R : ثابت الغازات العام (0.0821 L . atm/ mol . K)

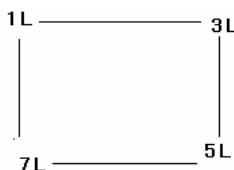
### ملحوظة

• مقدار التغير في توابع الحالة لا يعتمد على المسار الذي يسلكه النظام عندما يتغير من حالة الى أخرى وإنما يعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية للنظام.

### مثال توضيحي :

الحجم الابتدائي لغاز (V<sub>i</sub> = 1 L) ثم تمدد ليصبح (V<sub>f</sub> = 3 L) فإن التغير في الحجم يساوي :

$$\Delta V = V_f - V_i \Rightarrow \Delta V = 3 - 1 = 2 \text{ L}$$



## الفصل الثامن: التيرموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

الحجم النهائي هو (3 L) بغض النظر عن الطريقة التي اتبعت لإحداث هذا التغير.

- تم الإتفاق على أن تكون رموز توابع الحالة بحروف كبيرة مثل :  
الإنتالبي (H)، الطاقة الداخلية (U)، الأنتروبي (S)، الطاقة الحرة (G).

### خواص النظام الفيزيائية

Physical Properties of the System

### الخواص الماكروسكوبية والميكروسكوبية

Macroscopic and Microscopic Properties

تعتمد الخواص الماكروسكوبية للنظام على التركيب الخارجي لمحتويات النظام، بينما تعتمد الخواص الميكروسكوبية على التركيب الداخلي للذرات والجزيئات المكونة للنظام.

### الخواص الماكروسكوبية :

وتقسم الخواص الماكروسكوبية الى قسمين وهما :

#### أ) خواص شاملة (Extensive Properties) (خواص انتشارية) (خواص خارجية) :

وهي تشمل جميع الخواص التي تعتمد على كمية المادة أو المواد الموجودة في النظام مثل : (الكتلة، الحجم، السعة الحرارية، الطاقة الداخلية، الأنتروبي، الطاقة الحرة، مساحة السطح، ...) وكلها خواص تعتمد على مقدار المادة الموجودة في النظام.

#### ب) خواص مركزة (Intensive Properties) (خواص مستقلة) (خواص داخلية)

وتشمل جميع الخواص التي لا تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل : (الضغط، درجة الحرارة، الكثافة، اللزوجة، الحرارة النوعية، التوتر السطحي).



## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

جدول (١) : بعض الخواص الشاملة والمركزة

خواص خارجية (تعتمد على كمية المادة) Extensive Properties	خواص داخلية (لا تعتمد على كمية المادة) Intensive Properties
الحجم volume	الضغط pressure
الكتلة mass	الحرارة temperature
عدد المولات number of moles	الكثافة density
الطاقة الحرة free energy	اللزوجة viscosity
الأنتروبي entropy	التوتر السطحي surface Tension
الإنتالبي enthalpy	الحرارة النوعية specific Heat
السعة الحرارية heat of capacity	درجة التجمد freezing Point
	درجة الغليان boiling Point

### عمليات الديناميكا الحرارية

#### Thermodynamic Processes

عندما يتحول نظام ديناميكي حراري من حالة الى أخرى، فإنه يطلق على ذلك التحول اسم عملية (process).

وفي الحقيقة فإن العمليات التي تتم ي صاحبها تغير في بعض خواص الأنظمة الخاضعة للتغير، مثل : الحجم والضغط ودرجة الحرارة.

وبناءً على هذه التغيرات يمكن تقسيم عمليات الديناميكا الحرارية الى :

#### (١) عملية أيزوثيرمالية isothermal process

وهي تلك العملية التي تتم بينما تكون درجة الحرارة للنظام ثابتة دون تغير.

ويمكن تحقيق ذلك عن طريق وضع النظام في حمام مائي ذي درجة حرارة ثابتة.

وهكذا، فإن  $(dT = 0)$  في حالة العملية الأيزوثيرمالية.

### ٢) عملية أديباتيكية **adiabatic process**

وهي تلك العملية التي تتم دون انتقال للحرارة من المحيط الى النظام أو من النظام الى المحيط، ويمكن الوصول إلى ذلك بوضع النظام في إناء معزول (insulated container). وهكذا، فإن  $(dq = 0)$  في حالة العملية الأديباتيكية.

### ٣) عملية أيزوباركية **isobaric process**

وهي تلك العملية التي تتم عند ثبوت الضغط. ومن أمثلتها جميع العمليات التي تتم في أنية مفتوحة، والتي تكون معرضة للضغط الجوي (الثابت). وهكذا، فإن  $(dp = 0)$  في حالة العملية الأيزوباركية.

### ٤) عملية أيزوكورية **isochoric process**

وهي تلك العملية التي تتم عند ثبوت الحجم. ومن أمثلتها العمليات التي تتم دون حدوث شغل أو تمدد. وهكذا، فإن  $(dv = 0)$  ، في حالة العملية الأيزوكورية.

### ٥) عملية مغلقة (دائرية) **cyclic process**

هي العملية التي يمر فيها النظام بعدد من التغيرات (العمليات)، ثم يعود أخيراً الى حالته الابتدائية مرة أخرى. وبالنسبة للعملية المغلقة (cyclic process) فإن :

$$(dE = 0, dH = 0)$$

حيث  $dH$  : التغير في الإنثالبي، في حين  $dE$  : هي التغير في الطاقة الداخلية.

### العمليات العكسية وغير العكسية

#### Reversible and Irreversible

**تعرف العملية العكسية (reversible process) :** بأنها تلك العملية التي تتم ببطء متناه في الصغر، والتي يمكن عكس اتجاهها عند أي لحظة، بتغيير متناه في الصغر في حالة النظام، أو هي العملية التي يمكن عكسها عند الطلب بإحداث تغيرات متناهية في الصغر في درجة الحرارة أو الضغط أو أية متغيرات أخرى.

وتعرف العملية غير العكسية (irreversible process) بأنها تلك العملية، التي تمر من الحالة الابتدائية الى الحالة النهائية في خطوة واحدة، ولا يمكن أن تسير في الاتجاه العكسي، أو هي العملية التي لا يمكن عكسها عند الطلب بإحداث تغيرات متناهية في الصغر في أي من متغيرات الحالة للنظام.

### الطاقة الداخلية

#### Internal Energy (E)

**تعرف الطاقة الداخلية لنظام بأنها** مجموع أشكال الطاقة المحتملة مثل طاقة التجاذب والتنافر بين الإلكترونات وأنوية الذرات والجزيئات داخل النظام وجميع أشكال الطاقة الأخرى من انتقالية (transitional) واهتزازية (vibrational) ودورانية (rotational).

والطاقة الداخلية لأي نظام معزول تكون قيمة ثابتة. والقيمة الحقيقية للطاقة الداخلية (E) لأي نظام غير معروفة ولا يمكن حسابها بالضبط.

**(س) هل يمكن قياس الطاقة الداخلية المطلقة (E) للنظام عند حالة معينة؟**

(ج) لا يمكن ذلك لأن الطاقة الموجودة في النظام عديدة (طاقة روابط، الطاقة الحركية للجزيئات، طاقة تجاذب بين الإلكترونات والبروتونات، طاقة التجاذب بين الجزيئات...)،

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وكذلك لعدم معرفتنا بسرعة حركة جزيئات النظام، وكذلك لعدم معرفتنا بقوى التجاذب بين الجزيئات على النظام.

ولكن غالباً تقاس ( $\Delta E$ ) عندما يتغير النظام من حالة الى أخرى حيث :

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$\Delta E$  : التغير في الطاقة الداخلية للنظام

$E_2$  : ويرمز لها أحياناً ( $E_f$ ) وهي الطاقة الداخلية النهائية للنظام

$E_1$  : ويرمز لها أحياناً ( $E_i$ ) وهي الطاقة الداخلية الابتدائية للنظام.

وتهتم الديناميكا الحرارية فقط بدراسة التغيرات في الطاقة الداخلية المصاحبة للتفاعلات والتغيرات الكيميائية والتي يمكن قياسها. وكما هو معروف فإن التفاعلات أو التغيرات الكيميائية يصاحبها كسر للروابط وإعادة ترتيب للذرات (ينتج عنه تكوين مركبات جديدة وهي المواد الناتجة) مما يؤدي الى تغير في الطاقة الداخلية (المواد الناتجة تكون لها طاقة داخلية تختلف عن طاقة المواد الأصلية).

**الى ماذا يعزى (ما سبب) تغير الطاقة الداخلية لنظام ما؟**

يعزى الى تغير نوع واحد أو أكثر من أشكال الطاقة المختلفة التي تكون الطاقة الداخلية للنظام. وتتغير الطاقة لأي مجموعة إذا بذلت شغلاً أو بذل عليها شغل، أو إذا امتصت أو أطلقت حرارة.

**س) الى ماذا يؤدي زيادة الطاقة الداخلية لنظام ما؟**

ج) يمكن أن يؤدي الى :

- ارتفاع درجة حرارة النظام
- تغير طور المادة المكونة للنظام كحدوث الذوبان أو التبخر
- أو أن يحدث تفاعل كيميائي في الأنظمة الكيميائية إذا كانت الزيادة في الطاقة الداخلية كافية لكسر الروابط الكيميائية وتسمح بتكوين روابط جديدة.

## الفصل الثامن: التيرموديناميك الكيميائي

إعداد / د/ عم بن عبد الله الهزاري

**س) الى ماذا يؤدي انخفاض الطاقة الداخلية لنظام ما؟**

ج) انخفاض الطاقة الداخلية يمكن أن يؤدي الى :

- انخفاض درجة الحرارة للنظام
- أو تغير في الطور كحدوث تجمد أو تكثف.

**س) ماذا يعني أن الطاقة الداخلية تابعة لحالة النظام؟**

ج) أي أنها تعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام (ولا تعتمد على المسار الذي يسلكه النظام).

### دالة الحالة Function of State

هي تلك الخاصية أو الكمية التي تعتمد فقط على الحالة الابتدائية قبل التغير، والحالة النهائية بعد التغير، بغض النظر عن الطريق أو المسار الذي تم من خلاله التغير. ومن أمثلتها الطاقة الداخلية (E) والمحتوى الحراري (الإنتالبي H).

أما الكميات "q" و "w" (كمية الحرارة والشغل) فإن قيمتها تتغير كثيراً بتغير ظروف التجربة، وبالتالي فهي لا تعتبر "دالة حالة أو تابع حالة" حيث أنها تعتمد على المسار والخطوات التي تم من خلالها التغير، ولا تعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية فقط.

### الشغل Work

**س) عرف الشغل الميكانيكي (mechanical work) :**

ج) هو حاصل ضرب القوة في الإزاحة ويرمز له بالحرف (w) حيث :

$$w = F\Delta L$$

ولكن معناه في علم التيرموديناميك أوسع من ذلك حيث يشتمل على الشغل الميكانيكي المبذول ضد الجاذبية الأرضية والشغل الكهربائي (electrical work)... الخ.

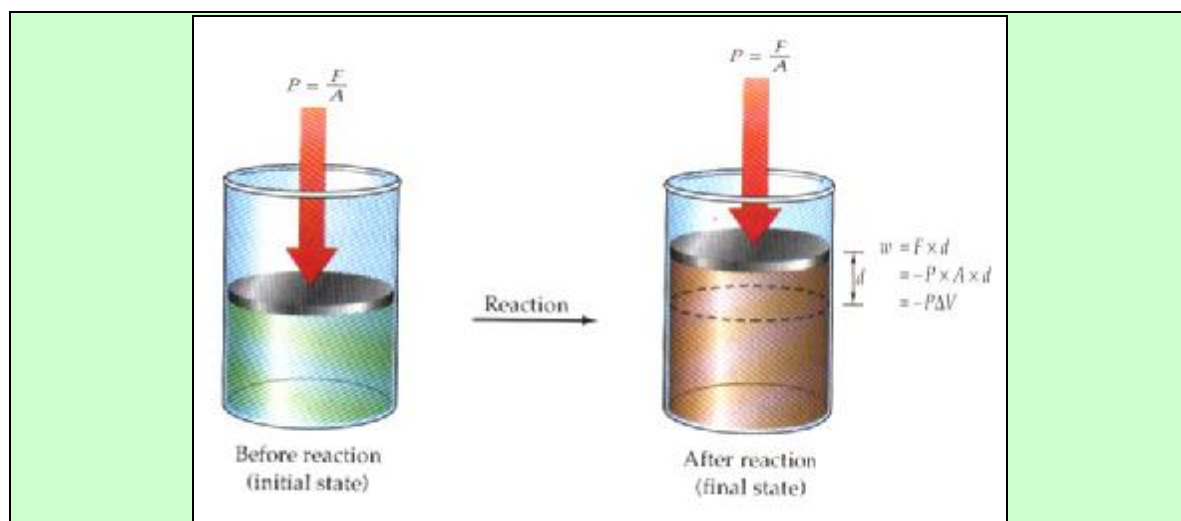
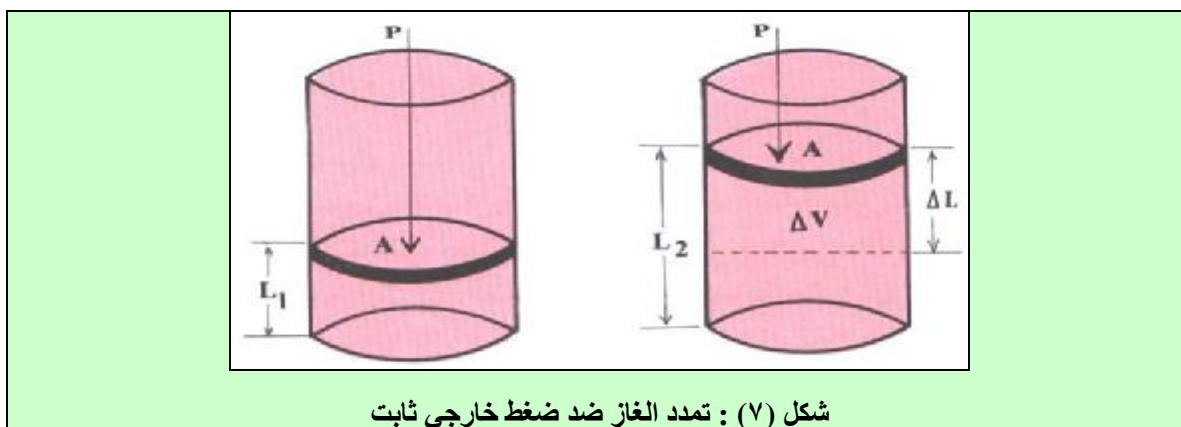
## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

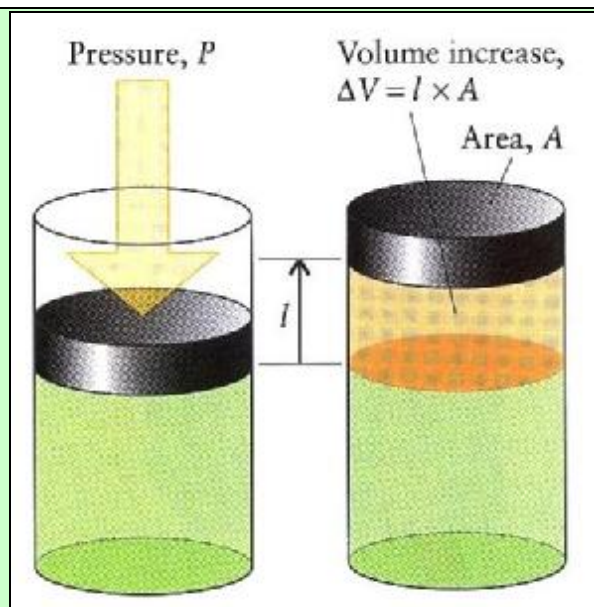
وسنركز في هذا الفصل على الشغل الناتج عن التغير في حجم كمية معينة من غاز تحت ظروف معينة.

### الشغل الميكانيكي :

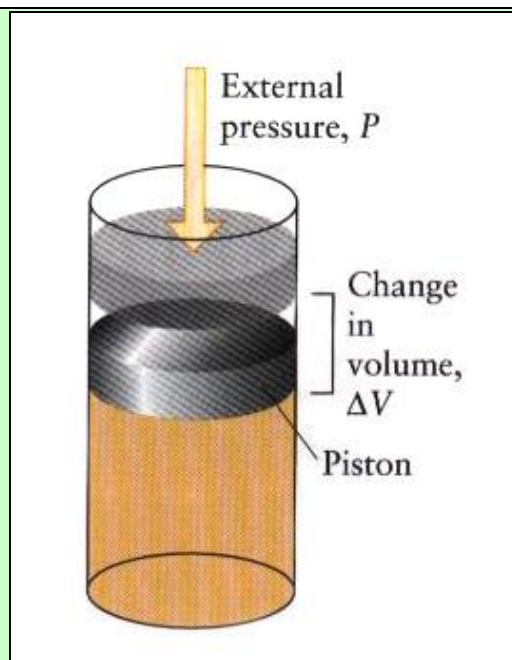
إذا افترض وجود غاز في اسطوانة مزودة بمكبس متحرك عديم الوزن والاحتكاك مساحة سطحه (A) عند ظروف معينة من الحجم والضغط ودرجة الحرارة (شكل : ٧، ٨، ٩، ١٠).



**Fig. 8 :** The expansion in volume that occurs during a reaction forces the piston outward against atmospheric pressure P. The amount of work done is equal to the pressure exerted in moving the piston (the opposite of atmospheric pressure, (-P) times the volume change ( $\Delta V$ ). The volume change is equal to the area of the piston (A) times the distance the piston moves (d). Thus  $w = -P\Delta V$



**Fig. 9 :** The gas in the piston expands a distance,  $L$ , against a pressure,  $P$ . The volume increase is  $L \times A$ , where  $A$  is the cross-sectional area of the piston.



**Fig. 10 :** A system does work when it expands against an external pressure. Here we see a gas that pushes a piston out against a pressure,  $P$ . We shall see shortly that the work done is proportional to both the pressure and the change in volume that the system undergoes.

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

فعند تمدد الغاز فإنه يدفع المكبس الى أعلى ضد ضغط مضاد (P) معاكس لا اتجاه التغير (الضغط الجوي مثلاً) منجزاً شغلاً ضد المحيط.

وبما أن الضغط يعرف بأنه القوة المسلطة على وحدة المساحات فإن :

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

$$F = PA$$

وبما أن :

$$w = F \Delta L$$

وبالتعويض عن قيمة F من المعادلة F = PA في المعادلة w = F ΔL

نحصل على الشغل المنجز نتيجة للتمدد :

$$F = PA$$

$$w = F \Delta L$$

$$\Rightarrow w = P A \Delta L$$

وحيث أن المكبس ينزاح باتجاه معاكس لا اتجاه القوة فإن التغير في الحجم (ΔV) يساوي

حاصل ضرب مساحة المقطع (A) في الإزاحة (ΔL) مسبوقاً بإشارة سالبة :

$$\Delta V = - A \Delta L$$

ومن المعادلتين w = P A ΔL و ΔV = - A ΔL نحصل على :

$$w = P \cdot A \cdot \Delta L$$

$$\Delta V = - A \cdot \Delta L$$

وبالتالي فإن الشغل :

$$w = - P \Delta V$$



## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

ويمكن كتابة المعادلة  $w = - P\Delta V$  كالآتي :

$$w = - P (V_2 - V_1)$$

حيث:

$V_1$  : الحجم الابتدائي للغاز.

$V_2$  : الحجم النهائي للغاز.

والإشارة السالبة تدل على أن طاقة النظام تنخفض عندما يزداد الحجم أي أن النظام يعمل شغل على المحيط.

وإذا كانت قيمة  $P$  كمية موجبة (+) فإن الشغل يعطى حسب العلاقة:

$$(w = - P\Delta V)$$

(١) إذا كانت قيمة الضغط المضاد أو الخارجي ( $P$ ) أصغر من ضغط الغاز فإن الغاز يتمدد ضد المحيط وتكون ( $V_2 > V_1$ ) وبالتالي فإن  $\Delta V$  موجبة وبذلك تكون قيمة الشغل ( $w$ ) سالبة أي أن النظام أنجز شغلاً على المحيط (النظام فقد طاقة كشغل).

(٢) إذا كان ضغط المحيط أكبر من ضغط الغاز فإن الغاز ينكمش وفي هذه الحالة يكون الضغط المضاد هو ضغط الغاز نفسه لأنه يعاكس اتجاه التغير ( $V_2 < V_1$ ) وبالتالي فإن  $\Delta V$  تصبح سالبة وتكون قيمة الشغل ( $w$ ) موجبة أي أن المحيط يعمل شغلاً على النظام (تزداد طاقة النظام بسبب الشغل الذي بذل عليه).

وبالتالي فإن الضغط ( $P$ ) هو الذي يحدد مسار العملية، مما يعني أن الشغل ليس تابعاً للحالة.

(س) علل : الشغل ليس تابع للحالة؟

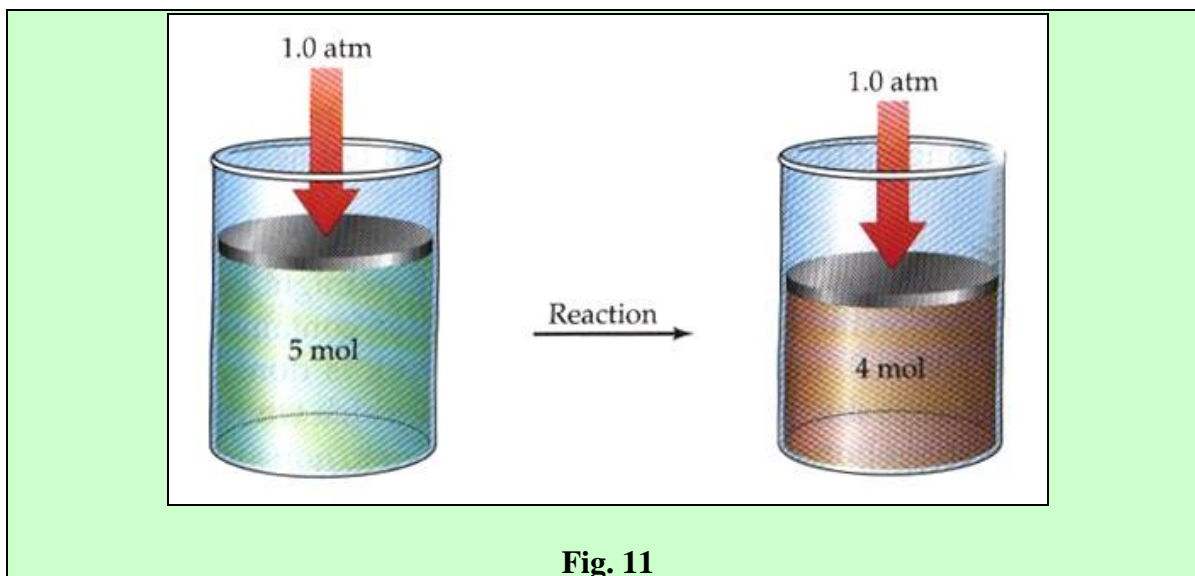
(ج) لأن الشغل يعتمد على الضغط.

جدول (٢) : ملخص لإشارات قيمة الشغل

دلالتها	إشارة قيمة الشغل
النظام يعمل (ينجز) شغلاً على المحيط.	(-)
المحيط يعمل شغلاً على النظام.	(+)

### مثال (١)

The following reaction has  $\Delta E = -186 \text{ kJ/mol}$



- a) Is the sign of  $P\Delta V$  positive or negative? Explain.  
 b) What is the sign approximate magnitude of  $\Delta H$ ? Explain.

### مثال (٢)

إذا تمدد غاز مثالي عند درجة حرارة (25 °C) من الحجم (2L) الى الحجم (5 L) عند ضغط ثابت. فاحسب الشغل المنجز عندما يتمدد : (أ) ضد الفراغ (ب) ضد ضغط ثابت مقداره (3 atm)

### الحل

(أ) التمدد ضد الفراغ يعني أن الضغط المضاد يساوي صفراً :

$$w = -P (V_2 - V_1)$$

$$w = -0 (5 - 2) = 0$$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيمائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

ب) التمدد ضد ضغط ثابت (3 atm) :

$$w = - P (V_2 - V_1)$$

$$w = - 3 \text{ atm} (5 - 2)L$$

$$w = - 9 \text{ L. atm}$$

ويفضل تحويل وحدات L. atm الى وحدات الجول حيث (1 L. atm = 101.3 J)

$$1 \text{ L. atm} = 101.325 \text{ J}$$

$$- 9 \text{ L. atm} = W$$

$$w = - 9 \text{ L. atm} \left( \frac{101.325 \text{ J}}{1 \text{ L. atm}} \right) = - 911.925 \text{ J}$$

### مثال (٣)

يتمدد غاز مثالي من حجم 15 L الى 25 L ، وكان الضغط النهائي هو 2 atm ، احسب  
 أ) الشغل بوحدة (L. atm)      ب) الشغل بوحدة الجول (J)      ج) ما دلالة إشارة قيمة الشغل.

### الحل

لحل هذا المسألة نتبع العلاقة :

$$w = - P \Delta V$$

$$w = - P (V_2 - V_1)$$

أ) حساب الشغل بوحدة (L. atm) :

$$w = - P (V_2 - V_1)$$

$$w = - 2 \text{ atm} (25 \text{ L} - 15 \text{ L})$$

$$w = - 20 \text{ atm}$$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

(ب) حساب الشغل بوحدة الجول (J) :

العلاقة بين وحدة (L. atm) ووحدة الجول هي :

$$1 \text{ L} \cdot \text{atm} = 101.325 \text{ J}$$

وبالتالي فإن قيمة الشغل في المسألة بوحدة الجول :

$$w = - P \Delta V$$

$$w = - 2 \text{ atm} \times 10 \text{ L} \times \left( \frac{101.325 \text{ J}}{\text{L} \cdot \text{atm}} \right)$$

$$w = - 2026.5 \text{ J}$$

(ج) وإشارة قيمة الشغل هنا بالسالب مما يعني أن النظام فقد شغلاً (بذل شغلاً) على المحيط (ضد المحيط).

وفي كثير من المسائل يفضل تحويل وحدة الجول (J) الى وحدة (kJ) لاسيما في القيم الكبيرة، والعلاقة بينهما :

$$1 \text{ J} = 1 \times 10^{-3} \text{ kJ}$$

$$1 \text{ kJ} = 1000 \text{ J}$$

وبالتالي فإن قيمة الشغل السابقة بوحدة الكيلو جول هي :

$$w = - 2026.5 \text{ J} \times \left( \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \right)$$

$$w = - 2.0265 \text{ kJ}$$

وباختصار فإنه لتحويل الجول الى وحدة الكيلو جول نقسم على المعامل (1000)، والعكس صحيح فإنه لتحويل الكيلو جول الى جول فإننا نضرب القيمة في (1000) .

والقاعدة السابقة مهمة لاسيما عند استخدام الثابت (R) ، الذي وحدته وقيمه هي : **R**

$$= 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتالي عند التعويض به في المعادلات فإن قيم الطاقة لا بد أن تكون بالجول، فإذا كانت بغير الجول (أي بالكيلو جول) فإنها تحول الى جول بضرب قيمتها في (1000) كما سنرى في المسائل اللاحقة.

### مثال (٤)

احسب الشغل بوحدة الجول عندما يتجمد 2 ml من الماء عند 0 °C وضغط جوي (1 atm) ليصبح حجمه (2.2 ml).

### الحل

نحسب أولاً التغير في الحجم بالوحدة المعطاة في المسألة، وهي الملتر (ml) ثم نحولها الى وحدة اللتر، حيث أن العلاقة بينهما:

$$1 \text{ L} = 1000 \text{ ml}$$

$$1 \text{ ml} = 1 \times 10^{-3} \text{ L}$$

ويكون التغير في الحجم :

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

$$\Delta V = 2.2 \text{ ml} - 2 \text{ ml}$$

$$\Delta V = 0.2 \text{ ml} \times \left( \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ ml}} \right)$$

$$\Delta V = 2 \times 10^{-4} \text{ L}$$

وبالتالي يكون الشغل المبذول :

$$w = - P \Delta V$$

$$w = - 1 \text{ atm} \times 2 \times 10^{-4} \text{ L} \times \left( \frac{101.325 \text{ J}}{1 \text{ L} \cdot \text{atm}} \right)$$

$$w = - 0.020 \text{ J}$$

وإشارة الشغل بالسالب تعني أن النظام بذل شغلاً على المحيط.

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### مثال (٥)

انتقل غاز من إناء حجمه (8 L) الى إناء حجمه (3 L) تحت تأثير ضغط خارجي مقداره (4 atm). احسب الشغل المبذول خلال هذه العملية.

### الحل

$$w = - P \Delta V$$

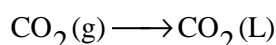
$$w = - 4 \text{ atm} \times (3 \text{ L} - 8 \text{ L}) \times \left( \frac{101.3 \text{ J}}{\text{L} \cdot \text{atm}} \right)$$

$$w = + 2026 \text{ J}$$

ونلاحظ أن الشغل له قيمة موجبة، مما يعني أن المحيط بذل شغلاً على النظام.

### مثال (٦)

تكثف مول واحد من غاز  $\text{CO}_2$  حسب المعادلة التالية :



في إناء حجمه (4 L) الى سائل حجمه ( $350 \text{ cm}^3$ ) عند ضغط قدره (5 atm) وانطلقت حرارة مقدارها 392 kJ، احسب الشغل المبذول.

### الحل

نحسب التغير في الحجم بعد تحويل وحدة السم<sup>٣</sup> الى وحدة اللتر :

$$1 \text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$350 \text{ cm}^3 = V_L$$

$$V_L = (350 \text{ cm}^3) \times \frac{1 \text{ L}}{(1000 \text{ cm}^3)}$$

$$V_L = 0.35 \text{ L}$$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتالي فإن التغير في الحجم :

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

$$\Delta V = 0.35 \text{ L} - 4 \text{ L}$$

$$\Delta V = - 3.65 \text{ L}$$

وبالتالي فإن الشغل المبذول :

$$w = - P \Delta V$$

$$w = - 5 \text{ atm} \times (- 3.65 \text{ L}) \times \left( \frac{101.325 \text{ J}}{\text{L} \cdot \text{atm}} \right)$$

$$w = + 1849.181 \text{ J}$$

$$w = + 1.849 \text{ kJ}$$

وبما أن إشارة الشغل بالموجب فإن المحيط بذل شغلاً على النظام.

### مثال (٧)

إذا تمدد غاز مثالي من حجم (2400 cm<sup>3</sup>) إلى حجم نهائي (6150 cm<sup>3</sup>)، وكان

الضغط النهائي (2.4 atm) فاحسب الشغل الناتج :

(أ) بوحدات لتر- ضغط جوي

(ب) بوحدّة كيلو جول (علماً بأن : 1 L . atm = 101.325 J).

### الحل

(أ) (w = - 9 L . atm)	(ب) (w = - 911.925 J = - 0.912 kJ)
-----------------------	------------------------------------

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### مثال (٨)

تكتف (1 mol) من غاز ثاني أكسيد الكبريت (SO<sub>2</sub>) في إناء حجمه (3 L) الى سائل حجمه (300 cm<sup>3</sup>) عند ضغط قدره (10 atm) وانطلقت حرارة مقدارها 393 kJ .

(أ) أكتب المعادلة الكيميائية الحرارية. (ب) احسب الشغل المبذول.

### الحل

(أ) المعادلة الكيميائية الحرارية :



(ب) الشغل المبذول :

$$w = - P\Delta V$$

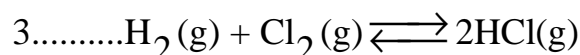
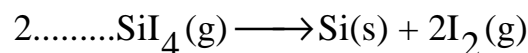
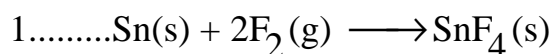
$$w = - \left[ (10 \text{ atm}) (300 \times 10^{-3} \text{ L} - 3 \text{ L}) \right] \times (101.325 \text{ J/L.atm})$$

$$w = + 2735.8 \text{ J}$$

$$w = + 2.7358 \text{ kJ}$$

### مثال (٩)

حدد من خلال التفاعلات التالية أي من المعادلات بذل فيه النظام شغلاً على المحيط مع التعليل





### الحل

#### القاعدة :

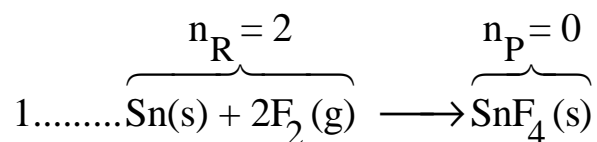
(١) عندما يكون عدد المولات الغازية الناتجة ( $n_p$ ) أكبر من عدد المولات الغازية المتفاعلة ( $n_R$ ) فإن هذا يعني أن النظام قد زاد حجمه (تمدد) وبالتالي فإن النظام عمل شغلاً على المحيط.

(٢) عندما يكون عدد المولات الغازية الناتجة ( $n_p$ ) أصغر من عدد المولات الغازية المتفاعلة ( $n_R$ ) فإن هذا يعني أن النظام قد قل حجمه (انكمش) وبالتالي فإن المحيط عمل شغلاً على النظام.

(٣) عند تساوي عدد المولات الغازية الناتجة والمتفاعلة فإن التغير في الحجم يساوي صفرًا وبالتالي لا يحدث شغل.

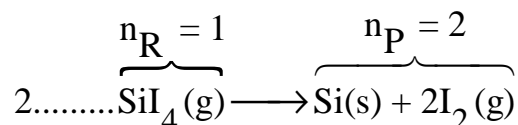
وبتطبيق هذا القواعد على التفاعلات :

#### التفاعل الأول :



بما أن ( $n_p < n_R$ ) فإن الحجم قل وبالتالي فإن المحيط عمل شغلاً على النظام.

#### التفاعل الثاني :

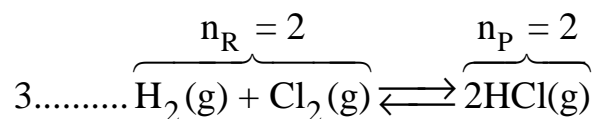


بما أن ( $n_p > n_R$ ) فإن الحجم قد زاد، وبالتالي فإن النظام يعمل شغلاً على المحيط.

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيمياء

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

التفاعل الثالث :



بما أن  $(n_R = n_P)$  فإن الحجم لم يتغير وبالتالي لا يحدث شغل.

### مثال (١٠)

سمح لغاز مثالي حجمه (20 L) وضغطه (15 atm) بأن يتمدد على مرحلتين:

الأولى : كان الضغط الخارجي قدره (8 atm)

الثانية : كان الضغط الخارجي (2 atm)

احسب الشغل الذي يبذله الغاز.

### الحل

الحالة الأولى : حساب الشغل عندما يكون الضغط الخارجي (8 atm)

المشكلة هنا أنه لم يحدد الحجم النهائي الذي سيؤول إليه الغاز بعد تمده في المرحلة

الأولى، لذلك فحساب الشغل غير ممكن لأن الشغل يعتمد على القانون :

$$w = -P(V_2 - V_1)$$

ولا سبيل الى ايجاد حجمه النهائي إلا بقانون بويل كما يلي :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$15 \text{ atm} \times 20 \text{ L} = 8 \text{ atm} \times V_2$$

$$V_2 = \frac{15 \text{ atm} \times 20 \text{ L}}{8 \text{ atm}}$$

$$V_2 = 37.5 \text{ L}$$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتالي فإنه يمكن حساب الشغل كما يلي :

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 37.5 - 20 = 17.5 \text{ L}$$

$$w_1 = -P (V_2 - V_1)$$

$$w_1 = -8 (17.5) \times (101.3 \text{ J/L. atm})$$

$$w_1 = -14182 \text{ J}$$

$$w_1 = -14.182 \text{ kJ}$$

**الحالة الثانية : حساب الشغل عندما يكون الضغط الخارجي (2 atm) :**

وفي هذه الحالة نجد أن الحجم الابتدائي ( $V_1 = 37.5 \text{ L}$ ) بينما الحجم النهائي غير معلوم، وبالتالي يصعب حساب الشغل.

وبنفس الطريقة فإننا نوجد الحجم النهائي ( $V_2$ ) من قانون بويل :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$8 \text{ atm} \times 37.5 \text{ L} = 2 \text{ atm} \times V_2$$

$$V_2 = \frac{8 \text{ atm} \times 37.5 \text{ L}}{2 \text{ atm}}$$

$$V_2 = 150 \text{ L}$$

وبالتالي فإنه يمكن حساب الشغل كما يلي :

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 150 - 37.5 = 112.5 \text{ L}$$

$$w_2 = -P(V_2 - V_1)$$

$$w_2 = -2 (112.5) \times (101.3 \text{ J/L. atm})$$

$$w_2 = -22792.5 \text{ J}$$

$$w_2 = -22.7925 \text{ kJ}$$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

---

وبالتالي فإن الشغل الكلي الذي يبذله الغاز في كلا المرحلتين :

$$w_t = w_1 + w_2$$

$$w_t = (-14.182 \text{ kJ}) + (-22.7925 \text{ kJ})$$

$$w_t = -36.9745 \text{ kJ}$$

### القانون الأول في التيرموديناميك "قانون حفظ (بقاء) الطاقة"

#### First Law of Thermodynamics

القانون الأول في التيرموديناميك مرادف لقانون حفظ الطاقة، وينص على أن :

"الطاقة لا تفنى ولا تستحدث (تخلق من عدم) ولكن يمكن فقط نقلها من مكان الى آخر أو تحويلها من شكل الى آخر أثناء التفاعلات أو التغيرات الكيميائية "

بمعنى أن طاقة النظام المعزول عن محيطه تظل ثابتة. وبالتالي يمكن صياغة القانون الأول للديناميكا الحرارية كما يلي :

"الطاقة الكلية لنظام معزول تظل ثابتة ويمكن تحول الطاقة من صورة الى أخرى".

وهذا يعني أن مجموع كل أنواع الطاقات ثابت في أي مجموعة معزولة، ومن ذلك يأتي القول المعروف والقائل بأن طاقة الكون ثابتة، على أساس أن الكون يعتبر نظاماً معزولاً. وكان للتجارب التي أجراها جيمس جول (1840 – 1849 AD) أكبر الأثر في دعم هذا القانون، حيث أثبت بتجاربه أن الحرارة والشغل الميكانيكي هما وجهان لعملة واحدة وهي الطاقة، وأنه يمكن تحويل صور الطاقة الى بعضها البعض، وأن الطاقة لا تفنى. والتجارب التي تثبت أن الطاقة لا تفنى ولا تخلق من عدم، ولكنها تتحول من صورة الى أخرى كثيرة، ومنها : عند بذل قدر من الطاقة في ضغط لولب من الصلب، ثم إذابته وهو مضغوط في حمض، فقد يبدو أن الطاقة التي بذلت في ضغط اللولب قد فقدت، ولكن في الحقيقة إنها اختزلت باللولب، ويؤكد ذلك أن كمية الحرارة التي تنتج من ذوبان اللولب المضغوط، تكون أكبر من تلك التي تنتج عن ذوبان اللولب نفسه وهو غير مضغوط. والفرق بين القيمتين يساوي مقدار الشغل المبذول في ضغط اللولب (في هذه الحالة نجد أن الشغل قد تحول الى حرارة).

ويعبر عن القانون الأول رياضياً :

$$\Delta E = q + w$$

## الفصل الثامن: التيرموديناميك الكيمائي

إعداد / د/ عم بن عبد الله الهزاري

حيث :

$\Delta E$  : مقدار التغير في الطاقة الداخلية للنظام.

$q$  : كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة بواسطة النظام.

$w$  : الشغل المبذول على أو بواسطة النظام.

ملحوظة :

بعض المراجع تكتب القانون الأول في التيرموديناميك رياضياً على الصورة :

$$\Delta E = q - w \quad \text{بدلاً من الصورة : } \Delta E = q + w$$

وكلاهما صحيح لأن كلا منهما أعطى الشغل المبذول على النظام أو المبذول بواسطة النظام إشارة مخالفة :

- **ففي القانون :**  $\Delta E = q - w$  ، فإن الشغل المبذول بواسطة النظام تكون إشارته موجبة،

أما إذا كان الشغل مبذولاً على النظام تكون إشارته سالبة.

- **وفي القانون**  $\Delta E = q + w$  فإن الشغل المبذول بواسطة النظام تكون إشارته سالبة، أما

إذا كان الشغل مبذولاً على النظام تكون إشارته موجبة.

وفي مسائلنا الحسابية سنعمد العلاقة :

$$\Delta E = q + w$$

س) كيف يمكن للطاقة أن تنتقل الى نظام ما؟

ج) يمكن للطاقة أن تنتقل الى نظام ما بطريقتين أساسيتين مختلفتين :

١) أن يسمح للحرارة أن تنتقل داخل النظام. ٢) أن يعمل شغل على النظام.

التوضيح :

١) إذا كان لدينا نظام يتبادل الطاقة مع محيطه على شكل شغل أو طاقة حرارية، وطاقته الداخلية الابتدائية تساوي  $(E_i)$ ، وسمحنا لكمية من الطاقة أن تنتقل الى النظام على شكل حرارة  $(q)$  فإن الطاقة الداخلية للنظام تصبح :

$$E_i + q$$

## الفصل الثامن: التيرموديناميك الكيمائي

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

(٢) إذا سمح أن تنتقل كمية من الطاقة الى النظام على شكل شغل (W) فإن طاقته الداخلية عند الحالة النهائية ( $E_f$ ) تكون :

$$E_f = E_i + q + w$$

وبترتيب العلاقة السابقة :

$$E_f - E_i = q + w$$

$$\Delta E = q + w$$

$$\Delta E = q - P\Delta V$$

والمعادلة الأخيرة:

$$\Delta E = q + w$$

والتي يمكن صياغتها بالصورة :

$$\Delta E = q - P\Delta V$$

هي الصيغة الرياضية المناسبة للقانون الأول للتيرموديناميك حيث تبين تغير الطاقة الداخلية المرافقة لتبادل الشغل والحرارة بين النظام والمحيط.

جدول (٣) : ملخص لإشارة الشغل وكمية الحرارة

الإشارة	q	w
(-)	تنطلق حرارة من النظام الى المحيط (عملية ناشرة للحرارة).	النظام يعمل شغلاً على المحيط (تنطلق كمية من الطاقة).
(+)	يمتص النظام حرارة من المحيط (عملية ماصة للحرارة)	النظام يحصل على شغل من المحيط (تمتص كمية من الطاقة).

س) هل ( $w$ ) ، ( $q$ ) تابعين للحالة؟ لماذا؟

ج) الشغل ( $w$ ) وكمية الحرارة ( $q$ ) ليسا تابعين للحالة لأن كلا منهما يعتمد على الطريق الذي يحدث خلاله التغير، لذلك رمزنا لهما بحروف صغيرة.

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمربن عبدالله الهزاري

(س) هل  $(\Delta E)$  تابعة للحالة؟

(ج) نعم، لأنها تعتمد فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام.

### الحالات الخاصة للمعادلة

$$\Delta E = q - P\Delta V$$

(أ) **عند حجم ثابت Isochoric Process** :

عند الحجم الثابت فإن  $(\Delta V = 0)$ ، وبما أن العملية تحدث دون تغيير في الحجم فإن الشغل

$(w = 0)$ ، ومن ثم فإن المعادلة :

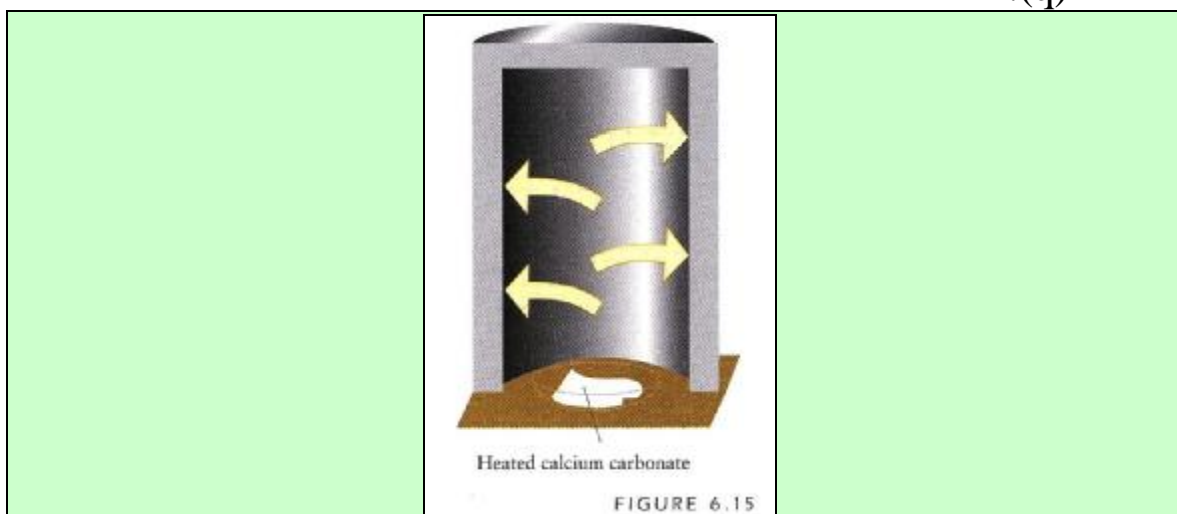
$$\Delta E = q - P\Delta V$$

تؤول الى :

$$\Delta E = q_v$$

حيث أن  $q_v$  حرارة التفاعل عند حجم ثابت.

وهذا يعني أن التغير في الطاقة الداخلية  $(\Delta E)$  يكون مساوياً لكمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة  $(q)$ .



**Fig. 12** : When a reaction (such as the thermal decomposition of calcium carbonate) takes place in a closed, constant-volume container, the gas fills the container but cannot expand against the surrounding atmosphere. As a result, it does no work on the surroundings.



## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

### (ب) عند درجة حرارة ثابتة Isothermal Process :

وفيه تكون درجة حرارة النظام ثابتة أثناء تغير النظام من حالة الى أخرى، أي أن  $(\Delta T = 0)$  ، ويكون التغير في الطاقة الداخلية يساوي صفراً  $(\Delta E = 0)$  وتؤول حينئذ المعادلة  $\Delta E = q - P\Delta V$  عند ثبات  $T$  الى :

$$q = -w = P\Delta V$$

وهذا يعني أن الشغل المنجز يكون مساوياً لكمية الحرارة.

### (ج) عملية مكثومة (أديباتيكية) Adiabatic Process (نظام معزول) :

وفي هذه الحالة لا يحدث أي تبادل حراري بين النظام والمحيط بحيث لا يضاف الى النظام ولا يؤخذ منه أي طاقة حرارية أي أن  $(q = 0)$  وبذلك تؤول المعادلة  $\Delta E = q - P\Delta V$  الى :

$$\Delta E = w = -P\Delta V$$

وهذا يعني أن التغير في الطاقة الداخلية يساوي عندئذ الشغل المنجز، ويرافق هذا النوع من العمليات تغير في درجة الحرارة.

### (د) عملية دائرية Cyclic Process :

وفي هذه الحالة يتغير النظام ولكنه في نهاية العملية يرجع الى حالته الابتدائية أي أن طاقته الداخلية لا تتغير  $(\Delta E = 0)$  والمعادلة  $\Delta E = q - P\Delta V$  تؤول حينئذ الى :

$$q = -w = P\Delta V$$

وهذا معناه أن الشغل يساوي كمية الحرارة.

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

جدول (٤) : ملخص للعلاقات الرياضية للقانون الأول عند ظروف مختلفة.

عملية دائرية ( $\Delta E = 0$ )	نظام معزول ( $q = 0$ )	عند درجة حرارة ثابتة ( $\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta E = 0$ )	عند حجم ثابت ( $\Delta V = 0$ )	الصيغة الرياضية للقانون الأول في الترموديناميك
$q = -w = P\Delta V$	$\Delta E = w = -P\Delta V$	$q = -w = P\Delta V$	$\Delta E = q_v$	$\Delta E = q - P\Delta V$

### مثال (١١)

إذا كان الشغل المبذول عندما ضغط غاز في اسطوانة يساوي (299 J) وخلال هذه العملية انتقلت من الغاز الى المحيط كمية من الحرارة مقدارها (70.3J). فاحسب التغير في الطاقة الداخلية للغاز.

### الحل

بما أن كمية الحرارة تنطلق من النظام الى المحيط فالحرارة مفقودة وبالتالي إشارتها تكون بالسالب أي (q = - 70.3 J). وبما أن الغاز ينكمش (يعمل عليه شغل من النظام) فقيمه بالموجب (w = +).

وبتطبيق القانون الأول في الترموديناميك :

$$\Delta E = q + w$$

$$\Delta E = (- 70.3 ) + (299) = 228.7 \text{ J}$$

ولأن قيمة الطاقة الداخلية بالموجب، فإن الطاقة الداخلية للغاز تزداد بمقدار (228.7 J).

### مثال (١٢)

عند درجة حرارة ثابتة، اكتسب غاز كمية حرارة مقدارها 30 J فتمدد الغاز وبذل شغلاً على المحيط مقدارها (130 J)

أ) احسب التغير في الطاقة الداخلية للنظام.

ب) احسب التغير في الطاقة الداخلية للمحيط.

### الحل

(أ) حساب التغير في الطاقة الداخلية للنظام :

نتبع العلاقة التالية :

$$\Delta E = q - P\Delta V$$

ولكن هذه العلاقة لا يمكن تطبيقها هنا بسبب أن التغير في الحجم والضغط غير معلومين، ولكن حاصل ضربيهما وهو الشغل معلوم، لذلك نطبق العلاقة :

$$\Delta E = q + w$$

حيث (q) هي كمية الحرارة، ونظراً لأن النظام اكتسبها فتكون قيمتها بالموجب (+ q) (30) وحيث (w) هو الشغل، ونظراً لأن الغاز تمدد وبذل شغلاً على المحيط فإن قيمته بالسالب (w = - 130 J) وبالتعويض بهذه القيم نحصل على التغير في الطاقة الداخلية للنظام كما يلي :

$$\Delta E = q + w$$

$$\Delta E = (+ 30) + (- 130 \text{ J})$$

$$\Delta E = - 100 \text{ J}$$

وبما أن قيمة الطاقة الداخلية بالسالب، فإن هذا يعني أن الطاقة الداخلية للنظام قلت بمقدار (100 J).

(ب) حساب التغير في الطاقة الداخلية للمحيط :

في هذه الحالة فإن إشارات كمية الحرارة والشغل هي بعكس ما أعطيت للنظام في الفقرة (أ).

حيث نطبق العلاقة :

$$\Delta E = q + w$$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

وفيه (q) كمية الحرارة التي فقدها المحيط (اكتسبها) النظام ، وتكون إشارتها بالسالب (q) و (w) هو الشغل الذي اكتسبه المحيط (بذله النظام) وبالتالي فإن إشارته تكون بالموجب (w = + 130 J)

وبالتعويض بهذه القيم نحصل على التغير في الطاقة الداخلية للمحيط كما يلي :

$$\Delta E = q + w$$

$$\Delta E = (- 30 \text{ J}) + (+ 130 \text{ J})$$

$$\Delta E = + 100 \text{ J}$$

ونلاحظ أن قيمة التغير في الطاقة الداخلية للمحيط بالموجب، وبالتالي فإنها زادت بمقدار (100 J). وكلا الإجابتين في الفقرتين (أ) و (ب) تؤيدان قانون حفظ الطاقة، حيث أن النظام فقد (100 J) من طاقته واكتسبها المحيط.

### مثال (١٣)

ضغطت أسطوانة تحتوي على غاز، فكان الشغل المنجز (300 J)، فانتقلت حرارة مقدارها (70 J) من الغاز الى المحيط. احسب التغير في طاقة الغاز الداخلية.

### الحل

باتباع العلاقة :

$$\Delta E = q + w$$

ونظراً لأن الغاز ضغط (انكمش) فإن حجمه قل، وبالتالي التغير في حجمه يكون بالسالب (-) ( $\Delta V = -$ ) ويكون الشغل حينئذ بالموجب: ( $w = - P\Delta V$ ) أي : ( $w = + 300 \text{ J}$ )

أما (q) فنظراً لأنها انتقلت من الغاز (النظام) الى المحيط، فهي مفقودة وحينئذ تكون قيمتها بالسالب ( $q = - 70 \text{ J}$ )

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتعويض بهذه القيم في المعادلة نحصل على التغير في طاقة الغاز الداخلية :

$$\Delta E = q + w$$

$$\Delta E = (- 70 \text{ J}) + (+ 300 \text{ J})$$

$$\Delta E = + 230 \text{ J}$$

وبالتالي فإن الطاقة الداخلية للنظام قد زادت بمقدار 230 J

### مثال (١٤)

احسب كمية الحرارة (q) لنظام يعمل شغلاً على المحيط قدره (20 J) وتتناقص طاقته الداخلية بمقدار (30 J).

### الحل

بما أن النظام عمل شغلاً على المحيط فإنه قد تمدد حجمه (التغير في حجمه بالموجب) وبالتالي فإن قيمة الشغل بالسالب وفقاً للعلاقة  $(w = - P\Delta V)$  ، ويمكن القول أن النظام قد فقد (-) شغلاً وبالتالي فقيمة الشغل بالسالب  $(w = - 20 \text{ J})$  .

وبما أن التغير في الطاقة الداخلية تناقص فبالتالي قيمة التغير في الطاقة الداخلية بالسالب  $(\Delta E = - 30 \text{ J})$

ومن هنا يمكن التطبيق في القانون التالي لحساب كمية الحرارة :

$$\Delta E = q + w$$

$$q = \Delta E - w$$

$$q = - 30 \text{ J} - (- 20 \text{ J})$$

$$q = - 30 \text{ J} + 20 \text{ J}$$

$$q = - 10 \text{ J}$$

وبما أن قيمة  $(q = -)$  فإن هذا يعني أن النظام قد فقد كمية من الحرارة.

### مثال (١٥)

إذا تم ضغط حجم (400 ml) من غاز الى حجم (200 ml) تحت ضغط خارجي قدره (3 atm)، أو جد قيم ( $\Delta E, w, q$ ) للغاز إذا امتص الغاز كمية من الحرارة (13 J) ثم أوجد قيمة ( $\Delta E$ ) للوسط المحيط.

### الحل

أولاً : كمية الحرارة ( $q$ ) :

من السؤال فإن كمية الحرارة امتصت من قبل الغاز وبالتالي فإن ( $q = + 13 \text{ J}$ )

ثانياً : حساب الشغل :

بما أن الغاز قد ضغط (انكمش) فإن التغير في الحجم بالسالب، وتكون قيمة الشغل الذي اكتسبه النظام بالموجب كما يلي :

$$w = - P\Delta V$$

$$w = - 3 \text{ atm} (200 \times 10^{-3} \text{ L} - 400 \times 10^{-3} \text{ L})$$

$$w = - 3 \text{ atm} \times (- 200 \times 10^{-3} \text{ L})$$

$$w = + 0.6 \text{ L} \cdot \text{atm}$$

$$w = + 0.6 \text{ L} \cdot \text{atm} \times (101.325 \text{ J/L.atm})$$

$$\Rightarrow w = + 60.8 \text{ J}$$

ثالثاً : حساب التغير في الطاقة الداخلية للنظام :

$$\Delta E = q + w$$

$$\Delta E = (+ 13 \text{ J}) + (+ 60.78 \text{ J})$$

$$\Delta E = + 73.78 \text{ J}$$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد: د/عمر بن عبد الله الهزاري

رابعاً: التغير في الطاقة الداخلية للمحيط :

إن التغير في الطاقة الداخلية للمحيط هو نفسه للنظام ولكن بعكس الإشارة أي  
 $(\Delta E = - 73.78 \text{ J})$ .

### الطاقة الداخلية ( $\Delta E$ ) والإنثالبي ( $\Delta H$ ) Internal Energy and Enthalpy

(١) إذا أُجري تفاعل عند حجم ثابت:

أي أن  $(\Delta V = 0)$  فإنه لن ينجز شغلاً نتيجة للتغير الكيميائي، وبالتالي فالمعادلة:

$$\Delta E = q - P\Delta V$$

تصبح:

$$\Delta E = q_v$$

والمعادلة  $\Delta E = q_v$  تبين أن حرارة التفاعل تساوي الفرق بين طاقة المواد الناتجة والمتفاعلة (أي تساوي التغير في الطاقة الداخلية للنظام)، وهذا ما يحدث عند قياس حرارة التفاعل عند حجم ثابت باستخدام المسعر.

(٢) أما عند إجراء التفاعلات الكيميائية عند ضغط ثابت، وحدث تغير ملحوظ في الحجم نتيجة اشتراك بعض المواد الغازية سواء كانت متفاعلة أو ناتجة أو كلاهما، بالتالي لا يمكن إهمال الحد  $(P\Delta V)$  في المعادلة:

$$\Delta E = q - P\Delta V$$

حيث أن حرارة التفاعل  $(q)$  لا تساوي فقط  $(\Delta E)$ .

فإذا افترضنا أن:

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$E_R$  : طاقة المواد المتفاعلة،  $E_P$  : طاقة المواد الناتجة.

$V_R$  : حجم المواد المتفاعلة الغازية،  $V_P$  : حجم المواد الناتجة الغازية.

وبالتالي فإن :

$$\Delta E = E_P - E_R$$

$$\Delta V = V_P - V_R$$

وبإعادة تنظيم المعادلة :

$$\Delta E = q - P\Delta V$$

$$q_P = \Delta E + P\Delta V$$

$$q_P = (E_P - E_R) + P(V_P - V_R)$$

$$q_P = E_P - E_R + PV_P - PV_R$$

$$q_P = (E_P + PV_P) - (E_R + PV_R)$$

أي أن  $(q_P)$  تساوي التغير في الخاصية  $(E + PV)$  عندما يحدث التفاعل، وسميت هذه الخاصية بالإنثالبي ورمزها  $(H)$  حيث :

$$H = E + PV$$

ووحدة الإنثالبي هي وحدة الطاقة لأن  $E$  و  $PV$  لهما وحدات الطاقة.

وبما أن  $E, P, V$  توابع للحالة فإن  $H$  تابع للحالة.

والمعادلة :

$$q_P = (E_P + PV_P) - (E_R + PV_R)$$

يمكن كتابتها على النحو التالي :

$$q_P = H_P - H_R$$

$$\Rightarrow q_P = \Delta H$$



## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

حيث :

$H_P$  : إنثالبي المواد الناتجة،  $H_R$  : إنثالبي المواد المتفاعلة.

$\Delta H$  : تمثل التغير في الإنثالبي وهو يساوي الفرق بين إنثالبي المواد الناتجة وإنثالبي المواد المتفاعلة.

والمعادلة :  $q_P = \Delta H$  تبين أن حرارة التفاعل عند ضغط ثابت تساوي التغير في الإنثالبي.

وبدمج المعادلتين :

$$q_P = \Delta E + P\Delta V$$

$$q_P = \Delta H$$

وهذا يعني أن :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

وهذا القانون يستخدم فقط عندما يكون الضغط ثابتاً.

**الحالات الخاصة للمعادلة :  $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$**

(1) **تفاعلات تشترك فيها مواد غازية حيث :  $(n_R \neq n_P)$**

وفيها تكون تغيرات الحجم كبيرة ولا يمكن إهمالها، وبفرض سلوك الغازات سلوكاً مثالياً فإن :

$$PV_R = n_R RT$$

$$PV_P = n_P RT$$

حيث:

$n_P$  : عدد المولات الغازية الناتجة.

$n_R$  : عدد مولات المواد الغازية المتفاعلة (عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين).

$R$  : ثابت الغازات العام (8.314 J/K. mol)،  $T$  : درجة الحرارة بالكالفن (K).

ومن المعادلة :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

فإننا سنجري تحويلاً على القيمة  $P\Delta V$  كما يلي :

$$P\Delta V = P (V_P - V_R)$$

$$P\Delta V = PV_P - PV_R$$

$$P\Delta V = n_P RT - n_R RT$$

$$P\Delta V = RT (n_P - n_R)$$

$$P\Delta V = \Delta n_{(g)} RT$$

وبالتعويض بـ  $P\Delta V = \Delta n_{(g)} RT$  في المعادلة  $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$

نحصل على :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_{(g)} RT$$

حيث  $\Delta n_{(g)}$  : التغير في عدد المولات الغازية، ويمثل الفرق بين عدد المولات الغازية الناتجة والمتفاعلة.

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد: د/ عمر بن عبد الله الهزاري

**(٢) تفاعلات تشترك فيها غازات متفاعلة وناجئة حيث  $(n_R = n_P)$  :**

وبالتالي فقيمة  $(\Delta n = 0)$  وحينئذ تؤول المعادلة :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta n = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta E$$

**(٣) تفاعلات تشترك فيها مواد صلبة أو سائلة فقط (لا تشترك فيها مواد غازية) :**

تكون فيها تغيرات الحجم صغيرة  $(\Delta V \approx 0)$  وبالتالي يمكن إهمالها، حينئذ تؤول المعادلة

الى  $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$  :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$\Delta n = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta E$$

**جدول (٥) : ملخص للعلاقة الرياضية بين التغير في الإنتالبي والتغير في الطاقة الداخلية لتفاعلات تشترك فيها غازات وأخرى لا تشارك بها غازات.**

تفاعلات تشترك فيها مواد صلبة أو سائلة فقط	تفاعلات تشترك فيها مواد غازية $(n_P = n_R)$	تفاعلات تشترك فيها مواد غازية $(n_P \neq n_R)$	المعادلة الأساسية
$\Delta H = \Delta E$	$\Delta H = \Delta E$	$\Delta H = \Delta E + \Delta n_{(g)}RT$	$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$

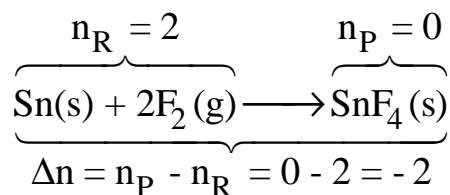
## مثال (١٦)

إذا علمت أن التغيرات الكيميائية والفيزيائية التالية تحدث عند ضغط ثابت، فحدد في كل مرة هل الشغل يعمل من قبل النظام على المحيط أو يعمل من قبل المحيط على النظام، أو أن كمية الشغل مهملة.

1.  $\text{Sn(s)} + 2\text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{SnF}_4(\text{s})$
2.  $\text{AgNO}_3(\text{aq}) + \text{NaCl}(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s}) + \text{NaNO}_3(\text{aq})$
3.  $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
4.  $\text{SiI}_4(\text{g}) \xrightarrow{\Delta} \text{Si(s)} + 2\text{I}_2(\text{g})$

## الحل

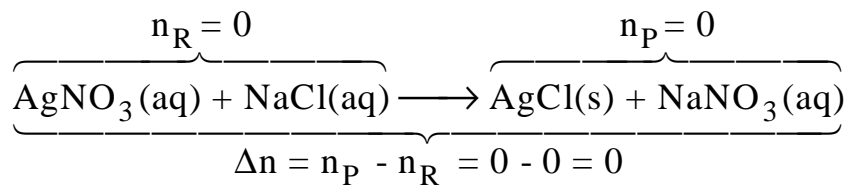
(١)



$$(n_{\text{P}} = 0, n_{\text{R}} = 2 \text{ mol})$$

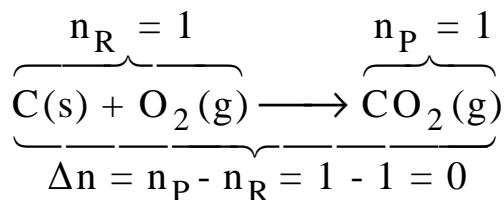
فالنظام حجمه سيقبل لذلك فإن المحيط يعمل شغلاً على النظام.

(٢)



حيث أنه لا يوجد مواد غازية متفاعلة أو ناتجة مشتركة فإنه يمكن إهمال الشغل.

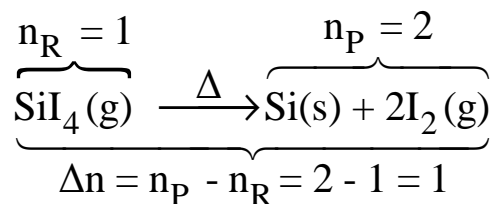
(٣)



$$(n_R = 1 \text{ mol}, n_P = 1 \text{ mol})$$

حيث يوجد مول واحد من المواد المتفاعلة الغازية ومول واحد من المواد الغازية الناتجة فإن  $(\Delta V = 0)$  وبالتالي كمية الشغل تساوي صفراً.

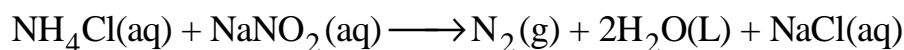
(٤)



$(n_R = 1 \text{ mol}, n_P = 2 \text{ mol})$  ، حيث أن مول واحد من المواد المتفاعلة ينتج مولين من المواد الناتجة الغازية فإن حجم النظام يزداد ولذلك فإن النظام يعمل شغلاً على المحيط.

**مثال (١٧)**

إذا كان التغير في الطاقة الداخلية يساوي  $(-333 \text{ kJ})$  للتفاعل التالي :



عندما ينتج مول واحد من  $N_2$ ، فإذا كان إنتاج مول واحد من النيتروجين يجعل النظام يزداد بمقدار  $(22.4 \text{ L})$ ، عند ضغط جوي واحد. فاحسب التغير في إنتالبي هذا التفاعل.

**الحل**

$$\Delta E = -333 \times 10^3 \text{ J}, P = 1 \text{ atm}, \Delta V = 22.4 \text{ L}$$

$$P\Delta V = 1 \text{ atm} \times 22.4 \text{ L} = 22.4 \text{ L} \cdot \text{atm}$$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

ولتحويل القيمة 22.4 L.atm الى وحدة الجول نضرب هذه القيمة بـ 101.3 :

$$22.4 \text{ L} \cdot \text{atm} \times \frac{101.325 \text{ J}}{\text{L} \cdot \text{atm}} = 2269.68 \text{ J}$$

و بتطبيق العلاقة :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$\Delta H = [(-333 \times 10^3)] + [(1 \times 22.4) 101.325]$$

$$\Delta H = -330730.88 \text{ J}$$

$$\Delta H = -330.73 \text{ kJ}$$

وفي الخطوة الأخيرة قمنا بتحويل وحدة (J) الى (kJ) وذلك بقسمة الجول على (1000)

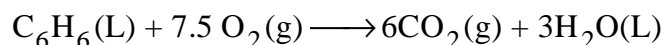
$$\text{حيث } (1 \text{ kJ} = 1000 \text{ J})$$

### مثال (١٨)

إذا كانت الحرارة المصاحبة لاحتراق مول واحد من البنزين تساوي (- 3264.3 kJ) عند

حجم ثابت ودرجة حرارة (298 K) فاحسب التغير في الإنثالبي ( $\Delta H$ ) للتفاعل، إذا

علمت أن البنزين يحترق بوجود الأكسجين حسب المعادلة :



علماً بأن قيمة : ( $R = 8.314 \text{ J/mol K}$ ).

### الحل

كمية الحرارة عند حجم ثابت تعبر عن الطاقة الداخلية :

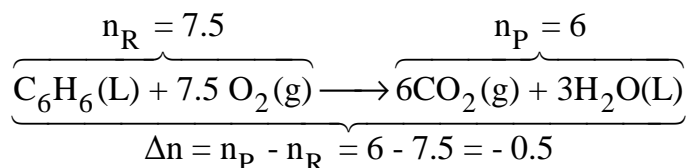
$$q_V = \Delta E$$

$$\Rightarrow \Delta E = -3264.3 \times 10^3 \text{ J}$$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

ولحساب التغير في عدد المولات :



$$\Delta n = n_{\text{P}} - n_{\text{R}} = 6 - 7.5 = -1.5$$

ولحساب التغير في الإنثالبي نتبع العلاقة :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_{(\text{g})} RT$$

$$\Delta H = (-3264.3 \times 10^3 \text{ J}) + (-1.5 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J/K.mol} \times 298 \text{ K})$$

$$\Delta H = -3268016.358 \text{ J}$$

$$\Delta H = -3268.02 \text{ kJ}$$

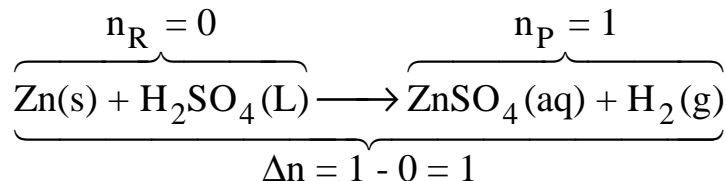
ملحوظة :

$\Delta E$  يقاس عند حجم ثابت ودرجة حرارة ثابتة.

$\Delta H$  : يقاس عند ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة.

مثال (١٩)

إحسب التغير في الطاقة الداخلية للتفاعل :



إذا كانت الحرارة المنطلقة هي 34200 Cal من الخارصين عند درجة حرارة

(17 °C) (علمًا بأن (R = 2 Cal/mol.K)

## الحل

بتطبيق العلاقة :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

$$\Delta E = (- 34200 \text{ Cal}) - (1 \times 2 \times (17 + 273))$$

$$\Delta E = - 34780 \text{ Cal.}$$

ويمكن حل هذه المسألة باستخدام وحدة الجول بدلاً من الكالوري حيث (1 Cal. = 4.184 J) وبالتالي فإن الحرارة المنطلقة هي :

$$- 34200 \text{ Cal.} \times 4.184 \text{ J/Cal} = - 143092.8 \text{ J}$$

وقيمة R = 8.314 J/mol. K وبالتالي فإن :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

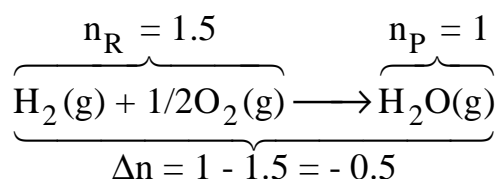
$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

$$\Delta E = (- 143092.8 \text{ J}) - (1 \times 8.314 \times (17 + 273))$$

$$\Delta E = - 145503.86 \text{ J}$$

$$\Delta E = - 145.5 \text{ kJ}$$

## مثال (٢٠)

احسب  $q_p$  للتفاعل التالي :

إذا كانت الحرارة المتصاعدة لهذا التفاعل تحت حجم ثابت هي 57507 Cal عند درجة

حرارة (0 °C). (علماً بأن : R = 2 Cal/mol K)



### الحل

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$q_p = q_v + \Delta nRT$$

$$q_p = (-57507) + (-0.5 \times 2 \times (0 + 273))$$

$$q_p = -57780 \text{ Cal}$$

### مثال (٢١)

تمددت (3 mol) من غاز مثالي عند الضغط الجوي، وكانت عملية التمدد عكسية من حجم أولي (40 L) إلى حجم نهائي (60 L)، فإذا كانت الحرارة الممتصة تساوي

$$(21.6 \text{ kJ}) \text{ فاحسب كلاً من: (أ) } w \text{ (ب) } \Delta E \text{ (ج) } \Delta H$$

### الحل

(أ) حساب الشغل :

يمكن حساب الشغل من العلاقة :

$$w = -P\Delta V$$

$$w = - (1 \text{ atm}) \times (60\text{L} - 40\text{L})$$

$$w = - 20 \text{ L atm}$$

وتحول هذه القيمة إلى وحدة الجول بالضرب في المعامل (101.325) كما يلي :

$$w = - 20 \text{ Latm} (101.325 \text{ J/L.atm})$$

$$w = - 2026.5 \text{ J}$$

(ب) حساب التغير في الطاقة الداخلية :

كمية الحرارة الممتصة عند ضغط ثابت هي ( $q_p = + 21.6 \text{ kJ}$ ) ولإيجاد التغير في

الطاقة الداخلية نتبع العلاقة :

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$$\Delta E = q_p + w$$

$$\Delta E = (+ 21.6 \times 10^3 \text{ J}) + (- 2026.5 \text{ J})$$

$$\Delta E = 19573.5 \text{ J}$$

$$\Delta E = 19.6 \text{ kJ}$$

(ج) حساب قيمة التغير في الإنثالبي :

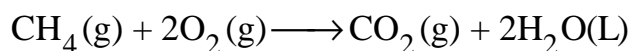
بما أن التغير في الحجم تم عند ضغط ثابت، فإن كمية الحرارة الممتصة تعبر عن التغير في الإنثالبي.

$$\Delta H = q_p$$

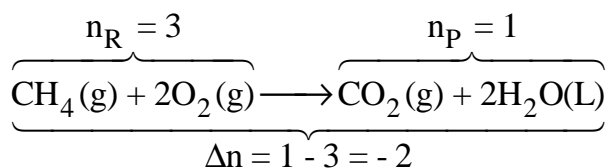
$$\Delta H = 21.6 \text{ kJ}$$

مثال (٢٢)

ما العلاقة بين  $(\Delta H, \Delta E)$  للتفاعل التالي :



الحل



بتطبيق العلاقة :

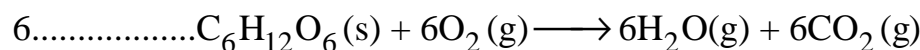
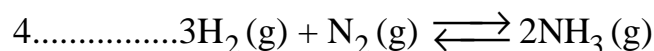
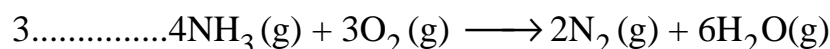
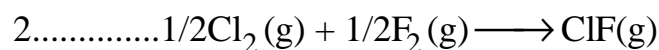
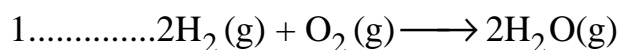
$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta H = \Delta E + (-2 RT)$$

$$\Delta H = \Delta E - 2RT$$

### مثال (٢٣)

أي من التفاعلات التالية يكون فيها  $(\Delta H = \Delta E)$  عند  $(25^\circ \text{C})$  :



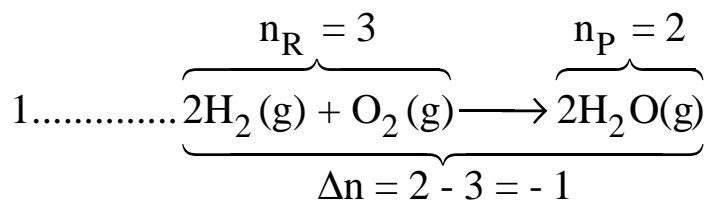
### الحل

المعادلة التي تكون فيها  $(\Delta n = 0)$  هي التي تحقق العلاقة  $(\Delta H = \Delta E)$  وفقاً للقانون :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

لذلك نحسب قيمة التغير في عدد المولات كما يلي :

### المعادلة الأولى :



وبالتالي لا تحقق هذه المعادلة المساواة  $(\Delta H = \Delta E)$  لأن التغير في عدد المولات لا يساوي

الصفير :

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

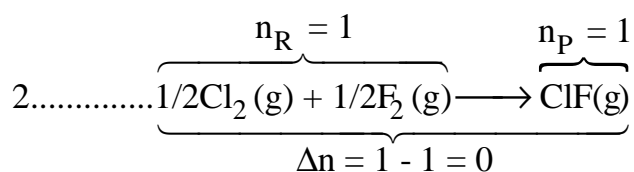
$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta H = \Delta E + (- RT)$$

$$\Delta H = \Delta E - RT$$

$$\Rightarrow \Delta H \neq \Delta E$$

المعادلة الثانية :



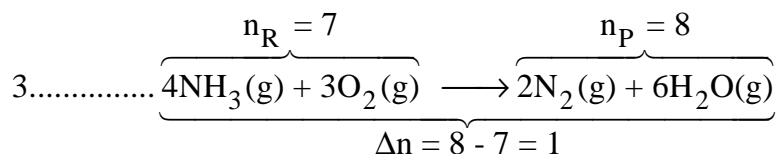
وبالتالي تتحقق في هذه المعادلة المساواة ( $\Delta H = \Delta E$ ) لأن التغير في عدد المولات يساوي صفرًا.

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta H = \Delta E + (0 \times RT)$$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta E$$

المعادلة الثالثة :



$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta H = \Delta E + ( RT)$$

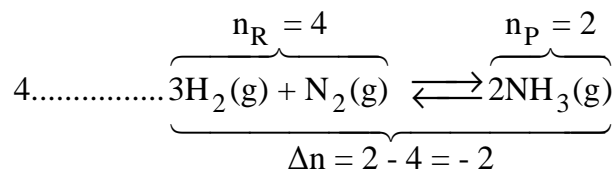
$$\Delta H = \Delta E + RT$$

$$\Rightarrow \Delta H \neq \Delta E$$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

المعادلة الرابعة :



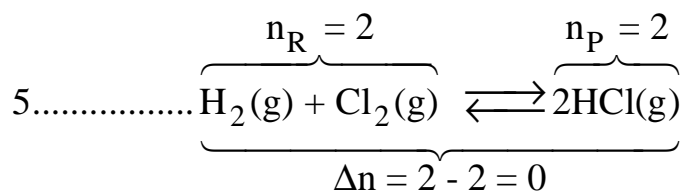
$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta H = \Delta E + (-2 RT)$$

$$\Delta H = \Delta E - 2 RT$$

$$\Rightarrow \Delta H \neq \Delta E$$

المعادلة الخامسة :

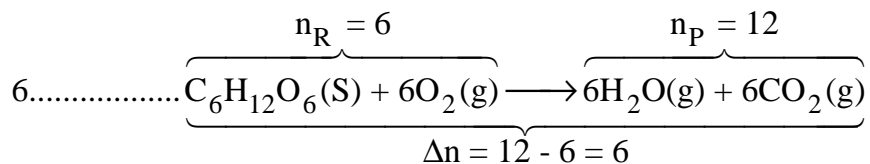


$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta H = \Delta E + (0 \times RT)$$

$$\Delta H = \Delta E$$

المعادلة السادسة :



$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta H = \Delta E + (6 \times RT)$$

$$\Delta H = \Delta E + 6 RT$$

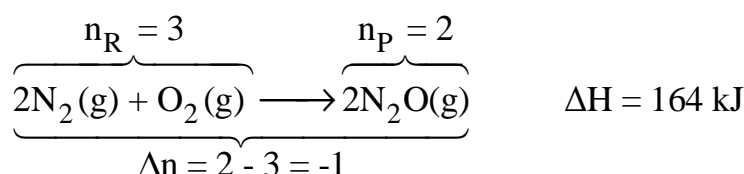
$$\Rightarrow \Delta H \neq \Delta E$$

### مثال (٢٤)

احسب ( $\Delta E$ ) عند ( $25^\circ\text{C}$ ) للتفاعل التالي :



### الحل



وبتطبيق العلاقة :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

$$\Delta E = (164 \times 10^3 \text{ J}) - (-1 \times 8.314 \text{ J/K.mol} \times 298 \text{ K})$$

$$\Delta E = 164000 \text{ J} + 2477.572 \text{ J}$$

$$\Delta E = 166477.572 \text{ J}$$

$$\Delta E = 166.48 \text{ kJ}$$

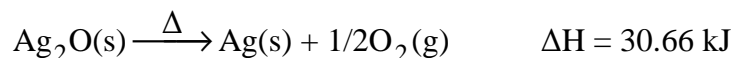
ونلاحظ أن قيمة التغير في الإنثالبي ( $\Delta H = 164 \text{ kJ}$ ) حولت من الكيلو جول الى الجول بالضرب في المعامل (1000) وذلك بسبب أن المعادلة  $\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$  تحوي ثابت الغازات ( $R = 8.314 \text{ J/K. mol}$ ) فنلاحظ أن من وحداته الجول، لذلك لزم أن تكون قيمة التغير في الإنثالبي تحوي نفس الوحدة.

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

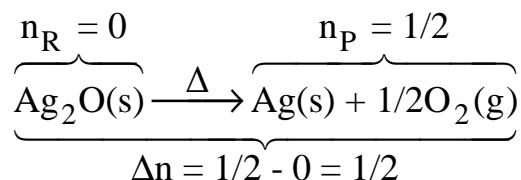
### مثال (٢٥)

إذا سخن مول من  $(Ag_2O)$  لينفكك فيعطي الفضة  $(Ag)$  وغاز الأوكسجين  $(O_2)$  عند الظروف القياسية للمادة  $(25\text{ }^\circ\text{C}, P = 1\text{ atm})$  حسب التفاعل التالي :



احسب  $(\Delta E)$ .

### الحل



بتطبيق العلاقة :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

$$\Delta E = (30.66 \times 10^3\text{ J}) - (1/2 \times 8.314\text{ J/K mol} \times 298\text{ K})$$

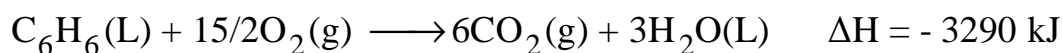
$$\Delta E = 294212.214\text{ J}$$

$$\Delta E = 29.42\text{ kJ}$$

ونلاحظ أننا عوضنا بقيمة التغير في الإنثالبي بوحدة الجول بسبب وجود ثابت الغازات العام الذي وحداته هي الجول.

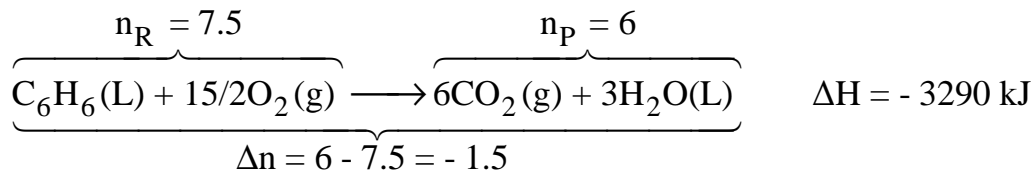
### مثال (٢٦)

إذا علمت أنه عند  $(18\text{ }^\circ\text{C})$  يحترق البنزين وفق المعادلة التالية :



احسب  $(\Delta E)$  للتفاعل.

### الحل



وبتطبيق العلاقة :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

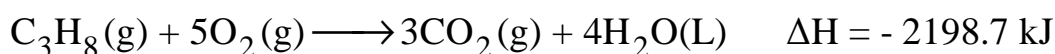
$$\Delta E = (- 3290 \times 10^3 \text{ J}) - (-1.5 \times 8.314 \text{ J/K.mol} \times 291 \text{ K})$$

$$\Delta E = - 3286370.939 \text{ J}$$

$$\Delta E = - 3286.37 \text{ kJ}$$

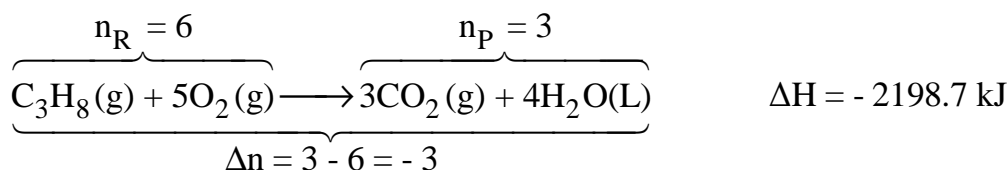
### مثال (٢٧)

إذا احترق مول واحد من غاز البروبان  $\text{C}_3\text{H}_8$ ، فإنه تنطلق كمية من الحرارة مقدارها (2198.7 kJ) عند (1 atm, 25 °C):



فاحسب التغير في الطاقة الداخلية  $\Delta E$

### الحل



وبتطبيق العلاقة :



## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد: د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

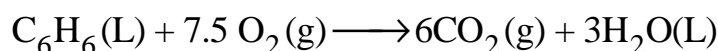
$$\Delta E = (- 2198.7 \times 10^3 \text{ J}) - (- 3 \times 8.314 \text{ J/K.mol} \times 298 \text{ K})$$

$$\Delta E = - 2191267.284 \text{ J}$$

$$\Delta E = - 2191.3 \text{ kJ}$$

### مثال (٢٨)

إذا كانت الحرارة المصاحبة لا احتراق مول واحد من البنزين تساوي (- 3264.3 kJ) عند حجم ثابت ودرجة حرارة (298 K) فاحسب التغير في الإنثالبي ( $\Delta H$ ) للتفاعل، إذا علمت أن البنزين يحترق بوجود الأكسجين حسب المعادلة :



### الحل

كمية الحرارة عند حجم ثابت تعبر عن الطاقة الداخلية :

$$q_V = \Delta E$$

$$\Rightarrow \Delta E = - 3264.3 \times 10^3 \text{ J}$$

ولحساب التغير في عدد المولات :

$$\Delta n = n_P - n_R = 6 - 7.5 = - 1.5$$

ولحساب التغير في الإنثالبي نتبع العلاقة :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_{(g)}RT$$

$$\Delta H = (- 3264.3 \times 10^3 \text{ J}) + (- 1.5 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J/K.mol} \times 298 \text{ K})$$

$$\Delta H = - 3268016.358 \text{ J}$$

$$\Delta H = - 3268.02 \text{ kJ}$$

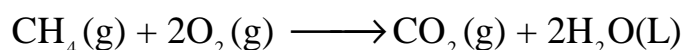
## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### مثال (٢٩)

يحترق غاز الميثان ( $\text{CH}_4$ ) في جو من الأكسجين احتراقاً تاماً، وتنطلق كمية من الحرارة قدرها ( $890 \text{ kJ/mol}$ ) في الظروف القياسية. احسب التغير في الطاقة الداخلية عند  $25^\circ\text{C}$

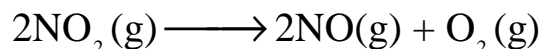
معادلة التفاعل هي :



الجواب النهائي :  $\Delta E = - 885.045 \text{ kJ}$

### مثال (٣٠)

إذا كان التغير في الإنثالبي ( $\Delta H$ ) للتفاعل التالي :



عند درجة حرارة ( $25^\circ\text{C}$ ) يساوي ( $164 \text{ kJ}$ )، فاحسب التغير في الطاقة الداخلية ( $\Delta E$ ) علماً بأن الحجم قد زاد بمقدار ( $22.4 \text{ L}$ )، وعند ضغط جوي ( $1 \text{ atm}$ ).

### الحل

يمكن حل المسألة بأحد ثلاثة قوانين :

$$1. \dots \Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad \Rightarrow \Delta E = \Delta H - P\Delta V$$

$$2. \dots \Delta H = \Delta E + \Delta nRT \quad \Rightarrow \Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

$$3. \dots \Delta E = q_p - P\Delta V$$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### الطريقة الأولى :

ويمكن تطبيق المعادلة التالية :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

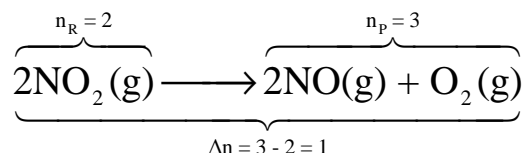
$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V$$

$$\Delta E = (164 \times 10^3 \text{ J}) - (1 \text{ atm} \times 22.4 \text{ L} \times 101.3 \text{ J/L.atm})$$

$$\Delta E = 161730.88 \text{ J}$$

$$\Delta E = 161.73 \text{ kJ}$$

### الطريقة الثانية :



### وبتطبيق العلاقة :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

$$\Delta E = (164 \times 10^3) - (1 \times 8.314 \text{ J/K.mol} \times 298 \text{ K})$$

$$\Delta E = + 161522.428 \text{ J}$$

$$\Delta E = 161.52 \text{ kJ}$$

### الطريقة الثالثة :

بما أن الضغط ثابت فإن :

$$q_p = \Delta H$$

$$q_p = 164 \times 10^3 \text{ J}$$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وبتطبيق العلاقة :

$$\Delta E = q_p - P\Delta V$$

$$\Delta E = \left[ (164 \times 10^3) \right] - \left[ (1 \text{ atm} \times 22.4 \text{ L}) \times (101.325 \text{ J/K.mol}) \right]$$

$$\Delta E = 161730.32 \text{ J}$$

$$\Delta E = 161.73 \text{ kJ}$$

وهي نفس القيمة السابقة تقريباً.

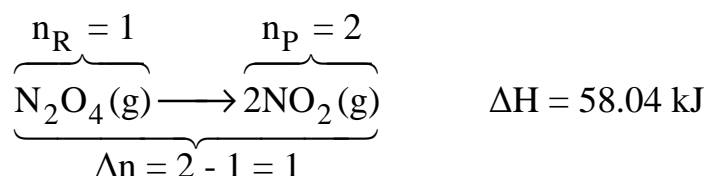
### مثال (٣١)

إذا كان التغير في الإنثالبي لتفاعل :



احسب التغير في الطاقة الداخلية

### الحل



يمكن حل المسألة باستخدام العلاقة :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

$$\Delta E = (58.04 \times 10^3 \text{ J}) - (1 \times 8.314 \text{ J/K.mol} \times 298 \text{ K})$$

$$\Delta E = + 55562.4 \text{ J}$$

$$\Delta E = 55.6 \text{ kJ}$$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### مثال (٣٢)

إذا كان التغير في الطاقة الداخلية للتفاعل :  $2\text{NO}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  يساوي (-161.73 kJ) يجعل النظام يزداد حجمه بمقدار (22.4 L) عند ضغط جوي واحد، فاحسب التغير في الإنثالبي لهذا التفاعل.

### الحل

يمكن حل المسألة بثلاثة قوانين كما في المسألة السابقة :

$$1.....\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$2.....\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$3. ....\Delta E = q_p - P\Delta V$$

وبتطبيق العلاقة الأولى :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

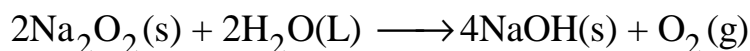
$$\Delta H = (- 161.73 \times 10^3 \text{ J}) + (1 \text{ atm} \times 22.4 \text{ L} \times 101.3 \text{ J/K. mol})$$

$$\Delta H = - 159460.88 \text{ J}$$

$$\Delta H = - 159.46 \text{ kJ}$$

### مثال (٣٣)

لديك التفاعل التالي:



فإذا علمت أن :

المادة	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NaOH	O <sub>2</sub>
kJ التغير في الإنثالبي	- 504	- 286	- 429	0

(أ) احسب  $\Delta H^\circ$  (ب) احسب  $\Delta E^\circ$  (ج) اكتب المعادلة الكيميائية الحرارية

(د) احسب كمية الحرارة المنطلقة أو الممتصة عند تفاعل (25 g) من Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

## الحل

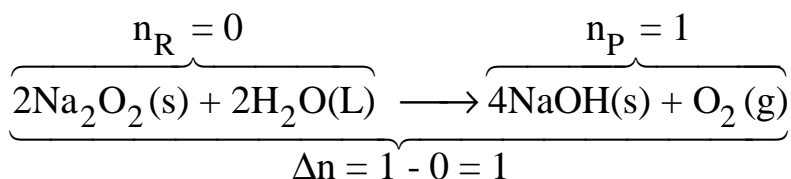
(أ) حساب التغير في الإنثالبي  $\Delta H^\circ$ 

$$\Delta H^\circ = \sum n_P (\Delta H_P^\circ) - \sum n_R (\Delta H_R^\circ)$$

$$\Delta H^\circ = [4\Delta H^\circ (\text{NaOH}) + \Delta H^\circ (\text{O}_2)] - [2\Delta H^\circ (\text{Na}_2\text{O}_2) + 2\Delta H^\circ (\text{H}_2\text{O})]$$

$$\Delta H^\circ = [4(-429) + (0)] - [2(-504) + 2(-286)]$$

$$\Delta H^\circ = -136 \text{ kJ}$$

(ب) حساب  $\Delta E^\circ$  :

$$\Delta H^\circ = \Delta E^\circ + \Delta nRT$$

$$\Delta E^\circ = \Delta H^\circ - \Delta nRT$$

$$\Delta E^\circ = (-136 \times 10^3 \text{ J}) - (1 \times 8.314 \text{ J/K mol} \times 298 \text{ K})$$

$$\Delta E^\circ = -138477.572 \text{ J}$$

$$\Delta E^\circ = -138.48 \text{ kJ}$$

(ج) المعادلة الكيميائية الحرارية :

(د) كمية الحرارة المنطلقة عند تفاعل 25 g من  $\text{Na}_2\text{O}_2$ كمية الحرارة التي حسبت في المعادلة هي لعدد 2 mol من  $(\text{Na}_2\text{O}_2)$  وبالتالي لمعرفة

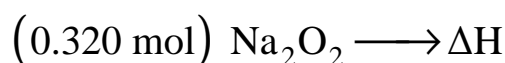
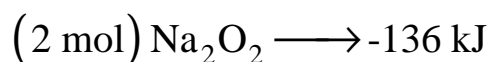
كمية الحرارة المنطلقة من تفاعل 25 g منه، نوجد أولاً عدد مولات 25 g كما يلي :

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

$$n_{\text{Na}_2\text{O}_2} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{O}_2}}{Mw_{\text{Na}_2\text{O}_2}}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{O}_2} = \frac{25 \text{ g}}{78 \text{ g/mol}} = 0.320 \text{ mol}$$

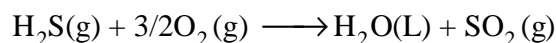


$$\Delta H = \frac{(-136 \text{ kJ}) \times (0.320 \text{ mol})}{2 \text{ mol}}$$

$$\Delta H = -21.76 \text{ kJ}$$

مثال (٣٤)

لديك التفاعل التالي عند 25 °C



فإذا علمت أن :

المادة	H <sub>2</sub> S	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>
التغير في الإنثالبي بوحدة kJ	-20.6	0	-285	-296

احسب : (أ) احسب  $\Delta H^\circ$  (ب) احسب  $\Delta E^\circ$

الحل

(أ) - 560.4 kJ	(ب) - 559.16 kJ
----------------	-----------------

### الأنثروبي والقانون الثاني للديناميكا الحرارية

#### العمليات التلقائية Spontaneous Processes

من القانون الأول للديناميكا الحرارية علمنا أنه إذا كان هناك جسمان أحدهما ساخن والآخر أقل منه في درجة الحرارة فإذا فقد أحد الأجسام كمية من الحرارة فلا بد من أن يكتسب الجسم نفس هذه الكمية، ولم يحدد القانون الأول أي الجسمين يفقد الحرارة وأيهما يكتسبها.

والقانون الثاني (كما سنرى لاحقاً) يلخص العلاقات بين اكتساب وفقدان الحرارة وبين الشغل الذي يبذل خلال التحويلات المختلفة كما يمكننا من تحديد أي العمليات يمكن حدوثه.

#### تعرف العملية التلقائية بأنها :

" العملية (الفيزيائية أو الكيميائية) التي يمكن أن تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة (دون تأثير من أي عامل خارجي)".

وليس من الضروري أن تكون هذه العمليات سريعة لأن السرعة ليست شرطاً مهماً في تحديد التلقائية".

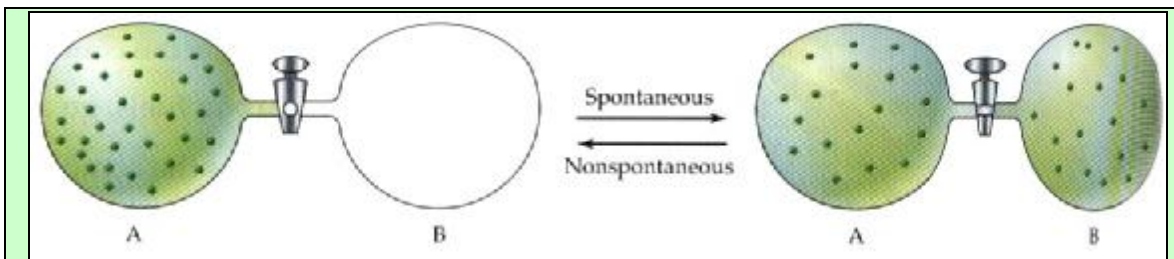
والتفاعل الذي يحدث عند ظروف معينة من درجة الحرارة والضغط أو التركيز يسمى تفاعلاً تلقائياً (spontaneous reaction)، أما إذا كان لا يحدث عند تلك الظروف فيسمى تفاعلاً غير تلقائي (non spontaneous).



### أمثلة للعمليات التلقائية

#### أمثلة للتغيرات الفيزيائية التلقائية :

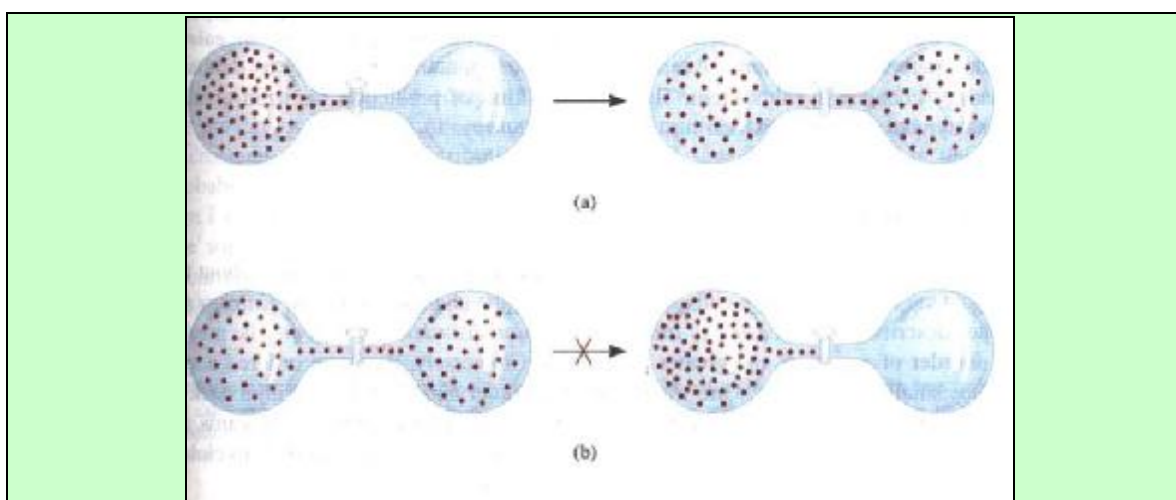
- انتقال الحرارة من جسم حار الى جسم بارد، ولكن عكس ذلك لا يحدث تلقائياً أبداً.
- تتدحرج الأجسام من المواقع المرتفعة الى المنخفضة ولكنها لا يمكن أن تصعد الى المواقع المرتفعة تلقائياً.
- ذوبان السكر في القهوة تلقائياً ولكن السكر المذاب لا يتجمع تلقائياً في شكله الابتدائي.
- يتجمد الماء تلقائياً تحت درجة الحرارة ( $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ )، كما ينصهر الثلج تلقائياً فوق درجة الحرارة ( $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (عند ضغط 1 atm).
- مرور التيار الكهربائي من الجهد العالي الى الجهد المنخفض.
- تتمدد الغازات من الضغط العالي الى الضغط المنخفض. كذلك يتمدد الغاز تلقائياً في الإناء المفرغ من الهواء، والعمليّة العكسية لهذه العمليّة لا تحدث تلقائياً.



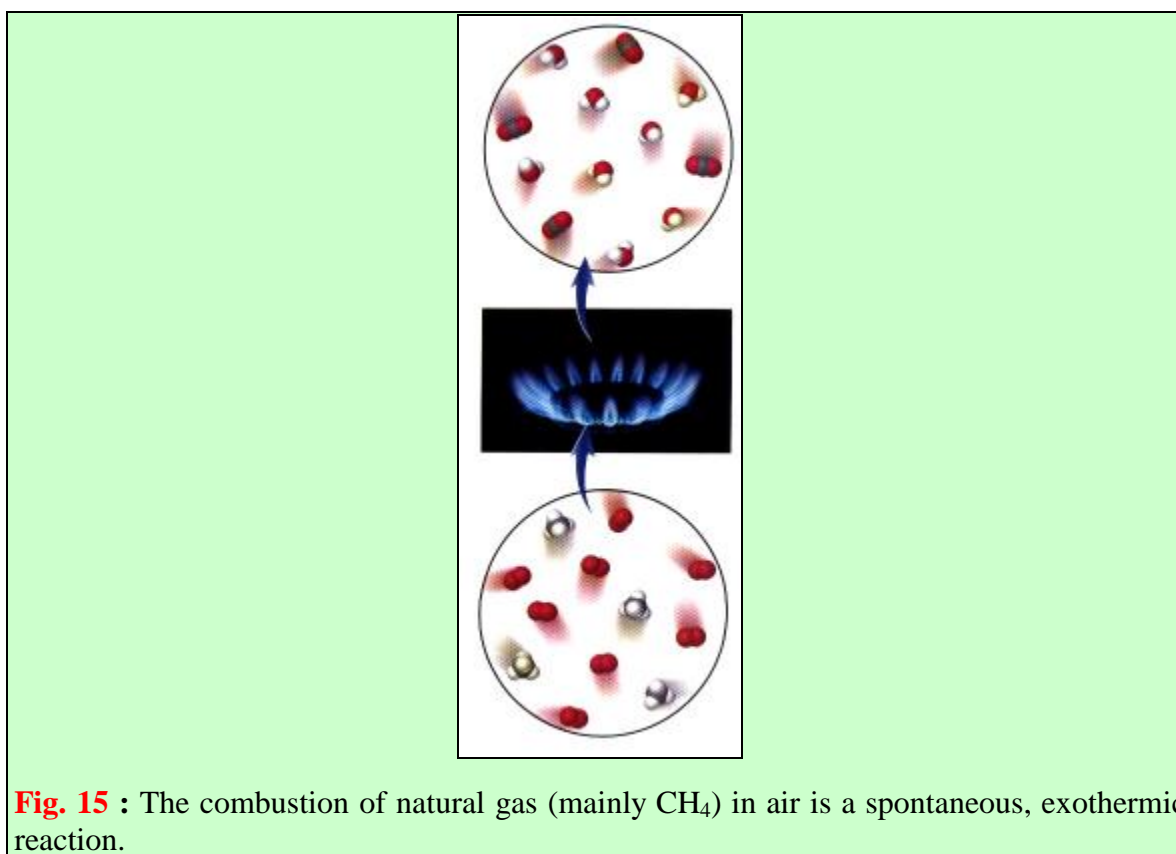
**Fig. 13** : When the stopcock is opened, the gas in bulb A expands spontaneously into evacuated bulb b to fill all the available volume. The reverse process, compression of the gas, is nonspontaneous.

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري



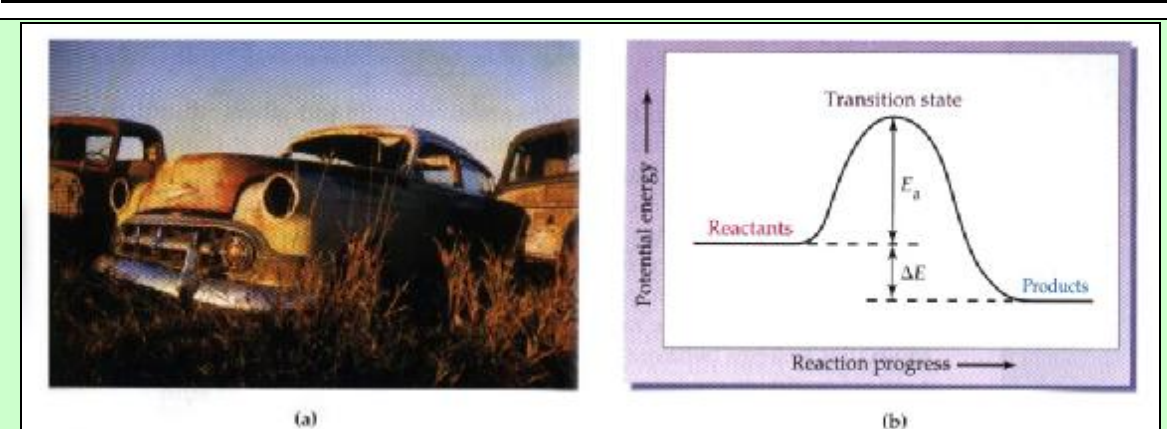
**Fig. 14 :** a) A spontaneous process      b) A nonspontaneous process



**Fig. 15 :** The combustion of natural gas (mainly  $\text{CH}_4$ ) in air is a spontaneous, exothermic reaction.

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري



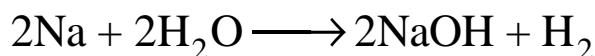
**Fig. 16 :**

- a) The rusting of this car is a spontaneous reaction, but it occurs slowly.  
 b) A spontaneous reaction occurs slowly if it has a high activation energy  $E_a$ .

### أمثلة للتغيرات الكيميائية التلقائية :

- يحترق الألماس في جو من الأكسجين ( $O_2$ ) ويعطي ( $CO_2$ ) ، ولكن  $CO_2$  لا يمكن أن يعطي ألماساً وأكسجين حتى لو سخن عند درجات حرارة عالية جداً.
- يتفاعل الأكسجين ( $O_2$ ) مع الهيدروجين ( $H_2$ ) بعنف شديد ويتكون الماء عند تعريض مزيج منهما لشرارة كهربائية، ولكن الماء لا يمكن له أن يتفكك تلقائياً إلى هيدروجين وأكسجين.

- تتفاعل قطعة ( $Na$ ) مع الماء بقوة ويتكون ( $NaOH$ ) وهيدروجين ( $H_2$ )



ولكن ( $H_2$ ) لا يتفاعل مع ( $NaOH$ ) ليكون الماء والصوديوم.

- يبدأ الحديد تلقائياً عندما يتعرض للماء والأكسجين ولكن صدأ الحديد لا يمكن أن يتحول تلقائياً إلى حديد.

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

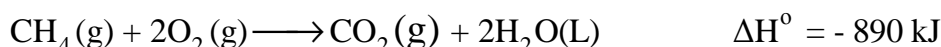
إعداد د/ عمربن عبد الله الهزاري

- تكون راسب من كلوريد الفضة عند إضافة محلول كلوريد الصوديوم NaCl الى محلول نترات الفضة AgNO<sub>3</sub> والعمليات السابقة تسمى بالعمليات التلقائية، أي لها قوة دفع تلقائية. وتوضح هذه الأمثلة وغيرها أن العمليات التي تحدث تلقائياً في اتجاه محدد لا يمكن أن تحدث تلقائياً في الإتجاه المعاكس.

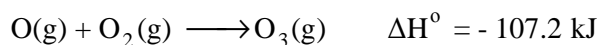
### (س) ما السبب الذي يجعل بعض العمليات تحدث تلقائياً؟

من الإجابات على هذا السؤال هو افتراض أن العمليات التلقائية هي تلك العمليات التي يرافقها انخفاض في طاقة النظام للوصول الى وضع أقل في الطاقة (أكثر استقراراً) أي أن طاقة النواتج أقل من طاقة المتفاعلات. وهذا يساعد في توضيح لماذا تنتقل الحرارة من الجسم الساخن الى الجسم البارد، ولماذا تتدرج الأجسام من المواقع المرتفعة الى المواقع المنخفضة. وبعض التفاعلات يرافقها انخفاض في الطاقة أو الإنتالبي كما هو الحال في التفاعلات الطاردة للحرارة التي تحدث تلقائياً عند درجة حرارة الغرفة مثل :

### • احتراق الميثان CH<sub>4</sub> :



### • يتكون الأوزون من ذرات الأكسجين (O) وجزء الأكسجين (O<sub>2</sub>) :



### • كما تتعادل الأحماض والقواعد أيضاً :



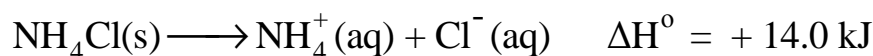
ولكن هل الافتراض السابق يقودنا الى القول أن أي تفاعل تلقائي يجب أن يكون طارداً للحرارة؟

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

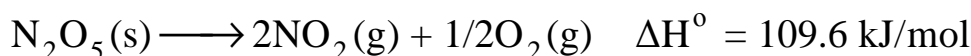
إعداد / د/ عمر بن عبد الله الهزاري

لا، وبالتالي فإن افتراض أن العمليات التلقائية تقلل من طاقة المنظومة في بعض الحالات هو افتراض قد ثبت فشله. وبالتالي فهو افتراض لا يمكن تعميمه على التفاعلات الكيميائية لأن هناك بعض التغيرات الفيزيائية أو الكيميائية التي تكون ماصة للحرارة وتحدث ومنها التغيرات الكيميائية التالية :

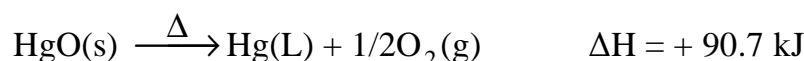
- ذوبان كلوريد الأمونيوم (NH<sub>4</sub>Cl) فإنه يحدث تلقائياً في الماء بالرغم من أنه ماص للحرارة :



- تتفكك بلورة خامس أكسيد النيتروجين (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) تلقائياً مع امتصاص مقدار جيد من الحرارة :

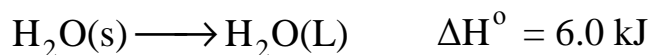


- تفكك أكسيد الزئبق : عملية تحلل أكسيد الزئبق تحدث في تفاعل ماص للحرارة غير تلقائي عند درجة حرارة الغرفة ولكنه يصبح تلقائياً عندما ترتفع درجة الحرارة :

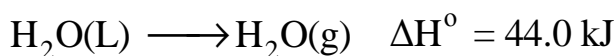


كذلك التغيرات الفيزيائية مثل:

- ذوبان الثلج فهو عملية تلقائية بالرغم من أن العملية ماصة للحرارة :



أو من الحالة السائلة الى الحالة الغازية تكون أيضاً عملية تلقائية :

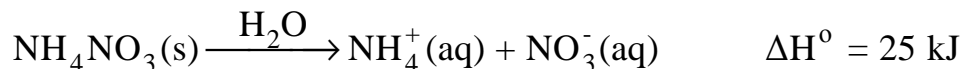


حيث أن التجربة أوضحت لنا أن الثلج ينصهر تلقائياً عند درجة حرارة أعلى من (0 °C) على الرغم من أن العملية تكون ماصة للحرارة، كذلك تحول السائل الى بخار.

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

- كذلك التبريد الذي يحدث عند إذابة نترات الأمونيوم ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) في الماء :



من هنا يمكن أن تكون التفاعلات الطاردة للحرارة تلقائية، ولكن ليس كل تفاعل تلقائي طارد للحرارة، حيث يمكن أن يكون طارداً للحرارة وغير تلقائي، كما يمكن أن يكون ماصاً للحرارة وتلقائي.

**(س) مم سبق هل يمكن أن نستنتج أن تغيرات الطاقة (التغير في المحتوى الحراري (الإنتالبي) لوحدها كافية للتنبؤ بتلقائية عملية من عدمها وماذا يجب حيال ذلك.**

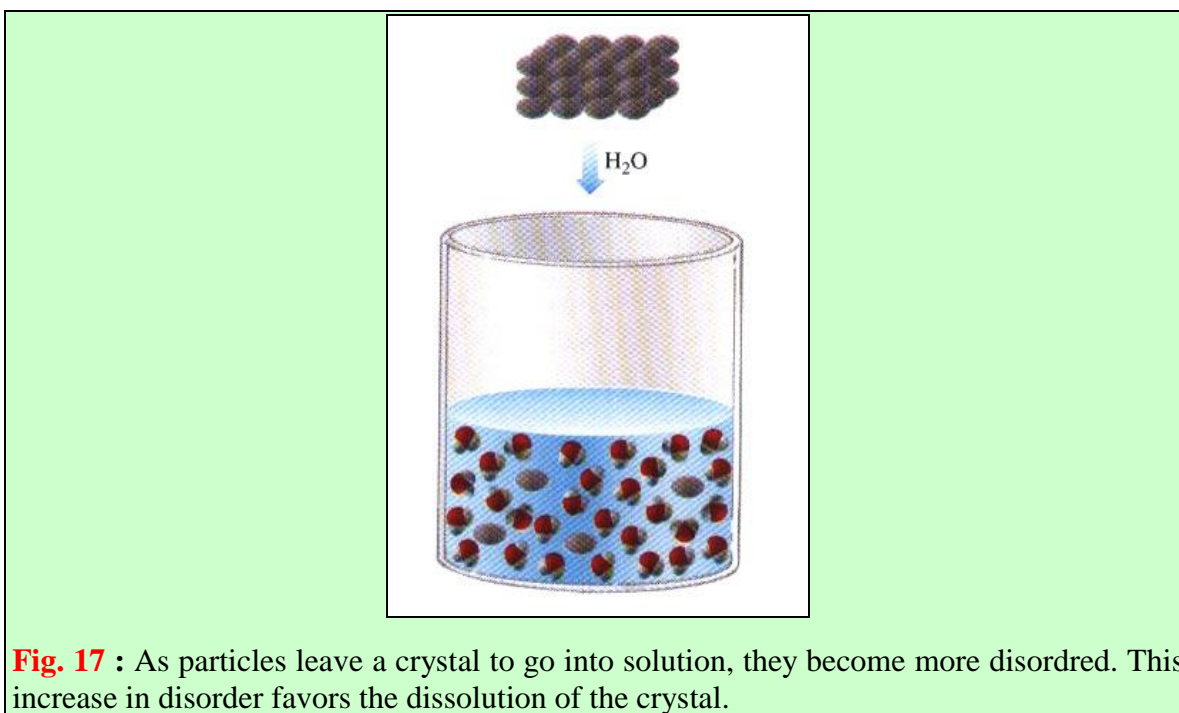
(ج) لا يمكن الاعتماد فقط على تغيرات الطاقة في التنبؤ بتلقائية عملية من عدمها كما اتضح في الأمثلة السابقة، ويجب حينئذ البحث عن خاصية ترموديناميكية أخرى بالإضافة إلى الطاقة للمساعدة في التنبؤ في إمكانية حدوث التفاعلات الكيميائية. وسميت هذه الخاصية بالأنتروبي entropy ويرمز له بالرمز (S)

**(س) هل يجب أن تحدث التفاعلات التلقائية بسرعة ملحوظة؟**

(ج) ليس شرطاً للتفاعلات التلقائية أن تكون سريعة، فقد تكون سريعة كما في تفاعل الأحماض مع القواعد، أو بطيئة جداً كما في حالة صدأ الحديد.

### الأنتروبي ENTROPY

**تعريفه :** الأنتروبي والذي يرمز له بالرمز (S) هو : مقياس مباشر لخاصية عدم الانتظام (درجة الفوضى - العشوائية) بين الجسيمات (أيونات، ذرات أو جزيئات) المكونة للنظام. أو باختصار : الأنتروبي هو مقياس للعشوائية (مقياس لعدم الإنتظام).



**Fig. 17 :** As particles leave a crystal to go into solution, they become more disordered. This increase in disorder favors the dissolution of the crystal.

#### تعريف أدق للأنتروبي :

**الأنتروبي (S) :** خاصية ترموديناميكية تصف الى أي مدى تصل درجة الفوضى وعدم انتظام جسيمات النظام، وتشتت الطاقة المصاحبة لهذه الجسيمات. وكلما كان الانتظام قليلاً في النظام (العشوائية أكبر) كلما كانت قيمة الأنتروبي كبيرة، وكلما كان النظام أكثر انتظاماً (أقل عشوائية) كلما كانت قيمة الأنتروبي صغيرة.

#### (س) ما فائدة قيمة الأنتروبي؟

(ج) يستفيد منه الكيميائيون في معرفة ما إذا كان تفاعل كيميائي يمكن أن يحدث تلقائياً أم لا، عند ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة.

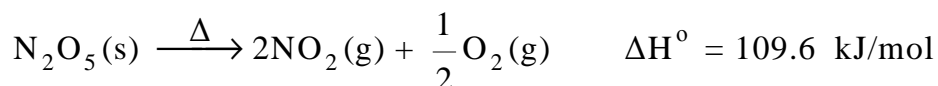
## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### توضيح لأهمية الأنتروبي :

جميع التفاعلات الكيميائية والتحويلات الفيزيائية السابقة يرافقها زيادة في عدم الإنتظام (زيادة في العشوائية أي زيادة في قيمة الأنتروبي).

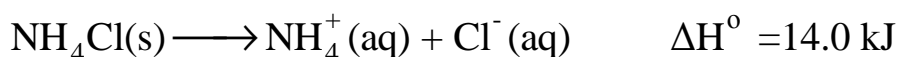
### مثال توضيحي :



فجزيئات الغازين ( $\text{NO}_2$ ) و ( $\text{O}_2$ ) أقل انتظاماً من بلورات ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) الصلبة

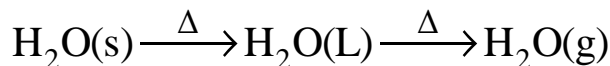
### مثال توضيحي :

يتفكك كلوريد الأمونيوم في الماء تلقائياً :



وهذه الذائبية بالرغم من أنه يصاحبها زيادة في الإنتالبي ( $\Delta H = + 14 \text{ kJ}$ ) إلا أن الذوبان تلقائي، ويمكن تفسير ذلك بأن أيونات الكلور والأمونيوم في المحلول أقل انتظاماً منها في بلورة كلوريد الأمونيوم.

### مثال توضيحي :

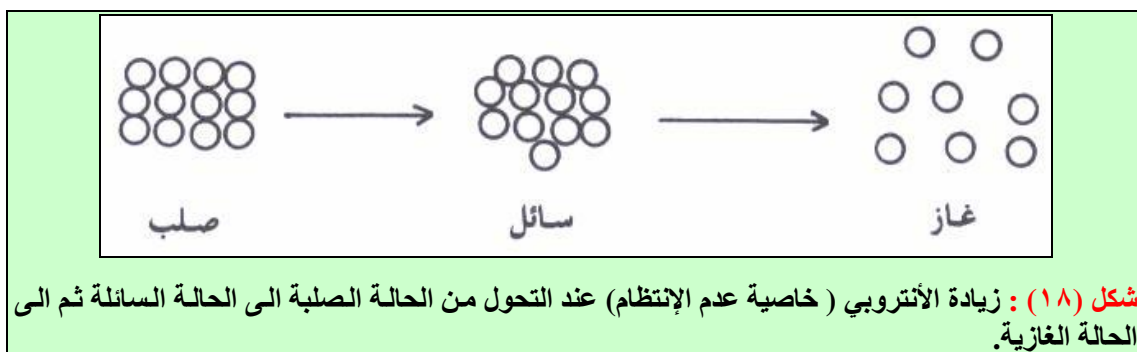


جزيئات الماء في الحالة البخارية أقل انتظاماً من جزيئات الماء في الحالة السائلة، وجزيئات الماء المتجمدة في الحالة الصلبة، وبشكل عام فإن الحالة الغازية أقل انتظاماً من الحالة السائلة، والحالة السائلة أقل انتظاماً من الحالة الصلبة (كما يتضح من الشكل ١٨).



## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري



جدول (٦) : الأنتروبي القياسي لبعض المواد في طورين مختلفين.

Substance	$S^\circ$ (J/K.mol)
H <sub>2</sub> O(L)	69.9
H <sub>2</sub> O(g)	188.7
I <sub>2</sub> (s)	116.7
I <sub>2</sub> (g)	260.6
Hg(L)	77.4
Hg(g)	174.7

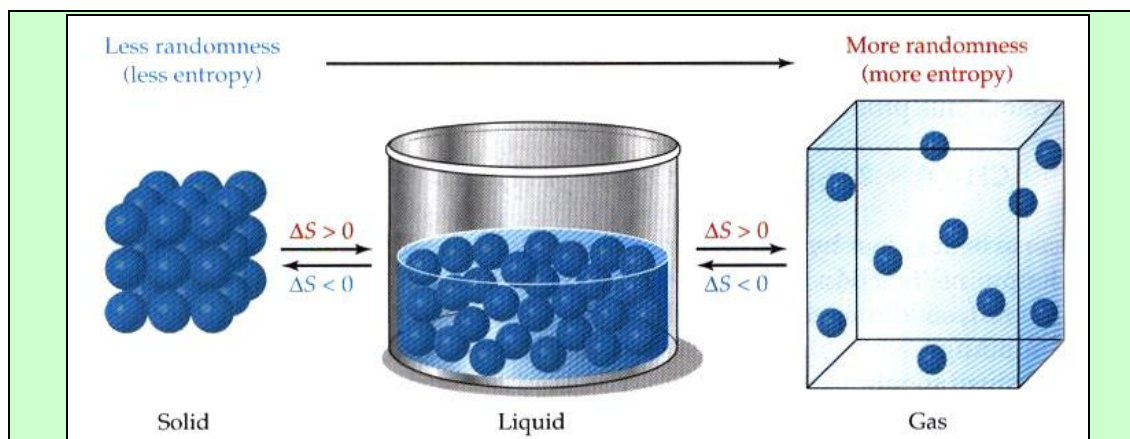
ومن الجدول (٦) يلاحظ أن قيم الأنتروبي في الحالة الغازية لجميع هذه المواد أكبر منها للحالة السائلة أو الحالة الصلبة :

$$S(s) < S(L) < S(g)$$

$S(s)$  : أنتروبي المادة الصلبة،  $S(L)$  : أنتروبي المادة السائلة،  $S(g)$  : أنتروبي المادة الغازية.

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمربن عبد الله الهزاري



**Fig. 19 :** Molecular randomness-and thus entropy-increases when a solid melts and when a liquid vaporizes. Conversely, randomness and entropy decrease when a vapor condenses and when a liquid freezes. Note the sign of  $\Delta S$  for each process.

وبالتالي فإن الاتجاه المفضل للتغير هو الإتجاه الذي تزداد فيه درجة الفوضى أو عدم الإنتظام.

والشكل (٢٠) يوضح بعض العمليات التي أدت لزيادة الأنتروبي حيث أنه في كل حالة تتغير المنظومة من حالة أكثر تنظيماً الى أخرى أقل تنظيماً. ومن الواضح أن كلا عمليتي الإنصهار والتبخّر تقودان لتغير في الأنتروبي أكبر من الصفر ( $\Delta S > 0$ ). عندما تذوب المادة الصلبة الأيونية في الماء فإن البناء البلوري عالي التنظيم للمادة الصلبة والبنية المنتظمة للماء يتحطمان. كنتيجة لذلك فإن المحلول يمتلك عدم تنظيم أكبر من المذاب النقي أو المذيب النقي. كذلك فإن التسخين يزيد من أنتروبي المنظومة حيث تزيد طاقة الحركات الجزيئية المختلفة بزيادة درجة الحرارة. وهذا يعني أن الزيادة في التبعر على المستوى الجزيئي تزيد من الأنتروبي.

### (س) هل الأنتروبي دالة للحالة؟

(ج) نعم، الأنتروبي دالة للحالة (أي يعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية ولا يعتمد على المسار الذي يسلكه النظام)، لذا فإنه يقاس التغير فيه ( $\Delta S$ ) لأي عملية يتم فيها تغير النظام من حالته الابتدائية الى حالته النهائية :

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$$\Delta S = S_f - S_i$$

$S_i$  : أنتروبي النظام في الحالة الابتدائية،  $S_f$  : أنتروبي النظام في الحالة النهائية.

### توضيح لأهمية الأنتروبي ومفهومه :

إذا افترضنا أن كمية من الحرارة مقدارها (q) تمتص من قبل نظام مكون من قطعة ثلج (حيث يلاحظ أن التركيب البلوري للثلج والذي تحتل فيه جزيئات الماء مواقع منتظمة في الشبكة البلورية يتحطم تدريجياً، وتصبح جزيئات الماء أقل انتظاماً نتيجة لذوبانها أي تزداد درجة الفوضى أو العشوائية في النظام). وإذا كانت كمية الحرارة قد امتصت من قبل النظام عند درجة الحرارة المطلقة (T) فإن مقدار التغير في أنتروبي النظام يعطى حسب المعادلة :

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

بشرط أن تتم عملية امتصاص الحرارة ببطء لتحتاشي أي فرق في الضغط أو درجة الحرارة بين النظام ومحيطه.

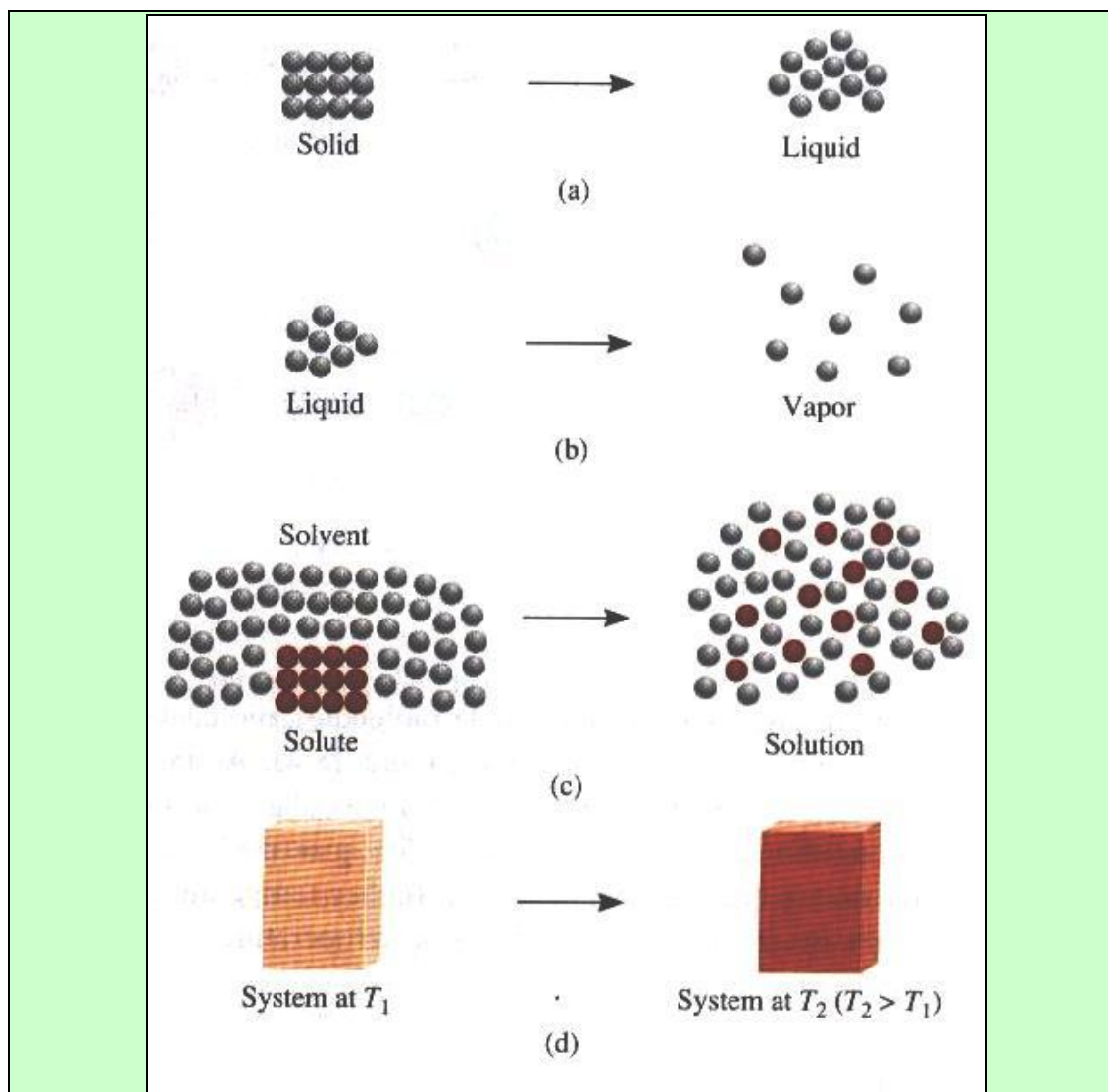
### وحدات الأنتروبي :

من المعادلة  $\Delta S = \frac{q}{T}$  فإن الأنتروبي يقاس بوحدة (J/K) ولمول واحد من المادة بوحدات (J/K mol) .

### (س) هل جميع العمليات التلقائية مصحوبة بزيادة في الأنتروبي؟

(ج) لا، ليست جميع العمليات مصحوبة بزيادة في الأنتروبي، ومثال ذلك :

- عملية التمثيل الضوئي في النبات Photosynthesis والتي فيها يتم تحويل  $CO_2$  و  $H_2O$  والمواد الأخرى في وجود الطاقة الشمسية الى نظام في غاية الإنتظام.
- يتم تحويل الأوكسجين والماء والأطعمة المختلفة الى نظام في غاية الإنتظام والتعقيد.



**Fig. 20 : Process that lead to an increase in entropy of the system :**

a) melting :  $s_{\text{liquid}} > s_{\text{solid}}$

b) vaporization :  $s_{\text{vapor}} > s_{\text{liquid}}$

c) dissolving

d) heating :  $S_{T_2} > S_{T_1}$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

The diagram illustrates four thermodynamic processes:

- (a) **إذابة** (Melting): A solid lattice of particles (صلب) transitions to a disordered liquid state (سائل).
- (b) **التبخير** (Vaporization): A liquid state of particles (سائل) transitions to a gaseous state (بخار).
- (c) **الإذابة** (Dissolution): A solid solute (مذاب) is added to a liquid solvent (مذيب) to form a solution (محلول).
- (d) **تسخين** (Heating): A system at temperature  $T_1$  (System at  $T_1$ ) transitions to a system at a higher temperature  $T_2$  (System at  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ )).

**شكل (٢١): العمليات التي تقود الى زيادة الإنتروبي:**  
 (a) الإذابة  $S_{\text{liquid}} > S_{\text{solid}}$  (b) التبخر  $S_{\text{vapor}} > S_{\text{liquid}}$  (c) الإذابة  $S_{\text{solution}} > (S_{\text{solvent}} + S_{\text{solute}})$  (d) تسخين  $S_{T_2} > S_{T_1}$

## الفصل الثامن: التيرموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### ملحوظة

التغير في أنتروبي النظام دون المحيط يمكن أن يكون سالباً أو موجباً حسب نوع التفاعل.  
**س) مم تقدم هل معرفة تغير الأنتروبي (موجباً أو سالباً) لنظام ما يتيح التنبؤ بحتمية تلقائية هذا التغير؟**

ج) لا، لا يتيح الأنتروبي لنظام ما بحتمية تلقائية التفاعل.  
 وبالتالي مادام الإنخفاض في الطاقة، وتغير الأنتروبي لا يحددان بشكل مؤكد تلقائية عملية ما فإنه لا بد من خاصية تيرموديناميكية أخرى تجمع بين التغير في الإنثالبي والتغير في الأنتروبي وهذه الخاصية هي التغير في الطاقة الحرة ويرمز لها بالرمز  $(\Delta G)$ .

### القانون الثاني في التيرموديناميك

#### The Second Law of Thermodynamics

ويمكن لهذا القانون أن يصاغ بصياغات أخرى من أهمها :  
**صيغة بلانك :** " لا يمكن تركيب آلة تعمل على خطوات لتحويل حرارة الى شغل بدون أن تفقد جزءاً من هذه الحرارة أو أن تكون هناك تأثيرات جانبية".

**صيغة كلفن :** " من المستحيل استعمال العملية الدائرية لنقل الحرارة من مستودع حراري وتحويل هذه الحرارة الى شغل وبدون نقل كمية معينة من الحرارة من جسم ذي درجة حرارية عالية الى جسم ذي درجة حرارية منخفضة وبنفس الوقت".

## الفصل الثامن: التيرموديناميك الكيميائي

إعداد / د/ عمر بن عبد الله الهزاري

**صيغة كلاسيوس :** "من المستحيل استعمال العمليات الدائرية لنقل الحرارة من جسم ذي درجة حرارية منخفضة الى جسم آخر درجة حرارته عالية بدون تحويل كمية معينة من الشغل الى حرارة.

ومثل هذه الصياغات للقانون الثاني لا يمكن تطبيقها مباشرة في الإجابة على السؤال فيما إذا كان من الممكن حدوث تفاعل كيميائي معين أو عملية فيزيائية معينة تلقائياً أم لا. لذلك يلزم تقديم دالة تيرموديناميكية جديدة لهذا الغرض وهذه الدالة هي الأنتروبي (S).

### نص القانون الثاني في التيرموديناميك وفقاً لدالة الأنتروبي :

يرتبط القانون الثاني للديناميكا الحرارية بمفهومنا عن التغيرات في الأنتروبي ويقول إن الكمية الكلية لانتروبي الكون في ازدياد. ويمكننا تعريف الكون بأنه مؤلف من نظام كيميائي معين تحت الإختبار والجزء الباقي من المحيط الكوني. وينص القانون الثاني وفقاً للأنتروبي على :

"كل تغير تلقائي لا بد وأن ترافقه زيادة في الأنتروبي وتبقى ثابتة في حالة التوازن".

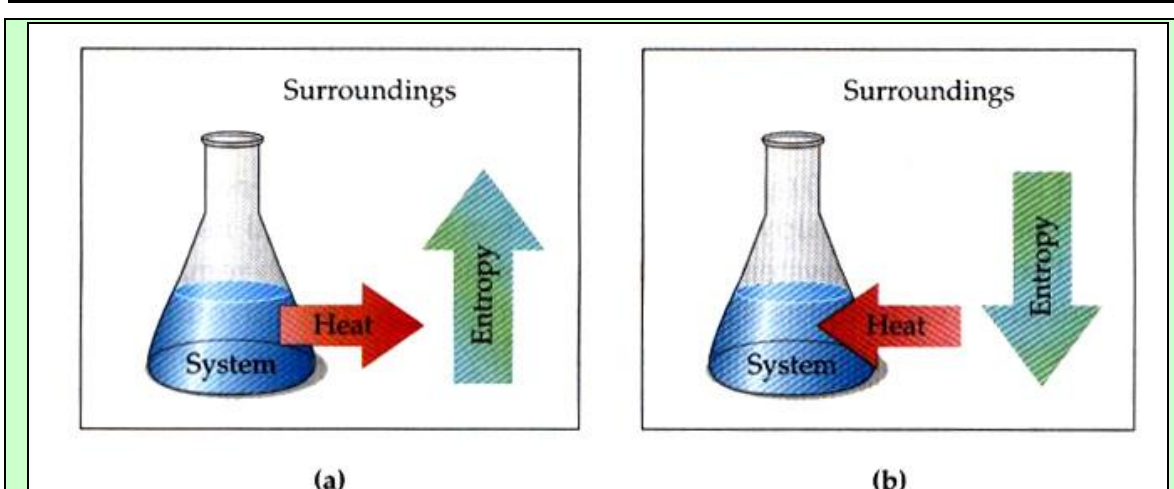
أو بعبارة أخرى :

"عندما يتم أي تغير تلقائي في نظام معين تكون هناك زيادة في أنتروبي الكون".

بمعنى أن التغير الكلي في الأنتروبي ( $\Delta S_t$ ) هو الذي يحدد كون العملية تلقائية أم لا.

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري



**Fig. 22 :**

- a) When an exothermic reaction occurs in the system ( $\Delta H < 0$ ), the surroundings gain heat and their entropy increases ( $\Delta S_{\text{surr}} > 0$ ).
- b) When an endothermic reaction occurs in the system ( $\Delta H > 0$ ), the surroundings lose heat and their entropy decreases ( $\Delta S_{\text{surr}} < 0$ ).

### الطاقة والأنتروبي

الطاقة لا تفنى ولا تستحدث أي تبقى ثابتة حسب قانون حفظ الطاقة خلال التغيرات الكيميائية أو الفيزيائية، بينما تصاحب هذه التغيرات زيادة في قيمة الأنتروبي.

### القانون الثاني رياضياً :

التغير في الأنتروبي ( $\Delta S_t$ ) عبارة عن مجموع التغير في أنتروبي النظام ( $\Delta S_s$ ) والتغير في أنتروبي المحيط ( $\Delta S_r$ ):

$$\Delta S_t = \Delta S_s + \Delta S_r$$

وحسب القانون الثاني فإن التغير الكلي في الأنتروبي  $\Delta S_t$  كمية موجبة لأي عملية تلقائية :

$$\Delta S_t = \Delta S_s + \Delta S_r > 0$$



## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

أما عند التوازن :

$$\Delta S_t = \Delta S_s + \Delta S_r = 0$$

وبالتالي عندما  $(\Delta S_t = +)$  يكون التفاعل تلقائياً.

مما سبق يتبين أن قيمة التغير في الأنتروبي للنظام فقط قد لا تساعدنا بشكل كامل في التعرف على تلقائية التفاعل، وحيث أنه يصعب في كثير من العمليات الحصول على التغير في الأنتروبي للمحيط، لذلك سنلجأ (كما سنأخذ لاحقاً) لخاصية ترموديناميكية وهي التغير في الطاقة الحرة (التغير في طاقة جيبس الحرة)  $\Delta G$  والتي يمكن إيجادها بالقانون التالي :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

### مثال توضيحي :

نفرض أن لدينا نظاماً ترموديناميكياً لا يحدث فيه تغير كيميائي أو فيزيائي (بما في ذلك الضغط أو المزج) وتنساب إليه كمية من الحرارة مقدارها  $(q)$  فإن أنتروبي النظام سوف يزداد بمقدار :

$$\Delta S_s = \frac{q}{T_s}$$

حيث  $T_s$  درجة الحرارة المطلقة للنظام.

والتغير في حرارة المحيط هو  $(-q)$  وبالتالي فإن أنتروبي المحيط :

$$\Delta S_r = - \frac{q}{T_r}$$

حيث  $(T_r)$  درجة الحرارة المطلقة للمحيط.

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

ويكون التغير الكلي في الأنتروبي ( $\Delta S_t$ ) هو مجموع حاصل جمع التغير في أنتروبي النظام أو التغير في أنتروبي المحيط :

$$\Delta S_t = \left( \frac{q}{T_s} \right) + \left( -\frac{q}{T_r} \right)$$

• وبالتالي إذا كانت ( $T_s$ ) أقل من ( $T_r$ ) :

$$T_s < T_r$$

فإن ( $\Delta S_t$ ) يكون موجباً (+)، أي أن الحرارة تنساب من المنطقة الساخنة الى الباردة (أي من المحيط الى النظام).

• أما إذا كانت ( $T_s$ ) أكبر من ( $T_r$ ) :

$$T_s > T_r$$

فإن التغير الكلي في الأنتروبي ( $\Delta S_t$ ) يكون سالباً، وهذا يعني أن الحرارة لا يمكن أن تنساب من المنطقة الباردة الى الساخنة بشكل تلقائي.

ويستنتج مما سبق أن :

- قيمة الأنتروبي الموجبة تعني أن العشوائية زادت وبالتالي فإن العملية تلقائية.
- قيمة الأنتروبي السالبة تعني أن الإنتظام قد زاد وبالتالي فإن العملية غير تلقائية.

• من العلاقة  $\Delta S_t = \left( \frac{q}{T_s} \right) + \left( -\frac{q}{T_r} \right)$  :

كمية الحرارة المفقودة من النظام ( $q_s$ ) تساوي كمية الحرارة المكتسبة بواسطة المحيط ( $q_r$ ) وبالتالي فإن درجة الحرارة المطلقة للمحيط والنظام هما فقط اللذان يتحكمان في قيمة التغير الكلي للأنتروبي ( $\Delta S_t$ ).

### تغير الأنتروبي في التحولات الفيزيائية Entropy Change in Physical Transformation

تغير الأنتروبي بالإضافة الى مرافقته التغير في درجة حرارة النظام، فإنه يرافق أيضاً التحولات الفيزيائية مثل الإنصهار أو التبخر أو التحول من شكل بلوري الى آخر. ويكون الأنتروبي في هذه التحولات الفيزيائية :

$$\Delta S = S_f - S_i$$

عند ذوبان مادة صلبة أو تبخر سائل فإن درجة حرارة النظام تبقى ثابتة ولكن الأنتروبي يزداد (علل) لأنه أصبح لدى الجسيمات المكونة للنظام حرية أكبر لكي تتحرك.

#### مثال توضيحي :

إذا حدث تغير فيزيائي نتيجة امتصاص أو انطلاق مقدار  $(\Delta H)$  من الحرارة من قبل كمية معينة من مادة فإن التغير في الأنتروبي لمثل هذه العمليات :

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

و عند ضغط ثابت فإن :  $q_p = \Delta H$  :

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

أي أن التغير في الأنتروبي يعطي نتيجة لحاصل قسمة الحرارة اللازمة لإنجاز هذا التحول على درجة الحرارة التي حدث عندها التحول (درجة الغليان أو الإنصهار).

### ملحوظة

المعادلة:

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

تكون سارية المفعول فقط إذا كانت حالة التوازن مستمرة خلال التحول (مثل الإنصهار، الغليان، التسامي، التبخر)، أو أن التوازن موجود بين الحالتين.

حيث أنه عند التوازن فإن قيمة التغير في طاقة جيبس الحرة تساوي صفراً ( $\Delta G = 0$ ) ومن العلاقة :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$0 = \Delta H - T\Delta S$$

$$T\Delta S = \Delta H$$

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

### مثال (٣٥)

احسب التغير في الأنتروبي  $\Delta S$  للتحول التالي :



عند ضغط جوي واحد، ودرجة غليان الماء العادية ( $100^\circ\text{C}$ )

### الحل

بتطبيق المعادلة :

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

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

$$\Delta S = \frac{40617.1}{100 + 273} = 108.9 \text{ J/K.mol}$$

### مثال (٣٦)

احسب التغير في الأنثروبي المرافق لتبخر مول واحد من غاز (Ar) إذا علمت أن التغير في الإنثالبي ( $\Delta H$ ) للتبخير يساوي (6519 J/mol) عند درجة غليان الأرجون الإعتيادية ( $-185.7^\circ\text{C}$ ) وهل هذا التغير زيادة في الأنثروبي أو نقص؟

### الحل

لحساب التغير في الأنثروبي نتبع العلاقة :

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

$$\Delta S = \frac{6519}{(-185.7 + 273)} = 74.67 \text{ J/K.mol}$$

وتدل قيمة التغير في الأنثروبي الموجبة على أن أنتروبي الأرجون قد ازداد بمقدار 74.5 J/K. mol

### مثال (٣٧)

حرارة تسامي  $\text{CO}_2$  هي (16.2 kJ/mol) وقيمة الأنثروبي للتسامي هو (88.5 J/mol. (K)، ما درجة الحرارة التي يتسامى عندها  $\text{CO}_2$ ؟

### الحل

بتطبيق العلاقة :

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

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

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

$$T = \frac{16.2 \times 10^3 \text{ J/mol}}{88.5 \text{ J/mol K}}$$

$$T = 183.05 \text{ K}$$

$$T = -89.95 \text{ }^\circ\text{C}$$

أي أن  $\text{CO}_2$  يصبح غازاً عند درجة حرارة تحت الصفر ( $-89.95 \text{ }^\circ\text{C}$ )

مثال (٣٨)

إذا كانت حرارة انصهار البنزين تساوي ( $11 \text{ kJ/mol}$ ) ، احسب التغير في الأنتروبي ( $\Delta S$ ) عندما يتحول البنزين من الحالة الصلبة الى الحالة السائلة، علماً بأن درجة انصهار البنزين ( $5.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

الحل

بتطبيق العلاقة :

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

$$\Delta S = \frac{11 \times 10^3 \text{ J/mol}}{(5.5 + 273) \text{ K}}$$

$$\Delta S = \frac{11 \times 10^3 \text{ J/mol}}{278.5 \text{ K}}$$

$$\Delta S = 39.5 \text{ J/mol. K}$$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد: د/ عم بن عبد الله الهزاري

### مثال (٣٩)

الحرارة اللازمة لصهر كلوريد الصوديوم (NaCl) هي 30.3 kJ/mol ، والزيادة في الأنتروبي هي (28.2 J/mol K) احسب درجة الإنصهار.

### الحل

بتطبيق العلاقة :

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

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

$$T = \frac{30.3 \times 10^3 \text{ J/mol}}{28.2 \text{ J/mol K}}$$

$$T = 1074.47 \text{ K}$$

$$T = 801.47 \text{ }^\circ\text{C}$$

### الأنتروبي القياسي

Standard Entropy

### القانون الثالث للترموديناميك

#### النص :

"الأنتروبي لأي مادة نقية متبلورة عند درجة الصفر المطلق (0 K) يساوي صفراً" وهذا افتراض مبني على أن الجزيئات تكون منتظمة تماماً عند درجة الصفر المطلق وليس لديها أي حركة حرارية.

ويمكن أن يصاغ القانون الثالث بأنه : "لا يمكن خفض درجة الحرارة لأي نظام إلى درجة الصفر المطلق في عدد محدود من الخطوات).

وعندما ترتفع درجة الحرارة عن الصفر المطلق فسوف يختل النظام بسبب الإثارة الحرارية للجسيمات الكلية. ويعرف أنتروبي المادة عند هذه الدرجة بالأنتروبي المطلق ( $S^\circ$ ) ويعني ذلك أن الأنتروبي المطلق ( $S^\circ$ ) لأي مادة في درجة حرارة أعلى من الصفر المطلق ذات قيمة موجبة بسبب فقدان حالة النظام التي تسود فقط عند الصفر المطلق. إذ أنه كلما ارتفعت درجة الحرارة ازداد معها الأنتروبي المطلق للمادة.

قيم الأنتروبي القياسي ( $S^\circ$ ) لبعض المواد محسوبة على أنها الزيادة الحاصلة في الأنتروبي عندما يسخن مول واحد من المادة بدءاً من حالة متبلورة تماماً عند الصفر المطلق ومروراً بتغيرات عدة مثل الإنصهار والتبخر حتى تصل المادة إلى حالتها القياسية عند درجة حرارة (298 K) وضغط جوي واحد.

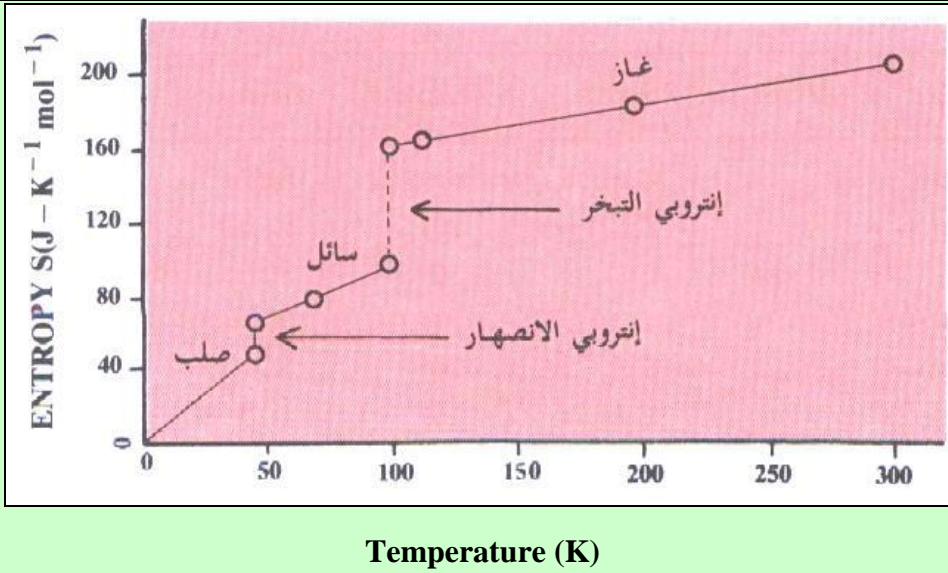
الشكل (٢٣) يوضح أنتروبي الأكسجين كتابع لدرجة الحرارة ابتداءً من الحالة المنتظمة تماماً للأكسجين. فزيادة درجة الحرارة فإن الجزيئات تبدأ في الإهتزاز حول أماكنها وتبدأ حركتها الحرارية تزداد وبالتالي فإن أنتروبي الأكسجين يزداد.

- عند نقطة الإنصهار فإن الشكل المنتظم للجزيئات في المادة الصلبة تتغير إلى شكل يكون فيه أقل انتظاماً في الحالة السائلة لذلك فإنه يحدث زيادة مفاجئة في الأنتروبي.
  - تبدأ بعد ذلك الأنتروبي تزداد بشكل تدريجي مع ارتفاع درجة الحرارة حتى يغلي السائل. ويحدث زيادة كبيرة في حجم الأكسجين وكذلك في عدم انتظام الجزيئات ويرافق ذلك زيادة مفاجئة وكبيرة في قيمة الأنتروبي، وتستمر أنتروبي غاز الأكسجين في الزيادة ببطء مع زيادة درجة الحرارة.
- وحدات قيم الأنتروبي هي  $J/K \text{ mol}$  وليس  $kJ/K \text{ mol}$  نظراً لصغرهما.



## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري



شكل (٢٣) : أنتروبي الأكسجين كتابع لدرجة الحرارة

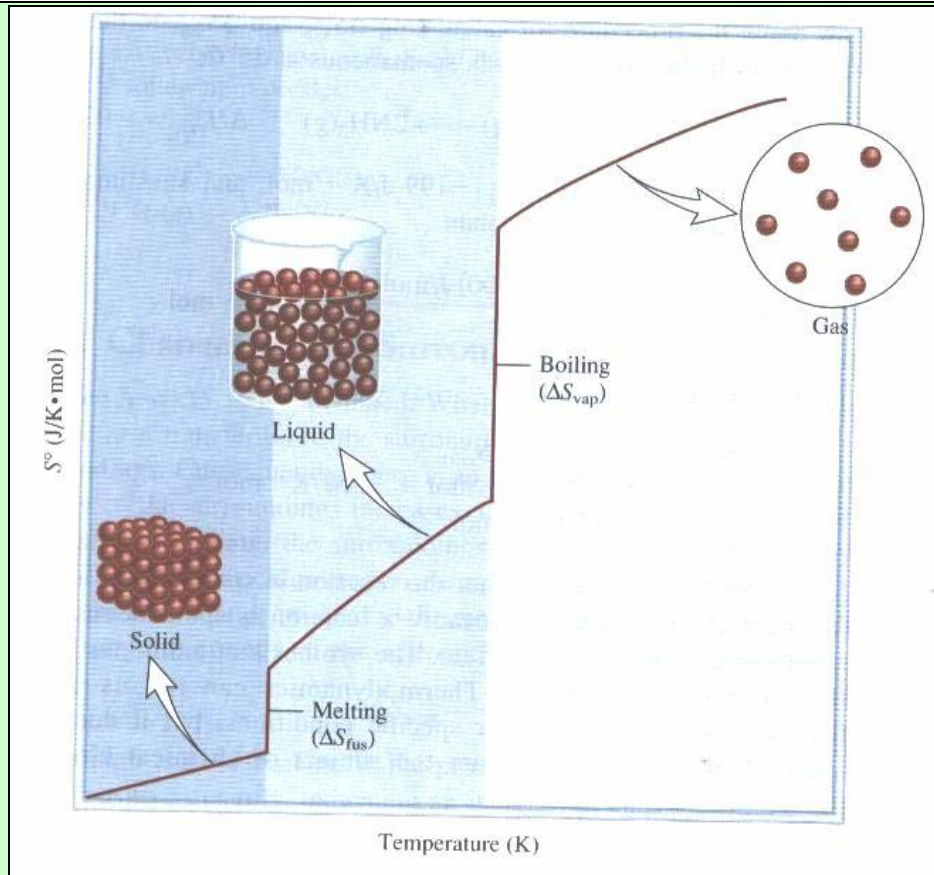
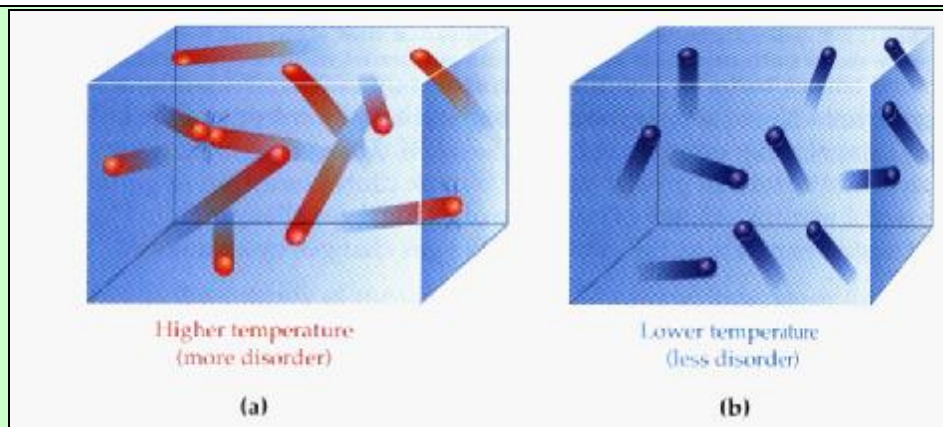


Fig. 24 : Entropy increase of a substance as the temperature rises from absolute zero.

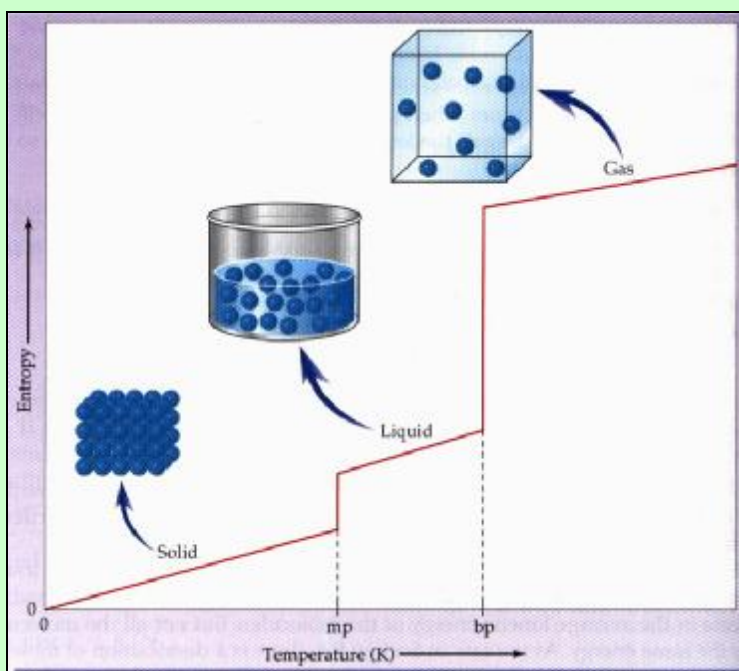
## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري



**Fig. 25 :**

a) A substance at a higher temperature has greater molecular motion, more disorder, and greater entropy than, (b) the same substance at a lower temperature.



**Fig. 26 :** The entropy of a pure substance, equal to zero at 0 K, shows a steady increase with rising temperature, punctuated by discontinuous jumps in entropy at the temperatures of the phase transitions.

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

جدول (٧) : الأنتروبي القياسي لبعض العناصر والمركبات عند (25 °C) وضغط جوي واحد (1 atm)

Formula	S° (J/mol.K)	Formula	S° (J/mol.K)	Formula	S° (J/mol.K)
H <sup>+</sup> (aq)	0	HCN(g)	201.7	H <sub>2</sub> S(g)	205.6
H <sub>2</sub> (g)	130.6	CCl <sub>4</sub> (g)	309.7	F <sup>-</sup> (aq)	- 9.6
Na <sup>+</sup> (aq)	60.2	CCl <sub>4</sub> (L)	214.4	F <sub>2</sub> (g)	207.7
Na(s)	51.4	CH <sub>3</sub> CHO(g)	266	HF(g)	173.7
NaCl(s)	72.1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(L)	161	Cl <sup>-</sup> (aq)	55.1
NaHCO <sub>3</sub> (s)	102	Si(s)	18.5	Cl <sub>2</sub> (g)	223.0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	139	SiO <sub>2</sub> (s)	41.5	HCl(g)	186.8
Ca <sup>2+</sup> (aq)	- 55.2	SiF <sub>4</sub> (g)	285	Br <sup>-</sup> (aq)	80.7
Ca(s)	41.6	Pb(s)	64.8	Br <sub>2</sub> (L)	152.2
CaO(s)	38.2	PbO(s)	66.5	I(aq)	109.4
CaCO <sub>3</sub> (s)	92.9	PbS(s)	91.3	I <sub>2</sub> (s)	116.1
C(graphite)	5.7	N <sub>2</sub> (g)	191.5	Ag <sup>+</sup> (aq)	73.9
C(diamond)	2.4	NH <sub>3</sub> (g)	193	Ag(s)	42.7
CO(g)	197.5	NO <sub>2</sub> (g)	240.5	AgF(s)	84
CO <sub>2</sub> (g)	213.7	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	304.3	AgCl(s)	96.1
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	95.0	O <sub>2</sub> (g)	205.0	AgBr(s)	107.1
CH <sub>4</sub> (g)	186.1	O <sub>3</sub> (g)	238.8	AgI(s)	114
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	219.2	OH <sup>-</sup> (aq)	- 10.5		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	229.5	H <sub>2</sub> O(g)	188.7		
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (L)	172.8	H <sub>2</sub> O(L)	69.9		
HCHO(g)	219	S <sub>2</sub> (g)	228.1		
CH <sub>3</sub> OH(L)	127	S(rhombic)	31.9		
CS <sub>2</sub> (g)	237.8	S(monoclinic)	32.6		
CS <sub>2</sub> (L)	151.0	SO <sub>2</sub> (g)	248.1		

### القيم الواردة في الجدول (٧) توضح أن :

(١) أنتروبي الغازات بشكل عام أكبر من أنتروبي المواد الصلبة أو السائلة (علل) بسبب أن جزيئات المواد الغازية أقل انتظاماً من جزيئات المواد الصلبة، وطاقتها منتشرة على حجم أكبر أي أن طاقة جزيئات الغاز منتشرة بشكل أكبر من انتشار الطاقة المصاحبة لحركة الجزيئات في المادة الصلبة.

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

(٢) أنتروبي المواد السائلة تقع بين أنتروبي المواد الغازية والصلبة.  
(٣) أنتروبي المواد ذات الجزيئات الكبيرة عادة ما تكون أكبر من أنتروبي المواد صغيرة الجزيئات.

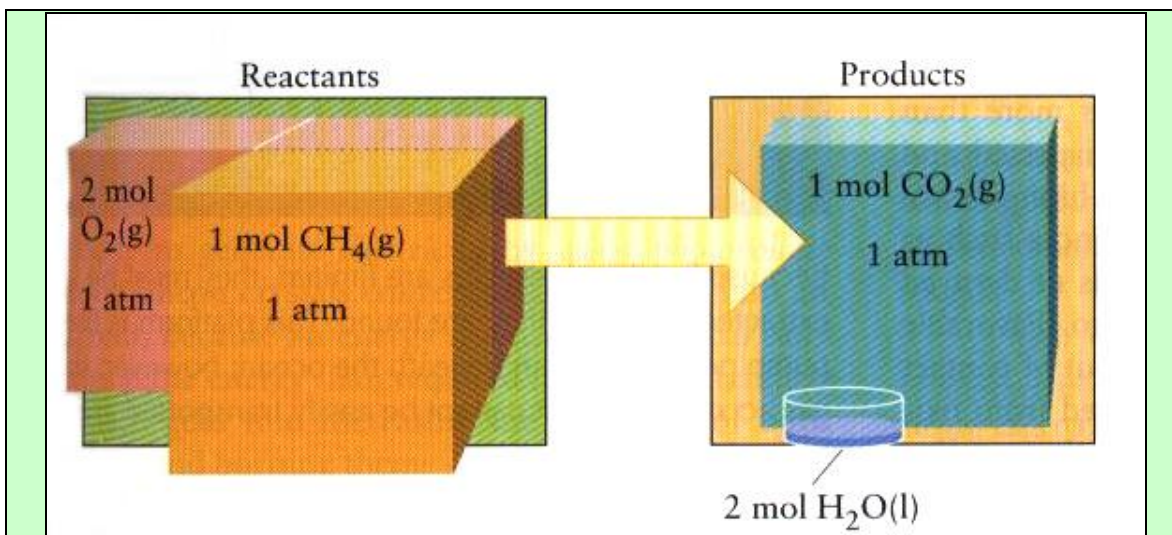
### تغير الأنتروبي في التفاعلات الكيميائية Entropy Change in Chemical Reactions

التغير في الأنتروبي القياسي ( $\Delta S^\circ$ ) : هو الفرق بين مجموع قيم الأنتروبي القياسي لجميع المواد الناتجة ومجموع قيم الأنتروبي القياسي لجميع المواد المتفاعلة :

$$\Delta S^\circ = \sum n_P (S^\circ)_P - \sum n_R (S^\circ)_R$$

( $S^\circ$ )<sub>P</sub> : الأنتروبي المولي القياسي للمادة الناتجة.

( $S^\circ$ )<sub>R</sub> : الأنتروبي المولي القياسي للمادة المتفاعلة.

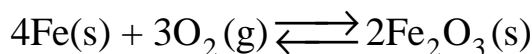


**Fig. 27** : The standard reaction enthalpy is the difference in enthalpy between the pure products, each at 1 atm, and the pure reactants at the same pressure and the specified temperature (which is commonly but not necessarily 25 °C). The scheme here is for the combustion of methane.

### مثال (٤٠)

احسب التغير في الأنتروبي القياسي للتفاعلات التالية :

(أ)



$$\left( \begin{array}{l} S^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 87.4 \text{ J/K} \cdot \text{mol} , S^\circ(\text{O}_2) = 205 \text{ J/K} \cdot \text{mol} , \\ S^\circ(\text{Fe}) = 27.3 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \end{array} \right)$$

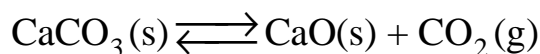
$$\Delta S^\circ = \sum n_P (S^\circ)_P - \sum n_R (S^\circ)_R$$

$$\Delta S^\circ = [2S^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3)] - [4S^\circ(\text{Fe}) + 3S^\circ(\text{O}_2)]$$

$$\Delta S^\circ = [2(87.4)] - [4(27.3) + 3(205)]$$

$$\Delta S^\circ = -549.4 \text{ J/K}$$

(ب)



$$\Delta S^\circ = \sum n_P (S^\circ)_P - \sum n_R (S^\circ)_R$$

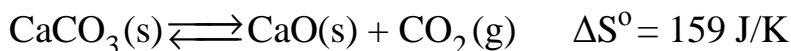
$$\left( \begin{array}{l} S^\circ(\text{CO}_2) = 213.7 \text{ J/K mol} , S^\circ(\text{CaO}) = 38.2 \text{ J/K mol} , \\ S^\circ(\text{CaCO}_3) = 92.9 \text{ J/K mol} \end{array} \right)$$

$$\Delta S^\circ = [S^\circ(\text{CaO}) + S^\circ(\text{CO}_2)] - [S^\circ(\text{CaCO}_3)]$$

$$\Delta S^\circ = [38.2 + 213.7] - [92.9] = 159 \text{ J/K}$$

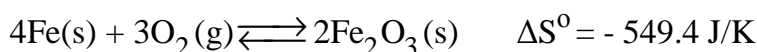
#### من المثال السابق :

(١) يكون التغير في الأنتروبي موجباً (للنظام) إذا زاد عدد المولات الغازية خلال التفاعل :



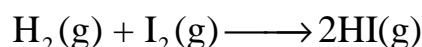
$$(n_R = 0, n_P = 1 \Rightarrow 0 \longrightarrow 1)$$

(٢) يكون التغير في الأنتروبي سالباً (للنظام) إذا نقص عدد المولات الغازية خلال التفاعل :



$$(n_R = 3, n_P = 0 \Rightarrow 3 \longrightarrow 0)$$

(٣) إذا لم يحدث تغير في عدد المولات الغازية الكلي خلال التفاعل كما في التفاعل التالي:



$$(n_R = 2, n_P = 2, \Rightarrow 2 \longrightarrow 2)$$

فإن التغير في الأنتروبي يمكن أن يكون سالباً أو موجباً حسب قيم أنتروبي المواد المشتركة في التفاعل عند حسابها من المعادلة :

$$\Delta S^\circ = \sum n_P (S^\circ)_P - \sum n_R (S^\circ)_R$$

وبني التنبؤ في الفقرتين (١، ٢) على أن أنتروبي المواد الغازية دون استثناء أكبر بكثير من أنتروبي المواد السائلة والمواد الصلبة.

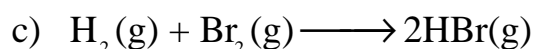
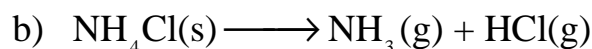
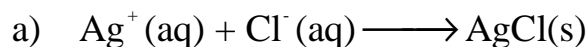
(٤) بالنسبة للتفاعلات التي يشترك فيها مواد صلبة وسائلة فقط فيكون التنبؤ عن كيفية تغير الأنتروبي صعباً. وبشكل عام يمكن القول بأن الزيادة في العدد الكلي للجزيئات و/ أو الأيونات خلال التفاعل يكون مصحوباً بزيادة في أنتروبي النظام.

## الفصل الثامن: التيرموديناميك الكيمائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### مثال (٤١)

تنبأ بالتغير في أنتروبي منظومة التفاعلات الآتية موجباً أو سالباً؟



### الحل

أ) لأيونان ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) حرية الحركة في المحلول بينما نجد أن  $\text{AgCl}$  صلب، إضافة

إلى أن عدد الجسيمات ينقص من اليسار إلى اليمين، إذاً  $\Delta S$  تكون سالبة.

ب) بما أن المادة الصلبة تتحول إلى ناتجين غازيين فإن  $\Delta S$  تكون موجبة.

ج) نفس عدد المولات في المتفاعلات والنواتج لذلك لا نستطيع التنبؤ بإشارة  $\Delta S$  ولكن

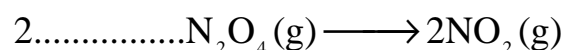
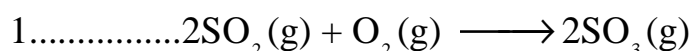
نعلم أن التغير يجب أن يكون صغيراً جداً.

### مثال (٤٢)

لديك قيم الأنتروبي القياسية ( $S^\circ$ ) للمواد التالية :

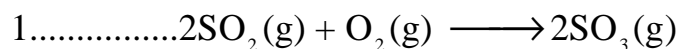
المادة	$\text{NO}_2$	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{SO}_3$	$\text{O}_2$	$\text{SO}_2$
$S^\circ$ (J/K. mol)	240.2	303.8	256.7	205	248.1

احسب ( $\Delta S^\circ$ ) للتفاعلات التالية :



### الحل

المعادلة الأولى :



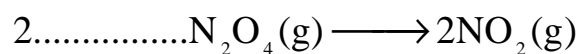
$$\Delta S^\circ = \sum n_P S_P^\circ - \sum n_R S_R^\circ$$

$$\Delta S^\circ = [2S^\circ(\text{SO}_3)] - [2S^\circ(\text{SO}_2) + S^\circ(\text{O}_2)]$$

$$\Delta S^\circ = [2(256.7)] - [2(248.1) + (205)]$$

$$\Delta S^\circ = -187.8 \text{ J/K}$$

المعادلة الثانية :



$$\Delta S^\circ = \sum n_P S_P^\circ - \sum n_R S_R^\circ$$

$$\Delta S^\circ = [2S^\circ(\text{NO}_2)] - [S^\circ(\text{N}_2\text{O}_4)]$$

$$\Delta S^\circ = [2(240.2)] - [(303.8)]$$

$$\Delta S^\circ = +176.6 \text{ J/K}$$



## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمربن عبدالله الهزاري

### طاقة جيبس الحرة Gibbs Free Energy

يرمز لطاقة جيبس الحرة بالرمز (G)، وتعرف من العلاقة :

$$(G = H - TS)$$

وكلها كميات تخص النظام فقط.

وطاقة جيبس الحرة هي خاصية ترموديناميكية تجمع بين أنتروبي وإنتالبي النظام من أجل تحديد ما إذا كان تفاعل ما تلقائي.

وحدات الطاقة الحرة G هي وحدات الطاقة أي الجول.

ويمكن كتابة التغير في طاقة جيبس الحرة (التغير في الطاقة الحرة) :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

وبما أن (S, H) تابعان للحالة، فإن G تابع للحالة أيضاً، أي أنها تعتمد فقط على الحالة الابتدائية والنهائية للنظام أي أن :

$$\Delta G = G_f - G_i$$

ولكي يكون تفاعل ما تلقائياً يجب أن تكون قيمة (G<sub>f</sub>) أصغر من قيمة (G<sub>i</sub>) أي أن قيمة (ΔG) سالبة.

**س) بالإعتماد على المعادلة :  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  كيف يمكن التنبؤ بتلقائية التفاعل من عدمها ؟**

**ج)**

١) إذا كان التفاعل مصحوباً بانخفاض في الإنتالبي ΔH أي (ΔH = -)، وزيادة في الأنتروبي ΔS أي أن (ΔS = +) فإن :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتالي فإن قيمة  $\Delta G$  تكون سالبة ، وهذا يعني أن التفاعل سوف يحدث تلقائياً عند جميع درجات الحرارة.

( ٢ ) إذا كان التفاعل مصحوباً بزيادة في الإنتالبي  $\Delta H$  أي  $(\Delta H = +)$  ، وانخفاض في الأنتروبي  $\Delta S$  أي أن  $(\Delta S = -)$  فإن :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$$

وبالتالي فإن قيمة  $\Delta G$  تكون موجبة ، وهذا يعني أن التفاعل سوف يكون غير تلقائي عند جميع درجات الحرارة.

( ٣ ) إذا كانت قيمة كل من  $(\Delta H = +)$  ، و  $(\Delta S = +)$  فإن قيمة درجة الحرارة تلعب دوراً في تحديد ما إذا كان التفاعل تلقائياً أم لا.

(أ) فإذا كانت درجة الحرارة (T) عالية بشكل يجعل الحد  $(T\Delta S)$  أكبر من الحد  $(\Delta H)$  فإن :

$$\Delta G < 0$$

أي أن قيمة  $(\Delta G = -)$  وبالتالي فإن التفاعل يحدث تلقائياً.

(ب) إذا كانت درجة الحرارة منخفضة بحيث  $(\Delta H > T\Delta S)$  فإن :

$$\Delta G > 0$$

أي أن قيمة  $(\Delta G = +)$  تكون موجبة ويكون التفاعل غير تلقائي.

( ٤ ) إذا كانت قيمة كل من  $(\Delta H = -)$  ، و  $(\Delta S = -)$  :

(أ) عند درجات الحرارة المنخفضة التي تجعل القيمة  $(\Delta H < T\Delta S)$  فإن  $\Delta G < 0$  أي بالسالب ويكون التفاعل تلقائياً.

(ب) عند درجات الحرارة العالية بحيث تجعل القيمة  $(\Delta H > T\Delta S)$  فإن  $\Delta G > 0$  تكون موجبة ويكون التفاعل غير تلقائي.

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

٥) إذا كانت قيمة  $\Delta G = 0$  فإن هذا يعني أن التفاعل ليس لديه القابلية أن يحدث سواء في الإتجاه المباشر أو الإتجاه المعاكس، أي أن التفاعل في حالة توازن.

### جدول (٨) : ملخص لتأثير درجة حرارة التفاعل على تلقائيته

$\Delta S$	$\Delta H$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	ملاحظات
+	-	-	التفاعل تلقائي عند جميع درجات الحرارة
-	+	+	التفاعل غير تلقائي عند جميع درجات الحرارة
+	+	+ T منخفضة	التفاعل غير تلقائي عند درجات الحرارة المنخفضة
		- T عالية	التفاعل تلقائي عند درجات الحرارة العالية
-	-	- T منخفضة	التفاعل تلقائي عند درجات الحرارة المنخفضة
		+ T عالية	التفاعل غير تلقائي عند درجات الحرارة العالية

س) ما العاملان الواجب توفرهما حتى تكون عملية ما تلقائية، بغض النظر عن درجة حرارتها؟

أن تكون :  $(\Delta H < 0, \Delta S > 0)$

### التغير في الطاقة الحرة القياسية

#### Standard Free Energy Change

يمكن حساب التغير في الطاقة الحرة القياسية من العلاقة التالية:

$$\Delta G^{\circ} = \sum n_P (\Delta G_f^{\circ})_P - \sum n_R (\Delta G_f^{\circ})_R$$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

ومنه فإن التغير في الطاقة الحرة القياسية لتفاعل ما يساوي مجموع قيم طاقات التكوين الحرة القياسية للمواد الناتجة مطروحاً منه مجموع قيم طاقات التكوين الحرة القياسية للمواد المتفاعلة.

(س) عرف طاقة التكوين الحرة القياسية ( $\Delta G_f^\circ$ ) لمركب ما؟

(ج) طاقة التكوين الحرة القياسية لمركب ما : عبارة عن التغير في الطاقة الحرة المصاحب لتكون مول واحد من مركب ما من عناصره الأولية وهي في حالتها القياسية. وتكون طاقة التكوين الحرة القياسية لأي عنصر في حالته القياسية تساوي صفراً. ويمكن حساب  $\Delta G^\circ$  أيضاً من العلاقة :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

ويحسب  $\Delta H^\circ$  من قيم حرارة التكوين القياسية  $\Delta H_f^\circ$  من العلاقة :

$$\Delta H^\circ = \sum n_p (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_R (\Delta H_f^\circ)_R$$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

جدول (٩) : قيم طاقة التكوين الحرة القياسية عند (25 °C)

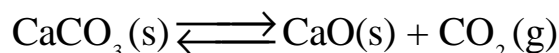
Formula	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	Formula	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	Formula	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
H <sup>+</sup> (aq)	0	HCN(g)	125	H <sub>2</sub> S(g)	- 33
H <sub>2</sub> (g)	0	CCl <sub>4</sub> (g)	- 53.7	F <sup>-</sup> (aq)	- 276.5
Na <sup>+</sup> (aq)	- 261.9	CCl <sub>4</sub> (L)	- 68.6	F <sub>2</sub> (g)	0
Na(s)	0	CH <sub>3</sub> CHO(g)	- 133.7	HF(g)	- 275
NaCl(s)	- 348.0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(L)	- 174.8	Cl <sup>-</sup> (aq)	- 131.2
NaHCO <sub>3</sub> (s)	- 851.9	Si(s)	0	Cl <sub>2</sub> (g)	0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	- 1048.1	SiO <sub>2</sub> (s)	- 856.5	HCl(g)	- 95.3
Ca <sup>2+</sup> (aq)	- 553.0	SiF <sub>4</sub> (g)	- 1506	Br <sup>-</sup> (aq)	- 102.8
Ca(s)	0	Pb(s)	0	Br <sub>2</sub> (L)	0
CaO(s)	- 603.5	PbO(s)	- 189	I <sup>-</sup> (aq)	- 51.7
CaCO <sub>3</sub> (s)	- 1128.8	PbS(s)	- 96.7	I <sub>2</sub> (s)	0
C(graphite)	0	N <sub>2</sub> (g)	0	Ag <sup>+</sup> (aq)	77.1
C(diamond)	2.9	NH <sub>3</sub> (g)	- 16.4	Ag(s)	0
CO(g)	- 137.2	N <sub>2</sub> O (g)	103.6	AgF(s)	- 185
CO <sub>2</sub> (g)	- 394.4			AgCl(s)	- 109.7
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	- 587.1	O <sub>2</sub> (g)	0	AgBr(s)	- 95.9
CH <sub>4</sub> (g)	- 50.8	O <sub>3</sub> (g)	163	AgI(s)	- 66.3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	68.4	OH <sup>-</sup> (aq)	- 157.3		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	- 32.9	H <sub>2</sub> O(g)	- 228.6		
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (L)	124.5	H <sub>2</sub> O(L)	- 237.2		
HCHO(g)	- 110	S <sub>2</sub> (g)	80.1		
CH <sub>3</sub> OH(L)	- 166.2	S(rhombic)	0		
CS <sub>2</sub> (g)	66.9	S(monoclinic)	0.10		
CS <sub>2</sub> (L)	63.6	SO <sub>2</sub> (g)	- 300.2		

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

**تأثير درجة الحرارة في التفاعلات الكيميائية وفقاً للمعادلة  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$**

سنناقش تحضير أكسيد الكالسيوم من تحلل كربونات الكالسيوم عند درجات الحرارة العالية:



تتحلل كربونات الكالسيوم في تفاعل انعكاسي حيث يتحد أكسيد الكالسيوم (CaO) بسهولة مع غاز ثاني أكسيد الكربون ليكون كربونات الكالسيوم. إن ضغط  $\text{CO}_2$  المتزن مع CaO و  $\text{CaCO}_3$  يزيد بزيادة درجة الحرارة. وبالتالي فلإنتاج كميات أكبر من أكسيد الكالسيوم يسحب غاز  $\text{CO}_2$  دائماً من وسط التفاعل الأمر الذي يجعل الإتزان ينزاح من اليسار (المتفاعلات) الى اليمين (النواتج).

وأهم معلومة هنا تكمن في معرفة درجة حرارة التي تتحلل فيها أكبر كمية من كربونات الكالسيوم، أو بمعنى آخر ما هي درجة الحرارة التي يكون فيها التفاعل تلقائياً؟.

لتقدير درجة الحرارة هذه فإننا نحسب  $\Delta S^\circ$  ,  $\Delta H^\circ$  باستخدام المعادلتين:

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = \sum n\Delta H_f^\circ (\text{Products}) - \sum n\Delta H_f^\circ (\text{Reactants})$$

$$\Delta S_{\text{rxn}}^\circ = \sum nS^\circ (\text{Products}) - \sum nS^\circ (\text{Reactants})$$

عند درجة الحرارة (25 °C)

$$\left( \begin{array}{l} \Delta H_f^\circ (\text{CaO}) = - 635.6 \text{ kJ/mol,} \\ \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) = - 393.5 \text{ kJ/mol,} \\ \Delta H_f^\circ (\text{CaCO}_3) = - 1206.9 \text{ kJ/mol} \end{array} \right)$$

$$\left( \begin{array}{l} S^\circ (\text{CaO}) = 39.8 \text{ J/K,} \\ S^\circ (\text{CO}_2) = 213.6 \text{ J/K,} \\ S^\circ (\text{CaCO}_3) = 92.9 \text{ J/K} \end{array} \right)$$

$$1. \Delta H^\circ = \sum n_P (\Delta H_f^\circ)_P - \sum n_R (\Delta H_f^\circ)_R$$

$$\Delta H^\circ = [\Delta H_f^\circ (\text{CaO}) + \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2)] - [\Delta H_f^\circ (\text{CaCO}_3)]$$

$$\Delta H^\circ = [(- 635.6) + (- 393.5)] - [(-1206.9)] = + 177.8 \text{ kJ}$$

$$2. \Delta S^\circ = \sum n_P (S^\circ)_P - \sum n_R (S^\circ)_R$$

$$\Delta S^\circ = [S^\circ (\text{CaO}) + S^\circ (\text{CO}_2)] - [S^\circ (\text{CaCO}_3)]$$

$$\Delta S^\circ = [39.8 + 213.6] - [92.9] = 160.5 \text{ J/K}$$

وبالنسبة لتفاعل يحدث عند الحالة القياسية فإن :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = + 177.8 \times 10^3 - 298 \times 160.5$$

$$\Delta G^\circ = 130\,000 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = 130.0 \text{ kJ}$$

بما أن قيمة  $\Delta G^\circ$  كبيرة وموجبة فيمكن استنتاج أن هذا التفاعل غير مرغوب فيه عند درجة الحرارة (25 °C). ولكي نجعل  $\Delta G^\circ$  سالبة يجب علينا أولاً أن نوجد درجة الحرارة التي تعادل فيها قيمة  $\Delta G^\circ$  الصفر.

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{177.8 \times 10^3 \text{ J}}{160.5 \text{ J K}^{-1}}$$

$$T = 1108 \text{ K}$$

$$T = 1108 - 273 = 835 \text{ }^\circ\text{C}$$

وهذا يعني أنه عند أي درجة حرارة أعلى من (849 °C) فإن قيمة  $\Delta G^\circ$  تصبح سالبة، الأمر الذي يعني أن تحلل الكربونات سوف يكون تلقائياً. فمثلاً عند درجة حرارة (855 °C = 1128 K) نجد أن :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = 178.3 \times 10^3 - (1128 \times 158.9)$$

$$\Delta G^\circ = - 939.2 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = - 0.94 \text{ kJ}$$

توجد ملاحظتان مهمتان يجب الإشارة إليهما في مثل هذه الحسابات:

أولاً : لقد استخدمنا قيم  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  عند درجة الحرارة 25 °C لحسابات التغيرات التي تحدث عند 855 °C ، وحيث أن كلا من  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  يتغيران مع تغير درجة الحرارة فإن هذا التعامل لا يعطي قيمة صحيحة للتغير في الطاقة الحرة  $\Delta G^\circ$  ولكنه يمثل خطوة عظيمة في سبيل تقدير  $\Delta G^\circ$ .

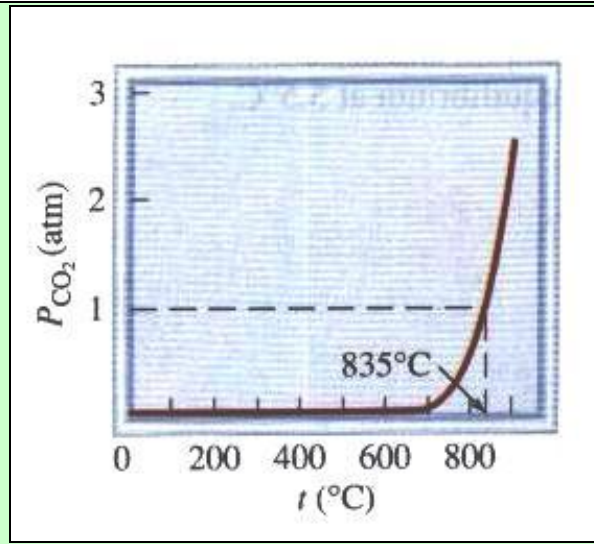
ثانياً : يجب أن لا تعتمد على أنه لا يحدث شيء تحت درجة الحرارة 835 °C وأن كربونات الكالسيوم فجأة تتحلل عند 835 °C . فهاتان العمليتان الاتحاديتان لا تحدثان أبداً.



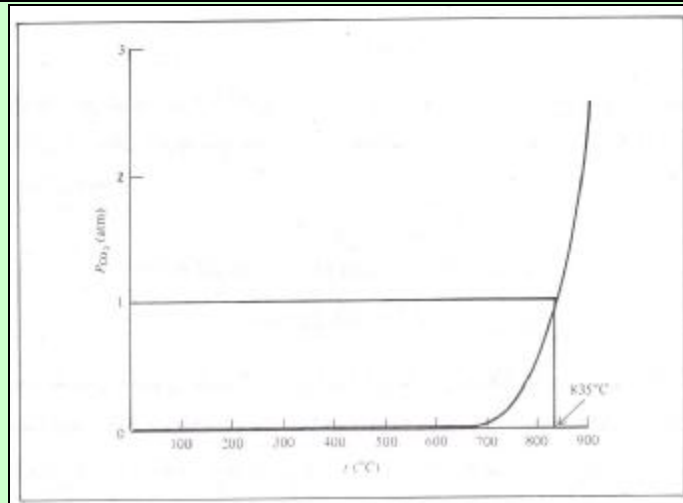
## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

إن حقيقة أن قيمة  $\Delta G^\circ$  تكون موجبة عند درجة حرارة أقل بقليل من  $(835^\circ\text{C})$  لا تعني أن  $\text{CO}_2$  لا ينتج، ولكنها تتحدث عن أن ضغط غاز ثاني أكسيد الكربون المنتج عند درجة الحرارة هذه يكون أقل من  $(1 \text{ atm})$  وهي الحالة القياسية له.



**Fig. 28 :** Equilibrium pressure of  $\text{CO}_2$  from the decomposition of  $\text{CaCO}_3$ , as a function of temperature. This curve is calculated by assuming that  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  of the reaction do not change with temperature.



شكل (٢٩) : ضغط  $\text{CO}_2$  عند الإتزان الناتج من تحلل  $\text{CaCO}_3$  بالتسخين.

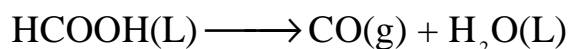
## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد: د/ عمر بن عبد الله الهزاري

والشكل (٢٨ و ٢٩) يظهر إن ضغط  $\text{CO}_2$  يزيد أولاً ببطء شديد مع زيادة درجة الحرارة حتى يصبح من الممكن قياسه فوق درجة الحرارة  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . إن أهمية درجة الحرارة  $835\text{ }^\circ\text{C}$  تكمن في أنها درجة الحرارة التي يصل فيها ضغط  $\text{CO}_2$  الى ضغط جوي (1 atm) .

### مثال (٤٣)

لديك التفاعل التالي :



فإذا كانت قيمة  $(\Delta\text{H})$  للتفاعل تساوي  $(15.79\text{ kJ})$ ، والتغير في الأنتروبي  $(\Delta\text{S})$  تساوي  $(232.63\text{ J/K})$ .

احسب قيمة التغير في الطاقة الحرة  $(\Delta\text{G})$  عند  $(25\text{ }^\circ\text{C})$ ، وهل التفاعل تلقائي.

### الحل

يمكن حل هذه المسألة بالعلاقة :

$$\Delta\text{G} = \Delta\text{H} - \text{T}\Delta\text{S}$$

$$\Delta\text{G} = (15.79 \times 10^3\text{ J/mol}) - (298\text{ K} \times 232.63\text{ J/K})$$

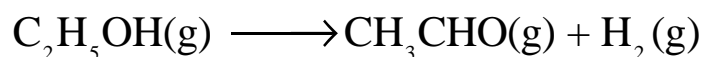
$$\Delta\text{G} = - 53533.74\text{ J/mol}$$

$$\Delta\text{G} = - 53.53\text{ kJ/mol}$$

وبما أن قيمة التغير في الطاقة الحرة بالسالب فالتفاعل تلقائي عند  $(25\text{ }^\circ\text{C})$ .

### مثال (٤٤)

لديك التفاعل التالي :



فإذا كانت قيمة التغير في الأنثالبي ( $\Delta H^\circ$ ) تساوي (68.95 kJ)، وقيمة التغير في الأنثروبي ( $\Delta S^\circ$ ) تساوي (114.2 J/K)، احسب قيمة التغير في الطاقة الحرة ( $\Delta G^\circ$ ) عند (25 °C)، وهل التفاعل تلقائي.

### الحل

بتطبيق العلاقة :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = (68.95 \times 10^3 \text{ J/mol}) - (298 \text{ K} \times 114.2 \text{ J/K})$$

$$\Delta G^\circ = + 34918.4 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^\circ = + 34.918 \text{ kJ/mol}$$

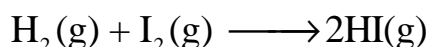
ومن هنا فإن التفاعل غير تلقائي عند درجة حرارة (25 °C) لأن إشارة قيمة التغير في الطاقة الحرة بالموجب ( $\Delta G^\circ = +$ )

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### مثال (٤٥)

لديك التفاعل التالي :



$$(\Delta S = 82.4 \text{ J/K mol}, \Delta H = 25.9 \text{ kJ/mol})$$

احسب :

(أ)  $(\Delta G^\circ)$  عند  $25^\circ\text{C}$  وضغط جوي واحد (ب)  $(\Delta G)$  عند  $200^\circ\text{C}$  وضغط جوي واحد

### الحل

(أ) بتطبيق العلاقة :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = (25.9 \times 10^3 \text{ J/mol}) - (298 \text{ K} \times 82.4 \text{ J/K})$$

$$\Delta G = 1344.8 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G = 1.34 \text{ kJ/mol}$$

وبما أن قيمة التغير في الطاقة الحرة بالموجب ( $\Delta G = +$ ) فالتفاعل السابق غير تلقائي عند  $(25^\circ\text{C})$ .

(ب) حساب التغير في الطاقة الحرة عند درجة حرارة  $(200^\circ\text{C})$  :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = (25.9 \times 10^3 \text{ J/mol}) - (473 \text{ K} \times 82.4 \text{ J/K})$$

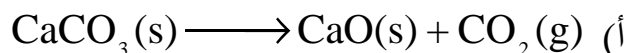
$$\Delta G = - 13075.2 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G = - 13.1 \text{ kJ/mol}$$

وبما أن قيمة التغير في الطاقة الحرة بالسالب ( $\Delta G = -$ ) فالتفاعل السابق يكون تلقائياً عند درجة حرارة  $(200^\circ\text{C})$  .

### مثال (٤٦)

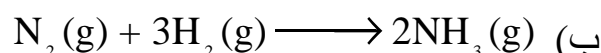
احسب التغير في كل من الإنثالبي والأنتروبي والطاقة الحرة عند الظروف القياسية المصاحبة للتفاعلين :



$$\left( \begin{array}{l} \Delta H_f^\circ (\text{CaO}) = - 635.1 \text{ kJ/mol}, \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) = - 393.5 \text{ kJ/mol}, \\ \Delta H_f^\circ (\text{CaCO}_3) = - 1206.9 \text{ kJ/mol} \end{array} \right)$$

$$\left( \begin{array}{l} S^\circ (\text{CaO}) = 38.1 \text{ J/K}, S^\circ (\text{CO}_2) = 213.7 \text{ J/K}, \\ S^\circ (\text{CaCO}_3) = 92.9 \text{ J/K} \end{array} \right)$$

$$\left( \begin{array}{l} \Delta G_f^\circ (\text{CaO}) = - 603.5 \text{ kJ/mol}, \Delta G_f^\circ (\text{CO}_2) = - 394.4 \text{ kJ/mol}, \\ \Delta G_f^\circ (\text{CaCO}_3) = - 1128.8 \text{ kJ/mol} \end{array} \right)$$



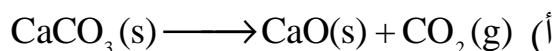
علماً بأن :

$$\left( \Delta H_f^\circ (\text{NH}_3) = - 46 \text{ kJ/mol}, \Delta H_f^\circ (\text{N}_2) = 0, \Delta H_f^\circ (\text{H}_2) = 0 \right)$$

$$\left( S^\circ (\text{NH}_3) = 193 \text{ J/K}, S^\circ (\text{N}_2) = 191.5 \text{ J/K}, S^\circ (\text{H}_2) = 130.6 \text{ J/K} \right)$$

$$\left( \Delta G_f^\circ (\text{NH}_3) = - 14.4 \text{ kJ/mol}, \Delta G_f^\circ (\text{N}_2) = 0, \Delta G_f^\circ (\text{H}_2) = 0 \right)$$

### الحل



$$1. \Delta H^\circ = \sum n_P (\Delta H_f^\circ)_P - \sum n_R (\Delta H_f^\circ)_R$$

$$\Delta H^\circ = [\Delta H_f^\circ (\text{CaO}) + \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2)] - [\Delta H_f^\circ (\text{CaCO}_3)]$$

$$\Delta H^\circ = [(-635.1) + (-393.5)] - [(-1206.9)] = +178.3 \text{ kJ}$$

$$2. \Delta S^\circ = \sum n_P (S^\circ)_P - \sum n_R (S^\circ)_R$$

$$\Delta S^\circ = [S^\circ (\text{CaO}) + S^\circ (\text{CO}_2)] - [S^\circ (\text{CaCO}_3)]$$

$$\Delta S^\circ = [38.1 + 213.7] - [92.9] = 158.9 \text{ J/K}$$

$$3. \Delta G^\circ = \sum n_P (\Delta G_f^\circ)_P - \sum n_R (\Delta G_f^\circ)_R$$

$$\Delta G^\circ = [\Delta G^\circ (\text{CaO}) + \Delta G^\circ (\text{CO}_2)] - [\Delta G^\circ (\text{CaCO}_3)]$$

$$\Delta G^\circ = [(-603.5) + (-394.4)] - [(-1128.8)]$$

$$\Delta G^\circ = 130.9 \text{ kJ} \approx 131 \text{ kJ}$$

ويمكن حساب التغير في الطاقة الحرة  $\Delta G^\circ$  باستخدام العلاقة :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = [178.3] - [(298)(158 \times 10^{-3})]$$

$$\Delta G^\circ = 131.2 \text{ kJ}$$

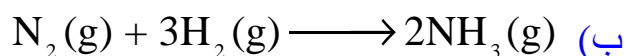
وهي نفس القيمة المحسوبة بالقانون:

$$\Delta G^\circ = \sum n_P (\Delta G_f^\circ)_P - \sum n_R (\Delta G_f^\circ)_R$$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وتدل قيمتها الموجبة على أن التفاعل ليس لديه القابلية لأن يحدث تلقائياً عند الظروف القياسية (25 °C, 1 atm)



بنفس إجراء الخطوات السابقة نحصل على القيم التالية :

$$\Delta H^\circ = - 91.8 \text{ kJ}$$

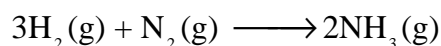
$$\Delta S^\circ = - 200 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^\circ = - 32.2 \text{ kJ}$$

وتدل القيمة السالبة للتغير في الطاقة الحرة القياسية ( $\Delta G^\circ = - 32.2 \text{ kJ}$ ) أن التفاعل لديه القابلية أن يحدث تلقائياً عند درجة حرارة الغرفة.

### مثال (٤٧)

احسب طاقة التكوين الحرة القياسية ( $\Delta G^\circ$ ) لمول من غاز النشادر إذا علمت أن :



المادة	$\text{NH}_3$	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$
$\Delta H$ (kJ/mol)	- 46.2	0	0
$S^\circ$ (J/mol. K)	192.6	191.5	130.5

### الحل

أولاً : نحسب التغير في الأنتروبي القياسي كما يلي :

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$$\Delta S^\circ = \sum n_p S_p^\circ - \sum n_R S_R^\circ$$

$$\Delta S^\circ = [2S^\circ(\text{NH}_3)] - [3S^\circ(\text{H}_2) + S^\circ(\text{N}_2)]$$

$$\Delta S^\circ = [2(192.6)] - [3(130.5) + (191.5)]$$

$$\Delta S^\circ = -197.8 \text{ J/K}$$

ثانياً : نحسب التغير في الإنثالبي كما يلي :

$$\Delta H^\circ = \sum n_p (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_R (\Delta H_f^\circ)_R$$

$$\Delta H^\circ = [2\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3)] - [3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{N}_2)]$$

$$\Delta H^\circ = [2(-46.2)] - [3(0) + (0)]$$

$$\Delta H^\circ = -92.4 \text{ kJ}$$

ثالثاً : لحساب التغير في الطاقة الحرة القياسية :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = [(-92.4 \times 10^3 \text{ J})] - [298 \text{ K} \times (-197.8 \text{ J/K})]$$

$$\Delta G^\circ = -33455.6 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = -33.46 \text{ kJ}$$

وهذه القيمة ( $\Delta G^\circ = -33.46 \text{ kJ}$ ) تعبر عن طاقة التكوين الحرة لمولين من النشادر كما في المعادلة السابقة، ولذلك للحصول على طاقة التكوين الحرة القياسية لمول من غاز النشادر نقسم هذه القيمة على (2) :

$$\Delta G^\circ = \frac{-33.46 \text{ kJ}}{2}$$

$$\Delta G^\circ = -16.73 \text{ kJ/mol}$$



### مثال (٤٨)

لديك التفاعل التالي :



هل يحدث هذا التفاعل تلقائياً عند درجة حرارة (298K) علماً بأن :

المادة	CO	Ti	C	TiO <sub>2</sub>
$\Delta S^\circ$ (J/K. mol)	197.5	30.6	5.7	50.3
$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	- 110.5	0	0	- 943.9

### الحل

أولاً : نحسب التغير في الإنثالبي القياسي ( $\Delta H^\circ$ )

$$\Delta H^\circ = \sum n_P (\Delta H_f^\circ)_P - \sum n_R (\Delta H_f^\circ)_R$$

$$\Delta H^\circ = [\Delta H_f^\circ(\text{Ti}) + 2\Delta H_f^\circ(\text{CO})] - [\Delta H_f^\circ(\text{TiO}_2) + 2\Delta H_f^\circ(\text{C})]$$

$$\Delta H^\circ = [0 + 2(- 110.5)] - [(- 943.9) + 2(0)]$$

$$\Delta H^\circ = (- 221) - (- 943.9)$$

$$\Delta H^\circ = + 722.9 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = + 722.9 \times 10^3 \text{ J}$$

ثانياً : نحسب التغير في الأنتروبي القياسي ( $\Delta S^\circ$ )

$$\Delta S^\circ = \sum n_P S_P^\circ - \sum n_R S_R^\circ$$

$$\Delta S^\circ = [S^\circ(\text{Ti}) + 2(\text{CO})] - [S^\circ(\text{TiO}_2) + 2S^\circ(\text{C})]$$

$$\Delta S^\circ = [(30.6) + 2(197.5)] - [(50.3) + 2(5.7)]$$

$$\Delta S^\circ = + 363.9 \text{ J/K}$$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

ثالثاً : نحسب التغير في الطاقة الحرة القياسية ( $\Delta G^\circ$ ):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = [ (+ 722.9 \times 10^3 \text{ J}) ] - [ 298 \text{ K} ( + 363.9 \text{ J/K}) ]$$

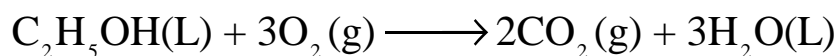
$$\Delta G^\circ = 614457.8 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = 614.46 \text{ kJ}$$

وحيث أن قيمة الطاقة الحرة بالموجب، لذلك فالتفاعل السابق غير تلقائي عند درجة حرارة 298 K

### مثال (٤٩)

حسب التفاعل التالي:



بالاستعانة بالمعلومات التالية عند (25 °C) :

المركب	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol. K)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(L)	- 277.6	161
O <sub>2</sub> (g)	0	205
CO <sub>2</sub> (g)	- 393.5	213.7
H <sub>2</sub> O(L)	- 285.8	69.9

احسب : (أ)  $\Delta H^\circ$  (ب)  $\Delta S^\circ$  (ج)  $\Delta G^\circ$

(د)  $\Delta G$  عند درجة حرارة (100 °C) بافتراض أن : ( $\Delta H^\circ = \Delta H$ ,  $\Delta S^\circ = \Delta S$ )

### الحل

(أ) حساب التغير في الإنثالبي القياسي  $\Delta H^\circ$

$$\Delta H^\circ = \sum n_P (\Delta H_f^\circ)_P - \sum n_R (\Delta H_f^\circ)_R$$

$$\Delta H^\circ = [2\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 3\Delta H_f^\circ(\text{O}_2)]$$

$$\Delta H^\circ = [2(-393.5) + 3(-285.8)] - [(-277.6) + 3(0)]$$

$$\Delta H^\circ = (-1644.4) - (-277.6)$$

$$\Delta H^\circ = -1366.8 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = -1366.8 \times 10^3 \text{ J}$$

(ب) حساب التغير في الأنتروبي القياسي  $\Delta S^\circ$

$$\Delta S^\circ = \sum n_P (S_P^\circ) - \sum n_R (S_R^\circ)$$

$$\Delta S^\circ = [2S^\circ(\text{CO}_2) + 3S^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [S^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 3S^\circ(\text{O}_2)]$$

$$\Delta S^\circ = [2(213.7) + 3(69.9)] - [(161) + 3(205)]$$

$$\Delta S^\circ = (637.1) - (776)$$

$$\Delta S^\circ = -138.9 \text{ J}$$

(ج) حساب التغير في الطاقة الحرة القياسية  $\Delta G^\circ$ :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = [(-1366.8 \times 10^3 \text{ J})] - [298 \text{ K} (-138.9 \text{ J/K})]$$

$$\Delta G^\circ = -1325407.8 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = -1325.41 \text{ kJ}$$

بما أن التغير في الطاقة الحرة القياسية ( $\Delta G^\circ = -$ ) بالسالب فالتفاعل تلقائي عند  $(25^\circ\text{C})$ .

(د) حساب  $\Delta G$  عند  $(100^\circ\text{C})$

في هذه الحالة تم افتراض أن  $(\Delta H^\circ = \Delta H, \Delta S^\circ = \Delta S)$

بالتالي فإن التغير في الطاقة الحرة يحسب من العلاقة:

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = [(-1366.8 \times 10^3)] - [373 \text{ K}(-138.9 \text{ J/K})]$$

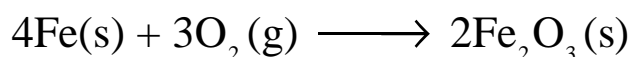
$$\Delta G = -1314990.3 \text{ J}$$

$$\Delta G = -1314.99 \text{ kJ}$$

وبما أن قيمة الطاقة الحرة بالسالب فالتفاعل تلقائي عند درجة الحرارة (100 °C).

### مثال (٥٠)

لديك التفاعل التالي :



فإذا علمت :

المادة	Fe	O <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
kJ/mol التغير في الإنثالبي	0	0	- 822
التغير في الأنتروبي	27	205	90

أ)  $\Delta H^\circ$       ب)  $\Delta S^\circ$       ج)  $\Delta G^\circ$

د)  $\Delta G$  عند درجة حرارة (50 °C) بافتراض أن : ( $\Delta H^\circ = \Delta H$ ,  $\Delta S^\circ = \Delta S$ ).

### الحل

الجواب النهائي :

أ) - 1644 kJ      ب) - 543 J/K      ج) - 1482.2 kJ      د) - 1468.611 kJ

وبمقارنة فقرة ج بفقرة د يتضح أن رفع درجة الحرارة يقلل من تلقائيته (أي يقلل من سيره في الإتجاه المباشر من اليسار (المتفاعلات) الى اليمين (النواتج)).

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمربن عبدالله الهزاري

### مثال (٥١)

أ) احسب ( $\Delta G^\circ$ ) للتفاعل التالي :  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$   
 باستخدام المعلومات التالية :

المركب	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	- 1206.9	- 635	- 393.5
$S^\circ$ (J/mol. K)	92.9	39.8	213.6

ب) وإذا كان التفاعل غير تلقائي، فما درجة الحرارة التي يكون عندها التفاعل تلقائياً.

### الحل

أولاً : حساب التغير في الإنثالبي القياسي  $\Delta H^\circ$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum n_p (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_R (\Delta H_f^\circ)_R \\ \Delta H^\circ &= [\Delta H_f^\circ(\text{CaO}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)] - [\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3)] \\ \Delta H^\circ &= [(- 635) + (- 393.5)] - [(-1206.9)] \\ \Delta H^\circ &= (- 1028.5) - (- 1206.9) \\ \Delta H^\circ &= + 178.4 \text{ kJ} \\ \Delta H^\circ &= + 178.4 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

ثانياً : حساب التغير في الإنتروبي القياسي  $\Delta S^\circ$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= \sum n_p (S_p^\circ) - \sum n_R (S_R^\circ) \\ \Delta S^\circ &= [S^\circ(\text{CaO}) + S^\circ(\text{CO}_2)] - [S^\circ(\text{CaCO}_3)] \\ \Delta S^\circ &= [( 39.8) + (213.6)] - [92.9] \\ \Delta S^\circ &= (253.4) - (92.9) \\ \Delta S^\circ &= + 160.5 \text{ J} \end{aligned}$$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

ثالثاً : حساب التغير في الطاقة الحرة القياسية :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = [(178.4 \times 10^3 \text{ J})] - [298 \text{ K} (160.5 \text{ J/K})]$$

$$\Delta G^\circ = + 130571 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = + 130.571 \text{ kJ}$$

(ب) ولمعرفة درجة الحرارة التي يكون فيها التفاعل تلقائياً نحدد درجة الحرارة التي يكون فيها  $(\Delta G = 0)$  (بفرض أن قيم  $(\Delta H = \Delta H^\circ, \Delta S = \Delta S^\circ)$  أي لا تتغير مع الحرارة).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

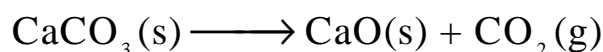
$$0 = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta H = T\Delta S$$

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

$$T = \frac{178.4 \times 10^3}{160.5} = 1111.53 \text{ K}$$

وبالتالي فإنه عند الدرجة (1111.53 K) تكون  $(\Delta G = 0)$  ويكون التفاعل متزنًا، وتكون الدرجة من الحرارة التي يكون فيها التفاعل :



تلقائياً هي  $(T > 111.53 \text{ K})$  أي درجة حرارة أعلى من (1111.53 K).

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

### الطاقة الحرة والتوازن الكيميائي Free Energy and Chemical Equilibrium

العلاقة بين رائز التفاعل (Q) والطاقة الحرة ( $\Delta G$ ):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

حيث:

R: هي ثابت الغازات العام وقيمه (8.314 J/mol K).

Q: رائز (كسر التفاعل) والذي ينتج من تعويض التراكيز الابتدائية في تعبير ثابت

الإتزان K:

$$K = \frac{[\text{Products}]_0}{[\text{Reactants}]_0}$$

والحرف السفلي  $[\ ]_0$  يعني التراكيز الابتدائية.

أ) إذا كانت قيمة ( $\Delta G^\circ$ ) كبيرة بالسالب، فإن قيمة الحد ( $RT \ln Q$ ) لن تكون موجبة بما فيه الكفاية بحيث تنافس القيمة المطلقة للحد ( $\Delta G^\circ$ ) حتى يتكون كمية لا بأس بها من المواد الناتجة، وهذا يعني تحول المواد المتفاعلة الى مواد ناتجة كلما اتجه التفاعل نحو الإتزان.

ب) إذا كانت قيمة ( $\Delta G^\circ$ ) بالموجب فإن قيمة ( $RT \ln Q$ ) سوف تكون أكثر سالبيه من قيمة الحد ( $\Delta G^\circ$ ) طالما أنه ينتج كمية قليلة من المواد الناتجة، وهذا يعني أن تراكيز المواد المتفاعلة سوف يبقى عالياً إذا قورن بتراكيز المواد الناتجة.

## الفصل الثامن: التيرموديناميك الكيمائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

ج) عند التوازن فإن قيمة  $(\Delta G = 0)$  وقيمة رائر التفاعل  $(Q = K)$  وبالتالي فإن المعادلة تصبح :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

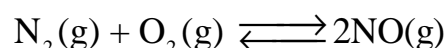
وتعتبر المعادلة :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

من أهم المعادلات في علم التيرموديناميك (الديناميكا الحرارية) لربطها ثابت التوازن للتفاعل  $(K)$  بالتغير في الطاقة الحرة القياسية  $(\Delta G^\circ)$ .

بالنسبة للتفاعلات التي لها قيمة كبيرة جداً أو صغيرة جداً لثابت الإتزان هناك صعوبة شديدة، إذا لم تكن استحالة، في حساب قيم  $K$  من تراكيز المتفاعلات.

فمثلاً لتكوين أكسيد النيتروجين  $(NO)$  من الأكسجين الجزيئي والنتروجين الجزيئي :



فعند درجة الحرارة  $25^\circ C$  نجد أن ثابت الإتزان  $(K_c)$  يعطى بالعلاقة :

$$K = \frac{[NO]^2}{[N_2] \cdot [O_2]}$$

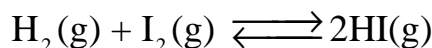
إن قيمة  $(K_c)$  المنخفضة جداً تعني أن تركيز  $NO$  عند الإتزان سوف يكون قليلاً جداً. قد يكون من الأسهل في هذه الحالة استخراج قيمة  $K_c$  من التغير في الطاقة الحرة القياسية  $(\Delta G^\circ)$  للتفاعل.

بالمقابل نجد أن ثابت الإتزان لتكون يوديد الهيدروجين  $(HI)$  من الهيدروجين الجزيئي واليود الجزيئي يقترب من الوحدة عند درجة حرارة الغرفة.



## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري



وبالتالي فإن قياس  $K$  للتفاعل ثم حساب  $(\Delta G^\circ)$  من المعادلة  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  سوف يكون أسهل من قياس  $(\Delta H^\circ, \Delta S^\circ)$  للتفاعل.

### قيم ثابت التوازن $K$ وفقاً لقيم $(\Delta G^\circ)$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

(١) إذا كانت قيمة  $(\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow \Delta G^\circ = -)$  فإن  $(\ln K = +)$  وبالتالي فإن  $(K > 1)$  للتفاعل وبذلك يكون التفاعل تلقائياً عند الظروف القياسية في الإتجاه المباشر (من اليسار الى اليمين) أي نحو تكوين المواد الناتجة.

(٢) إذا كانت قيمة  $(\Delta G^\circ > 0 \Rightarrow \Delta G^\circ = +)$  فإن  $(\ln K = -)$  وبالتالي فإن  $(K < 1)$  للتفاعل، وبذلك يكون التفاعل غير تلقائي عند الظروف القياسية في الإتجاه المباشر أي أن التفاعل ليس لديه القابلية لتكوين نواتج.

(٣) إذا كانت قيمة  $(\Delta G^\circ = 0)$  فإن  $(K = 1)$  للتفاعل ويكون التفاعل في حالة توازن كيميائي عند الظروف القياسية.

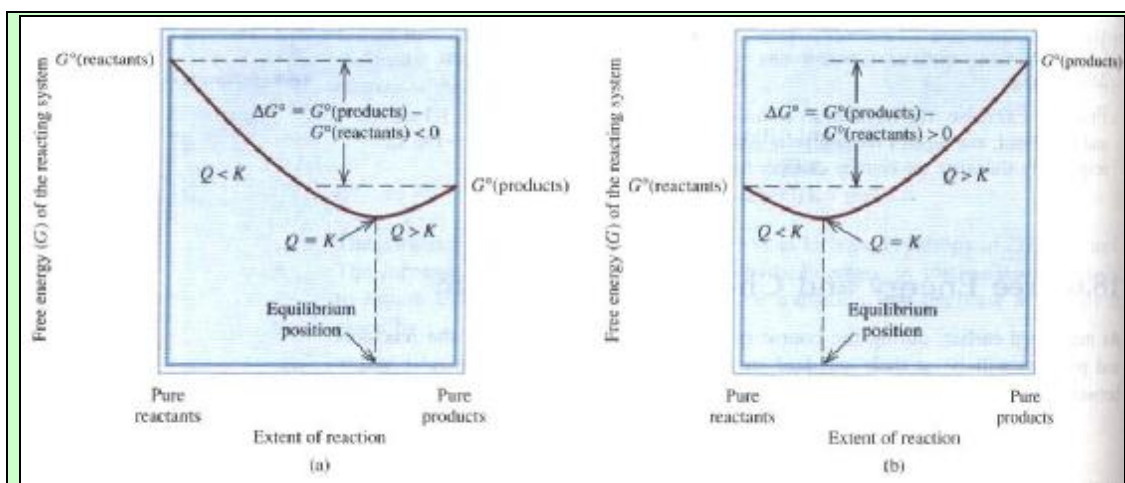
## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

جدول (١٠) : ملخص قيم ثابت التوازن  $K$  وفقاً لقيم  $(\Delta G^\circ)$

K	ln K	$\Delta G^\circ$	ملاحظات
$K > 1$	+	$\Delta G^\circ < 0$	التفاعل يحدث تلقائياً في الإتجاه المباشر عند الظروف القياسية (تفضل النواتج على المتفاعلات عند الإتزان).
$K = 1$	0	$\Delta G^\circ = 0$	التفاعل في حالة توازن كيميائي عند الظروف القياسية
$K < 1$	-	$\Delta G^\circ > 0$	التفاعل غير تلقائي في الإتجاه المباشر عند الظروف القياسية (تفضل المتفاعلات على النواتج عند الإتزان).

يوضح الشكل (٣٠، ٣١، ٣٢) منحنيات الطاقة الحرة لمنظومة متفاعلة، مع مدى التفاعل لنوعين من التفاعلات.

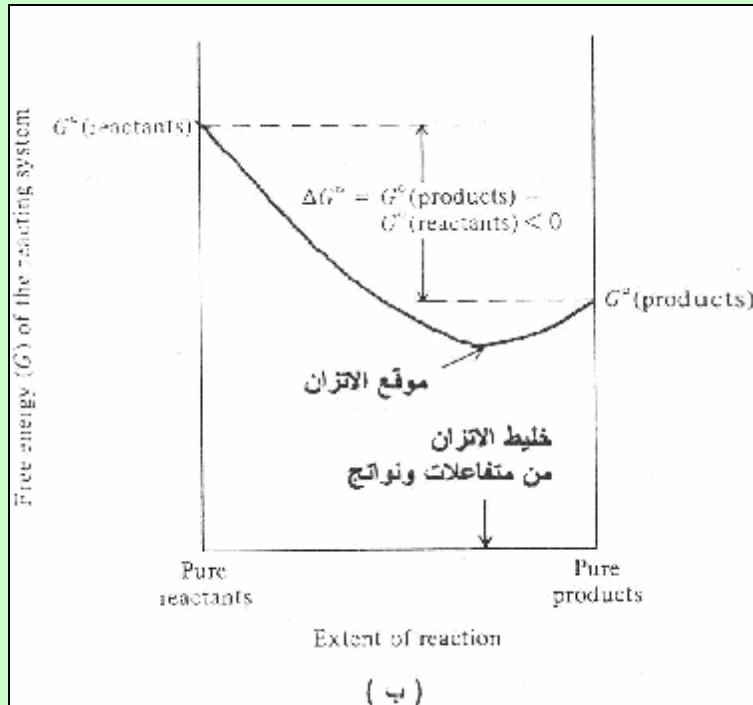
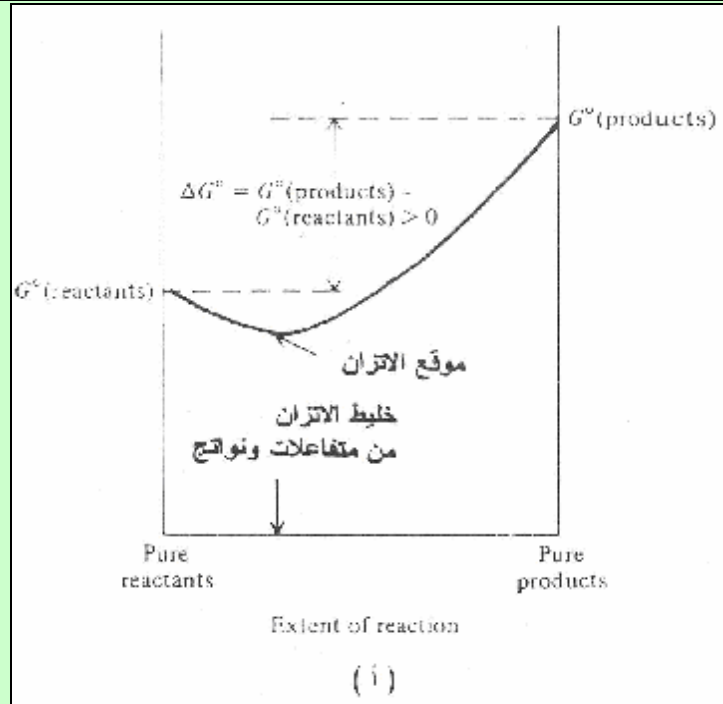


**Fig. 30** : a)  $\Delta G^\circ < 0$ . At equilibrium, there is a significant conversion of reactants to products.

b)  $\Delta G^\circ > 0$ . At equilibrium, reactants are favored over products. In both cases, the net reaction toward equilibrium is from left to right (reactants to products) if  $Q < K$  and right to left (products to reactants) if  $Q > K$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

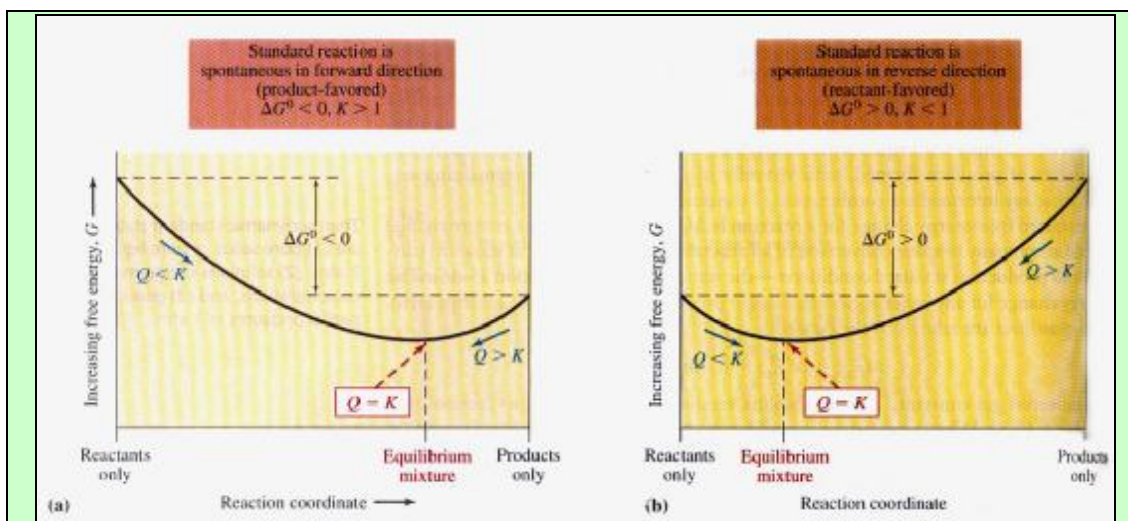
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري



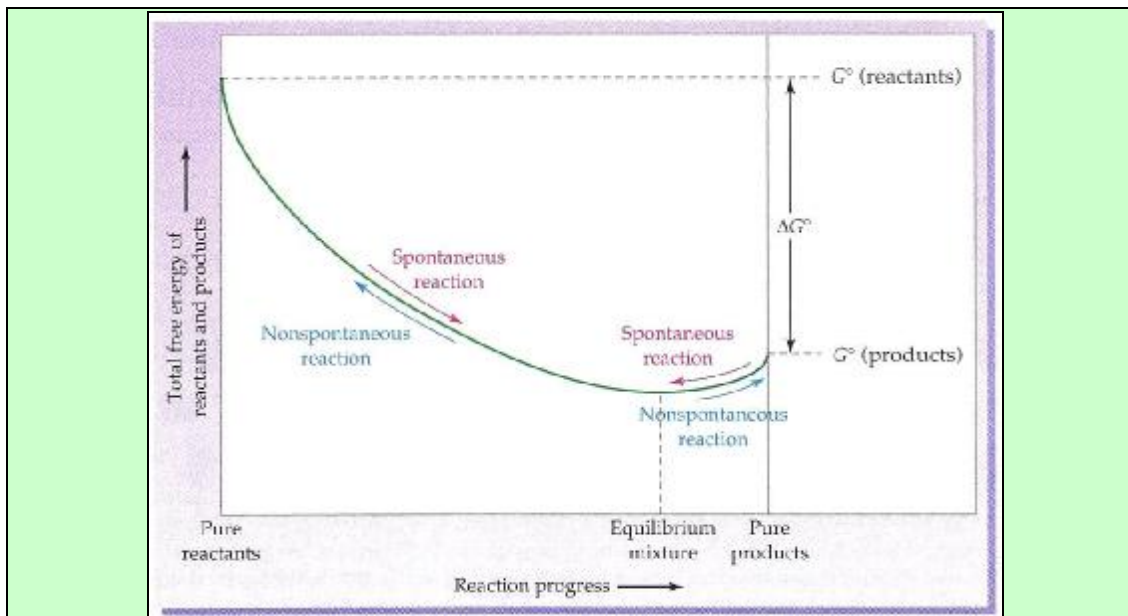
شكل (٣٠) :

( أ )  $(G^\circ(\text{Reactants}) < G^\circ(\text{Products}))$  مما يعني أن  $(\Delta G^\circ > 0)$  وبالتالي فإن المتفاعلات مرغوب فيها أكثر من النواتج عند الإتزان.

( ب )  $(G^\circ(\text{Products}) < G^\circ(\text{Reactants}))$  مما يعني أن  $(\Delta G^\circ < 0)$  وبالتالي تتحول المتفاعلات بصورة كبيرة الى نواتج عند الإتزان.



**Fig. 32 :** Variation in total free energy for a reversible reaction carried at constant T. The standard free energy change, ( $\Delta G^\circ$ ), represents the free energy change for the standard reaction – the complete conversion of reactants into products. In (a) this change is negative, indicating that the standard reaction is product-favored (spontaneous); the collection of just products would be more stable than the collection of just reactants. The mixture of reactants and products corresponding to the minimum of the curve is even more stable, however, and represents the equilibrium mixture. Because ( $\Delta G^\circ$ ) is negative,  $K > 1$ , and the equilibrium mixture contains more products than reactants. At any point on the curve, comparing Q and K indicates the direction in which the reaction must proceed to approach equilibrium, that is, which way is 'downhill' in free energy. The plot an (b) is for positive ( $\Delta G^\circ$ ) (the standard reaction is reactant-favored). In this case  $K < 1$ , and the equilibrium mixture contains more reactants than products.

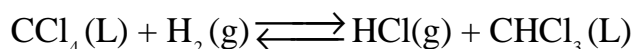


**Fig. 33** : The total free energy of a reaction mixture as a function of the progress of the reaction. Beginning with either pure reactants or pure products, the free energy decreases ( $\Delta G$  is negative) as the system moves toward equilibrium. The graph is drawn assuming that the pure reactants and pure products in their standard states and the  $\Delta G^\circ$  for the reaction is negative so the equilibrium composition is rich in products.

### مثال (٥٢)

إذا علمت أن التغير في الطاقة الحرة القياسية ( $\Delta G^\circ$ ) للتفاعل التالي تساوي

$$(\Delta G^\circ = -103.72 \text{ kJ}) \text{ عند درجة حرارة } (25^\circ \text{C}):$$



(أ) احسب ثابت التوازن عند  $25^\circ \text{C}$  ، علماً بأن  $(R = 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})$ .

(ب) احسب ( $\Delta G$ ) للتفاعل عندما يكون ضغط  $(P_{\text{H}_2} = 10 \text{ atm}, P_{\text{HCl}} = 0.1 \text{ atm})$  ثم حدد

اتجاه التفاعل عند هذه الظروف.

### الحل

(أ) يمكن حساب ثابت الإتزان من العلاقة :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

$$-103.72 \times 10^3 \text{ J} = - (8.314 \text{ J/K mol}) \times (298 \text{ K}) \ln K$$

$$\ln K = \frac{(-103.72 \times 10^3 \text{ J})}{- [(8.314 \text{ J/K mol}) \times (298 \text{ K})]} = 41.864$$

$$K = e^{41.864} = 1.52 \times 10^{18}$$

(ب) حساب قيمة  $\Delta G$  للتفاعل عندما يكون ضغط:

$$(P_{\text{H}_2} = 10 \text{ atm}, P_{\text{HCl}} = 0.1 \text{ atm})$$

نتبع العلاقة :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{P_{\text{HCl}}}{P_{\text{H}_2}} \right)$$

$$\Delta G = (- 103.72 \times 10^3 \text{ J}) + (8.314 \text{ J/K mol})(298 \text{ K}) \ln \left( \frac{P_{\text{HCl}}}{P_{\text{H}_2}} \right)$$

$$\Delta G = (- 103.72 \times 10^3 \text{ J}) + (8.314 \text{ J/K mol})(298 \text{ K}) \ln \left( \frac{0.1}{10} \right)$$

$$\Delta G = - 115129.64 \text{ J}$$

$$\Delta G = - 115.13 \text{ kJ}$$

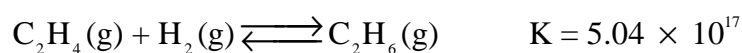
## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وبما أن قيمة التغير في الطاقة الحرة بالسالب ( $\Delta G = -$ ) فإن التفاعل يكون تلقائياً ويسير بالتالي من اليسار (المتفاعلات) الى اليمين (النواتج).

### مثال (٥٣)

إذا كانت قيمة ثابت الإتزان (K) للتفاعل التالي:



عند درجة حرارة  $25^\circ\text{C}$ . احسب ( $\Delta G^\circ$ ) لهدرجة الإيثيلين  $\text{C}_2\text{H}_4$  عند هذه الدرجة من الحرارة.

### الحل

يمكن حساب ( $\Delta G^\circ$ ) عند الإتزان للتفاعل السابق من العلاقة :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = - (8.314 \text{ J/K. mol}) (298 \text{ K}) (\ln 5.04 \times 10^{17})$$

$$\Delta G^\circ = - 100989.186 \text{ J}$$

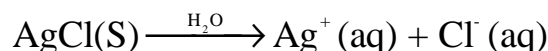
$$\Delta G^\circ = - 100.989 \text{ kJ}$$

### مثال (٥٤)

احسب ( $\Delta G^\circ$ ) لكلوريد الفضة (AgCl) عند درجة حرارة ( $25^\circ\text{C}$ ) إذا علمت أن ثابت الذوبانية ( $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-10}$ ). (حيث  $R = 8.314 \text{ J/K. mol}$ )

### الحل

حاصل الذوبانية ( $K_{sp}$ ) هنا هو ثابت الإتزان ( $K_c$ ):



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.6 \times 10^{-10}$$

وبالتالي فإن :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{sp}$$

$$\Delta G^\circ = - \left[ (8.314) \times (25 + 273) \times \ln(1.6 \times 10^{-10}) \right]$$

$$\Delta G^\circ = - (- 55883.7)$$

$$\Delta G^\circ = + 55883.7 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = 55.9 \text{ kJ}$$

وقيمة ( $\Delta G^\circ$ ) الموجبة العالية تتفق مع حقيقة أن AgCl يذوب بقلّة وبالتالي فإن الإتزان يكون مفضلاً جهة المتفاعلات.

### مثال (٥٥)

إن التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل :  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

هو (- 33.2 kJ) وإن ثابت الإتزان ( $K_p = 6.59 \times 10^5$ ) عند درجة الحرارة (25 °C) وكانت الضغوط الابتدائية كالاتي :

$$\left( P_{\text{H}_2} = 0.25 \text{ atm}, P_{\text{N}_2} = 0.870 \text{ atm}, P_{\text{NH}_3} = 12.9 \text{ atm} \right)$$

احسب  $\Delta G$  لهذا التفاعل عند تلك الضغوط وتنبأ باتجاه التفاعل.



## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

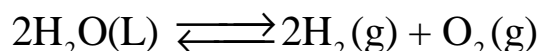
### الحل

**الجواب :  $\Delta G = - 9.9 \text{ kJ}$**

وبما أن القيمة بالسالب فإن التفاعل تلقائي ويسير من اليسار الى اليمين.

### مثال (٥٦)

مستخدماً النتائج لقيم حرارة التكوين القياسية احسب ثابت الإتزان للتفاعل التالي :



عند درجة الحرارة  $25^\circ\text{C}$  (علماً بأن  $R = 8.314 \text{ J/mol K}$  و

$$(\Delta G^\circ(\text{H}_2\text{O}) = - 237.2 \text{ kJ/mol})$$

### الحل

أولاً حساب التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل :

$$\Delta G^\circ = [2\Delta G_f^\circ(\text{H}_2) + \Delta G_f^\circ(\text{O}_2)] - [2\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O})]$$

$$\Delta G^\circ = [2(0) + (0)] - [2(-237.2)]$$

$$\Delta G^\circ = + 474.4 \text{ kJ}$$

وبما أن قيمة التغير في الطاقة الحرة بالموجب فإن هذا التفاعل غير تلقائي.

ولحساب قيم ثابت الإتزان  $K$  نتبع العلاقة :

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

---

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

$$474.4 \times 10^3 \text{ J} = - (8.314) \times (298 \text{ K}) \ln K$$

$$\ln K = - 191.478$$

$$K = e^{-191.478}$$

$$K = 6.95 \times 10^{-84}$$

قيمة  $K$  المنخفضة تدل على أن تحول الماء الى غازي الهيدروجين والأكسجين منخفض جداً الى قيمة يمكن إهمالها والقول بأن هذا التفاعل لا يحدث.

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### أسئلة اختيارية على فصل الترموديناميك

#### مثال (٥٧)

في التفاعل التالي :  $3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$

- (أ) يبذل المحيط شغلاً على النظام  
 (ب) يبذل النظام شغلاً على المحيط  
 (ج) لا يوجد شغل مبدول  
 (د) المعلومات غير كافية لتعيين الشغل

#### مثال (٥٨)

إذا امتص نظام ما كمية من الحرارة عند ثبوت الحجم قدرها (50 J) فإن :

- (أ) النظام بذل شغلاً على المحيط  
 (ب) المحيط بذل شغلاً على النظام  
 (ج) النظام والمحيط لم يبذلا أي شغل  
 (د) لا توجد إجابة صحيحة فيما سبق.

#### مثال (٥٩)

0.6 ml من الماء السائل تجمد فأصبح حجمه 0.7 ml عند (1 atm) فإن الشغل بوحدة

الجول تساوي :

- (أ) - 0.01      (ب)  $-9 \times 10^4$       (ج) 101.3      (د)  $-1 \times 10^{-4}$

#### مثال (٦٠)

الشغل الذي يتم انجازه بواسطة تفاعل كيميائي داخل قنبلة مسعرية تساوي :

- (أ) 101.3      (ب) 101300      (ج) zero      (د)  $W > 0$

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### مثال (٦١)

غاز مثالي حجمه 2.5 L تمدد فأصبح حجمه 4 L عند  $25\text{ }^\circ\text{C}$  فإن الشغل الذي يتم انجازه عندما يتمدد الغاز ضد الفراغ يساوي :

- أ) 101.3      ب) 101300      ج) zero      د)  $W > 0$

### مثال (٦٢)

التغير في الطاقة الداخلية  $\Delta E$  لنظام عند حجم ثابت يساوي :

- أ)  $\Delta H$       ب)  $q_v$       ج)  $P\Delta V$       د)  $q + W$

### مثال (٦٣)

عند ثبوت الحجم فإن كمية الحرارة ( $q_v$ ) المعطاة لتفاعل كيميائي معين تساوي :

- أ)  $\Delta H$       ب)  $T$       ج)  $\Delta E$       د)  $W$

### مثال (٦٤)

عندما تكون العملية تحت حجم ثابت فإن :

- أ)  $q = \text{zero}$       ب)  $W = \text{zero}$       ج)  $P = \text{zero}$       د)  $\Delta E = \text{zero}$

### مثال (٦٥)

عندما تكون العملية تحت درجة حرارة ثابتة فإن :

- أ)  $q = \text{zero}$       ب)  $W = \text{zero}$       ج)  $\Delta V = \text{zero}$       د)  $\Delta E = \text{zero}$

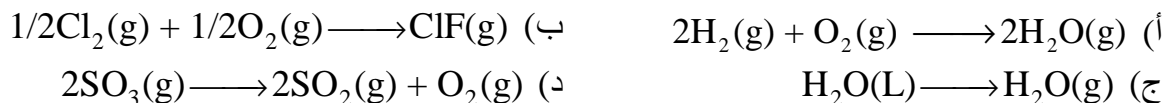
### مثال (٦٦)

كمية الحرارة تساوي الشغل المبذول :

- أ) تحت ضغط ثابت      ب) تحت حجم ثابت  
ج) عند درجة حرارة ثابتة      د) عندما تكون العملية مكظومة.

#### مثال (٦٧)

أي من التفاعلات التالية يكون فيها  $(\Delta E = \Delta H)$  عند  $25^\circ\text{C}$  :



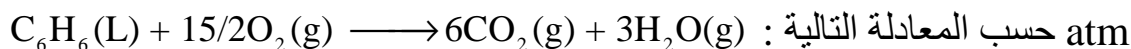
#### مثال (٦٨)

حينما تكون جميع المواد المتفاعلة والنتيجة من تفاعل ما عبارة عن سوائل وكان التفاعل عند ضغط ثابت فإن الفقرات التالية صحيحة عدا :

$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$  (ج)       $\Delta H = q_p$  (ب)       $\Delta H = \Delta E$  (أ)

#### مثال (٦٩)

عند حرق مول واحد من البنزين حرقاً تاماً في جو من الأكسجين عند  $25^\circ\text{C}$  وضغط 1 atm



$\Delta H = \Delta E$  (أ)       $\Delta H < \Delta E$  (ب)       $\Delta H > \Delta E$  (ج)       $W = 0$  (د)

#### مثال (٧٠)

التفاعل التالي عند  $25^\circ\text{C}$  :



فإن قيمة  $\Delta E$  بوحدة kJ تساوي :

0.6 (أ)      605 (ب)      -75.43 (ج)      -312 (د)

#### مثال (٧١)

تكون العملية تلقائية إذا كانت قيمة  $\Delta S$  الكلية :

(أ) موجبة      (ب) سالبة      (ج) تساوي الصفر

## الفصل الثامن: الترموديناميك الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### مثال (٧٢)

حسب التفاعل التالي :  $O_2(g) \longrightarrow 2O(g)$  ، فإن التغير في الأنتروبي يكون :

أ) موجباً                      ب) سالباً                      ج) متعادلاً                      د) لا يمكن تحديده.

### مثال (٧٣)

حسب التفاعل التالي :  $H_2O(L) \longrightarrow H_2O(g)$        $\Delta H = + 40617.1 \text{ J/mol}$

فإذا علمت أن درجة غليان الماء ( $100^\circ C$ ) فإن التغير في الأنتروبي بوحدة  $J/K \text{ mol}$

:

أ) 148.78                      ب) 108.89                      ج) 0.0067                      د) 0.009

### مثال (٧٤)

يكون تفاعل ما تلقائي عندما :

أ)  $\Delta G > 0$                       ب)  $\Delta G < 0$                       ج)  $\Delta G = 0$

### مثال (٧٥)

يكون التفاعل في حالة اتزان عندما يكون :

أ)  $\Delta G > 0$                       ب)  $\Delta G < 0$                       ج)  $\Delta G = 0$

### مثال (٧٦)

أي الحالات التالية يكون فيها التفاعل ممكناً مهما كانت درجة الحرارة :

أ)  $\Delta H < 0, \Delta S > 0$                       ب)  $\Delta H > 0, \Delta S < 0$                       ج)  $\Delta H < 0, \Delta S < 0$                       د)  $\Delta H > 0, \Delta S > 0$

### مثال (٧٧)

أي الحالات التالية لا يكون التفاعل فيها ممكناً مهما كانت درجة الحرارة :

أ)  $\Delta H < 0, \Delta S > 0$                       ب)  $\Delta H > 0, \Delta S < 0$                       ج)  $\Delta H < 0, \Delta S < 0$                       د)  $\Delta H > 0, \Delta S > 0$

## الأكسدة والإختزال

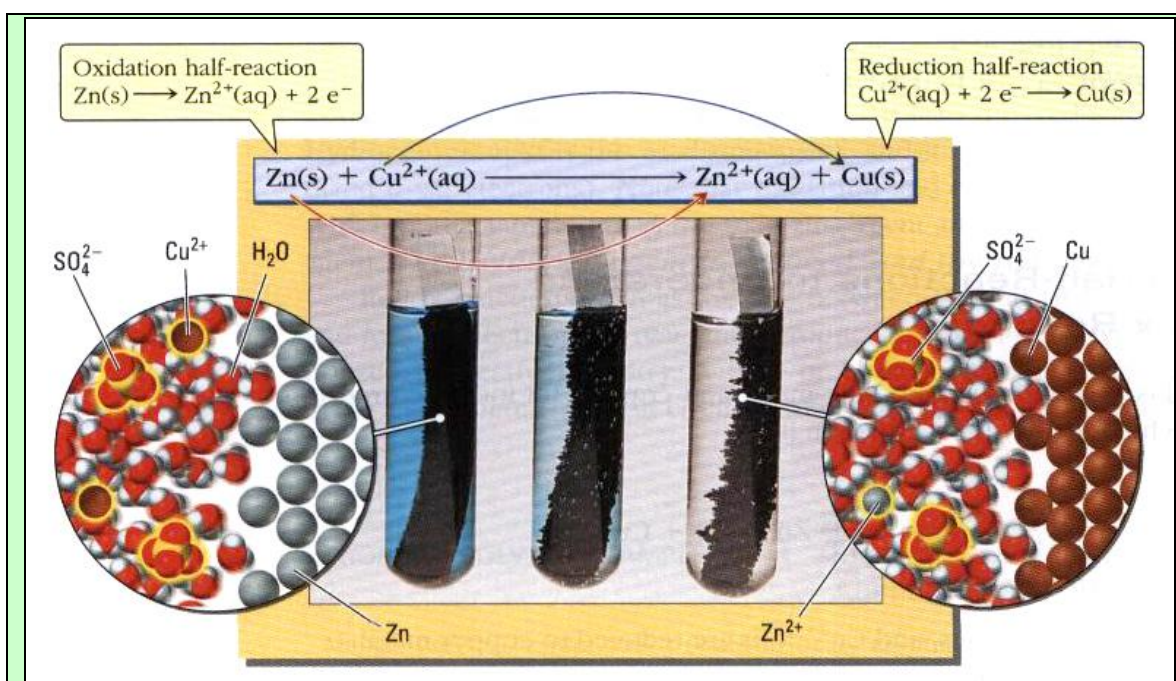
### Oxidation and Reduction

#### تعريف الأكسدة :

الأكسدة هي فقد العنصر إلكترونات أو أكثر (أو هي الزيادة في عدد الأكسدة).

#### تعريف الإختزال :

الإختزال هو اكتساب العنصر إلكترونات أو أكثر (أو هو النقص في عدد الأكسدة).



**Fig. 4 : An oxidation-reduction.** A strip of zinc is placed in a solution of copper (II) sulfate (left). The zinc reacts with the copper (II) ions to produce copper metal (the brown-colored deposit on the zinc strip) and zinc ions in solution.  
 $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

As copper metal accumulates on the zinc strip, the blue color due to the aqueous copper ions gradually fades (middle and right) as  $Cu^{2+}$  ions are reduced to metallic copper. The zinc ions in aqueous solution are colorless.

## تطبيقات حسابية على الأكسدة والإختزال

إعداد: د/ عم بن عبد الله الهزاري

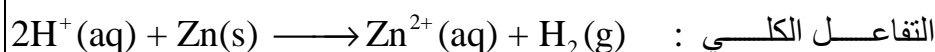
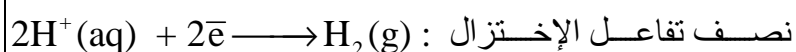
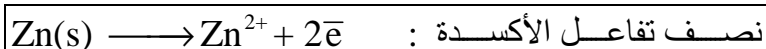
### تعريف العامل المؤكسد :

هو المادة التي تؤكسد مادة أخرى تتفاعل معها، وتحدث لها عملية اختزال (تكتسب إلكترونات أو أكثر).

### تعريف العامل المختزل :

هو المادة التي تختزل مادة أخرى تتفاعل معها، وتحدث لها عملية أكسدة (تفقد إلكترونات أو أكثر).

### مثال (١)



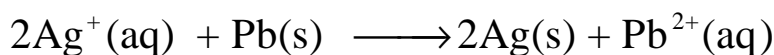
### نلاحظ :

- انتقال الإلكترونات من الخارصين الى الهيدروجين كما يلي :
- الخارصين هو العنصر الذي يتأكسد (يفقد إلكترونات)، وبالتالي يعتبر عامل مختزل.
- أيونات الهيدروجين هي المادة التي تختزل (تكتسب إلكترونات)، وبالتالي تعتبر عامل مؤكسد.



## أمثلة توضيحية :

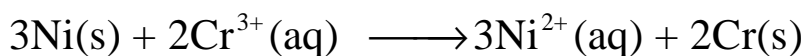
## مثال (٢)



وفقاً لهذا التفاعل :

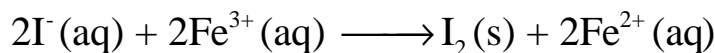
- الرصاص Pb يتأكسد (كل ذرة تفقد إلكترونين) ويعتبر عامل مختزل.
- أيونات الفضة ( $\text{Ag}^+$ ) تختزل (كل أيون يكتسب إلكترون) وتعتبر عامل مؤكسد.

## مثال (٣)



- النيكل يتأكسد (كل ذرة تفقد إلكترونين) ويعتبر عامل مختزل.
- أيونات الكروم تختزل (كل أيون يكتسب ٣ إلكترونات) وتعتبر عامل مؤكسد.

## مثال (٤)



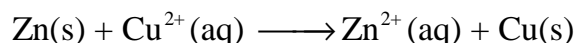
- أيونات اليود ( $\text{I}^-$ ) تتأكسد (كل أيون يفقد إلكترونًا) ويعتبر عامل مختزل.
- أيونات الحديد ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (الحديديك) تختزل (كل أيون يكتسب إلكترونًا) وتعتبر عامل مؤكسد.

## تطبيقات حسابية على الأكسدة والإختزال

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

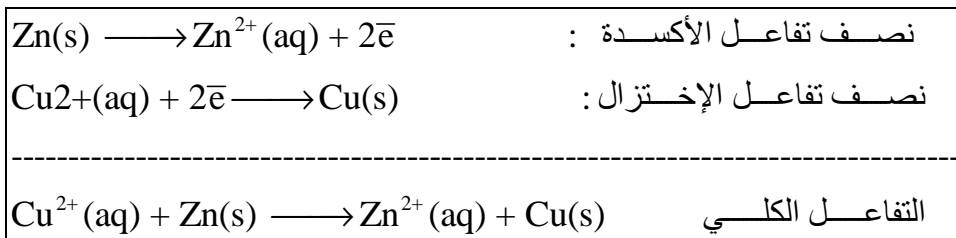
### مثال (هـ)

بين نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال للتفاعل الكلي التالي :



ثم حدد العنصر المتأكسد والمختزل والعامل المؤكسد والعامل المختزل

### الحل



المادة المتأكسدة = العامل المختزل = Zn

المادة المختزلة = العامل المؤكسد =  $\text{Cu}^{2+}$

## أعداد الأكسدة Oxidation Number

### تعريف عدد (رقم) الأكسدة :

هو عدد الإلكترونات التي يمكن أن يفقدها أو تكتسبها أو تساهم بها ذرة العنصر خلال التفاعل.

وفي المركبات التساهمية : هي الشحنة التي تحملها الذرة لو حددنا إلكترونات الروابط التساهمية للذرة الأكثر سالبية كهربية.

## تطبيقات حسابية على الأكسدة والإختزال

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

### قواعد أعداد الأكسدة للعناصر

- عدد الأكسدة للعنصر النقي (الحر) غير المرتبط بغيره (ذرة أو جزيء) يساوي صفراً.

أمثلة :

Na	Ag	Cu	H <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	S <sub>8</sub>	الذرة أو الجزيء عدد الأكسدة
0	0	0	0	0	0	0	

- عدد الأكسدة للأيونات أحادية الذرة يساوي شحنتها :

O <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	الأيون عدد الأكسدة
-2	-2	+3	+2	+1	-1	

- مجموع أعداد الأكسدة لجميع الذرات في أيون يجب أن تساوي الشحنة الموجودة على ذلك الأيون.

SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	الأيون عدد الأكسدة
-2	-3	+1	-1	

- مجموع أعداد الأكسدة لجميع الذرات في مركب متعادل (لا يحمل شحنة) يساوي صفراً

أمثلة :

H <sub>2</sub> O	NO <sub>2</sub>	NaBrO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	المركب المتعادل مجموع عدد الأكسدة
0	0	0	0	

- عدد الأكسدة للهيدروجين في جميع مركباته هو (+1) باستثناء هيدريدات الفلزات مثل هيدريد الصوديوم (NaH) وهيدريد الكالسيوم (CaH<sub>2</sub>) وعدد الأكسدة له (-1).
- عدد الأكسدة للأكسجين في جميع مركباته (-2) باستثناء :

## تطبيقات حسابية على الأكسدة والإختزال

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

أ) مركبات فوق الأكاسيد مثل فوق أكسيد الهيدروجين ( $H_2O_2$ ) وفوق أكسيد الصوديوم ( $Na_2O_2$ ) وفوق أكسيد البوتاسيوم ( $K_2O_2$ ) وفوق أكسيد الكالسيوم ( $CaO_2$ )، وعدد الأكسدة للأكسجين فيها يساوي (-1).

ب) مركب فلوريد الأكسجين  $OF_2$ ، وعدد الأكسدة للأكسجين فيه بالموجب (2+)، لأن السالبية الكهربائية للفلور أعلى من الأكسجين.

ج) مركب سوبر أكسيد البوتاسيوم  $KO_2$ ، عدد الأكسدة للأكسجين فيه  $\left(-\frac{1}{2}\right)$

• عدد الأكسدة لعناصر المجموعة الفلزية (A 1) (الفلزات القلوية) في مركباته تساوي (+ 1).

أمثلة على الفلزات القلوية: (Rb, K, Na, Li)

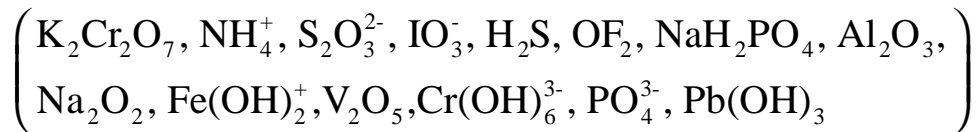
• عدد الأكسدة لعناصر المجموعة السابعة (الهالوجينات) غالباً تساوي (- 1).

أمثلة على الهالوجينات: (F, Cl, Br, I)

أما إذا ارتبط الهالوجين بذرات ذات سالبية كهربائية أعلى منه مثل الأكسجين فإن عدد أكسدة الهالوجين سوف يأخذ عدد أكسدة موجب مثل:  $Cl_2O$  عدد أكسدة الكلور = +1 ،  $HClO_3$  عدد أكسدة الكلور = + 5

### مثال (٦)

احسب عدد الأكسدة للذرات في المركبات أو الأيونات التالية :



## تطبيقات حسابية على الأكسدة والإختزال

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

**الحل**

عدد الأكسدة	المركب أو الأيون
$2 \times (+1) + 2X + 7 \times (-2) = 0$ $+2 + 2X - 14$ $2X = -2 + 14 \Rightarrow X = \frac{12}{2} = 6$ <p style="text-align: center;"><b>عدد الأكسدة للكروم Cr = +6</b></p>	${}^{2 \times (+1)} K_2 {}^{2X} Cr_2 {}^{7 \times (-2)} O_7$
$X + 4(+1) = +1$ $X + 4 = 1 \Rightarrow X = 1 - 4 = -3$ <p style="text-align: center;"><b>عدد الأكسدة للنيتروجين N = (-3)</b></p>	${}^X N {}^{4 \times (+1)} H_4^+$
$2X + 3 \times (-2) = -2$ $2X + (-6) = -2$ $2X - 6 = -2$ $2X = 6 - 2$ $2X = 4 \Rightarrow X = +2$ <p style="text-align: center;"><b>عدد الأكسدة للكبريت S = +2</b></p>	${}^{2X} S_2 {}^{3 \times (-2)} O_3^{2-}$
$X + 3 \times (-2) = -1$ $X + (-6) = -1$ $X = 6 - 1 = +5$ <p style="text-align: center;"><b>عدد الأكسدة لليود I = +5</b></p>	${}^X I {}^{3 \times (-2)} O_3^-$
..... = S	H <sub>2</sub> S
..... = O	OF <sub>2</sub>
..... = P	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
..... = Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
..... = Na	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
..... = Fe	Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>
..... = V	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
..... = Cr	Cr(OH) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>
..... = P	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
..... = Pb	Pb(OH) <sub>3</sub>

## تطبيقات حسابية على الأكسدة والإختزال

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

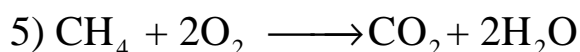
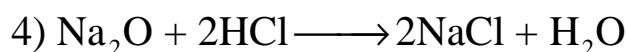
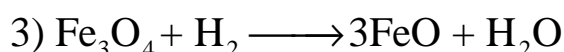
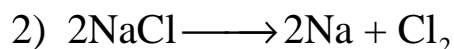
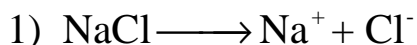
### تفاعلات الأكسدة والإختزال

#### Oxidation – Reduction Reactions

يمكن التمييز بين تفاعلات الأكسدة والإختزال وغيرها، وذلك من خلال تغير عدد الأكسدة للعنصر في المواد المتفاعلة عنه في المواد الناتجة.

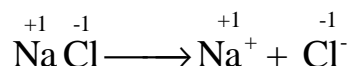
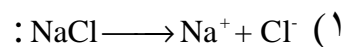
#### مثال (٧)

وضح أي التفاعلات التالية تفاعل أكسدة وإختزال :

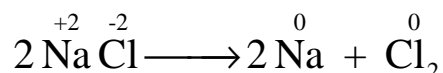
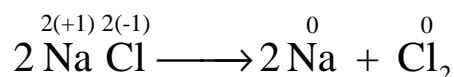
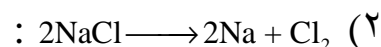


#### الحل

في البداية تكتب أعداد الأكسدة لكل عنصر :



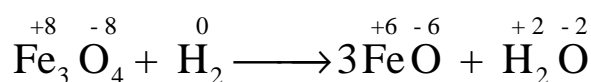
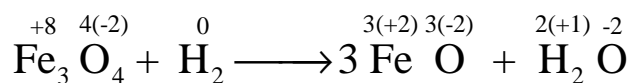
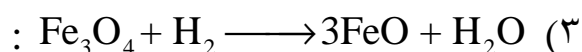
وبذلك فإن عدد الأكسدة لم يتغير مما يعني أن التفاعل السابق ليس تفاعل أكسدة وإختزال.



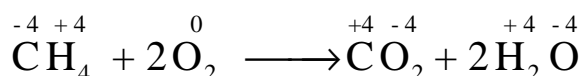
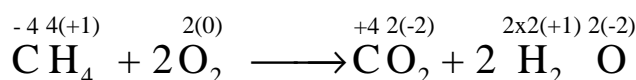
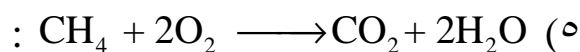
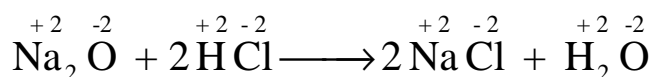
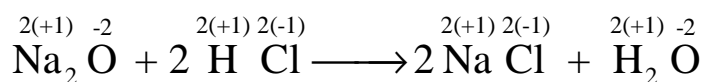
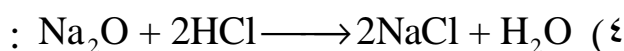
## تطبيقات حسابية على الأكسدة والاختزال

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

فلاحظ أن عدد الأكسدة للصوديوم للذرة الواحدة تغير بالنقصان من (+1) الى (0) مما يعني أن الصوديوم تأكسد، وبالمقابل فإن الكلور تغير عدد الأكسدة بالزيادة من (-1) للذرة الواحدة الى (0) مما يعني أن الكلور حدث له اختزال. وبالتالي فإن التفاعل السابق تفاعل أكسدة واختزال.



وبسبب تغير عدد الأكسدة لبعض الذرات فإن التفاعل السابق تفاعل أكسدة واختزال.



لاحظ أن أعداد الأكسدة تغيرت لبعض الذرات مما يعني أن التفاعل أكسدة واختزال  
 كيفية كتابة نصفي التفاعل لمعادلات الأكسدة والاختزال :

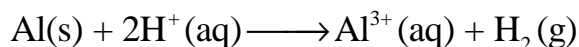
## تطبيقات حسابية على الأكسدة والإختزال

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

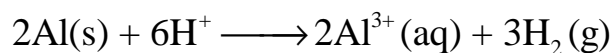
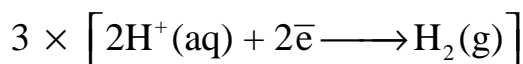
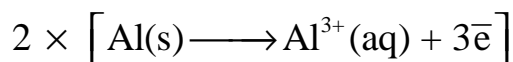
- التعرف على أعداد الأكسدة لكل عنصر في المعادلة.
- فصل العنصر الذي حصل له أكسدة ونتاجة في معادلة، مع كتابة عدد الإلكترونات المفقودة في الجهة اليسرى (النواتج).
- فصل العنصر الذي حصل له إختزال ونتاجة في معادلة، مع كتابة عدد الإلكترونات المكتسبة في الجهة اليسرى (المتفاعلات).
- وزن الإلكترونات في نصفي المعادلة وذلك بضرب المعادلتين في عدد بحيث تتساوى أعداد الإلكترونات.

### مثال (٨)

أكتب نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال للتفاعل التالي :



### الحل





## تطبيقات حسابية على الأكسدة والإختزال

إعداد / د. عم بن عبد الله الهزاري

### وزن معادلات الأكسدة والإختزال

(١) طريقة الأيون – إلكترون (طريقة نصف التفاعل)

(٢) طريقة أعداد الأكسدة.

### أولاً : طريقة الأيون – إلكترون (طريقة نصف التفاعل)

Ion – Electron (Half Reaction Method)

#### الخطوات :

(١) تحديد أعداد الأكسدة لجميع الذرات، ومنها يحدد العنصر الذي تأكسد والعنصر الذي اختزل.

(٢) وزن الذرات التي حصل لها أكسدة واختزال من خلال مقارنة أعداد الأكسدة للذرات. وإذا كانت هذه الذرات موزونة تنتقل للخطوة التالية مباشرة.

(٣) كتابة نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال كل على حدة.

(٤) وزن الأوكسجين، وذلك بإضافة جزيء ماء عن كل ذرة أكسجين ناقصة.

(٥) وزن الهيدروجين كما يلي :

(أ) في الوسط الحامضي يوازن النقص في ذرات الهيدروجين بإضافة أيون هيدروجين ( $H^+$ ) عن كل ذرة هيدروجين ناقصة.

(ب) في الوسط القاعدي يوازن النقص في ذرات الهيدروجين بإضافة جزيء ماء ( $H_2O$ ) عن كل ذرة هيدروجين ناقصة وفي الجهة الأخرى يضاف أيون هيدروكسيد ( $OH^-$ ) عن كل جزيء ماء تمت إضافته.

(٦) نوازن الشحنات وذلك بإضافة إلكترونات الى كل نصف على حدة.

## تطبيقات حسابية على الأكسدة والإختزال

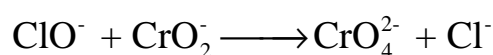
إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

(٧) توحيد عدد المعامل الحسابي للإلكترونات في حالة عدم تساوي عدد الإلكترونات المفقودة مع المكتسبة بحيث نضرب كل نصف تفاعل في عدد ما بحيث تتساوى أعداد الإلكترونات المفقودة والمكتسبة.

(٨) نجمع نصفي التفاعل بعد التخلص من الإلكترونات في كلا المعادلتين.

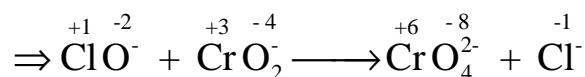
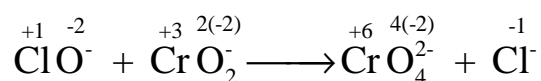
### مثال (٩)

أوزن المعادلة التالية في وسط حمضي بطريقة نصف التفاعل :



### الحل

(١) نوجد عدد الأكسدة لجميع الذرات في المعادلة :

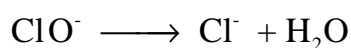
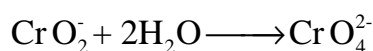


ونلاحظ أن عدد الذرات التي حدث لها أكسدة وإختزال موزونة على طرفي المعادلة.

(٢) كتابة نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال :



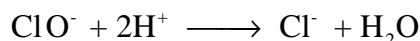
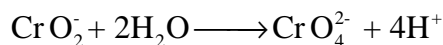
(٣) نزن الأكسجين بإضافة جزيء ماء عن كل ذرة أكسجين ناقصة الى الطرف الناقص



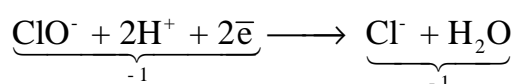
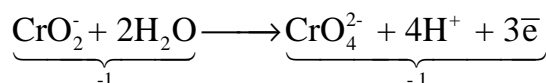
## تطبيقات حسابية على الأكسدة والإختزال

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

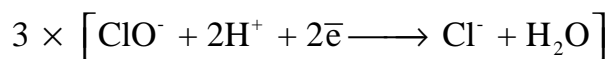
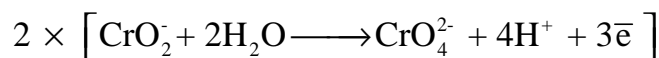
(٤) نوزن الهيدروجين بإضافة أيون (H<sup>+</sup>) عن كل ذرة هيدروجين ناقصة :



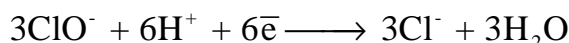
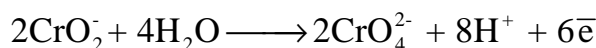
(٥) نوزن الشحنات بإضافة إلكترونات الى كل نصف على حدة :



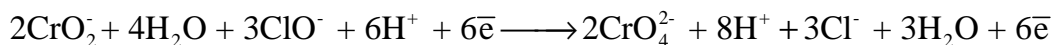
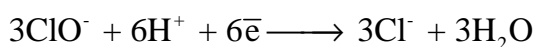
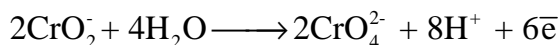
(٦) توحيد عدد المعامل الحسابي للإلكترونات :



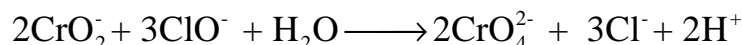
وبالتالي تصبح المعادلات :



(٧) نجمع نصفي التفاعل بعد التخلص من الإلكترونات في كلا المعادلتين :

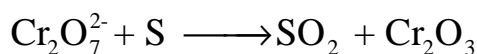


وبحذف المكرر من الطرفين نحصل على المعادلة النهائية التالية :



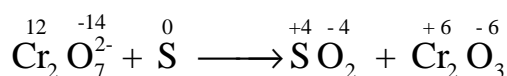
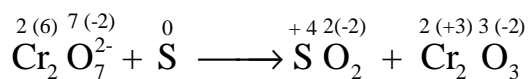
## مثال (١٠)

أوزن المعادلة في وسط قاعدي بطرية أيون – الكترول :

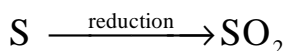
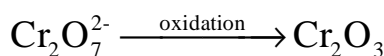


## الحل

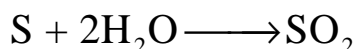
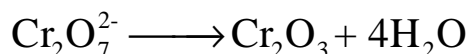
(١) إيجاد عدد الأكسدة لجميع الذرات في المعادلة :



(٢) كتابة نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال كل على حدة :

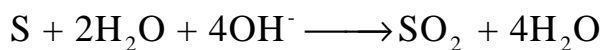
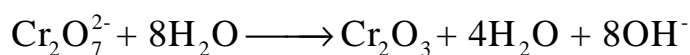


(٣) وزن الأوكسجين بإضافة جزيء ماء عن كل ذرة أكسجين ناقصة :

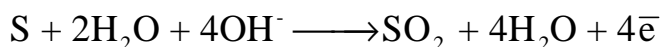
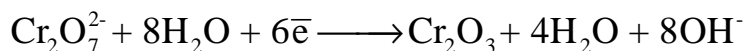


(٤) وزن الهيدروجين بإضافة جزيء ماء عن كل ذرة هيدروجين ناقصة، وفي الجهة

الأخرى يضاف أيون الهيدروكسيد عن كل جزيء ماء تمت إضافته :



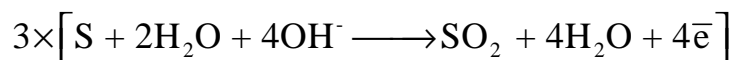
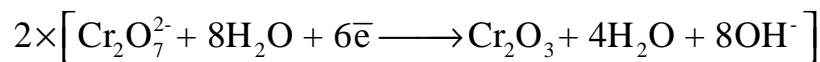
(٥) نوزن الشحنات وذلك بإضافة إلكترونات الى كل نصف على حدة :



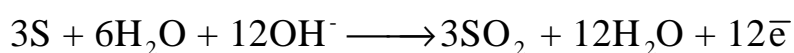
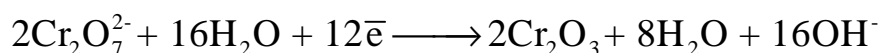
## تطبيقات حسابية على الأكسدة والإختزال

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

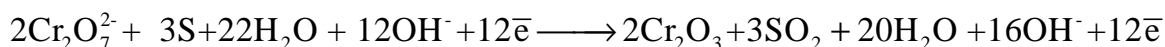
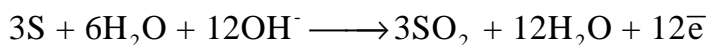
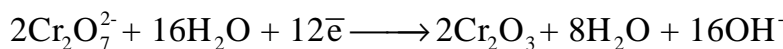
(٦) توحيد المعامل الحسابي للإلكترونات :



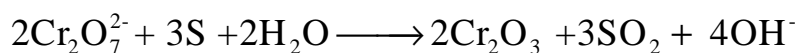
وبالتالي تصبح المعادلات بعد ضربها بالمعامل الحسابي :



(٧) نجمع نصفي التفاعل :



(٨) نختصر المتكرر في الطرفين :



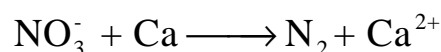
## تطبيقات حسابية على الأكسدة والإختزال

إعداد / د/ عم بن عبد الله الهزاري

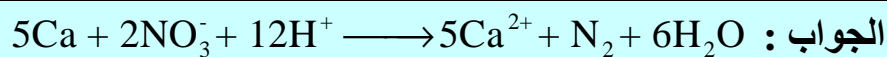
### تطبيقات إضافية بحلول نهائية لوزن تفاعلات الأكسدة والإختزال بطريقة الأيون – الكترول

#### مثال (١١)

(١) أوزن المعادلة التالية في وسط حامضي بطريقة أيون – الكترول (طريقة نصف التفاعل):

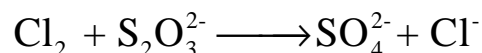


#### الحل

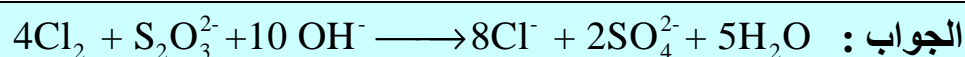


#### مثال (١٢)

أوزن المعادلة التالية في وسط قاعدي بطريقة أيون – الكترول (طريقة نصف التفاعل):

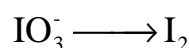


#### الحل

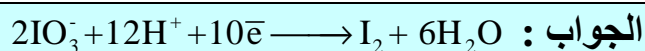


#### مثال (١٣)

أوزن نصف التفاعل التالي في وسط حمضي بطريقة أيون – الكترول:



#### الحل

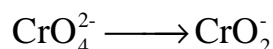


## تطبيقات حسابية على الأكسدة والإختزال

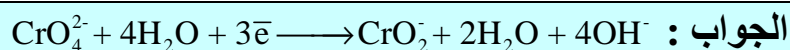
إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

### مثال (١٤)

أوزن نصف التفاعل التالي في وسط قاعدي بطريقة أيون – الكترول :

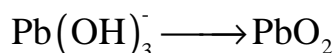


### الحل



### مثال (١٥)

أوزن نصف التفاعل التالي في وسط قاعدي بطريقة أيون – الكترول :

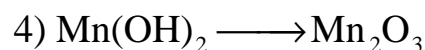
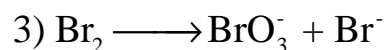
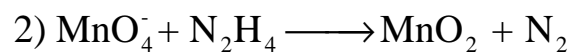
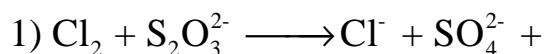


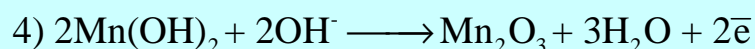
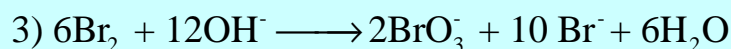
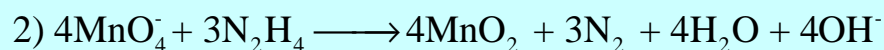
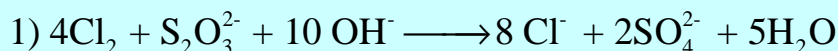
### الحل



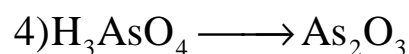
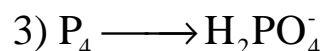
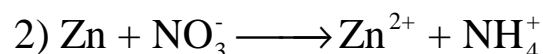
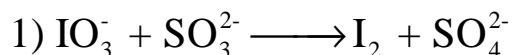
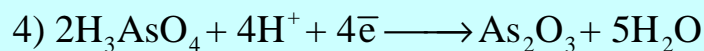
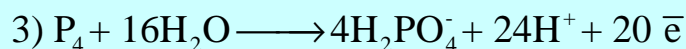
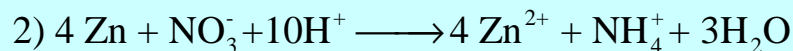
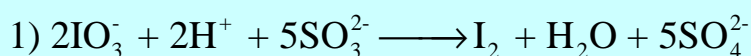
### مثال (١٦)

أوزن المعادلات التالية في وسط قاعدي بطريقة أيون – الكترول (نصف التفاعل) :



**الحل****مثال (١٧)**

أوزن المعادلات التالية في وسط حامضي بطريقة أيون – الكترول (نصف التفاعل) :

**الحل**



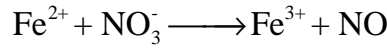
## ثانياً : طريقة أعداد الأكسدة

## الخطوات :

- ١) وزن الذرات (باستثناء الهيدروجين والأكسجين) التي حصل بها أكسدة واختزال إذا كانت غير موزونة.
- ٢) تحديد أعداد الأكسدة لجميع الذرات في التفاعل. ومن هنا سوف يتبين العنصر الذي حدث له أكسدة والعنصر الذي حدث له اختزال.
- ٣) صل العنصر الذي حدث له أكسدة مع ناتج تأكسده، واكتب على الخط عدد الإلكترونات المفقودة. وصل العنصر الذي حصل له اختزال مع ناتج اختزاله بخط واكتب على الخط عدد الإلكترونات المكتسبة.
- ٤) وحد عدد المعامل الحسابي للإلكترونات في حالة عدم تساوي عدد الإلكترونات المفقودة مع المكتسبة.
- ٥) يوازن النقص في ذرات الأكسجين بإضافة جزيء ماء عن كل ذرة أكسجين ناقصة.
- ٦) يوازن النقص في ذرات الهيدروجين حسب الوسط :
  - أ) في الوسط الحامضي يوازن النقص في ذرات الهيدروجين بإضافة أيون هيدروجين ( $H^+$ ) عن كل ذرة هيدروجين ناقصة.
  - ب) في الوسط القاعدي يوازن النقص في ذرات الهيدروجين بإضافة جزيء ماء ( $H_2O$ ) عن كل ذرة هيدروجين ناقصة وفي الجهة الأخرى يضاف أيون الهيدروكسيد ( $OH^-$ ) عن كل جزيء ماء تمت إضافته.
- ٦) نختصر المتكرر في المواد المتفاعلة والنتيجة.

## مثال (١٨)

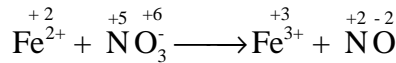
زن المعادلة التالية في وسط حمضي بطريقة تغير أعداد الأكسدة :



## الحل

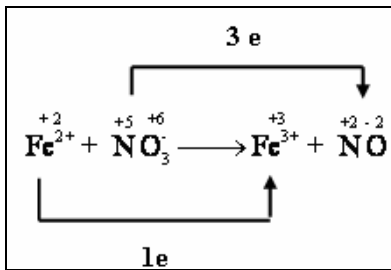
(١) من المعادلة المعطاة في السؤال فإن الذرات التي حصل بها أكسدة وإختزال موزونة.

(٢) نحدد أعداد الأكسدة لجميع الذرات :

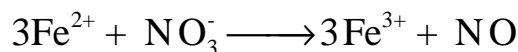


ونلاحظ أن الحديد قد زاد رقم الأكسدة له من (+2) الى (+3) وبالتالي حدث له أكسدة، وبالمقابل فإن النيتروجين نقص عدد الأكسدة له من (+5) الى (+2) مما يعني حدوث عملية إختزال له.

(٣) نصل بخط بين ( $\text{Fe}^{2+}$ ) الذي حصل له أكسدة مع ناتج الأكسدة ( $\text{Fe}^{3+}$ ) مع كتابة عدد الإلكترونات المفقودة، ونصل بين ( $\text{NO}_3^-$ ) الذي حدث له إختزال مع ناتج الإختزال ( $\text{NO}$ ) بخط مع كتابة عدد الإلكترونات المكتسبة على الخط.



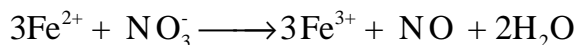
(٤) نساوي عدد الإلكترونات بضرب المواد المشتركة في الأكسدة ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) في العدد (1) في العدد (3)، وبضرب المواد المشتركة في الإختزال ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}$ ) في العدد (1) في العدد (3):



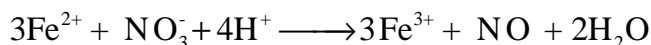
## تطبيقات حسابية على الأكسدة والإختزال

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

٥) نوزن النقص في ذرات الأكسجين بإضافة جزيء ماء عن كل ذرة أكسجين ناقصة.

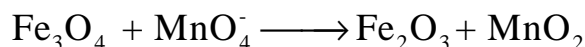


٦) نوزن النقص في ذرات الهيدروجين بإضافة H<sup>+</sup> عن كل ذرة هيدروجين ناقصة :



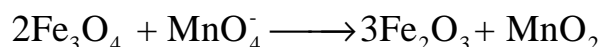
### مثال (١٩)

زن المعادلة التالية في وسط قاعدي بطريقة التغير في أعداد الأكسدة :

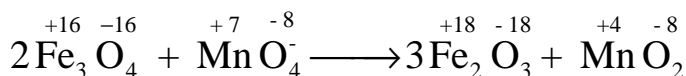
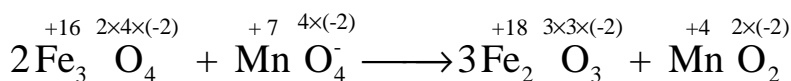


### الحل

١) نزن الذرات التي يحصل بها كسدة وإختزال (باستثناء ذرات الهيدروجين والأكسجين):



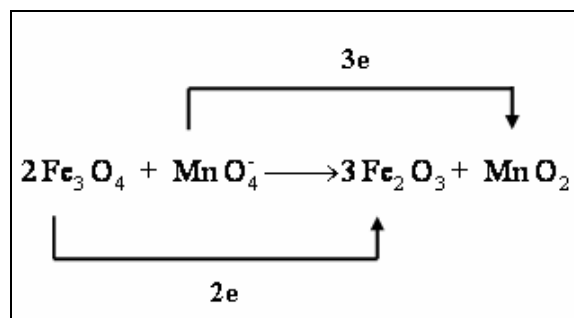
٢) نوجد أعداد الأكسدة لجميع الذرات :



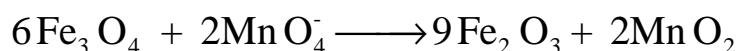
٣) نصل بين المادة التي حدث لها أكسدة (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) مع ناتج الأكسدة (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، مع كتابة عدد الإلكترونات المفقودة (2e)، ونصل المادة التي حدث لها إختزال (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) مع ناتج الإختزال (MnO<sub>2</sub>) مع كتابة عدد الإلكترونات المكتسبة (3e).

## تطبيقات حسابية على الأكسدة والإختزال

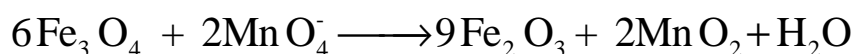
إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري



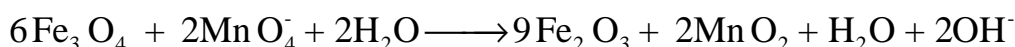
٤) نساوي عدد الإلكترونات المشتركة في الأكسدة ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) في (3)، ونضرب المواد المشتركة في الإختزال ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_2$ ) في العدد (2).



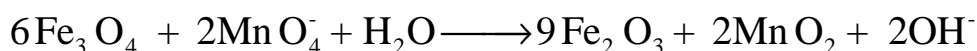
٥) نوزن النقص في ذرات الأكسجين بإضافة جزيء ماء عن كل ذرة أكسجين ناقصة :



٦) نوزن النقص في ذرات الهيدروجين بإضافة جزيء ماء ( $\text{H}_2\text{O}$ ) عن كل ذرة هيدروجين ناقصة وفي الجهة الأخرى يضاف أيون الهيدروكسيد ( $\text{OH}^-$ ) عن كل جزيء ماء تمت إضافته.



٧) بحذف المكرر في المواد المتفاعلة والنتيجة :



## تطبيقات حسابية على الأكسدة والإختزال

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

### مثال (٢٠)

أوزن المعادلات التالية في وسط حمضي بطريقة أعداد الأكسدة :

- 1)  $S + HNO_3 \longrightarrow SO_2 + NO$
- 2)  $SO_3^{2-} + MnO_4^- \longrightarrow SO_4^{2-} + MnO_2$
- 3)  $Zn + NO_3^- \longrightarrow Zn^{2+} + NH_4^+$
- 4)  $MnO_4^- + C_2O_4^{2-} \longrightarrow Mn^{2+} + CO_2$

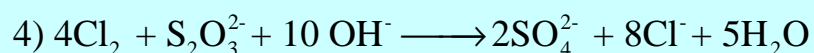
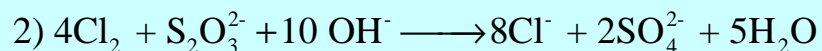
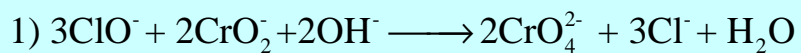
### الحل

- 1)  $3S + 4HNO_3 \longrightarrow 3SO_2 + 4NO + 2H_2O$
- 2)  $3SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 2H^+ \longrightarrow 3SO_4^{2-} + 2MnO_2 + H_2O$
- 3)  $4Zn + NO_3^- + 10H^+ \longrightarrow 4Zn^{2+} + NH_4^+ + 3H_2O$
- 4)  $2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$

### مثال (٢١)

أوزن المعادلات التالية في وسط قاعدي بطريقة أعداد الأكسدة :

- 1)  $ClO^- + CrO_2^- \longrightarrow + Cl^- + CrO_4^{2-}$
- 2)  $Cl_2 + S_2O_3^{2-} \longrightarrow Cl^- + SO_4^{2-}$
- 3)  $MnO_4^- + N_2H_4 \longrightarrow MnO_2 + N_2$
- 4)  $Cl_2 + S_2O_3^{2-} \longrightarrow Cl^- + SO_4^{2-}$

**الحل**

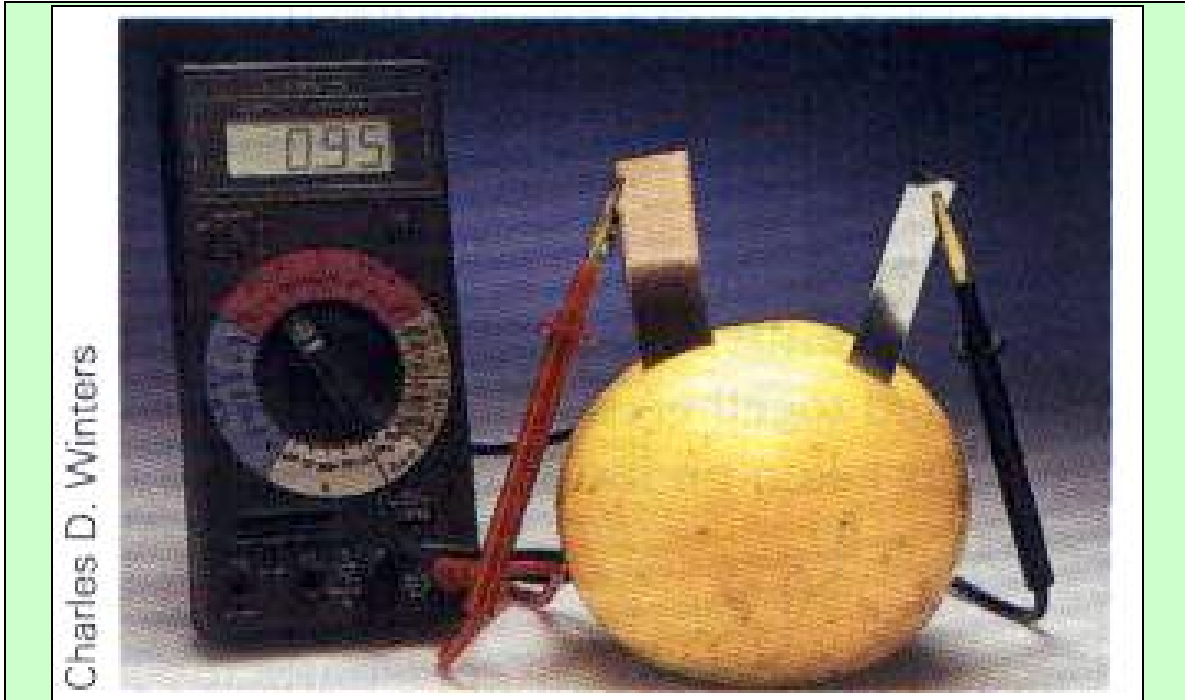
## الفصل العاشر

## الكيمياء الكهربائية

## Electrochemistry

## مقدمة

الكيمياء الكهربائية هو ذلك الفرع من الكيمياء، الذي يهتم بدراسة التحولات الكيميائية، الناتجة عن مرور التيار الكهربائي، وكذا إنتاج الكهرباء عن طريق التحولات الكيميائية.



**Fig. 1 :** A grapefruit battery. A voltaic cell can be made by inserting zinc and copper electrodes into a grapefruit. A potential of 0.95 V is obtained. (The water and citric acid of the fruit allow for an ion conduction between electrodes). This cell is more complicated than the one in above figure.

وتضع الكيمياء الكهربائية تفسيراً لكثير من الظواهر ، مثل : تنقية المعادن، تآكل المعادن، تفاعلات الأيونات مع بعضها ومع المذيب في المحلول.

وتهتم الكيمياء الكهربائية بتحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية في الخلايا الإلكتروليتية (خلايا التحليل الكهربائي)، كما تهتم بتحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية في الخلايا الفولتية (الجلفانية).

والعمليات الإلكتروليتية كيميائية أهمية عملية في الكيمياء وفي الحياة اليومية. فالخلايا الإلكتروليتية تمدنا بمعلومات حول البيئة الكيميائية، وكذلك عن الطاقة اللازمة لحدوث العديد من تفاعلات الأكسدة والإختزال المهمة. هذا بالإضافة إلى أن التحليل الكهربائي يستعمل لعمل العديد من المركبات الكيميائية الهامة التي لها استعمالاتها في حياتنا، ومن أمثلتها، هيدروكسيد الصوديوم NaOH، الذي يستعمل لعمل الصابون، والورق، والعديد من الكيمائيات الأخرى، والمبيض السائل NaOCl.

ولسنوات عديدة، لا تزال الخلايا الفولتية مثل الخلية الجافة تزود الأضواء الومضية، والراديوهات، والحاسبات الإلكترونية وآلات التصوير، وألعاب الأطفال، بالقوة اللازمة لتشغيلها. وقد حققت بطارية التخزين الرصاصية المعتادة تطبيقات واسعة الانتشار، خصوصاً في السيارات.

**أما خلايا الوقود فهي حديثة**، وفيها يتم الحصول على الطاقة من احتراق الوقود، ويتم تحويل هذه الطاقة مباشرة إلى كهرباء. ولهذه الخلايا استعمالات عديدة، خصوصاً في سفن الفضاء.



وقد ساعدت المعرفة الإلكترونية وكيميائية العلماء في إنتاج الأجهزة الحديثة اللازمة لتحليل التلوث وإجراء الأبحاث الطبية الحيوية. وبمساعدة المجسات الإلكترونية كيميائية الدقيقة بدأ العلماء في دراسة التفاعلات الكيميائية التي تحدث في الخلايا الحية.

### الوحدات الكهربائية والعلاقة بينها :

أمكن تطبيق قانون أوم على محاليل الإليكتروليجات، وينص هذا القانون على أن شدة التيار I تتناسب تناسباً طردياً مع القوة الدافعة الكهربائية المستخدمة E، وعكسياً مع المقاومة R، أي أن :

$$I = \frac{E}{R}$$

ويعبر عن شدة التيار I بوحدّة الأمبير، والجهد E بالفولت، والمقاومة R بالأوم.

### تقسيم المواد من حيث توصيلها

#### (١) الموصلات :

وهي تلك المواد التي تسمح بمرور التيار الكهربائي دون أن تتحلل به وهي العناصر مثل الكربون والمعادن.

#### (٢) المواد العازلة :

وهي تلك المواد التي لا تسمح بمرور التيار الكهربائي، وهي مركبات تحتوي على روابط تساهمية مثل المركبات العضوية كالسليكات.

#### ٣) أشباه الموصلات:

وهي تلك المواد المتوسطة بين الموصلات والمواد العازلة.

#### ٤) الإليكتروليجات :

وهي مواد توصل التيار الكهربائي ولكنها تتحلل به، كما أنها تتأين عند ذوبانها في الماء.

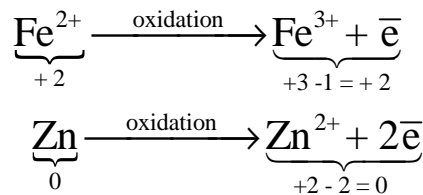
وإن من أهم ما تعنى الكيمياء الكهربائية بدراسته تفاعلات الأكسدة والإختزال.

#### تعريف الأكسدة oxidation:

وهي العملية التي يحدث فيها فقد الكترونات، أو هي التفاعل الذي يؤدي الى جعل الأكسدة

لذرة أو جزيء أو أيون أكثر إيجابية.

#### مثال (١)

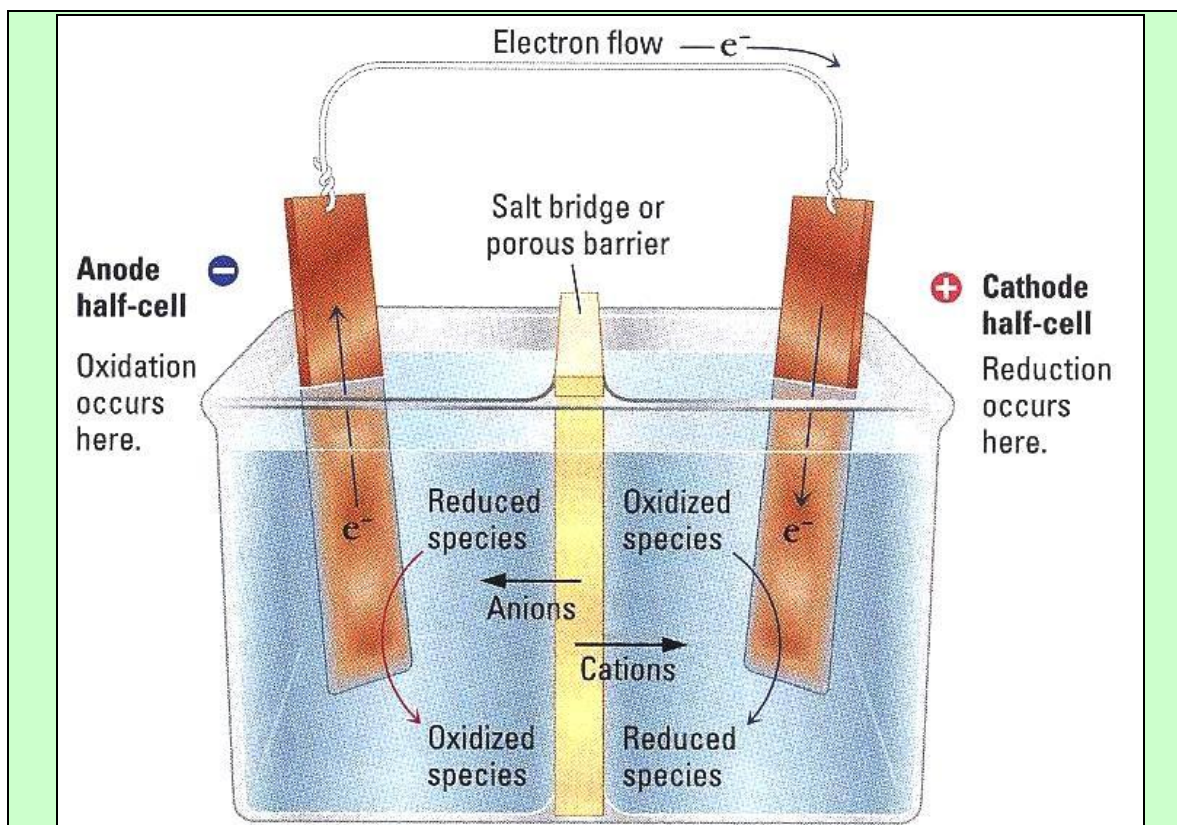


#### تعريف الإختزال reduction :

هو العملية التي يحدث فيها اكتساب للإلكترونات أو هو التفاعل الذي تصبح فيه الحالة

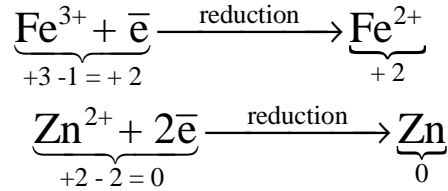
التأكسدية لأيون أو ذرة أو جزيء أقل إيجابية.

هناك نوعان من تيار الكهرباء المستمر والمتردد. فالتيار المتردد هو المستخدم في المنازل لكافة الأغراض من إنارة وتسخين وتشغيل للآلات – ويتولد من إدارة ملف من سلك النحاس في المجال المغناطيسي، وفيه تتردد الإلكترونات في اتجاهين متضادين بسرعة. ويتولد التيار المستمر من مركم (بطارية) أو مقومات التيار المتردد وفيه تتحرك الإلكترونات في اتجاه واحد فقط.



**Fig.2 : Summary of the terminology used in voltaic cells.** Oxidation occurs at the anode, and reduction occurs at the cathode. Electrons move from the negative electrode (anode) to the positive electrode (cathode) through the external wire. The electrical circuit is completed in the solution by the movement of ions—**anions** move from the salt bridge compartment to the anode compartment, and **cations** move from the salt bridge compartment to the cathode compartment. The compartments can be separated either by a salt bridge or a porous barrier.

## مثال (٢)



ويلاحظ من المثالين السابقين أن عملية الإختزال هي التفاعل العكسي لعملية الأكسدة.

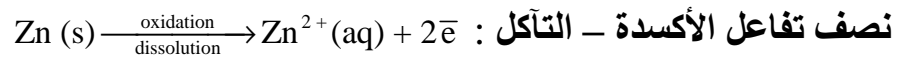
## مثال توضيحي لتفاعل أكسدة واختزال :

عند غمر قطعة خارصين Zinc (Zn) في محلول كبريتات نحاس (CuSO<sub>4</sub>) يحدث

تفاعل تلقائي يتم بموجبه :

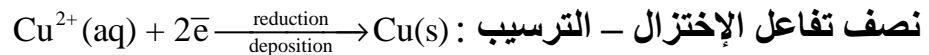
(١) تذوب قطعة الخارصين تدريجياً (تتآكل ، تتأكسد) ويكون هذا التفاعل على النحو

التالي :



(٢) ترسيب النحاس (الذي يكون على هيئة أيونات في المحلول (Cu<sup>2+</sup>) على قطعة

الخارصين).



ويلاحظ أن لون محلول أيونات النحاس الأزرق بدأ يخف بسبب ترسب أيونات النحاس

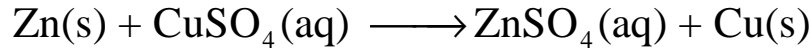
(اختزالها).

## الفصل العاشر: الكيمياء الكهربائية

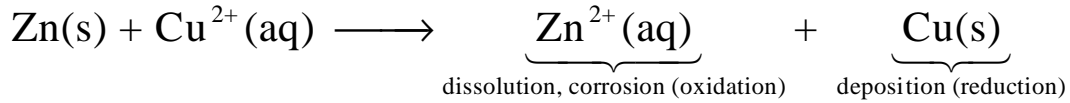
إعداد: د/ عمر بن عبد الله الهزاري

٣) يصاحب التفاعل انطلاق حرارة.

ويمكن أن يكتب التفاعل الكلي لنصفي التفاعل السابقين (الأكسدة – الإختزال) على الصورة التالية :

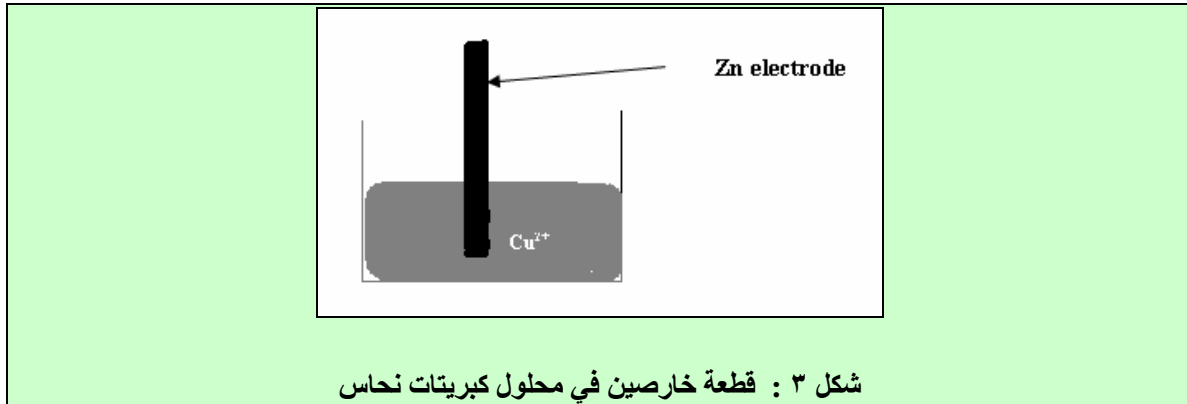


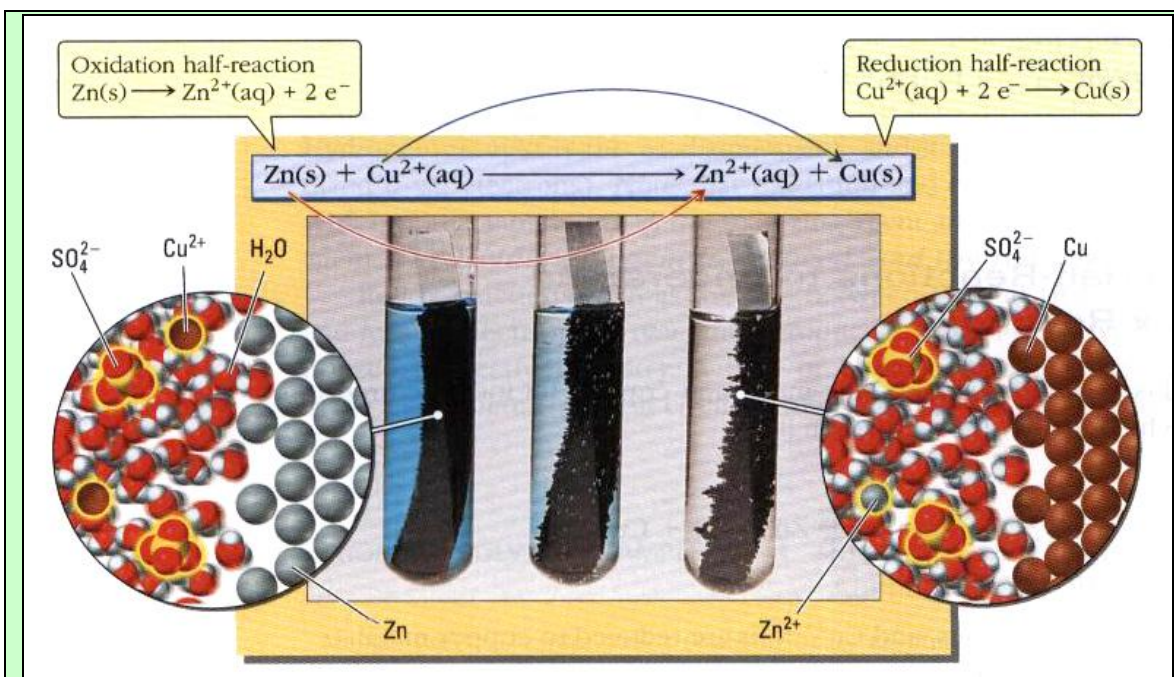
أو تكتب مختصرة :



والسؤال : بالنسبة للإلكترونات الناتجة عن عملية الأكسدة هل تتدفق؟

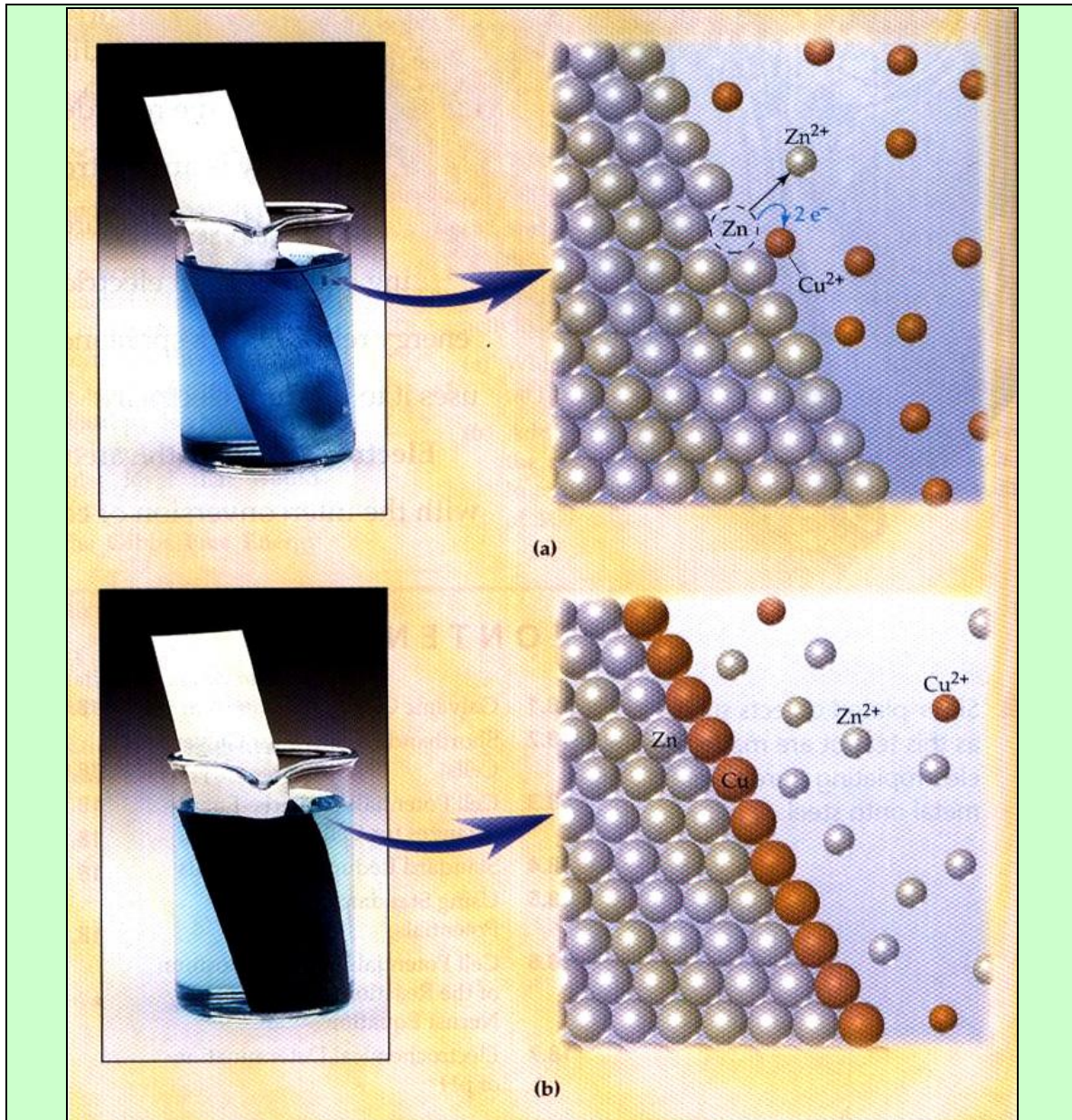
والجواب : لا يحدث أي تدفق للإلكترونات نظراً لتلامس ذرات الخارصين (Zn(s)) وأيونات النحاس (Cu<sup>2+</sup>(aq)) لذلك تفقد الطاقة الكهربائية على هيئة حرارة.





**Fig. 4 : An oxidation-reduction.** A strip of zinc is placed in a solution of copper (II) sulfate (left). The zinc reacts with the copper (II) ions to produce copper metal (the brown-colored deposit on the zinc strip) and zinc ions in solution.  
 $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$

As copper metal accumulates on the zinc strip, the blue color due to the aqueous copper ions gradually fades (middle and right) as  $\text{Cu}^{2+}$  ions are reduced to metallic copper. The zinc ions in aqueous solution are colorless.



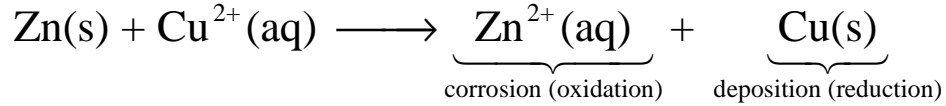
**Fig. 5 :**

a) A strip of zinc metal is immersed in an aqueous copper sulfate solution. The redox reaction takes place at the metal-solution interface and directly transfers two electrons from Zn atoms to  $\text{Cu}^{2+}$  ions.

b) As time passes, a dark colored deposit of copper metal appears on the zinc, and the blue color due to  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  fades from the solution.

### Galvanic Cells : الخلايا الجلفانية :

يمكن الاستفادة من التفاعل :

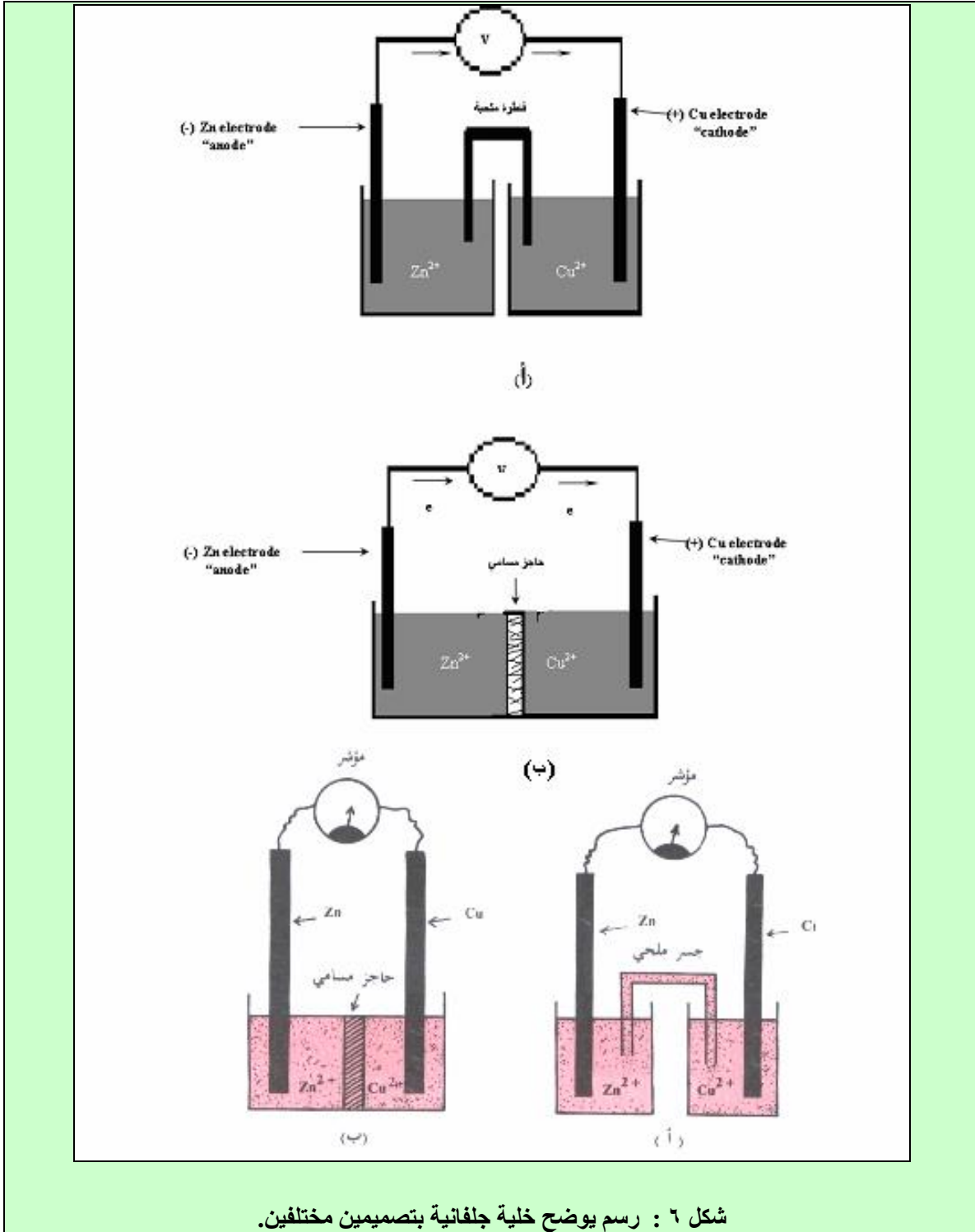


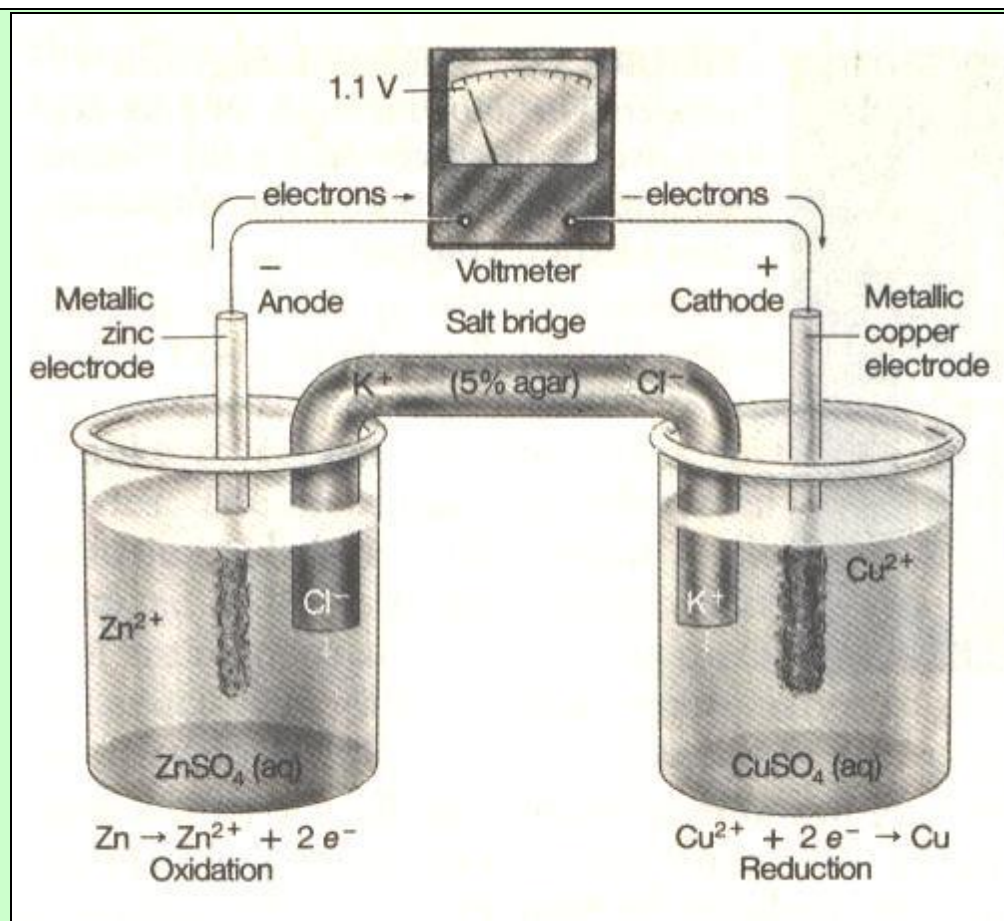
كمصدر للتيار الكهربائي بتصميم خلية (cell) يتم من خلالها التفاعل، ويمكن للإلكترونات أن تتدفق عبر وسيلة اتصال خارجية. وكان أول من صمم خلية للاستفادة من التيار الكهربائي الناتج من هذا التفاعل هو العالم دانيال.

### تعريف الخلية الجلفانية :

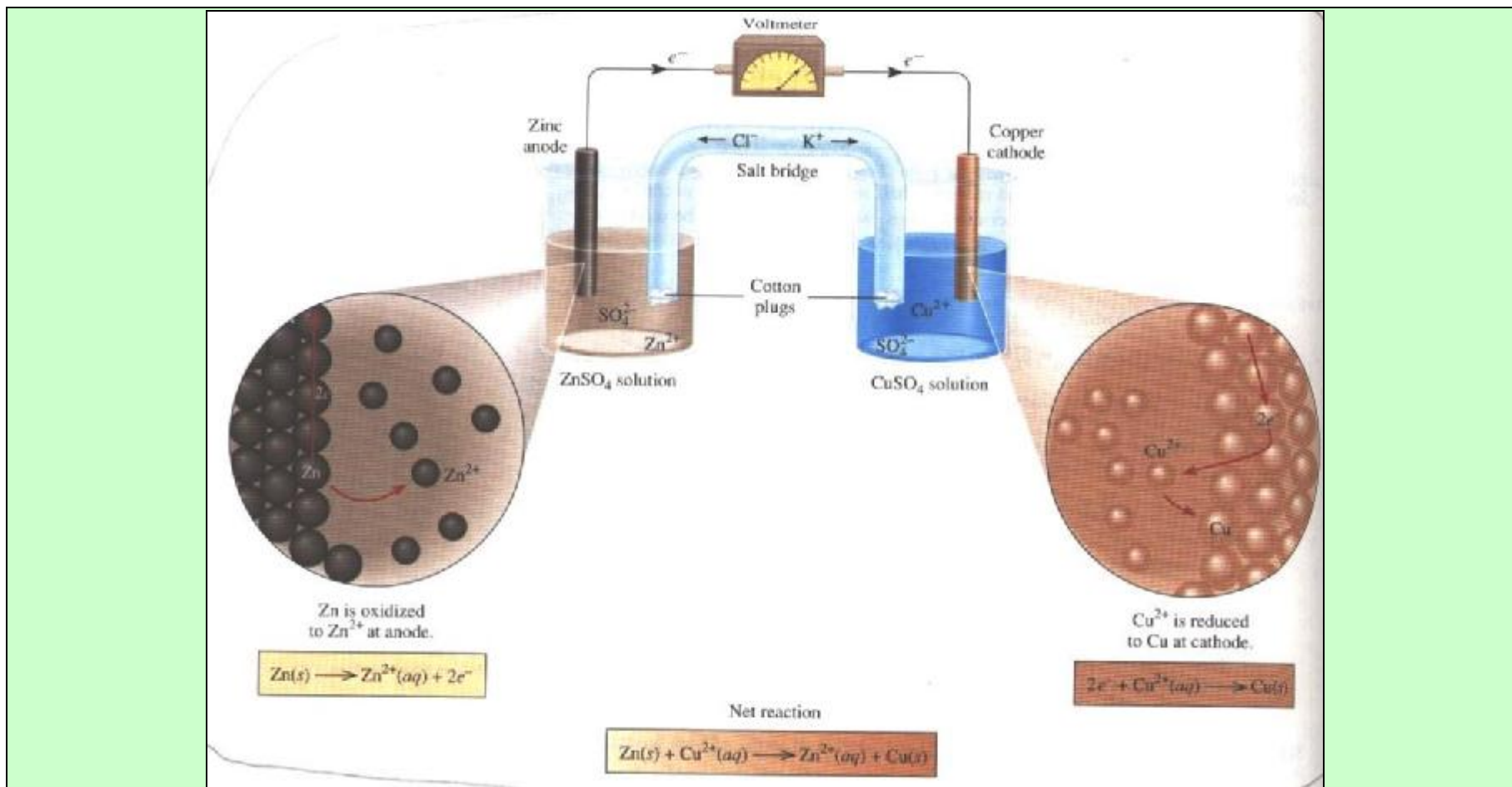
هي خلية يتم فيها تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية نتيجة لحدوث تفاعل كيميائي.



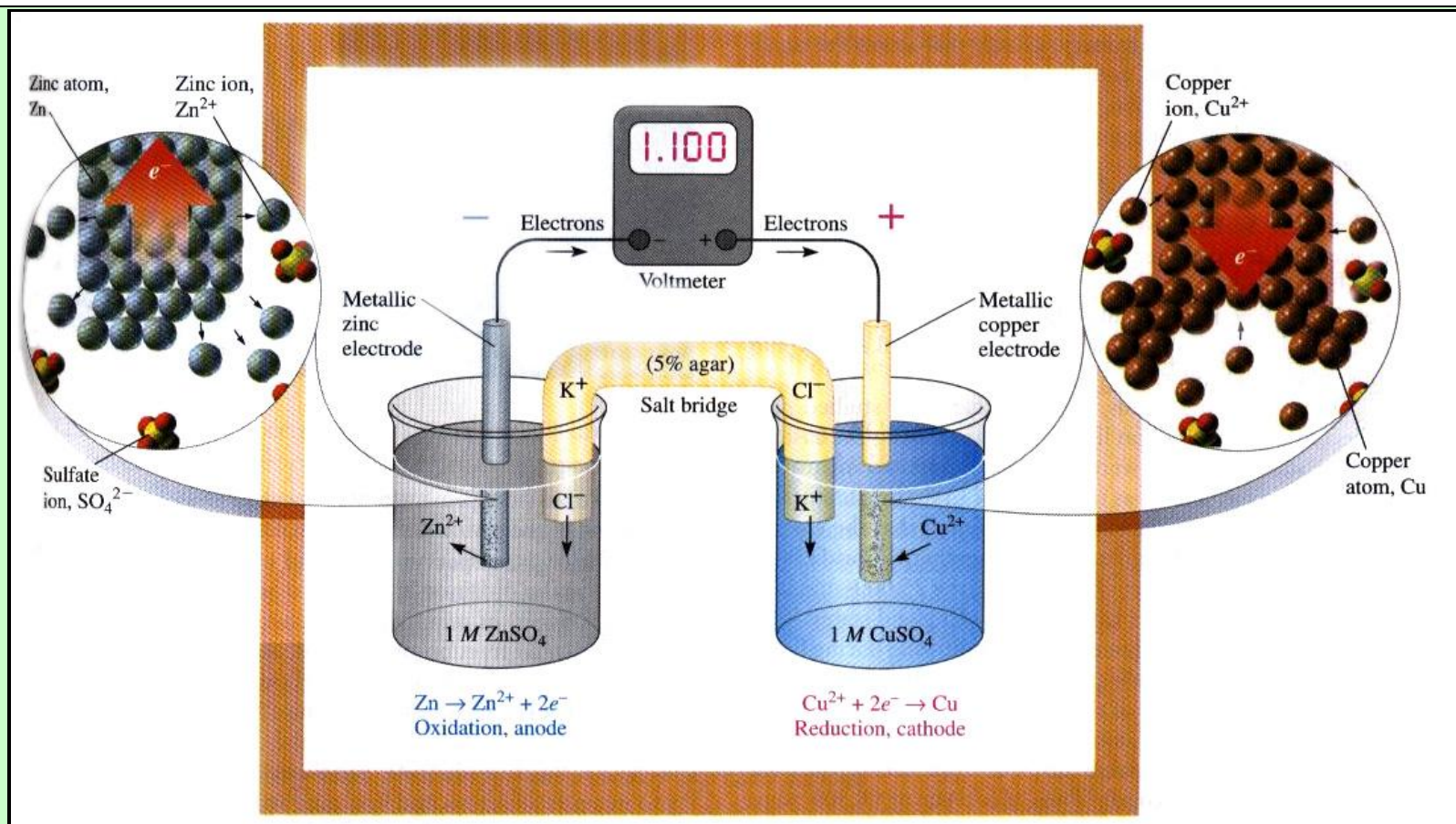




**Fig. 7 :** The zinc/copper voltaic cell utilizes the reaction :  $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$  . The potential of this cell is 1.10 volts.

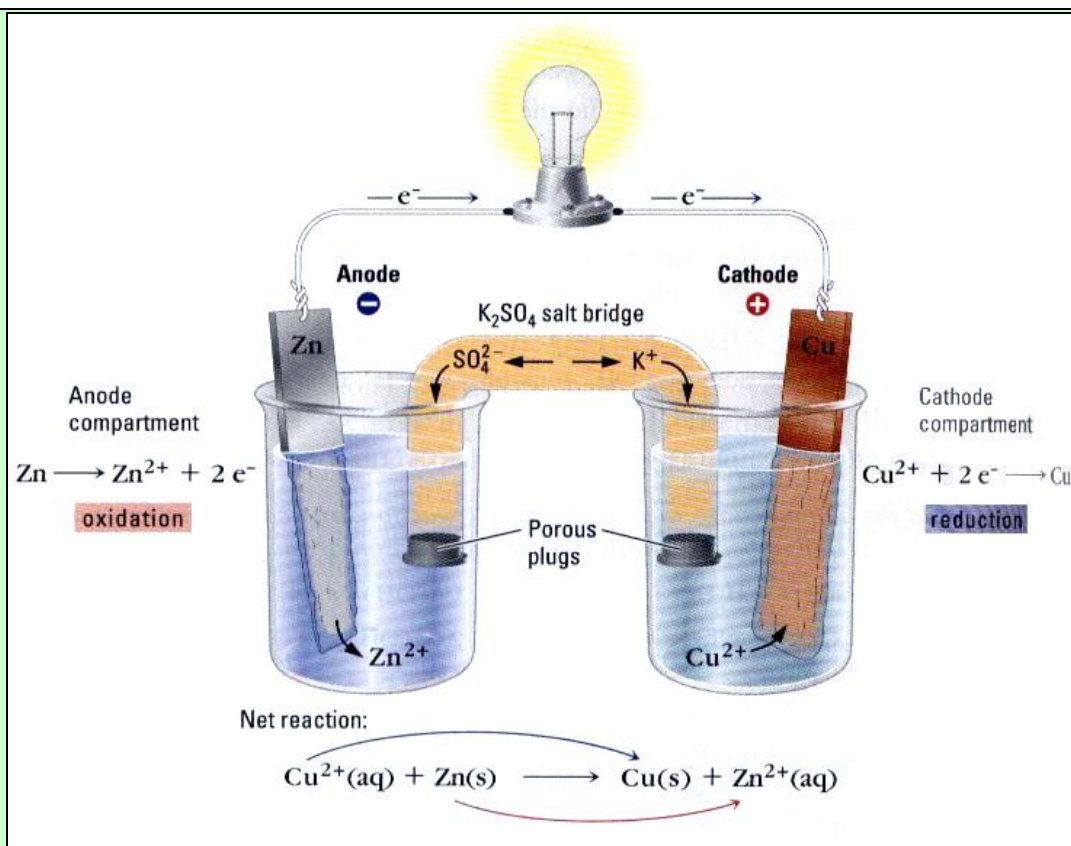


**Fig. 8 :** A galvanic cell. The salt bridge (an inverted U tube) containing a KCl solution provides an electrically conducting medium between two solutions. The openings of the U tube are loosely plugged with cotton balls to prevent the KCl solution from flowing into the containers while allowing the anions and cations to move across. Electrons flow externally from the Zn electrode (anode) to the Cu electrode (cathode).

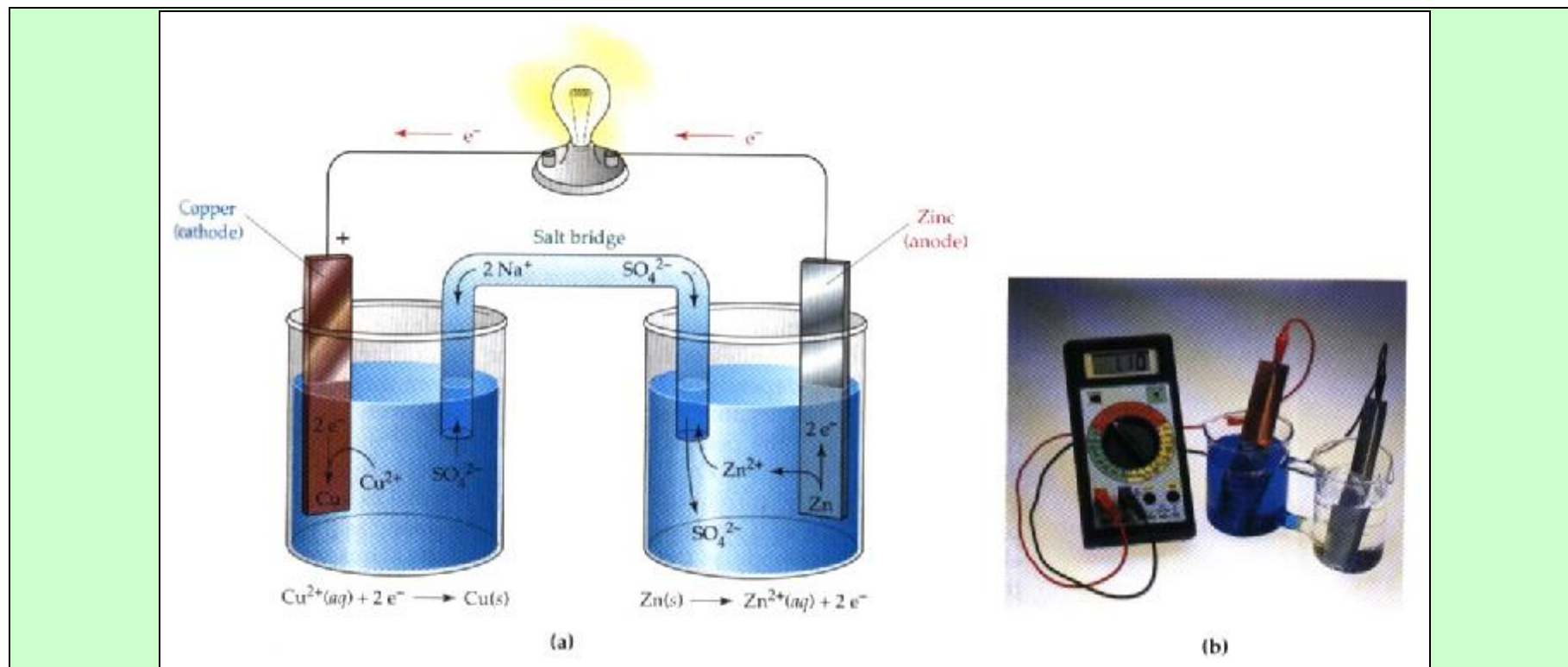


**Fig. 9 :** The zinc-copper voltaic cell utilizes the reaction :

$\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$ . The standard potential of this cell is 1.10 volts.



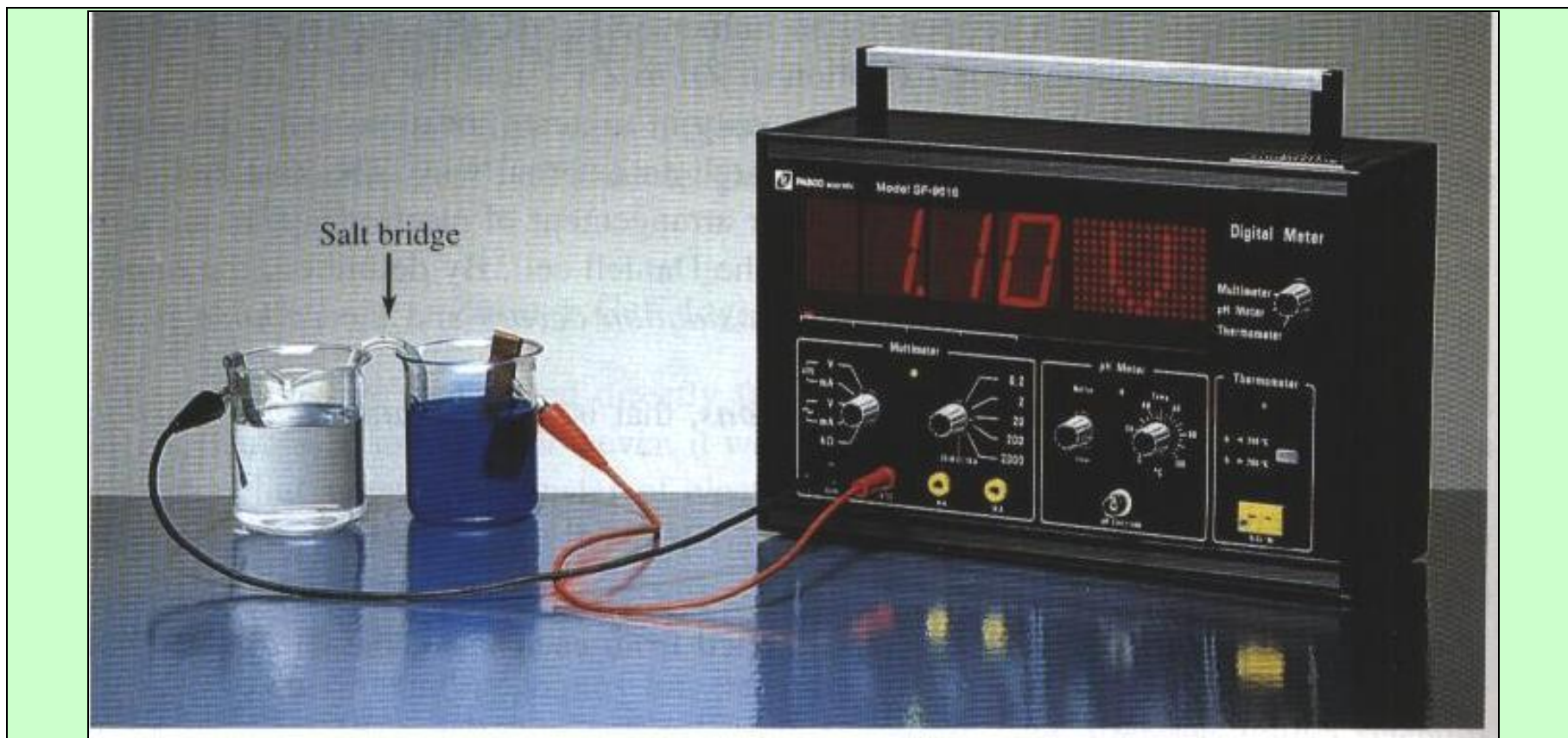
**Fig. 10 : A simple electrochemical cell.** The cell consists of a zinc electrode in a solution containing  $\text{Zn}^{2+}$  ions (left), a copper electrode in a solution containing  $\text{Cu}^{2+}$  ions (right), and a salt bridge that allows ions to flow into and out of the two solutions. When the two metal electrodes are connected by a conducting circuit, electrons flow from the zinc electrode, where zinc is oxidized, to the copper electrode, where copper ions from the solution are reduced.



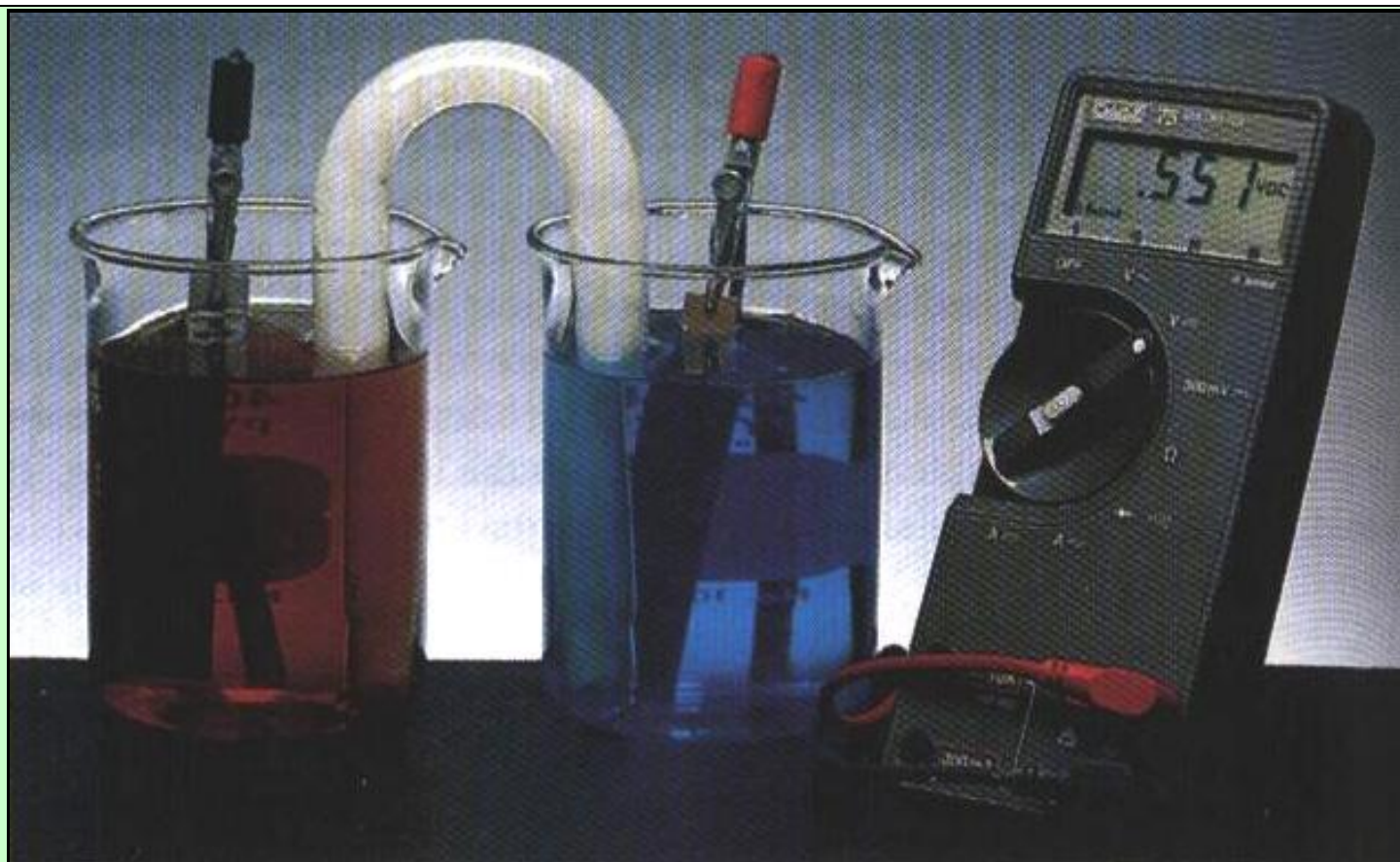
**Fig. 11 :**

a) A galvanic cell that uses the oxidation of zinc metal to  $\text{Zn}^{2+}$  ions and the reduction of  $\text{Cu}^{2+}$  ions to copper metal. Note that the negative particles (electrons in the wire and anions in solution) travel around the circuit in the same direction. The resulting electric current can be used to light a lightbulb.

b) An operating Daniell cell. The salt bridge in part (a) is replaced by a porous glass disk that allows ions to flow between the anode and cathode compartments but prevents bulk mixing, which would bring  $\text{Cu}^{2+}$  ions into direct contact with zinc and short-circuit the cell. The lightbulb in part (a) is replaced with a digital voltmeter.

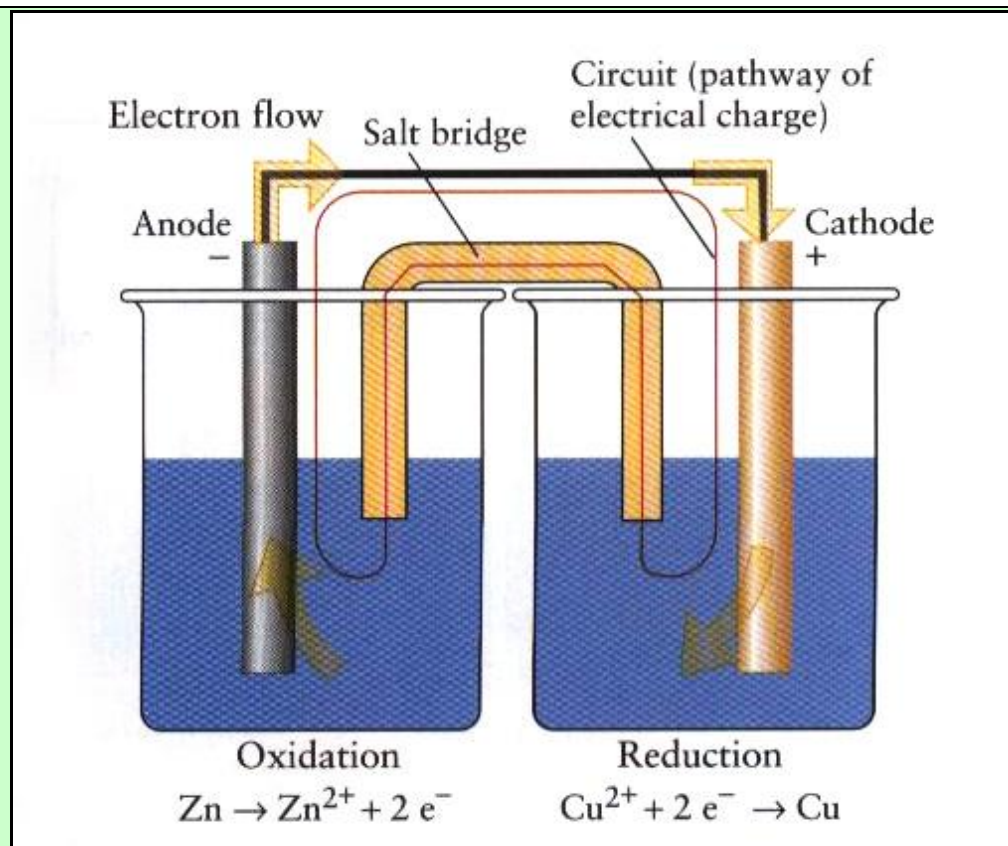


**Fig. 12 :** Practical setup of the galvanic cell described in above figure. Note the U tube (salt bridge) connecting the two beakers. When the concentrations of  $\text{ZnSO}_4$  and  $\text{CuSO}_4$  are 1 molar (1 M) at 25 C, the cell voltage is 1.10 V.

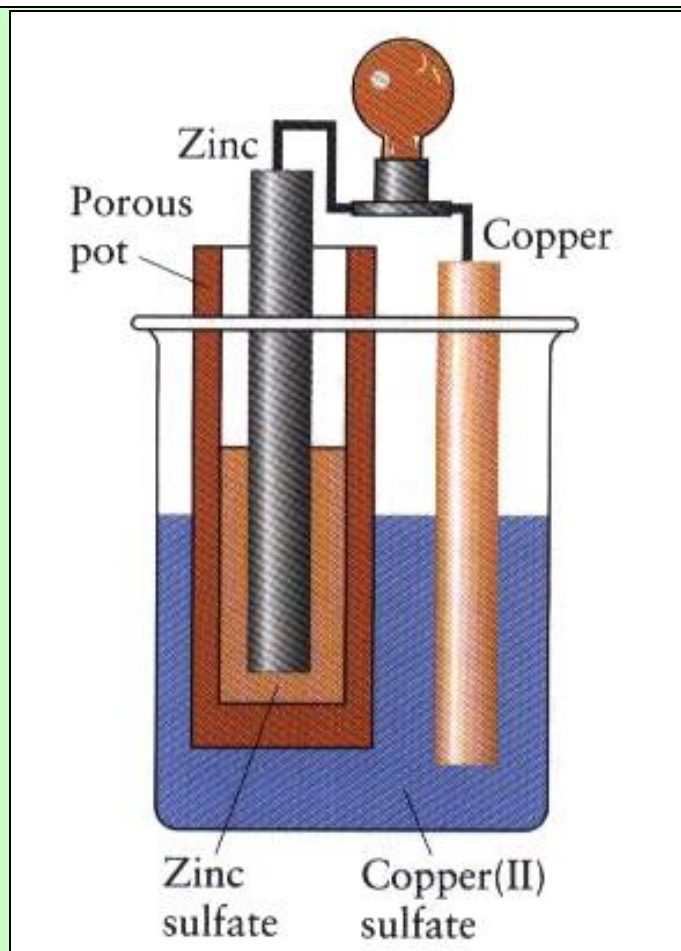


**Fig. 13 :** The cell potential is measured with an electronic voltmeter, a device that draws negligible current so that the composition of the cell does not change during the measurement. The display shows a positive value when the (+) terminal of the meter is connected to the cathode of the galvanic cell.





**Fig. 14 :** Electrons produced by oxidation leave a galvanic cell at the anode (-), travel through the external circuit, and reenter the cell at the cathode (+), where they cause reduction. The circuit is completed inside the cell by migration of ions through the salt bridge. A salt bridge is unnecessary when the two electrodes share a common electrolyte. The narrow red line outlines the electrical circuit formed by the movement of electrons (through the external wire) and ions (through the cell and salt bridge).



**Fig. 15 :** The Daniel cell consists of copper and zinc electrodes dipping into solutions of copper(II) sulfate and zinc sulfate, respectively. The two solutions make contact through the porous pot, which allows ions to pass through to complete the electrical circuit.

### تركيب الخلية الجلفانية

مبدأ تصميم الخليتين السابقتين (أ، ب)، (أنظر شكل ٦ والأشكال ٧ - ١٣) :

إن مبدأ تصميمهما واحد :

(١) قطب خارصين مغمور في محلول يحتوي على أيوناته (مثاله قطب خارصين مغمور في محلول كبريتات خارصين  $ZnSO_4$ ).

(٢) قطب نحاس يغمر في محلول أيوناته (مثاله قطب نحاس مغمور في محلول كبريتات نحاس  $CuSO_4$ ).

(٣) يوصل القطبان خارجياً بموصل معدني (سلك كهربائي) متصل بجلفانومتر (فولتميتر V) (أو أي جهاز لقياس شدة التيار) وتسري الإلكترونات عبر هذا الموصل.

### والفرق بين التصميمين :

#### التصميم (أ) :

يوضع كل من المحلولين في إناء منفصل، ويوصلان بأنبوبة (قنطرة ملحية salt bridge) على شكل حرف U تحتوي على محلول مشبع (مركز) من محلول الكتروليتي (لمادة أيونية) مثل  $(KCl, KNO_3)$  الذي لا يحدث له أي تغيير عند توصيل الخلية.

#### التصميم (ب) :

في التصميم (ب) فإن المحلولين يفصلان عن بعضهما بواسطة غشاء مسامي يسمح بانتقال الأيونات بين المحلولين ولكنه يمنع الامتزاج الميكانيكي بينهما.

**(س) ما فائدة الفتطرة (الجسر) الملحية في التصميم (أ)؟**

(ج)

(١) توصيل الدائرة الكهربائية للسماح بانتقال الإلكترونات.

(٢) تعويض نقص الأيونات في المحاليل، وذلك بأن يسمح المحلول فيها بانتقال الأيونات بين الإنائين من أجل المحافظة على تعادل المحاليل كهربياً (أي يتساوى في المحلول عدد الشحنات الموجبة وعدد الشحنات السالبة وتكون المحصلة صفراً – أي متعادلة كهربياً).

(٣) منع التماس (الإتصال) المباشر بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة.

**(س) بماذا يسمى كل إناء في التصميمين السابقين؟**

(ج) نصف خلية (half cell)، وأحياناً يسمى قطب الخلية (cell electrode)

ويسمى التفاعل الحاصل في نصف الخلية بتفاعل نصف الخلية (half cell reaction).

**(س) بماذا تسمى الخلية المكونة من قطبي الخارصين والنحاس المغمورين في**

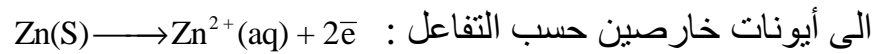
**محلوليهما؟**

(ج) تعرف بخلية دانيال (Daniel cell) نسبة الى مكتشفها.

### سريان التيار في الخلايا الجلفانية Flow of Current Galvanic Cells

**(س) صف ما يحدث في خلية دانيال من تفاعلات.**

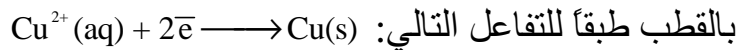
(ج) عند قطب الخارصين (Zn) تنتج الإلكترونات بسبب أكسدة (ذوبان) معدن الخارصين



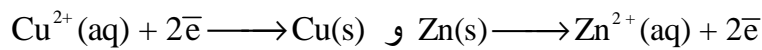
وهذا القطب هو الذي يدفع الإلكترونات في الدائرة الخارجية ولذلك يسمى مصعداً (أنوداً) (anode) ويوصف بأنه سالب لتولد الإلكترونات عنده.

(١) تنتقل الإلكترونات المتولدة عند قطب المصعد (Zn) عبر الموصل الخارجي (يمكن أن يكون سلكاً معدنياً)، وبالتالي تصل إلى القطب الآخر في الخلية (قطب النحاس)، ويسمى هذا القطب مهبطاً (كاثوداً cathode)، ويوصف بأنه قطب موجب.

(٢) عند وصول الإلكترونات إلى هذا القطب فإنها ستقوم باختزال أيونات النحاس المتصلة



(٣) وتكتمل الدائرة بانتقال الأيونات بين القطبين، وباستمرار التفاعلين :



تتولد كمية وافرة من أيونات الخارصين ( $\text{Zn}^{2+}$ ) عند المصعد مما يزيد من إيجابية المحلول، بينما تستهلك كمية مكافئة من أيونات النحاس عند المهبط (مما يزيد من سلبية المحلول).

وما يحدث من زيادة في إيجابية أو سلبية المحلول يخالف مبدأ أن المحاليل دائماً متعادلة كهربياً أي عدد أيوناته الموجبة يساوي عدد أيوناته السالبة.

وهذا المبدأ يحدث هنا حيث أن منطقة المصعد التي تزيد فيها الأيونات الموجبة :

• تنتقل الى منطقة المهبط

• أو بدلاً من ذلك تنتقل الأيونات ( $SO_4^{2-}$ ) الى منطقة المصعد.

وعملياً فإن الأيونات (الكاتيونات والأيونات) تنتقل في الإتجاهين. وهذا في حالة الخلية المصممة بغشاء مسامي.

أما في حالة الخلية المصممة بقنطرة ملحية فإن الأيونات في هذه القنطرة تهجر الى نصفي الوعائين لتحافظ على التعادل الكهربائي، فإذا كان الملح الموجود بالقنطرة هو (KCl) فإن أيونات ( $Cl^-$ ) تغادر الى منطقة المصعد الأكثر ايجابية لتعادل المحلول، وأيونات ( $K^+$ ) تغادر الى منطقة المهبط الأكثر سالبية لتعادل المحلول.

**س) لماذا نعمل على أن تصميم الخلية يكون فيه انتقال للإلكترونات من Zn الى أيونات ( $Cu^{2+}$ )؟**

ج) للاستفادة من هذا الانتقال للحصول على شغل (work) بدلاً من فقدان الطاقة على هيئة حرارة.

**س) هل يمكن استبدال قطب النحاس بسلك بلاتيني؟**

ج) نعم يمكن للمهبط أن يكون أي معدن بلاتين Pt أو غيره بشرط أن لا يذوب في المحلول الذي يوضع فيه. وفي حالة وضع Pt في محلول أيونات نحاس والتوصيل بين المعدنين (Zn – Pt) فإن أيونات النحاس ستترسب على قطب Pt ببسر وسهولة كما لو كان قطب نحاس.

**س) هل يمكن استبدال محلول الخارصين (ZnSO<sub>4</sub>) بمحلول لأيون موجب آخر في منطقة المصعد (المنطقة المحيطة بقطب الخارصين)؟**

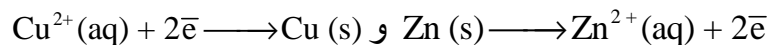
ج) نعم يمكن ذلك، لكن بتحقق شرطين :

١) أن لا يتفاعل مع أيونات الخارصين ومن أمثلة المحاليل التي لا تتفاعل (NaNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

٢) أن لا يذوب قطب الخارصين فيه، ومن المحاليل التي يمكن له الذوبان فيها (CuSO<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub>)

**س) علل : من الأهمية ألا تكون أيونات النحاس على صلة بقطب الخارصين (Zn)؟**

ج) بسبب أن حدوث مثل ذلك يجعل تفاعلا الأكسدة والإختزال :



يحدثان على سطح (Zn) وبالتالي فلن تتدفق الإلكترونات في الدائرة الخارجية.

(س) كيف تمنع أيونات النحاس في منطقة المهبط من الانتقال إلى منطقة المصعد؟

(ج) بوضع حاجز مسامي أو جسر ملحي.

(س) إلى متى يستمر التفاعل في خلية دانيال؟

(ج) تستمر تفاعلات الأكسدة والإختزال في خلية دانيال ولكنها تتوقف بعد فترة من الزمن

عندما :

(أ) تنتهي كمية قطب الخارصين Zn الذي يمنح الإلكترونات.

(ب) تنتهي كمية أيونات النحاس ( $Cu^{2+}$ ) التي تستقبل الإلكترونات.

### علامات (تعليم أو ترميز) الخلايا الكهروكيميائية Cell Representation

#### القواعد

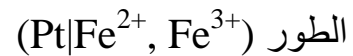
(١) يوضع خط مائل يفصل بين طورين (|)، ويدل على اتصالهما كالذي يوجد بين المعدن

والمحلول ( $Pt|Fe^{2+}, Fe^{3+}$ ) أو على السطح بين محلولي سائلين غير ممتزجين مثل

محلول من كبريتات الخارصين  $ZnSO_4$  يلامس محلولاً من كبريتات النحاس



(٢) تستعمل الفاصلة لتدل على وجود أيونات مختلفة أو جزيئات مختلفة موجودة في نفس



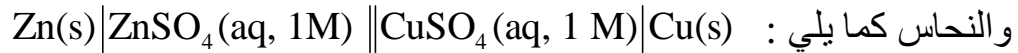


٣) يرمز للجسر الملحي أو القنطرة الملحية (salt bridge) الفاصلة بين نصفي الخلية (أو أجزائها) بالرمز (||) ويوضع عادة في هذه القنطرة الملحية محلول خامل مثل (KCl) (٤) تستعمل الأقداس لوصف الحالة الفيزيائية والتركيز أو الضغط (1 M , aq).

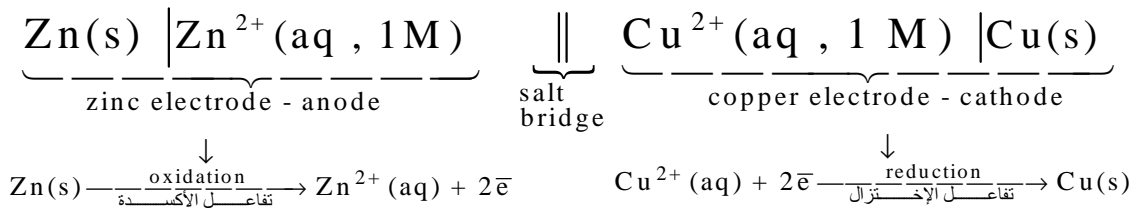
٥) المنطقة على يسار القنطرة الملحية تمثل منطقة المصعد والتي تحدث فيها عملية الأكسدة.

٦) المنطقة التي على يمين القنطرة الملحية تمثل المهبط والتي يحدث عندها عملية الإختزال.

وبالتالي فإنه يمكن الترميز لخلية دانيال التي سبق تصميمها والمؤلفة من قطبي الخارصين



أو تكتب بصورة مختصرة :



### مثال (هـ)

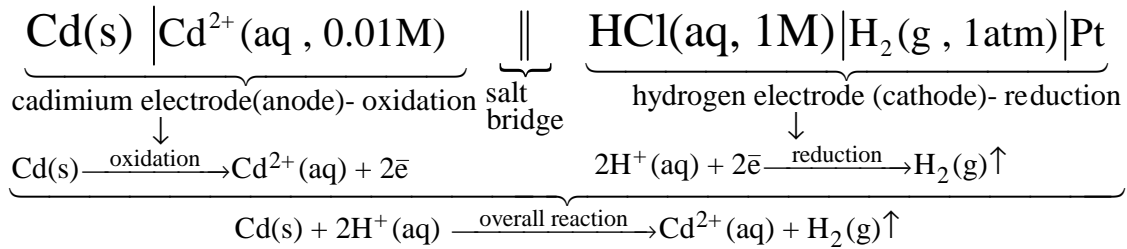
لديك الترميز التالي :  $\text{Cd} | \text{Cd}^{2+}(\text{aq}, 0.01\text{M}) || \text{HCl}(\text{aq}, 1\text{M}) | \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm}) | \text{Pt}$

من الترميز أعلاه :

(أ) حدد المصعد والمهبط.

(ب) مم يتألف قطب الهيدروجين؟

### الحل

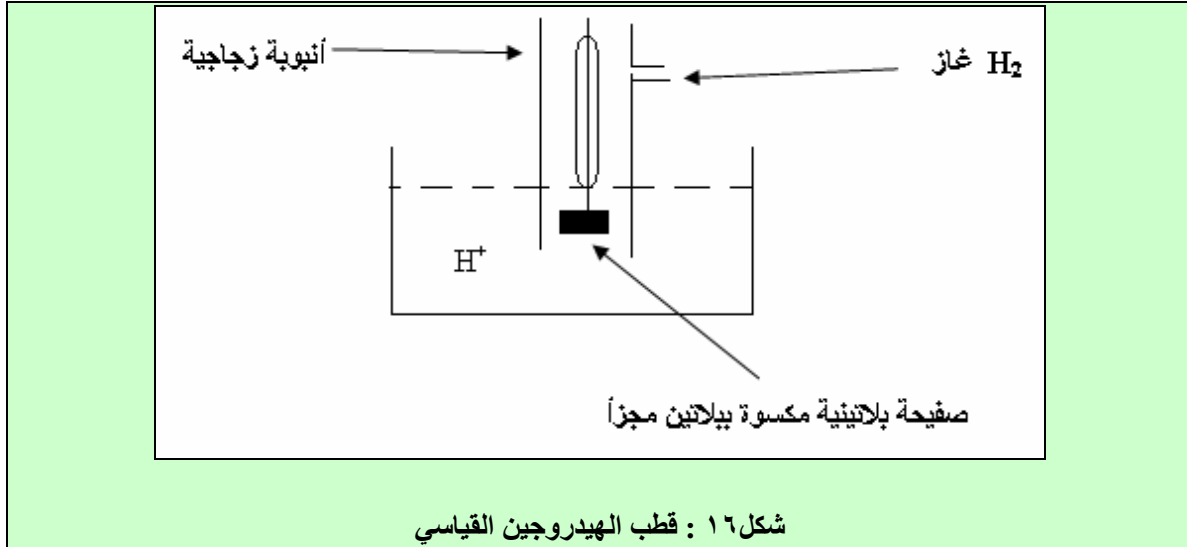


(أ) المصعد هو قطب الكاديوم (Cd) بينما المهبط هو قطب الهيدروجين.

(ب) من خلال الترميز فإن قطب الهيدروجين يتألف من :

(١) من قطب بلاتيني على صلة بأيونات الهيدروجين (من حمض HCl).

(٢) غاز هيدروجين عند ضغط جوي قدره واحد جو (1 atm).



(س) لماذا تكررت العلامة ( | ) جهة قطب الهيدروجين في الترميز السابق؟

(ج) لوجود ثلاثة أطوار هي محلول ((HCl (aq)) ، غاز الهيدروجين ((H<sub>2</sub>(g)) وقطب البلاتين الصلب (Pt(s))

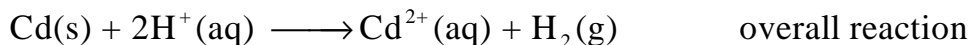
(س) هل يشارك قطب البلاتين في التفاعل؟

(ج) لا، لا يشارك قطب البلاتين في التفاعل ، لذلك بعض المراجع تضع علامة "،" بينه

وبين الغاز كما يلي : H<sub>2</sub>(g, atm), Pt

(س) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية المؤلفة من قطبي الكادميوم (مصعد) وقطب الهيدروجين (مهبط) (في الترميز السابق).

(ج)



### حساب جهد الخلية " القوة الدافعة الكهربائية "

#### (Electromotive Force) EMF

لحساب جهد الخلية، القوة الدافعة للإلكترونات، فإنه يستخدم قيم جهود الإختزال للعناصر والمرتبة في جداول السلسلة الكهروكيميائية، وهي بوحدة الفولت، ويطبق عليها العلاقة التالية :

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$$

حيث  $E^{\circ}_{\text{cell}}$  جهد الخلية القياسي،  $E^{\circ}_{\text{cathode}}$  : جهد الإختزال القياسي لقطب المهبط،  
 $E^{\circ}_{\text{anode}}$  : جهد الإختزال القياسي لقطب المصعد.

حيث أن قيمة جهد الإختزال لقطب ما هي نفس قيمة جهد الأكسدة لذلك القطب ولكن بعكس الإشارة. وهذا هو السبب في وضع إشارة سالبة قبل جهد الإختزال لقطب المصعد ( $E^{\circ}_{\text{anode}}$ ) في المعادلة السابقة، وذلك لأن القيمة المأخوذة له هي جهد إختزال والإشارة السالبة تعطي قيمة جهد الأكسدة، بمعنى آخر أن جهد الخلية يمكن أن يحسب بإحدى طريقتين :

(١) جهد الخلية = جهد الإختزال لقطب المهبط + جهد الأكسدة لقطب المصعد.

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} + E^{\circ}_{\text{anode}}$$

(٢) جهد الخلية = جهد الإختزال لقطب المهبط - جهد الإختزال لقطب المصعد.

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$$

وسنتبع الطريقة الثانية في جميع حساباتنا خشية اللبس أي العلاقة :

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$$

فستعطى جميع جهود الأقطاب على هيئة جهود اختزال.

وفي حالة الترميز فإن :

(١) قطب المهبط (الكاثود cathode) يكون جهة اليمين لذلك يمكن أن يستبدل الرمز

$E_{\text{cathode}}$  بالرمز  $E^{\circ}_R$  حيث R تعني يمين (right).

(٢) قطب المصعد (الأنود anode) يكون جهة اليسار لذلك يمكن أن يستبدل الرمز

$E_{\text{anode}}$  بالرمز  $E^{\circ}_L$  حيث L تعني يسار (Left).

وبالتالي فإن جهد الخلية يحسب بأحد الصيغتين :

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_R - E^{\circ}_L \text{ أو } E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$$

ورتببت العناصر في جدول السلسلة الكهروكيميائية على أساس تفاعلات الإختزال،

وبالتالي القيم تؤخذ مباشرة من الجدول بدون تغيير إشارة الجهد (عندما يكون التفاعل

تفاعل أكسدة) بسبب ما ذكر أعلاه. ويكون القطب الذي له جهد اختزال أكبر هو المهبط

والقطب الذي له جهد اختزال أصغر هو المصعد.

$$E^{\circ}_{\text{cathode}} > E^{\circ}_{\text{anode}}$$

## مثال (٦)

لديك جهود الإختزال القياسية التالية : ( $E_{Zn}^{\circ} = - 0.7628 \text{ V}$ ,  $E_{Cd}^{\circ} = - 0.4029 \text{ V}$ )

(أ) أي القطبين هو المصعد وأيها المهبط؟

(ب) أكتب تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي لخلية مؤلفة من القطبين أعلاه.

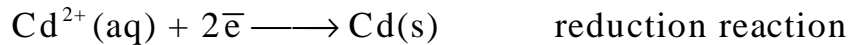
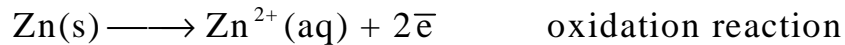
(ج) احسب جهد الخلية القياسي ( $E_{cell}^{\circ}$ ).

## الحل

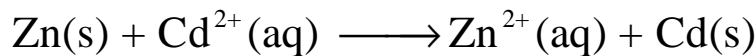
بمقارنة قيمة جهد الإختزال للقطبين فإن جهد اختزال الكادميوم أكبر من جهد اختزال  
الخرصين :

$$\underbrace{E_{Cd}^{\circ} (- 0.4029 \text{ V})}_{\text{cathode - reduction}} > \underbrace{E_{Zn}^{\circ} (- 0.7628 \text{ V})}_{\text{anode - oxidation}}$$

لذلك فالكادميوم يحدث عند سطحه الإختزال، بينما الخرصين يحدث له أكسدة (تآكل) :



ويكون التفاعل الكلي للخلية هو مجموع التفاعلين السابقين :



ولحساب جهد الخلية القياسي ( $E_{cell}^{\circ}$ ) نتبع العلاقة :

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = \left[ \frac{E^{\circ}_{\text{cathode}}}{\text{Cd}} \right] - \left[ \frac{E^{\circ}_{\text{anode}}}{\text{Zn}} \right]$$

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = [(-0.4029)] - [(-0.7628)]$$

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = 0.3599 \text{ V}$$

وجهد الخلية  $E^{\circ}_{\text{cell}} = 0.3599 \text{ V}$  يسمى بجهد الخلية القياسي.

والقياسي تعني :

(١) تركيز المحلولين متساوٍ :  $[Zn^{2+}] = [Cd^{2+}]$  ، أو تركيز المحلول يساوي (1 M)

(٢) درجة الحرارة التي تقاس عندها التجربة هي درجة حرارة الغرفة أي (25 °C)

(٣) وفي حالة الغازات فإن شروط القياسية تعني أيضاً ضغطاً مقداره (1 atm)

وفي حالة مخالفة الشروط السابقة كأن يختلف تركيز المحلولين  $[Zn^{2+}] \neq [Cd^{2+}]$

مثلاً فإننا نطبق علاقة نيرنست التي سندرسها لاحقاً إن شاء الله، وصيغتها الرياضية هي:

$$E_{\text{cell}} = \underbrace{E^{\circ}_{\text{cell}}}_{E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

**تعريف جهد القطب القياسي  $E^{\circ}$**

هو مقياس لقابلية المصعد للتأكسد أو مادة المهبط للاختزال عند الظروف القياسية.

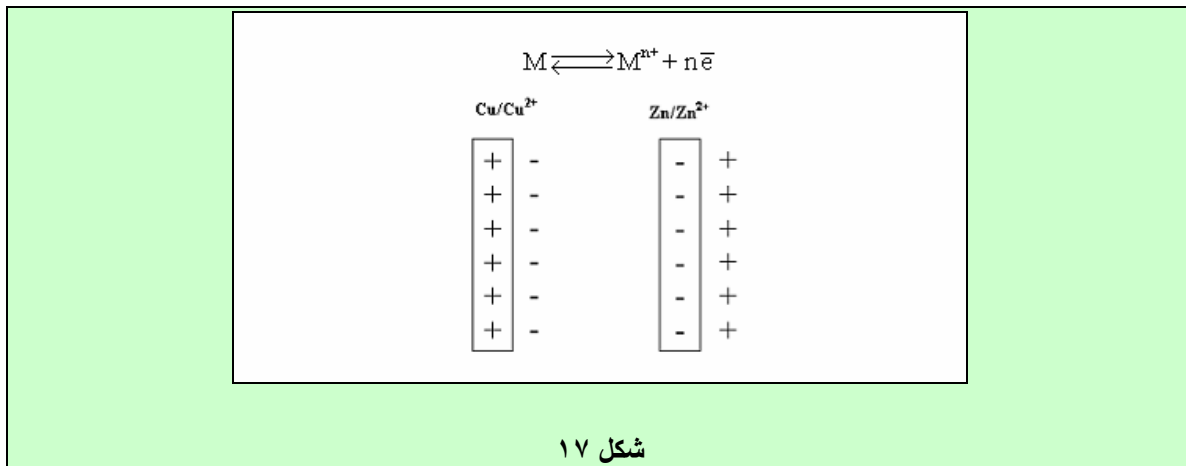
### جهود الأقطاب المفردة single Electrode Potentials

من المعروف أن التيار الكهربائي لا ينتقل من نقطة إلى أخرى إلا إذا كان هناك فرق جهد بين نقطتين، لذلك فمن البديهي إذاً أنه لا بد من وجود فرق جهد بين القطبين في أي خلية جلفانية حيث أن هذا الفرق في الجهد في الحقيقة هو القوة الدافعة الكهربائية للخلية. ونظراً لأن القوة الدافعة الكهربائية تختلف من خلية إلى أخرى فقد استنتج العالم (نيرنست) أن لكل قطب جهد معين يعرف بجهد القطب، ويتوقف على نوع الفلز وتركيز المحلول.

**(س) كيف ينشأ جهد القطب؟**

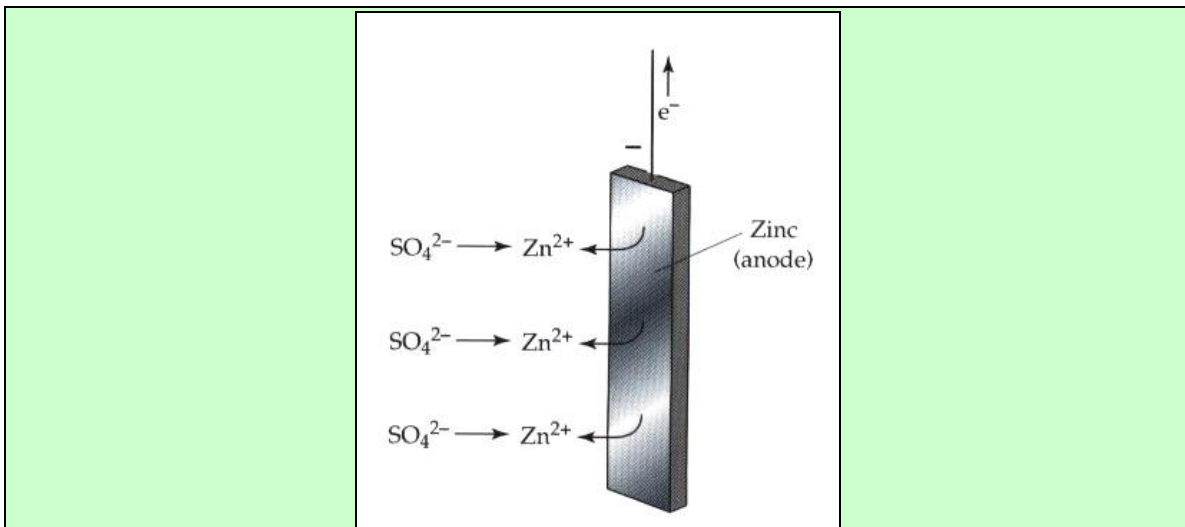
**(ج) أوضح نرنست كيف ينشأ جهد القطب كما يلي :**

عند وضع فلز ما في محلول يحتوي على أيوناته فإن الفلز يميل إلى الذوبان في المحلول، وفي نفس الوقت تميل أيونات الفلز الموجودة في المحلول إلى الترسيب على سطح الفلز، وسرعان ما تنشأ حالة اتزان بين الفلز والمحلول عندما يتساوى عدد الأيونات التي تترك سطح الفلز في الثانية مع عدد الأيونات التي تترسب عليه : ويكون تمثيل هذا الإتزان كالتالي :





- فإذا كان ميل ذرات الفلز الى التأين يفوق ميل أيوناته للتحويل الى ذرات، كما في حالة الخارصين الملامس لمحلول كبريتات الخارصين، فنجد أن بعضاً من أيونات الفلز تنفصل عنه وتتجه الى المحلول. وبذلك يكتسب الفلز شحنة سالبة نتيجة لتراكم بعض الأيونات عليه كما يكتسب المحلول شحنة موجبة نتيجة لانتشار بعض الأيونات عليه. ونتيجة لاختلاف الشحنة بين الفلز والمحلول ينشأ فرق جهد ويكون القطب في هذه الحالة هو القطب السالب للخلية.
- أما إذا كان ميل أيونات الفلز للتحويل الى ذرات يفوق ميل ذراته للتحويل الى أيونات كما في حالة قطب النحاس الملامس لمحلول كبريتات النحاس، فنجد أن بعض أيونات المحلول تترسب على سطحه فيكتسب شحنة موجبة، بينما يكتسب المحلول شحنة سالبة ويكون القطب في هذه الحالة القطب الموجب للخلية.



**Fig. 18 :** Anions move toward the anode to neutralize the positive charge of the cations produced in solution when zinc metal is oxidized.

**س) هل يمكن قياس جهد القطب المفرد "المطلق"؟**

ج) لا يمكن قياسه تجريبياً، ولكن يمكن قياس الفرق في الجهد بين القطبين المكونين للخلية.

**س) كيف يتم قياس جهود الأقطاب؟**

ج) بالإعتماد على قطب قياسي اختياري بحيث يكون قطباً مرجعاً (reference electrode) تقارن به جهود الأقطاب المختلفة. ولقد أخذ قطب الهيدروجين (hydrogen electrode) على أنه القطب المرجع، ولقد تم الإتفاق على أن يأخذ جهده عند جميع درجات الحرارة القيمة صفراً.

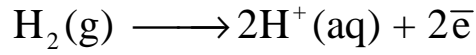
### وصف قطب الهيدروجين

يتكون قطب الهيدروجين (الأشكال : ١٩ - ٢٣) من قطعة من البلاتين على هيئة صفيحة مكسوة ببلاتين مجزأ وتحاط بغاز الهيدروجين ومغمورة في محلول يحتوي على أيونات الهيدروجين ( $H^+$ ) مثل محلول حمض الكلور (HCl).

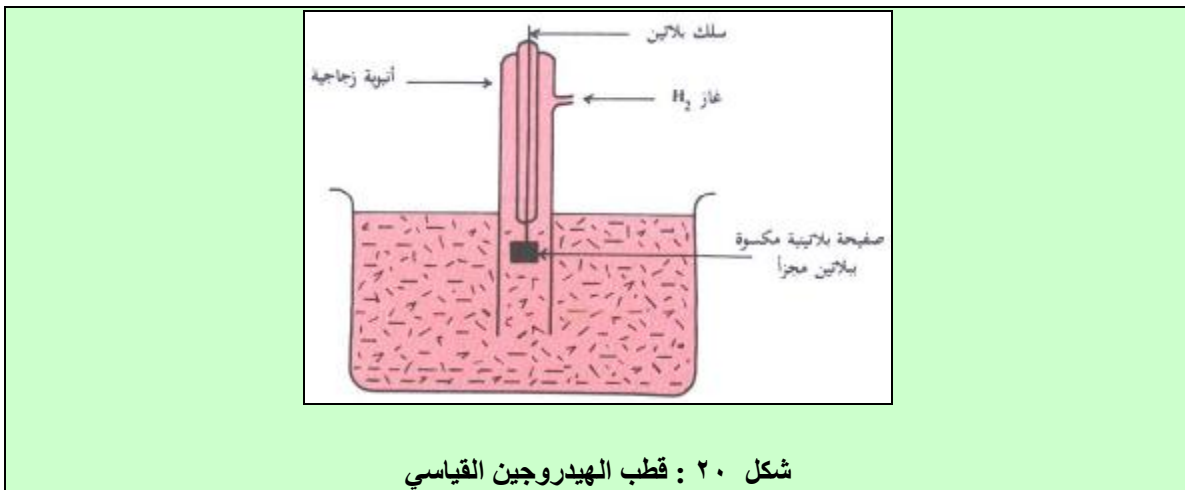
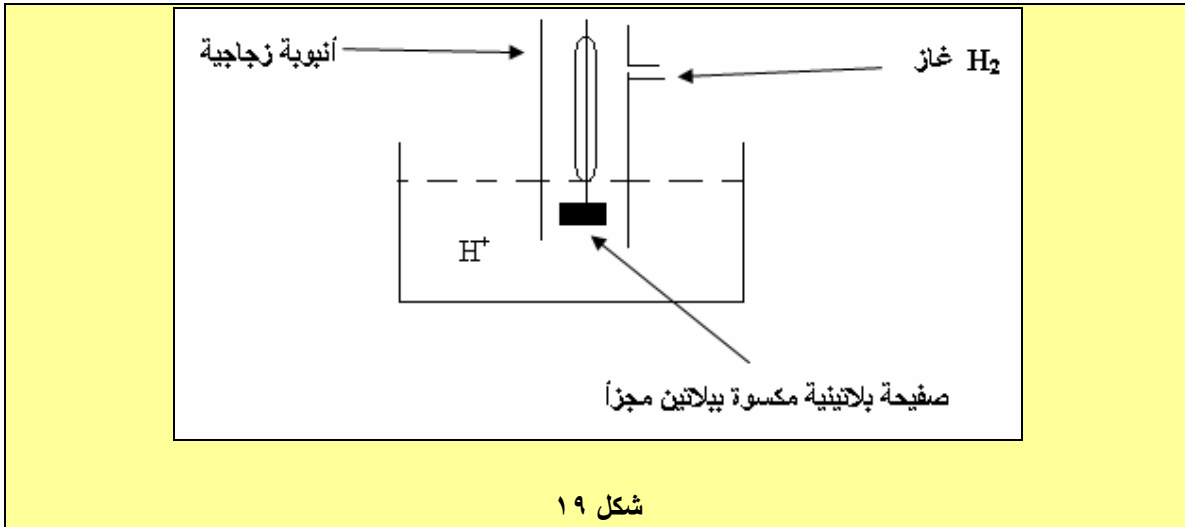
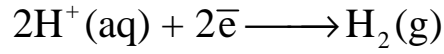
ويوصف قطب الهيدروجين بأنه قطب قياسي (standard electrode) إذا كان ضغط الغاز يساوي ضغط جوي واحد (1 atm) (عند  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) وفعالية أيونات الهيدروجين تساوي مولاً واحداً، وذلك عند جميع درجات الحرارة. **ولقد اتفق على أن يعطى جهد الإختزال القياسي له قيمة تساوي صفراً.**

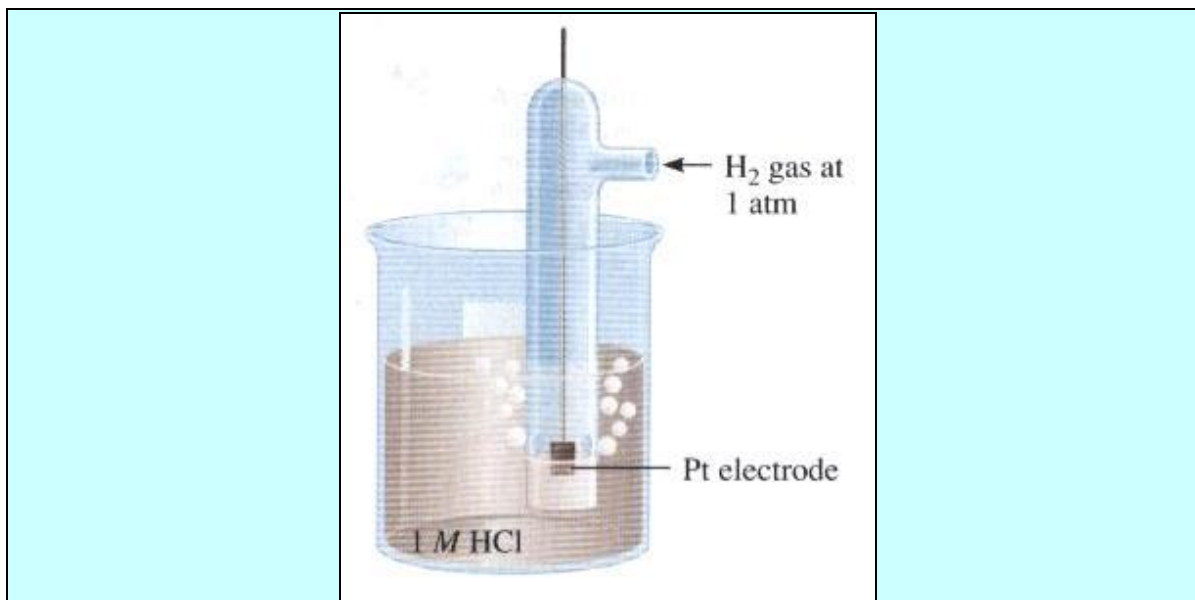
### تفاعلات الأكسدة والإختزال لقطب الهيدروجين :

تفاعل الأكسدة لقطب الهيدروجين :

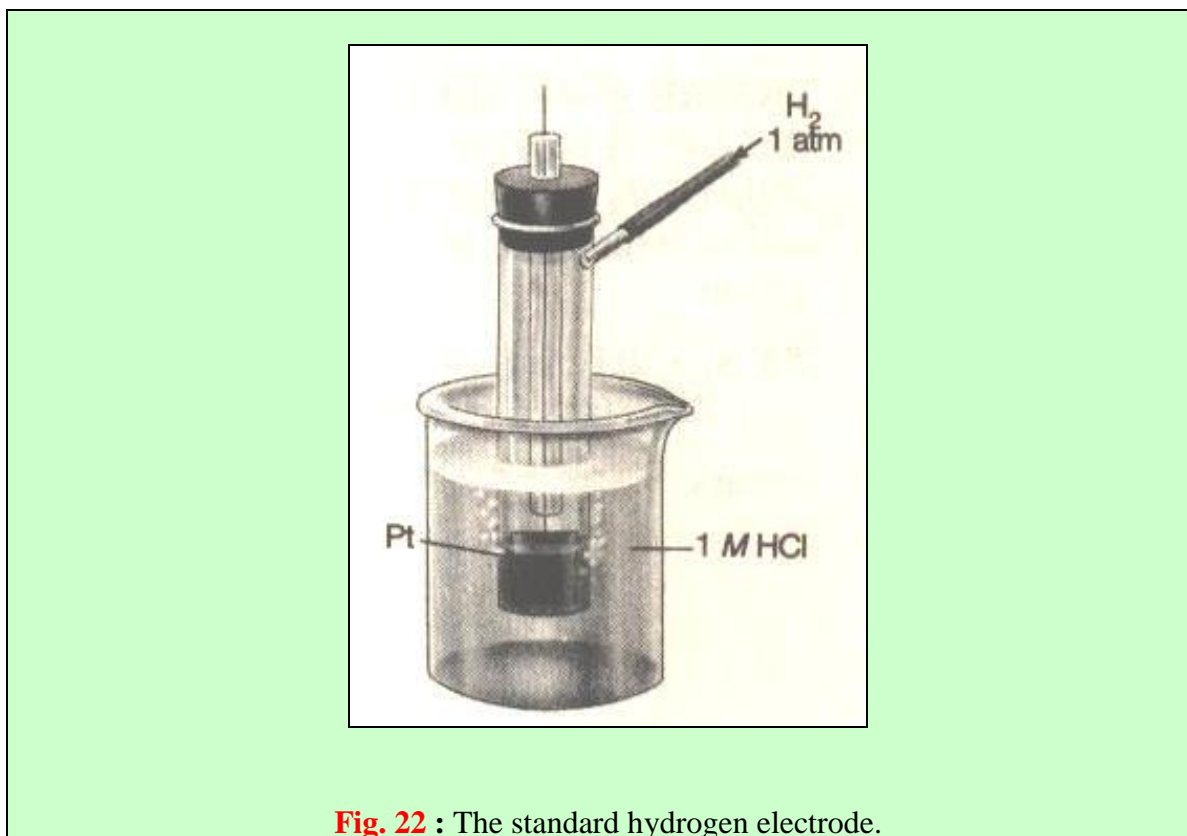


تفاعل الإختزال لقطب الهيدروجين :

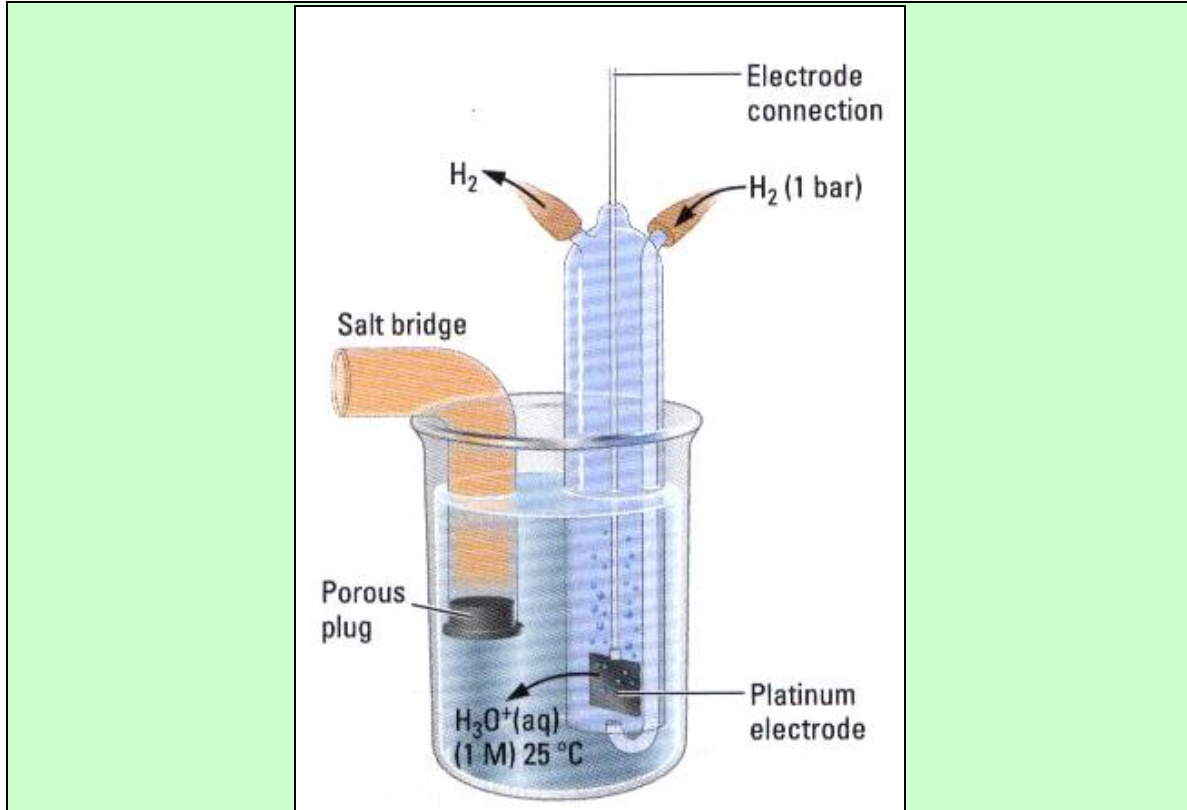




**Fig. 21 :** A hydrogen electrode operating under standard-state conditions. Hydrogen gas at 1 atm is bubbled through a 1 M HCl solution. The platinum electrode is part of the hydrogen electrode.



**Fig. 22 :** The standard hydrogen electrode.



**Fig. 23 :** The standard hydrogen electrode. Hydrogen gas at 1 atm pressure bubbles over an inert platinum electrode that is immersed in a solution containing exactly 1 M H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ions at 25 °C. The potential for this electrode is defined as exactly 0 V.

ومع ذلك فإن هناك أقطاباً قياسية أخرى تستخدم بدلاً من قطب الهيدروجين تعرف

بالأقطاب المرجعية (القياسية) الثانوية في كثير من الأحيان ، فلماذا؟

**ويعود سبب استبدال قطب الهيدروجين بهذه الأقطاب القياسية الثانوية الى :**

- صعوبات تواجه تحضير واستعمال قطب الهيدروجين القياسي.

- حساسية قطب الهيدروجين للشوائب.

- تأثر جهده حيث أن جهده غير ثابت مع مرور الزمن.

والأقطاب المرجعية الثانوية قيست جهودها الإختزالية نسبة الى قطب الهيدروجين كما هو حال بقية الأقطاب في جداول السلسلة الكهروكيميائية.

ومن أمثلة هذه الأقطاب الثانوية القياسية قطب الكالوميل (Calomel Electrode) ، وقطب الفضة – كلوريد الفضة (القطب الزجاجي) والمستخدم في جهاز مقياس الحموضة pH meter.

### القطب الزجاجي Glass Electrode

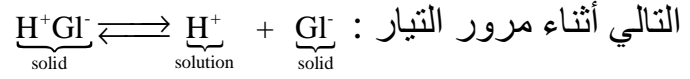
يعتبر جهاز قياس الحموضة pH meter من أنسب الطرق لقياس تركيز أيون الهيدروجين في المحلول. ويعتمد الجهاز على قياس  $[H^+]$  في محلول مجهول وذلك بقياس فرق الجهد بين قطبين أحدهما قطب قياسي (قطب الكالوميل) والآخر القطب الزجاجي (الأشكال ٢٤، ٢٥، ٢٦) يتكون من غشاء زجاجي رقيق ذو حساسية لأيون الهيدروجين. ولا يسمح الغشاء الزجاجي بنفاذ أيونات الهيدروجين من المحلول.

لكن فرق تركيزي أيونات الهيدروجين بين المحلول الخارجي والمحلول داخل القطب يحدث فرقاً في جهد القطب عبر الغشاء الزجاجي. ويحدث فرق الجهد في منطقة من الغشاء الزجاجي التي تتكون من خمسة أجزاء :

محلول خارجي | طبقة جيلاتين مائي | طبقة زجاجية جافة | طبقة جيلاتين مائي | محلول

داخلي

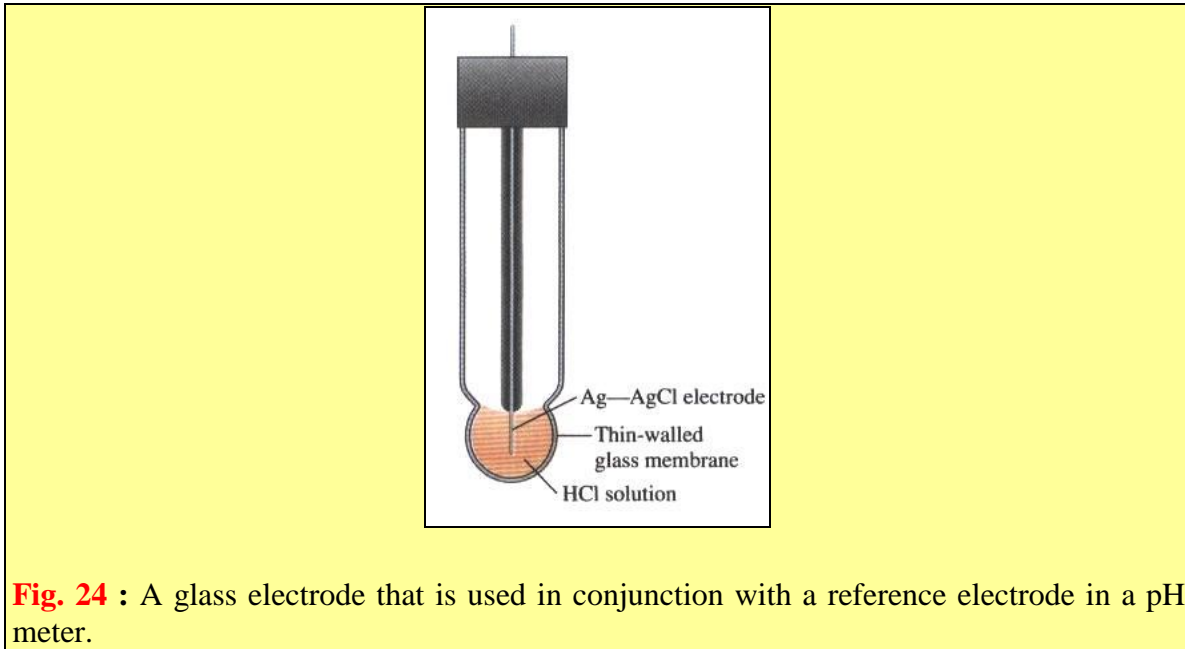
ويتكون جيلتين الزجاج المائي من حمض السيليكا  $H_2SiO_4$  الذي يحدث به الإتزان



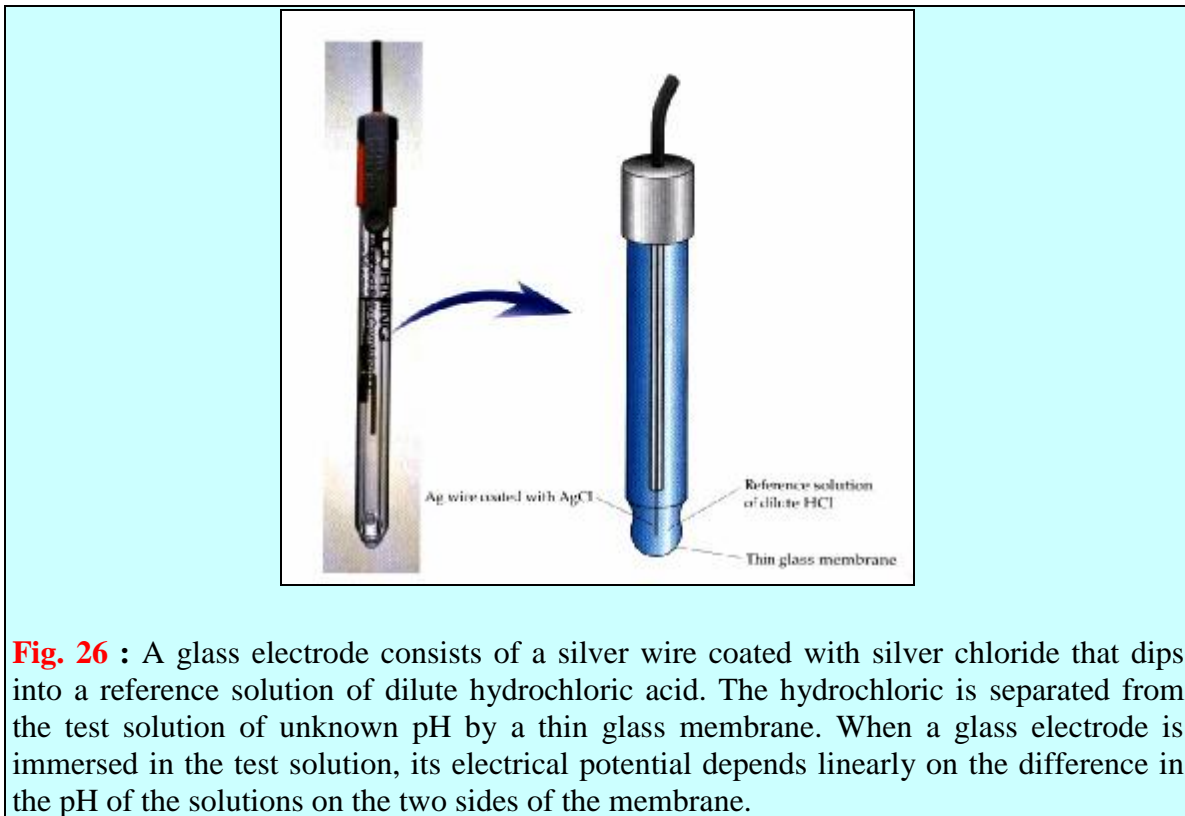
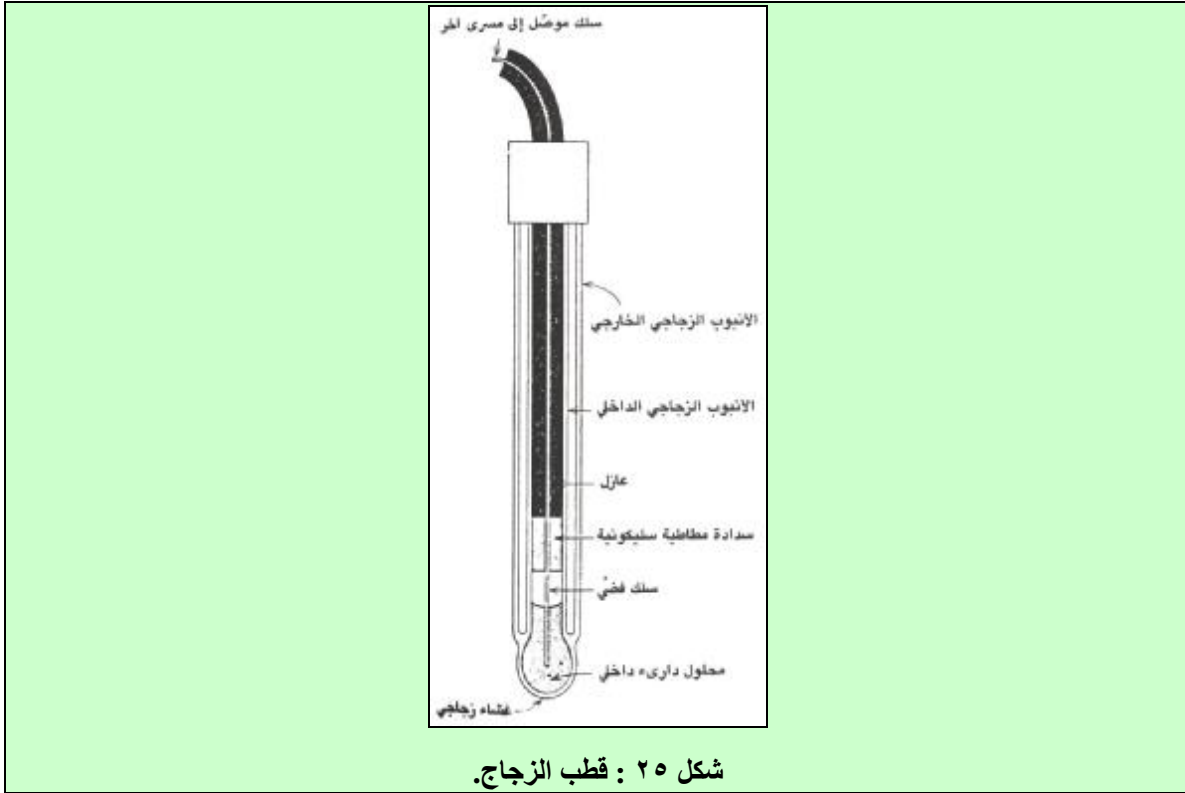
وقد يحدث تبادل لأيون العنصر القلوي في الزجاج بأيون الهيدروجين. ويمر تيار الكهرباء أثناء تحرك أيونات العنصر القلوي من اختلاف تراكيز أيونات الهيدروجين.

ويمر عبر القطب الزجاجي تيار صغير جداً ينشأ من فرق الجهد الناتج على جانبي الغشاء. ويتحمل قطب الزجاج الإستخدام لفترة طويلة قد تمتد لعدة سنوات. وبمعايرة جهاز قياس الحموضة pH باستخدام محلول منظم له حموضة محددة يمكن بعدها قياس pH من قراءة مباشرة على الجهاز وبانحراف صغير لا يتعدى الخطأ فيه ( $\pm 0.01$ ) من وحدات

pH.



**Fig. 24 :** A glass electrode that is used in conjunction with a reference electrode in a pH meter.

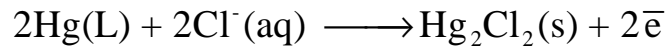




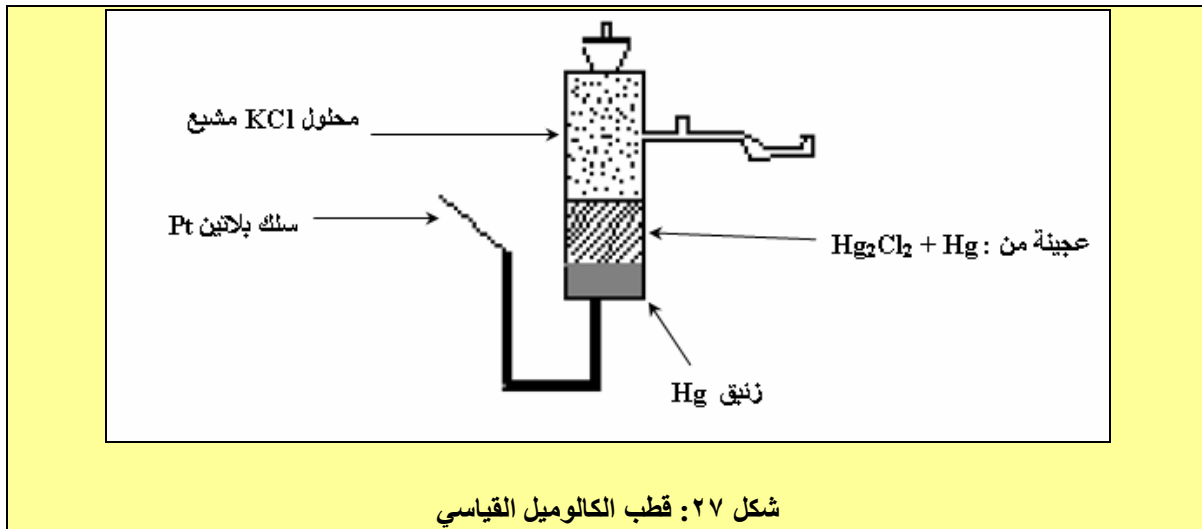
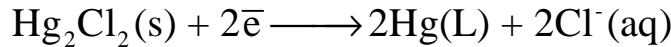
### قطب الكالوميل القياسي

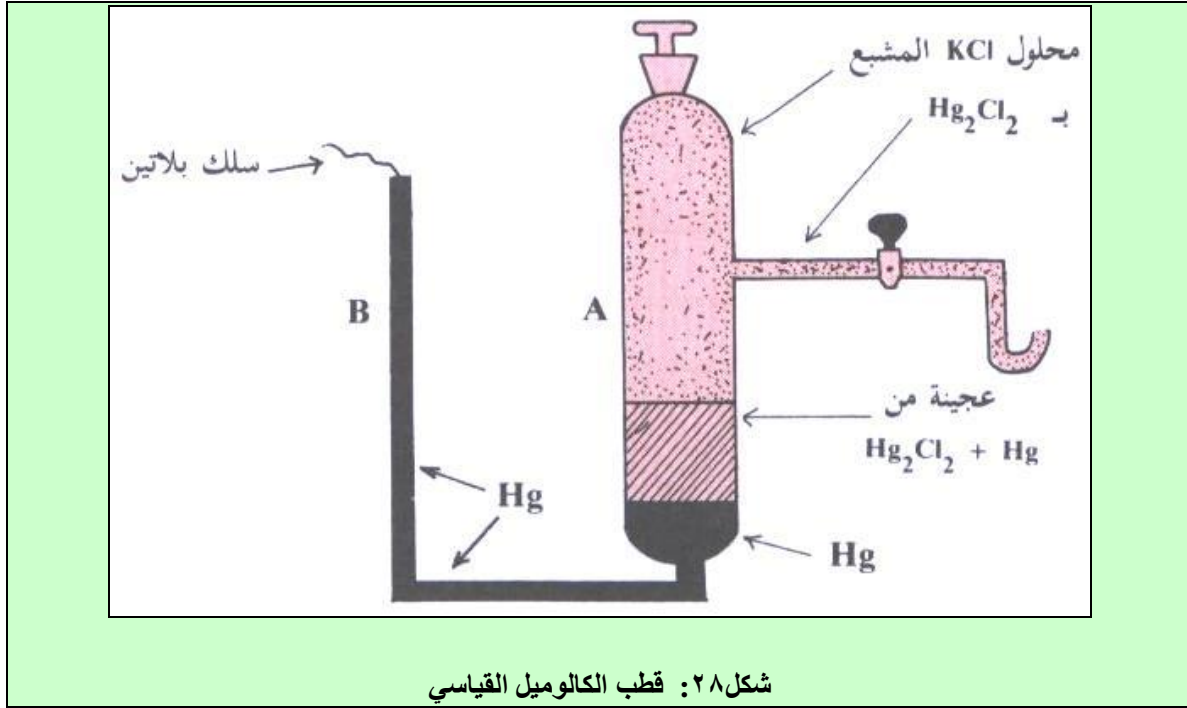
يتألف قطب الكالوميل (شكل : ٢٧ ، ٢٨) من الزئبق المغطى بعجينة من الزئبق وكلوريد الزئبقوز يعلوه محلول KCl المشبع. ويتصل بهذه المكونات سلك بلاتين للتوصيل. وتعتمد قيمة جهد قطب الكالوميل على تركيز KCl الموجود في الإناء الزجاجي.

تفاعل الأكسدة لقطب الكالوميل :



تفاعل الإختزال لقطب الكالوميل :



**مثال (٧)**

عند عمل خلية مؤلفة من قطب الكالوميل وقطب الهيدروجين :

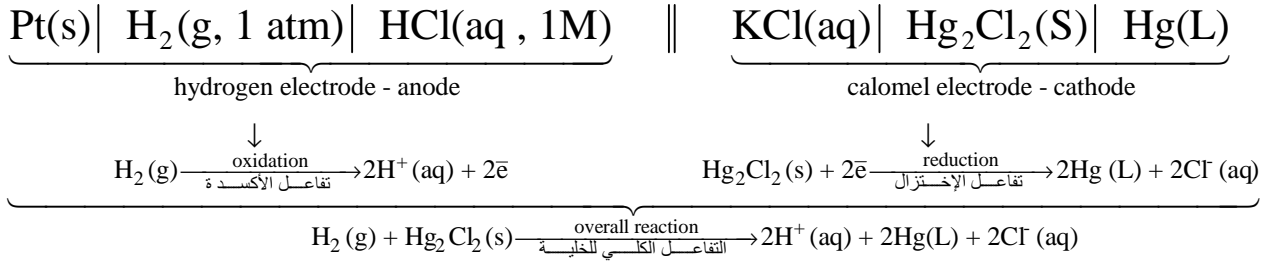


(أ) حدد المصعد والمهبط (ب) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي.

**الحل**

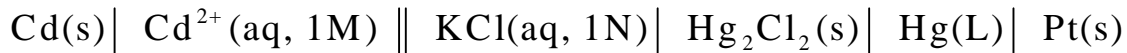
إن الكالوميل يمثل قطب المهبط (يرسم على اليمين الترميز) بينما الهيدروجين يمثل قطب

المصعد (يرسم على يسار الترميز).



## مثال (٨)

احسب جهد الإختزال لقطب الكادميوم المتصل بقطب الكالوميل ذي التركيز (1 N) حيث يكون قطبا الخلية الممثلة كما يلي :



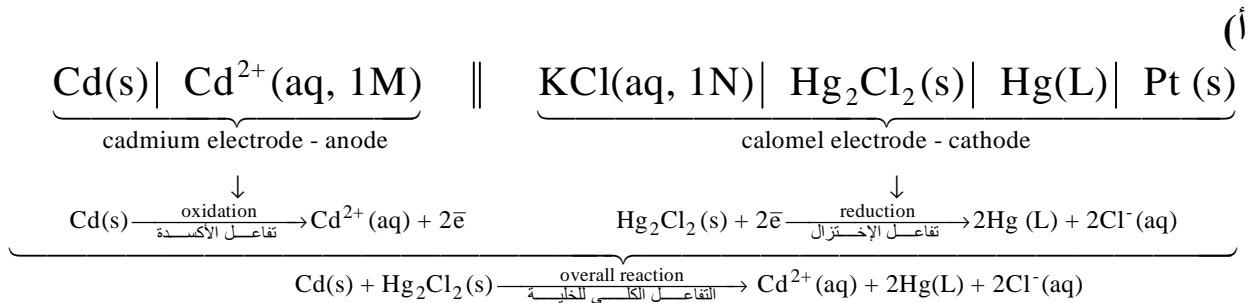
(أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية.

(ب) احسب جهد قطب الكادميوم القياسي  $E_{\text{Cd}}^{\circ}$

علماً بأن جهد قطب الكالوميل العياري هو  $(E_{\text{cal}}^{\circ} = 0.2676 \text{ V})$ ، وجهد الخلية عند الدرجة

(298 K) هو  $(E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.6830 \text{ V})$

## الحل



(ب) لحساب جهد قطب الكادميوم نتبع العلاقة :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cal}}^{\circ} - E_{\text{Cd}}^{\circ}$$

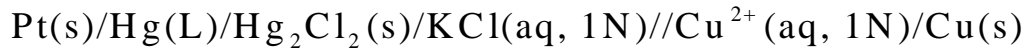
$$E_{\text{Cd}}^{\circ} = E_{\text{Cal}}^{\circ} - E_{\text{cell}}^{\circ}$$

$$E_{\text{Cd}}^{\circ} = 0.2676 - 0.6830$$

$$E_{\text{Cd}}^{\circ} = -0.4154 \text{ V}$$

### مثال (٩)

لديك الخلية التالية المؤلفة من قطبي النحاس والكالوميل :

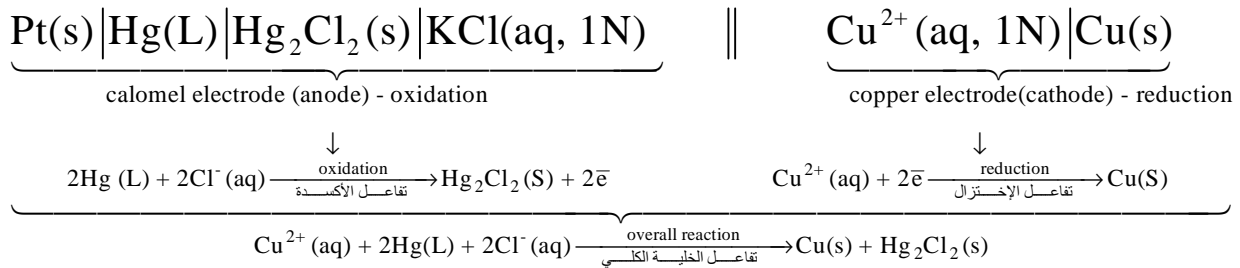


(أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية

(ب) احسب جهد قطب النحاس إذا علمت أن جهد الخلية القياسي هو  $(E_{\text{cell}}^{\circ} = +0.0570\text{V})$  ،

وجهد الإختزال لقطب الكالوميل  $(E_{\text{Cal}}^{\circ} = +0.2676 \text{ V})$

### الحل



(ب) يمكن حساب جهد قطب النحاس باتباع العلاقة التالية :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Cal}}^{\circ}$$

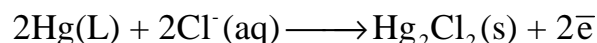
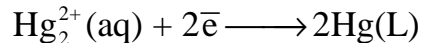
$$E_{\text{Cu}}^{\circ} = E_{\text{cell}}^{\circ} + E_{\text{Cal}}^{\circ}$$

$$E_{\text{Cu}}^{\circ} = (0.0570) + (0.2676)$$

$$E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.3246 \text{ V}$$

**مثال (١٠)**

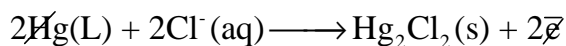
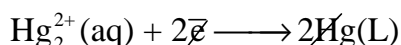
a) Write the chemical equation for the cell reaction resulting from the following half-reactions :



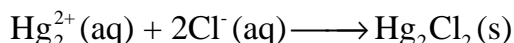
b) Write the cell diagram and draw a schematic picture of the cell and its contents, label the anode and cathode, and indicate the direction of electron flow. Assume that the cell contains a salt bridge filled with a KCl gel.

**الحل**

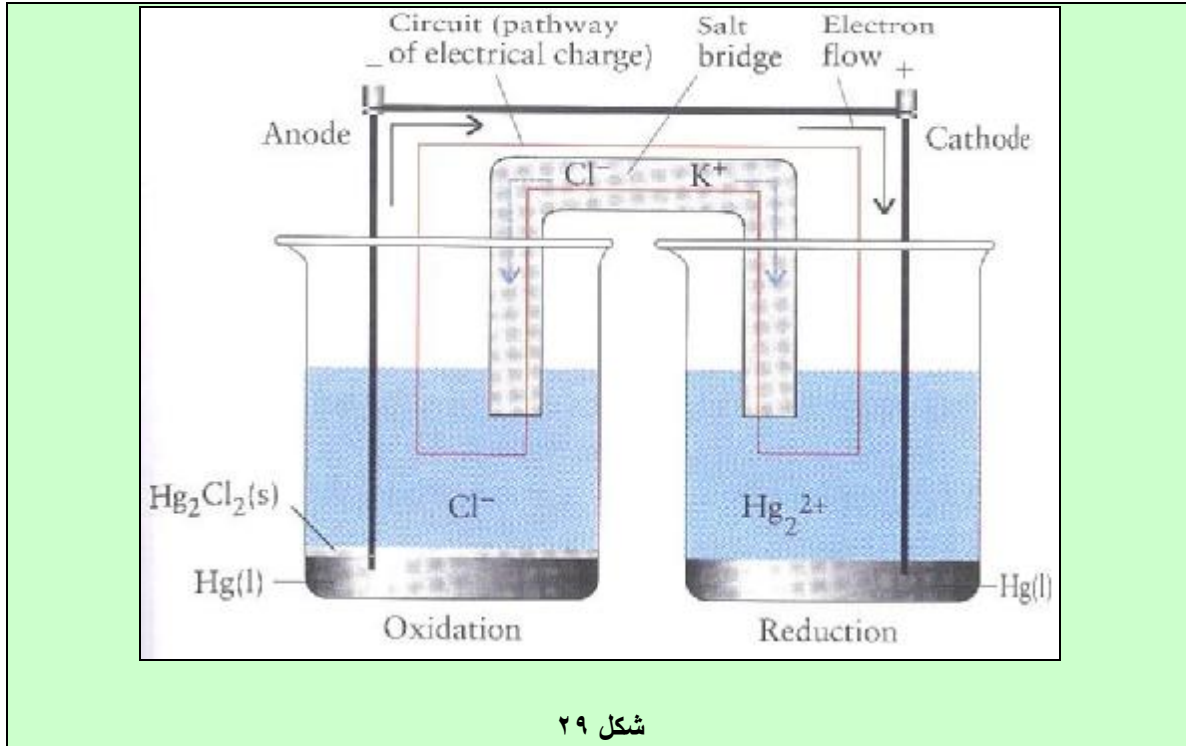
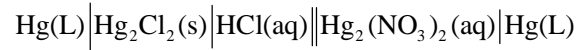
Answer :



a)



b)



### السلسلة الكهروكيميائية

### Electrochemical Series

رتبت جهود الأقطاب القياسية والتي يرمز لها بالرمز ( $E^\circ$ ) في الجداول بناءً على التناقص في قيم جهود تفاعلات الإختزال (جدول 1)، أي التزايد في الإيجابية. وعند كتابة تفاعل أكسدة فإن قيمة الجهد تساوي لما هو مكتوب في جداول الإختزال إلا أنها بعكس الإشارة. وترتيب الجداول بناءً على جهود الإختزال (reduction potential) سبقه ترتيب الجداول بناءً على جهود الأكسدة (Oxidation Potential) وفيه ترتب الجهود بصورة معاكسة لجهود الإختزال أي يبدأ بالأقطاب الأكثر إيجابية ثم تتناقص قيمة الأكسدة. وتسمى الجداول المؤلفة من جهود إختزال أو جهود أكسدة بالسلسلة الكهروكيميائية، أو سلسلة الإزاحة، أو سلسلة القوة الدافعة الكهربائية.

ولقد اعتمدت أخيراً جداول الإختزال في مؤتمر عالمي عقد في استكهولم بحيث أن جميع الجهود التي تعطى في المسائل هي جهود إختزال.

وإذا أعطيت عنصرين عرف جهدا إختزالهما، فإن العنصر الذي جهد إختزاله أكبر يمثل المهبط (cathode)، والعنصر الذي جهد إختزاله أصغر يمثل المصعد (anode).

ولقد تم الإتفاق على أن يكون قطب الهيدروجين هو القطب المرجع، أي يتم مقارنة جهود الأقطاب مع قطب الهيدروجين، وقد تم الإتفاق على أن قيمة جهد قطب الهيدروجين القياسي يساوي صفراً وذلك تسهيلاً للحسابات. (ويقصد بالقياسي أي في

الظروف القياسية حيث الضغط للغاز يكون 1 atm وتركيز أيونات الهيدروجين المغمور فيها البلاتين الذي يمرر عليه غاز الهيدروجين يكون مساوياً للوحدة (1 M) .

### جدول (1) : جهود الإختزال القياسية لبعض الأقطاب عند 25 °C

Standard potentials at 25 °C

### Electrochemical Series (السلسلة الكهروكيميائية)

Species	Reduction half-reaction	E°, V
F <sub>2</sub> , Pt / F <sup>-</sup>	F <sub>2</sub> (g) + 2e <sup>-</sup> → 2F <sup>-</sup> (aq)	+ 2.87
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Hg, Cl <sup>-</sup>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (s) + 2e <sup>-</sup> → 2Hg(L) + 2Cl <sup>-</sup> (aq)	+ 2.27
H <sub>2</sub> , Pt / H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> (g) + 2e <sup>-</sup> → 2H <sup>+</sup> (aq)	+ 2.2
O/O <sup>2-</sup>	O <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	+ 2.07
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> + 2e <sup>-</sup> → 2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+ 2.00
Co <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> /Pt	Co <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Co <sup>2+</sup>	+ 1.808
O <sup>-1</sup> /O <sup>-2</sup> /Pt	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O	+ 1.776
Au <sup>+</sup> /Au	Au <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Au	+ 1.691
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup> /PbSO <sub>4</sub> , PbO <sub>2</sub> , Pb	PbO <sub>2</sub> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → PbSO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+ 1.682
Cl <sup>+</sup> /Cl	2HOCl + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Cl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	+ 1.63
Ce <sup>4+</sup> , Ce <sup>3+</sup> /Pt	Ce <sup>4+</sup> + e <sup>-</sup> → Ce <sup>3+</sup>	+ 1.61
Mn <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> /Pt	Mn <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup>	+ 1.51
Mn <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> /Pt	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	+ 1.51
Au <sup>3+</sup> /Au	Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Au	+ 1.498
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Cl <sub>2</sub>	2ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 12H <sup>+</sup> + 10e <sup>-</sup> → Cl <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub> O	+ 1.47
Pb <sup>2+</sup> , H <sup>+</sup> /PbO <sub>2</sub> , Pt	PbO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Pb <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+ 1.455
Au <sup>3+</sup> , Au <sup>+</sup> /Pt	Au <sup>3+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Au <sup>+</sup>	+ 1.402
Cl <sup>-</sup> /Cl <sub>2</sub> , Pt	Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2Cl <sup>-</sup>	+ 1.3595
Cr <sup>3+</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup> /Pt	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → 2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O	+ 1.33
MnO <sub>2</sub> /Mn <sup>2+</sup>	MnO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	1.28
Tl <sup>3+</sup> , Tl/Pt	Tl <sup>3+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Tl <sup>+</sup>	+ 1.25
Mn <sup>2+</sup> , H <sup>+</sup> /MnO <sub>2</sub> , Pt	MnO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+ 1.23
O/O <sup>2-</sup>	O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O	+ 1.229



Pt <sup>2+</sup> /Pt	Pt <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Pt	+ 1.2
Br <sup>-</sup> /Br <sub>2</sub> , Pt	Br <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2Br <sup>-</sup>	+ 1.0652
Pd <sup>2+</sup> /Pd	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Pd	+ 0.987
N <sup>5+</sup> /N <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> → NO + 2H <sub>2</sub> O	+ 0.96
Hg <sup>2+</sup> , Hg <sup>+</sup> /Pt	Hg <sup>2+</sup> + e <sup>-</sup> → Hg <sup>+</sup>	+ 0.91
Hg <sup>2+</sup> /Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Hg	+ 0.854
Ag <sup>+</sup> /Ag	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Ag	+ 0.7991
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> /Hg	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → 2Hg	+ 0.788
Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> /Pt	Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Fe <sup>2+</sup>	+ 0.771
O/O <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+ 0.68
Rh <sup>2+</sup> /Rh	Rh <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Rh	+ 0.60
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Pt	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + e <sup>-</sup> → MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+ 0.564
Te <sup>4+</sup> /Te	Te <sup>4+</sup> + 4e <sup>-</sup> → Te	+ 0.56
I <sub>2</sub> , Pt / I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2I <sup>-</sup>	+ 0.5355
Cu <sup>+</sup> /Cu	Cu <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Cu	+ 0.521
OH/O <sub>2</sub> , Pt	O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> → 2OH <sup>-</sup>	+ 0.401
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> /Pt	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> + e <sup>-</sup> → Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	+ 0.36
Cu <sup>2+</sup> /Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Cu	+ 0.337
Hg, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2Hg + 2Cl <sup>-</sup>	+ 0.2678
Ag, AgCl/Cl <sup>-</sup>	AgCl + e <sup>-</sup> → Ag + Cl <sup>-</sup>	+ 0.2224
Cu <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup> /Pt	Cu <sup>2+</sup> + e <sup>-</sup> → Cu <sup>+</sup>	+ 0.153
Sn <sup>4+</sup> , Sn <sup>2+</sup> /Pt	Sn <sup>4+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Sn <sup>2+</sup>	+ 0.15
Ge <sup>2+</sup> /Ge	Ge <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ge	+ 0.01
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> , Pt	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub>	0.000
D <sup>+</sup> /D <sub>2</sub> , Pt	D <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → 1/2D <sub>2</sub>	- 0.0034
Ti <sup>4+</sup> , Ti <sup>3+</sup> /Pt	Ti <sup>4+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Ti <sup>3+</sup>	- 0.04
Ag, AgBr/Br <sup>-</sup>	AgBr + e <sup>-</sup> → Ag + Br <sup>-</sup>	- 0.0713
Pb <sup>2+</sup> /Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Pb	- 0.126
Sn <sup>2+</sup> /Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Sn	- 0.136
Mo <sup>3+</sup> /Mo	Mo <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Mo	- 0.20
Ni <sup>2+</sup> /Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ni	- 0.250
Co <sup>2+</sup> /Co	Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Co	- 0.277

Tl <sup>+</sup> /Tl	Tl <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Tl	- 0.3363
Pb, PbSO <sub>4</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PbSO <sub>4</sub> + 2e <sup>-</sup> → Pb + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	- 0.36
Ti <sup>3+</sup> , Ti <sup>2+</sup> /Pt	Ti <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Ti <sup>2+</sup>	- 0.369
Cd <sup>2+</sup> /Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Cd	- 0.4029
Cr <sup>3+</sup> /Cr	Cr <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Cr <sup>2+</sup>	- 0.408
Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Fe	- 0.4402
S/S <sup>2-</sup>	S + 2e <sup>-</sup> → S <sup>2-</sup>	- 0.447
Ga <sup>3+</sup> /Ga	Ga <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Ga	- 0.529
SbO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> /Sb	SbO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sub>2</sub> O + 3e <sup>-</sup> → Sb + 4OH <sup>-</sup>	- 0.67
Cr <sup>3+</sup> /Cr	Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Cr	- 0.744
Zn <sup>2+</sup> /Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Zn	- 0.7628
OH <sup>-</sup> /H <sub>2</sub>	2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	- 0.809
Se/Se <sup>2-</sup>	Se + 2e <sup>-</sup> → Se <sup>2-</sup>	- 0.92
WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /W	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sub>2</sub> O + 6e <sup>-</sup> → W + 8 OH <sup>-</sup>	- 1.05
Mn <sup>2+</sup> /Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Mn	- 1.180
V <sup>2+</sup> /V	V <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → V	- 1.186
Zr <sup>4+</sup> /Zr	Zr <sup>4+</sup> + 4e <sup>-</sup> → Zr	- 1.529
Ti <sup>2+</sup> /Ti	Ti <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ti	- 1.628
Al <sup>3+</sup> /Al	Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Al	- 1.662
HfO <sub>2</sub> , H <sup>+</sup> /Hf	HfO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → Hf + 2H <sub>2</sub> O	- 1.7
Be <sup>2+</sup> /Be	Be <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Be	- 1.847
Mg <sup>2+</sup> /Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Mg	- 2.363
Pm <sup>3+</sup> /Pm	Pm <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Pm	- 2.423
Nd <sup>3+</sup> /Nd	Nd <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Nd	- 2.431
Pr <sup>3+</sup> /Pr	Pr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Pr	- 2.462
Ce <sup>3+</sup> /Ce	Ce <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Ce	- 2.483
La <sup>3+</sup> /La	La <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → La	- 2.522
Ac <sup>3+</sup> /Ac	Ac <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Ac	- 2.6
Na <sup>+</sup> /Na	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Na	- 2.714
Ca <sup>2+</sup> /Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ca	- 2.866
Sr <sup>2+</sup> /Sr	Sr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Sr	- 2.888
Ba <sup>2+</sup> /Ba	Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ba	- 2.906

$Ra^{2+}/Ra$	$Ra^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ra$	- 2.916
$Cs^+/Cs$	$Cs^+ + e^- \longrightarrow Cs$	- 2.923
$Rb^+/Rb$	$Rb^+ + e^- \longrightarrow Rb$	- 2.925
$K^+/K$	$K^+ + e^- \longrightarrow K$	- 2.925
$Li^+/Li$	$Li^+ + e^- \longrightarrow Li$	- 3.045
$N_2/N_3^-$	$\frac{3}{2}N_2 + H^+ + e^- \longrightarrow HN_3(aq)$	- 3.09
$N_2/N_3^-$	$\frac{3}{2}N_2 + H^+ + e^- \longrightarrow HN_3(g)$	- 3.40

### ملحوظات هامة على السلسلة الكهروكيميائية :

(١) كلما نقصت جهود الإختزال القياسية للأقطاب كلما كانت قابلية المادة للأكسدة أعلى من قابليتها للإختزال (تزداد قدرتها كعوامل اختزال)، ومن جدول السلسلة الكهروكيميائية فإن أقوى العوامل المختزلة (أسهل العناصر أكسدة) هو الليثيوم (Li).

كلما قلت قيمة جهد الإختزال كلما زادت قوة المادة كعامل مختزل

(٢) كلما زادت قيم جهود الإختزال للأقطاب كلما كانت قابلية المادة للإختزال أعلى من قابليتها للأكسدة (تزداد قدرتها كعوامل أكسدة). وأقوى العوامل المؤكسدة (أسهل العناصر اختزالاً) هو الفلور  $F_2$ .

كلما زاد قيمة جهد الإختزال كلما زادت قوة المادة كعامل مؤكسد

٣) في أي نظام (خلية كهروكيميائية) يحتوي على قطبين، فإن القطب ذو جهد الإختزال الأكبر يمثل المهبط، ويمثل إلى جهة اليمين في هندسة الخلية، بينما القطب ذو جهد الإختزال الأصغر فيمثل المصعد، ويمثل إلى الجهة اليسار.

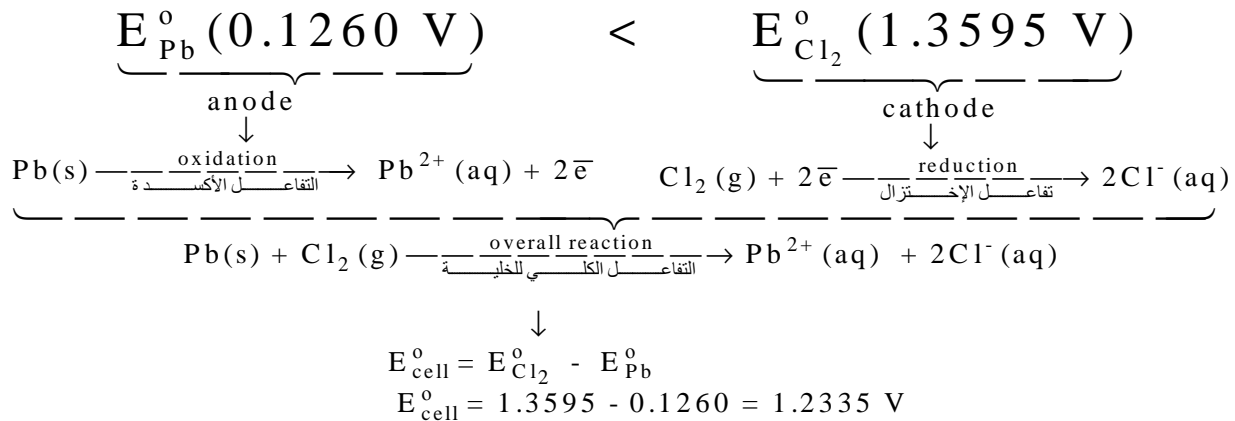
٤) يحدد القطب الذي يحدث له أكسدة والذي يحدث له اختزال من خلال قيم جهود الإختزال وفقاً للعلاقة التالية :

$$E^{\circ}_{\text{cathode}} > E^{\circ}_{\text{anode}}$$

فلو كان لدينا قطبا الرصاص والكلور، وكانت جهودهما الإختزالية :

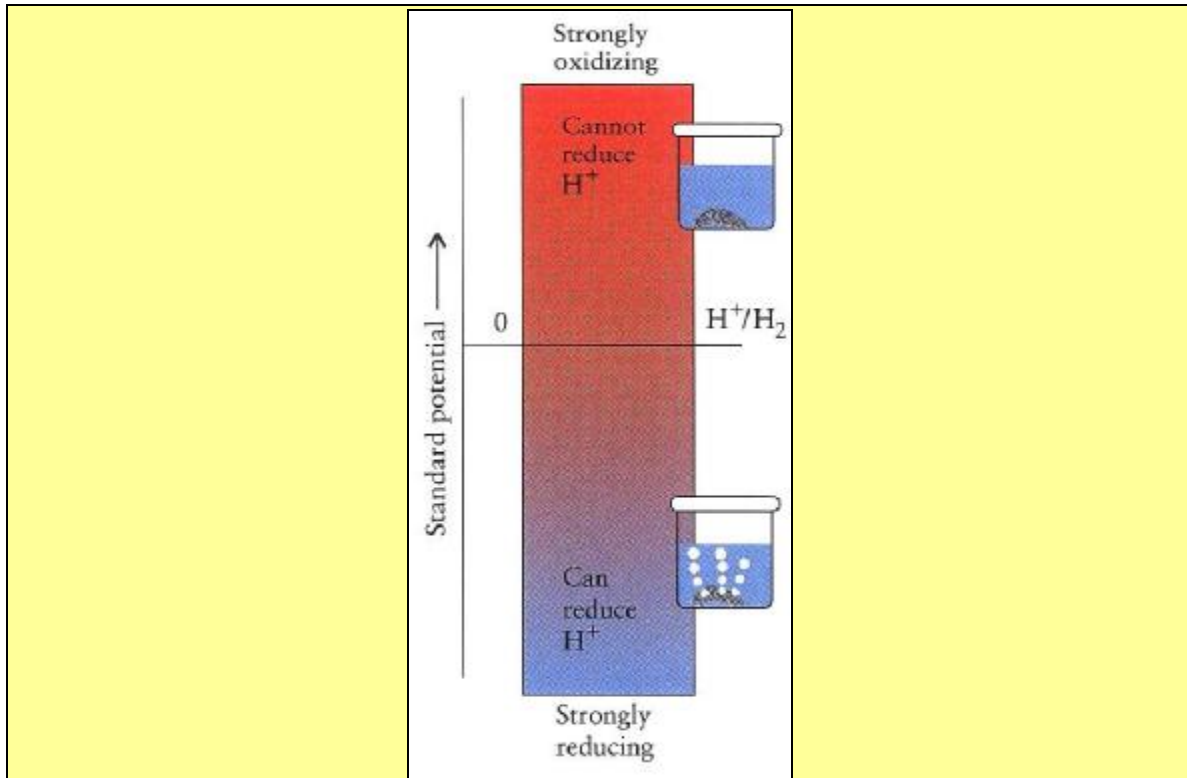
$$\left( E^{\circ}_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1.3595 \text{ V}, E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = 0.1260 \text{ V} \right)$$

فنلاحظ أن :



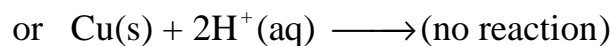
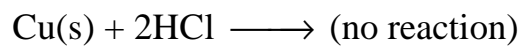
إذا كانت قيمة جهد الإختزال للقطب بالموجب (أكبر من الصفر) فإنه مقارنة بأيون الهيدروجين (الذي جهد اختزاله يساوي الصفر) يصبح سهل الإختزال (إذا كان على

صورة أيونات) وصعب التأكسد (إذا كان على صورة صلبة أو أيونية لها أكثر من تكافؤ) ولذلك يصبح أقل نشاطاً من الهيدروجين، أي لا يستطيع أن يحل محل الهيدروجين في مركباته مثل الماء والأحماض في الظروف العادية. والشكل ٣٠ يوضح ذلك.



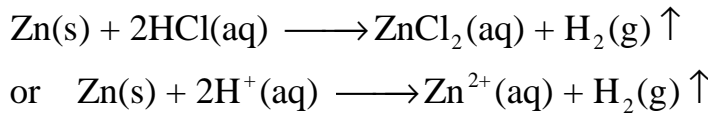
**Fig. 30 : The significance of standard potentials.** Only couples with negative standard potentials (and hence lying below hydrogen) can reduce hydrogen ions to hydrogen gas. The reducing power increases as the standard potential becomes more negative.

وعلى سبيل المثال النحاس الذي جهد اختزاله ( $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.337 \text{ V}$ ) لا يستطيع طرد الهيدروجين (من محاليله والذي يكون على صورة أيونات هيدروجين  $\text{H}^+$ ) لأن جهد اختزال النحاس أكبر من الصفر :



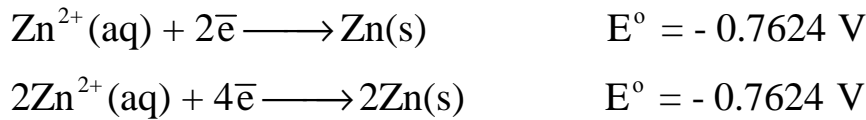
٥) إذا كانت قيمة جهد الاختزال للقطب بالسالب (أصغر من الصفر) فإنه مقارنة بأيون الهيدروجين (الذي جهد اختزاله يساوي الصفر) يصبح صعب الاختزال (إذا كانت على صورة أيونات) وسهل التأكسد (إذا كان على صورة صلبة أو أيونية لها أكثر من تكافؤ) ولذلك يصبح أكثر نشاطاً من الهيدروجين، أي يستطيع أن يحل محل الهيدروجين في مركباته مثل الماء والأحماض في الظروف العادية.

وعلى سبيل المثال الخارصين (الزنك) Zn الذي جهد اختزاله ( $E_{Zn}^{\circ} = -0.7624 \text{ V}$ ) يستطيع طرد الهيدروجين (من محاليله والذي يكون على صورة أيونات هيدروجين  $H^+$ ) لأن جهد اختزال الخارصين أصغر من الصفر :

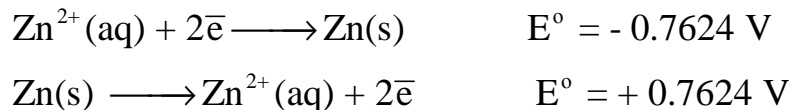


٦) إذا ضربت المعادلة في معامل ما فإن جهد الاختزال لا يتغير :

### مثال (١١)



٧) يختلف جهد الأكسدة عن جهد الاختزال في الإشارة فقط :



٩) الفرق بين جهد المهبط القياسي وجهد المصعد القياسي يعبر عن جهد الخلية . وجهد الخلية هو مقياس لقدرة الخلية على القيام بجهد كهربائي. أو هو مقياس لقدرة المواد المتفاعلة على التفاعل عند الشروط القياسية.

**والشروط القياسية هي :**

أ) تركيز المحلول (1 molar)

ب) درجة الحرارة 25 °C

ج) ضغط الغازات 1 atm

**١٠) العوامل المؤثرة في جهد الخلية :**

أ) تراكيز الأيونات في نصفي الخلية.

ب) الضغط الجزئي للغاز المشارك في تفاعلات الخلية.

ج) درجة الحرارة.

وعند اختلاف الشروط القياسية فإن جهد الخلية يحسب وفقاً لمعادلة نيرنست التالية :

$$E_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{cell}}^{\circ}}_{E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

وستدرس هذه العلاقة في موضع آخر من هذا الفصل إن شاء الله تعالى.

### (١١) دلالة قيمة جهد الخلية :

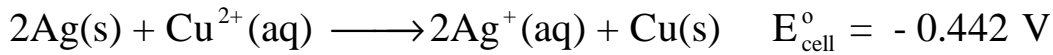
أ) يدل على قابلية المواد المتفاعلة لتكوين مواد ناتجة.

ب) إذا كانت قيمة جهد الخلية بالموجب فإن التفاعل يكون تلقائياً (spontaneous) أي أن اتجاه الإلكترونات يكون من اليسار إلى اليمين، أي يحدث التفاعل كما هو مكتوب في معادلة التفاعل المعطاة بالمسألة.

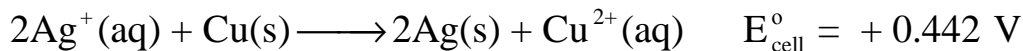
ج) إذا كانت قيمة جهد الخلية بالسالب فإن التفاعل يكون غير تلقائي (nonspontaneous) أي أن اتجاه الإلكترونات يكون من اليمين إلى اليسار، أي يحدث التفاعل عكس ما هو مكتوب في معادلة التفاعل المعطاة بالمسألة.

### مثال (١٢)

لديك التفاعل التالي :



فهذا التفاعل غير تلقائي لأن قيمة جهد الخلية بالسالب، وبالتالي فإن التفاعل التلقائي هو عكسه أي :



ونلاحظ أنه عند عكس التفاعل فإن قيمة جهد التفاعل تعكس.



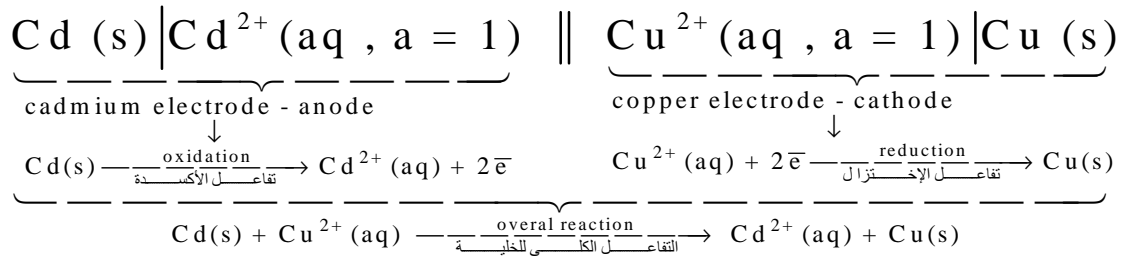
## مثال (١٣)

لديك الخلية التالية :  $\text{Cd(s)} | \text{Cd}^{2+}(\text{aq}, a = 1) || \text{Cu}^{2+}(\text{aq}, a = 1) | \text{Cu(s)}$

عند درجة حرارة 298 K ، فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية هي :

$(E_{\text{Cd}}^{\circ} = -0.4029 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = +0.337 \text{ V})$  ، أكتب تفاعل الخلية واحسب جهودها.

## الحل



ولحساب جهد الخلية نتبع العلاقة :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Cd}}^{\circ}$$

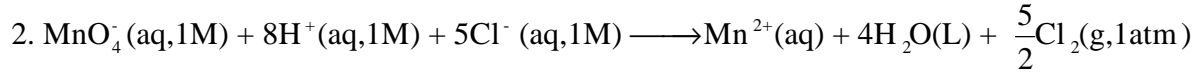
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = (0.337) - (-0.4029)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.7399 \text{ V}$$

## مثال (١٤)

لديك الجهود الإختزالية القياسية التالية :

$$(E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^{\circ} = 0.5360 \text{ V}, E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^{\circ} = 1.3595 \text{ V}, E_{\text{MnO}_4^-}^{\circ} = 1.5200 \text{ V})$$

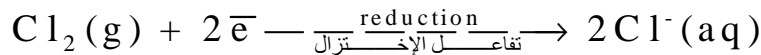
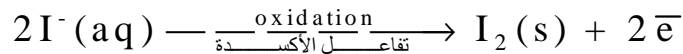
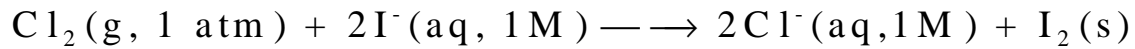


أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال من معادلة التفاعل الكلي للتفاعلين (١، ٢).

ب) احسب جهد الخلية القياسي.

**الحل**

**بالنسبة للمعادلة (1) :**

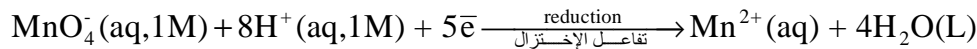
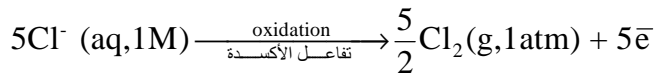
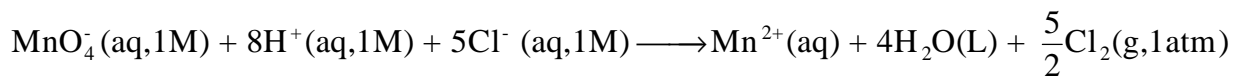


$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cl}_2}^{\circ} - E_{\text{I}_2}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.3595 - 0.5360 = 0.8235 \text{ V}$$

**أما المعادلة (2) :**



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{MnO}_4}^{\circ} - E_{\text{Cl}_2}^{\circ}$$

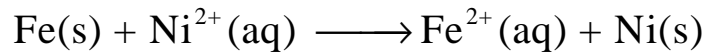
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.5200 - 1.3595 = 0.1605 \text{ V}$$

### ملحوظة

عندما يكون لدينا معادلة فإننا نحدد قطب المصعد أو المهبط بناءً على المعادلة وليس على قيم جهود الإختزال المعطاة. وقد توافق المعادلة نفس دلالات قيم جهود الإختزال القياسية وقد تخالفها. وعند موافقتها لها فإن جهد الخلية تكون قيمته بالموجب ويوصف التفاعل بأنه تلقائي الحدوث. أما عندما يكون جهد الخلية بالسالب فيوصف التفاعل المعطى بأنه غير تلقائي.

### مثال (١٥)

أرسم الخلية الكهروكيميائية التي يحدث فيها التفاعل التالي:



ثم بين:

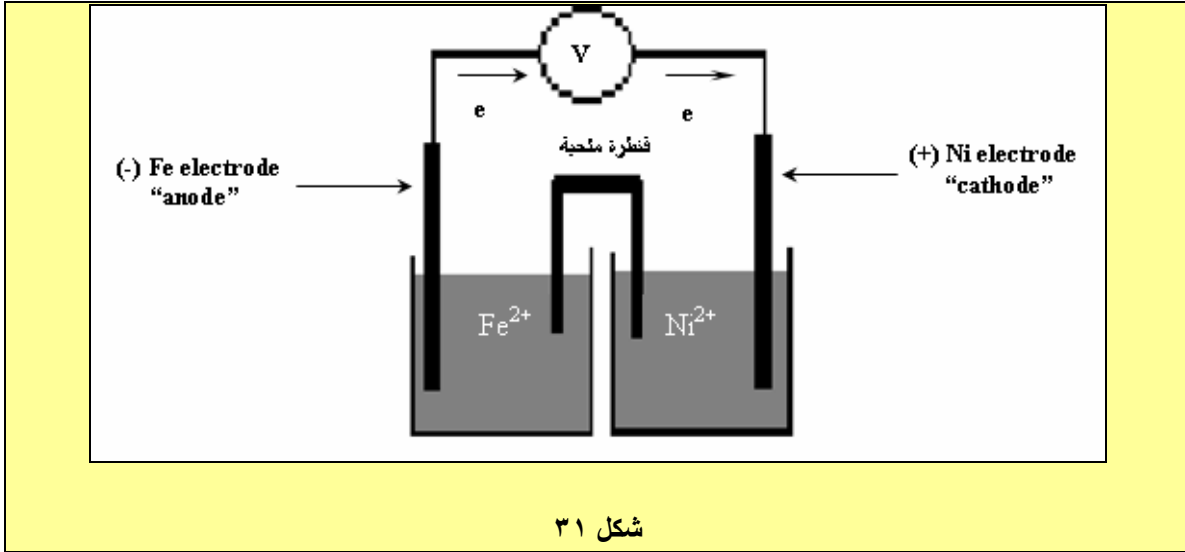
(أ) المصعد والمهبط واتجاه حركة الإلكترونات على الرسم. (ب) التفاعلات الحادثة على كل قطب.

(ج) الجهد القياسي للخلية علماً بأن جهد الإختزال القياسي :

$$(E_{\text{Fe}}^{\circ} = -0.44 \text{ V}, E_{\text{Ni}}^{\circ} = -0.250 \text{ V})$$

(د) هل التفاعل تلقائي أم لا؟ ولماذا؟

الحل



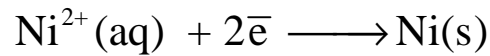
شكل ٣١

(ب) التفاعلات الحادثة عند الأقطاب :

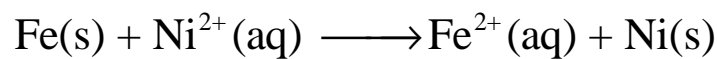
(١) عند قطب المصعد (الحديد) يحدث تفاعل الأكسدة :



(٢) عند قطب المهبط (النكل) يحدث تفاعل الإختزال :



(٣) التفاعل الكلي للخلية السابقة :



(ج) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Ni}}^{\circ} - E_{\text{Fe}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = - 0.25 - (- 0.44) = + 0.19 \text{ V}$$

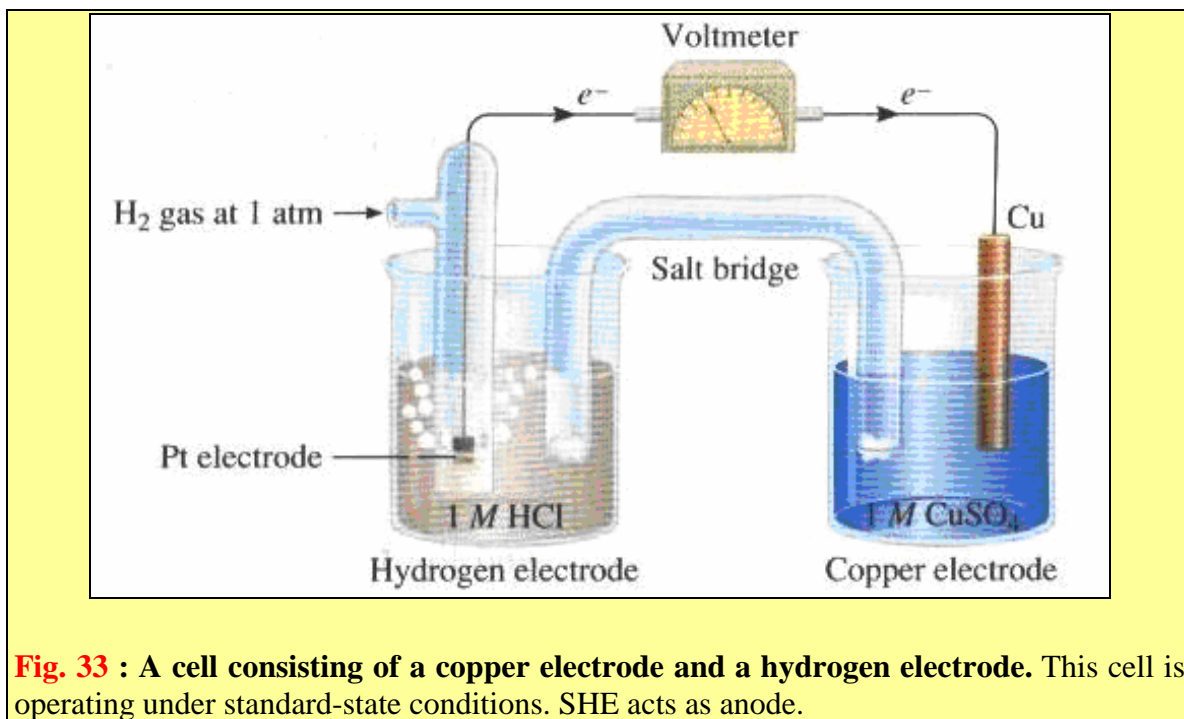
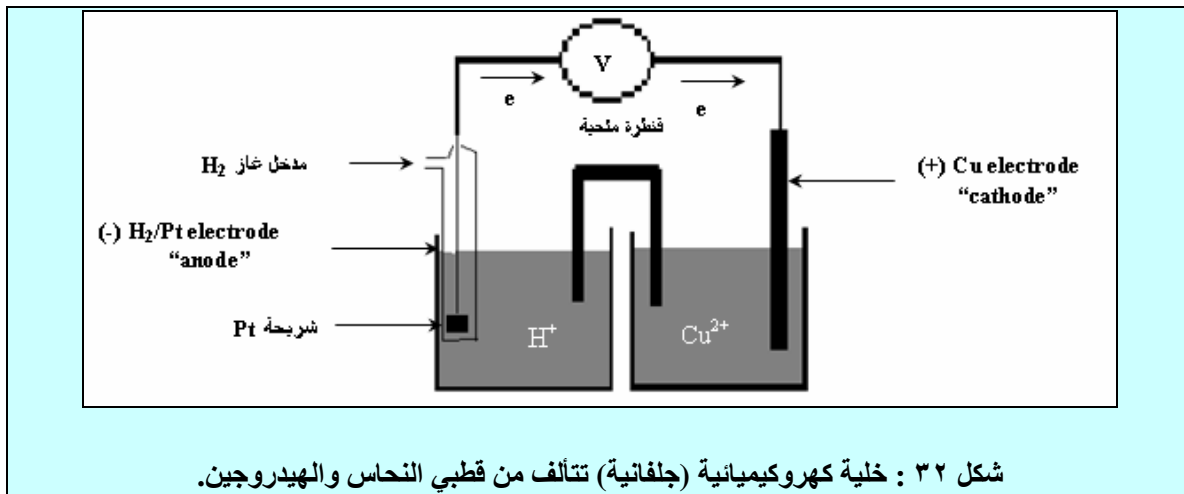
(د) تفاعل الخلية تلقائي، لأن جهد الخلية بالموجب (+ 0.19 V)

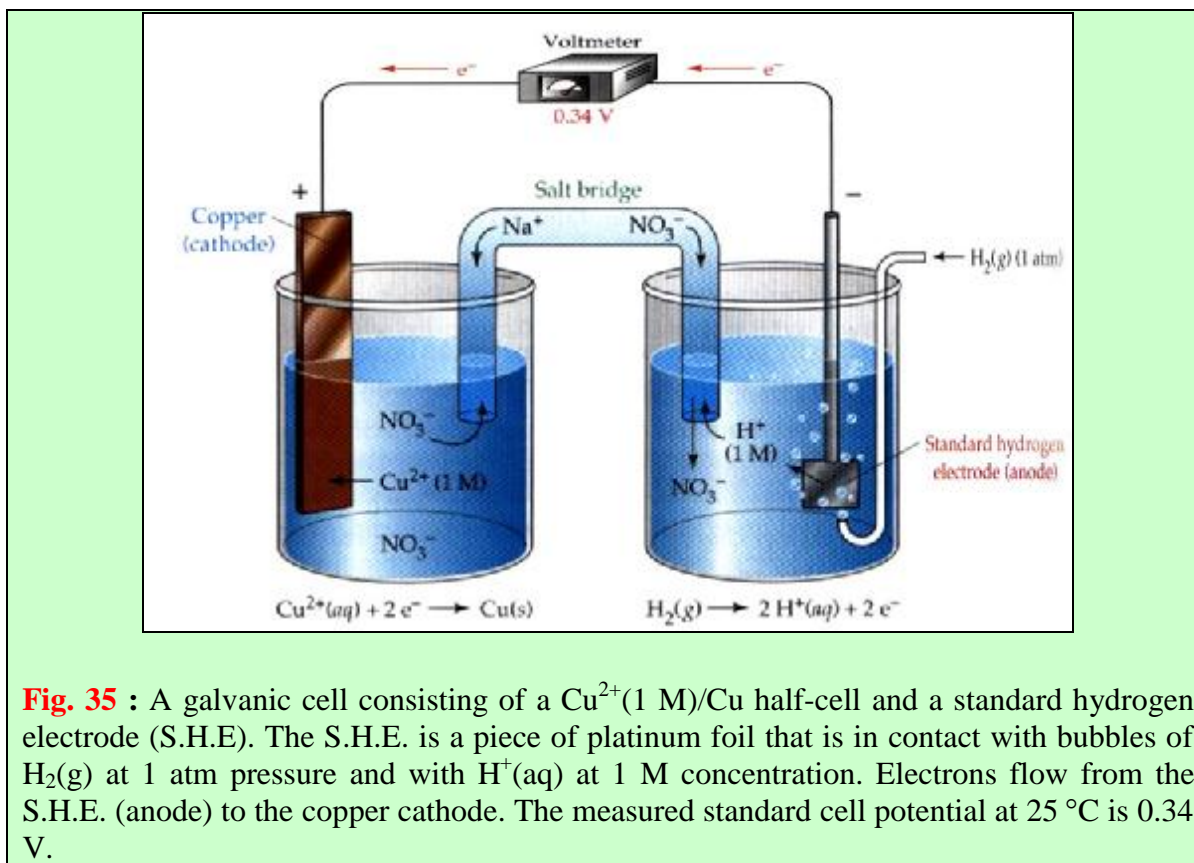
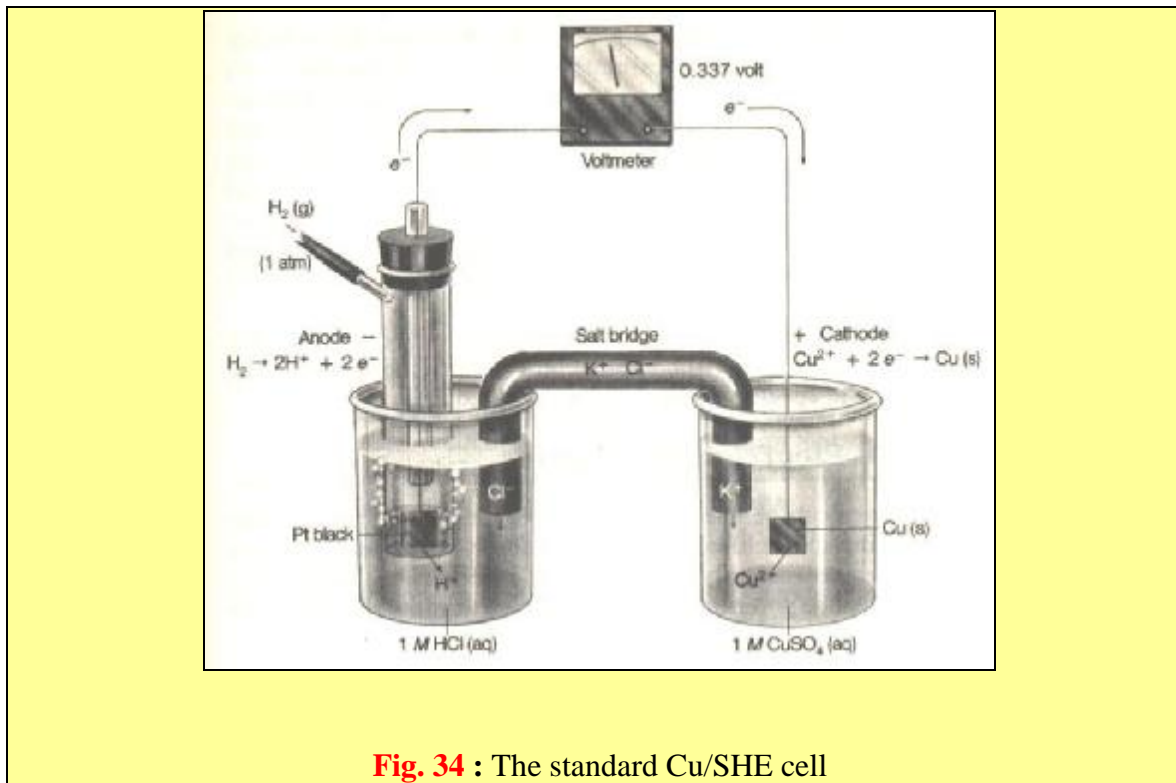
**مثال (١٦)**

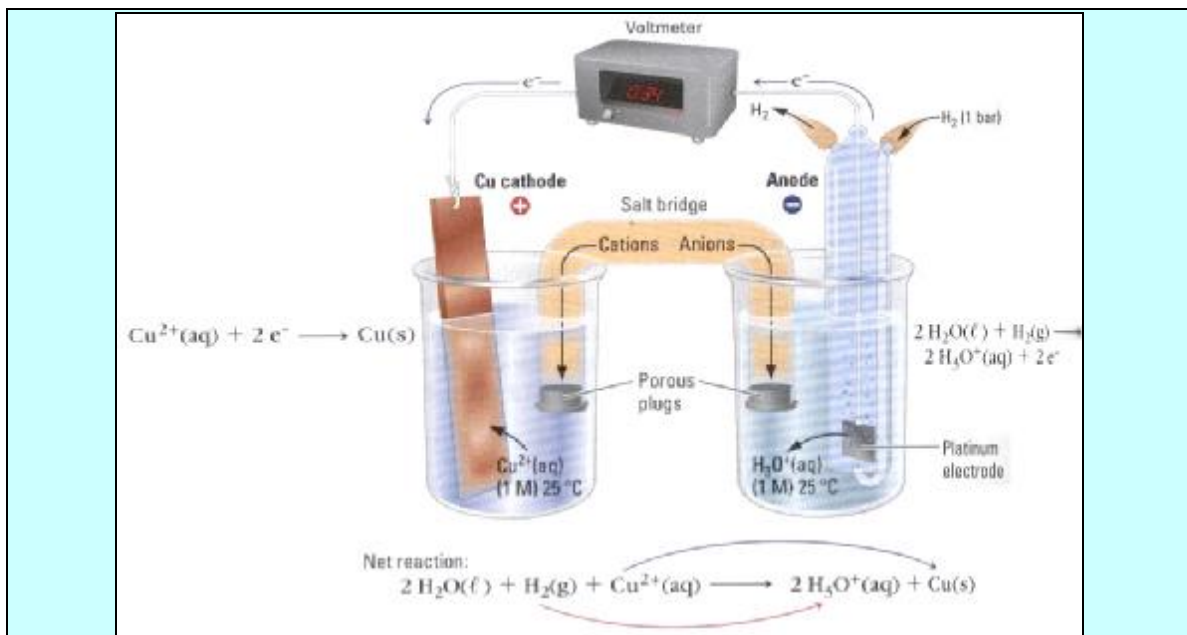
أرسم نموذجاً لخلية كهروكيميائية (جلفانية) مكونة من قطب النحاس (II)، ومن غاز الهيدروجين في محلول حمض الكبريت، فإذا كان جهد الإختزال القياسي للنحاس هو  $(E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.34 \text{ V})$ ، فاكتب التفاعلات الحادثة عند كل قطب في الظروف القياسية. واحسب الجهد القياسي للخلية.

**الحل**

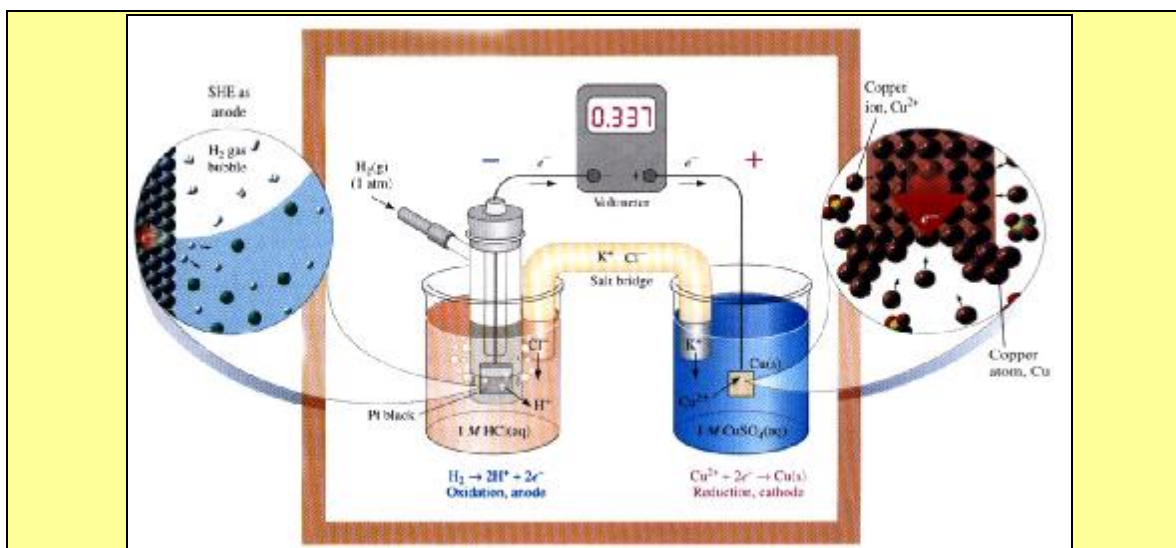
الأشكال (٣٢ – ٣٧) تمثل تصميماً لخلية كهروكيميائية مؤلفة من قطبي الهيدروجين والنحاس.







**Fig. 36 :** An electrochemical cell using the  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  half-cell and the standard hydrogen electrode. A voltage of + 0.34 V is produced. In this cell,  $\text{Cu}^{2+}$  ions are reduced to form Cu metal, and  $\text{H}_2$  is oxidized at the standard hydrogen electrode. The reaction at the standard hydrogen electrode (anode) is :  $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{L}) \longrightarrow 2\text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$ . Cathodic half-cell reaction is :  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$ .



**Fig. 37 :** The standard copper-SHE cell,  $\text{Pt} | \text{H}^{+}(\text{aq}, 1 \text{ M}); \text{H}_2(1 \text{ atm}) || \text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ M}) | \text{Cu}(\text{s})$

In this cell, the standard hydrogen electrode functions as the anode. The net reaction is  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{H}^{+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$

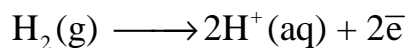


## الفصل العاشر: الكيمياء الكهربائية

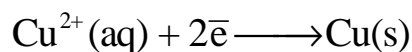
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

التفاعلات الحادثة عند الأقطاب :

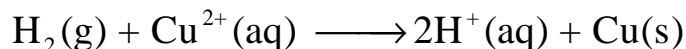
عند المصعد (قطب الهيدروجين) :



عند المهبط (قطب النحاس) :



التفاعل الكلي للخلية :



حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{H}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.34 - (0.000) = 0.34 \text{ V}$$

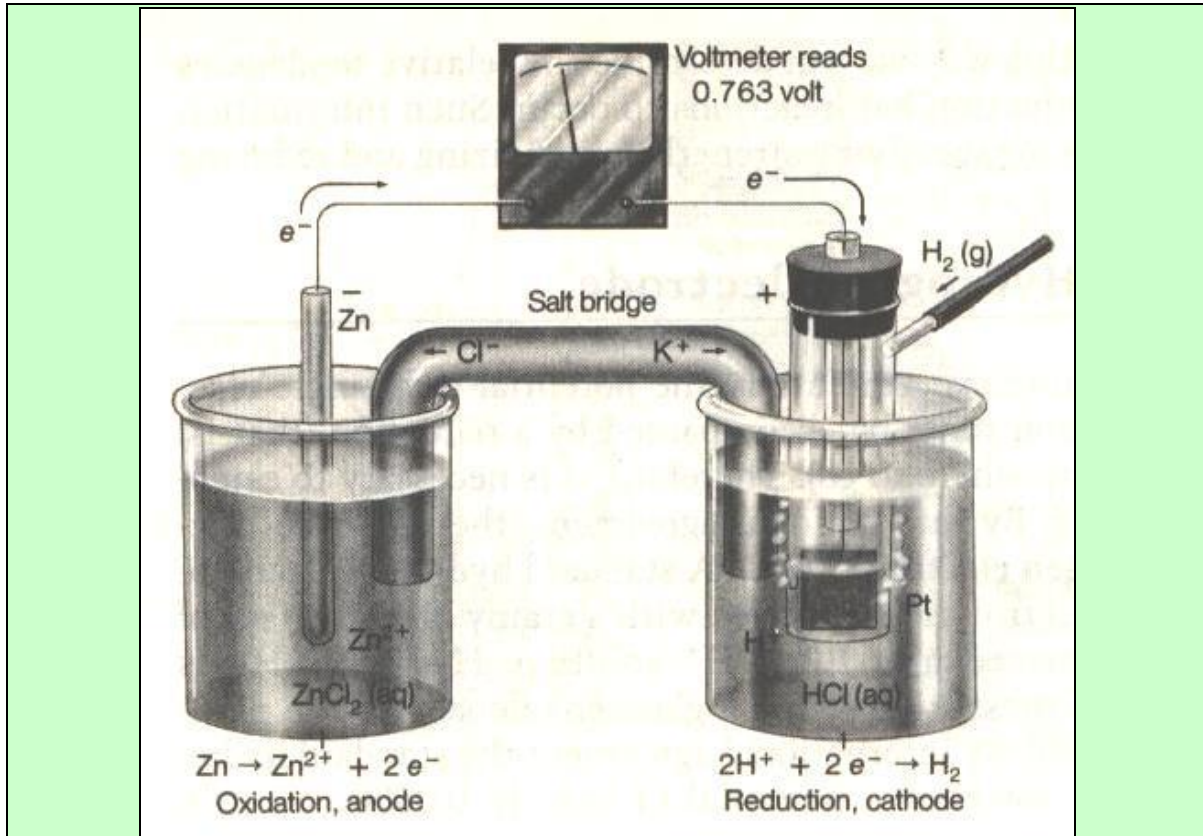
### مثال (١٧)

أرسم نموذجاً لخلية كهروكيميائية (جلفانية) مكونة من قطب الخارصين (II)، ومن غاز الهيدروجين في محلول حمض الكبريت، فإذا كان جهد الإختزال القياسي للخارصين هو  $(E_{\text{Cu}}^{\circ} = -0.7642 \text{ V})$ ، فاكتب التفاعلات الحادثة عند كل قطب في الظروف القياسية.

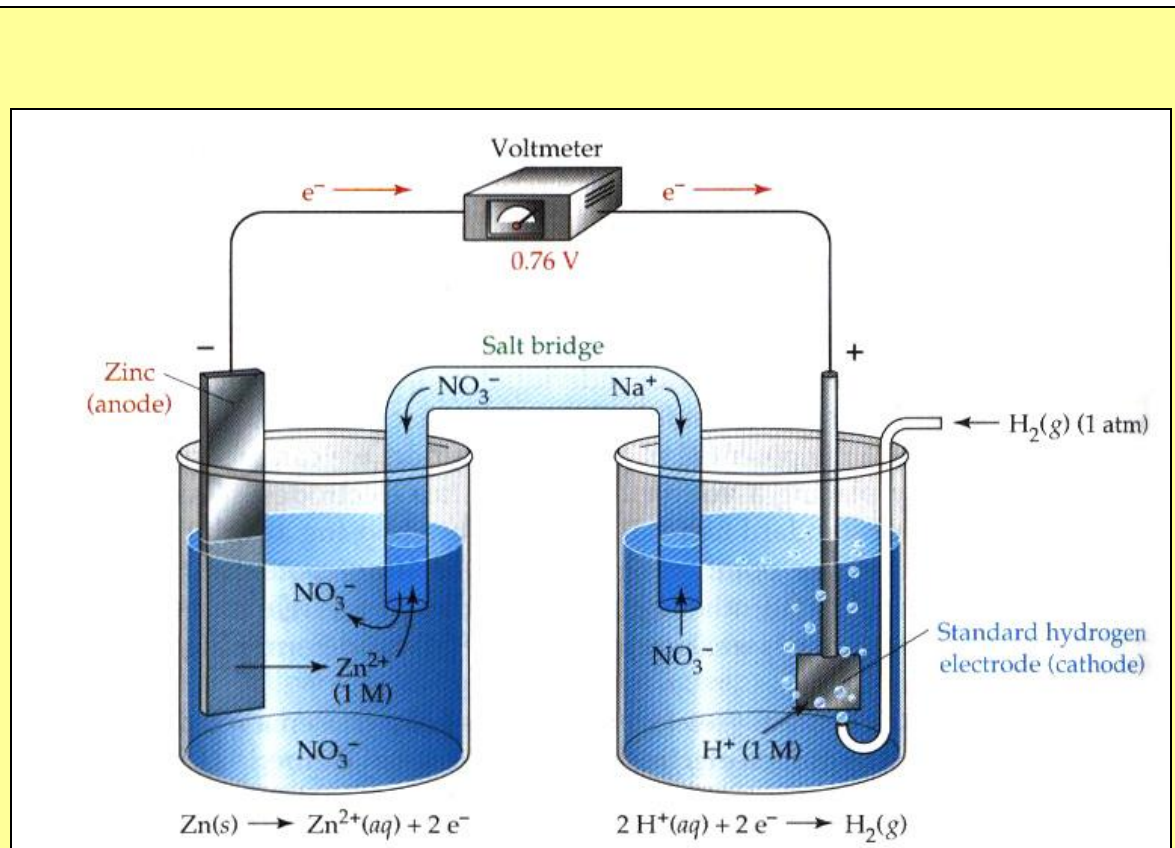
واحسب الجهد القياسي للخلية.

## الحل

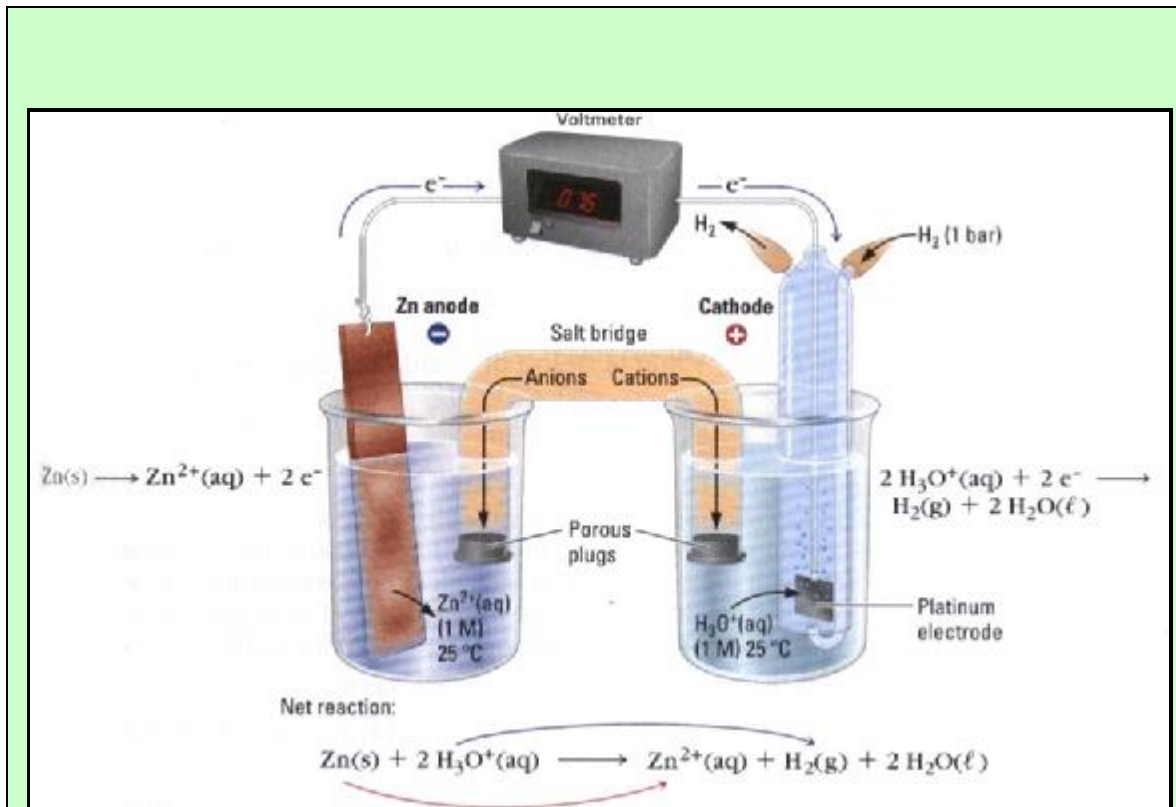
الأشكال (٣٨ - ٤١) تمثل تصميماً هندسياً لخلية تتألف من قطبي الخارصين والهيدروجين.



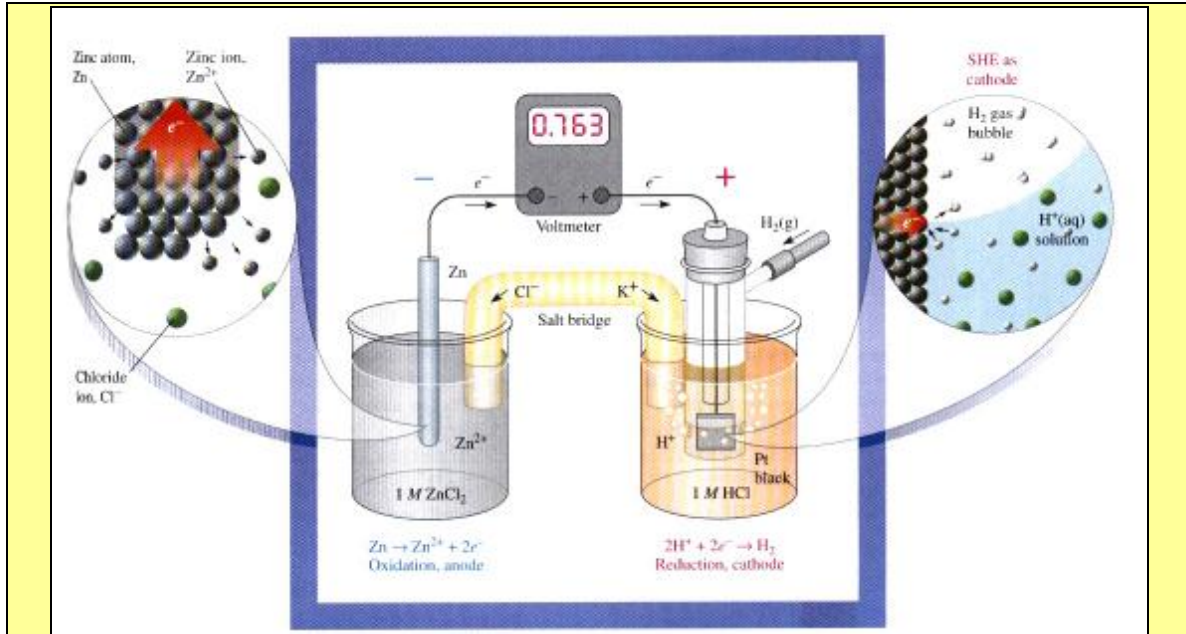
**Fig. 38** : The Zn/Zn<sup>2+</sup> (1.0 M) //H<sup>+</sup>(1.0 M), H<sub>2</sub> (1 atm)/Pt cell in which the reaction  $\text{Zn(s)} + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$



**Fig. 39 :** A galvanic cell consisting of a  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  (1 M) half-cell and a standard hydrogen electrode. Electrons flow from the zinc anode to the S.H.E. (cathode). The measured standard cell potential at 25 °C is 0.76 V.



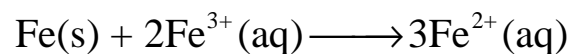
**Fig. 40** : An electrochemical cell using a  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}$  half-cell and a standard hydrogen electrode. In this cell, the zinc electrode is the anode and the standard hydrogen electrode is the cathode. The cell voltage is + 0.76 V. Zinc is the reducing agent and is oxidizing to  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{H}_3\text{O}^{+}$  is the oxidizing agent and is reduced to  $\text{H}_2$ . In the standard hydrogen electrode, reaction occurs only where the three phases-gas, solution, and solid electrode- are in contact. The platinum electrode does not undergo any chemical change, and in the cell pictured here the cathodic half-cell reaction is :  $2\text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{L})$ . The anodic half-cell reaction is :  $\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$ .



**Fig. 41 :** The  $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 1\text{ M})||\text{H}^{+}(\text{aq}, 1\text{ M}); \text{H}_2(1\text{ atm})|\text{Pt}$  in which the following net reaction occurs.  $\text{Zn(s)} + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ . In this cell the standard hydrogen electrode functions as the cathode.

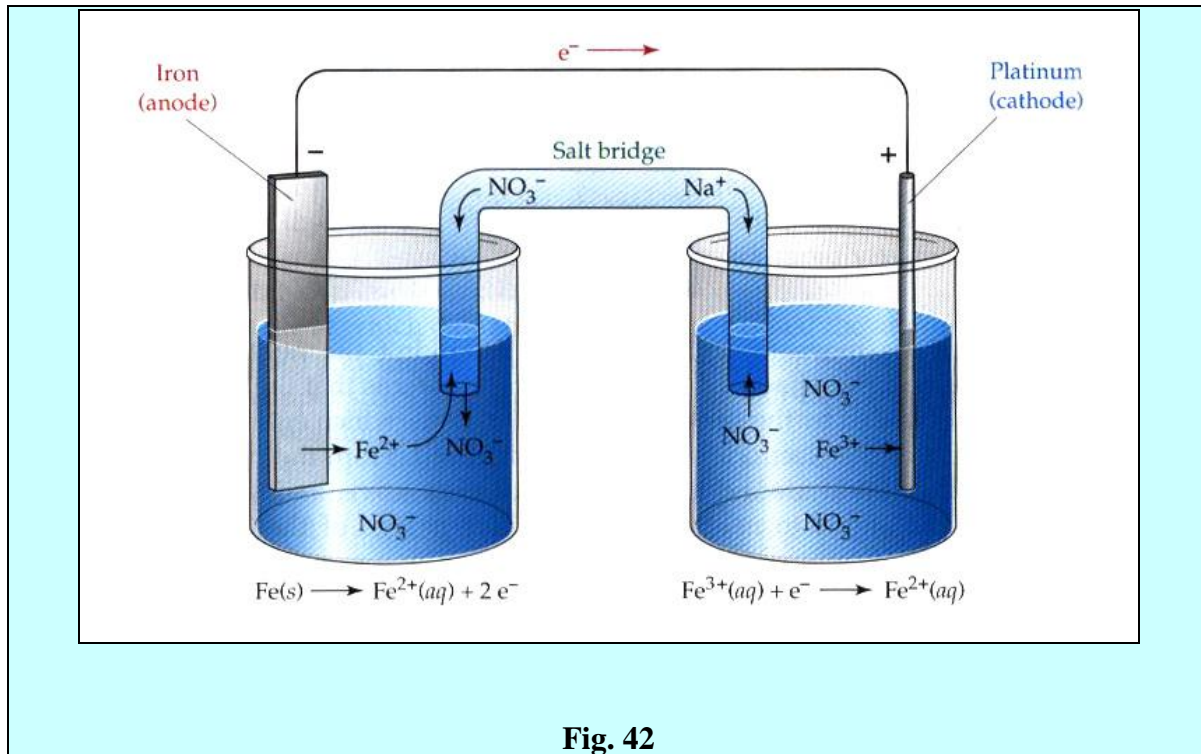
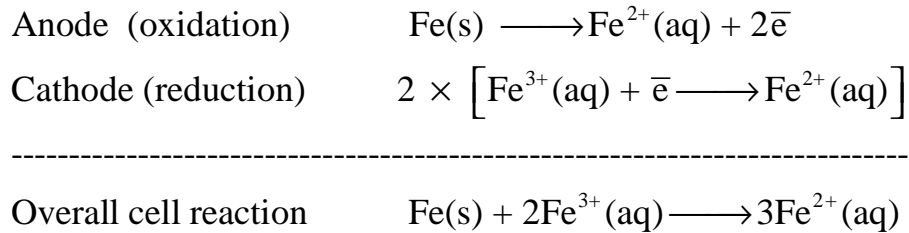
مثال (١٨)

Design a galvanic cell that uses the redox reaction :



Identify the anode and cathode half-reactions, and sketch the experimental setup. Label the anode and cathode, indicate the direction of electron and ion flow, and identify the sign of each electrode.

الحل



## مثال (١٩)

A simple voltaic cell is assembled with Ni(s) and Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(aq) in one compartment and Cd(s) and Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(aq) in the other compartment. An external wire connects the two electrodes, and a salt bridge containing NaNO<sub>3</sub> connects the two solutions. The overall reaction is : Ni<sup>2+</sup>(aq) + Cd(s) → Ni(s) + Cd<sup>2+</sup>(aq)

- What is the reaction at the anode/
- What is the reaction at the cathode?
- What are the directions of electron flow in the external wire and of ion flow in the salt bridge? Complete the cell diagram by indicating the anode, the cathode, and the directions of electron flow and ion flow.

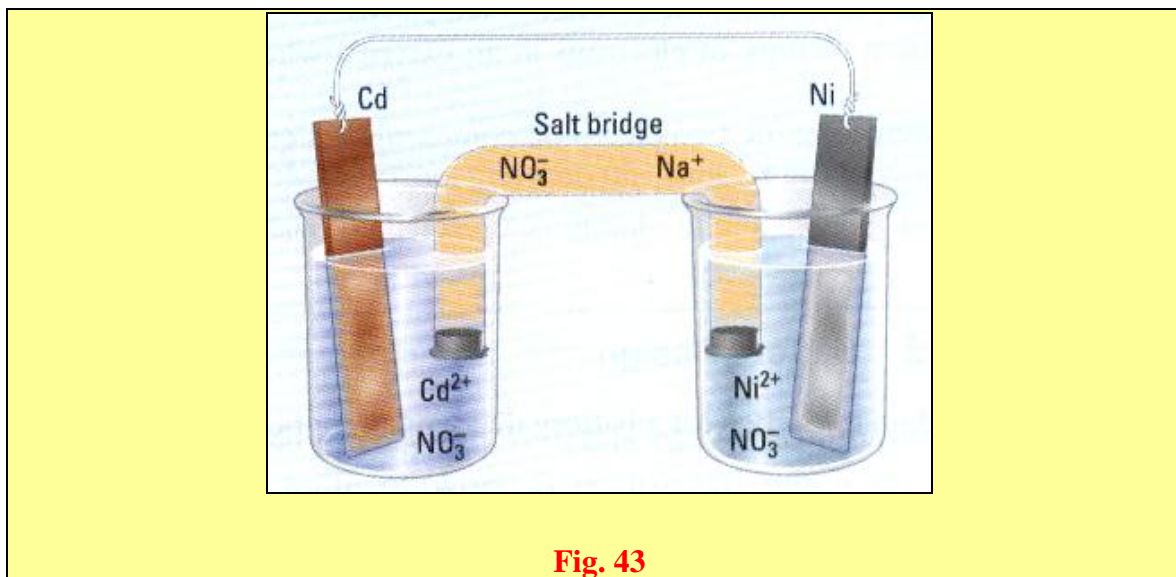
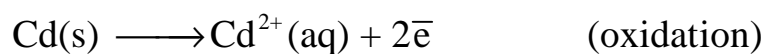
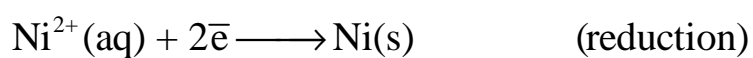


Fig. 43

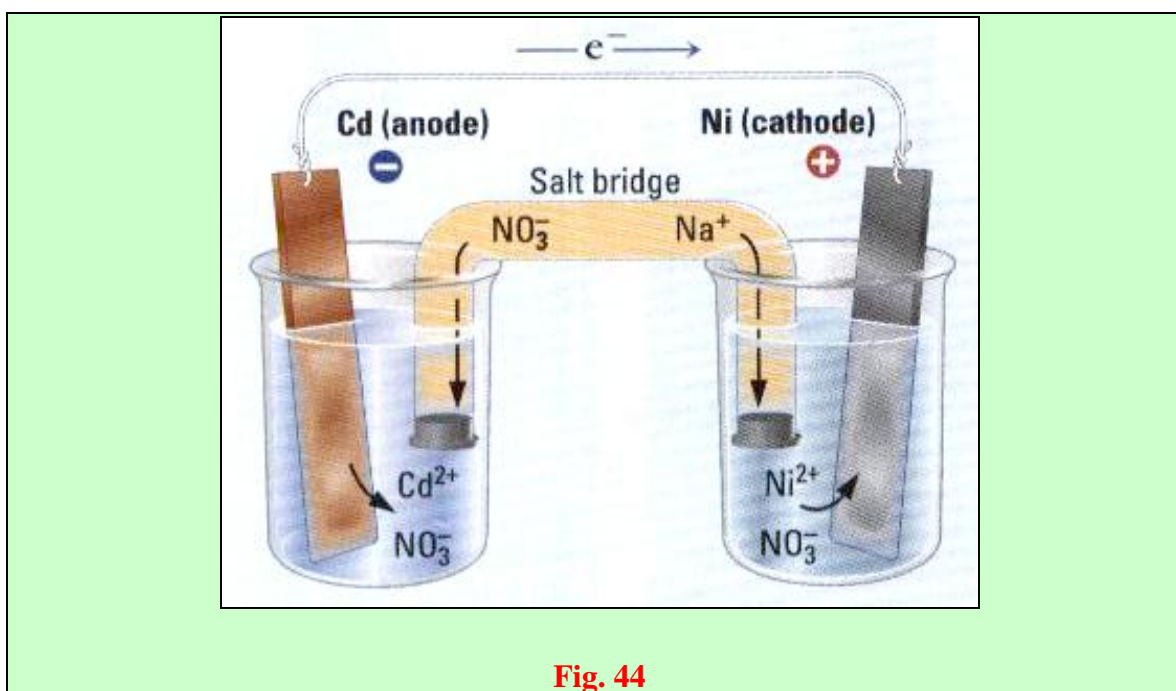
a) Anode :



b) Cathode :



c) The completed voltaic cell is shown below.





## مثال (٢٠)

The cell illustrated in the following drawing (Fig. 45) generates a potential of  $E^\circ = 0.51 \text{ V}$  under standard conditions at  $25^\circ \text{C}$ .

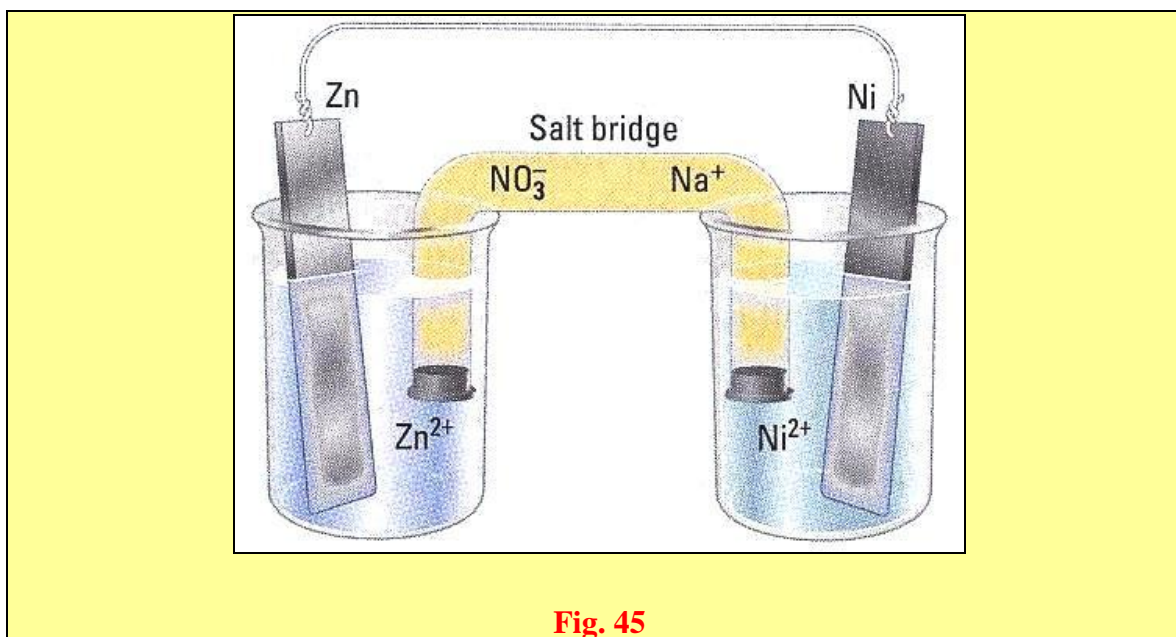
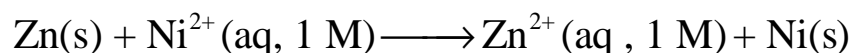


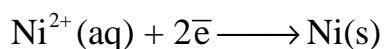
Fig. 45

The net cell reaction is :



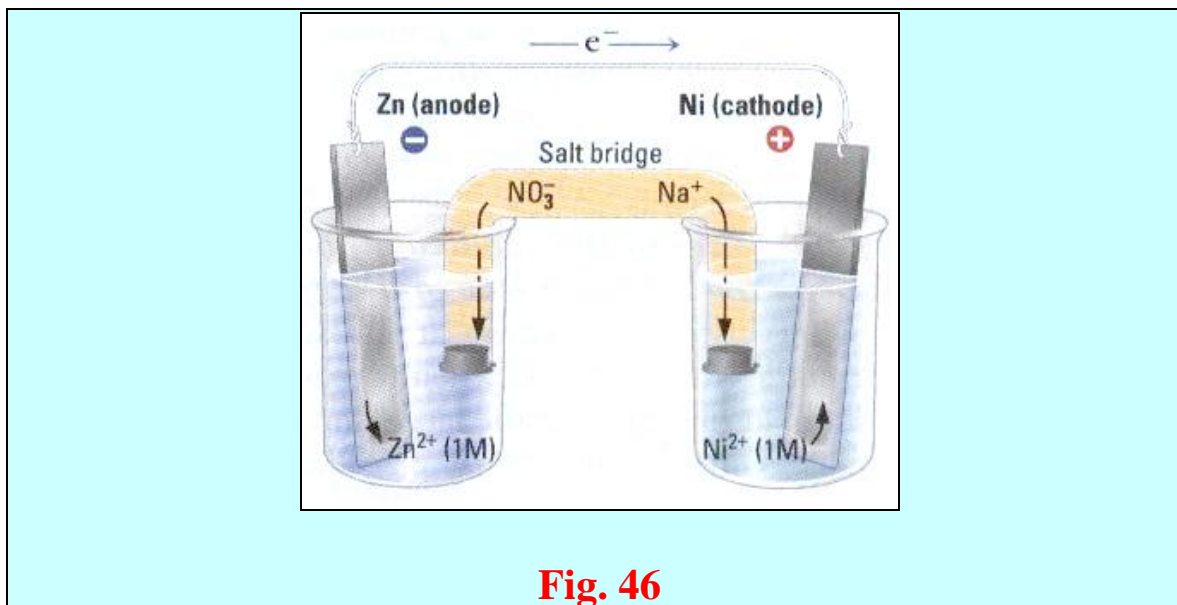
The half-cell potential for  $\text{Zn(s)}/\text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ M})$  is  $(-0.76 \text{ V})$ .

- Determine which electrode is the anode and which is the cathode.
- Show the direction of electron flow outside the cell, and complete the cell diagram.
- Calculate the standard potential for the half-cell



الحل

- a) Zinc is the anode; nickel is the cathode.
- b) The cell diagram is shown in the drawing below.
- c)  $-0.25\text{ V}$



مثال (٢١)

Consider the following galvanic cell (Fig 47) :

- a) Complete the drawing by adding any components essential for a functioning cell.
- b) Label the anode and cathode, and indicate the direction of ion flow.
- c) Write a balanced equation for the cell reaction.
- d) Write the shorthand notation for the cell.

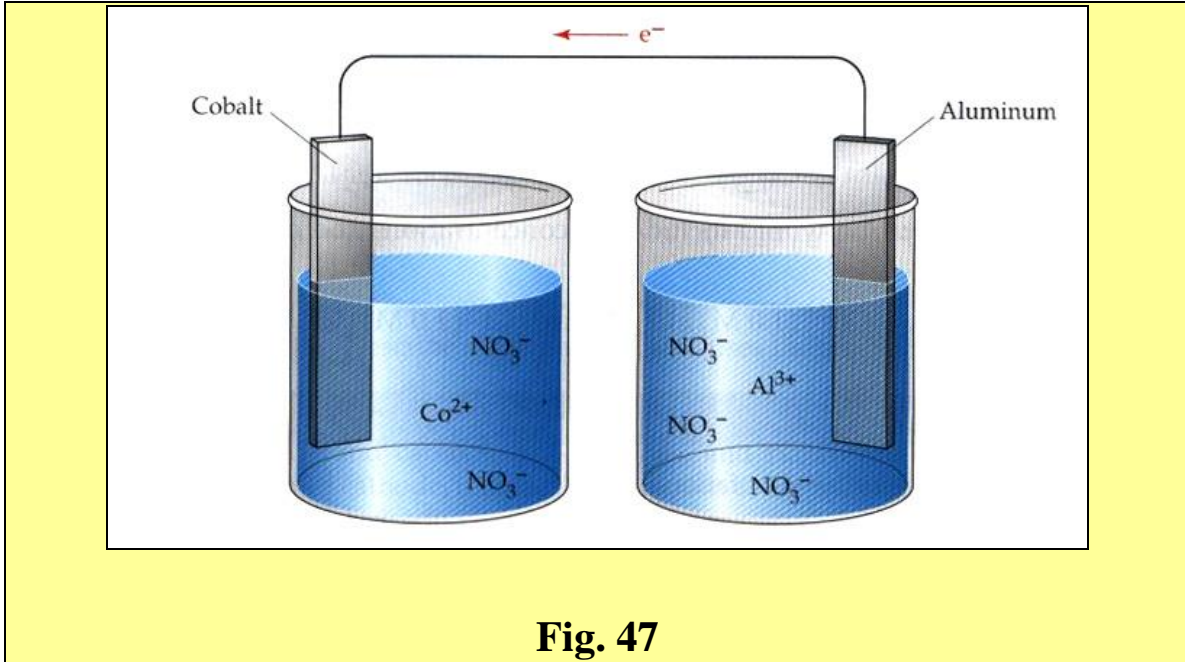


Fig. 47

مثال (٢٢)

لديك خلية مؤلفة من قطبي الفضة Ag والنحاس Cu والتي لها جهود اختزال قياسية :

$$\left( E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = + 0.799 \text{ V}, E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V} \right)$$

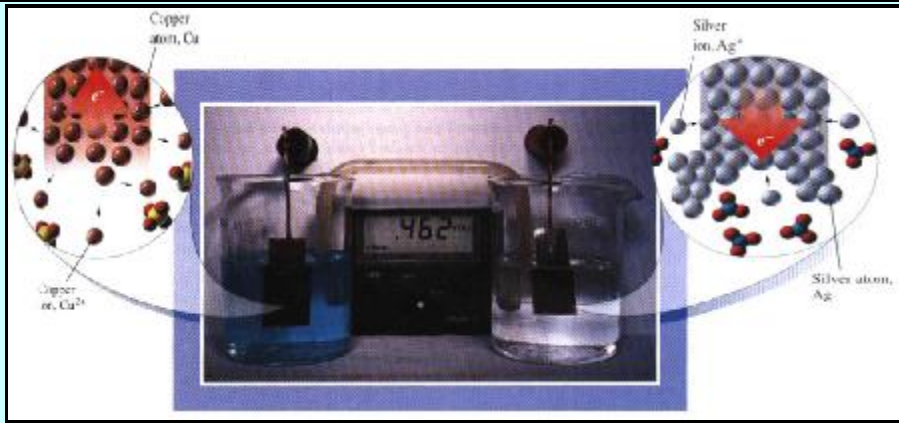
مثل الخلية بطريقة الترميز والتصميم مبيناً تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية.

الحل

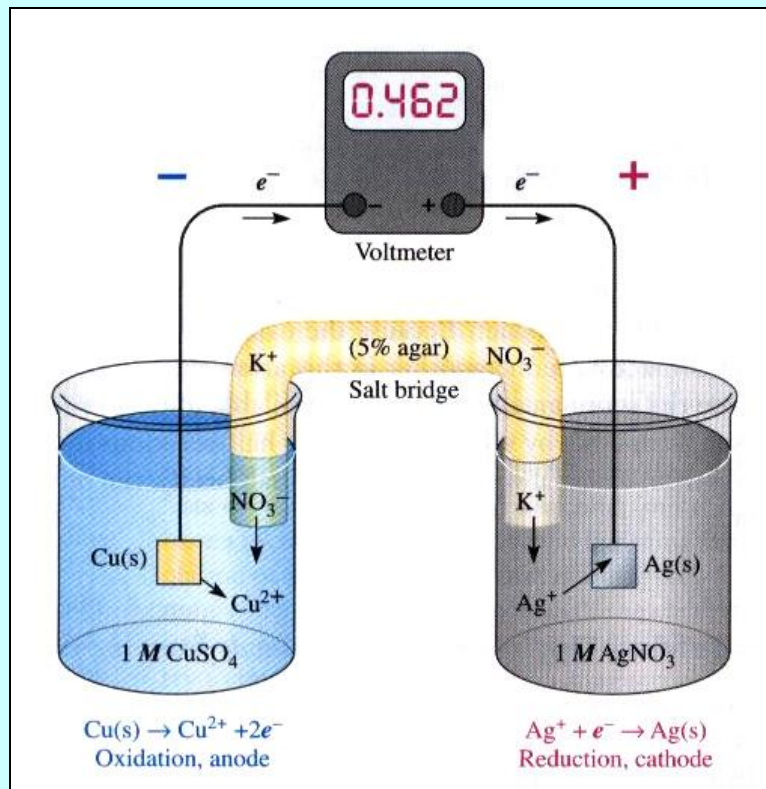
يمكن تمثيل الخلية بالترميز التالي :  $\text{Cu(s)} \mid \text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ M}) \parallel \text{Ag}^+(\text{aq}, 1 \text{ M}) \mid \text{Ag(s)}$

والتفاعل الكلي لها :  $\text{Cu(s)} + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)}$

ويمكن تصميم الخلية هندسياً كما في الشكل ٤٨ :



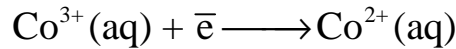
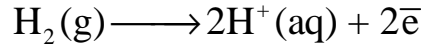
**Fig. 49** : The standard  $\text{Cu(s)}|\text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1\text{ M})||\text{Ag}^{+}(\text{aq}, 1\text{ M})|\text{Ag(s)}$



**Fig. 48**

## مثال (٢٣)

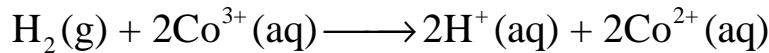
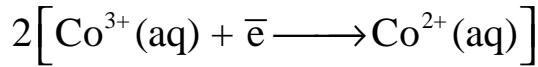
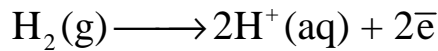
أ) أكتب التفاعل الكيميائي لتفاعل الخلية الناتج من أنصاف التفاعلات التالية :



ب) بافتراض استخدام البلاتين ، أكتب ترميز الخلية (cell diagram) وارسم صورة تخطيطية (schematic picture) للخلية ومحتوياتها، وعلم (label) المصعد والمهبط وحدد اتجاه تدفق الإلكترون (direction of electron flow).

## الحل

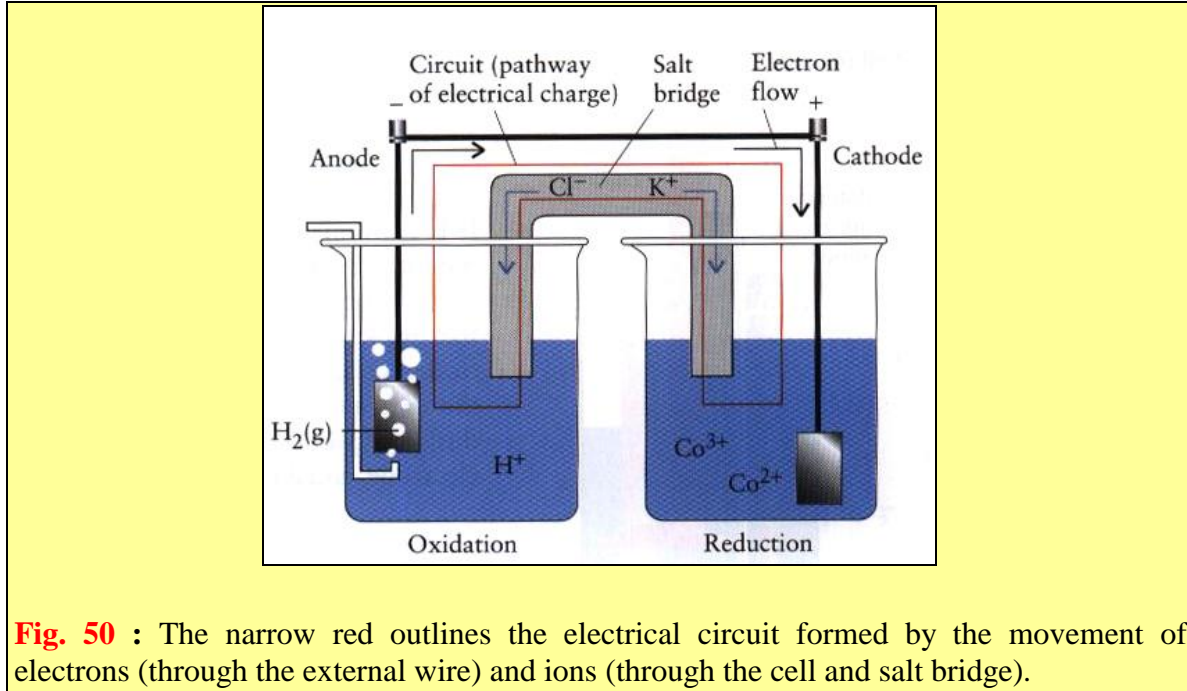
أ) التفاعل الكلي للخلية :



ب) ترميز الخلية :



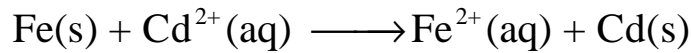
التصميم الهندسي للخلية كما في الشكل (٥٠).



**Fig. 50** : The narrow red outlines the electrical circuit formed by the movement of electrons (through the external wire) and ions (through the cell and salt bridge).

### مثال (٢٤)

أرسم الخلية الجلفانية التي تمثل التفاعل التالي:



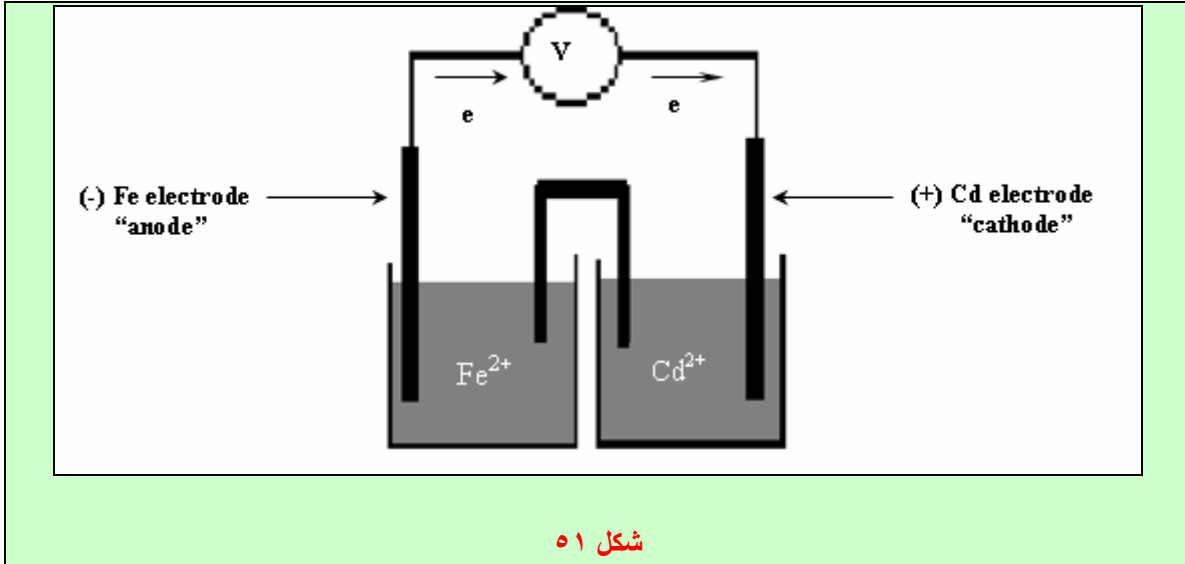
مبيناً على الرسم المصعد، والمهبط واتجاه حركة الإلكترونات ثم :

أ) اكتب نصفي التفاعل ثم التفاعل كاملاً.

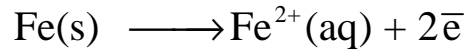
ب) احسب جهد الخلية القياسي ( $E_{\text{Fe}}^{\circ} = -0.44 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Cd}}^{\circ} = -0.40 \text{ V}$ )

### الحل

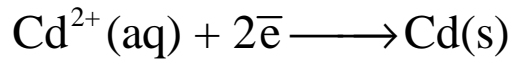
أ) التصميم بالشكل (٥١) يمثل رسماً لخلية جلفانية تتألف من قطبي كادميوم وحديد.



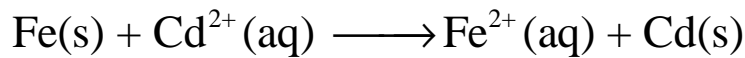
نصف تفاعل الأكسدة :



نصف تفاعل الإختزال :



التفاعل الكلي للخلية :



(ب) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cd}}^{\circ} - E_{\text{Fe}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.40 - (-0.44) = 0.04 \text{ V}$$

## مثال (٢٥)

أرسم خلية جلفانية مكونة من قطب المغنسيوم (Mg) في محلول نترات المغنسيوم  $(Mg(NO_3)_2)$ ، ومن قطب الرصاص في محلول نترات الرصاص  $Pb(NO_3)_2$ .

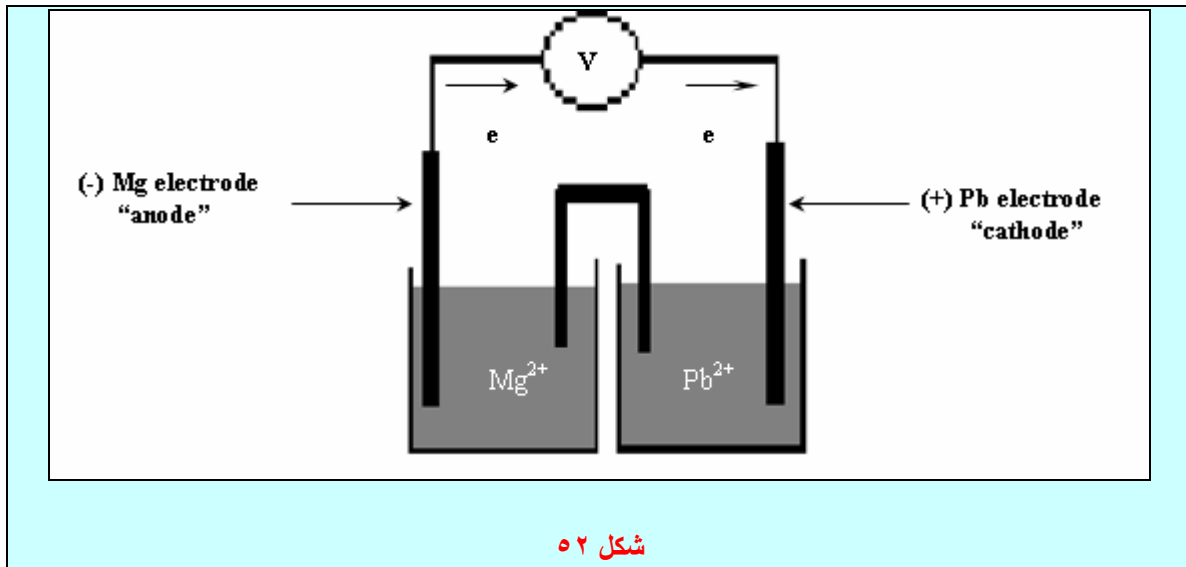
علماً بأن جهد الإختزال القياسي:  $(E_{Mg}^{\circ} = -2.37 \text{ V}, E_{Pb}^{\circ} = -0.130 \text{ V})$

(أ) بين على الرسم اتجاه حركة الإلكترونات في الدائرة الخارجية.

(ب) أكتب التفاعلات الحادثة عند كل قطب والتفاعل الكلي للخلية.

(ج) احسب الجهد القياسي للخلية.

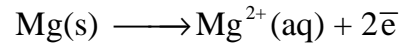
## الحل



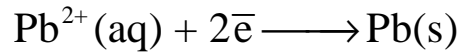


(ب)

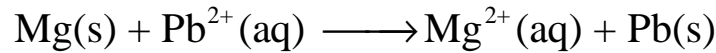
نصف تفاعل الأكسدة عند المصعد (المغسيوم) :



نصف تفاعل الإختزال عند المهبط (الرصاص) :



التفاعل الكلي للخلية :



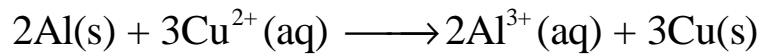
(ج) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Pb}}^{\circ} - E_{\text{Mg}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = - 0.13 - ( - 2.37) = 2.24 \text{ V}$$

**مثال (٢٦)**

(أ) ارسم الخلية الجلفانية التي تمثل التفاعل التالي :



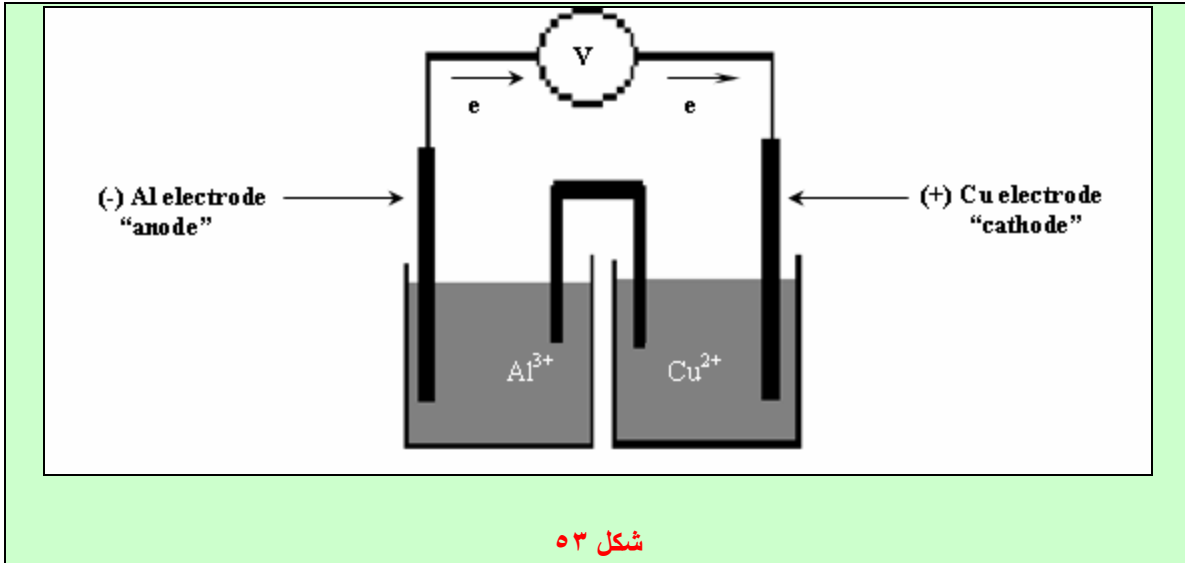
(ب) أكتب تفاعل نصف الأكسدة والإختزال.

(ج) احسب جهد الخلية القياسي علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

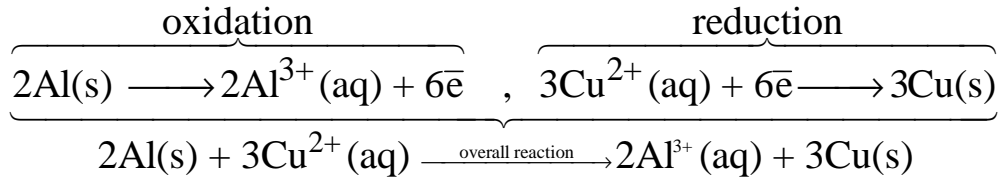
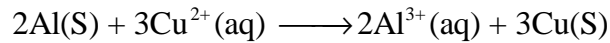
$$(E_{\text{Al}}^{\circ} = - 1.66 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.34 \text{ V})$$

الحل

(أ)



(ب) التفاعل الكلي للخلية :



(ج) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Al}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.34 - (-1.66) = 2 \text{ V}$$

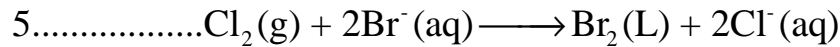
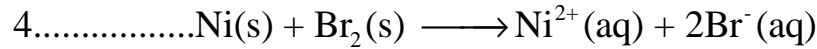
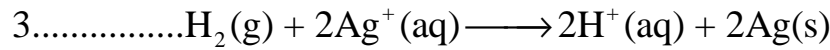
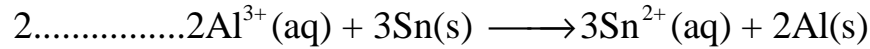
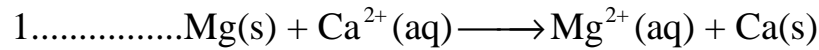
## مثال (٢٧)

إذا علمت أن جهود الإختزال القياسية للعناصر :

$$\left( \begin{array}{l} E_{\text{Mg}}^{\circ} = - 2.36\text{V}, E_{\text{Ca}}^{\circ} = - 2.86 \text{ V}, E_{\text{Al}}^{\circ} = - 1.66\text{V}, E_{\text{Sn}}^{\circ} = - 0.14 \text{ V}, E_{\text{H}}^{\circ} = 0.000, \\ E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.8 \text{ V}, E_{\text{Ni}}^{\circ} = - 0.250 \text{ V}, E_{\text{Br}}^{\circ} = 1.0652 \text{ V}, E_{\text{Cl}}^{\circ} = 1.3595\text{V} \end{array} \right)$$

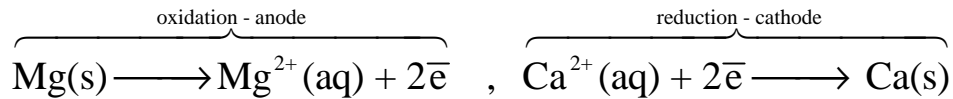
لديك التفاعلات التالية، أكتب نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال واحسب جهد الخلية

القياسي، ثم بين هل التفاعل تلقائي أم لا .



## الحل

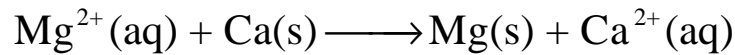
## المعادلة الأولى :



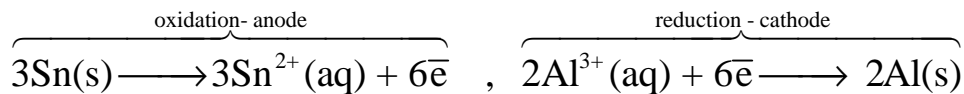
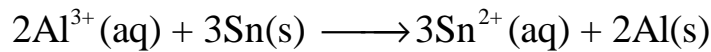
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Ca}}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Mg}}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = - 2.86 - (-2.36) = - 0.5 \text{ V}$$

بما أن إشارة جهد الخلية القياسي بالسالب فالتفاعل السابق غير تلقائي، ويكون التفاعل التلقائي عكسه :



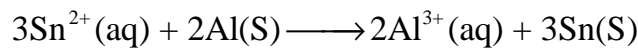
المعادلة الثانية :



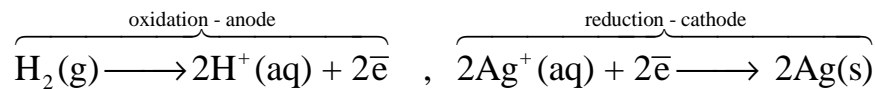
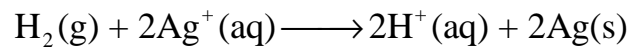
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Al}}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Sn}}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -1.66 - (-0.14) = -1.52 \text{ V}$$

إشارة قيمة جهد الخلية بالسالب لذلك فالتفاعل غير تلقائي، والتفاعل التلقائي عكسه :



المعادلة الثالثة:

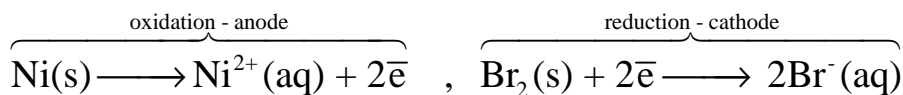
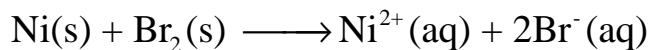


$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Ag}}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{H}_2}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.8 - (-0.000) = 0.8 \text{ V}$$

إشارة جهد الخلية بالموجب، لذلك فالتفاعل تلقائي.

## المعادلة الرابعة :

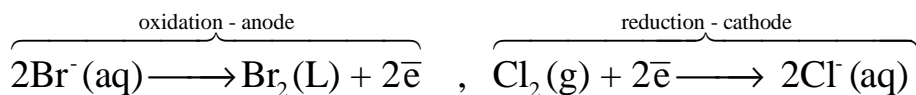
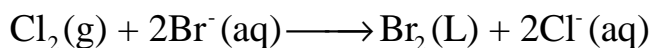


$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Br}_2}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Ni}}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.07 - (-0.25) = 1.32 \text{ V}$$

إشارة جهد الخلية بالموجب، لذلك فالتفاعل تلقائي.

## المعادلة الخامسة :



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Cl}_2}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Br}_2}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.36 - 1.07 = 0.29 \text{ V}$$

إشارة جهد الخلية بالموجب، لذلك فالتفاعل تلقائي.

## مثال (٢٨)

احسب جهد قطب النيكل في التفاعل التالي :  $\text{Fe(s)} + \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ni(s)}$

علماً بأن :  $(E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.19\text{V}, E_{\text{Fe}}^{\circ} = -0.44 \text{ V})$ .

**الحل**

بتطبيق العلاقة :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Ni}}^{\circ} - E_{\text{Fe}}^{\circ}$$

$$E_{\text{Ni}}^{\circ} = E_{\text{cell}}^{\circ} + E_{\text{Fe}}^{\circ}$$

$$E_{\text{Ni}}^{\circ} = 0.19 + (-0.44)$$

$$E_{\text{Ni}}^{\circ} = -0.25 \text{ V}$$

**مثال (٢٩)**إذا علمت أن :  $(E_{\text{Fe}}^{\circ} = -0.44 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = +0.34 \text{ V})$ 

ماذا يحدث :

(١) عند غمس سلك من الحديد في محلول كبريتات النحاس (II).

(٢) غمس سلك من النحاس في محلول كبريتات الحديد (II).

**الحل**

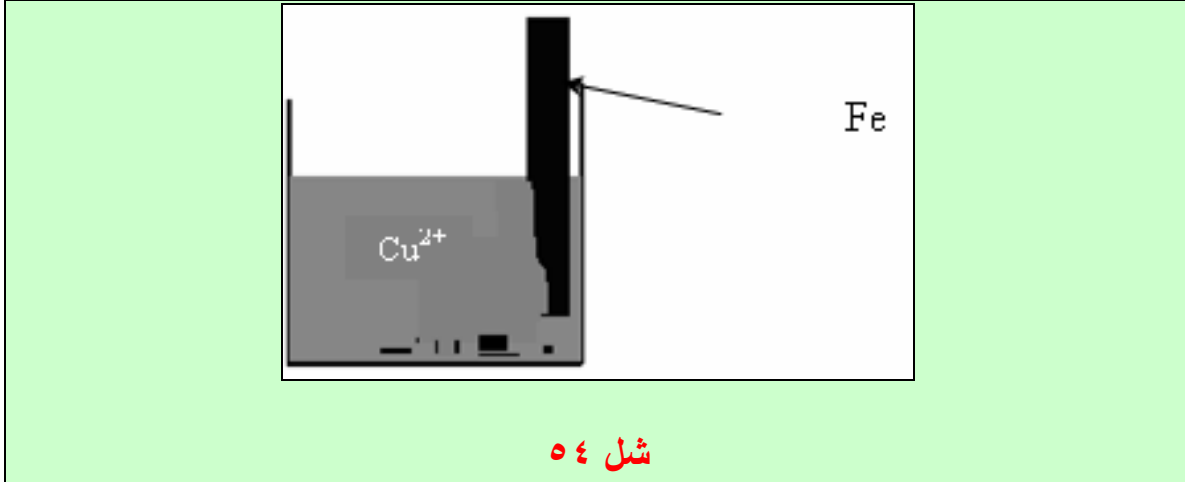
(١) عند غمس سلك من الحديد في محلول كبريتات النحاس (II) (شكل ٥٤)، وبما أن :

 $E_{\text{Fe}}^{\circ} < E_{\text{Cu}}^{\circ}$ ، فالحديد أكثر سالبية من النحاس لذلك سيتأكسد متحولاً الى أيونات ذائبة في

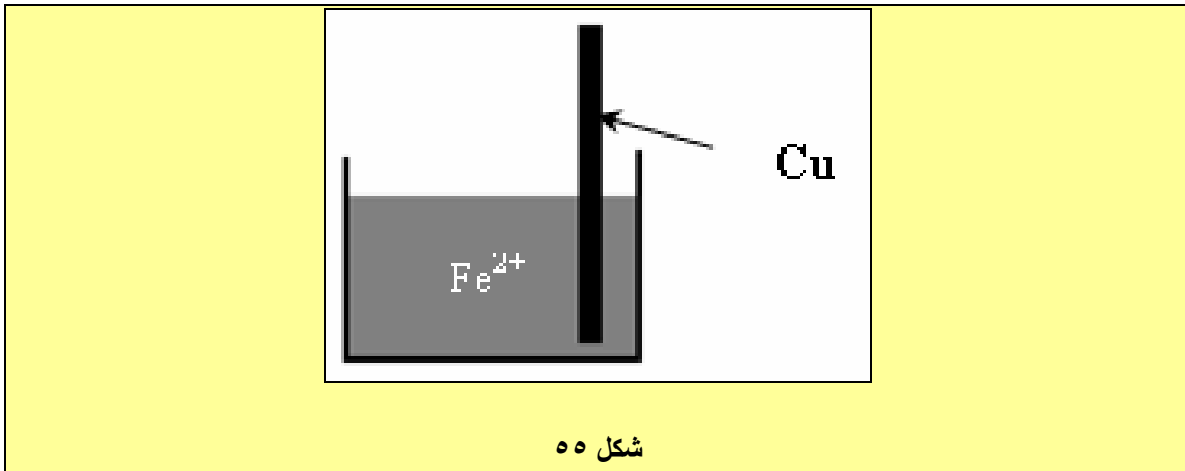
المحلول فينقص وزنه مع الزمن.

## الفصل العاشر: الكيمياء الكهربائية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري



(٢) غمس سلك من النحاس في محلول كبريتات الحديد (II) (شكل ٥٥)، و بما أن :  
 $E_{Cu}^{\circ} > E_{Fe}^{\circ}$  ، فالنحاس له جهد اختزال أكبر من الحديد لذلك لن يحدث شيء لسلك  
 النحاس.

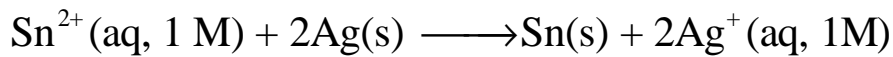


## مثال (٣٠)

إذا علمت أن الجهدين القياسيين لقطبي الفضة والقصدير هما :

$$(E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.80 \text{ V}, E_{\text{Sn}}^{\circ} = - 0.14 \text{ V})$$

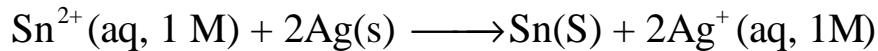
فأجر الحسابات اللازمة لتبين هل التفاعل التالي سيكون تلقائياً أم لا عند الشروط المذكورة:



## الحل

نعتمد في تحديد المصعد والمهبط على المعادلة ثم نحسب جهد الخلية فإذا كانت قيمته بالسالب فإن التفاعل غير تلقائي، وإذا كانت قيمته بالموجب فالتفاعل تلقائي.

ومن المعادلة :



فإن القصدير يحدث له اختزال (مهبط) بينما الفضة يحدث لها أكسدة (مصعد).

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Sn}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Ag}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = - 0.14 - (0.8) = - 0.94 \text{ V}$$

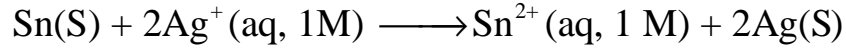
وهذا يعني أن التفاعل السابق لن يحدث (لأنه غير تلقائي).



## الفصل العاشر: الكيمياء الكهربائية

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

وبالتالي فإن التفاعل التلقائي هو عكس التفاعل السابق :



ويكون جهد الخلية لهذا التفاعل :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Ag}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Sn}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.8 - (-0.14) = +0.94 \text{ V}$$

### مثال (٣١)

إذا علمت جهود الإختزال القياسية التالية : ( $E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.80 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Sn}}^{\circ} = -0.140 \text{ V}$ )

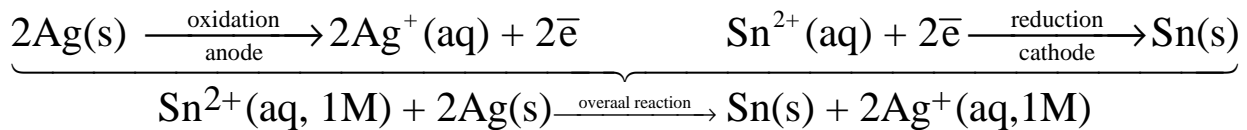
وكان لديك التفاعل التالي :  $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}, 1\text{M}) + 2\text{Ag(s)} \longrightarrow \text{Sn(s)} + 2\text{Ag}^+(\text{aq}, 1\text{M})$

(أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال للتفاعل الكلي السابق.

(ب) احسب جهد الخلية وفقاً للتفاعل أعلاه. ثم بين هل هذا التفاعل تلقائي أو لا.

### الحل

(أ)



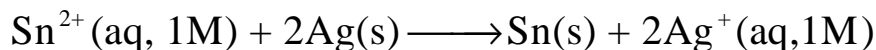
(ب) لحساب جهد الخلية نحدد من التفاعلات السابقة المصعد (anode) والمهبط (cathode) ثم نطبق العلاقة المعروفة :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Sn } (E_{\text{Sn}}^{\circ} = -0.140 \text{ V})} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Ag } (E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.80 \text{ V})}$$

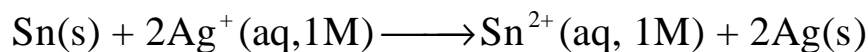
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = (-0.140 \text{ V}) - (0.80 \text{ V})$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.94 \text{ V}$$

وبما أن جهد الخلية القياسي المحسوب ذا قيمة سالبة، فإن التفاعل :



غير تلقائي، وإنما التفاعل التلقائي هو عكسه أي :



أي أن القصدير هو الذي يتأكسد (يذوب)، بينما تختزل أيونات الفضة (تترسب). وتكون

حينئذ قيمة جهد الخلية لهذا التفاعل :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Ag } (E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.80 \text{ V})} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Sn } (E_{\text{Sn}}^{\circ} = -0.140 \text{ V})}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = (0.80 \text{ V}) - (-0.140 \text{ V})$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = +0.94 \text{ V}$$

## مثال (٣٢)

Consider the following galvanic cell (Fig. 56)

- What is the quantitative change in the cell voltage on increasing the ion concentrations in the anode compartment by a factor of 10?
- What is the quantitative change in the cell voltage on increasing the ion concentrations in the cathode compartment by a factor of 10?

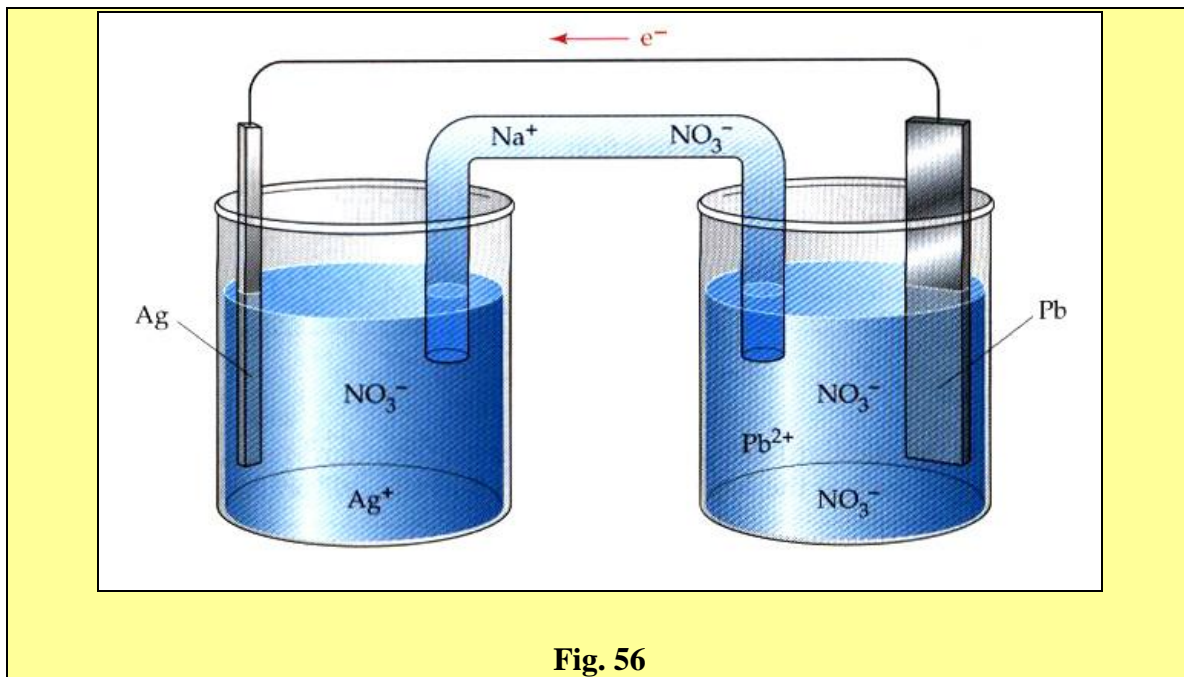
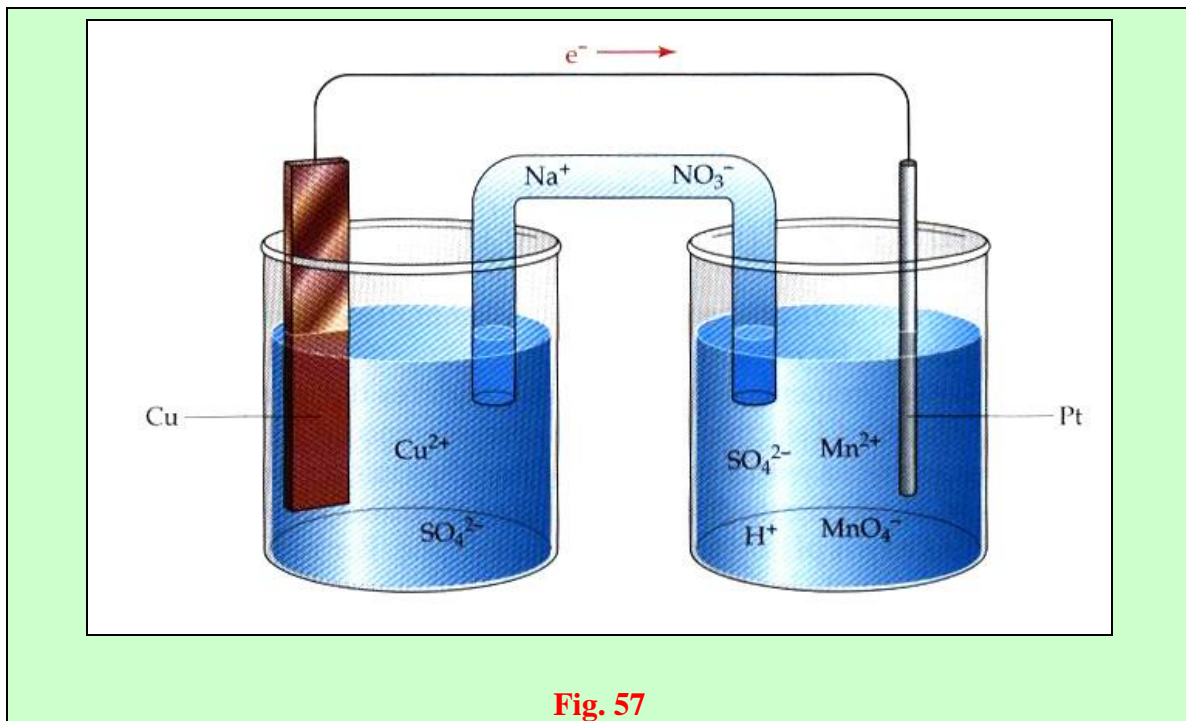


Fig. 56

## مثال (٣٣)

Consider the following galvanic cell (Fig 57) :

- What is the quantitative change in the cell voltage on decreasing the ion concentrations in the anode compartment by a factor of 100?
- What is the quantitative change in the cell voltage on decreasing the ion concentrations in the cathode compartment by a factor of 100?



## مثال (٣٤)

لديك جهود الإختزال القياسية التالية : ( $E_{Zn}^{\circ} = - 0.7628 \text{ V}$ ,  $E_{Cd}^{\circ} = - 0.4029 \text{ V}$ )

(أ) حدد المصعد والمهبط

(ب) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي

(ج) احسب جهد الخلية القياسي.

## الحل

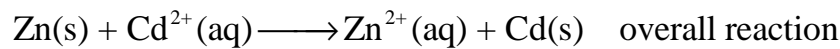
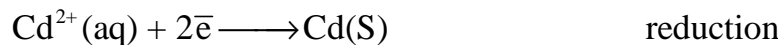
(أ) تحديد المصعد والمهبط :

المصعد هو القطب الذي جهد اختزاله أكثر سالبية وهو الخارصين، والمهبط هو القطب

الذي جهد اختزاله أكثر إيجابية وهو الكاديوم

$$\underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cd}} > \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}}$$

(ب) تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي :



ج) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cd}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.4029 - (-0.7628)$$

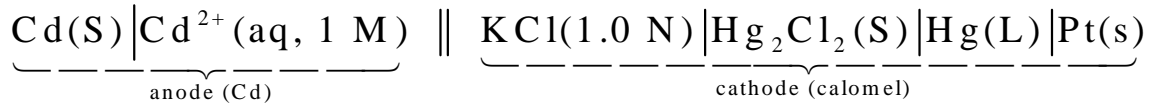
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = +0.3599 \text{ V}$$

مثال (٣٥)

لديك الخلية التالية :  $\text{Cd(S)} | \text{Cd}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ M}) || \text{KCl}(1.0 \text{ N}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{S}) | \text{Hg(L)} | \text{Pt(s)}$

فإذا علمت أن :  $E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.6830 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} = 0.2676 \text{ V}$

الحل



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{calomel}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cd}}$$

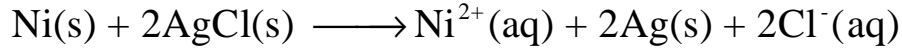
$$0.6830 = 0.2676 - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cd}}$$

$$\underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cd}} = 0.2676 - 0.6830$$

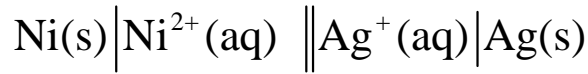
$$E_{\text{Cd}}^{\circ} = -0.4154 \text{ V}$$

## مثال (٣٦)

أكتب الخلية التالية بطريقة الترميز :

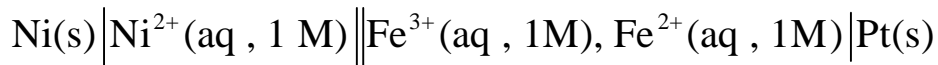


## الحل



## مثال (٣٧)

أكتب تفاعلات الخلية التالية :

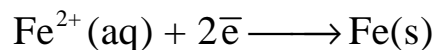


## الحل

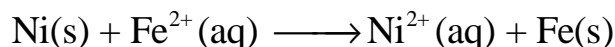
تفاعل الأكسدة :



تفاعل الإختزال :

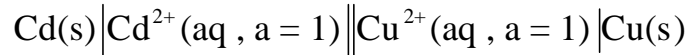


التفاعل الكلي للخلية :



### مثال (٣٨)

لديك الخلية التالية :



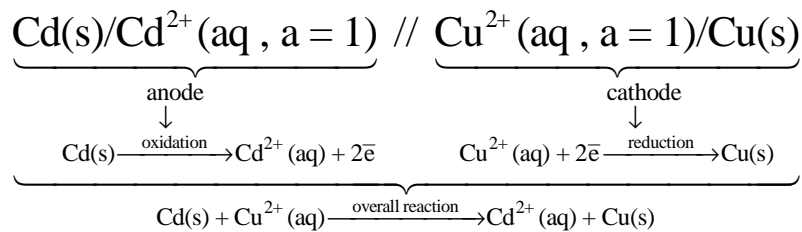
(أ) اكتب تفاعل الخلية الكلي

(ب) احسب جهد الخلية القياسي إذا علمت أن جهود الإختزال القياسية

$$(E_{\text{Cd}}^{\circ} = - 0.4029 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V})$$

### الحل

(أ)



(ب) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cu}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cd}}$$

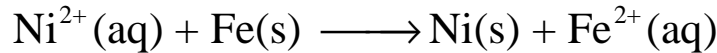
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.337 - (- 0.4029)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.7399\text{V}$$



## مثال (٣٩)

أرسم تخطيطاً لخلية جلفانية يحدث فيها التفاعل التالي :



(أ) بين الكاثود (المهبط) والأنود (المصعد).

(ب) بين الشحنات على الأقطاب.

(ج) بين اتجاه سريان الإلكترونات.

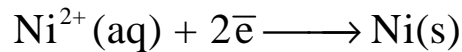
(د) احسب جهد الخلية إذا علمت أن تراكيز الأيونات يساوي (1 M) وجهود الإختزال

القياسية هي: ( $E_{\text{Fe}}^{\circ} = -0.44 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Ni}}^{\circ} = -0.25 \text{ V}$ )

## الحل

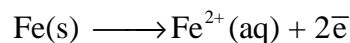
(أ) الكاثود (المهبط) : هو القطب الذي تحدث عنده عملية الإختزال (اكتساب

الإلكترونات):



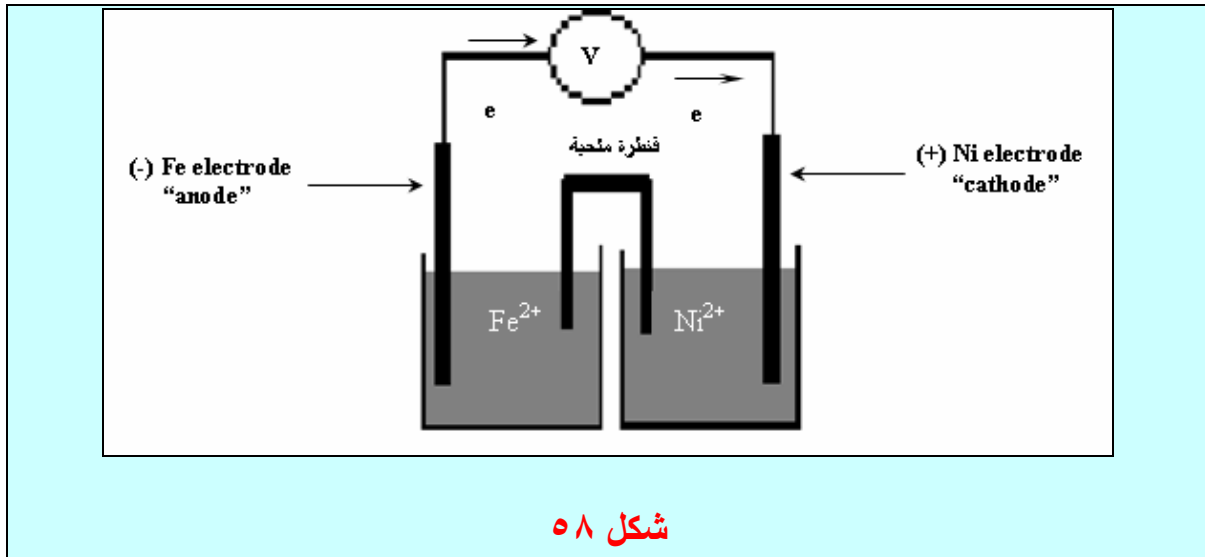
وبالتالي فقطب النيكل يمثل المهبط لأن عملية الإختزال تمت على سطحه.

الأنود (المصعد) : هو القطب الذي يحدث له (أو عنده) عملية فقد للإلكترونات (أكسدة).



وبالتالي فإن قطب الحديد يمثل المصعد الذي يحدث له أكسدة وتصدع عليه الإلكترونات لتسير في الدائرة الخارجية.

(ب و ج) : الشحنات واتجاه سير الإلكترونات يوضحه الشكل ٥٨ التالي :



شكل ٥٨

(د) حساب جهد الخلية عند تراكيز أيونات تساوي الوحدة :

بتطبيق معادلة نيرنست :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

$$E_{\text{cell}} = \left( \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Ni}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Fe}} \right) - \frac{RT}{ZF} \ln (1)$$

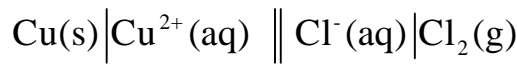
$$E_{\text{cell}} = (-0.25 - (-0.44)) - 0$$

$$E_{\text{cell}} = 0.19 \text{ V}$$

ومنه يتضح أنه عند التراكيز المتساوية من الأيونات فلا حاجة لتطبيق معادلة نيرنست لأن  $(\ln Q)$  في هذه الحالة سيساوي صفرأ ( $\ln 1 = 0$ ) وبالتالي فإن جهد الخلية هو نفسه جهد الخلية القياسي ( $E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ}$ ).

### مثال (٤٠)

لديك الخلية التالية :

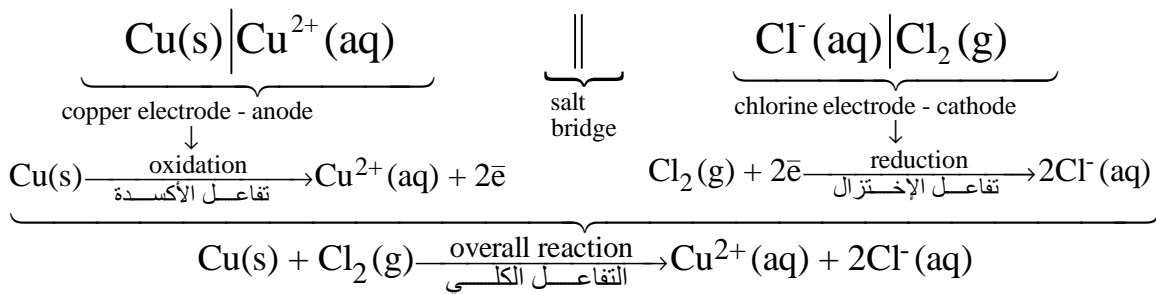


فإذا علمت أن الجهود الإختزالية القياسية هي : ( $E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Cl}_2}^{\circ} = 1.3595 \text{ V}$ )

أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي.

ب) احسب جهد الخلية القياسي.

### الحل



$$E_{\text{Cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Cl}_2}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Cu}}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{Cell}}^{\circ} = 1.3595 - 0.337$$

$$E_{\text{Cell}}^{\circ} = 1.0225 \text{ V}$$

## مثال (٤١)

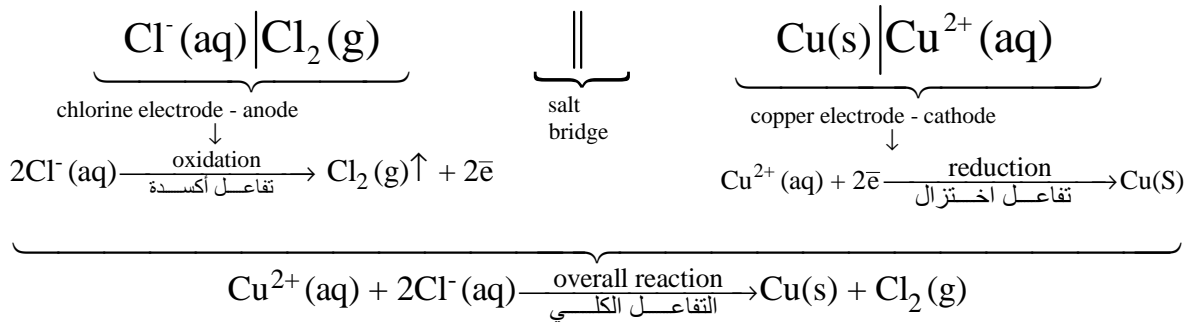
لديك الخلية التالية :  $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq}) // \text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$

فإذا علمت أن الجهود الإختزالية القياسية هي :  $(E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V}, E_{\text{Cl}_2}^{\circ} = 1.3595 \text{ V})$

أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي.

ب) احسب جهد الخلية القياسي

## الحل



$$E_{\text{Cell}}^{\circ} = E_{\text{Cathode}}^{\circ} - E_{\text{Anode}}^{\circ} \Rightarrow E_{\text{Cell}}^{\circ} = 0.337 - 1.3595 = - 1.0225 \text{ V}$$

يلاحظ من قيمة جهد الخلية أن التفاعل غير تلقائي لأن جهد الخلية بالسالب، وبالتالي

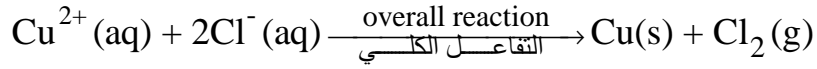
فانتقال الإلكترونات من الكلور الى النحاس لن يتم إلا عندما يمد بكمية كافية من الطاقة.

وعند توصيل تيار خارجي بجهد أكبر قليلاً من جهد الخلية الأولى (1.0225 V) فإن

الإلكترونات سوف تتدفق بالاتجاه المعاكس، وعندئذ يحدث التفاعل التالي :

## الفصل العاشر: الكيمياء الكهربائية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري



ولكن إذا كان الجهد الخارجي أقل من جهد الخلية الفولتية (1.0225V) فإن التحليل الكهربائي لكلوريد النحاس لن يحدث.

### مثال (٤٢)

خلية مؤلفة من قطب فضة/ نحاس، فإذا علمت أنه في خلية جلفانية فإن النحاس يمثل المصعد والفضة تمثل المهبط.

(أ) مثل الخلية بالرسم التخطيطي وبالترميز.

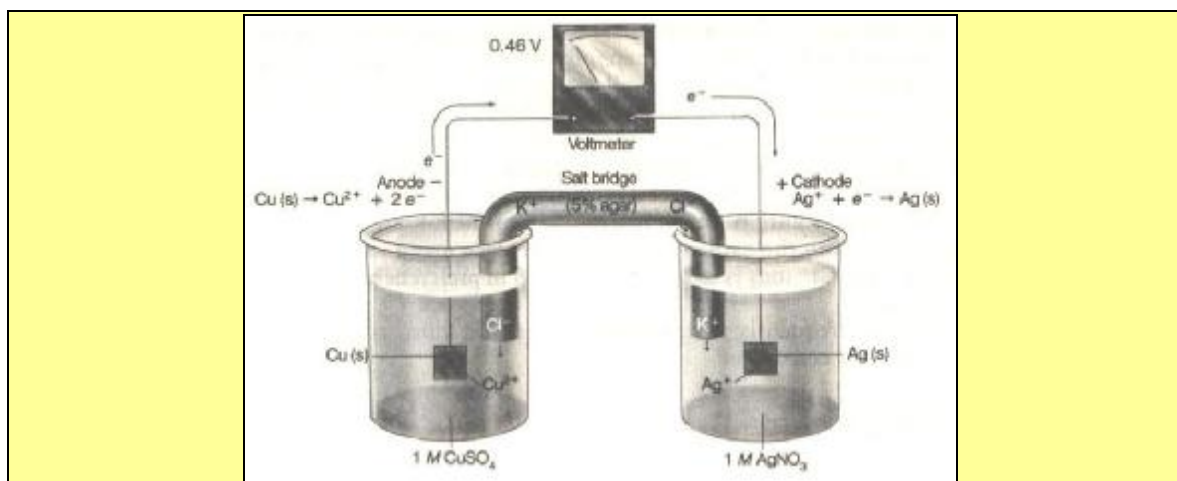
(ب) اكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي.

(ج) احسب جهد الخلية القياسي إذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

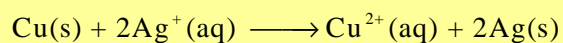
$$\left( E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = 0.799 \text{ V}, E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V} \right)$$

### الحل

الشكل ٥٩ يمثل الرسم التخطيطي لخلية جلفانية تتألف من قطبي نحاس وفضة.



**Fig. 59 :** The copper/silver voltaic cell utilizes the reaction :



The potential of this cell is 0.46 volt.

## العلاقة بين الجهد والتركيز "معادلة نيرنست"

## The Relationship Between Potential and Concentration

الجهد القياسي للقطب ( $E^{\circ}_{\text{Electrode}}$ ) الموجود في جدول السلسلة الكهروكيميائية يكون مقصوراً على التركيز (الفعالية) المساوية للوحدة، وفي حالة الغازات اقتصر على الضغوط المساوية لجو واحد (1 atm).

ويختلف الجهد للقطب باختلاف التركيز أو الضغط عن الوحدة، ويعطى حينئذ جهد القطب الرمز (E)

وعندما يكون التركيز غير الوحدة فإنه يمكن حساب جهد القطب ( $E_{\text{Electrode}}$ ) أو جهد الخلية ( $E_{\text{Cell}}$ ) باستخدام معادلة وولتر نيرنست والمعروفة بمعادلة نيرنست (Nernst Equation) وفيها يحسب جهد القطب بالعلاقة :

$$E_{\text{Electrode}} = E^{\circ}_{\text{Electrode}} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

أما جهد الخلية فيحسب بالعلاقة :

$$E_{\text{Cell}} = \underbrace{E^{\circ}_{\text{Cell}}}_{E^{\circ}_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cathode}} - E^{\circ}_{\text{Anode}}} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

وبشكل عام فإن جهد (القطب أو الخلية) يحسب من العلاقة :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

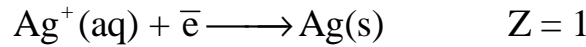
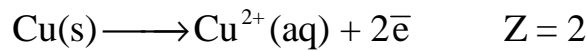
حيث :

$$R : \text{ ثابت الغازات العام} = 8.314 \text{ J/K.mol} = 8.314 \text{ volt. coulomb/K. mol}$$

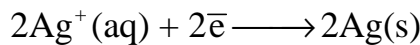
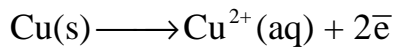
$$T : \text{ درجة الحرارة المطلقة} = (273 + ^\circ\text{C})$$

F : ثابت فاراداي ويساوي تقريباً  $96500 \text{ C}$  حيث C تعني كولوم وهي وحدة قياس لكمية الكهرباء.

Z : عدد الإلكترونات المنتقلة (المشاركة في نصف التفاعل (المفقودة أو المكتسبة) وتختلف من تفاعل لآخر. وفي حالة تطبيق معادلة نيرنست على التفاعل الكلي فإن (Z) تعبر عن العدد النهائي بعد توحيد (Z) في نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال.

**مثال (٤٣)**

بينما عند تطبيق معادلة نيرنست على التفاعل الكلي فإن (Z) تكون للتفاعل الكلي بعد توحيد عدد الإلكترونات في كلا المعادلتين :



ln : اللوغاريتم الطبيعي =  $2.303 \log$  (2.303 اللوغاريتم العشري).

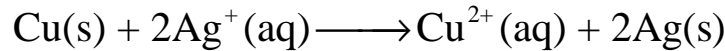


Q : ثابت التوازن اللحظي أو التركيزي (رائز التفاعل) =

$$\left( \frac{[\text{حاصل ضرب تركيز النواتج}]^x}{[\text{حاصل ضرب تركيز المتفاعلات}]^y} \right)$$

حيث (x, y) هي المعاملات الموجودة في المعادلة والتي تسبق المواد المتفاعلة والنتيجة.

**مثال (٤٤)**

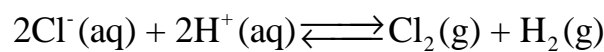


$$Q = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

ونلاحظ أن تراكيز المواد الصلبة لم تتضمنها قيمة رائز التفاعل لأنها ثابتة ومتضمنة في قيمة الثابت.

ويمكن أن يعبر عن رائز التفاعل بدلالة الضغوط الجزئية في حالة التفاعلات التي تشترك فيها مواد غازية .

**مثال (٤٥)**



$$Q = \frac{[\text{Cl}_2][\text{H}_2]}{[\text{Cl}^-]^2[\text{H}^+]^2} = \frac{P_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{[\text{Cl}^-]^2[\text{H}^+]^2}$$

### استنتاج معادلة نيرنست :

من علاقة جيبس - هيلمهولتز التي درستها في فصل الثيرموديناميك الكيميائي :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

وبالتعويض بـ  $E$  :

$$\Delta G = - Z E F$$

$$\Delta G^\circ = - Z E^\circ F$$

وبالتعويض بالعلاقتين السابقتين في العلاقة  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$  نحصل على :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$- Z E F = - Z E^\circ F + RT \ln Q$$

$$\frac{- Z E F}{- Z F} = \frac{- Z E^\circ F}{- Z F} + \frac{RT \ln Q}{- Z F}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{ZF} \ln Q \quad (\text{Nernst Equation})$$

### تبسيط معادلة نيرنست (معادلة نيرنست عند 25 °C)

عند درجة حرارة (25 °C = 298 K)، وتحويل (ln Q = 2.303 log Q) :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

$$E = E^\circ - \frac{(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) \times (298.15 \text{ K}) \times (2.303)}{Z \times (96500 \text{ C})} \log Q$$

$$\Rightarrow E = E^\circ - \frac{0.0592 \text{ V}}{Z} \log Q$$

وبالتالي عند حل مسائل تعتمد على معادلة نيرنست (عند درجة حرارة 25 °C) فإننا نستخدم المعادلة :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

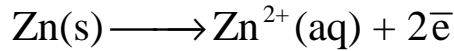
أو المعادلة المختصرة :

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{Z} \log Q$$

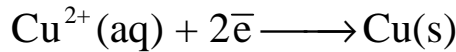
**ملحوظة على Q :**

(1) تراكيز السوائل أو الجوامد النقية تحذف عند التعبير عن Q

**مثال (٣٤)**



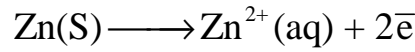
$$Q = \frac{(a_{\text{Zn}^{2+}})}{1} = (a_{\text{Zn}^{2+}})$$



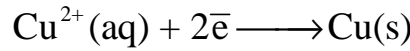
$$Q = \frac{1}{(a_{\text{Cu}^{2+}})}$$

حيث (a) تعبر عن التركيز بالفعالية.

(٢) يمكن استخدام التراكيز المولارية ويرمز لها بالقوسين [ ] بدل التعبير بالفعالية (a) في المحاليل المخففة حيث يكون عادة الفرق طفيفاً بين استخدام التركيز المولاري والفعالية :



$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{1}$$



$$Q = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

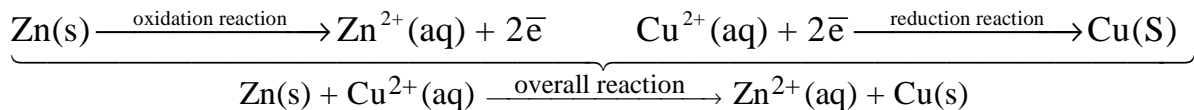
### مثال (٤٦)

احسب جهد الخلية المكونة من خلية مماثلة لخلية دانيال ولكن عند تركيز قدره (0.001M) من أيونات الخارصين. اعتبر تركيز أيونات النحاس تساوي (1 M)، ودرجة الحرارة (298 K).

علماً بأن جهود الإختزال القياسية للأقطاب : ( $E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.7628 \text{ V}$ )

### الحل

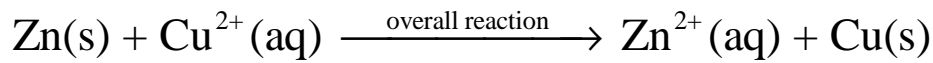
أولاً معادلة التفاعل الكلي هي :



و بتطبيق معادلة نيرنست لحساب جهد الخلية للتفاعل الكلي :

$$E_{\text{Cell}} = \underbrace{E_{\text{Cell}}^{\circ}}_{E_{\text{Cell}}^{\circ} = E_{\text{Cathode}}^{\circ} - E_{\text{Anode}}^{\circ}} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

و عند تطبيق درجة الحرارة (25 °C) يمكن استخدام المعادلة المبسطة :



$$E_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{Cell}}^{\circ}}_{E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}} - \frac{0.0591}{Z} \log Q$$

$$E_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{Cell}}^{\circ}}_{E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.337 - (-0.7628) = 1.10} - \frac{0.0591}{Z = 2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E_{\text{cell}} = 1.10 - \frac{0.0591}{2} \log \left( \frac{0.001}{1} \right)$$

$$E_{\text{cell}} = 1.10 - (0.02955 \log 0.001)$$

$$E_{\text{cell}} = 1.10 - (0.02955 \times (-3))$$

$$E_{\text{cell}} = 1.10 + 0.08865$$

$$E_{\text{cell}} = 1.18865 \text{ V}$$

$$E_{\text{cell}} = 1.19 \text{ V}$$

ومن هذا المثال يتضح أن جهد الخلية:

- القياسي يساوي ( $E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.10 \text{ V}$ ) عندما تكون التراكيز :

$$([\text{Zn}^{2+}] = 1 \text{ M}, [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M})$$

• ولكن عند تغيير التركيز الى ( $[Zn^{2+}] = 0.001 \text{ M}$ ,  $[Cu^{2+}] = 1 \text{ M}$ ) فإن جهد الخلية يساوي:

$$(E_{\text{cell}} = 1.19 \text{ V})$$

مما يعني أن جهد هذه الخلية يمكن زيادته بزيادة تركيز المواد المتفاعلة ( $Cu^{2+}$ ) أو

تقليل تركيز المواد الناتجة ( $Zn^{2+}$ ) أو كليهما.

والجدول (٢) يوضح تأثير تغيير تركيز أيوني ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) على جهد الخلية :

**جدول (٢) تغير جهد الخلية (Zn – Cu) مع تغير تركيز كل من أيوني الخارصين والنحاس عند درجة الحرارة (298 K)**

$[Cu^{2+}], \text{M}$	$[Zn^{2+}], \text{M}$	$[Cu^{2+}]/[Zn^{2+}]$
0.1	100	1.16
1.0	10	1.13
0.1	10	1.13
1.0	1	1.10
0.10	1	1.10

### مثال (٤٧)

ما النسبة بين تركيزي ( $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) التي عندها تكون خلية دانيال قد اضمحلت.

افترض أن درجة حرارة الغرفة (298 K).

### الحل

كون الخلية اضمحلت فإن هذا يعني أن جهدها يساوي صفراً ( $E_{\text{cell}} = 0$ ) وبالتالي :

$$E_{\text{Cell}} = \underbrace{E_{\text{cell}}^{\circ}}_{E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}} - \frac{0.0592}{Z} \log Q$$

$$E_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{cell}}^{\circ}}_{E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.337 - (-0.7628) = 1.10} - \frac{0.0592}{Z=2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$0 = 1.10 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \Rightarrow 1.10 = \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$1.10 = 0.0296 \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \Rightarrow \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{1.10}{0.0296}$$

$$\log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 37.162 \Rightarrow \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1.45 \times 10^{37}$$

**مثال (٤٨)**

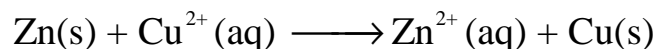
احسب جهد الخلية التالية :



علماً بأن جهود الإختزال القياسية هي : ( $E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0.76 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.34 \text{ V}$ )

**الحل**

أولاً نكتب التفاعل الكلي للخلية :



ثم نحسب قيمة  $Q$  كما يلي :

$$Q = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$Q = \frac{(0.1)}{(0.2)}$$

حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{cell}^{\circ} = \underbrace{E_{Cu}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{Zn}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

$$E_{cell}^{\circ} = 0.34 \text{ V} - (-0.76) = 1.1 \text{ V}$$

وبالتطبيق في معادلة نيرنست عند درجة حرارة 25 °C :

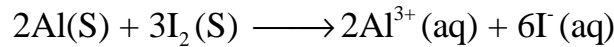
$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

$$E_{cell} = 1.1 - \frac{(8.314 \text{ J/K.mol}) \times (298 \text{ K})}{2 \times 96500} \ln \left( \frac{0.1}{0.2} \right)$$

$$E_{cell} = 1.109 \text{ V}$$

مثال (٤٩)

احسب مقدار الجهد للخلية التي يحدث بها التفاعل التالي :



علماً بأن التراكيز :  $[Al^{3+}] = 0.1 \text{ mol/L}$ ,  $[I^{-}] = 0.01 \text{ mol/L}$

وجهد الاختزال القياسية :  $(E_{Al}^{\circ} = -1.66 \text{ V}$ ,  $E_{I_2}^{\circ} = 0.54 \text{ V})$ .



### الحل

١- نحسب جهد الخلية القياسي

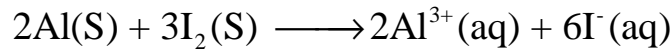
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{I}_2}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Al}}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.54 - (-1.66)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 2.2\text{V}$$

٢- من خلال التفاعل الكلي فإن عدد الإلكترونات المشاركة في التفاعل هو (Z = 6)

٣- حساب Q :



$$Q = [\text{Al}^{3+}]^2 \times [\text{I}^{-}]^6$$

$$Q = (0.1)^2 \times (0.01)^6$$

ويمكن حساب جهد الخلية بتطبيق معادلة نيرنست :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

$$E_{\text{cell}} = 2.2 - \frac{(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) \times (298 \text{ K})}{6 \times 96500} \ln (0.1)^2 \times (0.01)^6$$

$$E_{\text{cell}} = 2.34 \text{ V}$$

**مثال (٥٠)**

خلية كهروكيميائية تتكون من قطب فضة مغمور في محلول كبريتات الفضة تركيزه (0.005 M)، وقطب نحاس مغمور في محلول كبريتات نحاس تركيزه (0.01 M)، فإذا

علمت أن جهود الإختزال القياسية : ( $E_{Ag}^{\circ} = 0.8 \text{ V}$ ,  $E_{Cu}^{\circ} = 0.34 \text{ V}$ )

(أ) أكتب التفاعلات الحادثة عند كل قطب.

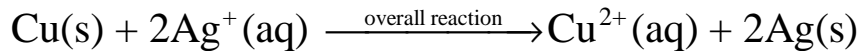
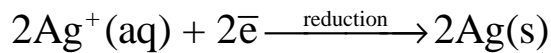
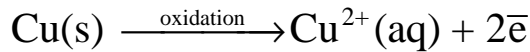
(ب) احسب جهد الخلية القياسي.

(ج) احسب رانز التفاعل.

(د) احسب جهد الخلية عند التراكيز المذكورة.

**الحل**

(أ) التفاعلات عند الأقطاب :



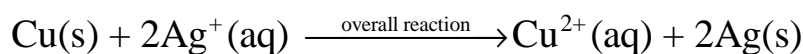
(ب) قيمة جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Ag}}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Cu}}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.8 - 0.34$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.46 \text{ V}$$

(ج) قيمة رانز التفاعل :



$$Q = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$Q = \frac{(0.01)}{(0.005)^2}$$

(د) حساب جهد الخلية عند التراكيز المعطاة :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

$$E_{\text{cell}} = 0.46 - \frac{(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) \times (298 \text{ K})}{2 \times 96500} \ln \left( \frac{0.01}{(0.005)^2} \right)$$

$$E_{\text{cell}} = 0.38 \text{ V}$$

## مثال (٥١)

التفاعل التالي يمثل خلية كهربية :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية  $(E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.34 \text{ V}, E_{\text{Cd}}^{\circ} = -0.43 \text{ V})$

(أ) احسب الجهد القياسي للخلية.

(ب) احسب جهد الخلية عند التراكيز :  $[\text{Cd}^{2+}] = 0.001 \text{ M}, [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M}$

(ج) احسب النسبة بين تركيزي أيونات الكادميوم والنحاس  $\frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$  عندما يؤول جهد الخلية

الى الصفر  $(E_{\text{cell}} = 0)$

## الحل

معادلة التفاعل :  $\text{Cd(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$

(أ) حساب الجهد القياسي للخلية :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Cu}}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Cd}}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.34 - (-0.43)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.77 \text{ V}$$

(ب) حساب جهد الخلية عند التراكيز المعطاة باستخدام معادلة نيرنست :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

$$E_{\text{cell}} = 0.77 - \frac{(8.314 \text{ J/K.mol}) \times (298 \text{ K})}{2 \times 96500} \ln \left( \frac{0.001}{1} \right)$$

$$E_{\text{cell}} = 0.859 \text{ V}$$

(ج) النسبة بين تركيزي  $\frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$  عندما يؤول جهد الخلية الى الصفر ( $E_{\text{cell}} = 0$ ):

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

$$0 = 0.77 - \frac{(8.314 \text{ J/K.mol}) \times (298 \text{ K})}{2 \times 96500} \ln Q$$

$$0 = 0.77 - 0.013 \ln Q$$

$$\ln Q = \frac{0.77}{0.013} = 59.23$$

$$Q = \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = e^{59.23} = 5.29 \times 10^{25}$$

**مثال (٥٢)**

لديك الخلية التالية :  $\text{Ag(s)} | \text{Ag}^+(\text{aq}, 0.1 \text{ M}) || \text{Pb}^{2+}(\text{aq}, 2 \text{ M}) | \text{Pb(s)}$

(أ) أكتب التفاعلات عند الأقطاب والتفاعل الكلي للخلية.

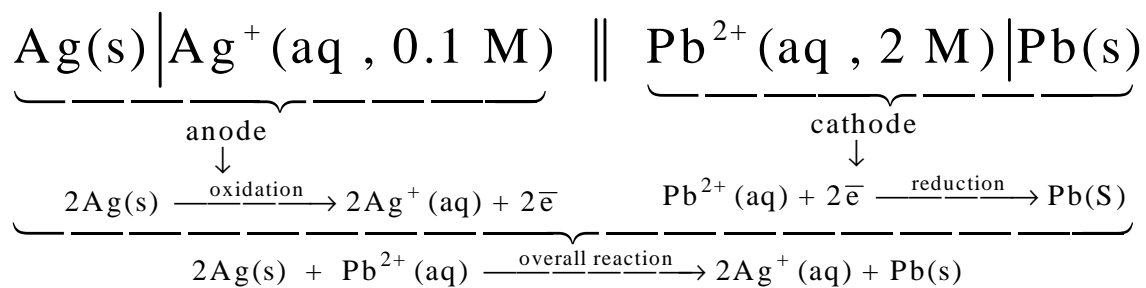
(ب) احسب الجهد القياسي للخلية، علماً بأن جهود الإختزال القياسية

$$(E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.8 \text{ V}, E_{\text{Pb}}^{\circ} = -0.13 \text{ V})$$

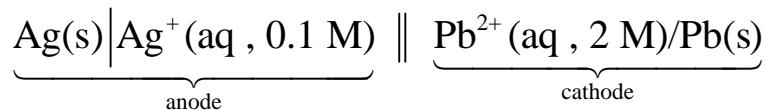
ج) عندما يكون ( $E_{\text{cell}} = 1.6 \text{ V}$ ) فاحسب  $[\text{Pb}^{2+}]$  في نصف خليته.

**الحل**

أ) تفاعلات الأقطاب والتفاعل الكلي للخلية :



ب) حساب الجهد القياس للخلية وفقاً للترميز :

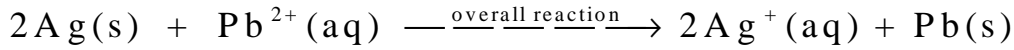


$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Pb}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Ag}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.13 - (+0.8)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.93 \text{ V}$$

(ج) حساب تركيز الرصاص عندما  $(E_{\text{cell}} = 1.6 \text{ V})$ :



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

$$1.6 = (-0.93) - \frac{(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) \times (298 \text{ K})}{2 \times 96500 \text{ C}} \ln Q$$

$$1.6 = -0.93 - 0.0128 \ln Q$$

$$0.0128 \ln Q = -0.93 - 1.6$$

$$\ln Q = \frac{-0.93 - 1.6}{0.0128}$$

$$\ln Q = \frac{-2.53}{0.0128}$$

$$\ln Q = -197.66$$

$$Q = 1.44 \times 10^{-86}$$

$$Q = \frac{[\text{Ag}^{+}]^2}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{(0.1)^2}{[\text{Pb}^{2+}]} = 1.44 \times 10^{-86}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 6.94 \times 10^{-83} \text{ M}$$

**مثال (٥٣)**

أ) احسب جهد الخلية المكونة من خلية دانيال ولكن عند تركيز قدره  $(0.001 \text{ M})$  من

أيونات الخارصين  $(\text{Zn}^{2+})$ ، اعتبر أن تركيز أيونات النحاس  $= 1 \text{ M}$

علمًا بأن:  $(R = 8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}, T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}, F = 96500 \text{ C})$

وجهد الإختزال القياسية هي:  $(E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V}, E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0.7628 \text{ V})$

(ب) ما النسبة بين تركيزي  $\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$  التي تكون عندها خلية دانيال قد اضمحلت (عند 25 °C).

### الحل

بتطبيق معادلة نيرنست :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$E_{\text{cell}} = \left( \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cu}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}} \right) - \frac{0.0591}{2} \log \left( \frac{0.001}{1} \right)$$

$$E_{\text{cell}} = ((0.337 - (-0.7628)) - \frac{0.0591}{2} \log \left( \frac{0.001}{1} \right))$$

$$E_{\text{cell}} = 1.0998 + 0.0888$$

$$E_{\text{cell}} = 1.1886 \text{ V}$$

وهذا يعني أن جهد الخلية في التراكيز السابقة قد زاد بمقدار (0.09 V) عن قيمة الجهد القياسي (1.1 V)، وهذا يعني أن التركيز للأيونات يؤثر في قيمة جهد الخلية زيادة (كما في مثالنا) أو نقصاً.

(ب) حساب النسبة بين تركيزي  $\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$  التي تكون عندها خلية دانيال قد اضمحلت (عند 25 °C):



اضمحلال الخلية يعني توقفها عن الشغل وهذا عند  $(E_{\text{cell}} = 0)$  ، وبالتالي لمعرفة النسبة

نستعمل معادلة نيرنست :

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$0 = 1.1 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \Rightarrow 1.1 = \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$\log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{1.1}{(0.0296)} = 37.16$$

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \text{shift log } 37.16 = 1.445 \times 10^{37}$$

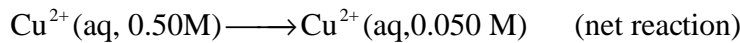
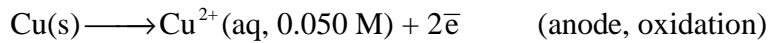
### خلايا التركيز

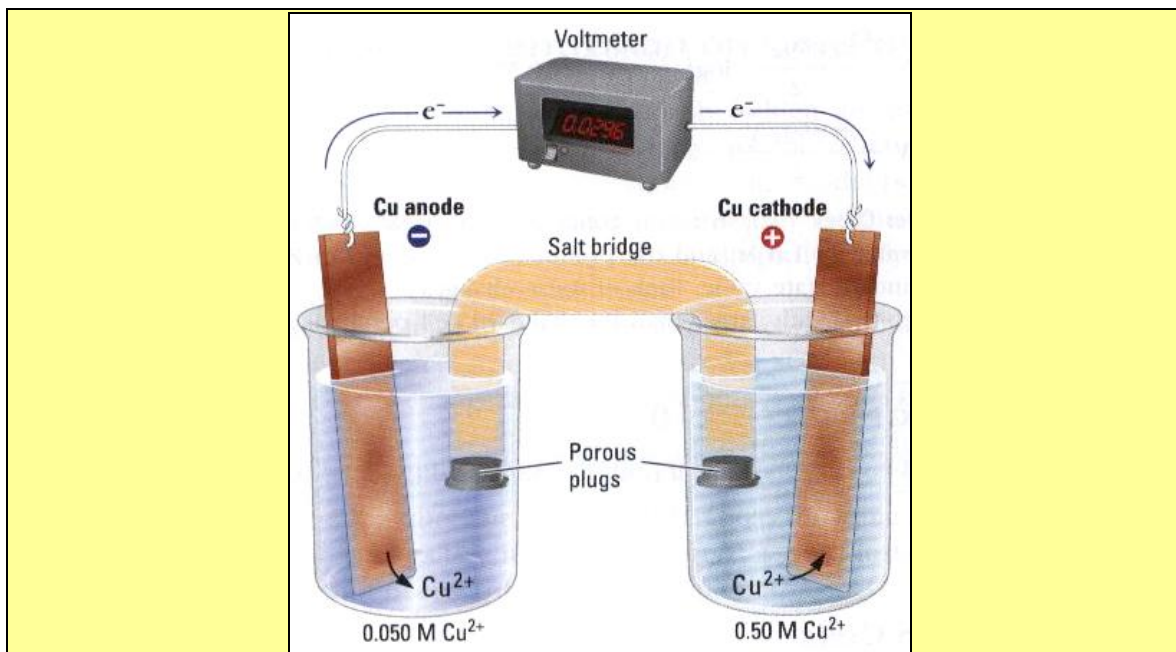
#### concentration Cells

الخلايا التي نوقشت لحد الآن لها تفاعلات مختلفة عند المصعد والمهبط. على كل حال، بسبب أن الجهد لخلية يعتمد على تراكيز المتفاعلات، فإنه يمكننا أن ننشئ (construct) خلية تستخدم نفس الأصناف في كلا منطقتي المصعد والمهبط لكن عند تراكيز مختلفة. خلية التركيز هي خلية فيها الجهد يولد بسبب اختلاف التراكيز.

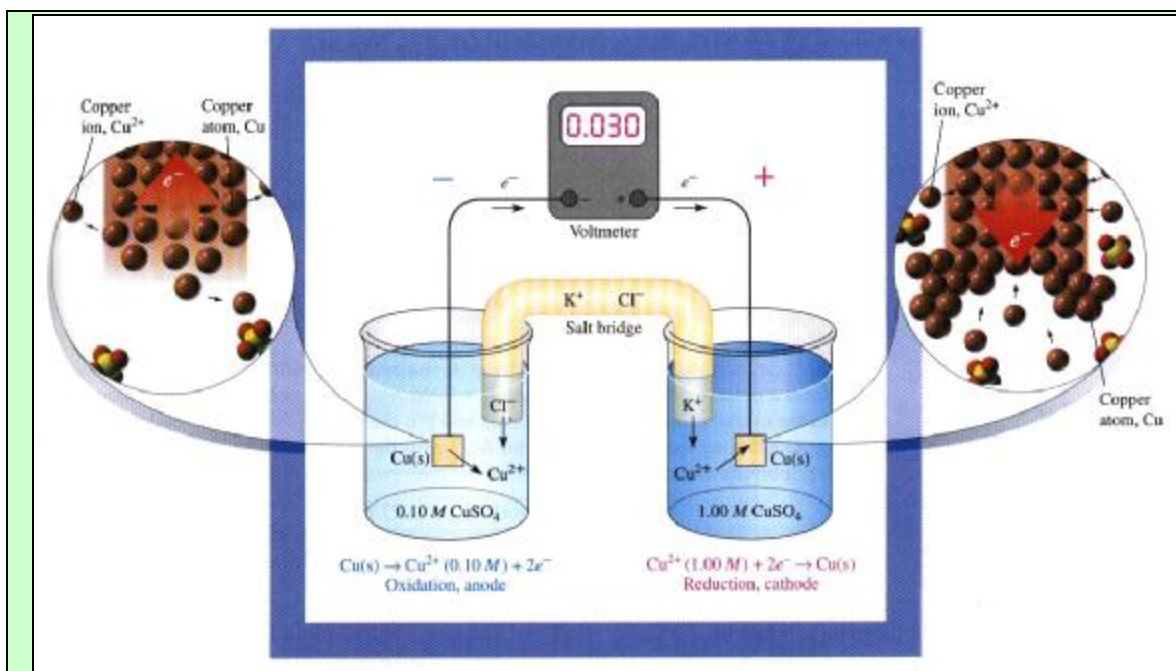
تأمل خلية تركيز مصممة من نصفي التفاعل متطابقين  $Cu/Cu^{2+}$  في قسمين منفصلين (separated compartments) كما في الشكل ٦٠، ٦١ :

إذا حدثت نفس نصفي التفاعل في كلا القسمين عند الظروف القياسية من التراكيز (1 M) فإن جهد كلا القطبين سيكون نفسه ( $E^\circ = + 0.337 V$ ) ، لذلك فإن جهد الخلية سيكون صفراً (لأنه لا يوجد فرق في الجهد، فرق الجهد يساوي صفراً). على كل حال، فإنه في خلايا التركيز نصفي التفاعل يكونان نفسهما لكن التراكيز في كل نصف تكون مختلفة. دعنا نأخذ على سبيل المثال تراكيز أيونات نحاس مقدارها (0.050 M) في نصف خلية الأنود، و (0.50 M) في نصف خلية الكاثود. نصفي التفاعل يكون على النحو التالي :





**Fig. 60** : Concentration cell based on  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  half-reactions. The cell has a positive net cell voltage and operates because the concentrations of  $\text{Cu}^{2+}$  ion are different in the two half-reaction compartments.



**Fig. 70** : The concentration cell  $\text{Cu(s)}|\text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 0.10 \text{ M})||\text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1.00 \text{ M})|\text{Cu(s)}$  The overall reaction lowers the  $[\text{Cu}^{2+}]$  concentration in the more concentrated solution and increases it in the more dilute solution.

## مثال (٥٤)

احسب جهد خلية التركيز السابقة .

## الحل

جهد الخلية السابقة يحسب من معادلة نيرنست كما يلي :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{dilute}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{concentrated}}}$$

$$E_{\text{cell}} = 0 - 0.0296 \log \frac{0.050 \text{ M}}{0.50 \text{ M}}$$

$$E_{\text{cell}} = 0 - 0.0296 \log (10^{-1})$$

$$E_{\text{cell}} = 0 - 0.0296 \times (-1.00)$$

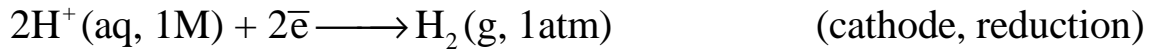
$$E_{\text{cell}} = 0.0296 \text{ V}$$

وبالتالي فإن جهد الخلية الكلي يحدد بواسطة النسبة بين تركيزات أيونات النحاس في نصفي تفاعل الخلية. القيمة (0.0296 V) هي جهد الخلية عندما تكون التراكيز لأيونات النحاس عند الحالات الابتدائية (0.050 M) و (0.050 M). وعندما تعمل الخلية فإن تركيز أيونات النحاس في كل نصف خلية سيتغير – بحيث يزداد التركيز المخفف ويقل التركيز في نصف الخلية المحتوية على تركيز عال. وأخيراً، فإن كلا التركيزين يصبح متساو ويصبح جهد الخلية صفراً عندئذ.

## قياس الأس الهيدروجيني

## Measurement of pH

تركيز أيونات  $H^+$  في محلول يمكن قياسه باستخدام مفاهيم خلية التركيز. تأمل خلية تركيز تتألف من نصف تفاعل خلية  $H_2/H^+$ . ومنطقة المهبط تحوي قطب هيدروجين قياسي، ومنطقة المصعد تحوي نفس القطب في اتصال مع محلول  $H^+$  مجهول التركيز. نصف تفاعلات الخلية والتفاعل الكلي الذي يمكن أن يحدث هو :



الجهد القياسي للخلية سيكون صفراً ( $E^\circ = 0$ )، ونظراً لأن نصفي الخلية لهما تركيز

مختلف لذلك فإن جهد الخلية ( $E_{\text{cell}}$ ) لا يكون صفراً.

ولتحليل الخلية أكثر نستخدم معادلة نيرنست ( $n = 2$ ):

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{H}^+]_{\text{unknown}}^2}{[\text{H}^+]_{\text{standard}}^2}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{standard}} = 1 \text{ M and } E_{\text{cell}}^{\circ} = 0, \text{ so}$$

$$E_{\text{cell}} = -\frac{0.0592}{2} \log [\text{H}^+]_{\text{unknown}}^2$$

since  $\log x^2 = 2 \log x$ ,

$$E_{\text{cell}} = \frac{-0.0592}{2} \times 2 \log [\text{H}^+]_{\text{unknown}}$$

$$E_{\text{cell}} = -0.0592 \times \log [\text{H}^+]_{\text{unknown}}$$

Because  $-\log [\text{H}^+] = \text{pH}$ , the final expression is:

$$E_{\text{cell}} = 0.0592 \times \left[ -\log [\text{H}^+]_{\text{unknown}} \right]$$

$$E_{\text{cell}} = 0.0592 \text{ pH}$$

Therefore, by measuring  $E_{\text{cell}}$ ,  $\text{pH}_{\text{unknown}}$  can be measured.

حيث :

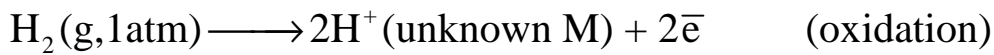
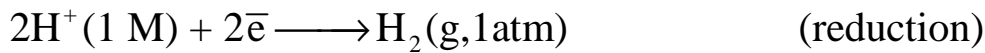
$$\text{pH}_{\text{unknown}} = \frac{E_{\text{cell}}}{0.0592}$$

## مثال (٥٥)

لديك خلية تركيز تتألف من قطبي هيدروجين، والتي يمكن استخدامها لقياس pH. أحد نصفي الخلية يتألف من قطب الهيدروجين القياسي، والآخر مع اتصال مع محلول له pH مجهولة. فإذا كان  $H^+$  المجهول أقل من (1.0 M) (وهذا صحيح بشكل عام)، لذلك فإن الإختزال سيتم عند القطب القياسي ويكون هو المهبط، والأكسدة ستحدث في قطب الهيدروجين الغير قياسي (المصعد). فإذا كان جهد الخلية المقاس (0.366 V). ما هو pH للمحلول المجهول عند درجة حرارة  $25\text{ }^\circ\text{C}$  ؟

## الحل

نكتب أولاً نصفي التفاعل والتفاعل الكلي للخلية على النحو التالي :



و بتطبيق معادلة نيرنست عند درجة حرارة (25 °C) :

$$E_{\text{cell}} = - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{H}^+]_{\text{unknown}}^2}{[\text{H}^+]^2}$$

$$0.366 = - \frac{0.0592}{2} \lg [\text{H}^+]_{\text{unknown}}^2$$

$$0.366 = - \frac{0.0592}{2} \times 2 \log [\text{H}^+]_{\text{unknown}}$$

$$0.366 = - 0.0592 \log [\text{H}^+]_{\text{unknown}}$$

$$0.366 = 0.0592 \left( - \log [\text{H}^+]_{\text{unknown}} \right)$$

$$0.366 = 0.0592 \text{ pH}_{\text{unknown}}$$

$$\text{pH}_{\text{unknown}} = \frac{0.366\text{V}}{0.0592\text{V}}$$

$$\text{pH}_{\text{unknown}} = 6.18$$

مثال (٥٦)

إذا استخدمت نفس الخلية السابقة مع محلول له pH يساوي ( 3.66 ) احسب  $E_{\text{cell}}$

المقاس؟

الحل

نوجد أولاً تركيز أيونات  $\text{H}^+$  الذي له  $\text{pH} = 3.66$  من العلاقة التالية :



إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$$\text{pH} = 3.66$$

$$-\log [\text{H}^+] = 3.66$$

$$\log [\text{H}^+] = -3.66$$

$$[\text{H}^+] = \text{anti log} (-3.66)$$

$$[\text{H}^+] = 2.188 \times 10^{-4}$$

وبالتطبيق بنفس الخطوات :

$$E_{\text{cell}} = -\frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{H}^+]_{\text{solution}}^2}{[\text{H}^+]_{\text{standard}}^2}$$

$$E_{\text{cell}} = -\frac{0.0592}{2} \lg [\text{H}^+]_{\text{solution}}^2$$

$$E_{\text{cell}} = -\frac{0.0592}{2} \times 2 \log [\text{H}^+]_{\text{solution}}$$

$$E_{\text{cell}} = -0.0592 \log (2.188 \times 10^{-4})$$

$$E_{\text{cell}} = 0.217 \text{ V}$$

ويمكن حل المسألة بشكل مختصر من العلاقة التالية :

$$E_{\text{cell}} = 0.0592 \text{ pH}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.0592 \times 3.66$$

$$E_{\text{cell}} = 0.0592 \times 3.66$$

$$E_{\text{cell}} = 0.217 \text{ V}$$

### مقياس pH

#### The pH – Meter

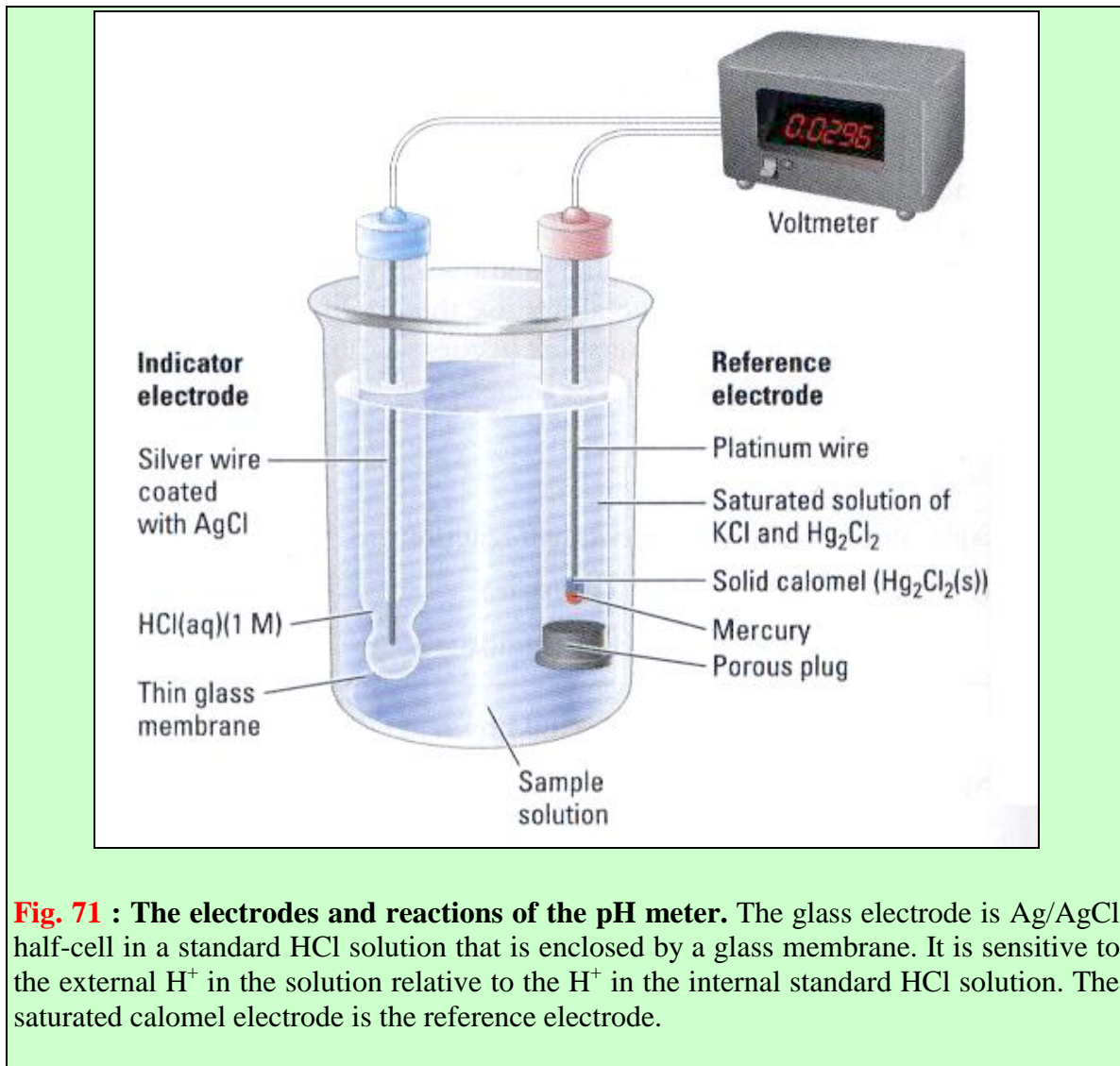
خلية التركيز التي تستخدم قطبي هيدروجين ليست الخيار الأفضل لقياسات pH بسبب أنها ضخمة (bulky) وصعبة الثبات (difficult to maintain). مقاييس pH التجارية صممت على مفاهيم الخلية الكهروكيميائية مشابهة لتلك المشروحة سابقاً لكن (but with more rugged and economical half-cells)

مقياس pH له قطبان كما في الشكل (٧١، ٧٢). أحد هذه الأقطاب هو القطب الزجاجي المستخدم لنصف التفاعل Ag/AgCl مغموراً في محلول HCl المعلوم التركيز. في نهاية هذا القطب الكاشف (at the tip of this indicator) غشاء زجاجي رقيق جداً (very thin glass membrane) والذي هو حساس لتركيز أيونات الهيدروجين. والقطب الآخر قطب مرجع يعرف بقطب الكالوميل المشبع. وهذا القطب يتألف من سلك Pt مغموراً في عجينة من كلوريد الزئبقوز (paste of Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (calomel)، سائل الزئبق ومحلول KCl المشبع. غشاء القطب الزجاجي يقيس تركيز أيونات الهيدروجين للمحلول منسوباً إلى تركيز أيونه الهيدروجيني الداخلي (relative to its internal hydrogen ion concentration). الفرق في الجهد بين كلا القطبين يحول إلكترونياً (converted electronically) ليعطي pH للمحلول. قيمة pH للمحاليل المائية مؤشر مهم جداً (extremely important indicator) لكيميائها. التطبيقات الطبية لقياسات

pH

التطبيقات (medical applications of pH measurements abound) كما في

البيئية (environmental applications) مثل قياس pH في الأمطار الحمضية (acid rain).

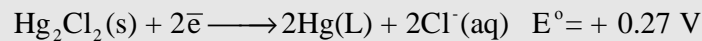


**Fig. 71 : The electrodes and reactions of the pH meter.** The glass electrode is Ag/AgCl half-cell in a standard HCl solution that is enclosed by a glass membrane. It is sensitive to the external H<sup>+</sup> in the solution relative to the H<sup>+</sup> in the internal standard HCl solution. The saturated calomel electrode is the reference electrode.

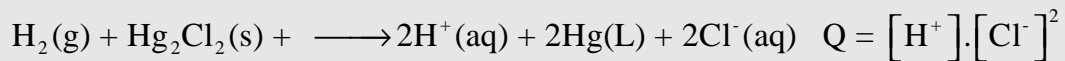


**Fig. 72** : A pH meter uses the voltage of a cell to measure the  $H^+$  concentration in a solution. Each change of one pH unit causes a voltage change of 0.0592 volts.

الأس الهيدروجيني pH يمكن أن يقاس كهروكيميائياً بجهاز يسمى مقياس pH. وهذه التقنية تستخدم خلية فيها أحد الأقطاب حساس جداً لتركيز أيون الهيدروجين (قطب الزجاج) والآخر يعمل كقطب مرجع مثل قطب الكالوميل (وهو الاسم الشائع لكلوريد الزئبقوز  $Hg_2Cl_2$ ). ونصف تفاعل الإختزال لقطب الكالوميل هو :



وعند وصل هذا القطب بقطب هيدروجين فإن التفاعل الكلي (complete reaction) :



### العلاقة بين طاقة جيبس الحرة ( $\Delta G$ ) وجهد الخلية E The Relationship Between ( $\Delta G$ ) and E

العلاقة بينهما هي :

$$\Delta G = - Z \cdot E_{\text{electrode}} \cdot F$$

أو

$$\Delta G = - Z \cdot E_{\text{cell}} \cdot F$$

حيث :

Z : عدد الإلكترونات المتحركة (المشاركة) في تفاعل الخلية الموزون.

F : ثابت فاراداي ويساوي (96500 C)

E : جهد القطب ( $E_{\text{electrode}}$ ) أو الخلية ( $E_{\text{cell}}$ )، ويحسب من معادلة نيرنست :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

وفي الظروف القياسية ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $a = 1$ ,  $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) فإن العلاقة :

$$\Delta G^{\circ} = - Z \cdot E^{\circ}_{\text{electrode}} \cdot F$$

أو

$$\Delta G^{\circ} = - Z \cdot E_{\text{cell}}^{\circ} \cdot F$$

**ملحوظة على المعادلة :  $\Delta G = - Z \cdot E_{\text{cell}} \cdot F$**

(١) التفاعل التلقائي هو الذي تكون قيمة جهد الخلية فيه بالموجب. وعندما تكون قيمة

الجهد (E) بالموجب فإن قيمة الطاقة الحرة ( $\Delta G$ ) تكون بالسالب.

(٢) وعندما يكون التفاعل غير تلقائي، فإن جهد الخلية يكون بالسالب، وبالتالي فإن قيمة

الطاقة الحرة ( $\Delta G$ ) تكون بالموجب.

(٣) وعند اضمحلال الخلية ( $E = 0$ )، فإن الطاقة الحرة ( $\Delta G$ ) تساوي صفراً، وتفاعل

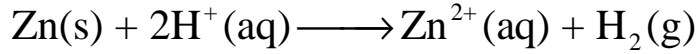
الخلية في حالة اتزان.

**جدول (٣) : ملخص لتلقائية التفاعلات  
من خلال إشارة الطاقة الحرة وجهد الخلية**

E <sub>cell</sub>	ΔG	نوع التفاعل
+	-	تلقائي
-	+	غير تلقائي
0	0	في حالة اتزان

## مثال (٥٧)

احسب التغير القياسي في طاقة جيبس الحرة ( $\Delta G^\circ$ ) للتفاعل التالي :



علماً بأن جهود الإختزال القياسية : ( $E_{\text{Zn}}^\circ = -0.7628 \text{ V}$ ,  $E_{\text{H}_2}^\circ = 0.000 \text{ V}$ )

## الحل

بتطبيق العلاقة :

$$\Delta G^\circ = -Z \cdot \underbrace{E_{\text{cell}}^\circ}_{E_{\text{cathode (H)}}^\circ - E_{\text{anode (Zn)}}^\circ} \cdot F$$

$$\Delta G^\circ = -2 \times (0 - (-0.7628)) \times 96500$$

$$\Delta G^\circ = -2 \times (0.7628) \times 96500$$

$$\Delta G^\circ = -147220.4 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = -147.220 \text{ kJ}$$

**ثابت التوازن وحسابه من قياسات القوة الدافعة الكهربائية :**

Equilibrium Constant From EMF Measurement

**العلاقة بين ثابت التوازن وجهد الخلية القياسي ( $E_{\text{cell}}^{\circ}$ )**

The Relationship Between Equilibrium Constant and ( $E_{\text{cell}}^{\circ}$ )

يرتبط التغير القياسي في طاقة جيبس الحرة ( $\Delta G^{\circ}$ ) بثابت التوازن بالعلاقة التالية :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q \quad (\text{Van't Hoof Equation})$$

$$\text{At equilibrium } \Delta G = 0, Q = K$$

$$0 = \Delta G^{\circ} + RT \ln K$$

$$\Rightarrow \Delta G^{\circ} = - R T \ln K$$

ولقد سبق وأن أخذنا العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية :

$$\Delta G^{\circ} = - Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

وبمساواة العلاقتين :

$$\Delta G^{\circ} = - R T \ln K \text{ \& } \Delta G^{\circ} = - Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Rightarrow - R T \ln K = - Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$R T \ln K = Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Rightarrow \ln K = \frac{Z E_{\text{cell}}^{\circ} F}{R T}$$

$$\therefore K = e^{Z E_{\text{cell}}^{\circ} F / R T}$$



ويمكن حساب جهد الخلية القياسي  $E_{\text{cell}}^{\circ}$  كما يلي :

$$RT \ln K = Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{ZF} \ln K$$

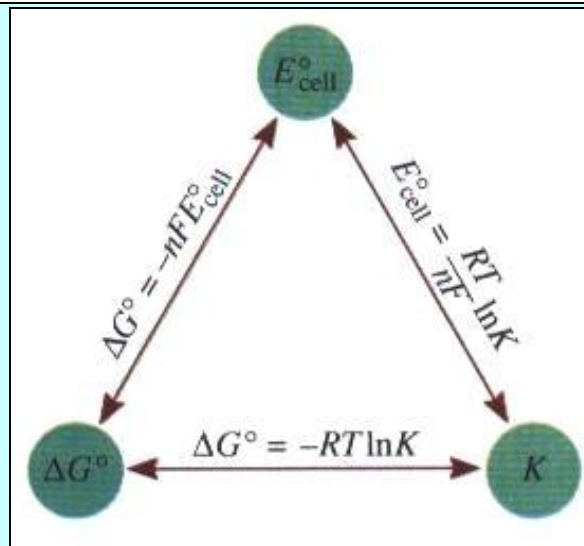
وبالتالي فإن العلاقة بين جهد الخلية القياسي وثابت الإتزان (K) تلخصها العلاقة :

$$\ln K = \frac{Z E_{\text{cell}}^{\circ} F}{RT}$$

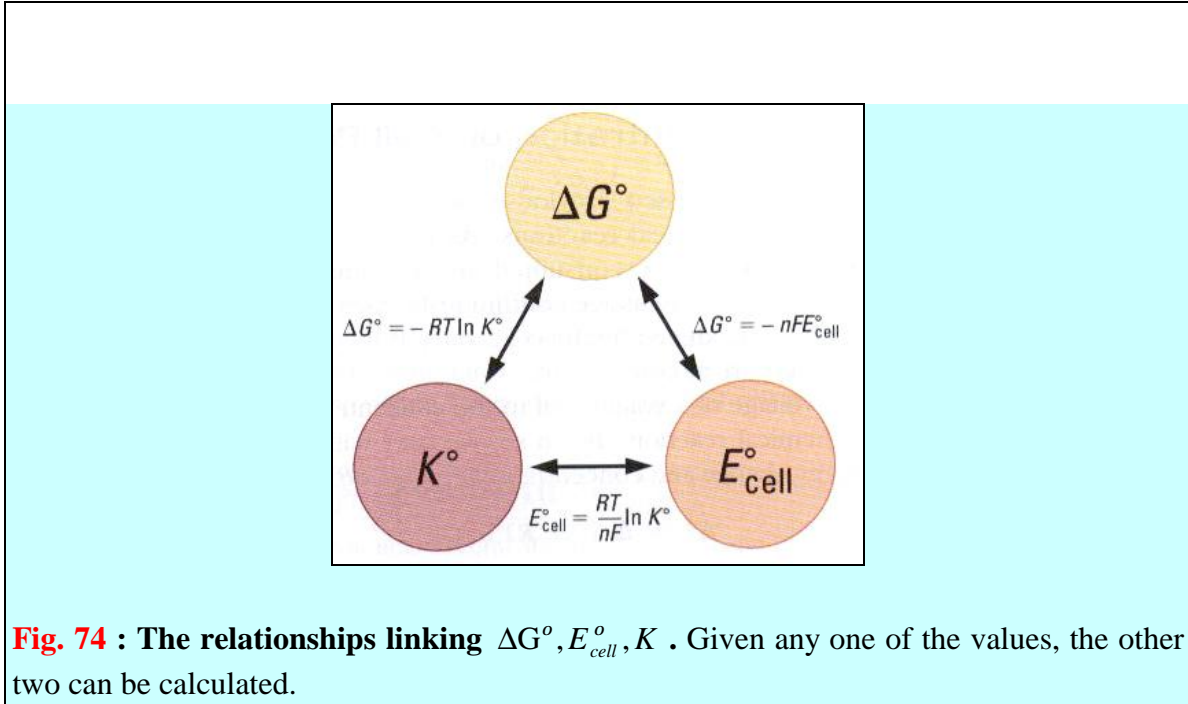
أو

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{ZF} \ln K$$

والعلاقة الأخيرة  $\left( E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{ZF} \ln K \right)$  من أهم الطرق لحساب جهد الخلية القياسي.



**Fig. 73 :** Relationships among  $E_{\text{cell}}^{\circ}$ , K and  $\Delta G^{\circ}$



## مثال (٥٨)

احسب ثابت التوازن ( $K$ ) للتفاعل الحادث في خلية دانيال :



علماً بأن جهود الإختزال القياسية : ( $E^\circ_{\text{Zn}} = -0.7628 \text{ V}, E^\circ_{\text{Cu}} = +0.337 \text{ V}$ )

## الحل

$$\ln K = \frac{Z E^\circ_{\text{cell}} F}{R T}$$

$$\ln K = \frac{2 \times (0.337 - (-0.7628)) \times 96500 \text{ C}}{(8.314 \text{ J/K.mol}) \times (298 \text{ K})} = 85.69$$

$$K = e^{85.69} = 1.64 \times 10^{37}$$

## مثال (٥٩)

خلية كهربية على الصورة :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية هي : ( $E_{\text{Ni}}^{\circ} = -0.25 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V}$ )

أكتب :

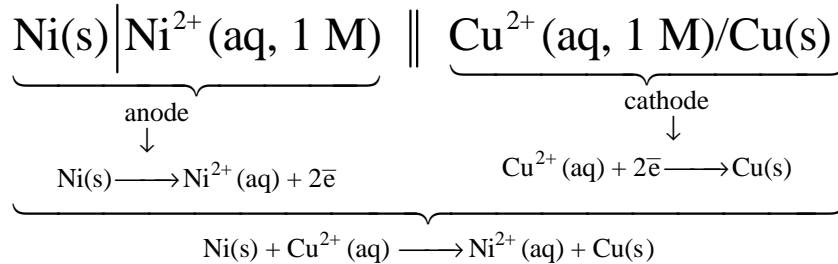
أ) تفاعلات الأكسدة والاختزال والتفاعل الكلي للخلية.

ب) احسب جهد الخلية القياسي

ج) احسب التغير في طاقة جيبس الحرة  $\Delta G^{\circ}$

## الحل

أ) كتابة تفاعلات الأكسدة والاختزال والتفاعل الكلي :



(ب) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cu}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Ni}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.337 - (-0.25)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.587 \text{ V}$$

(ج) حساب التغير في طاقة جيبس الحرة:

$$\Delta G^{\circ} = -Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

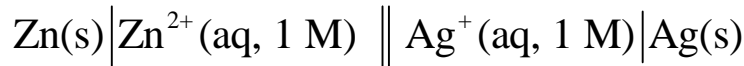
$$\Delta G^{\circ} = -2 \times (0.587) \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = -113291 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = -113.3 \text{ kJ}$$

### مثال (٦٠)

خلية على الصورة :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :  $(E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0.764 \text{ V}, E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.799 \text{ V})$

(أ) احسب جهد الخلية القياسي.

(ب) احسب نسبة التركيز  $\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^{+}]}$  إذا أصبح جهد الخلية (0 V).

## الحل

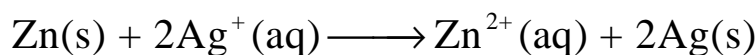
(أ) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}}_{\text{Ag}} - \underbrace{E_{\text{anode}}}_{\text{Zn}}$$

$$E = 0.799 - (-0.764) = 1.563 \text{ V}$$

(ب) حساب نسبة التركيز  $\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]}$  إذا صار جهد الخلية صفر فولت:

التفاعل الكلي للخلية :



وبتطبيق معادلة نيرنست :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$0 = 1.563 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$1.563 = \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$\log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1.563}{0.02955}$$

$$\log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 52.89 \Rightarrow \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 7.76 \times 10^{52}$$

## مثال (٦١)

لديك الخلية التالية:  $\text{Cu(s)} | \text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1\text{M}) || \text{Pb}^{2+}(\text{aq}, 1\text{M}) | \text{Pb(s)}$

فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية:  $(E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V}, E_{\text{Pb}}^{\circ} = -0.126 \text{ V})$

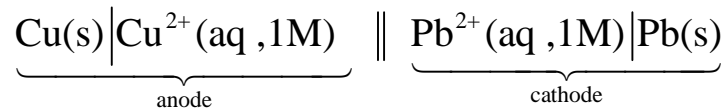
(أ) احسب جهد الخلية القياسي بناء على الترميز.

(ب) احسب التغير في الطاقة الحرة  $\Delta G^{\circ}$  بناء على الترميز.

(ج) احسب ثابت الإتزان في حالة التفاعل التلقائي.

## الحل

(أ) حساب جهد الخلية القياسي وفقاً للترميز:



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Pb}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cu}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.126 - 0.337$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.463 \text{ V}$$

(ب) حساب التغير في الطاقة الحرة وفقاً للترميز:

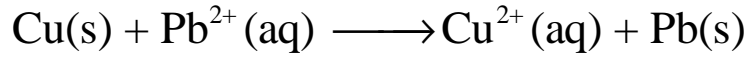
$$\Delta G^{\circ} = -Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = -2 \times (-0.463) \times 96500$$

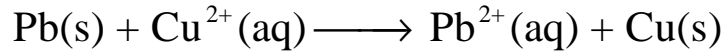
$$\Delta G^{\circ} = +89359 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = 89.4 \text{ kJ}$$

وتدل القيمة الموجبة للتغير في الطاقة الحرة القياسية على أن التفاعل في الترميز غير تلقائي :



بينما التفاعل التلقائي هو العكسي :



ويكون الترميز له :



ويكون التغير في الطاقة الحرة لهذا التفاعل التلقائي  $\Delta G^\circ = - 89.4 \text{ kJ}$

ج) حساب ثابت الإتزان في حالة التفاعل التلقائي :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

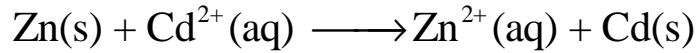
$$\ln K = - \frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

$$\ln K = - \frac{89.4 \times 10^3 \text{ J}}{(8.314 \text{ J/K.mol}) \times 298}$$

$$K = e^{36.084} = 4.69 \times 10^{15}$$

**مثال (٦٢)**

لديك التفاعل التالي الذي يمثل خلية كهربية مكونة من الزنك والكادميوم :



(أ) أكتب تفاعلات كل من الأنود والكاثود والتفاعل الكلي.

(ب) احسب جهد الخلية القياسي علماً بأن جهود الإختزال القياسية هي :

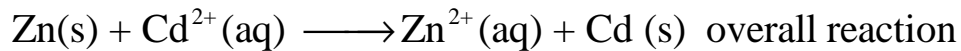
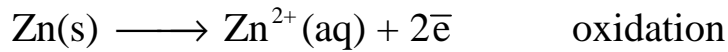
$$(E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.76 \text{ V}, E_{\text{Cd}}^{\circ} = - 0.4 \text{ V})$$

(ج) احسب ثابت الإتزان K

(د) احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية.

**الحل**

(أ) تفاعلات الأنود والكاثود :





(ب) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cd}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.4 - (-0.76)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.36 \text{ V}$$

(ج) حساب ثابت الإتزان :

$$RT \ln K = Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\ln K = \frac{Z E_{\text{cell}}^{\circ} F}{RT}$$

$$\ln K = \frac{2 \times 0.36 \times 96500}{8.314 \times 298}$$

$$K = e^{\frac{2 \times 0.36 \times 96500}{8.314 \times 298}}$$

$$K = 1.51 \times 10^{12}$$

(د) حساب التغير في الطاقة الحرة القياسي :

$$\Delta G^{\circ} = -Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = -2 \times 0.36 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = -69480 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = -69.480 \text{ kJ}$$

## مثال (٦٣)

لديك التفاعل التالي :  $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{s})$

فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية (  $E_{\text{Cl}_2}^{\circ} = 1.36 \text{ V}$  ,  $E_{\text{I}_2}^{\circ} = 0.53 \text{ V}$  )

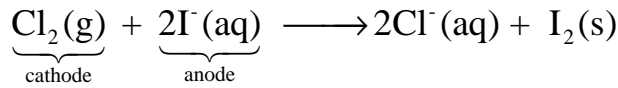
(أ) احسب جهد الخلية القياسي.

(ب) احسب ثابت الإتزان.

(ج) احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية  $\Delta G^{\circ}$

## الحل

(أ) حساب جهد الخلية القياسي :



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cl}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{I}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.36 - 0.53$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.83 \text{ V}$$

(ب) حساب ثابت الإتزان :

$$Z E_{\text{cell}}^{\circ} F = RT \ln K$$

$$\ln K = \frac{Z E_{\text{cell}}^{\circ} F}{RT}$$

$$\ln K = \frac{2 \times 0.83 \times 96500}{8.314 \times 298}$$

$$\ln K = 64.66$$

$$K = e^{64.66}$$

$$K = 1.21 \times 10^{28}$$

(ج) حساب التغير في الطاقة الحرة القياسية :

$$\Delta G^{\circ} = - Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

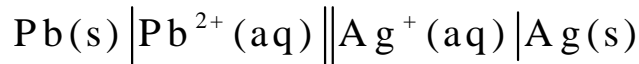
$$\Delta G^{\circ} = - 2 \times 0.83 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 160190 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = - 160.190 \text{ kJ}$$

مثال (٦٤)

حسب الخلية التالية :



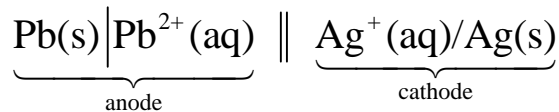
فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية : ( $E_{\text{Pb}}^{\circ} = - 0.13 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.8 \text{ V}$ )

(أ) احسب جهد الخلية القياسي ( $E_{\text{cell}}^{\circ}$ ) (ب) احسب ثابت الإتزان (ج) التغير في الطاقة

الحررة القياسية ( $\Delta G^{\circ}$ )

الحل

(أ) حساب جهد الخلية القياسية :



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Ag}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Pb}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.8 - (- 0.13)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.93 \text{ V}$$

(ب) حساب ثابت الإتزان:

$$RT \ln K = Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$8.314 \times 298 \ln K = 2 \times 0.93 \times 96500$$

$$\ln K = \frac{2 \times 0.93 \times 96500}{8.314 \times 298}$$

$$\ln K = 72.45$$

$$K = e^{72.45} = 2.9 \times 10^{31}$$

(ج) التغير في الطاقة الحرة :

$$\Delta G^{\circ} = - Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = - 2 \times 0.93 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 179490 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = - 179.490 \text{ kJ}$$

**مثال (٦٥)**

لديك الخلية التالية :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية: ( $E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0.76 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Pb}}^{\circ} = -0.13 \text{ V}$ )

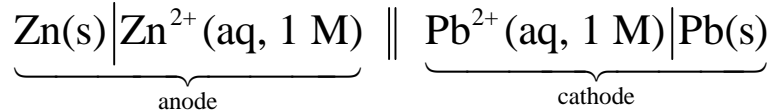
(أ) احسب جهد الخلية القياسي

(ب) احسب ثابت الإتزان.

(ج) احسب التغير في الطاقة الحرة  $\Delta G^{\circ}$

## الحل

(أ) حساب جهد الخلية :



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Pb}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.13 - (-0.76) = 0.63 \text{ V}$$

(ب) حساب ثابت الإتزان K :

$$RT \ln K = Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$8.314 \times 298 \ln K = 2 \times 0.63 \times 96500$$

$$\ln K = \frac{2 \times 0.63 \times 96500}{8.314 \times 298}$$

$$\ln K = 49.08$$

$$K = e^{49.08} = 2.07 \times 10^{21}$$

(ج) حساب التغير في الطاقة الحرة

$$\Delta G^{\circ} = -Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = -2 \times 0.63 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = -121590 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = -121.590 \text{ kJ}$$

وبما أن قيمة الطاقة الحرة بالسالب فالفاعل تلقائي.

## مثال (٦٦)

لديك الخلية التالية :



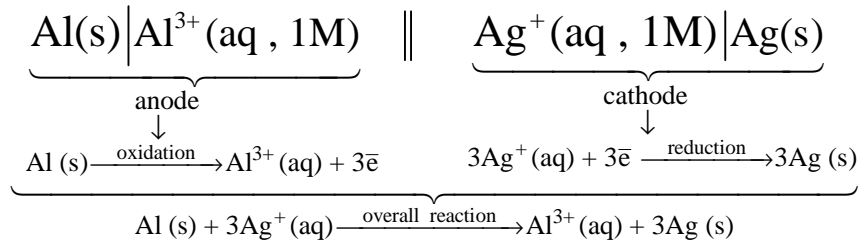
فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية : ( $E_{\text{Al}}^{\circ} = -1.67 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.8 \text{ V}$ )

(أ) أكتب تفاعلات الأقطاب والتفاعل الكلي للخلية

(ب) احسب جهد الخلية القياسي.

(ج) احسب قيمة التغير في الطاقة الحرة القياسية للخلية  $\Delta G^{\circ}$

## الحل



(ب) ولحساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{Al}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.8 - (-1.67)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 2.47 \text{ V}$$

**الفصل العاشر: الكيمياء الكهربائية**

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

(ج) ويكون التغير في الطاقة الحرة القياسية :

$$\Delta G^{\circ} = - Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = - 3 \times 2.47 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 715065 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = - 715.065 \text{ kJ}$$

### الخلية العكسية وغير العكسية

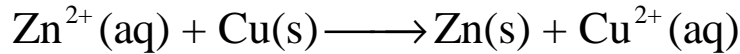
القوة الدافعة الكهربائية لخلية دانيال 1.09 V والتفاعل داخل الخلية هو :



وإذا أثرت قوة دافعة كهربية عكسية على هذه الخلية مقدارها 1.09 V فإن التفاعل داخل

الخلية يتوقف، ولكن إذا زادت عن 1.09 V نلاحظ أن التفاعل ينعكس داخل الخلية ويمثل

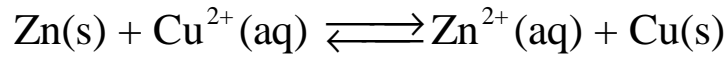
بالمعادلة الآتية :



وتسمى الخلية في هذه الحالة بالخلية العكسية.

وبالتالي فإن التفاعل يمكن أن يمثل بسهمين متعاكسين للدلالة على أن هذا التفاعل عكسي

:



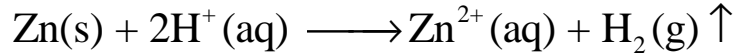
وهناك بعض الخلايا التي إذا أثرت عليها قوة دافعة كهربية أكبر من القوة الدافعة الكهربائية

للخلية فإنها لا تنعكس وتعطي نواتج جديدة، وتكون الخلية في هذه الحالة غير عكسية.



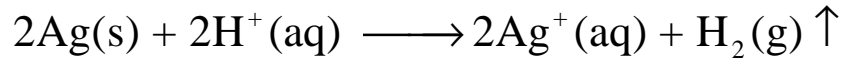
مثال اخلية فير عكسية : Zn/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Ag

التفاعل داخل الخلية :



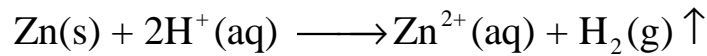
بمعنى أن الذي يتأكسد هو قطب الخارصين (Zn) بينما قطب الفضة (Ag) يمثل المهبط الذي يحدث عنده اختزال أيونات الهيدروجين.

ولكن عندما تتصل الخلية بمصدر خارجي جهده أعلى من جهد الخلية فإن التفاعل يصبح



وبالتالي فإن المصعد يصبح قطب الفضة فيتآكل، بينما قطب الخارصين فيمثل المهبط الذي يحدث على سطحه اختزال أيونات الهيدروجين.

وبالتالي فإن التفاعل :



ليس بالتفاعل العكسي

### التوصيل المعدني والإليكتروليتي

### Metallic and Electrolytic Conduction

معظم الفلزات موصلات للكهرباء بسبب حركة إلكتروناتها الحرة نسبياً خلال الشبكة المعدنية. ويسمى هذا التوصيل بالتوصيل المعدني.

والمحاليل الإلكتروليتية تملك القدرة على توصيل الكهرباء. إلا أنه في هذه الحالة لا يوجد الكترولونات "حرة" في المحلول لتحمل التيار، فكيف إذاً تقوم بالتوصيل الكهربائي؟

لمعرفة ما إذا كان محلول معين يوصل التيار الكهربائي أم لا نأخذ قطبين ونوصلهما بمصدر للكهرباء ويغمران في المحلول، وعند إضاءة لمبة الجهاز فهذا يعني أن المحلول موصل. إن اللمبة تضيء بوضوح عندما يحتوي المحلول على ملح مثل NaCl، ولكنها لا تضيء إطلاقاً عندما يحتوي المحلول على مركب جزيئي مثل السكر. أي أن التوصيل الكهربائي ممكن فقط عند وجود أيونات حرة الحركة، وهذا الشرط يتحقق في محاليل الإليكتروليجات ومصاهير الأملاح.

وعندما يكون مصدر الكهرباء المتصل بالأقطاب جهاز التوصيل بطارية أو مصدراً آخر للتيار المباشر (D.C.) فإن كل أيون في المحلول يميل إلى التحرك إلى القطب ذي الشحنة المعاكسة لشحنته. وعند تطبيق الجهد الكهربائي تتجه الأيونات الموجبة نحو الإلكترود (القطب) السالب، والأيونات السالبة نحو القطب الموجب. وتسمى حركة الشحنات الأيونية هذه خلال السائل، والناجمة عن تطبيق التيار الكهربائي، بالتوصيل الإليكتروليتي.

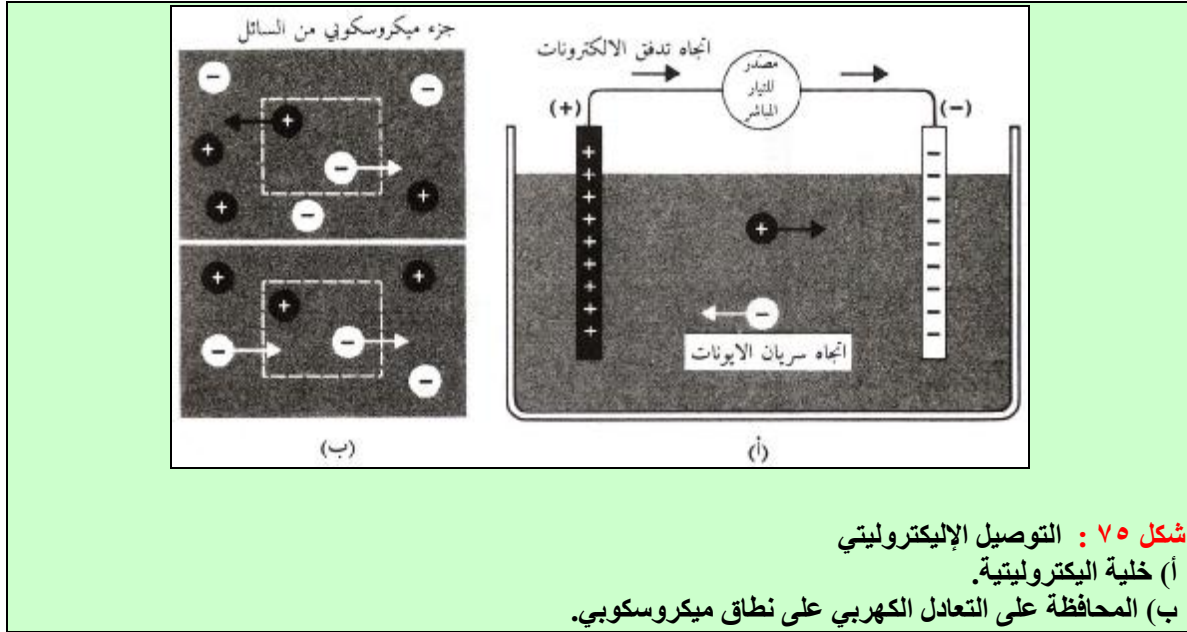
وعند القطب الموجب يوجد نقص في الإلكترونات – لذلك تجبر الأيونات السالبة على إعطاء الإلكترونات ولذلك تتأكسد . وعند القطب السالب – الذي يملك زيادة من الإلكترونات – تلتقط الأيونات الموجبة الكترولونات وتختزل. وبذلك، أثناء عملية التوصيل الإليكتروليتي، يحدث تأكسد عند القطب الموجب واختزال عند القطب السالب. وسيستمر المحلول في توصيل الكهرباء فقط طالما أن تفاعلات الأكسدة والإختزال الحادثة عند الأقطاب مستمرة.

وتضخ الإلكترونات الناتجة أثناء تفاعل التأكسد بعيداً عن القطب بواسطة مصدر الجهد الكهربائي وتنقل الى القطب السالب. وأثناء التوصيل الإليكتروليتي تسري الإلكترونات خلال السلك الخارجي وتسري الأيونات عبر المحلول (شكل ٧٥ أ)

يجب أن تحدث الحركة الأيونية، وكذلك التفاعلات عند الأقطاب بحيث يحافظ على التعادل الكهربائي. وهذا يعني أنه حتى في أصغر جزء من السائل، كلما ابتعد أيون سالب يجب أن يترك أيون موجب، أو يجب أن يحل محله أيون سالب آخر في الحال (شكل ٧٥ ب). وبهذه الطريقة يبقى كل جزء من السائل متعادلاً كهربياً في جميع الأوقات. ويتأكد التعادل الكهربائي أثناء التفاعلات عند الأقطاب بوجود أعداد متساوية من الإلكترونات المرسبة والملتقطة. فمثلاً كلما نتج الكترولون واحد عند القطب الموجب يجب أن يؤخذ الكترولون واحد، في نفس الوقت، من القطب السالب.

## الفصل العاشر: الكيمياء الكهربائية

إعداد: د/ عمر بن عبد الله الهزاري



### التحليل الكهربى

#### Electrolysis

يمكن تسليط تيار كهربى على خلية لإحداث تفاعل كيميائى لا يتم تلقائياً، وتسمى الخلية فى هذه الحالة بالخلية الإلكتروليتية (electrolytic cell)، وتسمى العملية بالتحليل الكهربى (electrolysis).

**س) ما الفرق بين الخلية الجلفانية الفولتية و خلية التحليل الكهربى؟  
الخلية الجلفانية :**

يحدث فيها تفاعل كيميائى يتولد عنه تيار كهربى.

#### خلية التحليل الكهربى:

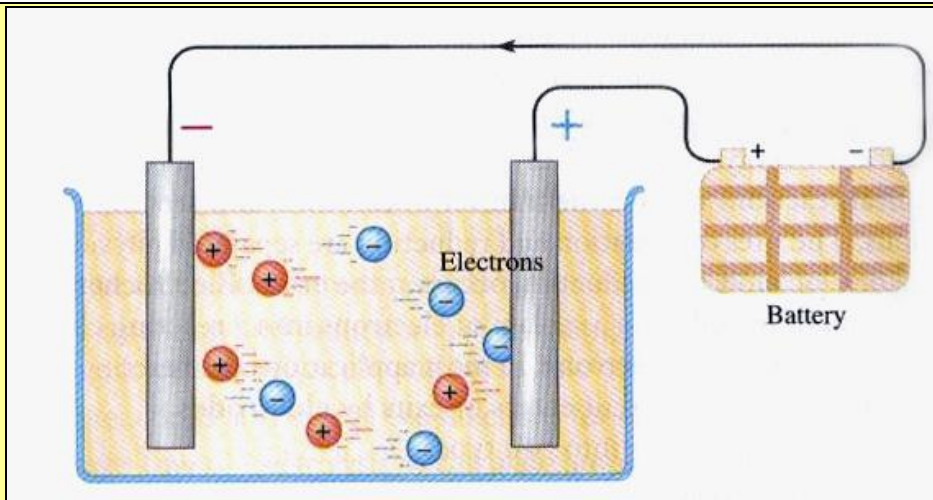
وفىها يسقط تيار كهربى خارجى لإحداث تفاعل كيميائى لا يتم تلقائياً (تحويل الطاقة الكهربائية الى طاقة كيميائية).

وكما هو الحال فى الخلية الفولتية، فإن خلايا التحليل الكهربى تتألف من أقطاب على اتصال مع وسط موصل (conducting medium) ودائرة خارجية (external medium). وكما فى الخلية الفولتية، فإن القطب حيث تحدث عملية الإختزال فى خلية التحليل الكهربى يسمى المهبط (cathode)، والقطب حيث تحدث عملية الأكسدة يسمى المصعد (anode). الأقطاب فى خلايا التحليل الكهربى غالباً خاملة (inert)، ووظيفتها (their function) التزويد (furnish) بطريق للإلكترونات لتدخل وتغادر الخلية. وبالمقابل للخلية الفولتية، فإن الدائرة الخارجية الموصلة (connected) بخلية التحليل الكهربى يجب أن تحوي مصدر تيار مباشر للإلكترونات (direct current source of electrons)

ويمكن لبطارية ما أن تخدم كمصدر للتيار الكهربائي عندما التحليل الكهربائي يؤدي (is carried out) في تدرج صغير (small scale).

البطارية تجبر الإلكترونات لتدخل في أحد الأقطاب (force electrons into one of the electrodes) (والذي يصبح سالباً) . وتزيل (remove) الإلكترونات من القطب الآخر (والذي يصبح موجباً). وغالباً لا حاجة إلى الفصل الفيزيائي physical separation لتفاعلي القطبين، لذلك عادة لا يوجد قنطرة ملحية. والوسط الموصل الذي على اتصال مع الأقطاب غالباً يكون نفسه لكلا القطبين، ويمكن أن يكون ملحاً مصهوراً (molten salt) أو محلولاً مائياً (aqueous solution).

التحليل الكهربائي للأملاح المصهورة



**Fig. 76 :** The motion of ions through a solution is an electric current. This accounts for ionic (electrolytic) conduction. Positively charged ions migrate toward the negative electrode, and negatively charged ions migrate toward the positive electrode. Here the rate of migration is greatly exaggerated for clarity. The ionic velocities are actually only slightly greater than random molecular speeds.

(س) ما أهمية التحليل الكهربائي من الناحية الصناعية؟

(ج) يمكن بواسطته الحصول على العناصر في حالة نقية مثل الصوديوم والكلور من مركباتها.

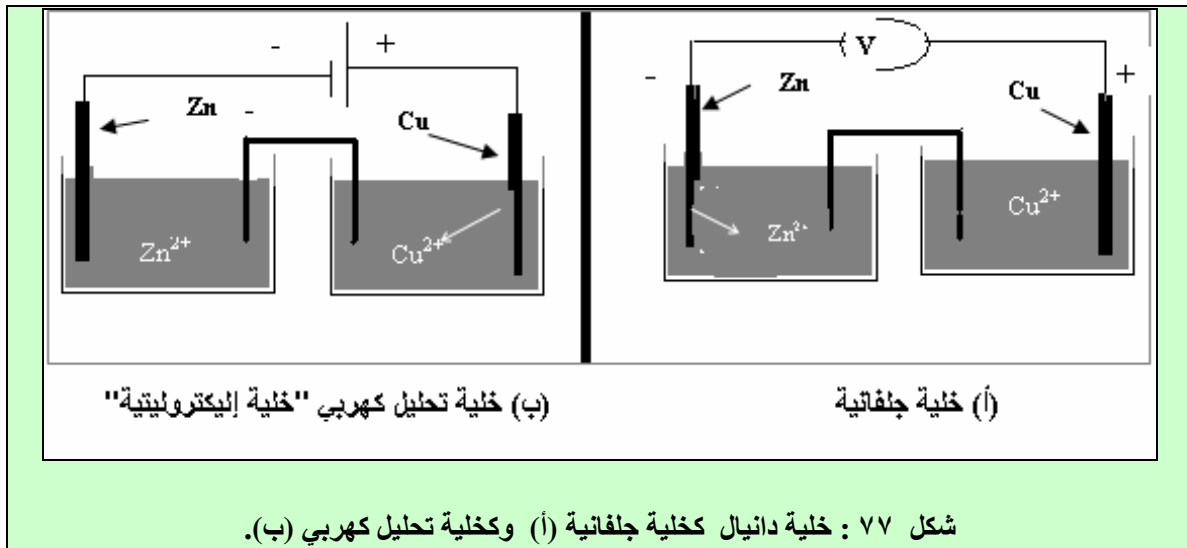
### بعض الظواهر المرتبطة بعملية التحليل الكهربائي

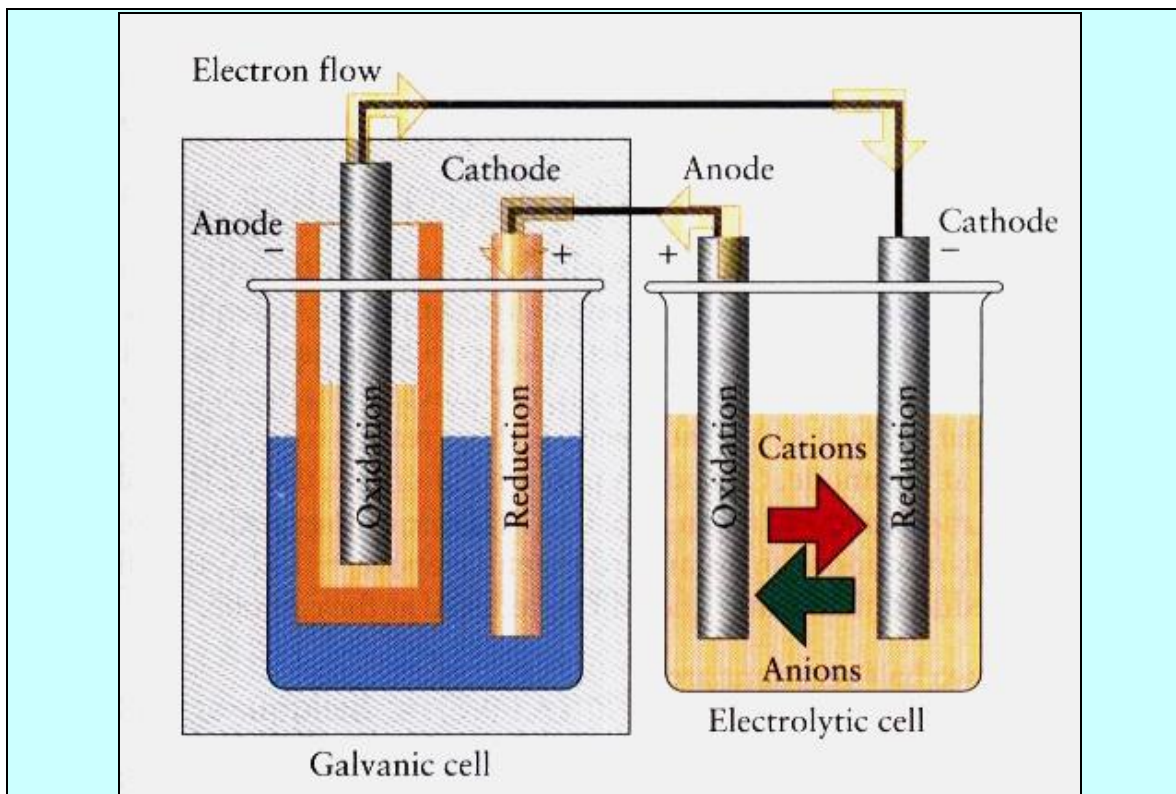
#### جهد التفكك Decompositional Potential

**تعريفه :** يعرف جهد التفكك بأنه أقل جهد يلزم لبدء عملية التحليل الكهربائي.

#### مثال لخلية تحليل كهربائي :

خلية دانيال يمكن أن تكون خلية جلفانية (فولتية) ويمكن أن تكون خلية تحليل كهربائي إذا وصلنا قطبيها بمصدر خارجي للتيار جهده أعلى من جهد خلية دانيال الجلفانية.



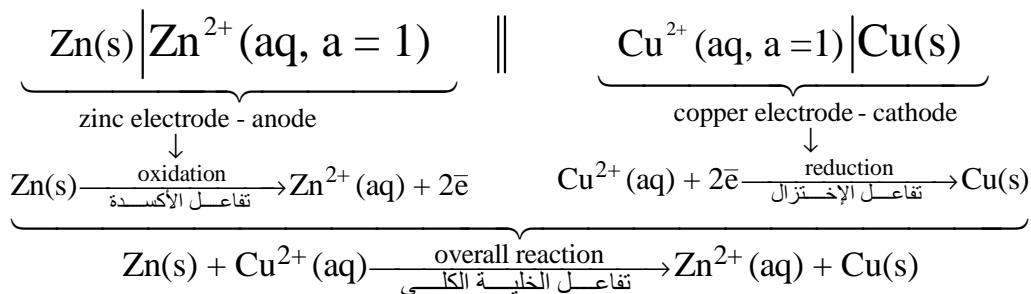


**Fig. 78 :** In this schematic picture of an electrolysis experiment, the electrons emerge from a galvanic cell at its anode (-) and enter the electrolytic cell at its cathode (-), where they bring about reduction. Electrons are drawn out of the electrolytic cell through its anode (+) and into the galvanic cell at its cathode (+). If the cell reaction in the galvanic cell is more strongly spontaneous than the reaction in the electrolytic cell is nonspontaneous, then the overall process is spontaneous. This experiment is an example of one reaction driving another to which it is coupled.



### مقارنة بين الخلية الجلفانية و خلية التحليل الكهربائي

خلية دانيال الجلفانية تأخذ التصميم التالي :

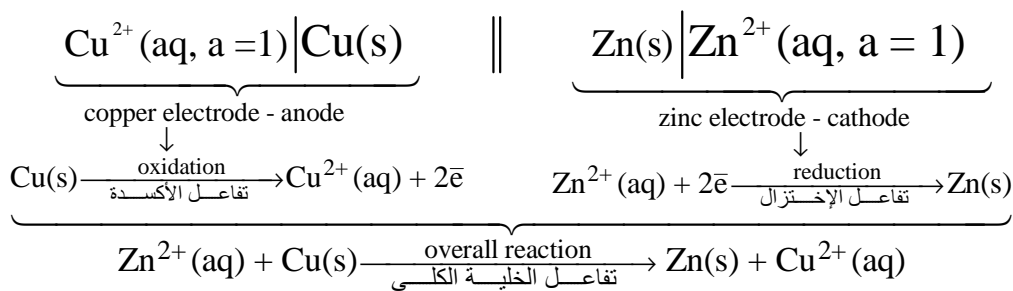


$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cu}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = (+ 0.337) - (- 0.7628) = + 1.1 \text{ V}$$

ومنه فإن جهد الخلية بالموجب، والتفاعل الكلي لها تلقائي الحدوث.

بينما إذا أخذنا التصميم التالي :



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Zn}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cu}}$$

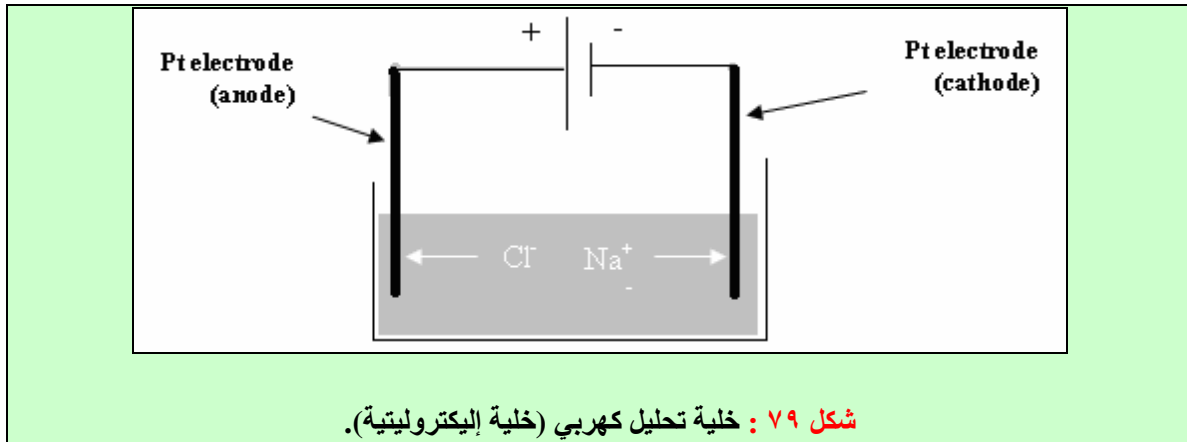
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = (- 0.7628) - (+ 0.337) = - 1.1 \text{ V}$$

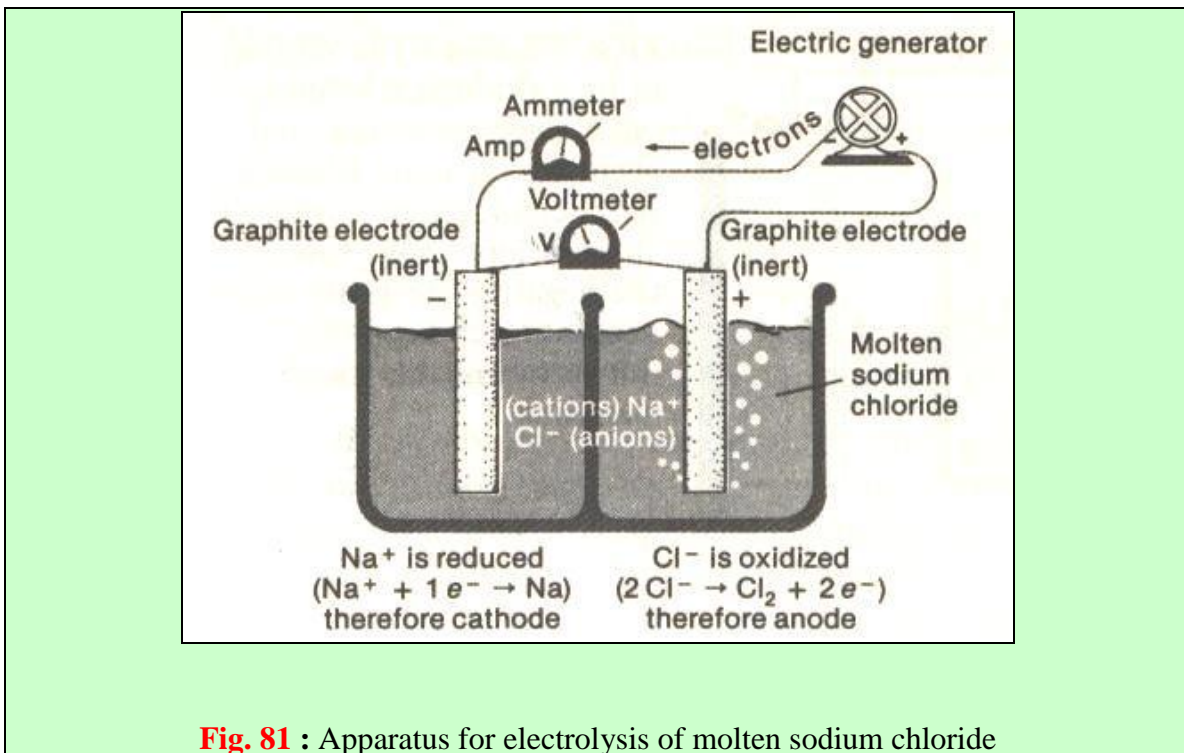
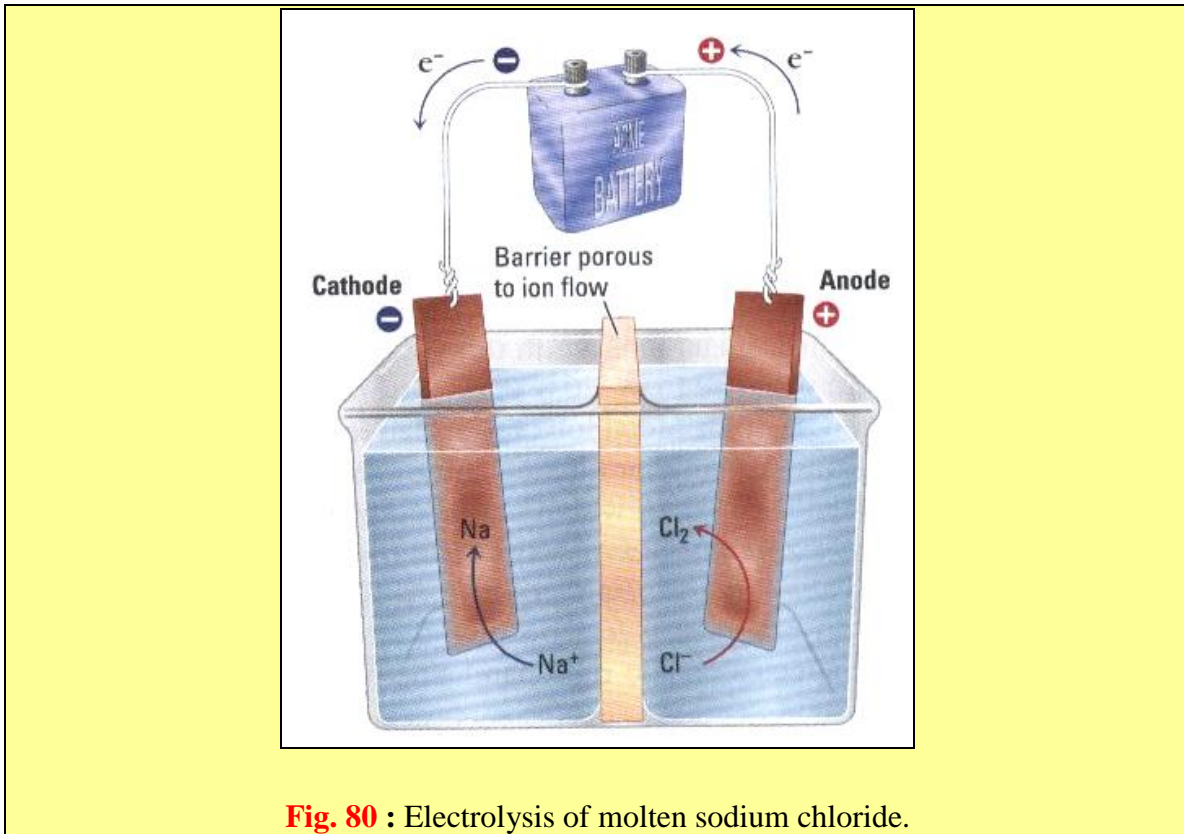
ويلاحظ أن قيمة جهد الخلية بالسالب، ولكي يحدث هذا التفاعل غير التلقائي فلا بد أن نزود الخلية بمصدر خارجي للتيار ذي جهد أعلى ولو قليلاً من القيمة (1.1 V)، وحينئذ فإن الخلية هي خلية تحليل كهربائي وليست خلية جلفانية.

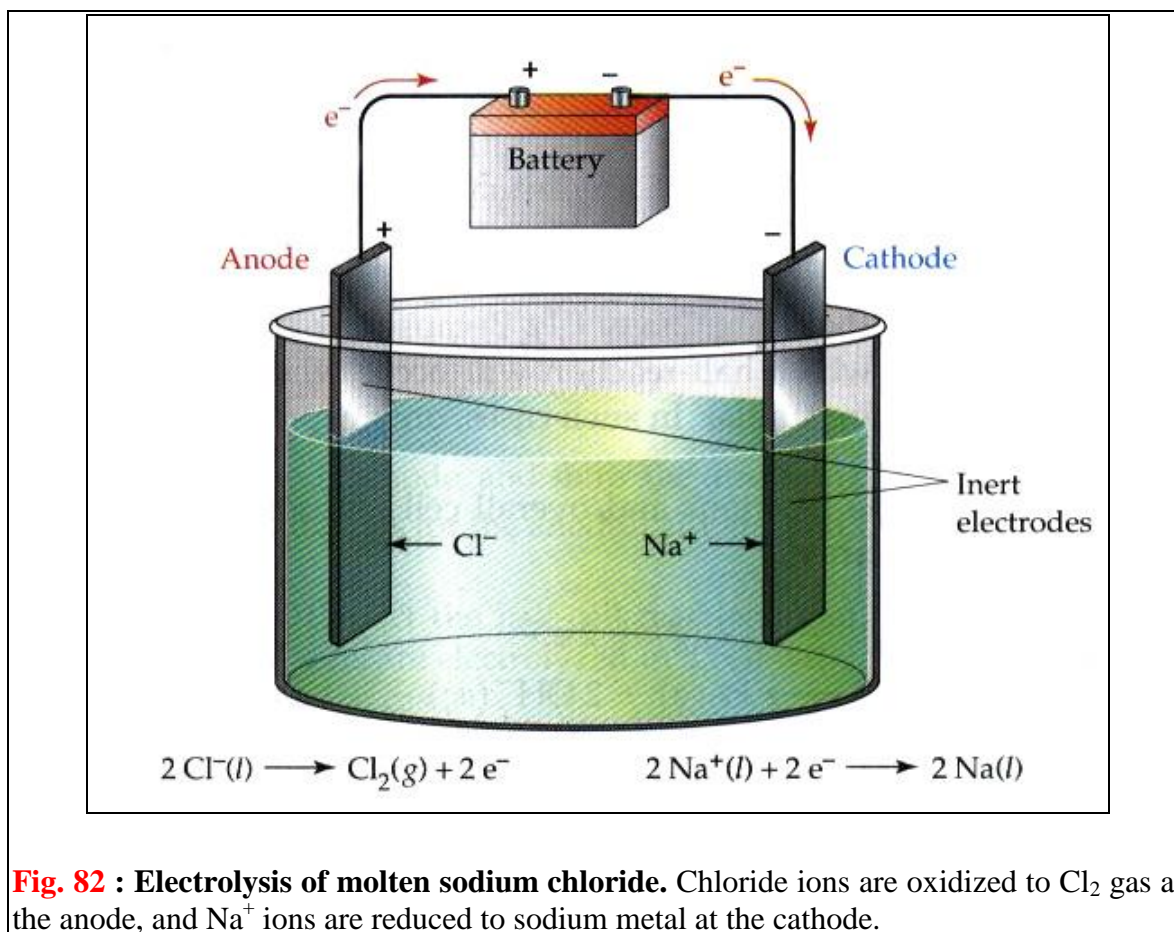
### التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم

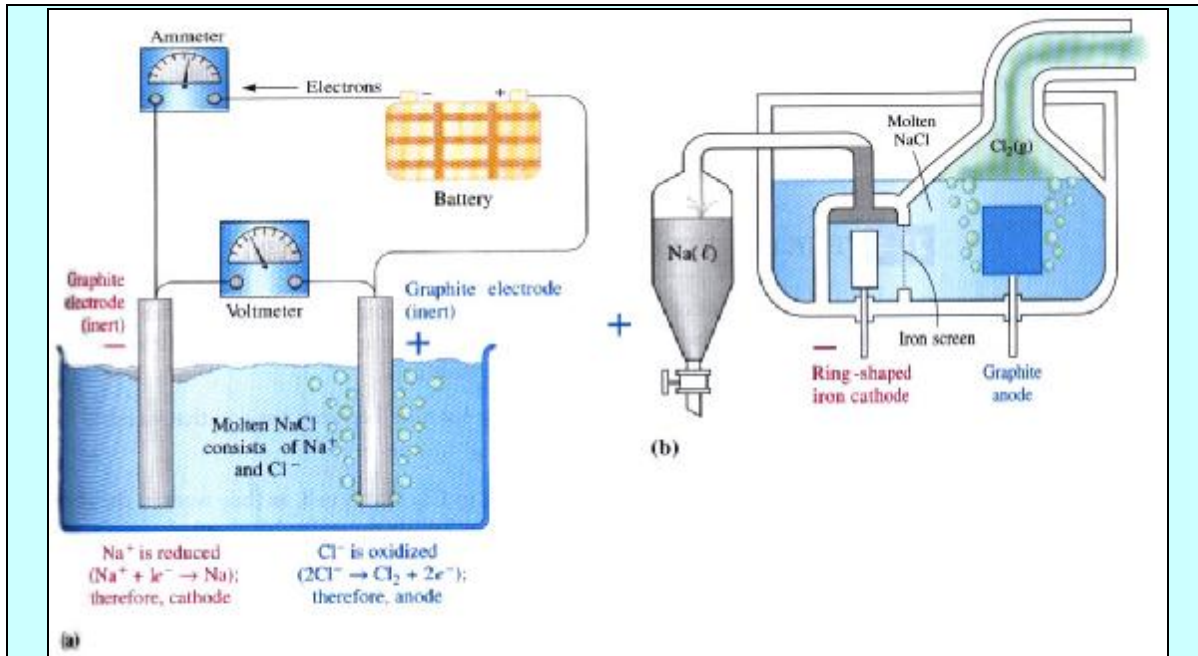
#### Electrolysis of Molten NaCl

التحليل الكهربائي يمكنه أن يفكك (decompose) مصهور كلوريد الصوديوم على سبيل المثال. وفي هذه العملية (in this process) يغمر زوج من الأقطاب في كلوريد صوديوم نقي والذي سخن حتى درجة حرارة الإنصهار (الأشكال ٧٩ - ٨٤).



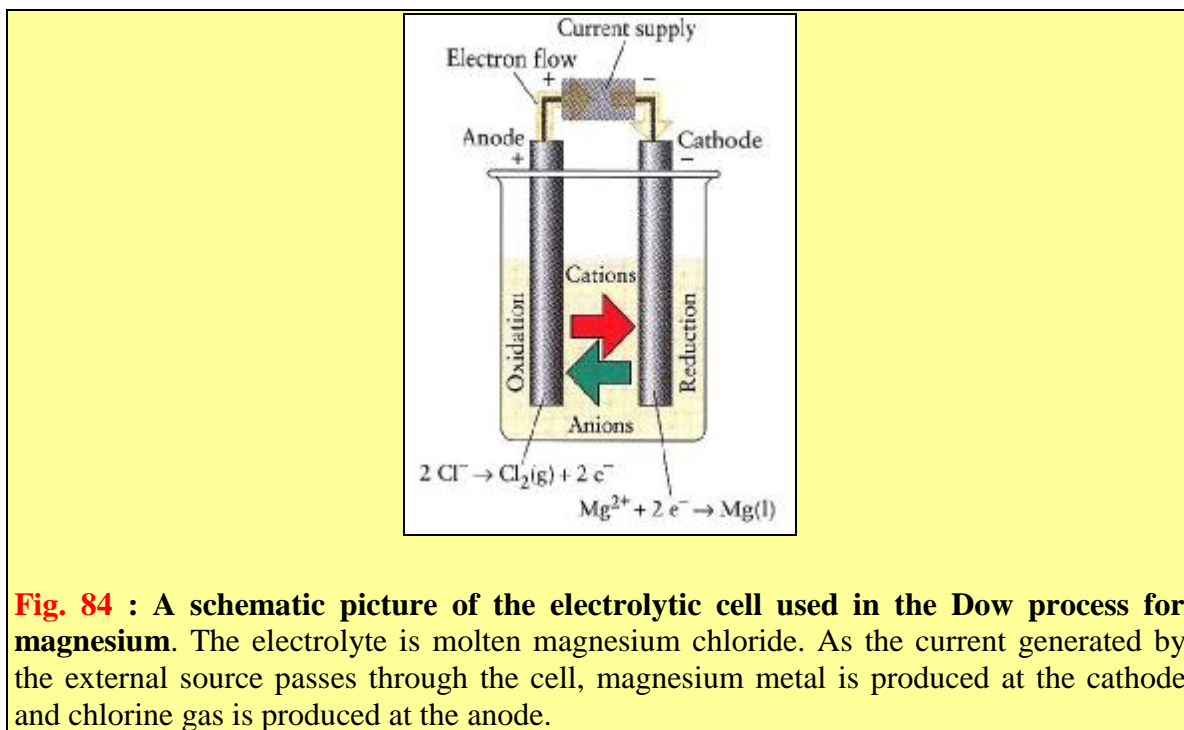






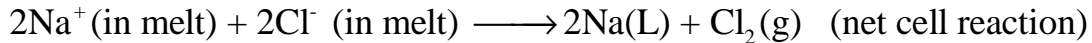
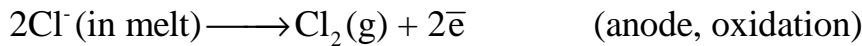
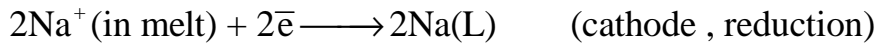
**Fig. 83 :**

- a) Apparatus for electrolysis of molten sodium chloride.
- b) The Downs cell, the apparatus in which molten sodium chloride is commercially electrolyzed to produce sodium metal and chlorine gas. The liquid Na floats on the denser molten NaCl.



**Fig. 84 :** A schematic picture of the electrolytic cell used in the Dow process for **magnesium**. The electrolyte is molten magnesium chloride. As the current generated by the external source passes through the cell, magnesium metal is produced at the cathode and chlorine gas is produced at the anode.

في السائل المصهور (molten liquid) أيونات الصوديوم  $\text{Na}^+$  والكلوريد  $\text{Cl}^-$  لهما حرية الحركة (are free to move). أيونات الصوديوم تنجذب الى القطب السالب، وأيونات الكلوريد تنجذب (attracted) الى القطب الموجب. إختزال أيونات الصوديوم الى ذرات الصوديوم تحدث عند المهبط (القطب السالب negative electrode). وأكسدة أيونات الكلوريد تحدث عند المصعد (القطب الموجب positive electrode).



### طريقة عمل خلية التحليل الكهربى لمصهور كلوريد الصوديوم

(١) تستخدم البطارية في خلايا التحليل الكهربى والتي تقوم بضخ للإلكترونات - بطريقة

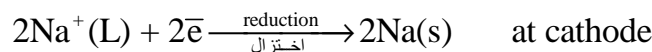
مشابهة لمضخة المياه - وذلك عبر سلك موصل في دائرة مغلقة.

(٢) يستخدم لعملية التحليل الكهربى قطبان خاملان مثل البلاتين أو الفحم، ومغموران في

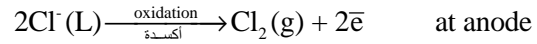
المصهور ومتصلان بقطب البطارية.

(٣) عند غلق الدائرة تنتقل أيونات الصوديوم ( $\text{Na}^+$ ) الى المهبط ويحصل لها تعادل

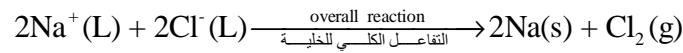
(تفريغ) (discharge) وينتج بذلك الصوديوم:



٤) تنتقل أيونات الكلور (Cl<sup>-</sup>) إلى القطب المتصل بالموجب للبطارية (أي المصعد)، ويحدث تفريغ لأيونات الكلور وبذلك ينطلق الغاز بين القطبين :



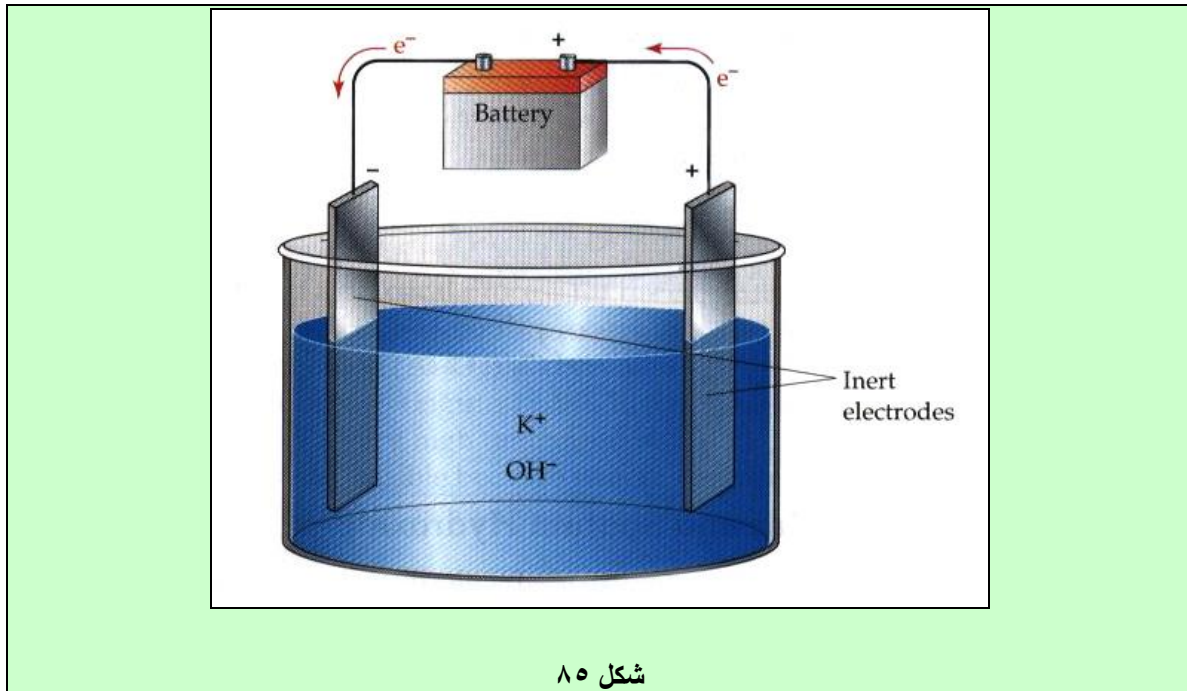
وكلما كان فرق الجهد كبيراً كلما كانت حركة الأيونات أسرع. ويكون التفاعل الكلي :



والخطوات المذكورة هي مختصرة جداً، وإلا فإن كل خطوة تتكون من خطوات عديدة.

### مثال تطبيقي

معدن البوتاسيوم حضر أول ما حضر بواسطة العالم همفري دايفي Humphrey Davy في عام ١٨٠٧م بالتحليل الكهربائي لمصهور هيدروكسيد البوتاسيوم KOH.



شكل ٨٥

## الفصل العاشر: الكيمياء الكهربائية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

---

(١) حدد المصعد والمهبط من الشكل (٨٥) أعلاه، ثم بين اتجاه تدفق الإلكترونات.

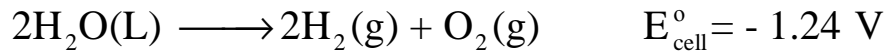
(٢) أكتب معادلات موازنة للمصعد والمهبط والتفاعل الكلي.

---

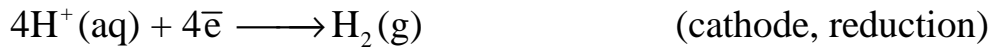
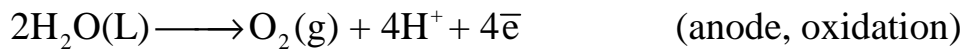


**التحليل الكهربائي للماء**  
**إنتاج الهيدروجين كهربياً**  
**Electrolytic Production of Hydrogen**

يمكن إنتاج الهيدروجين من التحليل الكهربائي للماء (شكل ٨٦ وشكل ٨٧) والذي فيه قطرة أو قطرتين من حمض الكبريت أضيف لجعل المحلول موصلاً للكهرباء (to make the solution conductive). والتفاعل الكهروكيميائي الكلي :

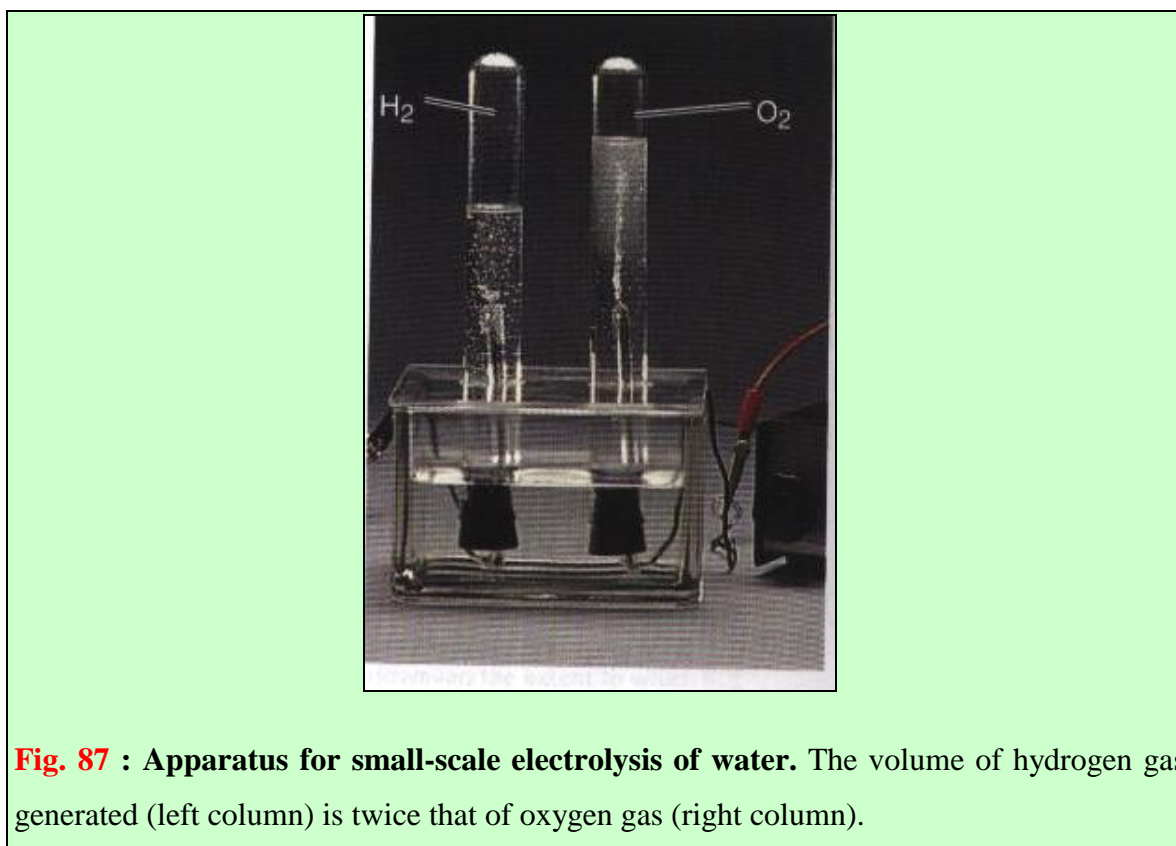
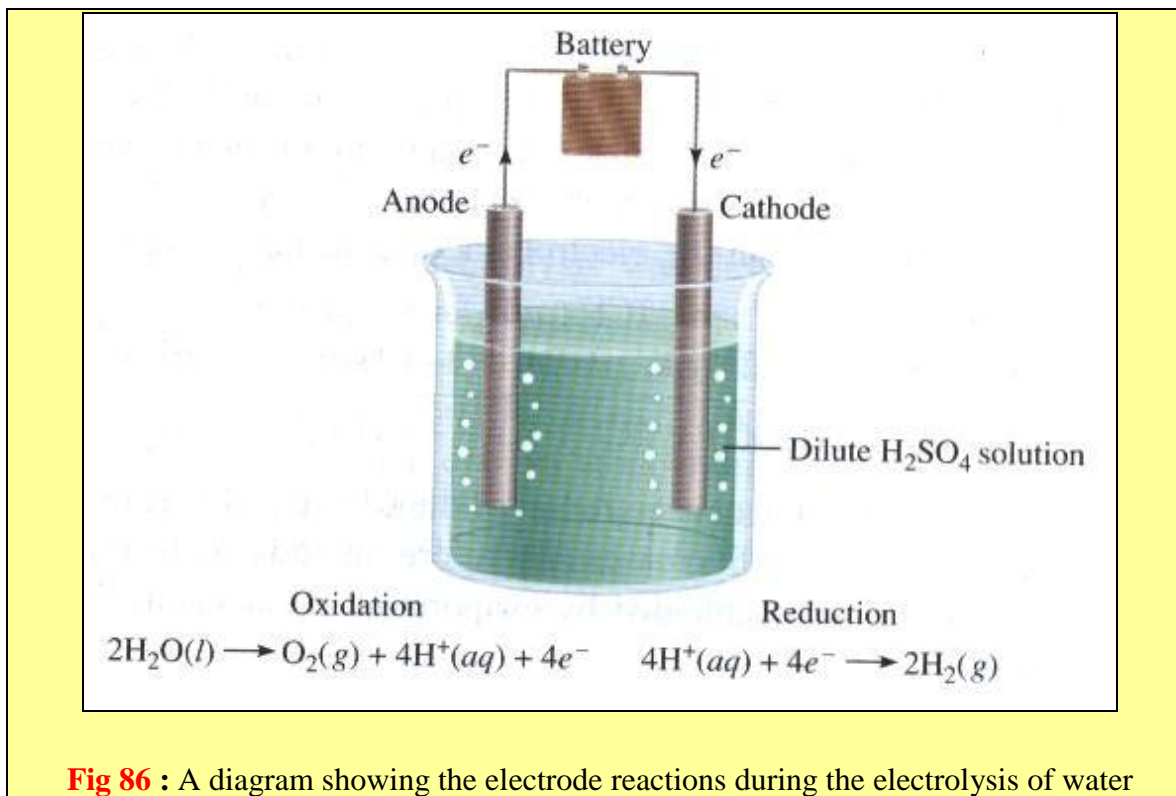


الأكسجين ينتج عند المصعد (anode) ، والهيدروجين عند المهبط (cathode) :



أقل جهد (minimum voltage) لهذا التفاعل يكون (1.24 V) ، لكن فرط الجهد

(overvoltage) يتطلب في التجربة (in practice) جهداً أعلى في حدود 2 V

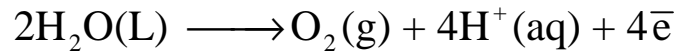


### التحليل الكهربائي في وسط مائي

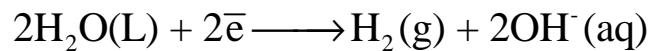
التحليل الكهربائي لمصهور الأملاح تفاعل مكلف (energy-intensive) بسبب أنه يحتاج إلى الطاقة لصهر الملح ولجعل تفاعلات المصعد والمهبط تحدث (take place). في المحاليل المائية، توجد إمكانية أكسدة واختزال المذيب بالإضافة إلى إمكانية أكسدة واختزال أيونات المذاب. وإن احتمال أكسدة أيون المذاب أو الماء أو اختزال كاتيون المذاب أو الماء، يعتمد على السهولة النسبية للتفاعلين المتنافسين. وبالتالي فإنه عند إتمام عملية التحليل الكهربائي في وسط مائي، يمكن أن تدخل الماء في تفاعلات الأقطاب، فضلاً عن الأيونات الناتجة من المادة المذابة.

التحليل الكهربائي للمحاليل المائية للإلكتروليتات أكثر تعقيداً بسبب قدرة الماء على التأكسد والإختزال.

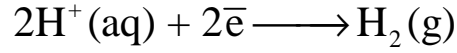
**تفاعل تأكسد الماء هو :**



**وتفاعل الإختزال يأخذ الشكل التالي :**



وفي المحاليل الحامضية هناك تفاعل آخر يمكن أن يحدث، وهو اختزال  $H^+$  :



لكن التفاعل :  $2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$  ، ليس تفاعلاً رئيساً في معظم المحاليل

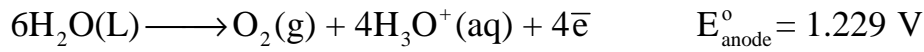
المخفضة.

**س) ماذا يحدث إذا مررنا الكهرباء خلال محلول مائي لملح، مثل يوديد البوتاسيوم KI ، بدلاً من الملح المصهور؟**

ج) لكي نتنبأ بالنتيجة (outcome) لهذا التحليل الكهربائي يجب أولاً أن نقرر ما الذي في المحلول يمكن أن يتأكسد ويختزل وسنتناول هذا بالشرح في الجزء التالي.

### التحليل الكهربائي لمحلول يوديد البوتاسيوم KI

بالنسبة لـ KI(aq) فإن المحلول يحتوي على أيونات البوتاسيوم  $K^+$  وأيونات اليوديد  $I^-$ ، وجزئيات الماء  $H_2O$ . البوتاسيوم في الأصل في حالة الأكسدة الشائعة القصوى (potassium is already in its highest common oxidation state in  $K^+$ ). لذلك لا يمكن أن يتأكسد. على كل حال فإن أيونات  $I^-$  وجزئيات الماء يمكنها أن تتأكسد. لذلك فإن نصف تفاعلات الأكسدة المحتملة تكون :

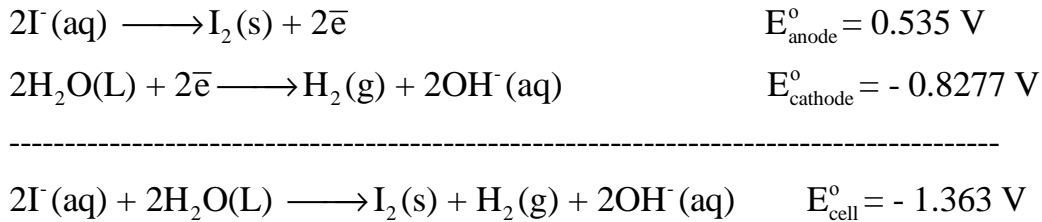


عندما تفاعلان أو أكثر من التفاعلات الكهروكيميائية يمكن حدوثهما عند نفس القطب، يمكن بالرجوع الى جدول السلسلة الكهروكيميائية تحديد أي تفاعل الأكثر احتمالاً (more likely) لأن يحدث تحت الظروف القياسية under standard state conditions ومن القواعد أن الأقل إيجابية في جهد اختزاله هو الأكثر احتمالاً ليكون نصف تفاعل أكسدة. لذلك فأكسدة أيون اليوديد  $I^-$  الى  $I_2$  له قيمة جهد الإختزال  $E^\circ$  الأقل لذلك فهو الأكثر احتمالاً ليكون تفاعل المصعد.

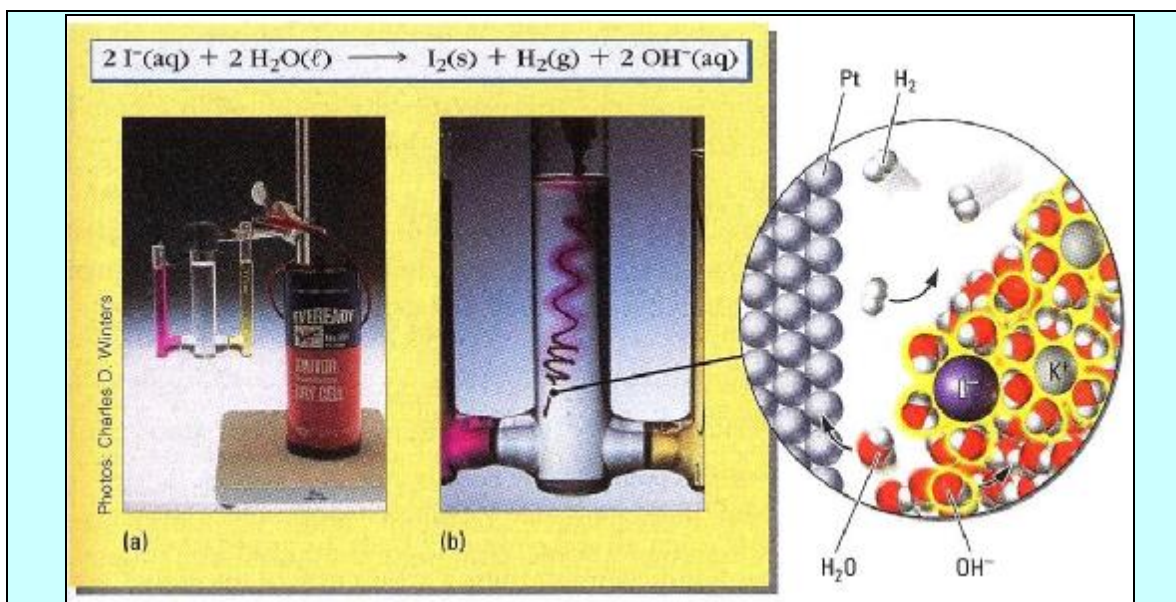
ومن هنا يبقى صنفان (two species) يمكنهما الإختزال عند المهبط وهما : أيون البوتاسيوم  $K^+$  وجزئيات الماء. وتفاعلات الإختزال لهذين الصنفين وجهدا اختزالهما على النحو التالي :



ومن القواعد المتبعة أن الإختزال الذي جهده أكثر إيجابية هو المادة الأكثر سهولة لأن تختزل. وبما أن جهد اختزال الماء (0.8277 V -) هو الأكثر ايجابية (الأقل سالبية) من جهد اختزال البوتاسيوم (2.925 V -) فإن الماء هو الأكثر احتمالاً في الإختزال. وبناء على ما سبق، فإن التحليل الكهربائي لمحلول المائي لـ KI يعطي التفاعل الكلي والجهد التالي :

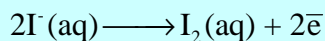


ومن خلال التجربة والتي فيها تمرر الكترونات خلال محلول مائي KI (شكل ٨٨) فإنها تدل أن هذه التنبؤات (أكسدة اليوديد واختزال الماء) صحيحة. فعند المصعد (الجزء الأيمن من الشكل ٨٨) اليوديد يتأكسد الى اليود، والذي ينتج لون بني مصفر yellow-brown color في المحلول. وعند المهبط، الماء يختزل الى غاز الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيد. وتكوين زيادة من (OH<sup>-</sup>) يظهر باللون البنفسجي (pink) عند إضافة دليل الفينولفثالين الى المحلول.

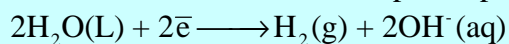


**Fig. 88 :** The electrolysis of aqueous potassium iodide.

a) Aqueous KI is found in all three compartments of the cell, and both electrodes are platinum. At the positive electrode, or anode (right), the  $\text{I}^{-}$  ion is oxidized to iodine, which gives the solution a yellow–brown color.



At the negative electrode, or cathode (left), water is reduced, and the presence of  $\text{OH}^{-}$  ion is indicated by the pink color of the acid-base indicator, phenolphthalein.



b) A closed-up of the cathode of a different cell running the same reaction. Bubbles of  $\text{H}_2(\text{g})$  and evidence of  $\text{OH}^{-}$  generation at the electrode are readily apparent.

#### قواعد للتحليل الكهربائي في المحاليل المائية :

(١) أيون المعدن أو الأصناف الأخرى يمكنها أن تختزل في الوسط المائي إذا كان جهد اختزالها أكثر إيجابية من (- 0.8 V) الذي هو جهد اختزال الماء.

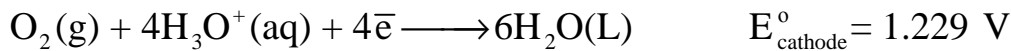


وإذا كانت الأصناف الموجودة في المحلول المائي لها جهد اختزال أكثر سالبية من الماء فإن اختزال

الماء يكون مفضلاً عليها ليتكون غاز الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيد. ومن أمثلة الأيونات التي الماء يكون مفضلاً (preferentially) عليها في الإختزال:

**(Li<sup>+</sup> = - 3.045 V, Na<sup>+</sup> = - 2.714 V , K<sup>+</sup> = - 2.925 V, Mg<sup>2+</sup> = - 2.37 V and Al<sup>3+</sup> = - 1.66 V)**

(٢) يمكن لأصناف أن تتأكسد في المحلول المائي إذا كان لها جهد اختزال أقل إيجابية من (1.2 V) وهو جهد اختزال غاز الأكسجين (O<sub>2</sub>) الى الماء.



إذا كان جهد الإختزال أقل من جهد اختزال الماء، فإن أكسدة الأصناف أكثر احتمالاً من أكسدة الماء. إذا كانت الصنف (species) له جهد اختزال أكثر إيجابية من (1.2 V) فإن الماء سيتأكسد تفضيلاً. على سبيل المثال فإن الفلوريد F<sup>-</sup>(aq) لا يمكن أن يتأكسد بالتحليل الكهربائي الى F<sub>2</sub>(g) بسبب أن الماء سيتأكسد ليعطي الأكسجين (O<sub>2</sub>(g)).

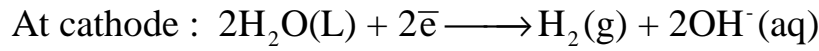
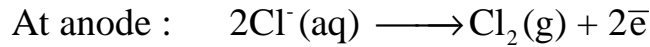


الجهود الذي يجب تطبيقه (must be applied) على خلية تحليل كهربائي (electrolysis cell) يكون دائماً أكبر من المحسوب (calculated) من جهود الإختزال القياسية (standard reduction potentials). ونحتاج الى زيادة في الجهود (overvoltage) (overcome) على تقييد (is required) والذي هو عبارة عن إضافة جهد للتغلب (overcome) على تقييد (تحديد) (limitations of electrons) معدل انتقال الإلكترون (electron transfer rate) في السطح الفاصل (interface) بين القطب والمحلول. تفاعلات الريدوكس (redox reactions) التي تتضمن تكوين (formation) أكسجين أو هيدروجين تكون عرضة (prone to have) لفرط جهد عال (large overvoltages). ونظراً على أن فرط الجهود لا يمكن التنبؤ به بدقة (cannot be predicted accurately) فإن الطريقة الوحيدة للتحديد بلا شك (with certainty) أي تفاعل سوف يحدث في خلية تحليل كهربائي عندما يكونان لهما جهود اختزال متقاربة (similar standard reduction potentials) هو بتنفيذ التجربة (perform the experiment).

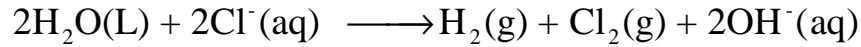
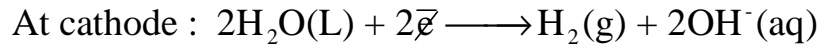
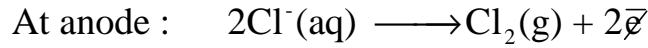
## التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم NaCl المائي

## Electrolysis of Aqueous NaCl

إذا أُجري التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم بين أقطاب خاملة، يحدث تعادل للأيونات (Cl<sup>-</sup>) دون الكاتيونات (Na<sup>+</sup>) حيث يختزل الماء بدلاً منها. وتكون تفاعلات التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم كالآتي :

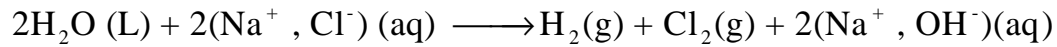


وبجمع المعادلتين السابقتين للحصول على التفاعل الكلي :



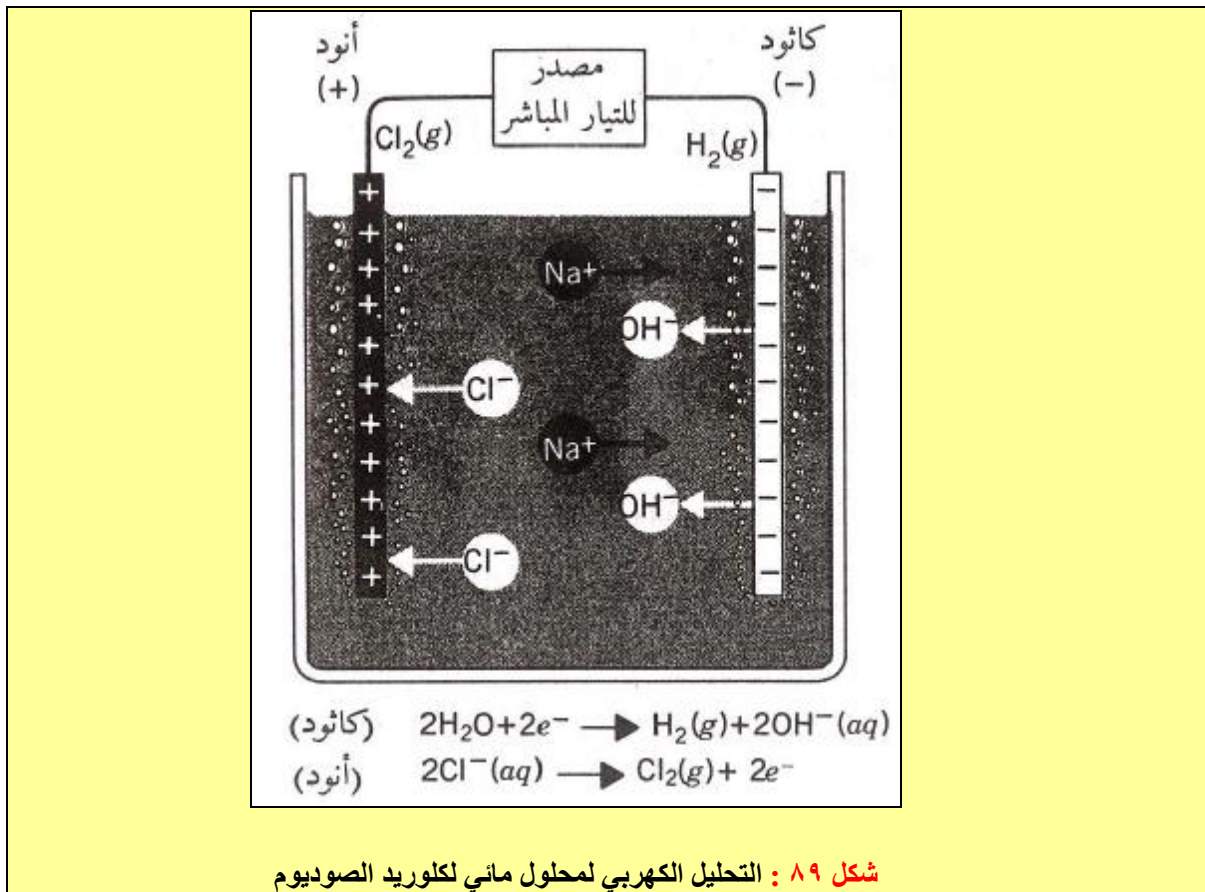
وهذه النتائج تخبرنا أن Na<sup>+</sup> أصعب اختزالاً من الماء، تحت هذه الظروف، بينما Cl<sup>-</sup> أسهل أكسدة من الماء- وهذا يشرح لنا لماذا يختزل الماء ويتأكسد الكلوريد.

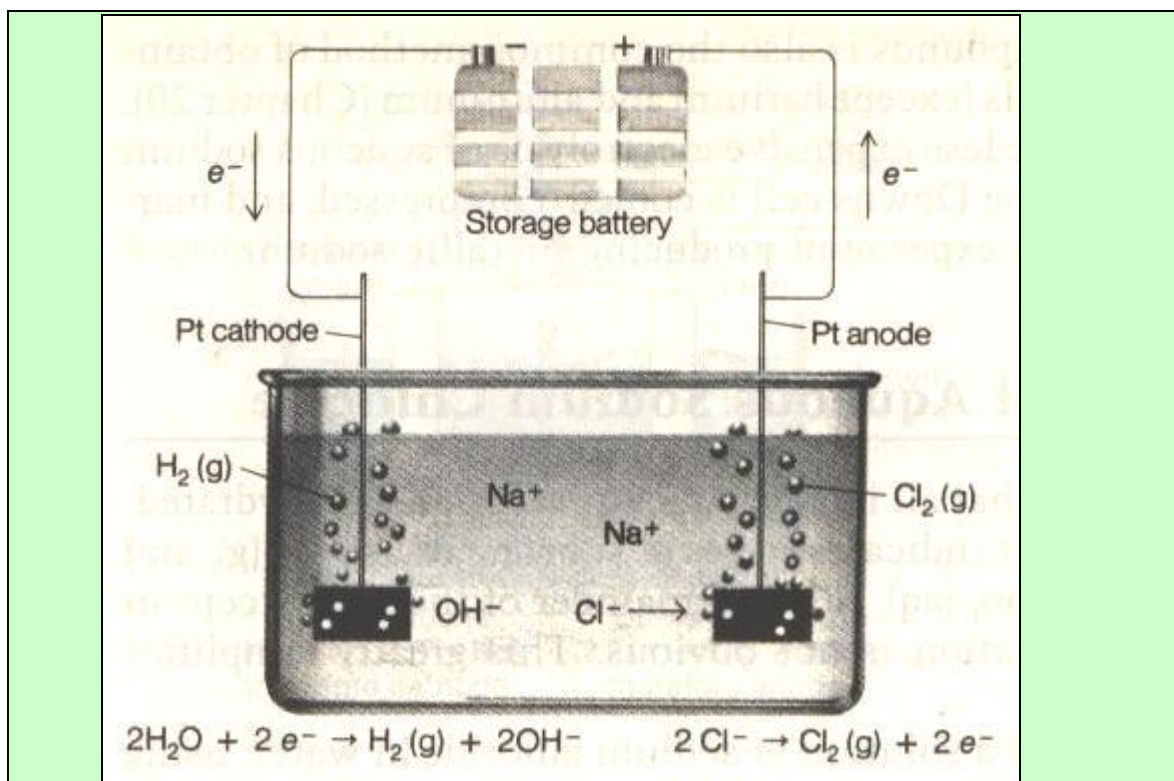
وحيث أن أيونات الصوديوم تبقى في المحلول دون تغيير يذكر، يحدث التفاعل التالي :



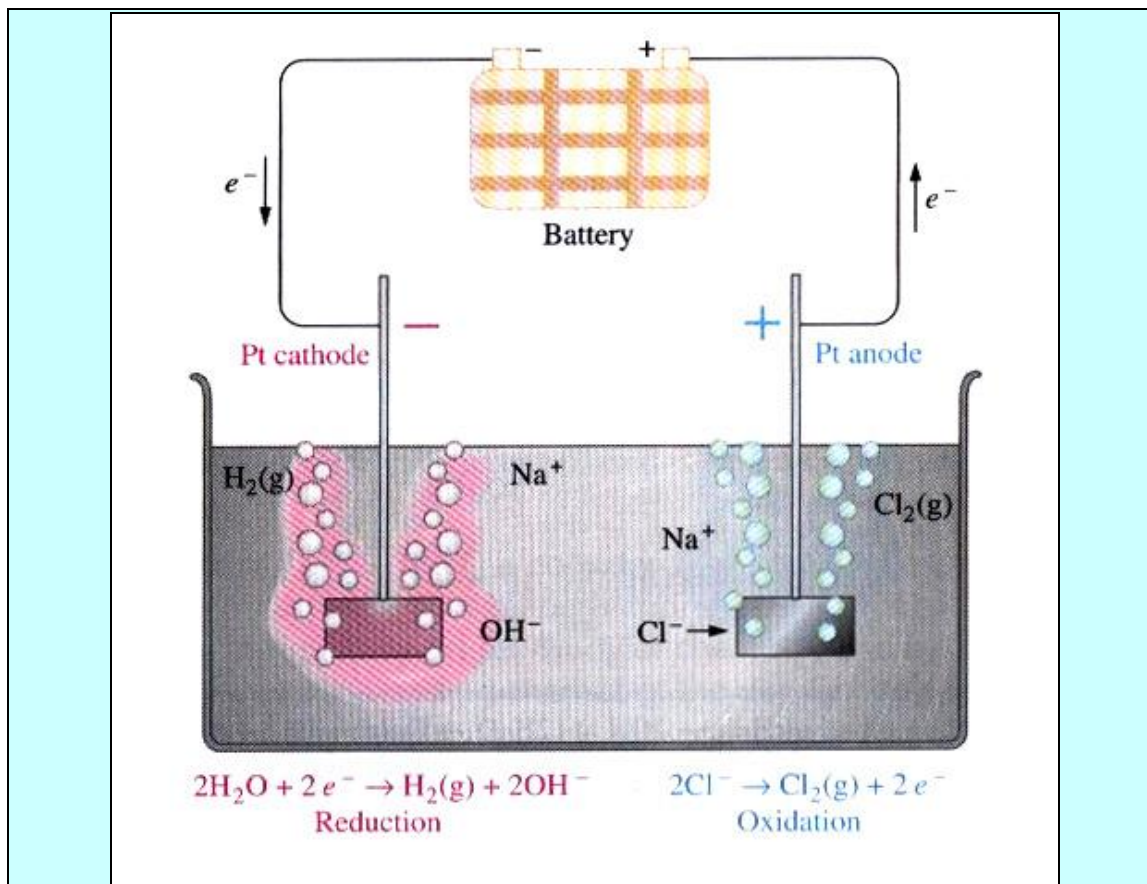
وتعتبر هذه الطريقة مصدراً تجارياً لغاز الهيدروجين وغاز الكلور، وبعد تبخير المحلول بعد عملية التحليل الكهربائي نحصل على هيدروكسيد الصوديوم.

ويمكن أن نعين بالتجربة نتيجة هذا التحليل الكهربى، وذلك ببساطة، بفحص النواتج المتكونة عند الأقطاب. وهنا نجد أنه في محاليل NaCl المركزة، ينتج غاز الكلور عند الأنود (المصعد) وغاز الهيدروجين عند الكاثود (المهبط) (أنظر الأشكال ٨٩، ٩٠، ٩١).





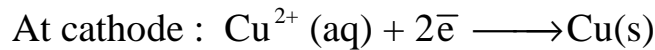
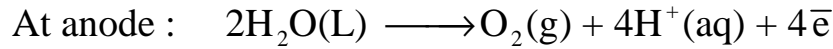
**Fig. 90** : Electrolysis of aqueous NaCl solution. Although several reactions occur at both the anode and the cathode, the end result is the production H<sub>2</sub>(g) and NaOH at the cathode and Cl<sub>2</sub>(g) at the anode.



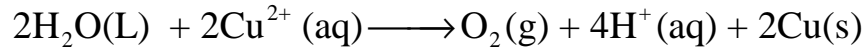
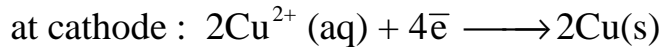
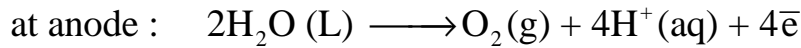
**Fig. 91** : Electrolysis of aqueous NaCl solution. Although several reactions occur at both the anode and the cathode, the net result is the production of  $\text{H}_2(\text{g})$  and NaOH at the cathode and  $\text{Cl}_2(\text{g})$  at the anode. A few drops of phenolphthalein indicator were added to the solution. The solution turns pink at the cathode, where  $\text{OH}^-$  ions are formed and the solution becomes basic.

التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس  $\text{CuSO}_4$  المائيElectrolysis of Aqueous  $\text{CuSO}_4$ 

في عملية التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس بين قطبين خاملين، فإن الذي يحدث أن تتعادل الكاتيونات الحاملة للتيار (أيونات النحاسيك  $\text{Cu}^{2+}$ )، ولا يحدث ذلك بالنسبة للأنيونات (الكبريتات  $\text{SO}_4^{2-}$ ) وبدلاً من ذلك تتأكسد جزيئات الماء :



وبجمع المعادلتين نحصل على التفاعل الكلي :



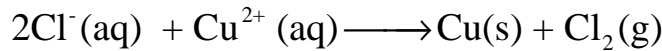
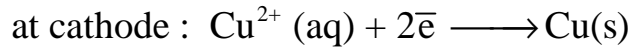
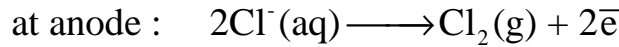
ويتضح من النواتج المتكونة، أنه في عملية التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس المائي يكون الماء أسهل أكسدة من أيون الكبريتات، ويكون اختزال  $\text{Cu}^{2+}$  أسهل من الماء.

وقد وجدت هذه النتيجة بالتجربة أنه أثناء عملية التحليل الكهربائي، تتصاعد فقاعات الأكسجين عند الأنود، ويطرسب غلاف أحمر من فلز النحاس على الكاثود.

### التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد النحاسيك $\text{CuCl}_2$ المائي

#### Electrolysis of Aqueous $\text{CuCl}_2$

فيما تعلمناه من التحليل الكهربائي لمحاليل ( $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ) المائية على التحليل الكهربائي لمحلول  $\text{CuCl}_2$  فنحن نتوقع أن النوعين الممكن أكسدتهما هما الماء وأيون الكلوريد، وأن النوعين الممكن اختزالهما هما الماء و  $\text{Cu}^{2+}$ . ومما سبق علمنا أن  $\text{Cl}^-$  أسهل أكسدة من الماء، وأن  $\text{Cu}^{2+}$  أسهل اختزالاً من الماء، فإننا نتوقع التفاعلات التالية :



وهذا بالفعل ما يحدث عملياً.

### التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات الصوديوم $\text{Na}_2\text{SO}_4$ المائي

#### Electrolysis of Aqueous $\text{Na}_2\text{SO}_4$

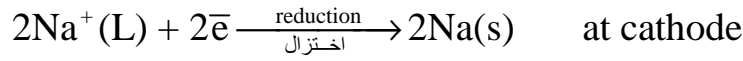
عند التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات الصوديوم (شكل ٩٢ وشكل ٩٣)، تتحرك أيونات الصوديوم ناحية الكاثود، بينما تتجه أيونات الكبريتات السالبة ناحية الأنود. ومن الصعب على كلا الأيونين ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) أن يفقدا شحناتهما، فعندما يتم التحليل في وجود أقطاب خاملة، ينطلق غاز الهيدروجين عند الكاثود، ويصبح حينئذ المحلول المحيط بالقطب قلوياً.



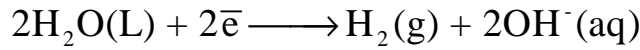


عملية الإختزال :

بدلاً من إختزال أيونات الصوديوم الموجبة عند الكاثود :

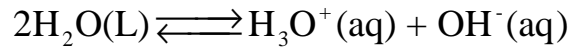


فإن الذي يحدث هو إختزال جزيئات الماء:

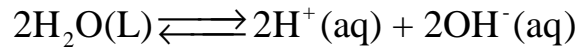


والماء الكتروليت ضعيف جداً، حيث يتأين من الماء النقي حوالي %  $2 \times 10^{-7}$  عند 25

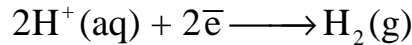
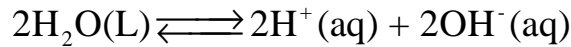
°C طبقاً للمعادلة التالية :



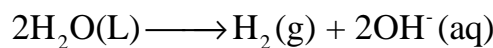
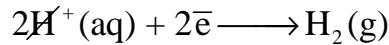
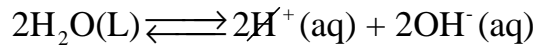
والتي يمكن كتابتها على الصورة التالية :



وتتبادل أيونات الهيدروجين الناتجة عن تفكك الماء كما يلي :

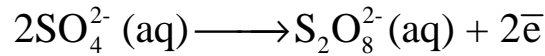


وبجمع المعادلتين :

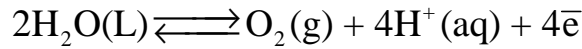


## عملية الأكسدة :

تحدث عملية الأكسدة عند الأنود، وفي التحلل المائي لكبريتات الصوديوم تتجه الأنيونات  $SO_4^{2-}$  ناحية الأنود، والتي من الصعوبة أكسدتها والتي عند أكسدتها تتبع التفاعل التالي :

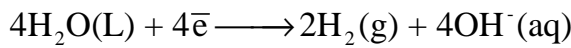
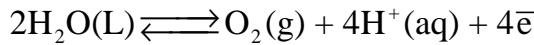


لذلك فإن الذي يتأكسد هو الماء عند الأنود، ويكون تأكسده كما يلي :



ويتصاعد غاز الأكسجين عند المصعد (الأنود) ويصبح المحلول المحيط بالقطب حامضياً.

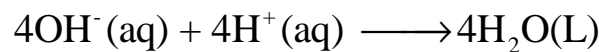
وبجمع معادتي الأكسدة والإختزال لنحصل على التفاعل الكلي :



ويمكن تبسيط التفاعل الإجمالي :



وذلك بمعرفة أن  $(OH^-, H^+)$  تتفاعل لينتج  $H_2O$  :

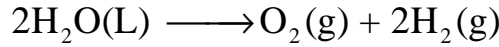


وبذلك يكون التفاعل الإجمالي الصافي لتحليل محلول مائي مقلب لكبريتات الصوديوم



## الفصل العاشر: الكيمياء الكهربائية

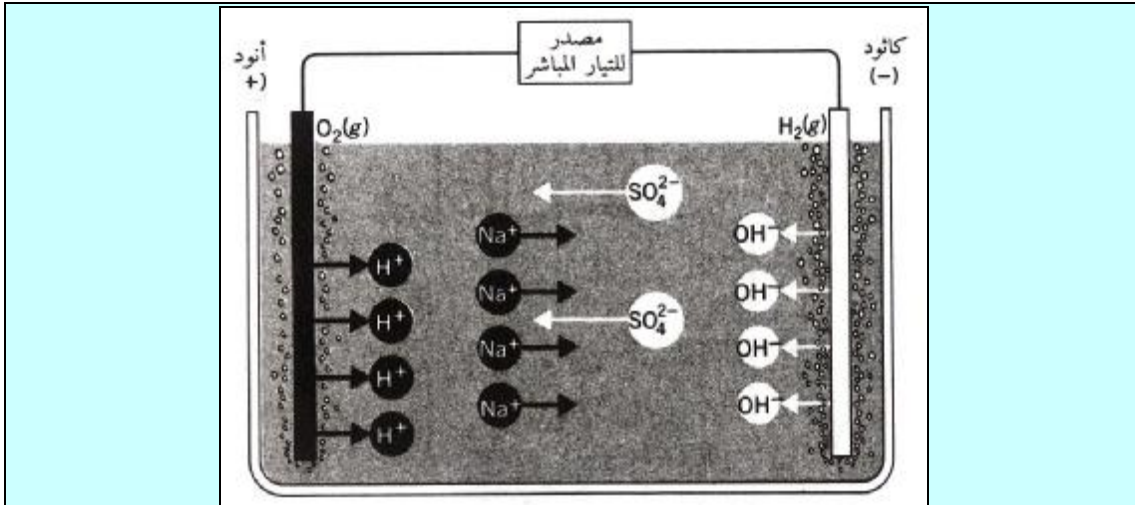
إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري



وهو ببساطة تفاعل التحليل الكهربائي للماء. ولا تشترك كبريتات الصوديوم في هذا التحليل الكهربائي بمعنى أنها لا تستهلك عند الأقطاب. إلا أننا نوجد تجريبياً ما إذا كان الملح (كبريتات الصوديوم) أو ملح آخر مشابه، يلزم لكي يحدث تحلل كهربائي للماء. **فما هو،**

**عندئذ، دور كبريتات الصوديوم؟**

إن دورها هو الإبقاء على التعادل الكهربائي شكل (٩٤) فأتثناء أكسدة الماء، تنتج أيونات  $\text{H}^+$  في الجوار المباشر للأنود. ويجب أن يوجد أيون سالب أيضاً في هذا الجوار ليعادل الشحنات الموجبة، والأيون الذي يحقق ذلك هو أيون  $\text{SO}_4^{2-}$ ، وبالمثل، عند الكاثود، حيث تنتج أيونات  $\text{OH}^-$ ، يجب أن توجد أيونات موجبة لتعادل الشحنات على أيونات  $\text{OH}^-$  فتحفظ بذلك المحلول متعادلاً كهربائياً.



**شكل ٩٤ :** التحليل الكهربائي لمحلول مائي لكبريتات الصوديوم. تلزم أيونات الصوديوم وأيونات الكبريتات لمقابلة شحنات الأيونات المتكونة عند الأقطاب وبالتالي للحفاظ على التعادل الكهربائي.

### مثال (٦٧)

تنبأ بالنتائج من إمرار تيار كهربى مباشر خلال محلول مائى من هيدروكسيد الصوديوم NaOH.

### الحل

فى محلول هيدروكسيد الصوديوم توجد الأصناف التالية (Na<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O) وباستخدام جدول السلسلة الكهروكيميائية لتحديد أى الأصناف سيختزل وأي الأصناف سيتأكسد.

### الإختزال :

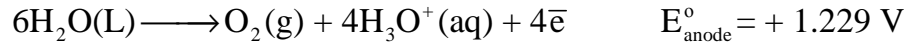
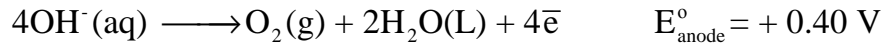
صنفاً هما أيونات الخارصين وجزئيات الماء يمكن أن يحدث لهما اختزال، لكن أيهما يكون اختزاله هو المفضل، فهذا يحدده جهد الإختزال، فالصنف الذي جهد اختزاله أكثر ايجابية هو المفضل.



وبالتالى فمن قيم جهود الإختزال فإن اختزال الماء أسهل من اختزال أيونات الصوديوم (بسبب أن جهد الإختزال للماء أكثر إيجابية من جهد اختزال أيونات الصوديوم) وبالتالى فهو المفضل.

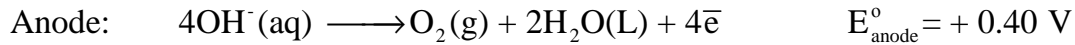
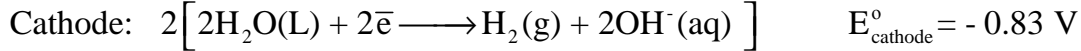
#### الأكسدة :

يمكن أن يتأكسد صنفان هما أيونات الهيدروكسيد وجزيئات الماء كما يلي :



ومن قيم جهود الإختزال فإن الصنف الذي يحدث له أكسده هو الأقل إيجابية (الأكثر سالبية) وهو في هذه الحالة أيونات الهيدروكسيد. لذلك فإن تفاعل الأكسدة المفضل هو أكسدة الهيدروكسيد.

وبالتالي فإن تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي الذي يحدث في هذه الخلية هو :



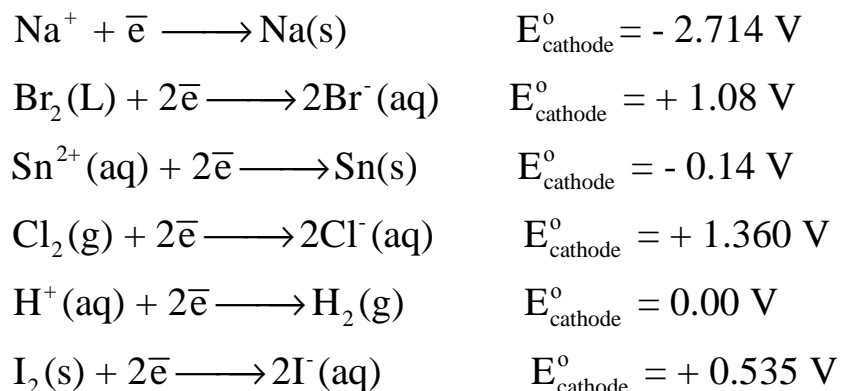
#### مثال (٦٨)

تنبأ بنتائج مرور تيار كهربائي مباشر خلال :

أ) مصهور NaBr                      ب) محلول مائي لـ NaBr

ج) محلول مائي لـ SnCl<sub>2</sub>              د) محلول مائي لـ HI.

علماً بأن :

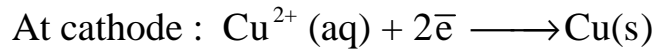


**الحل لمثال (٦٨)**

.....

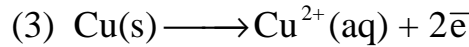
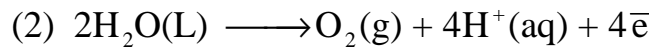
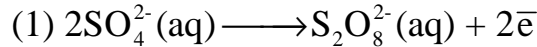
### التحليل الكهربى بمشاركة الأقطاب

فى بعض الأحيان يمكن للقطب نفسه أن يدخل فى تفاعلات الأقطاب، ويتضح ذلك عند إجراء التحليل الكهربى لمحلول كبريتات النحاس، بين قطبين من النحاس حيث تختزل أيونات النحاسيك عند الكاثود كما يلي :



وتترسب كنحاس صلب على مادة القطب.

ولكن عند الأنود (المصعد) توجد ثلاثة احتمالات لتفاعل الأكسدة :



والذى يحدث هو الحالة الثالثة، أكسدة مادة القطب، حيث تنفصل أيونات النحاسيك من مادة القطب الى المحلول.

وتستخدم طريقة التحليل هذه فى تنقية النحاس، فالنحاس المحتوي على شوائب من عناصر أخرى يكون مادة الأنود، فى خلية التحليل الكهربى، ويجرى تحليل محلول كبريتات النحاس كهربياً - ويتم الطلاء بترسيب النحاس النقي على الكاثود. وتستخدم الأقطاب النشطة، فى الطلاء بالفضة يستخدم قطب الفضة كأنود.

### تطبيقات عملية للتحليل الكهربائي

#### Practical Applications of Electrolysis

تتأثر حياتنا، كل يوم، إما مباشرة أو بشكل غير مباشر، بنواتج تفاعلات التحليل الكهربائي. فمثلاً يعامل ماء الشرب في معظم الأماكن بالكلور لقتل البكتيريا، ويستعمل الكلور لصنع العديد من الكيماويات، من المبيدات الحشرية التي تحمي المحاصيل الى البلاستيك مثل البولي فينيل كلوريد (PVC) الذي يسمى عادة فينيل. والكلور كعنصر لا يوجد في الطبيعة – وإنما يستخلص من مركباته، وأكثر الطرق اقتصادية هي طريقة التحليل الكهربائي. وفيما يلي سنتطرق لأهم المواد الاقتصادية والتي نتحصل عليها من عملية التحليل الكهربائي.

### التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم

#### Electrolysis of Molten Sodium Chloride

### تصنيع الصوديوم

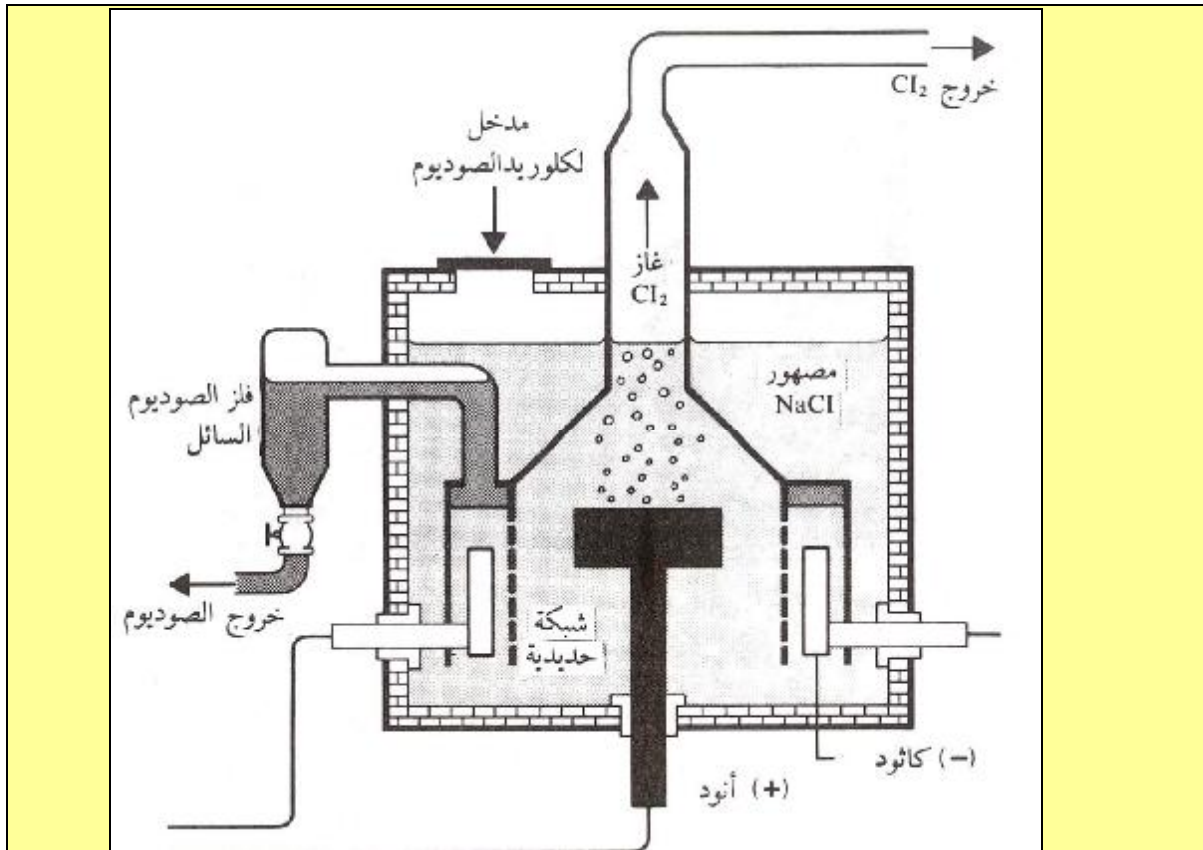
#### Manufacture of Sodium

نواتج هذه العملية هما الصوديوم والكلور وكلاهما مهم تجارياً. حيث يستعمل الصوديوم كوسط ناقل للحرارة لتبريد المفاعلات النووية، وفي أضواء أبخرة الصوديوم. ويستخدم الكلور كما ذكر سابقاً في العديد من العمليات الكيميائية.

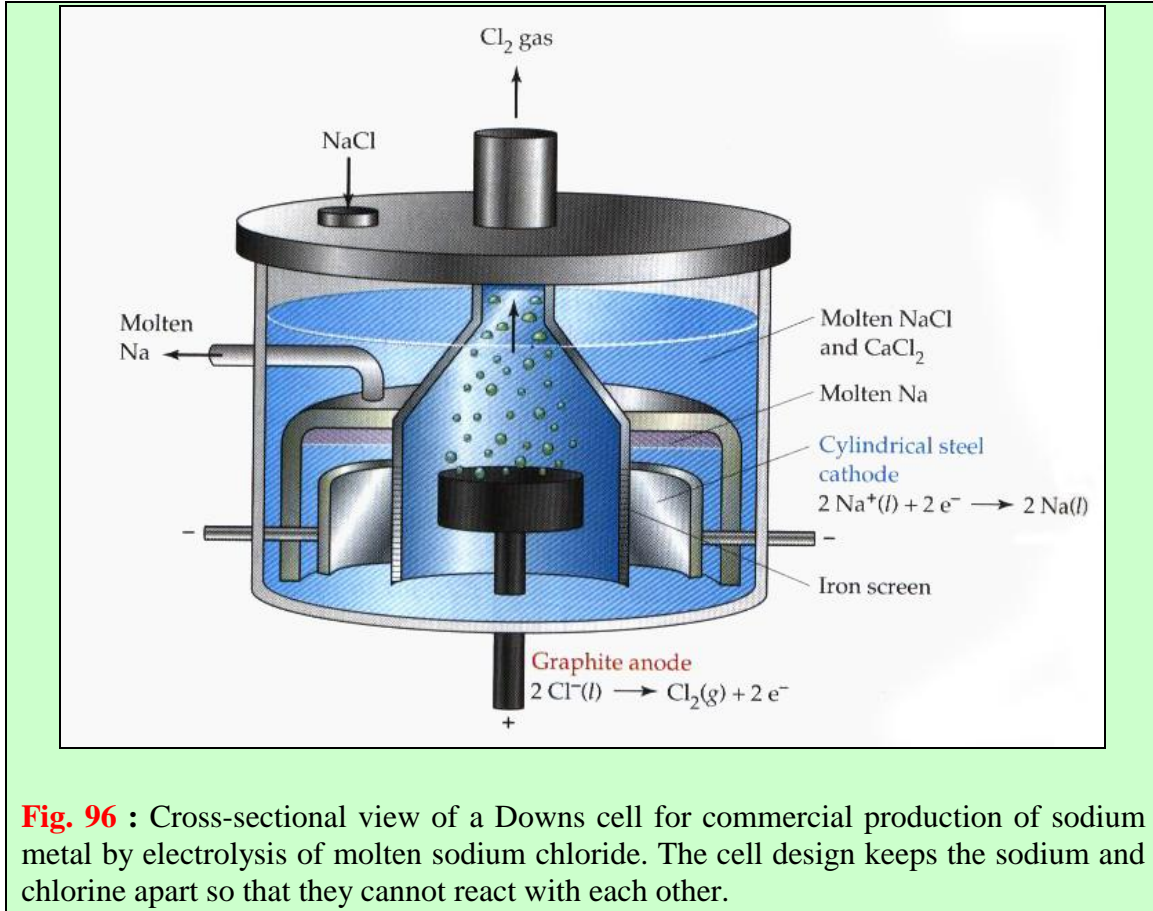
وكلا عنصرَي الصوديوم والكلور نشط جداً، لذلك عند إنتاجهما من مصهور NaCl يجب إبقاءهما متباعدين، وإلا فإنهما يتفاعلان ويعيدان تكوين كلوريد الصوديوم. وتحقق ذلك



خلية داون Down's Cell (شكل ٩٥، وشكل ٩٦) ويخرج الكلور كغاز. وبسبب درجة الحرارة التي تعمل عندها الخلية، يتكون الصوديوم كسائل ويزال بسهولة أيضاً. وهذا يسمح للخلية أن تعمل باستمرار كلما أضيف كلوريد صوديوم جديد وكلما أزيلت النواتج.



**شكل ٩٥ :** خلية داون المستعملة للتحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم. تنشأ الخلية بحيث تمنع فلز الصوديوم وغاز الكلور من التفاعل مع بعضهما بعضاً بعد تكونهما في تفاعل التحليل الكهربائي.



**Fig. 96 :** Cross-sectional view of a Downs cell for commercial production of sodium metal by electrolysis of molten sodium chloride. The cell design keeps the sodium and chlorine apart so that they cannot react with each other.

ينتج معدن الصوديوم تجارياً في خلية داون بالتحليل الكهربائي لخليط من مصهور كلوريد الصوديوم وكلوريد الكالسيوم (الشكل ٩٥، ٩٦). وجود  $\text{CaCl}_2$  يسمح للخلية لأن تعمل تحت درجة حرارة منخفضة بسبب أن درجة انصهار الخليط  $\text{NaCl-CaCl}_2$  (حوالي  $580^\circ\text{C}$ ) وهي أقل من درجة انصهار  $\text{NaCl}$  ( $801^\circ\text{C}$ ). الصوديوم السائل الناتج عند مهبط الفولاذ الأسطواني (cylindrical steel) أقل كثافة من الملح المصهور لذلك يطفو (float) الى الجزء العلوي من الخلية حيث يسحب في وعاء خاص (it is drawn off into a suitable container). غاز الكلور يتكون عند مصعد الجرافيت، والذي

يفصل عن الكاثود بشاشة حديدية iron screen. تصميم الخلية يحافظ على النشاطية العالية للصوديوم والكلور بعيداً عن بعضها البعض وبعيدة عن الإتصال مع الهواء. بسبب أن عملية داون تتطلب تياراً عالياً (عادة بين 25,000 – 40,000A) الخطط Plants لإنتاج الصوديوم تقع قرب مصادر رخيصة (near sources of inexpensive hydroelectric power).

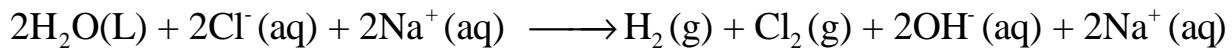
### التحليل الكهربائي لحلول كلوريد الصوديوم

Electrolysis of Brine (NaCl solution)

### تصنيع الكلور وهيدروكسيد الصوديوم

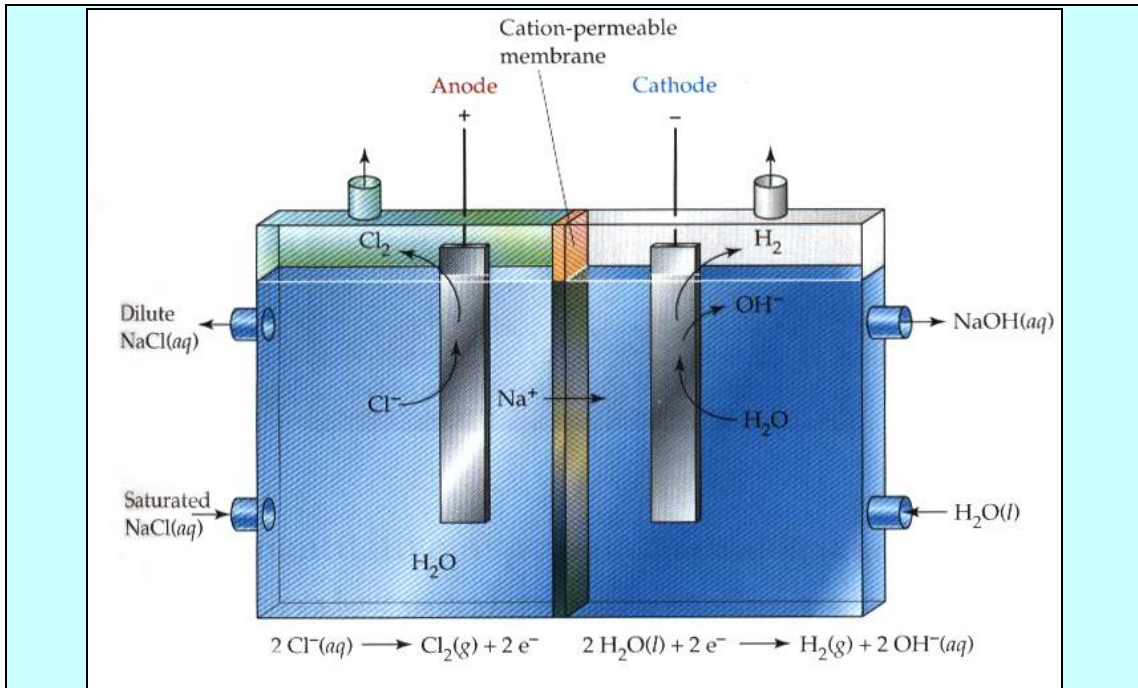
Manufacture of Chlorine and Sodium Hydroxide

التفاعل النهائي لتحليل محلول مائي لكلوريد الصوديوم (شكل ٩٧) هو:

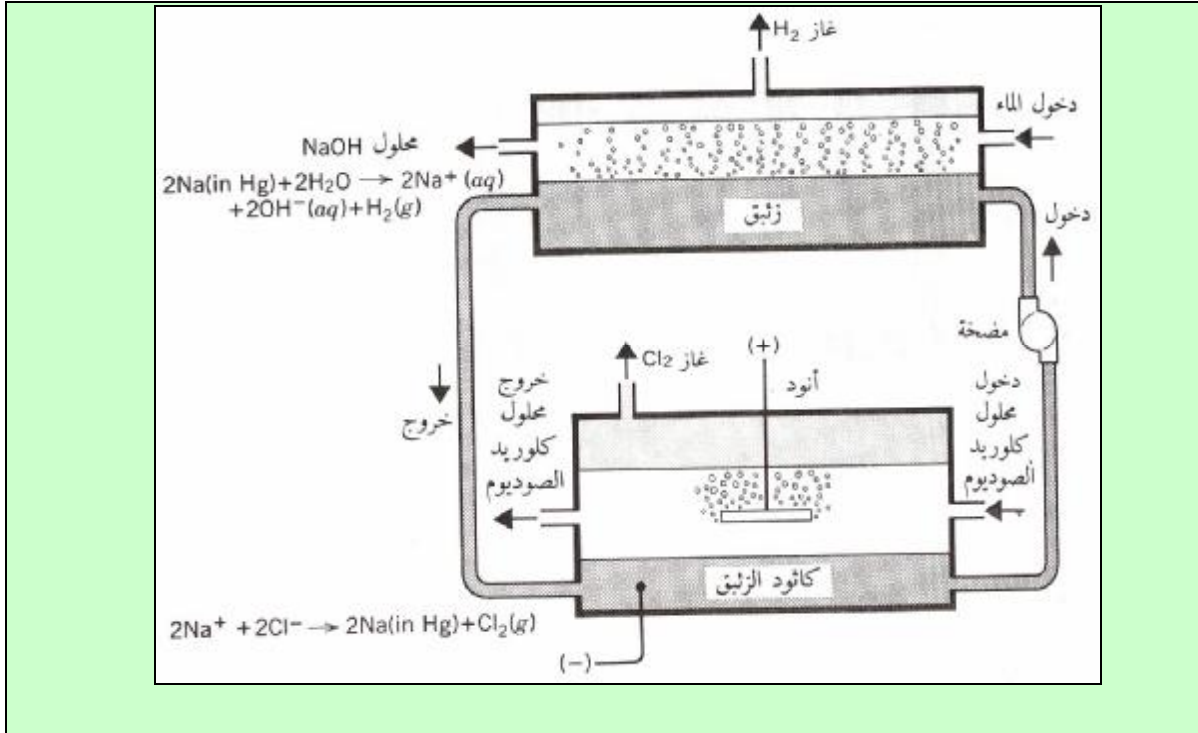


والنواتج هي الكلور، والهيدروجين، وهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) – وجميعها كيميائيات مهمة اقتصادياً. وقد ذكرت بعض استعمالات الكلور. أما الهيدروجين فيستعمل لصناعة الأمونيا، ويستعمل هيدروكسيد الصوديوم بكميات هائلة لمعادلة الأحماض في العمليات الكيميائية المختلفة، ولمعاملة اللباب، والورق، ولتنقية خامات الألومنيوم وفي صناعة النسيج، وتنقية البترول.

وبالرغم من أن التحليل الكهربائي لمحلول NaCl المائي ينتج NaOH في المحلول، إلا أن الناتج دائماً يكون مشوباً ببعض NaCl غير المتفاعل. ويمكن تحضير محلول NaOH أنقى، وأكثر تركيزاً باستعمال خلية الزئبق (شكل ٩٨).



**Fig. 97 :** A membrane cell for electrolytic production of  $\text{Cl}_2$  and  $\text{NaOH}$ . Chloride ion is oxidized to  $\text{Cl}_2$  gas at the anode, and water is converted to  $\text{H}_2$  gas and  $\text{OH}^-$  ions at the cathode. Sodium ions move from the anode compartment to the cathode compartment through a cation-permeable membrane. Reactants (brine and water) enter the cell, and products ( $\text{Cl}_2$  gas,  $\text{H}_2$  gas, aqueous  $\text{NaOH}$ , and depleted brine) leave through appropriately placed pipes.



**شكل ٩٨ :** التحليل الكهربائي لمحلول مائي لكلوريد الصوديوم باستعمال خلية زئبق. يتصاعد غاز الكلور عند الأنود حيث تتأكسد أيونات الكلوريد. وعند الكاثود تختزل أيونات الصوديوم إلى ذرات صوديوم تذوب في الزئبق. ثم يذوب الزئبق إلى خزان يتلامس فيه مع الماء. وهناك تتفاعل ذرات الصوديوم مع الماء ليتصاعد الهيدروجين وينتج هيدروكسيد الصوديوم. في هذه الخلية، يكون الصوديوم فعالاً هو المادة المختزلة (يحدث له أكسدة)، ويذوب في الزئبق السائل بمجرد تكونه. ويضخ محلول الصوديوم في الزئبق (المسمى مملغم الصوديوم) إلى وعاء منفصل حيث يستطيع الصوديوم المعدني على سطح الزئبق أن يتفاعل مع الماء وينتج الهيدروجين تاركاً NaOH النقي في المحلول.

والتفاعل الكلي للخلية :  $2\text{Na}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{L}) \longrightarrow 2\text{Na}^+(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$

ولخلية الزئبق عيب خطير في أنها تعرض لخطر تلوث الماء بالزئبق، ولذلك يجب مراقبتها بعناية.

وإذا أجري التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم في محلول مقلب بعناية. فإن

(OH) الناتج عند الكاثود يتفاعل مع  $\text{Cl}_2$  المتكون عند الأنود. والتفاعل هو :



لذلك، يحول التحليل الكهربائي المستمر لمحلول كلوريد الصوديوم، بالتدريج، جميع أيون الكلوريد إلى أيون هيبوكلوريت  $OCl^-$ ، ويتغير محلول كلوريد الصوديوم إلى محلول هيبوكلوريت الصوديوم. وعندما يخفف هذا المحلول إلى (5 – 6%) وزناً يباع كمبيض سائل للغسيل مثل (كلوروكس  $Clorox^{\circledR}$ ).

تكوين الكلور وهيدروكسيد الصوديوم بالتحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم هو الأساس لـ chlor-alkali industry وهو العمل التجاري الذي ينتج سنوياً مبيعات بحوالي 4 billion dollars في الولايات المتحدة لوحدها. وكلا الكلور وهيدروكسيد الصوديوم يصنفان ضمن عشرة كيمائيات منتجة (rank among the top 10 chemicals in terms of production). والإنتاج السنوي لكل في الولايات المتحدة حوالي (11 – 12 million tons). الكلور يستخدم في الماء ومعالجة مياه البواليع sewage وفي صناعة البلاستيك مثل البولي فينيل كلوريد (PVC). وهيدروكسيد الصوديوم يوظف في صناعة الورق، الأنسجة textiles، والمواد المطهرة detergents.

**الشكل (٩٧)** السابق يظهر التكوين الأساس لخلاية غشاء (membrane cell) للإنتاج التجاري للكلور وهيدروكسيد الصوديوم. محلول مركز من ملح كلوريد الصوديوم يتدفق إلى منطقة المصعد، حيث أيون الكلوريد  $Cl^-$  يتأكسد إلى غاز الكلور  $Cl_2(g)$ ، والماء يدخل منطقة المهبط، حيث يتحول بالإختزال إلى غاز هيدروجين وأيونات هيدروكسيد  $OH^-$ . وبين منطقتي المصعد والمهبط غشاء بلاستيكي خاص (special plastic)

(membrane الذي يسمح permeable بمرور الكاتيونات لكن لا يسمح بالأنيونات أو الماء. الغشاء يحفظ الكلور  $Cl_2$  وأيونات الهيدروكسيد منفصلة (apart) لكن يسمح بتيار من أيونات الصوديوم ليتدفق الى منطقة المهبط، حاملاً بذلك التيار في المحلول ومحافظةً على التعادل الكهربائي في كلا المنطقتين. أيونات الصوديوم  $Na^+$  والهيدروكسيد  $OH^-$  تتدفق خارج منطقة المهبط كمحلول مائي لـ  $NaOH$ .

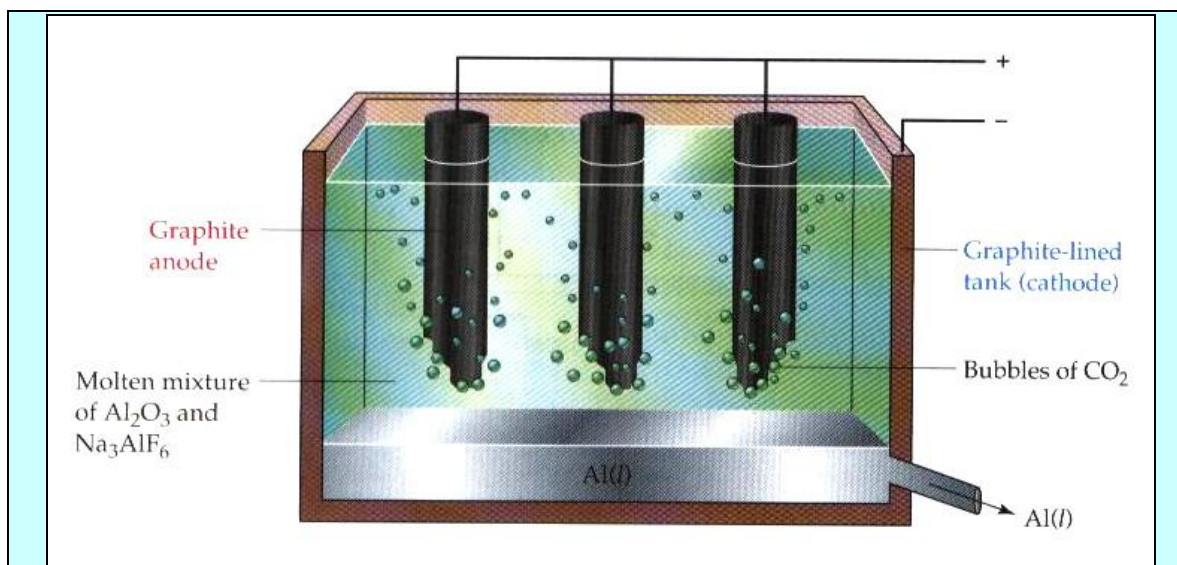
### تصنيع الألومنيوم Manufacture of Aluminium

بالرغم من أن الألومنيوم يمثل العنصر الثالث في القشرة الأرضية (8.3 % by mass) إلا أنه ظل معدناً نادراً وغالياً حتى عام 1886م ، عندما الأمريكي تشارلز مارتن هول Charles Martin Hall عمره آنذاك 22 سنة، وشاب آخر فرنسي عمره 23 سنة يدعى بول هيرولت Paul Heroult تمكننا وبشكل مستقل من اكتشاف (devised) طريقة عملية (practical process) لإنتاج الكهربائي للألومنيوم. والتي تظل مستخدمة الى اليوم. عملية هول- هيرولت تتضمن التحليل الكهربائي لمصهور خليط من أكسيد الألومنيوم ( $Al_2O_3$ ) والكريوليت ( $Na_3AlF_6$ ) Cryolite عند درجة حرارة 1000 °C في خلية تحوي أقطاب الكربون (الشكل 99). التحليل الكهربائي لأكسيد الألومنيوم النقي  $Al_2O_3$  pure يكون غير عملي impractical بسبب أنه ينصهر عند درجة حرارة عالية (2045 °C)، والتحليل الكهربائي لمحاليل  $Al^{3+}$  ليس عملياً (ملائماً)

feasible بسبب أن الماء يختزل بشكل مفضل على أيونات  $Al^{3+}$ . لذلك فإن استخدام الكريوليت كمذيب لـ  $Al_2O_3$  هو مفتاح النجاح لطريقة هول – هيرولت.

تفاعلات الأقطاب ما تزال غير مفهومة كلية (still not fully understood) لكن يمكن أن تتضمن أيونات معقدة (complex anions) من النوع  $AlF_xO_y^{+3-x-2y}$ ، والمتكونة بواسطة تفاعل  $Al_2O_3$  و  $Na_3AlF_6$ . الأيونات المعقدة تختزل عند المهبط الى معدن الألومينيوم المصهور، وتؤكسد عند المصعد الى غاز الأكسجين، والذي يتفاعل مع مصعد الجرافيت ليعطي غاز  $CO_2$ . وكنتيجة، فإن المصاعد تستهلك (are chewed up) بسرعة لذلك يجب استبدالها بشكل متكرر. الخلية تعمل تحت جهد منخفض (5 – 6 V) لكن مع تيار عال جداً (up to 250,000 A) بسبب أن مول واحد من الإلكترونات ينتج فقط (9.0 g of Al). إنتاج الألومينيوم بالتحليل الكهربائي يشكل اليوم بمفرده المستهلك الأعظم للكهرباء في الولايات المتحدة، وهذا يجعل عملية إعادة التصنيع recycling منتجات الألومينيوم أمر مفضل ومربح (recycling of aluminium products highly desirable).





**Fig. 99 :** An electrolytic cell for production of aluminium by the Hall-Heroult process. Molten aluminium metal forms at the graphite cathode that lines the cell. Because molten aluminium is more dense than the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  mixture, it collects at the bottom of the cell and is drawn off periodically.

### التنقية والطلاء الكهربائي Electrorefining and Electroplating تنقية النحاس

تعتبر تنقية فلز النحاس من التطبيقات المثيرة للتحليل الكهربائي. فعندما يفصل أولاً من خامته، يكون فلز النحاس حوالي 99% نقياً، ومحتوياً على الحديد، والزنك، والفضة، والذهب، والبلاتين، كشوائب رئيسة.

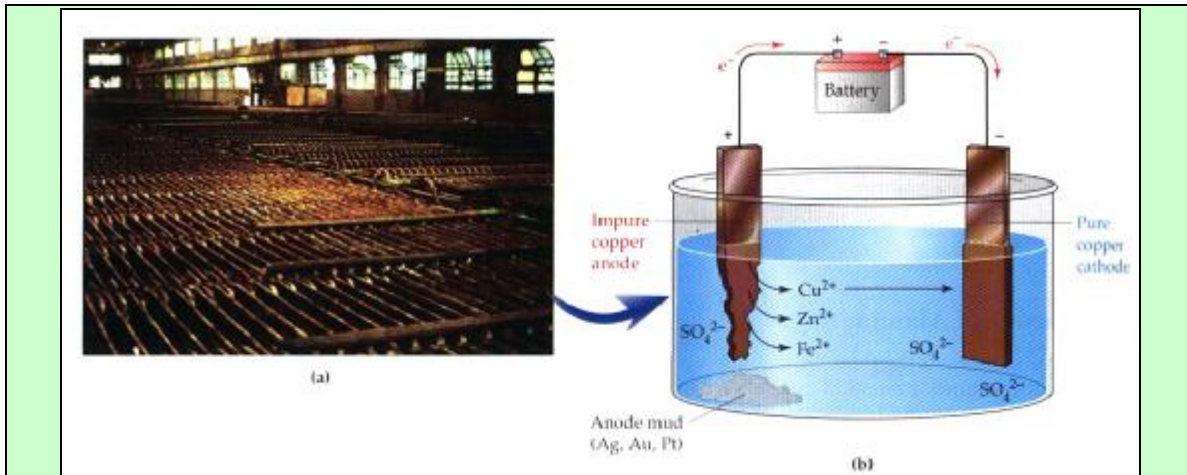
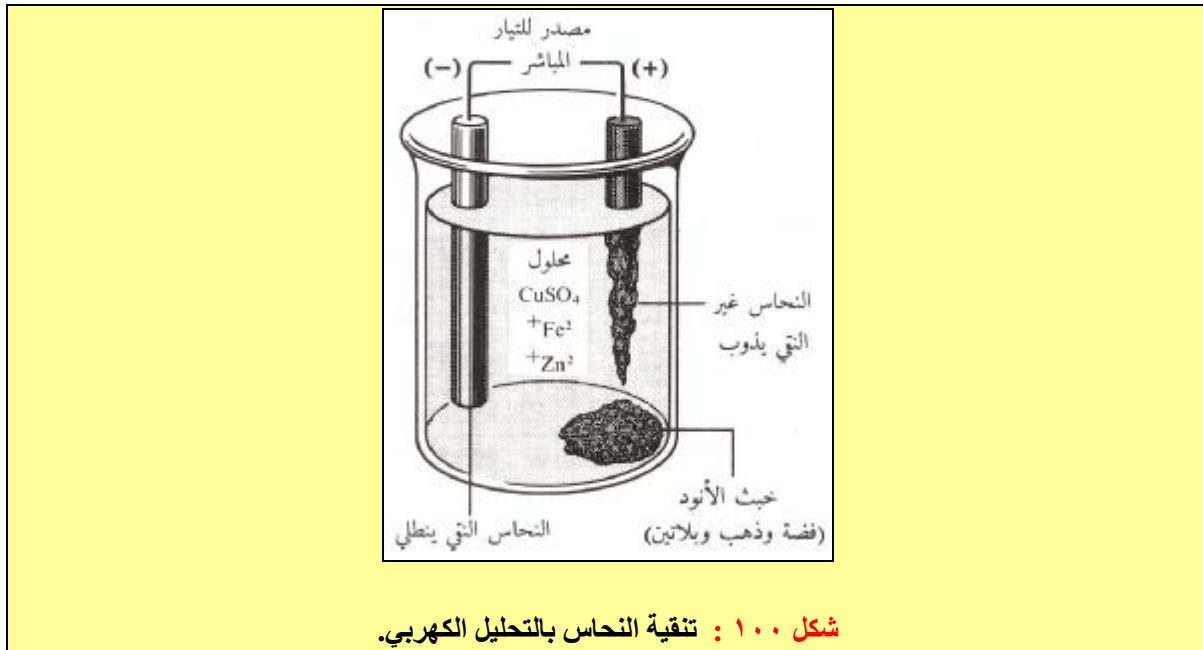
ففي عملية التنقية يستعمل النحاس غير النقي كأنود في خلية إلكتروليزية تحتوي على محلول مائي لكبريتات النحاس كإلكتروليت، أما الكاثود فيتكون من نحاس عالي النقاوة (الأشكال ١٠٠، ١٠١، ١٠٢).

عندما تجري عملية التحليل، يضبط الجهد الكهربائي خلال الخلية بحيث يكون النحاس والعناصر الأكثر نشاطاً، مثل الخارصين، قادرة على أن تذوب عند الأنود، فلا تذوب الفضة، والذهب والبلاتين، وإنما تسقط وتستقر في قاع خلية التحليل. وعند الكاثود، يمكن فقط للنوع الأسهل إختزالاً ( $Cu^{2+}$ ) أن يلتقط الكترونات، وبذلك يترسب النحاس وحده.

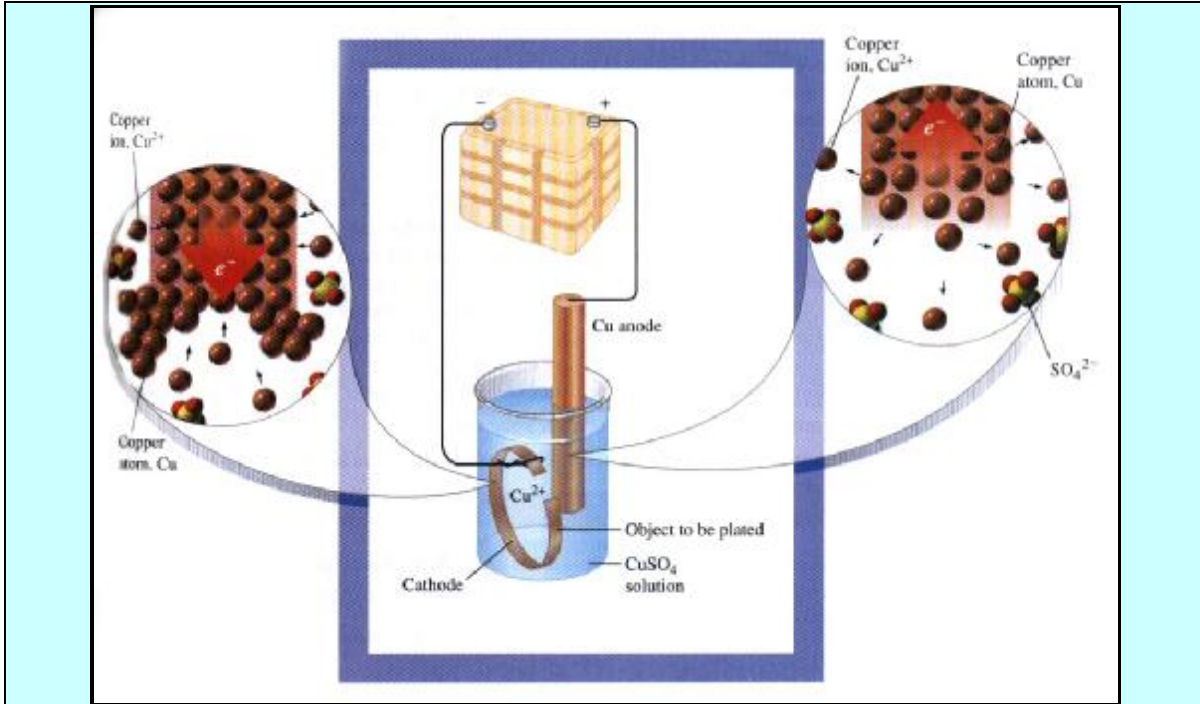
فالنتيجة النهائية لعملية هذه الخلية هي انتقال النحاس من الأنود إلى الكاثود بينما تبقى شوائب الحديد Fe، والخارصين Zn في المحلول على شكل أيونات  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ .

ثم يزال الخبث المتكون من الفضة، والذهب، والبلاتين من الجهاز ويباع بسعر كاف ليغطي تكلفة الكهرباء اللازمة لعملية التحليل.

وكننتيجة لذلك، فإن تنقية النحاس (الى نسبة تقريبيه تصل الى 99.95 %) لا تكاد تكلف شيئاً إلا أن تكلفة الإنتاج الكلية للنحاس لا تزال كبيرة، وذلك لأنها تشمل التنقيب عن الخام في المناجم وتنقيته الأولية.



**Fig. 101 : Electrorefining of copper metal.** a) Alternating slabs of impure copper and pure copper serve as the electrodes in electrolytic cells for the refining of copper. (b) Copper is transferred through the  $\text{CuSO}_4$  solution from the impure Cu anode to the pure Cu cathode. More easily oxidized impurities (Zn, Fe) remain in solution as cations, but noble metal impurities (Ag, Au, Pt) are not oxidized and collect as anode mud.

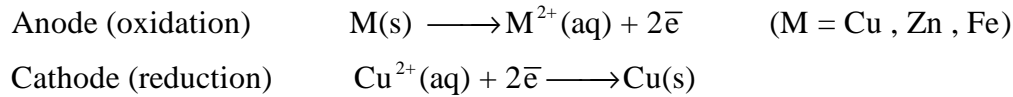


**Fig. 102 : Electroplating with copper.** The anode is made of pure copper, which dissolves during the electroplating process. This replenishes the  $\text{Cu}^{2+}$  ions that are removed from the solution as Cu plates out on the cathode.

تنقية purification معدن بواسطة وسائل التحليل الكهربى تسمى التنقية الكهربائية  
electrorefining على سبيل المثال، النحاس الغير نقي impure copper المتحصل  
عليه من الخام (ores) يحول الى نحاس نقي في خلية تحليل كهربى التي بها نحاس غير  
نقى كمصعد ونحاس نقي كمهبط كما في الأشكال (١٠٠ - ١٠٣). الإلكتروليت عبارة  
عن محلول مائى من كبريتات النحاس copper sulfate.

عند قطب النحاس الغير نقي (المصعد)، النحاس يتأكسد بالإضافة الى الشوائب المعدنية  
الأخرى السهلة الأكسدة مثل (Zn, Fe). الشوائب الأقل سهولة في أكسدتها مثل (Ag,

(Au, Pt) تسقط في قاع الخلية كمصعد ، التي يعاد استخلاصها كمعادن ثمينة (precious metals) . على المهبط (النحاس النقي) تختزل أيونات النحاس على معدن النحاس النقي، لكن الأيونات الأصعب في الإختزال ( $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , and so forth) تبقى في المحلول.

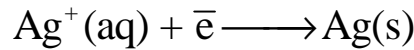


لذلك فالتفاعل الكلي يتضمن ببساطة انتقال معدن النحاس من المصعد الغير نقي الى المهبط النقي. النحاس الذي يتحصل عليه بهذه الطريقة نقي بنسبة (99.95 %).

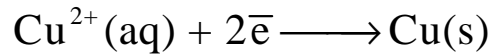
قريباً من عملية التنقية الكهربائية عملية الطلاء الكهربائي electroplating وهي عبارة عن تغطية سطح معدن بمعدن آخر باستخدام التحليل الكهربائي electrolysis. على سبيل المثال، صدام السيارات الفولاذي (steel automobile bumpers) يطلّى (are plated) بالكروم (with chromium) لحمايتها من التآكل، والطلاء الفضي عادة يستخدم لجعل الأصناف المطلية (to make items of fine table service). الجسم المراد طلاؤه ينظف بعناية (carefully cleaned) ثم يوضع في خلية التحليل الكهربائي كمهبط وتحوي الخلية على محلول لأيونات المعدن المراد ترسيبه (electrolytic cell that contains a solution of ions of the metal to be deposited).

**المظاهر الكمية للتحليل الكهربائي**  
**Quantitative Aspects of Electrolysis**  
**حساب عدد الإلكترونات**  
**Counting Electrons**

عندما يمرر تيار كهربائي خلال محلول مائي لملح ذائب من نترات الفضة  $\text{AgNO}_3$  فإن معد الفضة ينتج عند المهبط. مول واحد مطلوب لكل مول من أيونات الفضة يختزل :



إذا كان ملح للنحاس الثنائي في محلول مائي اختزل، فإن مولان من الإلكترونات يتطلب لإنتاج مول واحد من معدن النحاس من مول واحد من أيونات النحاس (II):



كل من أنصاف التفاعلات هذه مثل أي معادلة تفاعل كيميائي موزون. وهذا يعني، كل يشرح الحقيقة أن كلاً من المادة (matter) والشحنة (charge) يستهلكان في التفاعلات الكيميائية. لذلك، إذا قدرت عدد مولات الإلكترونات المتدفقة خلال خلية تحليل كهربائي، سوف تعرف عدد مولات الفضة أو النحاس الناتجة. وبشكل معاكس (conversely) إذا عرفت كمية الفضة أو النحاس الناتجة، يمكنك أن تحسب عدد مولات الإلكترونات التي مرت خلال الدائرة.

عدد الإلكترونات المنتقلة خلال تفاعل الريدوكس (redox reaction) عادة يحدد بقياس التيار المتدفق في الدائرة الكهربائية الخارجية (external electrical circuit) خلال

زمن معطى. حاصل ضرب التيار (مقاساً بوحدة الأمبير) والزمن الفاصل (time interval) (بوحدة الثانية) يساوي الشحنة الكهربائية (electric charge) (بوحدة الكولوم C) للكهرباء التي تتدفق خلال الدائرة.

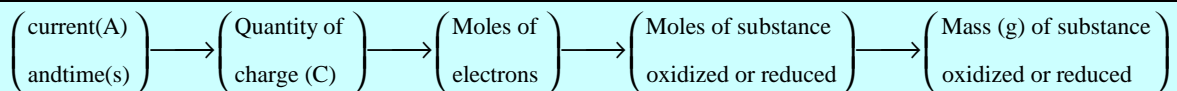
$$\text{charge} = \text{current} \times \text{time}$$

$$1 \text{ coulomb} = 1 \text{ ampere} \times 1 \text{ second}$$

ثابت فاراداي (96500 C/mol of electrons) يمكن أن يستخدم لإيجاد عدد مولات الإلكترونات من عدد كولومات الشحنة. هذه المعلومة من ذات أهمية تجريبية (practical significance) في كيمياء التحليل والتصنيع (chemical analysis and synthesis).

الشكل التالي :

$$1 \text{ Faraday} = 6.022 \times 10^{23} \bar{e} = 96485 \text{ C} \approx 96500 \text{ C}$$



**Calculations steps for electrolysis. These steps relate the quantity of electrical charge used in electrolysis to the amounts of substances oxidized or reduced.**

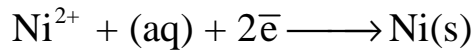
يبين العلاقة بين كمية الشحنة المستخدمة وكميات المواد المؤكسدة أو المختزلة أثناء عملية التحليل الكهربائي.

### مثال (٧٠)

ما كتلة النيكل التي ستترسب عند مهبط خلية تحليل كهربائي إذا مرر تيار كهربائي شدته 20 mA لمدة ساعة (3600 s) خلال محلول مائي يحوي فائضاً من أيونات النيكل  $\text{Ni}^{2+}$ ؟

### الحل

التفاعل عند المهبط يكون كالتالي :



وتكون الشحنة (charge) التي مرت خلال الخلية :

$$\text{Charge} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ A} \times 3600 \text{ s}$$

$$\text{Charge} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ C/s} \times 3600 \text{ s}$$

$$\text{Charge} = 72 \text{ C}$$

وبتطبيق العلاقة التالية :

$$\left( \frac{\text{current(A)}}{\text{andtime(s)}} \right) \longrightarrow \left( \frac{\text{Quantity of}}{\text{charge (C)}} \right) \longrightarrow \left( \frac{\text{Moles of}}{\text{electrons}} \right) \longrightarrow \left( \frac{\text{Moles of substance}}{\text{oxidized or reduced}} \right) \longrightarrow \left( \frac{\text{Mass (g) of substance}}{\text{oxidized or reduced}} \right)$$

يمكن حساب كتلة النيكل كما يلي :

$$(72 \text{ C}) \left( \frac{1 \text{ mol } \bar{e}}{96500 \text{ C}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol Ni}}{2 \text{ mol } \bar{e}} \right) \left( \frac{58.7 \text{ g Ni}}{1 \text{ mol Ni}} \right) = 0.022 \text{ g Ni}$$



### مثال (٧١)

في الإنتاج التجاري للصوديوم بالتحليل الكهربائي، فإن الخلية تعمل عند (7.0 V) والتيار قدره  $(25 \times 10^3 \text{ A})$ . ما كتلة الصوديوم الذي يمكن إنتاجه خلال ساعة؟

### الحل

باتباع الخطوات التالية :

$$\left( \begin{array}{c} \text{current(A)} \\ \text{andtime(s)} \end{array} \right) \longrightarrow \left( \begin{array}{c} \text{Quantity of} \\ \text{charge (C)} \end{array} \right) \longrightarrow \left( \begin{array}{c} \text{Moles of} \\ \text{electrons} \end{array} \right) \longrightarrow \left( \begin{array}{c} \text{Moles of substance} \\ \text{oxidized or reduced} \end{array} \right) \longrightarrow \left( \begin{array}{c} \text{Mass (g) of substance} \\ \text{oxidized or reduced} \end{array} \right)$$

فإن :

$$(25 \times 10^3 \text{ A} \times 3600 \text{ s}) \left( \frac{1 \text{ mol } \bar{e}}{96500 \text{ C}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol Na}^+}{1 \text{ mol } \bar{e}} \right) \left( \frac{23 \text{ g Na}}{1 \text{ mol Na}} \right) = 21450.78 \text{ g Na}$$

وسنأخذ في الجزء التالي قانون فاراداي الأول الذي يمكن من خلاله حل هذه المسألة بالتطبيق مباشره في القانون حيث كتلة المادة المترسبة بالإختزال (m) :

$$m = \frac{Mw \cdot I \cdot t}{Z \times 96500}$$

## مثال (٧٢)

أي التفاعلات التالية يتطلب فاراداي أكبر :

(أ) إنتاج (1 mol Al) من  $Al^{3+}$

(ب) إنتاج (2 mol of Na) من  $Na^+$

(ج) إنتاج (2 mol of Cu) من أيونات النحاس  $Cu^{2+}$ .

## مثال (٧٣) : حسابات على إنتاج غاز الهيدروجين من التحليل الكهربائي للماء

كم من الطاقة الكهربائية تلزم لإنتاج (1.00 kg) من غاز الهيدروجين (حجمه عند STP

حوالي 11200 L)، احسبها بوحدة kWh

## الحل

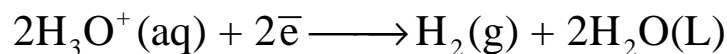
نحسب أولاً الشحنة المطلوبة (required charge) بالكولوم باستخدام ثابت فاراداي، ثم

نستخدم التعريف للجول للحصول على وحدات الطاقة حيث :

$$1 \text{ Joule} = 1 \text{ volt} \times 1 \text{ coulomb}$$

نصف تفاعل الإختزال يبين أن (2 mol electrons) تنتج (1 mol  $H_2(g)$ ) أي ما وزنه

(2.02 g).



عدد مولات الإلكترونات اللازم لإنتاج (1.00 kg H<sub>2</sub>) يحسب كما يلي :

$$1.00 \text{ kg H}_2 \times \left( \frac{1 \times 10^3 \text{ g}}{\text{kg}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol H}_2}{2.016 \text{ g H}_2} \right) \left( \frac{2 \text{ mole}}{1 \text{ mol H}_2} \right) = 9.92 \times 10^2 \text{ mole}$$

والآن يمكن حساب الشحنة باستخدام ثابت فاراداي :

$$9.92 \times 10^2 \text{ mol } \bar{e} \times \left( \frac{9.65 \times 10^4 \text{ C}}{1 \text{ mol } \bar{e}} \right) = 9.57 \times 10^7 \text{ C}$$

الطاقة (بالجول) يمكن حسابها من الشحنة وجهد الخلية :

$$\text{Energy} = \text{charge} \times \text{voltage} = (9.57 \times 10^7 \text{ C}) \times (1.24 \text{ V}) = 1.19 \times 10^8 \text{ J}$$

نحول الجول الى كيلوات – ساعات (kWh)، وهي الوحدة التي نشاهدها عندما ندفع قيمة فاتورة الكهرباء (electric bill).

$$1.19 \times 10^8 \text{ J} \times \left( \frac{1 \text{ kWh}}{3.60 \times 10^6 \text{ J}} \right) = 33.1 \text{ kWh}$$

### مثال (٧٤)

في عملية إنتاج معدن الألومنيوم، فإن  $\text{Al}^{3+}$  يختزل الى معدن الألومنيوم باستخدام تيار مقداره حوالي (50000 A) وجهد منخفض قدره حوالي (4.0 V). ما مقدار الطاقة بوحدة (kWh) التي نحتاجها لإنتاج (2000 metric tons) من معدن الألومنيوم.

### الحل لمثال (٧٤)

### قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

قام مايكل فاراداي (Faraday) عام 1834م بدراسة التحليل الكهربائي وتوصل الى قانونين يحكمان عملية التحليل الكهربائي.

فكان فاراداي أول من اكتشف بشكل كمي العلاقة الموجودة بين كمية التيار المستعمل ومدى التغير الكيميائي الذي يحدث عند الأقطاب أثناء التحليل الكهربائي.

#### القانون الأول :

#### وينص على :

" تتناسب كمية المادة  $m$  (g) التي يطرأ عليها تغير كيميائي (أكسدة أو اختزال) (ذوبان، ترسيب، أو تصاعد غاز) عند الأقطاب تناسباً طردياً مع كمية الكهرباء (Q) التي تمر في المحلول الإليكتروليتي أو المصهور".

وتقاس كمية الكهرباء (Q) بالكولوم (Coulomb)، وهو عدد الأمبيرات (شدة التيار) المارة في وحدة الزمن.

#### صيغة القانون الأول رياضياً :

بافتراض أن كمية المادة التي يطرأ عليها تغير عند الأقطاب (ذوبان، ترسيب، تصاعد) كتلتها  $m$  وشدة التيار المطبقة هي  $I$  (A)، وزمن مرور التيار هو  $t$  (s).

### فإن القانون الأول بصورته الرياضية :

$$m \propto Q \Rightarrow m \propto I \cdot t$$

$$m = K \cdot I \cdot t$$

حيث  $K$  : ثابت التناسب، ويسمى بالمكافئ الكهروكيميائي (electrochemical equivalents) . وتعتمد قيمته على نوع المادة التي طرأ عليها تغير.

**ويمكن تعريف المكافئ الكهروكيميائي  $K$  رياضياً :**

$$K = \frac{m}{I \cdot t}$$

$$K = \frac{m}{Q} = g/C$$

ومن العلاقة الرياضية ( $K = m/Q$ ) يمكن تعريف المكافئ الكهروكيميائي بأنه :  
 كمية المادة (بالجرامات أو الكيلوجرامات) التي يطرأ عليها تغير (أكسدة أو اختزال)  
 نتيجة مرور كمية من الكهرباء مقدارها كولوم واحد.

### حساب المكافئ الكهروكيميائي :

يحسب من العلاقة التالية :

$$K = \frac{Mw}{Z F} = \frac{Ew}{F}$$

أو

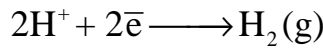
$$K = \frac{Aw}{Z F} = \frac{Ew}{F}$$

حيث (Mw) تعبر عن الوزن الجزيئي عندما يكون الناتج جزيئاً مثل (H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>....)،  
بينما (Aw) تعبر عن الوزن الذري عندما يكون الناتج معدناً مثل (Ag, Cu ,.....).  
و (Ew) يعبر عن الوزن المكافئ وهو عبارة عن قسمة الوزن الجزيئي أو الوزن الذري  
على (Z) عدد الإلكترونات المتحركة في التفاعل الموزون.

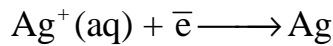
### مثال (٧٥)

احسب الوزن المكافئ الكهروكيميائي لكل من الهيدروجين (H<sub>2</sub>) والفضة (Ag) إذا  
علمت أن الكتل الذرية (Ag = 108, H = 1)

### الحل



$$K_{H_2} = \frac{2 \times 1}{2 \times 96500} = 1.036 \times 10^{-5} \text{ g/C} = 1.04 \times 10^{-8} \text{ Kg/C}$$



$$K_{Ag} = \frac{108}{1 \times 96500} = 1.119 \times 10^{-3} \text{ g/C} = 1.12 \times 10^{-6} \text{ Kg/C}$$

وبالتعويض بقيمة  $K = \frac{Aw}{ZF}$  في القانون الأول:  $m = K \cdot I \cdot t$  نحصل على:

$$m = K \cdot I \cdot t$$

$$m = \frac{Aw}{ZF} \cdot I \cdot t$$

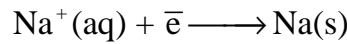
$$m = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{Z \times 96500} \quad (\text{where } A_w \text{ for deposited atoms : Na, K, Cr, Cu, Ag})$$

OR

$$m = \frac{M_w \cdot I \cdot t}{Z \times 96500} \quad (\text{where } M_w \text{ for released molecules as : H}_2, \text{Cl}_2)$$

### توضيح لقانون فاراداي الأول :

لنأخذ مثلاً ترسيب أيونات الصوديوم (الوزن الذري لمول منه = 23 g)



فعندما يكتسب أيون صوديوم إلكترونًا واحدًا فإنه يتكون ذرة صوديوم واحدة.

وإذا كان لدينا مول من أيونات الصوديوم (عدد أفوجادرو من أيونات الصوديوم) فإنه

يكتسب مولاً واحداً من الإلكترونات (عدد أفوجادرو من الإلكترونات) ليرسب مول من

ذرات الصوديوم (عدد أفوجادرو من ذرات الصوديوم) ووزن المول من الصوديوم هو

(23 g).

$$1 \text{ mol of } \bar{e} = 6.023 \times 10^{23} \text{ electrons} \longrightarrow 23 \text{ g (Na)}$$

$$2 \text{ mol of } \bar{e} = 2 \times 6.023 \times 10^{23} \text{ electrons} \longrightarrow 2 \times 23 \text{ g (Na)}$$

أي أن كمية المادة المتكونة تعتمد على عدد مولات الإلكترونات أي كمية الكهرباء المارة

في خلية التحليل الكهربائي.

### تعريف الفاراداي

هو كمية الكهرباء التي شحنتها تعادل شحنة مول واحد من الإلكترونات ولها القدرة على ترسيب مكافئ جرامي واحد من أي عنصر.

أو الفاراداي هو كمية الكهرباء التي يجب أن تزود بها خلية ما لكي تنتج مولاً واحداً من الإلكترونات.

١ فاراداي = شحنة مول من الإلكترونات

وحيث أن شحنة الإلكترون الواحد تساوي  $1.60198 \times 10^{-19}$  Coulomb

وبالتالي فإن شحنة واحد فاراداي يساوي :

$$1\text{Faraday} = 1.60198 \times 10^{-19} \times 6.023 \times 10^{23} = 96487 \text{ Coulomb}$$

وللتقريب فإننا سنستخدم قيمة فاراداي بـ  $96500 \text{ C}$  لتسهيل الحسابات. والرقم للفاراداي ( $96487 \text{ C}$ ) وجد بالتجربة قبل إثباته بالحسابات.

### تعريف الكولوم

هو كمية الشحنة التي تتحرك بعد أي نقطة معينة من الدائرة عندما يمر فيها تيار مقداره أمبير واحد ( $1 \text{ A}$ ) لمدة ثانية واحدة ( $1 \text{ S}$ )

$$1 \text{ coulomb} = 1 \text{ ampere} \times 1 \text{ second}$$

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A.S}$$



## الفصل العاشر: الكيمياء الكهربائية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### حساب كمية الكهرباء Q :

(١) تحسب كمية الكهرباء من العلاقة :

$$Q = I \cdot t$$

حيث I : شدة التيار بوحدة الأمبير (A).

t : الزمن بوحدة الثانية (S).

ووحدة كمية الكهرباء (Q) هي (A.S) أو كولوم (C)

(٢) لتحويل كمية الكهرباء الى فاراداي نتبع العلاقة :

$$F = \frac{Q}{96500}$$

$$m = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F} \quad \text{قوانين مشتقة من قانون فاراداي الأول :}$$

(١) القيمة I.t/F تعبر عن عدد الفاراداي (F) حيث :

$$F = \frac{I \cdot t}{96500}$$

وبالتعويض بها في المعادلة  $m = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$  نحصل على :

$$m = \frac{A_w \cdot F}{Z}$$

## الفصل العاشر: الكيمياء الكهربائية

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

وسبق وأن وضعنا في فصل طرق التعبير عن التركيز أن عدد المولات  $n$  :

$$n = \frac{m}{A_w}$$

$$m = n \cdot A_w$$

وبالتعويض بقيمة  $m = n \cdot A_w$  في المعادلة  $m = \frac{A_w \cdot F}{Z}$  :

$$n \cdot A_w = \frac{A_w \cdot F}{Z}$$

وبقسمة الطرفين على  $A_w$  نحصل على :

$$n = \frac{F}{Z}$$

حيث  $F$  : كمية الكهرباء بالفاراداي.

وعند تحويل كمية الكهرباء بالكولوم فإن العلاقة  $n = \frac{F}{Z}$  تؤول الى :

$$n = \frac{F}{Z}$$

$$n = \frac{Q}{Z \times 96500}$$

$$n = \frac{I \times t}{Z \times 96500}$$

### القانون الثاني لفاراداي

**نصه :** "عند مرور نفس الكمية من الكهرباء ، في خليتي تحليل كهربائي متصلتين على التوالي، فإن كميات المواد التي يطرأ عليها تغير عند الأقطاب (أكسدة أو اختزال) تتناسب طردياً مع أوزانها المكافئة".

حيث أن مرور واحد فاراداي (C 96500) في خلية التحليل الكهربائي يؤدي إلى ترسيب (أو تصاعد) واحد مكافئ جرامي من المادة التي يطرأ عليها تغير (أكسدة أو اختزال) عند القطب.

فإذا كان  $(m_1, m_2)$  هما كتلتا المادتين اللتين طرأ عليهما تغير، وكانت أوزانهما المكافئة  $(Ew_1, Ew_2)$ ، فإن القانون الثاني يمكن صياغته رياضياً :

$$m_1 \propto Ew_1 \Rightarrow m_1 = K \cdot Ew_1$$

$$m_2 \propto Ew_2 \Rightarrow m_2 = K \cdot Ew_2$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{K \cdot Ew_1}{K \cdot Ew_2}$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{Ew_1}{Ew_2}$$

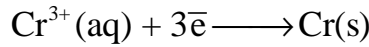
والصيغة الأخيرة :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{Ew_1}{Ew_2}$$

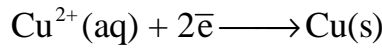
تعبر عن قانون فاراداي الثاني.

ولحساب الوزن المكافئ لأي معدن يترسب على القطب فإننا نقسم وزنه الذري على عدد الإلكترونات المتنقلة في التفاعل.

**مثال (٧٦)**



$$Ew_{\text{Cr}} = \frac{Aw_{\text{Cr}}}{3}$$



$$Ew_{\text{Cu}} = \frac{Aw_{\text{Cu}}}{2}$$

**مثال (٧٧)**

مرر تيار شدته (1.5 A) في محلول لكلوريد النحاس الثنائي ولمدة ساعة. فإذا كان وزن النحاس المترسب (1.778 g) فما الوزن المكافئ للنحاس؟

**الحل**

بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m = \frac{Aw \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$m = \frac{Ew_{\text{Cu}} \cdot I \cdot t}{F}$$

$$Ew_{\text{Cu}} = \frac{m \cdot F}{I \cdot t}$$

$$Ew_{\text{Cu}} = \frac{1.778 \times 96500}{1.5 \times 60 \times 60}$$

$$Ew_{\text{Cu}} = 31.77 \text{ g/Eq}$$

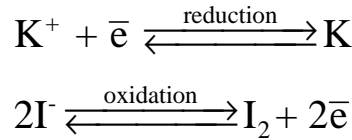
## مثال (٧٨)

إذا مرر تيار كهربى شدته (10.4 A) لمدة (23 Min) فى محلول يوديد البوتاسيوم KI، احسب كتلة المواد التى تتجمع عند القطبين .

علماً بأن الكتل الذرية : (K = 39.1, I = 127)

## الحل

معادلتى تفاعلى ترسيب اليود والبوتاسيوم :



وبتطبيق قانون فاراداي الأول يمكن حساب كتلتى البوتاسيوم واليود المترسبتين :

$$m_{\text{I}_2} = \frac{M_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$m_{\text{I}_2} = \frac{(2 \times 127) \times (10.4) \times (23 \times 60)}{2 \times 96500}$$

$$m_{\text{I}_2} = 18.89 \text{ g}$$

$$m_{\text{K}} = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$m_{\text{K}} = \frac{39.1 \times 10.4 \times 23 \times 60}{1 \times 96500}$$

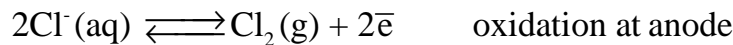
$$m_{\text{K}} = 5.8 \text{ g}$$

## مثال (٧٩)

احسب كتلة الألومنيوم المترسبة (Al) والكلور المتصاعدة (Cl<sub>2</sub>) عند التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الألومنيوم AlCl<sub>3</sub>، إذا كانت شدة التيار المارة (5 A) لمدة ساعتين بين أقطاب بلاتين. الكتل الذرية (Cl = 35.5, Al = 27)

## الحل

نكتب تفاعلات المصعد والمهبط كما يلي :



ولحساب كتلة الألومنيوم المترسبة والكلور المتصاعدة نطبق قانون فاراداي:

$$m_{\text{Cl}_2} = \frac{Mw_{\text{Cl}_2} \cdot I \cdot t}{Z F}$$

$$m_{\text{Cl}_2} = \frac{(2 \times 35.5) \times (5) \times (2 \times 3600)}{2 \times 96500}$$

$$m_{\text{Cl}_2} = 13.24 \text{ g}$$

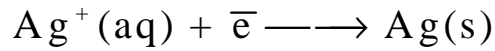
$$m_{\text{Al}} = \frac{(Aw_{\text{Al}}) \times I \times t}{Z \times F}$$

$$m_{\text{Al}} = \frac{27 \times 5 \times 2 \times 3600}{3 \times 96500} = 3.36 \text{ g}$$

## مثال (٨٠)

احسب الزمن اللازم لترسيب (2.16 g) من الفضة عند إمرار تيار كهربائي في محلول نترات الفضة شدته (32 A) علماً بأن الكتلة الذرية للفضة تساوي (108)

## الحل



$$m_{\text{Ag}} = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{\text{Ag}} \cdot Z \cdot F}{A_w \cdot I}$$

$$t = \frac{2.16 \times 1 \times 96500}{108 \times 32}$$

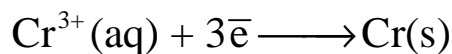
$$t = 60.31 \text{ S}$$

## مثال (٨١)

كم دقيقة لازمة لترسيب (7 g) من الكروم وذلك بإمرار تيار ثابت قدره (3A) في محلول  $\text{CrCl}_3$  (حيث  $A_w = 52$ )

## الحل

معادلة التفاعل :



ولحساب الزمن نتبع قانون فاراداي الأول :

$$m_{Cr} = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{Cr} \cdot Z \cdot F}{A_w \cdot I}$$

$$t = \frac{7 \times 3 \times 96500}{52 \times 3}$$

$$t = 12990.38 \text{ S}$$

$$t = \frac{12990.38 \text{ } \cancel{\text{S}}}{60 \cancel{\text{S}} \text{ min}^{-1}}$$

$$t = 216.51 \text{ min}$$

**مثال (٨٢)**

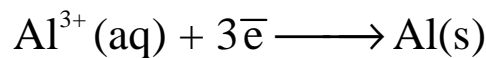
ما كمية الكهرباء بالفاراداي اللازمة لإنتاج :

(أ) 27 g of Al (ب) 8 g of O<sub>2</sub>      علماً بأن الكتل الذرية : (Al = 27, O = 16)

16)

**الحل**

(أ) معادلة تكوين الألومنيوم :





$$m_{Al} = \frac{Aw.I.t}{Z.F}$$

$$27 = \frac{27 \times I \times t}{3 \times 96500}$$

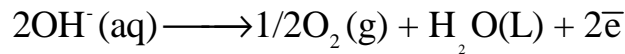
$$It = \frac{27 \times 3 \times 96500}{27}$$

$$It = 289500 \text{ C}$$

$$It = 289500 \text{ C} \times \left( \frac{1 \text{ F}}{96500 \text{ C}} \right)$$

$$It = 3 \text{ F}$$

(ب) معادلة تكوين الأكسجين :



$$m_{\text{O}_2} = \frac{Mw.I.t}{Z.F}$$

$$8 = \frac{32 \times I \times t}{2 \times 96500} \Rightarrow It = \frac{8 \times 2 \times 96500}{32}$$

$$It = 48250 \text{ C} \Rightarrow It = 48250 \text{ C} \times \left( \frac{1 \text{ F}}{96500 \text{ C}} \right)$$

$$It = 0.5 \text{ F}$$

**مثال (٨٣)**

احسب كمية الكهرباء بالكولوم لتكوين (10 g) من اليود من محلول يوديد البوتاسيوم وفقاً

للمعادلة التالية :  $2\text{I}^- (\text{aq}) \longrightarrow \text{I}_2 (\text{s}) + 2\text{e}^-$  (علماً بأن الكتلة الذرية لليود :  $Aw_I = 127$ ).

## الحل

بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m_{I_2} = \frac{(Mw_{I_2}) \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$It = \frac{m_{I_2} \cdot Z \cdot F}{Mw_{I_2}}$$

$$It = \frac{10 \times 2 \times 96500}{(2 \times 127)}$$

$$It = 7598.4 \text{ C}$$

## مثال (٨٤)

عند مرور تيار كهربى على خليتين متصلتين على التوالي (شدة التيار المارة واحدة)، تحتوي إحداهما على محلول  $CuSO_4$  والأخرى على محلول  $AgNO_3$ ، ترسبت كمية من الفضة مقدارها (2 g) احسب : (أ) وزن النحاس المترسب (ب) شدة التيار المار لترسيب (2 g) من الفضة في زمن قدره ساعة. (علماً بأن الكتل الذرية :  $Cu = 63.5$ ,  $Ag = 108$ )

$$63.5, Ag = 108$$

## الحل

(أ) بتطبيق قانون فاراداي الثاني :

$$\frac{m_{Ag}}{m_{Cu}} = \frac{Ew_{Ag}}{Ew_{Cu}}$$

$$\frac{2 \text{ g}}{m_{Cu}} = \frac{(108/1)}{(63.5/2)}$$

$$\frac{2 \text{ g}}{m_{Cu}} = \frac{108}{31.75}$$

$$m_{Cu} = \frac{2 \times 31.75}{108} = \frac{63.5}{108} = 0.59 \text{ g}$$

ب) حساب شدة التيار المار لترسيب (2 g) من الفضة في زمن قدره ساعة.

بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m_{Ag} = \frac{Aw_{Ag} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$2 = \frac{108 \times I \times 3600 \text{ S}}{1 \times 96500}$$

$$I = \frac{2 \times 1 \times 96500}{108 \times 3600}$$

$$I = 0.5 \text{ A}$$

### مثال (٨٥)

احسب عدد الساعات اللازمة لتيار كهربائي مقداره (7 A) ليرسب 241 g من النحاس

من محلول كلوريد النحاس II ( $\text{CuCl}_2$ )، علماً بأن ( $Aw = 63.5$ ) .

**الحل**

معادلة الترسيب :  $(\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu})$  ، وبتطبيق قانون فارادي الأول :

$$m_{\text{Cu}} = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$241 \text{ g} = \frac{63.5 \times 7 \times t}{2 \times 96500}$$

$$t = \frac{241 \times 2 \times 96500}{63.5 \times 7}$$

$$t = 104641.17 \text{ S}$$

$$t = 104641.17 \text{ S} \times \left( \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ S}} \right)$$

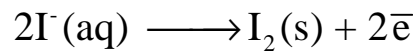
$$t = 29.067 \text{ h}$$

**مثال (٨٦)**

ما شدة التيار بالأمبير اللازم لتحرير (10 g) من اليود من محلول يوديد البوتاسيوم في زمن قدره ساعة واحدة (حيث  $A_w = 127$ ).

**الحل**

معادلة تحرير اليود :



وبتطبيق قانون فارادي الأول :

$$m_{I_2} = \frac{Mw_{I_2} \times I \times t}{Z \cdot F}$$

$$10 \text{ g} = \frac{(2 \times 127) \times I \times 3600}{2 \times 96500}$$

$$I = \frac{10 \times 2 \times 96500}{(2 \times 127) \times 3600}$$

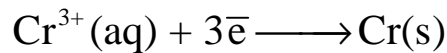
$$I = 2.11 \text{ A}$$

**مثال (٨٧)**

كم من الوقت يلزم لإنتاج (25 g) من الكروم (Cr) من محلول  $\text{CrCl}_3$  بإمرار تيار كهربائي مقداره (2.75 A) ( $A_w = 52$ )

**الحل**

معادلة ترسيب الكروم :



ولحساب الزمن نتبع قانون فاراداي الأول :

$$m_{\text{Cr}} = \frac{A_w_{\text{Cr}} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{\text{Cr}} \cdot Z \cdot F}{A_w_{\text{Cr}} \cdot I} = \frac{25 \times 3 \times 96500}{52 \times 2.75} = 50611.89 \text{ S} = 14.06 \text{ hours}$$

## مثال (٨٨)

كم من الزمن (بالساعة) يلزم لترسيب (21.4 g) من الفضة من محلول (AgNO<sub>3</sub>)  
بتيار قدره (10.0 A). (الكتلة الذرية للفضة : Ag = 108)

## الحل

$$m_{\text{Ag}} = \frac{Aw_{\text{Ag}} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{\text{Ag}} \cdot Z \cdot F}{Aw_{\text{Ag}} \cdot I}$$

$$t = \frac{21.4 \times 1 \times 96500}{108 \times 10.0}$$

$$t = 1912.13 \text{ S}$$

$$t = 0.53 \text{ hours}$$

## مثال (٨٩)

كم من الزمن بالساعة تلزم لترسيب 35.3 g من الكروم من محلول CrCl<sub>3</sub> بتيار قدره  
6 A ؟ (Aw<sub>Cr</sub> = 52 g/mol)

## الحل



$$m_{Cr} = \frac{Aw_{Cr} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{Cr} \cdot Z \cdot F}{Aw_{Cr} \cdot I}$$

$$t = \frac{35.3 \times 3 \times 96500}{52 \times 6}$$

$$t = 32754.327 \text{ S}$$

$$t = 32754.327 \times \left( \frac{1 \text{ h}}{3600} \right) \text{ hours} = 9.098 \text{ hours}$$

**مثال (٩٠)**

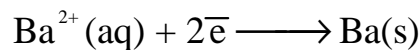
ما مقدار الزمن اللازم لمرور تيار شدته (10 A) خلال خلية بها مصهور كلوريد الباريوم (BaCl<sub>2</sub>) حتى ينتج كمية مقدارها : (أ) 15 g من الباريوم. (ب) احسب كمية الكلور المتكونة.

حيث أن (Aw<sub>Ba</sub> = 137.3, Aw<sub>Cl</sub> = 35.5)

**الحل**

(أ) 15 g of Ba

معادلة اختزال (ترسيب) الباريوم :



$$m_{\text{Ba}} = \frac{Aw_{\text{Ba}} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{\text{Ba}} \cdot Z \cdot F}{Aw_{\text{Ba}} \cdot I}$$

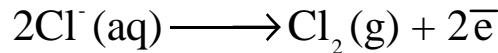
$$t = \frac{15 \times 2 \times 96500}{137.3 \times 10}$$

$$t = 2108.52 \text{ S}$$

$$t = 0.586 \text{ h}$$

(ب) حساب كمية الكلور المتكونة في نفس المدة :

معادلة تكوين غاز الكلور (تفاعل الأكسدة) :



$$m_{\text{Cl}_2} = \frac{Mw_{\text{Cl}_2} \cdot I \cdot t}{Z F}$$

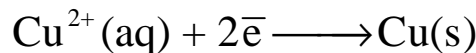
$$m_{\text{Cl}_2} = \frac{(2 \times 35.5) \times (10) \times (2108.52)}{2 \times 96500}$$

$$m_{\text{Cl}_2} = 7.76 \text{ g}$$

**مثال (٩١)**

احسب عدد الساعات اللازمة لتيار مقداره (4 A) ليرسب (127 g) من النحاس من

محلول كبريتات النحاس ( $\text{CuSO}_4$ )، علماً بأن التفاعل عند الكاثود هو:





علماً بأن : ( $A_{w_{Cu}} = 63.5, 1 F = 96500 C$ )

**الحل**

$$m_{Cu} = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{Cu} \cdot Z \cdot F}{A_w \cdot I}$$

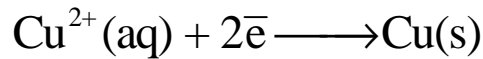
$$t = \frac{127 \times 2 \times 96500}{63.5 \times 4}$$

$$t = 96500 S$$

$$t = 26.8 h$$

**مثال (٩٢)**

احسب عدد الساعات اللازمة لتيار كهربائي مقداره (7 A) ليرسب (241 g) من النحاس من محلول كلوريد النحاس  $CuCl_2$  علماً بأن التفاعل عند الكاثود هو :



(حيث  $(A_{w_{Cu}} = 63.5, 1 F = 96500 C$ ).

**الحل**

$$m_{Cu} = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{Cu} \cdot Z \cdot F}{A_w \cdot I}$$

$$t = \frac{241 \times 2 \times 96500}{63.5 \times 7}$$

$$t = 104641.2 S$$

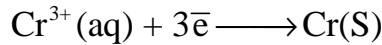
$$t = 29.067 h$$

## مثال (٩٣)

إذا لزم (96.5 C) لترسيب (0.0177 g) من الكروم الثلاثي ( $\text{Cr}^{3+}$ ) بالتحليل الكهربائي.  
احسب الوزن الذري للكروم ( $F = 96500$ )

## الحل

معادلة الترسيب :



$$m_{\text{Cr}} = \frac{A_{\text{wCr}} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$0.0177 = \frac{A_{\text{wCr}} \times 96.5\text{C}}{3 \times 96500}$$

$$A_{\text{wCr}} = \frac{0.0177 \times 3 \times 96500}{96.5}$$

$$A_{\text{wCr}} = 53.1 \text{ g/mol}$$

## مثال (٩٤)

ما شدة التيار بالأمبير اللازمة لترسيب (0.225 g) من Ni من محلول  $\text{NiSO}_4$  في زمن قدره (10 Min) ( $F = 96500 \text{ C}$ ) ، (والكتلة الذرية =  $A_{\text{wNi}} = 58.71$ ).

## الحل

بتطبيق قانون فاراداي الأول :

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$$m_{Ni} = \frac{Aw_{Ni} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$I = \frac{m_{Ni} \cdot Z \cdot F}{Aw_{Ni} \cdot t}$$

$$I = \frac{0.225 \times 2 \times 96500}{58.71 \times (10 \times 60)}$$

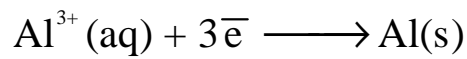
$$I = 1.23 \text{ A}$$

**مثال (٩٥)**

ما كتلة الألومنيوم التي تترسب بالتحلل الكهربائي نتيجة لمرور تيار قدره 40 A ولمدة 30

(Aw<sub>Al</sub> = 27) Min**الحل**

معادلة التفاعل :



بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m_{Al} = \frac{Aw_{Al} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$m_{Al} = \frac{27 \times 40 \times (30 \times 60)}{3 \times 96500}$$

$$m_{Al} = 6.715g$$

## مثال (٩٦)

كم ثانية تلزم لترسيب (21.4 g) من الفضة من محلول نترات الفضة  $\text{AgNO}_3$  بتيار قدره (10.0 A) (الكتلة الذرية  $A_{\text{Ag}} = 108$ ).

## الحل



بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m_{\text{Ag}} = \frac{A_{\text{Ag}} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{\text{Ag}} \cdot Z \cdot F}{A_{\text{Ag}} \cdot I}$$

$$t = \frac{21.4 \times 1 \times 96500}{108 \times 10}$$

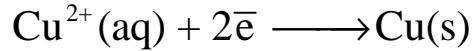
$$t = 1912.13 \text{ S}$$

## مثال (٩٧)

كم دقيقة تلزم لطلاء (5.00 g) من النحاس من محلول كبريتات النحاس بتيار قدره (5.00 A) (الكتلة الذرية للنحاس :  $A_{\text{Cu}} = 63.5 \text{ g/mol}$ ).

## الحل

معادلة التفاعل :



بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m_{\text{Cu}} = \frac{Aw_{\text{Cu}} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot Z \cdot F}{Aw_{\text{Cu}} \cdot I}$$

$$t = \frac{5 \times 2 \times 96500}{63.5 \times 5}$$

$$t = 3039.37 \text{ S}$$

$$t = 3039.37 \text{ S} \times \left( \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ S}} \right)$$

$$t = 50.66 \text{ Min}$$

## مثال (٩٨)

في إحدى التجارب، وصل كولومتران (خليتان) على التوالي، إحداهما يحتوي محلول كبريتات النحاس ( $\text{CuSO}_4$ ) والثاني يحوي ملحاً مجهولاً (X) وقد وجد أن (1.25 g) من النحاس قد تم الطلاء بها خلال نفس الفترة الزمنية التي استعمل فيها للطلاء 3.42 g من الفلز المجهول (X) .

أ) إذا كانت حالة التأكسد لأيون الفلز المجهول هي (+2) فاحسب الكتلة المولية (الوزن

الجزئي) للمجهول ( $A_{w_{Cu}} = 63.5$ )

ب) كم مولاً من الإلكترونات مرت خلال هذا الكولومتر.

### الحل

أ) حساب الكتلة المولية للمجهول :

بتطبيق قانون فاراداي الثاني :

$$\frac{m_{Cu}}{m_x} = \frac{E_{w_{Cu}}}{E_{w_x}}$$

$$\frac{1.25}{3.42} = \frac{63.5/2}{E_{w_x}}$$

$$E_{w_x} = \frac{3.42(63.5/2)}{1.25}$$

$$E_{w_x} = 86.87$$

ولإيجاد الوزن المولي (الجزئي) من قيمة الوزن المكافئ :

$$M_{w_x} = E_{w_x} \times 2 = 86.87 \times 2 = 173.74 \text{ g/mol}$$

ب) عدد مولات الإلكترونات التي مرت خلال هذا الكولومتر:

نحسب أولاً كمية الكهرباء ( $Q = I t$ ) التي مرت من قانون فاراداي الأول باستخدام كتلة

أحد العنصرين المترسبين وليكن النحاس :

$$m_{Cu} = \frac{Aw. I. t}{Z. F}$$

$$1.25 = \frac{63.5 \times (I.t)}{2 \times 96500C}$$

$$I.t = \frac{1.25 \times 2 \times 96500}{63.5}$$

$$I.t = 3799.2 C$$

ومن المعلوم أن مرور (1 F = 96500 C) يعني مرور مول واحد من الإلكترونات وهو يعادل عدد أفوجادرو من الإلكترونات :

$$96500 C \longrightarrow 1 \text{ mole} \longrightarrow 6.023 \times 10^{23} \bar{e}$$

$$3799.2 C \longrightarrow n \bar{e} \longrightarrow X \bar{e}$$

وبأخذ أحد العلاقتين :

$$96500 C \longrightarrow 6.023 \times 10^{23} \bar{e}$$

$$3799.2 C \longrightarrow X \bar{e}$$

$$Xe = \frac{3799 \times 6.023 \times 10^{23}}{96500}$$

$$Xe = 2.37 \times 10^{22} \bar{e}$$

## مثال (٩٩)

وصل كولومتران (خليتان) على التوالي بحيث يمر نفس التيار في كل منهما، وفي إحدى التجارب تم ترسيب (0.125 mol) من النحاس (Cu) من محلول كبريتات النحاس (CuSO<sub>4</sub>) في أحد الكولومتراتين.

كم مولاً من الكروم (Cr) رسبت في نفس الوقت من محلول كبريتات الكروم Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

علماً بأن الكتل الذرية (Aw<sub>Cu</sub> = 63.5, Aw<sub>Cr</sub> = 52).

## الحل

معادلتا الترسيب هما :  $(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})), (\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cr}(\text{s}))$

أولاً : نوجد الأوزان المكافئة لكلا الفلزين :

$$Ew_{\text{Cu}} = \frac{Aw_{\text{Cu}}}{Z_{\text{Cu}}} = \frac{63.5}{2} = 31.75$$

$$Ew_{\text{Cr}} = \frac{Aw_{\text{Cr}}}{Z_{\text{Cr}}} = \frac{52}{3} = 17.33$$

ثانياً : نحول وزن مولات النحاس المترسبة الى وزن بالجرام حيث :

$$m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} \times Aw_{\text{Cu}} = 0.125 \times 63.5 = 7.94 \text{ g}$$



## الفصل العاشر: الكيمياء الكهربائية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

---

ثالثاً : نوجد وزن الكروم المترسب من قانون فاراداي الثاني :

$$\frac{m_{Cu}}{m_{Cr}} = \frac{Ew_{Cu}}{Ew_{Cr}}$$

$$\frac{7.94}{m_{Cr}} = \frac{31.75}{17.33}$$

$$\frac{7.94}{m_{Cr}} = \frac{31.75}{17.33}$$

$$m_{Cr} = \frac{7.94 \times 17.33}{31.75}$$

$$m_{Cr} = 4.3g$$

ثم نحول هذا الوزن للكروم الى مولات كما هو مطلوب في السؤال :

$$n_{Cr} = \frac{m_{Cr}}{Aw_{Cr}} = \frac{4.3}{52} = 0.083 \text{ mol}$$

## نواتج الأقطاب

## Electrode Products

س) لماذا يصعب تخمين النواتج المترتبة على مرور تيار كهربى خلال محلول

الالكتروليتي؟

الجواب :

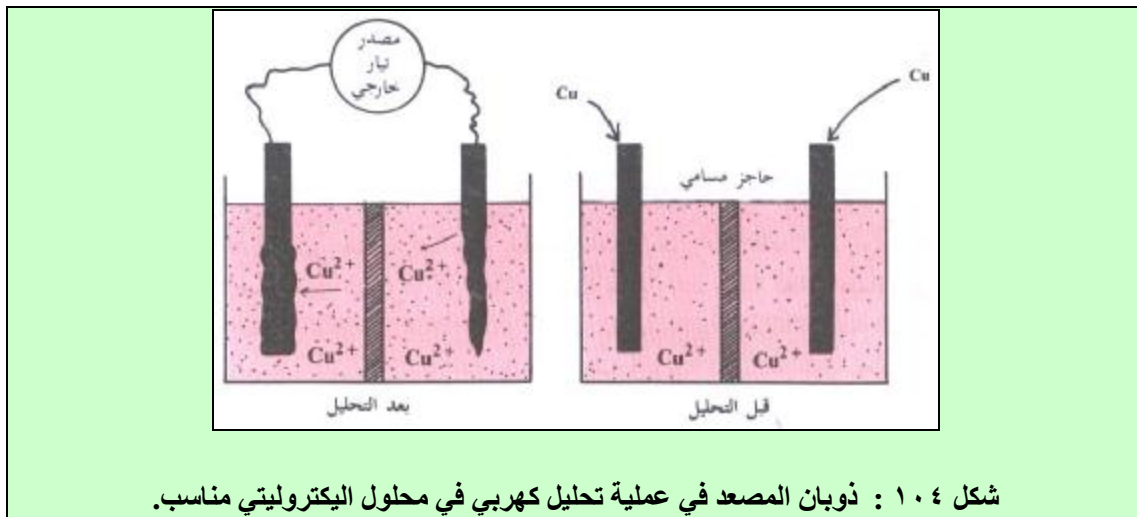
يصعب تخمين النواتج المترتبة على مرور تيار كهربى خلال محلول اليكتروليتي للأسباب التالية :

(١) بالإضافة الى أيونات الإلكتروليت فإن جزيئات الماء وأيونات ( $H^+$  ,  $OH^-$ ) يمكن أن تساهم في التفاعل.

(٢) نواتج التفاعل عند الأقطاب يمكن أن تساهم في تفاعلات أخرى مما يزيد الأمر صعوبة.

(٣) الأقطاب نفسها قد تتفاعل تحت ظروف معينة مسببة تعقيداً أكبر، خاصة المصعد

(شكل ١٠٤)



#### س) كيف يمكن تلافى مشاركة الأقطاب في التفاعل؟

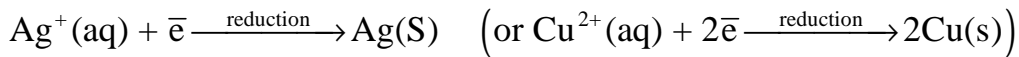
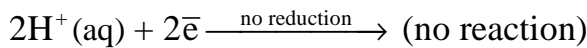
يمكن تلافى مشاركة الأقطاب في خلية التحليل الكهربى باستخدام أقطاب خاملة مثل الذهب والبلاتين.

وبناءً على اختيار أقطاب خاملة فإنه يمكن تخمين النواتج كما يلي :

(١) إذا كانت الأيونات المعدنية ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) قابلة للإختزال بسهولة (لها جهد اختزال عال) أكبر من اختزال أيونات الهيدروجين فإن التحليل سينتج عنه تكوين المعادن عند المهبط (القطب السالب).

#### مثال توضيحي (١٠٠)

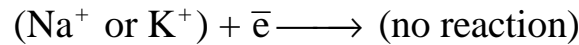
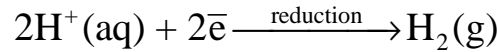
عند تحليل محلول ( $\text{AgNO}_3$ ) أو ( $\text{CuCl}_2$ ) كهربياً فإنه يمكن ترسيب ( $\text{Ag}$ ) و ( $\text{Cu}$ ) بسبب أن اختزالهما أسهل كثيراً من ( $\text{H}^+$ ).



(٢) عندما تكون قابلية الأيونات المعدنية للإختزال أقل من الهيدروجين (جهد الإختزال لها أقل من جهد الإختزال للهيدروجين) فإنه ينتج عند التحليل الكهربى لأملاح المعادن أن ينطلق غاز الهيدروجين ( $\text{H}_2$ ) عند المهبط.

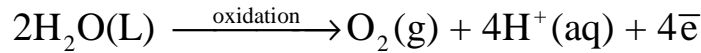
### مثال توضيحي (١٠١)

في التحليل الكهربائي لمحاليل أملاح (KCl, NaNO<sub>3</sub>) حيث ينطلق غاز الهيدروجين (H<sub>2</sub>) بسبب أن اختزاله أسهل كثيراً من (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>).

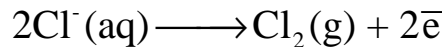
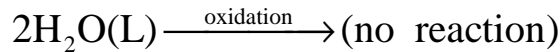


ثانياً / عند المصدر :

(١) عند التحليل الكهربائي لمحاليل الأنيونات الأكسجينية مثل (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) فإن الأكسجين ينطلق، وهذا يعني سهولة تأكسد الماء (H<sub>2</sub>O) مقارنة بالأنيونات نفسها :



(٢) الأنيونات الهالوجينية (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) (ماعدا F<sup>-</sup>) فإنها تتأكسد بسهولة أكبر من الماء وبالتالي يتحرر الهالوجين (Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>) عند التراكيز العالية لأيوناته :



أما عند التراكيز المنخفضة فإن الأكسجين يتحرر بالإضافة إلى الهالوجين.

### الترسيب والطلاء الكهربائي Electrodeposition and Electroplating

إذا كان معدن أو أي موصل كهربائي (electrical conductor) يقوم بوظيفة المهبط (serve as the cathode) في خلية تحليل كهربائي، فإن المعدن يمكن أن يطفى (can be plated) بمعدن آخر للزخرفة أو لحمايته من التآكل (protect it against corrosion).

#### تعريف الطلاء الكهربائي :

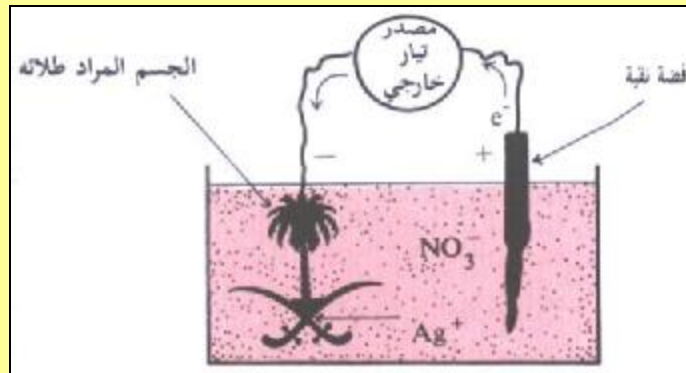
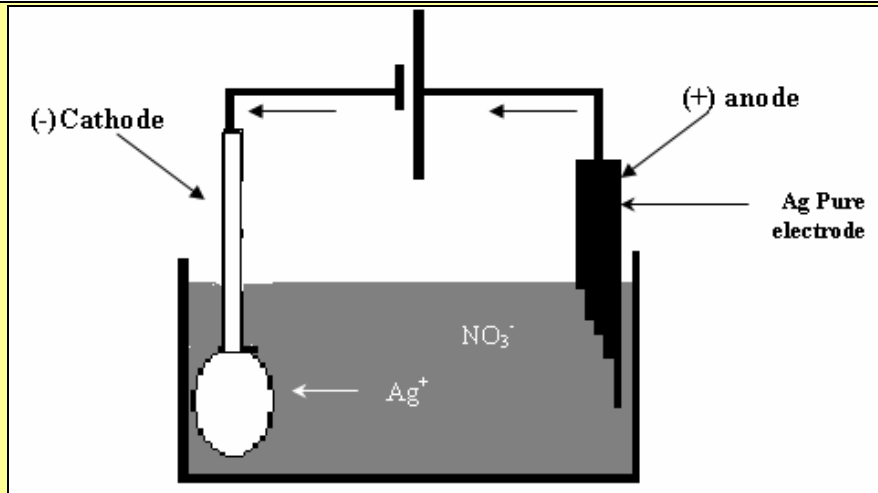
**الطلاء الكهربائي هو** ترسيب طبقة رقيقة من معدن معين على معدن آخر أو سبيكة بهدف حمايتها من التآكل أو إعطائها مظهراً جذاباً أو كليهما. وتعتبر عملية الطلاء ذات أهمية تجارية عظيمة. ففي صناعة السيارات مثلاً، نرى العديد من الأجزاء المختلفة، مثل الصدمات المصنوعة من الصلب، مطلية كهربياً بالكروم للتجميل ولحمايتها ضد الصدأ.

#### (س) كيف تتم عملية الطلاء الكهربائي؟

توضع المادة المراد طلاؤها (كمهبط) والمادة (المراد ترسيبها) كمصعد، ويغمر القطبان في ملح المعدن المراد الطلاء به ومن ثم يسلم التيار بحيث يتم تفريغ أيون المعدن على المهبط وبالتالي ترسيبه كما في الشكل التالي (شكل ١٠٥، شكل ١٠٦).

## الفصل العاشر: الكيمياء الكهربائية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري



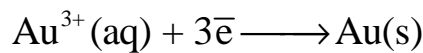
شكل ١٠٥ : الطلاء الكهربى لمعلقة وشعار بالفضة



شكل ١٠٦ : الطلاء الكهربى للأواني المنزلية باستخدام الفضة.

فمثلاً لطلاء جسم بمعدن النحاس على سبيل المثال، فإنه ينبغي جعل سطح الجسم كمهبط في خلية التحليل الكهربائي التي تحوي محلول لملاح نحاس قابل للذوبان كمصدر لأيونات النحاس. الجسم سيغطي (coated) بمعدن النحاس والتغطية ستصبح سميكة كلما استمر التحليل الكهربائي وكلما اختزلت الإلكترونات مزيداً من أيونات النحاس إلى ذرات النحاس. إذا كان الجسم معدناً، فإنه سيوصل الكهرباء بنفسه (will conduct electricity by itself). وإذا كان الجسم المراد طلاؤه ليس معدناً (nonmetal)، فإن السطح يمكن أن يصبح موصلاً برشه ببودرة الجرافيت (can be lightly dusted with graphite powder to make it conducting).

المعادن النفيسة ذات المظهر الحسن (specious metals) مثل الذهب غالباً تطلّى على المعادن الأرخص cheaper metals مثل النحاس لعمل الحلي والمجوهرات (jewelry). وإذا كان التيار والمدة لتفاعل الطلاء معلومين، فإنه من الممكن حساب كتلة الذهب التي سوف تختزل على سطح المهبط (onto the cathode surface) فعلى سبيل المثال، افرض أن الجسم المراد طلاؤه غمر (immersed) في محلول من  $AuCl_3$  وعمل كمهبط بوصله بالقطب السالب (negative pole) للبطارية. وتكمل الدائرة (the circuit is completed) بواسطة غمر مصعد خامل (inert anode) في المحلول، والذهب يختزل عند المهبط لمدة (60 min) عند تيار (0.25 A). وبالتالي فإن نصف تفاعل الإختزال :



وكتلة الذهب المختزلة تحسب كما يلي :

$$0.25 \text{ C/s} \times 60 \text{ min} \times \left( \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \right) \times \left( \frac{1 \text{ mol } \bar{e}}{96500 \text{ C}} \right) \times \left( \frac{1 \text{ mol Au}}{3 \text{ mol } \bar{e}} \right) \times \left( \frac{197 \text{ g Au}}{1 \text{ mol Au}} \right) = 0.61 \text{ g Au}$$

ويمكن حسابها مباشرة من قانون فاراداي الأول :

$$m = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$m = \frac{197 \times 0.25 \times 60 \times 60}{3 \times 96500}$$

$$m = 0.61 \text{ g}$$

(س) ما العوامل المؤثرة على عملية الطلاء؟

(ج) هناك عوامل كثيرة منها : التركيز – شدة التيار – فرق الجهد – نظافة السطح

المطلوب... الخ

**مثال (١٠٢)**

احسب كتلة الفضة التي يمكن استخدامها في الطلاء من محلول باستخدام تيار قدره (0.50

A) لمدة (20 min). علماً بأن تفاعل المهبط هو :  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \bar{e} \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$

**الحل لمثال (١٠٢)**



### البطاريات الشائعة common Batteries

الخلايا الجلفانية تشمل مصادر الطاقة المريحة والمحمولة (convenient, portable sources of energy) والتي نسميها بطارية (battery). بعض البطاريات مثل بطاريات الوميض الشائعة (common flashlight battery) تتألف من خلية أحادية (single cell) بينما أنواع أخرى مثل بطاريات السيارة فإنها تتألف من عدد من الخلايا. ويمكن تصنيف البطاريات كخلايا أولية (primary) أو ثانوية (secondary) بالإعتماد على ما إذا كانت التفاعلات عند المصعد والمهبط يمكن عكسها. في الخلايا الأولية (primary battery) فإن التفاعلات الكيميائية الكهربائية ليس من السهل أن تعكس، لذلك عندما تستهلك المتفاعلات (used up) فإن الخلية تصبح ميتة (dead) ويجب التخلص منها (must be discarded). بالمقابل، فإن الخلايا الثانوية (storage battery) أو بطاريات يمكن شحنها (rechargeable battery) تستخدم تفاعلاً كهروكيميائياً يمكن عكسه (can be reversed) لذلك هذا النوع يمكن إعادة شحنه (can be recharged).

### الخلايا الأولية (الابتدائية)

#### Primary Batteries

### (١) الخلية الجافة (خلية لي كلانشيه)

#### Dry Cell (Leclanche' Cell)

لسنوات مضت، اخترعت الخلية الجافة (dry cell) بواسطة جورج لي كلانشيه Georges Leclanche في عام ١٨٦٦م، وكانت المصدر الرئيس (major source) للطاقة للوميض (flashlight) والألعاب (toys) (أنظر الأشكال ١٠٧ - ١١١).

#### تكوينها :

#### تتألف هذه الخلية من :

(١) جدار من الخارصين يمثل المصعد. ويفصل عن الكيماويات الأخرى بورق مسامي (porous paper) والذي وظيفته كالقنطرة الملحية.

(٢) يمر بمركز الخلية الجافة قضيب من الجرافيت يمثل المهبط والذي هو غير نشط (unreactive) ويدخل (inserted) داخل خليط رطب (moist mixture) يملأ الفراغ بين القطبين ويتألف من كلوريد الأمونيوم  $NH_4Cl$  وكلوريد الخارصين  $ZnCl_2$  وأكسيد المنجنيز (IV)  $(MnO_2)$ . (Manganese (IV) oxide).

#### (س) لماذا سميت هذه الخلية بالخلية الجافة؟

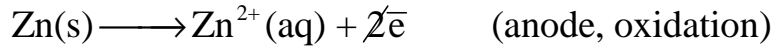
لأن كمية الماء فيها قليلة نسبياً.

## الفصل العاشر: الكيمياء الكهربائية

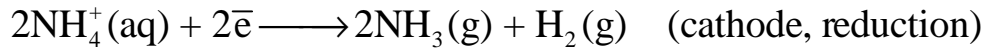
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

(س) ما هي تفاعلات المصدر والمهبط في خلية لي كلانشيه الجافة؟

كلما تدفقت الإلكترونات من الخلية، فإن الخارصين يتأكسد :



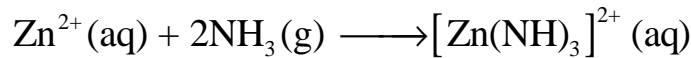
وتختزل أيونات الأمونيوم :



الأمونيا  $\text{NH}_3$  تتفاعل مع أيونات الخارصين لتكوين معقد خارصين-أمونيا

(zinc-ammonia complex) والذي يمنع نمو وتراكم غاز الأمونيا

(buildup of gaseous ammonia).



في حالة سحب كمية كبيرة من التيار من الخلية فإن الأمونيا الناتجة ( $\text{NH}_3$ ) عند قطب الجرافيت تكون طبقة عازلة حول قطب الجرافيت.

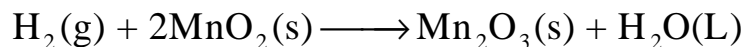
(س) كيف يمنع تكون مثل هذه الطبقة العازلة في الظروف العادية؟

(ج) تكون الطبقة العازلة يمكن أن يمنع نتيجة لهجرة أيونات الخارصين إلى المهبط حيث تتفاعل مع

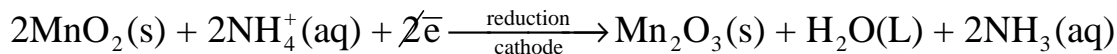
جزيئات الأمونيا ويتكون مركبات معقدة للخارصين :  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

والهيدروجين المتكون عند المهبط يؤكسد بواسطة  $\text{MnO}_2$  في الخلية، والذي يمنع من

تراكم الهيدروجين (prevent hydrogen accumulation) :

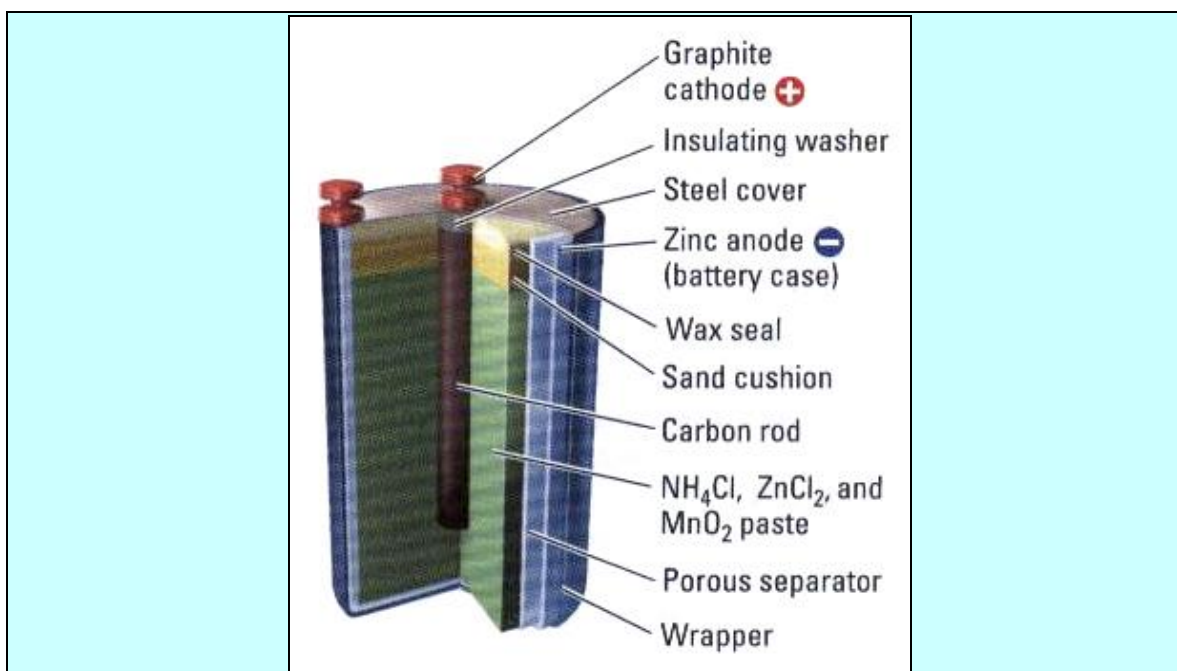
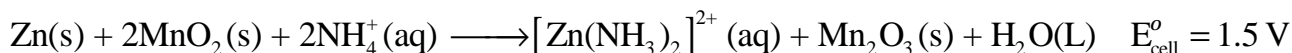
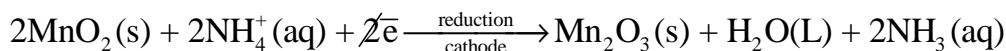
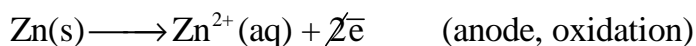


ويمكن كتابة تفاعل الإختزال كما يلي :

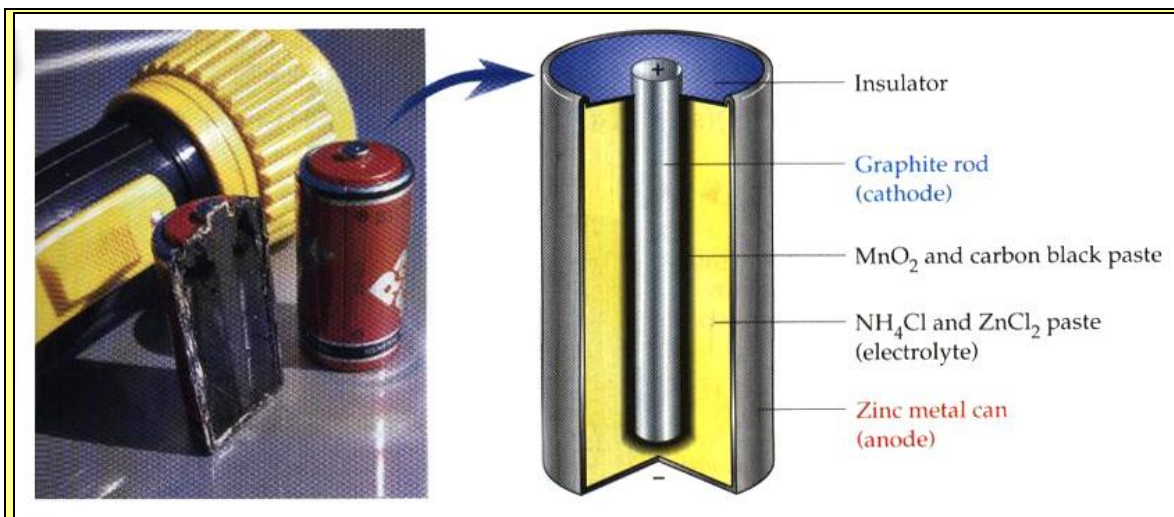


والتفاعل الكلي للخلية والذي ينتج جهداً قدره 1.5 V عبارة عن جمع تفاعلي الأكسدة

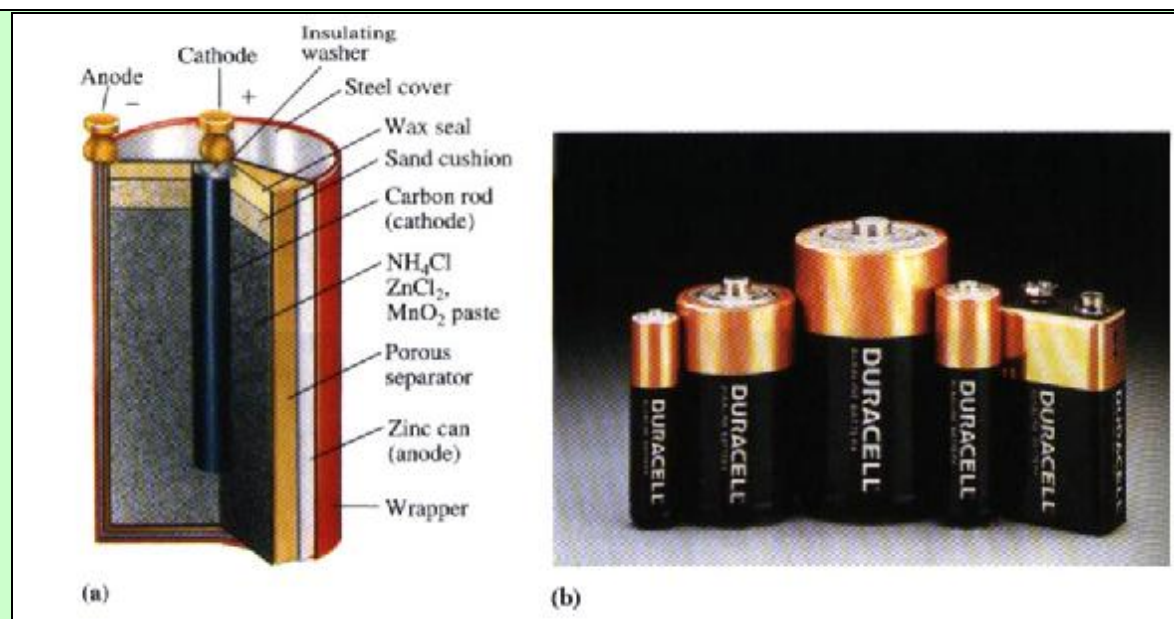
والإختزال :



**Fig. 107** : Leclanche dry cell. It contains a zinc anode (the battery container), a graphite cathode, end electrolyte consisting of a moist paste made of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , and  $\text{MnO}_2$

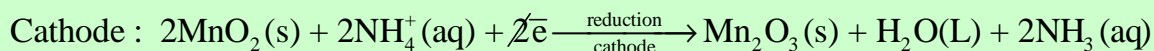
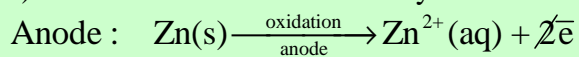


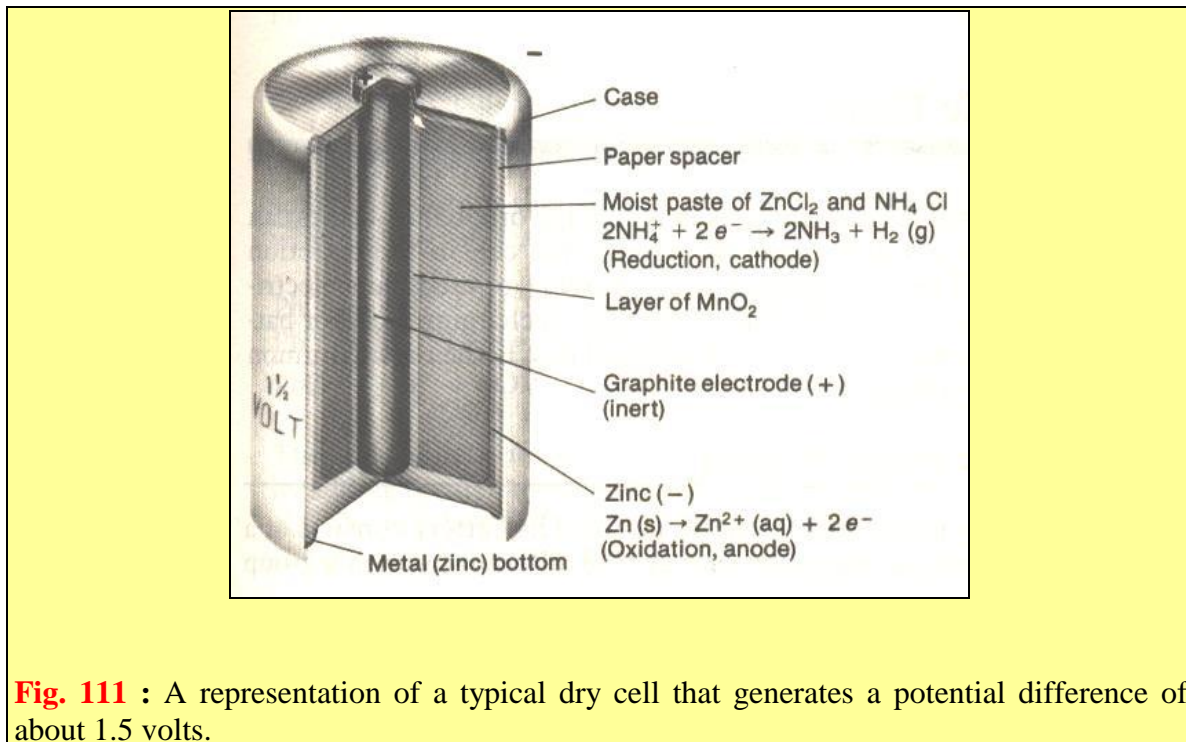
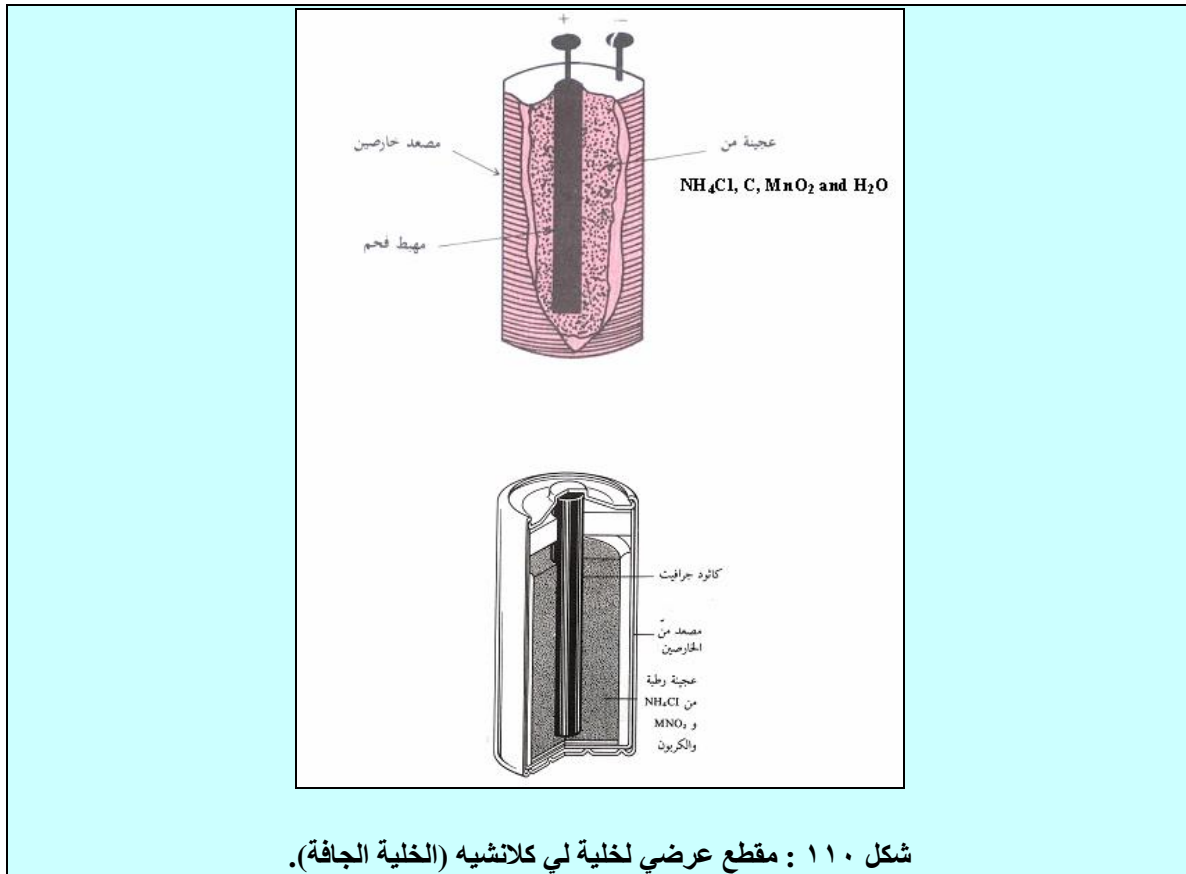
**Fig. 108 :** Leclanche' dry cell and a cutaway view.



**Fig. 109 :**

- a) The Leclanche' cell is a dry cell that generates a potential difference of about 1.6 V.  
 b) Some commercial alkaline dry cells.





**س) علل : من الملاحظ أن البطارية الجافة المستخدمة للإضاءة (flashlight) عند استعمالها لمدة ساعة تقريباً فإن البطارية تبدو كما لو اضمحلت، ولكن بتركها بدون استخدام لبعض الوقت فإنه يلاحظ أن التيار يتولد من جديد؟**

ج) السبب يعود الى أنه عندما تترك لفترة من الوقت فإنه تحدث تفاعلات وهجرات أيونية بحيث تزيل نواتج التفاعل السابق من جوار الأقطاب.

**س) ما أهم استخدامات البطارية الجافة ؟**

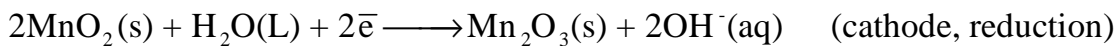
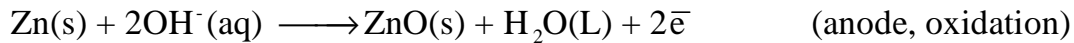
تستعمل لأغراض الإضاءة، الراديو، المسجلات... الخ

الضرر الكبير الذي يحدث لخلية لي كلانشيه هي حدوث تفاعل بطيء حتى وإن لم يسحب تيار (even current is not being drawn). وكنتيجة لذلك، فإن الخلايا المخزنة بالمستودعات (stored cells) تستهلك (run down) وتميل الى أن تملك حياة قصيرة عند تخزينها (tend to have a short shelf life).

### ٢) الخلايا الجافة القلوية The alkaline dry cells

وهي نوع مطور لخلية لي كلانشيه والتي فيها الإليكتروليت الحامضي  $\text{NH}_4\text{Cl}$  لخلية لي كلانشيه يستبدل بمحلول قاعدي (replaced by a basic electrolyte)، ويمكن أن يكون إما  $\text{NaOH}$  أو  $\text{KOH}$ .

وهذه الخلايا القلوية (alkaline battery) الغالية في ثمنها (expensive) تغلبت (overcome) على بعض مشاكل الخلية الجافة وهي تنتج جهداً قدره (1.54 V). وهي تستخدم الخارصين كمصعد إلا أن الوسط قلوي ( $\text{pH} > 7$ ). وكما في خلية لي كلانشيه فإن تفاعلات الأقطاب تتضمن أكسدة الخارصين واختزال أكسيد المنجنيز :



ويمكن كتابة تفاعل الإختزال كما يلي :



تآكل مصعد الخارصين هو التفاعل الهام تحت الظروف الحامضية بسبب أن الخارصين يتفاعل مع  $\text{H}^+$  ليعطي  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$  و  $\text{H}_2(\text{g})$ . بينما تحت الظروف القاعدية فإن الخارصين يتآكل ببطء وبالتالي فإن الخلية القاعدية تملك حياة أطول (longer life). ومما تتميز به الخلية القاعدية أيضاً أنها تنتج طاقة أعلى وتياراً أكثر ثباتاً (more stable current) وجهد أعلى بسبب فعالية أكثر لانتقال الأيون في المحلول القلوي.

(because of more efficient ion transport in the alkaline electrolyte)



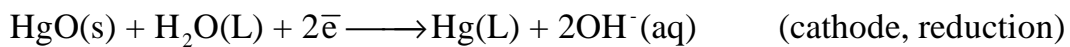
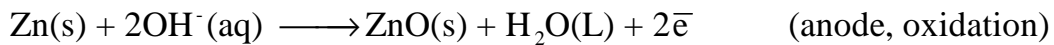
## ٣) خلية (بطارية) الزئبق (Mercury Cell (Battery)

وهي تستخدم في الساعات (watches)، الآلات الحاسبة (calculators) منظم ضربات (نبضات) القلب (heart pacemakers)، السماعات (المساعد السمعي) (hearing aid)، الكاميرات (cameras)، وبقية الأجهزة الأخرى التي تتطلب وتفضل بطاريات ذات حجم صغير.

وفي خلية الزئبق (الأشكال ١١٢ – ١١٤) يكون المصعد أيضاً هو الخارصين (Zn) كما في خلية لي كلانشيه والخلية القلوية، لكن المهبط عبارة عن صلب steel (غالباً الحديد) على اتصال مع أكسيد الزئبق mercury(II) oxide (HgO) في وسط قاعدي من KOH و Zn(OH)<sub>2</sub>.

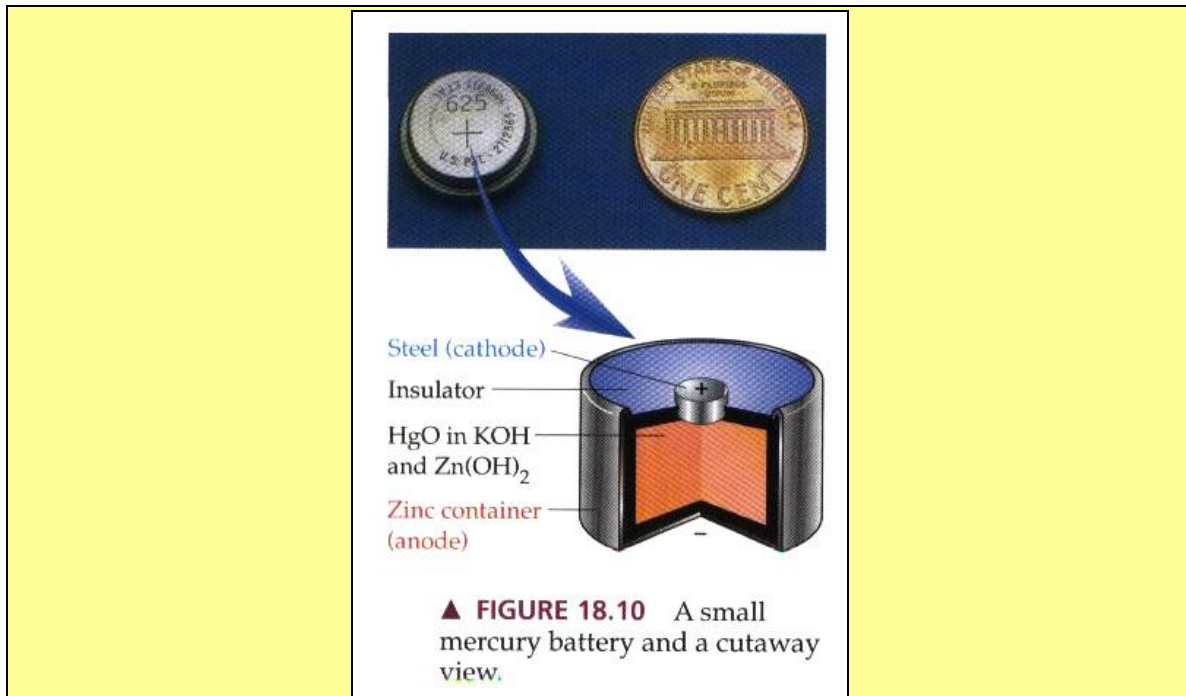
## تفاعلات بطارية الزئبق :

وفيها يتأكسد الخارصين عند المصعد (الأنود) ويختزل HgO عند المهبط (الكاثود) :

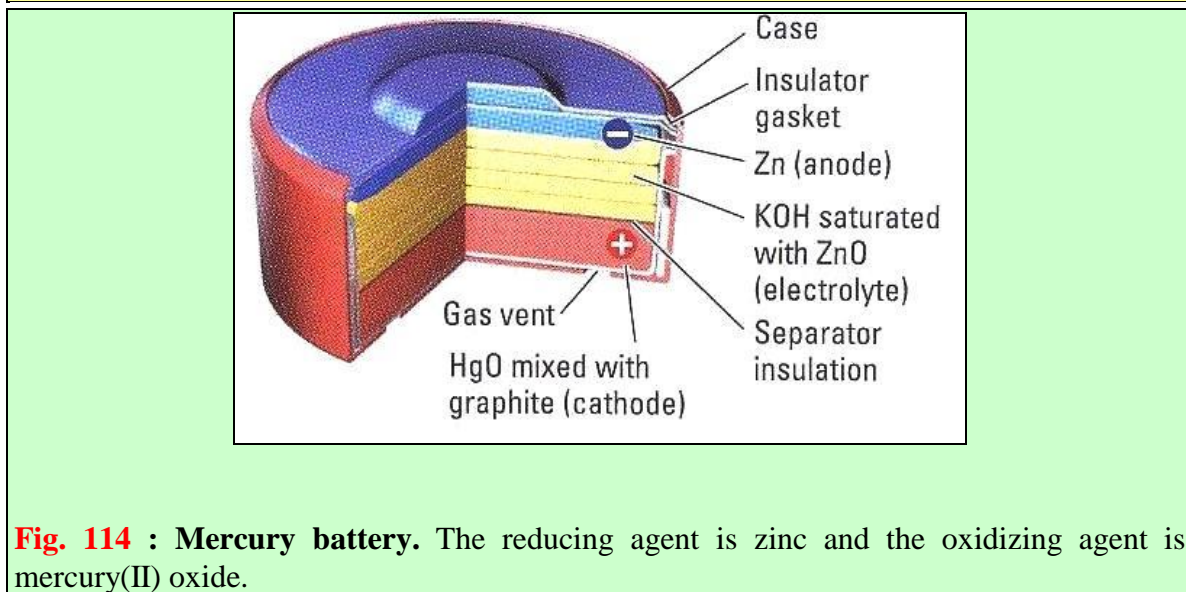


وبالرغم من أن بطاريات الزئبق يمكن أن تصنع بأحجام صغيرة، إلا أنها قادرة على إعطاء جهد ثابت (حوالي 1.3 or 1.35V) لفترة طويلة من الزمن. إن الزئبق ومركباته سامة لذلك فالتخلص السليم (proper disposal) لبطاريات الزئبق أمر مطلوب. ويتم ما

يمكن إعادة تصنيع البطاريات المستخدمة لاسترداد الزئبق منها بسبب سميته ( because )  
 .(of its toxicity



**Fig. 112 :** A small mercury battery and a cutaway view.



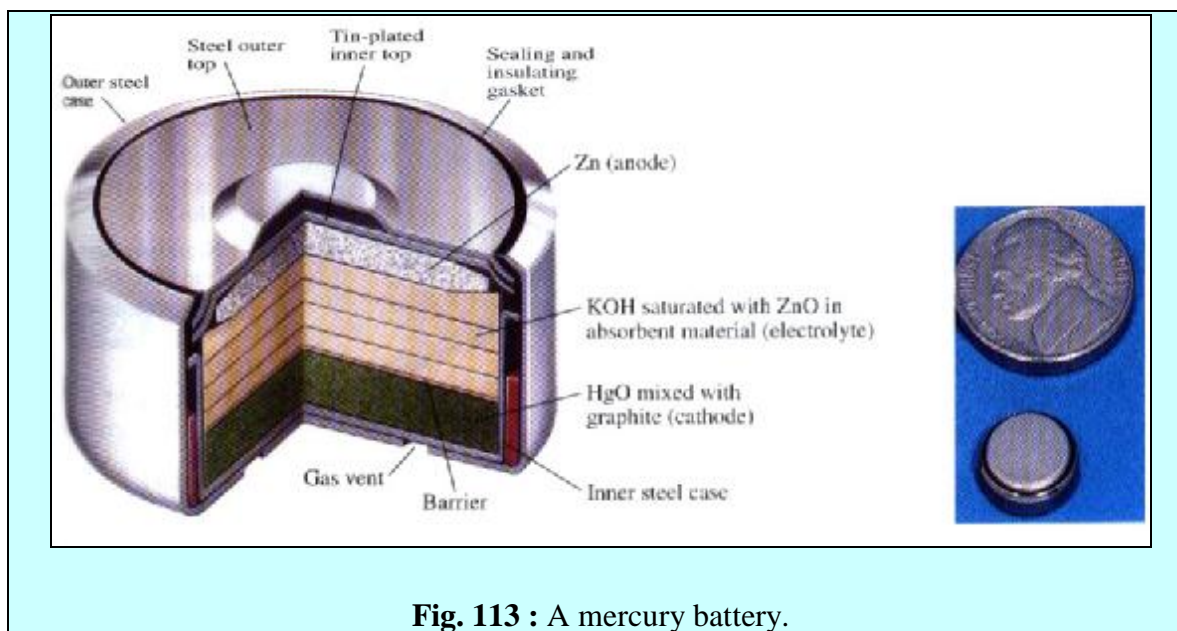


Fig. 113 : A mercury battery.

## البطاريات الثانوية Secondary Batteries

البطاريات الثانوية بطاريات قابلة للشحن (rechargeable) عندما تفرغ (discharge) بسبب أن نواتج الأكسدة تبقى (remain) عند المصدر ونواتج الإختزال تبقى عند المهبط. وكنتيجة لذلك، إذا عكس (reversed) اتجاه تدفق الإلكترونات فإن تفاعلات المصدر والمهبط تعكس وبالتالي يعاد توليد (regenerated) المتفاعلات (reactants). وعند الشروط المفضلة (under favorable conditions) فإن البطاريات الثانوية يمكن أن تفرغ (discharged) ويعاد شحنها (recharged) مئات أو آلاف المرات (hundreds or even thousands of times) وذلك بتمرير تيار خارجي بحيث يمكن عكس التفاعلات السابقة ومن ثم استخدام البطارية من جديد كمصدر للتيار الكهربائي (جلفانية).

ومن الأمثلة على البطاريات الثانوية بطاريات السيارات، وبطاريات النيكاد (nicad) أي بطاريات نيكل-كادميوم (nickel – cadmium).

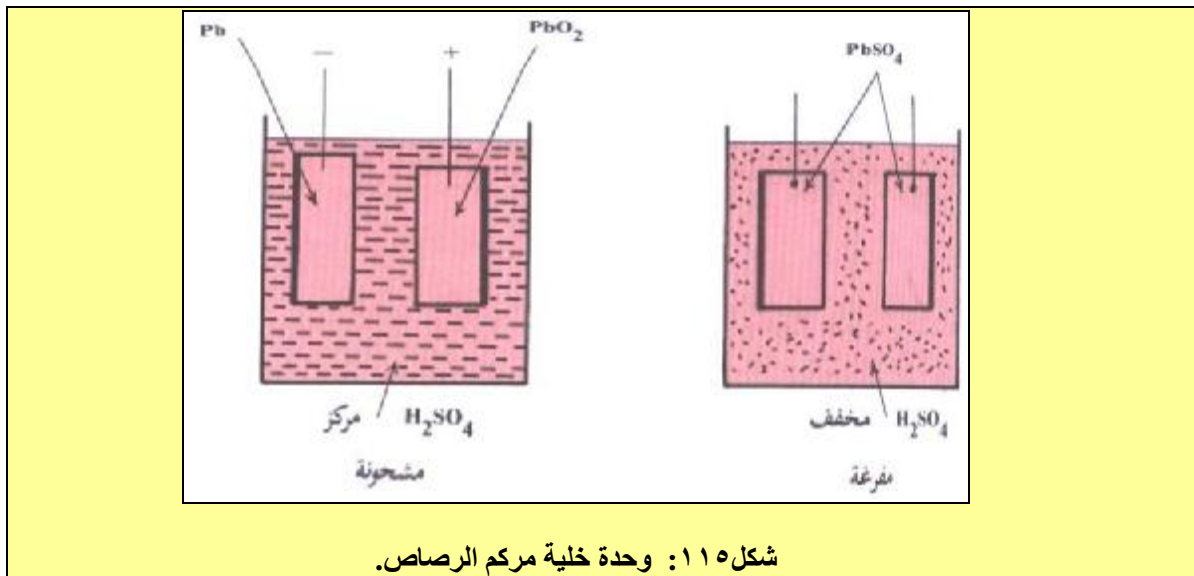
ويطلق على تلك البطاريات عند استخدامها ببطاريات القدرة الكهربائية Batteries for Electric Power أي تلك البطاريات التي يمكنها توليد الكهرباء نتيجة لحدوث تفاعل كيميائي خلال التفريغ الكهربائي بشكل مشابه لما يحدث في الخلية الفولتية (الجلفانية).

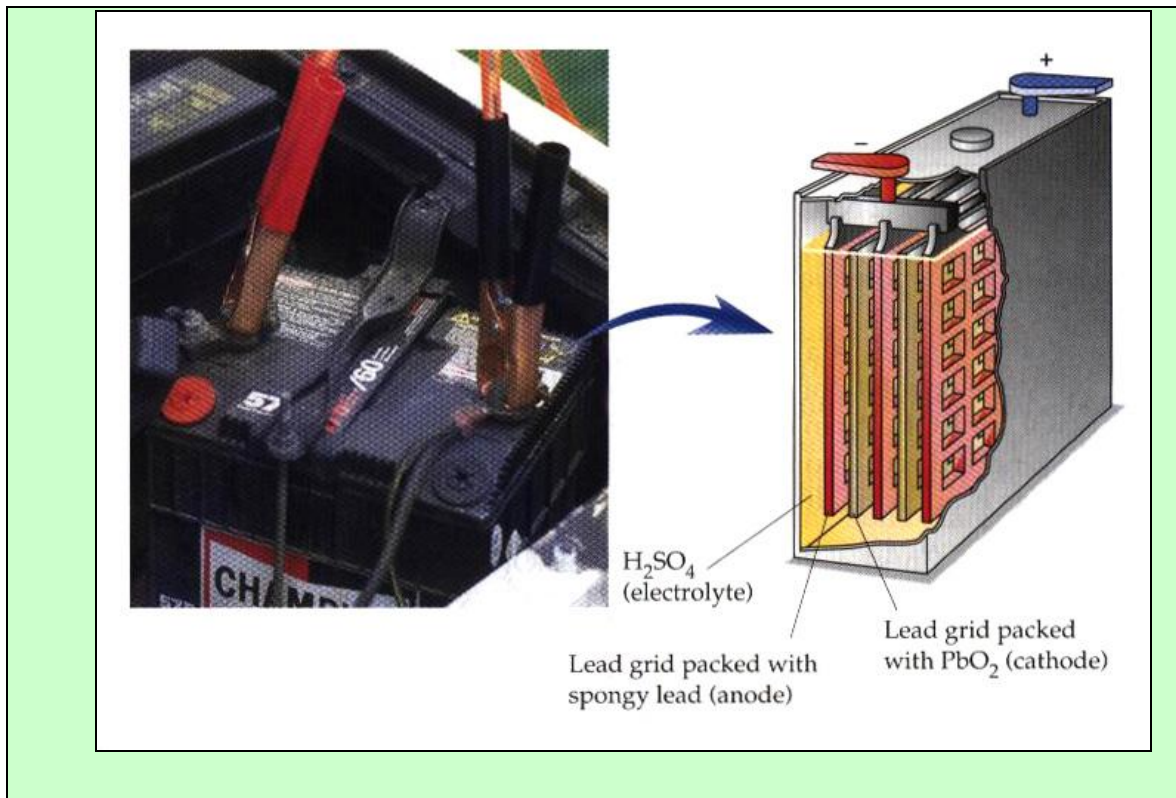
## خلية مركب الرصاص

## بطارية رصاص - حمض

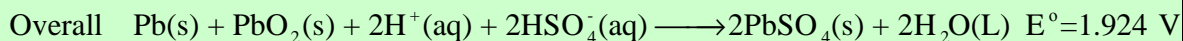
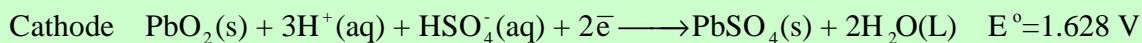
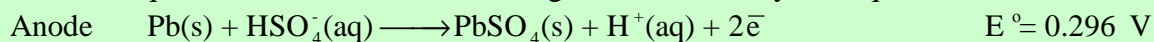
## Lead- Acid Storage Batteries

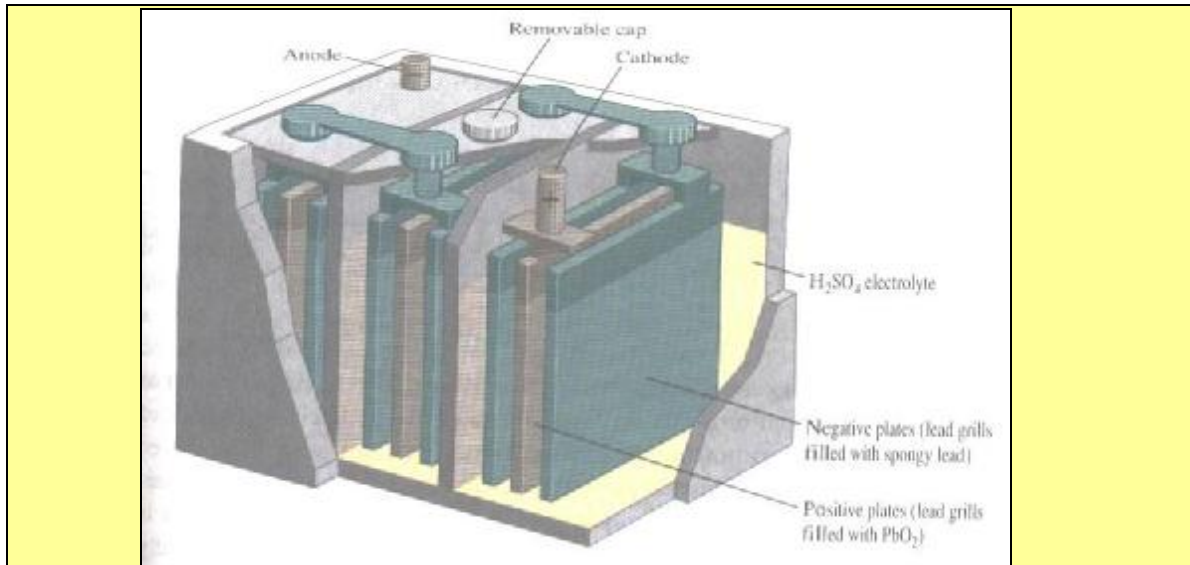
بطارية السيارة (automobile battery) المألوفة هي المعروفة ببطارية رصاص - حمض التخزينية (Lead - Acid Storage) وهي من البطاريات الثانوية ذات الجهد (12 V) وتتألف من ست خلايا فولتية موصلة بالتسلسل (أنظر الأشكال ١١٥ - ١١٩). وكل خلية تحتوي على أقطاب معدن الرصاص المسامي (الإسفنجي) (porous metallic lead electrodes) كمصعد، وأقطاب ثاني أكسيد الرصاص (lead (IV) oxide electrodes) كمهبط، بوضع تبادلي مغمورة (immersed) في الكتروليت من حمض الكبريت المائي (aqueous sulfuric acid) ويفصل بين المصعد والمهبط بقطع من الفحم أو الليف الزجاجي (glass fiber).



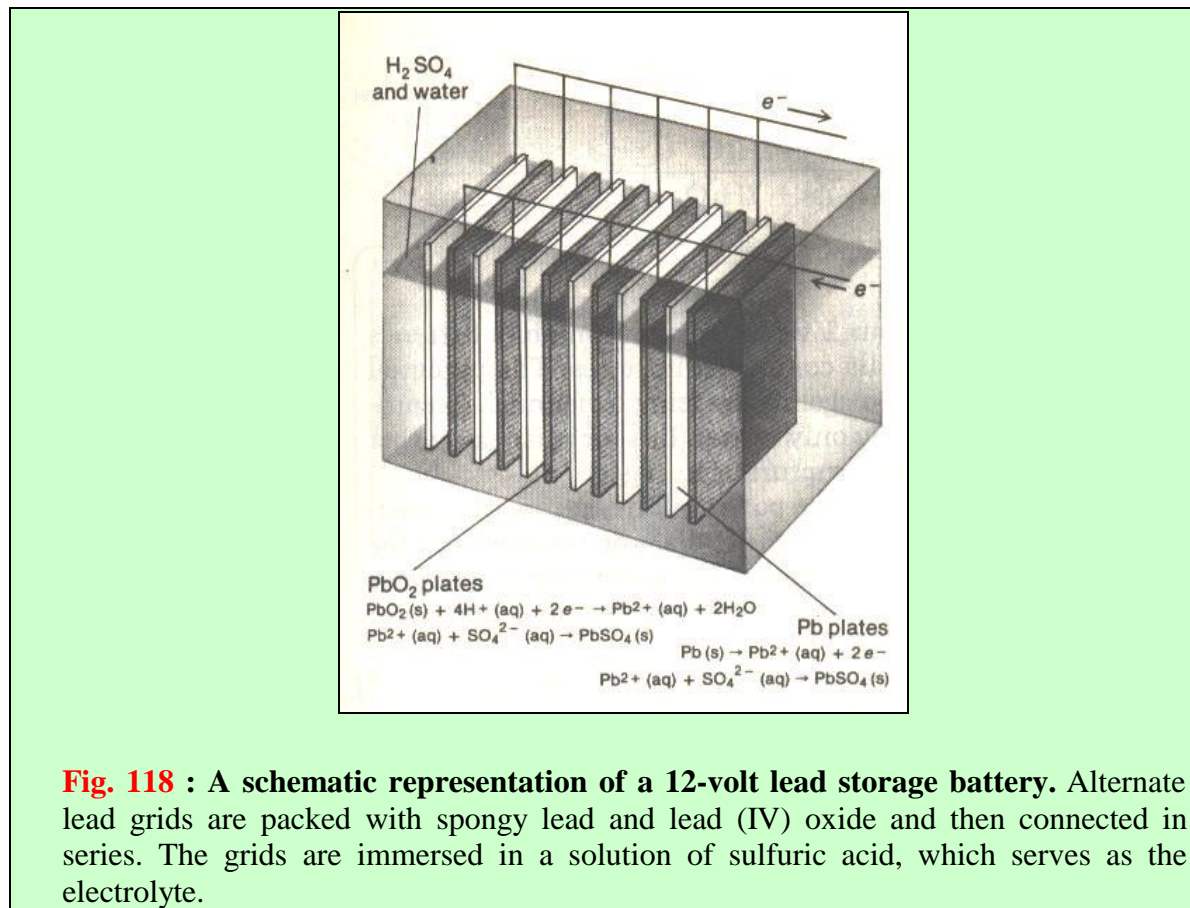


**Fig. 116** : A lead storage battery and a cutaway view of one cell. Each electrode consists of several grids with a large surface area so that the battery can deliver the high currents required to start an automobile engine. The electrolyte is aqueous sulfuric acid.

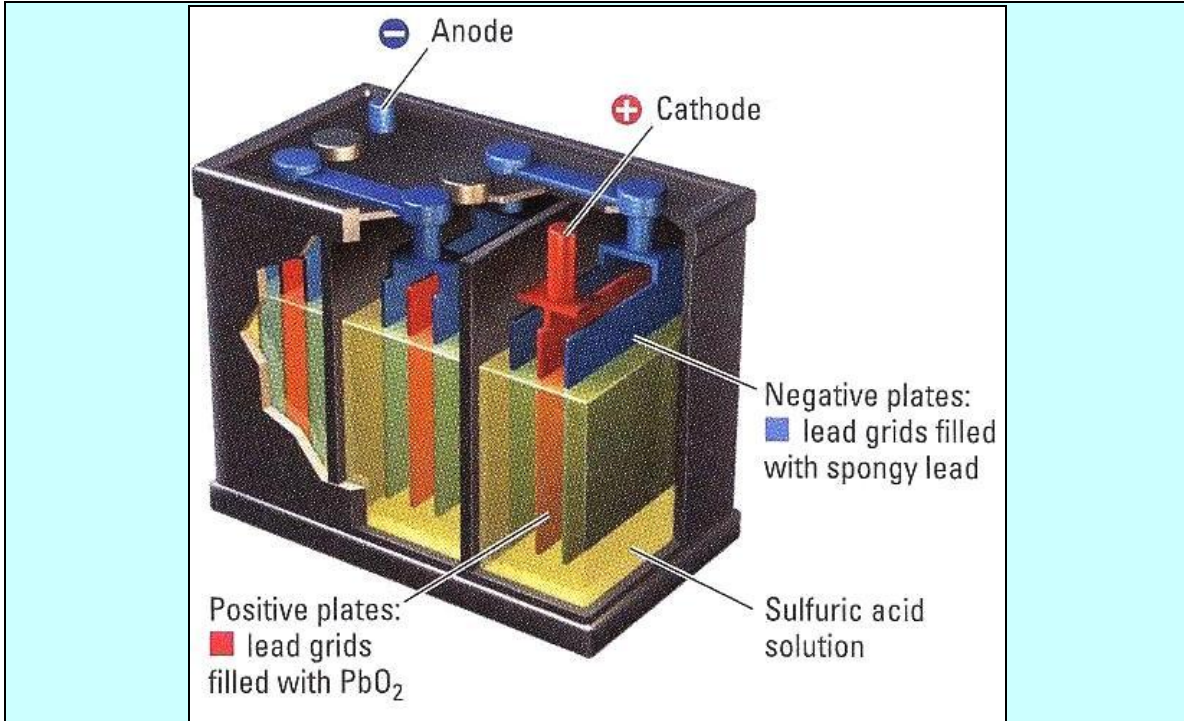




**Fig. 117 :** Interior section of a lead storage battery. Under normal operating conditions, the concentration of the sulfuric acid solution is about 38 percent by mass.

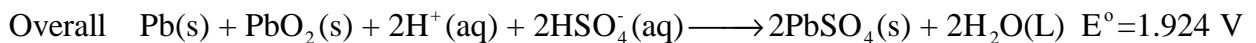
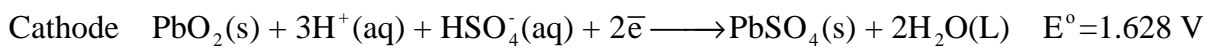
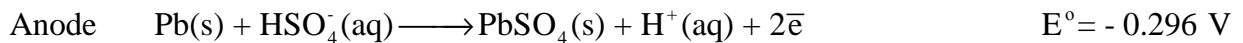


**Fig. 118 :** A schematic representation of a 12-volt lead storage battery. Alternate lead grids are packed with spongy lead and lead (IV) oxide and then connected in series. The grids are immersed in a solution of sulfuric acid, which serves as the electrolyte.



**Fig. 119 : Lead-acid storage battery.** The anodes are lead grids filled with spongy lead. The cathodes are lead grids filled with lead(IV) oxide,  $PbO_2$ . Each cell produces a potential of about 2 V. Six cells connected in series produce the desired overall battery voltage.

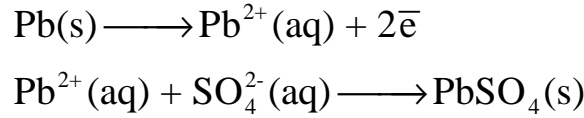
وعندما ينتج هذا النوع من البطاريات تياراً كهربياً فإن معدن الرصاص يتأكسد إلى أيونات الرصاص ( $Pb^{2+}$ ) الذي يترسب في الحال على هيئة كبريتات الرصاص ( $PbSO_4$ ) عند المصعد، وثاني أكسيد الرصاص ( $PbO_2$ ) يختزل إلى أيونات الرصاص ( $Pb^{2+}$ ) التي هي أيضاً تترسب على هيئة كبريتات الرصاص عند المهبط.



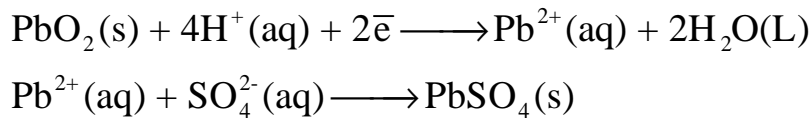


ويمكن تفصيل تفاعلات المصعد والمهبط على النحو التالي :

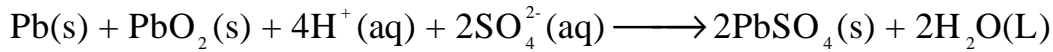
تفاعل المصعد :



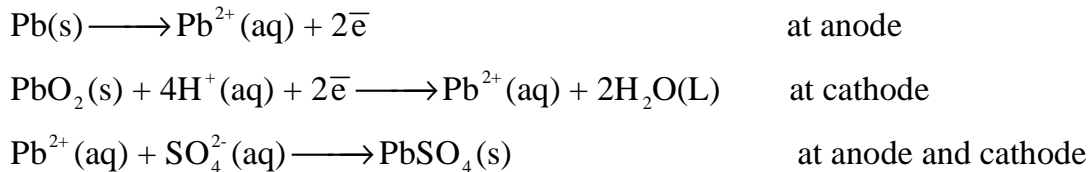
تفاعل المهبط :



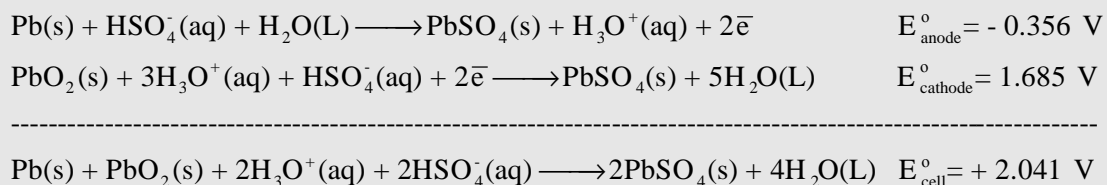
والنتيجة الكلية هو :



وهو ناتج من الجمع الجبري للتفاعلات :

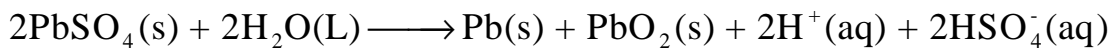


وبالتعبير عن أيونات الهيدروجين ( $\text{H}^+$ ) بأيونات الهيدرونيوم ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) يمكن فإن المعادلات السابقة تصبح على الصورة التالية :



والجهد من الخلايا الست المتصلة على التسلسل (in series) في بطارية السيارة العادية يعطي جهداً كلياً مقداره (12 V).

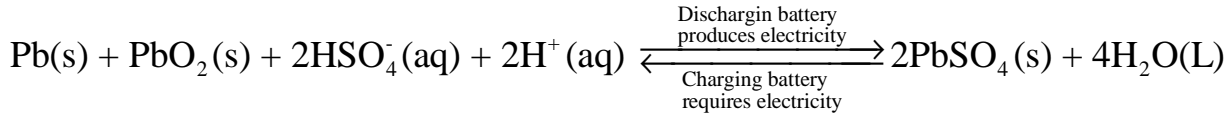
ولنفهم لماذا بطارية الرصاص التخزينية يمكن إعادة شحنها، لاحظ أن كبريتات الرصاص ( $PbSO_4$ ) المتكونة عند كلا القطبين تمتاز بأنها مركب غير ذائب (insoluble compound) والذي غالباً يبقى على سطح القطب (mostly stays on the electrode surface) وكننتيجة لذلك، يبقى قابلاً (available) للتفاعل العكسي. ولشحن البطارية الثانوية، فإن مصدراً للتيار المباشر (source of direct electrical current) تزود (is supplied) به البطارية وبذلك فإن الإلكترونات تجبر على التدفق في الإتجاه المعاكس (in the direction opposite) لما كان عليه عند تفريغ البطارية (when the battery was discharged). وهذا يجعل (this causes) التفاعل الكلي للبطارية (overall battery reaction) ينعكس (to be reversed) ويعيد توليد المتفاعلات (regenerate the reactants) التي في الأصل تنتج جهد وتيار البطارية (that originally produced the battery's voltage and current).



وبالتالي حصلنا من جديد على المتفاعلات التي يمكنها أن تتفاعل لتولد الكهرباء من جديد



وبالتالي يمكن كتابة تفاعل الخلية الكلي لبطارية رصاص- حمض التخزينية على هيئة تفاعل عكسي بسهمين متعاكس سين على النحو التالي :



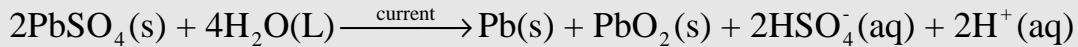
والسهم من اليمين الى اليسار كتب فوقه عبارة : "تفريغ البطارية ينتج كهرباء"

والسهم من اليسار الى اليمين كتب أسفل منه عبارة "شحن البطارية يتطلب كهرباء".

والتفريغ العادي لبطارية السيارة يحدث أثناء القيادة.

#### (س) هل يمكن استعادة نشاط البطارية؟ وكيف؟

نعم يمكن استعادة نشاط البطارية بتمرير تيار معاكس بحيث تنعكس التفاعلات الحادثة فيها، وفي هذه الحالة فإن البطارية تعمل كما لو كانت خلية اليكترولينية (خلية تحليل كهربائي) ، والتفاعل الكلي فيها هو عكس التفاعل السابق أي :



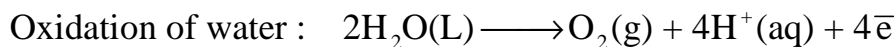
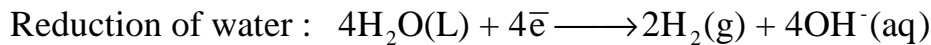
وتتراكم كبريتات الرصاص الناتجة (PbSO<sub>4</sub>) عند القطبين مؤدية الى التغطية الجزئية

لصفائح الرصاص وثاني أكسيد الرصاص. وعند عمل البطارية كمصدر للتيار فإن تركيز

الحمض (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (يتحول الحمض الى ماء) كما في معادلة التفاعل الكلي.

بالإضافة الى التفاعل العكسي الكلي السابق للبطارية، فإن الشحن (charging) يختزل

قليلاً من الماء عند المهبط، ويؤكسد قليلاً من الماء عند المصعد.



وهذه التفاعلات تنتج خليط من الأكسجين والهيدروجين داخل الخلية، والتي إذا أشعلت (accidentally ignited) يمكن أن تنفجر (can explode). لذلك، لا شرارات (no sparks) أو لهب مفتوح (open flame) يقرب بجوار هذه البطارية حتى في النوع المغلق (even the sealed kind).

وعندما تعمل البطارية، فإن حمض الكبريت يستهلك (consumed) في كلا تفاعلي المصعد والمهبط، فينتج عن ذلك انخفاض في تركيز حمض الكبريت (الإلكتروليت). وقبل التقديم لبطارية السيارات المطورة المغلقة (modern sealed automotive batteries) فإن كثافة هذه البطارية تقاس باستمرار لتعطي مؤشراً عن حالة شحن البطارية. (to indicate the state of charge of the battery). وبسبب أن حمض الكبريت له كثافة أعلى من كثافة الماء، فإن كثافة حمض البطارية ينخفض عند تفريغ البطارية. وكنتيجة لذلك فإن الكثافة المنخفضة، تعني انخفاض شحن البطارية.

#### س) كيف يمكن التأكد من حالة البطارية؟

بقياس كثافة الإلكتروليت فيها ( $H_2SO_4$ )، فكلما قلت الكثافة كلما دل ذلك على تفريغها.

وفي البطاريات الحديثة المغلقة، فإنه من الصعوبة أن تصل إلى الحمض لتقيس كثافته.

(it is difficult to gain access to the acid to measure its density).

إن بطارية التخزين رصاص – حمض نسبياً رخيصة، موثوق بها، وبسيطة، ولها حياة كافية وطويلة (it has an adequate lifetime) قد تصل الى ستة أشهر أو سنة أو أكثر من ذلك وفقاً للإستخدام.

والمشكلة الكبرى لهذا النوع من البطاريات وزنها الثقيل (high weight). والبطارية العادية منها تزن رصاصاً يصل ما بين 15 الى 20 kg، والذي هو مطلوب ليزود بعدد ضخم من الإلكترونات المحتاج إليها لبدء تشغيل محرك السيارة، خاصة في الصباح البارد. والمشكلة الأخرى لهذه لبطاريات الرصاص أن استخراج الرصاص من خاماته وتصنيعه (mining and manufacturing) والرمي (disposal) للبطاريات المستخدمة (used batteries) يمكنه أن يلوث contaminate الهواء والمياه الجوفية (groundwater). هذه البطاريات يجب إعادة تصنيعها (should be recycled) بواسطة الشركات المجهزة بأدوات السلامة المناسبة (equipped with the proper safeguards).

**٢) بطاريات النيكل – الكادميوم**

**Nickel-Cadmium Batteries**

**خلية النيكاد**

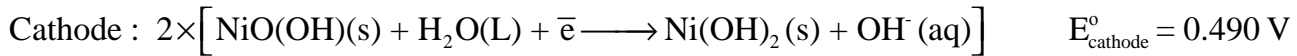
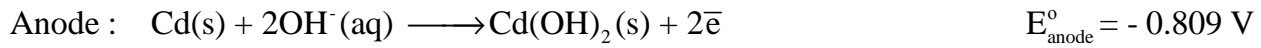
**Nicad Cell**

بطاريات النيكل- كادميوم (شكل ١٢٠، وشكل ١٢١) التي تختصر (ni-cad) أو (nicad) بطاريات ثانوية، شائعة للإستخدام في الآلات الحاسبة والأجهزة المحمولة المزودة بالطاقة الكهربائية (portable power tools) بسبب أنها وبخلاف البطاريات الأخرى الجافة فإنها يمكن إعادة شحنها (rechargeable). ومما تتميز به أيضاً أنها خفيفة الوزن (lightweight)، يمكن أن تكون صغيرة جداً (quite small)، وتنتج جهداً ثابتاً (produce a constant voltage) حتى تفريغها. وهذا يجعلها مفيدة في الأجهزة التالية : كاميرات التسجيل، الراديوهات المحمولة، وأجهزة أخرى كثيرة.

وبطاريات النيكاد يمكن شحنها مرات عدة (can be recharged many times) بسبب أن نواتج التفاعل الصلبة (solid products) (هيدروكسيدات غير ذائبة (insoluble hydroxides) تلتصق بسطوح الأقطاب (adhere to the surface of the electrodes).

وتفاعل المصعد خلال دورة التفريغ (discharge cycle) هي أكسدة الكادميوم Cd ، وتفاعل المهبط هو اختزال مركب النيكل : أوكسي هيدروكسيد النيكل(III) ورمزه NiO(OH) المدعم على معدن النيكل (supported on nickel metal).

وتفاعلات الأقطاب هي :



وكما في حالة بطاريات الزئبق فإن بطاريات النيكاد يتخلص منها بشكل سليم (should

(toxicity of cadmium) be disposed of properly) بسبب سمية الكاديوم

وسمية مركباته.

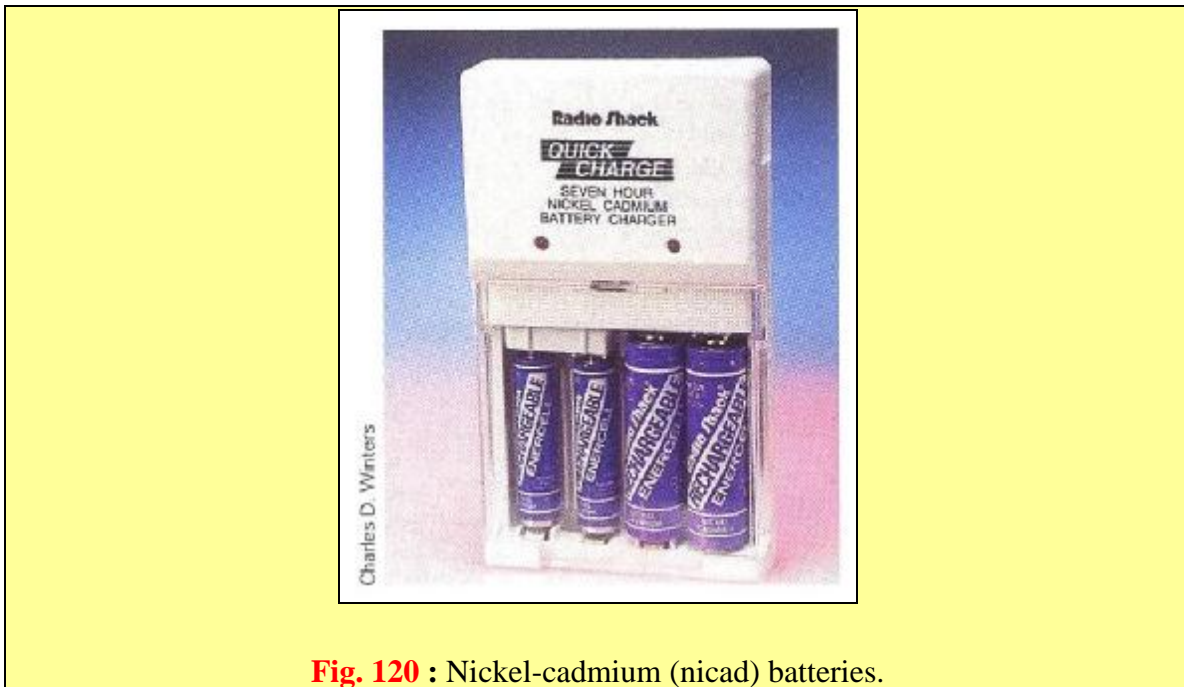


Fig. 120 : Nickel-cadmium (nicad) batteries.



**Fig. 121 :** Rechargeable nickel-cadmium, or ni-cad, storage batteries.

مثال (١٠٣)

Write the electrode reactions that take place when a nicad battery is recharged; identify the anode and cathode reactions.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

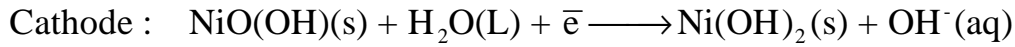


### ٣) بطاريات نيكل – هيدريد المعدن

#### Nickel –Metal hydride (NiMH) Battery

وهذه البطاريات تستخدم في الأجهزة الكهربائية المحمولة، ووحدات الوميض الضوئي في أجهزة التصوير، ومكائن الحلاقة الكهربائية.

وهذا النوع من البطاريات له نفس تفاعل المهبط في بطارية النيكاد (nicad)

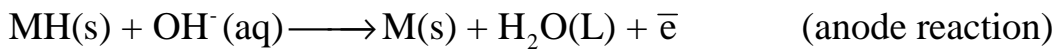


بينما المصعد في هذه البطارية سبيكة معدن (M) غالباً النيكل (often nickel or a rare earth) في اليكتروليت قاعدي (KOH).

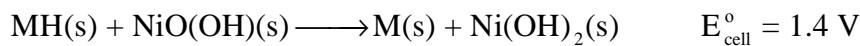
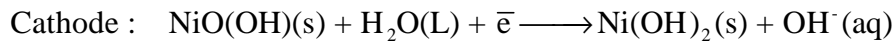
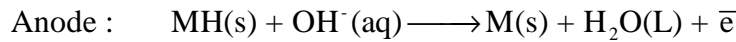
إن تفاعل المصعد يؤكسد الهيدروجين الممتص في سبيكة المعدن

،(the anode reaction oxidizes hydrogen absorberd in the metal alloy)

وينتج الماء (water is produced)



والتفاعل الكلي لهذه الخلية هو :



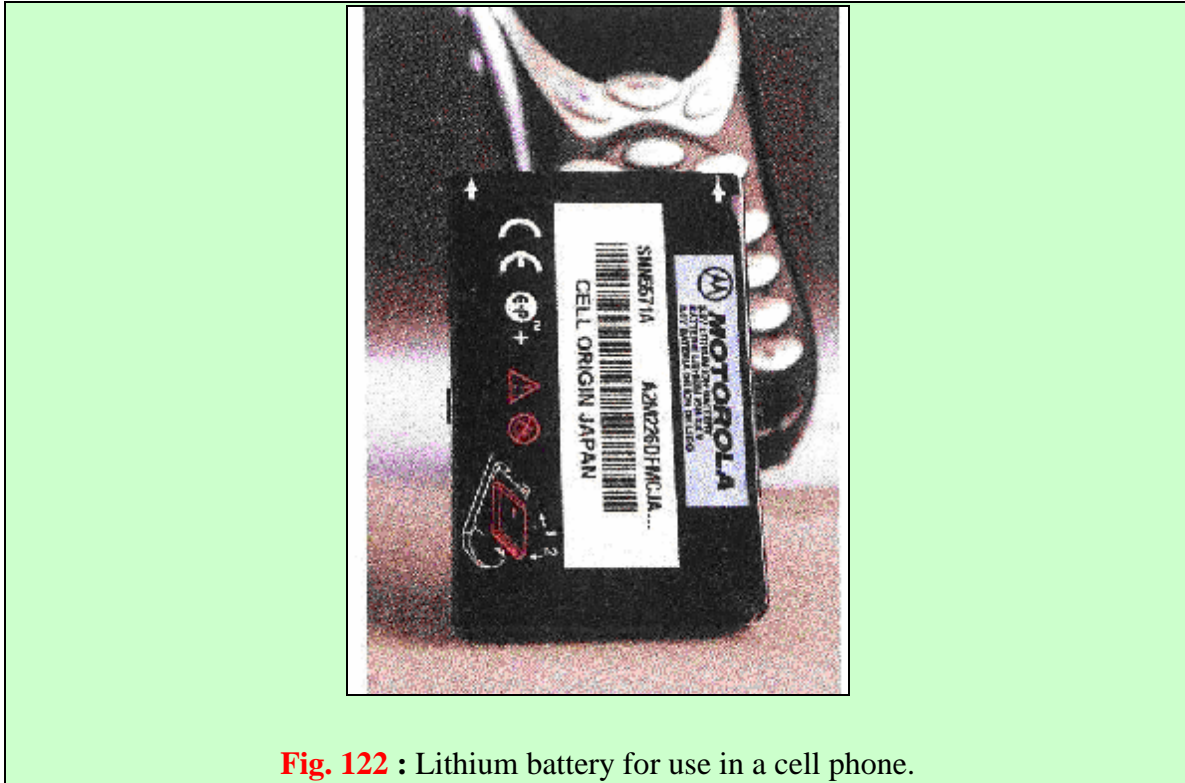
ومن أهم فوائد هذا النوع من البطاريات (NiMH) أنها ألغت (eliminates) استخدام الكادميوم الذي يتميز بسميته.

### ٤) بطاريات الليثيوم

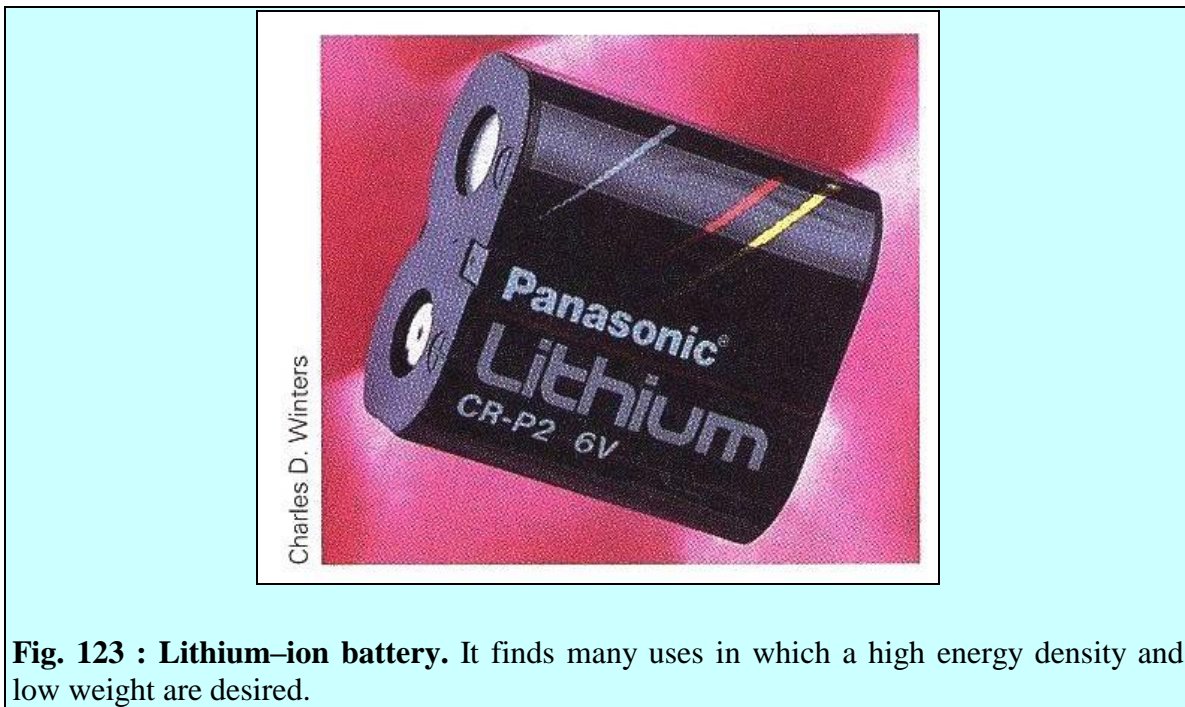
#### (بطاريات أيون الليثيوم)

#### Lithium-Ion Batteries

بطاريات الليثيوم (شكل ١٢٢، ١٢٣) يمكن أن يبرهن على أنها بطاريات المستقبل بسبب وزنها الخفيف (كثافتها منخفضة low density) وجهدتها العالي (حوالي 3.4 or 3.0 V) وهذا الجهد العالي بسبب قوة الإختزال لمعدن الليثيوم (high reducing strength of lithium metal) فهو له جهد أكسدة قياسي أعلى من أي معدن آخر كما تتميز بأنها ذات طاقة عالية (very high energy output) مقارنة بوزنها (١مول من الليثيوم ذو الوزن (6.94 g/mol) يمكن أن ينتج مول واحد من الإلكترونات). وهذه البطاريات يمكن إعادة شحنها مئات المرات (hundreds of times). وبسبب هذه المميزات المفضلة (desirable characteristics) فإن بطاريات الليثيوم تستخدم في الهواتف الخلوية (cellular telephones)، الكمبيوترات المحمولة (laptop computers) والكاميرات الرقمية (digital cameras). وفي العام ٢٠٠١م بيعت أكثر من (900) مليون بطارية ليثيوم مع مضاعفة العدد سنوياً.



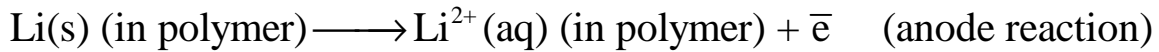
**Fig. 122 :** Lithium battery for use in a cell phone.



**Fig. 123 :** Lithium-ion battery. It finds many uses in which a high energy density and low weight are desired.

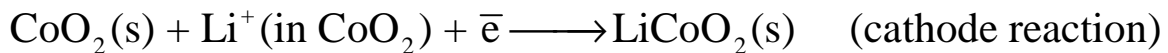
## تكوين خلية الليثيوم :

تتألف خلايا الليثيوم من معدن الليثيوم كمصعد والذي يخلط (mixed) مع بوليمر الكربون الموصل (وهو عبارة عن معدن الليثيوم نفسه أو ذرات ليثيوم أدخلت داخل قطب الجرافيت (lithium atoms inserted into a graphite electrode)). وهذا البوليمر له مسافات صغيرة جداً (has tiny spaces) في تركيبه والتي يمكنها أن تمسك (hold) بذرات الليثيوم وأيونات الليثيوم المتكونة (formed) من تفاعل الأكسدة التالي :

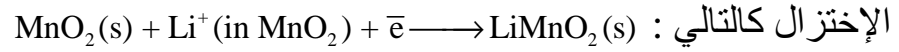


كذلك فإن المهبط يحوي أيونات الليثيوم لكن في شبكة من أكسيد المعدن (lattice of metal oxide) مثل  $\text{CoO}_2$  أو كبريتيد المعدن (metal sulfide). وشبكة الأكسيد هذه كما في حالة قطب بوليمر الكربون لها فتحات (holes) يمكنها أن تتحد (incorporate, accommodate) مع أيونات  $\text{Li}^+$

وإذا كان المهبط عبارة عن أكسيد الكوبلت  $\text{CoO}_2$  فإن تفاعل الإختزال يكون على النحو التالي :



وإذا كان المهبط هو أكسيد المنجنيز  $MnO_2$  بدلاً من أكسيد الكوبلت  $CoO_2$  يكون تفاعل

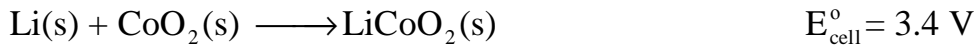
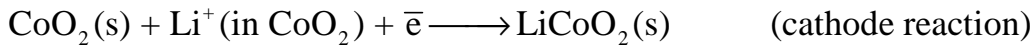
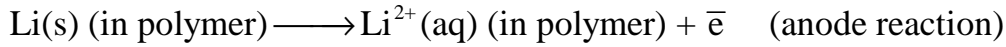


ويتألف المحلول الإليكتروليتي في هذه البطاريات من ملح ليثيوم مثل  $LiClO_4$  في مذيب

عضوي (organic solvent).

وعندما يكون المهبط  $CoO_2$  ، فإن تفاعل الخلية الكلي ينتج من جمع تفاعلي الأكسدة

والإختزال :



### خلايا الوقود

### Fuel Cells

#### تعريفها:

هي خلايا كهروكيميائية تحول الطاقة الكيميائية (الحرارية) الناتجة عن احتراق الوقود (مثل الهيدروجين وأول أكسيد الكربون والميثان) مباشرة الى طاقة كهربائية (أنظر الأشكال ١٢٤ - ١٢٩).

وظائف خلايا الوقود الى حد ما مثل البطارية، لكن بالمقارنة بالبطارية فإن متفاعلاتها تزود باستمرار (supplied continually) من مغذ خارجي (external reservoir). ومن أشهر بطاريات الوقود بطاريات الوقود القاعدية (alkaline fuel cell) والتي تستخدم في المركبات الفضائية (space shuttle). وهذه الخلايا استخدمت منذ عام (1960s) بواسطة وكالة الفضاء الدولية - ناسا (NASA) لتشغيل الأنظمة المزودة بالكهرباء (to power electrical systems) في المركبات الفضائية (spacecraft) لكنها غالية جداً وليس مرجحاً أن تصبح تجارية (unlikely to be commercialized). وهذه الخلايا لكي تعمل فإنها تتطلب هيدروجين وأكسجين نقيين. They require to operate pure hydrogen and oxygen وهي حساسة للشوائب (susceptible to contamination). لذلك طورت خلايا وقود بديلة (alternative fuel cells have been developed).

---

ومن الناحية النظرية يتوقع أن يكون التغير في الطاقة الحرة للإحتراق  $\Delta G$  قابلاً للتحويل إلى طاقة مفيدة بنسبة (100 %) عند استعمال خلية وقود ذات كفاءة عالية، ولكن نسبة الكفاءة وجد أنها تتراوح بين (60 – 70%) وما زالت البحوث جارية للحصول على خلايا وقود ترتفع فيها نسبة الكفاءة إلى القيمة المتوقعة نظرياً (أي 100%).

### ملخص لتفاعلات الخلايا الجلفانية التجارية :

### Reactions in Commercial Galvanic Cells

Primary Cells <span style="font-size: small;">الخلايا الأولية</span>	
dry cell	Cell diagram : $\text{Zn(s)} \mid \text{ZnCl}_2(\text{aq}), \text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq}) \mid \text{MnO}(\text{OH})(\text{s}) \mid \text{MnO}_2(\text{s}) \mid \text{C}(\text{graphite}) \quad E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.5 \text{ V}$
	Anode : $\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e}$ <p>followed by : <math>\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})</math></p>
	Cathode : $\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{L}) + \bar{e} \longrightarrow \text{MnO}(\text{OH})(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ <p>followed by : <math>\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{L}) + \text{NH}_3(\text{g})</math></p>
mercury cell	Cell diagram : $\text{Zn(s)} \mid \text{ZnO(s)} \mid \text{KOH(aq)} \mid \text{HgO(s)} \mid \text{Hg(L)} \mid \text{steel} \quad E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.3 \text{ V}$
	Anode : $\text{Zn(s)} + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{ZnO(s)} + \text{H}_2\text{O}(\text{L}) + 2\bar{e}$
	Cathode : $\text{HgO(s)} + \text{H}_2\text{O}(\text{L}) + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Hg(L)} + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
Silver cell	Cell diagram : $\text{Zn(s)} \mid \text{ZnO(s)} \mid \text{KOH(aq)} \mid \text{Ag}_2\text{O(s)} \mid \text{Ag(s)} \mid \text{steel} \quad E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.6 \text{ V}$
	Anode : $\text{Zn(s)} + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{ZnO(s)} + \text{H}_2\text{O}(\text{L}) + 2\bar{e}$
	Cathode : $\text{Ag}_2\text{O(s)} + \text{H}_2\text{O}(\text{L}) + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{Ag(s)} + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
Secondary cells <span style="font-size: small;">الخلايا الثانوية</span>	
lead-acid battery	Cell diagram : $\text{Pb(s)} \mid \text{PbSO}_4(\text{s}) \mid \text{H}^+(\text{aq}), \text{HSO}_4^-(\text{aq}) \mid \text{PbO}_2(\text{s}) \mid \text{PbSO}_4(\text{s}) \mid \text{Pb(s)} \quad E_{\text{cell}}^{\circ} = 2 \text{ V}$
	Anode : $\text{Pb(s)} + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2\bar{e}$
	Cathode : $\text{PbO}_2(\text{s}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + 2\bar{e} \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{L})$
nicad cell	Cell diagram : $\text{Cd(s)} \mid \text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) \mid \text{KOH(aq)} \mid \text{Ni}(\text{OH})_3(\text{s}) \mid \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) \mid \text{Ni(s)} \quad E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.25 \text{ V}$
	Anode : $\text{Cd(s)} + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\bar{e}$
	Cathode : $2\text{Ni}(\text{OH})_3(\text{s}) + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$

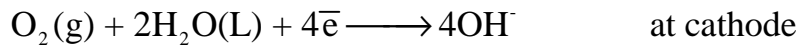
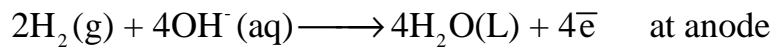
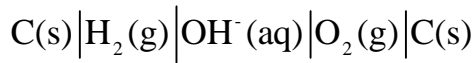


س) أذكر مثلاً لخلية وقود. وارسم مخططاً لها مع ذكر تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي.

ج) من خلايا الوقود خلية الهيدروجين والأكسجين والتي تستخدم كمصدر للكهرباء (electric power) في المركبات الفضائية (space vehicles). حيث تغرغ الغازات عبر أقطاب كربونية مسامية مغمورة في محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم NaOH أو البوتاسيوم KOH الساخن.

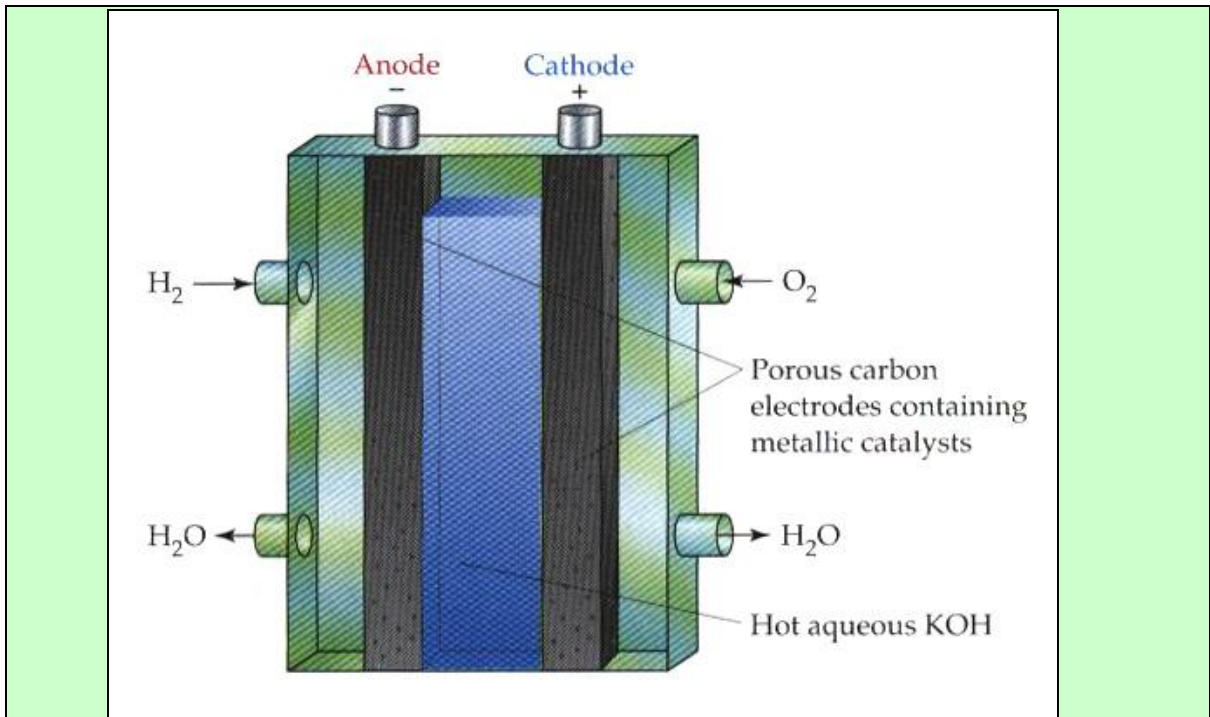
الوقود (غاز الهيدروجين) وعامل الأكسدة (غاز الأكسجين) لا يتفاعلان بشكل مباشر لكن عوضاً عن ذلك يتدفقان في غرف خلايا مفصولة (separate cell compartments) حيث الهيدروجين يتأكسد عند المصعد والأكسجين يختزل عند المهبط. والتفاعل الكلي ببساطة هو تحويل الهيدروجين والأكسجين إلى ماء.

ويمكن تمثيل الخلية كما يلي :

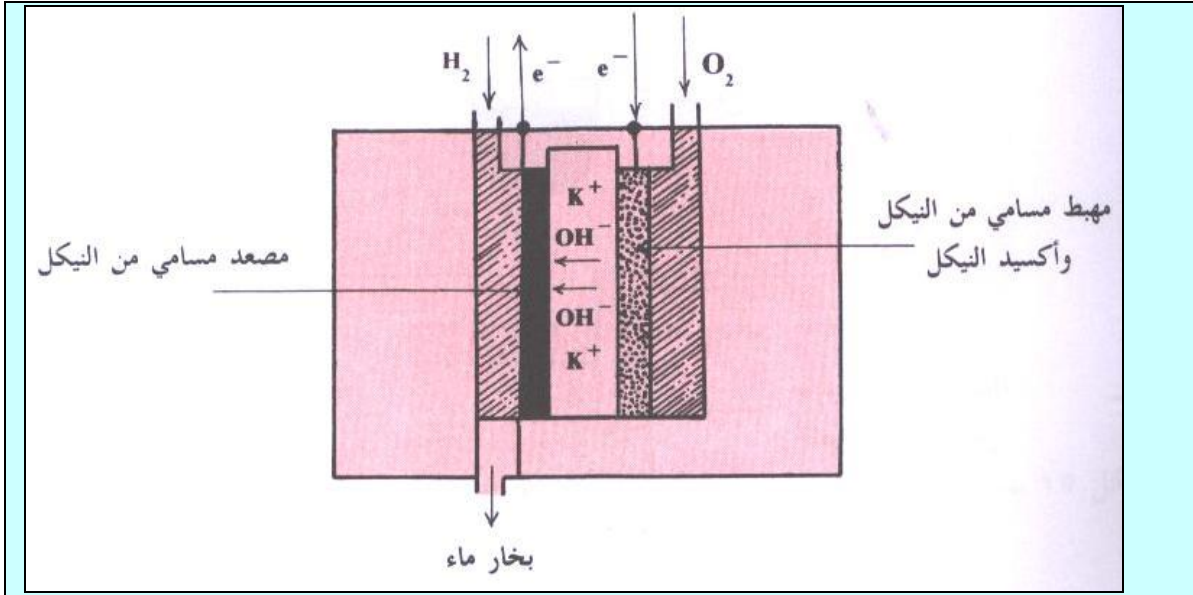


وتطبيقات هذه الخلايا حتى يومنا محددة بسبب كلفتها. ومن أهم استخداماتها المستقبلية أنها ستستعمل كمصدر طاقة في وسائل النقل الكهربائية النظيفة للبيئة (environmentally clean electric vehicles).

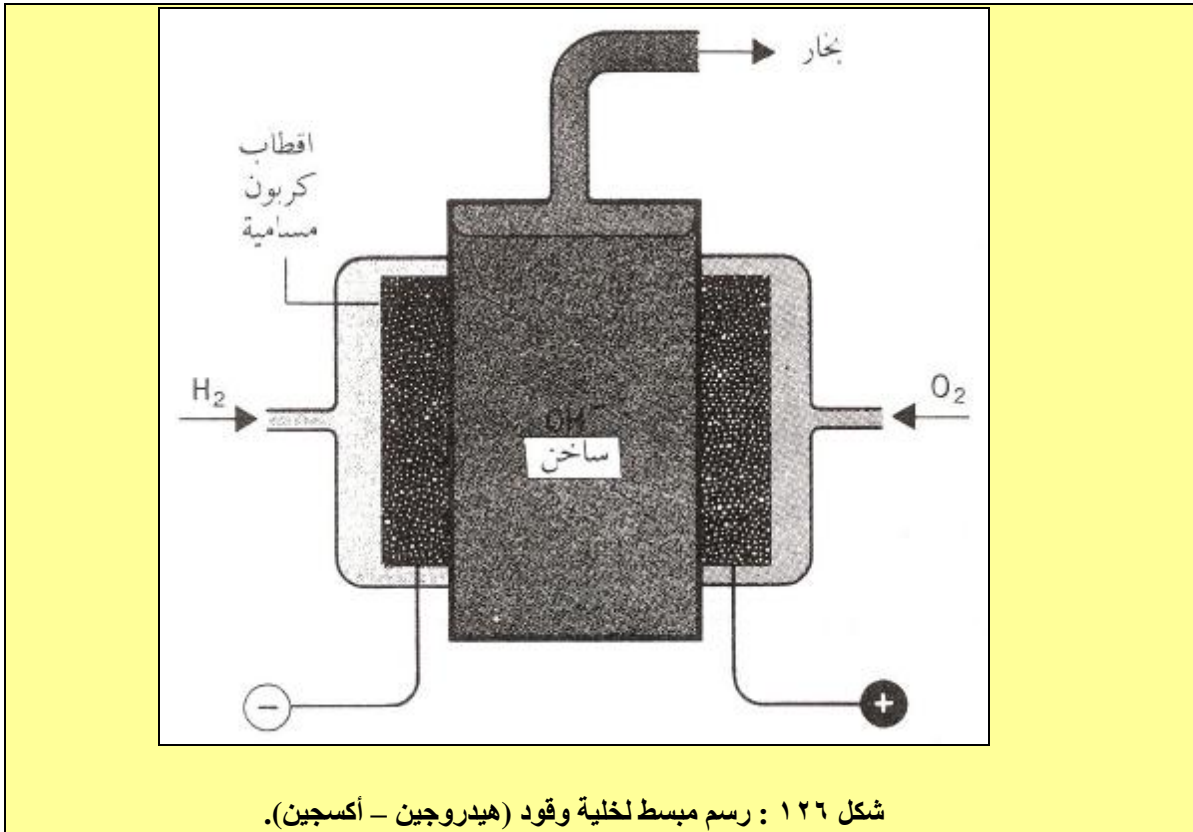
ونظراً للأهمية القصوى لخلايا الوقود فإن الأبحاث في هذا الحقل ما تزال جارية وبصورة خاصة حول تقليل التكاليف والبحث عن حافز (catalyst) مناسب بحيث تتم العملية بسرعة أكبر.



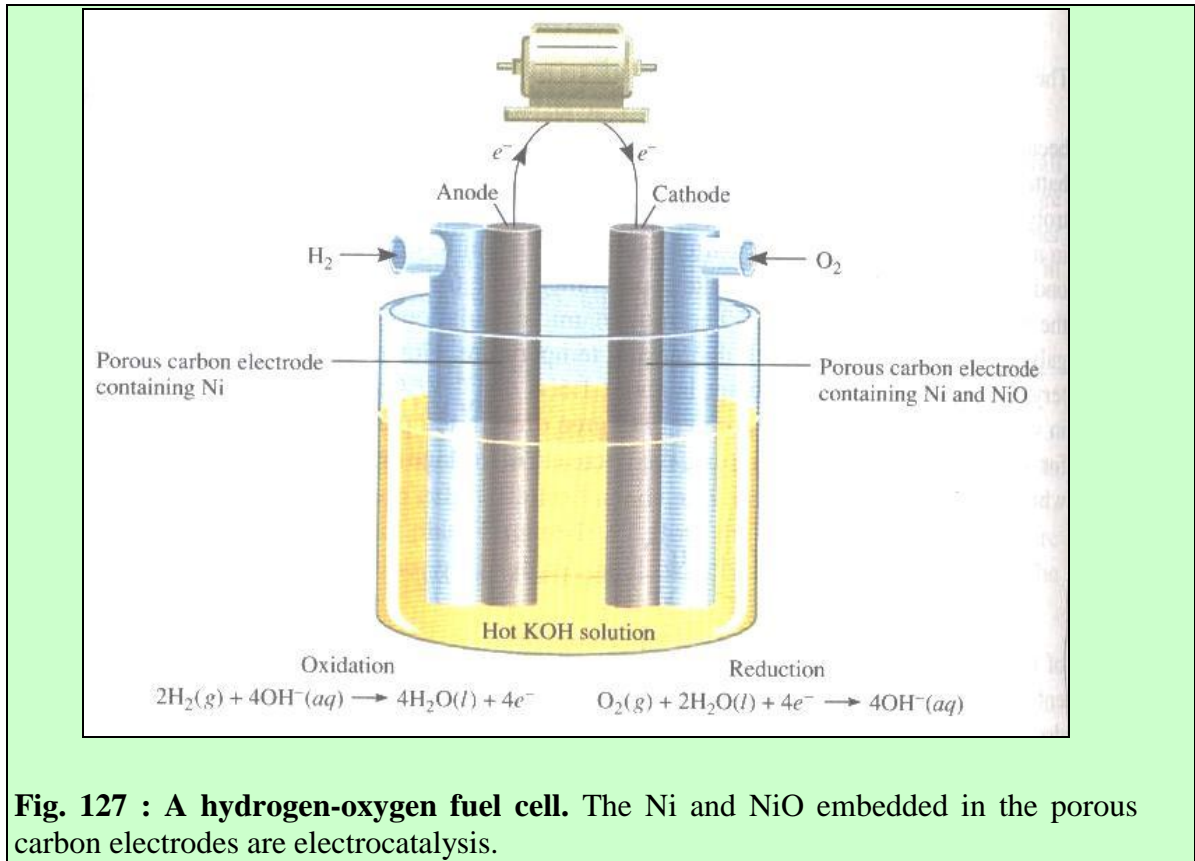
**Fig. 124 :** A hydrogen-oxygen fuel cell. Gaseous H<sub>2</sub> is oxidized to water at the anode, and gaseous O<sub>2</sub> is reduced to hydroxide ion at the cathode. The net reaction is the conversion of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> to water.



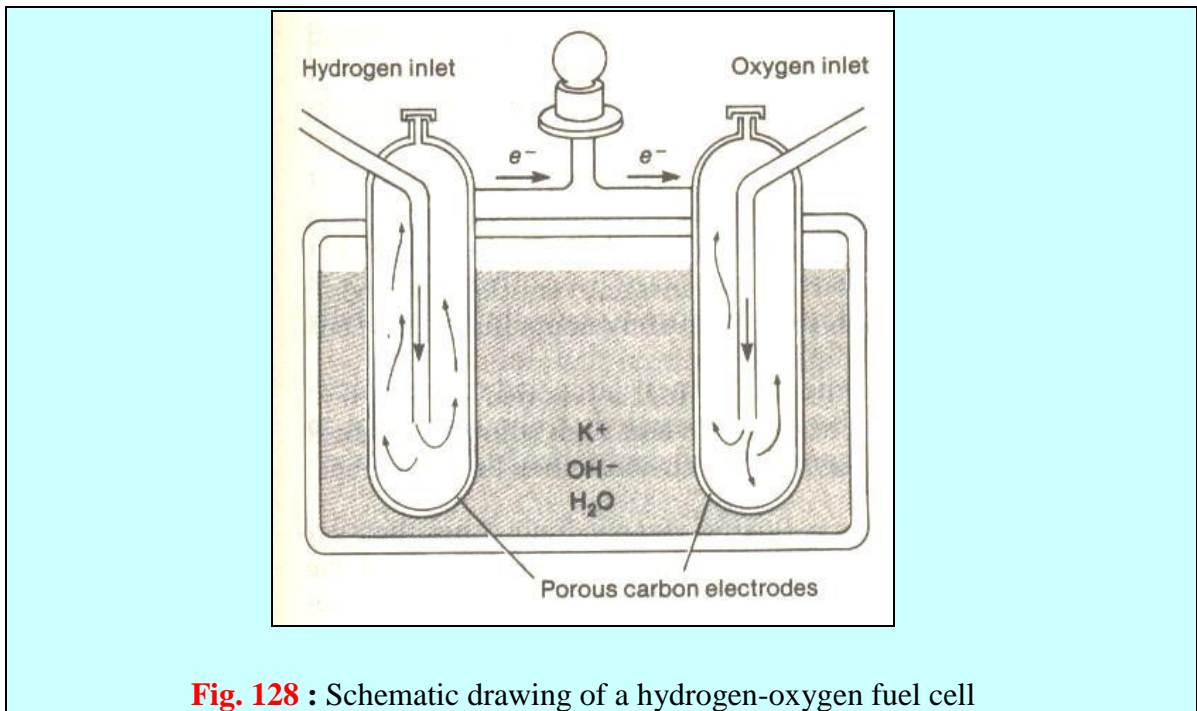
شكل ١٢٥ : رسم مبسط لخلية وقود الهيدروجين - الأكسجين



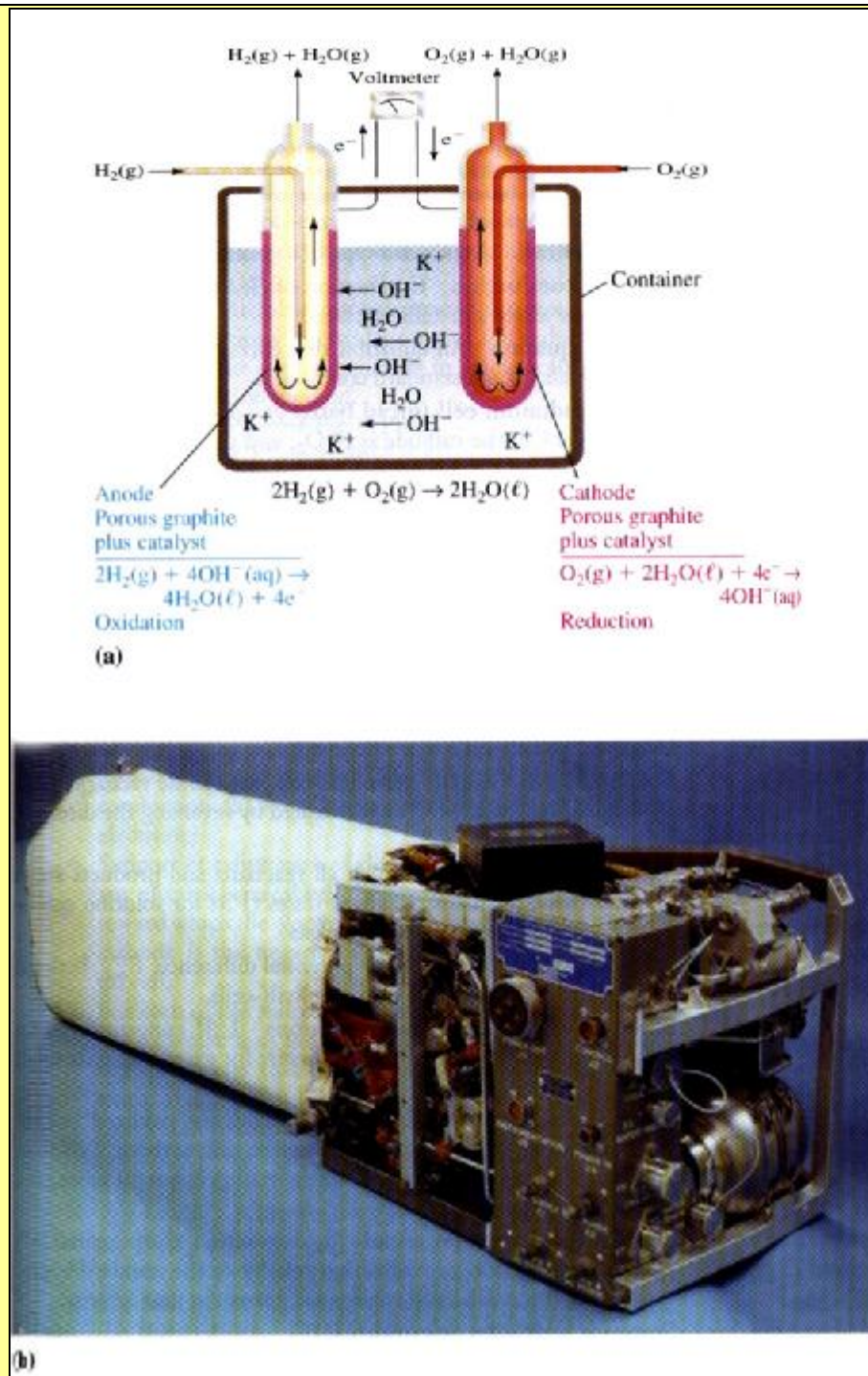
شكل ١٢٦ : رسم مبسط لخلية وقود (هيدروجين - أكسجين).



**Fig. 127 :** A hydrogen-oxygen fuel cell. The Ni and NiO embedded in the porous carbon electrodes are electrocatalysis.



**Fig. 128 :** Schematic drawing of a hydrogen-oxygen fuel cell



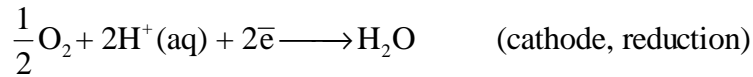
**Fig. 129 :**

a) Schematic drawing of a hydrogen-oxygen fuel cell.

b) Space shuttle fuel cells are self-contained units, each measuring  $14 \times 15 \times 45$  in.

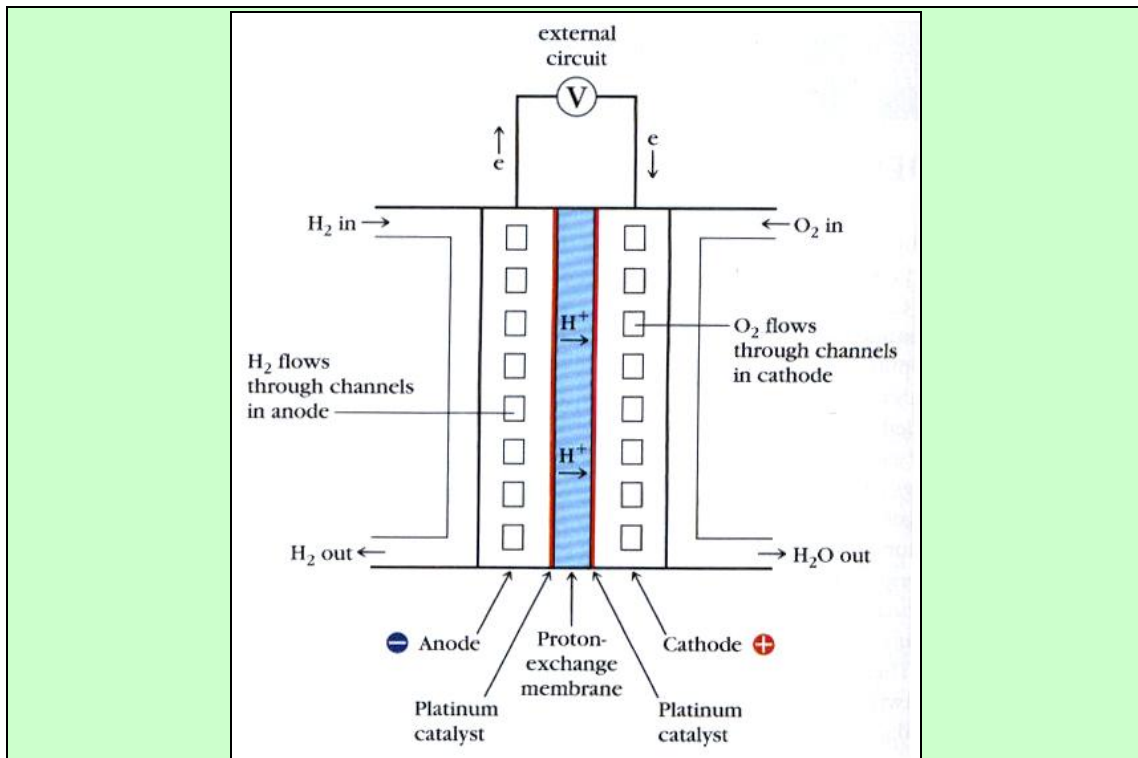
### خلايا الوقود ذات غشاء التبادل البروتوني Proton Exchange Membrane Fuel Cell

خلايا الوقود هيدروجين-أكسجين تنتج طاقة كهربائية من أكسدة الهيدروجين في خلية كهروكيميائية. نصفي التفاعل في الوسط الحامضي هما :



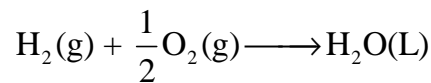
غاز الهيدروجين يضخ (pumped) الى المصعد، وغاز الأكسجين أو الهواء يضخ الى

المهبط. كما في الشكل ١٣٠



**Fig. 130** : A proton-exchange membrane  $\text{H}_2/\text{O}_2$  fuel cell. The anode chamber oxidizes  $\text{H}_2$ . The cathode chamber reduces  $\text{O}_2$

أقطاب الجرافيت تحاط بحفازات (catalysts) تحتوي البلاتين. ويفصل القطبان بغشاء شبه مسامي (شبه منفذ) (semipermeable membrane) يسمى غشاء التبادل البروتوني (proton-exchange membrane (PEM)). والذي هو عبارة عن صفيحة (sheet) بلاستيكية رقيقة – تسمح فقط بمرور أيونات  $H^+$  ولا تسمح بمرور الإلكترونات). والإلكترونات يجب أن تمر خلال دائرة خارجية، حيث يمكن استخدام هذه الإلكترونات لعمل شغل (perform work). التفاعلات الكهروكيميائية تحفز (are aided) بواسطة حفازات البلاتين على كلا جهتي الغشاء PEM والتي على اتصال مع المصعد والمهبط. أيونات الهيدروجين المتجهة عند المصعد تمر خلال PEM إلى المهبط. وعند المهبط فإن أيونات الهيدروكسيد المنتجة بواسطة اختزال الأكسجين تتفاعل مع البروتونات لتنتج الماء. والتفاعل الكلي لخلية الوقود هو :



والجهد الناتج حوالي (0.7 V). وللحصول على جهد أعلى (higher voltage) ، فإن خلايا الوقود ترص (are stacked) وتوصل على التسلسل (connected in series). ويمكن لخلايا الوقود (PEM fuel cells) أن تعمل عند درجة حرارة (80 °C). الهيدروجين النقي يحتاج إليه في خلايا الوقود PEM fuel cell له مشكلة بشكل عام في استخدامه . فالهيدروجين النقي قابل للإشتعال (flammable) ومن الصعوبة أن يخزن (difficult to store) ويوزع.

---

وهناك مصادر أخرى للهيدروجين أكثر جاذبية (more attractive). وباستخدام جهاز يدعى (reformer) الذي يمكنه أن يحول وقود الهيدروكربون (مثل الغاز الطبيعي) أو الكحول (مثل الميثانول) إلى هيدروجين، والذي يمكن عندئذ أن يغذي (can be fed) خلية الوقود. على كل حال، خلية الوقود مع جهاز reformer لها كفاءة كلية منخفضة (lower overall efficiency) وتنتج نواتج أخرى بالإضافة إلى الماء.



### البولاروغرافي

### Polarography

وسيلة تحليلية أدخلت عام ١٩٢٢م عن طريق العالم هيروفيسكي. وميزتها أنها طريقة تتطلب كمية قليلة من المحلول المراد تحليله كما أنها تتطلب أجهزة بسيطة (شكل ١٣١).

#### (س) صف تكوين ومبدأ عمل خلية التحليل "البولاروغرافي؟ مع الرسم؟

**المهبط :** يتكون من الزئبق المتساقط على هيئة قطرات صغيرة، ونتيجة لذلك يعتبر المهبط متجدداً باستمرار مما يسمح بحدوث عدة تفاعلات على مهبط غير متغير.

**المصعد :** يتكون الزئبق الذي يكون على هيئة سائل غير متجدد

#### مبدأ التحليل البولاروغرافي :

يعتمد على دراسة العلاقة بين الجهد والتيار.

ففي حالة وجود أيونات عديدة في المحلول فإن عملية التفريغ (discharge) لها سوف تعتمد على نوع الأيون، حيث أن لكل أيون جهد يناسبه لكي يترسب (لكل أيون جهد تفكك decomposition Potential) يختلف عن الأيونات الأخرى.

ومن شكل العلاقة الناتجة بين الجهد المسلط والتيار في خلية التحليل يمكن معرفة الأيونات

الموجودة في العينة المراد دراستها، ويسمى الرسم الناتج بالبولاروغرام Polarogram

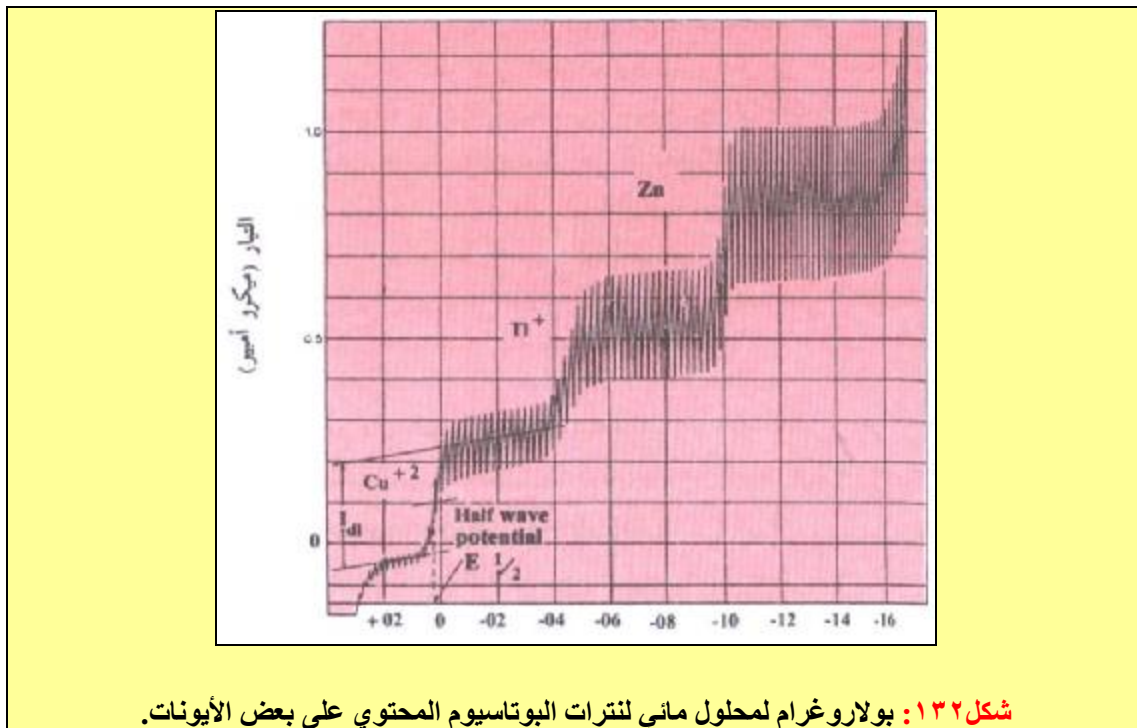
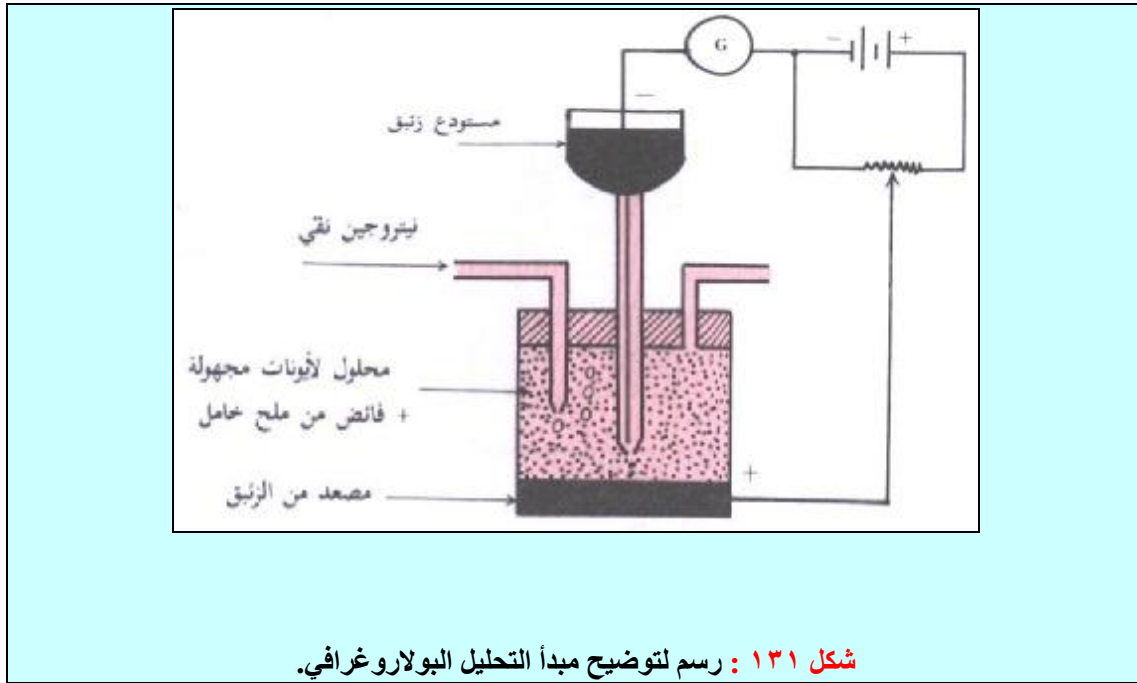
(شكل ١٣٢).

## الفصل العاشر: الكيمياء الكهربائية

إعداد: د/ عم بن عبد الله الهزاري

س) بماذا يسمى المحلول الإلكتروليتي المحتوي على الأيونات المراد دراستها؟

يسمى بالمحلول الداعم أو الإلكتروليت الداعم Supporting Electrolyte.

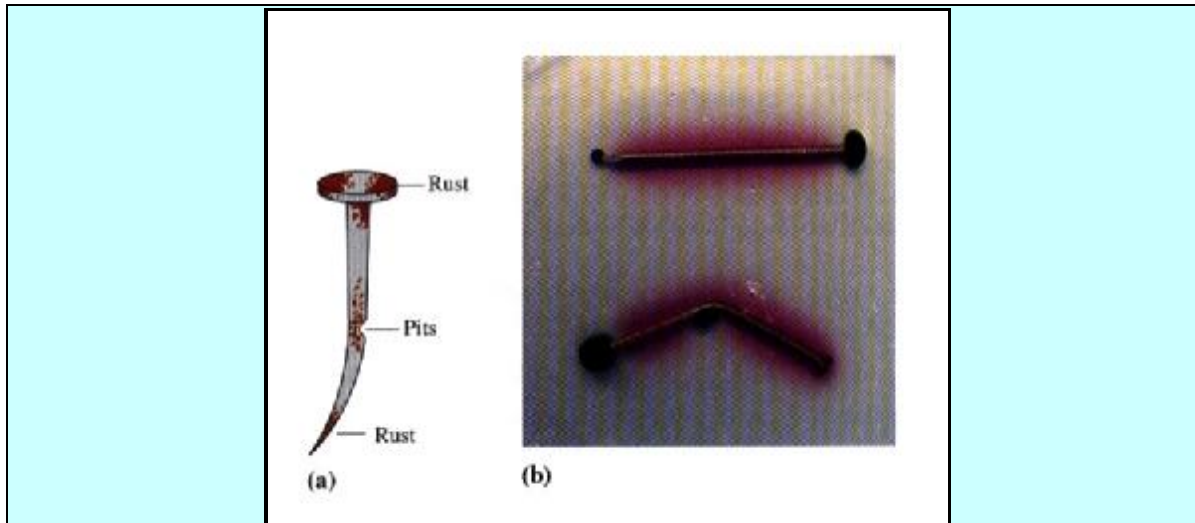


## التآكل Corrosion

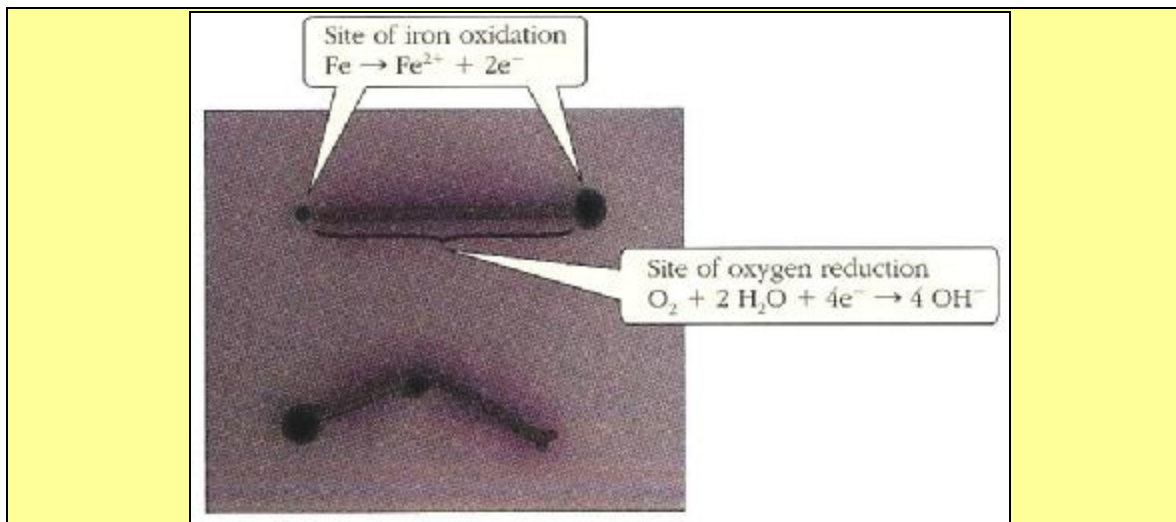
**التآكل** : عبارة عن أكسدة معدن معرض (exposed) للمحيط، وبشكل أدق التآكل عبارة عن تفاعلات كيميائية (تفاعلات أكسدة مصحوبة باختزال) تحدث على سطوح المعادن عندما يكون المعدن على صلة بالوسط المسبب للتآكل مثل الهواء الجوي أو المحاليل المائية وغيرها.

ويمكن تعريفه بأنه تلف أكسيدي (oxidative deterioration) لمعدن، ومثاله تحول الحديد (conversion of iron) الى صدأ (أكسيد الحديد الثلاثي المميه hydrated iron (III) oxide الذي له التركيب التقريبي  $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$  والتآكل المرئي (visible corrosion) على الصلب (steel) الداعم لجسر، على سبيل المثال، يشير الى احتمال فشل التركيب .

وتفاعلات التآكل تفاعلات تلقائية وهذا يعني أن  $E^\circ$  للتفاعل تكون موجبة و  $\Delta G^\circ < 0$ . إن تآكل الحديد على سبيل المثال يحدث بسهولة ومن الصعوبة منعه (difficult to prevent). وهو ينتج مادة بنية اللون حمرة (red-brown substance) نسميها الصدأ (rust) (شكل ١٣٣ و ١٣٤)، والتي هي عبارة عن أكسيد الحديد المميه (hydrated iron(III) oxide ( $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ ) حيث x تتفاوت (varies) من (2 to 4).

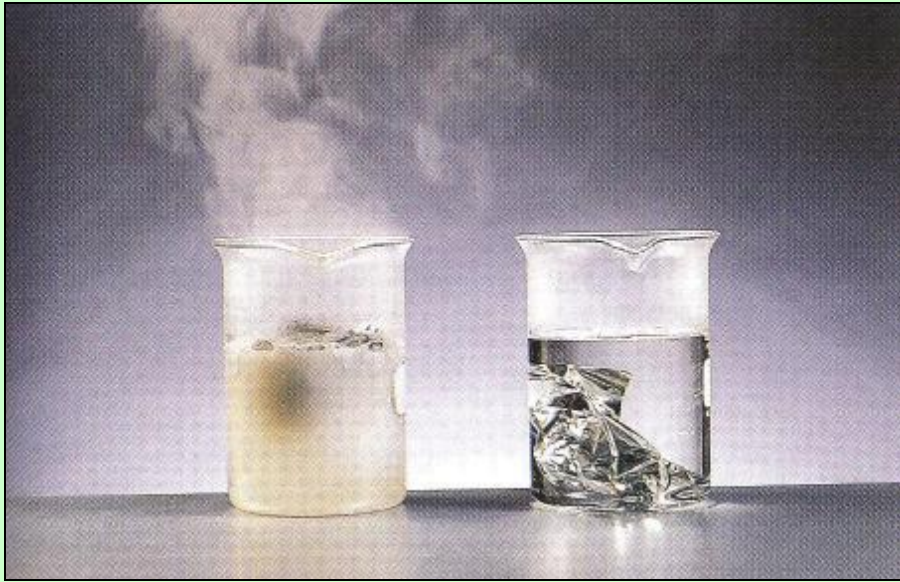
**Fig. 133 :**

- a) A bent nail corrodes at points of strain and "active" metal atoms.
- b) Two nails were placed in an agar gel that contained phenolphthalein and potassium ferricyanide,  $K_3[Fe(CN)_6]$ . As the nails corroded they produced  $Fe^{2+}$  ions at each end and at the bend.  $Fe^{2+}$  ions react with  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  ions to form  $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ , an intensely blue-colored compound. The rest of each nail is the cathode, at which water is reduced to  $H_2$  and  $OH^-$  ions. The  $OH^-$  ions turn phenolphthalein pink.



**Fig. 134 : Corroding iron nails.** Two nails were placed in an agar gel, which is also contained the indicator phenolphthalein and  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ . The nails began to corrode and produced  $Fe^{2+}$  ions at the tip and where the nail is bent. (These points of stress corrode more quickly). These points are the anode, as indicated by the formation of the blue-colored compound called Prussian blue,  $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ . The remainder of the nail is the cathode, since oxygen is reduced in water to give  $OH^-$ . The presence of  $OH^-$  ions causes the phenolphthalein to turn pink.

إن الصدأ الذي يتكون عندما يتآكل الحديد لا يلتصق (does not adhere) على سطح المعدن، لذلك من السهولة إزالته (it can easily fall away) وتعرض مزيد من السطح (expose more metal surface) إلى التآكل. تتآكل الألومنيوم ، المعدن الذي الأكثر نشاطاً حتى من الحديد، يكون أيضاً مفضلاً، وكننتيجة للتآكل فإن أكسيد الألومنيوم الذي يتشكل على السطح يلتصق بقوة (adheres tightly) كغشاء رقيق على سطح المعدن، مشكلاً تغطية حامية (protective coating) التي تمنع مزيداً من التآكل (prevents further corrosion).



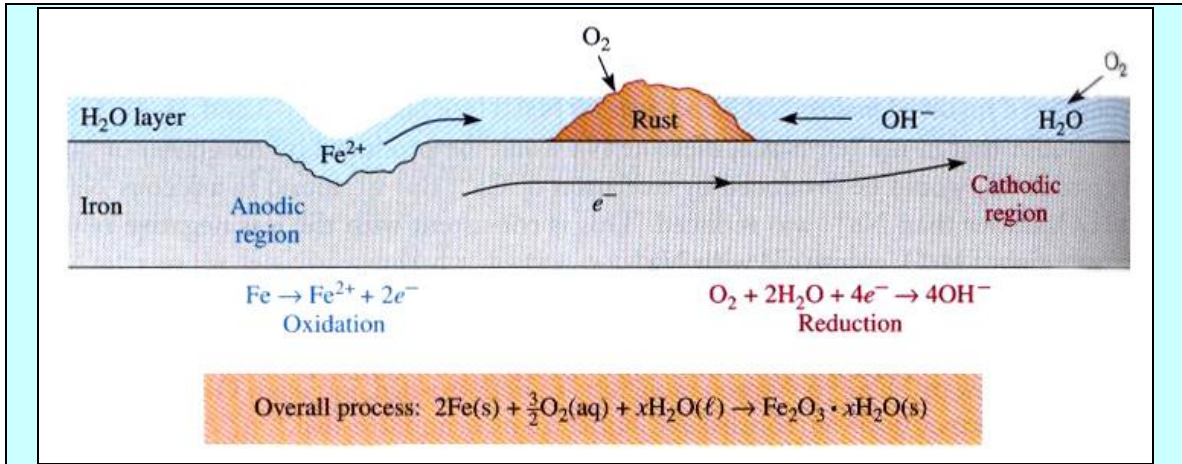
**Fig. 135** : Although aluminium has a negative standard potential, signifying that it can be oxidized by hydrogen ions (as in the hydrochloric acid, left), nitric acid (right) stops reacting with it as soon as an impenetrable layer of aluminium oxide has formed on its surface. This resistance to further reaction is termed passivation of the metal.

صدأ الحديد له تبعات اقتصادية ضخمة. ولقد قدر أن ربع الحديد المنتج في الولايات المتحدة، على سبيل المثال، يستبدل بسبب تلفه بواسطة التآكل (destroyed by corrosion).

ولوقف التآكل (to prevent corrosion) يجب علينا أولاً أن نفهم كيف يحدث؟.

من الحقائق الهامة أن صدأ الحديد يتطلب كلاً من الأكسجين والماء، ولا يحدث في ماء خال من الأكسجين (oxygen-free water) أو في هواء جاف (dry air) (خال من الماء). والشيء الآخر الملاحظ أن الصدأ يتضمن تنقيراً في سطح المعدن، لكنه يرسب في موقع مفصول طبيعياً عن منطقة التنقيير. وهذا النقاش يقترح أن الصدأ لا يتشكل بالتفاعل المباشر بين الحديد Fe والأكسجين O<sub>2</sub>، لكن يتشكل بعملية كهروكيميائية يتأكسد فيها الحديد في منطقة من السطح، ويختزل الأكسجين في منطقة أخرى (another region). والميكانيكية الممكنة للصدأ تتوافق مع الحقائق المعروفة، موضحة في الشكل ١٣٦. سطح الحديد وسطح قطرة ماء تؤلف خلية جلفانية صغيرة والتي فيها مناطق مختلفة للسطح تعمل كمصعد ومهبط بينما الطور المائي يعمل كإلكتروليت. ويتأكسد الحديد بسرعة في بعض المناطق (مناطق المصعد) عنه في مناطق أخرى (مناطق المهبط) بسبب أن تركيب المعدن إلى حد ما غير متجانس (inhomogeneous) والسطح غير منتظم (surface is irregular). إن العوامل مثل الشوائب (impurities)، الحدود الطورية (phase

boundaries) والضغوط الميكانيكية (mechanical stress) ربما تؤثر في سهولة الأكسدة (influence the ease of oxidation) في مناطق معينة من السطح.



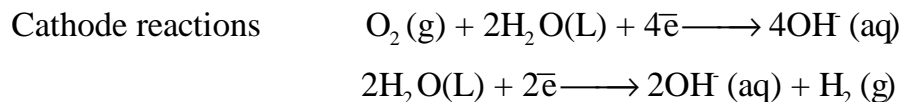
**Fig. 136 : The corrosion of iron.** Pitting appears at the anodic region, where iron metal is oxidized to Fe<sup>2+</sup>. Rust appears at the cathodic region.

### تفاعلات تأكل معدن M :

لكي يحدث تأكل معدن (M) ، فإنه لا بد من وجود منطقة مصعدية (أنودية) حيث يمكن أن يتأكسد المعدن. والتفاعل العام هو :



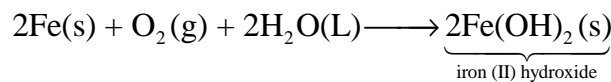
كذلك يجب أن تكون هناك منطقة مهبطية (كاثودية) (cathodic area) حيث تستهلك الإلكترونات. وغالباً فإن تفاعل الإختزال عبارة عن اختزال الأكسجين أو الماء.



يمكن أن توجد المناطق المصعدية في الشقوق (cracks)، في الغشاء الأكسيدي (oxide coating) الذي يحمي سطوح كثير من المعادن أو حول الشوائب (around impurities). بينما المناطق المهبطية (الكاثودية) يمكن أن تظهر على الغشاء الأكسيدي في مواقع الشوائب الأقل نشاطية (less reactive metallic impurity sites) أو حول مركبات المعدن الملتصقة (trapped) على السطح مثل الكبريتيدات (sulfides) أو الكريبيدات (carbides).

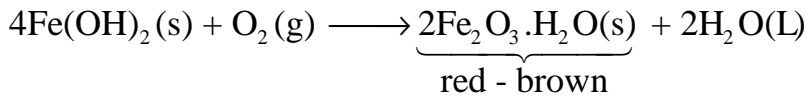
ومن المتطلبات الأخرى لحدوث التآكل هو التوصيل الكهربائي (electrical connection) بين المصعد والمهبط بحيث يكون الإلكتروليت في اتصال معهما. وكلا المتطلبين من السهولة أن يتحققا (easily fulfilled) – فالمعدن نفسه هو الموصل والأيونات ذائبة في رطوبة (moisture) من المحيط (environment) مزوداً بالإلكتروليت.

تفاعل المصعد في تآكل الحديد، هو أكسدة المعدن، وإذا كان كلاً من الماء والأكسجين متواجدين (present) فإن تفاعل المهبط يمثل باختزال الأكسجين، معطياً التفاعل التالي:





وفي حالة وجود وفرة من الأكسجين والماء (ample supply of oxygen and water) ، كما في الجو المفتوح أو تدفق الماء (flowing water) فإن هيدروكسيد الحديد (II) يؤكسد الى لون بني محمر هو أكسيد الحديد (III) :



هذا الأكسيد المائي هو الصدأ المألوف الذي يمكن أن تراه على الأجسام الحديدية أو الفولاذ، وهو المادة التي تلون الماء باللون الأحمر في بعض الجداول الجبلية (mountain streams) وأنابيب مياه المنازل (home water pipes). ومن السهولة إزالة الصدأ (is easily removed) من سطح المعدن بواسطة الهز الميكانيكي أو الفك .

والمواد الأخرى في الهواء والماء يمكنها أن تسرع التآكل (hasten corrosion). فأملح المعادن، مثل كلوريدات الصوديوم والكالسيوم من الهواء البحري أو من الملح المنثور (spread) على الطرق (on roadways) في الشتاء، وظيبتها كالقنطرة الملحية بين منطقتي المصعد والمهبط، لذلك فإنها تسرع (speeding up) تفاعلات التآكل.

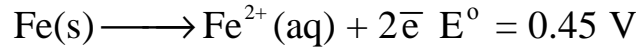
**س) اشرح مع الرسم تآكل قطعة حديد على صلة بمحلول مسبب للتآكل؟**

يتآكل الحديد (يتأكسد) الى  $\text{Fe}^{2+}$  والتي تهجر باتجاه المهبط حيث تتفاعل مع الماء أو  $(\text{OH}^-)$  ليتكون هيدروكسيد الحديد الثنائي  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  التي بدورها تتأكسد في وجود وفرة

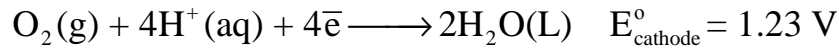
من الأكسجين إلى  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (أو بصورة أدق  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) وهي المادة ذات اللون البني الضارب إلى الحمرة والمسمى بالصدأ (Rust).

### شرح التفاعلات في الوسط الحامضي (أو قليل الحموضة) (أنظر شكل ١٣٧ و ١٣٨)

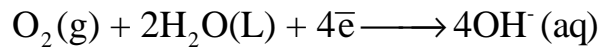
في منطقة المصعد، فإن الحديد يتأكسد إلى أيونات  $\text{Fe}^{2+}$  :



بينما في منطقة المهبط، فإن الأكسجين يختزل إلى ماء (في الوسط الحامضي) :



بينما يكون الإختزال في الوسط القاعدي على النحو التالي :



والجهد الحقيقي لتفاعل الإختزال يكون أقل من الجهد القياسي ( $E^\circ_{\text{cathode}} = 1.23 \text{ V}$ ) بسبب

أن قطرة الماء ليس بها تركيز  $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$  (في الحقيقة يكون الوسط حمضياً بشكل

بسيط slightly acidic بسبب أن المصدر الرئيس لأيونات الهيدروجين هو تفاعل الماء

مع ثاني أكسيد الكربون المذاب  $\text{CO}_2$ . على كل حال، حتى عند  $\text{pH} = 7$ ، فإن جهد

نصف تفاعل الإختزال يكون ( $0.81 \text{ V}$ )، والذي يعني أن جهد الخلية موجب بشكل كاف،

في إشارة إلى حدوث تفاعل تلقائي.

(حيث يكون جهد الخلية :

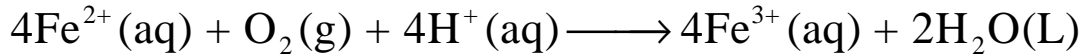
إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$$

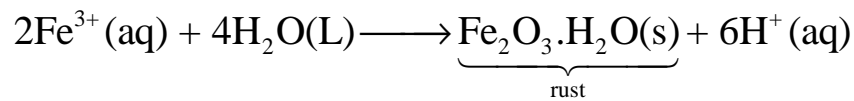
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.81 - 0.45$$

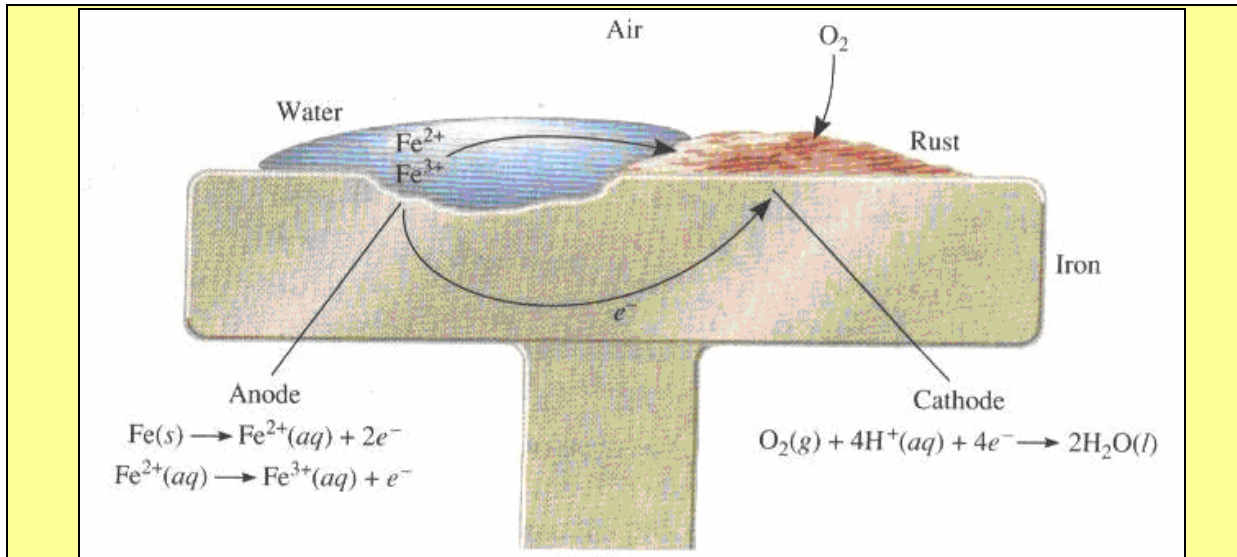
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.36 \text{ V}$$

والإلكترونات اللازمة لاختزال الأكسجين في منطقة المهبط تزود بواسطة تدفق التيار خلال المعدن من منطقة المصعد الأكثر سهولة في الأكسدة. والدائرة الكهربائية تكمل بواسطة هجرة الأيونات في قطرة الماء. وعندما تهاجر أيونات  $\text{Fe}^{2+}$  بعيداً (migrate away) من منطقة التنفير المصعدية تكون على اتصال مع الأكسجين المذاب في الجزء السطحي من قطرة الماء فإن مزيداً من الأكسدة يحدث ليعطي أيونات الحديد الثلاثي  $\text{Fe}^{3+}$  ions

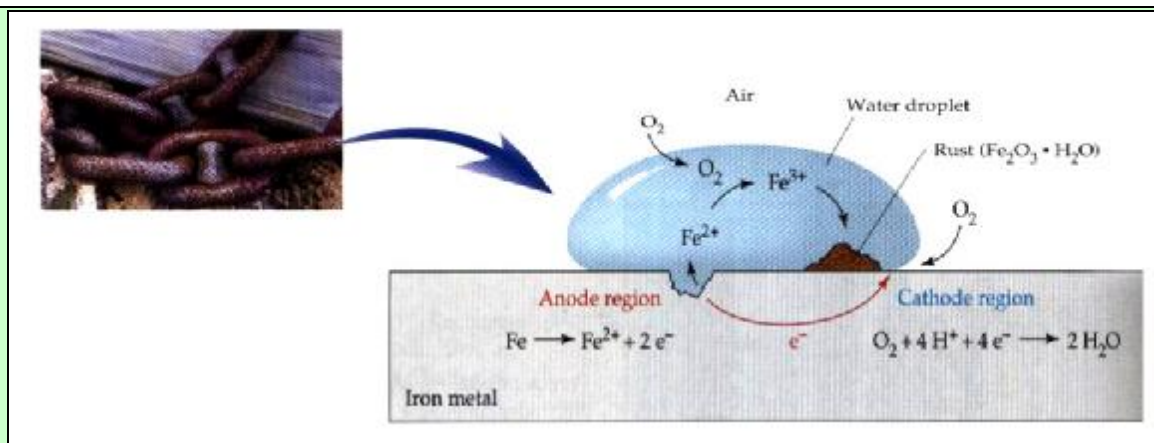


والحديد الثلاثي يكون أكسيد الحديد المائي الغير ذائب (insoluble hydrated oxide) حتى في المحاليل الحامضية المعتدلة (moderately acidic solutions)، فإن الحديد يترسب على هيئة المادة المعروفة ذات اللون البني المحمر التي نسميها صدأ :



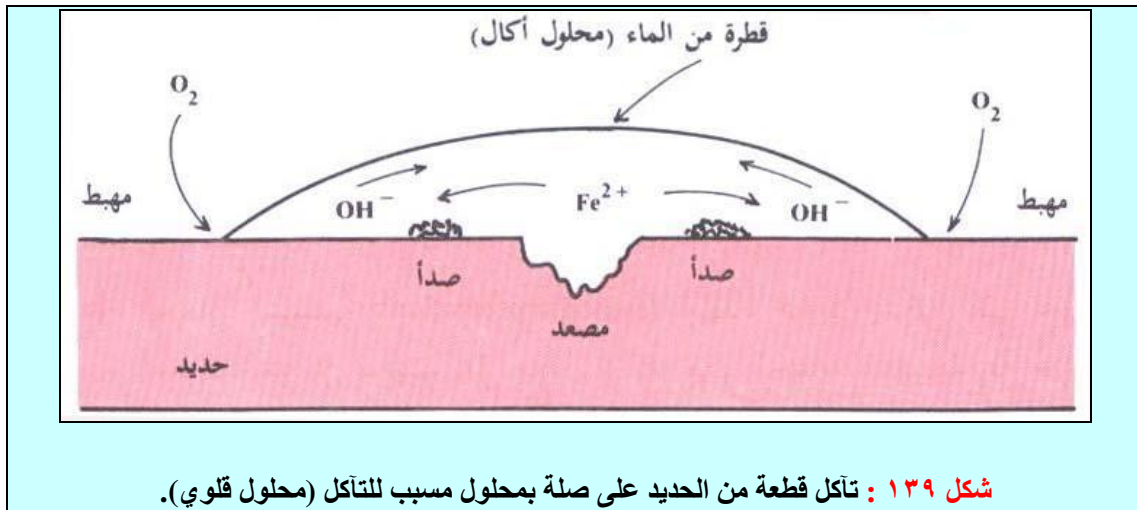
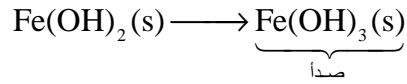
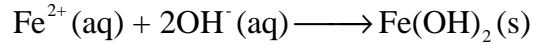
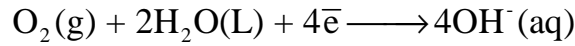


**Fig. 137 :** The electrochemical process involved rust formation. The  $H^+$  ions are supplied by  $H_2CO_3$ , which forms when  $CO_2$  dissolves in water. Overall reaction is :  $2Fe(S) + O_2(g) + 4H^+(aq) \longrightarrow 2Fe^{2+}(aq) + 2H_2O(L)$ .



**Fig. 138 :** An electrochemical mechanism for corrosion of iron. The metal and a surface water droplet constitute a tiny galvanic cell in which iron is oxidized to  $Fe^{2+}$  in a region of the surface (anode region) remote from atmospheric  $O_2$ , and  $O_2$  is reduced near the edge of the droplet at another region of the surface (cathode region). Electrons flow from anode to cathode through the metal, while ions flow through the water droplet. Dissolved  $O_2$  oxidizes  $Fe^{2+}$  further to  $Fe^{3+}$  before it is deposited as rust ( $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ).

### شرح التفاعلات في الوسط القاعدي أو المتعادل (انظر شكل ١٣٩)



الميكانيكية الكهروكيميائية السابقة للتآكل تشرح بشكل جيد لماذا حركة الصدأ (automobiles rust) سريعة حين يستخدم ملح الطريق لذوبان الجليد والتلج. إن الأملاح الذائبة (dissolved salts) في قطرات الماء تزيد وبسرعة عالية التوصيل الكهربائي للإلكتروليت.

(increase the conductivity of the electrolyte) لذلك تعجل من سرعة التآكل.

وبنظرة سريعة لجدول جهود الإختزال القياسية فإنه يبين أن نصف تفاعل  $O_2/H_2O$  يقع فوق نصف تفاعل  $M^{n+}/M$  تقريباً لجميع المعادن، لذلك فإن الأكسجين يمكن له أن يؤكسد كل المعادن باستثناء قليل منها، مثل الذهب والبلاتين.

وعلى سبيل المثال، فإن الألومينيوم له جهد اختزال قياسي ( $E^\circ = -1.66 \text{ V}$ ) لنصف التفاعل  $Al^{3+}/Al$  لذلك يتأكسد بشكل أسهل من الحديد. وبمعنى آخر، فإن تآكل نواتج الألومينيوم (aluminium products) مثل المركبات (aircraft) الأجزاء المتحركة (automobile parts)، إطار النوافذ (window frames)، أدوات الطبخ (cooking utensils)، وعلب الصودا (soda cans) سيكون مشكلة كبيرة. ولكن لحسن الحظ fortunately ليست هذه مشكلة بسبب أن أكسدة الألومينيوم تعطي فيلماً قوياً (طبقة رقيقة) غير قابل للإختراق (impenetrable) من  $Al_2O_3$  والذي يلتصق بسطح المعدن ويحميه من أي هجوم إضافي. والمعادن الأخرى مثل المغنسيوم، الكروم، التيتانيوم والخارصين (Mg, Cr, Ti, Zn) تشكل عند تأكلها أغشية أكسيدية حامية (protective oxide coatings) بنفس الطريقة التي تحدث في حالة تآكل الألومينيوم. وفي حالة الحديد فإن الصدأ يتميز بأنه مسامي جداً (too porous) مما يقي (يحجب) (to shield) المعدن السفلي (underlying metal) من الأكسدة الإضافية.

### مخاطر التآكل ومضاره

يكلف التآكل أموالاً طائلة بسبب أن معظم المعادن والسبائك (alloys) المستخدمة في الصناعة وفي وسائل النقل يعترىها التآكل مثل الحديد والألومنيوم والنحاس والنيكل.

**(س) لكن هل توجد معادن لا يعترىها التآكل أو معدل تآكلها منخفض جداً؟**

والجواب نعم، وهي نادرة وغالية الثمن وأهمها الذهب والبلاتين.

**(س) ما سبب نشوء فرق جهد على سطح المعدن الواحد؟**

(ج) لذلك أسباب كثيرة منها :

(١) عدم نقاوة المعدن.

(٢) خلل في التركيب البلوري للمعدن

(٣) أو بسبب حدوث عملية تأكسد جزئية على السطح.

وكل الأسباب السابقة تؤدي الى تكوين خلايا جلفانية.

**(س) علل : مواقع الأكسدة والإختزال على سطح المعدن يتوقع أن تكون متباعدة ومع**

**ذلك يحدث التآكل.**

(ج) بسبب تدفق الإلكترونات عبر سطح المعدن الذي يعتبر موصلاً جيداً لها. ويؤدي الماء

الموجود فيه المعدن أو الماء المتكثف على سطح المعدن الى انتقال الأيونات مما يساعد

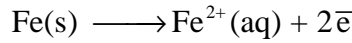
على اكتمال الدائرة ومن ثم استمرار التفاعل.

## الفصل العاشر: الكيمياء الكهربائية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

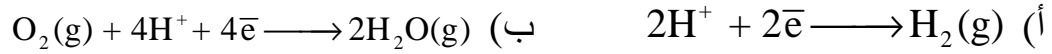
(س) ما نوع التفاعل عند المصعد في تفاعلات التآكل؟ ومثل له بمثال.

(ج) نوعه تفاعل أكسدة للمعدن، بحيث تنتقل الأيونات عبر المحلول المتكون. ومثاله تآكل الحديد :



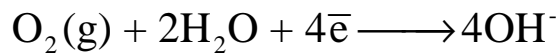
(س) أذكر تفاعلات المهبط (الإختزال) في عملية التآكل في وسط حمضي، قاعدي متعادل.

(ج) في الوسط الحامضي فإن الإختزال يمكن أن يحدث لأيونات الهيدروجين أو للأكسجين :



والسائد والمفضل هو حدوث اختزال لأيونات الهيدروجين في الوسط الحامضي، حتى في المحلول المهيوى.

وفي الوسط المتعادل أو القلوي فإن الأكسجين هو الذي يختزل :



(س) أيهما أسرع تآكل المعادن القريبة من قمة السلسلة الكهروكيميائية أم البعيدة؟

(ج) هذا يعتمد على طريقة ترتيب جهود الإختزال، فإذا ابتدأنا السلسلة الكهروكيميائية بقيم جهود الإختزال فإن المعدن كلما كان قريباً من نهاية السلسلة كلما كان مدى التآكل له



---

أكبر، ويوجد بعض الاستثناءات بسبب وجود طبقة من الأكسيد أحياناً على سطح المعدن تجعله أكثر مهبطية.

أما إذا كان ترتيب جهود الإختزال في السلسلة الكهروكيميائية ابتدئ فيه بالجهود الأقل ثم تتزايد قيم الجهود، فإن المعدن في هذه الحالة كلما كان قريباً من قمة السلسلة كان مدى التآكل له أكبر.

Prevention of Corrosion **منع التآكل**Corrosion Protection **الحماية من التآكل**

**س) كيف يمكن منع التآكل لجسم معدن ما؟**

من الطرق العامة (general approaches) التي يمكن من خلالها منع التآكل :

**(1) استخدام مثبطات التآكل (corrosion inhibitors)**

**تعريف المثبطات :** هي مواد تعترض تدفق الشحنات (الكثرون أو أيون) المسببة للتآكل،

وعملها يكون من خلال الإمتزاز (adsorption) على السطح المتآكل.

**س) ما أنواع المثبطات؟**

**أ) مثبطات مصعدية (anodic inhibitors) :** وهي التي تقلل من تأكسد المعدن (تنشيط

العملية المصعدية (anodic process).

أمثلتها : الكرومات، الفوسفات، الكربونات، بعض المركبات العضوية المحتوية على

النيتروجين والكبريت.

**ب) مثبطات مهبطية (cathodic inhibitors) :** وهي تعترض تفاعلات الإختزال

الحادثة عند المهبط (تنشيط العملية المهبطية (cathodic process).

**ج) مثبطات ذات الطبيعة المزدوجة :** تنشيط العمليتين معاً (المهبطية والمصعدية).

والطريقة الشائعة هي التنشيط المصعدي (anodic inhibition) والذي يقلل (يحد

(limit) بشكل مباشر أو يمنع (prevent) نصف تفاعل الأكسدة.

٢) طلاء سطح المعدن (by painting the metal surface) الطلاء بالبويات أو بالمعادن :

طلاء المعدن بمادة مناسبة تكون مهمتها منع وصول الأكسجين والماء الى المعدن.

٣) تغطية سطح المعدن بشحم أو زيت (coating it with grease or oil)

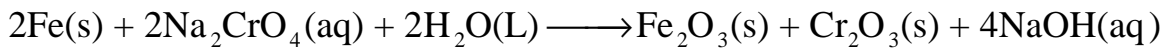
٤) السماح (allowing) بتكون فلم film (غشاء) رقيق من أكسيد المعدن (metal oxide)

٥) الحماية المصعدية Anodic protection

طورت حديثاً طرق حماية مصعدية (developed methods of anodic

protection) ستشرح بالتفاعل التالي، والتي تحدث عندما يعالج السطح (surface is

treated) بمحلول من كرومات الصوديوم (sodium chromate  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ).



فسطح الحديد يؤكسد (surface iron is oxidized) بملح الكرومات ليعطي أكسيد

الحديد  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (III) وأكسيد الكروم  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (III). وهذه الأكاسيد تشكل تغطية تكون

منيعه (impervious) ضد وصول الأكسجين والماء، وبالتالي يثبط أي مزيد من الأكسدة

الجوية (further atmospheric oxidation is inhibited).

٦) الحماية المهبطية Cathodic protection :

تتم الحماية المهبطية بواسطة اجبار (by forcing) المعدن ليصبح مهبطاً بدلاً من كونه

مصعد. وعادة، يتوصل (achieved) الى هذا الهدف (this goal) بواسطة وصل

(attaching) معدن آخر أكثر سهولة في الأكسدة بالمعدن المراد حمايته (metal being protected).

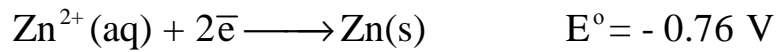
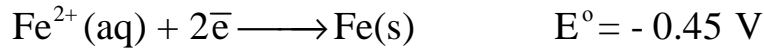
إن تآكل الحديد يمكن أن يمنع، أو على الأقل أن يقلل (minimized) بحجب سطح المعدن عن الأكسجين والرطوبة (moisture). وطبقة من الطلاء على سطح الحديد تكون فعالة لبعض الوقت (for a while)، لكن الصدأ يتشكل حالما يخدش الطلاء أو يقطع (يكسر) (scratched or chipped). إن المعادن مثل الكروم Cr، القصدير Sn أو الزنك Zn تمنح تغطية سطحية متينة (durable surface coating) للحديد.

وأفضل مثال يتضمن الحديد المجلفن – الحديد (galvanized iron – iron) الذي يغطي بطبقة رقيقة من الخارصين.

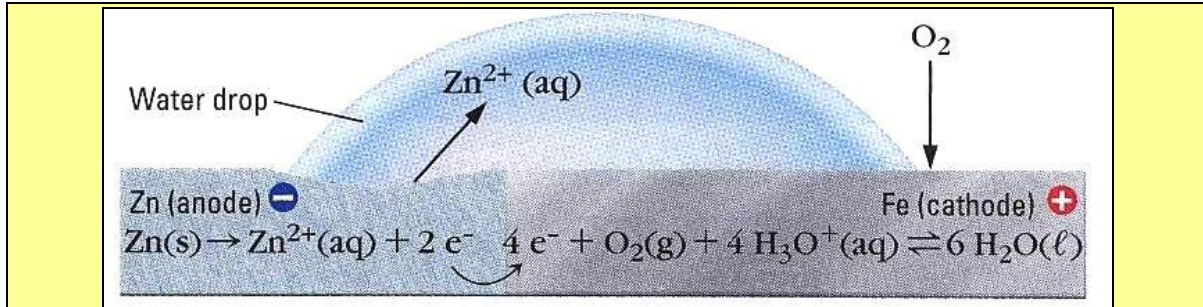
وجهد الإختزال القياسي  $E^\circ$  للخارصين أكثر سالبية من  $E^\circ$  للحديد. ولذلك فإن الخارصين أكثر سهولة

في الأكسدة. لذلك فإن طلاء الخارصين يتأكسد قبل الحديد، وغشاء الخارصين (zinc coating) يشكل المصعد الضحية (sacrificial anode). وبالرغم من أن الخارصين يتآكل أسرع من الحديد وبالتالي فإن طلاء الخارصين (على الحديد) سيزول بسرعة مما يعرض الحديد للمحيط، إلا أنه عندما يتآكل الخارصين يتشكل  $Zn(OH)_2$  وهو غشاء غير قابل للذوبان (insoluble film) على السطح ( $K_{sp}Zn(OH)_2 = 4.5 \times 10^{-17}$ ).

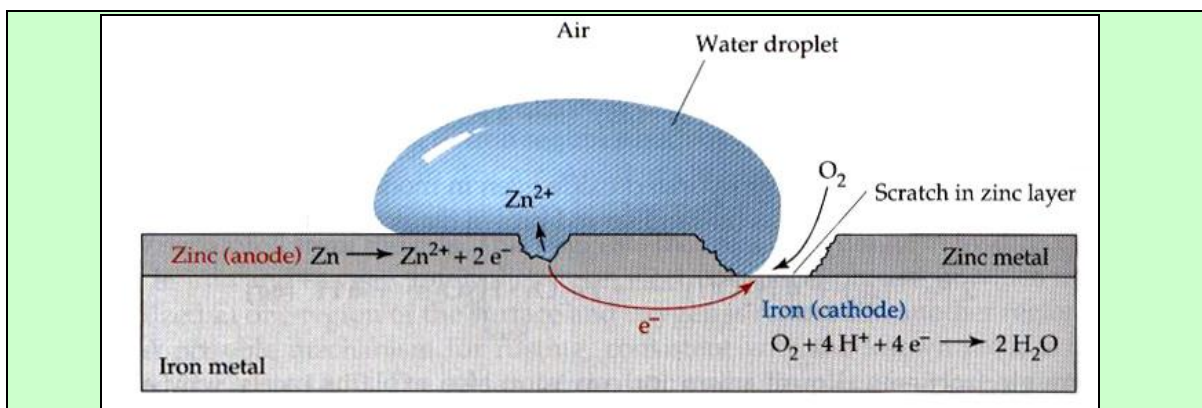
إن الصلب (steel) المستخدم في صنع السيارات (automobiles) على سبيل المثال، يغطى بغمسه في حمام خارصين مصهور (molten zinc)، في عملية تسمى جلفنة (galvanizing). وكما توضح الجهود فإن الخارصين يتأكسد بسهولة أكثر من الحديد



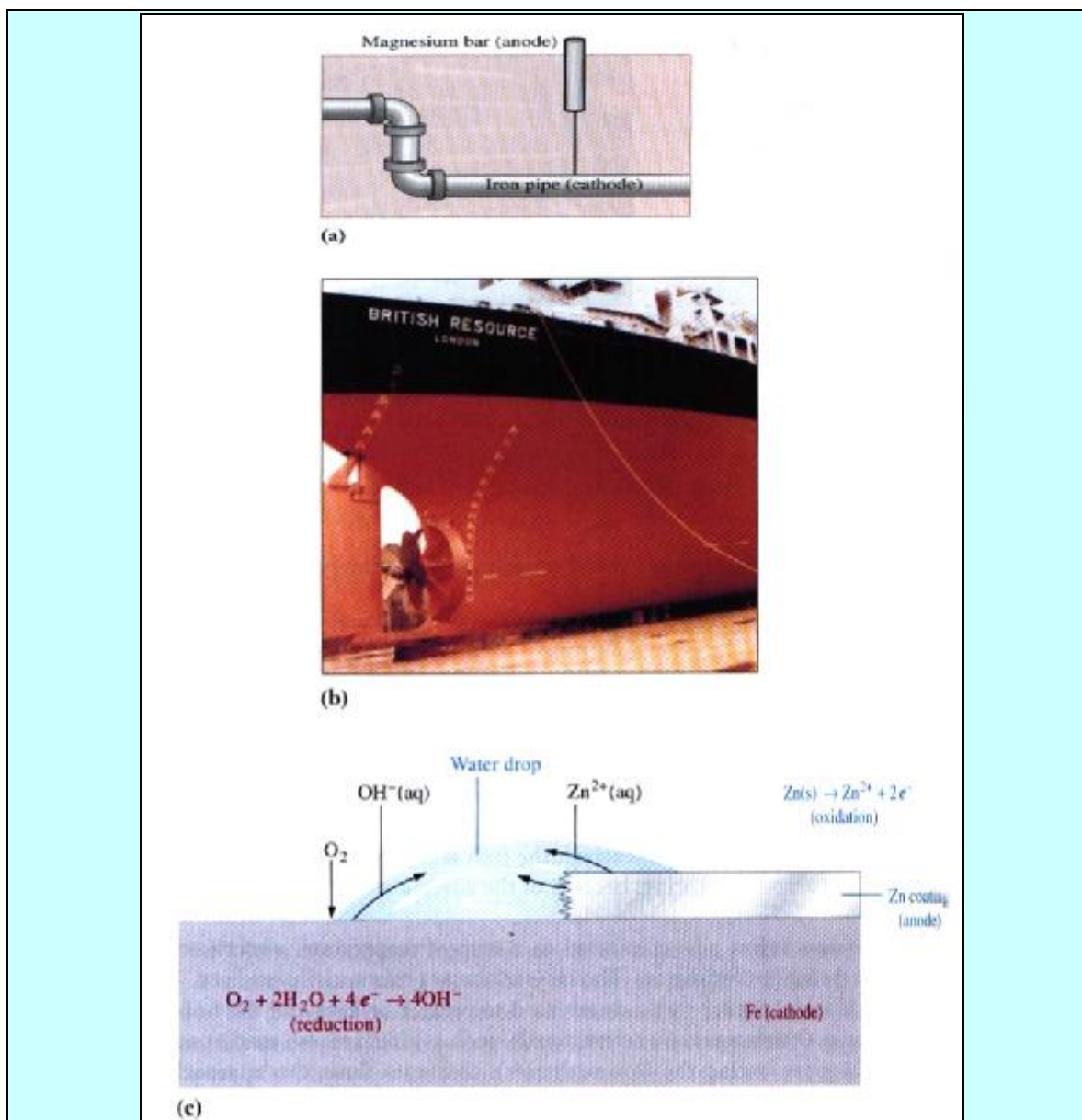
وبناء عليه عندما يتأكسد المعدن فإن الخارصين يتأكسد بدلاً من الحديد كما في الشكل (١٤٠ و ١٤١) وأي أكسدة للحديد سوف تعكس مباشرة بسبب أن الخارصين يمكنه اختزال  $\text{Fe}^{2+}$  الى  $\text{Fe}$ . ومادام الخارصين والحديد في اتصال مع بعضهما، فإن الخارصين يحمي الحديد من الأكسدة حتى لو خدشت طبقة الخارصين.



**Fig. 140 :** Cathodic protection of an iron-containing object. The iron is coated with a film of zinc, a metal more easily oxidized than iron. The zinc acts as the anode and forces iron to be come the cathode, thereby preventing the corrosion of the iron.



**Fig. 141** : A layer of zinc protects iron from oxidation, even when the zinc layer becomes scratched. The zinc (anode), iron (cathode), and water droplet (electrolyte) constitute a tiny galvanic cell. Oxygen is reduced at the cathode, and zinc is oxidized at the anode, thus protecting the iron from oxidation.



**Fig. 142 :**

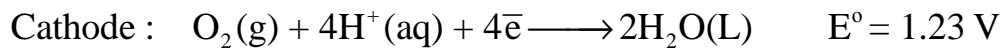
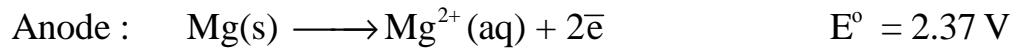
**a) Cathodic protection of buried iron pipe.** A magnesium or zinc bar is oxidized instead of the iron. The "sacrificial" anode eventually must be replaced.

**b) Cathodic protection of a ship's hull.** The small yellow horizontal strips are blocks of titanium (coated with platinum) that are attached to the ship's hull. The hull is steel (mostly iron). When the ship is in salt water, the titanium blocks become the anode, and the hull the cathode. In a voltaic cell. Because oxidation always occurs at the anode, the ship's hull (the cathode) is protected from oxidation (corrosion).

**c) Galvanizing is another method of corrosion protection.** Even if the zinc coating is broken, it is still oxidized in preference to the less reactive iron as long as the two metals remain in contact.

### الحماية المهبطية (Cathodic Protection) بواسطة وصل معدن بمعدن آخر

تقنية حماية معدن من التآكل بواسطة وصله بمعدن آخر أكثر سهولة في الأكسدة تسمى الحماية المهبطية cathodic protection. وليس من الضروري أن تغطي السطح الكلي (entire surface) للمعدن بالمعدن الآخر، كما في جلفنة الحديد. وكل ذلك يتطلب توصيل كهربائي (electrical contact) بالمعدن الآخر. والمعدن الحديدي أسفل الأرض (underground steel pipeline) على سبيل المثال، يمكن أن يحمى بتوصيله من خلال معدن عازل (insulated wire) لقضيب (stake) من المغنسيوم والذي يعمل كمصعد ضحية (sacrificial anode) ويتآكل بدلاً من الحديد. وهذا الترتيب عبارة عن خلية جلفانية (galvanic cell) والتي فيها المغنسيوم المتأكسد يعمل كمصعد، وخط الأنابيب يتصرف كمهبط، والترربة الرطبة (moist soil) عبارة عن الإلكتروليت. وأنصاف التفاعلات تكون كالتالي :



بالنسبة للتراكيب العملاقة من الحديد كمثل خطوط الأنابيب الأرضية، خزانات التخزين (storage tanks)، الجسور (bridges) والسفن ships فإن الحماية الكاثودية أفضل حماية ضد الصدأ.



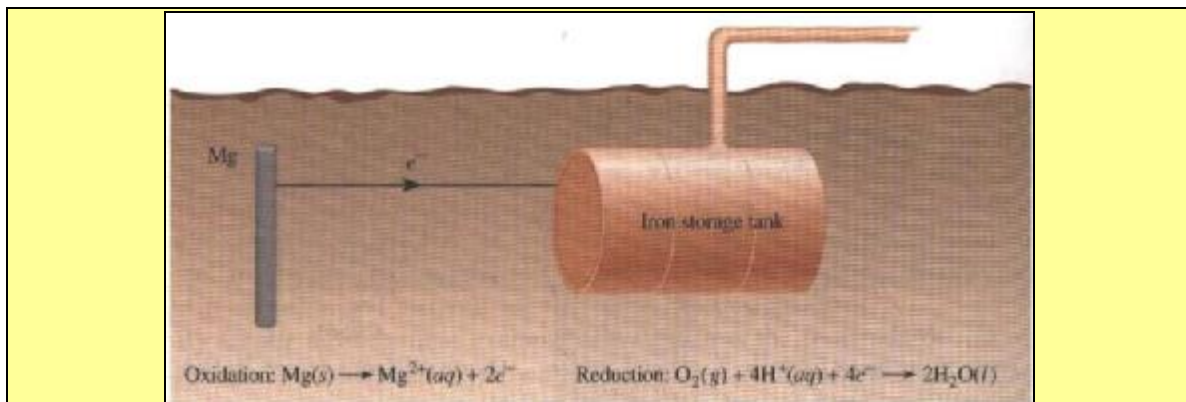
(س) كيف تتم الحماية المهبطية؟ مثل لذلك.

تعمل الحماية المهبطية على تغيير جهد المعدن المتآكل بحيث يقل معدل تأكله، وتتم عن طريق توصيل المعدن المتآكل بمعدن آخر أكثر نشاطاً (أي أعلى منه في السلسلة الكهروكيميائية حيث يتآكل بدلاً من المعدن المراد حمايته) (شكل ١٤٣ وشكل ١٤٤)

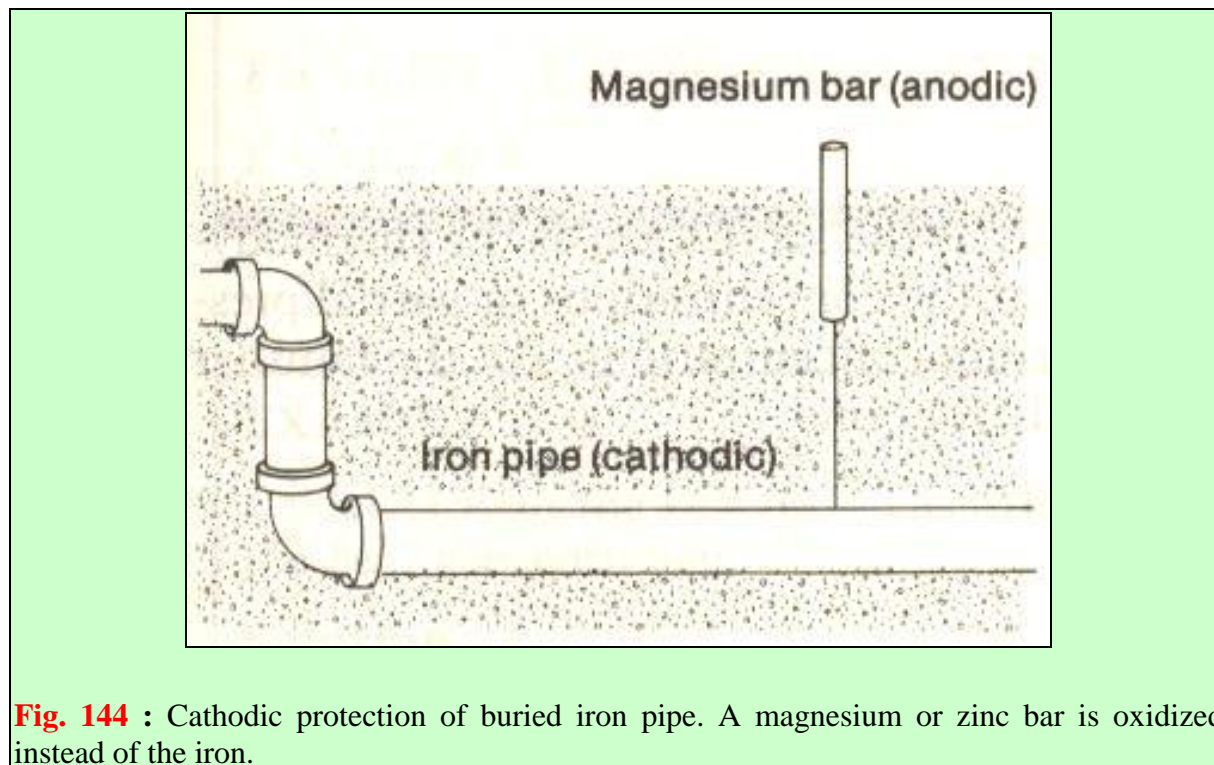
مثاله :

- يمكن حماية أنبوب من الحديد بتوصيله بقضيب من المغنسيوم (Mg) (أو الخارصين (Zn)) ويسمى المغنسيوم هنا بالمصعد الضحية (Sacrificial anode) وذلك لأنه عندما يتآكل فإنه يمد الحديد بالإلكترونات التي تتفاعل مع أيونات الحديد مختزلة إياها إلى الحديد.

كما يمكن عمل الحماية المهبطية بتوصيل الحديد بمصدر لتيار خارجي باستخدام قطب حامل ليقوم بعملية التوصيل.



**Fig. 143 :** Cathodic protection of an iron storage tank (cathode) by magnesium, a more electropositive metal (anode). Because only the magnesium is depleted in the electrochemical process, it is sometimes called the sacrificial anode.



**Fig. 144** : Cathodic protection of buried iron pipe. A magnesium or zinc bar is oxidized instead of the iron.

### تطبيقات إضافية على فصل الكهرباء

#### مثال (١٠٤)

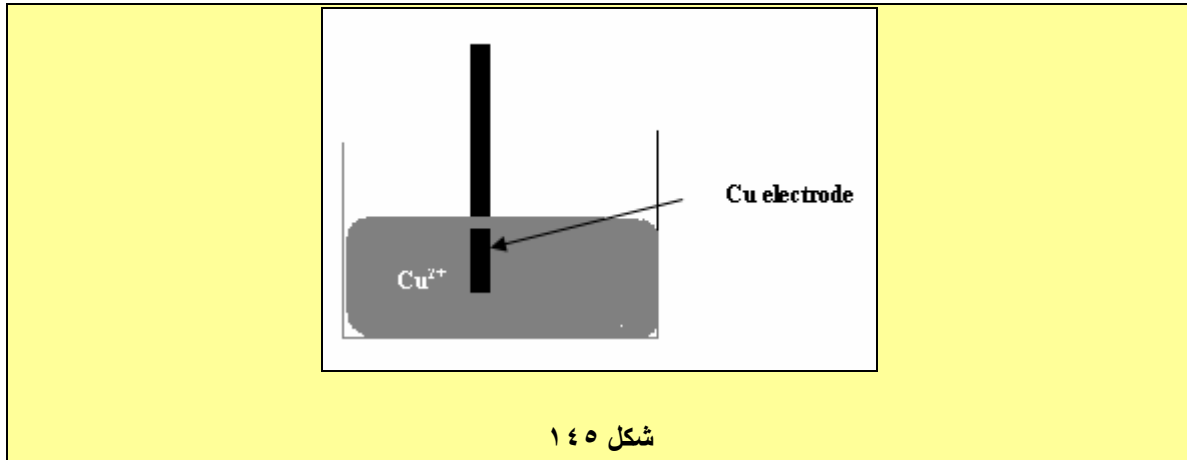
صف التفاعلات التي تحدث في الحالات التالية :

(أ) غمر قطب نحاس في محلول نحاس ( $E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.34 \text{ V}$ )

(ب) غمر قطب خارصين في محلول نحاس ( $E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.764 \text{ V}$ ), ( $E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.34 \text{ V}$ )

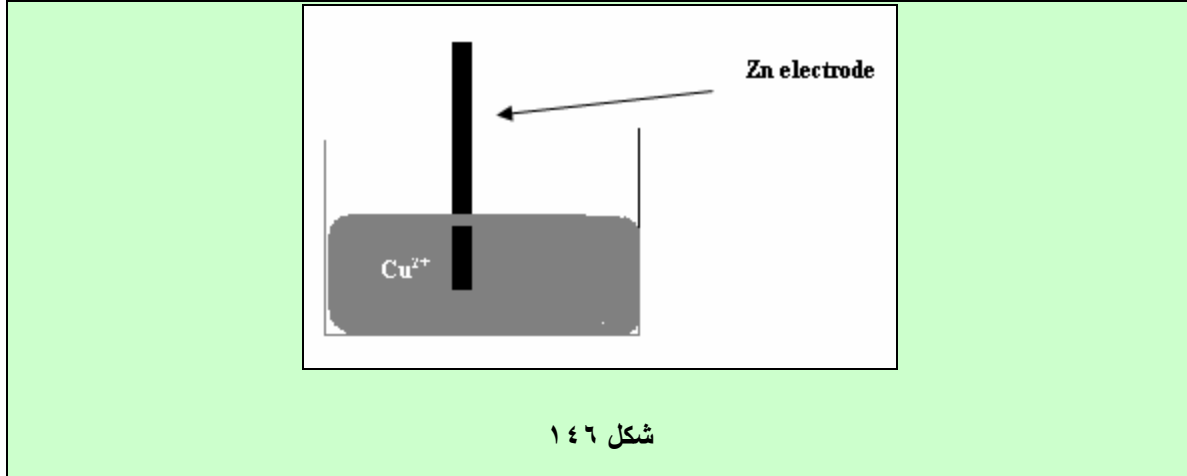
#### الحل

(أ) قطب نحاس مغمور في محلول نحاس



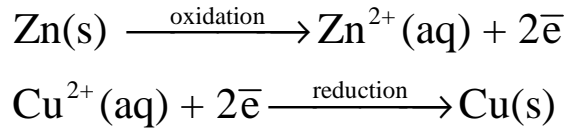
في الشكل ١٤٥ لا يحدث أي تفاعل بسبب أن جهود الإختزال متساوية.

ب) غمر قطب خارصين في محلول نحاس



شكل ١٤٦

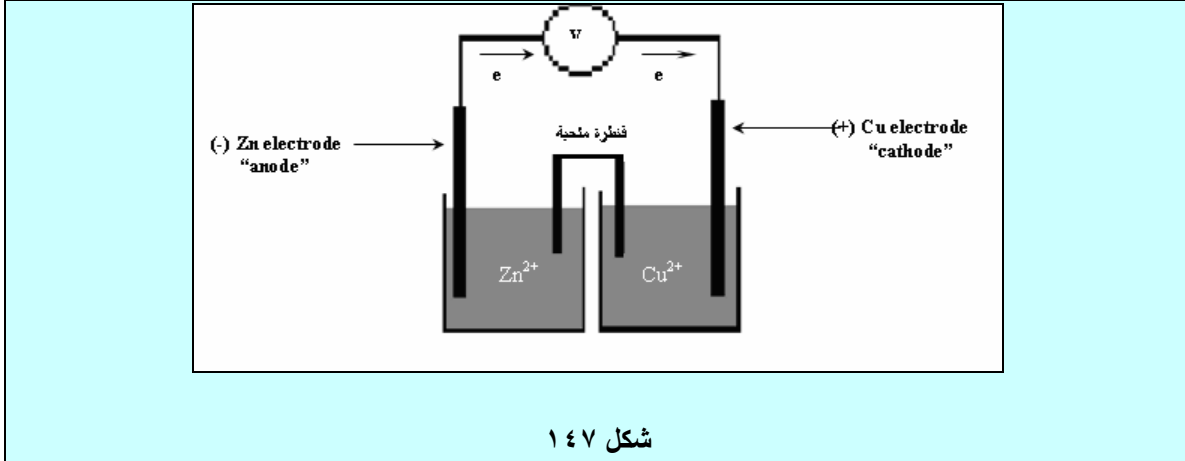
في الشكل ١٤٦ يحدث تفاعل بسبب أن جهد اختزال قطب الخارصين أكثر سلبية من النحاس لذلك فإنه يتآكل، وبالمقابل يترسب النحاس (يختزل) كما يلي :



**مثال (١٠٥)**

صف بالرسم والترميز خلية دانيال، مع كتابة تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية.

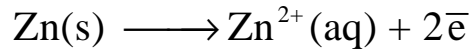
الحل



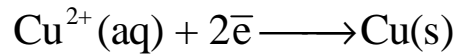
الترميز لخلية دانيال :



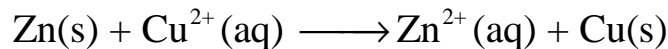
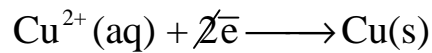
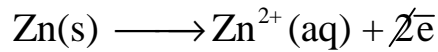
نصف تفاعل الأكسدة :



نصف تفاعل الإختزال :



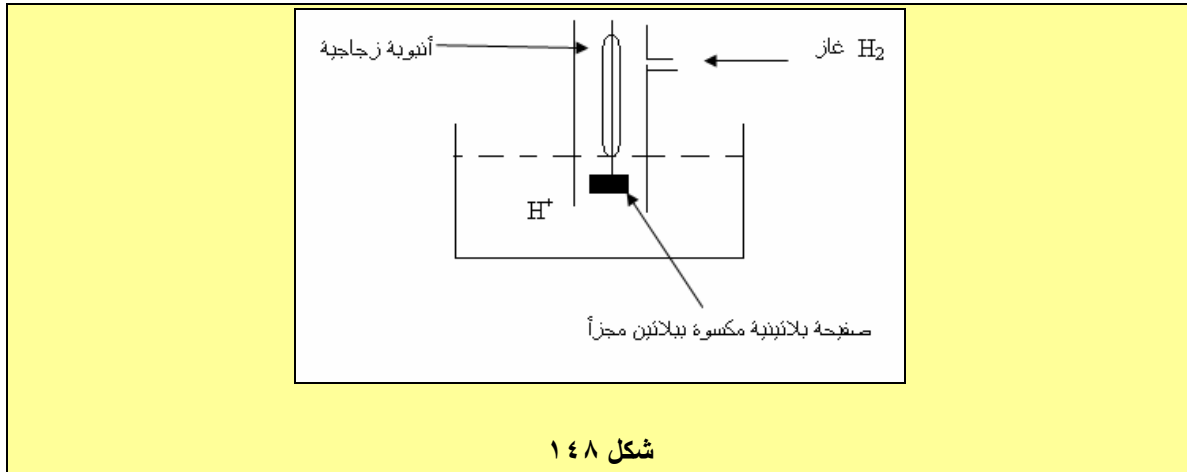
التفاعل الكلي للخلية :



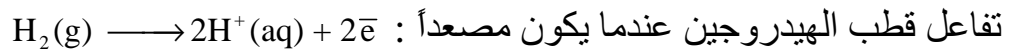
## مثال (١٠٦)

صف مع الرسم قطب الهيدروجين القياسي مع كتابة تفاعلاته كمصعد أو مهبط.

## الحل



يتكون قطب الهيدروجين من قطعة من البلاتين على هيئة صفيحة مكسوة ببلاتين مجزأ ، وتحاط بغاز الهيدروجين ، ومغمورة في محلول يحتوي على أيونات الهيدروجين (H<sup>+</sup>).



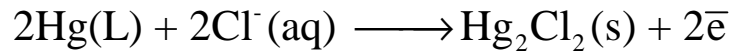
## مثال (١٠٧)

أذكر مثلاً لقطب قياسي غير الهيدروجين مع كتابة تفاعلاته حينما يكون مصعداً أو مهبطاً.

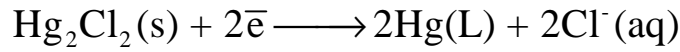
### الحل

مثل قطب الكالوميل.

تفاعل الأكسدة لقطب الكالوميل عندما يكون مصعداً :



تفاعل الإختزال لقطب الكالوميل عندما يكون مهبطاً :



### مثال (١٠٨)

علل / يفضل استخدام أقطاب قياسية غير قطب الهيدروجين.

### الحل

بسبب الصعوبات التي نواجهها عند تحضير واستعمال قطب الهيدروجين القياسي ومنها

أنه حساس للشوائب وأن جهده يتغير مع الزمن (غير ثابت).

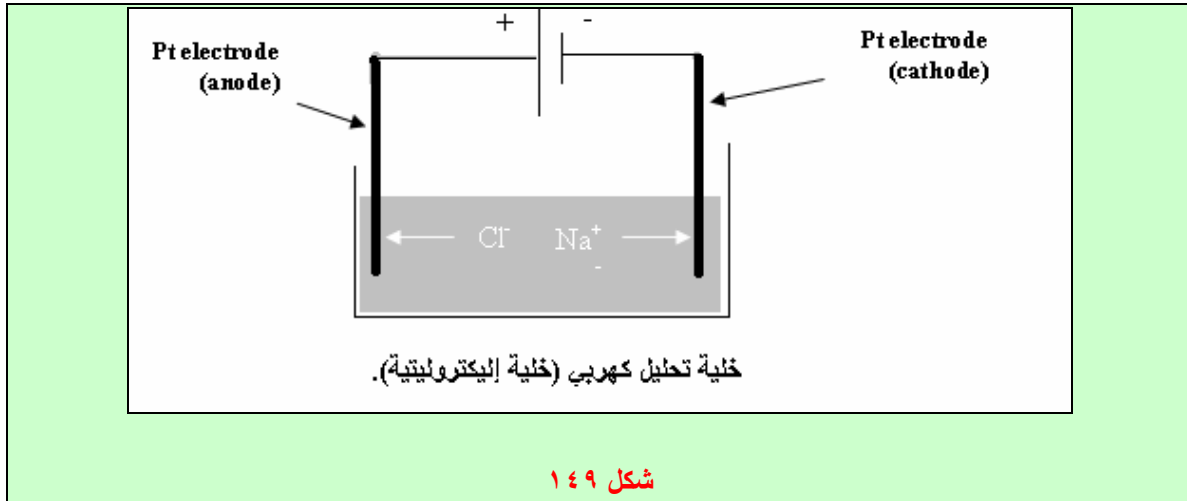
### مثال (١٠٩)

عرف التحليل الكهربائي، ومثل له بمثال.

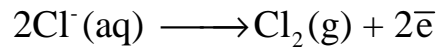
## الحل

التحليل الكهربائي هو عملية يتم فيها تسليط تيار كهربائي على خلية تدعى (بخلية التحليل الكهربائي أو الخلية الإلكتروليتية) لإحداث تفاعل بها لا يتم تلقائياً.

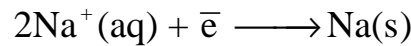
مثاله : التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم.



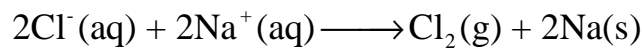
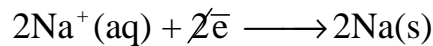
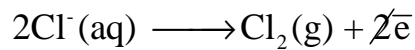
تفاعل الأكسدة :



تفاعل الاختزال :



التفاعل الكلي للخلية :





### مثال (١١٠)

ما الفرق بين الخلية الجلفانية، و خلية التحليل الكهربى.

### الحل

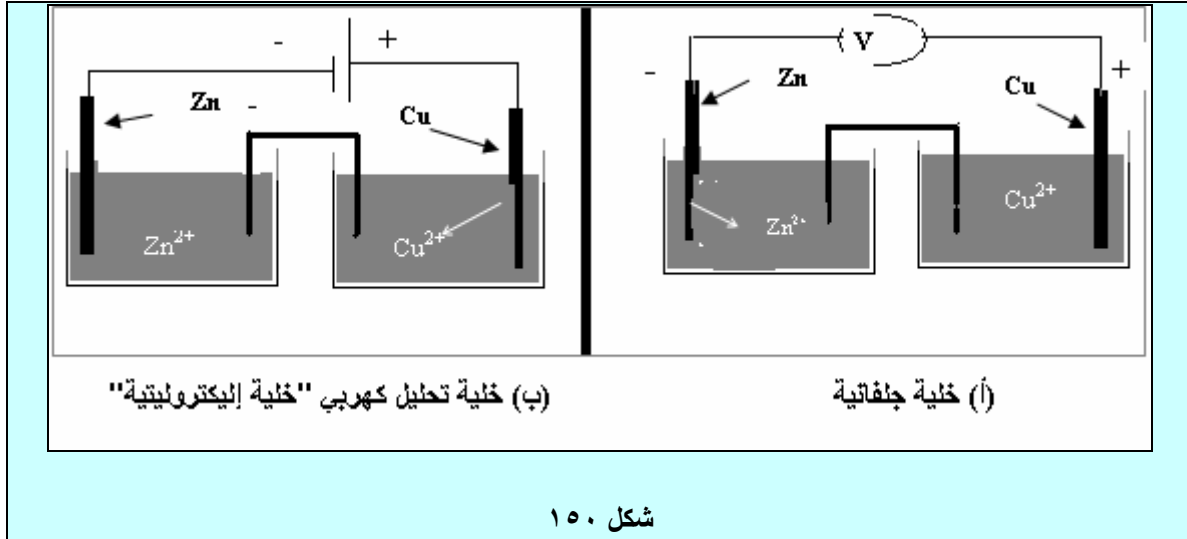
• **الخلية الجلفانية هي :** خلية تتألف من قطبين أحدهما مصعد (-) وتتم عنده عملية الأكسدة، والآخر مهبط (+) ويحدث عنده اختزال، وتفاعلاتها تلقائية ويتولد عنها تيار كهربى.

• **بينما خلية التحليل الكهربى (الخلية الإلكتروليتية) :** هي خلية تتألف من قطبين حاملين (في العادة) مثل البلاتين، أحد هذين القطبين يمثل المصعد (+) وتتم عنده عملية الأكسدة، والآخر يمثل المهبط (-) وتتم عنده عملية الإختزال، وتفاعلاتها لكي تتم تحتاج الى تزويد الخلية بمصدر خارجي للتيار الكهربى.

**وبذلك فإن الخلية الجلفانية :** مصدر للتيار الكهربى بسبب تفاعلاتها التلقائية.

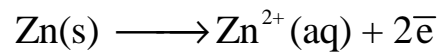
أما الخلية الإلكتروليتية فإنها تحتاج الى مصدر للتيار الكهربى لتحديث تفاعلاتها.

## مثال توضيحي (١١١)

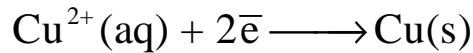


• تفاعلات الخلية الجلفانية (أ) :

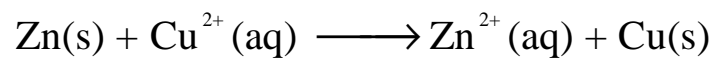
الأكسدة :



الإختزال:



التفاعل الكلي :

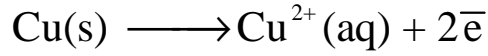


## الفصل العاشر: الكيمياء الكهربائية

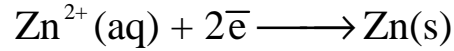
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

• تفاعلات خلية التحليل الإليكتروليتي "تحليل كهربى" (ب) :

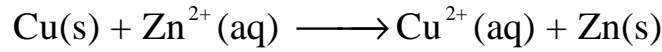
الأكسدة :



الإختزال:



التفاعل الكلى :



**مثال (١١٢)**

عرف جهد التفكك.

**الحل :**

جهد التفكك هو أقل جهد يلزم لبدء عملية التحليل الكهربى.

**مثال (١١٣)**

ما نص قانون فاراداي الأول والثاني ، مع كتابته رياضياً.

## الحل

## قانون فاراداي الأول :

"كمية المادة التي يطرأ عليها تغير (أكسدة أو اختزال) عند الأقطاب في خلية تحليل كهربائي تتناسب طردياً مع كمية الكهرباء التي تمر في المحلول الإليكتروليتي".  
رياضياً :

$$m = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F} \quad \text{or} \quad m = \frac{M_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

حيث m : كتلة المادة الناتجة عند الأقطاب.

Mw : الوزن الجزيئي إذا كانت المادة الناتجة على هيئة جزيء مثل اليود، الأكسجين، الهيدروجين.....

Aw : الوزن الذري إذا كانت المادة الناتجة عند القطب على هيئة ذرية مثل : Cr, Ag, Zn, Cu,.....

I : شدة التيار بوحدة الأمبير (A) ، (t) : الزمن بالثانية

F : ثابت فاراداي = 96500 C ، Z : عدد الإلكترونات المشاركة في التفاعل.

## قانون فاراداي الثاني :

"عند مرور نفس الكمية من الكهرباء (Q = It) فإن كمية المواد التي يطرأ عليها تغير عند الأقطاب (أكسدة أو اختزال) الأقطاب (m) تتناسب طردياً مع أوزانها المكافئة (Ew)

## القانون الثاني رياضياً :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{Ew_1}{Ew_2}$$

حيث :

$m_1$  : كتلة المادة الناتجة في الخلية (١) ،  $m_2$  : كتلة المادة الناتجة في الخلية (٢)

$Ew_1$  : الوزن المكافئ للمادة الناتجة في الخلية (١) ،  $Ew_2$  : الوزن المكافئ للمادة

الناتجة في الخلية (٢).

## مثال (١١٤)

علل : يصعب تخمين النواتج المترتبة على مرور تيار كهربائي خلال محلول الكتروليتي.

## الحل

(١) جزيئات الماء وأيونات الهيدروجين والهيدروكسيد في المحلول الإليكتروليتي يمكن أن تساهم في التفاعل.

(٢) نواتج التفاعل عند الأقطاب يمكن أن تساهم في تفاعلات أخرى.

(٣) قد تتفاعل الأقطاب (خاصة المصعد) عند التحليل الكهربائي، ولتلاشي تفاعل الأقطاب فإنه تستخدم أقطاب خاملة مثل البلاتين والذهب.

#### مثال (١١٥)

عرف خلايا الوقود.

#### الحل

هي خلايا تحول الطاقة الحرارية الناتجة عن احتراق بعض المواد (مثل الهيدروجين وأول أكسيد الكربون والميثان) الى طاقة كهربية.

#### مثال (١١٦)

عرف المقصود بتآكل المعادن.

#### الحل

التآكل عبارة عن تفاعلات أكسدة واختزال تحدث على سطوح المعادن عندما تكون على صلة بالوسط المسبب للتآكل مثل : الهواء الجوي أو المحاليل المائية وغيرها...

#### مثال (١١٧)

علل : نشوء فرق جهد على سطوح المعادن.

#### الحل

ينشأ فرق جهد على سطوح المعادن لعدة أسباب منها :

(١) عدم نقاوة المعدن.

(٢) خلل في التركيب البلوري للمعدن.

(٣) حدوث عملية تأكسد جزئية على سطح المعدن.

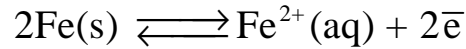
### مثال (١١٨)

اشرح بالرسم والمعادلات تآكل قطعة حديد على صلة بمحلول مسبب للتآكل.

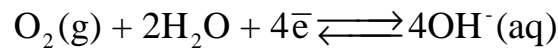
### الحل

التفاعلات :

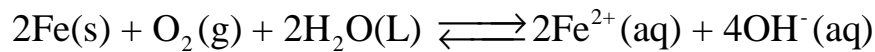
عند المصعد (أكسدة) :



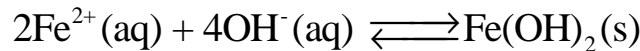
عند المهبط (اختزال) :



التفاعل الكلي للخلية :



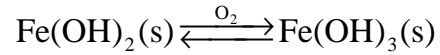
والنواتج من التفاعل الكلي السابق تتحد :



## الفصل العاشر: الكيمياء الكهربائية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

والناتج  $Fe(OH)_2$  (هيدروكسيد الحديد II) عند توفر الأكسجين بكثرة يتحول الى هيدروكسيد الحديد (III) وهي المادة ذات اللون البني المحمر (الصدأ) :



### مثال (١١٩)

عدد بعضاً من الطرق المستخدمة للتقليل من سرعة التآكل.

### الحل

- (١) طلاء المعدن بمادة تمنع وصول الأكسجين والماء الى المعدن.
- (٢) استخدام المثبطات التي تمتاز على سطح المعدن وتعرض تدفق الشحنات المسببة للتآكل.
- (٣) الحماية المهبطية : وذلك بتوصيل المعدن المراد حمايته بمعدن آخر أكثر سالبية منه، فيتآكل هذا المعدن (الضحية) ويحمي المعدن الآخر.

### مثال (١٢٠)

ما وظيفة القنطرة الملحية في الخلية الجلفانية؟

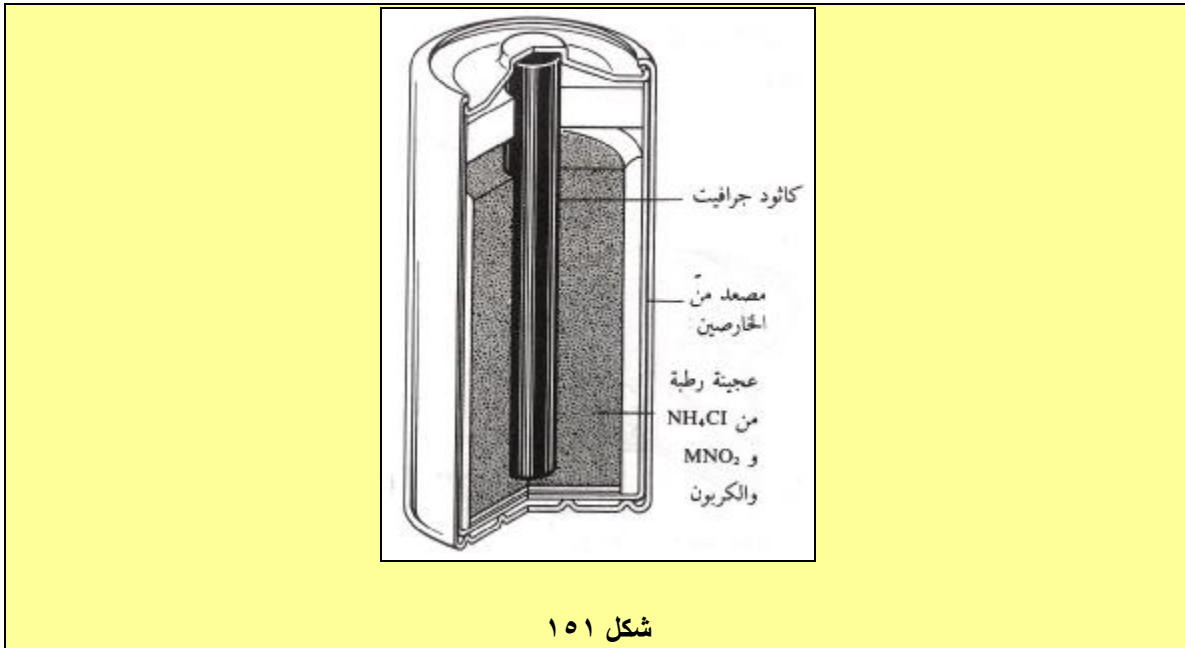
### الحل

تعمل على المحافظة على التعادل الكهربائي للمحالييل الإلكتروليتية في الخلية الجلفانية.



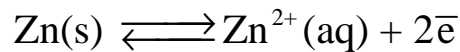
### مثال (١٢١)

أرسم مقطعاً عرضياً لخلية لي كلانشيه الجافة مع كتابة تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي في هذه الخلية.

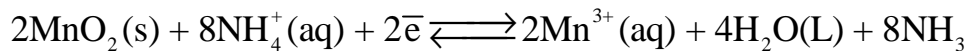


وسميت بالجافة لأن كمية الماء فيها قليلة نسبياً.

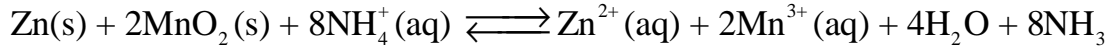
تفاعل الأكسدة (المصعد) :



تفاعل الإختزال (المهبط) :



### التفاعل الكلي للخلية :



وفي حالة سحب كمية كبيرة من التيار، فإن الأمونيا الناتجة عند قطب الجرافيت تكون طبقة عازلة حول القطب.

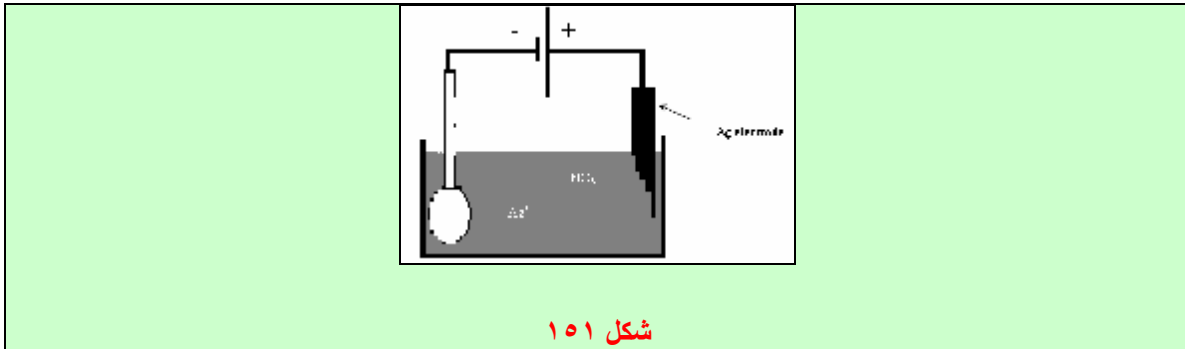
### مثال (١٢٢)

عرف الطلاء الكهربى. وكيف يتم (وضحه بمثال).

### الحل

الطلاء الكهربى هو ترسيب طبقة رقيقة من معدن معين على معدن آخر أو سبيكة بهدف حمايته من التآكل أو إعطائه مظهراً جذاباً أو بهما معاً. ويتم بعمل خلية تحليل كهربى، تكون فيها المادة المراد طلاؤها مهبطاً، والمادة المراد ترسيبها مصعداً، ويغمر كلا القطبين في ملح المعدن المراد الطلاء به.

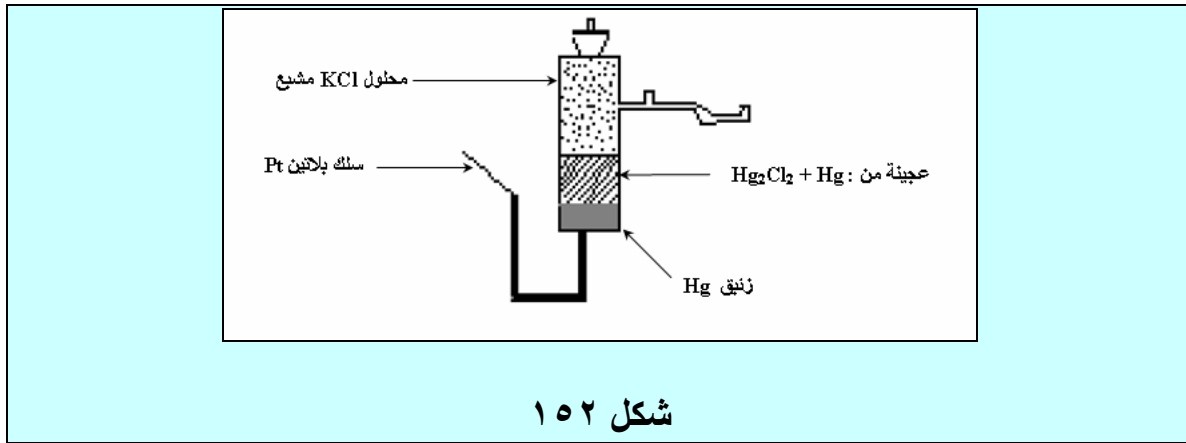
### مثال : طلاء ملعقة بالفضة



## مثال (١٢٣)

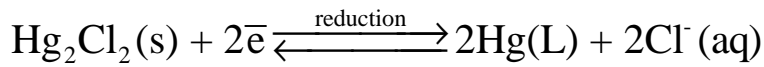
قطب الكالوميل من الأقطاب المرجعية القياسية. صف بالرسم تركيب هذا القطب، مع كتابة معادلات الأكسدة والإختزال لهذا القطب.

## الحل

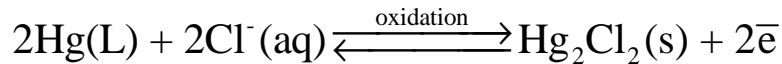


شكل ١٥٢

(١) عندما يعمل قطب الكالوميل كمهبط يكون تفاعل الإختزال له كالتالي :



(٢) عندما يعمل قطب الكالوميل كمصعد يكون تفاعل الأكسدة له كالتالي :



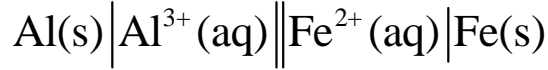
وهو عكس تفاعل الإختزال.

## الفصل العاشر: الكيمياء الكهربائية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### مثال (١٢٤)

لديك الخلية التالية :



إذا علمت أن جهود الإختزال القياسية ( $E_{\text{Al}}^{\circ} = -1.66 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Fe}}^{\circ} = -0.41 \text{ V}$ )

أ) أكتب التفاعلات النصفية للأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي.

ب) احسب جهد الخلية القياسي  $E_{\text{cell}}^{\circ}$

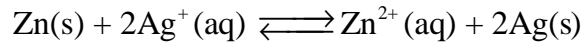
(الجواب : 1.25 V)

ج) احسب  $\Delta G^{\circ}$  عند  $25^{\circ}\text{C}$

(الجواب : - 723.750 kJ)

### مثال (١٢٥)

احسب ثابت الإتزان K عند  $25^{\circ}\text{C}$  للتفاعل التالي:



حيث أن : ( $E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0.764 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.779 \text{ V}$ )

الجواب :  $K = 1.59 \times 10^{52}$

## مثال (١٢٦)

لديك الخلية التالية :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية : ( $E_{\text{Cd}}^{\circ} = -0.403 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V}$ )

أ) أكتب تفاعل الأكسدة ب) تفاعل الإختزال ج) التفاعل الكلي

د) احسب جهد الخلية القياسي

(الجواب : 0.403 V)

هـ) احسب جهد الخلية بناء على التراكيز السابقة

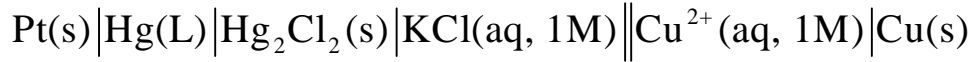
( الجواب : 0.710 V )

و) احسب نسبة تركيزي  $\frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$  إذا صار جهد الخلية صفراً

(الجواب:  $5.26 \times 10^{24}$ )

## مثال (١٢٧)

لديك الخلية الكهربية التالية :



(أ) أكتب تفاعل الأكسدة

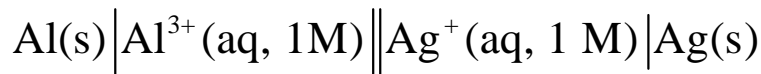
(ب) أكتب تفاعل الإختزال

(ج) التفاعل الكلي للخلية.

(د) احسب جهد الخلية القياسي (الجواب: 0.069 V)

## مثال (١٢٨)

لديك الخلية التالية :



حيث جهود الإختزال القياسية ( $E_{\text{Al}}^{\circ} = -1.66 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.79 \text{ V}$ )

أكتب :

(أ) تفاعل الأكسدة

(ب) تفاعل الإختزال

(ج) التفاعل الكلي للخلية

(د) احسب  $\Delta G^{\circ}$  (الجواب : - 709.3 kJ) (هـ) احسب ثابت الإتزان K

## مثال (١٢٩)

لديك الخلية التالي :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية : ( $E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.799 \text{ V}$ )

أ) احسب جهد الخلية القياسي

(الجواب : 0.462 V)

ب) احسب جهد الخلية عند التراكيز المبينة أعلاه

(الجواب : 0.344 V)

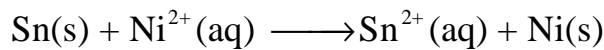
ج) احسب نسبة تركيز أيونات الفضة الى أيونات النحاس  $\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^{+}]}$  عندما يكون جهد

الخلية = 0.2 V

(الجواب :  $5.637 \times 10^8$ )

## مثال (١٣٠)

لديك التفاعل الكلي التالي لخلية :



أ) هل التفاعل السابق تلقائي؟ لماذا؟

## الفصل العاشر: الكيمياء الكهربائية

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

(ب) احسب ثابت الإتزان لتفاعل الخلية التلقائي عندما تصل الى حالة الإتزان وعند درجة

حرارة  $25^{\circ} \text{C}$

(علماً بأن :  $E_{\text{Ni}}^{\circ} = -0.250 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Sn}}^{\circ} = -0.140 \text{ V}$ )

**الجواب :  $(5.27 \times 10^3)$**

**مثال (١٣١)**

لديك الخلية الكهربية التالية :



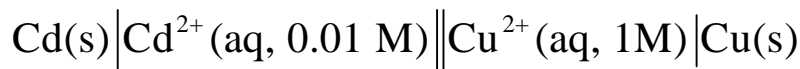
فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية  $(E_{\text{Ni}}^{\circ} = -0.25 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V})$

(أ) أكتب تفاعل الأكسدة (ب) تفاعل الإختزال (ج) التفاعل الكلي للخلية

(د) احسب جهد الخلية القياسي (الحل :  $0.587 \text{ V}$ )

**مثال (١٣٢)**

لديك الخلية التالية :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية  $(E_{\text{Cd}}^{\circ} = -0.403 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V})$

(أ) احسب جهد الخلية القياسي

**(الجواب :  $0.74 \text{ V}$ )**



## الفصل العاشر: الكيمياء الكهربائية

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

(ب) احسب جهد الخلية بناء على التراكيز في الترميز

(الجواب : 0.799 V)

(ج) احسب نسبة تركيزي  $\frac{[Cd^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$  إذا صار جهد الخلية صفراً

(الجواب :  $5.26 \times 10^{24}$ )

(د) التغير في طاقة جيبس الحرة

(الجواب : - 142.820 kJ)

(هـ) احسب ثابت الإتزان K

(الجواب :  $1.08 \times 10^{25}$ )

مثال (١٣٣)

إذا أعطيت تفاعلات الخلية التالية :  $Sn^{2+}(aq, 1M) + 2Ag(s) \longrightarrow Sn(s) + 2Ag^+(aq, 1M)$

وإذا علمت أن الجهود الإختزالية القياسية :  $(E_{Sn}^{\circ} = - 0.136 V, E_{Ag}^{\circ} = 0.799 V)$

(أ) هل تفاعلات الخلية تلقائية، أثبت ذلك.

(ب) احسب التغير في الطاقة الحرة القياسي للخلية في وضعها التلقائي

(الجواب: - 180.455 kJ)

(ج) احسب ثابت الإتزان للخلية في وضعها التلقائي.

(الجواب:  $4.28 \times 10^{31}$ )

## مثال (١٣٤)

لديك الخلية التالية :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :  $(E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.79 \text{ V}, E_{\text{Pd}}^{\circ} = 0.99 \text{ V})$

(أ) احسب جهد الخلية القياسي (ب) احسب جهد الخلية عند التراكيز المبينة

(ج) احسب نسبة تركيز أيونات الفضة الى أيونات البلاديوم  $\frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Pd}^{2+}]}$  عند اضمحلال الخلية.

## الحل

(أ) (0.2 V) (ب) (0.141 V) (ج)  $(4.78 \times 10^6)$

## مثال (١٣٥)

أكتب معادلة نيرنست واحسب جهد الخلية القياسي، وجهد الخلية، والتغير في الطاقة الحرة القياسية، وثابت الإتزان للتفاعلات التالية :

- $\text{Cu}^{2+} (0.1 \text{ M}) + \text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Cu(s)} + \text{Zn}^{2+} (1.0\text{M})$
- $\text{Sn}^{2+} (\text{aq}, 0.5 \text{ M}) + \text{Ni(s)} \longrightarrow \text{Sn(s)} + \text{Ni}^{2+} (\text{aq}, 0.01\text{M})$
- $\text{Zn(s)} + 2\text{H}^+ (\text{aq}, 0.01 \text{ M}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}, 1\text{M}) + \text{H}_2 (\text{g}, 1\text{atm})$
- $2\text{H}^+ (0.1 \text{ M}) + \text{Fe(s)} \longrightarrow \text{H}_2 (\text{g}, 1\text{atm}) + \text{Fe}^{2+} (0.2 \text{ M})$

## الفصل العاشر: الكيمياء الكهربائية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### مثال (١٣٦)

إذا مر تيار كهربى شدته 10.4 A مدة 23 min فى محلول يوديد البوتاسيوم KI فاحسب كتل المواد التى تتجمع عند القطبين ( $K = 39.1, I = 127$ )

### الحل

الجواب : (5.82 g , 18.89 g)

### مثال (١٣٧)

احسب الزمن اللازم لترسيب 2.16 g من الفضة عند إمرار تيار كهربى فى محلول نترات الفضة شدته 32 A (الوزن الذرى ( $Ag = 108$ ))

### الحل

الجواب : 60.31 S

### مثال (١٣٨)

احسب شدة التيار اللازم لترسيب 6 g من الفضة فى زمن قدره 30 min علماً بأن الوزن الذرى للفضة يساوى 108 g

### الحل

الجواب : 2.98 A

### مثال (١٣٩)

إذا مرت نفس الكمية من الكهرباء الناتجة عن ترسيب  $2.158 \text{ g}$  من الفضة خلال ملح ذهب ووجد أن كمية الذهب المترسبة  $1.314 \text{ g}$  احسب الوزن المكافئ للذهب في الملح علماً بأن الوزن المكافئ للفضة  $107.9$ ، ثم احسب تكافؤ الذهب علماً بأن الوزن الذري للذهب  $(\text{Au} = 197)$ .

### الحل

65.7 Equiv. وبالتالي فتكافؤ الذهب هو التكافؤ الثنائي.

### مثال (١٤٠)

مرر  $(2\text{A})$  خلال محلول مائي لكبريتات النحاس II لمدة  $(8 \text{ min})$  احسب :  
 أ) كمية الكهرباء بالكولوم.

الجواب ( 960 C )

ب) كمية الكهرباء بالفاراداي

الجواب ( 0.01 F )

## الفصل العاشر: الكيمياء الكهربائية

إعداد: د/ عمر بن عبد الله الهزاري

(ج) عدد مولات النحاس المترسبة.

الجواب (n = 0.005 mol)

مثال (١٤١)

عند مرور نفس الكمية من الكهرباء خلال خليتين تحررت 9.2 g في الخلية الأولى، فكم جراماً من الألمنيوم تتحرر في الخلية الثانية. علماً بأن الكتل الذرية (Na = 23, Al = 27)

الحل

الجواب 3.6 g

مثال (١٤٢)

احسب حجم الغازات التالية عند الظروف القياسية وذلك عند مرور 5 Faraday من الكهرباء :

(أ) غاز الأكسجين (O<sub>2</sub>)

(ب) غاز الكلور (Cl<sub>2</sub>)

الحل

(ب) الجواب : 56 L of Cl<sub>2</sub>

(أ) الجواب : 28 L of O<sub>2</sub>

**الكيمياء الصناعية**

تتعدد الصناعات الكيميائية الهندسية نظراً لكثرة تطبيقاتها. وسنركز هنا على ثلاثة صناعات هامة هي الأسمنت، الماء ومعالجته، البترول.

**أولاً : الأسمنت****CEMENT**

تعتبر صناعة الأسمنت من الدعامات الأساسية للتنمية الاقتصادية، فهو من أهم المواد المستعملة في صناعة البناء والأعمال الإنشائية كالسدود والقناطر وغير ذلك. كما يستخدم في عدة صناعات هامة مثل صناعة الأعمدة والمواسير الأسمنتية والبلاط والطوب الأسمنتي.

- وترتبط صناعة الأسمنت ارتباطاً وثيقاً بالنشاط العمراني وحركة البناء فكلما زادت المشروعات العمرانية كلما نمت هذه الصناعة.
- فضلاً عن ضرورته الحيوية لأعمال التحصينات والدفاع.
- والأسمنت مادة إنشائية له قوة ميكانيكية عالية وقوة احتمال كبيرة نوعاً ما وله ميزات عالية في قوة التماسك والصلابة. ويعتبر الأسمنت أهم وأفضل المواد الرابطة المائية التي تتصلب في وجود الماء والتي تربط المواد الصلبة مثل الأحجار والطوب

وغيرها وهو مادة بياض الحوائط في المباني. وهو مادة بناء لعمل أجزاء من المباني الخرسانية مثل الأعمدة والبلاط.

### أسمنت بورتلاند Portland Cement

وهو نوع من الأسمنت الذي يتصلب في وجود الماء وهو المادة الناتجة من طحن الكلنكر (الأسمنت الخام) الذي ينتج من حرق مخلوط من المواد الجيرية والطينية بنسبة معينة لدرجة حرارة معينة مع خلطه بالجبس.

### طريقة الإنتاج

هناك طريقتان للصناعة، وتختلف في نسبة الماء الى المواد الأخرى المستعملة، وهما :

(١) الطريقة الجافة

(٢) الطريقة المبللة.

ويمكن اختيار الطريقة على حسب نوع وجود الخامات المتوفرة وعلى حسب الوقود المستعمل ومن حيث وجود أبخرة الغازات الناتجة.

### (١) الطريقة الجافة :

- وفيها تكسر الخامات عندما تصل الى المصانع في كسارات
- ثم تجفف في الهواء، وفي الموسم الشتوي تجفف صناعياً.

- ثم توزن الخامات وتطحن في طواحين
- ثم تنتقل الى الأفران ويطحن الناتج مع خلطه بالجبس في طواحين ثم يعبأ في أكياس.
- ومن فوائد هذه الطريقة سهولة طحن الخامات مع تأثيرها القليل على الطواحين.

### ومن مضارها :

(أ) صعوبة التخزين

(ب) الاحتياج الى مساحات واسعة.

### (٢) الطريقة المبللة :

- وفيها تطحن كل خامة على حدة في كسارات
- ثم توضع في طواحين مع الماء
- ثم تخلط في خلطات بالنسبة المطلوبة
- ثم تنتقل الى الأفران ويطحن الناتج مع خلطه بالجبس في طواحين ثم يعبأ في أكياس.

### ومن فوائد هذه الطريقة :

- (أ) أكثر اقتصادية لأنه لا حاجة فيها الى التجفيف.
- (ب) لا وجود للأتربة في الطريقة المبللة.
- (ج) تكون ملاحظة التركيب الكيميائي فيها أفضل من الطريقة الجافة



د) هذه الطريقة تعطينا أسمنتاً متجانساً وخصوصاً عندما تكون الخامات مختلفة كثيراً في تركيبها.

### ومن مضارها :

أ) استهلاك الوقود بشكل كبير.

ب) تعطينا نسبة أقل في الإنتاج.

### تعريف الأسمنت البورتلاندي :

الأسمنت البورتلاندي هو المادة الناتجة من طحن وتنعيم ناتج حرق المواد الجيرية الطينية لدرجة التسمت على أن تكون هذه المواد مخلوطة بنسبة معينة خلطاً تاماً جيداً قبل الحرق.

### المواد الخام المستعملة في صناعة الأسمنت

#### (أ) المواد الجيرية :

مثل كربونات الكالسيوم في شكل طباشير أو الحجر الجيري ورمزها  $\text{CaCO}_3$  التي تعطينا أكسيد الكالسيوم. ويجب أن لا تزيد نسبة ثاني أكسيد السليكون ( $\text{SiO}_2$ ) وأكسيد الحديد (الهيماتيت) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) وأكسيد الألومينيوم ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) عن 4 %

### (٢) المواد الطفلية أو الطينات :

تعطينا أكسيد الألومنيوم وأكسيد السليكون. وهي أساساً مكونة من **سيليكات الألومنيوم المائية** ويجب أن لا تقل نسبة أكسيد السليكون فيها عن % 50 ورمز سيليكات الألومنيوم

المائية هو :  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$

(٣) **الجبس** : وهو كبريتات الكالسيوم ورمزها  $CaSO_4$

(٤) **الرمل** : يضاف الرمل أحياناً للوصول بالسليكا الى النسبة المطلوبة حوالي % 22 في الأسمنت.

(٥) بعض مصادر الحديد للحصول على أكسيد الحديد مثل بيريت الحديد (كبريتيد الحديد  $FeS$ ).

(٦) بعض مصادر أكسيد الألومنيوم مثل البوكسايت ( $Al_2O_3$ ).

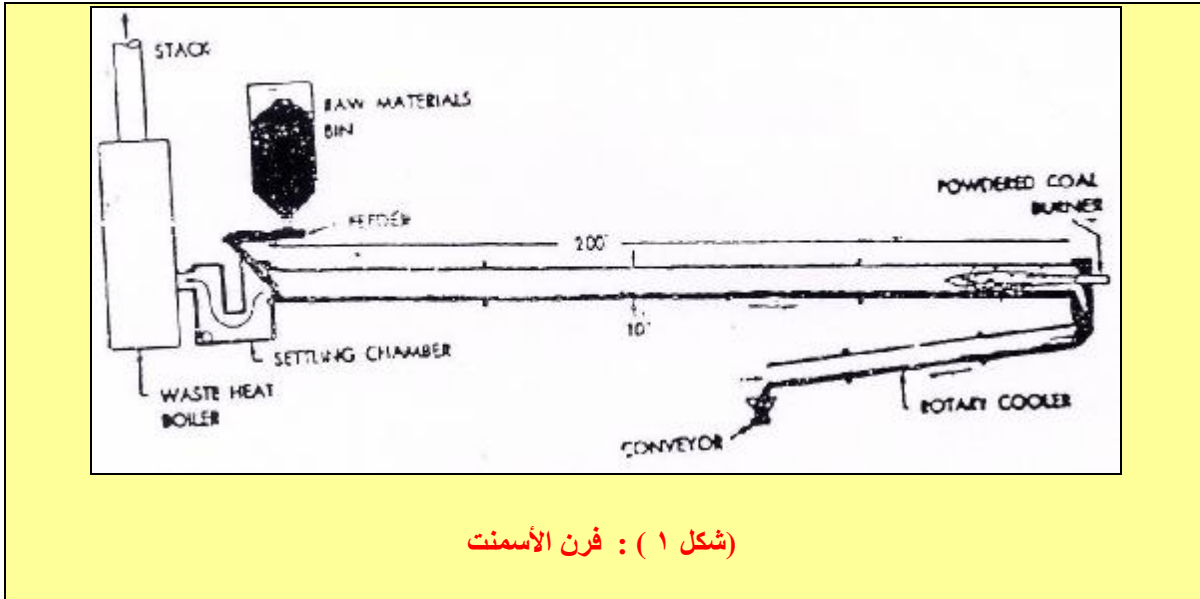
### طريقة الاستعمال :

وتتلخص الخطوات التكنولوجية المستعملة في صناعة الأسمنت الى ما يأتي :

(١) تجهيز الخامات وتحضير الخلطة.

(٢) حرق الخلطة وتكوين الكلنكر.

(٣) طحن الكلنكر مع الإضافات.



(شكل ١) : فرن الأسمنت

- عندما يحرق مخلوط بالنسبة المطلوبة من كربونات الكالسيوم والطينات في أفران اسطوانية دوارة تدور حول محور مائل (2 – 0.5) لفة في الدقيقة في درجة حوالي  $1400^{\circ}\text{C}$ ، هذا لو كانت الخامات غير نقية أي تحتوي على القلويات وأكسيد الحديد.
- أما لو كانت الخامات المستعملة نقية فإن التفاعل يتم في درجة حرارة حوالي  $1500^{\circ}\text{C}$  بتفاعل أكسيد الكالسيوم  $\text{CaO}$  الناتج من حرق الحجر الجيري مع أكسيد الألومنيوم  $\text{Al}_2\text{O}_3$  وأكسيد السيليكون الناتجين من الطينات مكوناً مركبات جديدة وذلك بتغذية المخلوط في أعلى الفرن الأسطواني الدوار المائل (شكل ١) الذي يبلغ طوله من 50-150 m وعرضه (2-5 m) وتستمد منه ناتج التفاعل وهو الكنكر Clinker من أسفل الفرن.

### مناطق فرن الأسمنت :

يمكن تقسيم مناطق فرن الأسمنت كما في الجدول (١).

جدول (١) : مناطق فرن الأسمنت

Drying Zone	١٦٠-٢٠٠ م°	١- منطقة التجفيف
Calcinations Zone	٨٠٠-٩٠٠ م°	٢- منطقة التخميص
Clinkering Zone	١٤٠٠ م°	٣- منطقة تكوين الكلنكر
Cooling Zone	٨٠٠ م°	٤- منطقة التبريد

ويطن الفرن بطوب حراري ذي مواصفات خاصة.

### في هذا الفرن:

- يتبخر الماء (H<sub>2</sub>O) وثاني أكسيد الكربون (CO<sub>2</sub>)
- ويتدرج المخلوط من أعلى الى أسفل في حركة حلزونية بطيئة والزمن ٢-٣ ساعات من وقت دخول الخامات الى وقت خروجها وفي هذه المسافة يكون الحرق قد تم ومنها يخرج الكلنكر المحروق أو الأسمنت الخام وهو عبارة عن كرات صغيرة صلبة مستديرة وحجمها ( 1/8 – 3/4 ) بوصة ولونها أخضر مسود أو بني غامق
- ويبرد بسرعة
- ثم يخلط بحوالي ٣ % جبس (كبريتات الكالسيوم CaSO<sub>4</sub>) للتحكم في سرعة الشد (تأخير عملية الشد) .

• ثم يطحن المخلوط طحنًا ناعمًا جداً.

ويعتمد نوع الأسمنت على مقدار النعومة إذ أن النشاط الكيميائي للأسمنت يتناسب تناسباً طردياً مع مساحة السطح بالنسبة للوحدة الوزنية.

وعند خلط الناتج بالماء سواءً أكان وحده أو مع الرمل والحجر لعمل الخرسانة فإنه يشد في ظروف ساعات قلائل بحيث يتحول إلى كتلة صلبة تشتد صلابتها باضطراد على مدى أعوام عديدة (والكلنكر كرات صغيرة صلبة مستديرة ولونه أخضر مسود أو بني غامق)

### أهمية إضافة الجبس :

وأن القدر القليل من الجبس المضاف إلى المخلوط من شأنه أن ينظم الزمن الذي يتم فيه شد الأسمنت، إذ أنه يجعل الأسمنت يشد ببطء لأن الأسمنت النقي الخالي من الجبس يشد ويتصلب بسرعة في دقائق معدودات ولو زادت نسبته عن النسبة المعلومة فإنه يضعف من قوة الأسمنت.

### أهمية إضافة أكسيد الحديد:

• أكسيد الحديد يساعد الحرق إذ يخفض من درجة الحرارة التي يبدأ عندها المخلوط في الإنصهار (نسبته ٣ % على الأقل) ولو زادت نسبته فإنه يتحد مع الكالسيوم مكوناً مركبات ليس لها صفة التصلب.

### تأثير كمية الجير:

- إذا زادت كمية الجير كثيراً عما يجب فإن الأسمنت يتلف إذ يكون عرضة للتشقق عند جفافه. أما إذا قلت كمية الجير كثيراً عما يجب فإن الأسمنت تقل قوته.
- تأثير كمية أكسيد الألومينيوم
- لو زادت نسبة أكسيد الألومينيوم فإن حرق الأسمنت يحتاج الى درجة حرارة مرتفعة ويكون سريع التصلب، ولو قلت نسبته يشد ببطء جداً.

### تأثير كمية السليكا

لو زادت نسبة السليكا عن النسبة المطلوبة فإن الأسمنت يتصلب ببطء وتضعف قوته.

### مكونات الكلنكر

يتكون الكلنكر أساساً من :

(١) سيليكات ثلاثي الكالسيوم  $3CaO.SiO_2$  (٢٥-٥٠%) ويرمز لها بالرمز  $(C_3S)$

(٢) سيليكات ثنائي الكالسيوم :  $2CaO.SiO_2$  : (٢١ - ٤٥%) ويرمز لها بالرمز

$(C_2S)$

(٣) ألومينات ثلاثي الكالسيوم  $3CaO.Al_2O_3$  : (٥-١١%) ويرمز لها بالرمز  $(C_3A)$

٤) فيريت وألومينات رباعي الكالسيوم :  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3Fe_2O_2$  : (٩ - ١١%)

ويرمز لها (C<sub>4</sub>AF)

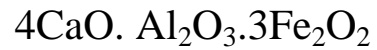
٥) أكسيد كالسيوم CaO غير متحد

٦) أكسيد مغنسيوم MgO غير متحد

### التفاعلات داخل الفرن لتكوين الكلنكر :

١) يتحد الحديد Fe مع أكسيد الألومينيوم  $Al_2O_3$  وأكسيد الكالسيوم CaO مكوناً فيريت

وألومينات رباعي الكالسيوم Tetracalcium Aluminium ferrite :



٢- يتحد أكسيد الألومينيوم المتبقي بعد العملية السابقة مع أكسيد الكالسيوم مكوناً ألومينات

ثلاثي الكالسيوم (Tricalcium Aluminate)  $3CaO \cdot Al_2O_3$

٣- يتحد بعض من أكسيد الكالسيوم المتبقي من الخطوتين السابقتين مع أكسيد

السيليكون  $SiO_2$  مكوناً سيليكات ثنائي الكالسيوم (dicalcium silicate)  $2CaO \cdot SiO_2$

٤- يبدأ أكسيد الكالسيوم المتبقي من الخطوات السابقة مع سيليكات ثنائي الكالسيوم مكوناً

سيليكات ثلاثي الكالسيوم (Tricalcium Silicate)  $3CaO \cdot SiO_2$

٥- لو تبقى أكسيد كالسيوم بعد الخطوات السابقة يبقى كما هو أكسيد كالسيوم حر.

٦- يبقى أكسيد المغنسيوم كما هو بدون اتحاد.

### تأثير درجة الحرارة :

- عندما تكون درجة الحرارة منخفضة يكون الكلنكر في شكل طباشيري لأن التفاعل لم يكتمل وتكون قوة شده ضعيفة.
- بينما عند درجة الحرارة العالية فإن الكلنكر ينصهر ونجد من الصعوبة طحنه.

### أهمية ألومينات ثلاثي الكالسيوم :

ألومينات ثلاثي الكالسيوم هي المركب المسؤول عن شد الأسمنت.

### أهمية سيليكات ثلاثي الكالسيوم :

سيليكات ثلاثي الكالسيوم هي المسؤولة عن القوة الإبتدائية للأسمنت.

### أهمية سيليكات ثلاثي الكالسيوم وسيليكات ثنائي الكالسيوم :

سيليكات ثلاثي الكالسيوم مع سيليكات ثنائي الكالسيوم هما المسؤولان عن القوة النهائية للأسمنت.

ويمكن الإستعانة بالجدول (٢) التالي للحصول على المتراكبات الأساسية الداخلة في الأسمنت بصورة مختصرة :



### جدول (٢) : المترابكات الأساسية الداخلة في الأسمنت

التركيب الشائع	التركيب البنائي	المركب
C <sub>3</sub> S	3CaO.SiO <sub>2</sub> or (Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> )	١- سيليكات الكالسيوم الثلاثية
C <sub>2</sub> S	2CaO.SiO <sub>2</sub> or (Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )	٢- بيتا سيليكات الكالسيوم الثنائية
C <sub>3</sub> A	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> or (Ca <sub>3</sub> AlO <sub>6</sub> )	٣- ألومينات الكالسيوم الثلاثية
C <sub>4</sub> AF	4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> or (Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub> )	٤- الفيراييت

وتشير الرموز في العمود الأخير من الجدول الى ما يلي :

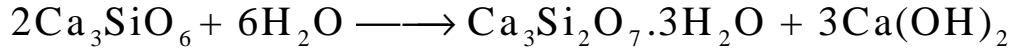


### تفاعلات التيمؤ

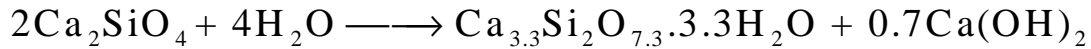
إن تأثير الشد للأسمنت ينتج من تفاعل الماء مع المركبات الموجودة بالأسمنت الأصلي نظراً لأن المركبات الأساسية الناتجة من عملية الحرق تكون غير مائية ومن ثم تصبح غير مستقرة.

أما عند إضافة الماء لها فتماسك نتيجة وجود تفاعلات كيميائية كالتالي:

أ) تفاعل سيليكات الكالسيوم الثلاثية  $C_3S$  مع الماء لتكوين مادة جيلاينية من سيليكات الكالسيوم المائية وبلورات من هيدروكسيد الكالسيوم .

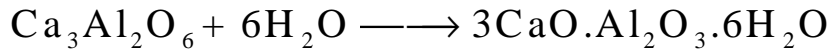


ب) تفاعل بيتا سيليكات الكالسيوم الثنائية  $C_2S$  بصورة مشابهة لما سبق ولكن ببطء وذلك لا نظام جزيئاتها.

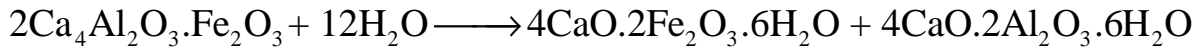


وقد يكون التركيبان البنائيان السابقان غير متطابقين إلا أنهما متشابهان من ناحية التركيب الفيزيائي.

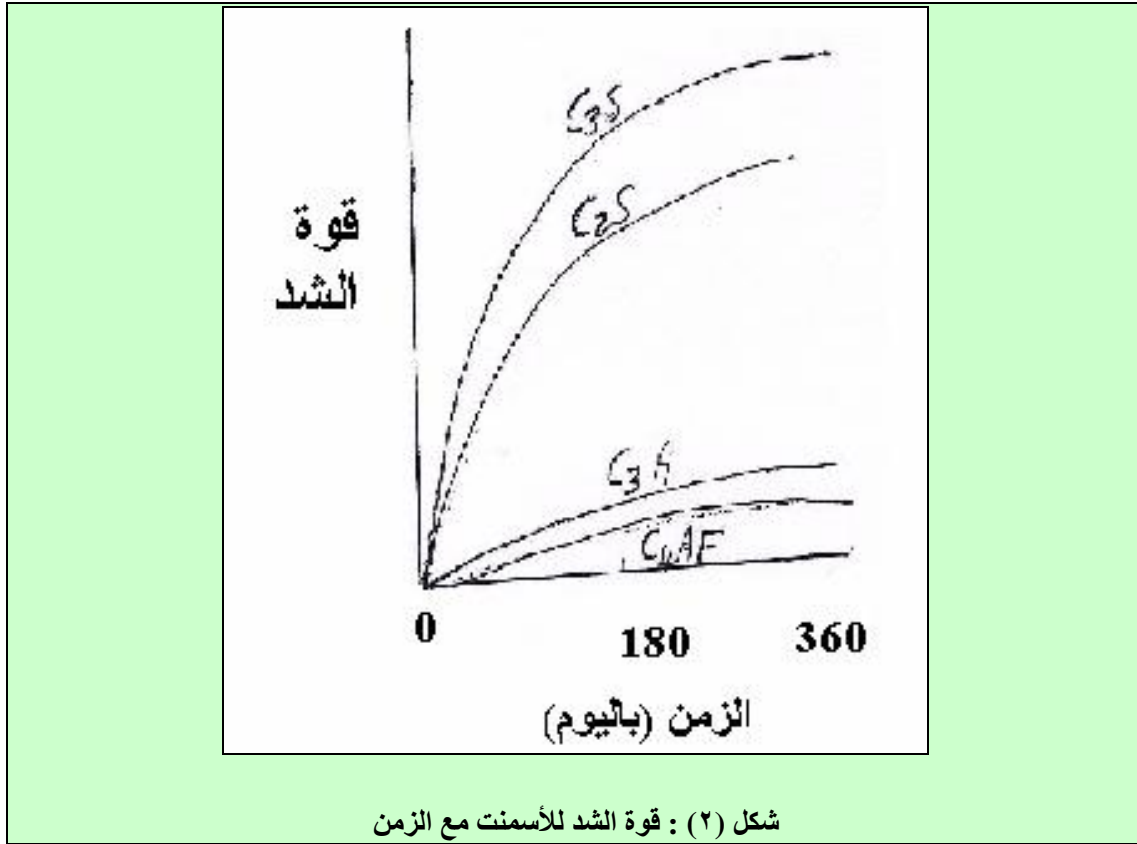
ج) تفاعل ألومينات الكالسيوم الثلاثية  $C_3A$  مع الماء بصورة سريعة مع ارتفاع درجة الحرارة وتكوين بلورات من هيدروكسيد الكالسيوم كما سبق :



د) تفاعل الفيرايت  $C_4AF$  مع الماء والتفاعل سريع أيضاً ويمكن تمثيله كما يلي :



ويمكن تمثيل قوة الشد للأسمنت مع الزمن كما في الرسم البياني التالي (شكل ٢) :



ويلاحظ أن قوة الشد تزداد في حالة  $C_3S$  عن  $C_2S$  ، أما  $C_3A$  ،  $C_4AF$  فإنهما لا يتأثران بصورة ملموسة.

**شد الأسمنت**

هناك نظريتان لتفسير الكيفية التي تتم بها عملية الشد:

**النظرية الأولى :**

تتفصل مكونات جديدة على شكل بلورات ناتجة من تفاعل الماء مع نواتج مكونات الأسمنت مثل تأثير الماء على سيليكات ثلاثي الكالسيوم أو تأثير الماء على ألومينات ثلاثي الكالسيوم وأن قوة الأسمنت ترجع إلى تماسك البلورات المنفصلة.

**النظرية الثانية :**

مواد غروية ناتجة من تأثير الماء على سيليكات ثنائي الكالسيوم : هذه المواد الغروية تحيط بالبلورات المتكونة وتربطها ببعضها البعض وترجع قوة الأسمنت إلى تجمد المادة الغروية.

**الوميض :**

إن تفاعل الأسمنت مع الماء يؤدي غالباً لانطلاق حرارة مع تكوين عجينة الأسمنت التي تتمياً بسرعة وتسمى هذه العملية بالوميض.

**وتصل درجة حرارة الأسمنت مع الماء حوالي :**

• 10 °C في حالة الأسمنت البورتلاندي العادي

- 40 °C إذا استعمل الأسمنت سريع التصلب
- 100 °C إذا استعمل الأسمنت الألوميني.

### أهمية عمليات التميؤ

عمليات التميؤ مهمة جداً في تحديد :

(أ) **المكوث** setting :

وهي تعبر عن الفترة الزمنية التي يستغرقها الأسمنت في التصلب بعد خلطه بالماء وتستمر عدة ساعات.

(ب) **التصلب** Hardening :

وهي تشير الى تصلب الأسمنت في الخرسانة وقد يستغرق ذلك عدة سنوات. لذلك تضاف مواد مناسبة تعمل على إعاقة أو تطويل زمن المكوث على حسب نوعية الإستخدام ومن

أمثلة هذه المواد الجبس  $\text{CaSO}_4$

### تأثير إضافة الجبس $\text{CaSO}_4$

إن الجبس يتفاعل مع ألومينات ثلاثي الكالسيوم مكوناً كبريتات ألومينات الكالسيوم الذي يؤخر الشد وهو مركب (أي كبريتات ألومينات الكالسيوم) ليس له قابلية للشد، لذلك هناك خطورة على الأسمنت في المباني القريبة من مناطق الجبس حيث يحدث تفاعل مع

ألومينات ثلاثي الكالسيوم في الأسمنت في حين نجد المكونات الأخرى للأسمنت مثل سيليكات ثلاثي الكالسيوم وسيليكات ثنائي الكالسيوم لا تتأثر بالجبس.

### خواص الأسمنت :

١ - يتصلب وهو مبلل.

٢) لا يحتاج الى ثاني أكسيد الكربون عند الشد .

٣) لا يذوب في الماء

### العوامل التي تحدد مواصفات الأسمنت :

إن مما يحدد صفات الأسمنت: الوقود المستعمل - درجة نعومة الخامات - درجة حرارة

الحرق - وقت الحرق وطحن الكلنكر الناتج.

وللأسمنت مواصفات طبيعية وميكانيكية مثل الوزن النوعي، والنعومة، وزمن الشد، وقوة

الشد ومقاومة الأسمنت للضغط وثبات الحجم.

## الفصل الحادي عشر/ الكيمياء الصناعية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

جدول (٣) : التركيب الكيميائي للأسمنت

CaO	60-65%
SiO <sub>2</sub>	20-24%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-10%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2-4%
MgO	1-3%
Alkalies	0.5 – 1 %
SO <sub>2</sub>	1 – 2 %

ونسبة المواد غير الذائبة في الأحماض لا تزيد على 1.5 %

### المعايير المائي للأسمنت :

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3} = 1.8 - 2.2$$

فلو زادت النسبة عن ذلك فإن أكسيد الكالسيوم يبقى كما هو ويتحول الى جير مطفاً ويتمدد وتنتج حرارة وهذا يضعف الأسمنت.

ولو قلت النسبة عن ذلك لا تتكون ألومينات ثلاثي الكالسيوم وسيليكات ثلاثي الكالسيوم ويتكون بدلاً منهم ألومينات ثنائي الكالسيوم.

### معايير السليكا (Silica modulus) :

$$\text{Silica modulus} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3} = 2 - 2.5$$

ويجب أن لا تزيد نسبة  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  عن 4 % لأنها لو زادت فإن الحديد يتحد مع الكالسيوم ويكون Calcium Ferrite الذي لا يتصلب.

### معايير الألومينا :

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 1 - 5$$

### أنواع الأسمنت

هناك أنواع عديدة من الأسمنت تختلف من ناحية التركيب عن الأسمنت البورتلاندي ولكنها تشترك جميعاً في خاصية التصلب أو الشد التي يتميز بها الأسمنت بدون استعمال حرارة وكلها تستعمل في أغراض مختلفة وخاصة :

### (أ) الأسمنت البورتلاندي العادي Ordinary Portland Cement

ويستعمل في المنشآت الخرسانية (العادية والمسلحة وسابقة الإجهاد) من أعمدة وأرضيات وأسقف ويستعمل في البلاط وإنشاء الطرق والمطارات وفي المواسير والبلوكات وهو أكثر الأنواع انتشاراً أو استعمالاً.



### (٢) الأسمنت البورتلاندي سريع التصلد High early strength Portland cement

ويسمى سوبر كريت وفيه نسبة سلكات ثلاثي الكالسيوم كبيرة فهو يختلف عن النوع

الأول (أي الأسمنت البورتلاندي العادي):

- في درجة نعومته الكبيرة.
- تصل قوته بعد يوم واحد الى ما ينبغي أن تكون عليه قوة الأسمنت البورتلاندي العادي بعد ثلاثة أيام
- يستعمل الأسمنت البورتلاندي سريع التصلد بدل الأسمنت البورتلاندي العادي في المنشآت الخرسانية التي يتطلب إنشاؤها الحصول على قوة تحمل مناسبة في وقت مبكر أو سرعة الإنجاز أو سرعة فك الدعام لإعادة استعمالها.
- يصنع الأسمنت البورتلاندي سريع التصلد من خامات تحتوي على نسبة كبيرة من أكسيد الكالسيوم مقارنة بالأسمنت البورتلاندي العادي
- يستعمل الأسمنت البورتلاندي سريع التصلد في صناعة الخرسانات الجاهزة.

### (٣) الأسمنت الذي يحتوي على نسبة عالية من أكسيد الألومنيوم

#### High Alumina Cement

وينتج من حرق مخلوط من الحجر الجيري والبوكسيت أو خامة أكسيد الألومنيوم وفيه تصل نسبة ألومينات الكالسيوم الى ٣٥-٤١ % .

- وقوته تصل في ٢٤ ساعة ما تصله قوة الأسمنت البورتلاندي العادي في ٢٨ يوماً.

- وهو مقاوم للكبريتات ولمياه البحر والأحماض.
- وهو مصحوب بارتفاع في درجة الحرارة.
- ويحتوي على نسبة عالية من أكسيد الألومينيوم % 75.
- ولا يحتوي على أكسيد كالسيوم حر.

### استعمال الأسمنت الذي يحتوي على نسبة عالية من أكسيد الألومينيوم:

ويستعمل هذا الأسمنت في: تبطين أفران الصهر- القبو - الأرضيات للأفران - الخرسانة المقاومة للحرارة - تبطين أوعية التفاعلات الكيماوية والمداخن.

### (٤) الأسمنت البورتلاندي الأبيض White Cement

ويستعمل في صناعة البلاط وبياض واجهات المنازل وصناعة البلاط والرخام والحجر الصناعي Synthetic Stone وله جميع خصائص الأسمنت البورتلاندي العادي مع امتيازه باللون الأبيض لأن له خامات خاصة مثل : الكاولين بدلاً من الطينات والرمل الأبيض والحجر الجيري، حيث لا تحتوي خاماته على أكسيد الحديد  $(Fe_2O_3)$  أو يحتوي على نسبة منخفضة جداً عن ما هو عليه في الأسمنت البورتلاندي العادي. وقد يستعمل بلونه الأبيض أو يضاف إليه ألوان للحصول على كافة أنواع الأسمنت الملون في حدود % 10 ألوان.

### (٥) الأسمنت البورتلاندي الحديدي "٣٥" Blast Furnace Slag Cement :

ويصنع هذا النوع من خليط خام الأسمنت البورتلاندي العادي مع خبث الأفران العالية ثم إضافة الجبس بالنسبة المطلوبة، ويطحن الجميع لدرجة نعومة كبيرة. والخبث الناتج من الأفران اللافحة يحتوي كما على نسبة عالية من أكسيد الكالسيوم وأكسيد السليكون وأكسيد الألومينيوم مع أكسيد الحديد والمغنسيوم والكبريت ولذلك يمكن القول على أنه طينات جيرية أو أحجار غير نقية.

- والخبث المحتوي على نسبة أكسيد السيليكون ( $\text{SiO}_2$ ) أكثر من أكسيد الكالسيوم ( $\text{CaO}$ ) يسمى الخبث الحامضي.
- أما إذا زادت نسبة أكسيد الكالسيوم على أكسيد السيليكون يسمى الخبث القاعدي وهو المفضل في صناعة الأسمنت.
- ويتحدد نوع الأسمنت الحديدي بنسبة احتوائه على الخبث. فالأسمنت الحديدي ٣٥ يحتوي على ٢٥% من مكونات الخلطة من الخبث، ٦٥% كلنكر، ٥% جبس.

### استعمالات الأسمنت الحديدي :

الأسمنت الحديدي يقاوم رضخ المياه في المباني القريبة من سطح البحر وخاصة ما كان منها تحت سطح البحر كالبحر عن البترول ومد المواسير التي تنقل البترول عبر المياه وهو أيضاً يقاوم مياه البحر. ونظراً لانهخفاض درجة تميئه فإنه يقلل من احتمالات التشقق في الخرسانة.

والأسمنت الحديدي ضعيف في المقاومة ضد عوامل البري ولذلك لا يصلح للإستعمال للأرضيات التي عليها قوى بري كبيرة.

### ٦) الأسمنت البورتلاندي المقاوم لمياه البحر: Sea Water Cement

ويسمى بالمقاوم للكبريتات (الملوحة) ويصنع بخلط الحجر الجيري بالرمال مع إضافة بيريت الحديد (FeS) ثم طحنها حتى ينتج الكلنكر ويطحن هذا الأخير (الكلنكر) مع إضافة الجبس بالنسبة المطلوبة وهو صالح بصفة خاصة في مقاومة مياه البحر.

### استعمالات الأسمنت البورتلاندي المقاوم لمياه البحر :

يستعمل في المنشآت الخرسانية المعرضة لمياه البحر والأرصفت والموانئ وحوارج الأملاح والمنائر والأحواض الجافة.

### ٧) الأسمنت البورتلاندي للخرانات Low Heat Portland Cement

يمتاز هذا الأسمنت بعدم توليد حرارة مرتفعة أثناء عملية الشد وله أهمية كبيرة في جميع المنشآت التي يقتضي فيها الأمر الى صب كتل ضخمة من الخرسانة مثل الخرسانات والسدود حيث لا ترتفع درجة الحرارة وبالتالي لا يحدث شروخ أو تشققات في الكتل الخرسانية أثناء صبها- وفيه نسبة ألومينات ثلاثي الكالسيوم وسيليكات ثلاثي الكالسيوم قليلة.

#### ٨) أسمنت بورتلاندي مخلوط كرنك Karnac Cement

ويصنع بطحن ٧٠% كلنكر الأسمنت البورتلاندي العادي، ٢٥% رمل، ٥% جبس لدرجة نعومة فائقة وله نفس مواصفات الأسمنت الحديدي وعمل في جمهورية مصر العربية لعوامل اقتصادية وذلك لزيادة الطاقة الإنتاجية للأسمنت بدون زيادة في عدد الأفران مع استعمال بعض الطواحن المعطلة في المصانع وكذلك لتقليل الثمن في المباني والمنشآت.

#### ٩) أسمنت بوزولانا : Puzzolana

وهو عبارة عن مادة طبيعية أو خبث بركاني موجود في إيطاليا - هذه المادة عند إضافة الجير المطفا إليها تكون قادرة على الشد أو التصلب عند إضافة الماء إليها وذلك دون استعمال الحرارة وهو صالح للإستعمال ويعطي نتائج حسنة في الموائى والمباني التي تقترب منها المياه وتصلبه يزداد بمرور الزمن.

#### ١٠) الأسمنت الطبيعي Natural Cement

هناك أنواع طبيعية من الأحجار الجيرية الطينية التي عند حرقها في درجة حرارة مناسبة دون أية معاملة ابتدائية (مثل الخلط والطحن) تعطي أسمنت بعد طحن ناتج الحرق وكان معروفاً عند الرومان واستعملوه في بناء مبانيهم ولذلك يسمى أحياناً الأسمنت الروماني ويستعمل في المنشآت التي تحت الماء والتي تحتاج الى سرعة تصلب.

**(١١) أنواع خاصة من الأسمنت**

وكلها لها صفات خاصة ومكونات وتركيبات واستعمالات خاصة مثل أسمنت سوريل، أسمنت كين، أسمنت الفوسفات، أسمنت السيليكات، أسمنت المقاوم للصدأ أو التآكل.

**ثانياً : الماء****استخدام الماء في الأغراض الصناعية والمدنية**

في هذا الجزء من هذا الفصل سنتطرق للمواضيع التالية :

(١) مقدمة عن الماء وأهميته (٢) المصادر الطبيعية للماء

**(٢) الشوائب الطبيعية الموجودة بالماء :**

(أ) الأملاح الذائبة

(ب) المواد الغروية

(ج) المواد العالقة

(د) الغازات الذائبة

(٤) مواصفات الماء المستخدم في غلايات البخار.

**(٥) طرق معالجة الماء :**

(أ) إزالة عسر الماء

(ب) تنقية الماء.

## الفصل الحادي عشر/ الكيمياء الصناعية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

أ) إزالة عسر الماء ( المعالجة الخارجية والمعالجة الداخلية)

### ١) المعالجة الخارجية لماء الغلايات

أ) التجميع والترسيب والترشيح

ب) طريقة الجير والصودا (الطريقة الباردة والساخنة)

ج) طريقة الزيوليت Zeolite

د) طريقة إنتاج الماء الخالي من الأيونات Demineralization

هـ) طريقة التقطير

و) طرق التجميع مثل تجميع طريقتي الجير والتبادل الأيوني.

### ٢) المعالجة الداخلية لماء الغلايات

أ) المعالجة بأملاح الفوسفات

ب) المعالجة بأملاح الكبريتيت

ج) إضافة الصودا لماء الغلاية "كربونات صوديوم" ( أو إضافة زيت الخروع والمواد

المانعة للرغوة).



(ب) طرق تنقية المياه : المعالجة الصحية للماء لأغراض الاستخدام المنزلي.

### مقدمة

يعتبر موضوع معالجة الماء ذو أهمية بالغة لكلا المهندسين الكيميائيين والصناعيين للأسباب الآتية يتناول موضوع معالجة الماء العديد من المشاكل الكيميائية والهندسية.

(أ) الماء ضرورة أساسية للعديد من العمليات الكيميائية والصناعية.

ويعتبر استخدام الماء في الأغراض المدنية من أكبر استخدامات الماء وعادة تختلف مواصفات هذا الماء على مواصفات الماء اللازم للأغراض الصناعية والتجارية. كما أن نوعية الماء الداخل الى غلايات البخار تعتبر ذات أهمية كبيرة لظروف الأمان في عمليات التشغيل.

### والأغراض الأساسية بالنسبة لتشغيل الغلايات هي :

- أن يظل سطح التسخين نظيفاً من القشور
- منع حدوث التآكل
- استغلال الغلاية بأقصى كفاءة متاحة عن طريق استخدام الماء المناسب والمعالج خارجياً لهذا السبب.

### مصادر الماء :

يعتبر ماء المطر المصدر الأساس للماء وهناك مصادر أخرى للماء مثل المياه السطحية في البحيرات والأنهار والمياه الجوفية كمياه الآبار والينابيع.

### الشوائب الموجودة بالماء :

تحتوي كل المياه على العديد من الشوائب التي تعتمد كميتها ونوعيتها على الظروف التي جمعت فيها هذه المياه، وبالتالي فإن قيمة أي مصدر للماء تعتمد على طبيعته

الجيولوجية وبالتالي فإنه يوجد :

#### (أ) ماء يسر :

وهو الذي يعطي رغوة فورية مع محلول الصابون

#### (ب) ماء عسر :

وهو الذي يعطي رغوة بصعوبة مع محلول الصابون.

وفي العادة فإن الماء العسر يعرف بأنه :

الماء المحتوي على كميات غير مرغوب فيها من أملاح الكالسيوم (Ca) والمغنسيوم

(Mg) الذائبة في الماء إما على صورة أملاح بيكربونات ( $\text{HCO}_3^-$ ) أو كلوريدات ( $\text{Cl}^-$ )

وكبريتات ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) وهذه الأملاح :

- تكون مع محلول الصابون رواسب غير قابلة للذوبان
- كما أنها تؤدي الى ترسب قشور لها معامل توصيل حراري منخفض على أسطح التسخين عند استخدامها في الغلايات.

### أقسام عسر الماء

ينقسم عسر الماء الى :

(أ) عسر مؤقت أو عسر الكربونات ( $\text{CO}_3^-$ )

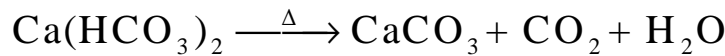
(ب) عسر دائم أو عسر اللاكربونات.

**ما سبب العسر المؤقت للماء؟**

(ج) سبب العسر المؤقت للماء وجود بيكربونات الكالسيوم  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  وبيكربونات المغنسيوم  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ .

**(س) كيف يمكن تخفيض العسر المؤقت للماء مع كتابة المعادلات لذلك؟**

يمكن تخفيض العسر المؤقت للماء الى حد كبير بالغليان حسب المعادلات الكيميائية الآتية:

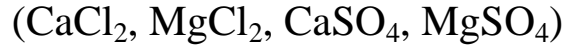


## الفصل الحادي عشر/ الكيمياء الصناعية

إعداد د/ عم بن عبد الله الهزاري

**س) ما سبب العسر الدائم للماء؟**

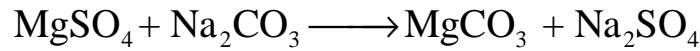
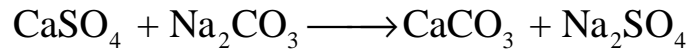
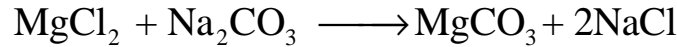
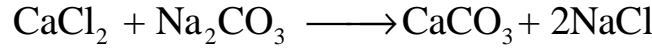
سبب العسر الدائم للماء وجود كلوريدات وكبريتات الكالسيوم والمغنسيوم :



**س) كيف يمكن التخلص من العسر الدائم؟**

يمكن التخلص من العسر الدائم بإضافة الكيماويات مثل كربونات الصوديوم ( $Na_2CO_3$ )

حسب المعادلات الكيميائية الآتية :



حيث  $Na_2CO_3$  تمثل صودا الغسيل.

**أملاح أخرى بالماء :**

بالإضافة الى الأملاح الذائبة في الماء السابق ذكرها والغير مرغوب فيها فإنه يوجد

بالماء كميات مختلفة من أملاح الصوديوم، السليكا، الألومينا، الحديد، والمنجنيز.

**كمية الأملاح في الماء :**

تتراوح الأملاح الكلية الذائبة في الماء من بضع أجزاء في المليون في الماء الناتج عن

الجليد الى عدة آلاف جزء في المليون في الماء المعدني من الينابيع.

## الفصل الحادي عشر/ الكيمياء الصناعية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

### الشوائب الأخرى الموجودة بالماء :

- المواد العالقة غير القابلة للذوبان - المواد العضوية - المواد الملونة - الغازات الذائبة  
مثل ثاني أكسيد الكربون (CO<sub>2</sub>)، والأكسجين (O<sub>2</sub>)، والنتروجين (N<sub>2</sub>) وكبريتيد  
الهيدروجين (H<sub>2</sub>S).

### حساب عسر الماء :

يحسب عسر الماء بمقدار ما يحويه من أملاح مسببة لهذا العسر معبراً عنها جميعها  
ككربونات كالسيوم (CaCO<sub>3</sub>) في كل مليون وحدة ماء.

### وفي العادة فإنه يمكن تقسيم الشوائب الموجودة بالماء الى :

#### (أ) الأملاح الذائبة

مثل :

- بيكربونات (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) وكلوريدات (Cl<sup>-</sup>) وكبريتات (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) الكالسيوم والمغنسيوم



- كلوريد الصوديوم NaCl

- كبريتات الصوديوم Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

- السيليكا

- أملاح الحديد والألومنيوم.

وهذه الأملاح تسبب عسر الماء وهي المسؤولة عن معظم مشاكل التشغيل في غلايات البخار.

ويمكن التخلص من هذه الأملاح بالمعالجة الكيماوية.

### **(٢) المواد الغروية :**

وهذه المواد تكون عادة ذات وزن جزيئي كبير ويمكن التخلص منها بإضافة مواد جيلاتينية مثل هيدروكسيد الحديد وهيدروكسيد الألومينيوم  $Al(OH)_3$ .

### **(٣) المواد العالقة :**

ويمكن فصلها بالترشيح.

### **(٤) الغازات الذائبة :**

مثل ثاني أكسيد الكربون ( $CO_2$ )، الأكسجين ( $O_2$ )، النيتروجين ( $N_2$ )، وكبريتيد الهيدروجين ( $H_2S$ ) ويمكن التخلص منها بالتسخين أو بإضافة مواد كيماوية.

وبصفة عامة عند تناول أنواع الماء اليسر والعسر فإنه يمكن تقسيم الماء وفقاً لنسبة الأملاح الذائبة كما في الجدول (٤).

#### جدول (٤) : تقسيم الماء وفقاً لنسبة الأملاح الذائبة فيه

نوع الماء	نسبة الأملاح الذائبة
ماء يسر	يحتوي على أقل من ١٠٠ جزء في المليون أملاح ذائبة.
ماء متوسط العسر	يحتوي من ١٠٠ – ٢٠٠ جزء في المليون أملاح ذائبة.
ماء عسر	يحتوي على ٢٠٠ – ٥٠٠ جزء في المليون أملاح ذائبة.
ماء سلمى	يحتوي على أكثر من ٥٠٠ جزء في المليون أملاح ذائبة.

#### مواصفات الماء المستخدم في الغلايات

تعتبر المكونات الآتية غير مرغوب في وجودها في ماء الغلايات وبالتالي يجب ألا توجد هذه المكونات أصلاً في الماء المستخدم في غلايات البخار أو تقلل إلى أدنى تركيز ممكن

#### وهذه المواد هي: المواد والغازات الذائبة :

مثل الأحماض الحرة – الأكسجين الذائب – حامض الكربونيك الحر – الأمونيا الحرة أو أملاح الأمونيوم (النشادر).

#### أ) المواد الصلبة القابلة للترسيب :

حيث أن ترسبها على سطح الغلايات يقلل من معامل انتقال الحرارة مثل الشوائب الميكانيكية، المواد العضوية، والمواد المسببة للقشور.

**ج) المواد العالقة :**

حيث أن هذه المواد تعمل كمادة رغوية بالغليان، كذلك فإن السليكا وحامض السيليسيك غير مرغوب في وجودهما.

كما أن قلوية الماء الداخل الى الغلاية يجب أن تظل في حدود (pH) من (9.5 – 11) وينبغي أن يكون الماء الداخل الى الغلاية خالياً من الزيوت والشحوم حيث أن وجود كميات صغيرة منها يمكن أن يسبب خطورة كبيرة في الغلايات الحديثة ذات الأنابيب.

**طرق معالجة الماء**

تعتمد عمليات تنقية وتيسير الماء أساساً على الغرض الذي سوف يستخدم فيه هذا الماء بعد ذلك،

**الهدف من عملية التيسير Softening :**

تهدف عملية التيسير (Softening) إلى إزالة أو خفض عسر الماء.

**الهدف من عملية التنقية Purification :**

عملية التنقية (Purification) تهدف الى التخلص من المواد العضوية والكائنات الدقيقة الموجودة بالماء.



ويمكن الوصول الى تيسير وتنقية الماء بعدة طرق. وفي العادة فإن كل صناعة يكون لها ظروف تشغيل خاصة فمثلاً عمليات الغسيل تتطلب ماءً درجة عسره صفراً .

#### (س) علل : عملية الغسيل تتطلب ماءً درجة عسره صفراً.

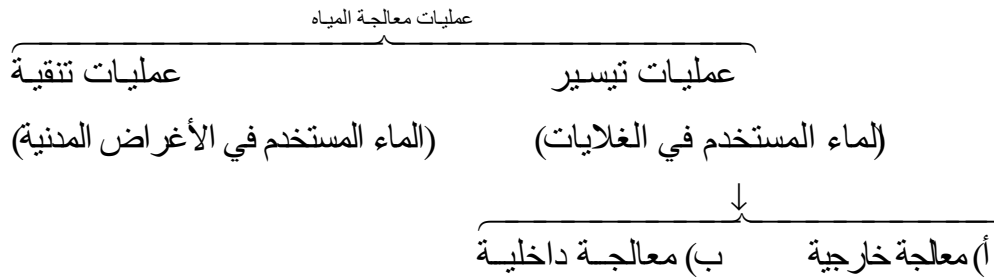
- لمنع ترسيب أملاح الكالسيوم والمغنسيوم الغير قابلة للذوبان على الملابس.
- وجود أملاح الكالسيوم والمغنسيوم يؤدي الى عمليات ترسيب غير مرغوب فيها في عمليات تجهيز وصبغة الأقمشة وفي صناعة الورق.
- أيضاً يؤدي وجود هذه الأملاح الى تكون القشور في الغلايات.

#### والعمليات المعتادة التي تجري على الماء الداخل الى غلايات البخار تتضمن :

- (أ) عمليات التجميع والترسيب والترشيح.
- (ب) طريقة الجير والصودا (الباردة والساخنة)
- (ج) طريقة الزيوليت Zeolite
- (د) المبادلات الأيونية للتخلص من الأيونات الموجبة والسالبة والتي تعطي ماء خالياً من الأيونات.
- (هـ) طريقة التقطير.
- (و) تجميع طريقتين مثل تجميع طريقتي الجير والتبادل الأيوني أو غير ذلك.

### وبصفة عامة فإن اختيار الطريقة المناسبة يعتمد على :

- تركيب الماء المستخدم
- على ظروف العمليات الصناعية المطلوب استخدام هذا الماء فيها.
- وتسمى عملية معالجة الماء قبل دخوله الى الغلاية بالمعالجة الخارجية.
- ولا يعني عمل المعالجة الخارجية للماء أنه بالضرورة لن يتكون أي نوع من القشور بالغلاية حيث أن الماء المتكثف الراجع الى الغلاية ربما يحتوي على بعض الشوائب المسببة لتكون القشور. وبالتالي فإنه يضاف الى الماء داخل الغلاية فوسفات الصوديوم ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) وكبريتيت الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) من أجل:
- ترسيب أي بقايا عسر موجودة أو أي شوائب في الماء المتكثف الراجع
- تقليل صدأ الغلاية.
- وتسمى هذه العملية بالمعالجة الداخلية.
- وبالتالي فإن :



أ) **في المعالجة الخارجية** يتم التخلص من المواد المسببة للقشور وللتآكل تخلصاً تاماً

بقدر الإمكان قبل دخول الماء الى الغلاية.

ب) **في المعالجة الداخلية** يتم حقن الماء داخل الغلاية بمواد مختلفة بهدف التفاعل مع

المواد المسببة لعسر اللاكربونات وتقليل القابلية لتكوين القشور والتآكل داخل الغلاية.

وفي معظم الأحوال فإن الماء يجري معالجته بكلتا الطريقتين (معالجة خارجية ومعالجة

داخلية).

### طرق تيسير الماء

#### أولاً/ المعالجة الخارجية للماء

#### أ) عمليات التجميع والترسيب والترشيح :

تتم هذه العمليات إما :

- بصورة مستقلة
- أو مع طريقة الجير والصودا
- أو مع طرق المعالجة الأخرى.

هدف عملية التجميع والترسيب والترشيح

من الأهداف الأساسية لهذه العملية التخلص من المواد العالقة.

### س) كيف تجرى عملية التجميع والترسيب والترشيح ؟

تجري عمليات التجميع والترسيب في أحواض أو خزانات كبيرة حسب كمية الماء المعالجة. والمواد المجمعة المستخدمة تكون عادة كبريتات الحديد أو كبريتات

الألومنيوم  $(Al_2(SO_4)_3)$  أو ألومينات الصوديوم أو الجير  $Ca(OH)_2$

### ترشيح الماء البارد والساخن:

- يرشح الماء البارد باستخدام مرشحات الزلط والرمل
- أما الماء الساخن فيتم ترشيحه في مواد ذات درجة ذوبانية أقل مثل كربونات الكالسيوم وكربونات المغنسيوم.

### ب) طريقة الجير والصودا

يمكن استخدام هذه الطريقة بطرق عديدة حيث يستخدم الجير المطفأ  $(Ca(OH)_2)$  بمفرده أو مع الصودا (كربونات الصوديوم  $Na_2CO_3$ ) لإزالة عسر الماء.

### وتنقسم التطبيقات الحديثة لهذه الطريقة الى :

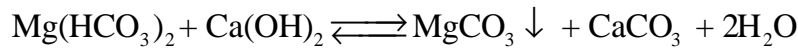
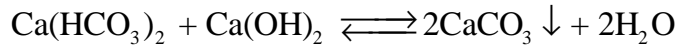
١- طريقة الجير والصودا الباردة.

٢- طريقة الجير والصودا الساخنة.

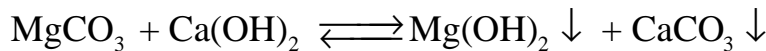
س) كيف يتم التخلص من أيوني الكالسيوم ( $Ca^{2+}$ ) والمغنسيوم ( $Mg^{2+}$ )، موضحاً إجابتك بالمعادلات؟

- يتم التخلص من أيون الكالسيوم ( $Ca^{2+}$ ) الموجود في الماء العسر بترسيبه على صورة كربونات الكالسيوم ( $CaCO_3$ )
- أما أيون المغنسيوم ( $Mg^{2+}$ ) فيرسب على صورة هيدروكسيد مغنسيوم ( $Mg(OH)_2$ ) والمعادلات التي توضح ذلك :

**أ) عسر الكربونات :**



**وحيث أن كربونات المغنسيوم تذوب الى حد ما فإنه يحدث :**



**ونسنتج مما سبق :**

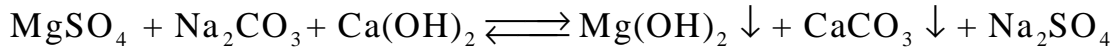
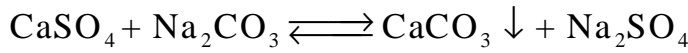
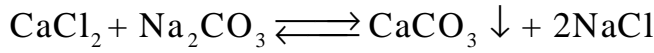
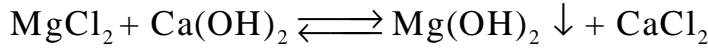
١- كل وحدة كالسيوم على صورة بيكربونات كالسيوم ( $Ca(HCO_3)_2$ ) تحتاج الى جم

جزئي واحد من الجير  $Ca(OH)_2$

٢- كل وحدة مغنسيوم على صورة بيكربونات مغنسيوم ( $Mg(HCO_3)_2$ ) تحتاج الى ٢

جم جزئي من الجير.

### ب) عسر اللاكربونات :



### ونستنتج من ذلك :

١- كل وحدة أملاح كالسيوم تحتاج الى جم جزئى واحد من كربونات الصوديوم.

٢- كل وحدة أملاح مغنسيوم تحتاج الى ١ جم جزئى كربونات صوديوم + ١ جم جزئى

من الجير  $\text{Ca(OH)}_2$

### (١) طريقة الجير والصودا الباردة:

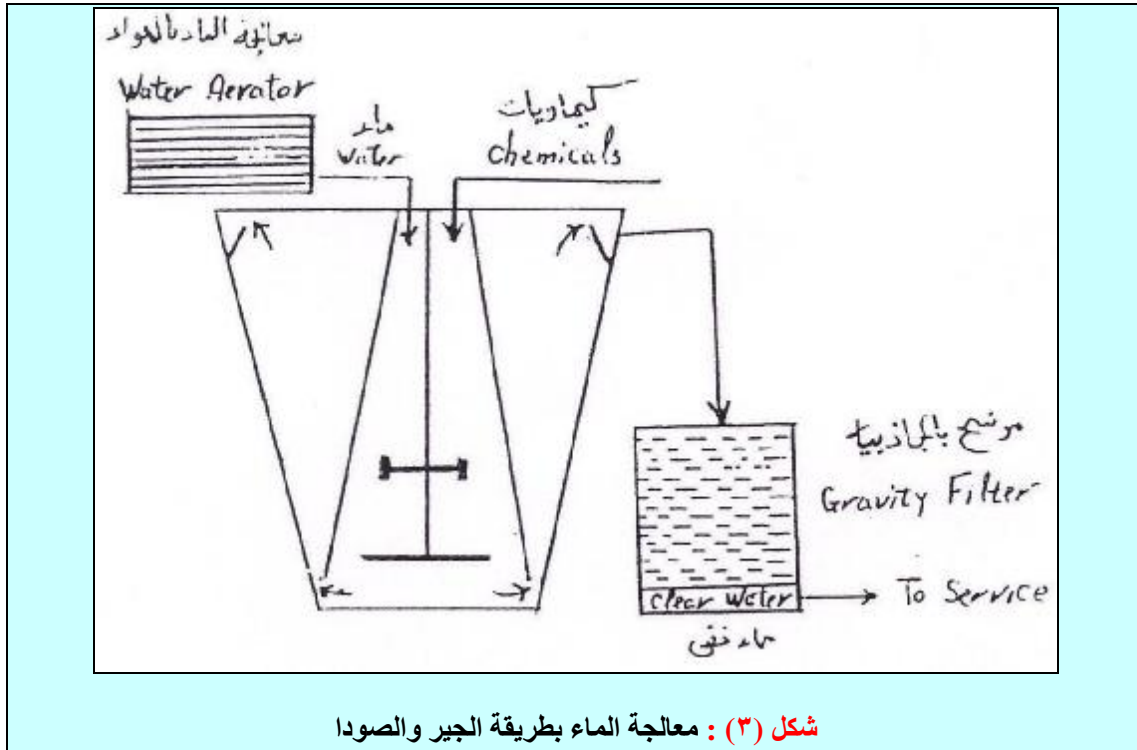
هدف هذه الطريقة :

تستخدم هذه الطريقة أساساً للتخلص جزئياً من عسر الماء وتقلل هذه الطريقة من عسر الماء الى حوالي ٣٥ جزء في المليون.

### خطوات طريقة الجير والصودا الباردة :

تتلخص هذه الطريقة في إضافة كمية كافية من الجير الى الماء المطلوب معالجته ويتكون في هذه الطريقة راسب ناعم دقيق لا يمكن ترشيحه أو ترسيبه بسهولة، ولذلك

تضاف مادة مجمعة مثل كبريتات الألمينيوم ( $Al_2SO_4$ ) أو ألومينات الصوديوم أو كبريتات الحديدوز ( $FeSO_4$ ).



شكل (٣) : معالجة الماء بطريقة الجير والصودا

### الخطوات :

- يدخل الماء والكيمياويات الى الغرفة الصغيرة المزودة بقلاب لتحسين عملية الخلط
- بعد ذلك يمر الماء من الغرفة الصغيرة الى الغرفة الكبيرة الذي تتسع مساحة مقطعه بسرعة - وكنتيجة لانخفاض سرعة الماء عند مروره بالغرفة الكبيرة فإننا نحصل على منطقة تتساوى فيها معدل سرعة الترسيب مع معدل سرعة دخول الماء، وأعلى هذه المنطقة نحصل على ماء رائق.

- يؤخذ الماء الرائق من أعلى هذه الغرفة ويرشح بطريقة متقطعة
- كما أن الراسب المتكون يتم سحبه باستمرار من منطقة الترسيب.
- كما أن جزءاً من هذا الراسب تتم إعادته الى الغرفة الأولى للمساعدة في عملية ترسيب المواد العالقة وباقي الراسب يتم التخلص منه.
- وفي طريقة الجير والصودا القديمة فإنها كانت تتم بطريقة متقطعة Batch أما الوحدات الحديثة فإن معظمها يعمل بطريقة مستمرة حيث :
- يدخل الماء والكيمواويات اللازمة الى خزان كبير مزود بقلاب بطيء السرعة
- وبعد التقليب جيداً يوقف القلاب ويسمح بترسيب المواد المتكونة.
- ويمر الماء بعد ذلك بمرشحات الرمل حسب الضرورة.
- ولعمل هذه الطريقة بشكل مستمر يستخدم خزانان بحيث يكونان على التناوب أحدهما يعطي ماء معالجاً والآخر تتم فيه عملية المعالجة.
- ونتيجة لاستعمال طريقة الجير والصودا الباردة يمكن التخلص الجزئي من عسر الماء بما يناسب الأغراض المدنية ولمعالجة الماء المستخدم في عمليات التبريد حيث يخشى تكون رواسب من بيكربونات الكالسيوم  $Ca(HCO_3)_2$  وللماء المستخدم في صناعة الورق حيث يسبب وجود بيكربونات الكالسيوم  $Ca(HCO_3)_2$  متاعب في عمليات التصنيع.



### ٢) طريقة الجير والصودا الساخنة:

س) ما الفرق بين طريقة الجير والصودا الساخنة وطريق الجير والصودا الباردة؟

ج) تختلف طريقة الجير والصودا الساخنة عن طريقة الجير والصودا الباردة أساساً في:

- أن الطريقة الساخنة تجري في درجات حرارة مرتفعة عادة قرب درجة الغليان.
- حسب القاعدة المعروفة من أن سرعة التفاعل الكيميائي تتضاعف لكل ارتفاع مقداره  $10^{\circ}\text{C}$  في درجة الحرارة، وعليه فإن التفاعلات الكيميائية تحدث في الطريقة الساخنة أسرع مئات المرات عنها في الطريقة الباردة.
- في الطريقة الباردة فإنه يلزم (2 – 3 hours) لإتمام عمليات التجميع والترسيب في حين أنه يلزم 15 Minutes فقط في الطريقة الساخنة لنفس الغرض.
- الراسب المتكون في الطريقة الساخنة يكون حجم حبيباته أكبر كما أن ارتفاع درجة حرارة الماء يقلل من لزوجته ويسهل من عملية تجميع الراسب المتكون وبالتالي فإنه على عكس الطريقة الباردة لا توجد حاجة لإضافة مادة مجمعة.
- كذلك تختلف الطريقة الساخنة عن الطريقة الباردة في أنه لا يلزم إضافة جير لترسيب ثاني أكسيد الكربون في الطريقة الساخنة حيث أنه يتم التخلص منه في عملية التسخين وقبل إضافة الكيماويات. وبالتالي فإن أجهزة إزالة العسر في الطريقة الساخنة تكون أقل في الحجم عنها في الطريقة الباردة لنفس كمية الماء المطلوب معالجتها.

- ونلاحظ أنه توجد تطبيقات عديدة للطريقة الباردة حيث يمكن استخدام كيماويات مختلفة لإنتاج أنواع عديدة من الماء المعالج في حين أنه في الطريقة الساخنة والتي تستخدم أساساً في معالجة الماء الداخل الى الغلايات فإنه لا تجري معالجة جزئية وإنما تجري معالجة كاملة للماء وتضاف الكميات الكافية من الكيماويات لتحويل كل الكالسيوم الى كربونات كالسيوم ، وكل المغنسيوم الى هيدروكسيد مغنسيوم. وبالإضافة الى ذلك يضاف عادة زيادة صغيرة من كربونات الصوديوم.
- الأجهزة المستخدمة في معالجة الماء بالطريقة الساخنة تكون عادة من النوع المستمر وتستهلك لإزالة عسر الماء الداخل الى الغلايات حيث يتم التحكم في ظروف التشغيل بحيث ينتج ماء معالج لا يحتوي على أيونات هيدروكسيد (OH<sup>-</sup>) ويحتوي أقل ما يمكن أيونات الكربونات (CO<sub>3</sub><sup>-</sup>)
- المرشحات المستخدمة في طريقة الجير والصودا الساخنة مصنوعة من الصلب وتعمل بالضغط .  
وفي العادة فإن ماء التغذية وخاصة في الغلايات التي تعمل تحت الضغط المرتفع فإنه يتم معالجته داخلياً وذلك بإضافة فوسفات الصوديوم (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) الى الماء بعد معالجته بطريقة الجير (Ca(OH)<sub>2</sub>) والصودا الساخنة (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) وذلك لتيسير الماء تماماً.

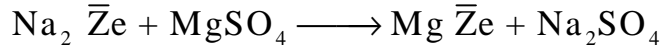
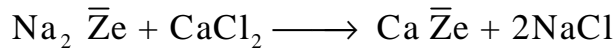
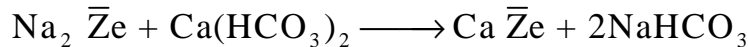
### ج) طريقة الزيوليت :

تعتبر هذه الطريقة أهم طرق تيسير الماء. ويطلق اسم الزيوليت على مادة سيليكات الصوديوم والألومنيوم المائية المحتوية على أيونات صوديوم أو بوتاسيوم قابلة للإحلال.

وتركيب الزيوليت هو :  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ويمكن تمثيله اختصاراً بالرمز  $\text{Na}_2 \text{Ze}$ .

### طريقة معالجة الماء بالزيوليت :

وفي عملية إمرار الماء العسر على الزيوليت فإن أيونات الكالسيوم ( $\text{Ca}^{2+}$ ) والمغنسيوم ( $\text{Mg}^{2+}$ ) الموجودين في الماء يحل محلها أيونات الصوديوم ( $\text{Na}^+$ ) الموجود في الزيوليت حسب المعادلات التالية :



### استرجاع زيوليت الصوديوم ( $\text{Na}_2 \bar{\text{Ze}}$ ) :

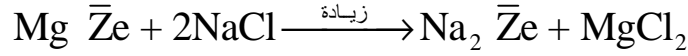
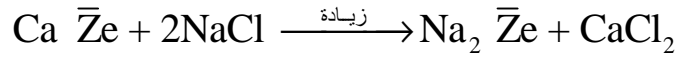
عندما يتحول الزيوليت تماماً الى زيوليت كالسيوم ( $\text{Ca} \bar{\text{Ze}}$ ) وزيوليت مغنسيوم ( $\text{Mg} \bar{\text{Ze}}$ ) فإنه

يمكن استرجاعه الى زيوليت صوديوم ( $\text{Na}_2 \bar{\text{Ze}}$ ) بمعالجته بزيادة من محلول تركيزه 10

% كلوريد صوديوم ( $\text{NaCl}$ ) ( ٣ أمثال الكمية النظرية المطلوبة) حسب المعادلات التالية

## الفصل الحادي عشر/ الكيمياء الصناعية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري



والماء الناتج عن المعالجة بالزيوليت يحتوي عملياً على صفر درجة عسر.

### أنواع الزيوليت :

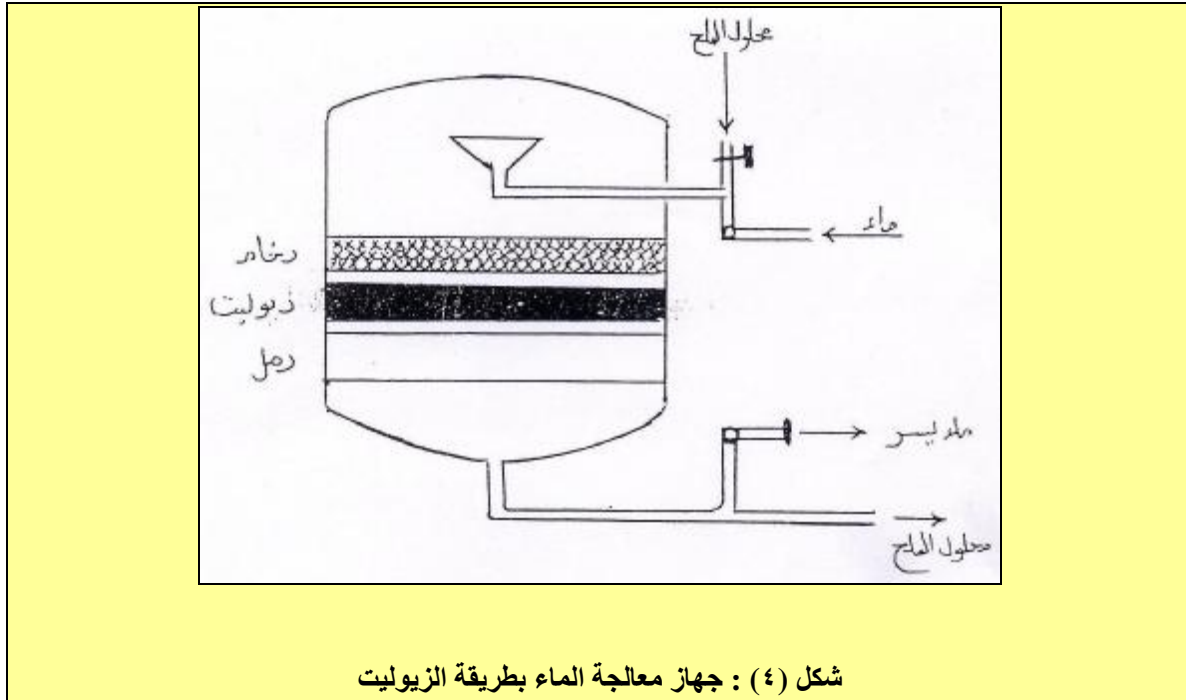
#### (١) النوع الطبيعي :

ويؤخذ من الرمل الطبيعي الأخضر. وهذا النوع له طاقة تبادل ٢٠٠ - ٣٠٠ جم لكل قدم مكعب (ft<sup>3</sup>).

#### (٢) النوع الصناعي :

ويحضر بصهر فلبسار، طفلة، كربونات صوديوم (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ثم معالجة ناتج الصهر بالماء.

وهذا النوع من الزيوليت (أي الزيوليت الصناعي) له قوة تبادل أكبر من النوع الطبيعي حيث تبلغ طاقة التبادل له من ٥٠٠ - ٨٠٠ جم لكل قدم مكعب.



### (د) الجمع بين طريقتي الجير والزيوليت

في هذه الطريقة يتم تخفيض عسر البيكربونات بواسطة الجير المطفأ وإضافة جرعة صغيرة من مادة مجمعة في جهاز إزالة العسر بطريقة الجير والصودا الباردة. ويتم تخفيض الأس الهيدروجيني (pH) للماء الناتج بإضافة كمية صغيرة من حامض الكبريتيك ( $H_2SO_4$ ) ثم يمرر الماء بعد ذلك على الزيوليت حيث يتم التخلص من كل من بقايا عسر البيكربونات وجميع عسر اللاكربونات.

**ويمكن القول بصفة عامة أنه يمكن التخلص من :**

- عسر البيكربونات باستخدام الجير بتكاليف بسيطة بالمقارنة باستخدام الزيوليت.
- عسر اللاكربونات باستخدام الزيوليت أرخص عن استخدام الجير.

- الجمع بين طريقتي الجير والزيوليت يعطي وفراً كبيراً في التكاليف خاصة للماء المحتوي على نوعي العسر وتكون نوعية الماء الناتج في هذه الحالة ممتازة.

### (هـ) طريقة التخلص من الأيونات (طريقة تحضير الماء الخالي من الأيونات)

تستخدم في هذه الطريقة الراتنجات.

#### (س) عرف الراتنجات؟

الراتنجات (المبادلات الأيونية) هي مواد عضوية تستعمل لإزالة الأملاح كلية من الماء العسر.

#### أقسام الراتنجات :

تنقسم الراتنجات الى : (١) مبادلات كاتيونية (٢) مبادلات أنيونية

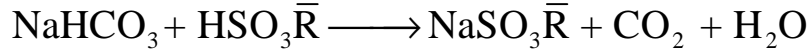
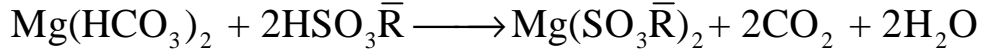
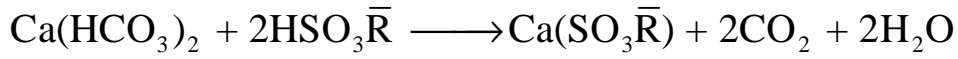
#### (١) المبادلات الكاتيونية :

تعريفها :

المبادلات الكاتيونية هي مواد عضوية تحتوي على مجموعة سلفونات نشطة ( $\text{HSO}_3$ ) تحتوي على أيون الهيدروجين ( $\text{H}^+$ ) القابل للإحلال.

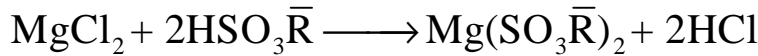
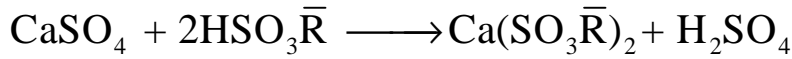
#### استخدام المبادلات الكاتيونية :

يستخدم هذا النوع من المبادلات للتخلص من الكاتيونات (الأيونات الموجبة) من الماء وفق المعادلات التالية :



والحامض المتكون في هذه الحالة هو حامض الكربونيك  $\text{H}_2\text{CO}_3$  الذي يتحلل ويمكن التخلص منه بسهولة.

أما الكبريتات والكلوريدات فتتفاعل حسب المعادلات الآتية :



**صفة الماء الناتج في هذه الحالة :**

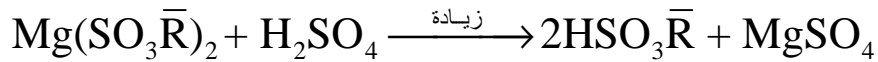
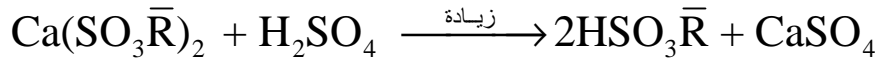
والماء الناتج في هذه الحالة يكون حامضياً وهو غير مطلوب ولا يصلح لكثير من الإستخدامات.

**س) كيف يتم معالجة هذا الماء الحامضي قبل استخدامه؟**

- يعادل هذا الماء بواسطة إضافة القلويات قبل استخدامه.
- وفي حالة إذا كان المطلوب ماءً خالياً من الأيونات فإن الماء الناتج يمرر على مبادل أنيوني وهي راتنجات من النوع الذي يحتوي على مجموعة الأمين  $(-\text{NH}_2)$  ،  
 $(\text{H}_2\text{N}-\text{R})$ .

**(س) كيف يمكن استرجاع المبادلات الكاتيونية بعد الإستخدام؟ وضح بالمعادلات.**

يتم استرجاع المبادلات الكاتيونية بتحويلها جميعاً الى أملاح الكالسيوم والمغنسيوم باستخدام ( % 0.4 – 0.5 ) حامض كبريتيك عياري (1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) أو حامض هيدروكلوريك ٢ عياري (2 N HCl) حسب المعادلات الآتية :

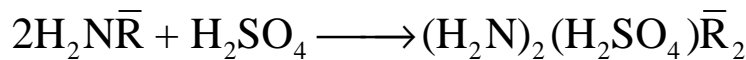
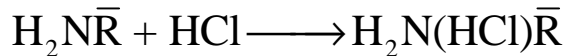


وهذه الراتنجات لها طاقة تبادل كبيرة تصل الى ١٢٠٠ جم لكل قدم مكعب.

## ٢) المبادلات الأنيونية :

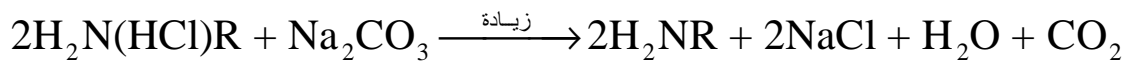
**تعريفها :**

المبادلات الأنيونية عبارة عن مواد عضوية تحتوي على مجموعة أمين نشطة (مجموعة قاعدية) ويكون التفاعل حسب المعادلات الآتية :



**(س) كيف يتم استرجاع المبادلات الأنيونية بعد استخدامها؟ وضح بالمعادلة.**

استرجاع المبادلات الأنيونية يتم باستخدام محلول كربونات الصوديوم (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) أو هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) :

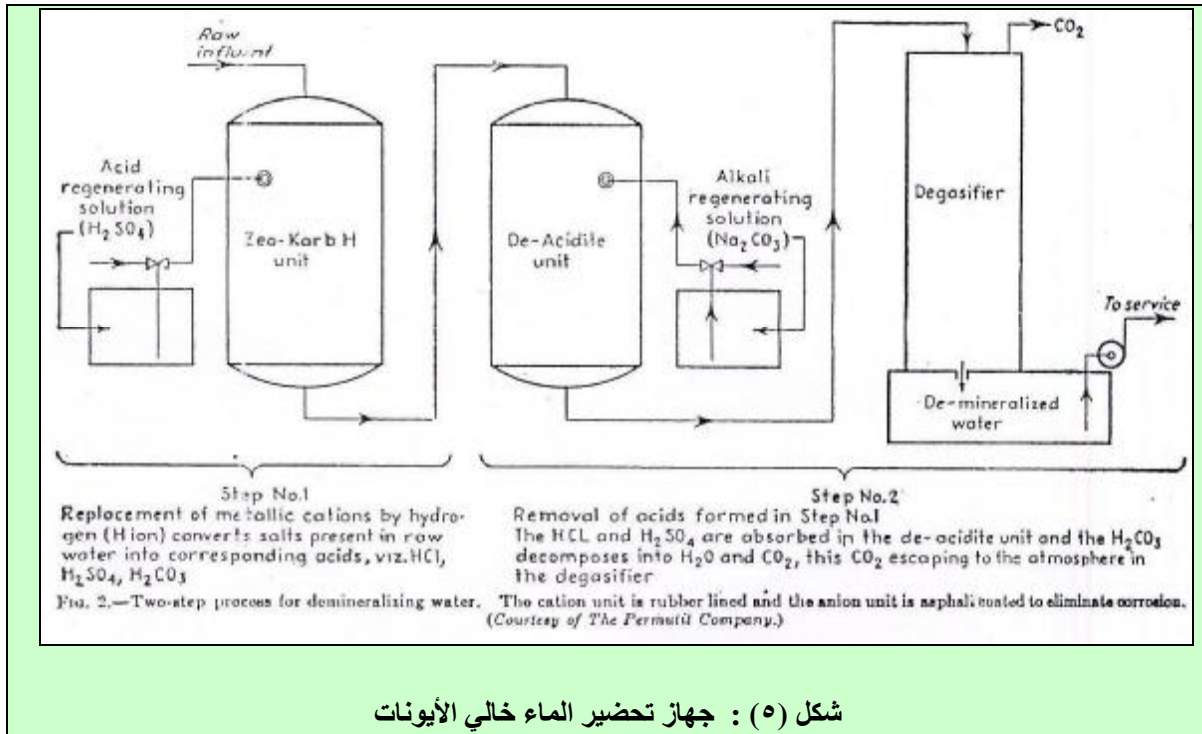




## أهمية المعالجة بالمبادلات الكاتيونية والأنيونية :

المعالجة الثنائية بالمبادلات الكاتيونية والأنيونية تعطي ماء خالياً من الأيونات وليس فقط ماء يسر.

والطريقة الأخرى الوحيدة للتخلص من الأيونات الموجودة بالماء هي التقطير.



## (و) التقطير

نلاحظ أن كلا من الماء الخالي من الأيونات والماء المقطر ينبغي أن يتم استخدامهم في

أنواع خاصة من الأنابيب (علل) منعاً لذوبان أي أجزاء صغيرة من المعدن في حالة

استخدام الأنابيب العادية.

ويستخدم عادة أنابيب من القصدير الأسود (طريقة قديمة) وحديثاً تستخدم أنابيب عديد كلوريد الفينيل (PVC (Poly Vinyl Chloride).

### ثانياً : المعالجة الداخلية للمياه

#### طريقة المعالجة الداخلية :

تعتمد المعالجة الداخلية لماء الغلايات على تثبيت تركيز بعض المواد الكيميائية في الماء داخل الغلاية لترسيب أي بقايا عسر أو مواد غير مرغوب فيها ولتقليل عملية التآكل داخل الغلاية.

اختلاف المواد الكيميائية المستخدمة في المعالجة الداخلية :

ويلاحظ أن نوعية وكمية المواد الكيميائية المستخدمة في المعالجة الداخلية تختلف باختلاف خواص الماء الداخل الى الغلاية وبناتج عمليات تشغيل الغلاية.

#### أهم الكيماويات المستخدمة في المعالجة الداخلية هي :

(١) فوسفات الصوديوم  $\text{Na}_3\text{PO}_4, \text{Na}_2\text{HPO}_3, \text{NaH}_2\text{PO}_4$

(أحادي وثنائي وثلاثي فوسفات الصوديوم) ويستخدم لترسيب الأيونات المسببة للعسر وتكوين رواسب فوسفاتية يسهل التخلص منها.

#### ٢) كبريتيت الصوديوم $\text{Na}_2\text{SO}_3$ :

ويساعد في التخلص من الأكسجين الذائب بالماء وهي عملية ضرورية لتلافي تآكل الغلاية خاصة في الغلايات الحديثة التي تعمل تحت ضغط وحرارة مرتفعين.

#### ٣) كربونات الصوديوم $\text{Na}_2\text{CO}_3$

وتستخدم لكي:

- تعطي الماء درجة قاعدية مناسبة
- ولمنع تكوين قشور كبريتات الكالسيوم
- كما أنها تساعد في تأخير تكوين قشور السليكا.

### تنقية المياه

#### تنقية المياه للأغراض المدنية (التعقيم أو الكلورة) :

تعنى هذه العملية أساساً التخلص من المواد العضوية والكائنات الدقيقة الضارة بالصحة من الماء حتى يناسب الأغراض المدنية (كالشرب).

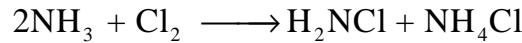
ويكفي عادة لهذا الغرض :

- إجراء عمليات تجميع – ترشيح خلال مرشحات رمل أو مرشحات فحم صلب
- ثم الأكسدة بإمرار الهواء للتخلص من المواد العضوية.

- ويتم معالجة الماء الناتج بغاز الكلور لا احتياجات الصحة.
- كما أن الكلور أمين ( $H_2NCl$ ) يستخدم أحياناً بدلاً من الكلورة وقوة تعقيمه كبيرة

### طريقة تحضير الكلور أمين :

يتم تحضير الكلور أمين في الماء نفسه بتغذية الماء بالكلور والنشادر حسب التفاعل :



### أهمية المعالجة بالكلور أمين :

تعطي المعالجة بالكلور أمين ماءً أفضل صحياً وأفضل مذاقاً.

### عملية التعقيم للماء :

تعتبر عملية التعقيم أو الكلورة من العمليات الضرورية للقضاء على البكتيريا الضارة.

### طريقة التعقيم للماء :

تتلخص هذه العملية في إضافة الكلور الى الماء :



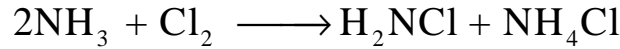
### أهمية إضافة حمض الهيپوكلوروز ( $HOCl$ ) الناتج من إضافة الكلور الى الماء :

يعتقد أن حامض الهيپوكلوروز ( $HOCl$ ) الناتج من الكلورة هو النشط كيميائياً المسؤول عن التعقيم. ويمكن اختبار الماء الناتج باستخدام اختبار البكتيريا للتأكد من كفاءة التعقيم.

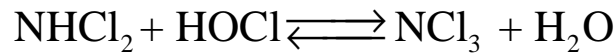
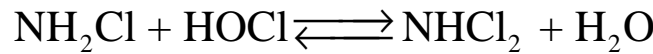
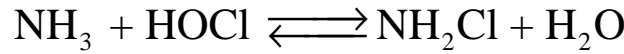
وكما سبق أنه يفضل إضافة كلوريدات الأمين بدلاً من الكلور مباشرة نظراً لاحتوائها على الأخير.

### وتتضر كلوريدات الأمين إما ب :

(أ) إضافة الكلور للأمونيا كما سبق :



(ب) أو بتفاعل الأمونيا على حمض الهيپوكلوروز لإعطاء أحادي وثنائي وثلاثي كلوريدات الأمين على الترتيب كما يلي :

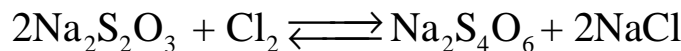
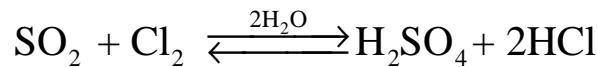


وتشير هذه التفاعلات الى إمكانية الحصول على حمض HOCl الفعال لقتل البكتيريا.

طريقة التخلص من الكلور الزائد :

يمكن التخلص من الكلور الزائد إما بإضافة ثاني أكسيد الكبريت ( $\text{SO}_2$ ) أو ثيوكبريتات

الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) ويفضل الأخير:



### ثالثاً: البترول الخام

#### مقدمة

يطلق مصطلح البترول الخام على مخاليط الهيدروكربونات السائلة (الهيدروكربونات هي مركبات تتكون فقط من كربون C وهيدروجين H) والمركبات المتعلقة بذلك والتي يمكن تصعيدها في أنابيب آبار النفط إما :

• تحت الضغط الموجود في حقل النفط

• أو بالضغط الآلي

• أو بضغط الغاز الخارجي.

ويستثنى من التعريف السابق بعض صور الهيدروكربونات مثل الغاز الطبيعي والغاز المصاحب وكذلك تلك التي تكون عادة سوائل متطايرة نسبياً وتسمى مكثفات الغاز.

وتتميز مكثفات الغاز بإمكانية تبخيرها كلية، بينما لا يتبخر البترول الخام لاحتوائه على بعض المركبات ذات الأوزان الجزيئية العالية التي تبقى بعد التقطير وتسمى البواقي.

ويكون النفط الخام بعد فصل الغازات عنه في صورة سائلة في درجة حرارة الغرفة أو

أعلى قليلاً وتتراوح كثافته بين و 0.780 - 1.000 Kg/L عند 15 °C

### منشأ البترول الخام

اغلب النظريات المتعلقة بمنشأ النفط تفترض منشأ نباتياً قريب الشبه بتكون الفحم الحجري. ومن الناحية النظرية يمكن تحويل كل المواد العضوية الى نפט تحت ظروف مناسبة. وهناك أيضاً اتفاق عام بأن البترول تكون من مواد عضوية قرب السواحل وفي وجود رواسب بحرية، في شحة من الأكسجين، وفي وجود معادن تحولت تحت الضغط الشديد ومع الزمن الى الحجر الجيري والدولوميت والحجر الرملي وصخور مشابهة. ولعل تركيز المادة العضوية ليس كبيراً في الترسبات الأساسية ولكن الغاز والسوائل النفطية ربما هاجرت وتجمعت في مكامن مناسبة لتجمعها. وخلال أحقاب من الزمن ربما تحولت الكربوهيدرات والبروتينات بفعل البكتيريا تاركة الزيوت الدهنية التي تتميز بمقاومتها لفعل البكتيريا والتفكك الكيميائي.

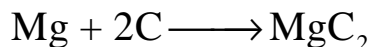
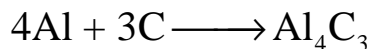
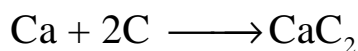
### نظريات تفسير منشأ البترول الخام

وقد عرف العالم ثلاث نظريات لتفسير منشأ البترول الخام.

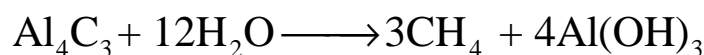
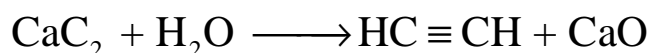
#### النظرية الأولى "نظرية الكريد":

هذه النظرية اقترحها العالمان مندليف ومويسوف. وقد افترض العلماء أن الأرض عند انشقاقها من الشمس احتوت عناصر في درجات حرارة عالية تفاعلت مكونة الكرييدات

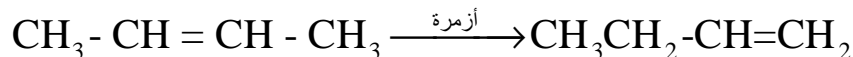
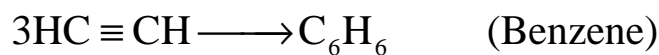
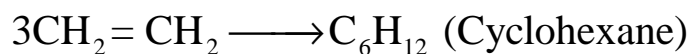
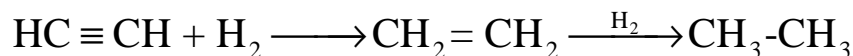
المختلفة :



وفي درجات الحرارة المرتفعة والضغط تفاعلت الكربيدات مع الماء معطية مركبات عضوية مختلفة



وهكذا افترض مندليف وزميله حدوث تفاعلات كيميائية أخرى تنتج أنواعاً أخرى من المركبات العضوية بعمليات مثل الهدرجة والأزمنة والألكلة والبلمرة وغيرها :



### عيوب النظرية الأولى "نظرية الكربيد"

رغم أن هذه النظرية فسرت تكون النفط من الكربيدات، واستطاع مندليف ومويسوف تحضيره معملياً باستخدام العمليات الكيميائية المختلفة، إلا أن هذه النظرية أخفقت في

تفسير:



(١) تواجد المركبات النيتروجينية والكبريتية في النفط الطبيعي، علماً بأن هذه المركبات لم توجد في النفط الذي حضره مندليف ومويسوف.

(٢) وجود الكلوروفيل والهايمين والمواد المشعة والملح وبعض الأحافير في النفط الخام الطبيعي.

### النظرية الثانية "النظرية العضوية"

جاء العالم أنجلر في عام ١٩٠٠ م بنظرية عرفت باسم النظرية العضوية. وقد استهدفت هذه النظرية تفسير وجود المركبات الكبريتية في النفط الخام بافتراض حدوث براكين أنتجت كبريتاً تفاعل مع الهواء معطياً ثاني أكسيد الكبريت ( $SO_2$ ) وثالث أكسيد الكبريت ( $SO_3$ ) الذي نتج عنه حمض الكبريتيك ( $H_2SO_4$ ). وعندما ذاب حمض الكبريتيك في الماء تسممت الأسماك وماتت، وفي بركان آخر ردمت الأسماك الميتة في قاع البحر وتحولت مع الزمن الى النفط الخام.

وقد فسرت هذه النظرية وجود مركبات الكبريت والنيتروجين وقامت على افتراض تكون النفط من أصول حيوانية. ومن الواضح أنها استخدمت قدراً كبيراً من التحكم العقلي.

### عيوب النظرية الثانية النظرية العضوية"

أخفقت هذه النظرية في تفسير وجود الكلوروفيل في النفط الخام، وكذلك الصمغيات الكثيرة والتي تدل على وجود قدر من الزيوت الكاروتينية.

### النظرية الثالثة" النظرية الحديثة"

وتفترض هذه النظرية منشأً بيولوجياً للنفط الخام حيث دفنت غابات ما قبل التاريخ في بعض مناطق العالم بما تحويه من الأشجار والحيوانات البرية والبحرية. وتحت ظروف الحرارة العالية والضغط تم كثير من التفاعلات الكيميائية وتكون النفط الخام. ويعتقد أن للإشعاع والبكتيريا دوراً كبيراً في هذه التفاعلات.

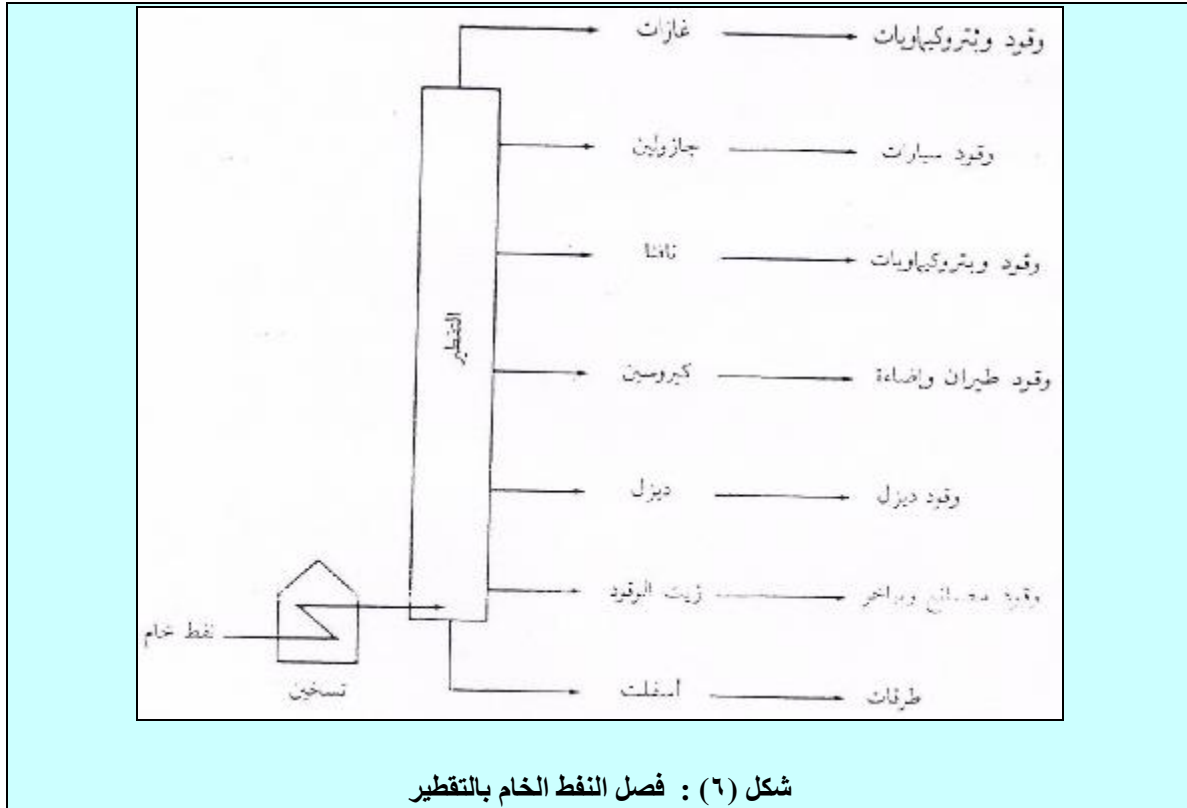
### ميزة النظرية الحديثة :

- أعطت هذه النظرية تفسيراً مقبولاً لنشأة النفط الخام
- كما أنها فسرت وجود الملح والكلوروفيل والهايمين والفحم والمركبات الكبريتية والنيروجينية والصبغيات وجميع ظواهر وخصائص البترول الخام.

### تكرير البترول

تعريفه : تكرير البترول هو عملية تحويل البترول الخام الى مجموعة من النواتج النفطية المفيدة، وعادة ما يتم ذلك عن طريق الخطوات الثلاث التالية :

(أ) فصل النفط الخام بالتقطير الى مجموعات قطفات (شكل ٦)



(ب) تحويل النواتج غير المرغوب فيها الى نواتج غالية الثمن من خلال عمليات مثل التكسير، التهذيب والمعاملة بالهيدروجين (Hydrotreating).

(ج) التنقية بمعاملة القطفات الناتجة للتخلص من المواد الضارة مثل كبريتيد الهيدروجين  $H_2S$ .... الخ. ويلخص الجدول (٥) أدناه القطفات المنتجة بالتقطير التجزيئي.

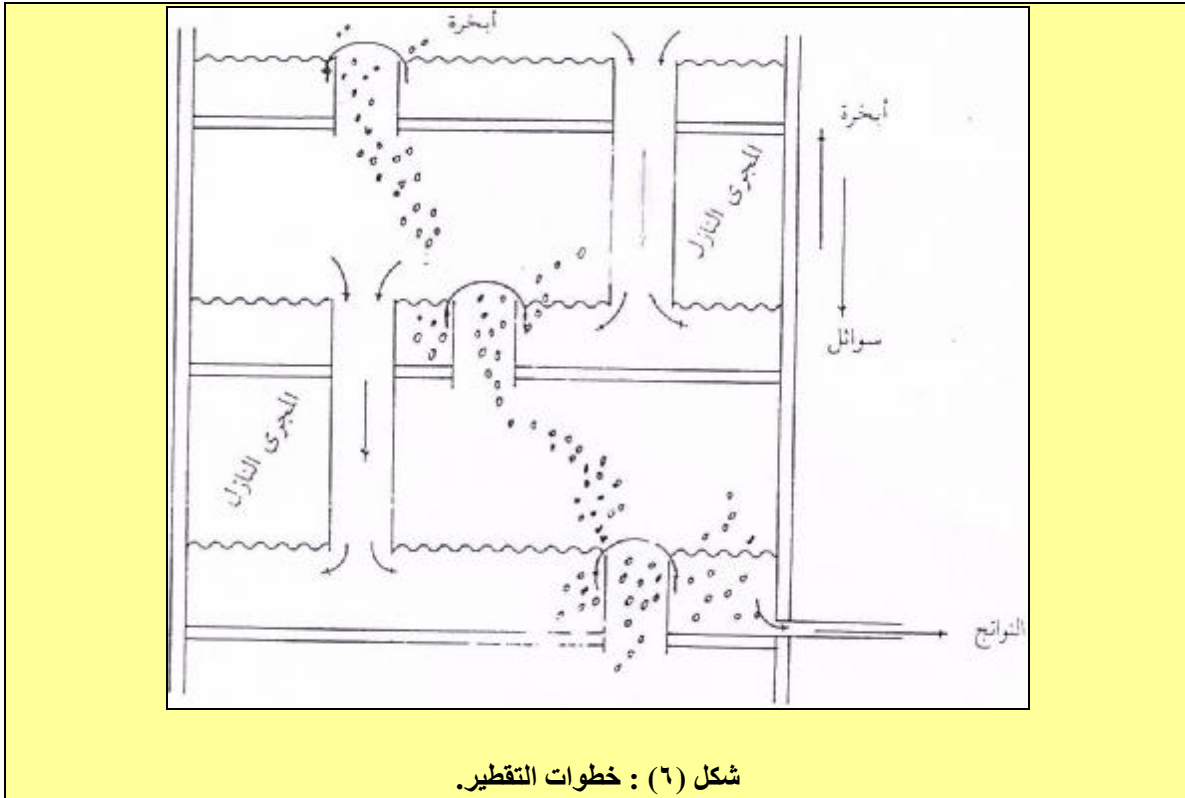
#### جدول (٥) : قطفات التقطير التجزيئي واستعمالاتها

القطفة	الغليان م°	التركيب التقريبي	الاستعمال
(١) غازات	أكبر من ٢٠ م°	C <sub>1</sub> - C <sub>4</sub>	وقود وكيمويات
(٢) نافثا	١٥٠-٢٠ م°	C <sub>5</sub> - C <sub>10</sub>	بارافينات ونافثينات وأحياناً عطريات، وهو أساس جازولين السيارات ويصلح كوقود وإنتاج الكيمويات.
(٣) كيروسين	١٢٠ - ٢٥٠ م°	C <sub>9</sub> - C <sub>15</sub>	وقود نفاثات وتسخين
(٤) زيت الغاز (ديزل)	٢٠٠ - ٤٠٠ م°	C <sub>15</sub> - C <sub>25</sub>	وقود ديزل للتسخين والتكسير لإنتاج الأوليفينات
(٥) زيت تزييت (تزييق)	أكبر ٣٥٠ م°	C <sub>17</sub> - C <sub>20</sub>	يصلح للتزييت بعد التصفية
(٦) زيت وقود ثقيل	أكبر ٣٥٠ م°	-	وقود غلايات يكسر بحفازات الى قطفات أخف
(٧) أسفلت		C <sub>30</sub> - C <sub>40</sub>	للطرق والبنيات والطلاء
(٨) سخام Coke		-	وقود واستعمالات صناعية أخرى

### التقطير

#### الخطوات :

- يسخن النفط الخام الى فرن حيث يسخن الى حوالي ٥٠٠ م° فيتحول أكثر من نصفه الى الحالة البخارية (الغازية).
- ثم يدخل هذا الخليط من السائل والبخار الى برج التقطير.
- توجد في برج التقطير مجموعة من الأطباق المثقبة التي تسمح بمرور الأبخرة خلال البرج فتصعد الغازات الى أعلى بينما تنزل السوائل الى أسفل وتتوزع بحسب كثافتها في البرج فتبقى السوائل الأثقل في أسفل البرج.



والتقوَّب التي في أطباق التقطير مجهزة بأدوات تسمى أكواب الفقائيع bubble-caps (شكل ٦) مهمتها جعل البخار الصاعد خلال البرج يمر خلال السائل الذي يرتفع عدة بوصات في الطبقة مكوناً فقائيع.

هذه الفقائيع هي أحد أسرار التقطير وتساعد على نقل الحرارة من الغازات الصاعدة إلى السوائل مما يزيد في فصل المواد. فمن ناحية يؤدي انتقال الحرارة من البخار إلى السائل إلى انخفاض درجة حرارة البخار مما يؤدي إلى تكثيف الأجزاء الثقيلة منه، ومن ناحية أخرى تؤدي الحرارة المنتقلة إلى السائل إلى تبخر الأجزاء الخفيفة منه. وعليه فأكواب الفقائيع تزيد من كفاءة الفصل في أبراج التقطير.

تصعد الأبخرة الى الطبقة التالي بعد ترك الأجزاء الأثقل وحمل الأجزاء الأخف حيث تتكرر نفس العملية. ومع تزايد السوائل في طبق ما وعندما تصل الى مستوى معين يأخذها المجرى النازل (down comer) الى الطبقة الأدنى. وبعد كل عدد من الأطباق تسحب السوائل (القطرات) بحيث تتساوى كمية النفط الخام الداخلة الى برج التقطير مع كمية النواتج الخارجة منه.

**التكسير****تعريفه :**

التكسير هو تحويل المركبات الهيدروكربونية الثقيلة غير المتطايرة الى هيدروكربونات خفيفة أكثر تطايراً وذلك باستعمال الحرارة والحفازات.

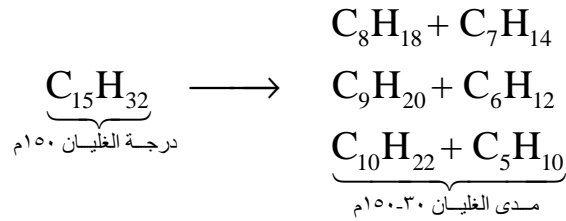
والجدير بالذكر أن جازولين السيارات هو أكثر النواتج البترولية طلباً (علل) وذلك كنتيجة طبيعية لنمو صناعة السيارات. وقد تطورت عمليات التكسير لإنتاج كميات كبيرة من الجازولين المرغوب فيه والغالي الثمن من ذات النواتج الثقيلة كالزيت والبواقي غير المرغوب فيها والرخيصة الثمن.

الجازولين المنتج من التقطير مباشرة والجازولين المنتج من التكسير الحراري

**والحفزي :**

ينتج الجازولين من تقطير البترول حوالي ١٦ % جازولين، وينتج حوالي ٥٠ % من الجازولين حالياً بعمليات التكسير الحراري والحفزي. ويتمتع الجازولين المنتج بهذه الطرق بصفات ممتازة من حيث الإستعمال والرقم الأوكتاني مقارنة بالجازولين المنتج بالتقطير مباشرة (straight-run gasoline).

وعندما تتعرض المركبات الكبيرة للتكسير تعطى مركبات صغيرة كالآتي :



### التغيرات الملاحظة على المركبات الهيدروكربونية أثناء عملية التكسير:

بناءً على تركيب المركبات الهيدروكربونية الموجودة ودرجة الحرارة والضغط المستعمل ووجود أو غياب حفاز نلاحظ التغيرات التالية أثناء التكسير:

(أ) تكون خليط من عدد ضخم من الهيدروكربونات عادة ما تكون أكثر تطايراً من الألكان المستعمل.

(ب) تتحول سلاسل الهيدروكربونات المستقيمة الى سلاسل متفرعة (وتسمى هذه العملية الأزمرة).

(ج) تنتج هيدروكربونات غير مشبعة من المركبات المشبعة.

(د) تنتج أحياناً مركبات حلقيّة أليفاتية من الألكانات.

## التكسير الحراري Thermal Cracking

وفيه تستخدم الحرارة والضغط. واستعملت هذه العملية حديثاً في تحويل المركبات المشبعة (التي بها روابط أحادية فقط) مثل الإيثان ( $\text{CH}_4$ ) والبروبان ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) والنافثا الى مركبات غير مشبعة (بها روابط ثنائية أو ثلاثية أو معاً) مثل الإيثيلين ( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ) والبروبيلين ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ )....الخ. وأحياناً يستعمل الديزل وربما النفط الخام لنفس المهمة.

تأثير درجة الحرارة على نواتج التكسير الحراري :

يبدأ التكسير الحراري عند  $400^\circ\text{C}$  وكلما زادت درجة الحرارة قل الوزن الجزيئي للمركبات الناتجة.

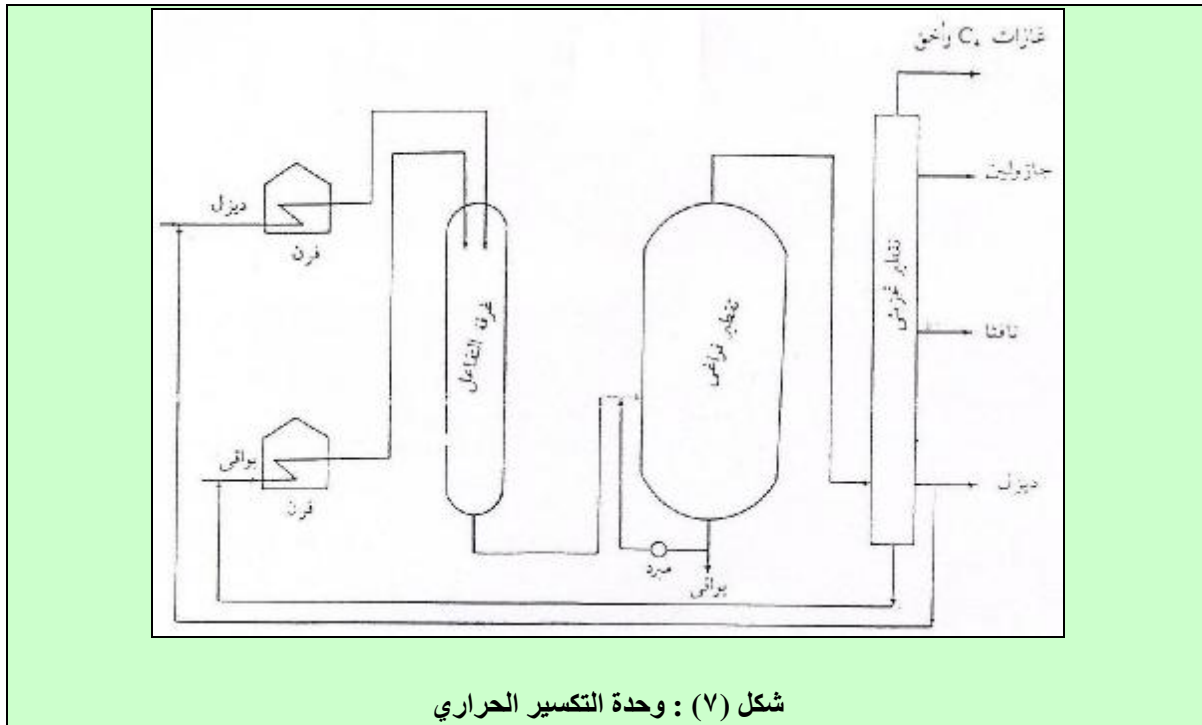
- عند استعمال درجة حرارة أقل من  $800^\circ\text{C}$  وزمن تفاعل مقداره ثانية واحدة تنتج نسبة أقل من الإيثيلين ( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ) والبروبيلين ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ).
- أما عند درجة حرارة  $800 - 900^\circ\text{C}$  وزمن تفاعل مقداره نصف ثانية فينتج نسبة أكبر من الإيثيلين والبروبيلين. وهذه الطريقة تفضل في عالم اليوم للحاجة الى هذه النواتج في صناعة اللدائن الصناعية مثل متعدد الإيثيلين ومتعدد البروبيلين. ويمكن الحصول على النسب المثالية التالية من تكسير ديزل ثقيل (جدول ٦).



**جدول (٦) : النسب المثالية الناتجة من تكسير ديزل ثقيل**

$\text{CH}_4, \text{H}_2$	16%
إيثيلين $\text{C}_2\text{H}_4$	35%
بروبيلين $\text{C}_3\text{H}_6$	15 %
$\text{C}_4$	8 %
أكبر من أو يساوي $\geq \text{C}_5$	25 %

درجات حرارة أعلى من ( $1000^\circ\text{C}$ ) أعطت نسبة أكبر من الإيثيلين.



شكل (٧) : وحدة التكسير الحراري

- **تستعمل البواقي كلقيم في مصافي النفط،** وربما استعمل أحياناً ديزل حفزي ثقيل، وبقايا التكسير الحفزي، حيث تسخن في فرن حرارته حوالي ٦٢٠°م لمدة قصيرة لمنع التفاعل من الحدوث في الأنابيب الخارجة من الفرن مما قد يؤدي الى التفتح وسد الأنابيب وبالتالي إنهاء التفاعل.
- **ثم يضح اللقيم الساخن الى غرفة التفاعل** التي ضبط فيها ليسمح بالتكسير ولكن لا يسمح بالفتح (حوالي ١٤٠ رطل على البوصة المربعة).
- **ويخلط الناتج الخارج من غرفة التفاعل مع مجرى راجع أبرد نسبياً** لإيقاف التكسير
- ثم تفصل النواتج في غرفة تفريغ فتذهب النواتج الخفيفة الى أعلى للفصل النهائي في برج التقطير التجزيئي (شكل ١٠-٣) وتقسم البواقي الى قسمين إحدهما مجرى راجع لتبريد نواتج غرفة تفاعل التكسير والقسم الآخر يخلط عادة مع وقود البواقي.

### التكسير الحفزي

#### Catalytic Cracking

يستعمل في التكسير الحفزي الحفازات بالإضافة الى الحرارة والضغط، ويتميز بأن الجازولين الناتج عنه يكون عالي الجودة ويمكن إنتاجه من كل أنواع النفط الخام تقريباً في أجهزة قابلة للسيطرة التامة تعمل في درجات حرارة منخفضة وضغط منخفض مما يعني تكلفة منخفضة أيضاً.

**(س) ما مميزات الجازولين الناتج من التكسير الحفزي؟**

**ومن مميزات الجازولين الحفزي المرغوبة :**

- استجابته الممتازة لرابع إيثيل الرصاص  $(Pb(C_2H_5)_4)$
- انخفاض مكونات الصمغيات
- قلة المركبات الكبريتية الآكلة
- إضافة الى درجة أوكتان متجانسة خلال مدى غليان الجازولين.

**(س) بماذا يتميز التكسير الحفزي عن التكسير الحراري؟**

**وبصورة عامة يمتاز التكسير الحفزي عن التكسير الحراري بالآتي:**

- ١- تكسير أكثر انتقائية مع كمية أقل من النواتج النهائية الخفيفة.
  - ٢- الأزمرة الأوليفينية أكثر للروابط الأوليفينية والهيكل الكربوني.
  - ٣- سيطرة أكثر على تشبيح الروابط الثنائية (المزدوجة).
  - ٤- إنتاج كمية أكبر من العطريات.
  - ٥- إنتاج كمية أقل من المركبات ثنائية الأوليفين.
  - ٦- إنتاج فحم (سخام) أحسن اقتصادياً قابلاً للبيع.
  - ٧- مقدرة أكبر على احتمال نطف خام بنسب عالية من الكبريت.
- ويستعمل الحفاز الناعم وهو عادة خليط من الألومنيا والسيليكا عند ٤٥٠ - ٥٥٠ م°  
وتحت ضغط خفيف.

**التكسير البخاري****Steam Cracking**

يتم التكسير البخاري عند معالجة المركبات الهيدروكربونية الطويلة ببخار الماء وتسخينها لجزء من الثانية عند ٧٠٠ – ٩٠٠ م° ثم تبريدها بسرعة.

**التكسير الهيدروجيني****Hydrocracking**

يعتبر التكسير الهيدروجيني مصدراً آخر من مصادر الهيدروكربونات الصغيرة ويتم التكسير في وجود الهيدروجين تحت ضغط عال وحرارة تتراوح بين ٢٥٠ م° و ٤٥٠ م°.

**تقييم البترول****Crude Oil Evaluation**

عند استخراج النفط من باطن الأرض يتعين تحديد مدى جودته ليتمكن تقدير سعره كخام. ومعرفة ما يمكن الحصول عليه من منتجات كما وكيفاً عند تصنيعه.

ويتم ذلك بإجراء بعض الفحوص على البترول الخام في المختبر مثل تعيين:

- الكثافة النوعية
- اللزوجة
- مدى ما يحتويه البترول من مواد خفيفة

وذلك طبقاً للخواص الفيزيائية بمعهد البترول الأمريكي International Standard

Methods

### كثافة البترول الخام

#### Crude Oil Gravity

يتم تعيين الكثافة النوعية (Specific Gravity) للبترول الخام بواسطة الهيدروميتر (Hydrometer) عند (60 °F = 15.6 °C) منسوبة الى كثافة الماء عند (60 °F = 15.6 °C) أيضاً.

وعادة يعبر عن الكثافة النوعية للنفط بدرجة (A P I Gravity) وهي التي استحدثها معهد البترول الأمريكي (American Petroleum Institute) وتتناسب هذه الدرجة عكسياً مع الكثافة النوعية (Specific Gravity, G) كما تحددها العلاقة التالية :

$$^{\circ}A P I = \frac{141.5}{G} - 131.5$$

ومعظم أنواع النفط تتراوح كثافتها النوعية بين (20 – 45 °A P I) وأقل من ذلك يكون النفط ثقيلاً وأخف من ذلك يكون جيداً.

أهمية مقياس (°API) في تحديد سعر البترول :

هذا المقياس هو الذي يحدد سعر النفط الخام فإذا كانت الكثافة النوعية بمقياس (°API)

عالية كان سعره مرتفعاً والعكس صحيح أخذاً في الإعتبار أن نسبة الكبريت تؤثر أيضاً

على سعر الخام.

### اللزوجة

### Viscosity

تعتبر اللزوجة مقياساً لمدى مقاومة الزيت للسريان وكذلك مدى قدرته على تزييت السطوح.

### ويعبر عن اللزوجة بوحدات مختلفة كما يلي :

(١) اللزوجة المطلقة (Absolute Viscosity,  $\mu$ ) يعبر عنها بوحدات البواز (Poise).

أو السنتيبواز (Centipoise = 0.01 Poise) وهي وحدة فرنسية (c.g.s).

(٢) اللزوجة المركبة (الكيناميكية) (Kinematic Viscosity  $\gamma$ ) وتقاس بالاستوك

(stoke) أو السنتيستوك (Centistoke = 0.01 stoke)

غير أن أجهزة قياس اللزوجة – في مجال البترول عموماً – لا تقدر اللزوجة بالوحدات السابقة.

فجهاز اللزوجة المعروف بـ (Saybolt Universal Viscometer) يقيس اللزوجة

بالزمن بالثواني اللازم لتدفق عينة من الزيت مقدارها (60 ml) موضوعة في أنبوبة

عند درجة حرارة معينة من خلال ثقب (Orifice) في قاع هذه الأنبوبة.

وتسجل اللزوجة بوحدات تسمى (Saybolt Universal Seconds, SU) وعادة تكون

عند درجات حرارة (100, 130, 210 °F) أي (37.8, 54.5, 98.9 °C) حيث أن :

$$\left( ^\circ\text{C} = \frac{^\circ\text{F} - 32}{1.8} \right)$$

**ويمكن تحويل اللزوجة من وحدات الـ (SU) إلى الوحدات الأخرى باستخدام العلاقات التالية:**

$$\gamma = \frac{0.219 (\text{SU})^2 - 149.7}{(\text{SU})}$$

$$\mu = \gamma.G$$

حيث G هي الكثافة النوعية.

### نقطة الأنيلين

### Aniline Point

تعريفها : نقطة الأنيلين هي مقياس لذوبان الأنيلين في زيت الديزل ويوضح نسبة

الألكانات Alkanes (البرافينات) في العينة.

### القيمة الحرارية

لكل نوع من الوقود تنطلق كمية محدودة من الحرارة يمكن قياسها باستخدام Bomb

Calorimeter (المسعر الحراري – ارجع فصل الكيمياء الحرارية).

### مدى التقطير

ويعتبر مدى التقطير هام جداً لاستخلاص الوقود المناسب فمثلاً :

- الجازولين يستخدم في وقود محركات الاحتراق الداخلي ومن ثم يتم تقطيره في مدى

يتراوح ما بين  $40 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$

- أما وقود الديزل فيستخدم في محركات الديزل التي تعمل عن طريق الإشعال

المتضاغط (Compression Ignition) ومن ثم فإن مدى تقطيره يتراوح ما بين

$180 - 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

ويمكن معرفة ذلك بتعيين درجة الغليان الأولية والنهائية لكل وقود.

### نسبة الكبريت

#### Sulfur Content

يتم تعيين نسبة الكبريت في النفط الخام بالوزن وتتراوح عادة بين (0.1 – 5%) وزناً.

- فإذا كانت هذه النسبة أقل من (0.5 %) فيقال : أن هذا النفط جيد (Sweet)
- وإذا كانت النسبة أعلى من (0.5 %) قيل أنه نفط مر (Sour) ويحتاج مثل هذا النفط الى معالجة للتخلص من الكبريت فيه، ولذلك يكون سعره أقل.



### أساس النفط الخام

#### Crude Oil Base

**س) ما أقسام النفط وما الأساس الذي اعتمدت عليه؟**

عادة يقسم النفط الخام الى عدة أنواع حسب مجموعة المركبات الغالبة فيه :

- فإذا كانت هذه المجموعة هي البرافينات سمي النفط نفطاً برافينياً أو برافيني الأساس

(Paraffinic Base Crude)

- وهناك نفط نافثيني (Naphthenic Base Crude)

- ونفط أروماتي (عطري) (Aromatic Base Crude)

- وأما النفط الذي لا يظهر فيه مجموعة غالبية فيقال عنه أنه متوسط (Intermediate).

**وأساس النفط يحدد نوعية المنتجات البترولية التي يمكن الحصول عليها منه:**

- فالنفط الأروماتي مثلاً يمكن الحصول منه على جازولين سيارات جيد ولكن

الكيروسين الناتج عنه يكون سيئاً لأنه يشتعل مصاحباً بدخان كثيف.

- والعكس إذا كان النفط برافينياً.

وليس من السهل عادة إجراء فحوص دقيقة لتعيين نسبة وجود كل مجموعة بدقة لذلك يتم

إجراء بعض الاختبارات التي يمكن اتخاذها كدليل على أساس أو نوعية النفط مثل:

- نقطة الإنسكاب Pour Point - دليل العلاقة - معامل التمييز

**Characterization Factor**

**Viscosity Indicator دليل اللزوجة.**

### نقطة الإنسكاب

#### Pour Point

تعتبر نقطة الإنسكاب التي تقاس بـ (°F) دليلاً على تركيز المواد البرافينية أو الأروماتية في النفط الخام :

- فكلما كانت هذه الدرجة منخفضة دل ذلك على أن المواد الأروماتية موجودة في النفط بنسبة عالية
- وإذا كانت نقطة الإنسكاب عالية كانت نسبة البرافينات عالية.

#### طريقة تعيين نقطة الإنسكاب :

- تسخين عينة النفط الى (115 °F = 46.1 °C) لإذابة ما يكون به من شمع (Wax) ثم تبرد العينة الى (90 °F = 32.2 °C)
- ثم توضع العينة في أنبوبة في حمام تبريد حتى تصل الى درجة التجمد، وللتأكد من ذلك ترفع الأنبوبة من الحمام من فترة الى أخرى ويتم إمالتها ليرى إذا كان الزيت لا يزال يسري أو يتحرك ، فإذا تبين عدم حركة الزيت في الأنبوبة لمدة خمس ثوان إذا وضعت الأنبوبة أفقياً دل ذلك على وصول الزيت الى نقطة التجمد.
- وتؤخذ نقطة الإنسكاب على أنها الدرجة التي هي أعلى من درجة التجمد بـ (5 °F).

### معامل التمييز

### Characterization Factor, K

ويعرف معامل التمييز بالعلاقة التالية :

$$K = \frac{(T_B)^{1/3}}{G}$$

حيث :

$T_B$  : متوسط درجة غليان النفط الخام ( $^{\circ}R$ )

وكلما ارتفع هذا المعامل كان النفط براقيني الأساس.

### نسبة الأملاح

### Salt Content

تقاس نسبة الأملاح في النفط الخام – ويعبر عنها بكمية كلوريد الصوديوم (NaCl) فإذا زادت عن (0.001 lb/bbl) (رطل لكل برميل (lb/bbl) فإن ذلك يؤثر على سعر النفط الخام.

**(س) علل : يجب إزالة الأملاح من النفط الخام؟**

**يتعين إزالة الأملاح من النفط الخام قبل تصنيعه لأن وجودها يتسبب في :**

- تأكل المعدات

- كذلك في تكوين ترسبات تتراكم في المواسير مما يؤدي الى هبوط في الضغط (Pressure drop) ينتج عنه تعطل المضخات وتكسرها.

### الكربون المتبقي

#### Carbon Residue

يتم تعيين الكربون المتبقي بعد تقطير عينة من النفط الخام تقطيراً كاملاً في غياب الهواء.

وهذه الكمية من الكربون تعبر عن :

- مدى ما يحتويه النفط الخام من أسفالت
  - مدى ما يمكن استخلاصه من زيوت التزييت منه (Lubricating Oils) .
- وعموماً فإن قيمة النفط تكون مرتفعة كلما كانت كمية الكربون المتبقي قليلة.

### طريقة تعيين الكربون المتبقي :

يعين الكربون المتبقي حسب اختبار كونرادسون وهو اختبار يتم فيه :

تعيين وزن الكربون المتبقي بعد تبخير وتحلل حراري (Pyrolysis) لعينة من الزيت في ظروف معينة. ويسمى الكربون المعين بهذه الطريقة كربون كونرادسون

.(Conradson Carbon)

**نقطة الوميض (Flash Point) ونقطة الحرق (Fire Point)****أهمية نقطة الوميض ونقطة الحرق :**

نقطة الوميض (Flash Point) ونقطة الحرق (Fire Point) اختباران يعطي كل منهما دلالة خاصة على مدى الأمان المتوقع عند التعامل مع المواد البترولية – الخفيفة على وجه الخصوص – أثناء نقلها أو تخزينها.

**وتعرف نقطة الوميض بأنها :**

درجة الحرارة التي يبدأ عندها بخار عينة من الوقود في الاشتعال أو الانفجار عند تقريب شعلة (flame) منه، وهو اختبار له صلة بقدرة الوقود على سرعة بدء محرك السيارة.

**طريقة تعيين درجة الوميض :**

يتم الإختبار، من اجل تعيين درجة الوميض، في أجهزة خاصة عبارة عن كوب إما مفتوح (Open Cup) أو مغلق (Closed Cup) ذو سعة محددة يوضع فيه الوقود، ويسخن بمعدل ثابت، ويقرب منه شعلة من حين الى آخر، وعند اشتعاله (أو انفجاره) تسجل درجة الحرارة التي يحدث عندها الاشتعال فتكون هي درجة الوميض. وأما نقطة الحرق فيتم تعيينها في نفس الأجهزة.

### وتعرف نقطة الحرق بأنها :

الدرجة التي يتصاعد عندها بخار الوقود بسرعة كافية لاحتراقه باستمرار بدون خمود الشعلة.

### رقم الأكتان

#### Octane Number

تنتج مصافي النفط نوعين رئيسيين من جازولين السيارات :

• عادي (Regular)

• وممتاز (Premium)

والفرق الرئيس بينهما يكمن في خاصية شدة الخبط (Knock intensity) وقد جرى

العرف على أن يعبر عن وحدة شدة عدم الخبط برقم الأكتان.

وتبين أنه :

• عند استخدام الهبتان العادي ( $n-C_7$ ,  $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ ) كوقود

سيارة فإنه يحدث درجة عالية من الخبط

• وإذا استخدم الأيزوأكتان ( $i-C_8$ ) وحده كوقود للسيارة فإنه يعطي درجة منخفضة جداً

من الخبط ويكون المحرك سلساً ناعماً.

عند ذلك أعطى للأيزوأكتان رقم مائة وللهبتان العادي رقم صفر على أن الأول يعتبر

أفضل أنواع الوقود والثاني أسوأها في ذلك الوقت (عام 1930).

وعلى ذلك اعتبر المخلوط المكون من الأيزو أكتان والهبتان العادي هو المعيار لأداء وقود السيارات.

### طريقة تعيين رقم الأوكتان :

يختبر وقود السيارة – وهو الجازولين (C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>) في ماكينة ذات مواصفات خاصة، ويعين مدى شدة الخبط التي يحدثها هذا الوقود، وتقارن هذه الشدة بشدة الخبط التي يحدثها خليط معروف من الأيزو أكتان والهبتان في ماكينة مماثلة.

فإذا كانت شدة خبط الجازولين تعادل شدة خبط الخليط – وكان الخليط مثلاً يتكون من

$$[70(i - C_8) + 30(n - C_7)]$$

فيقال إن الجازولين ذو رقم أكتان (70)

### وعلى ذلك يعرف رقم الأكتان :

بالنسبة المئوية – بالحجم – للأيزو أكتان الذي يجب أن يخلط مع الهبتان العادي لكي يعطي شدة خبط مساوية تقريباً لما يحدثه جازولين سيارات تحت الإختبار.

ولتعيين رقم الأكتان لجازولين معين تستخدم طريقتان هما :

- طريقة الأبحاث

- طريقة المحرك.

**جازولين السيارات****Motor Gasoline**

يتم إنتاج جازولين السيارات بخلط مختلف أنواع الجازولين المنتجة في وحدات المصفاة المختلفة ويتم ذلك في حوض الجازولين (Gasoline Pool) ويضاف إليها بعض المواد الأخرى لتحسين خواص الوقود.

**وتشمل أنواع الجازولين الناتجة من الوحدات المختلفة :**

(أ) جازولين وحدة التقطير الجوي (Light Straight-Run Gasoline, LSR)

(ب) جازولين البلمرة (Polymer Gasoline)

(ج) جازولين وحدات التكسير (Cracked Gasoline)

(د) الجازولين المهذب (Reformate Gasoline)

(هـ) جازولين الألكلة (Alkylate Gasoline)

ويختلف رقم الأكتان لهذه الأنواع وأعلىها هو جازولين الألكلة والجازولين المهذب.

**النافثا****Naphtha**

تنتج النافثا من وحدة تقطير النفط الخام وتتراوح درجة غليانها بين (160 – 280 °F) وتحتوي على نسبة من المواد الكبريتية على هيئة ميركا بتانس (RSH) ولذلك يتم معالجتها بالتنقية الهيدروجينية (Hydrofining) قبل توجيهها الى وحدات التهذيب الحفازي (Catalytic Reforming) لا نتاج الجازولين المهذب منها.



#### استخدامات النافثا :

- كمذيب عضوي
- وفي صناعة البويات والصبغات
- وتعتبر النافثا مصدراً للبتروكيماويات الأروماتية حيث أنها تحتوي على نسبة عالية من البنزين والتولوين والزايلين (BTX).

#### الكيروسين

#### Kerosene

الكيروسين هو المنتج البترولي من وحدة التقطير الجوي الذي يغلي بين (280 – 480 °F) ويجب معالجته من الكبريت في وحدات تنقية هيدروجينية أيضاً. ووجود المواد الأروماتية في الكيروسين غير مرغوب فيه – على عكس الجازولين – (علل) فإنها تسبب اشتعال الكيروسين بدخان.

ويقاس الميل لتكوين دخان عند اشتعال الوقود بنقطة الدخان (Smoke Point).

#### طريقة تعيين نقطة الدخان :

وتعين نقطة الدخان بارتفاع شعلة الوقود بالمليمترات في لمبة عيارية (Standard Lamp) بحيث لا يتكون دخان.

وتعتبر نقطة الدخان مرضية إذا كانت أعلى أو تساوي سبعة عشر ملليمتر (17 mm).

● وجود المواد الأروماتية في الكيروسين بنسبة أعلى من عشرين في المائة (20 %) يقلل من ارتفاع الشعلة أي **يخفض من نقطة الدخان** حيث تتكون سحابة بيضاء من الدخان على ارتفاع صغير، ويجعل الشعلة صغيرة أقل من (17 mm) .

● كذلك المواد الكبريتية أيضاً تخفض من نقطة الدخان.

وجدير بالذكر أن :

● البرافينات لها أعلى نقطة دخان، لذلك يفضل دائماً أن يحتوي الكيروسين على نسبة عالية من البرافينات متى أمكن ذلك.

● أما المواد الأروماتية فيجب استخلاصها منه وفصلها.

### ويستخدم الكيروسين في:

● الإضاءة - التدفئة

● يضاف أحياناً إلى زيت الوقود (Fuel Oil) لتخفيفه وجعله سهل الضخ في مواقع

الأفران

● أهم استخدام للكيروسين – في هذه الأيام – هو في إنتاج وقود للطائرات.

### وقود الطائرات

#### Jel Fuel

يسمى وقود الطائرات أحياناً (Aviation Gasoline) وأحياناً يسمى (Aviation

Turbine Kerosine Fuel ATK)

ويتكون وقود الطائرات أساساً من الكيروسين ويمكن أن يضاف إليه بعض الجازولين أو

النافثا ويوجد بعض أنواع وقود الطائرات التي تتكون أصلاً من النافثا.

وأياً ما تكون مكونات هذا الوقود فإنها يجب أن تقع في مدى الغليان بين (350 – 550

°F).

### ومن أهم مواصفات هذا الوقود :

- أين يكون ذا نقطة دخان مرتفعة
- أن يكون احتراقه نظيفاً
- أن تكون درجة تجمده بين (- 40 °F), (-58 °F)

### وقود الديزل

#### Diesel Fuels

توجد أنواع مختلفة من وقود الديزل يتراوح مدى غليانها بين (350 – 650 °F).

وقد تنتج هذه الأنواع من خلط كميات مختلفة من زيوت الغاز (Gas Oils) الناتجة من

وحدات التقطير الجوي والفراغي.

وهناك أنواع أخرى من الديزل تنتج من خلط كميات من النافثا والكيروسين والزيوت الدوارة الخفيفة الناتجة من عمليات التكسير (Light Cracked Cycle Oils) . ويراعى عند إنتاج أنواع الديزل المختلفة أن تتمتع بخواص محددة مثل :

#### (أ) خاصية الإشتعال (Ignition property) :

ويعبر عن هذه الخاصية- بالنسبة للديزل على وجه الخصوص بما يسمى رقم السيتان (Cetane Number).

ويعبر عن هذا الرقم بالنسبة المئوية – بالحجم – لمركب السيتان (Cetane  $C_{16}H_{34}$ ) (له خاصية احتراق عالية) في خليط منه مع مركب ألفا ميثيل نفتالين (Alpha-Methyl-Naphthaline) (ذو خاصية احتراق منخفضة).

ويتم مقارنة وقود الديزل بخليط من هذين المركبين في ماكينات عيارية حسب مواصفات (ASTM).

ويجب أن لا يقل رقم السيتان لأنواع الديزل المختلفة عن (90 - 36) في درجات حرارة تتراوح بين (60 °F), (-20 °F).

وكلما ارتفع رقم السيتان كان الوقود ذا أداء جيد عند الإحتراق أي أنه يمكنه :

- بدء الإشتعال عند درجات حرارة منخفضة
- لا يسبب ضغوطاً عالية في المحرك
- لا تتكون ترسبات فيه.

#### (ب) اللزوجة Viscosity

تعتبر اللزوجة من المواصفات الهامة لزيتوت الديزل حيث أن :

اللزوجة العالية تؤدي الى :

- تكون ترسبات في المحرك
- دخان ورائحة

#### واللزوجة المنخفضة جداً تؤدي الى :

- تسرب الزيت
- فقر في عملية التزييت
- انخفاض في القيمة الحرارية للوقود.

#### (ج) نقطة السحاب Cloud Point

تعريف نقطة السحاب :

نقطة السحاب هي درجة الحرارة التي عندها يظهر ضباب واضح (Distinct Cloudiness or Horaziness) عند تبريد عينة من الوقود في أنبوبة عيارية موضوعة في حمام تبريد (Cooling Bath). وعادة يحدث ارتفاع كبير في لزوجة الوقود عند هذه الدرجة.

وتدل نقطة السحاب على ميل الوقود لترسيب مواد ثقيلة في مرشح الوقود فتؤدي الى انسدادها (Filter Blocking).

ونقطة السحاب للبرافينات أعلى من النافثينات ثم يليهما المواد الأروماتية.

وجدير بالذكر أنه يمكن أيضاً تعيين نقطة الإنسكاب (Pour Point) للديزل فهي تعبر عن قدرة الوقود على السريان عند درجات الحرارة المنخفضة.

### (د) دليل الديزل Diesel Index

يعرف دليل الديزل حسب العلاقة التالية :

$$\text{Diesel Index} = \frac{\text{API. Aniline Point } (^{\circ}\text{F})}{100}$$

### وتعرف نقطة الأنيلين (Aniline Point) :

بأنها أقل درجة حرارة يحدث عندها اختلاط كامل بين عينة من الديزل (أو الوقود) مع كمية مساوية لها من الأنيلين ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ). وترتفع هذه الدرجة بزيادة نسبة البرافينات في الوقود.

أما المواد الأروماتية فدليل الديزل لها منخفض، والنافثينات ذات دليل متوسط.

ويتراوح دليل الديزل للأنواع المختلفة من وقود الديزل بين (26-72) وهذا يعادل أرقام

السيتان – عند نفس الظروف – التي تتراوح (30 – 60)

### (Sulphur Compounds) المواد الكبريتية (هـ)

لا يجب أن تزيد هذه المواد في زيوت الديزل عن نصف في المئة (0.5 %) وعادة يعالج الديزل في وحدات تنقية هيدروجينية.

### زيوت الوقود

#### Fuel Oils

تنتج زيوت الوقود من قاع برج التقطير الجوي ومدى غليانه يزيد عن (600 °F) ويسمى أحياناً (Reduced Crude) أو (Atmospheric Residue).

ويستخدم كوقود للأفران حيث أن القيمة الحرارية له مرتفعة :

(Heating Value = 6.45 MMBtu/bbl) حيث :

وحدة حرارة بريطانية (MM: Million, Btu : British Thermal Unit)

غير أن كميات هذه الزيوت الناتجة من برج التقطير الجوي تعادل أكثر من نصف النفط الخام المعالج. لذلك يوجه الى وحدة تقطير فراغي لإنتاج زيوت الغاز منه وكذلك خامات

زيوت التزبييت، ويتبقى أنواع أخرى من زيوت الوقود الثقيلة تسمى (Vacuum

Residue) تعادل نسبتها حوالي ثلث النفط الخام المعالج ومدى غليانها أعلى من (1050

°F) وتحتوي على نسبة عالية من الكبريت والأسفلتين (Asphaltenes) وهي ذات

لزوجة مرتفعة.

وجدير بالذكر أن معالجة هذه الزيوت من المواد الكبريتية تعتبر عملية معقدة وباهظة التكاليف. ولذلك فإنها :

- تخلط أحياناً بأنواع أخرى خفيفة من زيوت الوقود كثافتها أقل ونسبة الكبريت فيها صغيرة نسبياً حتى يمكن تسويق هذه الزيوت.
  - وأحياناً تخلط هذه الزيوت بالنفط الخام
  - أو تضخ ثانية الى آبار نفط مهجورة إذا لم يوجد لها سوق.
- ويستخدم زيت الوقود الفراغي عادة في صناعة الإسفلت والغاز، وتعتبر نسبة الأسفلتين والشمع ودرجة اللزوجة من أهم المؤشرات التي تحدد مدى ملائمة زيوت الوقود لإنتاج الإسفلت حيث يجب أن تكون قيم هذه المؤشرات مرتفعة.

### زيوت التزيت

#### Lubricating Oils

تستخدم نواتج التقطير الفراغي الثقيلة مثل زيت الغاز الفراغي الثقيل (HVGO) والمقطرات الشمعية (Wax Distillate) وغيرها والتي يزيد مدى غليانها عن 1020 °F) في صناعة زيوت التزيت.

ويفضل المواد التي تحتوي على نسب عالية من البرافينات لإنتاج زيوت سيارات عالية الجودة وذات دليل لزوجة مرتفع.



وعادة يتم فصل المواد الأروماتية والشمع من الخامات المراد تصنيع زيوت التزييت منها لأن هذه المواد تخفض من دليل اللزوجة.

استعرضنا فيما سبق أهم المنتجات التي يمكن الحصول عليها في مصافي النفط.

غير أن هناك بعض المنتجات الجانبية الأخرى مثل الكبريت – فحم الكوك – والقطران-

والإسفلت – والشموع – والشحوم وغيرها...والتي لا يتسع زمن هذا المقرر لشرحها ومن

أراد الاستزادة فيمكنه الرجوع الى مراجع البترول والكيمائيات.