



الكيمياء العامة
(الجزء النظري)



السنة: الأولى
القسم: العلوم الأساسية
الاختصاص: هندسة الميكانيك العام والتصميم الميكانيكي + هندسة
الطاقة الكهربائية والاتصالات والإلكترونيات



منشورات جامعة دمشق
كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية

الكيمياء العامة (الجزء النظري)

الدكتور

أسامة حسن عجمي
مدرس في قسم العلوم الأساسية

الدكتور

محمد علاء الدين هدا
استاذ مساعد في قسم العلوم الأساسية

المهندس

محمد خير سلعوس
مدير أعمال في قسم العلوم الأساسية

جامعة دمشق



الفهرس

الصفحة	الموضوع
١٧	المقدمة
١٩	الفصل الأول: تعارف وتعابير اساسية في الكيمياء
٢١	١-١-١ المول
٢١	١-٢-١ التركيز
٢٢	١-٢-١-١ كتلة المادة المنحلة في لتر من المحلول
٢٢	١-٢-٢-١ التركيز المئوي الوزني
٢٢	١-٢-٣-١ التركيز المئوي الحجمي
٢٣	١-٢-٤-١ التركيز الجزئي الحجمي
٢٤	١-٢-٥-١ التركيز الجزئي الوزني
٢٤	١-٢-٦-١ التركيز النظامي
٢٥	١-٣-١ الأوزان المكافئة
٢٥	١-٣-١-١ الوزن المكافئ لعنصر
٢٥	١-٣-٢-١ الوزن المكافئ لحمض
٢٦	١-٣-٣-١ الوزن المكافئ لأساس
٢٦	١-٣-٤-١ الوزن المكافئ للملح
٢٧	١-٣-٤-١-١ الوزن المكافئ للملح قاعدي
٢٧	١-٣-٤-٢-١ الوزن المكافئ للملح حامضي
٢٧	١-٣-٤-٣-١ الوزن المكافئ للملح في تفاعلات الترسيب
٢٨	١-٣-٥-١ الوزن المكافئ للمواد المؤكسدة والمرجعة
٢٩	١-٤-١ الكسر الجزئي

٣١	 الفصل الثاني : الغازات
٣٣	 ١-٢- الغاز المثالي
٣٣	 ١-١-٢- حجم مول غاز مثالي
٣٤	 ٢-١-٢- قوانين الغازات المثالية
٣٤	 ١-٢-١-٢- قانون بويل وماريوط
٣٦	 ٢-٢-١-٢- قانون شارل
٣٨	 ٣-٢-١-٢- قانون أفوغادرو
٣٩	 ٤-٢-١-٢- تعيين الكتلة الجزيئية لغاز ما
٤١	 ٥-٢-١-٢- قانون الغازات العام
٤٣	 ٦-٢-١-٢- كثافة غاز مثالي
٤٤	 ٧-٢-١-٢- قانون دالتون
٤٧	 ٨-٢-١-٢- قانون غراهام
٤٧	 ٢-٢- الغاز الحقيقي
٤٧	 ١-٢-٢- الانحراف عن السلوك المثالي
٥٠	 ٢-٢-٢- أسباب الانحراف عن سلوك الغاز المثالي
٥١	 ٣-٢-٢- معادلة فاندرفالس
٥٣	 ٤-٢-٢- تميع الغازات والظواهر الحرجة
٥٥	 ٣-٢- النظرية الحركية للغازات
٥٥	 ١-٣-٢- الفرضيات الأساسية للنظرية الحركية
٥٥	 ٢-٣-٢- ضغط الغاز المثالي واستنتاج معادلة الحالة
٥٧	 ٣-٣-٢- اشتقاق قوانين الغاز المثالي من النظرية الحركية
٥٧	 ١-٣-٣-٢- قانون بويل وماريوط
٥٨	 ٢-٣-٣-٢- قانون شارل

٥٩	٢-٣-٣-٣- قانون أفوغادرو
٦٠	٢-٣-٣-٤- قانون دالتون
٦٠	٢-٣-٣-٥- قانون غراهام
٦١	٢-٣-٤- سرعة الجزيئات
٦٣	أمثلة محلولة في بحث الغازات
٦٨	٢-٤- الغازات الصناعية
٦٨	٢-٤-١- غاز الأوكسجين
٦٩	٢-٤-١-١- تحضير غاز الأوكسجين
٧٢	٢-٤-١-٢- الصفات الفيزيائية والكيميائية للأوكسجين
٧٣	٢-٤-٢- غاز الهيدروجين
٧٦	٢-٤-٢-١- الصفات الفيزيائية والكيميائية للهيدروجين
٧٧	٢-٤-٣- غاز الاستيلين
٧٧	٢-٤-٣-١- تحضير غاز الاستيلين صناعياً
٧٨	٢-٤-٣-٢- الصفات الفيزيائية والكيميائية للاستيلين
٧٩	٢-٤-٤- غاز الآزوت - النشادر
٧٩	٢-٤-٤-١- غاز الآزوت وطرق تحضيره
٨٠	٢-٤-٤-٢- الصفات الفيزيائية والكيميائية لغاز الآزوت
٨١	٢-٤-٤-٣- تحضير غاز النشادر صناعياً
٨٦	٢-٥- أسئلة وتمارين حول بحث الغازات
٨٩	الفصل الثالث : سرعة التفاعل الكيميائي - التوازن الكيميائي
٩١	٣-١- سرعة التفاعل الكيميائي
٩٢	٣-٢- العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل الكيميائي
٩٢	٣-٢-١- طبيعة المواد المتفاعلة

٩٣	 تأثير الوسيط ٣-٢-٢-٢
٩٤	 تأثير التركيز في سرعة التفاعل ٣-٢-٣-٣
٩٥	 حركية التفاعل الكيميائي ٣-٣-٣-٣
٩٦	 التفاعل من المرتبة الأولى ٣-٣-١-٣
٩٩	 نصف الزمن لتفاعل المرتبة الأولى ٣-٣-١-١
١٠٠	 التفاعلات الكيميائية من المرتبة الثانية ٣-٣-٢-٢
١٠٢	 نصف الزمن لتفاعل المرتبة الثانية ٣-٣-٢-١
١٠٣	 التفاعل من المرتبة الثالثة ٣-٣-٣-٣
١٠٥	 التفاعلات الكيميائية العكوسة ٣-٣-٤-٤
١٠٥	 التفاعلات العكوسة من المرتبة الأولى ٣-٣-٤-١
١٠٧	 التفاعلات العكوسة من المرتبة الثانية ٣-٣-٤-٢
١٠٨	 تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعل ٣-٣-٥-٥
١١٠	 التوازن الكيميائي ٣-٤-٤-٤
١١١	 ثابت التوازن الكيميائي ٣-٤-١-١
١١١	 ثابت التوازن الكيميائي بدلالة التركيز ٣-٤-١-١
١١٢	 ثابت التوازن الكيميائي بدلالة الضغوط الجزئية ٣-٤-١-٢
١١٣	 العلاقة بين ثوابت التوازن الكيميائي ٣-٤-٢-٢
١١٦	 التوازنات الغازية - تفكك الغازات ٣-٤-٣-٣
	 العلاقة بين درجة التفكك والوزن الجزيئي الوسطي لمزيج ٣-٤-٣-١
١١٦	 غازي
١١٨	 العلاقة بين ثوابت التوازن الكيميائي ودرجة التفكك ... ٣-٤-٣-٢
١٢٥	 التوازنات في السوائل ٣-٤-٤-٤
١٢٦	 التوازنات غير المتجانسة ٣-٤-٥-٥

١٢٨	٣-٤-٦- قاعدة لوشتالييه
١٢٩	٣-٤-٧- أمثلة محلولة حول بحث سرعة التفاعل والتوازن الكيميائي
١٣٨	٣-٤-٨- تمارين حول بحث سرعة التفاعل والتوازن الكيميائي
١٤٣	الفصل الرابع: تفاعلات الأكسدة والإرجاع
١٤٥	٤-١- مقدمة
١٤٦	٤-٢- المفهوم القديم للأكسدة والإرجاع
١٤٧	٤-٣- المفهوم الحديث للأكسدة والإرجاع
١٤٨	٤-٤- عدد الأكسدة
١٤٩	٤-٥- موازنة المعادلات الكيميائية في تفاعلات الأكسدة والإرجاع
١٥١	٤-٥-١- موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع في وسط حامضي
١٥٥	٤-٥-٢- موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع في وسط قلوي
١٥٨	٤-٦- المؤكسدات والمرجعات
١٥٨	٤-٦-١- المؤكسدات
١٦١	٤-٦-٢- المرجعات
١٦٣	تمارين على بحث الأكسدة و الإرجاع
١٦٥	الفصل الخامس : تآكل المعادن وطرق حمايتها
١٦٧	٥-١- مقدمة
١٦٧	٥-٢- أنواع التآكل في المعادن
١٦٨	٥-٣- أسباب تآكل المعادن
١٦٩	٥-٣-١- الأسباب الكيميائية لتآكل المعادن
١٧١	٥-٣-٢- الأسباب الكهروكيميائية لتآكل المعادن
١٧٢	٥-٣-٣- الأسباب الفيزيائية لتآكل المعادن
١٧٣	٥-٣-٤- الأسباب الميكانيكية لتآكل المعادن

٧-٣-١-٢- تغير الإنتروبية في العمليات الانعكاسية

- ٢٦٤ للغازات المثالية
- ٢٦٧ تغير الإنتروبية في التحولات الطورية
- ٢٦٨ تغير الإنتروبية في التفاعلات الكيميائية
- ٢٦٩ استخدامات الإنتروبية في الكيمياء الفيزيائية
- ٢٧١ المبدأ الثالث في الترموديناميك
- ٢٧٢ تطبيقات على المبدأ الثاني - الكمونات الترموديناميكية
- ٢٧٢ ١-٤-٧- تابع هيلمهولتز
- ٢٧٣ ٢-٤-٧- تابع جيبس
- ٢٧٤ ٣-٤-٧- التفاضلات التامة والجزئية للتتابع الترموديناميكية
- ٢٧٤ في الجمل المغلقة - شرط حدوث التحولات التلقائية
- ٢٧٧ ٤-٤-٧- تأثير درجة الحرارة في تابع جيبس
- ٢٧٨ ٥-٤-٧- تأثير الضغط في تابع جيبس
- ٢٧٨ ٦-٤-٧- علاقات جيبس هيلمهولتز لتفاعل كيميائي
- ٢٧٩ ٧-٤-٧- حساب ΔG° لتفاعل كيميائي
- ٢٨٠ ٨-٤-٧- العلاقة ما بين ثابت التوازن الكيميائي
- ٢٨٠ والكمونات الترموديناميكية
- ٢٨١ مسائل على بحث الترموديناميك
- ٢٨٧ الفصل الثامن : المحاليل
- ٢٨٩ ٨-١- المحاليل غير الكهرلية
- ٢٨٩ ٨-١-١- تعريف الموائج وتصنيفها
- ٢٨٩ ٨-١-٢- أنواع المحاليل
- ٢٩١ ٨-١-٣- آلية الانحلال

٢٩٣	٨-١-٤- تركيز المحاليل
٢٩٣	٨-١-٥- الانحلال والمحلل المشبع
٢٩٤	٨-١-٦- العوامل المؤثرة في الانحلال
٣٠٤	٨-١-٧- توزع مادة منحلة بين مذيبات مختلفة وعملية الاستخلاص ..
٣٠٩	٨-١-٨- خواص المحاليل
٣١٠	٨-١-٩- ضغط البخار
٣١٠	٨-١-٩-١- ضغط بخار سائل نقي
٣١٤	٨-١-٩-٢- انخفاض ضغط بخار المحلول وقانون راؤول
٣١٧	٨-١-١٠- درجة الغليان ودرجة التجمد
٣١٧	٨-١-١٠-١- درجة غليان ودرجة تجمد سائل نقي
٣١٨	٨-١-١٠-٢- ارتفاع درجة غليان المحلول
٣٢٢	٨-١-١٠-٣- انخفاض درجة تجمد المحلول
٣٢٦	٨-١-١١- الضغط الحلوي (الأوسموزي)
٣٣٠	٨-١-١٢- المحاليل ذات المكونات الطيارة وفصلها بالتقطير
٣٣٣	٨-١-١٢-١- فصل مكوني محلول مثالي بالتقطير الجزأ
٣٤٠	٨-٢- المحاليل الكهرلتيية
٣٤٠	٨-٢-١- الناقلية الكهربية للمحاليل الكهرلتيية
	٨-٢-٢- الخواص التجمعية (المتراصة) غير الاعتيادية
٣٤٣	للمحاليل لكهرلتيية
٣٤٤	٨-٢-٣- نظرية أرينوس
٣٤٥	٨-٢-٤- الكهرلتييات القوية والكهرلتييات الضعيفة ودرجة التشارد
٣٤٩	٨-٢-٥- الحموض والأسس
٣٤٩	٨-٢-٥-١- المفهوم العام للحمض والأساس



المقدمة

يهتم هذا الكتاب بدراسة بعض مواضيع الكيمياء دراسة موجزة ومبسطة وذلك لإعطاء القارئ غير المتخصص فكرة عامة عن الكيمياء العامة .
لذلك فلقد راعينا في هذا الكتاب ، السهولة في العرض والعمق في المعلومات .
ولتحقق الفائدة بشكل أفضل وليفهم الطالب استخدام العلاقات المستنبطة خلال الدراسة ، حلت أمثلة وتمارين مباشرة كثيرة ، كما ذيل كل فصل ببعض التمارين والمسائل الشاملة والتي تركت من غير حل ليحاول الطالب حلها .
وهنا لابد لنا من تنبيه ابنائنا الطلبة ، وهم يقضون السنة الأولى في الجامعة عن اختلاف طبيعة الدراسة في المدارس الثانوية عن الجامعة ، حيث يلتزم المدرسون والطلبة بكتاب موحد لا يجيدون عنه ، إلى عالم واسع يجب أن يتعود فيه الطالب على ارتياد المكتبة ، والبحث والتنقيب عن المواضيع التي تهمة ، لأن الهدف الأساسي للدراسة الجامعية تعويد الطالب على ارتياد المكتبات والبحث عن حلول المشاكل التي تواجه دراسته وأعماله .
أخيراً نأمل لابنائنا الطلبة الاستفادة من هذا الكتاب ، وأن يكون سهلاً وواضحاً وأن يؤدي الغاية المرجوة من تأليفه .

المؤلفون



تعريف وتعابير أساسية

في الكيمياء

١-١- المول mol :

هو عبارة عن وحدة تعبر عن كمية المادة وهذا المفهوم ينطبق على كل من الجزيئات والذرات و الشوارد والإلكترونات .

فالجزء الغرامي أو المول : هو كمية المادة التي يساوي وزنها بالغرامات عددياً الوزن الجزيئي لهذه المادة.

والذرة الغرامية أو المول : هي كمية المادة التي يساوي وزنها بالغرامات عددياً الوزن الذري لهذه المادة.

والشاردة الغرامية أو المول : هي كمية المادة التي يساوي وزنها بالغرامات عددياً وزن الشاردة لهذه المادة.

من التعريف السابق للمول ندرك أن كتلة المول مختلفة من مادة إلى أخرى لذلك يجب تحديد الجسيمات التي يتم التعامل معها فمثلاً:

كتلة مول واحد من جزيئات الأوكسجين O_2 هي 32 gr .

كتلة مول واحد من جزيئات الهيدروجين H_2 هي 2.016 gr .

كتلة مول واحد من ذرات الأوكسجين O هي 16.00 gr .

كتلة مول واحد من شوارد الهيدروكسيد OH هي 17.00 gr .

كتلة مول واحد من الإلكترونات هي 5.48×10^{-4} gr .

١-٢- التركيز Concentration: يعبر التركيز عن وحدات وزنية أو حجمية

من المادة المنحلة (مذابة) في وزن معين أو حجم معين من مادة أخرى (مذيب).

١-٢-٥- التركيز الجزيئي الوزني (Molality) (المولالية):

يعرف التركيز الجزيئي الوزني بأنه عدد الجزيئات الغرامية (المولات) من المادة المنحلة في 1000 gr (1Kg) من المادة المحلة النقية ويرمز له C_m ويعبر عنه بالعلاقة التالية :

$$C_m = \frac{n_i}{m} \times 1000 \quad \text{حيث:} \quad (1-5)$$

n_i : عدد مولات المادة المنحلة .

m : كتلة المادة المحلة بالغرام.

وباستبدال عدد المولات من العلاقة (1-3) بقيمته يمكن التعبير عن التركيز المولي بالعلاقة التالية :

$$C_m = \frac{m_i}{M_i \cdot m} \times 1000 \quad (1-6)$$

١-٢-٦- التركيز النظامي (Normality) (العيارية):

يعرف التركيز النظامي بأنه عدد المكافئات الغرامية من المادة المنحلة في لتر واحد من المحلول ويعبر عنه رياضياً بالعلاقة التالية :

$$C_e = \frac{n_e}{V} \quad \text{حيث:}$$

C_e : التركيز النظامي واحده مكافئ غرامي/لتر.

n_e : عدد المكافئات الغرامية للمادة المنحلة .

V : حجم المحلول باللتر .

وتحسب عدد المكافئات الغرامية للمادة المنحلة (n_e) من العلاقة التالية :

$$n_e = \frac{m_i}{M_e} \quad (1-7)$$

حيث:

m_i : كتلة المادة المنحلة بالغرام.

M_e : الوزن المكافئ لهذه المادة.

١-٣-١- الأوزان المكافئة: Equivalent weight.

الوزن المكافئ لمادة لا يكون ثابتاً ، بل تتغير قيمته حسب دخول المادة في التفاعلات ولذلك سوف ندرس الأوزان المكافئة للعناصر والحموض والأسس والأملاح.

١-٣-١- الوزن المكافئ لعنصر:

الوزن المكافئ لعنصر : يعبر عنه بأنه الوزن من العنصر مقدراً بالغرام الذي يحل محل أو يعادل مع 1.008 gr من الهيدروجين أو 8gr أو كسجين ويساوي وزنها الذري مقسوماً على تكاففه الكيميائي في المركب :

$$\text{الوزن المكافئ للعنصر في مركبه} = \frac{\text{الوزن الذري}}{1} = \frac{108}{1} = 108 \text{ gr}$$

$$\text{والوزن المكافئ للكالسيوم Ca} = \frac{\text{الوزن الذري}}{2} = \frac{40}{2} = 20 \text{ gr}$$

١-٣-٢- الوزن المكافئ للحمض:

الوزن المكافئ لحمض يساوي وزنه الجزيئي مقسوماً على عدد شوارد الهيدروجين المتفاعلة في جزيء واحد من هذا الحمض .

$$\text{فالوزن المكافئ لحمض كلور الماء HCl} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1} = \frac{36.5}{1} = 36.5 \text{ gr}$$

$$49 \text{ gr} = \frac{98}{2} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2} = \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ حمض الكبريت}$$

١-٣-٢- الوزن المكافئ للأساس :

الوزن المكافئ لأساس يساوي وزنه الجزيئي مقسوماً على عدد شوارد الهيدروكسيد المتفاعلة في جزيء واحد من هذا الأساس .

$$40 \text{ gr} = \frac{40}{1} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1} = \text{NaOH} \text{ هيدروكسيد الصوديوم}$$

$$37 \text{ gr} = \frac{74}{2} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2} = \text{Ca(OH)}_2 \text{ هيدروكسيد الكالسيوم}$$

١-٣-٤- الوزن المكافئ للملح :

يمكن أن تكون الأملاح أملاحاً قاعدية أو أساسية أو أملاحاً ترسيبية .

الملح القاعدي: هو الملح الناشئ عن تفاعل أساس قوي مع حمض ضعيف .

مثال : ملح كربونات الصوديوم Na_2CO_3 (ناتج من تفاعل هيدروكسيد الصوديوم مع حمض الكربون) .

الملح الحامضي: هو الملح الناتج عن تفاعل حمض قوي مع أساس ضعيف .

مثال : ملح كلور الأمونيوم NH_4Cl (ناتج من تفاعل حمض كلور الماء مع هيدروكسيد الأمونيوم) .

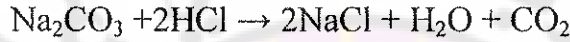
ويمكن أن تكون الأملاح ترسيبية ، مثل نترات الفضة AgNO_3 .

ولذلك تحسب الأوزان المكافئة للأملاح حسب طبيعة الملح وتفاعلاته .

١-٣-٤-١- الوزن المكافئ للملح قاعدي:

يعرف الوزن المكافئ للملح قاعدي : بأنه وزن الملح الذي يتفاعل مع مكافئ غرامي واحد من الحمض ، أي الملح الذي يتفاعل مع مول واحد من حمض أحادي الوظيفة الحامضية أو نصف مول من حمض ثنائي الوظيفة الحامضية ... إلخ.

ففي تفاعلات كربونات الصوديوم مع حمض كلور الماء حسب التفاعل التالي :



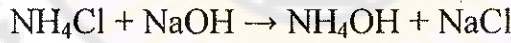
فإن الوزن المكافئ للملح كربونات الصوديوم حسب التفاعل السابق يساوي:

$$\text{الوزن الجزيئي لكربونات الصوديوم} = \frac{106}{2} = \frac{53 \text{ gr}}{1}$$

١-٣-٤-٢- الوزن المكافئ للملح حامضي :

يعرف الوزن المكافئ للملح حامضي : بأنه وزن الملح الذي يتفاعل مع مكافئ غرامي واحد من أساس ، أي وزن الملح الذي يتفاعل مع مول واحد من أساس أحادي الوظيفة الأساسية أو نصف مول من أساس ثنائي الوظيفة الأساسية ... إلخ

ففي مثال كلور الأمونيوم NH_4Cl وحسب التفاعل التالي :



$$\text{فإن الوزن المكافئ لكلور الأمونيوم} = \frac{\text{وزنه الجزيئي}}{1} = 53.5 \text{ gr}$$

١-٣-٤-٣- الوزن المكافئ للملح في تفاعلات الترسيب:

هو وزن الملح الذي يحتوي ذرة غرامية من معدن أحادي التكافؤ أو نصف ذرة غرامية من معدن ثنائي التكافؤ ويساوي وزنه الجزيئي مقسوماً على تكافؤ الشاردة المعدنية فمثلاً :

$$170 \text{ gr} = \frac{170}{1} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1} = \text{AgNO}_3 \text{ لسترات الفضة}$$

$$139 \text{ gr} = \frac{278}{2} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2} = \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{ لكريتات الحديد}$$

$$58.5 \text{ gr} = \frac{58.5}{1} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1} = \text{NaCl} \text{ لكلور الصوديوم}$$

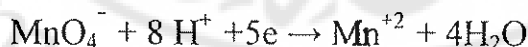
وبصورة عامة فإن الوزن المكافئ للملح في تفاعلات الترسيب يساوي وزنه الجزيئي مقسوماً على حاصل جداء عدد ذرات المعدن الموجودة في جزيء واحد من الملح مضروباً بتكافؤ هذا المعدن .

$$57 \text{ gr} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2 \times 3} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ لكريتات الألمنيوم}$$

١-٣-٥- الوزن المكافئ للمواد المؤكسدة والمرتجة:

تتغير الأوزان المكافئة للمواد المؤكسدة والمرتجة بحسب دخول هذه المواد في التفاعلات الكيميائية وتعتمد على التغير في رقم الأكسدة على عدد الإلكترونات المأخوذة أو المعطاة من تفاعل جزيئية واحدة .

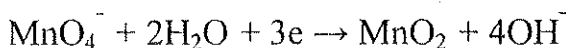
فمثلاً: الوزن المكافئ لبرمنغنات البوتاسيوم في تفاعلها في الوسط الحمضي حسب المعادلة التالية :



فالوزن المكافئ لبرمنغنات البوتاسيوم يساوي وزنها الجزيئي مقسوماً على (5) أي :

$$158 \text{ gr} = \frac{158}{5}$$

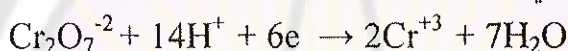
أما الوزن المكافئ لبرمنغنات البوتاسيوم في تفاعلها في الوسط القلوي حسب المعادلة التالية :



فإن الوزن المكافئ لبرمنغنات البوتاسيوم في التفاعل السابق :

$$52.6 \text{ gr} = \frac{158}{3} = \frac{\text{وزنها الجزيئي}}{3}$$

وفي حساب الوزن المكافئ لثاني كرومات البوتاسيوم عند تفاعلها في وسط حمضي حسب التفاعل التالي:



إن رقم الأكسدة للكروم في ثاني كرومات البوتاسيوم هو (+6) وبعد التفاعل أصبح رقم الأكسدة للكروم (+3) لذرة واحدة.

وبفرض أن ثاني كرومات البوتاسيوم يحتوي ذرتين من الكروم فإن عدد الإلكترونات المأخوذة في جزيئة واحدة من ثاني كرومات البوتاسيوم حسب التفاعل السابق يساوي (6) وبالتالي فإن الوزن المكافئ لثاني كرومات البوتاسيوم حسب التفاعل السابق يساوي :

$$49 \text{ gr} = \frac{294}{6} = \frac{\text{وزنها الجزيئي}}{6}$$

١-٤- الكسر الجزيئي : x_i (الكسر المولي) Molfraction :

يعرف الكسر الجزيئي بأنه نسبة عدد مولات مادة في محلول إلى مجموع عدد المولات الكلية في المحلول ويعطى من العلاقة التالية:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n}$$

x_i : الكسر الجزيئي لمكون ما.

n_i : عدد مولات مكون ما.

Σn : مجموع المولات الكلية في المحلول .

إن مجموع الكسور الجزيئية في محلول يساوي الواحد :

$$X_1 + X_2 + X_3 + \dots = \Sigma n_i = 1$$





الفصل الثاني

الغازات

Gases



الغازات Gases

١-٢ - الغاز المثالي Ideal Gase:

الغاز المثالي: هو الغاز الذي تكون فيه قوى التجاذب ما بين جزيئاته ضعيفة جداً ويمكن إهمالها ، ويمكن افتراض جميع الغازات مثالية عند الضغط المنخفض ودرجات الحرارة العالية.

إن جزيئات الغاز تكون بعيدة عن بعضها بعضاً وهذا ما يجعل الغاز قادراً على التمدد وملاء الوعاء الموجود فيه مهما كان شكله، ويكون الحجم الكلي للجزيئات كافة مهملاً بمقارنة الحجم التي تكون فيه والغاز الموجود في الوعاء يؤثر في وحدة السطح التي تدعى ضغط الغاز .

وبما إن الغاز يؤثر بالقوة نفسها في وحدة السطح في جميع أنحاء الوعاء ، لذلك يكون الضغط واحداً على جميع جدران الوعاء . ويعرف الضغط الجوي النظامي بأنه ضغط عمود من الزئبق يبلغ ارتفاعه (760 mm) ويمكن حسابه كما يلي :

الضغط = ارتفاع عمود الزئبق × كثافة الزئبق × تسارع الثقالة

$$P = (0.76 \text{ m}) \times (13.5951 \times 10^3 \text{ kg/m}^3) \times (9.81 \text{ m/s}^2)$$

$$= 101325 \text{ N/m}^2 = 101325 \text{ Pa} = 1 \text{ atm}$$

وبالتالي فإن الباسكال هو الضغط الناتج عن قوة قدرها نيوتن واحد مؤثرة في سطح مقداره متر مربع واحد .

١-١-٢ - حجم مول مثالي في الشروط النظامية :

ويمكن إيجاد حجم مول من غاز ما في الشروط النظامية من الحرارة والضغط بتقسيم وزن المول من الغاز على وزن ليتر منه في الشروط النظامية من الحرارة

والضغط. والشروط النظامية من الحرارة والضغط هي تعبير يعني الضغط يساوي 1 جو، ودرجة الحرارة تساوي الصفر المئوية .

فمثلاً وزن ليتر من الأوكسجين في الشروط النظامية يساوي 1,43 gr .
ووزن مول واحد من غاز الأوكسجين = 32 gr وبذلك يكون حجم مول واحد من غاز الأوكسجين = $\frac{32}{1.43} = 22.4$ ليتر .

وكذلك وزن ليتر واحد من غاز الهيدروجين في الشروط النظامية = 0.09gr
ووزن مول واحد من غازا الهيدروجين = 2.016 gr ، وكذلك يكون حجم مول واحد من غاز الهيدروجين في الشروط النظامية = $\frac{22.016}{0.09} = 22.4$ ليتر .
وهكذا يكون حجم المول من أي غاز الشروط النظامية من الضغط والحرارة وهو 22.4 ليتر.

٢-١-٢- قوانين الغازات المثالية :

تخضع الغازات المثالية لمجموعة قوانين تربط تغير حجم كمية معينة من غاز ودرجة الحرارة والضغط . إن حجم غاز مثالي يكون تابعاً للضغط ودرجة الحرارة وعدد المولات ، ويمكن التعبير عن ذلك بالعلاقة العامة التالية :

$$V = f(P, T, n)$$

ويمكن دراسة قوانين الغازات المثالية بتأثير متحول في حجم الغاز مع تثبيت المتحولات الأخرى.

٢-١-٢-١- قانون بويل ومايروط :

يدرس قانون بويل ومايروط تأثير الضغط في حجم غاز ما عند ثبات درجة الحرارة وعدد مولات هذا الغاز ، وينص قانون بويل ومايروط على ما يلي : يتناسب حجم

غاز ما عكساً مع الضغط الواقع عليه عند ثبات درجة الحرارة وعدد المولات .

$$V \propto \frac{1}{p} \quad \text{أي أن :}$$

$$V = \text{Const.} \cdot \frac{1}{p}$$

$$PV = \text{Const} \quad (2-1)$$

وبفرض أن لدينا غازاً حجمه V_1 عند الضغط P_1 .

رفعنا الضغط الواقع عليه فأصبح حجمه V_2 وضغطه P_2 .

بالتالي يمكن كتابة العلاقة :

في الحالة الأولى :

$$P_1 V_1 = \text{Const}$$

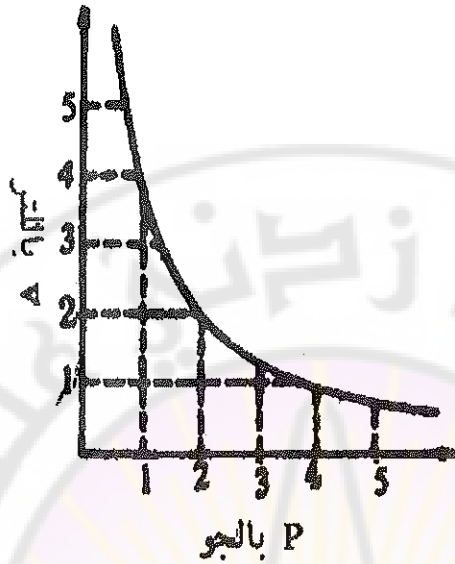
وفي الحالة الثانية:

$$P_2 V_2 = \text{Const}$$

والثابت هو نفسه وبذلك يمكن الحصول على العلاقة التالية :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (2-2)$$

يبين الشكل (2-1) تغيرات حجم ما مع تغيرات الضغط الواقع عليه عند ثبات درجة الحرارة .



الشكل (2-1)

٢-١-٢- قانون شارل أو قانون غي لوساك :

لقد وجد شارل أن حجم كتلة معينة من غاز يزداد بارتفاع درجة الحرارة عند ضغط ثابت ، وأنه عند ثبات الضغط فإن حجم كمية معينة من غاز مثالي يزداد بمقدار $\frac{1}{273}$ من حجمه الأصلي وهو في الدرجة صفر مئوية عندما ترتفع درجة حرارته درجة مئوية واحدة.

وبفرض أن حجم الغاز عند الدرجة صفر مئوية V_0 .

وحجم الغاز عند الدرجة t مئوية V .

فإن حجمه النهائي عند الدرجة t مئوية يساوي حجمه الأصلي مضافاً إليه الزيادة في حجمه بعد تسخينه، وبذلك يصبح حجمه النهائي :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right) \quad (2-3)$$

درجة الحرارة المطلقة T يعبر عنها بالكلفن وتعطى من العلاقة التالية:

$$T=273+t$$

وبذلك تصبح العلاقة:

$$V = V_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0}$$

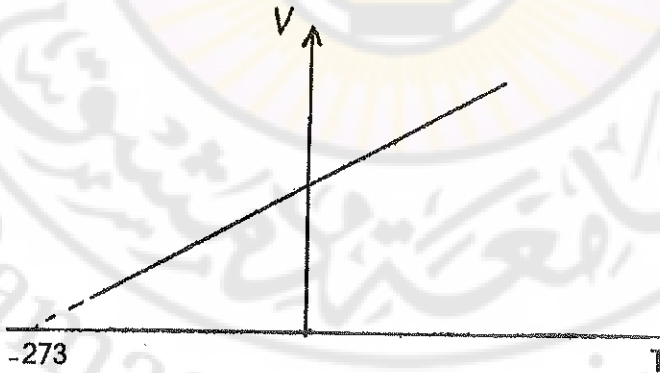
أو أن :

ولكن V_0 ، T_0 ثابتان ومنه:

$$V = \text{Const.} \cdot T \quad (2-4)$$

أي أن حجم كتلة معينة من غاز مثالي عند ضغط ثابت يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة .

يبين الشكل (2-2) تغيرات حجم غاز ما مع تغير درجة الحرارة عند ثبات الضغط.



الشكل (2-2)

وبالمثل فقد وجد شارل عند ثبات حجم كمية معينة من غاز مثالي فإن ضغط الغاز ..

يتغير بمقدار $\frac{1}{273}$ من ضغطه الأصلي عند الدرجة صفر مئوية عندما ترتفع درجة الحرارة درجة مئوية واحدة .

وبفرض أن ضغطه عند الدرجة صفر مئوية P_0 .
وعند تسخين الغاز إلى الدرجة t مئوية يصبح ضغطه P .
وبذلك فإن الضغط النهائي يعطى من العلاقة :

$$P = P_0 + \frac{P_0 \cdot t}{273}$$

أو أن :

$$P = P_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right) \quad (2-5)$$

$$P = P_0 \left(\frac{T}{T_0}\right) \quad \text{كذلك}$$

$$\frac{V}{T} = \frac{P_0}{T_0}$$

ومنه :

$$P = \text{Const.} T \quad (2-6)$$

أي أن ضغط كمية معينة من غاز مثالي عند حجم ثابت يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة .

٢-١-٢-٣ قانون أفوغادرو:

ينص قانون أفوغادرو على أن الحجم المتساوية من الغازات المختلفة عند الشروط نفسها من الحرارة والضغط تحتوي العدد نفسه من الجزيئات ، فالتر الواحد من

غاز الهيدروجين يحتوي عدد الجزيئات التي يحتويها ليتر واحد من غاز الكلور أو أي غاز آخر عند الشروط نفسها من الضغط أو الحرارة .

إن حجم مول واحد من أي غاز مثالي في الشروط النظامية من الضغط و الحرارة هو 22.4 ليترًا وحسب قانون أفوغادرو فإن عدد الجزيئات الحقيقية في المول الواحد لجميع الغازات يساوي عددًا ثابتاً ، ويدعى بثابت أفوغادرو ، وقد تبين أن مولاً واحداً من أي غاز ما يحتوي 6.023×10^{23} جزيئاً حقيقياً.

كذلك فإن زيادة عدد مولات غاز ما عند الشروط نفسها من الضغط و الحرارة يؤدي إلى زيادة حجمه:

$$V \propto n$$

$$V = \text{Const} . n \quad (2-7)$$

٢-١-٢-٤- تعيين الكتلة الجزيئية لغاز ما :

بالاعتماد على قانون أفوغادرو يمكن تعيين الكتلة الجزيئية لغاز ما بالنسبة إلى غاز آخر وزنه الجزيئي معلوم . بفرض أن الغاز A والغاز B موجودان في الشروط نفسها من درجة الحرارة والضغط .

يؤخذ ليتر من الغاز A ويوزن ، فإذا كان وزن الليتر من هذا الغاز m_1

يؤخذ ليتر من الغاز B ويوزن ، فإذا كان وزن الليتر من هذا الغاز m_2

وبما أن الحجم السابق من الغازين المختلفين مأخوذة عند الشروط نفسها من الضغط ودرجة الحرارة فإن عدد الجزيئات لكل من الغازين متساوٍ وبذلك نكتب :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\text{وزن ليتر واحد من الغاز A}}{\text{وزن ليتر واحد من الغاز B}}$$

أو أن :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\text{وزن جزيء واحد من الغاز A} \times \text{عدد الجزيئات في اللتر}}{\text{وزن جزيء واحد من الغاز B} \times \text{عدد الجزيئات في اللتر}}$$

ومنه :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\text{وزن جزيء واحد من الغاز A}}{\text{وزن جزيء واحد من الغاز B}}$$

وبما أن وزن جزيئة غرامية لغاز يتناسب طردياً مع الكتلة الجزيئية لهذا الغاز وبفرض أن الوزن الجزيئي للغاز $M_1 = A$ يكون معلوماً .
وأن الكتلة الجزيئية للغاز $M_2 = B$.
وأن N عدد الجزيئات من الغاز A والغاز B في اللتر .
ينتج :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{N \times M_1}{N \times M_2}$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

فإذا كان الغازان هما الأوكسجين وغاز الهيدروجين بفرض أن : M_1 الكتلة الجزيئية لغاز الأوكسجين و M_2 الكتلة الجزيئية لغاز الهيدروجين ووزن ليتر واحد من غاز الأوكسجين يساوي 1.43gr عند الشروط النظامية ، ووزن ليتر واحد من غاز الهيدروجين يساوي 0.09gr عند الشروط النظامية نفسها .
وبفرض أن الوزن الجزيئي للأوكسجين هو 32 gr يكون :

$$\frac{0.09}{1.43} = \frac{M_1}{M_2}$$

$$M_2 = \frac{0.04 \times 32}{1.43} = 2.013$$

كذلك فإن قانون أفوغادرو يمكن من تعيين الأوزان الجزيئية النسبية للغازات اعتماداً على الكثافة.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \quad \text{بكتابة العلاقة السابقة :}$$

تسمى نسبة كتلة حجم معين من الغاز إلى كتلة الحجم نفسه من غاز آخر عند الشروط نفسها من الضغط والحرارة بكثافة الغاز الأول بالنسبة للغاز الثاني ، وبفرض أن d هي كثافة الغاز الأول بالنسبة للغاز الثاني تصبح العلاقة :

$$d = \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

أو أن :

$$M_1 = d \cdot M_2 \quad (2-8)$$

ويمكن حساب الوزن الجزيئي لغاز اعتماداً على كثافة هذا الغاز بالنسبة للهواء .
من العلاقة :

$$M_1 = 29 \cdot d$$

٢-١-٢-٥- قانون الغازات العام:

يدرس قانون الغازات العام تحول حجم كمية معينة من غاز ما بتغير درجة الحرارة والضغط. فإذا كان لدينا عدد من مولات الغاز مساوياً n مول ، فحسب قانون أفوغادرو فإن حجم الغاز يتناسب طردياً مع عدد مولاته .

$$V \propto n$$

كذلك حسب قانون بويل ومايروط فإن حجم الغاز يتناسب عكساً مع الضغط الواقع عليه.

$$V \propto \frac{1}{P}$$

ويتناسب حجم الغاز طردياً مع درجة الحرارة حسب قانون شارل :

$$V \propto T$$

وبناء على ذلك فإن حجم الغاز يتناسب عكساً مع ضغطه وطرذاً مع درجة الحرارة المطلقة وعدد المولات.

$$V \propto \frac{1}{P} \cdot n \cdot T$$

وبذلك من أجل المساواة يكون :

$$V = \text{Const.} \cdot \frac{n \cdot T}{P}$$

يرمز للثابت بالرمز R ويسمى ثابت الغازات العام ومنه تصبح معادلة الحالة :

$$PV = nRT \quad (2.9)$$

لحساب قيمة ثابت الغازات العام من العلاقة السابقة ، نفرض أن لدينا مولاً واحداً من غاز ما عند الشروط النظامية.

إن حجم مول واحد عند الدرجة صفر مئوية والضغط 1 atm يساوي 22.4 ليتراً ومنه:

$$R = \frac{P \cdot V}{n \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22.4 \text{ l}}{1 \text{ mol} \cdot 273 \text{ K}}$$

$$R = 0.082 \text{ l} \cdot \text{atm} / \text{mol} \cdot \text{K}$$

ويمكن حساب قيمة R بالارغة : حيث يؤخذ الضغط بالدينية للسنتيمتر مربع والحجم بالسنتيمتر مكعب ومنه :

$$R = \frac{76 \times 13.6 \times 981 \times 22400}{273 \times 1} = 8.314 \times 10^7 \text{ erg} / \text{mol} \cdot \text{K}$$

كذلك تحسب قيمة R بالجول:

$$R = \frac{8.314 \times 10^7}{10^7} = 8.314 \text{ J} / \text{mol} \cdot \text{K}$$

وتحسب قيمة R بالحريرة:

$$R = \frac{8.314}{4.18} = 1.98 \text{ cal / mol . k}^\circ$$

لنفرض أن لدينا كمية معينة من غاز في الحالة (P_1, V_1, T_1) ولننقله إلى حالة أخرى (P_2, V_2, T_2) .

فإن معادلة الحالة تعطى من العلاقة :

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (2-10)$$

٢-١-٢-٦ كثافة غاز مثالي :

إن عدد مولات غاز ما تعطى من العلاقة :

$$n = \frac{m}{M} \quad (2-11)$$

حيث m كتلة الغاز بالغرام .

و M الوزن الجزيئي الغرامي للغاز (كتلة مول واحد)

وبالتعويض في العلاقة (2-9) .

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

ولكن كثافة الغاز تساوي :

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

ومنه يمكن حساب كثافة الغاز من العلاقة التالية :

$$d = \frac{PM}{RT} \quad (2-12)$$

وبحسب الوزن الجزيئي الغرامي لغاز ما من العلاقة التالية :

$$M = \frac{dRT}{P}$$

مثال : ما هي كثافة غاز الميثان عند الدرجة 45 °C والضغط 620mm Hg.

الحل :

تحسب الكثافة من العلاقة :

$$d = \frac{PM}{RT}$$

$$P = \frac{620}{760} = 0.817 \text{ atm}$$

$$T = 273 + 45 = 318 \text{ K}^\circ$$

$$M = 12 + 4 = 16 \text{ g}$$

$$d = \frac{0.817 \times 16}{0.082 \times 318} = 0.5 \text{ gr/l}$$
 وبالتالي :

٢-١-٢-٧- المزيغ الغازي : قانون دالتون :

إذا كان لدينا مزيغ غازي مؤلف من عدة غازات مثالية فإن الضغط الكلي للمزيغ يرتبط بالضغط الجزئي لكل غاز في المزيغ الغازي .

ووفقاً لقانون دالتون : فإن الضغط الكلي لمزيغ غازي يساوي مجموع الضغوط الجزئية لكل الغازات المولفة له :

$$P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

ويعرف الضغط الجزئي لغاز في مزيغ غازي : بأنه الضغط الذي يؤثر فيه هذا الغاز فيما لو شغل وحده كل الحجم الذي يشغله المزيغ ، عند درجة الحرارة نفسها .

فإذا كان لدينا مزيغ غازي حجمه V مؤلف من غاز أول جزيئاته n_1 والضغط الجزئي له P_1 عند الدرجة T وتطبيق معادلة الحالة عليه :

$$P_1 V = n_1 RT$$

و غاز ثانٍ عدد جزيئاته n_2 وضغطه الجزئي P_2 عند الدرجة T وبتطبيق معادلة الحالة عليه :

$$P_2 V = n_2 R T$$

وبصورة عامة فإن الضغط الجزئي لغاز ما في مزيج غازي :

$$P_i = \frac{n_i}{V} R T \quad (2-13)$$

وبما أن الضغط الكلي للمزيج الغازي:

$$P_t = P_1 + P_2$$

$$P_t = (n_1 + n_2) \frac{R T}{V}$$

$$P_t V = n_t R T \quad (2-14)$$

حيث إن :

$$n_t = n_1 + n_2 + n_3 \quad \text{عدد مولات المزيج الغازي الكلي} :$$

بتقسيم العلاقة (2-13) إلى العلاقة (2-14) :

$$\frac{P_i}{P_t} = \frac{n_i}{n_t} = x_i$$

أو أن :

$$P_i = P_t \cdot X_i \quad (2-15)$$

حيث P_i الضغط الجزئي لغاز ما في مزيج غازي ، P_t الضغط الكلي للمزيج الغازي.

والكسر المولي لغاز ما في مزيج غازي هو X_i .

والكسر المولي يساوي : عدد مولات هذا الغاز مقسوماً على عدد المولات الكلي

في المزيج الغازي. استناداً إلى قانون دالتون للضغوط الجزئية يمكن تعيين تركيب

مزيج غازي .

مثال :

مزيج غازي من الميثان CH_4 والايثان C_2H_6 كثافته 1.0 gr/l عند الضغط

(1 atm) والدرجة (0°C) أوجد تركيب المزيج الغازي السابق :

بتطبيق قانون الغازات العام على المزيج الغازي :

$$P_t = n_t \frac{RT}{V}$$

$$n_t = \frac{PV}{RT} = \frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}$$

بفرض أن كتلة المزيج الغازي تساوي ليتر واحد فينتج :

$$\frac{1 \times 1}{0.082 \times 273} = \frac{m_1}{16} + \frac{m_2}{30}$$

ولكن كتلة المزيج الغازي لليتر الواحد تساوي 1 gr ، أي :

$$m_1 + m_2 = 1.00 \text{ gr}$$

$$m_2 = 1.0 - m_1$$

ومنه :

$$\frac{1 \times 1}{0.082 \times 273} = \frac{m_1}{16} + \frac{1.00 - m_1}{30}$$

ومنه :

$$m_{\text{CH}_4} = 0.39 \text{ gr}$$

$$m_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0.61 \text{ gr}$$

٢-١-٢-٨- قانون غراهام في الانتشار :

تعرف ظاهرة الانتشار بأنها ميل أي مادة للانتشار بشكل منتظم في أي حيز توجد فيه. وتلاحظ هذه الظاهرة في جميع المواد، غازية وصلبة وسائلة ولكنها سريعة جداً في الغازات . لقد وجد غراهام أن سرعتي انتشار غازين مختلفين عند درجة الحرارة نفسها والضغط نفسه تتعلقان بكثافتهما النسبيتين .

وينص قانون غراهام على أن ، سرعتي الانتشار لغازين مختلفين ، عند درجة الحرارة نفسها والضغط نفسه تتناسبان تناسباً عكسياً مع الجذرين التربيعيين لكثافتهما :

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{\sqrt{d_2}}{\sqrt{d_1}} \quad (2-16)$$

وبما أن كثافة غاز بالنسبة للهواء تتناسب طردياً مع وزنه الجزيئي فإن العلاقة تصبح:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}} \quad (2-17)$$

يظهر من قانون غراهام أن الغاز الخفيف ينتشر بسرعة أكبر من الغاز الثقيل. استخدمت هذه الحقيقة في فصل نظائر النيون كما استخدمت في فصل النظائر المشعة.

٢-٢-٢-٢- الغاز الحقيقي Real-Gas :

٢-٢-١- الانحراف عن السلوك المثالي :

الغاز الحقيقي : هو الغاز الذي ترجح قوى تجاذب بين جزيئاته، وإن الغازات الحقيقية لا تخضع إلى قوانين الغازات المثالية والمعبّر عنها بالمعادلة :

$$PV = nRT$$

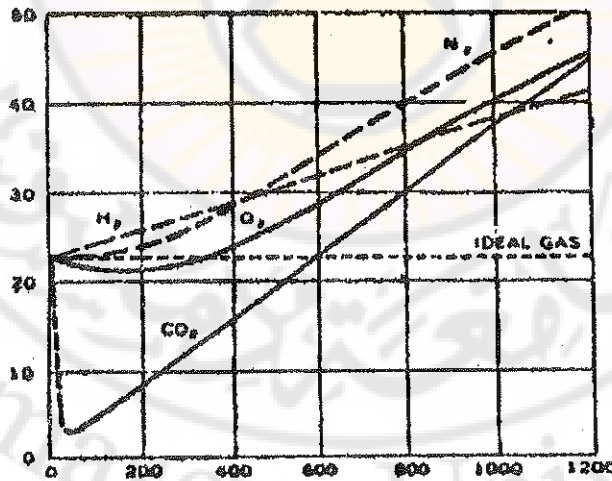
إلا عند الضغوط المنخفضة ودرجات الحرارة العالية ، ولكن عند ازدياد الضغط أو انخفاض درجة الحرارة فإن الانحراف عن قوانين الغازات المثالية يكون كبيراً .

لقد وجدنا وفقاً لقانون بويل وما يربط أن الجداء PV لكمية معينة من غاز مثالي عند درجة حرارة ثابتة هي قيمة ثابتة .

إذا افترضنا أن الجداء PV يساوي الواحدة عند ضغط 1 atm ، فإن قيم الجداء PV عند درجة حرارة الصفر مئوية يعطى من الجدول (2-1) لكل من غاز الهيدروجين وغاز الازوت وغاز الفحم عند ضغوط مختلفة.

P atm	H ₂	N ₂	CO ₂
1	1.060	1.000	1.000
50	1.033	0.985	0.741
100	1.064	0.985	0.270
200	1.134	1.037	0.409
400	1.277	1.256	0.718
800	1.566	1.796	-----

الجدول (2-1)



الشكل (2-3)

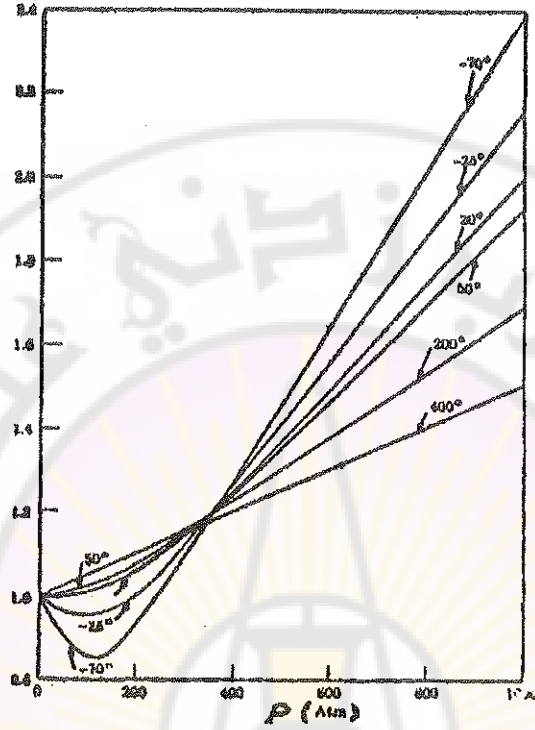
يمثل المخطط البياني (2-3) انحراف الغازات الحقيقية عن سلوك الغازات المثالية. ويظهر جلياً من الشكل أن انحراف الغازات الحقيقية كبير وبخاصة عند الضغوط المرتفعة. كما يلاحظ أنه عندما يقترب الضغط من 1 atm فإن الانحرافات تكون طفيفة.

ويلاحظ أنه من أجل غاز الهيدروجين فإن قيمة الجداء PV تزداد بصورة مستمرة مع ازدياد الضغط، بينما تكون قيمة الجداء PV لكل من غاز الآزوت وغاز ثاني أكسيد الكربون في تناقص أولاً ثم تزداد بزيادة الضغوط المرتفعة. عند انخفاض درجة الحرارة عن العادية فإن غاز الهيدروجين يبدي انحرافاً مشابهاً لكل من غاز الآزوت وغاز الفحم.

وكذلك وجد عند ارتفاع درجة الحرارة عن الدرجة العادية من الحرارة أن الآزوت وغاز الفحم يسلكان سلوكاً مشابهاً لغاز الهيدروجين كما هو مبين بالشكل (2-4).

يبين الشكل (2-4) تغير قيمة الجداء PV مع تغيرات الضغط P عند درجات حرارة مختلفة لغاز الآزوت.

ويستنتج من ذلك أن طبيعة الانحراف عن السلوك المثالي لا تعتمد على الغاز ولكن على درجة الحرارة، وأن درجة الحرارة لغاز ما هي التي تحدد طبيعة الانحراف، فعندما تكون درجة الحرارة الموجود فيها الغاز قريبة من الدرجة الحرجة فإن المنحنى الجداء PV يكون كما هو في حالة غاز الفحم وعندما تكون الدرجة بعيدة عن الدرجة الحرجة يكون المنحنى كما هو في حالة الهيدروجين كذلك تبدي الغازات الحقيقية انحرافاً عن قانون غي لوساك ويبدو ذلك بتغير شكل المنحنى مع درجة الحرارة.



الشكل (2.4) تغير قيمة الحدا PV بدلالة P لغاز الآزوت

٢-٢-٢- أسباب الانحراف عن سلوك الغاز المثالي:

ذكرنا في الفار المثالي أن حجم الجزيئات الغازية الداتة مهمل مقارنة مع الحجم التي تكون فيه وان الغازات المثالية لا تخضع إلى قوى تجاذب متبادلة فيما بينها .

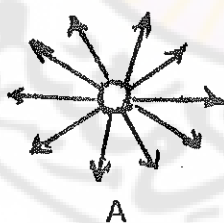
أما في الحالة الحقيقية فان لعازاب الحقيقية تشغل جزيئاتها حجماً معيناً يساوي تقريباً الحجم الذي تأخذه هذه الجزيئات في الحالة الصلبة ويدعى بالحجم الفعال كذلك فان الجزيئات الغازية في الحالة الحقيقية تكون في تجاذب متبادل بين جزيئاتها

وقد استطاع العالمان ل وتومسون البرهان على وجود التجاذب بين جزيئات الغاز بامرار تيار من غاز تحت ضغط ثابت خلال أنبوب يحوي داخله سداة

مسامية من القطن ، فوجد أن الغاز المار عبر السدادة ابرد من الغاز الداخل في الأنبوب، ويعرف التغير في درجة الحرارة هذا بمفعول جول- وبومسون . ويعود سبب اختلاف درجة الحرارة إلى تناقص السرعة وبالتالي تناقص الطاقة الحركية للجزيئات ، إذ يلزم طاقة للتغلب على قوى التجاذب بين الجزيئات عندما يتمدد الغاز خلال مروره عبر الحاجز المسامي إن قوى التجاذب بين جزيئات الغاز تدعى قوى فاندرفالس ، وتنشأ هذه القوى نتيجة بشكل ثنائيات أقطاب محرصة أو لحظية ، أو وجود أقطاب دائمة في جزيئات الغاز عند اقترابها بعضها من بعض مما يؤدي إلى نشوء قوى مجاذب بين بعضها بعضاً ، فتتخفف الطاقة الكامنة للغاز ، ولكن وعند اقتراب الجزيئات من بعضها كثيراً فإن الغمامات الإلكترونية تتداخل ، مما يؤدي إلى نشوء قوى تدافع وعندها تزداد الطاقة الكامنة والنتيجة أنه على مسافات كبيرة نسبياً تكون قوى التجاذب هي المسيطرة .

٢-٢-٣- معادلة فاندرفالس :

أدخل العالم فاندرفالس بعض التعديلات على معادلة الغاز المثالي حتى تنطبق على الغاز الحقيقي والتي تجمع عن وجود قوى التجاذب بين الجزيئات من جهة وعن وجود الحجم الفعال للجزيئات من جهة أخرى.



الشكل (2-5)

بفرض أن جزيئة غاز حقيقي محاطة بالجزيئات الأخرى من الجهات كافة وبصورة منتظمة كما هو في الشكل (2-5 A) فإن محصلة قوى التجاذب في هذا الشكل،

تكون معدومة بالنسبة للجزيئة . بينما عندما تقترب هذه الجزيئة من جدران الوعاء الموجودة فيه كما هو في الشكل (B-5-2) ، فإن الجزيئات ستمارس الجذب عليها من طرف واحد ، وبالتالي فإن محصلة قوى التجاذب ستجر الجزيئة نحو الداخل وبالتالي تخضع الجزيئة إلى قوة تعمل على إبعادها عن الجدار ، ومن ثم فإن الضغط المقاس P يكون أصغر مما لو كان الغاز مثالياً .

تناسب قوى الجذب المؤثرة في جزيئة غاز حقيقي مع عدد جزيئات الغاز في واحدة الحجم أي مع الحد $\frac{n}{V}$. حيث n عدد جزيئات الغاز الحقيقي في الحجم V.

كذلك فإن عدد جزيئات الغاز المتصادمة مع جدار الوعاء تتناسب مع عدد جزيئات الغاز في واحدة الحجم $\frac{n}{V}$. وبالتالي فإن الحد الذي يجب إضافته إلى الضغط والناجم عن التأثير المتبادل ، يجب أن يكون $\frac{n^2}{V^2}$ حتى يكون الضغط مساوياً للضغط في حالة الغاز المثالي.

وبالتالي فإن قيمة الضغط في معادلة الغاز الحقيقي تأخذ القيمة التالية:

$$P + \frac{an^2}{V^2}$$

ومن جهة أخرى فإنه يكون n مول من غاز في وعاء حجمه V فإن الجزيئات تكون حرة الحركة في كل الحجم الموجودة فيه . في الحالة المثالية يكون حجم الجزيئات الغازية الذاتية مهملاً ، ولكن في الغاز الحقيقي يؤخذ حجم الجزيئة الغازية الذاتي بالحسبان وبما الجزيئات لها حجم غير مهمل فهناك حجم مستبعد لا تستطيع الجزيئات التحرك فيه . إذا كان الحجم المستبعد لجزيئة واحدة يساوي b فإن

الحجم المستبعد لـ n مول يكون مساويا nb ويكون الحجم في حالة الغازات الحقيقية يساوي $V - nb$ وبالتالي فإن معادلة الغاز تعطى من العلاقة :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (2-18)$$

حيث a و b ثوابت فاندرفالس ، وهي مميزة لكل غاز وتعلق بدرجة الحرارة كما هو مبين في الجدول (2-2) .

ثوابت فاندرفالس		الغاز
b (l / mol)	a (l ² atm / mol ²)	
0.02661	0.2444	هيدروجين H ₂
0.03913	1.390	أزوت N ₂
0.03183	1.360	أوكسجين O ₂
0.05622	6.493	كلور Cl ₂
0.03049	5.464	بخار الماء H ₂ O
0.04267	3.592	ثاني أكسيد الكربون CO ₂

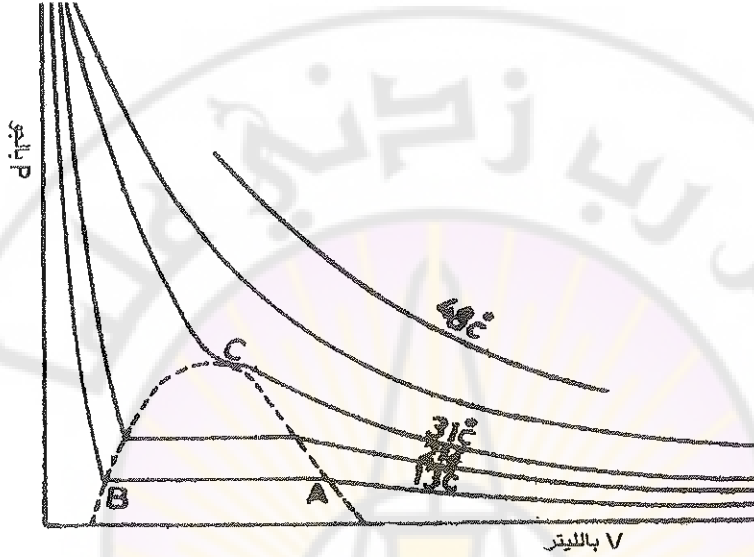
الجدول (2-2)

٢-٢-٤ - تجميع الغازات والظواهر الحرجة :

يمكن تجميع جميع الغازات إما بزيادة الضغط مع ثبات درجة الحرارة أو تبريد الغاز عند ضغط ثابت . غير أنه توجد لكل غاز درجة حرارة معينة لا يمكن تجميع هذا الغاز بدرجة حرارة أعلى منها مهما كان الضغط المطبق مرتفعاً ، وتسمى هذه الدرجة بدرجة الحرارة الحرجة .

وأقل ضغط لازم لتجميع الغاز عند درجة الحرارة يسمى الضغط الحرج ويسمى الحجم الذي يشغله مول واحد من غاز عند درجة الحرارة الحرجة والضغط الحرج

بالحجم الحرج . وكمثال على عملية تميع الغازات ندرس تميع غاز ثاني أكسيد الكربون والموضحة في الشكل (2-6) .



الشكل (2-6)

يبين الشكل السابق تغيرات حجم الغاز مع تغيرات الضغط عند درجات حرارة مختلفة.

- فإذا زيد الضغط عند الدرجة 13°C فإن حجم الغاز يتناقص ويبدأ بالتحول إلى سائل عند النقطة A وبعد هذه النقطة يتناقص الحجم بسرعة ويبقى الضغط ثابتاً حتى يتحول كامل الغاز إلى سائل عند النقطة B .

وتمثل المسافة الأفقية AB والتي توازي محور الحجم مرحلة الإسالة وعلى طول هذه المسافة يوجد الغاز والسائل معاً وأي زيادة في الضغط بعد ذلك يكون لها تأثير طفيف على الحجم ويسمى المخطط البياني (2-6) المنحني متساوي الدرجة . وعند الدرجة 21°C يشير منحنى متساوي الدرجة إلى أن المسافة الأفقية التي تمثل مرحلة

الإسالة تقل وهكذا فإن المسافة الأفقية تقل بارتفاع درجة الحرارة حتى تنهاى هذه المسافة إلى النقط C عند الدرجة 31°C وهذه الدرجة هي الدرجة الحرجة وفيها يكون الطوران الغازي والسائل في حالة توازن . في درجات حرارة أعلى من الدرجة 31°C (الدرجة الحرجة) لا يمكن إسالة الغاز مهما زاد الضغط ويأخذ شكل متساوي الدرجة قطعاً زائداً.

٢-٣- النظرية الحركية للغازات:

٢-٣-١- الفرضيات الأساسية للنظرية الحركية:

في دراسة النظرية الحركية للغازات تستخدم الفرضيات التالية والتي تعرف بفرضيات الغاز المثالي الأساسية :

أ- يتألف الغاز المثالي من جسيمات صغيرة للغاية تدعى بالجزيئات والتي تكون صغيرة للغاية وبعيدة عن بعضها بعضاً بحيث يكون الحجم الكلي للجزيئات كافة مهملاً بمقارنته مع حجم الجملة .

ب- تتحرك الجزيئات حركة عشوائية ، وفق خطوط مستقيمة وتتصادم مع بعضها بعضاً ومع جدران الوعاء الموجودة فيه وتكون التصادمات مرنة .

ج - القوى بين الجزيئات مهمة أي أنه ليس هناك تأثير متبادل بين الجزيئات إلا من خلال التصادم.

د- تتناسب الطاقة الحركية الوسطية للجزيئات كافة طردياً مع درجة الحرارة المطلقة.

٢-٣-٢- الضغط المثالي واستنتاج معادلة الحالة :

استناداً إلى الفرضيات الأساسية للنظرية الحركية . وبفرض أن لدينا غازاً مثالياً موجوداً في مكعب طول ضلعه (L) ويحتوي n جزيئاً من جزيئات الغاز المتشابه،

كتلة كل واحد منها m غراماً وأن متوسط سرعة الجزيء u سم/ثا ، ودرجة حرارة الغاز ثابتة ، ولتعيين ضغط الغاز على أحد وجوه المكعب ندرس حركته. إن جزيئات الغاز داخل المكعب تتحرك وفق خطوط منكسرة بسبب تصادمها مع بعضها . ويمكن تحليل هذه الحركة العشوائية وفق ثلاثة محاور متعامدة على بعضها بعضاً . وبما أنه ليس هناك أي ميل لجزيئات الغاز لأن تشغل مكاناً داخل المكعب فإننا نستطيع أن نفرض أن ثلث عدد الجزيئات أي $\frac{1}{3}n$ يسير بسرعة متوسطة ويصدم الوجهين المتقابلين للمكعب الشكل (2-7) .

وإذا افترضنا أن الجزيئات تصدم الوجه K فإن كل جزيء يصدم به عندما تقطع المسافة بين وجهين متقابلين أي $2L$ ، وبذلك يكون عدد المرات التي يصدم بها هذه الوجه هو $\frac{u}{2L}$ مرة في الثانية . وبما أن التصادم تام المرونة فإن الجزيء يرتد بسرعة قدرها u دون أن يفقد شيئاً من طاقته الحركية وبذلك تكون كمية الحركة قبل التصادم هي mu وبعد التصادم $-mu$ ويكون التغير في كمية الحركة في كل تصادم ولكل جزيء $mu - (-mu) = 2mu$. والتغير في كمية الحركة في الثانية لكل جزيء :

$$\frac{2u}{2L} \times mu = \frac{mu^2}{L}$$

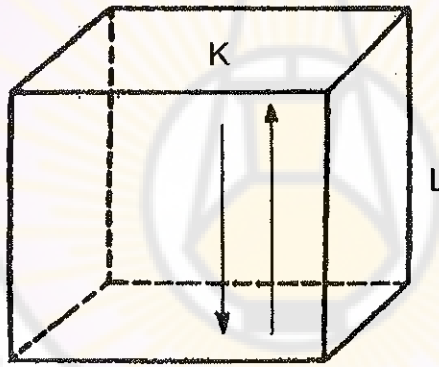
التغير في كمية الحركة في الثانية الواحدة للجزيئات التي تصدم الوجه k $\frac{1}{3}n \frac{mu^2}{L}$. إن التغير الكلي في كمية الحركة في الثانية للجزيئات التي تصدم الوجه k يساوي القوة الكلية التي يؤثر فيها الغاز الموجود في المكعب على الوجه k . وبما أن الضغط هو القوة المؤثرة في واحدة السطوح إذاً :

$$P = \frac{F}{S} = \frac{\frac{1}{3} n \frac{m u^2}{L}}{L^2} = \frac{1}{3} n \frac{m u^2}{L^3}$$

ولكن L^3 هو حجم المكعب ويرمز له بـ V فيكون :

$$PV = \frac{1}{3} n m u^2 \quad (2-19)$$

وهذه المعادلة الأساسية للنظرية الحركية للغازات وهي تنطبق على الغازات المثالية، وهي ليست مقصورة على الغازات في الأوعية المكعبة لأن كل وعاء مهما كان شكله يمكن تقسيمه إلى عدد من المكعبات الصغيرة وكل منها ينطبق عليه الاستنتاج ذاته .



الشكل (2-7)

٢-٣-٣- اشتقاق قوانين الغاز المثالي من النظرية الحركية للغازات:
يمكن أن تشتق جميع قوانين الغاز المثالي من المعادلة الأساسية للنظرية الحركية للغازات كما يلي:

٢-٣-٣-١- قانون بويل وماريوط:

يمكن كتابة المعادلة الأساسية للنظرية الحركية للغازات على الشكل التالي:

$$PV = \frac{2}{3} \times \frac{1}{2} nmu$$

ولكن المقدار $\frac{1}{2} nmu^2$ هو عبارة عن الطاقة الحركية الكلية للجزيئات . وبما أن الطاقة الحركية للجزيئات تتعلق بدرجة الحرارة ، إذاً فهذه الطاقة تكون ثابتة بثبوت درجة

ينتج عن ذلك أن جداء الضغط في الحجم يساوى مقداراً ثابتاً عند ثبات درجة الحرارة .

$$PV = \text{const} \quad (T \text{ const})$$

وهذا ما يوفق مع قانون بويل .

٣-٣-٢ - قانون شارل

من المعادلة الأساسية للنظرية الحركية للغازات

$$PV = \frac{2}{3} \times \frac{1}{2} nmu^2$$

$$PV = \frac{2}{3} E$$

حيث E الطاقة الحركية الكلية للجزيئات الغازية . نجد أن جداء الضغط والحجم لغاز مثالي يساوي $\frac{2}{3}$ الطاقة الحركية . فإذا بقي الضغط ثابتاً وتغيرت درجة الحرارة ، فإن الطاقة الحركية لجزيئات الغاز تتغير . ونتيجة لذلك يتغير الحجم حتى يبقى جداء الضغط في الحجم مساوياً $\frac{2}{3}$ الطاقة الحركية . وكذلك إذا بقي الحجم ثابتاً وتغيرت درجة الحرارة ، فإن الطاقة الحركية تتغير ، ونتيجة لذلك يتغير الضغط . والواقع إن ارتفاع درجة حرارة غاز يزيد الطاقة الحركية لجزيئاته وعندما تتحرك

الجزيئات بطاقة أكبر تزداد عدد مرات تصادم جزيئات الغاز مع جدران الوعاء الموجودة فيه مما يؤدي إلى زيادة الضغط وهذا ما يتوافق مع قانون شارل :

$$P = \text{const. } T$$

٢-٣-٣-٣ قانون أفوغادرو :

ليكن لدينا غاز عدد جزيئاته n_1 وكتلة الجزيء m ويتحرك بسرعة u_1 فيكون :

$$P_1 V_1 = \frac{2}{3} \times \frac{1}{2} n_1 m_1 u_1^2$$

وغاز آخر عدد جزيئاته n_2 وكتلة الجزيء m_2 ويتحرك بسرعة u فيكون :

$$P_2 V_2 = \frac{2}{3} \times \frac{1}{2} n_2 m_2 u_2^2$$

ولكن حسب قانون أفوغادرو وعند ثبات الضغط ودرجة الحرارة فإن لحجوم المتساوية من الغازات تحتوي العدد نفسه من الجزيئات فإذا كان للغازين الحجم نفسه والضغط نفسه فيكون :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

أي أننا نستطيع أن نكتب في هذه الحالة :

$$\frac{2}{3} \times \frac{1}{2} n_1 m_1 u_1^2 = \frac{2}{3} \times \frac{1}{2} n_2 m_2 u_2^2$$

وإذا كان الغازان عند الدرجة نفسها من الحرارة ، وبفرض أن الطاقة الحركية للجزيء في غازين مختلفين هي نفسها عند الدرجة نفسها من الحرارة إذاً :

$$\frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2$$

وينتج أن $n_1 = n_2$ وهذا ما يتفق مع قانون أفوغادرو.

٢-٣-٤- قانون دالتون :

إن قوى التجاذب ما بين جزيئات الغاز معدومة وفقاً للنظرية الحركية للغازات. فإذا كان الوعاء يحتوي عدة غازات مثالية بدلاً من غاز واحد، فإن كل جزيء يصدم جدران الوعاء بعدد المرات نفسه في الثانية وبالقوة نفسها كما لو أنه لا توجد جزيئات أخرى في الوعاء. لذلك فإن الضغط الجزئي لغاز في الخليط الغازي لا يتغير بوجود جزيئات أخرى في الوعاء أي أن الضغط الجزئي لغاز في خليط غازي هو ضغطه نفسه فيما لو كان يشغل وحده كامل الوعاء. وهذا هو قانون دالتون في الضغوط الجزئية.

٢-٣-٥- قانون غراهام :

إذا كان لدينا غاز كتلة الجزيء فيه m_1 ويتحرك بسرعة وسطية قدرها u_1 فإن الطاقة الحركية لهذا الجزيء تكون مساوية $\frac{1}{2}m_1u_1^2$ وغاز آخر كتلة الجزيء فيه m_2 ويتحرك بسرعة وسطية قدرها u_2 فإن الطاقة الحركية لهذا الجزيء تكون مساوية $\frac{1}{2}m_2u_2^2$.

عند الدرجة نفسها من الحرارة لغازين مختلفين الطاقة الحركية لهما تكون متساوية إذاً :

$$\frac{1}{2}m_1u_1^2 = \frac{1}{2}m_2u_2^2$$

$$\frac{u_1^2}{u_2^2} = \frac{m_2}{m_1}$$

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1}}$$

لكن سرعة انتشار الغاز تعتمد على السرعة الوسطية لجزيئاته فكلما تسرعت في الغازين تكون أعلى من أجل الجزيئات ذات الكتل الخفيفة وأقل من أجل الجزيئات ذات الكتل الثقيلة . ولذلك يمكن استبدال السرعتين الوسطيتين بسرعتي الانتشار فيكون :

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1}}$$

وبما أن الوزن الجزيئي للغاز وكذلك كثافته تتناسبان مع الكتلة الفردية لجزيء الغاز إذا نستطيع أن نكتب :

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1}} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}} = \frac{\sqrt{d_2}}{\sqrt{d_1}}$$

وهذا ما يتوافق مع قانون غراهام في الانتشار :

٢-٣-٤ - سرعة الجزيئات :

نستخدم في حساباتنا ، ونحن نستخرج المعادلة الأساسية للنظرية الحركية للغازات متوسط السرعة للجزيء كبديل عن السرعة الإفرادية للجزيء ، لأننا لا نعرف قيم السرعات الإفرادية للجزيئات . وبما أن متوسط السرعة يظهر مربعا في المعادلة الأساسية للنظرية الحركية للغازات ، لذلك نعلم على تعريف متوسط مربع السرعة.

ونستخرج في هذا التعريف الإجراء المتبع للتعبير عن أي متوسط يساوي المجموع مقسوم على عدد الكميات المضافة:

$$\overline{u^2} = \frac{u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_n^2}{n}$$

يسمى المقدار $\bar{u}^2$ متوسط مربع السرعة و جذره التربيعي مساوي $\sqrt{\bar{u}^2}$ بجذر متوسط مربع السرعة فحصل على متوسط سرعة الجزيء u وبمكس حساب متوسط مربع السرعة من المعادلة الأساسية للنظرية الحركية للغازات.

$$\frac{\bar{u}^2}{u} = \frac{3PV}{nm}$$

أو حساب الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة:

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3PV}{nm}}$$

لكن nm هو الكتلة الكلية للغاز في المكعب ، وبما أن كثافة الغاز d تساوي كتلة هذا الغاز مقسومة على حجمه :

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

فيكون :

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3P}{d}}$$

وإذا افترضنا أن nm كتلة مول واحد من الغاز أي الوزن الجزيئي له (M) فيكون:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3PV}{nm}} = \sqrt{\frac{3PV}{M}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

تعوض قيمة R بالارغة لكل درجة لكل مول فيكون وحدة الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة مطابقة للوحدة سنتيمتر / ثانه = غرام .

أمثلة محلولة في بحث الغازات

المثال الأول:

أنبوب حجمه 100 cm^3 يحوي هواء عند الدرجة 100°C وضغط الهواء عند الدرجة السابقة 1 atm يوضع في الأنبوب حمض الآزوت النقي والذي كثافته تبلغ 1.5 gr/cm^3 يغلق الأنبوب بإحكام تام وتسخن محتويات الأنبوب حتى الدرجة 300°C فإذا كان حمض الآزوت يتفكك عند التسخين حسب المعادلة التالية



احسب حجم حمض الآزوت الواجب إضافته للأنبوب حتى يصبح الضغط في الأنبوب مساوياً 50 atm (مقدرة بالعرام، والسنتيمتر مكعب) وان الغازات الناتجة مثالية والتفكك كامل:

الحل:

من كتابه المعادلة السابقة :



فإن مجموع عدد المولات الغازية الناتجة عن تفكك 4 مولات حمض الآزوت يكون مساوياً 9 مولات غازية .

ومنه:

$$\frac{n_{\text{HNO}_3}}{n_{\text{Gas}}} = \frac{4}{9}$$

$$n_{\text{Gas}} = \frac{9}{4} n_{\text{HNO}_3} \quad (1)$$

إن الضغط النهائي في الوعاء يساوي مجموع ضغط الهواء . ضغط الغازات الناتجة عن التفكك :

$$P = P_{\text{air}} + P_{\text{Gas}} \quad (2)$$

يمكن حساب ضغط الهواء النهائي من العلاقة (لأن كمية الهواء بقيت ثابتة)

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

وبما أن الحجم $V_1 = V_2$ لأن الوعاء مغلق فيكون :
الضغط الجزئي للهواء في المزيج الغازي يساوي :

$$P_{air} = \frac{P_1 \times T_2}{T_1} \quad (3)$$

والضغط الجزئي للغازات الناتجة يعطى من معادلة الغازات العامة

$$PV = nRT$$

$$P_{Gas} = \frac{n_{Gas} \times RT}{V} \quad (4)$$

وباستبدال قيمة P_{Gas} من العلاقة (1) في العلاقة (4) ينتج :

$$P_{air} = \frac{9}{4} \cdot \frac{n_{HNO_3} RT}{V}$$

$$P_{air} = \frac{9}{4} \cdot \frac{m \times 0.082 \times 573}{63 \times 0.1}$$

وبجمع (3) مع (4) وباستبدال بالقيم العددية يصبح :

$$50 = \frac{1 \times 573}{373} + \frac{9 \times m \times 0.082 \times 573}{4 \times 0.1 \times 63}$$

وبالتالي :

$$m = 2.864 \text{ gr}$$

ومن قانون الكثافة نحسب عدد السنتيمترات المكعبة من حمض الآزوت :

$$V = \frac{m}{d} = \frac{2.864}{1.5} = 1.91 \text{ Cm}^3$$

المثال الثاني:

وعاء حجمه 4 لبر يحتوي 210gr من غاز الإيثيلين C_2H_4 عند الدرجة $27^\circ C$.

أ- احسب ضغط الغاز في الحالة المثالية .

ب- احسب ضغط الغاز في الحالة الحقيقية علماً أن :

$$a = 4.47 \ell^2 \text{ atm} / \text{mol}^2, b = 0.05 \ell / \text{mol}$$

ج- احسب النسبة المئوية في اختلاف ضغط الغاز في الحالة الحقيقية عنه في الحالة المثالية.

الحل:

أ- في الحالة المثالية : نطبق معادلة الحالة في الحالة المثالية :

$$PV = nRT$$

إن الحجم ودرجة الحرارة معلومان لذلك نحسب أولاً عدد المولات

$$n = \frac{m}{M} = \frac{210}{28} = 7.5 \text{ mol}$$

نطبق في معادلة الحالة :

$$P \times 4 = 7.5 \times 0.082 \times 300$$

$$P = 46.125 \text{ atm}$$

ب - نحسب الضغط في الحالة الحقيقية من معادلة فاندر فالس :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$\left[P + \frac{4.47(7.5)^2}{(4)^2}\right](4 - 7.5 \times 0.057) = 7.50 \times 0.082 \times 300$$

$$P = 35.93 \text{ atm}$$

ج- الفرق بين الضغط في الحالة المثالية والحالة الحقيقية :

$$P_{ideal} - P_{real} = 46.125 - 35.93 = 10.195$$

النسبة في اختلاف الضغط بين الحالة الحقيقية والحالة المثالية :

$$\frac{P_{ideal} - P_{real}}{P_{ideal}} = \frac{10.195}{46.125} = 0.221$$

وبالتالي النسبة المتوية في اختلاف الضغط في الحالة الحقيقية عن الحالة المثالية تساوي 22.1 % .

المثال الثالث:

عينة من غاز الهيدروجين حجمها لتر واحد في الشروط النظامية من الضغط والحرارة وعينة من غاز الأوكسجين حجمها لتر واحد في الشروط النظامية من الضغط والحرارة :

آ - عين عدد المولات - عدد الجزيئات الحقيقية لكل منها .

ب- عين الطاقة الحركية الكلية لجزيئات كل من الغازين السابقين .

ج - عين السرعة الوسطية لكل من الغازين السابقين .

الحل :

آ -

١- نحسب عدد مولات الهيدروجين : $PV = nRT$

$$1 \times 1 = n_{H_2} \times 0.082 \times 273$$

$$n_{H_2} = 0.04467 \text{ mol}$$

٢- نحسب عدد مولات الأوكسجين :

$$PV = nRT$$

$$n_{O_2} = \frac{1 \times 1}{0.082 \times 273} = 0.04467 \text{ mol}$$

٣- عدد الجزيئات الحقيقية لكل من غاز الهيدروجين والأكسجين = عدد المولات مضروباً بعدد أفوغادرو .

$$n_{O_2} = n_{H_2} = 0.04467 \times 6.023 \times 10^{23} = 2.69 \times 10^{22}$$

ب - حساب الطاقة الحركية الكلية لجزيئات غاز الأكسجين والهيدروجين من النظرية الحركية :

$$PV = \frac{2}{3} \times \frac{1}{2} n m u^2$$

$$PV = \frac{2}{3} E$$

$$E = \frac{3PV}{2} = \frac{3 \times 1 \times 0.76 \times 13600 \times 9.807 \times 0.001}{2}$$

$$E = 152 \text{ j}$$

ج - نحسب السرعة الوسطية لغاز الهيدروجين من قانون النظرية الحركية :

$$PV = \frac{2}{3} \times \frac{1}{2} n_{H_2} m_{H_2} \bar{u}_{H_2}^2$$

أو أن الطاقة الحركية الكلية لجزيئات غاز الهيدروجين

$$E = \frac{1}{2} n_{H_2} m_{H_2} \bar{u}_{H_2}^2$$

$$\bar{u}_{H_2}^2 = \frac{2E_{H_2}}{m_{H_2} \cdot n_{H_2}} \Rightarrow \bar{u}_{H_2} = \sqrt{\frac{2E_{H_2}}{m_{H_2} \cdot n_{H_2}}}$$

عدد جزيئات الهيدروجين الحقيقية = 2.69×10^{22} جزيئة .

كتلة الجزيئة الواحدة من غاز الهيدروجين تحسب من :

$$m_{H_2} = \frac{2.016}{6.023 \times 10^{23}}$$

$$m_{H_2} = 3.34 \times 10^{-24} \text{ gr}$$

$$\bar{u}_{H_2} = \sqrt{\frac{2 \times 152}{2.69 \times 10^{22} \times 3.34 \times 10^{-24} \times 10^{-3}}} = 1840 \text{ m/s}$$

٢ - تحسب السرعة الوسطية لغاز الأوكسجين :

$$m_{O_2} = \frac{32}{6.023 \times 10^{23}} = 5.31 \times 10^{-23} \text{ gr}$$

$$\bar{u}_{O_2} = \sqrt{\frac{2 E_{O_2}}{m_{O_2} \cdot n_{O_2}}}$$

$$\bar{u}_{O_2} = \sqrt{\frac{2 \times 152}{2.69 \times 10^{22} \times 5.31 \times 10^{-23} \times 10^{-3}}} = 461.33 \text{ m / S}$$

٢-٤- الغازات الصناعية Technical Gase :

ندرس في هذا البحث بعض الغازات المهمة في مجال الحياة والصناعة . ومن أهمها غاز الأوكسجين والهيدروجين والاستلين و الآزوت وغاز النشادر.

٢-٤-١- غاز الأوكسجين O_2 :

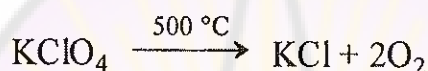
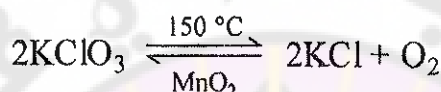
يوجد الأوكسجين في الطبيعة بشكل حر كما هو في الهواء ، ويوجد كذلك كمركب كما هو في الماء وأكاسيد المعادن ، ويشكل الأوكسجين نسبة 47.3% وزناً من مكونات الكرة الأرضية .

٢-٤-١-١- تحضير الأوكسجين :

يمكن تحضير الأوكسجين بعدة طرق :

أ - تحضير الأوكسجين مخبرياً :

يتم الحصول على الأوكسجين في المختبر ، من المركبات الغنية بالأوكسجين مثل كلورات وبركلورات البوتاسيوم وذلك حسب التفاعلات التالية :



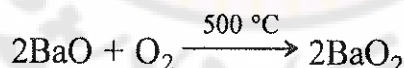
ب - تحضير الأوكسجين صناعياً :

يحضر الأوكسجين في الصناعة من الهواء ، ويتم ذلك إما بطرق كيميائية أو فيزيائية

١ - تحضير الأوكسجين في الصناعة من الهواء بالطرق الكيميائية :

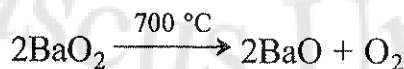
يحتوي الهواء إضافة إلى غاز الأوكسجين ، غاز الآزوت وغازات أخرى . ولكن غاز الأوكسجين يمتلك فعالية كيميائية أكبر من الآزوت .

يمرر الهواء فوق مركب أكسيد الباريوم عند درجة حرارة تساوي 500°C فيرتبط الأوكسجين وأكسيد الباريوم مشكلاً فوق أكسيد الباريوم، حسب التفاعل التالي :

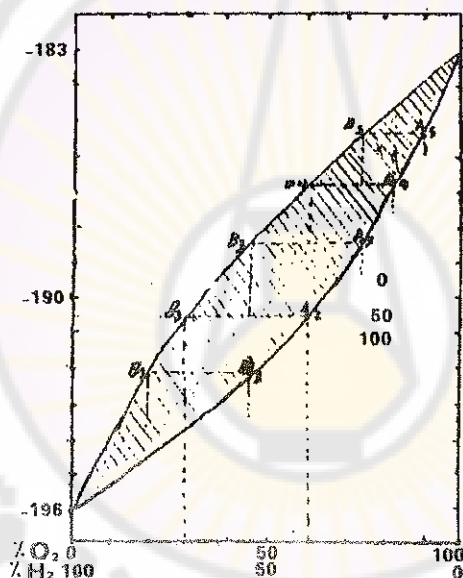


يسخن فوق أكسيد الباريوم الناتج حتى الدرجة 700°C فيعود ليتفكك ويعطي

الأوكسجين وأكسيد الباريوم حسب التفاعل التالي :



بعد الحصول على الهواء السائل يتم تقطيرة تقطيراً تجزئياً .
 إن الأزوت السائل يغلي عند درجة الدرجة (-196°C) بينما يغلي الأوكسجين
 عند الدرجة (-183°C) ، ويغلي مزيج من الأزوت السائل والأوكسجين السائل
 (الهواء السائل المؤلف من % 80 أزوت سائل و % 20 أوكسجين سائل) عند
 الدرجة (-194.5°C) .
 يبين المخطط البياني (2-9) النسبة المتوية للأوكسجين السائل و الأزوت السائل
 مع تغيير درجة الحرارة .



الشكل (2-9)

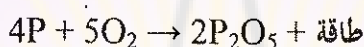
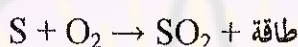
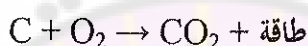
يمكن الحصول على غاز الأوكسجين من الماء وذلك بتحويل الماء بالطريقة
 الكهربائية .

٢-٤-٢-٢-٢ الصفات الفيزيائية والكيميائية للأوكسجين :

غاز الأوكسجين عديم اللون والطعم والرائحة أما الأوكسجين السائل فلهوّه أزرق .

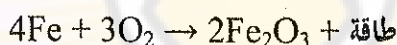
يحفظ في اسطوانات من الفولاذ تحت ضغط 150 atm ، يغلي الأوكسجين عند الدرجة (°C-183) ويتجمد عند الدرجة (°C-220)، إن عنصر الأوكسجين ذو فعالية كيميائية عالية ويعد من العناصر المؤكسدة القوية ، لذلك يتفاعل مع أشباه المعادن والمعادن معطياً الأكاسيد .

وكأمثلة في تفاعلات الأوكسجين مع أشباه المعادن ، احتراقه مع الفحم و الفوسفور والكبريت حسب التفاعلات التالية :



وتستخدم أكاسيد أشباه المعادن في الحصول على الحمض مثل حمض الكبريت وحمض الازوت وغيره .

بينما يتفاعل الأوكسجين مع المعادن معطياً أكاسيد المعادن وكمثال على ذلك تفاعل الحديد مع الأوكسجين :



يستخدم الأوكسجين في الصناعات الكيميائية وفي الأغراض الطبية .

٢-٤-٢- غاز الهيدروجين H_2 :

يحضر الهيدروجين من مركباته وأهمها الماء أو من تفاعل المعادن مع الحموض .

أ- تحضير الهيدروجين مخبرياً :

١- من تفاعل المعادن مع الماء :

يتفاعل معدن الصوديوم مع الماء ويكون التفاعل سريعاً وناشراً للحرارة :



يتصاعد الهيدروجين نتيجة التحليل الكهربائي حول القطب السالب بينما يتصاعد الأوكسجين حول القطب الموجب . يجمع غاز الهيدروجين المتصاعد ويعبأ في اسطوانات فولاذية تحت ضغط معين .

٢-٤-١-٢- الصفات الفيزيائية والكيميائية لغاز الهيدروجين :

يعد غاز الهيدروجين من أخف العناصر الكيميائية وكثافته في الشروط النظامية

$$d = \frac{2.016}{22.4} = 0.08987 \text{ تساوي :}$$

فإذا كان وزن ليتر واحد من الهواء يساوي 1.293 gr فإن الهيدروجين يعد أخف من الهواء بـ 14.38 مرة .

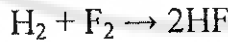
غاز الهيدروجين من الغازات النفوذة حتى في مسامات المعادن وبخاصة معدن البلاتيوم . يغلي الهيدروجين السائل عند الدرجة (-252°C) ويتجمد عند الدرجة (-259°C) .

يتفاعل غاز الهيدروجين مع المعادن ومع أشباه المعادن ومن أهم أهم تفاعلاته مع أشباه المعادن احتراقه مع الأوكسجين ، حيث يكون تفاعله انفجارياً تصل درجة حرارته ما بين $(2000 - 2500^{\circ}\text{C})$.

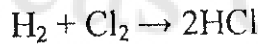
شرارة كهربائية



ويتفاعل الهيدروجين مع الهالوجينات . فمثلاً : عند تفاعله مع غاز الفلور يكون التفاعل انفجارياً عند الدرجات العادية من الحرارة حسب التفاعل التالي :



بينما تفاعله مع غاز الكلور يتم حسب التفاعل التالي :



أما تفاعل الهيدروجين مع البروم واليود فلا يتم إلا عند درجات حرارة عالية من الحرارة .

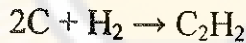
ويتفاعل مع الازوت ليعطي النشادر ، أما تفاعله مع المعادن فإنه يعطي هيدريد المعدن فمثلاً عند تفاعله مع الليثيوم يعطي LiH ، ومع الكالسيوم CaH_2 ... الخ . يستخدم الهيدروجين في احتراقه مع الأوكسجين في عمليات اللحام وقص المعادن وكذلك يستخدم في استحصال النشادر ودرجة الزيوت للحصول على الزيوت النباتية المهدرجة ، كما أنه يستخدم في ملء البالونات وفي إرجاع المعادن من أكاسيدها .

٢-٤-٣ - غاز الاستيلين C_2H_2 :

٢-٤-٣-١ - تحضير غاز الاستيلين صناعياً :

أ - من تفاعل الفحم مع الهيدروجين :

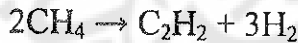
يتفاعل فحم الغرافيت أو قطب الفحم في القوس الكهربائية مع الهيدروجين عند درجة حرارة (2200°C) ليعطي الاستيلين وذلك حسب التفاعل التالي :



إن نسبة الاستيلين الناتجة تساوي 4 % .

ب - من غاز الميثان :

بإمرار غاز الميثان عند الدرجة 1400°C لفترة زمنية قصيرة على القوس الكهربائية فيتفكك غاز الميثان ليعطي الاستيلين حسب التفاعل التالي :

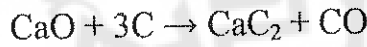


ولكن غاز الاستيلين يتفكك فوق الدرجة 1000°C إلى عناصره الأساسية لذلك يبرد غاز الاستيلين الناتج بشكل فجائي بواسطة الماء ، فتصل نسبة الاستيلين الناتجة إلى 15% وعند تبريده بغاز سائل فإن نسبته تصل إلى (25-30%) .

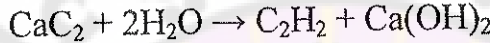
ج - من تفاعل كربيد الكالسيوم مع الماء :

تعد هذه الطريقة في استحصال الاستيلين هي الأهم صناعياً .

يحضر كربيد الكالسيوم من تفاعل أكسيد الكالسيوم مع الفحم عند درجة 2200°C حسب التفاعل التالي :



يتفاعل كربيد الكالسيوم مع الماء ليعطي الاستيلين حسب التفاعل التالي :



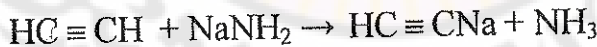
٢-٤-٣-٢- الصفات الفيزيائية والكيميائية للأستيلين :

الاستيلين غاز عديم اللون والرائحة يغلي عند الدرجة (-83.6°C) ينحل في الماء. والإستيلين السائل ينفجر في حالة تسخينه أو صدمه . كذلك فإن مزيج من الهواء والإستيلين له طابع انفجاري .

التفاعلات الكيميائية للاستيلين يمكن أن تكون تفاعلات تبادل أو تفاعلات ضم أو احتراق .

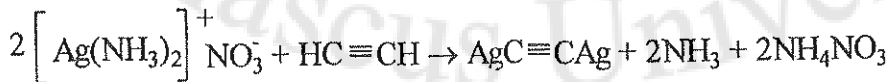
أ - تفاعل التبادل للاستيلين :

يمكن استبدال الهيدروجين الموجود في مركب الاستيلين بمعدن مثل تفاعل الاستيلين مع أميد الصوديوم حسب التفاعل التالي :



يسمى المركب الناتج أستليد الصوديوم .

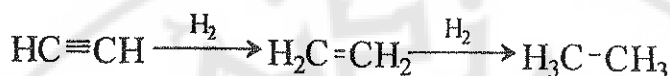
كذلك فإن تفاعل محلول نترات الفضة النشادرية مع الاستيلين يعطي راسباً من أستليد الفضة حسب التفاعل التالي :



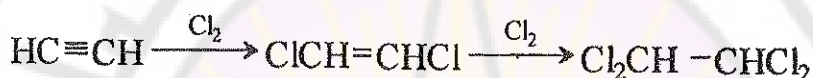
إن التفاعل السابق يستخدم في الكشف عن الاستيلين .

ب - تفاعلات الضم :

يمكن أن يضمم الاستيلين بوجود وسيط الهيدروجين أو الكلور . فمثلاً عند استخدام البلاطين كوسيط ، فإن الاستيلين يضمم الهيدروجين وفق التفاعل التالي :



وبتأثير الضوء وبوجود وسيط مثل كلور الحديد يضمم الاستيلين الكلور حسب التفاعل التالي :



ج - احتراق الإستيلين :

يحترق الإستيلين مع الأوكسجين حسب التفاعل التالي :



إن درجة احتراق الإستيلين تصل إلى 2700°C . يستخدم الإستيلين في قص ولحام المعادن ، كما يستخدم في كثير من الصناعات الكيميائية .

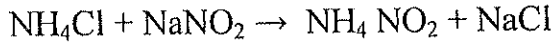
٢-٤-٤- غاز الازوت N_2 :

يوجد غاز الازوت بشكل حر في الهواء بنسبة % 75.5 وبشكل مركبات أهمها مركب نترات الصوديوم NaNO_3 .

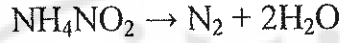
٢-٤-٤-١ طرق تحضير غاز الازوت :

أ - تحضير غاز الازوت مخبرياً :

يحضر غاز الازوت مخبرياً من تفاعل نترات الصوديوم مع كلور الأمونيوم ليعطي نترات الأمونيوم حسب التفاعل التالي :



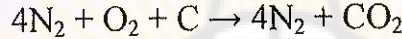
وبتسخين نترات الأمونيوم حتى الدرجة 70°C ينتج غاز الازوت حسب التفاعل التالي:



ب - تحضير غاز الآزوت صناعياً :

يحضر الآزوت في الصناعة من الهواء ، وذلك بتميع الهواء ، ثم يقطر الهواء السائل تقطيراً تجزئياً ، كما هو وارد في بحث الأوكسجين (الطرائق الفيزيائية) .
كذلك يحضر الازوت من الهواء بالطريقة الكيميائية وذلك بفصل الأوكسجين الموجود في الهواء عن الازوت باتحاد الأوكسجين بالفحم .

عند احتراق الفحم مع الهواء يتم التفاعل التالي :

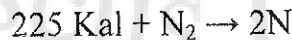


إن نواتج التفاعل السابق هي مزيج غازي من ثاني أكسيد الكربون والازوت، ولفصل غاز ثاني أكسيد الكربون عن الازوت يمرر المزيج الغازي السابق على محلول من كربونات البوتاسيوم مما يؤدي إلى فصل CO₂ عن الازوت .

٢-٤-٤-٢- الصفات الفيزيائية والكيميائية للآزوت :

الآزوت غاز عديم اللون والطعم والرائحة يغلي عند الدرجة (-195.8°C) ويتجمد عند الدرجة (-210.5°C) . ينحل الازوت في الماء بنسبة نصف المحلول الأوكسجين . إن الآزوت ذو فعالية ضعيفة وذلك لأن تركيبة الجزيئي يكون ثابتاً وهو على الشكل التالي : N :: N .

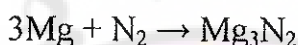
يحتاج تفكك جزيء الآزوت إلى ذرات والذي يتم حسب التفاعل التالي :



إلى كمية كبيرة من الحرارة ، لذلك فإن تفاعلات الآزوت مع المعادن أو أشباه المعادن تحتاج إلى درجات عالية من الحرارة .

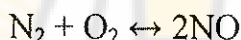
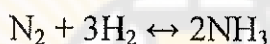
١- تفاعل الآزوت مع المعادن :

يتفاعل الآزوت مع المعادن ليعطي نتريد المعدن . فمثلاً عند تفاعل المغنيزيوم مع الآزوت يعطي :



٢- تفاعل الآزوت مع أشباه المعادن :

من أهم تفاعلات الآزوت مع أشباه المعادن ، تفاعله مع الهيدروجين ليعطي النشادر. أما تفاعله مع الأوكسجين فيعطي أكسيد الآزوتي حسب التفاعلات التالية:



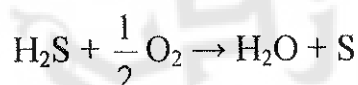
٢-٤-٣- تحضير غاز النشادر صناعياً :

يحضر غاز النشادر صناعياً من عناصره أي من تفاعل الآزوت والهيدروجين حسب التفاعل التالي :

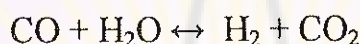


إن التفاعل السابق تفاعل ناشر للحرارة ومترافق مع نقصان في الحجم ، لذلك فإن التوازن الكيميائي للتفاعل السابق سيتزاح إلى جهة تشكل النشادر بزيادة الضغط ونقصان درجة الحرارة يبين الشكل (11 - 2) نسبة النشادر في درجات حرارة مختلفة وعند ضغوط معينة.

نتيجة مرور الهواء على فحم الكوك ينتج مزيج غازي مؤلف من غاز الازوت والهيدروجين وغاز أول أكسيد الكربون وغاز كبريت الهيدروجين (الناتج عن الكبريت الموجود في فحم الكوك) . يتم التخلص من غاز كبريت الهيدروجين بأكسدته بوساطة أكسجين الهواء حسب التفاعل التالي :



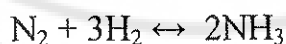
الكبريت الناتج يتوضع على الفحم ويمكن سحبه بمحلول خاص . يتحول أول أكسيد الكربون الموجود في المزيج الغازي المتبقي ، بتفاعله مع بخار الماء (تفاعل تماسي) إلى ثاني أكسيد الكربون حسب التفاعل التالي :



المزيج الغازي الجديد يحتوي غاز الازوت والهيدروجين وغاز ثاني أكسيد الكربون . يضغط المزيج الغازي السابق حتى الضغط 25atm ، ويمرر على برج يحتوي الماء المضغوط ، فيتم ارتباط غاز ثاني أكسيد الكربون مع الماء .

المزيج الغازي المتبقي ، والحاوي على الازوت والهيدروجين وكمية قليلة جداً من أول أكسيد الكربون غير متأكسد ، يضغط حتى 200 atm ويمرر على محلول قلوي من كلور النحاس النشادر ، فيتم ارتباط أول أكسيد الكربون وينتج المعقد التالي : $[\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}]$.

يمرر المزيج الغازي الحاوي غاز الازوت وغاز الهيدروجين ، الواقع تحت ضغط 200atm على فرن تماسي عند الدرجة 500°C فيتفاعل الازوت مع الهيدروجين ويعطي النشادر حسب التفاعل التالي :



يوجد النشادر الناتج في حالة توازن كيميائي مع غاز الازوت والهيدروجين غير المتفاعلة .

يمر المزيج الغازي الناتج على برج يحتوي الماء المضغوط فيربط غاز النشادر مع الماء معطياً محلول الامونياك حسب التفاعل التالي :



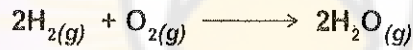
يعاد غاز الهيدروجين و الآزوت وقسم من غاز النشادر غير منحل إلى برج التفاعل ليتم التفاعل مرة أخرى والحصول على النشادر مرة أخرى .

أسئلة و تمارين حول بحث الغازات

١- غاز مثالي يشغل حجماً قدره 8.4 لتر في الشروط النظامية من الحرارة و الضغط . احسب حجم الغاز السابق عند الدرجة 91°C والضغط 76 Cm.Hg .
٢- وعاء حجمه 3 لترات يحتوي غاز الأزوت N_2 ضغطه 720 m.m.Hg . وعاء آخر حجمه 2 لتر يحتوي غاز الأوكسجين O_2 . خلط الغازان في وعاء حجمه 6 لترات فكان الضغط الكلي للمزيج الغازي 732 m.m.Hg . احسب الضغط الأصلي للأوكسجين قبل المزج علماً أن درجة الحرارة هي نفسها في الأوعية الثلاثة .

٣- أدخل 0.202 gr من غاز الهيدروجين H_2 مع 0.8 gr من غاز الأوكسجين O_2 في وعاء حجمه 2.24 لترات عند الدرجة 273°C :
أ- احسب الضغط النهائي في الوعاء.

ب- بفرض أن شارة كهربائية مرت في الوعاء وتم التفاعل التالي :



احسب الضغط النهائي في الوعاء علماً أن الحجم ودرجة الحرارة بقيا ثابتين.

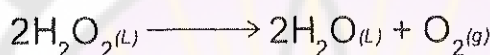
٤- أدخل 4.2 gr من غاز الآزوت N_2 مع 3.2 gr من غاز الأوكسجين O_2 في وعاء يحتوي سائلاً عند الدرجة صفر مئوية. إذا كان حجم الطور الغازي 7.2 لتر وضغطه 581 mmHg . احسب الضغط البخاري للسائل عند الدرجة صفر مئوية.

٥- أدخل غاز الأوكسجين O_2 في وعاء حجمه لتران عند الدرجة 25°C والضغط 750 m.m.Hg ، ويحتوي الوعاء 5 gr من اليود الصلب ، أغلق الوعاء

بشكل محكم ثم سخن حتى الدرجة 450°C ، بحيث تحول كامل اليود إلى غاز دون أن يتم تفاعل بين اليود والأوكسجين. احسب الضغط النهائي في الوعاء.

٦- وعاء حجمه 150 Cm^3 يحتوي هواء عند الدرجة 20°C والضغط 760 m.m.Hg . أدخل إلى الوعاء السابق كمية من الأسيتون CH_3COCH_3 ، أغلق الوعاء بشكل محكم وسخن حتى الدرجة 350°C . إذا كان الضغط النهائي في الوعاء يساوي 50 atm احسب كمية الأسيتون المضافة

٧- يتفكك الماء الأوكسجيني ، حسب التفاعل التالي:



عند تفكك 25 Cm^3 من محلول الماء الأوكسجيني ، ينتج 125 Cm^3 من غاز الأوكسجين عند الدرجة 15°C والضغط 770 m.m.Hg . احسب كمية الماء الأوكسجيني النقي الموجودة في لتر واحد من محلول الماء الأوكسجيني.

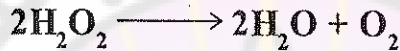
٨- للحصول على الأمونياك السائل ، تضخ بوساطة ضاغط 550 m^3 في الساعة من غاز النشادر NH_3 عند الدرجة 50°C والضغط 10 atm . ما هو حجم الأمونياك السائل الناتج علماً أن كثافته تساوي 0.617 Kg/l .

٩- وعاء أول يحتوي 10 m^3 من غاز الهيدروجين عند الدرجة 22°C والضغط 750 m.m.Hg موصول مع وعاء آخر يحتوي ماء . سخن الوعاء الحاوي غاز الهيدروجين تحت ضغط ثابت . بحيث إن 140 ليتراً من غاز الهيدروجين تمددت ودخلت الوعاء الثاني الذي يحتوي الماء ، إذا كان الضغط البخاري للماء عند الدرجة 22°C يساوي 19.83 Cm.Hg والضغط الخارجي في وعاء الماء 750 m.m.Hg ، احسب درجة الحرارة النهائية في الوعاء الأول .

١٠- وعاء مغلق حجمه ليتر واحد يحتوي مولاً واحداً من غاز الكلور Cl_2 ما هي الدرجة من الحرارة الواجب التسخين إليها حتى يصبح ضغط غاز الكلور في الحالة الحقيقية أقل بنسبة 5% من ضغطه في الحالة المثالية ، علماً أن ثوابت فاندرفالس لغاز الكلور .

$$b=0.0561 \text{ l / mol} , \quad a = 6.48 \text{ l}^2\text{atm / mol}^2$$

١١- يتفكك الماء الأوكسجيني النقي إلى الماء و الأوكسجين حسب التفاعل التالي:



ماهي كمية الأوكسجين الناتجة عن ليتر واحد من الماء الأوكسجيني النقي ، علماً أن كثافته 1.447 gr/cm^3 عند الدرجة $20^\circ C$ والضغط واحد جو .
يضغط الأوكسجين الناتج عند الدرجة $20^\circ C$ حتى يصبح حجمه ليترأ واحداً فيصبح في الحالة الحقيقية .

احسب الضغط اللازم لذلك علماً أن ثوابت فاندرفالس للأوكسجين :

$$b=0.0318 \text{ l / mol} , \quad a = 1.35 \text{ l}^2.\text{atm / mol}^2$$

١٢- أ- أوجد جذر متوسط مربع السرعة لجزيئات غاز كثافته $8.2 \times 10^{-5} \text{ gr/cm}^3$ عند الضغط 750 mm.Hg .

ب- أوجد كتلة مول واحد من هذا الغاز إذا كانت الكثافة السابقة للغاز عند الدرجة $17^\circ C$.

١٣- وعاء سعته 2 ليتر و يحتوي 10 gr من غاز الأوكسجين تحت ضغط 680 mm.Hg .

آ- احسب جذر متوسط مربع السرعة لجزيئات الغاز السابق .

ب- احسب كثافة الغاز السابق .

ج- احسب الطاقة الحركية لجزيئات الغاز .



الفصل الثالث

سرعة التفاعل الكيميائي – التوازن الكيميائي

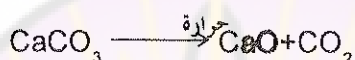


سرعة التفاعل الكيميائي - التوازن الكيميائي

٣-١- سرعة التفاعل الكيميائي :

التفاعل الكيميائي يمكن أن يكون لا عكوساً ، بحيث إن المواد الناتجة عن التفاعل عند شروط التفاعل نفسها من الحرارة و الضغط لا يمكن أن تتحد مع بعضها بعضاً لإعطاء المواد الداخلة في التفاعل .

مثال - تفكك كربونات الكالسيوم حسب التفاعل التالي :



ويكون التفاعل الكيميائي عكوساً عندما تستطيع المواد الناتجة عن التفاعل أن تتحد مع بعضها بعضاً عند الشروط نفسها من الحرارة و الضغط لتعطي المواد الداخلة في التفاعل ، مثال تفكك يود الهيدروجين حسب التفاعل :



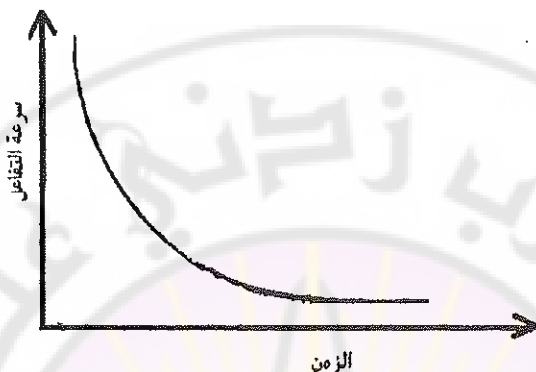
التفاعلات الكيميائية تتم بسرعات معينة ، فبعضها سريع و آني في درجات الحرارة العادية و بعضها الآخر بطيء جداً في درجات الحرارة العادية و يحتاج إلى حرارة أو ضغط معين أو يحتاج إلى وسيط تعرف سرعة التفاعل الكيميائي بمقدار التغير في تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة عن التفاعل في وحدة الزمن . بفرض أن لدينا التفاعل الكيميائي التالي:



إن سرعة التفاعل الكيميائي السابق تعطى من العلاقة التالية :

$$V = -\frac{dC_A}{dt} = +\frac{dC_B}{dt} = +\frac{dC_C}{dt} \quad (3-1)$$

و تكون سرعة التفاعل كبيرة في بداية التفاعل ومع مرور الزمن تتناقص كما هو مبين في الشكل (3-1) .



الشكل (3-1)

٣-٢- العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل الكيميائي :

تتأثر سرعة التفاعل الكيميائي بعوامل عديدة أهمها : طبيعة المواد ، الوسيط و التركيز .

٣-٢-١- تأثير طبيعة المواد المتفاعلة في سرعة التفاعل :

تعتمد سرعة التفاعل الكيميائي على طبيعة المواد المتفاعلة ، فمثلاً اختزال شاردة البرمنغنات MnO_4^- مع كبريتات الحديد في وسط حمضي ، هو تفاعل فوري ، حيث تختفي شاردة البرمنغنات بسرعة بينما اختزال شاردة البرمنغنات بحمض الحماض في وسط حمضي لا يكون فورياً .

إن الشروط في كلا التفاعلين هي نفسها ما عدا طبيعة مواد الاختزال ومع ذلك نجد أن سرعتين مختلفتان تماماً . كذلك فإن معدن الصوديوم يتفاعل مع الماء بسرعة كبيرة بينما يتفاعل الماء مع الحديد ببطء .

٣-٢-٢- تأثير الوسيط :

يستخدم الوسيط في التفاعلات الكيميائية لزيادة سرعة التفاعل ، وجعل التفاعل يتم في درجات حرارة منخفضة ويمكن أن يكون الوسيط خارجيا أو أن يكون أحد نواتج التفاعل ويسمى الوسيط الذاتي . ويمكن كذلك التمييز بين نوعين من الوساطة : وساطة متجانسة (تتم في نظام متجانس) و وساطة غير متجانسة (تتم في نظام غير متجانس) الوسائط المتجانسة تتم في الطور الغازي أو المحاليل ، وكمثال على آلية الوسيط في الوساطة المتجانسة نفرض أن لدينا التفاعل الكيميائي التالي :



إن سرعة التفاعل السابق تكون بطيئة و بإدخال الوسيط K فإن الوسيط يتفاعل مع أحد أطواره الداخلة في التفاعل حسب المثال التالي :

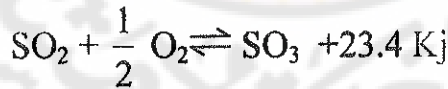


تعود المادة الناتجة من تفاعل الوسيط لتتفاعل مع المادة B حسب التفاعل التالي :



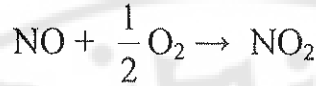
إن التفاعل بين المادة A و الوسيط k يسير بسرعة كبيرة ، كذلك فإن تفكك AK وتفاعله مع المادة B يسير بسرعة كبيرة وبالتالي فإن سرعة التفاعل تزداد وتكون أكبر من سرعة التفاعل المباشر بين المادة A والمادة B .

مثال : تفاعل ثاني أكسيد الكبريت مع الأوكسجين لإعطاء ثالث أكسيد الكبريت:

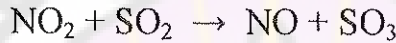


أن التفاعل السابق ناشر للحرارة ، وإن زيادة درجة الحرارة تسردي إلى انزياح التوازن نحو المواد الداخلة في التفاعل ، لذلك يجب أن يتم التفاعل عند درجات حرارة معينة . يتم التفاعل عند الدرجة 400 °C ولكن سرعة التفاعل السابق عند هذه الدرجة من الحرارة تكون ضعيفة ، لذلك يضاف إلى التفاعل السابق وسيط

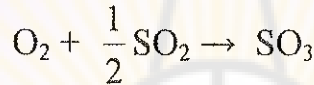
لزيادة سرعة التفاعل ، وأحد هذه الوسائط المستخدمة يمكن أن يكون أكسيد الآزوت NO فيتفاعل أكسيد الآزوت NO مع الأوكسجين أولاً وبسرعة كبيرة حسب التفاعل التالي :



ثم يتفاعل ثاني أكسيد الآزوت NO₂ الناتج مع ثاني أكسيد الكبريت حسب التفاعل التالي :



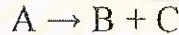
إن التفاعل السابق يتم كذلك بسرعة و بذلك و من جمع المعادلات السابقة ينتج التفاعل التالي :



الذي يتم عبر الوسيط و بسرعة كبيرة .

٣-٢-٣- تأثير التركيز في سرعة التفاعل :

لقد وجد أن سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب طردياً مع تراكيز المواد المتفاعلة ، فإذا كان لدينا التفاعل التالي :



إن سرعة التفاعل الكيميائي السابق :

$$V = k [\text{A}] \quad (3-2)$$

وإذا كان التفاعل الكيميائي على الشكل التالي :



فإن سرعة التفاعل السابق تعطى من العلاقة :

$$V = k [\text{A}][\text{B}] \quad (3-3)$$

و بصورة عامة ليكن لدينا التفاعل الكيميائي التالي :



إن سرعة التفاعل السابق تعطى من العلاقات التالية :

$$V = -\frac{1}{\alpha} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{\lambda} \frac{dC_D}{dt}$$

$$V = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

حيث :

k : ثابت سرعة التفاعل الكيميائي .

[A] , [B] : التراكيز المولارية للمواد الداخلة في التفاعل .

٣-٣- حركية التفاعل الكيميائي :

تدرس حركية التفاعل التغير الزمني للجمل و تبحث في السرعات التي تقترب فيها الجمل المختلفة من التوازن الكيميائي . إن دراسة حركية التفاعلات الكيميائية أكثر تعقيداً من الدراسة الترموديناميكية لهذه التفاعلات . ذلك لأن التغير الزمني في تحولات الجملة لا يتعلق في الحالة الابتدائية و النهائية للجملة و إنما يتعلق كذلك بآلية التفاعل الكيميائي .

تعتمد الأسس التجريبية لدراسة آلية التفاعل على قياس سرعة التفاعل ، وعلاقة هذه السرعة بالتراكيز و الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة كذلك علاقة هذه السرعة بدرجة الحرارة وعمل الوسيط .

في حركية التفاعل الكيميائي إما أن ندرس التفاعل الكيميائي بوساطة عدد الدقائق (الجزينات ، الذرات ، الأيونات ، الجذور) التي تؤدي إلى التفاعل الكيميائي . وتدعى بجزئية التفاعل Reaction molecularity . أو بوساطة أعداد المواد ، والتي تتعلق فيها السرعة بالتراكيز أو الضغوط الجزئية لهذه المواد وتدعى بمرتبة التفاعل الكيميائي .

عند تفكك جزيئة أحادية بصورة تلقائية كما هو في التفتت النووي التلقائي عندها يسمى التفاعل تفاعلاً أحادي الجزيئة Mono moleculay في التفتت السابق تتناسب سرعة التفاعل الكيميائي مع تراكيز المادة المتفتتة فقط ، وبالتالي فإن التفاعل يكون من المرتبة الأولى . عندما يتفاعل جزيئان مختلفان أو جزيئان متماثلان مع بعضيهما بعضاً فإن التفاعل يكون تفاعلاً ثنائي الجزيئة bimoleculr وعندما تتناسب سرعة التفاعل الكيميائي السابق مع تراكيز الجزيئين المختلفتين أو مربع تركيز الجزيئين المتماثلتين يكون التفاعل من المرتبة الثانية . تتطابق جزيئة التفاعل ومرتبة التفاعل في بعض التفاعلات ولكن في بعض التفاعلات الأخرى لا يكون هناك تطابق .

٣-٣-١- التفاعل من المرتبة الأولى :

لنفرض أنه لدينا التفاعل التالي :



أو نواتج تفاعل $A \rightarrow$

مثال :



إن التفاعل السابق يسمى تفاعلاً من المرتبة الأولى وإن سرعة التفاعل تعطى من العلاقة :

$$V = - \frac{dC_A}{dt}$$

كذلك فإن سرعة التفاعل تعطى بالعلاقة التالية :

$$V = K C_A$$

لان تركيز المادة المتفاعلة يكون في بداية التفاعل اكبر ما يمكن ، ويتناقص مع مرور الزمن ، وتكون سرعة التفاعل الكيميائي في بداية التفاعل كبيرة وتتناقص مع مرور الزمن إلى أن يتناهي إلى الصفر في نهاية التفاعل . كما هو مبين في الشكل (2-3) .

إذا رمزنا للتركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة عند اللحظة صفر بـ C_A^0

ورمزنا للتركيز عند اللحظة t من زمن التفاعل C_A .

يكون التركيز المتحول إلى نواتج في اللحظة t هو $C_A^0 - C_A$

من تعريف سرعة التفاعل السابق :

$$V = -\frac{dC_A}{dt}$$

$$V = k_1 C_A$$

يمكن كتابة العلاقة على الشكل التالي :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

$$-\frac{dC_A}{C_A} = k_1 dt$$

$$-\int_{C_A^0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k_1 \int_0^t dt \quad (3-4)$$

$$\ln \frac{C_A^0}{C_A} = k_1 t$$

يعطى تركيز المادة المتفاعلة في اللحظة t من زمن التفاعل من العلاقة

$$C_A = C_A^0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (3-5)$$

ولحساب تركيز المادة الناتجة عن التفاعل ، في التفاعل السابق نفرض أن تركيز المادة B في اللحظة t من زمن التفاعل $x =$ وبما أن تركيز المادة الناتجة:

$$C_B = C_A^0 - C_A$$

أي أن:

$$x = C_A^0 - C_A$$

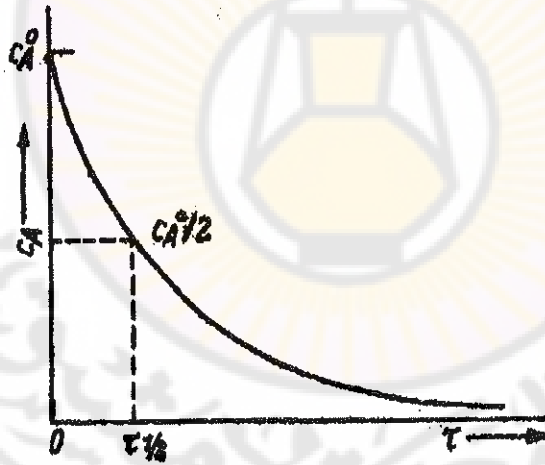
ومن العلاقة :

$$C_A = C_A^0 \cdot e^{-k_1 t}$$

ينتج :

$$x = C_A^0 - C_A^0 e^{-k_1 t}$$

$$x = C_A^0 (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3-6)$$



الشكل (3-2)

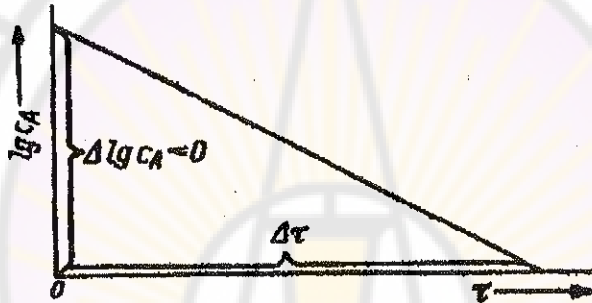
يبين المخطط البياني تغير تركيز المادة A مع تغير الزمن ويمكن حساب ثابت سرعة التفاعل من العلاقة :

$$\text{Log } C_A = \text{Log } C_A^0 - \frac{k_1}{2.303} \cdot t \quad (3-7)$$

برسم مخطط بياني بين $\text{Log } C_A$ وتغير زمن التفاعل يمكن حساب ثابت سرعة التفاعل الكيميائي من ميل المستقيم حسب المعادلة التالية :

$$k_1 = 2.303 \Delta \frac{\text{Log } C_A}{\Delta t} \quad (3-8)$$

كما هو مبين في الشكل (3-3).



الشكل (3-3)

٣-١-١- نصف الزمن في تفاعلات المرتبة الأولى :

يعرف نصف الزمن لتفاعل ما بأنه الزمن اللازم لتحول نصف كمية المادة إذا كان

التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة C_A^0

والتركيز عند نصف الزمن يساوي :

$$C_A = \frac{1}{2} C_A^0$$

ومن العلاقة (3-7) وبعد إعادة الترتيب نجد أن :

$$k_1 t = 2.303 \text{Log} \frac{C_A^0}{C_A}$$

يمكن إيجاد العلاقة لنصف الزمن إذا رمزنا لنصف الزمن $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{k} \text{Log} \frac{C_A^0}{\frac{C_A^0}{2}}$$

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{k} \text{Log} 2$$

أو أن :

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1} \quad (3-9)$$

ويمكن الاستنتاج بأن نصف زمن التفاعل في التفاعلات من المرتبة الأولى لا يتعلق بالتركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة وإنما يتعلق فقط بثابت سرعة التفاعل الكيميائي.

٣-٣-٢ التفاعلات الكيميائية من المرتبة الثانية:

في التفاعلات من المرتبة الثانية يمكن أن تتفاعل جزيئات من مواد مختلفة مع بعضها بعضاً كما هو في المثال التالي :



أو أن يكون التفاعل في جزيئين متماثلين كما هو في التفاعل التالي:



إن سرعة التفاعل الكيميائي في المثال الأول تعطى من العلاقة:

$$V = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = +\frac{dC_D}{dt} = +\frac{dC_C}{dt} = K_2 C_A \cdot C_B$$

بفرض أن التركيز الابتدائي للمادة A عند اللحظة $t = 0$ يساوي C_A^0

وأن التركيز الابتدائي للمادة B عند اللحظة $t = 0$ يساوي C_B^0

وأن تركيز المادة A في اللحظة t من زمن التفاعل يكون مساوياً $C_A^0 - x$

وأن تركيز المادة B في اللحظة t من زمن التفاعل يكون مساوياً $C_B^0 - x$ وبعد التبديل تكون العلاقة على النحو التالي:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (C_A^0 - x) \cdot (C_B^0 - x)$$

أو أن:

$$\frac{dx}{(C_A^0 - x)(C_B^0 - x)} = k_2 dt$$

بتكامل العلاقة السابقة:

$$\int_0^x \frac{dx}{(C_A^0 - x)(C_B^0 - x)} = \int_0^t k_2 dt$$

لحصول على العلاقة التالية:

$$\frac{1}{C_B^0 - C_A^0} \ln \frac{C_A^0 (C_B^0 - x)}{C_B^0 (C_A^0 - x)} = K_2 t \quad (3-10)$$

أما في المثال الثاني للتفاعلات من المرتبة الثانية فتعطي سرعة التفاعل من العلاقة التالية:

$$V = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2 = \frac{dC_B}{dt}$$

بفرض أن التركيز الابتدائي للمادة A عند اللحظة $t = 0$ يساوي C_A^0

وأن تركيز المادة A في اللحظة t من زمن التفاعل يكون مساوياً C_A

وأن تركيز المادة B أو C الناتج عند زمن التفاعل t يكون يساوي x

فإن تركيز المادة A في اللحظة t من زمن التفاعل يكون مساوياً $C_A^0 - x$

وبعد التبديل:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (C_A^0 - x)^2$$

$$\frac{dx}{(C_A^0 - x)^2} = k_2 dt \quad \text{أو أن :}$$

بتكامل العلاقة السابقة:

$$\int_0^x \frac{dx}{(C_A^0 - x)^2} = k_2 \int_0^t dt$$

نحصل على العلاقة التالية:

$$\frac{1}{C_A^0 - x} - \frac{1}{C_A^0} = k_2 t \quad (3-11)$$

٣-٣-٢-١- نصف الزمن في تفاعلات المرتبة الثانية:

من تعريف نصف زمن التفاعل ، فإنه عند نصف الزمن يكون تركيز المادة الناتجة مساوياً نصف التركيز الابتدائي للمادة الداخلة في التفاعل أي أن :

$$x = \frac{C_A^0}{2}$$

وإذا بدلنا العلاقة (3-11) ينتج:

$$\frac{1}{C_A^0 - \frac{C_A^0}{2}} - \frac{1}{C_A^0} = k_2 t_{1/2}$$

أو أن :

$$\frac{2}{C_A^0} - \frac{1}{C_A^0} = k_2 t_{1/2}$$

ومنه ينتج :

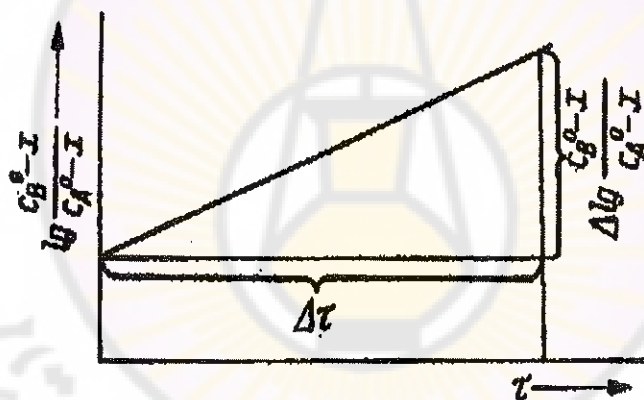
$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 C_A^0} \quad (3-12)$$

يلاحظ في التفاعلات من المرتبة الثانية أن نصف زمن التفاعل يتناسب عكساً مع التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة وكلما كان تركيز المادة الابتدائي للمادة المتفاعلة صغيراً كان نصف الزمن كبيراً .

يمكن كذلك حساب ثابت سرعة التفاعل الكيميائي في التفاعلات من المرتبة الثانية بكتابة العلاقة (3-11) على النحو:

$$\log \frac{C_A^0 - x}{C_A^0 - x} = \log \frac{C_B^0}{C_A^0} + t \frac{k_2(C_B^0 - C_A^0)}{2.303}$$

الرسم البياني بين $\log \frac{C_B^0 - x}{C_A^0 - x}$ وتغير الزمن، يعطي المخطط البياني التالي:



الشكل (3-4)

$$k_2 = \frac{2.303}{C_B^0 - C_A^0} \times \frac{\Delta \log(C_B^0 - x)/(C_A^0 - x)}{\Delta t} \quad (3-13)$$

٣-٣-٣ التفاعلات من المرتبة الثالثة :

لنفرض أن لدينا التفاعل الكيميائي التالي:



إن سرعة التفاعل السابق تعطى من العلاقة:

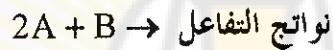
$$V = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_C}{dt} = \frac{dx}{dt} = K_3 C_A \cdot C_B \cdot C_C$$

حيث إن x هو تركيز المادة الناتجة عن التفاعل.

كذلك بفرض أن التركيز الابتدائي للمواد المتفاعلة عند اللحظة $t = 0$ من زمن التفاعل يساوي C_A^0 ، C_B^0 ، C_C^0 وتركيز المادة الناتجة x تصبح العلاقة السابقة على النحو التالي:

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (C_A^0 - x)(C_B^0 - x)(C_C^0 - x) \quad (a)$$

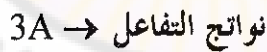
ويمكن أن يكون التفاعل من المرتبة الثالثة على النحو التالي:



وسرعة التفاعل تعطى من العلاقة:

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (C_A^0 - x)^2 (C_B^0 - x) \quad (b)$$

ويمكن أن يكون تفاعل المرتبة الثالثة على النحو التالي:



وسرعة التفاعل السابق تعطى من العلاقة:

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (C_A^0 - x)^3 \quad (c)$$

بتكامل العلاقة (a) ينتج:

$$k_3 t = \frac{1}{(C_B^0 - C_A^0)(C_C^0 - C_A^0)} \ln \frac{C_A^0}{C_A^0 - x} + \frac{1}{(C_A^0 - C_B^0)(C_C^0 - C_B^0)}$$

$$\ln \frac{C_B^0}{C_B^0 - x} + \frac{1}{(C_A^0 - C_C^0)(C_B^0 - C_C^0)} \ln \frac{C_C^0}{C_C^0 - x} \quad (3-14)$$

وتكامل العلاقة (b) يعطي العلاقة التالية (3-15) :

$$k_3 t = \frac{1}{2C_B^0 - C_A^0} \left[\frac{2x}{C_A^0(C_A^0 - 2x)} + \frac{1}{2C_B^0 - C_A^0} \ln \frac{C_B^0(C_A^0 - 2x)}{C_A^0(C_B^0 - x)} \right]$$

وتكامل العلاقة (c) يعطي :

$$k_3 t = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(C_A^0 - x)^2} - \frac{1}{(C_A^0)^2} \right] \quad (3-16)$$

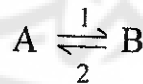
إن نصف زمن التفاعل من المرتبة الثالثة وبعد التعويض في العلاقة (3-16) يعطى من العلاقة:

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k_3(C_A^0)^2} \quad (3-17)$$

٣-٣-٤- التفاعلات الكيميائية العكوسة:

٣-٣-٤-١- التفاعلات العكوسة من المرتبة الأولى:

في التفاعلات السابقة كان الافتراض أن التفاعل يسير في اتجاه واحد، بينما في التفاعلات العكوسة يمكن أن يتم التفاعل عند الشروط نفسها من الحرارة والضغط في الاتجاهين كما هو التفاعل التالي:



إن سرعة تحول المادة A إلى المادة B تعطى من فرق سرعتي التفاعلين في الاتجاه الطردي والاتجاه العكسي.

بفرض أن K_1 هو ثابت التفاعل في الاتجاه الطردي و K_1' هو ثابت سرعة التفاعل في الاتجاه العكسي و K هو ثابت التوازن الكيميائي للتفاعل السابق والذي يعطى من العلاقة:

$$K = \frac{k_1}{k_1'} = \frac{[B]}{[A]}$$

وإذا كان التركيز الابتدائي للمادة A يساوي C_A^0 عند اللحظة $t = 0$ فإن تركيز المادة B عند اللحظة $t = 0$ يكون مساوياً للصفر.

مع مرور زمن التفاعل يتناقص تركيز المادة A ويصبح بعد مرور t من الزمن مساوياً: $C_A^0 - C_B$ ، بينما يصبح تركيز المادة B مساوياً C_B .
إن محصلة سرعة التحول في التفاعل السابق بعد مرور t من الزمن تعطى من العلاقة:

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1[C_A^0 - C_B] - k_1' C_B$$

$$k_1' = \frac{k_1}{K} \quad \text{وبما أن:}$$

تصبح العلاقة السابقة:

$$\frac{dC_B}{kC_A^0 - C_B(K+1)} = \frac{k_1}{K} dt$$

بتكامل العلاقة السابقة يمكن حساب k_1 و k_1'

$$k_1 = \frac{K}{t(K+1)} \ln \frac{KC_A^0}{KC_A^0 - (K+1)C_B} \quad (3-18)$$

$$k_1' = \frac{1}{t(K+1)} \ln \frac{KC_A^0}{KC_A^0 - (K+1)C_B} \quad (3-19)$$

إذا كان تركيز المادة B عند لحظة التوازن يساوي $C_B^{(g)}$ وحسب شرط التوازن الكيميائي: سرعة التفاعل في الاتجاه الطردي تساوي سرعة التفاعل في الاتجاه العكسي:

$$k_1(C_A^0 - C_B^{(g)}) = k_1' C_B^{(g)}$$

فإن تركيز المادة B عند لحظة التوازن يعطى من العلاقة التالية:

$$C_B^{(g)} = \frac{KC_A^0}{K+1} \quad (3-20)$$

وبالتالي فإن ثابت سرعة التفاعل في الاتجاه الطردي يمكن أن يعطى من العلاقة:

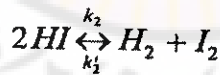
$$k_1 = \frac{C_B^{(g)}}{C_A^0 \cdot t} \ln \frac{C_B^{(g)}}{C_B^{(g)} - C_B} \quad (3-21)$$

وثابت سرعة التفاعل في الاتجاه العكسي يعطى من العلاقة:

$$k_1' = \frac{C_A^0 - C_B^{(g)}}{C_B^{(g)} - C_B} \quad (3-22)$$

٣-٣-٤-٢- التفاعلات الكيميائية العكوسة من المرتبة الثانية:

إذا أخذنا على سبيل المثال تفاعل تفكك يود الهيدروجين التالي :



إن سرعة التفاعل السابق تعطى من العلاقة:

$$-\frac{dC_A}{dt} = 2\frac{dC_B}{dt} = k_2(C_A^0 - 2C_B)^2 = k_2' C_B^2 \quad (3-23)$$

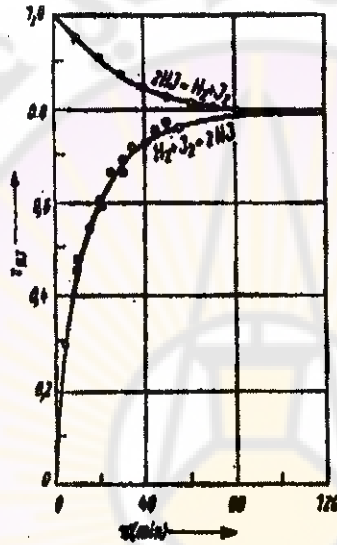
إذا رمزنا لتركيز اليود أو تركيز الهيدروجين عند لحظة التوازن بـ C_B^g فإن ثابت

سرعة التفاعل في الاتجاه الطردي يعطى من العلاقة التالية:

$$k_2 = \frac{C_B^{(g)}}{C_A^0(C_A^0 - 2C_B^{(g)})t} \ln \frac{(C_A^0 - 4C_B^{(g)}) + C_A^0 C_B^{(g)}}{C_A^0(C_B^{(g)} - C_B)}$$

كذلك يمكن حساب k_2 من شرط التوازن.

يبين الشكل (3-5) التغير الزمني للكسر الجزيئي لبيود الهيدروجين في تفاعل البناء والتفكك عند الدرجة 443°C .



الشكل (3-5)

٣-٥-٣- تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعل الكيميائي :

تؤثر درجة الحرارة تأثيراً كبيراً في سرعة التفاعل الكيميائي، إذ إن سرعة التفاعل الكيميائي لمعظم المواد تزداد إلى الضعف أو ثلاثة أضعاف عندما ترتفع درجة حرارة التفاعل عشر درجات مئوية.

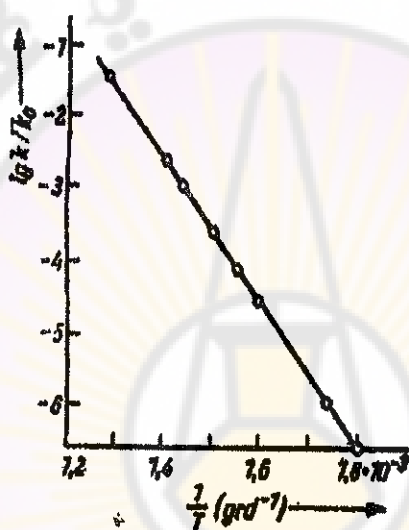
إن زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة الطاقة الحركية للجزيئات وبالتالي تزداد عدد التصادمات الفعالة بين الجزيئات مما يؤدي إلى حدوث التفاعل الكيميائي.

إن زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة ثابت سرعة التفاعل وقد أوجد أريوس العلاقة التي تربط زيادة ثابت سرعة التفاعل مع درجة الحرارة التالية:

$$\log k = a - \frac{b}{T} \quad (3-24)$$

حيث a و b ثوابت لتفاعل ما.

يبين الشكل (3-6) العلاقة بين تغير درجة الحرارة وثابت سرعة التفاعل الكيميائي.



الشكل (3-6)

إن المعنى الفيزيائي للعلاقة السابقة والتي بتفاضلها تعطي العلاقة التفاضلية التالية:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{2.303b}{T^2} = \frac{E_A}{RT^2}$$

والتي تتطابق مع علاقة فانت هوف لثابت التوازن الكيميائي K .

$$\frac{d \ln K_p}{dt} = \frac{\Delta H_r}{T^2}$$

من تطابق العلاقتين السابقتين استنتج أرينوس أن الثابت b هو مقياس للطاقة E_A التي يجب أن تأخذها الجزيئات حتى تصبح فعالة أو نشطة وسميت بطاقة التنشيط. وبتكامل العلاقة عند درجات حرارة مختلفة لتفاعل ما ينتج:

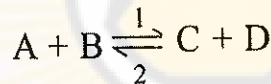
$$\int_{k_1}^{k_2} d \ln k = \frac{E_A}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3-25)$$

ويمكن حساب طاقة التنشيط من العلاقة السابقة.

٣-٤ - التوازن الكيميائي:

درسنا في بحث سرعة التفاعل الكيميائي تغير التراكيز نسبة إلى تغير الزمن في تفاعل لا عكوس. في التوازن الكيميائي تكون لدينا تفاعلات عكوسة. ليكن التفاعل العكوس التالي عند درجة حرارة ثابتة:



في التفاعل الأول (الأول) تتفاعل المادة A مع المادة B لتعطي المادة C والمادة D ، وفي التفاعل الثاني (العكوسي) تعود المادة C لتتفاعل مع المادة D وتعطي المادة A و B . تكون سرعة التفاعل بين المادتين A و B عند بدء التفاعل أعلى ما يمكن ثم تتناقص هذه السرعة مع الزمن بسبب نقصان تراكيز المادتين A و B . في الوقت نفسه وبمجرد تكون المادتين C و D تبدأ بالتفاعل مع بعضيهما لإعطاء المادة A و B وتكون سرعة هذا التفاعل بطيئة في البداية وتزداد تدريجياً مع الزمن بسبب ازدياد تراكيز المادة C و D .

وهكذا تنقص سرعة التفاعل الأول وتزداد سرعة التفاعل الثاني مع سير التفاعل إلى أن تتساوى السرعتان عندها يصل التفاعل إلى حالة توازن ديناميكي. وتثبت تراكيز المواد المتفاعلة والناجمة عن التفاعل.

٣-٤-١- ثابت التوازن الكيميائي :

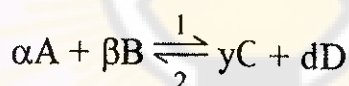
يمكن التعبير عن ثابت التوازن الكيميائي بدلالة التراكيز للمواد الداخلة والمواد الناجمة عن التفاعل ويدعى ثابت التوازن بدلالة التركيز K_c .

كذلك يمكن الدلالة على ثابت التوازن الكيميائي بوساطة الضغوط الجزئية للمواد الداخلة والمواد الناجمة عن التفاعل عندما تكون المواد الداخلة والناجمة عن التفاعل مواد غازية ويدعى ثابت التوازن الكيميائي بدلالة الضغوط الجزئية K_p .

كما يمكن التعبير عن ثابت التوازن الكيميائي بدلالة الكسور الجزيئية للمواد الداخلة والمواد الناجمة عن التفاعل ونرمز له بـ K_x .

٣-٤-١-١- ثابت التوازن الكيميائي بدلالة التركيز K_c :

ليكن التفاعل العكوس التالي عند درجة حرارة ثابتة:



إن سرعة التفاعل الطردي تعطى من العلاقة:

$$V_1 = k_1 [A]^a [B]^b$$

وسرعة التفاعل العكسي تساوي:

$$V_2 = k_2 [C]^y [D]^d$$

يحدث التوازن الكيميائي عندما تتساوى سرعة التفاعل الطردي مع سرعة التفاعل

العكسي أي أن $V_1 = V_2$

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^y [D]^d$$

أو أن:

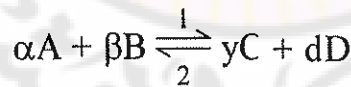
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^y [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

k_1 = ثابت سرعة التفاعل الطردي ويكون ثابتاً عند درجة حرارة ثابتة.
 k_2 = ثابت سرعة التفاعل العكسي ويكون كذلك ثابتاً عند درجة حرارة ثابتة.
ومنه:

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} \text{ : ثابت التوازن الكيميائي بدلالة التركيز يساوي}$$

$$(K_C)_T = \frac{[C]^y [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (3-26)$$

$(K_C)_T$: ثابت التوازن الكيميائي بدلالة التركيز ولا يتعلق إلا بدرجة الحرارة.
 $[A]$ ، $[B]$ ، $[C]$ ، $[D]$: تراكيز المواد الداخلة في التفاعل والمواد الناتجة عن التفاعل في لحظة التوازن وتقدر بـ مول / لتر.
إن العلاقة السابقة تكون محققة في حالة التحليل الممددة .
٣-٤-١-٢- ثابت التوازن الكيميائي بدلالة الضغوط الجزئية K_p :
ليكن التفاعل العكوس التالي عند درجة حرارة ثابتة :



بفرض أن جميع المواد الداخلة والناتجة عن التفاعل مواد غازية، فإنه يمكن التعبير عن سرعة التفاعل الكيميائي بدلالة الضغوط الجزئية من سرعة التفاعل الطردي يساوي:

$$V_1 = k_1 P_A^a . P_B^b$$

وسرعة التفاعل العكسي يساوي :

$$V_2 = k_2 P_C^Y \cdot P_D^d$$

وعند التوازن الكيميائي تتساوى سرعة التفاعل الطردي مع سرعة التفاعل

$$V_1 = V_2 \text{ العكسي}$$

$$k_1 P_A^a \cdot P_B^b = k_2 P_C^Y \cdot P_D^d$$

أو أن:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{P_C^Y \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

$$(K_P)_T = \frac{k_1}{k_2}$$

ثابت التوازن الكيميائي بدلالة الضغوط الجزئية عند درجة حرارة ثابتة.

$$(K_P)_T = \frac{P_C^Y P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad (3-27)$$

الضغوط الجزئية للمواد الداخلة والمواد الناتجة عن التفاعل في لحظة التوازن. يمكن التعبير كذلك عن ثابت التوازن الكيميائي بدلالة الكسور الجزئية من العلاقة:

$$(K_x)_T = \frac{(X_C)^Y (X_D)^d}{(X_A)^a (X_B)^b} \quad (3-28)$$

حيث X_D, X_C, X_B, X_A الكسور الجزئية للمواد الداخلة والمواد الناتجة عن التفاعل لحظة التوازن.

٣-٤-٢- العلاقة بين ثوابت التوازن الكيميائي $(K_C)_T, (K_P)_T, (K_x)_T$:

في التفاعل العكوس التالي، عند درجة حرارة ثابتة



$$(K_x)_T P^{\Delta n} = (K_c)_T (RT)^{\Delta n}$$

$$(K_c)_T = (K_x)_T \left(\frac{P}{RT}\right)^{\Delta n} \quad (3-31)$$

٣-٤-٣- التوازنات الغازية - تفكك الغازات:

في دراسة أمثلة التوازن الكيميائي في تفكك الغازات لا بد من دراسة درجة التفكك لهذه الغازات والعلاقة بين درجة التفكك وثابت التوازن الكيميائي.

تُعرف درجة التفكك α : بأنها النسبة بين عدد المولات المتفككة إلى عدد المولات الأصلية، وتمثل درجة التفكك بكسر عشري وتكون أقل من الواحد في التوازنات الغازية.

٣-٤-١- العلاقة بين درجة التفكك والوزن الجزيئي الوسطي لمزيج غازي: بفرض أن لدينا غازاً عدد مولاته الأصلي قبل التفكك يساوي n مول تفكك منها عدد من المولات تساوي n' مول.

ومن تعريف درجة التفكك α : $\alpha = \frac{n'}{n}$

وتكون عدد المولات المتفككة تساوي $n' = \alpha n$

بفرض أن عدد المولات الناتج عن تفكك جزيئة واحدة تساوي Z مول.

فإن عدد المولات الكلي الناتج عن تفكك n' جزيئة تساوي $Zn' = Z\alpha n$

ويكون عدد المولات غير المتفككة تساوي $n - n' = n - \alpha n$.

وإن مجموع عدد مولات المزيج الغازي بعد حدوث التوازن = عدد المولات الناتج

عن التفكك + عدد المولات غير المتفككة تساوي $n - \alpha n + Z\alpha n$.

وبفرض أن الوزن الجزيئي للغاز المتفكك الأصلي M_1

وأن كتلته قبل التفكك تساوي m .

فإن عدد مولات الغاز الأصلي : $n = \frac{m}{M_1}$

وبفرض أن الوزن الجزيئي الوسطي للمزيج الغازي يساوي M_2 .

كذلك فإن كتلة المزيج الغازي تساوي m .

وأن عدد مولات المزيج الغازي :

$$n - \alpha n + Z \alpha n = \frac{m}{M_2}$$

ومنه ينتج :

$$\frac{n}{n - \alpha n + Z \alpha n} = \frac{M_2}{M_1}$$

وبالتالي :

$$\alpha = \frac{M_1 - M_2}{M_2(Z - 1)} \quad (3-32)$$

يمكن حساب الوزن الجزيئي الوسطي لمزيج غازي من قانون الغازات العام :

$$PV = \frac{m}{M_2} RT$$

$$M_2 = \frac{m RT}{PV}$$

حيث :

M_2 : الوزن الجزيئي الوسطي للمزيج الغازي.

m : كتلة الغاز الأصلي.

P : ضغط المزيج الغازي الكلي.

V : حجم المزيج الغازي.

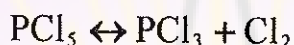
٣-٤-٢- العلاقة بين ثوابت التوازن الكيميائي $(K_P)_T$ و $(K_C)_T$ ، ودرجة التفكك α في تفكك الغازات:

في تفكك الغازات يوجد أمثلة عديدة لتفاعلات التفكك، ولإيجاد العلاقة بين درجة التفكك لتفاعل ما وثابت التوازن الكيميائي $(K_P)_T$ سوف نفرض عدداً من الأمثلة ونبين طريقة إيجاد العلاقة بينهما.

المثال الأول:



مثال تفكك خامس كلور الفوسفور



بفرض أن عدد المولات الابتدائي للمادة A يساوي 1 مول

وأن درجة التفكك لها عند درجة معينة من الحرارة α

وأن الضغط الكلي للمزيج الغازي عند التوازن الكيميائي P

ومن التفاعل الكيميائي، يمكن وضع المخطط التالي :



1

عدد المولات الابتدائي

$-\alpha$

عدد المولات المتفككة

$\alpha \quad \alpha$

عدد المولات الناتجة

$1-\alpha \quad \alpha \quad \alpha$

عدد المولات لحظة التوازن

$$\Sigma n = 1 + \alpha$$

مجموع عدد المولات الكلي لحظة التوازن

ثابت التوازن الكيميائي بدلالة الضغوط الجزئية للتفاعل السابق

$$(K_P)_T = \frac{P_B \cdot P_C}{P_A}$$

الضغوط الجزئية للمواد الداخلة والناتجة عن التفاعل تعطى من العلاقات التالية :



ثابت التوازن الكيميائي K_p للتفاعل السابق :

$$(K_p)_T = \frac{P_B^2}{P_A}$$

الضغوط الجزئية للمواد الداخلة والناجمة عن التفاعل تعطى من العلاقات التالية:

$$P_A = X_A \cdot P = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P, \quad P_B = X_B \cdot P = \frac{2\alpha \cdot P}{1+\alpha}$$

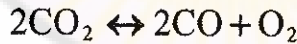
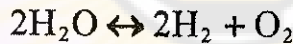
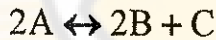
وبالتالي :

$$(K_p)_T = \frac{4\alpha^2 \cdot P}{1-\alpha^2}, \quad (K_c)_T = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P(RT)^{-1}$$

عندما تكون $\alpha \ll 1$ فإن العلاقة تصبح:

$$(K_p)_T = 4\alpha^2 \cdot P$$

المثال الثالث:



بفرض أن عدد المولات الابتدائي للمادة $A = 1$ مول

ودرجة التفكك عند درجة حرارة معينة α

والضغط الكلي للمزيج الغازي لحظة التوازن P

ومن التفاعل فإن:



$$\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ -\alpha & & \end{array}$$

عدد المولات الابتدائي

عدد المولات المتفككة

$$\alpha \quad \frac{\alpha}{2} \quad \text{عدد المولات الناتجة}$$

$$1 - \alpha \quad \alpha \quad \frac{\alpha}{2} \quad \text{عدد المولات لحظة التوازن}$$

$$\Sigma n = 1 + \frac{\alpha}{2} \quad \text{مجموع عدد المولات الكلي لحظة التوازن}$$

ثابت التوازن الكيميائي بدلالة الضغوط K_p للتفاعل السابق :

$$(K_p)_T = \frac{P_B^2 \cdot P_C}{P_A^2}$$

ومن قيمة الضغوط الجزئية التالية:

$$P_A = x_A P = \frac{1 - \alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}} \cdot P, \quad P_B = x_B P = \frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}} \cdot P$$

$$P_C = x_C P = \frac{\frac{\alpha}{2}}{1 + \frac{\alpha}{2}} \cdot P$$

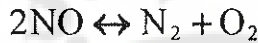
وبالتبديل في قيم $(K_p)_T$ و $(K_c)_T$ ينتج:

$$(K_p)_T = \frac{\alpha^3 \cdot P}{2(1 + \frac{\alpha}{2})(1 - \alpha^2)}, \quad (K_c)_T = \frac{\alpha^3 \cdot P}{2(1 + \frac{\alpha}{2})(1 - \alpha^2)} \times (RT)^{-1}$$

عندما تكون $\alpha \ll 1$:

$$(K_p)_T = \frac{\alpha^3 \cdot P}{2}$$

المثال الرابع:



بفرض أن عدد المولات الابتدائي للمادة $A = 1$ مول

ودرجة التفكك عند درجة حرارة معينة α

والضغط الكلي للمزيج الغازي عند التوازن P

ومن التفاعل فإن:

$2AB$	$\leftrightarrow$	$A + B$		
1		0	0	عدد المولات الابتدائي
$-\alpha$				عدد المولات المتفككة
		$\frac{\alpha}{2}$	$\frac{\alpha}{2}$	عدد المولات الناتجة
$1 - \alpha$		$\frac{\alpha}{2}$	$\frac{\alpha}{2}$	عدد المولات لحظة التوازن
$\Sigma n = 1$				مجموع عدد المولات الكلي لحظة التوازن

ثابت التوازن الكيميائي بدلالة الضغوط K_p للتفاعل السابق :

$$(K_p)_T = \frac{P_A \cdot P_B}{P_{AB}^2}$$

وقيم الضغوط الجزئية:

$$P_A = x_A \cdot P = \frac{\alpha}{2} \cdot P$$

$$P_B = x_B \cdot P = \frac{\alpha}{2} \cdot P$$

$$P_{AB} = x_{AB} \cdot P = (1 - \alpha) \cdot P$$

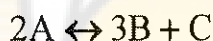
وبالتبديل في $(K_P)_T$ و $(K_C)_T$ ينتج:

$$(K_P)_T = \frac{\alpha^2}{4(1 - \alpha)^2} \quad , \quad (K_C)_T = \frac{\alpha^2}{4(1 - \alpha)^2}$$

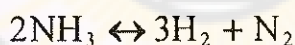
عندما تكون $\alpha \ll 1$:

$$(K_P)_T = \frac{\alpha^2}{4}$$

المثال الخامس:



مثال: تفكك النشادر .



ثابت التوازن الكيميائي بدلالة الضغوط الجزئية $(K_P)_T$ للتفاعل السابق يساوي :

$$(K_P)_T = \frac{P_B^3 \cdot P_C}{P_A^2}$$

وحسب التحليل في الأمثلة السابقة يمكن التوصل إلى العلاقة التالية:

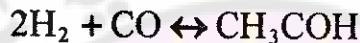
$$(K_C)_T = \frac{27\alpha^4 \cdot P^2 (RT)^{-2}}{16(1 + \alpha)^2 (1 - \alpha)^2} \quad , \quad (K_P)_T = \frac{27\alpha^4 \cdot P^2}{16(1 + \alpha)^2 (1 - \alpha)^2}$$

وعندما تكون $\alpha < 1$ تصبح العلاقة على الشكل التالي:

$$(K_P)_T = \frac{27}{16} \alpha^4 \cdot P^2$$

المثال السادس:

في حالة التكوين للتفاعل التالي :



مثال:

بفرض أن عدد المولات الابتدائي للمادة $a = A$ مول

وعدد المولات الابتدائي للمادة $b = B$ مول

وحجم وعاء التفاعل = 7 لتر.

ومن التفاعل فإن:

$2A$	$+ B$	$\leftrightarrow C$	
a	b	0	عدد المولات الابتدائي
$-2x$	$-x$		عدد المولات المتفككة
		x	عدد المولات الناتجة
$a - 2x$	$b - x$	x	عدد المولات لحظة التوازن
$\frac{a - 2x}{V}$	$\frac{b - x}{V}$	$\frac{x}{V}$	التركيز لحظة التوازن

فإن التوازن الكيميائي بدلالة التركيز

$$(K_C)_T = \frac{[C]}{[A]^2[B]}$$

وبالتبديل ينتج:

$$K_c = \frac{\frac{x}{V}}{(a - 2x)^2 \left(\frac{b - x}{V} \right)}$$

وبالتالي :

$$(K_P)_T = (K_C)_T \times (RT)^{-2}$$

٣-٤-٤ - التوازنات في السوائل:

نفرض أن لدينا التفاعل الكيميائي التالي عند درجة حرارة ثابتة:



نفرض أن حجم المحلول يساوي 7 لتر وعدد المولات الابتدائية للمواد المتفاعلة والناتجة عن التفاعل كما يلي:

a : عدد المولات الابتدائية لحمض الخل CH_3COOH .

b : عدد المولات الابتدائية للكحول الايثيلي $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

c : عدد المولات الابتدائية للإستر $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

d : عدد المولات الابتدائية للماء H_2O .

نفرض أن عدد المولات المتفاعلة من الحمض أو الكحول يساوي x .

فتكون عدد المولات المتكونة من الإستر أو الماء يساوي x .

وتصبح التراكيز لحظة التوازن :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{a - x}{V}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = \frac{b - x}{V}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = \frac{c + x}{V}$$

$$[H_2O] = \frac{d+x}{V}$$

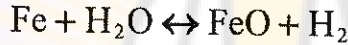
ثابت التوازن الكيميائي للتفاعل السابق بدلالة التركيز $(K_c)_T$ يساوي :

$$(K_c)_T = \frac{[H_2O][CH_3COOC_2H_5]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$$

$$(K_c)_T = \frac{\left[\frac{C+x}{V} \right] \left[\frac{d+x}{V} \right]}{\left[\frac{a-x}{V} \right] \left[\frac{b-x}{V} \right]}$$

٣-٤-٥ - التوازنات غير المتجانسة:

هي التوازنات التي تحتوي طورين أو أكثر. مثلاً في التفاعل التالي:



في تفاعل الحديد مع بخار الماء وتشكل أكسيد الحديدي وغاز الهيدروجين فإنه في حالة التوازن يوجد الطور الصلب المؤلف من الحديد وأكسيد الحديدي FeO والطور الغازي المؤلف من مزيج من غاز الهيدروجين وبخار الماء.

إن ثابت التوازن الكيميائي للتفاعل السابق:

$$K' = \frac{[FeO][H_2]}{[Fe][H_2O]}$$

وبافتراض أن تراكيز المواد الصلبة ثابتة فيكون:

$$(K_c)_T = \frac{[H_2]}{[H_2O]}$$

وكذلك فإن K_p تعطى من العلاقة:

$$(K_P)_T = \frac{P_{H_2(g)}}{P_{H_2O(g)}}$$

وكمثال آخر على التوازنات غير المتجانسة بين طور صلب وطور غازي تفكك كلورات البوتاسيوم التالي:



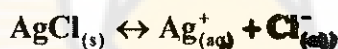
إن ثابت التوازن الكيميائي بدلالة الضغوط الجزئية K' يساوي :

$$K' = \frac{P_{KCl}^2 \cdot P_{O_2}^3}{P_{KClO_3}^2}$$

لكن الضغوط الجزئية للمواد الصلبة P_{KCl} و P_{KClO_3} ثابتة عند حدوث التوازن وبالتالي فإن ثابت التوازن بدلالة الضغوط K_P يعطى من العلاقة:

$$(K_P)_T = P_{O_2}^3$$

وكمثال في التفاعلات بين الطور الصلب والطور السائل في حالة التوازن نورد مثال انحلال كلور الفضة الصلب حسب المعادلة التالية:



إن ثابت التوازن الكيميائي:

$$K_C = \frac{[Ag_{(aq)}^+][Cl_{(aq)}^-]}{[AgCl_{(s)}]}$$

يمكن افتراض أن تركيز المادة الصلبة ثابت لأن كلور الفضة قليل الانحلال وبالتالي:

$$K_C [AgCl_{(s)}] = [Ag_{(aq)}^+][Cl_{(aq)}^-]$$

ويسمى الجداء $K_C [AgCl_{(s)}]$ ، بجداء الانحلال K_{SP} لكلور الفضة ويساوي:

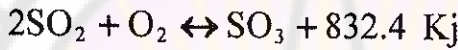
$$K_{SP} = [Ag^+][Cl^-]$$

٣-٤-٦- قانون لوشاتوليه في جملة متوازنة:

تنص قاعدة لوشاتوليه : إذا حدث أي تغير في شروط جملة كيميائية متوازنة، كتغير درجة الحرارة أو الضغط أو التركيز ، انزاح التوازن في الاتجاه الذي يقلل من التأثير الخارجي لهذا التغير.

٣-٤-٦-١- تأثير التغير في درجة الحرارة:

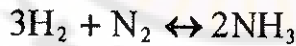
لنأخذ تفاعل تشكل ثالث أكسيد الكبريت من ثاني أكسيد الكبريت والأكسجين التالي:



إن هذا التفاعل ناشر للحرارة. عند رفع درجة حرارة التفاعل السابق وهو في حالة التوازن فإن التوازن يتزاح نحو جهة تشكل الأكسجين وثاني أكسيد الكبريت وعند خفض درجة الحرارة في حالة التوازن فإن التوازن يتزاح نحو جهة تشكل ثالث أكسيد الكبريت.

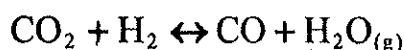
٣-٤-٦-٢- تأثير تغير الضغط :

يؤثر الضغط في حالة التوازن الكيميائي فقط في التفاعلات الغازية أو التفاعلات التي تشارك فيها الغازات ففي التفاعل التالي:



إن عدد مولات النشادرية الناتجة 2 مول بينما عدد مولات المواد الغازية من الهيدروجين و الآزوت المتفاعلة يساوي 4 مول. إن زيادة الضغط في التفاعل المتوازن السابق يؤدي إلى انزياح التوازن نحو تشكل غاز النشادر ، بينما انخفاض الضغط يؤدي إلى انزياح التوازن نحو تشكل غاز الآزوت والهيدروجين .

إذا كان عدد المولات الناتجة يساوي عدد المولات الداخلة في التفاعل كما هو في التفاعل التالي:



فإن زيادة أو نقصان الضغط لا يؤثر في التفاعل المتوازن.

٣-٤-٦-٣ - تأثير تغير التركيز :

نفرض أن لدينا التفاعل الكيميائي التالي:



إن مركب سلفاسيونور الحديد ذي اللون الأحمر، عند حدوث التوازن وعند زيادة تركيز أحد المواد الداخلة في التفاعل يعزج توازنه نحو نواتج التفاعل، ويظهر ذلك من زيادة شدة اللون الأحمر، بينما إضافة كلور البوتاسيوم إلى التفاعل المتوازن السابق يؤدي إلى انزياح التوازن نحو المواد الداخلة في التفاعل وبالتالي فإن شدة اللون الأحمر تتناقص.

٣-٤-٧- أمثلة محلولة حول بحث سرعة التفاعل والتوازن الكيميائي:

المثال الأول:

نصف عمر نظير عنصر الصوديوم $^{24}_{11}\text{Na}$ يساوي 14.8 ساعة.

احسب الزمن اللازم لتفتت 90 % من نظير الصوديوم السابق.

الحل:

إن التفتتات النووية هي تفاعلات من المرتبة الأولى .

لحسب أولاً ثابت سرعة تفاعل التفتت من العلاقة التالية:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_1}$$

$$K_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

$$K_1 = \frac{0.693}{14.8} = 0.0468 \quad \text{h}^{-1}$$

من معادلة تفاعل المرتبة الأولى:

$$K_1 t = \ln \frac{C_A^0}{C_A}$$

إن التركيز الابتدائي C_A^0 يمكن افتراضه 100 mol/L
والتركيز بعد تفتت 90% من المادة يمكن افتراض أنه 10 mol/L
بالتالي:

$$0.0468.t = \ln \frac{100}{10}$$

$$t = 49.2 \text{ h}$$

المثال الثاني:

في تفاعل تضاعف (Dimevisation) مركب البوتادين يكون ثابت سرعة التفاعل

عند الدرجة 305°C مساوياً $9.848 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

إذا كان تركيز البوتادين الابتدائي يساوي 0.05 mol/L .

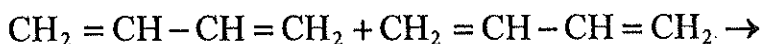
1- احسب نصف عمر زمن التفاعل.

2- احسب نسبة البوتادين المتضاعف بعد 30 min .

الحل:

لحساب نصف عمر زمن التفاعل

إن تفاعل تضاعف البوتادين هو تفاعل من المرتبة الثانية :



ونصف عمر زمن التفاعل من المرتبة الثانية يعطى بالعلاقة التالية:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 C_A^0}$$

لحول ثابت سرعة التفاعل لتكون بالوحدة $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$

$$k_2 = 9.848 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ S}^{-1}$$

ثم نحسب نصف عمر زمن التفاعل:

$$t_{1/2} = \frac{1}{9.848 \times 10^{-3} \times 5 \times 10^{-2}}$$

$$t_{1/2} = 2030 \text{ S}$$

ونحول الثواني إلى دقائق:

$$t_{1/2} = 33.8 \text{ min}$$

ب - حساب النسبة المئوية للبوتادين المتضاعف:

بما أن التفاعل من المرتبة الثانية فيمكن حساب تركيز البوتادين بعد مرور 30 دقيقة من زمن التفاعل من العلاقة التالية:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = k_2 t$$

لحول الزمن إلى ثانية:

$$t = 30 \times 60 = 1800 \text{ S}$$

والتركيز إلى مول/سم³:

$$C_A^0 = 0.05 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{5 \times 10^{-5}} = 9.848 \times 1800$$

$$C_A = 2.65 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

إن البوتادين المتبقي بعد مرور 30 دقيقة = $2.65 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$.

إن تركيز البوتادين المتفاعل بعد مرور 30 دقيقة $2.35 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$.

إن نسبة البوتادين المتضاعف يساوي:

$$\frac{2.35 \times 10^{-5}}{5 \times 10^{-5}} \times 100 = 47\%$$

المثال الثالث:

تفاعل من المرتبة الأولى ثابت سرعة تفاعله عند الدرجة 40°C يساوي

$5.67 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ وثابت سرعة تفاعله عند الدرجة 60°C يساوي

$5.48 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

أ - احسب طاقة التنشيط للتفاعل السابق.

ب - احسب ثابت سرعة التفاعل السابق عند الدرجة 50°C .

ج - واحسب نصف زمن التفاعل عند الدرجة السابقة.

الحل:

أ- حساب طاقة التنشيط للتفاعل: نحسب طاقة التنشيط من العلاقة:

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\log \frac{5.48 \times 10^{-2}}{5.67 \times 10^{-3}} = \frac{E_A}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{333} \right)$$

$$0.985 = \frac{20E_A}{2.303 \times 8.314 \times 313 \times 333}$$

$$E_A = 98307.3 \text{ joule}$$

ب- حساب ثابت سرعة التفاعل عند الدرجة 50°C :

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\log \frac{k_2}{5.67 \times 10^{-3}} = \frac{98307.3}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{323} \right)$$

$$k_2 = 1.84 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

ونصف زمن التفاعل من المرتبة الأولى بحسب من العلاقة:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

$$1.84 \times 10^{-2} = 50^\circ\text{C} \text{ ثابت سرعة التفاعل عند الدرجة}$$

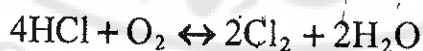
$$t_{1/2} = \frac{0.693}{1.84 \times 10^{-2}}$$

إذن:

$$t_{1/2} = 37.7 \text{ min}$$

المثال الرابع:

في تفاعل ديكان التالي:



إذا كان التفاعل يتم عند الدرجة 870 K° والضغط الكلي 1 atm والمواد موجودة بنسبة تفاعلها والنسبة المئوية المولية لغاز الكلور عند التوازن تساوي 23.8% .

احسب:

أ - الضغوط الجزئية لجميع الغازات السابقة عند التوازن.

ب - ثوابت التوازن الكيميائي $(K_x)_T$ ، $(K_c)_T$ ، $(K_p)_T$

الحل:

أ - حساب الضغوط الجزئية:

إن الضغط الجزئي لغاز في مزيج غازي يعطى من قانون دالتون:

$$P_i = X_i \cdot P$$

بفرض أن عدد مولات المزيج الغازي يساوي 100 mol

فإن عدد مولات الكلور تساوي 23.8 mol

كذلك فإن عدد مولات بخار الماء يساوي 23.8

إذن فمجموع عدد مولات غاز الكلور وبخار الماء يساوي 47.6 mol ومجموع

عدد مولات غاز كلور الهيدروجين وغاز الأكسجين يساوي 52.4 mol .

بما أن المواد موجودة بنسبة تفاعلها فإن نسبة عدد مولات غاز كلور الهيدروجين

إلى عدد مولات غاز الأكسجين تكون

$$\frac{n_{\text{HCl}}}{n_{\text{O}_2}} = \frac{4}{1}$$

$$n_{\text{HCl}} = 4n_{\text{O}_2}$$

إذا كان عدد مولات غاز الأكسجين x وعدد مولات غاز كلور الهيدروجين $4x$ إذن:

$$4x + x = 52.4$$
$$x = \frac{52.4}{5} = 10.48 \text{ mol} = n_{O_2}$$

$$n_{HCl} = 41.92 \text{ mol}$$

بعد حساب عدد المولات في المزيج الغازي نحسب الضغوط الجزئية لكل منها

$$P_{HCl} = \frac{41.92}{100} \times 1 = 0.4192 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = \frac{10.48}{100} \times 1 = 0.1048 \text{ atm}$$

$$P_{Cl_2} = \frac{23.8}{100} \times 1 = 0.238 \text{ atm}$$

$$P_{H_2O} = \frac{23.8}{100} \times 1 = 0.238 \text{ atm}$$

ب- حساب $(K_P)_T$ ، $(K_C)_T$ ، $(K_x)_T$:

إن ثابت التوازن الكيميائي $(K_P)_T$ للتفاعل السابق يعطى من العلاقة:

$$(K_P)_T = \frac{P_{Cl_2}^2 \cdot P_{H_2O}^2}{P_{HCl}^4 \cdot P_{O_2}}$$

$$(K_P)_T = \frac{(0.238)^2 (0.238)^2}{(0.4192)^4 (0.1048)}$$

$$(K_P)_T = 0.992$$

يحسب ثابت التوازن $(K_c)_T$ للتفاعل السابق من العلاقة:

$$(K_p)_T = (K_c)_T (RT)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = (2 + 2) - (4 + 1) = -1$$

$$K_c = \frac{0.992}{(0.082 \times 870)^{-1}} = 70.77$$

ويحسب ثابت التوازن الكيميائي $(K_x)_T$ من العلاقة:

$$(K_p)_T = (K_x)_T P^{\Delta n}$$

$$\frac{0.992}{(1)^{-1}} = (K_x)_T = 0.992$$

المثال الخامس:

في تفاعل تشكل غاز النشادر التالي:



إذا كان التفاعل يتم عند الدرجة $400^\circ C$ وثابت التوازن الكيميائي للتفاعل

السابق $K_p = 1.69 \times 10^{-4}$ وكانت المواد بنسبة تفاعلها الكيميائي.

احسب الضغط الكلي اللازم للتفاعل حتى يكون الكسر الجزئي لغاز النشادر مساوياً 0.1.

الحل:

لحساب الضغط نحسب أولاً الكسور الجزئية لجميع الغازات في لحظة التوازن .

إن مجموع الكسور الجزئية لجميع الغازات في المزيج الغازي يساوي 1 . وبما أن

الكسر الجزئي لغاز النشادر يساوي 0.1 فإن مجموع الكسر الجزئي لغاز الآزوت

والكسر الجزئي لغاز الهيدروجين يساوي 0.9 .

إن نسبة عدد مولات الهيدروجين إلى عدد مولات الآزوت:

$$\frac{n_{H_2}}{n_{N_2}} = \frac{3}{1}$$

وبالتالي:

$$n_{H_2} = 3n_{N_2}$$

وبفرض أن عدد مولات الآزوت x وعدد مولات الهيدروجين يساوي $3x$ وكذلك يكون الكسر الجزئي للأزوت x وبالتالي يكون الكسر الجزئي للهيدروجين يساوي $3x$ ومنه :

$$3x + x = 0.9$$

والكسر الجزئي للأزوت يساوي : $x = 0.225$.

والكسر الجزئي لغاز الهيدروجين يساوي 0.675 .

وبفرض أن الضغط الكلي لحظة التوازن يساوي P .

فإن الضغط الجزئي لغاز الهيدروجين لحظة التوازن يساوي $P_{H_2} = 0.675.P$

والضغط الجزئي لغاز الآزوت لحظة التوازن يساوي $P_{N_2} = 0.225.P$

والضغط الجزئي لغاز النشادر لحظة التوازن يساوي : $P_{NH_3} = 0.1.P$

ثابت التوازن الكيميائي $(K_P)_T$ للتفاعل السابق يعطى من العلاقة:

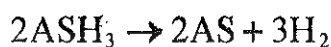
$$(K_P)_T = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}$$

$$1.69 \times 10^{-4} = \frac{(0.1 \times P)^2}{(0.225 \times P)(0.675 \times P)^3}$$

$$P = 29.3 \text{ atm}$$

٣-٤-٨- تمارين حول بحث سرعة التفاعل الكيميائي والتوازن الكيميائي:

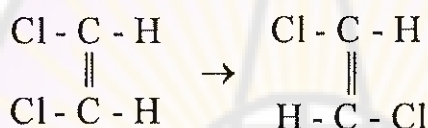
١- يتفكك هيدريد الآرزين حسب التفاعل التالي:



إذا كان التفاعل من المرتبة الأولى وثابت سرعة التفاعل 0.095 h^{-1} .

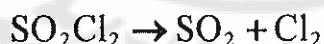
احسب حجم الهيدروجين الناتج بعد مرور 5 ساعات على بداية التفاعل علماً أن عدد مولات هيدريد الآرزين الابتدائية يساوي 10 مولات والتفاعل يتم عند الشروط النظامية.

٢- ليكن لدينا تفاعل إعادة التوضع التالي:



إذا كان ثابت سرعة التفاعل 0.17 h^{-1} احسب النسبة المئوية الوزنية للمركبين بعد مرور 100 دقيقة من زمن التفاعل علماً أنه في بداية التفاعل لا يوجد إلا المركب الأول بصورة نقية.

٣- يتفكك مركب السلفوري كلوريد SO_2Cl_2 في درجات عالية من الحرارة على النحو التالي:



إذا كان نصف زمن التفاعل 8.885 ساعة عند الدرجة 500°C احسب : عدد مولات كل من SO_2 ، Cl_2 ، SO_2Cl_2 بعد مرور 5 ساعات على بدء التفاعل.

٤- يتفكك الإيثر عند تسخينه حسب التفاعل التالي:



قيس الضغط في وعاء التفاعل بأزمنة مختلفة فكانت قيم الضغط كالآتي:

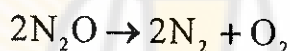
t (h)	P mm Hg
0	450
0.5	796
0.7	894
1	1010

أ- عين مرتبة التفاعل الكيميائي السابق.

ب- عين ثابت سرعة التفاعل .

ج- عين نصف زمن التفاعل .

د- يتفكك أكسيد الآزوتي N_2O حسب التفاعل التالي :



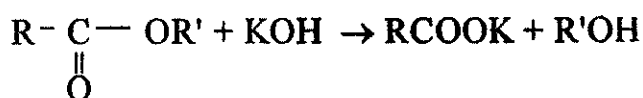
عند حجم ثابت وعند الدرجة 1000°K قيست الضغوط التالية مع أزمنة التفاعل المقابلة:

t_s	P mm Hg
0	500
30	545
60	575
90	600

١- عين مرتبة التفاعل السابق.

٢- عين نصف زمن التفاعل.

٣- ليكن لدينا التفاعل التالي:



إذا كان التركيز الابتدائي للإستر $RCOOR'$ يساوي 0.25 مول/لتر وتركيز الإستر بعد مرور 5 دقائق 0.4 مول/لتر وتركيز ماءات البوتاسيوم 0.365 مول/لتر. احسب ثابت سرعة التفاعل ونصف زمن التفاعل.

٧- في تفاعل تصبن ميتيل حمض الخل عند الدرجة $20^\circ C$ فإن ثابت سرعة التفاعل يساوي 0.114 mol^{-1} احسب ثابت سرعة التفاعل عند الدرجة $30^\circ C$ علماً أن طاقة التنشيط 11.13 Kcal .

٨- يتفكك خامس كلور الفوسفور حسب التفاعل العكوس التالي:



إذا كان ثابت التوازن الكيميائي K_p للتفاعل السابق عند الدرجة $210^\circ C$ يساوي 0.2336 إذا كان عدد مولات خامس كلور الفوسفور الابتدائية 1 mol احسب درجة تفكك خامس كلور الفوسفور علماً أن غاز الكلور يوجد بعدد مولات ابتدائية قدرها 2 mol وأن الضغط الكلي في الوعاء يساوي 2 atm .

٩- أدخل 2 g من رابع أكسيد الآزوت في وعاء حجمه 0.507 l عند الدرجة $70^\circ C$ والضغط 2 atm إذا كان تفكك رابع أكسيد الآزوت يتم حسب التفاعل التالي:

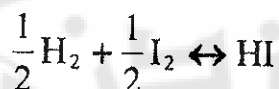


١ - احسب درجة تفكك رابع أكسيد الآزوت.

٢ - احسب الوزن الجزيئي الوسطي للمزيج الغازي.

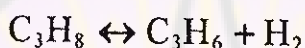
٣ - احسب ثابت التوازن الكيميائي K_p .

١٠- مزيج من غاز الهيدروجين ضغطه 100 mm Hg وغاز الهيدروجين ضغطه 420 mm Hg وغاز اليود ضغطه 80 mm Hg سخن حتى الدرجة 800 K ، فإذا كان ثابت التوازن الكيميائي عند الدرجة السابقة يساوي 0.164، والتفاعل يتم حسب المعادلة التالية:



احسب الضغوط الجزئية للغازات السابقة عند حدوث التوازن.

١١- يتفكك البروبان عند الدرجة 627°C حسب التفاعل التالي:



إذا كانت درجة التفكك عند الضغط 1 atm تساوي 0.652:

١- احسب الوزن الجزيئي الوسطي للمزيج الغازي.

٢- احسب ثابت التوازن الكيميائي K_p .

٣- احسب الضغوط الجزئية للغازات السابقة لحظة التوازن.

٤- احسب النسبة المئوية للغازات عند التوازن.

١٢- في تفاعل تفكك خامس كلور الفوسفور عند الدرجة 210°C تكون قيمة

ثابت التوازن $K_p = 5.2336$.

ما هو مقدار درجة تفكك خامس كلور الفوسفور لـ واحد مول عندما تكون

عدد مولات الكلور الابتدائية 2mol والضغط الكلي 2 جو.

١٣- في تفاعل تفكك النشادر عند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت أدخلنا 10

مول من غاز النشادر فكانت درجة التفكك $\alpha = 0.8$ ما هي عدد مولات

الهيدروجين الواجب إضافتها إلى الخليط المتوازن حتى تصبح درجة التفكك للنشادر

تساوي 0.6 .



تفاعلات الأكسدة والارجاع

Oxidation – Reduction Reaction

٤-١- مقدمة :

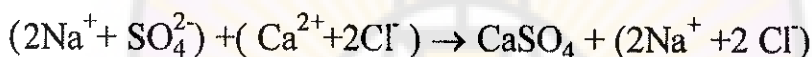
تقسم التفاعلات الكيميائية إلى قسمين رئيسين :

١ - تفاعلات لا يتم فيها انتقال الإلكترونات .

٢ - تفاعلات يتم فيها انتقال الإلكترونات كلياً أو جزئياً .

نلاحظ في القسم الأول ارتباط أو انفصال شوارد أو جزيئات . فمثلاً عند تفاعل كبريتات الصوديوم مع كلوريد الكالسيوم ، ينتج راسب من كبريتات الكالسيوم . وتبقى الشوارد Na^+ و Cl^- في المحلول دون تغير .

وذلك وفق التفاعل التالي :



أي أن شوارد الكبريتات قد ارتبطت بشوارد الباريوم لتشكيل كبريتات الباريوم دون حدوث أي انتقال للإلكترونات .

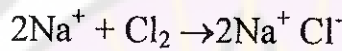
أما تفاعلات القسم الثاني والتي يتم فيها انتقال للإلكترونات جزئياً أو كلياً فتدعى بتفاعلات الأكسدة والارجاع . والانتقال الجزئي للإلكترونات يتم عند تشكيل المركبات المشتركة القطبية ، أي المركبات التي تنتج من ارتباط ذرتين أو أكثر مع بعضها بحيث تكون إحدى الذرات أكثر كهرسلبية من الذرات الأخرى مثل HF ، H_2O ، HCl ... الخ .

الفلور والكلور والأكسجين أكثر كهرسلبية من الهيدروجين وبالتالي فإنها تشد الزوج الإلكتروني المشكل للرابطة إليها أكثر من الهيدروجين ، وينشأ عنه توزيع

للسحجات الظاهرية السالبة على العناصر الأكثر كهربية وشحنات ظاهرية موجبة على الهيدروجين . وكمثال على ذلك :



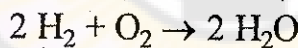
أما الانتقال الكلي للإلكترونات فإنه يتم عند تشكل المركبات الشاردية، حيث يتم انتقال إلكترون أو أكثر بالكامل من ذرة كهربية إلى ذرة كهربية . فمثلا عند تشكل كلوريد الصوديوم فإننا نلاحظ انتقال إلكترون من ذرة الصوديوم إلى ذرة الكلور وتشكل المركب البلوري الشاردي Na^+Cl^- وذلك حسب التفاعل التالي:



٤-٢- المفهوم القديم للأكسدة والإرجاع :

نعرف عملية الأكسدة قديما بأنها ضم الأوكسجين أو نزع الهيدروجين ، أما الإرجاع فإنها ضم الهيدروجين أو نزع الأوكسجين وهاتان العمليتين مترفقتان معا دوما ، ليس هناك عملية أكسدة دون أن يرافقها عملية إرجاع موافقة .
وكأمثلة على ذلك :

إرجاع (ضم هيدروجين)



أكسدة (ضم أكسجين)

أكسدة (نزع هيدروجين)

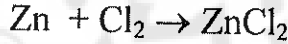


إرجاع (ضم هيدروجين)

٤-٣- المفهوم الحديث للأكسدة والإرجاع :

تعرف الأكسدة وفق المفهوم الحديث بأنها خسارة للإلكترونات أما الإرجاع فهو كسب للإلكترونات .

لنأخذ المثال التالي :



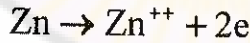
بعد التفاعل السابق تفاعل أكسدة وإرجاع فالزنك يتخلى عن زوج إلكترونين لتأخذه ذرتا الكلور ويتحول الزنك إلى الشاردة Zn^{+2} والكلور إلى الشاردة Cl^- ، وهنا نلاحظ انتقال للإلكترونات فالزنك فقد الإلكترونات فهو بذلك يخضع لعملية أكسدة وبالتالي فهو جسم مرجع ويمكن تمثيله بالتفاعل التالي :



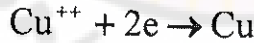
أما الكلور فقد اكتسب هذه الإلكترونات فهو يخضع إلى عملية الإرجاع ، بالتالي هو جسم مؤكسد .



وتفاعل كبريتات النحاس مع معدن التوتياء :

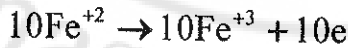
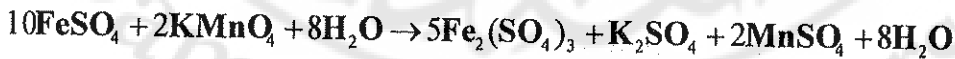


الأكسدة

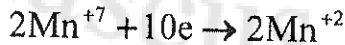


الإرجاع

أما تفاعل كبريتات الحديد II مع برمنغنات البوتاسيوم في وسط حمضي .



الأكسدة



الإرجاع

٤-٤ - عدد الأكسدة Oxidation - Number .

عدد الأكسدة : هو الشحنة الظاهرية للذرة .

عند موازنة التفاعلات الكيميائية بطريقة الأكسدة والإرجاع لا بد من معرفة عدد أكسدة كل عنصر في مركباته الكيميائية ثم معرفة فيما إذا تمت أكسدة هذا العنصر أو إرجاعه و لتحديد رقم الأكسدة تتبع القواعد التالية :

١ - عدد الأكسدة للعنصر الحر يساوي الصفر دوما سواء وجد على شكل ذرة أم جزيئة بسيطة أو معقدة .

٢ - يعد عدد الأكسدة للشوارد البسيطة مساويا إلى عدد الشحنات التي تحملها هذه الشوارد . ففي الشوارد الترابية Li^+ ، Na^+ ... الخ يكون عدد الأكسدة (+1) وفي شوارد المعادن القلوية الترابية Mg^{+2} ، Be^{+2} ... الخ يكون عدد الأكسدة (+2) .

وفي العناصر التي تشكل عناصر متعددة مثل Mn فيكون (+2) في Mn^{+2} و (+4) في Mn^{+4} .

٣ - عدد الأكسدة للهيدروجين في جميع مركباته يساوي (+1) باستثناء هيدريدات المعادن الملحية (مع المعادن القلوية والقلوية الترابية) حيث يكون رقم الأكسدة له في هذه المركبات يساوي (-1) .

٤ - عدد الأكسدة للأكسجين في مركباته يساوي (-2) باستثناء مركبات فوق الأكاسيد فيكون عدد الأكسدة له في المركبات السابقة يساوي (-1) .

٥ - مجموع أعداد الأكسدة لجميع ذرات جزيء معتدل مساو الصفر .

٦ - مجموع أعداد الأكسدة لجميع ذرات شاردة معقدة مساو لشحنة الشاردة .

أمثلة في تحديد رقم الأكسدة:

- تحديد عدد أكسدة الفوسفور في مركب حمض الفوسفور H_3PO_4 بفرض أن عدد أكسدة الفوسفور يساوي x ومعلوم أن رقم أكسدة الأكسجين يساوي (-2) وعدد أكسدة الهيدروجين يساوي (+1).

مجموع أرقام الأكسدة في المركب يساوي الصفر ومنه:

$$3 \times (+1) + x + 4 \times (-2) = 0$$

$$x = +5$$

إن رقم أكسدة الفوسفور في المركب السابق يساوي +5.

- تحديد رقم الأكسدة للمعدن الكروم في مركب كبريتات الكروم $Cr_2(SO_4)_3$
إن جذر الكبريتات SO_4^{2-} ناتج عن حمض الكبريت ورقم أكسدته يساوي (-2) يحسب رقم أكسدة الكبريت في حمض الكبريت :

$$2 \times (+1) + x + 4 \times (-2) = 0$$

$$x = +6$$

رقم أكسدة الكبريت في حمض الكبريت = +6.

يحسب رقم أكسدة الكروم بتطبيق القاعدة على كبريتات الكروم :

$$2 \times y + 12 \times (-2) + 3 \times (+6) = 0$$

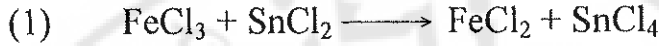
$$y = +3$$

إن رقم أكسدة الكروم في المركب السابق يساوي +3.

٤-٥- موازنة المعادلات الكيميائية في تفاعلات الأكسدة والإرجاع:

تعتمد الموازنة للمعادلات الكيميائية في تفاعلات الأكسدة والإرجاع قاعدة التوازن في عدد الإلكترونات المؤكسدة والمرجعة والتي تنص على: أن عدد الإلكترونات التي يكتسبها عنصر ما تساوي عدد الإلكترونات التي يخسرها عنصر آخر، في

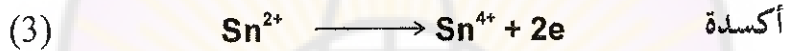
التفاعل نفسه، ويمكن موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع بتطبيق قانون الحفاظ المادة وقانون الحفاظ الشحنة على طرفي المعادلة التي تمثلها . ويجب علينا قبل إجراء الموازنة أن نعرف المواد الناتجة عن التفاعل وكتابة صيغها بشكل صحيح .
لنأخذ المثال التالي :



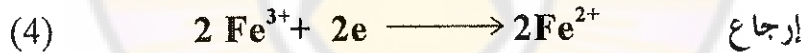
نلاحظ أن الحديد قد أرجع وذلك لأن عدد أكسدته قد انخفض من (+3) إلى (+2) أي إن هناك تغير في رقم الأكسدة (+1) أي أن التفاعل هو :



أما القصدير فقد تأكسد لأن عدد أكسدته قد ازداد من (+2) إلى (+4) أي أن هناك تغير في رقم الأكسدة وقدره (+2) أي أن التفاعل هو :



نلاحظ انحفاظ المادة وانحفاظ الشحنة في التفاعلين النصفين السابقين ولكن عدد الإلكترونات غير متماثل لذلك نضرب المعادلة 2 — (2) فتصبح :



أي يجب أخذ جزئيتين من FeCl_3 وينتج جزئيتان من FeCl_2 .
نجمع المعادلتين الشارديتين (3) و (4) فنجد المعادلة الشاردية التي تمثل تفاعل الأكسدة والإرجاع الكلي :



وتصبح المعادلة (1) بعد موازنتها :



يسمى التفاعل الذي يمثل عملية الأكسدة فقط أو الإرجاع بالتفاعل النصفى .
نستنتج من ذلك ، وحتى نوازن أي تفاعل أكسدة وإرجاع نتبع الخطوات التالية :

١ - نميز العناصر التي تأكسدت والتي أرجعت ثم نكتب التفاعلين النصفين الموافقين لعملية الأكسدة والإرجاع .

٢ - نوازن كل تفاعل نصفى على حدة بتطبيق الحفاظ المادة والشحنة .

٣ - نجعل عدد الإلكترونات واحداً في التفاعلين النصفين بضربهما بالأعداد المناسبة .

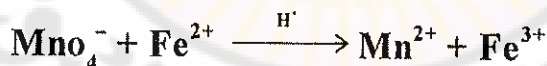
٤ - نجمع التفاعلين النصفين ونحذف أي ازدواج في الطرفين .

في حالة حدوث تفاعلات الأكسدة والإرجاع في محلول مائي (أي هناك شوارد في المحلول فقط)، وعند استعمال مركبات أو شوارد تحوي الهيدروجين أو الأكسجين أو كليهما فإننا نحتاج إلى موازنة الأكسجين أو الهيدروجين في طرفي المعادلة بإضافة H^+ (وسط حامضي) أو OH^- (وسط قلوي) أو H_2O لذلك نميز نوعين من تفاعلات الأكسدة والإرجاع في المحاليل المائية أحدهما في وسط حامضي والآخر في وسط قلوي .

٤-٥-١- موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع في وسط حامضي:

مثال (1) :

تفاعل كبريتات الحديدي مع محلول برمنغنات البوتاسيوم في وسط حامضي :



لإجراء الموازنة نتبع الخطوات التالية :

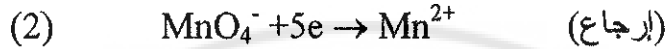
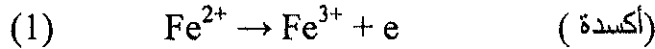
١ - نميز العناصر أو الشوارد التي تأكسدت والتي أرجعت ، نجد أن الحديد الثنائي

Fe^{2+} قد تأكسد إلى الحديد الثلاثي Fe^{3+} أي أن عدد أكسدة الحديد قد ازداد من

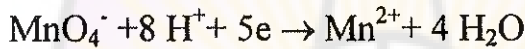
(2+) إلى (3+) بينما نجد أن المنغيز قد ارجع وذلك لان عدد أكسدته قد نقص

من (7+) الى (2+).

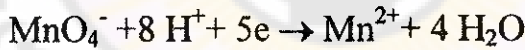
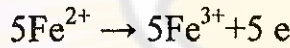
٢- نكتب التفاعلين النصفيين الموافقين لعمليتي الأكسدة والإرجاع .



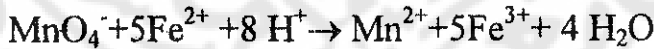
٣- نوازن كل تفاعل نصفى على حدة ، نلاحظ بأن تفاعل الأكسدة (1) موازن من حيث الكتلة والشحنة ، أما تفاعل الإرجاع (2) فهو غير موازن من حيث الكتلة والشحنة ، فهناك أربع ذرات أكسجين في الطرف الأيسر وليس هناك أية ذرة في الطرف الأيمن لذلك نضيف إلى الطرف الأيمن أربع جزيئات ماء وإلى الطرف الأيسر ثمان شوارد H^+ فنجد بأن التفاعل النصفى للإرجاع قد توازن من حيث المادة والشحنة :



٤- نجعل عدد الإلكترونات متساوياً في المعادلتين النصفيتين ، لهذا الغرض نضرب المعادلة الأولى بـ (5) فتصبح المعادلات النصفية :



٥- نجمع التفاعلين النصفيين ونختصر الأزواج في الطرفين فنجد بأن المعادلة موازنة.

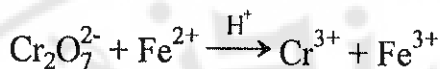


ومع حمض الكبريت يكون التفاعل التالي :



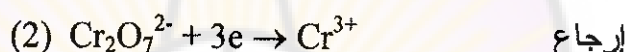
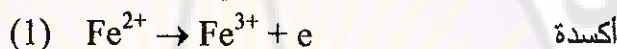
مثال (2) :

وازن تفاعل ثاني كرومات البوتاسيوم مع كبريتات الحديدي بوجود حمض الكبريت:

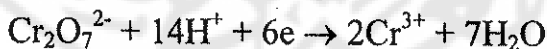


١- نلاحظ بأن الحديد الثنائي Fe^{2+} قد تأكسد إلى الحديد الثلاثي Fe^{3+} أي أن عدد أكسدة الحديد قد ازداد من $2+$ إلى $3+$ بينما الكروم قد أرجع ورجع ثلاثة إلكترونات فنقص عدد أكسدته من $6+$ إلى $3+$

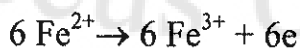
٢- نكتب التفاعلين النصفين لعملية الأكسدة والإرجاع :



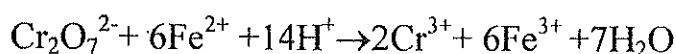
٣- نوازن كل تفاعل نصف على حدة ، نلاحظ بأن تفاعل الأكسدة (1) موازن من حيث الكتلة والشحنة ، أما تفاعل الإرجاع (2) فهو من حيث الكتلة والشحنة غير موازن . ونلاحظ أيضا بأن شاردة ثاني كرومات تحتوي على ذرتي كروم لذلك نضرب Cr^{3+} بـ 2 وأيضا نحوي على سبع ذرات أوكسجين لذلك فلا بد من إضافة سبع جزيئات ماء في الطرف الثاني وإضافة أربع عشرة H^+ في الطرف الأول ، وبما أن كل ذرة كروم قد تغير عدد أكسدتها بالمقدار $+3$ فلا بد من مضاعفة عدد الإلكترونات فيصبح التفاعل النصفى للإرجاع :



٤- نجعل عدد الإلكترونات متساوياً في المعادلتين النصفيتين ، لهذا الغرض نضرب المعادلة الأكسدة بـ 6 :



٥- نجمع التفاعلين النصفين ولختصر الازدواج في الطرفين فنجد بأن المعادلة موازنة .



وتصبح المعادلة بوجود حمض الكبريت :



واعتماداً على ذلك ولموازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع في وسط حمضي نتبع الخطوات التالية :

١- نفصل التفاعل الكلي إلى تفاعلين نصفين .

٢- نوازن كل تفاعل نصف على حدة وفق إنحفاظ الكتلة والشحنة ، لذا نتبع الخطوات التالية :

أ - نضع الأعداد المناسبة لنوازن التفاعل النصفى لتمامل كافة الذرات عدا الهيدروجين والأكسجين .

ب - نضيف جزيئات H_2O بعدد ذرات الأكسجين الناقصة في أحد طرفي المعادلة .

ج- نضيف H^+ إلى الطرف الذي تنقصه ذرات الهيدروجين (نفس العدد) .

د - نضيف الإلكترونات إلى الطرف الذي يعاني نقصاً في الشحنات الكهربائية .

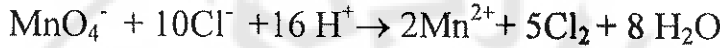
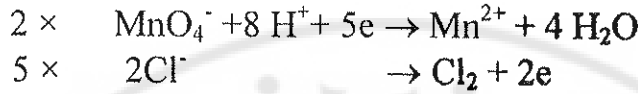
٣ - نضرب التفاعلات النصفية بالأعداد المناسبة حتى يتساوى عدد الإلكترونات في التفاعلين النصفين .

٤ - نجمع التفاعلين النصفين .

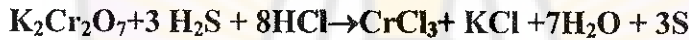
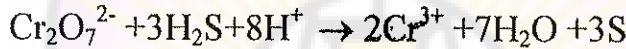
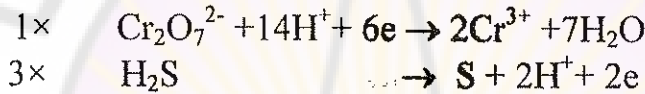
٥ - نحذف أي ازدواج في طرفي المعادلة .

أمثلة محلولة :

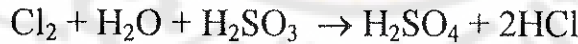
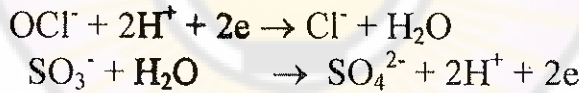
١- تفاعل برمنغنات البوتاسيوم مع حمض كلور الماء :



٢ - تفاعل محلول محمض من ثنائي كرومات البوتاسيوم مع H_2S :



٣- تفاعل ماء الكلور مع حمض الكبريتي :

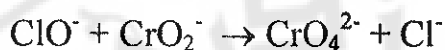


٤-٥-٢- موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع في وسط قلوي :

لموازنة تفاعل الأكسدة والإرجاع في وسط قلوي ، نتبع نفس الخطوات التي اتبعناها في موازنة الأكسدة والإرجاع في وسط حمضي ، مع فارق واحد وهو في المرحلة (2) الفقرة (جـ) والمتعلقة بإضافة ذرات الهيدروجين . لهذا الغرض نضيف

جزيئات H_2O إلى الطرف الناقص بالهيدروجين بنفس عدد ذرات الهيدروجين المطلوبة ونضيف إلى الطرف الثاني شوارد OH^- بعدد جزيئات H_2O المضافة إلى الطرف الآخر .

مثال : تفاعل كروميت الصوديوم مع تحت كلوريت الصوديوم في وسط قلوي .



المرحلة (1) :



المرحلة (2) :



- ج



- د



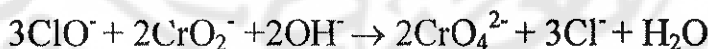
المرحلة الثالثة :



المرحلة الرابعة :



المرحلة الخامسة :

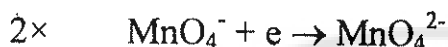


وباستخدام هيدروكسيد الصوديوم يكون التفاعل :

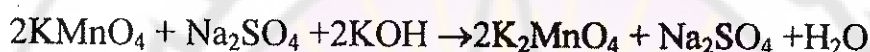


أمثلة محلولة :

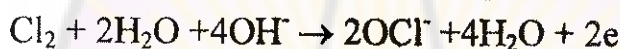
١- تفاعل برمنغنات البوتاسيوم مع كبريتيت الصوديوم بوجود ماءات البوتاسيوم.



وتصبح المعادلة الكلية :



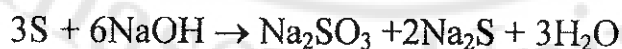
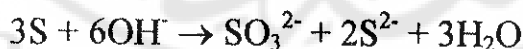
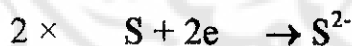
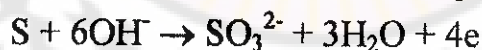
٢- تفاعل غاز الكلور مع ماءات الصوديوم المركزة والباردة :



نقسم طرفي المعادلة على (2) :



٣- تفاعل الكبريت مع القلويات الساخنة :



٤-٥- المؤكسدات والمرجعات :

المواد المؤكسدة : هي المواد التي تستطيع أكسدة مواد أخرى وإرجاع نفسها.
المواد المرجعة : هي المواد التي تستطيع إرجاع مواد أخرى وأكسدة نفسها .
فالمواد التي تحتوي عناصر في أعلى رقم أكسدة لها ،تستطيع أكسدة غيرها وإرجاع نفسها كما هو الحال في المنغنيز في رقم الأكسدة (+7) والكروم في درجة الأكسدة (+6).

بينما المواد التي تحتوي عناصر في أدنى رقم أكسدة لها تستطيع أن تمنح إلكترونات وبالتالي تكون مواد مرجعة مثل الكبريت في رقم الأكسدة (-2) واليود في رقم الأكسدة (-1) والمعادن الحرة ، كالمعادن القلوية والقلوية الترابية والمعادن الفعالة بينما تتمتع المواد الحاوية عناصر بأرقام أكسدة وسطية بخواص أكسدة وإرجاع .

٤-٥-١- المؤكسدات :

تعد العناصر غير المعدنية في الحالة الحرة من المؤكسدات التقليدية مثل : (Cl_2 ، F_2 ، O_2 ، I_2 ، Br_2) فالهالوجينات الحرة تتفاعل مع المواد وتأخذ رقم الأكسدة (-1) وبالتالي تكون مؤكسدات . وتتناقص خواص الأكسدة فيها من الفلور إلى اليود وكمثال :



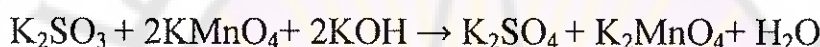
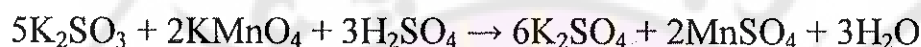
بينما الأوكسجين الحر يستطيع أن يتفاعل مع المعادن ويشكل الأكاسيد .



ومن أهم المركبات المؤكسدة الحموض الأوكسجينية مثل حمض الكبريت H_2SO_4 وحمض الازوت HNO_3 ومركبات برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ وثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ وغيرها وسوف نورد أمثلة عن المؤكسدات وبعض تفاعلاتها .

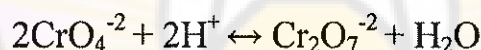
أ- برمنغنات البوتاسيوم KMnO_4 :

يظهر مركب برمنغنات البوتاسيوم خواص مؤكسدة على حساب عنصر المنغنيز Mn^{+7} الذي يرجع متحولاً إلى مركبات مختلفة حسب الوسط المستخدم، ففي الوسط الحمضي يتحول Mn^{+7} إلى Mn^{+2} عديم اللون بينما في الوسط القلوي المعتدل فإنه يتحول إلى MnO_2 ذي اللون البني وفي الوسط القلوي يتحول إلى شاردة البرمنغنات MnO_4^{-2} ذات اللون الأخضر كما هو موضح في الأمثلة التالية:

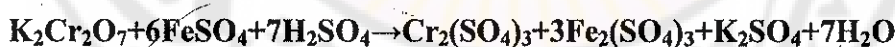


ب- مركب كرومات البوتاسيوم وثاني كرومات البوتاسيوم:

إن مركب كرومات البوتاسيوم يتحول في الوسط الحمضي إلى مركب ثاني كرومات البوتاسيوم حسب التفاعل التالي:



وإن مركب ثاني كرومات البوتاسيوم يتفاعل في الوسط الحمضي وينتقل الكروم من درجة أكسدة (+6) إلى درجة أكسدة (+3) كما هو موضح في التفاعل التالي:



ج- حمض الكبريت المركز :

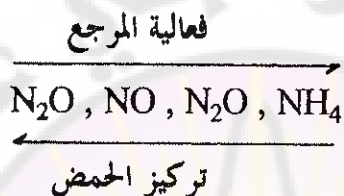
يظهر حمض الكبريت خواص مؤكسدة لأنه حمض أو كسجيني وقوي ويمكن أن يرجع الكبريت من درجة أكسدة (+6) إلى درجة أكسدة (+4) وحتى درجة أكسدة (-2) .

فمثلاً تفاعل النحاس مع حمض الكبريت المركز يعطي :



د- حمض الآزوت:

إن الخواص المؤكسدة لحمض الآزوت تتم على حساب ذرة الآزوت الموجودة في الحمض بدرجة أكسدة (+5) وتتعلق نواتج وإرجاع HNO_3 بفعالية وتركيز الحمض كما يلي :

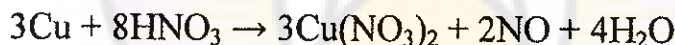


أمثلة في تفاعلات حمض الآزوت :

١- تفاعل الفوسفور مع حمض الآزوت:



٢- تفاعل النحاس مع حمض الآزوت الممدد بتركيز 35 % :

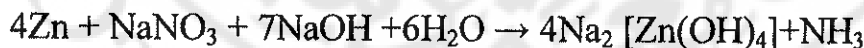


٣- تفاعل حمض الآزوت الممدد جداً مع بعض المعادن الفعالة ، مثال: تفاعل

المغنيزيوم مع حمض الآزوت الممدد حسب التفاعل التالي :

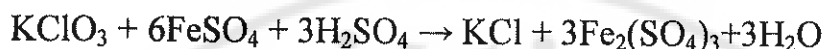


٤- تفاعل شاردة النترات في وسط قلوي مع بعض المعادن الفعالة:



هـ- الحموض الأكسجينية للهالوجينات. مثال: HOC1 ، HC1O ، HBrO_3 .

بانتقال عنصر الكلور في مركباته الأوكسجينية من درجات أكسدة موجبة الى درجات أكسدة سالبة يكون له تأثير مؤكسد وكذلك بقية الهالوجينات كما في المثال التالي:



و- الهيدروجين :

يتفاعل الهيدروجين بدرجة أكسدة (+1) مع المعادن فيكون لها دور مؤكسد:

مثال: تفاعل المعادن الفعالة مع محاليل الحموض.



٤-٥-٢- المراجعات :

تعد المعادن القلوية والقلوية الترابية والتوتياء والألمنيوم والهيدروجين والكربون و الفوسفور من العناصر المرجعة ، كذلك فإن أغلب المعادن تتأكسد في الوسط الحمضي متحولة إلى شوارد موجبة وتكون مرجعة بينما تتحول كذلك في الوسط القلوي إلى هيدروكسيدات وكذلك تكون مرجعة .

كذلك فإن بعض المعادن في حالة الأكسدة الصغرى مثل Fe^{+2} ، Cu^{+1} ، Sn^{+2}

تستطيع الانتقال إلى درجات أكسدة عليا وتشكل مرجعات .

كأمثلة على تفاعلات المرجعات نأخذ التفاعلات التالية :



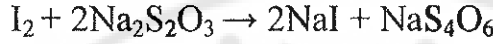
٤-٥-٣- ازدواجية خواص الأكسدة والإرجاع في بعض المركبات:

تمتلك بعض المواد الكيميائية خصائص إرجاعية وخصائص أكسدة وسوف نورد

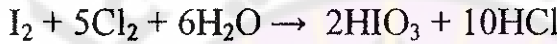
على سبيل المثال:

أ-اليود : I_2

يمكن أن يكون لليود خواص مؤكسدة بانتقاله من درجة أكسدة الصفر إلى درجة أكسدة (-1) كما في التفاعل التالي :

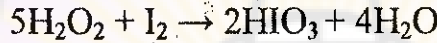


ويمكن أن يكون لليود خواص إرجاعية بانتقاله من درجة أكسدة الصفر إلى درجات أكسدة موجبة كما هو في المثال التالي :



ب-الماء الأوكسجيني : H_2O_2

إن رقم الأكسدة للأوكسجين في الماء الأوكسجيني هو (-1) وبوجود مرجع قوي ينتقل الأوكسجين إلى رقم (-2) و يشكل مادة مؤكسدة كما هو في المثال التالي :

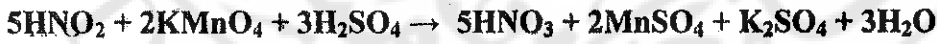


أما بوجود مؤكسد قوي فإن الأوكسجين في الماء الأوكسجيني ينتقل إلى درجة أكسدة الصفر ويشكل مادة مرجعة كما هو في التفاعل التالي:

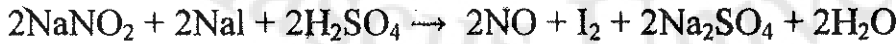


د- حمض الآزوتي HNO_2 :

يتحول حمض الآزوتي في بعض تفاعلاته إلى حمض الآزوت ويشكل مادة مرجعة كما هو في المثال التالي :

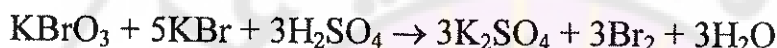
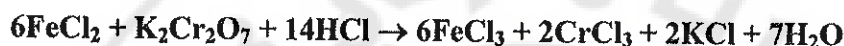


ويمكن أن تتحول شاردة النتريت NO_2^- في حمض الآزوتي إلى غاز NO وتشكل مادة مؤكسدة كما هو في التفاعل التالي:

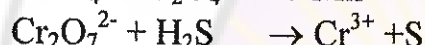
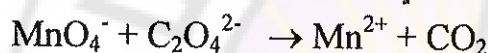


أسئلة وتمارين

- ١ - عرف الأكسدة والإرجاع بكافة الطرق التي تعرفها .
- ٢ - وضح عمليات الأكسدة والإرجاع في التفاعلات التالية . ثم وازنها بطريقة الأكسدة والإرجاع .



وازن التفاعلات التالية والتي تتم في وسط حمضي بطريقة التفاعلات النصفية .



٥ - وازن التفاعلات التالية والتي تتم في وسط قلوي بطريقة التفاعلات النصفية .







الفصل الخامس
تآكل المعادن وطرائق حمايتها



تآكل المعادن وطرائق حمايتها

٥-١- مقدمة:

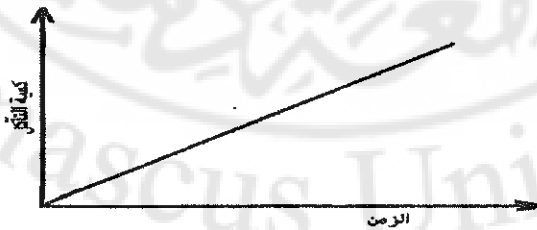
التآكل هو تحول ذرات المعدن من شبكته البلورية إلى مركبات تدخل فيها مواد الوسط المحيط بها، وبذلك تتناقص كتلة المعدن وتتغير كثير من صفاته الأمر الذي يؤدي إلى تخريبه، يعد التآكل من الناحية الاقتصادية خسارة كبيرة لأن خمس الاقتصاد العلمي يذهب هدراً نتيجة للتآكل. التآكل يؤدي إلى تشكيل مواد مثل الأكاسيد والكبريت وسواها من المركبات ذات الثبات الترموديناميكي الأكبر إذا ما قورنت بالمعادن النقية. إن حادثة التآكل تتم بصورة تلقائية وبسرعة كبيرة، لذلك فإن دراسة التآكل وأسبابه وإيجاد طرائق حماية المعادن من التآكل تتمتع بأهمية كبيرة جداً من الناحيتين العلمية والاقتصادية.

وسوف نستعرض في هذا البحث أنواع التآكل وطرائق حماية المعادن من التآكل.

٥-٢- أنواع التآكل في المعادن :

٥-٢-١- تآكل تدريجي منتظم :

يتآكل المعدن طالما بقي سطح المعدن معرضاً للوسط المحيط وطالما بقي دون حماية كما هو مبين في الشكل (5-1) ويستمر التآكل مع مرور الزمن حتى تآكل المعدن بشكل كلي.



الشكل (5-1)

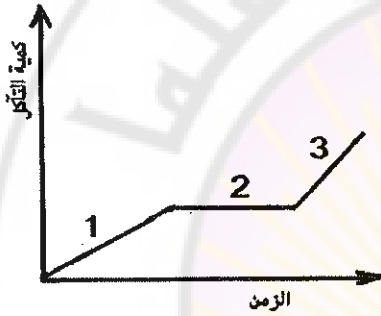
٥-٢-٢- تآكل مع تشكل طبقة حماية مؤقتة وتشكل طبقة حماية دائمة:

نتيجة تعرض سطح المعدن للهواء الحاوي (H_2O , CO_2 , N_2 , O_2 ... الخ) تتشكل على سطحه طبقة من أكسيد المعدن ويمكن لطبقة الأكسيد هذه أن تحمي المعدن :

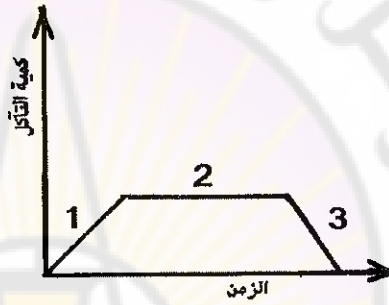
أ- لفترة قصيرة : كما هو في تشكل أكسيد الحديد أو أكسيد النحاس

ب- لفترة طويلة الأمد : كما هو في تشكل أكسيد الألمنيوم كما هو

مبين في الشكل (5-2B) والشكل (5-2A) .



الشكل (5-2A) حماية قصيرة الأمد



الشكل (5-2B) حماية طويلة الأمد

نلاحظ من الشكلين السابقين الفرق بين الحماية قصيرة الأمد والحماية طويلة الأمد ففي الحماية قصيرة الأمد وبعد تشكل الطبقة الواقية تبدأ هذه بالانحلال نتيجة تأثير الوسط المحيط ويعود سطح المعدن للتآكل من جديد .

بينما في الحماية طويلة الأمد ، فبعد تشكل الطبقة الواقية فإن هذه الطبقة من الأكسيد الواقية لا تسمح للمؤثرات الخارجية من الوسط المحيط بتخريب سطح المعدن وبالتالي تحافظ على المعدن .

٥-٣- أسباب تآكل المعادن :

تعود أسباب تآكل المعادن إلى عوامل عديدة ومنها العوامل الكيميائية والعوامل الكهروكيميائية والعوامل الفيزيائية والعوامل الميكانيكية .

٥-٣-١- الأسباب الكيميائية لتآكل المعادن:

آ- تأثير المحاليل الكيميائية:

يعتمد تأثير المحاليل الكيميائية على نوعية المعدن وعلى نوعية المحاليل الكيميائية. فمثلاً يتفاعل الألمنيوم مع حمض كلور الماء المتوسط التمديد ببطء بينما يتفاعل مع حمض كلور الماء المركز والساخن بسرعة حسب التفاعل التالي:



أما حمض الكبريت الممدد فلا يؤثر على معدن الألمنيوم لتشكل طبقة أكسيد الألمنيوم التي تمنع استمرار التفاعل .

بينما حمض الكبريت الساخن والمركز فيتفاعل بشدة مع الألمنيوم حسب التفاعل التالي:

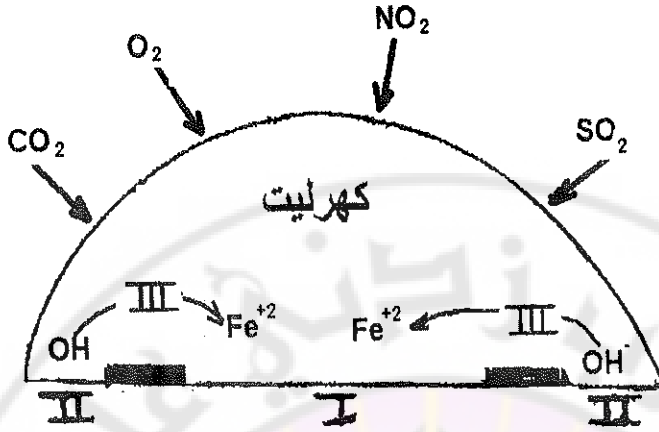


أما حمض الآزوت فلا يؤثر في الألمنيوم في جميع الشروط وذلك لتشكل طبقة الأكسيد . من الأمثلة السابقة نستنتج أن المحاليل الكيميائية تحرب سطح المعدن الناعم واللماع وتحوله إلى سطح خشن نتيجة تآكله .

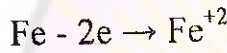
ب- تأثير درجة الحرارة :

يمكن توضيح تأثير درجة الحرارة على سرعة التآكل من خلال المثال التالي : تسخين وعاء مفتوح يحتوي ماء وقطعة من الحديد ، يلاحظ من التجربة أن تآكل المعدن يزداد وسرعة التآكل تزداد باستمرار حتى الوصول إلى الدرجة (80 °C) تقريباً كما هو مبين في الشكل (3-5) .

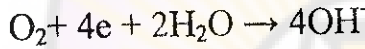
وعند الوصول حتى الدرجة (100 °C) وعند غليان الماء فإن سرعة التآكل تبدأ بالتناقص ويعود السبب لتأثير الأكسجين المنحل في الماء ففي الوعاء المفتوح يخرج



الشكل (5-5)



I - تفاعل مصعدي



II - تفاعل مهبطي

III - يتفاعل الحديد II مع جذور الهيدروكسيد مشكلاً هيدروكسيد الحديد $\text{Fe}(\text{OH})_3$ الأبيض الذي يتحول إلى اللون القاتم في النهاية بالصبغة $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. إن تشكل الأبيال الغلفانية نتيجة تلامس صفيحتين من معدنين مختلفين في الكمون هو السبب الأساسي في التآكل الكهروكيميائي.

٥-٣-٣ - الأسباب الفيزيائية لتآكل المعادن :

أ - عدم تجانس البنية : عند تشكيل خليطة معدنية يتم انحلال أحد العناصر في مصهور العنصر الآخر ، وفي حالة عدم انحلال أحد مكونات المصهور يؤدي هذا إلى انعدام تجانس البنية مما يؤدي إلى تشكيل أبيال غلفانية .

ب - تلامس بلورات مختلفة البنية : عند تلامس بلورات مختلفة البنية تتشكل أبيال غلفانية محلية ، والسبب يعود إلى اختلاف كمون البلورة القطبي .

٥-٣-٤ - الأسباب الميكانيكية لتآكل المعادن :

الأسباب الميكانيكية متعددة، فمثلاً الضغط، والسحب والطرق والحركة الدائمة تؤدي إلى اختلاف البنية المجهرية وبالتالي إلى اختلاف في كمون البلورة القطبي .

٥-٤-٤ - طرائق حماية المعادن من التآكل:

تستخدم طرائق عديدة لحماية المعادن من التآكل تعتمد أغلبها على إحداث طبقة واقية وأهمها: الطبقة العضوية والطبقة اللاعضوية والطبقة المعدنية .

٥-٤-١ - حماية المعادن بإحداث طبقة عضوية:

تستخدم الدهانات الزيتية والراتنجات المحضرة من الفينول والفروم ألدهيد وغيرها من المواد العضوية، لحماية المنشآت المعدنية والآلات والأجهزة من التآكل . ويتم تشكيل الطبقة الوقائية العضوية إما بالفرشاة أو بالتغطيس أو بطريقة البخ .

٥-٤-٢ - حماية المعادن بإحداث طبقة لامعدنية:

يمكن حماية القطع المعدنية المختلفة بإكسابها طبقة لا معدنية بطرائق متعددة أهمها:

٥-٤-٢-١ - إحداث طبقة الأكسيد الواقية:

فمثلاً : يمكن إحماء الحديد إلى 800°C ثم معالجته ببخار الماء الساخن فتتشكل طبقة أكسيد واقية .

٥-٤-٢-٢ - إحداث طبقة من الفوسفات:

هذه الطريقة شائعة في حماية معادن الحديد، التوتياء، والألمنيوم من التآكل، وتتم بعملية التحليل الكهربائي لخلول من الفوسفات وحمض الفوسفور .

٥-٤-٢-٣ - إحداث طبقة من النتريد:

بمعالجة الحديد مع نتريد التيتانيوم ، المحضر من تفاعل الآزوت مع رباعي كلوريد التيتانيوم والهيدروجين عند الدرجة (100°C) ، تتشكل طبقة من النتريد تقي سطح

٥-٤-٣-٢-١ - مراحل عمليات الطلي الغلفاني :

قبل إجراء عملية الطلي الغلفاني يجب معالجة القطعة المعدنية المراد طليها، وتتوقف هذه المعالجة على نوعية المعدن وطبيعة سطحه ، والمراحل المتبعة في عمليات الطلي الغلفاني هي :

إزالة الشحوم وإزالة طبقة الأكسيد والغسل بالماء ثم التغطية المعدنية.
أولاً : إزالة الشحوم والزيوت عن السطوح المعدنية:
تقسم الزيوت والشحوم إلى مجموعتين:

١- زيوت نباتية وحيوانية: وتفاعل هذه الزيوت والشحوم مع الأسس لتشكيل الصابون والجليسرين كما هو مبين في التفاعل التالي:



الصابون المتشكل يذوب في الماء وبخاصة عند رفع درجة الحرارة .

٢- زيوت معدنية : وهذه الزيوت لا تتفاعل مع الأسس ويتم إزالة هذه الشحوم والزيوت عن سطوح المعادن بعدة طرائق أهمها: استخدام المذيبات العضوية، والطريقة الكهركيميائية، والطريقة الكيميائية باستخدام محاليل لاعضوية.

آ- لإزالة الشحوم والزيوت باستخدام المذيبات العضوية:

- ١- مذيبات عضوية قابلة للاشتعال مثل: البترين، الكيروسين، البترول ... الخ
- ٢ - مذيبات عضوية غير قابلة للاشتعال : وهي أكثر فعالية من المذيبات السابقة مثل: رباعي كلور الفحم CCl_4 أو ثلاثي كلور الإثيلين $CHCl=CCl_2$ أو رباعي كلور الإثيلين $CCl_2=CCl_2$ عند استخدام المذيبات السابقة يجب مراعاة قوانين السلامة بصورة دقيقة .

ب- إزالة الشحوم بالطريقة الكيميائية:

تتوقف مكونات المحاليل المستخدمة في الطريقة الكيميائية على نوعية المعدن المراد تنظيفه وكمية الشحوم المتوضعة عليه، فإذا كانت القطعة المعدنية من معدن الألمنيوم أو التوتياء أو خلائطهما فتتم عملية التنظيف من الشحوم في محاليل ضعيفة القلوية نسبياً، أما إذا كانت القطع المعدنية من الحديد فتستخدم محاليل أكثر قلوية يبين الشكل (5-3) مكونات المحاليل المستخدمة (gr/l) :

مكونات المحلول وشروطه	أرقام المحاليل	
	1	2
NaOH	20-30	-
Na ₂ CO ₃	25-30	50
Na ₂ SiO ₃	3-10	30
Na ₃ PO ₄	-	50
درجة الحرارة (درجة مئوية)	70-80	60-70
زمن المعالجة (دقيقة)	10-30	15

الجدول (5-3)

يستخدم المحلول الأول المبين بالشكل (5-3) لإزالة الشحوم عن معدن الحديد ومعدن النحاس وخلائطه أما المحلول الثاني فيستخدم لإزالة الشحوم عن معدن الألمنيوم والتوتياء و خلائطهما .

ج- إزالة الشحوم بالطريقة الكهركيميائية :

تعد هذه الطريقة أكثر فعالية من الطريقة الكيميائية لإزالة الشحوم والزيوت عن القطع المعدنية . تتم المعالجة في محلول قلوي وبوصل القطعة المراد تنظيفها بالمهبط (القطب السالب) أو بالمصعد (القطب الموجب) وعند مرور التيار الكهربائي تنطلق

فقاعات من غاز الهيدروجين أو الأكسجين تؤدي إلى فصل الزيوت والشحوم الموجودة على سطوح القطع المعدنية .

إن ربط القطعة المعدنية بالمهبط أكثر فعالية وذلك لأن كمية الغاز المنطلقة تبلغ الضعفين مقارنة مع ربط القطعة المعدنية بالمصعد وعادة يعتمد مبدأ تبديل الأقطاب، حيث تربط القطعة المعدنية بالمهبط أولاً، ثم تنقل لربطها بالمصعد لفترة زمنية قصيرة. يبين الجدول (4 - 5) أهم المحاليل المستخدمة لإزالة الشحوم والزيوت بالطريقة الكهروكيميائية ومكوناتها (gr/l) والشروط التجريبية .

مكونات المحلول وشروطه	أرقام المحاليل		
	1	2	3
NaOH	20-40	-	-
Na ₂ PO ₄	20-40	20-40	20-40
Na ₂ CO ₃	20-40	20-40	20-40
Na ₂ SiO ₃	-	-	5-3
NaCN	-	-	5-15
كثافة التيار (أمبير / د م ³)	4-10	2-10	2-10
المدة على المهبط (دقيقة)	3-10	3-10	3-10
المدة على المصعد (دقيقة)	1-3	1-3	1-3
درجة الحرارة °C	60-80	60-80	60-80

الجدول (4 - 5)

المحلول الأول يستخدم في إزالة الشحوم عن معدن الحديد ، أما المحلول الثاني فيستخدم من أجل المعادن مثل Al ، Pb ، Zn والمحلول الثالث يستخدم لإزالة الشحوم عن معدن النحاس وخلائطه .

ثانياً : إزالة طبقة الأكسيد عن السطوح المعدنية :
تتشكل الأكاسيد على السطوح المعدنية نتيجة تأثير العوامل الجوية والوسط المحيط ونتيجة المعالجات الحرارية أو الكيميائية ... الخ .
تتوقف طرائق معالجة السطوح المعدنية لإزالة طبقة الأكسيد على نوعية المعدن وسماكة طبقة الأكسيد وخواصه .
وأهم هذه الطرائق : المعالجة الكيميائية و الكهركيميائية والمعالجة بالطرائق الميكانيكية .

١- إزالة طبقة الأكسيد بالطريقة الكيميائية :

تستخدم الحموض اللامعدنية مثل حمض كلور الماء أو حمض الكبريت أو محلول مؤلف من الحمضين معاً لإزالة طبقة الأكسيد عن معدن الحديد .
إن الهيدروجين المنطلق نتيجة للتفاعل يقوم بفصل طبقة الأكسيد عن المعدن . تتعلق سرعة التفاعل بكتافة الحمض المستعمل ودرجة الحرارة فمثلاً لإزالة أكسيد الحديد يستخدم المحلول التالي :

مكونات المحلول (gr/l) : H_2SO_4 : 15-20 , HCl : 35-40

ودرجة حرارة المحلول $t^{\circ}C$: 60-70

ومدة المعالجة تستمر حتى زوال كامل طبقة الأكسيد .

ولإزالة أكاسيد النحاس CuO أو Cu_2O عن سطح معدن النحاس نستخدم المحلول التالي : مكونات المحلول (gr/l) :

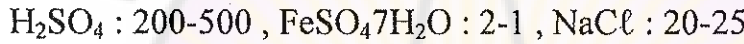
H_2SO_4 : 700-800 , HNO_3 : 60-80 , HCl : 1-2

درجة الحرارة $t^{\circ}C$: 20-30 ومدة المعالجة بالدقيقة : 5-10

وللمعالجة سطح معدن الألمنيوم يستخدم محلول $NaOH$ (50 gr/l) بين الدرجة $45-60^{\circ}C$ ولمدة أقل من دقيقتين .

٢ - إزالة طبقة الأكسيد بالطريقة الكهروكيميائية :

تعد هذه الطريقة أفضل من الناحية الاقتصادية من الطريقة الكيميائية لأنها تقلل من نسبة استهلاك المواد الكيميائية وسرعة التفاعلات فيها أكبر . تقوم هذه الطريقة على وصل القطعة المعدنية المراد إزالة طبقة الأكسيد عن سطحها بالمصعد ثم غمرها في محلول حمضي أو محلول من ملح المعدن المراد تنظيفه . عند مرور التيار الكهربائي ينطلق الأكسجين الذي يعمل على فصل طبقة الأكسيد . يستخدم في هذه الطريقة مهبط من مادة غير فعالة مثل الفحم . ولتنظيف قطع الحديد يستخدم المحلول التالي كنوات المحلول (gr/l) :



كثافة التيار على المصعد (القطب الموجب) 5-10 A و $t = 18-35^\circ\text{C}$.

٣ - إزالة طبقة الأكسيد بالطريقة الميكانيكية :

يستخدم في هذه الطريقة قرص مغطى بصابون خاص للجلخ لإزالة الأكاسيد وصقل السطوح .

ثالثاً- غسل السطوح المعدنية بالماء :

بعد إزالة طبقة الشحوم وإزالة طبقة الأكسيد يتم غسل السطوح المعدنية بالماء لإزالة آثار الحموض والمواد الكيميائية المتبقية ، ويفضل أن يتم الغسل في درجات من الحرارة بين $20-30^\circ\text{C}$.

رابعاً- التغطية المعدنية :

تطلى سطوح المعادن القابلة للتآكل بطبقات معدنية مقاومة لعوامل التآكل ومن المعادن المستخدمة في تشكيل الطبقة المعدنية الواقية معدن النيكل والذهب والكروم ... الخ .

١ - الطلي بمعدن النيكل :

كمون النيكل القياسي $E = - 0.25V$ والنيكل معدن أبيض فضي مغناطيسي ، ولكن أقل من معدن الحديد ومقاوم لتأثير الهواء والماء في درجات الحرارة العادية. كذلك لا يتفاعل النيكل مع الأكسجين في الدرجات العادية من الحرارة ولكنه يتفاعل ببطء عند التسخين مع الأكسجين مشكلاً أكسيد النيكل NiO . لا يتفاعل النيكل مع حمض الآزوت المركز ولا يتأثر بحمض كلور الماء ولا يتأثر بالقلويات مهما كان تركيزها ودرجات حرارتها ، لهذا يستعمل النيكل في تلبس المعادن .

يستعمل الطلي بالنيكل في قطع السيارات والآلات كذلك في طلي الأدوات الطبية وفي مجالات صناعية واسعة . تتألف محاليل النيكل المستخدمة في الطلي الغلفاني بشكل رئيس من ثلاثة مكونات :

الأولى : أملاح النيكل التي تعد مصدر شوارد النيكل التي تترسب على المهبط (المعدن المراد طليه) مثل : $NiSO_4.7H_2O$.

الثانية : أملاح معتدلة ، تضاف لزيادة ناقلية التيار الكهربائي .
مثل : $Na_2SO_4.10H_2O$.

الثالثة : مواد واقية تحافظ على حموضة المحلول مثل حمض البوريك .

تدخل في محاليل النيكل مواد إضافية خاصة ذات منشأ عضوي وغير عضوي تساعد على زيادة انحلال المصعد القابل للانحلال ، ولتجنب تشكل الترسبات ولإعطاء الطبقة المطلية لمعاناً وقساوة ، كذلك للتقليل من مسامية هذه الطبقة . للحصول على طبقة غير لماعة من النيكل يستخدم المحلول التالي المبين في الجدول (5-5) .

مشكلاً CuO الأسود ، وفي درجات حرارة أعلى يتشكل Cu_2O ذو اللون الأحمر. يتفاعل النحاس ببطء شديد مع حمض كلور الماء المركز والساخن وينطلق غاز الهيدروجين ، ويزدوب في محلول حمض الآزوت الممد معطياً غاز NO بينما يعطي غاز NO_2 مع حمض الآزوت المركز وتتشكل شوارد النحاس Cu^{2+} يتأثر النحاس بمحلول حمض الكبريت المركز و الساخن وتتشكل شوارد النحاس Cu^{2+} وينطلق غاز SO_2 ويرافق هذا التآكل تشكل CuS و Cu_2S أما محاليل الهيدروكسيدات القلوية فلا تؤثر في النحاس.

يستخدم الطلي بمعدن النحاس للمواد البلاستيكية وفي مجالات صناعية واسعة ويستعمل غالباً كطبقة أولى تغطي بطبقة من النيكل أو الكروم ، لأن تماسك هذه المعادن مع النحاس يكون أكبر والسطوح الناتجة أقل مسامية .

الطلي بمعدن النحاس يتم باستخدام محاليل حمضية (محاليل حمض الكبريت) أو محاليل قلوية (محاليل السيانيد) أو محاليل أخرى .

آ - الطلي بمعدن النحاس من محاليل حمضية :

الجانب السلبي لطريقة التلبيس بالنحاس من المحاليل الحمضية ، أنه لا يمكن تلبيس الحديد والتوتياء وخلائطه والمعادن الأخرى الأكثر كهرسلبية من النحاس مباشرة لذلك يجب في البداية طلي هذه المعادن بطبقة من النيكل (0.3 - 0.5) ميكرون ، أو تلبيس طبقة من النحاس من محلول السيانيد ، ثم يتم التلبيس بالنحاس من محلول حمض الكبريت .

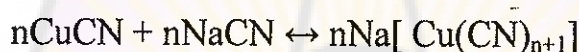
المصعد المستخدم هو معدن النحاس ويفضل أن يكون من النحاس المسحوب ، الذي يحتوي كمية كبيرة من أكسيد النحاس .

يستخدم حسب الطريقة الآتية الذكر المحلول التالي :

المادة	كمية المادة (gr/l)	شروط التجربة
CuSO ₄ .5H ₂ O H ₂ SO ₄	200-250 50-70	t : 18 – 25 °C A : 1-2 A / dm ³

ب - الطلي بمعدن النحاس من محاليل قلوية :

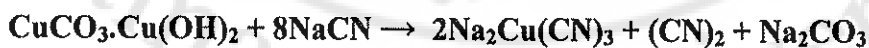
عند التلبس بالنحاس من محاليل قلوية تعد محاليل السيانيد الأكثر شيوعاً ، مع الأخذ بالحسبان السمية الشديدة لهذه المحاليل . وتتميز هذه الطريقة بالتلبس المباشر لمعادن الحديد والتوتياء أو المعادن الأكثر كهروسلبية من معدن النحاس ، ويفضل استخدام سيانيد النحاس CuCN الذي يشكل مع سيانيد الصوديوم NaCN أو سيانيد البوتاسيوم KCN معقدات حسب التفاعل التالي:



إن المعقدات الناتجة من تفاعل النحاس مع السيانيد تكون شديدة الثبات ، وتكون كثافة شوارد النحاس Cu⁺ قليلة في المحلول ، وحسب قانون نرنست فإن كمون التعادل الكيميائي يندفع للجهة السالبة ويساوي تقريباً 1 فولت ، ولهذا السبب لا يمكن تحرر النحاس الذي يؤدي إلى أكسدة الحديد كما هو في المحاليل الحمضية يمكن تحضير سيانيد النحاس CuCN من تفاعل كبريتات النحاس CuSO₄ مع سيانيد البوتاسيوم أو الصوديوم KCN ، NaCN وفق المعادلة التالية :



أو من تفاعل كربونات النحاس القلوية مع سيانيد الصوديوم حسب التفاعل التالي:



ولمنع انطلاق (CN)₂ يضاف إلى المحلول كبريتات الصوديوم Na₂SO₄ . وللحصول على طبقة من النحاس من محاليل السيانيد يستخدم المحلول التالي :

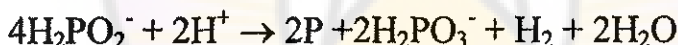
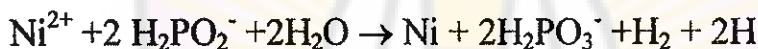
القطعة المعدنية المراد طليها كما هو في طلي الغلفاني من إزالة الشحوم والزيوت وإزالة طبقة الأكسيد والغسل بالماء ثم تغطية القطعة المعدنية بطبقة معدنية وسوف نورد كمثال التغطية بمعدن النيكل ومعدن النحاس .

١ - الطلي بمعدن النيكل وفق الطريقة الكيميائية :

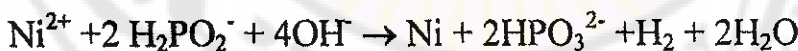
يعد النيكل الملبس بالطريقة الكيميائية ذا قساوة أكبر من النيكل الملبس بالطريقة الغلفانية ، ومن ميزات هذه الطريقة أيضا إمكانية تلبس القطع المفرغة على جميع سطوحها وحتى الأقسام الداخلية .

ولطلي السطوح المعدنية أو البلاستيكية بالنيكل حسب الطريقة الكيميائية ، تستعمل محاليل حمضية أو قلوية ، أما المادة المرجعة الأكثر استخداماً فهي هيبوفوسفيت الصوديوم NaH_2PO_2 .

ويمكن كتابة المعادلات التي تجري في وسط حامضي على الشكل التالي :



أما في الوسط القلوي فتتم التفاعلات التالية :



بالإضافة إلى ترسيب النيكل يتم ترسيب الفوسفور وتتوقف نسبته على عدة عوامل منها PH وتركيز هيبوفوسفيت الصوديوم ودرجة الحرارة وللحصول على طبقة من النيكل بالطريقة الكيميائية ، يمكن استخدام المحلول التالي :

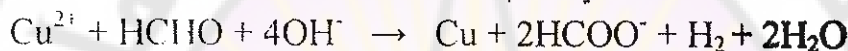
المادة	كمية المادة (gr/l)	شروط التجربة
NiSO ₄	20 - 30	t : 90 - 92 °C
NaH ₂ PO ₂	8 - 10	PH : 4 - 4.5
NaCH ₂ COO.3H ₂ O	10 - 12	

٢- الطلي بمعدن النحاس حسب الطريقة الكيميائية :

طلي السطوح المعدنية او البلاستيكية بالنحاس وفق الطريقة الكيميائية ، تستخدم

محاليل قلوية حاوية على شوارد النحاس ومادة مرجعة مثل الفورم الدهيد HCHO

ومواد مساعدة لعملية الطلي . ويتم الترسيب لمعدن النحاس حسب التفاعل التالي :



واللحصول على طبقة من النحاس يستخدم المحلول التالي :

المادة	كمية المادة (gr/l)	شروط التجربة
CuSO ₄ .5H ₂ O	10-15	t : 180 - 200°C
KNaC ₄ H ₄ O ₆	50-60	
NaOH	10-15	PH : 12.6 - 12.8
Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O	2-3	
NiCl ₂ . 6H ₂ O	15-10	
HCHO	15-20 ml	
Na ₂ S ₂ O ₃	0.5-1.0	

٥-٤-٣-٦ - الحماية المهبطية :

تتم الحماية المهبطية بإرسال تيار كهربائي عبر الكهروليت إلى سطح القطعة المراد

حمايتها ، وتستخدم هذه الطريقة لحماية المنشآت الصناعية مثل الخزانات المدفونة

تحت الأرض وأنابيب البترول والسفن .







الماء Water

٦ - ١ - مقدمة في بحث الماء :

يعد الماء من أهم المركبات الحاوية الأكسجين وأكثرها انتشاراً في الطبيعة ، ولم يعرف تركيب الماء حتى عام 1781 ، وذلك على يد العالم كافنديش الذي برهن على أن الماء ينتج من احتراق الهيدروجين مع الأكسجين بوساطة الشرارة الكهربائية ولقد تم أول تحليل للماء عام 1800 بوساطة التحليل الكهربائي .

وينتشر الماء في الطبيعة في حالاته الثلاث : الغازية والسائلة والصلبة . وكما هو معروف يمكن للهواء أن يكون مشبعاً ببخار الماء وعندما يبرد الهواء يتكاثف بخار الماء ويتشكل ضباب أو غيوم يتحول إلى المطر .

إن الماء في الحالة السائلة يعد الأكثر شيوعاً وانتشاراً ويشكل 3/5 من كمية الماء الموجودة في الطبيعة. ويعد الماء المؤلف الرئيس لجميع الأجسام الحية حيث يكون 65 % من وزن الجسم البشري و 95 % من وزن النبات .

وكما هو معروف فإن للماء استعمالات صناعية كثيرة فهو يشكل الوسط الذي يمكن أن تتم فيه الكثير من التفاعلات الكيميائية ، وهو المادة الأولية للحصول على H_2 ، O_2 والحموض وغيرها ، كما يستخدم كمحلل للكثير من المركبات العضوية واللاعضوية و أيضاً يعد الماء كحامل حراري في كثير من عمليات التسخين والتبريد . ولقد استندت الطريقة الأولى لتعيين تركيب الماء إلى إرجاع أوكسيد النحاس :



حيث يمرر غاز الهيدروجين الجاف فوق كمية موزونة بدقة من أوكسيد النحاس والمسخنة في أنبوب . يجمع الماء المنطلق على شكل بخار في أنبوب آخر موصول مع

الأنبوب الأول على شكل حرف U والحاوي كلور الكالسيوم الذي يمتص بخار الماء المنطلق . من معرفة وزن كلور الكالسيوم قبل إجراء التجربة وبعدها ، يمكن حساب وزن بخار الماء المنطلق أما وزن الأكسجين فيعرف من نقصان وزن أوكسيد النحاس ، والفرق بين وزن الماء ووزن الأكسجين هو وزن الهيدروجين ولقد بينت التجارب أن نسبة الأكسجين إلى الهيدروجين كنسبة 16 إلى 2.0016 .

٦ - ٢ - الخواص الفيزيائية للماء :

الماء النقي عديم الطعم والرائحة ويتجمد عند الدرجة صفر مئوية ويغلي عند الدرجة 100°C في الشروط النظامية .

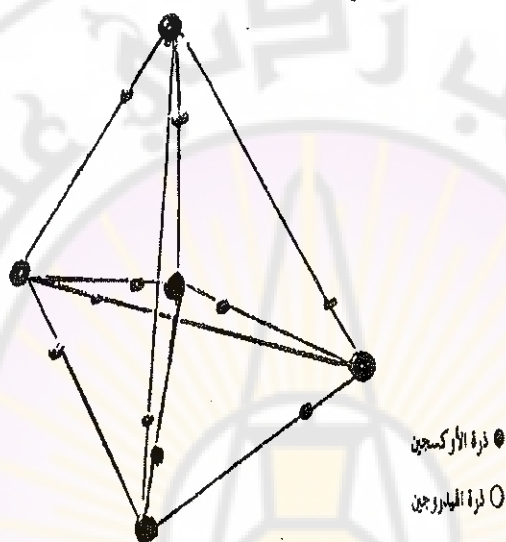
يُظهر الماء كثافة تبلغ قيمتها العظمى عند الدرجة 4°C وفيها يأخذ الماء أخفض قيمة لحجمه حيث يزن اللتر منه عند هذه الدرجة 1 kg . يعد الجليد أقل كثافة من الماء فكثافته النسبية تبلغ 0.92gr/cm^3 . فهو يطفو على سطح الماء بمعنى أن كثافته لا تتناقص بشكل تدريجي عند ارتفاع درجة الحرارة (كما هو الحال بالنسبة لبقية السوائل) و لكنها تزداد إلى أن تصبح أعظميه في الدرجة 4°C ثم تعود للتناقص ، كما هو موضح في الجدول (6-1) :

درجة الحرارة $^{\circ}\text{C}$	0	+4	+10	+15	+20
كثافة الماء g/cm^3	0.0008	1	0.9997	0.9991	0.998

جدول (6-1) علاقة درجة الحرارة بكثافة الماء

والماء النقي عديم الناقلية الكهربائية تقريباً و البالغة $0.04 \times 10^{-16} \Omega^{-1}\text{Cm}^{-1}$.
يتعلق الضغط البخاري للماء ككل السوائل بدرجة الحرارة فهو يزداد مع ازديادهما كما هو موضح في الجدول (6-2) .

رباعي الوجوه و محاطة بأربع ذرات أكسجين أخرى و تبلغ المسافة بين ذرتي الأكسجين $2.76 \text{ \AA}$ و ترتبط ذرات الأكسجين مع ذرات الهيدروجين كما هو موضح في الشكل (3-6) حيث تكون المسافة فيما بين H-O $0.99 \text{ \AA}$ أما طول الرابطة الهيدروجينية O...H فتبلغ $1.77 \text{ \AA}$.



الشكل (3-6) بنية الماء في الحالة الصلبة

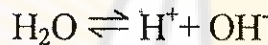
و استناداً إلى بنية الماء يمكن تفسير الخواص المختلفة التي يتمتع بها ، فمثلاً يعود ازدياد الكثافة للماء من درجة الانصهار وهي الصفر مئوية حتى الدرجة $+4^\circ\text{C}$ إلى فتح الروابط الهيدروجينية تدريجياً من التجمع الرباعي الوجوه الوحيد ومن ثم ارتباط رباعيات الوجوه من جديد حتى تجمعها المتراس الأعظمي عند الدرجة $+4^\circ\text{C}$ ، حيث يعتقد أن صيغة الماء عندها هي من الشكل $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ و مع ارتفاع درجة الحرارة أعلى من الدرجة 4°C فإن الحرارة المقدمة للماء تستطيع تحطيم بعض الروابط الهيدروجينية تدريجياً و تنفهر البنية نتيجة لذلك يقل المتراس في البنية ، مما يؤدي إلى انخفاض في كثافة الماء تدريجياً ، و يعتقد أن صيغة الماء عند درجة غليان

الماء هي من الشكل $(H_2O)_2$. إن أسباب ارتفاع درجة غليان الماء بالمقارنة مع المركبات المشابهة له مثل H_2S هي الروابط الهيدروجينية التي يشكلها الأوكسجين (الكهرسلي القوي) مع البروتونات الهيدروجينية و التي يتطلب تحطيمها كمية كبيرة من الطاقة ، لذلك ترتفع درجة غليان الماء إلى الدرجة $100^\circ C$ في الشروط النظامية .

إن الماء يتمتع بوجود رابطة قوية ما بين الهيدروجين و الأوكسجين (ذات طاقة عالية) لهذا يلاحظ عند الدرجة $2000^\circ C$ يتفكك 2 % فقط من جزيئات الماء إلى الهيدروجين و الأوكسجين ، بينما يتم التفكك الكلي عند درجات حرارة تبلغ $5000^\circ C$.

٦-٤- الخواص الكيميائية للماء :

أولاً - الماء كهrlت ضعيف ، حيث يتشرد عند الدرجة $25^\circ C$ على الشكل التالي:



$$K_c = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad \text{و بتطبيق قانون فعل الكتلة}$$

حيث K_c ثابت التوازن بدلالة التركيز . و نظراً لأن تفكك الماء ضعيف ، لذلك يعد تركيز الماء ثابتاً أي :

$$[H_2O] = \text{const}$$

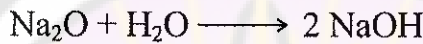
$$K_w = K_c [H_2O] = [H^+][OH^-]$$

حيث يدعى K_w الجداء التشردي للماء ، وقد وجد تجريبياً أن

$$10^{-7} = [H^+] = [OH^-]$$

$$K_w = 10^{-14} \text{ أي}$$

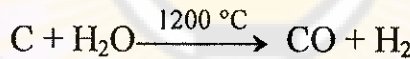
ثانياً : يتفاعل الماء مع المعادن التي تقع فوق الهيدروجين في السلسلة الكهروكيميائية، حيث يحل المعدن محل الهيدروجين في جزيئة الماء و يطلق الهيدروجين . و تختلف تفاعلات المعادن بحسب فعالية المعدن . فمثلاً عند تفاعل الصوديوم مع الماء تنتشر كمية كبيرة من الحرارة حسب التفاعلات التالية :



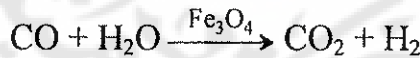
أما المعادن الأقل فعالية مثل الحديد و التوتياء فإنها تتفاعل في الدرجات المرتفعة من الحرارة . فالحديد يتفاعل تفاعلاً متوازناً على الشكل التالي :



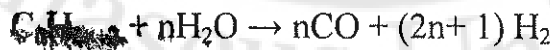
ثالثاً : تفاعل الماء مع اللامعادن . حيث يتفاعل بخار الماء مع الفحم المتوهج ليعطي أول أكسيد الكربون و الهيدروجين .



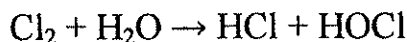
ثم يتفاعل أول أكسيد الكربون مع بخار الماء بوجود وسيط من أول أكسيد الحديد ، فيتحول إلى CO_2 و يتشكل الهيدروجين من جديد .



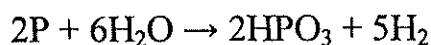
كما يتفاعل بخار الماء مع الفحم الهيدروجينية عند الدرجات المناسبة من الحرارة وبوجود وسيط مناسب وفق التفاعل التالي :



و الماء يتفاعل مع الهالوجينات ليتشكل هيدريد الهالوجين المرافق فمثلاً مع الكلور :



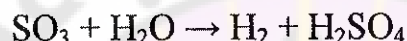
و عند اتحاد الماء مع الفوسفور ، يتشكل ميتا حمض الفوسفور



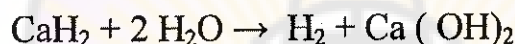
رابعاً : يتفاعل الماء مع الأكاسيد القلوية ليعطي الأسس المرافق .



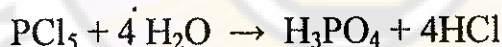
أما مع الأكاسيد الحمضية فإن الماء يعطي الحموض الموافقة .



خامساً : يتفاعل الماء مع هيدريدات المعادن ، شديدة الكهرجانية ، ليعطي الأسس الموافقة للمعدن وينطلق الهيدروجين .



سادساً : تتحلل بعض الأملاح الشاردية و المركبات القطبية عند تلامسها الماء .
مثلاً :



سابعاً : يتفاعل الماء مع بعض المركبات ، مثل كربيد الكالسيوم ليعطي هيدروكسيد الكالسيوم ويتشكل الاستيلين .



٦-٥- الماء في الطبيعة و صفاته :

يقسم الماء في الطبيعة إلى ثلاثة أنواع رئيسة :

١- مياه الأمطار : تعد من أنقى أنواع المياه الطبيعية، إلا أنها تحتوي شوائب متخللة.

ففي أثناء التكاثف و الهطول تنحل في هذه المياه مركبات غازية مثل الأوكسجين و ثاني أوكسيد الكربون و أكاسيد الازوت و غيرها من الشوائب الموجودة في الهواء و الناتجة عن المعامل و احتراق الوقود .

٢ - مياه جوفية : يختلف تركيب المياه الجوفية و نقاوتها حسب نوع و تركيب طبقة الأرض الموجودة فيه و سماكتها . حيث تأخذ المياه الجوفية من طبقة الأرض العليا و من سطحها الكثير من نتائج التفسخ الحيواني و النباتي و غاز ثاني أوكسيد الكربون وغيرها . لذلك يختلف تركيب المياه الجوفية ، حسب تركيب طبقات أرض الحوض المائي .

٣ - مياه سطحية : و تسمى المياه المتواجدة في الأنهار و البحيرات و البحار و المحيطات المياه السطحية و تحتوي هذه المياه شوائب أكثر من المياه الجوفية ، مثل الأملاح المنحلة لعنصري الكالسيوم و المغنيزيوم و أملاح منحلة من عناصر أخرى و غازات منحلة و مواد أخرى . و الجدول (6-3) يوضح نسب بعض العناصر في المحيطات و البحار .

تسلسل	نسبة الأملاح	محيط البلطيق	محيط الأطلسي	البحر الميت
1	NaCl	8.7	28.1	70
2	MgCl ₂	1.4	3.4	120
3	الأملاح الباقية	0.9	4.4	30
4	مجموع الأملاح	11.0	35.4	220

الجدول (6-3) نسبة بعض الملاح في بعض المحيطات و البحار

٦-٦ - شوائب المياه الطبيعية :

تقسم الشوائب إلى خمسة أنواع رئيسة :

١ - شوائب ذات جزيئات كبيرة : يمكن فصلها بسهولة عن الماء نظراً لكبر أجزائها، مثل الشوائب الميكانيكية

٢ - شوائب ذات أجزاء صغيرة : لا يمكن فصلها بسهولة عن الماء مثل المركبات العضوية واللاعضوية و الزيوت و الشحوم ، و يسبب وجودها في الماء إلى عرقلة عملية التنقية و بخاصة عملية تبخير الماء في المراحل .

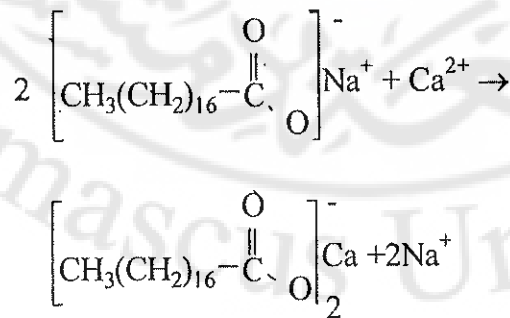
٣ - شوائب جزئية : ناتجة عن وجود الاملاح المنحلة في الماء مثل كربونات الكالسيوم و المغنيزيوم وثاني كربونات الكالسيوم و المغنيزيوم و الكبريتات و النترات و الكلورات ... الخ

٤ - شوائب الغازات المنحلة: مثل ثاني أوكسيد الكربون و كبريت الهيدروجين و ثاني أوكسيد الكبريت ... الخ

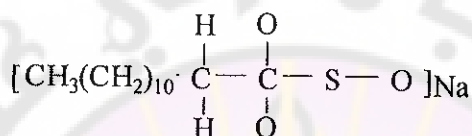
٥ - كائنات دقيقة مثل البكتريا و الجراثيم.

٦-٧- قساوة الماء :

تحتوي بعض المياه الطبيعية كميات كبيرة من أملاح الكالسيوم و المغنيزيوم ، مما يجعلها غير صالحة في عملية الغسل ، فهي ترسب الصابون و تمنع تشكل الرغوة معه وذلك بتشكيلها ملحاً صابونياً لا يذوب في الماء .



و تعد المنظفات بديلات الصابون وهي مركبات صناعية و شبيهة في بنيتها للصابون ولكن تحتوي (في أبسط أنواعها) جذر السلفون بدلاً من جذر الكربوكسيل .
كما في المثال التالي :



حيث إن أملاح الكالسيوم و المغنيزيوم هذه المركبات تتمتع بالخلالية تفوق الخلالية الأملاح المتشكلة مع الصابون . ولهذا فإن هذه المركبات تعد منظفات أكثر فعالية من الصابون .

و لقساوة الماء نوعان :

أولاً : القساوة المؤقتة : وهي ناتجة عن وجود أملاح ثاني كربونات الكالسيوم و المغنيزيوم في الماء و تزول هذه القساوة بغلي الماء .

ثانياً : القساوة الدائمة : وهي القساوة الناتجة عن وجود كلوريدات أو كربونات أو كبريتات الكالسيوم و المغنيزيوم في الماء ، ولا تزول هذه القساوة بغلي الماء .

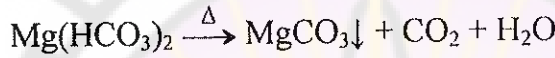
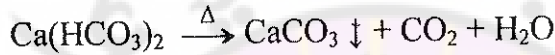
إن مجموع قيم القساوة الدائمة و المؤقتة تعطي القساوة الكلية للماء و تحدد نوعية المياه بكمية الأملاح المنحلة فيها ، ففي الجدول (6-4) يوضح أنواع المياه بالاعتماد على كمية الأملاح المنحلة فيها و مقدرة بالميلي غرام/لتر. الجدول (6-4)

تسلسل	نوع الماء	كمية الأملاح mg/l
1	طري	0 - 200
2	متوسط القساوة	200 - 400
3	قاس	400 - 600
4	قاس جداً	أكثر من 600

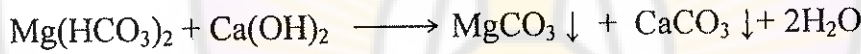
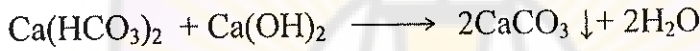
الجدول (6-4)

٦-٨- طرائق إزالة قساوة الماء :

أولاً: طريقة الغليان : وهي تعتمد على تفكك ثاني كربونات الكالسيوم و المغنيزيوم، في أثناء التسخين للماء مابين (80 - 100 °C) إلى الكربونات العادية وينطلق ثاني أو أكسيد الكربون وفق المعادلات التالية :



ثانياً : الطريقة الكيميائية : تزال القساوة بهذه الطريقة بإضافة هيدروكسيد الكالسيوم أو كربونات الصوديوم حيث تتشكل مركبات راسبة وفق المعادلات التالية :



تتميز عملية إضافة أملاح فوسفاتية مثل فوسفات ثلاثية الصوديوم Na_3PO_4 بأنها تتفاعل مع كل أنواع الأملاح المنحلة في الماء و المؤدية إلى القساوة الدائمة و المؤقتة فتعطي أملاحاً غير منحلة وفق التفاعلات التالية :

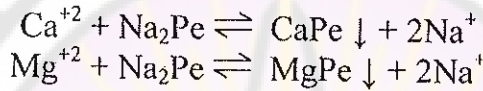


ثالثاً : الطريقة الفيزيوكيميائية : في هذه الطريقة يتم تبادل الشوارد الموجبة مثل شاردة الكالسيوم و شاردة المغنيزيوم بشوارد موجبة أخرى لا تسبب قساوة الماء (NH_4^+ ، Na^+ ، الخ) .

١ - استخدام البيرموتيت و المبادلات الشاردية الطبيعية :

وهذه الطريقة تستخدم على نطاق واسع سواء أكان ذلك لإزالة القساوة المؤقتة أم الدائمة والبيرموتيت المستخدم هو سيليكات الألمنيوم و الصوديوم المائية $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ و اختصاراً نرسم للجذر $[\text{Al}_2\text{SiO}_8 \cdot \text{XH}_2\text{O}]^{-2}$ بـ Pe^{-2} فعند إمرار أملاح الكالسيوم أو المغنيزيوم الموجودة في الماء على البيرموتيت

تتم عملية الاستبدال في الشوارد الموجبة وفق التفاعل التالي :



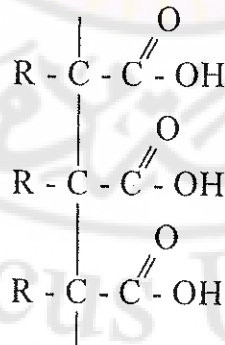
فإذا استهلكت جميع ذرات الصوديوم في المركب (البيرموتيت) ، عندها يجب إجراء عملية الغسل له وذلك باستخدام محلول من كلور الصوديوم فيتم التفاعل التالي :



و تسمى هذه العملية إعادة تنشيط البيرموتيت .

٢ - استخدام المبادلات الشاردية الصناعية :

وهذه المبادلات تتألف من رزينات صناعية ، ذات جزيئات ضخمة تحتوي روابط متصلة ، و المبادل الشاردي الموجب يحتوي رمزاً مثل SOH ، COOH -



ويمكن شرح هذه الطريقة على الشكل التالي : يمرر محلول من كلور الصوديوم خلال هذا المبادل ، فيتم تبادل شوارد الصوديوم بشوارد الهيدروجين وفق التفاعل التالي :

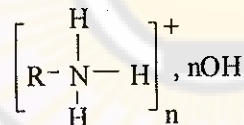


عندما يمرر الماء القاسي من خلال المبادل السابق و لفترة زمنية كافية ، يحدث تبادل شاردني يمكن تمثيله بالمعادلة التالية :

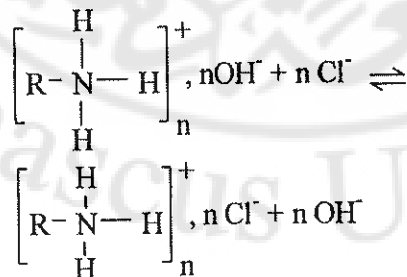


وبما أن التفاعل متوازن ، فإنه من الممكن إعادة تنشيط المبادل الشاردي من أجل استخدامه عدة مرات بعد فقدانه لفعاليته ، وذلك بإضافة محلول مركز من كلور الصوديوم إليه .

أما المبادل الشاردي السالب ، فيحتوي بدلاً من الزمر الحمضية الصناعية نهايات فعالة من زمر الأمين حسب النموذج التالي :



و نلاحظ بان الشوارد السالبة الموجودة في الماء تنجذب بقوة إلى حبيبات المبادل و بشكل أكبر من قوة جذب شوارد الهيدروكسيل :



و يتم عادة استخدام مبادلين شاردين ، فالمبادل الشاردي الموجب يزيل الشوارد الموجبة (Ca^{+2} ، Mg^{+2} ، ...) و يستخدم المبادل الشاردي السالب بعدها لإزالة الشوارد السالبة (Cl^- ، SO_4^{-2} ، ...) .

٦-٩- درجة القساوة :

تقدر القساوة بعدة طرائق أساسية ، و هي تختلف بين دولة وأخرى .

١- درجة القساوة الألمانية : كل درجة قساوة حسب النظام الألماني تعبر عن وجود 10 mg من أوكسيد الكالسيوم أو 7.2 mg من أوكسيد المغنيزيوم المنحلة في 1ل ماء .

٢- درجة القساوة الفرنسية : كل درجة قساوة حسب النظام الفرنسي تعبر عن وجود 10mg من كربونات الكالسيوم المنحلة في 1ل من الماء . ويمكن تحويل درجة القساوة للماء إلى عدد الملي غرامات المكافئة بالاعتماد على الجدول (5-6):

التسلسل	واحدات القساوة	عدد الملي غرامات المكافئة	درجة القساوة	
			الألمانية	الفرنسية
1	ميلي غرامات مكافئة	1	2.8	5
2	ألمانية	0.375	1	1.79
3	الفرنسية	0.2	0.65	1

جدول(5-6) عوامل تحويل واحداث القساوة

٦-١٠- المياه الصناعية :

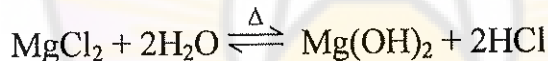
تأخذ المعامل الصناعية ، المياه من الأنهر أو الآبار لاستخدامه في التبريد أو التسخين لأن الماء يتمتع بحرارة نوعية كبيرة نسبياً و يستخدم كمادة مبردة في المحركات و

دارات التبريد . و لندرس بالاعتماد على المثال التالي الصفات المطلوبة من الماء و الأضرار الناتجة عن استخدام الماء القاسي .

٦-١٠-١ - المياه المستخدمة في المراحل البخارية :

لا تستخدم المياه العادية وهي في حالتها الابتدائية في المراحل مباشرة ، و يعود ذلك للأسباب و النتائج السلبية التي تحدثها هذه المياه في أثناء إنتاج البخار المائي اللازم ومن أهمها :

أولاً :تشكل المترسبات الملحية الحجرية في المراحل بسبب وجود كبريتات الكالسيوم و المغنيزيوم و ثاني كربونات الكالسيوم و المغنيزيوم المنحلة في الماء، والتي تؤدي بالنتيجة إلى ترسيب أملاح غير منحلة في أثناء عملية التسخين وفق المعادلات التالية :



وينطلق في بعض الأحيان غازات حمضية مثل HCl في المراحل مما يؤدي إلى تآكل في جدران المراحل الحديدية وذلك وفق المعادلة التالية :



إن المترسبات الملحية الحجرية تؤدي إلى نتائج سلبية و من أهمها : يؤدي التسخين الزائد لجدران المراحل إلى تخفيض متانة الجدران و إلى زيادة في استهلاك الوقود و يعد هذا عاملاً غير اقتصادي ، و يخفض مردود المرجل إلى حدوث الغليان المفاجئ مما ينتج عنه كمية كبيرة من البخار إلى انفجار المرجل في معظم الأحيان .

ثانياً : التآكل : إن الماء المستخدم في المرجل يحتوي بعض الشوارد الحمضية غير العضوية مثل الكلور و الكبريتات و النتريت و المواد المؤكسدة المختلفة مما يؤدي

إلى تشكل حموض قوية ، تتفاعل مع سطح المرجل مما يؤدي إلى تآكله و يلاحظ أن التآكل الناتج عن الحموض يكون متجانساً على كامل السطح الداخلي للمرجل ، أما التآكل الناتج عن المواد المؤكسدة فيكون غير متجانس و يشكل بقع متفرقة على الجدار الداخلي للمرجل و ينتج عنه مركبات من أوكسيد الحديد .

أما عند استخدام الماء المقطر في المراحل ذات الضغوط العالية و التي تزداد فيها درجة غليان الماء و تصل حتى 300°C مئوية ، فتزداد درجة الحموضة و يصبح PH يساوي 5.5 أي أن الماء المقطر في درجات الحرارة العالية يصبح حامضياً و لهذا يضاف إلى الماء في هذه الحالة كمية معينة من ماءات الصوديوم لتعديل شوارد الهيدروجين الحامضية .

٦-١١- تنقية المياه الصناعية :

يتم التخلص من الأسباب السلبية الناتجة عن وجود هذه الشوائب بالطرق التالية :

أولاً : بالترسيب و الترشيح : يمرر الماء على الحواجز من معدن ذو مقاطع مختلفة فيتم التخلص من الشوائب كبيرة الحجم و من ثم يمرر الماء على مرشحات معينة لإزالة المواد المتبقية مثل المركبات العضوية و الزيوت و الجزيئات الصغيرة .

ثانياً : طريقة ترسيب الأملاح المنحلة : يتم التخلص من الأملاح المنحلة عند استخدام المياه الجوفية بالتسخين و الترسيب ، كما هو موضح في طرائق إزالة القساوة .

ثالثاً : طريقة التبخير : تعتمد هذه الطريقة على إضافة مواد قلوية تؤدي إلى تجميع المواد العضوية الهلامية ، و من ثم يتم جمعها و إزالتها .

رابعاً : إزالة الغازات المنحلة في الماء و تتم بوساطة التسخين فتنتطلق هذه الغازات من الماء و بخاصة غاز الكلور و النترا و الكبريتات .

أمثلة محلولة في حساب القساوة

المثال الأول :

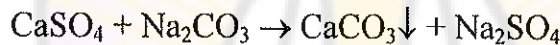
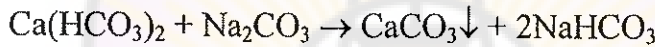
لزم لإزالة القساوة بواسطة الترسيب 40 gr من كربونات الكالسيوم. إذا كان حجم الماء 200ℓ ويحتوي كبريتات الكالسيوم وثاني كربونات الكالسيوم والمطلوب:

١ - اكتب المعادلات الكيميائية .

٢ - احسب قساوة الماء.

الحل :

١- التفاعلات الكيميائية التي تتم في عمليات الترسيب هي :



٢- حساب قساوة الماء .

من المعادلات السابقة يمكن كتابة :

كل 106gr من كربونات الصوديوم تكافئ 100gr من كربونات الكالسيوم

x 40gr من كربونات الصوديوم تكافئ

$$x = \frac{40 \times 100}{106} = 37.7\text{gr}$$

كمية الكربونات المترسبة .

إن كمية كربونات الكالسيوم المكافئة والموجودة في 200ℓ تساوي 37.7gr وحسب النظام الفرنسي فإن درجة القساوة الواحدة تعادل 10 mg في اللتر الواحد.

كل 200 لتر تحتوي 37700 mg كربونات الكالسيوم
كل 1 لتر يحتوي y كربونات الكالسيوم

$$y = \frac{37700}{200} = 188.5 \text{ mg/l}$$

وبالتالي : عدد درجات القساوة تساوي :

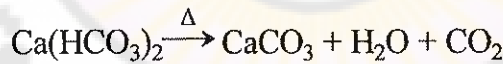
$$\text{dH} = \frac{188.5}{10} = 18.85 \text{ درجة القساوة}$$

المثال الثاني :

عند غلي 400cm³ من ماء، تشكل راسب وزنه 0.06 gr احسب القساوة المؤقتة
للماء حسب النظام الفرنسي .

الحل :

عند تسخين الماء حتى الغليان تتحول مركبات الهيدروكربونات إلى كربونات راسبة
حسب التفاعل التالي :



كل 0.4 l من الماء يحتوي 0.06 gr من كربونات الكالسيوم

كل 1l من الماء يحتوي x من كربونات الكالسيوم

$$x = \frac{0.06}{0.4} = 0.15 \text{ gr/l}$$

وبالتالي : عدد درجات القساوة تساوي :

$$\text{dH} = \frac{0.15 \times 1000}{10} = 15 \text{ درجة القساوة}$$

أسئلة وتمارين

- ١- اشرح بنية الماء وعلل أسباب ارتفاع درجة غليانه وأسباب كبر حجمه عند تجمده .
- ٢- اشرح طريقة تنقية المياه من الأملاح المنحلة فيه .
- ٣- كم غراما من مركب هيدروكسيد الكالسيوم Ca(OH)_2 يجب إضافتها إلى 1500 l من الماء لإزالة قساوته المؤقتة .
- ٤- احسب كتلة مركب هيدروكربونات الكالسيوم $\text{Ca(HCO}_3)_2$ الموجودة في 1600 l من الماء ، علماً أن درجة قساوته المؤقتة تساوي 4.2 درجة .
- ٥- سخن 5 m^3 من ماء حتى الغليان فتشكل راسب وزنه 10 gr . فصل الراسب وترك الماء يبرد ، ثم عولج بمركب كربونات الصوديوم فلزم منه 53gr لإزالة القساوة المتبقية ، احسب القساوة المؤقتة والدائمة والكلية .
- ٦- اشرح أسباب تآكل المراجل البخارية .



الفصل السابع
الترموديناميك

الترموديناميك

٧-١- الترموديناميك الكيميائي

ظهر علم الترموديناميك في النصف الأول من القرن التاسع عشر وقد كان سبب ظهوره الدراسات النظرية على عمل الآلات البخارية والتي اكتشفت في تلك الفترة ولهذا فإن الهدف من دراسة علم الترموديناميك، في البداية، كان إيجاد العلاقة بين الحرارة والعمل الميكانيكي واستنباط الشروط الضرورية لكي يكون تحويل الحرارة إلى عمل أعظمي.

فيما بعد وبتطور العلوم أخذ علم الترموديناميك منحى آخر، إذ بدأ يهتم بدراسة الظواهر الفيزيائية مثل الحركة المادية للجزيئات وبالتدريج أصبح علم الترموديناميك يمتلك حيزاً مهماً في مجالات العلوم المختلفة مثل الميكانيك (المحركات الحرارية والبرادات... الخ) والكيمياء.

يمكن أن نلخص الأمور التي يهتم بدراستها علم الكيمياء على النحو التالي:

- 1- تبادلات الطاقة بين أجزاء الجملة.
- 2- تحويل الطاقة من شكل إلى آخر.
- 3- شروط حدوث التحولات التلقائية.
- 4- التبادلات الطاقية المرافقة للتحولات الكيميائية والفيزيائية وعلاقة هذه التبادلات بشروط التجربة.

يهتم علم الترموديناميك بدراسة العمليات العيانية (الماكروسكوبية)، أي تلك العمليات المرتبطة بوجود عدد كبير جداً من الأجسام أو الجزيئات وهو لا يعطي

أي أهمية للبناء الداخلي للجملة ولا للطبيعة الفيزيائية للحرارة ولا يهتم أيضاً بتحديد أشكال الطاقة المميزة للجسم في الحالة المدروسة، بل يدرس أشكال الطاقة كطاقة واحدة تدعى الطاقة الداخلية.

يعتمد علم الترموديناميك على ثلاثة قوانين أساسية تسمى المبادئ الثلاثة في الترموديناميك ويمكن استنتاج كل الحالات الأخرى منها:

— المبدأ الأول في الترموديناميك والذي يعد كنتيجة مباشرة لمبدأ مصونية الطاقة والمادة.

— المبدأ الثاني في الترموديناميك وهو يصف اتجاه العمليات التلقائية ويحددها.
— المبدأ الثالث في الترموديناميك ومن خلاله يمكن حساب قيمة الإنتروبية المطلقة والتي يمكن بواسطتها تعيين ثابت توازن أي تفاعل كيميائي دون اللجوء إلى التجربة العملية.

يسمى الجزء الذي يطبق المبادئ الثلاثة السابقة على الظواهر الكيميائية والكيميائية الفيزيائية الترموديناميك الكيميائي.

٧-١-١- الجملة الترموديناميكية والوسط المحيط :

نصادف في الترموديناميك تعبير الجملة والتي تعني مجموعة من الأجسام معزولة بشكل محسوس أو مجرد (ذهنياً) عن الوسط المحيط وعادة ما يكون الوسط المحيط كبيراً جداً بحيث إن اكتسابه للطاقة من الجملة أو منحه لها لا يؤثر بشكل ملموس في طاقته.

تدعى الجملة بالجملة المتجانسة إذا كانت مؤلفة من طور واحد، أي أن خواصها المختلفة لا تتغير بالانتقال من نقطة لأخرى فيها، أما إذا كانت الجملة مؤلفة من عدة أجزاء مختلفة تفصلها عن بعضها بعضاً سطوح فاصلة واضحة تتغير عليها خواص الجملة بشكل حاد فتدعى عندئذ بالجملة غير المتجانسة.

الجملة يمكن أن تكون أيضاً مفتوحة أو مغلقة أو معزولة، فالجملة المفتوحة هي تلك الجملة التي تستطيع أن تتبادل المادة والطاقة مع الوسط المحيط والجملة المغلقة

هي التي تستطيع أن تتبادل الطاقة أو العمل فقط مع الوسط المحيط أما الجملة المعزولة فلا تتبادل لا بالطاقة ولا بالمادة مع الوسط المحيط. تتحدد حالة أي جملة بعدد من المتغيرات الفيزيائية والكيميائية والتي يمكن أن تقسم إلى مجموعتين رئيسيتين متغيرات شديدة ومتغيرات سعوية.

المقصود بالمتغيرات الشديدة هي تلك الخواص التي لا تتعلق بالكتلة والتي تتساوى بمجرد تلامس الجمل المختلفة مثل درجة الحرارة والضغط والتركيز والكثافة... الخ. أما تلك الخواص المتعلقة بالكتلة مثل الحجم والسعة الحرارية والطاقة الداخلية والإنتالبية... الخ. فتدعى بالمتغيرات السعوية. ومن الجدير بالذكر أن المتغيرات السعوية يمكن أن تتحول إلى متغيرات شديدة عندما ننسبها إلى كمية محددة من المادة مثل الحجم المولي والسعة الحرارية المولية والكتلة الحجمية... الخ.

تحدد هذه المتغيرات حالة أي جملة وتنتقل الجملة من حالة إلى حالة أخرى عند تغير متغير واحد على الأقل وتكون الجملة عندئذ قد قامت بعملية ترموديناميكية. من الضروري أن نؤكد بأن الخواص الترموديناميكية للجملة تحدد حالتها في الوقت الراهن ولا يمكن استنتاج ما كانت عليه قبل ذلك مباشرة ولذلك فإنه عند انتقال الجملة من وضع ابتدائي إلى وضع نهائي فإن خواصها الترموديناميكية لا تتعلق بالطريق المسلك وإنما تتحدد بالحالة البدائية والحالة النهائية للجملة. بمعنى آخر لا قمنا بالحالات الوسيطة التي قد تمر بها الجملة عند الانتقال من الحالة البدائية إلى الحالة النهائية.

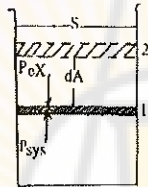
٧-١-٢- العمل :

من الفيزياء نعلم أنه إذا تحركت نقطة مادية ضد قوة خارجية شدتها F وانتقلت مسافة قدرها da وكان منحى الانتقال ينطبق على منحى القوة فإن العمل الذي تقوم به يعطى بالعلاقة:

$$\delta W = - F dA \quad (1-7)$$

ندرس في الترموديناميك الحالة التي تكون فيها القوة موزعة بشكل مستمر على السطح وليست مطبقة في نقطة واحدة وفي مثل هذه الحالة نستخدم تعبير القوة المؤثرة عمودياً في واحدة السطوح أي الضغط.

لندرس حالة جملة مؤلفة من غاز موجود ضمن أسطوانة مجهزة بمكبس عديم الاحتكاك ولتكن مساحة سطح المكبس S . الشكل (1-7):



الشكل (1-7)

يؤثر في المكبس ضغط من جهة الجملة P_{sys} وضغط خارجي P_{ex} . لنفرض أن $P_{sys} > P_{ex}$ عندئذ فإن المكبس سيتحرك إلى أعلى من الوضعية (1) إلى الوضعية (2) قاطعاً المسافة dA وهذا يعني أنه يتحرك ضد قوة خارجية ثابتة $-P_{ex} \cdot S$ ولما كان العمل الذي يقوم به المكبس يعطى حسب العلاقة (1-7) بالشكل:

$$\delta W = - F dA = + P_{ex} \cdot S \cdot dA$$

$$\delta W = P_{ex} \cdot dV ; dV = S \cdot dA$$

حيث إن:

dV : الحجم الذي يمسه المكبس عند الانتقال من الوضعية (1) إلى الوضعية (2).
 δW : العمل الذي تنجزه الجملة على الوسط الخارجي.

من المتفق عليه في الحسابات الترموديناميكية استخدام تعبير العمل الذي ينجز على الجملة ولذلك تضرب العلاقة السابقة بإشارة ناقص.

$$\delta W = - P_{ex} \cdot dV \quad (2-7)$$

نميز حالتين:

1 - عملية تمدد: في هذه الحالة يكون $dv > 0$ والعمل سالب بسبب تناقص طاقة الجملة.

2 - عملية انضغاط: في هذه الحالة $dv < 0$ والعمل موجب بسبب اكتساب الجملة لطاقة من الوسط الخارجي.

بمكاملة العلاقة (2-7) بثبات الضغط:

$$W = \int_1^2 - P_{ex} \cdot dv = - P_{ex} \int_1^2 dv$$

$$W = - P_{ex} (v_2 - v_1) = - P_{ex} \cdot \Delta v \quad (3-7)$$

استناداً إلى العلاقة (3-7) يكون العمل معدوماً إذا لم يكن هناك تغير في الحجم أو أن الضغط الخارجي يساوي الصفر كأن تحدث عملية تمدد في الفراغ.

٧-١-٣- العمليات الترموديناميكية :

نقول إن عملية ترموديناميكية قد حدثت عندما يتغير عامل ترموديناميكي واحد على الأقل خلال زمن معين ويكون التحول كيميائياً إذا رافق ذلك تغير في تركيب الجملة الكيميائي. يمكن تقسيم كل العمليات المصادفة في الطبيعة إلى عمليات تلقائية وعمليات غير تلقائية.

فالعمليات التلقائية هي تلك العمليات التي لا تتطلب صرف طاقة من الوسط المحيط لإتمام حدوثها (الماء يسيل من الأعلى إلى الأسفل وجزيئات المحلول تنتقل من التركيز الأعلى إلى التركيز الأقل والحرارة تنتقل من الأجسام الأسخن إلى الأجسام الأبرد... الخ). أما العمليات غير التلقائية فهي تلك العمليات التي لا

من دراسة العمليتين السابقتين نستنتج أنه إذا تغير الضغط الخارجي بمقدار لا متناه في الصفر dP_{ex} فإن الخطين المنكسرين NM و MN الممثلين للعملية المباشرة والعملية العكسية سينطبقان عملياً ونحصل على الشكل (C-2-7) وفيه يؤول الفرق $W_e - W_c$ إلى الصفر وتكرر العملية بعدد غير متناه من الحالات القريبة من وضع التوازن.

إذا تمت العملية المتوازنة في الاتجاه المباشر ثم العكسي بحيث عادت الجملة والوسط المحيط إلى حالتها الابتدائية ولم يحصل أي تغيير في كل الأجسام المشاركة في العملية المدروسة تدعى العملية عندئذ بالعملية العكوسة. وأهم ما يميز العملية العكوسة هو أن العمل الحاصل من خلالها يكون أعظماً W_{max} . العمليات اللا عكوسة هي عمليات غير متوازنة لا يمكن عكس اتجاهها بتأثير قوة لا متناهية في الصفر ويكون العمل الحاصل من خلالها أصغرياً.

٧-١-٤ - عمل التمدد لغاز مثالي في مختلف العمليات:

عادة ما يكون عمل التمدد في عدد كبير من الجمل التي تصادفنا في الترموديناميك هو الشكل الوحيد للعمل لذلك من المهم أن ندرس عمل التمدد لغاز مثالي في مختلف العمليات.

وجدنا أنه عندما تجري عملية تمدد الغاز أو انضغاطه في شروط قريبة من الحالة العكوسة فإن الضغط الخارجي يساوي تقريباً ضغط الغاز. وبالتعويض في العلاقة (4-7) ينتج:

$$\delta W = - P_{ex} \cdot dV = - P_{sys} \cdot dV$$

وفي هذه الحالة كما وجدنا في الفقرة (3-7) يكون عمل الغاز أعظم ما يمكن δW_{max} .

$$\delta W_{max} = - \int_1^2 P_{sys} \cdot dv \quad (5-7)$$

لمكاملة هذه العلاقة يجب معرفة العلاقة بين ضغط الغاز وحجمه وفي هذه الحالة يمكن الاستفادة من معادلة الحالة للغازات التالية:

$$P \cdot V = n RT$$

حيث:

n : كمية الغاز المثالي مقدرة بالمول.

R : ثابت الغازات العام.

وجدنا أنه في العملية العكوسة يكون $P_{sys} \approx P_{ex}$ ولذلك من الآن فصاعداً وخلال دراستنا سنستخدم الرمز P للتعبير عن ضغط الجملة الغازية.

تأخذ العلاقة (4-7) أشكالاً مختلفة وذلك بحسب طبيعة العملية التي تتم على الغاز المثالي.

٧-١-٤-١ العملية تحت ضغط ثابت :

في العملية لا يكون للضغط علاقة بالحجم ولذلك بمكاملة العلاقة (4-7) نستطيع أن نكتب:

$$W_{max} = - P (V_2 - V_1) \quad (5-7)$$

وبالاعتماد على أن $PV_1 = nRT_1$ و $PV_2 = nRT_2$ نستطيع أن نكتب:

$$W_{max} = - nR (T_2 - T_1) \quad (6-7)$$

٧-١-٤-٢ العملية تحت درجة حرارة ثابتة :

من معادلة الحالة للغازات المثالية $P = \frac{nRT}{V}$ بالتعويض في العلاقة (4-7).

$$W_{max} = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$W_{max} = -nRT - \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (7-7)$$

وبحسب بويل ومايوط يكون $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$ بالتبديل في العلاقة (7-7).

$$W_{\max} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (8-7)$$

٧-١-٤-٣ العملية تحت حجم ثابت :

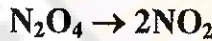
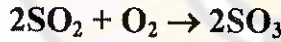
تتم مثل هذه العمليات في وعاء مغلق مثل المسعر. وبما أن الحجم ثابت فإن $\Delta V=0$ وبالتبديل في العلاقة (4-7) ينتج:

$$W_{\max} = -\int_1^2 P dv = 0 \quad (9-7)$$

٧-١-٤-٤ العملية تحت ضغط ودرجة حرارة ثابتين :

تجري عملية تمدد أو انضغاط المزيج الغازي في شروط تساوي درجة الحرارة والضغط عندما يتغير عدد مولات المزيج الغازي n ويحدث ذلك في الحالتين التاليتين:

1- نتيجة لتفاعل كيميائي مثلاً :



2 - نتيجة تحول فيزيائي مثل عملية تبخر السوائل.

من العلاقة (4-7) وبعد المكاملة ينتج :

$$W = -P \Delta V$$

وباستخدام معادلة الحالة للغازات المثالية نجد أن :

$$W = -\Delta n R T \quad (10-7)$$

حيث :

Δn : التغير الحاصل في عدد مولات الغاز نتيجة للتفاعل الكيميائي، ويمكن أن تكون هذه القيمة سالبة أو موجبة وذلك حسب عدد المولات الداخلة والناجمة عن التفاعل.

مثال (1-7) :

احسب العمل الناتج عند تبخر 180 gr من الماء عند الضغط الجوي النظامي ودرجة الحرارة 100°C مهملًا حجم الماء السائل مقارنة بحجم البخار وعلمًا أن بخار الماء يسلك سلوك الغاز المثالي.

الحل :

$$W = -P(V_2 - V_1) = -PV_2 = -nRT$$

على فرض أن حجم السائل V_1 مهمل وبخار الماء يسلك سلوك الغاز المثالي.

$$n = \frac{180}{18} = 10 \text{ mol}$$

$$w = -10 \times 8,314 \times (273 + 100) = -31,01 \text{ KJ}$$

مثال (2-7) :

احسب العمل الأعظمي الناتج عند تمدد مولين من غاز مثالي تمددًا انعكاسيًا من الحجم 2,24 l إلى الحجم 22.4 l وذلك عند درجة الحرارة 25°C .

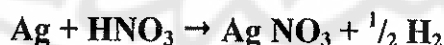
$$w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -2 \times 8,314 \times 298 \ln \frac{22.4}{2.24}$$

$$w = -11,41 \text{ KJ}$$

مثال (3-7) :

احسب العمل الناتج عند إذابة 540 gr من الفضة في حمض الآزوت عند الدرجة 25°C وذلك عندما يجري التفاعل :

(a) في وعاء مفتوح. (b) في وعاء مغلق.



تدل معادلة التفاعل على أن تفاعل مول واحد من معدن الفضة يحرق نصف مول من غاز الهيدروجين :

$$n_{Ag} = \frac{540}{108} = 5 \text{ mol} \Rightarrow n_{H_2} = 2,5 \text{ mol}$$

$$W = -P\Delta V = -P.V = nRT$$

$$W = -2,5 \times 8,314 \times 298 = -6194 \text{ J}$$

وهو العمل الذي تنجزه الجملة إذا كان الوعاء مفتوحاً. أما إذا كان الوعاء مغلقاً فالعمل عندئذ يساوي الصفر وذلك لأن حجم الجملة لا يمكن أن يزداد وبالتالي لا يمكن أن تنتج عملاً.

٧-١-٥- الحرارة والعمل :

يتم انتقال الطاقة من الجملة إلى الوسط المحيط وبالعكس عبر طريقتين أساسيتين هما الحرارة Q والعمل W . لكي نوضح طبيعة كل من الحرارة والعمل سنأخذ المثال التالي:

ليكن لدينا وعاء مقسوم إلى قسمين بواسطة حاجز ناقل للحرارة وفي كل قسم يوجد غاز تتحرك جزيئاته حركة عشوائية ولتكن درجة حرارة القسم الأول T_1 ودرجة حرارة القسم الثاني T_2 ولنفرض أن $T_1 > T_2$ عندئذ فإن جزيئات الغاز في الطرف الأول ستمتلك سرعة أكبر منها لدى جزيئات الطرف الثاني وبالتالي عدد الجزيئات التي تصطدم بالحاجز في الطرف الأول أكبر من عدد الجزيئات التي تصطدم بالحاجز في الطرف الثاني مما يؤدي إلى انتقال جزء من الحرارة من القسم الأول إلى القسم الثاني وبالنسبة فإن طاقة جزيئات القسم الأول ستتناقص في حين ستزداد طاقة جزيئات القسم الثاني وهكذا نجد أن انتقال الطاقة من الطرف الأول إلى الطرف الثاني قد تم على شكل حرارة.

تتعلق الحرارة بطبيعة العملية وليس بحالة الجملة ولذلك فهي لا تعد تابع حالة وتتعلق بالطريق الذي تسلكه العملية الترموديناميكية. نرمز لكمية الحرارة بالرمز Q وهي تأخذ اصطلاحاً، قيمة موجبة إذا تلقتها الجملة من الوسط الخارجي وقيمة سالبة إذا منحتها الجملة للوسط الخارجي بنتيجة العملية الترموديناميكية.

كما هو ملاحظ من المثال السابق، اصطدام الجزيئات بالحاجز (العمل) قد تحول إلى حرارة زادت في طاقة جزيئات القسم الثاني وبالتالي زادت من قدرتها على العمل وهكذا نستنتج التكافؤ الحاصل بين الحرارة والعمل عند تحول أحدهما إلى الآخر. ويمكن التعبير عن ذلك رياضياً في عملية مغلقة بالشكل:

$$\int_{\text{cycle}} \delta W = - \int_{\text{cycle}} \delta Q \quad (11-7)$$

وذلك عندما نأخذ كمية الحرارة والعمل بالوحدات نفسها. تعبر العلاقة (11-7) عن قانون انخفاض الطاقة وذلك في الحالة الخاصة عند تحول الحرارة إلى عمل وبالعكس.

٧-١-٦ - الطاقة الداخلية :

تعد الحركة جزءاً أساسياً من مكونات المادة وتظهر هذه الحركة بأشكال مختلفة يمكن أن تتحول فيما بينها من شكل لآخر. عند دراسة أي جملة ترموديناميكية نجد أنها مؤلفة من ذرات وجزيئات، هذه الذرات والجزيئات تتحرك بشكل دائم وكما هو معروف فإن الطاقة تعبر كمي عن الحركة.

إن مجموع أنواع الطاقة التي تحتجزها الجملة كافة يسمى الطاقة الداخلية للجملة وهي تضم كل أشكال الطاقة الحركية والقوى فيما بين الجسيمات المؤلفة للجملة، مثل الطاقة الاهتزازية والدورانية وطاقة التجاذب والتنافر فيما بين الجسيمات والطاقة الكيميائية وطاقة التهيج الإلكتروني... الخ تتعلق قيمة الطاقة الداخلية بطبيعة المادة وكتلتها وتوابع الحالة للجملة. ولا يمكن قياس الطاقة الداخلية بصورة مطلقة لأنه لا يمكن الوصول بالجملة إلى حالة تتوقف فيها كل الذرات والجزيئات عن كل أنواع الحركة ولذلك في الترموديناميك نستخدم تعبير الفرق في الطاقة الداخلية ΔU بين حالتين للجملة حالة ابتدائية U_1 وحالة نهائية U_2 أي:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

U_2 ثم عادت إلى الحالة الابتدائية بطاقة داخلية U_1 ولنفرض $U_1 > U_1$ فإنه يمكننا عندئذ بناء محرك دائم يستطيع تحويل هذا الفرق في الطاقة إلى عمل وهذا ما يعارض مبدأ الحفاظ الطاقة والمبدأ الأول في الترموديناميك.

تجدر الملاحظة إلى أن كلاً من الحرارة والعمل ليس لهما صفات تابع الحالة والكميتين δQ و δW ليستا تفاضليتين تامتين وإنما تفاضليتان جزئيتان وتتعلقان بالطريق المسلك للعملية المدروسة.

٧-٢-١- تغيرات الطاقة الداخلية في العمليات المختلفة :

عندما لا تقوم الجملة بأي عمل سوى العمل الميكانيكي (عمل التمدد أو الانضغاط) وعندما يكون الضغط ثابتاً فإننا نستطيع أن نكتب الشكل التفاضلي للمبدأ الأول في الترموديناميك بالشكل:

$$dU = \delta Q - PdV$$

$$\Delta U = Q - P \int_{V_1}^{V_2} dV \quad \text{أو: (14-7)}$$

٧-٢-١-١- تغير الطاقة الداخلية تحت حجم ثابت :

إذا جرت العملية الترموديناميكية في حجم ثابت (وعاء مغلق مثلاً) فعندئذ لن تقوم الجملة بأي عمل لأن $\delta W = PdV = 0$ وعندئذ:

$$dU = \delta Q_v$$

$$\Delta u = Q_v \quad \text{أو: (15-7)}$$

نستنتج من العلاقتين (15-7) أنه بثبات الحجم فإن كل الحرارة الممتصة من قبل الجملة ستصرف على زيادة طاقتها الداخلية كما أن كمية الحرارة في هذه الحالة ستصبح تابع حالة للجملة.

٧-٢-١-٢ - تغير الطاقة الداخلية تحت ضغط ثابت - الإنتالبية :

لنفرض أن جملة ما اكتسبت تحت ضغط ثابت كمية من الحرارة Q_p واستهلكت هذه الحرارة لإنتاج عمل وزيادة الطاقة الداخلية للجملة. عندئذ اعتماداً على العلاقة (13-7) يمكن أن نكتب:

$$Q_p = \Delta U + P \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$\bullet Q_p = \Delta U + P\Delta V ; P = \text{const}$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1$$

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

نرمز للمقدار $U + PV$ بـ H ويدعى بالإنتالبية وهو تابع حالة للجملة لأنه ينتج من جمع مقدارين أحدهما تابع حالة (U) والآخر من متغيرات توابع الحالة (P و V) وبالتالي فإن قيمته لا تتعلق بالطريق المسلك.

$$Q_p = H_2 - H_1$$

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (16-7)$$

يتضح من العلاقة (16-7) أن كمية الحرارة الممتصة في عملية متوازنة وعند ضغط ثابت تساوي تزايد الإنتالبية.

ياشتقاق العلاقة (16-7) بثبات الضغط ينتج:

$$dH = dU + PdV \quad (17-7)$$

٧-٢-٢ - السعة الحرارية :

السعة الحرارية بالتعريف هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كمية معينة من المادة درجة مئوية واحدة. ويرمز لها بـ C .

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

إذا كانت كمية المادة 1gr فتدعى عندئذ بالسعة الحرارية النوعية أما إذا كانت كمية المادة 1 mol فتسمى عندئذ السعة الحرارية المولية. يستخدم أحياناً تعبير السعة الحرارية الوسطية $\bar{C}$ في مجال من درجات الحرارة من T_1 إلى T_2 وهي تساوي النسبة بين كمية الحرارة التي يتلقاها مول واحد من المادة مقسوماً على الارتفاع في درجة الحرارة ΔT .

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T}$$

تقدر السعة الحرارية المولية بوحدة $\text{j.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$ والسعة الحرارية النوعية بوحدة $\text{j.gr}^{-1}.\text{k}^{-1}$.

إذا كانت الجملة موضوعة في حجم ثابت فالسعة الحرارية لها تسمى في هذه الحالة السعة الحرارية تحت حجم ثابت ويرمز لها بـ C_V .

$$C_V = \frac{dQ_V}{dT} \quad (18-7)$$

أما إذا كانت الجملة تتلقى كمية من الحرارة تحت ضغط ثابت فتسمى السعة الحرارية في هذه الحالة السعة الحرارية تحت ضغط ثابت ويرمز لها بـ C_P .

$$C_P = \frac{dQ_P}{dT} \quad (19-7)$$

عندما يتم التفاضل بثبات أحد المتحولات وتغير المتحولات الأخرى فيسمى التفاضل الجزئي بالنسبة لذلك المتحول وعندئذ تستبدل الإشارة ∂ بـ δ ويكتب التفاضل الجزئي بين قوسين ويوضع المتحول الثابت كدليل.

بتطبيق ذلك على العلاقتين (18-7) و (19-7) وذلك بعد استبدال Q_P و Q_V بما يقابلهما من العلاقتين (15-7) و (16-7) نحصل على:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (20-7)$$

كما يمكن استبدال التفاضل الجزئي بالتفاضل التام وذلك بعد ذكر الحد الثابت
فيمكن كتابة العلاقتين (20-7) بالشكل:

$$dQ_V = dU = n C_V dT ; V = \text{Const} \quad (21-7)$$

$$dQ_P = dH = n C_P dT ; P = \text{Const} \quad (22-7)$$

بمكاملة العلاقتين (21-7) و (22-7) تكاملاً محدوداً بين درجتي الحرارة T_1 و T_2 .

$$Q_V = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (23-7)$$

$$Q_P = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad (24-7)$$

إذا افترضنا أن السعة الحرارية ثابتة في المجال المدروس من درجات الحرارة عندئذ
يمكن أن نكتب:

$$Q_V = \Delta U = n C_V (T_2 - T_1) \quad (25-7)$$

$$Q_P = \Delta H = n C_P (T_2 - T_1) \quad (26-7)$$

توجد في الملحق 2 قيم السعة الحرارية تحت ضغط ثابت لبعض المواد عند درجة
الحرارة 298°K .

عادة ما تتعلق السعة الحرارية بدرجات الحرارة بشكل كبير لذلك يتم اللجوء إلى
علاقات تجريبية للحصول على قيمة السعة الحرارية، مثل:

$$C_{P,m} = a + bT + cT^2$$

$$C_{P,m} = a + bT + c^1 T^{-2}$$

حيث: $C_{P,m}$ السعة الحرارية المولية عند ضغط ثابت.

a و b و c و c^1 ثوابت مستقلة عن درجة الحرارة وتحدد تجريبياً وتختلف من
مادة لأخرى ولذلك فهي توجد في جداول خاصة . أنظر الجدول (1-7).

الجدول (1-7) العلاقة ما بين C_p ودرجة الحرارة لبعض المواد. المعاملات مأخوذة من المعادلتين:

$$C_p = a + bT + C^1 T^{-2} \text{ و } C_p = a + bT + CT^2$$

الرقم	المادة	الحالة	a	$b \cdot 10^3$	$C^1 \cdot 10^5$	$C \cdot 10^6$	مجال درجات الحرارة °K	$C_p, 298$ Cal/mol.k
1	Ag	كريستال	5,73	1,263	0,06	-	273-1234	6,09
2	Ag	كريستال	4,94	2,96	-	-	273-931,	5,82
3	As	كريستال	5,17	2,34	-	-	273-1168	5,97
4	B	كريستال	1,54	4,40	-	-	298-1174	2,86
5	Au	كريستال	5,66	1,24	-	-	298-1336	6,03
6	C	غرافيت	4,10	1,02	-2,10	-	298-2300	1,45
7	C	الماس	2,18	3,16	-1,48	-	298-1200	2,07
8	Cl ₂	غاز	8,77	0,25	-0,603	-	273-1500	8,11
9	Cr	كريستال	5,84	2,36	-0,88	-	298-1823	5,58
10	Cu	كريستال	5,87	1,00	-0,287	-	273-1823	5,85
11	D ₂	غاز	6,830	0,210	-	0,468	298-1500	6,98
12	F ₂	غاز	8,29	0,44	-0,80	-	273-2000	7,52
13	Fe	α	4,13	6,38	-	-	273-1041	6,03
14	Hg	سائل	6,65	-	-	-	298	6,65
15	Mg	كريستال	6,14	1,50	-0,78	-	298-1000	5,71
16	N ₂	غاز	6,66	1,02	-	-	273-2500	6,96
17	O ₂	غاز	7,52	0,81	-0,90	-	273-200	7,02
18	S	معيني	3,58	6,24	-	-	273-200	5,40
19	H ₂	غاز	6,95	-0,2	-	0,48	300-150	6,89

* السعة الحرارية تحت ضغط ثابت للغازات أحادية الذرة ثابتة ولا تتعلق بدرجة الحرارة وتساوي $5/2R$.

6,89	273-600	-	-	2,08	5,72	کریستال	Pb	20
6,35	273-187	-	-	1,16	5,92	کریستال	Pt	21
4,75	273-117	-	-1,01	0,617	5,74	کریستال	S	22
5,99	273-692	-	-	2,70	5,25	کریستال	Zn	23
12,52	273-703	-	-	15,4	7,93	کریستال	AgBr	24
12,14	273-728	-	-	14,88	1,00	کریستال	AgCl	25
31,4	298-597	-	-	27,9	23,1	کریستال	Ag ₂ SO ₄	26
18,88	273-197	-	-5,225	8,971	22,08	کریستال	AlCl ₃	27
62,0	298-110	-	-27,12	14,80	88,09	کریستال	Al ₂ (SO ₄) ₃	28
6,965	290-250	-	-	1,2	6,6	غاز	CO	29
8,874	298-250	-	-2,04	2,16	10,55	غاز	CO ₂	30
17,6	273-871	-	-1,75	4,30	18,30	کریستال	CdCl ₂	31
21,53	286-319	-	-	7,03	19,49	کریستال	CrCl ₃	32
19,3	273-373	-	-	8,50	16,8	کریستال	CuCl ₂	33
6,96	298-160	-	0,26	1,4	6,25	غاز	HBr	34
6,96	298-200	-	0,26	1,10	6,34	غاز	HCl	35
8,023	273-200	-	-	2,7	7,20	غاز	H ₂ O	36
17,996	298	-	-	-	17,996	سائل	H ₂ O	37
18,31	273-553	-	-	10,3	15,3	کریستال	HgCl ₂	38
17,42	273-923	-	-1,37	3,16	18,04	کریستال	MnCl ₂	39
8,52	298-100	0,001	1,250	-	6,189	غاز	NH ₃	40
7,137	273-150	-	-0,14	0,92	7,07	غاز	NO	41
12,1	273-900	-	-3,12	6,42	13,70	غاز	SO ₃	42

٧-٢-٣- السعة الحرارية للغازات والأجسام الصلبة :

تعطى السعة الحرارية المولية عند حجم ثابت للغاز المثالي بالعلاقة:

$$C_V = C_t + C_r + C_u + C_e \quad (7-27)$$

حيث:

C_t : السعة الحرارية المتعلقة بالطاقة الانتقالية.

C_r : السعة الحرارية المتعلقة بالطاقة الدورانية.

C_u : السعة الحرارية المتعلقة بالطاقة الاهتزازية.

C_e : السعة الحرارية المتعلقة بطاقة الانتقال الإلكتروني.

بما أن انتقال الإلكترونات إلى مستويات أعلى يحدث عند درجات عالية من الحرارة (أكثر من 2000K) ومن الصعب مصادفتها لذلك سنهمل الحد الأخير من العلاقة السابقة.

في حالة الغازات أحادية الذرة لا توجد سوى حركة انتقالية وبالتالي فإن ازدياد الطاقة الحرارية الكلية نتيجة لرفع درجة الحرارة يكون نتيجة لزيادة الطاقة الحرارية الانتقالية. وحسب النظرية الكوانتية عندما ترتفع درجة الحرارة درجة مئوية واحدة فإن الطاقة الحركية الانتقالية تزداد بمقدار $\frac{3}{2}R$. وعلى هذا فإن السعة الحرارية تحت حجم ثابت لغاز وحيد الذرة لا تتعلق بدرجة الحرارة وتساوي قيمة ثابتة مقدارها $\frac{3}{2}R$ وهذا ما تؤكدته النتائج التجريبية.

تحتسب السعة الحرارية العظمى تحت حجم ثابت للجزيئات متعددة الذرات بحسب

النظرية السابقة نفسها بطريقة مشابهة فمن أجل الجزيئات ثنائية الذرة يكون

$$C_V = \frac{7}{2}R \quad \text{انظر الجدول (7-2)}$$

الجدول (2-7) السعة الحرارية تحت حجم ثابت C_v لبعض الغازات ثنائية الذرة عند درجات مختلفة من الحرارة مقدرة بوحدة J/k.mol :

الغاز	273°K	373°K	773°K	1473°K	2000°K
N_2	20,376	20,627	21,589	23,723	26,276
O_2	20,634	20,893	21,986	23,931	26,211
CO	20,878	21,129	22,007	24,058	26,359
HCl	20,920	21,300	22,845	25,648	28,870
Cl_2	24,895	26,360	28,870	29,706	30,125

يبين الجدول (2-7) أن القيم التجريبية للسعة الحرارية تحت حجم ثابت للغازات ثنائية الذرة. تقترب القيم النظرية عند الدرجات العالية من الحرارة فقط، بينما تكون في الدرجات العادية والمتوسطة أقل من القيم النظرية.

عند ازدياد درجة الحرارة فإن السعة الحرارية تحت حجم ثابت للمواد الصلبة ذات البنية الذرية البلورية تكون قريبة من القيمة $3R$ وذلك واضح حسب النظرية الحركية للغازات فالمواد الصلبة تملك ثلاث حركات اهتزازية في الاتجاهات الثلاثة طاقة كل منها تساوي RT .

تدل المعطيات التجريبية على أن هذا الاستنتاج لا ينطبق إلا على المعادن الثقيلة وعند الدرجات العادية من الحرارة.

في الدراسات النظرية يتم تحديد C_v للمواد الصلبة باستخدام قاعدة تقريبية والتي تنص على أن السعة الحرارية المولية للمواد الصلبة ذات البنية

البللورية تساوي مجموع السعات الحرارية المولية للعناصر المشكلة للمادة الصلبة.

٧-٢-٤- تطبيقات المبدأ الأول في الترموديناميك على الغازات الكاملة:

٧-٢-٤-١- مفعول جول:

درس العالم جول تغير الطاقة الداخلية لغاز، في شروط قريبة من المثالية، بتغير الحجم عند درجة حرارة ثابتة ووجد من أجل التمدد العكوس أن $\delta Q=0$ وكذلك $\delta W=0$ وبالتالي فإن $\delta U=0$ وهكذا استنتج ما يلي:
«إن الطاقة الداخلية لغاز مثالي تتعلق فقط بدرجة حرارته ولا تتعلق بحجمه أو ضغطه». أي:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0 \text{ \& } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (28-7)$$

وكذلك:

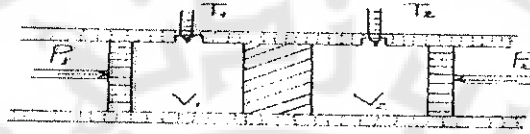
$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \text{ \& } \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (29-7)$$

٧-٢-٤-٢- مفعول جول وتومسون:

استخدم العالمان جول وتومسون الجهاز المبين بالشكل (3-7) لدراسة التأثير المتبادل بين جزيئات الغاز في جملة معزولة.

تتلخص هذه الطريقة بقياس التغير الذي يطرأ على درجة حرارة الغاز في جملة معزولة وذلك عند إرغامه على المرور عبر حاجز مسامي من أسطوانة A ذات ضغط ثابت P_1 إلى أسطوانة ثانية B ذات ضغط ثابت P_2 . عند مرور الغاز ببطء

شديد عبر الحاجز المسامي فإنه يتلقى عملاً في الجزء A ويعطي عملاً في الجزء B وبالتالي فإن العمل الكلي:



شكل (3-7)

جهاز جول وتومسون لدراسة التأثير المتبادل بين جزيئات الغاز في جملة معزولة

$$W = W_1 + W_2 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

حسب المبدأ الأول في الترموديناميك

$$\Delta U = Q + W$$

وبما أن الجملة معزولة فإن $Q = 0$

$$\Delta U = W \Rightarrow U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$$

$$H_2 = H_1 \Rightarrow \Delta H = 0$$

أي أن التجربة قد تمت بثبات الإنتالبية.

بين العالمين جول وتومسون اعتماداً على تجربتهما العلاقة بين قوى التأثير المتبادل بين جزيئات الغاز وتغير درجة حرارته عند انفلاته ومن أجل ذلك أخذنا التفاضل التام للإنتالبية كتابع للمتغيرين P و T .

$$H = f(P, T) = 0$$

$$\partial H = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = 0$$

من العلاقة (20-7)

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

بالتعويض :

$$C_P \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_T dP = 0$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = -C_P dT \Rightarrow dT = -\frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = -\frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$$

يرمز للكمية $\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$ بالرمز $\mu_{j,t}$ وتدعى معامل جول تومسون.

$$\mu_{j,t} = -\frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \quad (30-7)$$

يساوي معامل جول تومسون الصفر من أجل الغازات المثالية أما في الغازات الحقيقية فيمكن أن يأخذ قيمة سالبة أو موجبة وتعني القيمة الموجبة لمعامل جول تومسون أن الغاز يبرد عند تمدده أما القيمة السالبة فتعني أن الغاز يسخن عند تمدده.

في الغازات الحقيقية يؤدي التأثير المتبادل بين جزيئات الغاز دوراً مهماً في تحديد علاقة التمدد بدرجة الحرارة، فإذا كانت قوى التجاذب هي المهيمنة فسيصرف جزء من الطاقة الحركية عند التمدد للتغلب على هذه القوى مما يؤدي إلى انخفاض درجة الحرارة وبالعكس إذا كانت قوى التنافر هي المسيطرة فعند التمدد سيتحول جزء من طاقة التنافر إلى طاقة حركية مما يؤدي إلى ارتفاع درجة حرارة الغاز.

٧-٢-٤-٣- العلاقة ما بين C_p و C_v لغاز مثالي:

يتم حساب C_v نظرياً إذا تمكنا من حساب C_p تجريبياً ولذلك من المهم معرفة الفرق $C_p - C_v$.

لنأخذ التفاضل الجزئي للإنتالبية $H = U + PV$ بالنسبة لدرجة الحرارة وذلك من أجل مول واحد.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (31-7)$$

ب طرح (19-7) من (18-7) ينتج

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

بتعويض $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ بقيمتها من العلاقة (31-7) ينتج

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

إن الفرق بين الحدين الأول والثالث في العلاقة الأخيرة يساوي الصفر وذلك لأنه حسب مفعول جول فإن الطاقة الداخلية لا تتأثر بحجم الغاز أو ضغطه. ومنه نجد أن:

$$C_p - C_v = P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (32-7)$$

هذه العلاقة صحيحة من أجل جميع الأجسام ولكن عادة ما يهمل هذا الفرق بالنسبة للجوامد والسوائل وذلك لأن الحجم يتغير بشكل ضئيل مع تغير درجة الحرارة وبالتالي يكون C_p مساوياً تقريباً لـ C_v . أما بالنسبة للغازات فالأمر

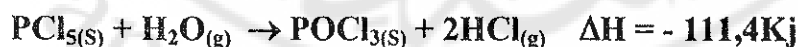
٧-٢-٧ - حرارة التفاعلات الكيميائية:

حرارة التفاعل الكيميائي هي كمية الحرارة التي تمتصها أو تعطيها الجملة في تفاعل تام لا عكوس وذلك عندما لا تقوم الجملة بأي عمل سوى العمل الميكانيكي وتكون درجة حرارة المواد الناتجة عن التفاعل والمواد الداخلة في التفاعل ثابتة طوال فترة التفاعل.

لا تعد حرارة التفاعل في الحالة العامة تابع حالة وذلك لأن قيمتها تعتمد على الطريق المسلوك في أثناء حدوث العملية الترموديناميكية. ولكن هناك حالات لا تعتمد فيها حرارة التفاعل على الطريق المسلوك مثل العمليات التي تتم بثبات الحجم أو بثبات الضغط ففي الحالة الأولى تكون حرارة التفاعل مساوية تغير الطاقة الداخلية وفي الحالة الثانية تكون مساوية تغير الإنتالبية.

نعطي اصطلاحاً حرارة التفاعل الإشارة السالبة إذا ترافق التفاعل الكيميائي بانتشار كمية من الحرارة ويسمى عندئذ التفاعل الناشر للحرارة، أما إذا ترافق حدوث التفاعل الكيميائي بامتصاص كمية من الحرارة من الوسط الخارجي فيسمى التفاعل الماص للحرارة وتأخذ عندئذ حرارة التفاعل الإشارة الموجبة.

بما أن أغلب التفاعلات الكيميائية تتم تحت ضغط خارجي ثابت فقد اصطلح على التعبير عن حرارة التفاعلات تحت ضغط ثابت بالرمز ΔH وسميت التالبية التفاعل. مثال:



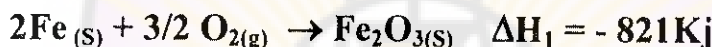
تعني كتابة التفاعل الكيميائي بهذا الشكل أنه عندما يتفاعل مول واحد من PCl_5 الصلب مع مول واحد من الماء في الحالة الغازية (بخار الماء) ينتج مول

واحد من POCl_3 في الحالة الصلبة ومولان من غاز كلوريد الهيدروجين وبترافق ذلك بنشر كمية من الحرارة تحت ضغط ثابت تساوي $-111,4\text{Kj}$.

٧-٢-٨ - قانون هس:

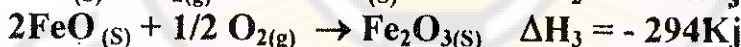
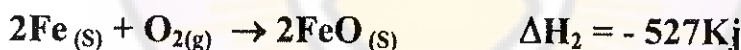
قبل أن يصاغ المبدأ الأول في الترموديناميك وتحديدًا في عام 1940 اقترح العالم هس قانون ثبات مجموع الحرارة والذي ينص على أن حرارات التفاعل (ΔH) و (ΔU) تكون مستقلة عن الطريق المسلك وتعتمد فقط على الحالتين البدائية والنهائية. كما نلاحظ فإن هذا القانون ما هو إلا تطبيق مباشر للمبدأ الأول في الترموديناميك. بمعنى آخر فإن حرارة التفاعل الكيميائي ستكون هي نفسها فيما لو تم التفاعل بمرحلة واحدة أو بمراحل متعددة. لنوضح ذلك بدراسة تفاعل محدد:

ليكن لدينا تفاعل أكسدة الحديد للحصول على أكسيد الحديد III:



يمكن حدوث هذا التفاعل بطريقة أخرى حيث يمكن أن يمر بمرحلة وسطية وهي

تشكل أكسيد الحديد II:



باستخدام قانون هس يمكن تحديد حرارة تفاعل لأي تفاعل كيميائي إذا عرفنا حرارات التفاعل للتفاعلات الأخرى ويتم ذلك بإجراء حساب جبري للمواد وحرارات التفاعل.

فمثلاً بالنسبة للمثال السابق نلاحظ أن جمع المعادلة الثانية مع المعادلة الثالثة سينتج المعادلة الأولى وكذلك فإن جمع حراري التفاعل للمعادلتين الثانية والثالثة سيعطي حرارة التفاعل للمعادلة الأولى.

٧-٢-٩- العلاقة ما بين ΔU و ΔH للتفاعلات الكيميائية:

وجدنا عند دراسة المبدأ الأول في الترموديناميك أن Q_p و $Q_v = \Delta U$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \text{ ومن تعريف الإنتالبية بثبات الضغط}$$

نلاحظ أن ΔU تختلف عن ΔH بمقدار محدد هو تغير الحجم الذي يتم عند ضغط ثابت إذا كانت المواد الداخلة والناجمة عن التفاعل مواد صلبة أو سائلة فالتغير في الحجم سيكون ضئيلاً بحيث يمكن إهماله وبالتالي فإن:

$$\Delta H \approx \Delta U$$

أما في حالة حدوث التفاعل بمشاركة الغازات فعندئذ لا يمكن إهمال التغير في الحجم وبالتالي فإن ΔH ستختلف عن ΔU بالمقدار $P\Delta V$ وإذا افترضنا أن الغازات المشاركة هي غازات مثالية فإنه حسب القانون العام للغازات:

$$P\Delta V = \Delta nRT$$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$

$$Q_p = Q_v + \Delta n RT \quad \text{أو : (40-7)}$$

حيث : Δn هو الفرق بين n_2 عدد المولات الغازية الناتجة و n_1 عدد المولات الغازية الداخلة في التفاعل.

اعتماداً على العلاقة (40-7) يمكن حساب إنتالبية التفاعل الكيميائي إذا كان معلوماً الأثر الحراري للتفاعل تحت حجم ثابت والعكس صحيح أيضاً.

٧-٢-١٠- حرارة التفاعل في العمليات المختلفة:

٧-٢-١٠-١- حرارة التشكل القياسية :

حرارة التشكل القياسية هي كمية الحرارة لتشكيل مول واحد من مادة ما وذلك انطلاقاً من العناصر البسيطة المشكلة لها وذلك عند الشرط القياسي (1atm) وبشرط أن تكون جميع المواد في حالتها القياسية الثابتة.

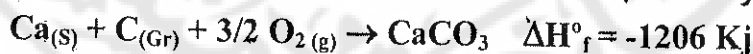
يقصد بالحالة الثابتة للعناصر الحالة التي توجد فيها العناصر في الطبيعة عند الشروط المعطاة فعند الضغط 1atm ودرجة الحرارة 298°C مثلاً تكون الحالة الثابتة للأكسجين هي الحالة الغازية وللزئبق هي الحالة السائلة وللبيود هي الحالة الصلبة. أما إذا وجدت عدة أشكال تأصلية للعنصر فالحالة الثابتة هي الحالة التي توافق الشكل التأصيلي الأكثر ثباتاً فالحالة الثابتة للكربون هي الغرافيت وللكبريت هي الكبريت ذو الشكل المعيني.

تكون حرارة تشكل العناصر في حالتها القياسية الثابتة مساوية الصفر ولذلك فإن حرارة تشكل مركب ما من عناصره في حالتها القياسية الثابتة هي نفسها حرارة التفاعل.

يرمز لحرارة التشكل القياسية بالرمز ΔH_f° حيث يشير الرمز o إلى الشرط القياسي أما الدليل السفلي f فيشير إلى كلمة تشكل وعند قياس حرارة التفاعل عند درجة معينة من الحرارة مثل 298°K فإنها تضاف إلى الدليل السفلي.

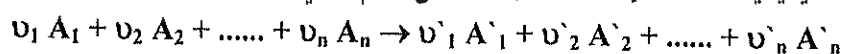
مثال:

حرارة تشكل كربونات الكالسيوم القياسية هي نفسها حرارة تفاعل الكالسيوم الصلب مع الكربون ذي الشكل الغرافيتي مع غاز الأكسجين عند الضغط 1atm وذلك حسب المعادلة:



لا يمكن قياس انتاليات تشكل معظم المركبات بطريقة مباشرة ولذلك تحسب بمساعدة قانون هس من معطيات تفاعلات قابلة للقياس.

توجد في الملحقين 1 و2 درجات التشكل القياسية لبعض المواد عند الدرجة 298°K. اعتماداً على درجات التشكل يمكن حساب حرارة التفاعلات الكيميائية المختلفة فإذا كان لدينا التفاعل العام التالي:



تتألف حرارة المحلل المواد الصلبة البلورية بشكل أساسي من مجموع قيمتين، تمثل القيمة الأولى حرارة تحطم الشبكة البلورية بينما تمثل القيمة الثانية حرارة إماهة الشوارد في المحلول بواسطة جزيئات المحل.

يتطلب تحطم الشبكة البلورية صرف مقدار معين من الحرارة بينما تترافق عملية الإماهة بتحرر كمية من الحرارة ولذلك فإن حرارة الانحلال يمكن أن تكون سالبة أو موجبة فمثلاً عند المحلل مول واحد من $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ في ثمانية مولات ماء يمتص كمية من الحرارة مقدارها $3,35\text{kJ}$ أما عند المحلل الكمية نفسها السابقة في 12 مولاً من الماء فتكون حرارة الانحلال مساوية للصفر وعند انحلاله في كمية كبيرة جداً من الماء فتحرر كمية من الحرارة مقدارها 17.67kJ . تسمى حرارة الانحلال في الحالتين الأولى والثانية حرارة الانحلال التكاملية وفي الحالة الثالثة حرارة الانحلال التفاضلية.

٧-٢-١٠-٤- حرارة التفاعل في المحاليل الشاردية :

لا تظهر التأثيرات الحرارية عند مزج المحاليل الشاردية إلا إذا تم حدوث تفاعل بين المحلولين (مثل تفاعلات الترسيب وتشكيل المعقدات والتعديل... الخ).

إن أشهر مثال على مثل هذه التفاعلات هي حرارة التعديل الناتجة عن تفاعل تعديل حمض بأناس أو بالعكس. لقد دلت التجارب على أنه عند تفاعل مكافئ غرامي واحد من حمض قوي مع كمية مكافئة من أساس قوي في المحاليل الممددة تتحرر كمية ثابتة من الحرارة مقدارها 55.9kJ/mol وذلك عند درجة الحرارة 298°K .

إن الكمية الثابتة لحرارة تعديل الحموض القوية بالأسس القوية والمتشردة بشكل كلي في المحلول المائي الممدد تكون نتيجة لتشكيل الماء السائل:



بمعنى آخر فإن حرارة التعديل هي كمية الحرارة المرافقة لتفاعل تشكل مول واحد من الماء السائل وذلك انطلاقاً من شوارد الهيدرونيوم وشوارد الهيدروكسيل. تترافق تفاعلات تعديل الحموض القوية بالأسس الضعيفة والحموض الضعيفة بالأسس القوية وكذلك الحموض الضعيفة بالأسس الضعيفة بتفاعل تشرّد الحمض أو الأساس الضعيف لذلك فإن حرارة التعديل في مثل هذه الحالات تكون مؤلفة من حدين، الحد الأول عبارة عن حرارة تشكل الماء السائل من الشوارد الموافقة والحد الثاني عبارة عن حرارة تشرّد الإلكتروليت الضعيف.

مثال:

تفاعل تعديل حمض سيانيد الهيدروجين HCN بمحلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH يترافق بنشر كمية من الحرارة مقدارها $-10,29 \text{ kJ/mol}$ وبالتالي فإن حرارة تشرّد حمض سيانيد الهيدروجين هي $+45,61 \text{ kJ/mol}$.

٧-٢-١- إنتالبية الرابطة وطاقة الرابطة :

إنتالبية الرابطة الكيميائية هي بالتحديد تزايد إنتالبية مول واحد من المادة المدروسة عند تحطيم هذه الرابطة في كل الجزيئات المكونة لهذا المول. عادة ما تحدد إنتالبية الرابطة للجزيئات الثنائية بطريقة مباشرة أما في حالة الجزيئات المعقدة فيتم اللجوء إلى الطرائق غير المباشرة مثل استخدام الطيوف أو قانون هس.

تساوي طاقة الرابطة إنتالبيتها مأخوذة عند درجة الصفر المطلق أما عند درجات الحرارة الأعلى فتختلف عنها بمقدار الإنتالبية الحرارية $T\Delta C_p$. وذلك حسب قانون كيرشوف الذي سندرسه لاحقاً. تبين التجارب أن الفارق بين إنتالبية الرابطة وطاقتها صغير جداً ولذلك كثيراً ما يخلط بينهما.

تكون حرارة التفاعل مساوية مجموع طاقات الروابط المتحطمة مطروحاً منها مجموع طاقات الروابط المتشكلة.

مثال:

احسب حرارة التفاعل التالي:



إذا كانت طاقة الروابط C-H و C-Cl و Cl-C و H-Cl هي على الترتيب: 462,8 و 250,2 و 730 و 445,2 كيلو جول.

الحل:

يتضح من معادلة التفاعل أن الروابط المتفككة هي C-H و Cl-Cl بينما تتشكل روابط من النوع C-Cl ورابطة من النوع H-Cl لذلك فإن حرارة التفاعل القياسية هي:

$$\Delta H^\circ_r = 462,8 + 250,2 - 370 - 445,2$$

$$\Delta H^\circ_r = -102,2 \text{ kJ}$$

٧-٢-١٢ - الطرق التقريبية لحساب حرارة التشكل :

كما هو معروف فإن قيم حرارات التشكل لأغلب المواد توجد في جداول لسهولة الاستفادة منها ولكن في حال عدم وجود قيمة محددة لمركب ما في هذه الجداول يتم اللجوء إلى طرائق تقريبية لحساب حرارة التشكل.

يتم حساب حرارة التشكل للمركبات العضوية اعتماداً على طاقات الروابط المشكلة للمركب المدروس، ويتم ذلك بتجزئة المركبات العضوية ذهنياً إلى ذرات في الحالة الغازية وبعدئذ يتم تشكيل المركب المطلوب.

عند تحطيم الروابط يتم صرف مقدار معين من الحرارة وبالعكس عند تشكيل المركب العضوي يتم كسب مقدار آخر من الحرارة وبالتالي فإن حرارة تشكّل المركب المدروس هي الفرق بين القيمتين السابقتين.

عند استخدام هذه الطريقة نفترض أن طاقة الروابط بين ذرتين مثل C-C أو C=C أو O-H ... الخ هي واحدة في مختلف المركبات العضوية.

يتم حساب طاقة التشكل في الحالة الغازية لأي مركب عضوي بالعلاقة:

$$\Delta H_f = \sum v_1 \Sigma_1 + v_c Q_c - \sum v_2 \Sigma_2$$

حيث: ΔH_f حرارة التشكل.

$\sum v_1 \Sigma_1$: مجموع طاقات الروابط في جزيئات المادة المتفاعلة.

$v_c Q_c$: حرارة تصعد v_c مول من الغرافيت.

$\sum v_2 \Sigma_2$: مجموع طاقات الروابط في المركب المدروس.

تعطي هذه الطريقة نتائج مقبولة عند استخدامها على المركبات السلسلية والمفتوحة ولكن استخدامها في المركبات العطرية والحلقية غير المتجانسة يعطي نتائج بعيدة عن الواقع.

من الطرائق الأخرى المستخدمة لحساب حرارة التشكل القياسية يمكن أن نذكر طريقة المقارنة التحليلية حيث يتم في هذه الطريقة اختيار سلسلة من المركبات المشابهة للمركب المدروس من حيث الخواص ورسم العلاقة بين حرارات التشكل القياسية لها واستنتاج القيمة المجهولة. لنوضح ذلك بمثال معين.

لحساب حرارة تشكّل بروميد المغنيزيوم في الحالة الغازية نقوم باستخراج قيم حرارات التشكّل لكلوريدات وبروميديات الباريوم والكالسيوم والستريوم والباريوم وكذلك حرارة تشكّل كلوريد المغنيزيوم من الجداول ونرسم خطأ بيانياً نضع فيه قيم كلوريدات المعادن على محور وبروميديات المعادن على المحور الآخر فنحصل على خط مستقيم. انظر الشكل (4-7).

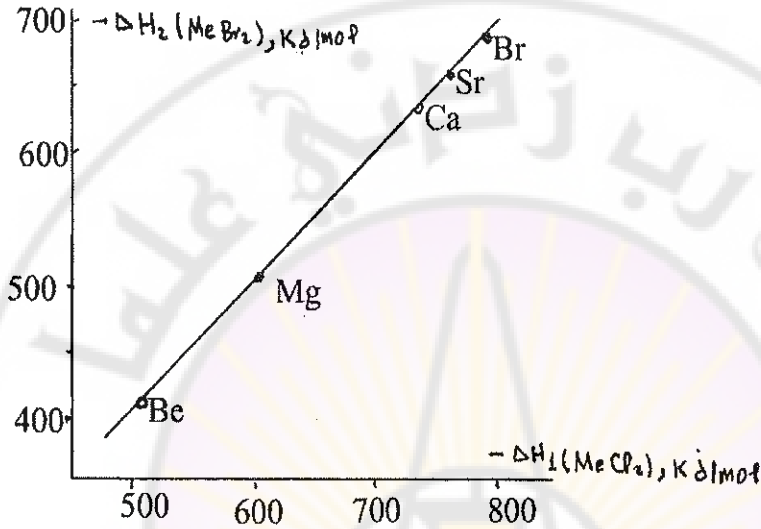
هذا الخط المستقيم يحقق المعادلة: $\Delta H_{f2} = a \Delta H_{f1} + b$

حيث:

ΔH_{f2} حرارة تشكّل بروميديات المعادن.

ΔH_{f1} حرارة تشكّل كلوريدات المعادن.

$b = 190$, $a = 1,1$ معاملات تجريبية يمكن حسابها.



الشكل (4-7)

حساب حرارة التشكل لبروميد المغنيزيوم اعتماداً على الطريقة التحليلية تعطي هذه الطريقة نتائج قريبة جداً من القيم العملية ولكن صعوبتها تتلخص في إيجاد حرارات تشكل قياسية لسلسلة من المواد متشابهة الخواص.

٧-٢-١٣ - العلاقة ما بين حرارة التفاعل ودرجة الحرارة - معادلة كيرشوف :

لندرس العلاقة ما بين حرارة التفاعل الكيميائي ودرجة الحرارة عند ضغط ثابت. ليكن لدينا التفاعل العام من الشكل التالي:



تعطي التالبيه هذا التفاعل بالشكل:

$$\Delta H_r = \nu_c H_C + \nu_d H_D - \nu_a H_A - \nu_b H_B$$

بمفاضلة هذه العلاقة بالنسبة لدرجة الحرارة تحت ضغط ثابت ينتج:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_P = \nu_c \left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_P + \nu_d \left(\frac{\partial H_d}{\partial T}\right)_P - \nu_a \left(\frac{\partial H_a}{\partial T}\right)_P - \nu_b \left(\frac{\partial H_b}{\partial T}\right)_P$$

ولكن نحن نعلم أن:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

بالتعويض ينتج:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_P = \nu_c C_{p,c} + \nu_d C_{p,d} - \nu_a C_{p,a} - \nu_b C_{p,b}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_P = \Delta C_{p,r} \quad (43-7)$$

وبشكل مشابه يمكن الوصول إلى العلاقة:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_V = \Delta C_{v,r} \quad (44-7)$$

بمساعدة العلاقة (43-7) يمكن تحديد علاقة حرارة التفاعل الكيميائي بدرجة

الحرارة بثبات الضغط عبر ΔC_p التفاعل الكيميائي:

$$1- \Delta C_p > 0 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_P > 0 \text{ ازدياد درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة حرارة}$$

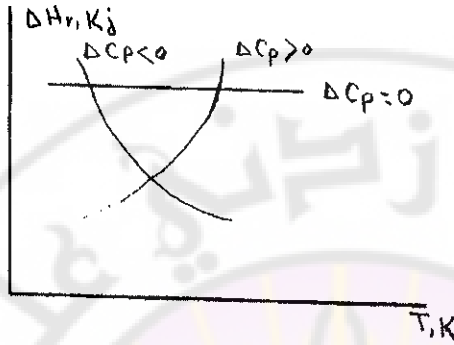
التفاعل.

$$2- \Delta C_p < 0 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_P < 0 \text{ ازدياد درجة الحرارة يؤدي إلى إنقاص حرارة}$$

التفاعل.

$$3- \Delta C_p = 0 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_P = 0 \text{ حرارة التفاعل لا تتعلق بدرجة الحرارة.}$$

يمكن تمثيل الحالات السابقة بالشكل:



الشكل (5-7)

العلاقة ما بين حرارة التفاعل الكيميائي ودرجة الحرارة
من العلاقة (43-7) يمكن أن نكتب:

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

وبمكاملة هذه العلاقة ينتج:

$$\Delta H_{r, T_2} = \Delta H_{r, T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT \quad (45-7)$$

تستخدم العلاقة (45-7) لحساب حرارة التفاعل الكيميائي عند درجات حرارة محددة ومن أجل ذلك لابد من معرفة علاقة السعة الحرارية تحت ضغط ثابت بدرجة الحرارة.

في حال كانت السعة الحرارية ثابتة في المجال المدروس من درجات الحرارة أي:

$$\Delta C_p = a = \text{Const}$$

عندئذ فإن العلاقة (45-7) تأخذ الشكل:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + a (T_2 - T_1) \quad (46-7)$$

٧-٣- المبدأ الثاني والثالث في الترموديناميك

يسمح المبدأ الأول في الترموديناميك بإيجاد الحلول المناسبة لكثير من المسائل الكيميائية والكيميائية التكنولوجية المرتبطة بتحديد الحرارة والعمل في مختلف العمليات الكيميائية والفيزيائية غير أنه لا يستطيع أن يجزم بمعلومات كثيرة مهمة مثل الجهة التي سيسلكها التفاعل أو نسب المواد المتفاعلة والمواد الناتجة لحظة التوازن أو تأثير درجة الحرارة والضغط في التفاعل الكيميائي... الخ. لذلك كان لابد من إيجاد مبدأ جديد في الترموديناميك يساعد في تحديد تلقائية أو عدم تلقائية التحولات الكيميائية والكيميائية الفيزيائية في الجملة الترموديناميكية. سمي هذا المبدأ المبدأ الثاني في الترموديناميك.

٧-٣-١- المبدأ الثاني في الترموديناميك - الإنتروبية :

يعد المبدأ الثاني في الترموديناميك، شأنه شأن المبدأ الأول، مسلمة أثبتتها التجارب عبر الزمن وهناك عدة صيغ له مثل:

- لا يمكن القيام بمجموعة من العمليات الترموديناميكية تكون نتيجتها الوحيدة، انتقال الحرارة من الأجسام الأبرد إلى الأجسام الأسخن (كلاوزيوس).

- لا يمكن صنع آلة تستطيع تحويل الحرارة الممتصة من الوسط الخارجي إلى عمل دون إعطاء جزء من هذه الحرارة إلى جسم بارد (أوستفالد).

- لا يمكن القيام بمجموعة من العمليات الترموديناميكية تكون نتيجتها الوحيدة تحويل الحرارة إلى عمل (تومسون).

- من المستحيل بناء آلة تعمل في دورة كاملة ولا ينتج عنها أي تغير سوى رفع ثقل وتبريد المُنْبَع (ماكس بلانك).

تعد هذه
أن مرد
المنبعين

بتوحيد هذه العلاقة مع المبدأ الأول في الترموديناميك ينتج:

$$Tds \geq dU - \delta W \quad (58-7)$$

٧-٣-١-٢- تغير الإنتروبية في العمليات الانعكاسية للغازات المثالية:

في العمليات الانعكاسية التي يكون فيها عمل الضغط هو العمل الوحيد يمكن أن نكتب اعتماداً على العلاقة (58-7):

$$ds = \frac{dU + PdV}{T}$$

وباستبدال dU بما يساويها من العلاقة $dU = n C_V dT$ نحصل على:

$$ds = \frac{nC_V dT}{T} + \frac{PdV}{T}$$

وباستخدام العلاقة العامة للغازات نستطيع أن نكتب :

$$ds = \frac{nC_V dT}{T} + nR \frac{dV}{T}$$

بمكاملة هذه العلاقة تكاملاً محدوداً نحصل على:

$$\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} nC_V \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

وفي حال ثبات C_V في المجال المحدد من درجات الحرارة:

$$\Delta s = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (59-7)$$

تربط هذه العلاقة بين تغير الإنتروبية وتغير كل من الحرارة والحجم بالنسبة للغاز المثالي.

من العلاقة (59-7) يمكن التوصل إلى علاقة تربط بين تغير الإنتروبية وتغير كل من درجة الحرارة والحجم:

$$\Delta s = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (60-7)$$

تستخدم العلاقتان الأخيرتان لحساب تغير الإنتروبية في حالة الغازات المثالية عند تعرضها لعمليات انعكاسية. وفي حال ثبات درجة الحرارة تأخذ الشكل:

$$\Delta s = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (61-7)$$

في حال ثبات الحجم تأخذ العلاقة (59-7) الشكل:

$$\Delta s = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (62-7)$$

في حال ثبات الضغط تأخذ العلاقة (60-7) الشكل:

$$\Delta s = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (63-7)$$

تستخدم العلاقتان (62-7) و (63-7) للغازات المثالية كما يمكن أن تستخدم للأجسام الصلبة في حال ثبات السعة الحرارية في المجال المدروس من درجات الحرارة.

مثال:

مولان من غاز مثالي عند الضغط 1atm ودرجة الحرارة 300°k أخضعاً للتحويلات التالية:

1 - زيادة الضغط عند درجة حرارة ثابتة حتى 2atm.

2 - رفع درجة الحرارة عند ضغط ثابت حتى 400°k.

3 - إعادة الغاز إلى حالته الابتدائية.

المطلوب حساب ΔU و ΔS لكل عملية علماً بأن السعة الحرارية تحت حجم ثابت تساوي 12.5 j/mol.k.

الحل:

$$\Delta U_1 = 0$$

$$\Delta U_2 = n C_V (T_2 - T_1) = 2 \times 12,5 (400 - 300)$$

$$\Delta U_2 = 2500 \text{ J}$$

$$\Delta U_3 = n C_V (T_1 - T_2) = -2500 \text{ J}$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 = 0$$

$$\Delta s_1 = n R \ln \frac{P_1}{P_2} = 2 \times 8,314 \ln \frac{1}{2} = -11,526 \text{ J}$$

$$\Delta s_2 = n C_P \ln \frac{T_2}{T_1} = 2 (12,5 + 8,314) \ln \frac{400}{300} = 11,976 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \Delta s_3 &= n R \ln \frac{P_2}{P_1} + n C_P \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= 2 \times 8,314 \ln \frac{2}{1} + 2 (12,5 + 8,314) \ln \frac{300}{400} \end{aligned}$$

$$\Delta s_3 = -0,45 \text{ J}$$

$$\Delta s = \Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3 = 0$$

كما هو ملاحظ فإن كلاً من U و S قد عادا إلى حالتها البدائية بنتيجة الدورة المغلقة وذلك لأنهما تابعا حالة.

مثال:

احسب تغير الإنتروبية الموافق لمزج مول واحد من غاز الآزوت مع ثلاثة مولات من غاز الأكسجين عند درجة حرارة وضغط ثابتين، علماً أنه يمكن افتراض الغازين مثاليين.

الحل:

يكون تغير الإنتروبية للمزيج الغازي عبارة عن مجموع تغييري الإنتروبية لكل من الغازين المشاركين في عملية المزج.

بما أن درجة الحرارة والضغط بقيا ثابتين خلال العملية فسوف يتناسب حجم كل من الغازين وكذلك حجم المزيج الغازي مع عدد المولات أي أنه إذا كان حجم غاز الآزوت 1V فسيكون حجم غاز الأكسجين 3V وحجم المزيج الغازي 4V.

$$\Delta S_{N_2} = n_{N_2} R \ln \frac{4V}{V} = 1 \times 8,314 \ln 4 = 11,526 \text{ j}$$

$$\Delta S_{O_2} = n_{O_2} R \ln \frac{4V}{3V} = 3 \times 8,314 \ln \frac{4}{3} = 7,175 \text{ j}$$

$$\Delta S = \Delta S_{N_2} + \Delta S_{O_2} = 18,701 \text{ j}$$

٧-٣-١-٣- تغير الإنتروبية في التحولات الطورية :

المقصود بالتحولات الطورية عمليات مثل الانصهار والتبلور والتبخر والتكثف... الخ. مثل هذه العمليات تتم عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين فإذا تمت العملية بشكل متوازن فإنه يمكن أن نكتب:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dH$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H_T}{T} \quad (64-7)$$

مثال:

احسب تغير الإنتروبية لتحول مول واحد من الماء السائل عند الدرجة 5°C إلى جليد عند الدرجة 5°C - علماً بأن حرارة الانصهار المولية للجليد عند الشروط النظامية تساوي 6 kJ/mol وأن السعة الحرارية للماء السائل هي 75,3 J/mol.k وللجليد 37,65 J/mol.k.

الحل:

إن العملية الحاصلة غير متوازنة ولذلك نقسمها إلى مجموعة من العمليات المتوازنة:

- 1 - تبريد الماء السائل من الدرجة 5°C إلى الدرجة 0°C بشكل متوازن.
- 2 - تجميد الماء السائل عند درجة الحرارة 0°C وتحت الضغط الجوي النظامي.

3 - تبريد الجليد من الدرجة 0°C إلى الدرجة -5°C بشكل متوازن.

وبالتالي فإن الإنتروبية هي عبارة عن مجموع الإنتروبيات للمراحل الثلاث السابقة:

$$\Delta s = S_1 + S_2 + S_3$$

$$\Delta s = C_{P(\text{H}_2\text{O})\text{L}} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta H_{\text{T}}}{T} + C_{P(\text{H}_2\text{O})\text{S}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

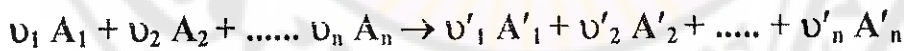
$$\Delta s = 75.3 \ln \frac{273}{278} + \frac{-6000}{273} + 37.65 \ln \frac{268}{273}$$

$$\Delta s = -24,041 \text{ j/mol.k}$$

٧-٣-١-٤ - تغير الإنتروبية في التفاعلات الكيميائية:

اعتماداً على قيم الإنتروبية للمواد الداخلة والناجمة عن التفاعل الكيميائي يمكن

حساب إنتروبية التفاعلات المختلفة. فإذا كان لدينا التفاعل العام التالي:



فإن إنتروبية التفاعل القياسية تعطى بالعلاقة:

$$\Delta S_{\text{r},298}^{\circ} = \sum \nu'_i S_{298}^{\circ}(A'_i) - \sum \nu_i S_{298}^{\circ}(A_i)$$

٧-٣-٢ - استخدامات الإنتروبية في الكيمياء الفيزيائية:

آ - تستخدم الإنتروبية لتحديد إمكان واتجاه وحدود جريان التحولات الكيميائية والفيزيائية في الجمل المعزولة.

في مثل هذه الجمل يكون $\delta Q=0$ وبالتالي فإنه حسب (7-57) يكون:

$$(dS)_{U,V} \geq 0$$

أو :

$$\Delta s \geq 0$$

من هنا ينتج بأنه في الجمل المعزولة التي لا تتلقى أي طاقة من الخارج فإن التحولات الممكنة هي التحولات التي تتوافق بزيادة في الإنتروبية.

من الواضح أن العملية المترافقة بزيادة في الإنتروبية تستمر بالجريان حتى بلوغ التوازن والتي تتميز ببلوغ قيمة عظمى بالإنتروبية. أي:

$$S = S_{max}$$

أو :

$$\Delta s = 0$$

ب - تستخدم الإنتروبية لقياس مدى عشوائية الجملة.

من (7-64) ينتج أنه إذا كان $\Delta H_T > 0$ فإن $\Delta s > 0$ أي أن زيادة قيمة الإنتروبية مرتبط بزيادة الحركة الحرارية العشوائية للجملة والنتيجة عن زيادة الطاقة الحرارية بمعنى أنه كلما زادت إنتروبية الجملة زادت عشوائيتها والعكس صحيح.

$$\Delta H = T\Delta s \Rightarrow TS_2 - TS_1 = H_2 - H_1$$

$$TS = H$$

أو بشكل عام :

كلما كانت الإنتروبية أكبر كان H أكبر وكلما ازدادت قيمة H ازدادت الحركة العشوائية للجزيئات وأصبحت الجملة أقل قدرة على العمل. لذلك فإن الإنتروبية تصف ذلك الجزء من الطاقة TS الذي لا يتحول إلى عمل.

ج - تستخدم الإنتروبية لتعيين مدى احتمالية وجود الجملة في حالة محددة وذلك اعتماداً على الطابع الإحصائي للقانون الثاني في الترموديناميك.

لا تقوم بها .

بول تلقائي لا

أن يترافق ها

س:

رة ويرمز له

PdV

PdV

انعكاسية يصيب

/

قيس كل الأ

بع جيس هو

اميكية.

وديناميكية في

كانيكي فإنه :

العملية عكوه

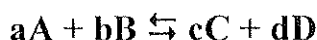
أصغرياً.

عملية تلقائية

< 0

عملية تلقائية :

ليكن لدينا التفاعل الكيميائي من الشكل:



بفرض أن المواد الداخلة و الناتجة عن التفاعل هي مواد غازية وبفرض أن درجة الحرارة ثابتة اعتماداً على العلاقة (95-7) نستطيع أن نكتب:

$$\Delta G_r = cG_{f,c} + dG_{f,d} - aG_{f,A} - bG_{f,B} \quad (97-7)$$

من العلاقة (88-7) ينتج:

$$G_2 - G_1 = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

إذا كانت الحالة 1: تتم عند الضغط الجوي النظامي فإن G_1 تصبح G° و $P_1 = 1$ عندئذ بشكل عام.

$$G = G^\circ + RT \ln P$$

بتعويض (97-7) في (96-7) ينتج:

$$\Delta G_r = cG_{f,C}^\circ + dG_{f,D}^\circ - aG_{f,A}^\circ - bG_{f,B}^\circ + RT [c \ln P_C + d \ln P_D - a \ln P_A - b \ln P_B]$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

وبفرض أن الحالة النهائية التي توصلنا إليها هي حالة التوازن عندئذ فإن $\Delta G_r = 0$ ويصبح الكسر في العلاقة السابقة معبراً عن ثابت التوازن بدلالة الضغوط الجزئية أي:

$$\Delta G_r^\circ = - RT \ln K_p \quad (98-7)$$

بشكل مشابه نحصل على علاقة تحوي ثابت التوازن بدلالة التراكيز:

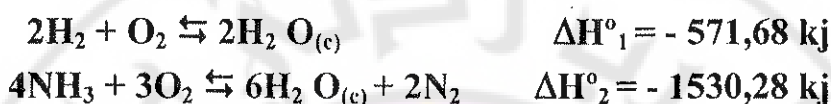
$$\Delta A^\circ_r = - RT \ln K_c \quad (99-7)$$

تدعى العلاقتان الأخيرتان بعلاقتي فانت هوف.

مسائل على بحث الترموديناميك

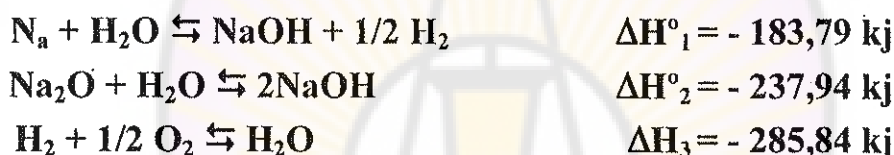
– المسألة الأولى:

احسب حرارة تشكل غاز النشادر انطلاقاً من مواده الأولية البسيطة عند الشرط القياسي ودرجة الحرارة 298°K وذلك اعتماداً على حرارة التفاعلين التاليين:



– المسألة الثانية:

احسب حرارة تشكل أكسيد الصوديوم من مواده الأولية البسيطة عند الشرط القياسي ودرجة الحرارة 298°K وذلك اعتماداً على حرارة التفاعلات التالية:



– المسألة الثالثة:

احسب تغير الإنتالبية الموافق لتسخين مول واحد من AgCl الصلب من الدرجة 298°K حتى الدرجة 1000°K عند الشرط القياسي. إذا علمت أن كلوريد الفضة ينصهر عند الدرجة 728°K وأن حرارة الانصهار عند هذه الشروط تساوي $13,21 \text{ kJ/mol}$ و C_p° لكلوريد الفضة السائل ثابتة وتساوي $66,99 \text{ J/mol.K}$. أما السعة الحرارية الوسطية لكلوريد الفضة الصلب في مجال درجات الحرارة من 298°K وحتى 728°K فتساوي $50,8 \text{ J/K.mol}$.

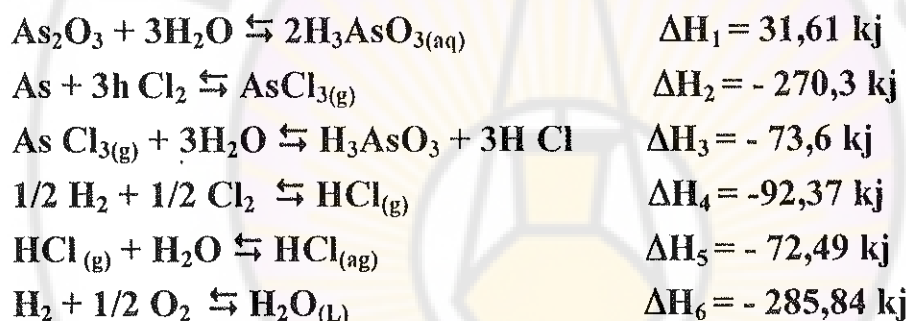
– المسألة الرابعة:

احسب تغير الإنتالبية المرافق عند تسخين 2kgr من SiO₂ من 298°k وحتى 800°k، إذا كانت علاقة السعة الحرارية تحت ضغط ثابت بدرجة الحرارة تعطي بالشكل:

$$C_p^o = 46,94 + 34,31 \cdot 10^{-3} T - 11,3 \cdot 10^{-5} T^2$$

– المسألة الخامسة:

احسب حرارة تشكّل As₂O₃ من المواد البسيطة المشكلة له عند الدرجة 298°k والضغط النظامي إذا كان معلوماً لدينا حرارات التفاعلات التالية:



– المسألة السادسة:

ضغط من 100l من بخار الماء الكائن عند الدرجة 100°C والضغط 0.5atm ضغطاً متوازناً ثابت درجة الحرارة حتى صار ضغط البخار مساوياً 1atm فبدأت عملية التكاثف. إذا استمر الضغط حتى أصبح حجم بخار الماء 10l. احسب العمل المنجز والحرارة المنطلقة خلال العملية كلها مع العلم أن حرارة تبخر الماء في هذه الشروط 40,7kJ/mol وأنه يمكن إهمال حجم الماء التكاثف بالمقارنة مع حجم البخار الذي نعه غازاً مثالياً.

– المسألة السابعة:

أحرق مولاً من الهيدروجين في كمية مناسبة من الأكسجين وفقاً للتفاعل التالي:



فإذا علمت أن السعة الحرارية للمواد هي على النحو التالي:

$$C_{p,\text{H}_2} = C_{p,\text{O}_2} = 27,6 \text{ J/mol.k} , C_{p,\text{H}_2\text{O}} = 31,4 \text{ J/mol.k}$$

وأنها ثابتة في المجال بين 25°C و 200°C . احسب ΔH°_{298} و ΔH°_{498} وكذلك درجة الحرارة التي يصل إليها ناتج الاحتراق إذا بدأت عملية الاحتراق عند 25°C واستمرت بشكل كظوم حتى نهايته.

– المسألة الثامنة:

يخضع مول من غاز مثالي أحادي الذرة كائن في الحالة الابتدائية $(V_1=5\text{l}, T_1=298^\circ\text{K}, P_1)$ إلى التحويلين الانعكاسيين المتتاليين.

1- انضغاط ثابت الدرجة إلى الحالة $(V_2=1/2 V_1, T_2=T_1, P_2)$.

2- تبريد في حجم ثابت إلى الحالة $(V_3=V_2, T_3, P_3=P_1)$.

احسب $\Delta S, \Delta H, \Delta U, W, Q, T_3, P_2, P_1$ للتحويلين، كل على حدة.

– المسألة التاسعة:

قمنا بمزج مول واحد من غاز الأرجون عند درجة الحرارة 293°K مع 2mol من

غاز الآزوت عند درجة الحرارة 323°K فإذا كانت ضغوط الغازات قبل المزج

وبعد المزج ثابتة. احسب تغير الإنتروبية الموافق لعملية المزج مع العلم أن:

$$C_{p,\text{Ar}}=20,8 \text{ J/mol.k} \text{ و } C_{p,\text{N}_2}=29,4 \text{ J/mol.k} \text{ وهي بوحدة } \text{J/mol.k}.$$

– المسألة العاشرة:

يخضع مول من غاز مثالي واقع عند درجة الحرارة الابتدائية 373°K إلى دورة كارنو العكوسة التالية:

1- تمدد ثابت درجة الحرارة حتى ضعف الحجم الأصلي.

2- تمدد كظوم حتى ثلاثة أضعاف الحجم الأصلي.

3- انضغاط ثابت درجة الحرارة.

4- انضغاط كظوم حتى الحجم الأصلي.

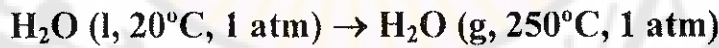
احسب العمل في كل مرحلة والعمل الكلي الناتج ومردود الآلة البخارية علماً أن

$$\alpha = \frac{C_p}{C_v} = 1,4 \quad \text{وذلك على افتراض أن السعة الحرارية ثابتة في المجال المدروس من}$$

درجات الحرارة.

– المسألة الحادية عشرة:

احسب ΔH و ΔU و ΔS و Q و W لعملية تبخر مول واحد من الماء وفق المعادلة:



مستفيداً من المعلومات التالية:

$$C_{p, \text{H}_2\text{O}, g} = 36 \text{ J/mol.k} \quad \text{و} \quad C_{p, \text{H}_2\text{O}, l} = 75,3 \text{ J/mol.k}$$

وأن حرارة تبخر الماء عند الدرجة 100°C والضغط الجوي النظامي هي: $40,7 \text{ kJ/mol}$.

– المسألة الثانية عشرة:

قمنا بمزج 2mol من غاز الأكسجين مع 1mol من غاز الآزوت عند الدرجة 298°k فإذا علمت أن ضغوط الغازات قبل المزج وبعده بقيت ثابتة وتساوي 1atm احسب:

1- الضغوط الجزئية للغازين بعد المزج.

2- ΔG و ΔS و ΔH لعملية المزج.







المحاليل

٨-١- المحاليل غير الكهرليزية

٨-١-١- تعريف المزالج وتصنيفها

توجد المواد الكيمياءية إما على شكل مواد نقية (وهي المواد المؤلفة من نوع واحد من المركبات أو العناصر) أو على شكل مزالج من هذه المواد النقية. يكون للمواد النقية تركيب محدد وثابت، بينما تكون المزالج ذات تركيب متبدل وذلك حسب طريقة تحضيرها، فقد يكون المزيج مؤلفاً من مكونين أو أكثر فيدعى تبعاً لذلك ثنائي المكون أو عديد المكونات. تكون المزالج إما متجانسة أو غير متجانسة (متباينة)، فالمزيج غير المتجانس هو المزيج الذي تبقى مكوناته دون ارتباط مع بعضها رغم الأثر الميكانيكي الذي أدى إلى المزج، كما أن حدود الفصل تبدو واضحة بين مكوناته سواء أكان ذلك بالعين المجردة أم بالمجهر (المحاليل الغروية)، فيكون لجملة المزيج هذه صفات مختلفة في أجزائها وتتكون من عدة أطوار حسب مكونات المزيج، ومن الأمثلة على ذلك مزيج الماء مع الرمل. أما المزيج المتجانس فهو المزيج الذي تمتزج الجسيمات التي تشكل مكوناته مع بعضها بعضاً بشكل منتظم بحيث يشكل المزيج كله طوراً واحداً تمتاز أجزاؤه بصفات واحدة. تدعى المزالج المتجانسة بـ «المحاليل»، ولذلك فكل محلول هو مزيج، ولكن ليس كل مزيج محلولاً، فمن الأمثلة على المحاليل (غول مع الماء؛ حمض مع الماء؛ ملح مع الماء؛...). إن سلوك مكونات المحلول يكون مغايراً لسلوكها في حالتها النقية، وبما أن معظم التفاعلات الكيمياءية تجري في المحاليل، فإن لدراسة المحاليل وخصائصها أهمية كبرى في بحوث الكيمياء.

٨-١-٢- أنواع المحاليل

تقسم المحاليل حسب التأثير المتبادل بين جزيئات مكوناتها، فالمحلول المثالي هو الذي تكون فيه التأثيرات المتبادلة بين جزيئات مكوناته وكأنها التأثيرات المتبادلة نفسها

بين جزيئات كل مكون على حدة. هذا يعني أن القوى الناشئة بين جزيئات المذيب والمادة المنحلة تكون صغيرة ومن مرتبة القوى القائمة بين الجزيئات النقية لهما، ونقول بصورة عامة عندئذ إن المحلول يقترب في سلوكه من الحالة المثالية. إن المثال المألوف على هذا النوع من المحاليل هو محلول (الميتانول مع الإيثانول)، وسنرى فيما بعد أنه يمكن تطبيق قانون راؤول على مثل هذه المحاليل. أما إذا كانت التأثيرات المتبادلة بين جزيئات مكونات المحلول مختلفة عن تلك التي بين جزيئات كل مكون على حدة، فيدعى المحلول عندئذ بالمحلول غير المثالي، ويرافق تشكله انتشار حرارة ويكون الحجم الكلي للمحلول أصغر من حجم مكوناته قبل مزجها، ومن الأمثلة على ذلك محلول حمض الكبريت مع الماء. تتوزع المحاليل بشكل عام بين حالات المادة الثلاث: الغازية والسائلة والصلبة، ولذا تقسم المحاليل إلى محاليل غازية ومحاليل سائلة ومحاليل صلبة، وسنعرف فيما يلي هذه الأنواع باختصار.

1-2-1-8 المحاليل الغازية

تمتزج الغازات فيما بينها بنسب ما لم يتفاعل بعضها مع بعض لتشكيل مواد جديدة، ولذلك فإن كل مزائجها تعد «محاليل». بما أن جزيئات الغاز في الشروط الاعتيادية تكون متباعدة وتكون حركتها مستقلة عن بعضها بعضاً تقريباً، لذا لا يختلف المحلول الغازي من الناحية الفيزيائية عن الغاز النقي، ويعد الهواء مثلاً مألوفاً على المحاليل الغازية.

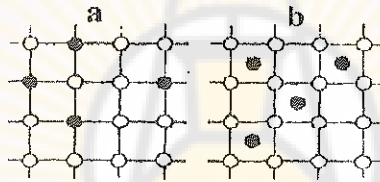
٨-١-٢-٢. المحاليل السائلة

تحل السوائل النقية سوائل نقية أخرى أو غازات أو أجساماً صلبة مشكلة المحاليل السائلة، وهذا النوع من المحاليل هو الذي سنهتم به بشكل خاص في هذا الفصل من الكتاب، وتعد المحاليل المائية من أهمها حيث يكون الماء هو السائل المذيب. يشكل سلوك المحاليل السائلة حداً وسطاً بين سلوك كل من الحالتين الغازية

والصلبة، فمكوناتها ليست منفصلة عن بعضها بعضاً تماماً كما هو الحال في الحالة الغازية، وهي أقل ارتباطاً مما هي عليه في الحالة الصلبة.

٨-١-٣- المحاليل الصلبة

المحلول الصلب هو مزيج من أجسام صلبة يتبعثر أحد مكوناته بشكل ذري أو جزيئي داخل المكون الآخر، ويختلف عن الخليط الميكانيكي لمكونات صلبة بأنه وحيد الطور. لذا تعد بعض الخلطات (السبائك) محلولاً صلباً مثل خليطة (زنك - نحاس) والتي تدعى الشَّبَه أو النحاس الأصفر، بينما تعد خليطة (نحاس - رصاص) مثلاً مزيجاً غير متجانس مكوناً من بلورات مجهرية من المكونات النقية. يكون وضع الذرات في الشبكة البلورية للمحلول الصلب إما تبادلياً وإما خلائياً (تغلغلياً) كما هو موضح في الشكل (1-8).



شكل (1-8)

توضع الذرات في المحاليل الصلبة

- (a): محلول صلب بالإحلال. (b): محلول صلب خلالي أو تغلغلي.
(O): ذرة العنصر المحل (المذيب). (●): ذرة العنصر المنحل (المذاب).

٨-١-٣- آلية الانحلال

لكي تتم عملية الانحلال، والتي هي توزيع مادة في أخرى وتشكيل محلول منهما، يجب أن تنفصل دقائق كل من هاتين المادتين وذلك لتتمكن دقائق إحداهما من التوزيع بين دقائق المادة الأخرى. حتى تكون عملية انفصال دقائق هاتين المادتين

ممكنة لا بد من التغلب على قوى التجاذب الذرية أو الشاردية الموجودة في جزيئات هذه المواد والتي تكون إما قوى ضعيفة من نوع قوى فاندرفالس، أو قوية من نوع الروابط الكيميائية المألوفة بنوعها الشاردي أو التشاركي، أو من الروابط الهيدروجينية أو المعدنية. يلزم للتغلب على هذه القوى طاقة معينة تقدّم كلها أو معظمها من قوى التجاذب التي تؤثر بها دقائق إحدى المادتين في دقائق المادة الأخرى. نستطيع معرفة سهولة أو صعوبة انحلال مادة في أخرى من نسبة قيمة القوى التي تقدم الطاقة (قوى التجاذب بين دقائق المادتين) إلى قيمة القوى التي يلزم التغلب عليها، فإذا كانت القوى المقدّمة للطاقة أقل كان الانحلال محدوداً وقليلًا، وكان بالتالي تشكل المحلول صعباً، أما إذا كانت أكبر من القوى التي يلزم التغلب عليها فإن الانحلال يحدث بسرعة وسهولة ويكون كبيراً. لذلك لا بد من أن تقدّم في الحالة الأولى (حالة الانحلال المحدود والصعب) طاقة إضافية من خارج الجملة، وبذلك تكون العملية ماصة للحرارة، أما في الحالة الثانية فإن الطاقة الزائدة تطرح خارج الجملة، وبذلك تكون عملية الانحلال ناشرة للحرارة. لمعرفة إمكانات انحلال المواد فيما بينها هناك قاعدة عامة معروفة بالكيمياء تنص على أن «الشبيه يُحل الشبيه»، فالمذيبات القطبية مثل الماء لها القدرة على حل مواد قطبية، في حين أن المذيبات اللاقطبية مثل رباعي كلوريد الكربون أقدر على حل المواد اللاقطبية. إن المثال المألوف على هذه القاعدة هو انحلال البنزن C_6H_6 (وهو فحم هيدروجيني لا قطبي) في رباعي كلوريد الكربون بجميع النسب، بينما لا ينحل في مذيب قطبي مثل الماء وذلك لوجود قوى تجاذب قوية فيما بين جزيئات الماء والمتمثلة بروابط هيدروجينية أساساً، والتي لن تكف قوى فاندرفالس الضعيفة نسبياً والناشئة بين جزيئات الماء وجزيئات البنزن للتغلب عليها. يمكن تمثيل عملية انحلال المواد الصلبة في السوائل القطبية بالمراحل الثلاث التالية:

١ - توجه وإحاطة الجزينات القطبية للمذيب (الحل) حول جزينات المادة المنحلة وتشكيل روابط ثنائية القطب.

٢ - تحطم الروابط بين جزينات المذيب (تحطم الشبكة البلورية).

٣ - إماهة الشوارد في عمق المحلول.

تكون المرحلتان الأولى والثانية ماصة للحرارة أما الثالثة فهي ناشرة للحرارة، وتكون عملية الانحلال بكاملها إما ناشرة للحرارة وإما ماصة لها، وذلك حسب المجموع الجبري لطاقات المراحل الثلاث المذكورة.

٨-١-٤- تركيز المحاليل

يهتم هذا الفصل بدراسة المحاليل السائلة وبخاصة المائية منها من الناحية الكمية وسنطلق اسم (المادة المنحلة) أو (المذاب) على المادة التي تنحل بالأخرى، واسم (الحل) أو (المذيب) على المادة المحلة، وتكون كميتها عادة أكبر بكثير من كمية المادة المنحلة.

تقسم المحاليل إلى محاليل مركزة ومحاليل ممددة وذلك حسب كمية المادة المنحلة في حجم معين من المحلول، ونعبر كمياً عن نسبة وجود المكونين في المحلول بـ «تركيز المحلول»، ويعرف بعدد وحدات الكتلة أو وحدات الحجم للمادة المنحلة في كتلة معينة أو حجم معين من المذيب أو المحلول ويرمز له بشكل عام بالرمز (C). وهناك عدة طرائق للتعبير عن تركيز المحاليل وفقاً لهذا التعريف وقد درست مفصلة في الفصل الأول.

٨-١-٥- الانحلال والمحلل المشبع

درسنا فيما سبق مفهوم الانحلال وأهم المفاهيم والعلاقات الرياضية التي تحدد النسب الكمية لمكونات المحلول، وسندرس الآن إمكانات انحلال مكونات المحلول مع بعضها. إن سائر الغازات ومعظم السوائل (كحول + ماء) مثلاً قابلة للامتزاج

تماماً وبجميع النسب، بينما يكون انحلال جسم صلب في جسم سائل متبايناً، فقد يكون هذا الانحلال كبيراً أو متوسطاً أو قليلاً، ويكون له في جميع حالاته هذه حدٌ أعظمي لا يتجاوزه، وذلك في شروط معينة من درجة حرارة وسواها. فإذا أضفنا قليلاً من جسم صلب إلى سائل ينحل فيه وتابعنا الإضافة بشكل مستمر في درجة حرارة ثابتة، نلاحظ أننا نصل بعد فترة إلى الحالة التي لا ينحل بعدها شيء من الجسم الصلب المضاف، مهما تابعنا تحريك المحلول مع المحافظة على درجة الحرارة ذاتها، ونلاحظ بقاء الكميات الزائدة المضافة من الجسم الصلب على شكل طور صلب غير منحل. يدعى هذا المحلول عندئذ بـ «المحلول المشبع». إن حالة الإشباع هذه هي حالة من التوازن الحركي (الديناميكي)، والتي تنتقل فيها المادة المنحلة الموجودة بطورها الصلب غير المنحل إلى حالة الانحلال (تنحل في المذيب السائل) بالسرعة نفسها التي تعود فيها إلى حالة عدم الانحلال (حالة الطور الصلب على قعر الإناء). بناء على ذلك نعرف المحلول المشبع بأنه المحلول المتوازن مع الطور الصلب للمادة المنحلة فيه، ويمكن أن نستدل على وجود هذا التوازن الديناميكي بين طورَي المادة المنحلة (الصلب والمنحل) بتعليق بلورة غير منتظمة الأوجه في محلول مشبع من مادتها، حيث نلاحظ بعد فترة أن البلورة عادت إلى شكلها المنتظم مع بقاء كتلتها ثابتة.

٨-٩-٦- العوامل المؤثرة في الانحلال

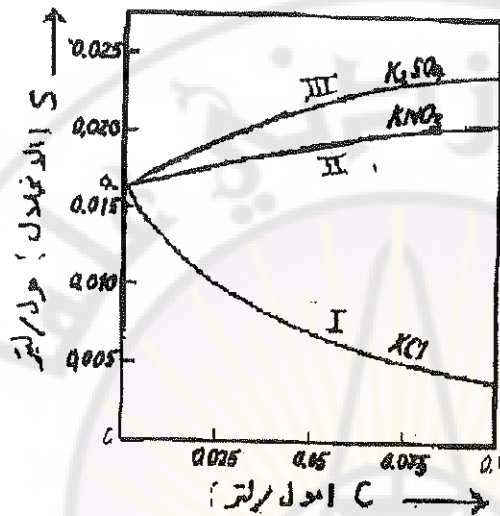
٨-٩-٦-١- تأثير طبيعة المواد

لقد وجدنا عند دراسة آلية الانحلال في الفقرة (٨-٣) أن انحلال المواد المختلفة متباين إلى حد كبير، فالانحلال يتعلق بشكل واضح وملموس بطبيعة المادة المنحلة وطبيعة المذيب، فالمواد شديدة الانحلال في الماء يمكن أن تعطي محاليل مركزة، بينما لا تعطي المواد قليلة الانحلال إلا محاليل ممددة.

٨-١-٦-٢- تأثير وجود شوارد مشتركة وشوارد غير مشتركة (غريبة) :

إن انحلال مادة صلبة في مذيب نقي (الماء المقطر بشكل عام) وبدرجة حرارة معينة يختلف عن انحلال هذه المادة إذا أضيفت معها مادة منحلّة أخرى إلى المذيب. قد تحوي المادة المضافة شاردة من شوارد المادة نفسها التي ندرس انحلالها ونتحدث في هذه الحالة عن إضافة شاردة مشتركة، أو تكون غير محتوية شوارد مشتركة ونتحدث عندئذ عن إضافة شوارد غريبة. ينقص انحلال الأملاح في الحالة الأولى (إضافة الشاردة المشتركة) وتفسير ذلك واضح حسب مبدأ لوشاتولييه، والذي ينص على أن التأثير في حالة جملة متوازنة بمؤثر خارجي يجعل الجملة تعمل على الإقلال من هذا التأثير. فنستطيع ترسيب خلات الفضة (CH_3COOAg)، مثلاً: من محلول مشبع لها وذلك بإضافة كمية من محلول مشبع من خلات الصوديوم (CH_3COONa) أو نترات الفضة (AgNO_3)، حيث يشترك المحلول الأول مع خلات الفضة بشاردة الخلات (CH_3COO^-)، ويشترك الثاني بشاردة الفضة (Ag^+). هذا ويلاحظ أحياناً حدوث نتائج معاكسة كالحالات التي تتكون فيها معقدات عند إضافة الشاردة المشتركة. أما في حالة إضافة شوارد غريبة (غير مشتركة) فإن انحلال ملح صعب الانحلال يزداد وذلك نتيجة نقصان معامل الفعالية لشوارد ذلك الملح (راجع العلاقة 8-64). فيزداد مثلاً انحلال كبريتات الباريوم في الدرجة (25°C) نحو ثلاث مرات إذا تم الانحلال في محلول ($0,1\text{M}$) من كلوريد البوتاسيوم بدلاً من الماء المقطر. يظهر الشكل (8-2) النتائج التجريبية لتأثير وجود شوارد مشتركة وشوارد غريبة في انحلال ملح كلوريد التالسيوم. تمثل النقطة (a) انحلال كلوريد التالسيوم في الماء النقي في درجة حرارة التجربة حيث يكون تركيز الشوارد المضافة معدوماً، بينما يظهر المنحني (I) نقصان الانحلال بزيادة تركيز الشاردة المشتركة (Cl^-) الناتجة من متابعة إضافة ملح كلوريد البوتاسيوم، كما يظهر المنحنيان (I) و (II) زيادة انحلال ملح كلوريد التالسيوم

بزيادة تركيز ملحين لا يحتويان شوارد مشتركة وهما على التوالي نترات البوتاسيوم وكبريتات البوتاسيوم.



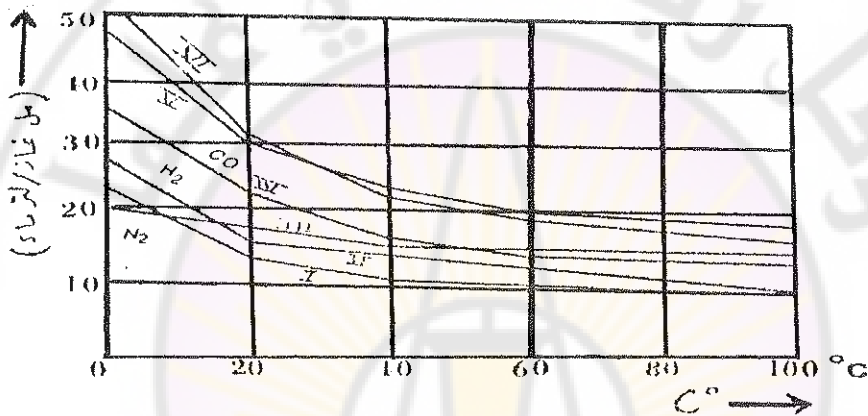
شكل (2-8)

تأثير إضافة شارة مشتركة (المنحني I) وشوارد غريبة غير مشتركة (المنحنيان II+III) في المحلول ملح كلوريد البوتاسيوم في الدرجة (25 °C). تمثل النقطة (a) المحلول كلوريد البوتاسيوم في الدرجة (25°C) دون إضافة شوارد مشتركة أو شوارد غريبة.

٨-٦-٣- تأثير درجة الحرارة

تدل الدراسة الكمية للانحلال بشكل عام وبما يتفق مع مبدأ لوشاتولييه على أن الانحلال يكون كبيراً بشكل عام إذا كانت عملية الانحلال ناشرة للحرارة وعندئذ تنقص قيمته برفع درجة الحرارة، ويكون قليلاً إذا كانت عملية الانحلال ماصة للحرارة وتزداد قيمته بالتالي برفع درجة الحرارة. فإذا درسنا انحلال الغازات في

الماء مثلاً فإننا نجد بشكل عام أن حجم المحلول ينقص نتيجة حدوث قوى تجاذب ما بين دقائق الغاز ودقائق المذيب، وهذا يجعل عملية الانحلال بصورة عامة ناشرة للحرارة. وبذلك يؤدي رفع درجة حرارة السائل إلى نقصان الانحلال حسب مبدأ لوشاتولييه، ما عدا بعض الحالات الشاذة التي نشاهدها عند رفع درجة الحرارة إلى مئات من الدرجات تحت ضغوط مرتفعة، أو عندما نستعمل مذيبات أخرى غير الماء. يظهر الشكل (3-8) تغيرات انحلال بعض الغازات بتغير درجات الحرارة.



شكل (3-8)

منحنيات انحلال بعض الغازات في الماء بدلالة درجة الحرارة.

I (الهواء)؛ II (H_2)؛ III (N_2)؛ IV (CO)؛ V (O_2)؛ VI (CH_4).

وتعطي العلاقة الكمية بين انحلال الغاز ودرجة الحرارة رياضياً بالشكل التالي

لمعادلة كلاو زيوس - كلايران:

$$\log \frac{m_{(g)} T_2}{m_{(g)} T_1} = \frac{\Delta H_{(g)}}{2,303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (9-8)$$

حيث تمثل:

$m_{(g)} T_1$: قيمة انحلال الغاز في الدرجة T_1 (ويقدر عادة بعدد الغرامات

من الغاز المنحلة في 100 غرام من الماء).

$m_{(g)}T_2$: قيمة انحلال الغاز في الدرجة T_2 (ويقدر بوحدة $m_{(g)}T_1$ نفسها).

$\Delta H_{(g)}$: كمية الحرارة المنتشرة لدى انحلال مول واحد من الغاز في محلوله المشبع.

R: ثابت الغازات العام.

يبين الجدول (1-8) التالي قيم الانحلال لبعض الغازات في الماء في درجات حرارة مختلفة.

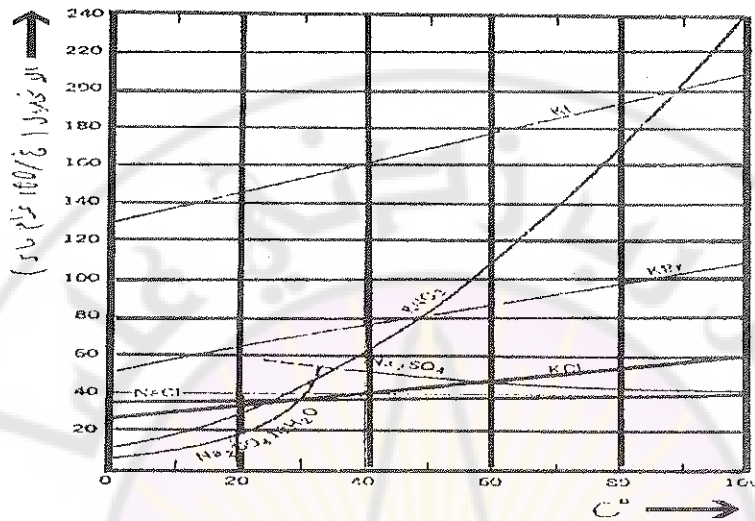
جدول (1-8): انحلال بعض الغازات في الماء

درجة الحرارة °C	الانحلال (عدد الغرامات المنحلة من الغاز في (100) غرام من الماء)			
	O ₂	H ₂	CO ₂	SO ₂
0	0.0489	0.0215	1.710	39.8
20	0.0155	0.0182	0.878	29.4
40	0.0118	0.0164	0.359	18.8
60	0.0102	0.0160	0.350	10.6

وإذا درسنا تغيرات انحلال المواد الصلبة في مذيب ما بدلالة درجة الحرارة تجريبياً، فإننا نجد تبايناً كبيراً بين انحلال مادة وأخرى كما يظهر ذلك في الشكل (4-8) لعدد من المواد المألوفة. تمكننا هذه المنحنيات من تحديد الانحلال الأعظمي للمادة المنحلة الموجودة في حالة توازن مع طورها الصلب غير المنحل (حالة المحلول المشبع) في درجة حرارة ما.

يتضح من هذه المنحنيات أن انحلال ملح نترات البوتاسيوم KNO₃ يزداد بسرعة كبيرة بازدياد درجة الحرارة، بينما نرى أن هذا الازدياد يكون على نحو بطيء جداً في المجال ذاته من درجات الحرارة للملح كلوريد الصوديوم NaCl. إن التغير الذي يطرأ على شكل منحنى الانحلال يدل على تغير بنية المادة المنحلة، ويمكن تفسير الفرق في أشكال منحنيات الانحلال بالتأثير المتبادل الذي يتم بين المذيب والمادة المنحلة، فإذا كان الانحلال تبعثر المادة المنحلة وتوزعها في المذيب دون أن ينشأ عن

ذلك ارتباط بين جزيئات النوعين (عدم وجود تداخل فيزيائي أو كيميائي بينهما)، كان الانحلال شبيهاً بالانصهار وهو عملية ماصة للحرارة غالباً، ويعد انحلال اليود



شكل (4-8)

منحنيات انحلال بعض المواد الصلبة بدلالة درجة الحرارة

الصلب في رباعي كلوريد الكربون CCl_4 مثلاً على ذلك، ويزداد في هذه الحالة انحلال الجسم الصلب بازدياد درجة الحرارة وفقاً لمبدأ لوشاتولييه. أما إذا ترافق الانحلال بارتباط بين جزيئات المذيب وجزيئات المادة المنحلة فإن طبيعة الأثر الحراري الذي يرافق عملية الانحلال سواء أكان ماصاً للحرارة أم ناشراً لها تتوقف على قيم القوى التي تشكل الشبكة البلورية من جهة، وعلى قيم قوى الارتباط التي تنشأ في المحلول من جهة أخرى (راجع فقرة آلية الانحلال). فإذا لزم للتغلب على القوى الكهربائية الساكنة الموجودة في الشبكة البلورية طاقة أكبر مما يتيحها تميّه الشوارد كان انحلال الملح ماصاً للحرارة ويزداد الانحلال في هذه الحالة بارتفاع درجة الحرارة، ويكون بالتالي ميل منحنى انحلال الملح كبيراً وحاداً كلما كانت كمية الحرارة الممتصة كبيرة كما هو واضح في منحنى نترات البوتاسيوم

KNO_3 ، ويتجلى ذلك ببرودة المحلول بشكل واضح نتيجة امتصاص الجملة حرارة من جوارها في أثناء عملية الانحلال. أما إذا كانت كمية الحرارة الممتصة صغيرة فيكون ميل المنحني ضئيلاً كما هو واضح في منحني كلوريد الصوديوم (ملح الطعام) $NaCl$.

أما حين يترافق الانحلال بارتباط وثيق بين جزيئات المذيب وجزيئات المادة المنحلة بحيث تكون الطاقة الناتجة عن ذلك أكبر مما يلزم لتحطيم الشبكة البلورية، فتكون عندها عملية الانحلال ناشرة للحرارة ويتناقص الانحلال تبعاً لذلك بارتفاع درجة الحرارة ومثال ذلك انحلال كبريتات الصوديوم اللا مائية Na_2SO_4 . يعدُّ لذلك انحلال ملح كبريتات الصوديوم عشارية الماء ($Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$) والواضح في الشكل (4-8) حالة مهمة يجدر دراستها في هذا المجال، حيث تتشكل بلورات هذا الملح من شوارد مميّه جزئياً في الجسم الصلب وذلك فيما دون الدرجة $(32,4^\circ C)$ ، ولذلك لا يترافق الانحلال في هذا المجال من الحرارة إلا بتميه إضافي ضئيل ويكون بالتالي ماصاً للحرارة ويزداد الانحلال بارتفاع درجة الحرارة. أما في الدرجة حوالي $(32,4^\circ C)$ فيتحوّل الملح إلى شكله اللا مائي Na_2SO_4 الذي ينحل في الدرجات الأعلى من $(32,4^\circ C)$ مترافقاً بدرجة كبيرة من التمية ومحوراً مقداراً كبيراً من الطاقة، وبذلك يكون الانحلال في هذا المجال ناشراً للحرارة ويتناقص بالتالي هذا الانحلال كلما ارتفعت درجة الحرارة. يمكن التعبير كمياً عن العلاقة بين انحلال الأملاح ودرجة الحرارة باستخدام الشكل التالي لمعادلة كلاوزيوس - كلايبران:

$$\log \frac{m_{(s)} T_2}{m_{(s)} T_1} = \frac{\Delta H_{(s)}}{2,303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (10-8)$$

حيث:

$m_{(s)}T_1$: الانحلال في الدرجة T_1 (ويقدر عادة بعدد غرامات المادة المنحلة في 100 غرام من الماء).

$m_{(s)}T_2$: الانحلال في الدرجة T_2 (ويقدر بوحدة $m_{(s)}T_1$ نفسها).
 $\Delta H_{(s)}$: حرارة الانحلال المولية.

R : ثابت الغازات العام.

أو من معادلة شرودر التي وضعها عام 1893 وقد افترض صحتها في المحاليل المثالية وهي:

$$\log x = \frac{L}{2,303R} \left(\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T} \right) \quad (11-8)$$

حيث:

X : الكسر المولي للمادة المنحلة وتدل على كمية الانحلال في درجة الحرارة T .

T_M : درجة انصهار المادة المنحلة.

L : حرارة الانصهار المولية للمادة المنحلة النقية.

R : ثابت الغازات العام.

أما في حالة انحلال سائل في سائل آخر، فإن حرارة الانحلال تكون صغيرة بشكل عام وغالباً ما يكون الانحلال ماصاً للحرارة ويكون تأثير تغير درجة الحرارة في انحلال السوائل جزئية الامتزاج صغيراً أيضاً. لكننا نلاحظ في حالات عديدة أن الكمية الحدية (الأعظمية) للانحلال تزداد بارتفاع درجة الحرارة بحيث يصبح السائلان بدءاً من درجة معينة (درجة حرارة الانحلال الحرجة العليا) وما بعدها تأمّي الامتزاج، كما هو الحال في جملة (ماء - انيلين) حيث تكون درجة حرارة الانحلال الحرجة العليا مساوية (168°C). كما نلاحظ ظاهرة أخرى معاكسة مثل جملة (ماء - دي إيتيل أمين) حيث يزداد الانحلال بانخفاض درجة الحرارة، حيث يكون الامتزاج التام بدءاً من درجة حرارة الانحلال الحرجة الدنيا وما دونهما. وفي

الأكسجين في الهواء في الدرجة (20°C) لأن الأكسجين يمثل نحو 21% من حجم الهواء.

يعبر عن انحلال غاز ما في مذيب لا يتفاعل معه كيميائياً في درجة حرارة ثابتة بقانون هنري الذي ينص على أن هذا الانحلال يتناسب طردياً مع الضغط الجزئي لذلك الغاز فوق المحلول:

$$C_g = K_g \cdot P_g \quad (12-8)$$

حيث:

C_g : تركيز الغاز في المحلول في حالة التوازن.

K_g : ثابت يدعى ثابت هنري أو «ثابت قانون هنري».

P_g : الضغط الجزئي للغاز فوق المحلول.

تتوقف قيمة ثابت هنري (K_g) العددية على طبيعة الغاز وطبيعة المذيب وعلى درجة الحرارة وكذلك على الواحدات التي يقاس بها الضغط والتركيز، ويصح تطبيق هذا القانون من أجل الضغوط المنخفضة نسبياً فقط، فإن زيادة ضغط الغاز تؤدي وفقاً لمبدأ لوشاتولييه إلى زيادة انحلاله وبالتالي إلى خفض قيمة ضغطه الجزئي فوق المحلول. أما الغازات التي تتفاعل إلى حد ما مع المذيب ولا تخضع لقانون هنري، فهي أيضاً أكثر انحلالاً في الضغوط المرتفعة، مثل غاز CO_2 الذي يتفاعل مع الماء مشكلاً حمض الكربون، كما هو في المشروبات الغازية.

٨-١-٧- توزيع مادة منحلة بين مذيبات مختلفة وعملية الاستخلاص

يمكن الاستفادة من الفروقات الكبيرة في قيم انحلال مادة ما في مذيبات مختلفة لإجراء عملية فصل نوعي (استخلاص) لتلك المادة من محلولها، فالاستخلاص هو إذا سحب مادة منحلة في مذيب ما بواسطة مذيب آخر تتحل فيه تلك المادة بشكل أفضل ولا يمتزج مع المذيب الأصلي. فإذا كان لدينا المذيب (A) والمادة (D) منحلة فيه وأضفنا إلى هذا المحلول مذيباً آخر (B) لا يمتزج مع المذيب

(A) وكانت المادة (D) تنحل به بنسبة أكبر بكثير من انحلالها في المذيب الأصلي (A)، فإن تلك المادة المنحلة (D) تتوزع بين طورَي المذيبين (A) و (B) بحيث تكون النسبة بين تركيزيهما (C_A) و (C_B) في هذين الطورين ثابتة. تدعى هذه النسبة الثابتة «معامل التوزيع» وهي تساوي النسبة بين القيمتين الحديتين للانحلال المادة (D) في واحدة الحجم لكل من المذيبين (A) و (B) عند درجة الحرارة نفسها، وتمثل رياضياً بالعلاقة التالية:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{S_A}{S_B} = K \quad (13-8)$$

حيث:

K: معامل التوزيع.

C_A: تركيز المادة المنحلة (D) في طور المذيب (A).

C_B: تركيز المادة المنحلة (D) في طور المذيب (B).

S_A: قيمة الانحلال الحدية (الأعظمية) للمادة (D) في واحدة الحجم من المذيب (A) في درجة حرارة معينة T.

S_B: قيمة الانحلال الحدية (الأعظمية) للمادة (D) في واحدة الحجم من المذيب (B) في درجة الحرارة نفسها T، بحيث تكون واحدة الحجم للمذيبين (A) و (B) نفسها.

أما مقلوب النسبة السابقة $\frac{C_A}{C_B}$ وهو $\frac{1}{K} = \frac{C_B}{C_A}$ ويمكن أن نرمز له بالرمز

K' فتكون قيمته أكبر من الواحد وذلك حسب الفرضيات السابقة.

$$m_2 = m \left(\frac{kv_1}{kv_1 + v_2} \right)^2 \quad (20-8)$$

وبعد إجراء (n) مرة من عمليات الاستخلاص المتتالية باستخدام الحجم (v₂) نفسه من المذيب (B) في كل مرة، تكون الكمية المتبقية من المادة (D) في المحلول الأصلي في النهاية:

$$m_n = m \left(\frac{kv_1}{kv_1 + v_2} \right)^n \quad (21-8)$$

تفيد العلاقات السابقة بأنه من الخطأ إجراء عملية الاستخلاص بإضافة حجم كبير نسبياً (V') من المذيب الثاني (B) مرة واحدة بقصد استخلاص أكبر كمية ممكنة من المادة المنحلة (D) في المذيب الأول (A)، بل يفضل تجزئة هذه الكمية إلى عدة أجزاء (n جزءاً) حجم كل منها (V₂) يساوي $\frac{V'}{n}$ بحيث تكرر عملية الاستخلاص (n) مرة، وتكون الكمية المتبقية من المادة المنحلة في المحلول الأصلي (m_n) أقل كلما كان عدد مرات الاستخلاص (n) أكبر، وذلك لأن قيمة الكسر $\left(\frac{kv_1}{kv_1 + v_2} \right)$ أصغر من الواحد. إن تحديد قيمة (n) وقيمة (V₂) تتعلق بطبيعة كل من المادة المنحلة (D) والمذيبين (A) و(B).

إن قيمة معامل التوزيع (K) في العلاقات السابقة يجب أن تكون أصغر من الواحد، وذلك حسب الفرضيات التي انطلقنا منها (C₂ > C₁)، فإذا أعطيت قيمة K أكبر من الواحد فتستبدل بـ (k') في العلاقات السابقة حيث k' مقلوب k $\left(k' = \frac{1}{k} \right)$ ، أو تأخذ العلاقة الأخيرة (21-8) الشكل التالي:

$$m_n = m \left(\frac{v_1}{kv_2 + v_1} \right)^n \quad (22-8)$$

٨-١-٨ - خواص المحاليل

تتمتع المحاليل بصفات خاصة يمكن تصنيفها ضمن نماذج عامة، ومن هذه الصفات الخواص النوعية والخواص التجمعية (المتراصة). تتعلق الخواص النوعية بخواص المحاليل الفيزيائية، فمنها ما يتعلق بطبيعة دقائق المذيب كاللزوجة والكثافة والتوتر السطحي، ومنها ما يتعلق بعدد الدقائق المشحونة الموجودة في المحلول والتي يمكن أن تتحرك بتأثير تيار كهربائي، وهذا ما يفسر الناقلية الكهربائية للمحاليل. وتعلق الخواص التجمعية (المتراصة) بنوع المذيب وبعدها دقائق المادة المنحلة الموجودة في واحدة الحجم من المحلول دون أن تتأثر بطبيعتها. سوف ندرس الخواص الكهربائية والناقلية الكهربائية للمحاليل في الجزء الأخير من هذا البحث (المحاليل الكهربية)، أما الخواص التجمعية للمحاليل غير الكهربية وهي:

آ - انخفاض الضغط البخاري.

ب - ارتفاع درجة الغليان.

ج - انخفاض درجة التجمد.

د - الضغط الحلوي (الاسموزي).

فسندرسها ضمن الفقرات التالية، وسنقارنها بالخواص التجمعية للمحاليل الكهربية لاحقاً. وتجدر الإشارة إلى أنه إذا تحققت خاصية من هذه الخواص التجمعية فيعني ذلك وجود الخواص الأخرى. فلو كان لدينا مذيبٌ نقيٌّ في وعاء ومحلولٌ مؤلفٌ من المذيب النقي نفسه مضافاً إليه مادة منحلّة غير طيارة في وعاء آخر، فسنعجد أن الضغط البخاري للمذيب فوق المحلول (الوعاء الثاني) أقل من

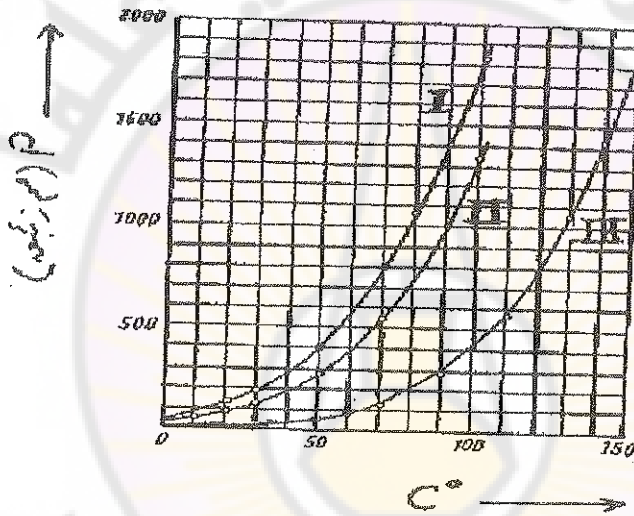
الضغط البخاري للمذيب النقي (ضغط البخار فوق المذيب النقي في الوعاء الأول). كما نجد أن هذه الخاصة ستترافق مع ارتفاع درجة غليان المحلول عن درجة غليان المذيب النقي، وكذلك انخفاض درجة تجمده. وسنرى أيضاً أنه يتشكل ضغطٌ حلوليٌّ بين هذا المحلول والمذيب النقي إذا وجدا مع بعضهما ضمن شروط معينة.

٨-١-٩ - ضغط البخار

٨-١-٩-١ - ضغط بخار سائل نقي

إذا وضعنا كمية من سائل نقي ما في وعاء مغلق فإن سوية سطح السائل في الوعاء تنخفض إلى حد ما، ثم تصبح بعد ذلك ثابتة. يفسر ذلك بأن بعض جزيئات السائل التي تغادر سطحه منتقلة إلى الطور الغازي (الطور البخاري) تبقى في مجال محدد فوق سطح السائل، وتتراكم هذه الجزيئات يزداد احتمال رجوع بعضها إلى السائل في أثناء حركتها العشوائية. وتحدث أخيراً حالة متوازنة تكون فيها سرعة انتقال الجزيئات العائدة إلى السائل مساوية سرعة انتقال الجزيئات من الحالة السائلة إلى البخار، أي أن الجملة تصبح في حالة توازن حركي (ديناميكي). يدعى ضغط البخار الموجود في حالة توازن مع طوره السائل بـ «ضغط بخار السائل» وتتعلق قيمته بطبيعة السائل وبدرجة الحرارة. يفسر تأثير طبيعة السائل بوجود قوى التجاذب المختلفة بين جزيئات السوائل، فكلما كانت هذه القوى أكبر كان ضغط بخار السائل أقل. أما تأثير درجة الحرارة فيفسر بزيادة الطاقة الحركية الوسطية لجزيئات السائل مع زيادة درجة الحرارة، مما يؤدي إلى انتقال عدد أكبر من جزيئات السائل إلى طور البخار وزيادة الضغط البخاري نتيجة لذلك. تدعى كمية الحرارة اللازمة للسائل كي تغلب جزيئاته على قوى التجاذب وتنقل إلى الطور البخاري بـ

«حرارة التبخر»، كما تدعى حرارة تبخر مول واحد من السائل بـ «حرارة التبخر المولية». تعرف درجة غليان سائل بأنها درجة حرارة السائل التي يتساوى عندها ضغط البخار فوق السائل مع الضغط الخارجي، وتبقى هذه الدرجة ثابتة في أثناء التبخر رغم استمرار التسخين ما دام الضغط الخارجي ثابتاً وحتى يتم تحول السائل بكامله إلى بخار (الحالة الغازية). إن تغيرات ضغط البخار بدلالة درجة الحرارة نجدها موضحة لبعض السوائل في منحنيات الشكل (6-8):



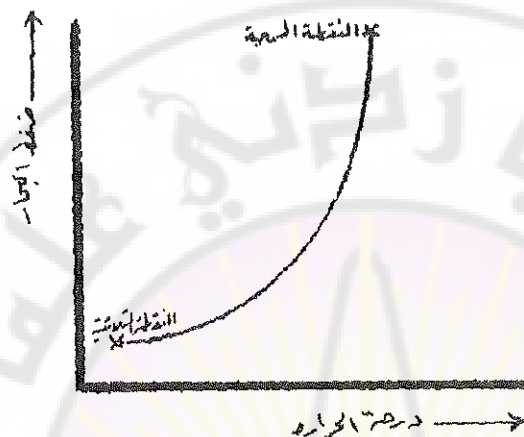
شكل (6-8)

منحنيات تغير ضغط البخار بدلالة درجة الحرارة لبعض السوائل:

المنحني I: هكسان. المنحني II: بنزن. المنحني III: حمض الخل.

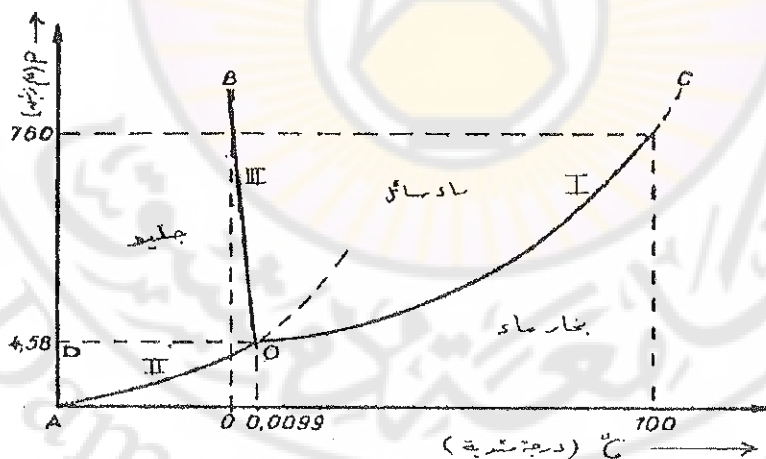
وتكون أصغر قيمة للضغط البخاري (P) لسائل نقي هي قيمة ضغط البخار على مخطط الأطوار لتلك المادة عند درجة حرارة النقطة الثلاثية، وهي النقطة الوحيدة في مخطط الأطوار التي تتوازن عندها الحالات الثلاث للمادة (الصلبة والسائلة والغازية) كما هو موضح في الشكل (7-8) والشكل (8-8)، حيث يمثل الشكل (8-8) مخطط الأطوار للماء لما له من أهمية خاصة.

يلاحظ في الشكل (7-8) أن أعلى درجة حرارة يمكن قياس ضغط بخار السائل عندها هي درجة الحرارة الحرجة، وذلك لعدم إمكان وجود السائل في درجة حرارة أعلى من هذه الدرجة.



شكل (7-8)

منحني تغير ضغط بخار سائل بدلالة درجة الحرارة مبيناً النقطة الثلاثية والنقطة الحرجة.



شكل (8-8)

مخطط الأطوار للماء تظهر فيه النقطة الثلاثية (O) للماء ممثلة أصغر ضغط بخار للماء في طوره السائل، وهي نقطة التوازن الوحيدة بين الأطوار الثلاثة.

يمثل الجزء I من المخطط تغيرات ضغط البخار للماء السائل بدلالة درجة الحرارة، ويمثل بالتالي حالات التوازن بين طورَي البخار والسائل للماء. كما يمثل الجزء II من المخطط تغيرات ضغط البخار للجليد (الطور الصلب للماء) بدلالة درجة الحرارة، ويمثل حالات التوازن بين طورَي البخار والجليد للماء، أي أنه يعبر عن تغيرات درجة حرارة التسامي بدلالة الضغط، حيث يعرف التسامي بأنه الانتقال من الطور الصلب إلى الطور الغازي مباشرة دون المرور بالحالة السائلة. ويمثل الجزء III من المخطط تغيرات درجة الانصهار للجليد (الطور الصلب للماء) بدلالة الضغط، ويُظهر أن الجليد ينصهر في الدرجة صفر سلسيوس عندما يكون الضغط مساوياً للضغط الجوي النظامي (760 مم زئبق)، بينما نلاحظ أن درجة الحرارة عند النقطة الثلاثية هي أعلى من ذلك بقليل وقيمتها $(0,0099^\circ\text{C})$ ، وذلك لأنها توافق ضغطاً أقل وقيمته (4,58 مم زئبق)، وهذا يوضح أن تغيرات درجة الانصهار بدلالة الضغط ضئيلة جداً.

نلاحظ من الشكل (8-8) أنه قد يكون هناك ضغط بخار للسائل أقل من الضغط عند النقطة الثلاثية (0)، وهو الضغط الموافق لنقاط المنحني (0D) الذي يمثل امتداد المنحني (I). يمثل المنحني (I) حالة التوازن بين الحالة السائلة والحالة الغازية، بينما يمثل امتداده (0D) حالة المحلول «فوق المبرد» وهي حالة غير مستقرة لا تدوم طويلاً.

يعبر كمياً عن تغيرات ضغط البخار فوق سائل بدلالة درجة الحرارة بمعادلة كلاوزيوس - كلايبران التي يمكن أن تكتب بالشكل التالي:

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{2,303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (23-8)$$

حيث:

P_1 : ضغط بخار السائل في الدرجة T_1 .

P_2 : ضغط بخار السائل في الدرجة T_2 .

ΔH_v : حرارة التبخر المولية.

R: ثابت الغازات العام.

جدول (2-8): ضغط بخار الماء النقي في درجات حرارة مختلفة

t	P	t	P	t	P	t	P
(سلسيوس)	(مم زئبق)	(سلسيوس)	(مم زئبق)	(سلسيوس)	(مم زئبق)	(سلسيوس)	(مم زئبق)
- 20	0.776	16	13.634	30	31.82	80	355.1
- 15	1.241	17	14.530	35	42.18	85	433.6
- 10	1.946	18	15.477	40	55.32	90	525.8
- 5	3.008	19	16.477	45	71.88	95	633.9
0	4.579	20	17.535	50	92.15	100	760.0
+ 5	6.543	21	18.665	55	118.04	105	906.1
10	9.209	22	19.827	60	149.38	110	107.6
12	10.518	23	21.068	65	187.54	120	1489.1
14	11.987	24	22.377	70	233.7	130	2025.7
15	12.788	25	23.756	75	289.1	140	2710.5

تؤخذ قيم ضغط البخار لبعض السوائل في درجات حرارة مختلفة من جداول خاصة، ويبين الجدول (2-8) قيم ضغط بخار الماء بدلالة درجة الحرارة. تمثل القيم الأولى في الجدول والموافقة لدرجات الحرارة السالبة قيم ضغط البخار فوق الطور الصلب للماء (الجليد).

٨-١-٩-٢ انخفاض ضغط بخار المحلول وقانون راؤول:

بعد أن درسنا ضغط بخار سائل نقي في الفقرة السابقة، ندرس الآن التغيرات التي تطرأ على قيمة ضغط بخار سائل نقي فيما لو أضفنا له مادة منحلّة ما أو أكثر. سندرس في هذه الفقرة ضغط بخار المحلول الناتج عن إضافة مادة منحلّة غير طيارة وغير كهربية، وسننوه عن تأثير المادة الكهربية في فقرة (الخاليل الكهربية)، كما سنخصص فقرة خاصة لاحقاً لدراسة ضغط بخار المحلول المؤلف من مكونين طيارين أو أكثر.

من المعلوم أنه عند إضافة مادة منحلّة غير طيارة إلى مذيب نقي فإن بخار المحلول الناتج (وهو عبارة عن ضغط بخار المذيب الموجود في المحلول فقط، لأن المادة المنحلّة غير طيارة) يكون أقل من ضغط بخار السائل النقي (المذيب النقي). فإذا رمزنا إلى ضغط بخار المحلول في درجة حرارة معينة بالرمز (p_s) ، وإلى ضغط بخار المذيب النقي في درجة الحرارة نفسها (p_o) ، فإن الانخفاض الناتج في ضغط البخار للمذيب النقي عندما تنحل فيه مادة غير طيارة يكون:

$$\Delta p = p_o - p_s \quad (24-8)$$

لقد درس العالم فرانسوا راولر هذه الظواهر وتوصل عام 1881 إلى العلاقة التي تربط بين قيم (p_s) و (p_o) فوجد أن:

$$p_s = p_o - x_1 \quad (25-8)$$

حيث تمثل (x_1) الكسر المولي للمذيب في المحلول، كما يمكن كتابة هذه العلاقة بالشكل التالي:

$$\frac{p_s}{p_o} = x_1 \quad (26-8)$$

فإذا طرحنا من العدد (1) طرفي العلاقة (26-8) وعوضنا $(1-x_1)$ الناتجة بقيمتها (x_2) وهي الكسر المولي للمادة المنحلّة في المحلول، نحصل على العلاقة:

$$\frac{p_o - p_s}{p_o} = \frac{\Delta p}{p_o} = x_2 \quad (27-II)$$

وبتبادل x_2 بقيمتها $\left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right)$ تصبح العلاقة السابقة على الشكل التالي:

$$\frac{p_o - p_s}{p_o} = \frac{\Delta p}{p_o} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (28-II)$$

حيث:

$\frac{\Delta P}{P_0}$: الانخفاض النسبي لضغط بخار المحلول.

n_1 : عدد مولات المذيب في المحلول.

n_2 : عدد مولات المادة المنحلة في المحلول.

تمثل العلاقات السابقة (8-25) و(8-26) و(8-27) و(8-28) الأشكال المختلفة للصيغة الرياضية لـ «قانون راؤول»، وتكون صحيحة في المحاليل الممتدة والتي تقترب في سلوكها من الحالة المثالية. أما المحاليل غير المثالية فتتبع في سلوكها عن هذا القانون، ويقل هذا التباعد بازدياد درجة تمديدها. هذا ويجدر التنويه إلى أنه يمكن في حالة المحاليل الممتدة جداً إهمال عدد المولات المنحلة (n_2) الصغير جداً بالنسبة لعدد مولات المذيب (n_1)، فتصبح العلاقة (8-28) على الشكل التالي:

$$\frac{P_0 - P_s}{P_0} = \frac{\Delta P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2}{M_2} \cdot \frac{M_1}{m_1} \quad (8-29)$$

وبذلك يمكن حساب الكتلة المولية للمادة المنحلة (M_2) في المحاليل الممتدة من العلاقة (8-28) أو من العلاقة (8-29) حين تكون الكتلة المولية للمذيب (M_1) معلومة.

يفسر الانخفاض في ضغط البخار (ΔP) عند إضافة مادة منحلة إلى السائل، بأن سطح المحلول الناتج عن إضافة المادة للمذيب النقي يصبح مشغولاً ببعض الجزيئات من المادة المنحلة المضافة، مما يمنع جزءاً من جزيئات المذيب من الانتقال عبر سطح المحلول من الطور السائل إلى الطور الغازي، حيث تصطدم بدقائق المادة المنحلة غير الطيارة الموجودة على سطح المحلول. كما يظهر من العلاقات السابقة أن هذا الانخفاض (ΔP) لا يتعلق بطبيعة المادة المنحلة المضافة إنما يتعلق بكميتها (m_2) المضافة إلى كمية محددة من المذيب النقي (m_1). فكلما كانت (m_2) صغيرة جداً و(m_1) كبيرة نسبياً كان الانخفاض في ضغط البخار (ΔP) قليلاً، ويزداد بزيادة تركيز المادة المنحلة في المذيب.

٨-١-١٠ - درجة الغليان ودرجة التجمد:

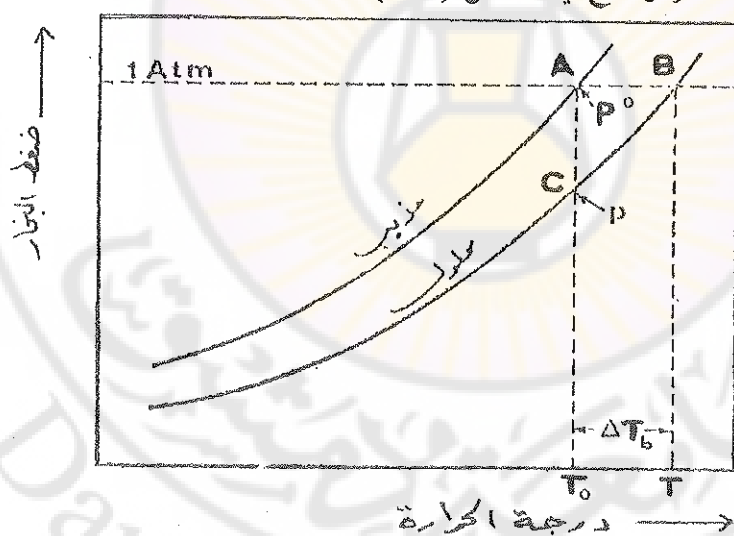
٨-١-١٠-١ - درجة غليان ودرجة تجمد سائل نقي:

تعرف درجة غليان سائل نقي بأنها الدرجة التي يتساوى فيها ضغط بخار هذا السائل مع الضغط الخارجي الواقع عليه. فإذا تم الغليان تحت ضغط جوي نظامي (1 جو)، فإن درجة الغليان تكون عندئذ محددة وثابتة، وتؤخذ لمعظم السوائل من جداول خاصة. تكون درجة الغليان أعلى من ذلك إذا كان الضغط الخارجي أكبر من ضغط نظامي (1 جو)، وتكون أقل من ذلك إذا كان الضغط الخارجي أصغر من الضغط النظامي (1 جو). يستفاد من هذه الميزة في عمليات التقطير باستخدام مخلية الضغط، وذلك لتصبح درجة غليان المادة المراد فصلها بعملية التقطير منخفضة نتيجة إجراء التسخين تحت ضغط منخفض. تبقى درجة الغليان تحت ضغط ثابت ثابتة طوال فترة الغليان حتى يتبخر السائل بكامله، وذلك لأن عملية الغليان ماصة للحرارة، فالحرارة المقدمة من الوسط الخارجي تحتاجها الجملة لتحويل الطور السائل إلى بخار (طور غازي). تدعى كمية الحرارة اللازمة لتحويل مول واحد من السائل إلى بخار بـ «حرارة التبخر المولية» لذلك السائل ويرمز لها بـ (ΔH_v) ويحتزها البخار على شكل حرارة كامنة بحيث يقدمها نفسها عند إجراء العملية المعاكسة (التكاثف) الناشئة للحرارة. أما درجة تجمد سائل نقي فهي الدرجة التي يبدأ فيها السائل بالتحول إلى الطور الصلب نتيجة تبريد السائل تحت ضغط جوي نظامي (1 جو)، حيث يحصل توازن بين الطورين، ويتساوى عندها الضغط البخاري لهذه المادة في طورها السائل مع الضغط البخاري لها في طورها الصلب. إن درجة التجمد هذه تساوي درجة الانصهار نفسها للمادة نفسها أي الدرجة التي يتحول فيها الطور الصلب إلى الطور السائل تحت الشروط نفسها، وتبقى هذه الدرجة ثابتة تحت ضغط ثابت طوال فترة التجمد أو الانصهار، ويكون تغييرها بدلالة الضغط الجوي $\left(\frac{dT}{dP}\right)$ بسيطاً جداً بالمقارنة مع

تغير درجة الغليان بدلالة الضغط الجوي، وتفسير ذلك هو صغر الفرق بين حجم المادة في طورها الصلب والسائل.

٨-١-٢- ارتفاع درجة غليان المحلول

وجدنا في الفقرة (8-9-1-2) أنه عندما نضيف مادة منحلة غير طيارة إلى سائل ما، فإن ضغط البخار لهذا السائل ينخفض وفقاً لقانون راؤول، وإن النتيجة المباشرة لهذا الانخفاض في ضغط البخار كما أوضح العالم راؤول هي ارتفاع درجة غليان المحلول وهي الدرجة التي يصبح فيها ضغط بخار المحلول (ضغط بخار المذيب فوق المحلول) مساوياً للضغط الخارجي الواقع على المحلول. يبدو ذلك جلياً إذا مثلنا بيانياً تغيرات الضغط البخاري للمذيب النقي والضغط البخاري للمحلول المؤلف من هذا المذيب النقي مضافاً إليه مادة منحلة غير طيارة وذلك بدلالة درجة الحرارة كما هو واضح في الشكل (8-9).



شكل (8-9)

ارتفاع درجة غليان محلول بتأثير انخفاض ضغط البخار له.

يتضح من الشكل أن منحنى المحلول أخفض من منحنى المذيب النقي (مزاح إلى يمينه)، موضحاً أن ارتفاع درجة غليان المحلول (ΔT_b) ينتج عن الفرق الحاصل بين درجة غليان المذيب النقي (T_0) ودرجة غليان المحلول (T) تحت ضغط جوي نظامي (1 atm)، ويتمثل هذا الفرق بالمسافة (A B) حيث تمثل النقطة (A) ضغط بخار المذيب النقي (P_0) في الدرجة (T_0) وتمثل النقطة (B) ضغط بخار المحلول في الدرجة (T). أما النقطة (C) فتمثل ضغط بخار المحلول (P) في الدرجة (T_0)، وبذلك تكون المسافة (AC) ممثلة قيمة الانخفاض في ضغط البخار (ΔP). إن نسبة (AC) إلى (AB) هي قيمة ثابتة في المحاليل الممتدة خاصة، أي أن ارتفاع درجة الغليان (AB) يتناسب مع انخفاض ضغط البخار (AC)، وبما أن انخفاض ضغط البخار يتناسب مع الكسر المولي للمادة المنحلة حسب قانون راؤول (راجع الفقرة 8-1-9-2)، فإن ارتفاع درجة الغليان للمحلول يتناسب أيضاً مع الكسر المولي للمادة المنحلة غير الطيارة ويعبر عن ذلك بالعلاقة التالية:

$$\Delta T_b = K x_2 \quad (30-8)$$

حيث:

ΔT_b : الارتفاع في درجة غليان المحلول.

K: ثابت تناسب وتمثل قيمة النسبة $\frac{A_B}{A_C}$.

x_2 : الكسر المولي للمادة المنحلة.

كما يمكن اشتقاق علاقة مماثلة انطلاقاً من معادلة كلاوزيوس - كلايبران، حيث نحصل على العلاقة التالية:

$$\Delta T_b = \frac{RT_0^2}{\Delta H_v} x_2 \quad (31-8)$$

حيث:

R: ثابتة الغازات العامة.

T₀: درجة غليان المذيب النقي.

ΔH_v: حرارة التبخر المولية للمذيب.

وهي علاقة مماثلة للعلاقة السابقة، حيث تمثل $\left(\frac{RT_0^2}{\Delta H_v}\right)$ قيمة الثابت (k)،

وبتعويض (x₂) بقيمتها $\left(\frac{n_2}{n_1 + n_2}\right)$ ، وبإهمال عدد المولات للمادة المنحلة (n₂)

لصغرهما مقابل عدد مولات المذيب (n₁)، وتعويض عدد المولات بحاصل قسمة

كتلة المادة بالغرامات على كتلتها المولية نحصل على العلاقة التالية بفرض أن المحلول

ممدد:

$$\Delta T_b = \frac{RT_0^2}{\Delta H_v} \cdot \frac{m_2 \cdot M_1}{M_2 \cdot m_1} \quad (32-8)$$

وبتعويض حرارة التبخر المولية (ΔT_b) بقيمتها (I_v · M₁)، حيث تمثل (I_v) حرارة

التبخر النوعية للمذيب وهي حرارة تبخر غرام واحد منه، وبضرب البسط والمقام

بالعدد (1000) تأخذ العلاقة السابقة الشكل التالي:

$$\Delta T_b = \frac{RT_0^2}{1000 \cdot I_v} \cdot \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1} \quad (33-8)$$

$$\Delta T_b = K_b \cdot \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1} \quad \text{أو: } (34-8)$$

حيث:

$$K_b = \frac{RT_0^2}{1000 I_v} \quad (35-8)$$

يدعى الثابت (K_b) ثابت الارتفاع المولي لدرجة الغليان، وتمثل قيمة الكسر $\left(\frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1} \right)$ التركيز المولي الوزني (المولالي) C_m للمادة المنحلة في المذيب (راجع الفقرة (8-1-4)). وبذلك تأخذ العلاقة (8-34) شكلها البسيط التالي الذي يمثل أحد أشكال قانون راؤول:

$$\Delta T_b = K_b \cdot C_m \quad (8-36)$$

وإذا احتوى المحلول مادة منحلة أخرى كتلتها (m_3) وكتلتها المولية (M_3)، فإن هذه المادة ترفع بدورها درجة غليان المحلول أيضاً ويكون الارتفاع الكلي لدرجة الغليان:

$$\Delta T_b = K_b \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1} + K_b \frac{m_3 \cdot 1000}{M_3 \cdot m_1} \Rightarrow$$

$$\Delta T_b = K_b \frac{1000}{m_1} \left(\frac{m_2}{M_2} + \frac{m_3}{M_3} \right) \quad (8-37)$$

يتضح من العلاقات السابقة أن قيمة الثابت (K_b) تساوي قيمة ارتفاع درجة الغليان (ΔT_b) لمحلول تركيزه المولالي (C_m) يساوي الواحد. يبين الجدول (8-3) قيم (K_b) لبعض السوائل.

جدول (3-8): درجة الغليان وثابت الارتفاع المولي لدرجة الغليان لبعض المذيبات

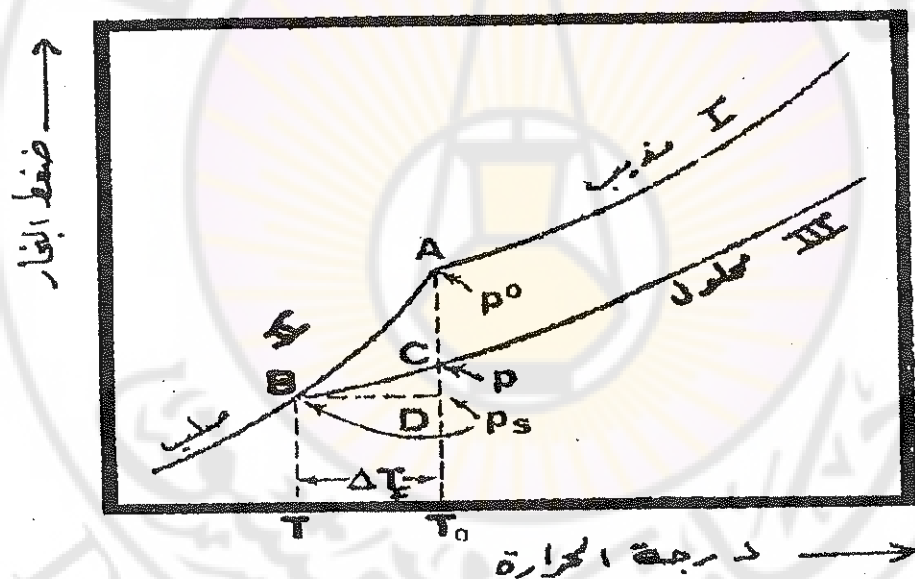
المذيب	درجة الغليان	K_b	المذيب	درجة الغليان	K_b
	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{Mol}^{-1}$		$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{Mol}^{-1}$
الماء	100	0.513	حمض الخل	118.1	3.14
الغول الميثيلي	66	0.83	كلورفورم	60.2	3.85
الغول الايثيلي	78.3	1.20	ثلاثي كلور الايثيلين	87	4.43
الأسeton	56	1.72	بنزين	76	5.02
البنزن	80.2	2.63	نيترو بنزن	210.9	5.27

٨-١-١٠-٣ - انخفاض درجة تجمد المحلول:

تنخفض درجة التجمد للمذيب النقي بشكل عام إذا أضيفت له مادة منحلّة، ويُفسر ذلك كنتيجة مباشرة لانخفاض ضغط البخار فوق المحلول. ستقتصر دراستنا على المحاليل الممددة التي يبدأ فيها تجمد المذيب النقي من المحلول وحده دون المادة المنحلّة، حيث يلاحظ في بعض الحالات انفصال بلورات مختلطة (من المذيب والمادة المنحلّة) عند بدء التجمد، مما يؤدي إلى ارتفاع درجة تجمد مثل هذه المحاليل بعكس ما هو مألوف. يُظهر الشكل (8-10) تغير ضغط البخار بدلالة درجة

الحرارة فوق الماء (مذيب نقي) بطورية السائل والصلب (المنحني I والمنحني II)،
فوق محلول مائي (المنحني III)، كما يُظهر الانخفاض في درجة تجمد المحلول
 ΔT_f نتيجة لذلك.

تمثل النقطة (A) في الشكل (10-8) درجة التجمد (T_0) للماء (المذيب النقي)،
حيث يكون الماء في هذه النقطة في حالة توازن ما بين طوريه السائل والصلب
(الجليد)، ويكون ضغط بخار الماء (P_0) لهذين الطورين نفسه في هذه الدرجة. كما
يتضح أن النقطة (A) تمثل النقطة الثلاثية في مخطط الطور للماء، وهي النقطة التي
تكون فيها الأطوار الثلاثة للماء النقي (سائل، بخار، جليد) في حالة توازن.



شكل (10-8)

انخفاض درجة التجمد لمحلول مائي كنتيجة مباشرة لانخفاض ضغط بخار الماء فوق
المحلول.

تمثل النقطة (B) درجة التجمد (T) للمحلول المائي الذي يصبح في هذه الدرجة
متوازناً مع الطور الصلب المتجمد للماء، حيث يكون ضغط بخار الماء (P_s) نفسه

لهذين الطورين. أما ضغط البخار فوق المحلول المائي عند الدرجة (T_0) والممثلة بالنقطة (C) فتكون قيمته (P). تمثل المسافة (BD) الانخفاض في درجة تجمد المحلول (ΔT_f)، كما يمثل مجموع المسافتين (AC) و (CD) الانخفاض في ضغط البخار للمحلول.

يمكن التحدث عن درجة تجمد المحلول إذا كان ذلك المحلول ممدداً، لأنه فيما عدا ذلك يتجمد المحلول ضمن مجال من درجات الحرارة بدلاً من تجمده في درجة حرارة واضحة ومحددة، ولذلك فإن العلاقات التي سترد في حساب الانخفاض في درجة التجمد للمحاليل، تكون صحيحة من أجل المحاليل الممددة.

يمكن بدراسة مشابهة لما ورد في الفقرة السابقة أن نكتب حسب راولي العلاقة بين الانخفاض في درجة التجمد (ΔT_f) والكسر المولي (x_2) للمادة المنحلة كما يلي:

$$\Delta T_f = k \cdot x_2 \quad (38-8)$$

حيث يمثل (k) ثابت تناسب. كما يمكن كتابة هذه العلاقة بدلالة التركيز المولي الوزني (C_m) للمادة المنحلة في المحلول:

$$\Delta T_f = k_f \cdot C_m \quad (39-8)$$

حيث تمثل (k_f) ثابت الانخفاض المولي لدرجة التجمد وتساوي قيمته قيمة الانخفاض في درجة تجمد محلول تركيزه المولالي (C_m) يساوي الواحد.

يمكن الوصول إلى هذه العلاقات من تطبيق معادلة كلاوزيوس - كلايبران على غرار ما وجدناه في الفقرة السابقة (8-10-2)، حيث نحصل على العلاقة التالية:

$$\Delta T_f = \frac{RT_0^2}{\Delta H_f} \cdot x_2 \quad (40-8)$$

حيث تمثل (ΔT_f) حرارة الانصهار المولية، وهذه العلاقة تماثل العلاقة (8-33). وفي حال استخدام التركيز المولالي (C_m) بدلاً من الكسر المولي نحصل على العلاقة التالية:

$$\Delta T_f = \frac{RT_o^2}{1000.l_f} \cdot C_m \quad (41-8)$$

حيث تمثل (l_f) حرارة الانصهار النوعية (حرارة انصهار غرام واحد من المادة المنحلة)، وهذه العلاقة تماثل العلاقة (39-8)، حيث يظهر من المقارنة بينهما أن قيمة الثابت (K_f) هي:

$$K_f = \frac{RT_o^2}{1000.l_f} \quad (42-8)$$

وبتعويض (C_m) في العلاقة (41-8) بقيمتها $\left(\frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1} \right)$ من العلاقة (4-8) نحصل على العلاقة المهمة التالية:

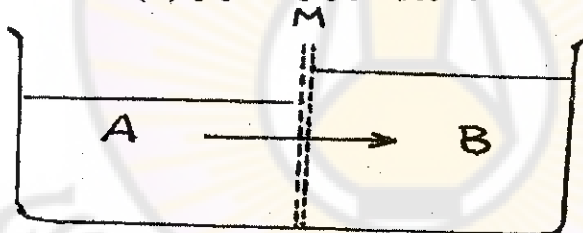
$$\Delta T_f = K_f \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1} \quad (43-8)$$

وهي علاقة مشابهة للعلاقة (34-8) في الفقرة السابقة. تؤخذ قيم (k_f) للمذيبات المختلفة من الجداول الخاصة بذلك، كما يمكن حسابها من العلاقة (42-8). أما إذا احتوى المحلول مادة منحلة أخرى كتلتها (m_3) وكتلتها المولية (M_3)، فتصبح العلاقة السابقة على الشكل التالي:

$$\Delta T_f = K_f \cdot \frac{1000}{m_1} \left(\frac{m_2}{M_2} + \frac{m_3}{M_3} \right) \quad (44-8)$$

يبين الجدول (4-8) قيم ثابت انخفاض درجة التجمد المولي (k_f) لبعض المذيبات

النفوذة الجيدة، والتي تتحمل مقاومة كبيرة نسبياً. ينتقل المذيب النقي إلى حجرة المحلول بسرعة أكبر مما ينتقل المذيب النقي من حجرة المحلول إلى حجرة المذيب النقي، وذلك بسبب وجود فرق في ضغط البخار فوق الحجرتين، مما يؤدي إلى ارتفاع سطح المحلول في حجرتيه وبالتالي زيادة حجمه، ويؤدي كذلك إلى نقصان حجم المذيب في حجرتيه كما هو في الشكل (8-12). إن زيادة حجم المحلول الناشئة عن ظاهرة المحلول هذه تشكل ضغطاً هيدروستاتيكياً يعاكس ويقاوم نفوذ كميات جديدة من المذيب إلى المحلول. يستمر انتقال المذيب النقي بين الحجرتين حتى يصبح الضغط الهيدروستاتيكي الناتج كافياً لجعل سرعة انتقال المذيب متساوية بين الحجرتين (توازن ديناميكي)، بحيث لا يرتفع سطح المحلول بعد ذلك ولا يزداد حجمه. تدعى عملية انتقال المذيب إلى حجرة المحلول تلقائياً لتمديده بعملية «الحلول»، كما يدعى الضغط اللازم لمنع حدوث هذه العملية بـ «الضغط الحلولي» أو «الضغط الاوسموزي» ويرمز له بالرمز (π) .



شكل (8-12)

التمديد التلقائي للمحلول بواسطة عملية المحلول بوجود غشاء نصف نفوذ.

(A): مذيب نقي. (M): غشاء نصف نفوذ.

لقد ساعدت صناعة الغشاء نصف النفوذ المشار إليه أعلاه على قياس الضغط الحلولي الناشئ عن عملية المحلول، ومن ثم دراسة العوامل التي تؤثر في هذا الضغط. فقد أجريت تجارب عديدة بهدف التعرف على العوامل المؤثرة في قيمة

الضغط الحلولي، فوجد أنه يتناسب مع درجة الحرارة (T) ومع التركيز المولي الحجمي (المولاري)، C_M أي أنه:

$$\frac{\pi}{T} = K_1 \quad (C_M = \text{Const.}) \quad (45-8)$$

$$\frac{\pi}{T} = K_2 \quad (T = \text{Const.}) \quad (46-8I)$$

وبتعويض (C_M) بقيمتها ($\frac{n}{V}$ مول/لتر)، وبافتراض أن المحلول يحوي مولاً واحداً ($n=1$)، تصبح العلاقة الأخيرة على الشكل التالي:

$$\pi v = k_2 \quad (T = \text{Const.}) \quad (47-8)$$

حيث تمثل كل من (k_1) و (k_2) ثابت تناسب. تشبه العلاقة (45-8) علاقة قانون غاي لوساك في الغازات المثالية، وكذلك تشبه العلاقة (47-8) علاقة قانون بويل، وبدمج هاتين العلاقتين نحصل على العلاقة التالية:

$$\pi v = K T \quad (48-8)$$

حيث تمثل (K) ثابت تناسب، وقد وجد أن قيمته تساوي قيمة ثابت القانون العام للغازات المثالية (R)، فتصبح العلاقة السابقة وبافتراض أن عدد المولات بشكل عام هو (n) مولاً:

$$\pi v = n R T \quad (49-8)$$

تدعى هذه العلاقة بـ «علاقة فانت هوف» وهي شبيهة بقانون الغازات العام ولا تصلح إلا في حالة المحاليل الممددة جداً. يتضح من العلاقة السابقة أن قيمة الضغط الحلولي (π) تتأثر بتركيز المادة المنحلة دون أن تتأثر بطبيعتها.

من المفيد أن نذكر هنا الدور المهم للحلول والضغط الحلولي في قيام أعضاء الإنسان والحيوان وأجزاء النبات بوظائفها، حيث يرتبط بذلك على سبيل المثال قيام الكلية بوظائفها وامتصاص الجذور النباتية للماء من التربة وكذلك صعود

النسغ في الشجر. ونذكر هنا أنه من التطبيقات المهمة للضغط الحلولي الضغط الحلولي العكسي، وهو ما يحدث عند جعل الضغط المطبق على المحلول أكبر من الضغط الحلولي، فتكون النتيجة أن المذيب ينتقل من حجرة المحلول إلى حجرة المذيب النقي، أي بعكس جهة الانتقال التلقائي المشروح سابقاً. يستفاد من هذه الخاصة في تحلية مياه البحر بشكل جيد وبكلفة بسيطة بالمقارنة مع عملية التقطير.

٨-١-١٢- التحليل ذات المكونات الطيارة وفصلها بالتقطير:

تتألف التحاليل ذات المكونات الطيارة من مكونين أو أكثر، حيث تكون نسبة المزج تامة أو جزئية أو معدومة. سنقصر دراستنا في هذه الفقرة على التحاليل ذات المكونين الطيارين فقط، وبحيث تكون إمكانية المزج بينهما تامة في جميع النسب. فليكن لدينا محلول مثالي مؤلف من مكونين طيارين (A) و (B) يمتزجان مع بعضهما بجميع النسب، فيكون لكل منهما ضغط بخار جزئي تقدر قيمته في درجة حرارة ثابتة وفقاً لقانون راؤول بالعلاقين التاليين:

$$P_A = P_A^\circ \cdot X_A \quad (50 - 8)$$

$$P_B = P_B^\circ \cdot X_B \quad (51 - 8)$$

حيث :

$P_A ; P_B$: ضغط البخار الجزئي لكل من (A) و (B) عند درجة حرارة ثابتة (T).

$P_A^\circ ; P_B^\circ$: ضغط البخار المشبع لكل من (A) و (B) في حال وجود كل منهما

وحده في حالته النقية في درجة الحرارة الثابتة (T) نفسها.

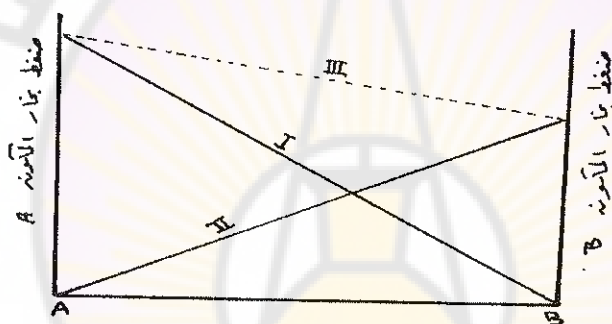
$X_A ; X_B$: الكسر المولي لكل من المكونين (A) و (B) على التوالي في المحلول.

ويكون الضغط الكلي لبخار المحلول (P) مساوياً مجموع الضغطين البخاريين الجزئيين (P_A) و (P_B) أي:

$$P = P_A + P_B \quad (52-8)$$

$$P = P_A^\circ X_A + P_B^\circ X_B \quad (53-8)$$

فإذا مثلنا بيانياً تغيرات ضغط البخار الجزئي لكل مكون بدلالة كسره المولي، فإننا نلاحظ العلاقة الخطية التي تمثل زيادة الضغط الجزئي للمكون مع زيادة كسره المولي كما هو واضح في الشكل (8-13).



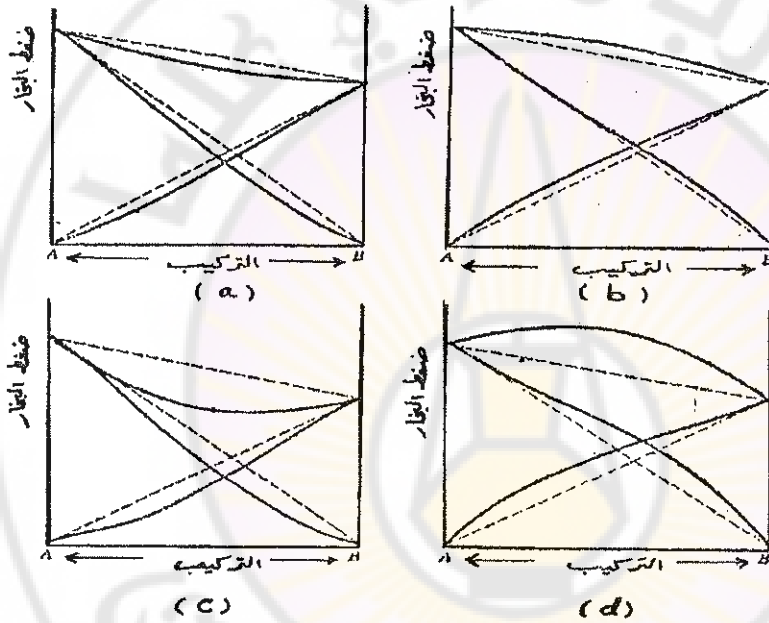
→ الكسر المولي للمكون B

← الكسر المولي للمكون A

شكل (8-13)

تغير ضغط بخار محلول مثالي مؤلف من مكونين طيارين بدلالة تركيزه
(I): ضغط البخار الجزئي للمكون (A). (II): ضغط البخار الجزئي للمكون (B). (III): ضغط البخار الكلي للمحلول.
نلاحظ على الشكل السابق أن قيم الضغط الكلي لبخار المحلول (P) والمأخوذة بدلالة كل من الكسر المولي للمكون (A) والكسر المولي للمكون (B) تكون على خط مستقيم، بحيث إن جميع هذه القيم تكون محصورة بين قيمتين حديتين

هما (P_A°) و (P_B°) . أما في حال ابتعاد سلوك المحلول عن سلوك المحلول المثالي فلا تتوضع القيم المذكورة على خط مستقيم، بل تتشكل الانحرافات بسيطة سالبة أو موجبة دون تشكيل نهاية دنيا أو نهاية عظمى كما هو واضح في الجزأين (a) و (b) من الشكل (14-8)، أو تتشكل الانحرافات كبيرة سالبة أو موجبة مع نهاية دنيا أو نهاية عظمى كما هو واضح في الجزأين (c) و (d) من الشكل (14-8) نفسه.



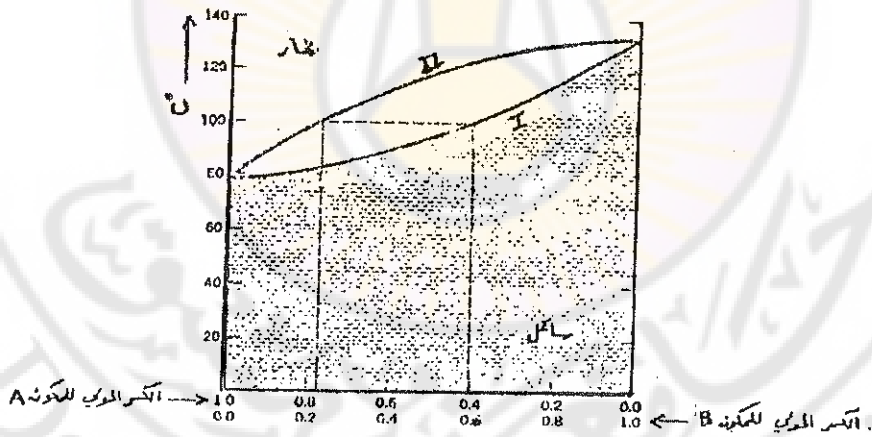
شكل (14-8)

تغير ضغط بخار محلول مؤلف من مكونين طيارين ينحرف سلوكه عن الحالة المثالية، وذلك بدلالة تركيبه في درجة حرارة ثابتة.

- (a): تباعد سلبي دون نهاية دنيا. (b): تباعد إيجابي دون نهاية عظمى.
 (c): تباعد سلبي مع نهاية دنيا. (d): تباعد إيجابي مع نهاية عظمى.

٨-١-١٢-١ فصل مكوني محلول مثالي بالتقطير الجزئي

عند تسخين محلول مثالي مؤلف من مكونين بتراكيز محددة، فإن ضغط البخار الجزئي لكل مكون يزداد وتزداد مع ذلك قيمة الضغط الكلي لبخار المحلول، وتستمر هذه الزيادة حتى يصبح هذا الضغط مساوياً للضغط الخارجي فيبدأ المحلول بالغليان. فإذا كان ضغط بخار أحد المكونين أكبر من ضغط بخار المكون الآخر في سائر درجات الحرارة بما في ذلك درجة غليان المحلول، كان تركيز المكون الأكثر تطايراً في طور البخار أعلى مما هو عليه في طوره السائل. يستفاد من ذلك في إجراء عمليات التقطير الجزئي، ولتوضيح ذلك ندرس أولاً شكل المنحنيات الدالة على تركيب طور السائل والبخار المتوازنين فيما بينهما تحت ضغط ثابت وبدلالة درجات حرارة التوازن، أي درجات غليان المحاليل المشكلة من نسب محددة من مكونين (A) و (B) كما هو واضح في الشكل (15-8) الذي يعد مثلاً للجمل السائلة التي تقترب في سلوكها من الحالة المثالية.



شكل (15-8)

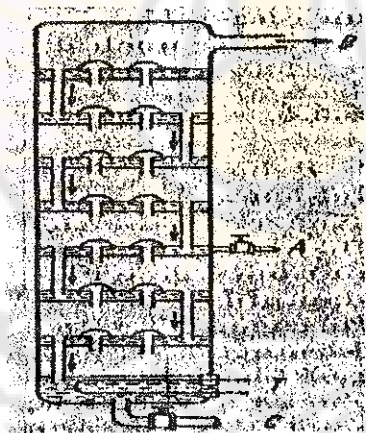
تركيب السائل والبخار في محلول مكون من رباعي كلوريد الكربون وكلور

البنزن تحت ضغط ثابت بدلالة درجة الحرارة.

(I): منحنى تركيب السائل. (II): منحنى تركيب البخار.

تطائراً. كما يمكن فصل البخار المتشكل في هذه الحالة الثانية وتكثيفه، وكذلك تسخين السائل المتبقي وتكثيف بخاره وهكذا... عدداً كافياً من المرات حتى نحصل في نهاية المطاف على المكونين النقيين عملياً، وهذا هو مبدأ التقطير الجزأ تحت ضغط ثابت، ويكون الضغط الجوي الخارجي هو هذا الضغط الثابت عادة، وتكون عملية الفصل بالتقطير أكثر سهولة كلما كان معامل التطاير النسبي (α) أكبر بكثير من الواحد.

يتم تنفيذ العمليات السابقة في الصناعة بشكل مدروس تقنياً، وذلك باستخدام أبراج التقطير التي تتكون من أعمدة مؤلفة من عدة سطوح (صحن) يمكن أن يتراوح عددها من (30-300) صحن، وذلك حسب الدراسة التقنية لبرج التقطير المطلوب تصميمه. تتكرر عملية التقطير على كل من هذه السطوح، ولذلك تدعى هذه العملية بـ «التقطير الجزأ» وتستخدم في الصناعة البترولية على نطاق واسع، ويوضح الشكل (8-16) نموذجاً لذلك.



شكل (8-16)

عمود تكرير ذو صحن

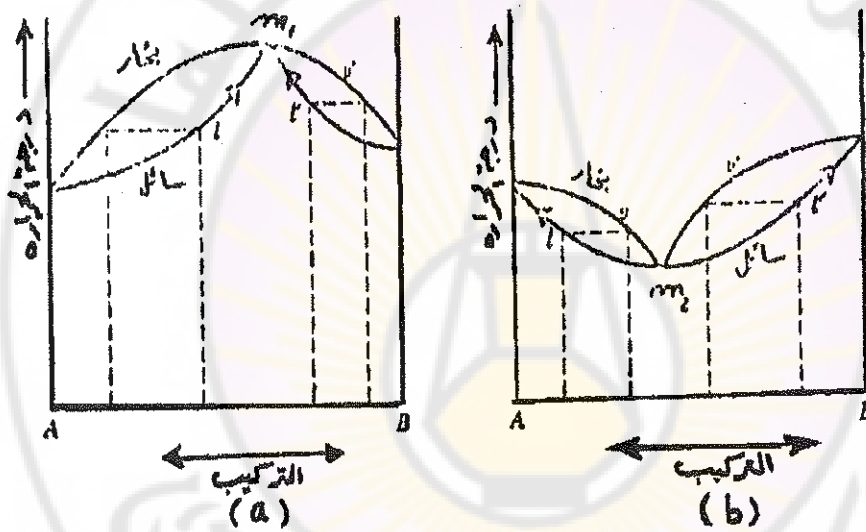
- (A): إدخال المزيج ، (B): سحب المكون الأكثر تطائراً.
(C): سحب المكون الأقل (الأصعب) تطائراً ، (T): تسخين.

كما يوجد أنواع أخرى من أعمدة التقطير مثل العمود المحشو، والذي يتألف من أنبوب طويل معبأ بمواد خاملة تجري فيه العمليات المشروحة بالعمود السابق.

إن ما ذكر في هذه الفقرة عن فصل مكونات المحلول بالتقطير الجزأ ينطبق على المحاليل التي تسلك سلوكاً مثالياً، والتي تتمثل تغيرات ضغط البخار لها بدلالة التركيب في درجة حرارة ثابتة في الشكل (8-13)، أو على المحاليل التي تسلك سلوكاً قريباً منها، حيث نجد تباعداً (سلبياً أو إيجابياً) بسيطاً في منحنيات تغير ضغط البخار بدلالة التركيب في درجة حرارة ثابتة دون تشكل نهاية صغرى أو نهاية عظمى كما يظهر في الجزء (a) والجزء (b) من الشكل (8-14). تكون المنحنيات التي تعبر عن درجات غليان هذه المحاليل بدلالة تركيبها في هذه الحالات مماثلة لمنحنيات الشكل (8-15). من الأمثلة المألوفة على هذه المحاليل التي نحصل بالتقطير الجزأ لها على المكونات النقية عملياً هو محلول (أستون - تولوين)، حيث نحصل على الأستون (المكون الأكثر تطايراً) من أعلى عمود التقطير بعد تكثفه، وعلى التولوين النقي متبقياً في الأسفل.

أما المحاليل التي تسلك سلوكاً مغايراً، حيث يتشكل نهاية صغرى أو عظمى في منحنيات تغير ضغط بخار المحلول بدلالة تركيبه في درجة حرارة ثابتة كما هو في الجزء (c) والجزء (d) من الشكل (8-14)، فلا تكون المنحنيات التي ~~تتبع~~ من درجة غليان هذه المحاليل بدلالة تركيبها متماثلة مع الشكل (8-15). يكون لهذه المنحنيات إما نهاية عظمى في التركيب كما هو في الجزء (a) من الشكل (8-17) والموافق لضغط البخار الأدنى المتمثل بالنهاية الدنيا في الجزء (c) من الشكل (8-14)، وإما نهاية دنيا في التركيب كما هو في الجزء (b) من الشكل (8-17) والموافق لضغط البخار الأعظمي المتمثل بالنهاية العظمى في الجزء (d) من الشكل (8-14). يعرف التركيب الخاص للمحلول الموافق لإحدى هاتين النهايتين (العظمى m_1 أو الصغرى m_2) بـ «المزيج الإيزوتروبي» أو «الإيزوتروب»، وهو عبارة عن مزيج سائل له درجة غليان ~~ثابتة~~ أعظمية (بالنسبة للنهاية m_1) أو

أصغرية (بالنسبة للنهاية m_2)، تكون أعلى أو أخفض من درجة غليان كل من مكوني المحلول، ويبقى تركيبه ثابتاً خلال عملية التقطير لأن لكل من طوريه السائل والبخار التركيب ذاته، مما يجعل فصل مكونه عن بعضهما بالتقطير متعذراً. أما محاليل المكونات التي تبتعد في تركيبها عن تركيب الأيزوتروب (الواقعة على يمين النقطتين ويسارهما) (m_1) و (m_2) في الشكل (8-17)، فنحصل عند تقطيرها على أحد المكونين النقيين فقط (A) أو (B) بالإضافة إلى الأيزوتروب الموافق تركيبه للنقطة (m_1) أو النقطة (m_2) .



شكل (8-17)

(a): منحنى تركيب السائل والبخار في محلول ايزوتروبي ذي درجة غليان عظمى.

(b): منحنى تركيب السائل والبخار في محلول ايزوتروبي ذي درجة غليان دنيا.

نبين في الجدولين التاليين درجات غليان بعض المحاليل الأيزوتروبية وتركيبها التي تمثل حالي درجة الغليان العظمى و الصغرى:

جدول (5-8): درجة غليان وتركيب بعض المحاليل الأيزوتروبية ذات درجة

الغليان العظمى تحت ضغط جوي نظامي (1 atm):

مكونات الأيزوتروب		درجة غليان الأيزوتروب °C	الكسر المولي للمكون (A)
(A)	(B)		
كلورفورم	أستون	64.5	0.640
حمض النمل	ماء	107.1	0.56
حمض الآزوت	ماء	121.9	0.383
فلور الهيدروجين	ماء	112.4	0.3583
كلور الهيدروجين	ماء	108.6	0.1113
بروم الهيدروجين	ماء	126.0	0.167

جدول (6-8): درجة غليان وتركيب بعض المحاليل الأيزوتروبية ذات درجة

الغليان الصغرى تحت ضغط جوي نظامي (1 atm):

مكونات الأيزوتروب		درجة غليان الأيزوتروب °C	الكسر المولي للمكون (A)
(A)	(B)		
كحول إيثيلي	ماء	78.39	0.8945
بيريدين	ماء	94.4	0.233
كحول ميثيلي	رباعيكلور الكربون	55.7	0.551
حمض الخل	تولول	100.6	0.368

وتجدر الإشارة إلى أنه يمكن الحصول على مكون نقي من مكونات الأيزوتروب، وذلك بإضافة مادة ملائمة إلى هذا الأيزوتروب كإضافة البنزن إلى الأيزوتروب (ماء - غول إيثيلي)، حيث نحصل عندها بالتقطير على غول إيثيلي نقي، وتعليل ذلك تشكل جملة ثنائية الطور تغلي عند درجة حرارة أخفض من درجة حرارة الأيزوتروب. كما أنه يمكن سحب أحد مكونات الأيزوتروب بإضافة مادة ثالثة مثل كلور الكالسيوم في المثال السابق الذي يسحب الماء لشدة شراسته له. ونشير هنا إلى أنه يمكن الحصول على المكونين النقيين للأيزوتروب بواسطة التقطير الجزأ على عمودين متتالين ومختلفين بالضغط.

٨-٢ المحاليل الكهرليية

٨-٢-١ - الناقلية الكهرلالية للمحاليل الكهرليية

ندرس في هذه الفقرة الكهرليات وهي مواد تنقل محاليلها وكذلك مصاهيرها التيار الكهرلالي بسبب تشكّل شوارد متحركة في هذه المحاليل أو المصاهير، وستركز دراستنا على المحاليل المائية بشكل عام، وذلك لأهميتها الكبيرة. يعبر عادة عن ناقلية الكهرليت في محلوله بدلالة ناقليته المكافئة λ (سم^٢ × أوم^{-١} × مكافئ غرامي^{-١})، وهي ناقلية الشوارد في حجم من المحلول يحوي مكافئاً غرامياً واحداً من الكهرليت المنحل. تزداد قدرة المحلول على نقل التيار الكهرلالي بارتفاع درجة الحرارة، حيث تصبح حركة الشوارد أسهل، وذلك لأن زيادة الحرارة تؤدي إلى نقصان لزوجة المحلول. كما وجد تجريبياً أن هذه الناقلية تتعلق بطبيعة الكهرليت، وتزداد بازدياد درجة تمديده حتى تصل إلى حد أعظمي (λ^∞) يتوافق ودرجة التمديد اللامتناهي.

تحتسب الناقلية المكافئة من الناقلية النوعية k (أوم^{-١} × سم^{-١})، وهي ناقلية الشوارد الموجودة في حجم من المحلول مقداره 1 سم^٣ ($\frac{1}{1000}$ لتر)، وبذلك تكون العلاقة بين قيمة الناقلية المكافئة (λ) والناقلية النوعية (k) على الشكل التالي:

$$\lambda = v \cdot k \quad (8-61)$$

حيث يمثل (v) حجم المحلول بوحدة (سم^٣)، والذي يحتوي مكافئاً غرامياً واحداً من الكهرليت. وبتعويض (v) بقيمتها بدلالة (C_e) من العلاقة (8-5)، تأخذ العلاقة السابقة الشكل المألوف:

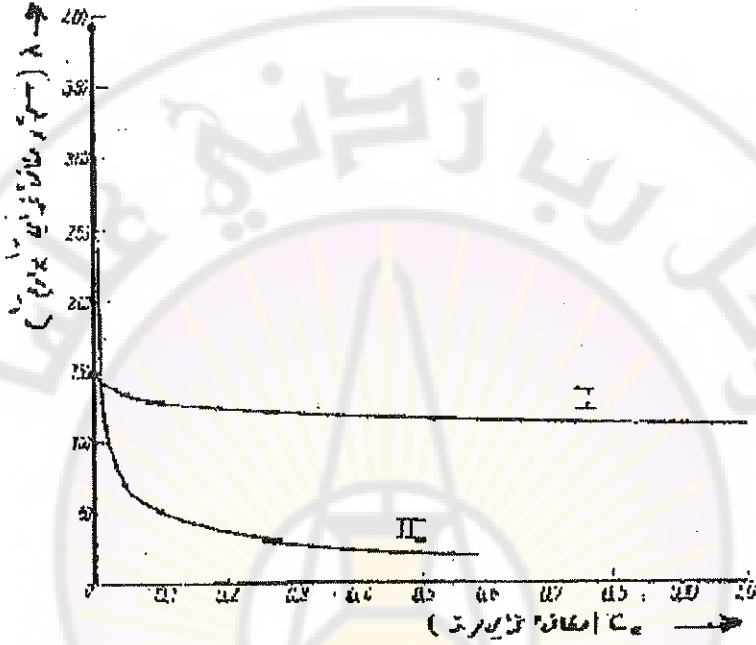
$$\lambda = \frac{1000}{C_e} k \quad (62-8)$$

حيث تمثل (C_e) التركيز النظامي للمحلول، ومع ملاحظة أن عدد المكافئات (n_e) يساوي الواحد وفقاً لما ورد سابقاً. أما بالنسبة للناقلية المكافئة في حالة التمديد اللامتناهي (λ^∞) الموافقة لـ $(k \leftarrow 0)$ ، فلا يمكن حسابها رياضياً من العلاقة (62-8)، بل يتم تعيين قيمتها بيانياً بطريقة الاستقراء (الاستكمال).
نورد فيما يلي الجدول (7-8) والشكلين (8-18) و (8-19)، بحيث تظهر تغيرات الناقلية لبعض الكهرليات بدلالة تركيزها في درجة حرارة ثابتة، كما يظهر تعيين قيمة (λ^∞) بالاستقراء.

جدول (7-8): قيم الناقلية النوعية (k) والناقلية المكافئة (λ) لمحاليل بعض الكهرليات بتراكيز مختلفة:

C_e (eq/l)	$\text{CH}_3 \text{COOH}$		KCl	
	$K (\text{Cm}^{-1}.\Omega^{-1})$	$\lambda (\text{Cm}^2.\Omega^{-1}.\text{eq}^{-1})$	$K (\text{Cm}^{-1}.\Omega^{-1})$	$\lambda (\text{Cm}^2.\Omega^{-1}.\text{eq}^{-1})$
$\rightarrow 0$	0	393.4	0	149.83
10^{-4}	1.34×10^{-5}	134.3	1.4914×10^{-5}	149.14
10^{-3}	0.4897×10^{-4}	48.97	1.4711×10^{-4}	147.11
10^{-2}	0.1623×10^{-3}	16.23	1.4170×10^{-3}	141.70
10^{-1}	0.0520×10^{-2}	5.20	1.2900×10^{-2}	129.00
1	0.0165×10^{-1}	1.65	1.1187×10^{-1}	111.87
C_e (eq/l)	$\text{NH}_4 \text{OH}$		HCl	
	$K (\text{Cm}^{-1}.\Omega^{-1})$	$\lambda (\text{Cm}^2.\Omega^{-1}.\text{eq}^{-1})$	$K (\text{Cm}^{-1}.\Omega^{-1})$	$\lambda (\text{Cm}^2.\Omega^{-1}.\text{eq}^{-1})$
$\rightarrow 0$	0	271.4	0	426.16
10^{-3}	0.34×10^{-4}	34.0	4.2136×10^{-4}	421.36
10^{-2}	0.113×10^{-3}	11.3	4.12×10^{-3}	412.00
10^{-1}	0.036×10^{-2}	3.6	3.91×10^{-2}	391.32

يتضح من الجدول السابق أن قيم الناقلية المكافئة (λ) محسوبة من قيم الناقلية النوعية (k) حسب العلاقة (8-62)، ما عدا قيم (λ^∞) عند التحديد اللامتناهي حيث تحسب بيانياً بطريقة الاستقراء.

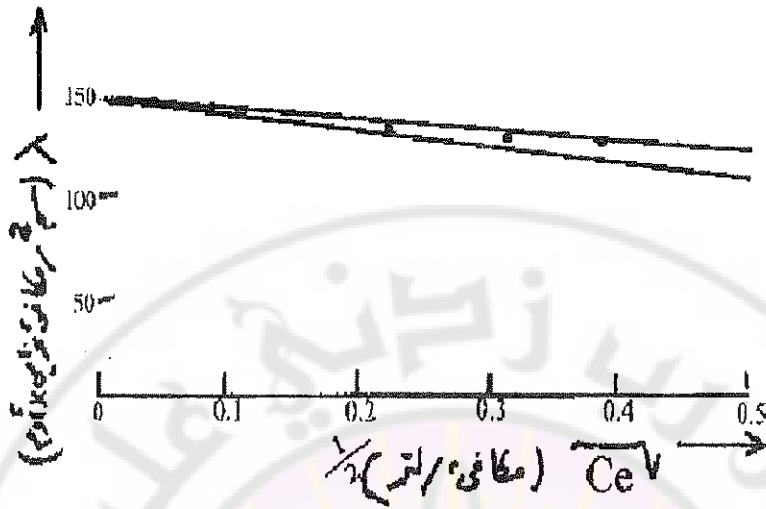


شكل (8-18)

تغيرات الناقلية المكافئة (λ) بدلالة التركيز النظامي للمحاليل في درجة حرارة معينة

(I): محلول (KCl) في الدرجة (25°C). (II): محلول (CH_3COOH) في الدرجة (25°C)، على أن تضرب تدريجات محور التراكيز بالرقم (10^{-5}).

وإذا مثلنا قيم الناقلية المكافئة (λ) لمحلول (KCl) بدلالة الجذر التربيعي لتركيزه النظامي $\sqrt{C_e}$ بدلاً من (C_e) كما هو مبين في الشكل (8-19)، فنلاحظ أن منحني الناقلية يأخذ منحى مستقيماً من أجل التراكيز الصغيرة للمحلول، ويظهر الخط المنقط عملية استقراء قيمة (λ^∞) من أجل التمديد اللامتناهي.



شكل (8-19)

تغيرات الناقلية المكافئة (λ) لخلول (KCl) بدلالة الجذر التربيعي لتركيزه النظامي في الدرجة (25) سلسيوس.

٨-٢-٢- الخواص التجمعية (المترابطة) غير الاعتيادية للمحاليل الكهرلتيية: تبدي المحاليل الكهرلتيية خصائص تجمعية غير اعتيادية إذا ما قورنت بالمحاليل غير الكهرلتيية ذوات التركيز المماثل بالشروط نفسها، إذ يكون مثلاً انخفاض ضغط البخار (ΔP) لخلول كهرلتي ما أكبر من انخفاض ضغط البخار للمحاليل غير الكهرلتيية (ΔP)_o بالشروط نفسها، وتدعى النسبة بين هاتين القيمتين بـ «معامل فانت هوف». وبطبيعة الحال نجد النسبة نفسها عند قياس ارتفاع درجة الغليان (ΔT_b) و(ΔT_b)_o، أو انخفاض درجة التجمد (ΔT_f) و(ΔT_f)_o، أو الضغط الحلوي (π) و(π)_o وذلك للمحلول الكهرلتي السابق والمحاليل غير الكهرلتيية بالشروط نفسها. يرمز لمعامل فانت هوف بالرمز (i)، ويعبر عنه رياضياً بالعلاقة:

$$i = \frac{\Delta P}{(\Delta P)_o} = \frac{\Delta T_b}{(\Delta T_b)_o} = \frac{\Delta T_f}{(\Delta T_f)_o} = \frac{\pi}{(\pi)_o} \quad (63 - II)$$

ترداد قيمة معامل فانت هوف (i) بازدياد تمديد المحلول حتى تصل إلى قيمة حدية لها في حالة التمديد اللامتناهي مقدارها (2) أو (3) أو (4)، وذلك تبعاً لنوع الكهرليت.

٨-٢-٣- نظرية أرينيوس:

تفسر نظرية أرينيوس إلى حد ما الناقلية الكهربائية للمحاليل الكهرلالية والخصائص التجمعية غير الاعتيادية لهذه المحاليل. قدم أرينيوس هذه النظرية عام (1887)، وهي تنص على أن الكهرليت عندما ينحل في الماء يتفكك مباشرة إلى حد ما معطياً أجزاءً تحمل شحنات متعاكسة هي الشوارد (الأيونات)، ويزداد تفكك الكهرليت بازدياد تمديد المحلول حتى يصبح تاماً في حالة التمديد اللامتناهي. إن تكون هذه الشوارد يفسر الناقلية الكهربائية، ولذلك تزداد الناقلية المكافئة بزيادة درجة التمديد، وذلك لتزايد عدد الشوارد الحاملة للتيار والناجمة من مكافئ غرامي واحد من المادة الكهرلالية المنحلة. ويفسر لهذا السبب أيضاً تزايد قيمة معامل فانت هوف (i)، حيث إن العدد الكلي للدقائق (وهي الشوارد في هذه الحالة) التي تنتج عن مول واحد من المادة الكهرلالية المنحلة يزداد بازدياد التمديد. وتفسر القيمة الحدية لمعامل فانت هوف (i) والبالغة (2) أو (3) أو (4) بتفكك مول واحد من المادة المنحلة إلى عدد من مولات الشوارد مقدارها (2) أو (3) أو (4) وذلك في حالة التمديد اللامتناهي. فعند التفكك الكلي لجزيء واحد ذي الصيغة (AB) أو (AB₂) أو (AB₃) مثلاً في شروط مناسبة من التمديد وفق المعادلات الشاردية التالية:



فإن عدد الدقائق في المحلول يصبح ضعفين في الحالة الأولى وثلاثة أضعاف في الحالة الثانية وأربعة أضعاف في الحالة الثالثة، وهذا يفسر الزيادة المنوه عنها سابقاً

في قيمة معامل فانت هوف والتي تفسر الزيادة في انخفاض الضغط البخاري وارتفاع درجة الغليان أو انخفاض درجة التجمد وكذلك الزيادة في قيمة الضغط الحلوي، وذلك بمقدار ضعفين أو ثلاثة أو أربعة أضعاف للمحاليل الكهرلثية بالمقارنة مع هذه القيم في محاليل غير كهرلثية بالشروط نفسها.

تجدر الإشارة هنا إلى أن نظرية أرينوس غيرت المفهوم السائد وقتئذ عن التشارد (التأين)، إذ كان يعتقد أن التيار الكهربائي الذي يمر بالحلول الكهرلثي هو الذي يسبب التشارد، بينما أوضح أرينوس أن الشوارد الموجبة والسالبة تتشكل نتيجة انحلال الكهرلثيات، بحيث يبقى المحلول معتدلاً. تتحرك الشوارد الموجبة (المهبطات أو الكاتيونات) نحو القطب السالب (المهبط أو الكاتود)، والشوارد السالبة (الصاعديات أو الأنيونات) نحو القطب الموجب (المصعد أو الأنود)، وذلك عند إدخال قطبين مشحونين كهربائياً في محلول الكهرلث. كما يجدر أن ننوه إلى أن التفكك التام لبعض الكهرلثيات إلى شوارد، ليس بالضرورة أن يتم فقط في المحاليل اللامتناهية في التمديد كما سنرى في الفقرة القادمة. يعد هذا من عيوب نظرية أرينوس التي اعتمدت على عدد الدقائق المنحلة في تفسير سلوك الكهرلثيات، دون أن تأخذ بالحسبان التأثيرات المتبادلة بين الشوارد في المحلول والتي لا يمكن إهمالها إلا في حالة التمديد اللامتناهي.

٨-٢-٤ - الكهرلثيات القوية والكهرلثيات الضعيفة ودرجة التشارد:

تختلف الكهرلثيات بقدرتها على نقل الكهرباء في محاليلها، فلمحاليل بعض الكهرلثيات مثل (KCl) و (HCl) ناقلات مكافئة مرتفعة مهما كانت قيم تراكيزها، ويفسر هذا بالتفكك التام أو شبه التام لهذه الكهرلثيات حتى في المحاليل البعيدة في تركيزها عن حالة التمديد اللامتناهي كما أشرنا في نقد نظرية أرينوس. تدعى مثل هذه الكهرلثيات بالكهرلثيات القوية، بخلاف الكهرلثيات ذات الناقلات المكافئة الصغيرة إلا في حالة تمديدها اللامتناهي مثل حمض الخل وماءات

الأمونيوم، حيث تعرف مثل هذه الكهليليات بالكهليليات الضعيفة. وإذا درسنا تغيرات قيم الناقلية المكافئة لهذين النوعين من المحاليل بدلالة التركيز كما أوضحنا ذلك في الجدول (7-8) وفي الشكلين (8-18) و(8-19) فلاحظ أنها تزداد لكلا النوعين (القوية والضعيفة) بانخفاض تركيز المحلول، وأن هذه الزيادة تكون صغيرة نسبياً لمحاليل الكهليليات القوية خلافاً لما هو عليه في محاليل الكهليليات الضعيفة، التي تزداد ناقليتها بشكل مفاجئ وحاد من أجل التراكيز المنخفضة. تتضمن الكهليليات القوية معظم الأملاح وكذلك الحموض والأسس القوية، أما الكهليليات الضعيفة فتتضمن معظم الحموض العضوية وحمض الكربون (H_2CO_3) وحمض البور $B(OH)_3$ وحمض كبريت الهيدروجين (H_2S) وعدداً قليلاً من الأملاح مثل (Hg_2Cl_2) والنشادر (NH_3) ومشتقاتها العضوية.

إن تفسير تزايد الناقلية المكافئة لمحلول كهليلي بتزايد تمديده يُعزى إلى ازدياد عدد الشوارد المتفككة من مكافئ غرامي من المادة الكهليلية المحللة، بحيث يكون التفكك كاملاً في حالة التمديد اللامتناهي، ويكون تأثير التفكك هذا واضحاً في الكهليليات الضعيفة أكثر منه في الكهليليات القوية كما هو موضح في الشكلين السابقين (8-18) و(8-19). كما يفسر هذا التزايد في الناقلية بدلالة التمديد بالنسبة للكهليليات القوية بتناقص درجة التجمع الشاردي عند تمديده، حيث افترضت نظرية (ديباي وهوكل) في التجاذب ما بين الشوارد وجود هذا التجمع للشوارد المتعاكسة الشحنة، والذي يزداد بازدياد تركيزها وقيمة الشحنة التي تحملها، مما يؤدي إلى انخفاض التركيز الشاردي الفعال. إن التناقص المذكور في درجة التجمع الشاردي لمحاليل الكهليليات القوية عند تمديده يؤدي إلى تزايد المسافة بين الشوارد، مما يؤدي بدوره إلى تقارب التركيز الشاردي الفعال من التركيز الشاردي المتوقع، وهذا يعني اقتراب قيمة معامل الفعالية (f) من الواحد في العلاقة ما بين التركيز الشاردي الفعال (الفعالية) والتركيز الشاردي:

$$a = f c$$

(64-8)

حيث: (c) - التركيز الشاردي بوحدة (Mol/l). (a) - التركيز الشاردي الفعال أو الفعالية بوحدة (Mol/l). (f) : معامل الفعالية.

وبذلك تقترب قيم معامل فانت هوف من قيمها الحدية الموافقة لحالة التمديد اللامتناهي، والتي يفترض زوال التجاذب بين الشوارد عندها. ولتوضيح ذلك نورد الجدول التالي الذي يوضح قيم معامل فانت هوف (i) لبعض الكهرليات القوية بدلالة تركيز مولي وزني (C_m) لها مرتفع نسبي وآخر منخفض. وبما أن التجاذب بين الشوارد ينقص الحركة الشاردية في المحلول، حيث تحاط الشاردة المشحونة بغمامة من الشوارد المعاكسة، فإن تمديد المحلول يخفف من عرقلة حركية الشوارد هذه، حتى تزول هذه العرقلة تماماً في حالة التمديد اللامتناهي، وتأخذ الناقلية المكافئة قيمتها الحدية.

جدول (8-8): قيم معامل فانت هوف (i) لبعض المحاليل الكهرلية القوية بدلالة تركيزها المولي الوزني C_m (مول/ كغ مذيب):

KCl		HCl		Mg SO ₄		K ₂ SO ₄		K ₃ Fe (CN) ₆	
C_m	i	C_m	i	C_m	i	C_m	i	C_m	i
0.2	1.83	0.2	1.90	0.2	1.22	0.2	2.17	0.2	2.69
0.005	1.96	0.001	1.98	0.005	1.69	0.001	2.84	0.0005	3.92

كما سبق يتبين لنا أن للكهرليات المختلفة درجات تشارد مختلفة تتعلق بطبيعة الكهرليت وبتراكيز المحلول، وتعرف درجة تشارد الكهرليت (درجة التأين أو التفكك) بنسبة عدد المولات المتشاردة من الكهرليت إلى عدد المولات الكلي المنحل من هذا الكهرليت، ويرمز لها بالرمز (α)، فيكون حسب هذا التعريف:

$$\alpha = \frac{n'}{n} \quad (65-8)$$

حيث:

α : درجة تشارد الكهرليت.

n' : عدد المولات المتشاردة من الكهرليت.

n : عدد المولات الكلي المنحل من الكهرليت.

بما أن ازدياد عدد الشوارد في المحلول يزيد في الناقلية المكافئة للمحلول الكهرليتي، وأن التشارد يكون تاماً في حالة التمديد اللامتناهي، لذلك تكون درجة التشارد لكهرليت ما في محلوله بتركيز معين مساوية النسبة بين الناقلية المكافئة لهذا المحلول (λ) وناقليته المكافئة الحدية (λ_{∞}) في حالة التحديد اللامتناهي:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (66-8)$$

كما يمكن حساب درجة التشارد (α) من معامل فانت هوف (i)، فلو افترضنا أن مولاً واحداً من الكهرليت يمكن أن يتشارد إلى (n) شاردة في حالة التشارد التام، فإن عدد المولات المتشاردة تعطي (αn) شاردة، ويكون بذلك عدد المولات المتبقية بدون تشارد ($1 - \alpha$) مولاً، وتكون بالتالي قيمة معامل فانت هوف (i) مساوية النسبة بين عدد جميع الجسيمات (الشوارد والجزيئات غير المتشاردة) لهذا المحلول الكهرليتي وعدد الجسيمات فيما لو فرضنا عدم حدوث أي تشارد (افتراض المحلول غير كهرليتي)، وذلك وفقاً لما وجدنا سابقاً من أن الخواص التجمعية (الترابطة) تتعلق بعدد الجسيمات فقط دون أن تتعلق بطبيعتها. مما تقدم يمكن أنه نعبر عن قيمة معامل فانت هوف بالعلاقة التالية:

$$i = \frac{\infty n + (1 - \infty)}{1} = 1 + \infty (n - 1) \quad (67-8)$$

$$\Rightarrow \infty = \frac{i - 1}{n - 1} \quad (68-8)$$

٨-٢-٥- الحموض والأسس:

٨-٢-٥-١- المفهوم العام للحمض والأساس:

تعبر كلمة الحمض عن جملة من الخواص المميزة التي تتميز بها مجموعة من المواد مثل الطعم الحامضي لخاليلها المائية، وتلوينها عدداً من الأصبغة بألوان مميزة فهي تلون عباد الشمس مثلاً باللون الأحمر وتلون الهليانثين باللون الأحمر الوردي بينما يبقى الفنول فنائين في الوسط الحمضي عديم اللون، وكذلك فإن الحموض تتفاعل مع بعض المعادن محررة الهيدروجين. أما الأسس فلها صفات مشتركة، حيث تكون محاليلها ذات طعم لاذع وملمس لزج صابوني وتلون بعض الأصبغة بألوان معينة تختلف عن الألوان التي تحدثها الحموض، فهي تلون مثلاً عباد الشمس باللون الأزرق والهليانثين باللون الأصفر والفنول فنائين باللون الأحمر البنفسجي. تتفاعل الحموض والأسس مشكلة أملاحاً وماء، وتدعى هذه التفاعلات تفاعلات «التعديل».

لقد عرف العالم الفرنسي برتولية الحمض بأنه المادة التي يحوي محلولا شوارد الهيدروجين. إن محاليل الحموض هي مركبات كهربية تنقل التيار الكهربائي، بينما لا تعد الحموض النقية ولا محاليل الحموض في المذيبات اللاقطبية مواد كهربية لأنها لا تنقل التيار الكهربائي. تتشard الحموض على نحو عكوس عند انحلالها بالماء مشكلة شوارد هيدروجين موجبة (H^+) وشوارد سالبة (صاعدات أو أنيونات) وذلك وفقاً لنظرية أرينوس:



وتتوقف القوة النسبية للحمض، كما تتوقف ناقلية الكهربية في محاليله على درجة نشارده في تركيز معين. إن نسبة شحنة البروتون (شاردة الهيدروجين H^+)

إلى نصف قطرها أكبر منها في أي شاردة أخرى، لذلك تجذب تلك الشاردة جزيئات الماء القطبية جذباً قوياً مما يؤدي إلى تشكل شاردة الهدرونوم:



ولهذا تكون شوارد الهيدروجين كلها مميّهة في المحاليل المائية، لذلك يعبر عن تشارد الحمض في الماء على نحو أفضل كما يلي:

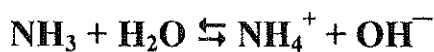


وكلما كان تركيز شوارد الهيدروجين المميّه (الهدرونوم) في المحاليل المائية أكبر كانت صفتها الحمضية أقوى.

يكون الحمض أحادي الوظيفة الحمضية إذا احتوى في جزيء واحد منه ذرة هيدروجين حمضية واحدة قابلة للتشارد (زلوقة)، ومن الأمثلة على ذلك الحمضان القويان (HCl) و (HNO₃) والحمض الضعيف (CH₃COOH) الذي يحوي في جزيء واحد منه أربع ذرات هيدروجين ترتبط ثلاث منها بذرة الكربون بروابط تشاركية لا تسمح لها بالتشارد، بينما ترتبط الذرة الرابعة (الزلوقة) بإحدى ذرتي الأكسجين، وهي المسؤولة عن الصفة الحمضية للمركب. ويكون الحمض ثنائي الوظيفة الحمضية إذا احتوى في جزيء واحد منه ذرتي هيدروجين زلوقتين مثل الحمض القوي (H₂SO₄) والحمض الضعيف (H₂S)، ويكون الحمض (H₃PO₄) بالتالي ثلاثي الوظيفة الحمضية.

أما المواد التي تشكل شوارد الهيدروكسيد في المحاليل المائية فتدعى «أسساً». ومن بين هذه المواد هيدروكسيدات المعادن الفعالة التي تتشارد بشكل تام في محاليلها، لذا فإن هيدروكسيدات المعادن القلوية شديدة الانحلال بالماء هي أشد المحاليل أساسية، حيث يكون تركيز شوارد (OH⁻) في محاليلها أعلى ما يمكن. أما الهيدروكسيدات ضعيفة الانحلال مثل Ca(OH)₂ أو Mg(OH)₂ فتعطي محاليل ضعيفة الأساسية لارتباط تركيز شوارد (OH⁻) فيها بالانحلاليتها الضعيفة. كما تنحل في الماء بعض المركبات التشاركية مثل الشادر (NH₃) ومشتقاتها الأمينية

معطية محاليل أساسية ضعيفة، يكون مصدر شوارد الهيدروكسيد (OH^-) فيها هو تشارد المذيب (الماء) وليس تشارد المركب النشاردي المفروض:

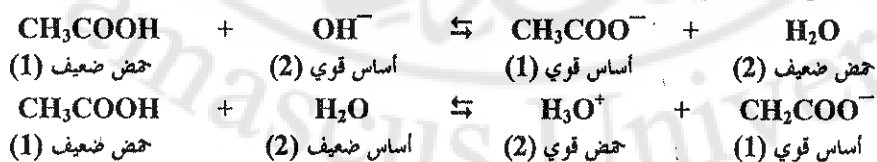


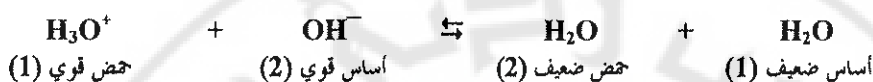
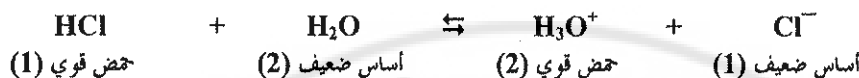
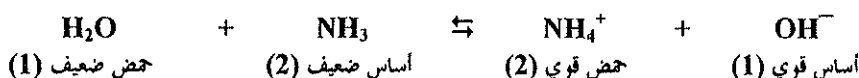
حيث يعيل هذا التوازن إلى حد كبير نحو طرفه الأيسر.

٨-٢-٥-٢- مفهوم برونستد للحموض والأسس:

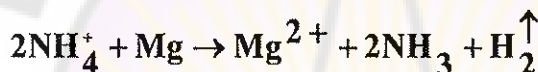
افترض العالم برونستد عام (1932) أن «الحمض» هو كل مادة تقدم بروتوناً أو أكثر، وعرف بالمقابل «الأساس» بأنه كل مادة تتقبل البروتونات، معتمداً على ما لاحظته بشكل عام من أن كل تفاعل يجري ما بين حمض وأساس يتضمن انتقال بروتون أو أكثر من جزيء أو من شاردة إلى جزيء آخر أو إلى شاردة أخرى. وبذلك فإن تفاعل الحمض مع الأساس - وفقاً لمفهوم برونستد - يعطي دوماً حمضاً وأساساً جديدين، لأن الحمض المتفاعل يتخلية عن البروتونات للأساس يصبح قادراً على تقبل البروتونات متحولاً إلى أساس مرافق. وبالمقابل فإن الأساس الذي يتقبل البروتونات يصبح قادراً على أن يسلك سلوك الحمض يتخلية عن البروتونات التي ضمها. وبذلك يكون الحمض الضعيف هو الحمض الذي لا يتخلى بسهولة عن بروتوناته ويعطي أساساً مرافقاً قوياً، أي أساساً له القدرة على تقبل البروتون بسرعة وبيسر، وهذا يعني بالنتيجة أن الحمض الضعيف يعطي أساساً مرافقاً قوياً، بينما يعطي الحمض القوي أساساً مرافقاً ضعيفاً. ولهذا فإن تفاعلات الانتقال البروتوني هي بصورة عامة تفاعلات عكوسة، ويكون انزياح التوازن في هذه الجمل باتجاه زوج الحمض والأساس الأضعف. توضح الأمثلة التالية مفهوم برونستد عن

الحموض والأسس:





كما يتسع مفهوم برونستد للحموض والأسس ليشمل جملًا أخرى مثل بعض المذيبات اللا مائية كالتشادر السائل، حيث تسلك أملاح الأمونيوم سلوك الحموض القوية، فتتفاعل مع المعادن الفعالة محررة الهيدروجين:



كما تسلك أميدات المعادن مثل (Na NH₂) سلوك الأسس القوية في التشادر السائل حيث تعدل أملاح الأمونيوم:

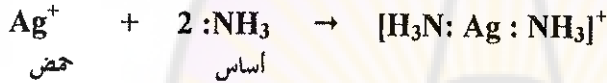
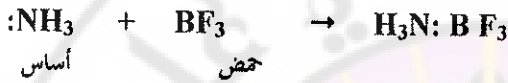


ويبدو من هذا التفاعل أن شوارد الأمونيوم وشوارد الأميد تسلك في مذيب من التشادر السائل سلوك شوارد الهيدرونيوم (H₃O⁺) والهيدروكسيد (OH⁻) في الماء.

٨-٢-٥-٣- مفهوم لويس للحموض والأسس:

بما أن الأساس حسب مفهوم برونستد يتقبل بروتوناً (ذرة هيدروجين مجردة من إلكتروناتها)، إذاً لا بد أن يحمل الأساس زوجاً من الإلكترونات الحرة ليستطيع أن يشارك البروتون بها لتشكيل رابطة تشاركية، فقد عرف لويس الأساس بأنه كل مادة قادرة على منح زوج من الإلكترونات أو أكثر. وبذلك فإن المواد المصنفة أساساً حسب مفهوم برونستد هي أسس أيضاً حسب مفهوم لويس، ويكون بالغا

تعريف الحمض حسب مفهوم لويس شاملاً الأنواع الكيميائية كافة القادرة على تقبل الأزواج الإلكترونية. وبما أن البروتون ليس هو النوع الكيميائي الوحيد القادر على تقبل زوج إلكتروني، فلا يتطابق تعريف الحمض حسب مفهومي برونستد ولويس حيث يشمل مفهوم لويس للحمض مواد ذات عوز إلكتروني (قادرة على تقبل زوج الكتروني) إلا أنها لا تملك أي ذرة هيدروجين قابلة للإزاحة فيها وهي ليست حموضاً بمفهوم برونستد كما في الأمثلة التالية:



تكثر في مجال الكيمياء العضوية التفاعلات التي تجري في وسط لا قطبي والتي تعد تفاعلات (حمض - أساس) وفقاً لمفهوم لويس.

٨-٢-٥-٤ - حرارة التعديل:

ينشر تعديل مكافئ غرامي واحد من محلول مائي لحمض قوي مع مكافئ غرامي واحد من محلول مائي لأساس قوي كمية من الحرارة مقدارها (57,3) كيلو جول، بغض النظر عن طبيعة الحمض أو الأساس القويين، بينما تكون هذه القيمة أقل من ذلك عندما يكون الحمض أو الأساس ضعيفاً، وقد دُرِسَ تعليل ذلك في بحث الترموديناميك.

٨-٢-٥-٥ - الانتقال البروتوني الذاتي (التشارد الذاتي) للماء:

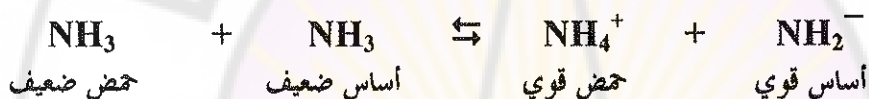
يعد الماء مادة مذبذبة لأن بوسعه كما رأينا سابقاً القيام بكل من وظيفتي الحمض والأساس على حد سواء، فيسلك جزيء منه سلوك الحمض في حين يسلك

جزئي آخر منه سلوك الأساس وينتقل بالتالي بروتون من أحد هذين الجزئين إلى الجزيء الآخر فيتحول الجزيئان المعتدلان إلى شاردتين متعاكستين، وتدعى هذه العملية بـ «الانتقال البروتوني الذاتي». ينتج عن هذا الانتقال تشكل حمض وأساس قويين:



ويكون هذا التفاعل المتوازن منسازاً إلى حد بعيد نحو الطرف الأيسر، مع وجود نسبة بسيطة ومحددة في درجة حرارة معينة من مكونات الطرف الأيمن، وهي المسؤولة عن الناقلية الضعيفة جداً للماء النقي.

يجري هذا الانتقال في سوائل نقية أخرى غير الماء، مثل النشادر (الأمونيا):



إلا أننا سوف نقصر اهتمامنا على حالة الماء فقط.

تبلغ قيمة تركيز كل من شوارد (H_3O^+) و (OH^-) في الماء النقي وفي الدرجة (25°) سليوس (10^{-7} mol/l). فإذا كتبنا معادلة التفاعل المتوازن بالشكل:



فتأخذ عبارة ثابت هذا التوازن الشكل التالي:

$$K_C = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (69 - 8)$$

بحسب تركيز الماء $[\text{H}_2\text{O}]$ في هذه العلاقة من معرفة كتلة لتر من الماء النقي (الكتلة الحجمية) في الدرجة (25°C)، والبالغة (990.5 g/l) فيكون:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{990.5}{18} = 55 \text{ mol/l}$$

وذلك بإهمال المقدار المتفكك (المشارد) من الماء لضآلته. وبالتعويض في العلاقة (69-8) يكون:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_c \times (55)^2 = K_w \quad (70-8)$$

ويدعى الثابت (K_w) بالجداء الشاردي للماء النقي وتبلغ قيمته في الدرجة (25°C) :

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \quad (71-\text{II})$$

تتغير قيمة الثابت (K_w) بتغير درجة الحرارة، فتبلغ قيمته $(5.5 \cdot 10^{-14})$ في الدرجة (50°C) و (5.8×10^{-13}) في الدرجة (100°C) مثلاً. لذلك تعد دوماً قياسات التراكيز الشاردية مأخوذة في الدرجة (25°C) ما لم تحدد هذه الدرجة. أما إذا كان الماء حمضياً أو قلويّاً فإن تركيز شوارد (H_3O^+) يكون مختلفاً عن تركيز شوارد (OH^-) . فإذا أضيف حمض إلى الماء النقي بحيث يصبح تركيز شوارد (H_3O^+) مساوياً (0.1 mol/l) مثلاً، فسوف ينزاح التوازن الشاردي للماء إلى اليسار وتنخفض بذلك قيمة تركيز شوارد (OH^-) إلى مقدار يحسب كما يلي:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

$$0.1 \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \Rightarrow$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-13} \text{ mol/l}$$

٨-٢-٥-٦ مفهوم الـ pH (دليل شوارد الهيدروجين)

اقترح العالم الكيميائي سورنس عام (1909) التعبير عن درجة حموضة محلول أو

درجة قلويته (أساسيته) بدلالة القيمة السالبة للوغاريتم العشري لتسركيز شوارد

الهيدرونيوم فيه، وأطلق على هذه القيمة الرمز (pH) فيكون حسب هذا التعريف:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (72 - 8)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (73 - 8)$$

وبذلك يُعني مفهوم الـ (pH) عن التعبير عن تركيز شوارد الهيدرونيوم بمقادير أسية، وتكون نتائج العلاقتين الأخيرتين صحيحة من أجل المحاليل التي يكون فيها تركيز شوارد الهيدرونيوم أقل من 10^{-1} مول/لتر فقط. وتكون تبعاً لهذا التعريف قيمة الـ (pH) للماء النقي أو المحاليل المعتدلة مساوية (7). وتكون هذه القيمة أقل من (7) للمحاليل الحمضية وأكبر من (7) للمحاليل القلوية. يبين الجدول (9-8) التالي العلاقة بين قيم تراكيز شوارد (H_3O^+) وقيم الـ (pH) ودرجة الحموضة أو درجة القلوية، حيث يظهر من الجدول أن تغير قيمة الـ (pH) للمحلول بمقدار (1) فقط يعني تغيراً في تركيز (H_3O^+) بمقدار عشرة أضعاف. وقد تم توسيع التعريف الذي وضعه سورنس للتعبير عن تراكيز شوارد (H_3O^+) ليشمل قيماً أخرى مثل:

$$\text{pK}_w = -\log K_w ; \text{pK} = -\log K ; \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

حيث تعبر k عن ثابت توازن بشكل عام، وترتبط تبعاً لذلك المقادير (pH) و (pOH) و (pK_w) فيما بينها في المحاليل المائية بالعلاقة التالية:

$$\text{pK}_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (74-8)$$

جدول (8-9): العلاقة بين تركيز (H_3O^+) وقيم (pH) ودرجة الحموضة أو الأساسية في محلول مائي في الدرجة (25°C):

درجة الحموضة أو الأساسية	pH	$[H_3O^+]$ mol/l
↑ ضعيف الحموضة	0	$10^{-0} = 1$
	1	10^{-1}
	2	10^{-2}
	3	10^{-3}
	4	10^{-4}
	5	10^{-5}
معتدل ↓ ضعيف الأساسية ↓ شديد الأساسية	6	10^{-6}
	7	10^{-7}
	8	10^{-8}
	9	10^{-9}
	10	10^{-10}
	11	10^{-11}
	12	10^{-12}
	13	10^{-13}
	14	10^{-14}

تمرين:

احسب قيمة الـ (pH) لمحلول حمض كلور الماء (0.02M) ومحلول (0.05M) من KOH.

الحل:

المحلول الأول حمض قوي والثاني أساس قوي فيتشارد كل منهما بشكل تام:

$$[HCl] = [H_3O^+] = 0,02 \text{ mol/l} \Rightarrow$$

$$pH = -\log (2 \times 10^{-2}) = 1.7$$

وللمحلول الثاني:

تمرين:

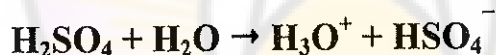
احسب ثابت تشارد حمض الخل الذي تركيزه (0,1) مول/ل، ودرجة تشارده (0.0133) في الدرجة (25°C) .

الحل:

حسبما تقدم، وبتطبيق العلاقة السابقة يكون:

$$K_a = \frac{C_M \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0.1 (0.0133)^2}{1 - 0.0133} = 1.79 \times 10^{-5}$$

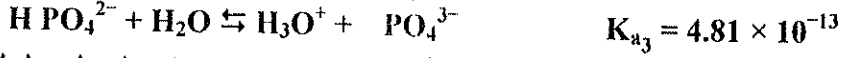
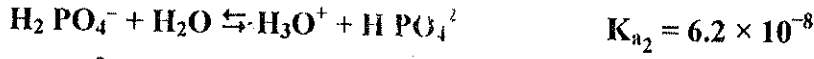
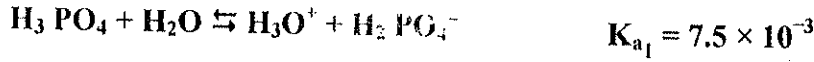
أما الحموض التي يحوي الجزيء منها أكثر من ذرة هيدروجين زلوقة (قابلة للتبادل)، فتتشارد على مراحل متعددة لكل واحدة منها ثابت تشاردها الخاص. يكون ثابت تشارد المرحلة الأولى أكبرها قيمة، كما يكون ثابت تشارد كل مرحلة لاحقة أقل قيمة من ثابت تشارد المرحلة السابقة لها، ويبدو ذلك أكثر وضوحاً في حالة الحموض القوية فيتشارد حمض الكبريت النقي (H₂SO₄)، مثلاً ، على مرحلتين:



تعد المرحلة الأولى تامة تقريباً، أما المرحلة الثانية فليست كذلك، وتكون قيمة ثابت تشاردها في الدرجة 25°C سلسيوس:

$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = 1.2 \times 10^{-2}$$

أما حمض الفوسفور (H₃PO₄) فيتشارد على ثلاث مراحل، ويكون لثابت تشارد كل مرحلة منها في الدرجة 25°C سلسيوس القيمة المبينة إلى جانبها:



وكذلك يمكن تعيين قيم ثوابت تشارد الأسس الضعيفة، ونبين في الجدولين التاليين قيم ثوابت التشارد لبعض هذه الحموض والأسس:

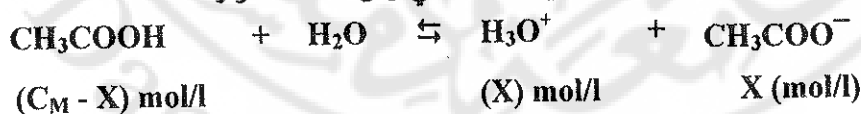
جدول (8-10): ثوابت تشارد بعض الحموض الضعيفة في الدرجة (25°C)

الحمض	التفاعل	K_a	PK_a
حمض الخل	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	1.75×10^{-5}	4.76
حمض البور	$\text{B(OH)}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{B(OH)}_4^-$	6×10^{-10}	9.2
حمض الكربون	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$	4.5×10^{-7}	6.4
	$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	5×10^{-11}	10.3
حمض أحادي كلور الخل	$\text{ClCH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClCH}_2\text{COO}^-$	1.4×10^{-3}	2.9
حمض ثنائي كلور الخل	$\text{Cl}_2\text{CHCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}_2\text{CHCOO}^-$	3.32×10^{-2}	1.5
حمض ثلاثي كلور الخل	$\text{Cl}_3\text{CCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}_3\text{CCOO}^-$	2×10^{-1}	0.7
حمض النمل	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOO}^-$	1.77×10^{-4}	3.75
فلور الهيدروجين	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	8.6×10^{-4}	3.2
كبريت الهيدروجين	$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}^-$	10^{-7}	7
	$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{S}^{2-}$	1.3×10^{-13}	12.9

جدول (11-8) ثوابت تشارد بعض الأسس الضعيفة في الدرجة (25°C)

الأساس	التفاعل	K_b	PK_b
الأمونيا	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	1.75×10^{-5}	4.76
الأنيلين	$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$	3.8×10^{-9}	9.4
الميثيل أمين	$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$	4.4×10^{-4}	3.4
ثنائي ميثيل أمين	$(CH_3)_2NH + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_2NH_2^+ + OH^-$	5×10^{-4}	3.2
ثلاثي ميثيل أمين	$(CH_3)_3N + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_3NH^+ + OH^-$	6.3×10^{-5}	4.2
هيدروكسيد الفضة	$AgOH + H_2O \rightleftharpoons Ag^+ + OH^-$	1.1×10^{-4}	3.96

بعد أن وضحنا مفهوم ثابت التشارد (K_a) و (K_b) للحموض والأسس الضعيفة، سنأتي الآن على استخدام هذه القيم في حساب قيم (pH) لهذه المحاليل. تتشكل الشاردة (H_3O^+) من المحاليل المائية للحموض من مصدرين اثنين أحدهما تشارد الحمض وثانيهما التشارد الذاتي للماء، ولما كان تشارد الحمض أكبر بكثير من تشارد الماء فإن شوارد الهدرونيوم (H_3O^+) الناتجة عن تشارد الحمض تزيح توازن التشارد الذاتي للماء إلى اليسار تماماً، بحيث يمكن افتراض شوارد (H_3O^+) الموجودة في المحلول آتية بأكملها من تشارد الحمض ويحسب تركيزها بدلالة ثابت تشارد الحمض (K_a) وتركيزه الأولي (C_M)، ومن ثم تحسب قيمة الـ (pH) ودرجة التشارد (α). سنشرح ذلك على مثال حمض الخل، حيث يتشارد في محلوله المائي وفق المعادلة المتوازنة:



حيث رمزنا بـ (X) إلى التركيز المولي لكل من الشاردين المتشكلتين، ويكون تركيز الحمض غير المتشارد في حالة التوازن ($C_M - X$) مول/لتر، وتأخذ عبارة ثابت تشارد الحمض (K_a) الشكل التالي:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{X^2}{C_M - X} \Rightarrow$$

$$X^2 = [H_3O^+]^2 = (C_M - X)K_a$$

وهي معادلة من الدرجة الثانية، ويمكن في مثل هذه الحالات إهمال قيمة (X) في الحد (C_M - X) إذا كانت النسبة (K_a/C_M) أو (K_b/C_M) في حالة الأساس الضعيف أقل من (أو تساوي على الأكثر) (10⁻³)، حيث يمكن عندئذ افتراض تركيز الحمض غير المتشارد في حالة التوازن مساوياً تركيزه الأولي (C_M)، وتأخذ المعادلة السابقة من الدرجة الثانية الشكل المبسط التالي:

$$X^2 = K_a C_M \Rightarrow$$

$$X = [H_3O^+] = \sqrt{K_a C_M} = (K_a C_M)^{1/2} \Rightarrow$$

$$pH = -\log X = -\log (K_a C_M)^{1/2}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_M) \quad (80-8)$$

أما إذا كانت قيمة النسبة (K_a/C_M) للحمض المفروض أكبر من (10⁻³) فلا يمكن اعتماد التقريب السابق، وبحسب [H₃O⁺] من حل المعادلة من الدرجة الثانية ثم تحسب قيمة الـ (pH). أما قيمة درجة التشارد (α) لحمض الخ في المثال السابق فيكون:

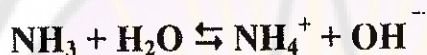
$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C_M}$$

وذلك حسب تعريف درجة التشارد، وهي مقدار ما يتشارد من مول واحد من المادة أو نسبة عدد المولات المتشاردة إلى عدد المولات الكلية.

٨-٢-٦- تأثير الشاردة المشتركة:

تؤدي إضافة حمض قوي إلى محلول حمض ضعيف إلى الإقلال من درجة تشارد الحمض الضعيف، بحيث تصبح شوارد (H₃O⁺) في المحلول ناتجة كلها تقريباً عن

الحمض القوي، وكذلك الحال بالنسبة لإضافة أساس قوي إلى محلول أساس ضعيف. يعزى نقصان درجة التشارد في الحالتين المذكورتين إلى انزياح التوازن في معادلات التشارد المتوازنة (للحمض الضعيف أو الأساس الضعيف) بشكل كبير نحو اليسار، أي إلى جهة جزيئات الحمض أو الأساس غير المتشاردة. وكذلك يمكن خفض درجة التشارد لأساس ضعيف في محلوله بإضافة أحد أملاح هذا الأساس المنحلة إلى هذا المحلول، كما هي الحال عند إضافة كمية من كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) إلى محلول النشادر (NH_3)، فإن التفاعل المتوازن لا انحلال النشادر في الماء:

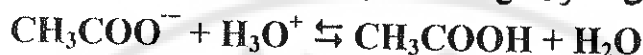


ينزاح بشكل كبير إلى اليسار، وذلك نتيجة وجود الشاردة (NH_4^+) بكمية كبيرة والنتيجة عن تشارد ملح كلوريد الأمونيوم بشكل تام. إن هذا الانزياح نحو اليسار يؤدي إلى تشكل النشادر (NH_3) غير المتشارد من جديد، وهذا هو سبب نقصان درجة تشارده، ويمكن بالتالي افتراض شوارد (NH_4^+) في المحلول وكأن مصدرها هو فقط من تشارد ملح كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) المضاف.

٨-٢-٧- المحاليل الموقية

تقسم المحاليل الموقية إلى محاليل موقية حمضية ومحاليل موقية أساسية، ويعرف المحلول الموقى الحمضي بأنه المحلول المؤلف من حمض ضعيف مع أحد أملاحه أما المحلول الموقى الأساسي فهو المحلول المؤلف من أساس ضعيف مع أحد أملاحه. يعمل المحلول الموقى على الحد من قيمة التغير الذي يمكن أن يطرأ على درجة حموضة المحلول أو درجة أساسيته (قلويته) نتيجة إضافة كميات صغيرة من حمض قوي أو أساس قوي إليه، ولذلك يدعى المحلول الموقى بـ «المحلول المنظم» أيضاً. يعد

محلول حمض الخل من خلالات الصوديوم مثلاً نموذجياً للمحلول الموقفي الحمضي، حيث يقدم محلول ملح خلالات الصوديوم شاردة الخلالات (CH_3COO^-) التي تعد الأساس المرافق لحمض الخل، ولذلك تعمل على تعديل إضافات قليلة من حمض قوي إلى المحلول من خلال قيامها بدور أساس برونستد فيه:



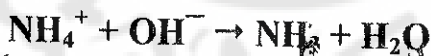
أما جزيئات حمض الخل غير المتشاردة فسوف تعمل على تعديل إضافات قليلة من أساس قوي إليه:



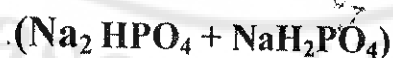
لذا لن تغير إضافة حمض قوي أو أساس قوي إلى جملة موقية حمضية من قيمة (pH) للمحلول الموقفي إلا بمقدار بسيط نسبياً، وتندوم هذه الوقاية ما دام عدد مولات (H_3O^+) أو (OH^-) المضافة أقل من عدد مولات الخلالات أو حمض الخل في المحلول، أما بعدها فإن أي إضافة أخرى سوف تحدث تغيراً كبيراً في قيمة (pH) المحلول. كما يعد محلول النشادر (NH_3) مع ملح كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) مثلاً نموذجياً للمحلول الموقفي الأساسي، فهو يقاوم إلى حد ما تغير قيمة (pH) للمحلول عند إضافة كميات قليلة من حمض قوي أو أساس قوي. فجزيئات الأساس غير المتشاردة تعمل على تعديل الكمية القليلة المضافة من حمض قوي:



كما يعمل حمضها المرافق (NH_4^+) الذي يقدمه الملح (NH_4Cl) المنحل على تعديل الكمية القليلة المضافة من أساس قوي:



وتجدر الإشارة إلى أنه يمكن أن يتكون المحلول الموقفي أحياناً من أحد أملاح حمض ضعيف (بدلاً من الحمض الضعيف بالذات) مع ملح آخر له مثل:



يمكن حساب قيمة (pH) للمحلول الموقفي الحمضي من العلاقة التالية:

$$pH = pK_a + \log \frac{[s]}{[a]} = pK_a + \log \frac{n_s}{n_a} \quad (81 - 8)$$

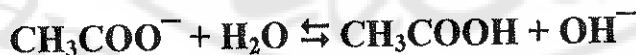
حيث تمثل [a] و [s] تركيز كل من الحمض وملحه على التوالي، وتمثل (n_a) و (n_s) عدد مولات كل من الحمض وملحه على التوالي في أي حجم معين من المحلول. كما يمكن حساب قيمة (pOH) للمحلول الموقفي الأساسي أو قيمة (pH) له من العلاقتين التاليتين المشابهتين للعلاقة السابقة:

$$pOH = pK_b + \log \frac{[s]}{[b]} = pK_b + \log \frac{n_s}{n_b} \quad (82 - 8)$$

$$pH = 14 - pK_b + \log \frac{[b]}{[s]} = 14 - pK_b + \log \frac{n_b}{n_s} \quad (83 - 8)$$

٨-٢-٨- الحلمهة

تعرف تفاعلات الحلمهة بأنها التفاعلات التي تجري بين الماء وشوارد ملح منحل فيه يتشكل بنتيجتها الحمض أو الأساس الضعيف المرافق، فإذا تفاعلت مقادير متكافئة من حمض ضعيف مثل (CH_3COOH) ومن أساس قوي مثل ($NaOH$) فإن المحلول الملحي المتشكل لا يكون معتدلاً، بل ذا قلوية خفيفة، ذلك أن الشاردة السالبة للملح (الصاعدة أو الأنيون) وهي شاردة الخلات تعد أساساً قوياً نسبياً، لأنها الأساس المرافق لحمض الخل الضعيف، فتتفاعل مع الماء إلى حد معين (تتحلمه) مشكلة شوارد (OH^-) التي يصبح تركيزها أعلى قليلاً من تركيز شوارد (H_3O^+) ويغدو المحلول ضعيف القلوية:



فإذا مثلنا الشاردة السالبة للملح (الصاعدة) بشكل عام بالرمز (A^-)، فتأخذ معادلة حلمهتها الشكل العام التالي:



ويدعى ثابت التوازن لهذا التفاعل بثابت الحلمهة (K_h):

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \quad (84-8)$$

وبتعويض قيمة $[OH^-]$ في العلاقة السابقة بقيمتها $\left(\frac{K_w}{[H_3O^+]}\right)$ يكون:

$$K_h = \frac{[HA] \frac{K_w}{[H_3O^+]}}{[A^-]} = \frac{K_w [HA]}{[A^-][H_3O^+]}$$

وبتعويض النسبة $\frac{[HA]}{[A^-][H_3O^+]}$ بقيمتها $\frac{1}{K_a}$ نحصل على العلاقة

التالية:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad (85-II)$$

ومن العلاقتين الأخيرتين (84-8) و (85-8) ومع ملاحظة أن $[HA] = [OH^-]$

نجد:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[A^-]} \Rightarrow$$

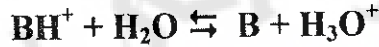
$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} [A^-]} = \sqrt{K_h [A^-]} \quad (86-8)$$

ثم نحسب قيمة (pH) للمحلول. وكذلك فإن ملح كلوريد الأمونيوم NH_4Cl (المتشكل من أساس ضعيف هو النشادر مع حمض قوي هو حمض كلور الماء) يعطي محلولاً ذا حموضة ضعيفة، حيث إن الشاردة الموجبة للملح (المهبطة أو الكاتيون)

وهي الشاردة (NH_4^+) والتي تعد الحمض المرافق للأساس الضعيف (NH_3)، هي التي تتفاعل مع الماء، أي أنها هي التي تتحلل:



وإذا مثلنا الشاردة الموجبة للملح (المابطة) بشكل عام بالرمز (BH^+) والأساس بالرمز (B)، فتأخذ معادلة الحلمهة السابقة الشكل العام التالي:



ونحصل بمناقشة مشابهة للحالة السابقة على العلاقة التالية:

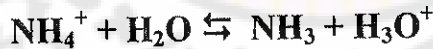
$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{BH}^+]} \quad (87 - 8)$$

ويكون بالتالي:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} [\text{BH}^+]} = \sqrt{K_h [\text{BH}^+]} \quad (88 - 8)$$

ثم نحسب قيمة (pH) للمحلول.

أما إذا تفاعلت مقادير متكافئة من حمض ضعيف مع أساس ضعيف، فإن شاردي الملح المتشكل في هذه الحالة تتحللهمان وتتوقف قيمة (pH) المحلول الملحي على القوة النسبية للحمض وللأساس المشكلين للملح. يعد ملح خلاص الأمونيوم (المتشكل من تعديل حمض الخل الضعيف بهيدروكسيد الأمونيوم الضعيف) مثلاً لهذا النوع من الأملاح، حيث تجري فيه تفاعلات الحلمهة التالية:



وتعطي قيمة ثابت الحلمهة لمثل هذه الحالات بالعلاقة التالية:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b} \quad (89 - 8)$$

كما يمكن حساب قيمة (pH) للمحلول الملحي المتشكل من قيمة $[\text{H}_3\text{O}^+]$ لهذا المحلول والتي تحسب من العلاقة التالية:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_w \frac{K_a}{K_b}} \quad (90 - 8)$$

فإذا كان $(K_b < K_a)$ كان المحلول حمضياً، ويكون قلويّاً إذا كان $(K_a < K_b)$. أما إذا كان $(K_b = K_a)$ كما هو الحال في مثال ملح خلات الأمونيوم المذكور، فتصبح العلاقة السابقة من أجل هذه الحالة الخاصة:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \Rightarrow PH = 7$$

أي أن المحلول في هذه الحالة يكون معتدلاً بالرغم من حلمهة ملح. بقي أن ننوه في هذا المجال إلى أنه إذا تفاعلت مقادير متكافئة من حمض قوي وأساس قوي مع بعضهما، فيتشكل محلول يكون فيه تركيز (H_3O^+) مساوياً تركيز (OH^-) ، ولا تتفاعل الشاردة السالبة للحمض ولا الشاردة الموجبة للأساس مع الماء، لذلك لا يتأثر تشارد الماء بوجودهما. يكون الملح الناتج في هذه الحالة معتدلاً حيث لا تتم تفاعلات حلمهة، ومثال ذلك ملح كلور الصوديوم المعتدل الناتج من تفاعل مقادير متكافئة من حمض كلور الماء وهيدروكسيد الصوديوم.

مسائل حول بحث المحاليل

1- تبلغ حرارة الانحلال المولية لحمض البزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ 23849J/mol في الدرجة (20°C) . أحسب انحلال هذه المادة في الدرجة (10°C) إذا علمت أن انحلاله في الدرجة (30°C) يبلغ $(0.41\text{ غ}/100\text{ غرام ماء})$.
[$R=8.314\text{ j/mol.K}^\circ$]

2 - يبلغ انحلال غاز الأكسجين في الماء 0.044 gr/l ، وذلك في الدرجة (20°C) وتحت ضغط للغاز مقداره ضغط جوي واحد (1atm) . احسب قيمة ثابت قانون هنري، واحسب انحلال هذا الغاز مقدراً بوحدة (مول/لتر) تحت ضغط للهواء مقداره (1atm) في الدرجة نفسها من الحرارة.

3 - احسب توزع الانحلال لكمية من الفول الأيتيلي $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ مقدارها (22.5 gr) بين الماء وثنائي إيثيل الأيتر، إذا علمت أن معامل التوزع يبلغ (0.61) ، وأن حجم الماء يبلغ (0.55) لتراً، وحجم ثنائي إيثيل الأيتر (0.35) لتراً.

4 - لدينا محلول مؤلف من (1.95 gr) من الماء الأكسجيني منحل في (500 مل) من البنترول، ونريد استخلاص الماء الأكسجيني بوساطة الماء. ما هي كمية الماء الأكسجيني المتبقية في الفول في الحالتين التاليتين:

آ - عند إجراء عملية الاستخلاص مرة واحدة باستخدام (100) مل من الماء.

ب - عند إجراء عملية الاستخلاص خمس مرات باستخدام (20) مل من الماء في كل مرة.

علماً أن معامل التوزع (k) للماء الأكسجيني بين الماء والبنترول يبلغ (7.01) .

[يقصد بالبنترول: نظامي البنترول $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{OH}$]

5 - يغلي البوتان في الدرجة (0.6°C) تحت ضغط جوي (1atm). احسب الضغط الذي يجب أن تؤثر به في هذا الغاز حتى يتكاثف في الدرجة (20°C)، إذا علمت أن حرارة التبخر النوعية للبوتان هي (96.6Cal/gr).

$$R = 1.987 \text{ Cal/mol}$$

6 - تبلغ قيمة الضغط البخاري للأيتير (291.8 mmHg) ، وذلك في الدرجة (10°C). ينخفض هذا الضغط البخاري بمقدار (8.5 mmHg) عندما ينحل (4.16 gr) من مادة عضوية في (80.7 gr) من الأيتير. المطلوب حساب الكتلة الجزيئية (الكتلة المولية) للمادة العضوية المضافة، علماً أن الكتلة المولية للأيتير هي ($M_1 = 74 \text{ gr}$).

7 - احسب حرارة التبخر المولية وحرارة الانصهار المولية للنفثالين من المعطيات التالية:

درجة غليان النفثالين (219.9°C).

درجة انصهار النفثالين (80.4°C).

ثابت الارتفاع المولي لدرجة الغليان للنفثالين ($5.8^{\circ}\text{C/Kg} \times \text{mol}$).

ثابت الانخفاض المولي لدرجة التجمد للنفثالين ($6.9^{\circ}\text{C/Kg} \times \text{mol}$).

الكتلة المولية للنفثالين (128.2gr).

8 - عند حل (5.21gr) من حلقي الهكسانون في (27.13gr) من حلقي الهكسان تنخفض درجة التجمد بمقدار (41.216°C). احسب درجة تجمد هذا المحلول إذا علمت أن حرارة الانصهار المولية للمذيب (حلقي الهكسان) تبلغ (2.59 K.joul/mol) = (0.62 K.Cal/mol).

[الكتلة المولية لحلقي الهكسان (84.2 gr)]

[الكتلة المولية لحلقي الهكسانون (98.2gr)]

$$R = 1.987 \text{ Cal/mol}$$

9 - احسب الضغط الحلوي (الأوسموزي) لمحلول مائي لمادة البولة في الدرجة (15°C)، إذا علمت أن قيمة الانخفاض في درجة التجمد لهذا المحلول تبلغ

(2.71°C)، وأن كل (1Cm³) من هذا المحلول يحتوي غراماً واحداً من الماء النقي:

[ثابت الانخفاض المولي لدرجة التجمد للماء = (1.86°C/ Kg × mol).

ثابت الغازات العام = (0.082 l × atm / mol × °K).

10 - تبلغ قيمة الضغط الحلوي (الأوسموزي) لمحلول مائي لمادة عضوية غير كهربيية (19.65 atm) في الدرجة (20°C)، و الكتلة الحجمية لهذا المحلول تساوي (1.09 g/ml). والمطلوب حساب مايلي:

1 - تركيز المحلول المئوي الوزني (ω%) والمولي الحجمي (C_M) والمولي الوزني (C_m).

2 - الكسور المولية لمكونات المحلول (X₂; X₁).

3 - درجة تجمد المحلول مع العلم أن ثابت الانخفاض المولي لدرجة تجمد الماء K_f=1.86°C/ Kg × mol.

4 - ضغط بخار المحلول إذا علمت أن ضغط بخار الماء النقي (المذيب النقي) في الدرجة (20°C) هو 17.535mmHg.

[الكتلة المولية للمادة المنحلة (110.1gr).

11 - يتألف مزيج من (2) مول من الهكسان (C₆H₁₄) و (3) مول من الهبتان (C₇H₁₆) درجة حرارته (20°C). المطلوب حساب:

1 - ضغط بخار المحلول، علماً أن المادتين متطايرتان.

2 - معامل التطاير النسبي.

3 - الكسور المولية للمكونين في البخار المتوازن فوق المحلول.

4 - التركيز المئوي الوزني للهكسان والهبتان في المحلول.

5 - التركيز المئوي الوزني للهكسان والهبتان في البخار المتوازن فوق المحلول.

[الضغط البخاري للهكسان النقي في الدرجة (20°C) يساوي (120)

مم زئبقي، وللهبتان (35) مم زئبقي].

12 - احسب التركيز المولي الحجمي (المولاري) لمحلول NaOH إذا علمت أن قيمة pH هذا المحلول تساوي (12.5).

13 - احسب درجة التشارد وثابت التشارد وقيمة pH لمحلول من حمض الخل في الدرجة (20°C)، إذا كان تركيزه المولي الحجمي (0.1)، وتبلغ قيمة الناقلية المكافئة له (5.2 سم³ × أوم⁻¹ × مكافئ غرامي⁻¹)، والناقلية الحديدية (390.7 سم² × أوم⁻¹ × مكافئ غرامي⁻¹).

14 - احسب درجة تشارد محلول من حمض الخل تركيزه (0.1 m)، إذا علمت أن قيمة الانخفاض في درجة تجمده (0.189°C)، وأن ثابت الانخفاض لدرجة تجمد الماء 1.86°C/Kg × mol.

15 - يتكون محلول من حمض الخل وحمض كلور الماء، بحيث يحوي اللتر الواحد منه (0.1) مولاً من حمض الخل و(0.05) مولاً من حمض كلور الماء. احسب درجة تشارد حمض الخل في هذا المحلول، واحسب قيمة pH المحلول.

احسب قيمة pH لهذا المحلول فيما لو كان لا يحوي سوى حمض الخل بتركيز (0.1M)، واحسب درجة التفكك (التشارد) لحمض الخل (α) في هذه الحالة، ثم احسب نسبة التغير في قيمة (α) وقيمة pH نتيجة وجود حمض كلور الماء مع حمض الخل حسب الشروط المعطاة.

16 - أضفنا (20) مل من محلول NaOH تركيزه (0.1 M) إلى (50) مل من محلول حمض الخل تركيزه (0.1 M) أيضاً. المطلوب حساب قيمة pH المحلول الناتج، ثم دراسة تغير هذه القيمة بإضافة (10) مل من حمض كلور الماء الذي تركيزه (0.1 M) إلى ذلك المحلول.

[ثابت تشارد حمض الخل يساوي $1.75 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$].

17 - احسب قيمة pH عند نقطة التكافؤ، وذلك عندما يتم تعديل (50) مل من محلول حمض الخل (0.1 M) بـ (50) مل ماءات الصوديوم (0.1 M).

[ثابت تشارد حمض الخل يساوي $1.75 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$].





الفصل التاسع
الكيمياء والكهرباء



الكيمياء والكهرباء

٩-١- أسس الكيمياء الكهربائية

الكيمياء الكهربائية هي جزء من الكيمياء الفيزيائية التي تدرس خواص الجمل الشاردية والظواهر التي تنشأ على الحدود الفاصلة بين طورين مختلفين وذلك بمشاركة الشوارد وعادة ما يكون الطور الأول عبارة عن المعدن والطور الثاني عبارة عن محلول كهربائي.

تقوم الكيمياء الكهربائية الحديثة بدراسة العمليات الكهربائية التي ترافق بتحولات كيميائية ويستفاد من المعلومات المحصل عليها في كثير من التطبيقات المهمة مثل الخلايا الكهركيميائية وعلم التعدين ودراسة تآكل المعادن.... الخ. كما أن كثيراً من طرائق التحليل الكمي والكيفي تعتمد على الكيمياء الكهربائية في دراسة المركبات الكيميائية المتنوعة.

٩-١-١- كمون الإلكتروليت الوحيد - الخلايا الكهركيميائية:

يسمى المعدن أو نصف الناقل في الكيمياء الكهربائية الإلكتروليت، وتحدث على الإلكتروليتات بشكل دائم تفاعلات أكسدة وإرجاع يحدث بنتيجتها انتقال للشحنات الكهربائية من طور لآخر وبمحصول هذه العملية تتجمع الشحنات الكهربائية الموجبة على سطح طور معين والشحنات الكهربائية السالبة على سطح الطور الآخر. فمثلاً عند غمس صفيحة معدنية من فلز سهل التأكسد نسبياً في الماء نلاحظ أن أيونات الفلز تنفصل من جراء تأثير جزيئات الماء شديدة القطبية وتبدأ بالانتقال إلى الطبقة المجاورة لسطح الصفيحة تاركة وراءها عدداً محدداً من الإلكتروليتات مما يشحن سطح المسرى سلباً وبنتيجة ذلك يظهر تجاذب كهربائي ساكن بين الأيونات الموجبة في المحلول وصفيحة الفلز المشحونة بشحنة معاكسة،

هذا التجاذب يعرقل استمرار انتقال الأيونات ويؤدي إلى حدوث توازن بين المعدن وشوارده، أي :



وبالتالي يظهر فرق في الكمون بين الفلز والطبقة المجاورة له من المحلول، وتختلف هذه القيمة في فرق الكمون بحسب طبيعة الفلز وقدرته على التميّة. إن التأثير السابق نفسه يحدث عند غمس صفيحة الفلز في محلول ملحي يحتوي شوارد الفلز نفسه ولكن في هذه الحالة يمكن للشوارد المعدنية الانتقال من المعدن إلى المحلول أو بالعكس ولذلك فإن الكمون سوف يحل عند كمون مختلف ونميز حالتين:

1 - إذا كان الفلز سهل التأكسد نسبياً مثل التوتياء فإن انتقال الأيونات من سطح الفلز إلى المحلول سيكون أكبر من انتقالها من المحلول إلى سطح الفلز ولذلك فإن شحنة المعدن ستكون سالبة ولكن بشكل أقل من حالة الماء النقي. (الشكل 9-3-أ).

2 - إذا كان الفلز صعب التأكسد مثل النحاس فعندئذ ستكون شحنة المعدن موجبة بسبب أن عدد الأيونات المنتقلة من المحلول إلى سطح الفلز أكبر (الشكل 9-3-ب).



الشكل (1-9)

نشوء فرق في الكمون بين المعدن ومحلول يحتوي على ملح لهذا المعدن

نتيجة للمجال الكهربائي الساكن الناشئ عن شحن الفلز فإنه يحدث توزيع غير منتظم للشوارد في المحلول بالقرب من سطح الفلز وتنشأ نتيجة لذلك طبقة ثنائية الكهربائية تتعلق ثخن هذه الطبقة بتركيز المحلول وطبيعة الفلز ودرجة الحرارة وتتمتع هذه الطبقة ببناء انتشاري ويتضاءل ثخينها تدريجياً عند الابتعاد في عمق المحلول.

تتميز الطبقة ثنائية الكهربائية بفرق محدد في الكمون ويتعلق مقدار هذا الفرق بطبيعة كل من الفلز والمحلول وطبيعة التأثير فيما بين جسيمات الطبقة ثنائية الكهربائية.

نسمي الطور الناقل للإلكترونات (المعدن أو نصف الناقل) مع المحلول المغموس فيه الخلية النصفية، وعند جمع نصفي خلية مع بعضهما نحصل على ما يسمى الخلايا الكهركيميائية (الخلايا الغلفانية) والتي تلاقي تطبيقات واسعة في الصناعة. وبشكل عام تتألف الخلايا الكهركيميائية من أطوار صلبة (الإلكترود اليميني واليساري) وأطوار سائلة (المحلولين اللذين يحويان الإلكترودين) كما يمكن أن تحوي أطواراً غازية.

٩-١-٢- نظريات نشوء القفزة الكمونية على الحد الفاصل بين المعدن والمحلول:

في عام 1890 اقترح العالم نرنست النظرية الحلولية لنشود الكمون الإلكترودي ولخصها بالمبادئ الثلاثة التالية:

1 - يتحدد الكمون الإلكترودي بالقفزة الكمونية على الحد الفاصل بين المعدن والمحلول.

2 - ينشأ الكمون الإلكترودي فقط نتيجة لتبادل الشوارد بين المعدن والمحلول.

3 - القوى المحركة لتبادل الشوارد هي الضغط الحلوي π للمادة المذابة والممانعة الكهربائية لانحلال المعدن P (ضغط الإذابة).

بحسب نظرية نرنست عند غمس المعدن في محلول ملحي يحوي شوارد المعدن نفسه تبدأ فوراً عملية تبادل الشوارد بين المحلول والمعدن وبحسب طبيعة المعدن وتركيب المحلول يمكن وجود ثلاث حالات:

1- $P > \pi$ في هذه الحالة سيحدث انتقال للشوارد من المحلول إلى المعدن.

2- $P < \pi$ في هذه الحالة سيحدث انتقال للشوارد من المعدن إلى المحلول.

3- $P = \pi$ لن يحدث انتقال للشوارد في هذه الحالة وبالتالي لن يكون هناك فرق في الكمون.

في الحالتين الأولى والثانية ستؤدي عملية انتقال الشوارد المعدنية إلى تجمع الشحنات الموجبة في طور معين والشحنات السالبة في الطور الآخر وبسبب ذلك ينشأ فرق في الكمون بين الطورين المختلفين، هذا الفرق في الكمون سيؤدي إلى تسريع العملية البطيئة وإبطاء العملية السريعة ونتيجة لذلك ستصل العملية إلى حالة التوازن والتي تتميز بفرق كمون ثابت. تعد القيمة الثابتة لفرق الكمون نتيجة لتغير طاقة جيبس القياسية نتيجة للتفاعل الإلكترودي.

يعطى العمل الحلوي بالعلاقة $-RT \ln \frac{P}{\pi}$ والعمل الكهربائي بالعلاقة - Z F ϕ وعند التوازن يكون مجموع العاملين مساوياً للصفر:

$$Rt \ln \frac{P}{\pi} + Z F \phi = 0 \quad (1-9)$$

حيث :

Z عدد الإلكترونات المنتقلة.

F ثابت فارادي.

ϕ الكمون الإلكترودي.

R ثابت الغازات العام.

T درجة الحرارة المطلقة.

$$\phi = -\frac{RT}{ZF} \ln \frac{P}{\pi} \quad \text{من العلاقة (1-9) ينتج:}$$

وبما أن الكمون الإلكترودي يمكن أن يكون موجباً أو سالباً فإننا نستطيع أن نكتب بشكل عام:

$$\phi_{\pm} = -\frac{RT}{ZF} \ln \frac{P}{\pi} \quad (2-9)$$

من العلاقة السابقة نستنتج:

1- عندما $\pi > P$ الكمون الإلكترودي موجب أي سيحدث انتقال للشوارد الموجبة من المحلول إلى سطح المعدن.

2- عندما $\pi < P$ الكمون الإلكترودي سالب أي سيحدث انتقال للشوارد الموجبة من المعدن إلى المحلول.

3- $\pi = P$ الكمون مساوٍ للصفر.

عدّ نرنست أنه يمكن تطبيق قوانين الغازات المثالية على المحاليل الإلكتروليتية المثالية وهكذا نستطيع أن نكتب:

$$\phi_{\pm} = -\frac{RT}{ZF} \ln \frac{P}{RTC_{M^{z+}}}$$

$$\phi_{\pm} = -\frac{RT}{ZF} \ln \frac{P}{RT} + \frac{RT}{ZF} \ln C_{M^{z+}} \quad (3-9)$$

إذا كان تركيز الشاردة الموجبة مساوياً الواحد فإن كمون الإلكتروود يدعى عندئذ بالكمون القياسي:

$$\phi_{\pm}^{\circ} = -\frac{RT}{ZF} \ln \frac{P}{RT}$$

بالتعويض في العلاقة (3-9) ينتج:

$$\phi_{\pm} = \phi_{\pm}^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln C_M^z + \quad (4-9)$$

تعرضت نظرية نرنست لبعض الانتقادات وذلك للأسباب التالية:

1- افترضت نظرية نرنست إن الكمون القياسي للإلكتروليت لا يتعلق بطبيعة

المحل، وهذا ليس صحيحاً حيث أن P لا تمثل أي خاصية من خواص المحل.

2- القفزة الكمونية على الحد الفاصل بين المعدن والمحل لا تتطابق مع

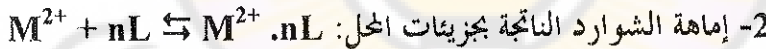
الكمون الإلكتروليتي، كما افترض نرنست، وإنما تؤلف جزءاً منه.

لذلك في عام 1930 واعتماداً على نتائج نرنست وعلماء آخرين وضع العالم هنري

نظرية الإمارة لنشوء الكمون الإلكتروليتي وتعتمد بشكل رئيس على أن الكمون

الإلكتروليتي ينشأ بسبب عملية انحلال المعدن في المحلول والتي تتألف من عمليتين

رئيسيتين:



يتمتع كل تفاعل من التفاعلين السابقين بطاقة معينة ومحددة فلكي يتم تشتت

جزئيات المعدن يجب تحطيم الشبكة البللورية وبالتالي بذل عمل لخروج الجزيء من

الشبكة البللورية للمعدن أما عملية الإمارة فتكون مترافقة بطاقة الإمارة وبحسب

كل من طاقة تشادر وطاقة الإمارة تتحدد وجهة التفاعل الكلي وكذلك قيمة

وإشارة كمون الإلكتروليت عند التوازن.

يتحدد الفرق في الكمون بين نقطتين بالعمل الواجب تطبيقه لنقل جزيئة كهربائية

أولية من النقطة الأولى إلى النقطة الثانية. إذا كانت النقطتان واقعيتين في الطور نفسه

فالعامل الواجب تطبيقه هو عمل كهربائي خالص ويمكن قياس أو حساب فرق

الكمون بينهما. أما إذا كانت النقطتان واقعيتين في طورين مختلفين (صلب وسائل) فإن عملية نقل الجزيئة الكهربائية الأولية يتطلب عملاً كيميائياً بالإضافة إلى العمل الكهربائي وذلك لأن الكمون الكيميائي لهذه الجزيئة في الطورين المختلفين ليس واحداً.

وهكذا فإن الحالة الطاقة لهذه الجزيئة ستكون عبارة عن مجموع الكمون الكيميائي والكهربائي والذي نسميه الكمون الإلكتروكيميائي:

$$\bar{\mu} = \mu + Z F \phi \quad (5-9)$$

حيث:

$\bar{\mu}$ الكمون الإلكتروكيميائي.

μ الكمون الكيميائي.

ϕ فرق الكمون في نقطة داخل الطور المدروس ونقطة تقع في اللانهاية.

يعطى العمل اللازم لنقل الجزيئة المشحونة من الطور الأول إلى الطور الثاني بالفرق بين الكمونين الإلكتروكيميائيين هما.

$$\bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_2 = \mu_1 - \mu_2 + Z F \phi_1 - Z F \phi_2 \quad (6-9)$$

عند التوازن سيكون الكمونان الإلكتروكيميائيان متساويين لأن العمل مساوٍ الصفر وعندئذ نستطيع أن نكتب:

$$\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2 \Rightarrow$$

$$\mu_1 + Z F \phi_1 = \mu_2 + Z F \phi_2$$

$$\phi_2 - \phi_1 = \Delta\phi = \frac{\mu_1 - \mu_2}{Z F} \quad (7-9)$$

يمكن افتراض الكمون الكيميائي في الطور الصلب ثابتاً أما في المحلول فيعطى بالعلاقة:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a_i$$

حيث:

a_i فعالية العنصر i .

μ° الكمون الكيميائي القياسي.

بالتعويض في العلاقة (9-7) ينتج:

$$\Delta\phi = \frac{\mu_1^\circ + RT \ln a_i - \mu_2}{ZF}$$

$$\Delta\phi = \frac{\mu_1^\circ - \mu}{ZF} + \frac{RT}{ZF} \ln a_i$$

$$\Delta\phi = \Delta\phi^\circ + \frac{RT}{ZF} \ln a_i$$

أو بشكل عام:

$$\phi_{\pm} = \phi_{\pm}^\circ + \frac{RT}{ZF} \ln a_i \quad (8-9)$$

كما نلاحظ فإن هذه العلاقة تشابه علاقة نرنست إلى حد بعيد وتختلف عنها فقط باستخدام فعالية العنصر a_i عوضاً عن تركيزه m_i ومن المعلوم أن الفعالية والتركيز

يرتبطان مع بعضهما بالعلاقة: $a_i = f \cdot m_i$

حيث f معامل الفعالية وتكون قيمته مساوية الواحد في المحاليل المثالية شديدة التمديد وعندئذ نحصل على علاقة تماثل علاقة نرنست.

٩-٣-١- الخلايا الغلفانية:

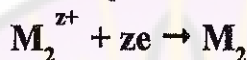
الخلية الغلفانية عبارة عن جهاز مؤلف من إلكترودين موصولين مع بعضهما وبوساطتهما تتحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية أي أن فرق الكمون الحاصل هو نتيجة لتفاعل كيميائي تلقائي.

يتألف التفاعل الكيميائي التلقائي من نصفي تفاعلين، نصف التفاعل الأول يمثل عملية منح الإلكترونات (الأكسدة) والنصف الثاني يمثل عملية استقبال هذه

الإلكترونات (الإرجاع) والتيار الكهربائي الناتج هو عبارة عن سريان الإلكترونات من المرجع (القطب السالب) إلى المؤكسد (القطب الموجب) في الجزء الخارجي من الدارة أما في الجزء الداخلي فتحدث عمليات نقل للشوارد. فمثلاً إذا كانت الإلكترونات تتحرك من اليسار إلى اليمين في الجزء الخارجي من الدارة، فإنه على الإلكترود اليساري يتم تفاعل الأكسدة:



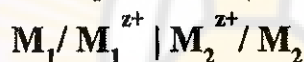
وعلى الإلكترود اليميني يتم تفاعل الإرجاع:



وتتحرك الشوارد الموجبة من M_1 إلى M_2 وتستمر عملية نقل الشوارد حتى نصل إلى حالة التوازن.

٩-١-٤ - تمثيل الإلكترودات والخلايا الغلفانية:

تمثل الخلايا الكهركيميائية بشكل عام بالشكل التالي:



وتمثل الإلكترودات بالشكل: M_1 / M_1^{z+} و M_2 / M_2^{z+}

٩-١-٥ - أنواع الخلايا الكهركيميائية:

تقسم الخلايا الكهركيميائية بحسب طبيعة وخواص الإلكترودين المؤلفين لها إلى قسمين رئيسيين خلايا كيميائية وخلايا تركيز.

٩-١-٥-١ - الخلايا الكيميائية:

تختلف طبيعة الإلكترودين عن بعضهما بعضاً في هذه الخلايا، وينشأ التيار الكهربي نتيجة للتفاعلات الكيميائية على كل إلكترود وسندرس بعض الأمثلة عن هذه الخلايا:

٩-١-٥-١-١ - خلية دانييل:

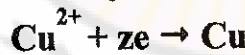
تتألف هذه الخلية من إلكترودين من التوتياء والنحاس وكل إلكترود مغموس في محلول ملحي يحوي ملحاً للمعدن نفسه ويفصل بين المحلولين جسر ملحي أو غشاء ضعيف النفوذية بحيث يمنع امتزاج الشوارد ويسمح بالاتصال الكهربائي وذلك لفصل كل من عمليتي الأكسدة والإرجاع ولكي يستفاد من العمل الذي يتحقق من جراء التفاعل الكلي. وعادة ما يوضع إلكترود التوتياء على اليسار وإلكترود النحاس على اليمين.

بما أن كل إلكترود يتمتع بقدرة للتخلي عن الشوارد ، مختلفة عن الإلكترود الآخر، فعند وصل الإلكترودين عبر الجزء الخارجي من الدارة فإن تياراً كهربائياً سيمر من الكمون الأدنى إلى الكمون الأعلى مما يؤدي إلى الإخلال بحالة التوازن القائمة على كل إلكترود وهذا بدوره يؤدي إلى ذوبان إلكترود الكمون الأعلى وترسيب الشوارد على إلكترود الكمون الأدنى ويمكن كتابة التفاعلات الحاصلة بالشكل:

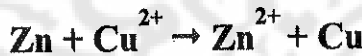
- على القطب اليساري: يجري تفاعل أكسدة:



- على القطب اليميني: يجري تفاعل إرجاع:



وبالتالي فإن التفاعل الكلي هو:

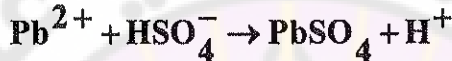


يرمز لهذه الخلية بالشكل $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} \mid \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ وهي تعطي قوة محركة كهربائية مقدارها 1,1 V. إن الإشارة الموجبة للقوة المحركة الكهربائية للخلية تدل على أن التفاعل الكيميائي الحاصل هو تفاعل تلقائي في الاتجاه المحدد. يستمر عمل هذه الخلية حتى ذوبان قطب التوتياء بكامله أو نفاد شوارد النحاس من المحلول.

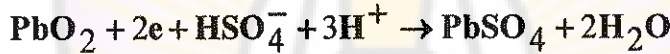
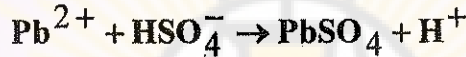
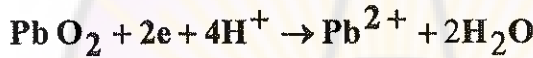
٩-١-٥-٢- المدخرة الرصاصية:

تتألف هذه الخلية من قطب سالب من الرصاص وقطب موجب من ثاني أكسيد الرصاص وهذان القطبان مغموسان في محلول حمض الكبريت وعند وصل الدارة الخارجية بين القطبين تحدث التفاعلات التالية:

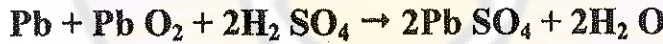
- على القطب اليساري : تفاعل أكسدة:



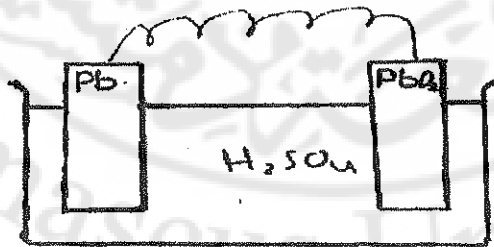
- على القطب اليميني : تفاعل إرجاع:



وبالتالي فإن التفاعل الكلي للخلية:



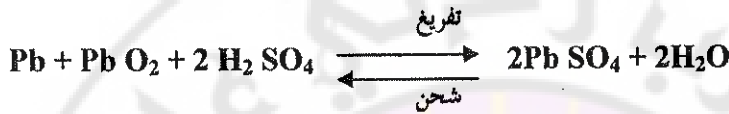
تعطي هذه الخلية قوة محركة كهربائية مقدارها 2V تقريباً وهي تستخدم في بطاريات السيارات حيث إن ست خلايا منها موصولة على التسلسل تعطي قوة محركة كهربائية مقدارها 12 V.



الشكل (2-9)

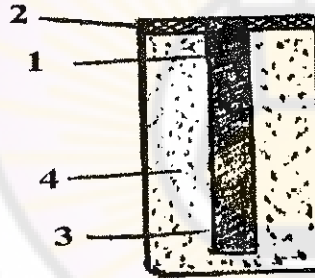
- المدخرة الرصاصية -

بعد فترة من استخدام هذه الخلية تنخفض القوة المحركة الكهربائية لها من جراء نقصان تركيز حمض الكبريت الذي يتفاعل مع القطبين مرسباً كبريتات الرصاص، لذلك يتم إعادة شحن هذه الخلية بربط قطبها السالب بالقطب السالب لمربع تيار خارجي والقطب الموجب بالقطب الموجب للتيار الخارجي وعندما يمر التيار تحدث التفاعلات المعاكسة أثناء حدوث التفريغ وهكذا نستطيع أن نكتب:



٩-١-٥-٣ - خلية لوكلائشية:

تتألف هذه الخلية من وعاء من الزنك يكون القطب السالب ومن قضيب من الغرافيت يكون القطب الموجب ويحاط بطبقة من ثاني أكسيد المنغنيز ومسحوق الغرافيت ويغمس في عجينة تحوي كلوريد الأمونيوم وكلوريد الزنك.



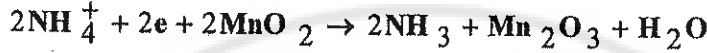
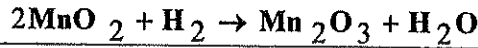
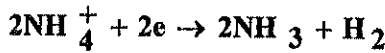
الشكل (3-9)

- خلية لوكلائشية الجافة -

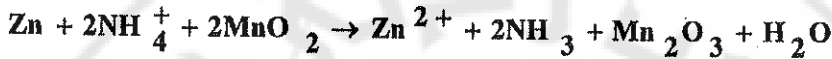
- 1 - قضيب من الغرافيت. 3 - طبقة من ثاني أكسيد المنغنيز.
 - 2 - وعاء من الزنك. 4 - عجينة من كلوريد الأمونيوم وكلوريد الزنك.
- عندما تعمل الخلية فإن التفاعلات الحاصلة هي:
- على القطب اليساري : تفاعل أكسدة:



- على القطب اليميني : تفاعل إرجاع:



ويكون التفاعل الكلي للخلية:



يتفاعل غاز النشادر المنطلق مع كلوريد الزنك ويكون معقداً عديم الانحلال.

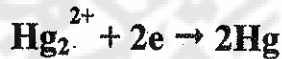
٩-١-٥-٤- خلية ويستون:

تتألف هذه الخلية من قطب سالب يتألف من ملغمة الكادميوم (كادميوم + زنبق) موجود في محلول مشبع من كبريتات الكادميوم والذي يحوي بلورات من كبريتات الكادميوم المائية، أما القطب الموجب فهو عبارة عن عجينة من الزنبق وكبريتات الزنبق ويوجد فوقها بلورات من كبريتات الكادميوم المائية. وعند وصل الخلية تحدث التفاعلات التالية:

- على القطب اليساري: تفاعل أكسدة:

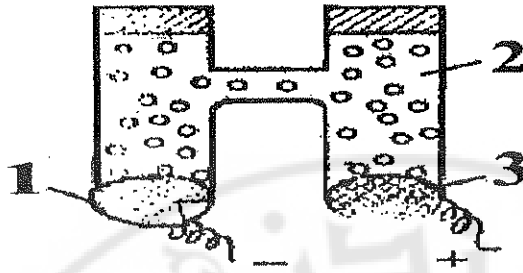


- على القطب اليميني: تفاعل إرجاع:



وبالتالي فإن التفاعل الكلي للخلية:





الشكل (4-9)

- خلية ويستون -

1 - ملغمة الكادميوم. 2 - كبريتات الكادميوم المائية. 3 - زئبق + كبريتات الزئبق.

بما أن معدن الزئبق يوجد في تماس مع ملحه صعب الانحلال $\text{Hg}_2 \text{SO}_4$ ($K_{sp} = 6.3 \times 10^{-7}$) والكادميوم يوجد في تماس مع بلورات كبريتات الكادميوم المائية فإن كمون هذه الخلية يبقى ثابتاً لفترة طويلة جداً وبخاصة إذا استعملت لفترات غير طويلة. تساوي القوة المحركة الكهربائية لهذه الخلية 1,018V.

٩-١-٥-٢ - خلايا التركيز:

خلايا التركيز هي خلايا يكون فيها الإلكتروودان من طبيعة متماثلة ولكن نصفاً الخلية يختلفان عن بعضهما بتركيز المحلولين المغموس فيهما الإلكتروودان. في مثل هذه الخلايا ينشأ التيار الكهربائي بسبب عملية انتقال الشوارد من التركيز الأعلى إلى التركيز الأعلى.

توجد أنواع مختلفة من خلايا التركيز نذكر منها:

أ - خلايا ذات إلكترودات متماثلة ومغموسة في محلولين متماثلين بالتركيب و مختلفين بالتركيز.

مثال: $-(C_2) Ag/AgNO_3 | AgNO_3/ Ag (C_1) +$

حيث C_1 و C_2 تركيزا محلولي $AgNO_3$.

ب - خلايا مؤلفة من ملغمتين متماثلتين مغموستين في المحلول نفسه ولكن تركيز المعدن في الملغمة الأولى يختلف عن تركيزه في الملغمة الثانية.

مثال: $-(C_2) Cd, Hg/CdSO_4 | Cd, Hg (C_1) +$

ج - خلايا مؤلفة من إلكترودات غازية متماثلة بالطبيعة و مختلفة بضغط الغاز.

مثال: $-(P_2) H_2, Pt /HCl/ Pt, H_2 (P_1) +$

٩-٢- ترموديناميك الخلايا الكهروكيميائية

في الخلايا الكهروكيميائية كلما كانت المقاومة في الجزء الخارجي من الدارة أكبر كان التفاعل الكيميائي أبطأ وبالتالي يمكن القول بأنه عند وضع مقاومة كبيرة نسبياً فإن التفاعل سيجري ببطء شديد جداً ولذلك فإن المحلول والمعدن يوجدان بحالة توازن في كل لحظة أي أن التفاعل عكوس وفي هذه الحالة يكون العمل الكهربائي أعظم ما يمكن.

يساوي العمل الكهربائي الناتج جداء القوة المحركة الكهربائية للخلية في الشحنة المحمولة والتي تساوي جداء عدد الإلكترونات المنتقلة في عدد فاراداي وبالتالي نستطيع أن نكتب:

$$W_{el} = Z F E$$

$$\Delta G = - W_{el}$$

ولكن:

$$\Rightarrow \Delta G = - Z F E$$

وبما أن :

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \Delta S_r$$

$$\Rightarrow \Delta H_r - T \Delta S_r = - Z F E$$

$$\Delta H_r = - Z F E + T \Delta S_r$$

$$\Rightarrow \Delta S = - \frac{dGr}{dT} = ZF \frac{dE}{dT}$$

$$\Rightarrow \Delta H_r = - Z F E + T Z F \frac{dE}{dT} \quad \text{ولكن :}$$

$$\Delta H_r = -ZF(E - T \frac{dE}{dT}) \quad (9-9)$$

يسمى الكسر $\frac{dE}{dT}$ بمعامل درجة الحرارة وحسب طبيعة الخلية الكهروكيميائية يمكن أن يكون هذا المعامل موجباً أو سالباً.

تسمح العلاقة (9-9) بحساب انتالبية التفاعل الكيميائي عن طريق قياس القوة المحركة الكهربائية بمعامل درجة الحرارة.

لتحديد ثابت توازن تفاعل الخلية تستخدم العلاقة:

$$\Delta G^\circ_r = - RT \ln K_a$$

$$\Delta G^\circ_r = - Z F E^\circ \quad (10-9) \quad \text{وبما أن :}$$

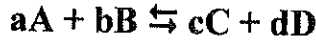
حيث E° القوة المحركة الكهربائية القياسية للخلية وذلك عندما تكون فعاليات كل الشوارد مساوية للواحد.

$$\Rightarrow \ln K_a = \frac{ZFE^\circ}{RT} \quad (11-9)$$

٩-٢-١- العلاقة العامة للقوة المحركة الكهربائية وكمون الإلكترون الواحد:

إذا كانت فعاليات الشوارد المشاركة في التفاعل الإلكتروليتي للخلية لا تساوي الواحد فعندئذ فإن العلاقة بين ΔG وثابت توازن التفاعل الكيميائي تأخذ الشكل العام.

فمثلاً لو كان لدينا التفاعل العام من الشكل:



فإن طاقة جيبس الحرة تعطى بالعلاقة:

$$\Delta G = RTC \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} - \ln K_a$$

$$\Delta G = RT \ln K_a + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

$$-ZFE = -ZFE^\circ + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

بالقسمة على $-ZF$ ينتج:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (12-9)$$

إذا تم القياس عن درجة الحرارة 25°C وبتحويل اللوغاريتم الطبيعي إلى لوغاريتم عشري وتعويض قيمة كل من R و F نستطيع كتابة العلاقة (12-9) بالشكل:

$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{Z} \log \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (13-9)$$

تدعى العلاقتان الأخيرتان بعلاقة نرنست لحساب القوة المحركة الكهربائية للخلية الكهروكيميائية.

إن أي تفاعل كيميائي في الخلية الكهركيميائية يمكن أن يقسم إلى تفاعلين نصفين:

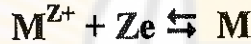


عندئذ فإن كمون كل من الإلكترودين يعطى بالعلاقين:

$$\phi_1 = \phi_1^\circ - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_C^c}{a_A^a}$$

$$\phi_2 = \phi_2^\circ - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_D^d}{a_B^b} \quad (14-9)$$

حيث $\phi_1^\circ, \phi_2^\circ$ الكمونان القياسيان للإلكترودين 1 و 2. تحدث على الإلكترودات المعدنية عادة تفاعلات من الشكل:



إذا افترضنا أن فعالية المعدن ثابتة وتساوي الواحد لمحصل على علاقة كمون الإلكترود العكوس بالنسبة للشوارد الموجبة.

$$\phi_+ = \phi_+^\circ - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_M}{a_{M^{Z+}}}$$

$$\phi_+ = \phi_+^\circ + \frac{RT}{ZF} \ln a_{M^{Z+}} \quad (15-9)$$

إذا كانت العملية الإلكترودية تحدث بمشاركة الأيونات فإن التفاعل الحاصل هو من الشكل:



بشكل مشابه نستطيع أن نجد العلاقة المحددة لكمون الإلكترود العكوس بالنسبة للشوارد السالبة من الشكل:

$$\phi = \phi_{-}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln a_{A^{z-}} \quad (16-9)$$

نستطيع دمج العلاقتين (15-9) و (16-9) بالعلاقة العامة:

$$\phi = \phi^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{OX}}{a_{Red}} \quad (17-9)$$

حيث:

A_{OX} فعالية المؤكسد.

a_{Red} فعالية المرجع.

من العلاقة (17-9) نجد أن كمون الإلكترود يتعلق بطبيعة الإلكترود (ϕ_0) ودرجة الحرارة وفعالية الشوارد في المحلول.

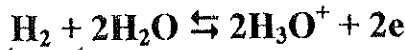
٩-٢-٢ - قيم كمونات الإلكترودات وإشاراتها:

يتعلق الكمون القياسي لأي إلكترود بطبيعة هذا الإلكترود وهو يصف الفعالية الإلكترودكيميائية للإلكترود المعني، يمتلك الكمون القياسي للإلكترود قيمة ثابتة لكل محل عند درجة حرارة معينة ولكن تحديد قيمة الكمون القياسي بشكل مطلق غير ممكن عملياً ما يمكن فقط قياس القوة المحركة الكهربائية بين إلكترودين مختلفين، لذلك عند تحديد الكمون القياسي لإلكترود معين يتم تشكيل الإلكترود مع إلكترود آخر معياري تفترض أن كمونه القياسي مساوٍ للصفر.

اصطلاحاً يعد كمون إلكترود الهيدروجين العكوس القياسي مساوٍ للصفر عند أي درجة من الحرارة، يتألف إلكترود الهيدروجين القياسي من صفيحة بلاتينية مغطاة بطبقة من البلاتين الأسود ومغموسة في محلول حمضي فعالية شوارد الهيدروجين فيه مساوية الواحد، ويُضخ على الصفيحة تيار من غاز الهيدروجين ضغطه يساوي 1 atm عند درجة حرارة ثابتة.

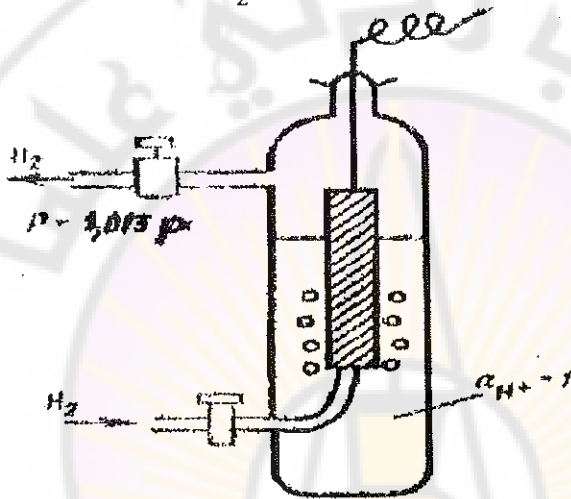
يرمز لهذا الإلكترود بالشكل: $Pt, H_2/H^+$

التفاعل الحاصل هو:



يمتلك قطب الهيدروجين في غير الحالة القياسية كموناً محدداً يمكن حسابه من علاقة نرنست:

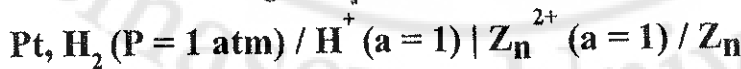
$$\phi = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{\text{H}_3\text{O}^+}}{P_{\text{H}_2}} \quad (18-9)$$



الشكل (5-9)

إلكترود الهيدروجين القياسي

قياس القوة المحركة الكهربائية القياسية للخلية المؤلفة من قطب الهيدروجين القياسي وأي قطب آخر يعطي قيمة الكمون القياسي لهذا القطب وذلك على افتراض أن كمون قطب الهيدروجين القياسي مساوٍ للصفر. عند تشكيل الخلية يراعى أن يكون إلكترود الهيدروجين القياسي على اليسار والإلكترود المعنى على اليمين، فمثلاً لقياس كمون إلكترود التوتياء القياسي نشكل الخلية التالية:



عند قياس القوة المحركة الكهربائية للخلية السابقة وجد أنها تساوي -0,763V وبالتالي تم اعتماد أن الكمون القياسي لقطب التوتياء هو -0.763V. اعتماداً على هذه الطريقة تم حساب كمونات الإلكترودات القياسية المختلفة ومن الخلية:



في الجدول (9-1) توجد الكمونات القياسية لبعض الإلكترودات في الوسط المائي والمقيسة عند درجة الحرارة 25°C بالنسبة للإلكترود الهيدروجين القياسي ومن الخلية السابقة.

في هذه السلسلة يقع كمون إلكترود الهيدروجين القياسي في الوسط. تعني القيمة الموجبة لكمون الإلكترود أن التفاعل الحاصل على الإلكترود المعني هو تفاعل إرجاع أما القيمة السالبة فتعني أن التفاعل الحاصل هو تفاعل أكسدة.

الجدول (9-1). كمونات الإلكترودات القياسية عند الدرجة 298°K في الوسط المائي.

No	الإلكترود	التفاعل الإلكترودي	E°, V
1	Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e → Li	3,240
2	F _{2(g)} /F ⁻	F ₂ + 2 e → 2F ⁻	2,870
3	Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e → Mg	2,340
4	Co ³⁺ /Co ²⁺ , Pt	Co ³⁺ + e → Co ²⁺	1,840
5	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ , Pt	Ce ⁴⁺ + 2e → Ce ³⁺	1,610
6	H ⁺ , MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺ , Pt	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e → Mn ²⁺ + 4H ₂ O	1,520
7	Cl _{2(g)} /Cl ⁻	Cl ₂ + 2 e → 2 Cl ⁻	1,358
8	Br _{2(l)} /Br ⁻	Br ₂ + 2 e → 2 Br ⁻	1,066
9	Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2 p → Hg	0,854
10	Fe ³⁺ /Fe ²⁺ , Pt	Fe ³⁺ + e → Fe ²⁺	0,771
11	O ₂ , OH ⁻	H ₂ O + ½ O ₂ + 2 e → 2 OH ⁻	0,401
12	Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2 e → 2 Cu	0,337
13	AgCl/Ag, Cl ⁻	AgCl + e → Ag + Cl ⁻	0,199
14	H ⁺ , H ₂	2H ⁺ + 2 e → H ₂	0,000
15	Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2 e → Pb	-0,126

16	Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2 e \rightarrow \text{Sn}$	-0,136
17	Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2 e \rightarrow \text{Ni}$	-0,250
18	$\text{Pb}, \text{PbSO}_4, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Pb SO}_4 + 2 e \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,356
19	Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2 e \rightarrow \text{Cd}$	-0,403
20	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}, \text{Pt}$	$\text{Cr}^{3+} + e \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,410
21	Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2 e \rightarrow \text{Fe}$	-0,440
22	$\text{Pb}, \text{PbO}, \text{OH}^-$	$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2 e \rightarrow \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	-0,578
23	Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2 e \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
24	$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{H}_2$	$2\text{H}_2\text{O} + 2 e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
25	Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2 e \rightarrow \text{Mn}$	-1,180

٩-٢-٣ - تصنيف الإلكترودات:

تصنف الإلكترودات بحسب خواص المواد المشاركة في العمليات الكمونية إلى عدة مجموعات مثل إلكترودات النوع الأول وإلكترودات النوع الثاني وإلكترودات الأكسدة والإرجاع وإلكترودات الإنتقائية بالنسبة للشوارد.

٩-٢-٣-١ - إلكترودات النوع الأول:

وهي عبارة عن إلكترودات معدنية عكوسة بالنسبة للشوارد الموجبة أو إلكترودات شبه معدنية عكوسة بالنسبة للشوارد السالبة.

تتألف هذه الإلكترودات من صفيحة معدنية أو شبه معدنية محاطة بمحلول يحوي شوارد الفلز نفسه، من الأمثلة على الإلكترودات العكوسة بالنسبة للشوارد الموجبة Zn/Zn^{2+} و Cu/Cu^{2+} و Ag/Ag^+ ... الخ. يعطى كمون مثل هذه الإلكترودات بالعلاقة (9-15).

من الأمثلة على الإلكترودات العكوسة بالنسبة للشوارد السالبة Se/Se^{2-} ويعطى كمونها بالعلاقة (9-16).

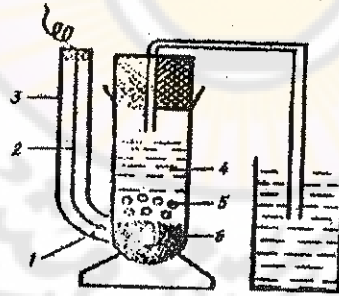
تستخدم إلكترودات النوع الأول كإلكترودات مشعرة تسمح بتحديد تركيز الشاردة المعدنية في العينة المجهولة.

٩-٢-٣-٢- إلكترودات النوع الثاني:

وهي عبارة عن صفيحة معدنية مغطاة بطبقة من ملح، للمعدن نفسه، صعب الانحلال ومغموسة في محلول شبع ملح يحوي الشاردة السالبة نفسها الموجودة في الملح صعب الانحلال. ويمكن تمثيل مثل هذه الإلكترودات بالشكل $M/MA/A^{z-}$. يمكن التأثر في كمون هذا النوع من الإلكترودات بتغيير تركيز الشاردة السالبة. تمتاز هذه الإلكترودات ببساطة في التحضير وبقيمة ثابتة للكمون ولذلك فهي تستخدم كإلكترودات مقارنة ومن الأمثلة على هذه الإلكترودات، إلكترود الكالوميل وإلكترود فضة - كلوريد الفضة.

٩-٢-٣-١- إلكترود الكالوميل المشبع:

وهو سلك من البلاتين مغطى من الزئبق تعلوها طبقة عجينية مؤلفة من الكالوميل $Hg_2 Cl_2$ المشبع بالزئبق ومحلول مشبع من KCl . يعلو العجينة محلول من كلوريد البوتاسيوم بتركيز معين. يوصل سلك البلاتين من الطرف الآخر بسلك نحاسي يستخدم كموصل. يتم وصل محلول KCl مع وعاء آخر يحوي محلولاً مشبعاً من كلوريد البوتاسيوم بواسطة جسر ملحي.

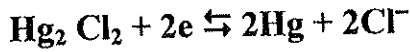


الشكل (6-9)

إلكترود الكالوميل المشبع

- 1 - سلك بلاتيني. 2 - سلك نحاسي. 3 - وعاء زجاجي. 4 - محلول مشبع KCl
- 5 - عجينة الكالوميل مع الزئبق. 6 - زئبق.

التفاعل الحاصل:



يعطى كمون الإلكترود بالعلاقة:

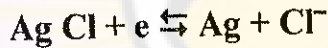
$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2$$

$$\varphi = \varphi^\circ - 0,0591 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (19-9)$$

يتعلق كمون إلكترود الكالوميل المشبع بتركيز المحلول الكهرليتي ودرجة الحرارة فهو يساوي 0,242V عند درجة الحرارة 25°C وبوجود محلول مشبع من KCl.

٩-٢-٣-٢- إلكترود الفضة - كلوريد الفضة:

يستخدم في الآونة الأخيرة في المجال العملي إلكترود الفضة - كلوريد الفضة كإلكترود مقارن وهو سلك من الفضة مغطى بطبقة من كلوريد الفضة ومغموس في محلول مشبع من KCl ويوجد في وعاء يحتوي شقاً ميكروبياً للتماس مع المحلول المدروس. التفاعل الحاصل.

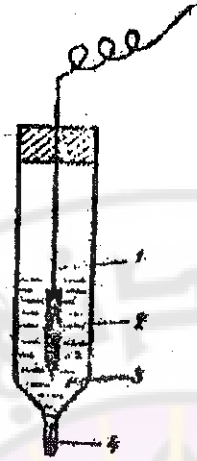


يعطى كمون إلكترود الفضة - كلوريد الفضة بالعلاقة:

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

$$\varphi = \varphi^\circ - 0,0591 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (20-9)$$

عند درجة الحرارة 25°C وبوجود محلول مشبع من KCl فإن كمون هذا الإلكترود يساوي 0.222 V.



الشكل (7-9)

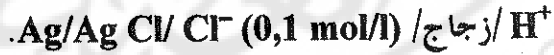
إلكترود الفضة - كلوريد الفضة

- 1 - سلك من الفضة. 2 - طبقة من كلوريد الفضة. 3 - محلول مشبع من KCl.
- 4 - شق ميكروي .

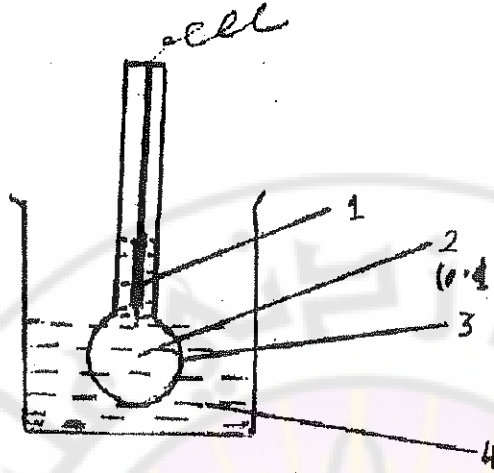
٩-٣-٣- إلكترودات انتقائية الأيون - الإلكترود الزجاجي:

تتألف هذه الإلكترودات من طورين مختلفين (المبادل الأيوني والمحلول). ينشأ الكمون على الحدود الفاصلة بين الأطوار المختلفة نتيجة لعملية تبادل الشوارد والتي تؤدي إلى شحن كل من المبادل الأيوني والمحلول بشحنات مختلفة الإشارة. تمتلك المبادلات الأيونية قدرة انتقائية بالنسبة لنوع محدد من الشوارد الموجودة في المحلول.

من أهم الإلكترودات انتقائية الأيون، الإلكترود الزجاجي وهو يمثل بالشكل :



الإلكترود الزجاجي حبة رقيقة مصنوعة من نوع محدد من الزجاج، تملأ الحبة بمحلول HCl (0.1 N) وتحتوي إلكترود فضة - كلوريد الفضة.



الشكل (8-9)

الإلكترود الزجاجي

1 - الإلكترود الداخلي. 2 - المحلول الداخلي (0,1N HCl). 3 - غشاء زجاجي. 4 - المحلول المدروس.

مبدأ استخدام الإلكترود الزجاجي يعتمد على أن الزجاج يحتوي في بنيته كاتيونات مثل K^+ و Na^+ و Li^+ ... الخ. والتي تستطيع التبادل مع كاتيونات المحلول في حين أن أنيونات الزجاج لا تتبادل مع إيونات المحلول. يحدث التبادل بالكاتيونات بحسب تركيز كل منهم في الزجاج والمحلول ويتحدد ذلك بعامل التوزع الأيوني فمثلاً إذا كانت شوارد الصوديوم والهيدروجين تتبادل فيما بينها عندئذ نستطيع أن نكتب:

$$K_{H^+} = \frac{a_{H^+}^L}{a_{H^+}^G}$$

$$K_{Na^+} = \frac{a_{Na^+}^L}{a_{Na^+}^G}$$

ويتحدد التوازن بعامل التبادل K^*

$$K^* = \frac{K_{H^+}}{K_{Na^+}} = \frac{a_{H^+}^L \cdot a_{Na^+}^G}{a_{H^+}^G \cdot a_{Na^+}^L} \Rightarrow K^* a_{H^+}^G \cdot a_{Na^+}^L = a_{H^+}^L \cdot a_{Na^+}^G$$

$$\Rightarrow \frac{K^* \cdot a_{Na^+}^L}{a_{H^+}^L} = \frac{a_{Na^+}^G}{a_{H^+}^G}$$

نضيف 1 إلى طرفي التناسب $\Leftrightarrow$

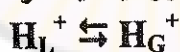
$$\frac{K^* \cdot a_{Na^+}^L + a_{H^+}^L}{K_{Na^+}} = \frac{a_{Na^+}^G + a_{H^+}^G}{a_{H^+}^G \cdot a_{Na^+}^L} \Rightarrow$$

$$\frac{a_{H^+}^L}{a_{H^+}^G} = \frac{K^* a_{Na^+}^L + a_{H^+}^L}{a_{Na^+}^G + a_{H^+}^G}$$

بما أن مجموع فعاليات الكاتيونات في الزجاج ثابت نستطيع أن نكتب:

$$\frac{a_{H^+}^L}{a_{H^+}^G} = \frac{K^* a_{Na^+}^L + a_{H^+}^L}{\text{Const}} \Rightarrow$$

يحدث التبادل في شوارد الهيدروجين بين الزجاج والمحلول بحسب التفاعل:



يعطى كمون هذا التفاعل بالعلاقة:

$$\varphi_G = \varphi_G^\circ + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{H^+}^L}{a_{H^+}^G}$$

$$\varphi_G = \varphi_G^\circ + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{K^* a_{Na^+}^L + a_{H^+}^L}{\text{Const}}$$

$$\varphi_G = \text{Const} + 0.0591 \log (K^* a_{Na^+}^L + a_{H^+}^L) \quad (21 - 9)$$

عادة ما يكون معامل التبادل صغيراً جداً ومن رتبة 10^{-14} - 10^{-10} وبالتالي فإن المقدار $a_{Na^+}^L \cdot K^*$ يكون مهملاً بالمقارنة مع $a_{H^+}^L$ أي:

$$\varphi_G = \text{Const} + 0.0591 \log a_{H^+}^L \quad (22-9)$$

كما هو ملاحظ من العلاقة (21-9) يتعلق كمون الإلكترود الزجاجي بتركيز شوارد الهيدروجين في المحلول ولذلك يستخدم لتحديد pH الأوساط المختلفة. إذا كان معامل التوزع كبيراً لدرجة كافية فيمكن إهمال فعالية شوارد الهيدروجين في العلاقة (21-9) بالمقارنة معه وبالتالي تأخذ العلاقة الشكل:

$$\varphi_G = \text{Const} + \frac{RT}{ZF} \ln K^* + \frac{RT}{ZF} \ln a_{M^+}^L$$

معامل التبادل ثابت من أجل نوع محدد من الزجاج ولذلك فإن الحد الذي يحويه يمكن أن يدخل ضمن الثابت:

$$\varphi_G = \text{Const} + \frac{RT}{ZF} \ln a_{M^+}^2 \quad (23-9)$$

كما نلاحظ من العلاقة (23-9) أن كمون الإلكترود الزجاجي في هذه الحالة يتحدد بفعالية شوارد المعدن. ولذلك تستخدم مثل هذه الإلكترودات في تحديد تركيز شوارد المعادن القلوية.

4-3-2-9 إلكترودات الأكسدة والإرجاع:

تتميز كل العمليات الإلكترودية بحدوث انتقال للإلكترونات أي بتفاعلات أكسدة وإرجاع إلا أنه جرى الإصطلاح على أن إلكترودات الأكسدة والإرجاع هي تلك الإلكترودات المعدنية التي لا تشارك في تفاعلات الأكسدة والإرجاع (إلكترودات خاملة) وإنما تلعب دور الموصل للإلكترونات ويحدث تفاعل الأكسدة والإرجاع بين شوارد المحلول. يرمز لهذا النوع من الإلكترودات بالرمز Pt, Ox, Red: التفاعل العام من الشكل:

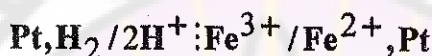


حيث :

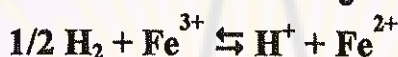
OX المادة المؤكسدة.

Red المادة المرجعة.

من الأمثلة على ثنائيات الأكسدة والإرجاع Fe^{2+}/Fe^{3+} ، S_n^{2+}/S_n^{4+} الخ
يتم حساب كمون هذه الإلكترودات بربطها مع إلكترود الهيدروجين القياسي وفق الخلية:



تفاعل هذه الخلية من الشكل:



القوة المحركة الكهربائية للخلية السابقة تساوي كمون الإلكترود اليميني على افتراض أن كمون إلكترود الهيدروجين القياسي مساوٍ للصفر. أما في غير الشروط القياسية فيعطى كمون هذه الخلية بالعلاقة:

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+} \cdot a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}} \cdot P_{H_2}}$$

عند الضغط الجوي النظامي وتركيز لشوارد الهيدروجين يبلغ 1 mol/l تصبح العلاقة :

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$$

والشكل العام هو:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{OX}{Red}$$

حيث a_{Red} و a_{ox} فعالية الشكّلين المؤكسد والمرجع على الترتيب.

ملاحظة :

عند إنشاء خلية كهركيميائية بمشاركة إلكترود أكسدة وإرجاع فإن التفاعل الإلكترودي يمكن أن يكون تفاعل أكسدة أو تفاعل إرجاع وذلك بحسب كمون الإلكتروود الآخر، فإذا كان أكثر إيجابية من إلكترود الأكسدة والإرجاع فالتفاعل الحاصل هو تفاعل أكسدة وبالعكس إذا كان كمون الإلكتروود الثاني أقل فالتفاعل الحاصل هو تفاعل إرجاع.

٩-٢-٤ - تطبيقات على قياس القوة المحركة الكهربائية للخلية الكهركيميائية:

عند قياس وحساب القوة المحركة الكهربائية للخلية لابد من القيام بالعمليات التالية:

- 1 - تحديد قطبية الإلكتروودات عن طريق مقارنة الكمون القياس هما.
- 2 - كتابة التفاعلات النصفية لكل إلكترود والتفاعل الكلي الحاصل.
- 3 - تشكيل الخلية بحيث أن كمون الإرجاع الأكثر كهرسلبية يكون على اليسار.

مثال :

شكل خلية يحدث فيها التفاعل التالي عند الدرجة 25°C .



ثم احسب القوة المحركة الكهربائية والتغير في طاقة جيبس وثابت التوازن للتفاعل السابق والمعامل الحراري والتالية التفاعل الكيميائي علماً بأن:

$$a_{\text{Fe}^{2+}} = 0.005 \text{ M} ; a_{\text{Fe}^{3+}} = 0.002 \text{ M} ; a_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ M}$$

$$; a_{\text{H}_3\text{AsO}_4} = 0.2 \text{ M}$$

$$a_{\text{HAsO}_2} = 0.1 \text{ M} ; a_{\text{H}^{+}} = 0.01 \text{ M} .$$

$$\varphi^{\circ}_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2} = 0.560 \text{ V} ; \varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771 \text{ V}$$

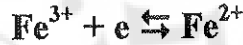
$$\Delta S_r = 35.2 \text{ J/mol. K}$$

الحل:

1 - على القطب السالب: تفاعل أكسدة:



2 - على القطب الموجب: تفاعل إرجاع:



على هذا فإن الخلية يمكن تمثيلها بالشكل:



يمكن حساب القوة المحركة الكهربائية للخلية بواسطة طريقتين:

1 - الطريقة الأولى: حساب كمون كل قطب ومن ثم طرح كمون الإرجاع

اليساري من كمون الإرجاع اليميني (أو المجموع الجبري لكموني القطبين).

2 - الطريقة الثانية: حساب القوة المحركة الكهربائية القياسية للخلية عن

طريق طرح كمون الإرجاع اليساري القياسي من كمون الإرجاع اليميني

القياسي (أو المجموع الجبري لكموني القطبين القياسيين) ومن ثم تطبيق علاقة

نرنست.

1 - الطريقة الأولى :

$$\Phi_{\text{H}_3\text{AsO}_4, \text{HASO}_2} = \Phi_{\text{H}_3\text{AsO}_4, \text{HASO}_2}^\circ + \frac{0.0591}{2} \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

$$= 0,560 + 0,0295 \log \frac{a_{\text{H}_3\text{AsO}_4} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{HASO}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

$$\Phi_{\text{H}_3\text{AsO}_4, \text{HASO}_2} = 0,451 \text{V}$$

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} &= \varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,0591 \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \\ &= 0,77 + 0,0591 \log \frac{0,002}{0,005}\end{aligned}$$

$$E = 0,789 - 0,451 = 0,338 \text{ V}$$

2 - الطريقة الثانية :

$$E^{\circ} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\circ} - \varphi_{\text{H}_3\text{ASO}_4, \text{HASO}_2}^{\circ} = 0,77 - 0,560$$

$$E^{\circ} = 0,21 \text{ V}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0591}{2} \log \frac{(0,005)^2 (0,2) (0,001)^2}{(0,002) (0,1) (1)^2} = 0,338 \text{ V}$$

$$\Delta G_r^{\circ} = -ZFE^{\circ} = -2 \times 9500 \times 0,21$$

$$\Delta G_r^{\circ} = -4,07 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_r = -ZFE = -2 \times 96500 \times 0,338$$

$$\Delta G_r = -6,52 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

بما أن $E, E^{\circ} > 0$ وكذلك $\Delta G^{\circ}, \Delta G < 0$ فإن التفاعل تلقائي في الإتجاه المحدد:

$$\Delta G_r^{\circ} = -RT \ln K_a$$

$$\ln K_a = \frac{4,07 \times 10^4}{8,314 \times 298} \Rightarrow$$

$$K_a = 1,36 \times 10^7$$

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta S_r}{ZF} = \frac{35,2}{2 \times 96500}$$

$$\frac{dE}{dT} = 1,85 \times 10^4 \text{ V/K}$$

$$\Delta H_r = -2F(E - T \frac{dE}{dT})$$

$$\Delta H_r = - \times 96500 (0,338 - 298 \times 1,85 \times 10^4)$$

$$\Delta H_r = -54,6 \text{ KJ/mol}$$

٩-٢-٥- العمليات الإلكترودية غير المتوازنة:

إذا مررنا تياراً كهربائياً في الخلايا الإلكترودكيميائية من منبع خارجي فإن هذه الخلايا ستكون في وضع غير متوازن وفي هذه ستختلف عن الخلايا المتوازنة في النقاط التالية:

- 1- سرعة التفاعلات الإلكترودكيميائية لن تكون واحدة على المصعد والمهبط.
- 2- يتغير تركيب كل من المحلول والإلكترود بالمقارنة مع الحالة المتوازنة.
- 3- كمون الإلكترود في هذه الحالة لن يساوي كمونه في الحالة المتوازنة.

٩-٢-٦- قانونا فاراداي:

إن تغير كتلة الإلكترود وتركيب المحلول المحلول تحت تأثير مرور التيار الكهربائي من منبع خارجي إنما هو دليل على وجود تحولات كيميائية وبالتالي لابد من وجود علاقة محددة بين كمية الكهرباء وكتلة المواد المتفاعلة. هذه العلاقة عبر عنها فاراداي (1833-1834) بقانونين:

٩-٢-٦-١- القانون الأول:

إن كتلة المواد m التي تتعرض لتحول كيميائي تحت تأثير التيار الكهربائي في الخلايا الكهركيميائية يتناسب طردياً مع كمية الكهرباء المارة أي مع شدة التيار وزمن مروره $m = K_e \cdot q$.

حيث K_e - المكافئ الإلكتروني كيميائي والذي يساوي كتلة المواد المشاركة في التفاعلات الإلكترونية والمتحولة عند وحدة كهربائية واحدة ويقدر gr/C .

٩-٢-٦-٢ - القانون الثاني:

عندما تمر الكمية نفسها من الكهرباء عبر كهليلات مختلفة فإن كتلة المواد المشاركة في العملية الإلكترونية ستكون متناسبة مع المكافئ الغرامي لها.
من القانون الثاني ينتج بأنه لكي يتحول مكافئ غرامي واحد من أي مادة كيميائية فإن ذلك يتطلب مرور كمية ثابتة من التيار عبرها فاراواي بثابت فاراواي F .

$$F = 96485 \approx 96500 C$$

مسائل على بحث الكيمياء الكهربائية

– المسألة الأولى :

ليكن لدينا التفاعل التالي عند الضغط الجوي النظامي:



حدد وجهة التفاعل ثم شكل خلية يجري فيها التفاعل السابق علماً بأن:

$$\varphi^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = 0,762$$

– المسألة الثانية :

لتكن لدينا الخلية الغازية عند الدرجة 298°K التالية:



حيث إن ضغط غاز الهيدروجين يساوي 1atm وضغط غاز الكلور 2atm وتركيز

حمض كلور الماء $0,08\text{ M}$. المطلوب حساب كمون إلكترود الكلور $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}}$

والقوة المحركة الكهربائية للخلية علماً بأن: $\varphi^{\circ}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}} = 1,358\text{ V}$

– المسألة الثالثة:

ليكن لدينا الخلية التالية عند درجة الحرارة 298°K والضغط الجوي النظامي:



إذا علمت أن تركيز هيدروكسيد الصوديوم $0,08\text{M}$ وقيمة pH محلول حمض

الكبريت $0,678$ وأن $\varphi^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-/\text{H}_2} = -0,828\text{ V}$. احسب كمون كل

الكتروود والقوة المحركة الكهربائية للخلية.

– المسألة الرابعة:

من المعلوم أن الكمون القياسي للإلكترود التالي عند الضغط الجوي النظامي

$\text{Pt}/\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-/\text{H}_2$ يساوي $-0,828\text{ V}$. احسب اعتماداً على ذلك الجداء

الشاردي للماء عند الدرجة 298°K .

– المسألة الخامسة:

لتكن لدينا الخلية التالية عند الدرجة 298°k:



فإذا علمت أن محاليل الأملاح في الخلية السابقة هي محاليل مسبقة

لأملاح صعبة الانحلال وأن $K_{\text{SP, PbSO}_4} = 1,6 \times 10^{-8} (\text{mol/l})^2$ وأن $K_{\text{SP, PbI}_2} = 8 \times 10^{-9} (\text{mol/l})^3$ المطلوب:

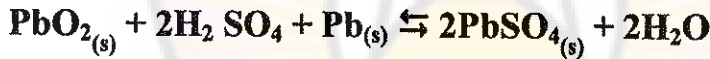
1 - كتابة تفاعلات هذه الخلية والتفاعل الكلي.

2 - ما نوع هذه الخلية وماذا تساوي القوة المحركة الكهربائية القياسية لهذا النوع من الخلايا.

3 - حساب القوة المحركة الكهربائية للخلية.

– المسألة السادسة:

عند الدرجة 298°k يعطى تفاعل المدخرة الرصاصية بالشكل:



فإذا علمت أن فعالية الماء هي 0,897 وأن فعالية حمض الكبريت هي 0.226

فاحسب:

1 - القوة المحركة الكهربائية القياسية للخلية.

2 - القوة المحركة الكهربائية للخلية عند التراكيز المعطاة.

3 - المعامل الحراري للخلية.

4 - ΔH لهذه الخلية. مستفيداً من المعلومات التالية:

	H ₂ O	H ₂ SO ₄	PbO ₂	Pb SO ₄	Pb
$\Delta G^\circ_f, 298$ (kj/mol)	-	-	- 218	-814,38	0
$S^\circ(\text{j/mol})$	72,27	80,87	71,92	148,67	64,8

– المسألة السابعة:

يساوي المعامل الحراري $1,45 \times 10^{-4} \text{ v/k}$ للخلية التي تعمل بنتيجة التفاعل التالي:



احسب الحرارة المنطلقة أو الممتصة عند الدرجة 298°K بنتيجة هذا التفاعل وقارنها

مع انتالبية التفاعل الكيميائي إذا علمت أن $\Delta H^\circ_{\text{f,PbCl}_2} = -359,1$

و $\Delta H^\circ_{\text{f,Hg}_2\text{Cl}_2} = 294,85$ وهي بوحدة kJ/mol عند الدرجة 298°K .

– المسألة الثامنة:

لتكن لدينا الخلية التالية عند الدرجة 298°K :



المطلوب :

- 1 - كتابة تفاعل هذه الخلية.
 - 2 - تعيين القطب السالب.
 - 3 - حساب كمونها وتبيان فيما إذا كان تفاعلها تلقائياً أم لا.
- إذا علمت أن $a_1 = 0,1$ وأن $a_2 = 0,001$.

– المسألة التاسعة :

عند الدرجة 298°K أعطيت الخلية التالية:



حيث إن a_1 يساوي 0.1 و a_2 يساوي 0,001 المطلوب كتابة تفاعل الخلية وحساب كمونها وتبيان فيما إذا كان تفاعلها تلقائياً أم لا.

– المسألة العاشرة:

ليكن لدينا التفاعل التالي عند الدرجة 298°K .



اكتب صيغة الخلية الموافقة للتفاعل السابق ثم احسب الكمون القياسي للخلية واستنتج

قيمة ثابت التوازن للتفاعل السابق إذا علمت أن:

$$\varphi^{\circ}\text{Sn}/\text{Sn}^{2+} = 0,136 \text{ V} \quad \varphi^{\circ}\text{Pb}^{2+}/\text{Pb} = - 0,126 \text{ V}$$

– المسألة الحادية عشرة:

عند الدرجة 298°K تساوي القوة المحركة الكهربائية للخلية التالية 0,1238V:



حيث إن تركيز حمض الكبريت 0.02M وضغط غاز الهيدروجين يساوي 1atm مع

العلم أن $\varphi^{\circ}\text{SO}_4^{2-}/\text{Pb SO}_4, (\text{Pb}) \text{Hg} = -0,353 \text{ V}$. احسب تركيز الرصاص

في المغممة (نفترض أن التركيز والفعالية متساويان).

الملحق 1 الخواص الترموديناميكية الأساسية لبعض المركبات عند الشرط القياسي ودرجة الحرارة 298°k .

S° ₂₉₈ j/mol.k	-ΔG° ₂₉₈ (kj/mol)	-ΔH° _{f,98} kj/mol	-ΔH° _c kj/mol	الحالة	المسادة		No
					الاسم	الصيغة	
186,188	50,794	74,848	890,313	غاز	ميثان	CH ₄	1
219,451	-68,124	-52,275	1410,971	غاز	إيثيلين	C ₂ H ₄	2
200,82	-209.2	226,748	1299,634	غاز	استيلين	C ₂ H ₂	3
229.5	32,886	84,667	1559,879	غاز	إيثان	C ₂ H ₆	4
269,9	23,49	103.85	2220,03	غاز	بروبان	C ₃ H ₈	5
266.9	-62,718	-20,414	2058,5	غاز	بروبيلين	C ₃ H ₆	6
310.118	17.15	126,15	2878,5	غاز	نظامي البوتان	C ₄ H ₁₀	7
294.6	20.92	134.52	2871,6	غاز	إيزوبوتان	C ₄ H ₁₀	8
348.9	8,368	146.44	3536,157	غاز	بنزين	C ₅ H ₁₂	9
298,23	-31,76	123,136	3920	سائل	حلقي الهكسان	C ₆ H ₁₂	10
219.6	-114.15	-12,0	3909,9	سائل	تولوين	C ₇ H ₈	11
166.94	-198,36	-55.44	5153,85	صلب	نفتالين	C ₁₀ H ₈	12
126,8	166,23	238,6	726,63	سائل	ميثانول	CH ₃ OH	13
160.7	174,8	277,6	1366.7	سائل	إيثانول	C ₂ H ₅ OH	14
-	-	-	3267.7	سائل	بنزين	C ₆ H ₆	15
142,3	40.8	155,9	3062,7	صلب	فينول	C ₆ H ₅ OH	16
220	110,04	115,9	563,58	غاز	فورم الدهيد	CHOH	17
200	155,4	248,3	1802,9	سائل	ايسون	CH ₃ COCH ₃	18
128,95	346	409.2	269,9	سائل	حمض التحل	HCOOH	19
159,8	392,46	478	871,53	سائل	حمض الخل	CH ₃ COCH	20
170.7	245.6	384.6	32275	سائل	حمض البيزويك	C ₆ H ₅ COOH	21
191,6	-153.2	-35,31	3397	سائل	انيلين	C ₆ H ₅ NH ₂	22
-	-	-	1541,4	سائل	نيتروغليسرين	C ₃ H ₅ O ₂ N ₃	23
-	-	-	2816	صلب	غلوكوز	C ₆ H ₁₂ O ₆	24

* نواتج تفاعل الإحتراق هي غاز CO₂ والماء السائل وغاز الآزوت.

الملحق 2 الخواص الترموديناميكية الأساسية لبعض المركبات عند الشرط القياسي
ودرجة الحرارة 298°k.

S° ₂₉₈ (J/mol.k)	-ΔG° ₂₉₈ (kJ/mol)	-ΔH° _{f,298} (kJ/mol)	C° _{p,298} (J/mol.k)	الحالة	المادة		No
					الصيغة	الاسم	
107,11	95,94	99,5	52,38	كريستال	AgBr	بروميد الفضة	1
96,11	109,7	127,035	50,79	كريستال	AgCl	كلوريد الفضة	2
114,22	66,32	62,38	54,43	كريستال	AgI	يوديد الفضة	3
140,92	32,175	123,135	98,74		AgNO ₃	نترات الفضة	4
121,71	10,82	30,57	65,56	كريستال	Ag ₂ O	أكسيد الفضة	5
199,99	615,76	713,4	131,38	كريستال	Ag ₂ SO ₄	كبريتات الفضة	6
167,36	638,80	695,38	90,37	كريستال	AlCl ₃	كلوريد الألمنيوم	7
239,3	3091,93	3434,9	259,41	كريستال	Al ₂ (SO ₄) ₃	كبريتات الألمنيوم	8
105,4	772,4	914,6	116,52	كريستال	As ₂ O ₅	خماسي أكسيد الزرنيخ	9
125,5	810,86	860,06	75,312	كريستال	BaCl ₂	كلوريد الباريوم	10
70,29	528,4	558,1	47,28	كريستال	BaO	أكسيد الباريوم	11
132,2	1353,1	1465,2	101,7	كريستال	BaSO ₄	كبريتات الباريوم	12
14,1	851,5	610,8	25,4	كريستال	BeO	أكسيد البيريليوم	13
89,9	1088,7	1196,6	87,86	كريستال	BeSO ₄	كبريتات البيريليوم	14
151,5	496,6	577,0	113,8	كريستال	Bi ₂ O ₃	أكسيد البيزموت	15
213,6	394,384	393,5	37,129	غاز	CO ₂	ثاني أكسيد الكربون	16

S° ₂₉₈ (j/mol.k)	-ΔG° ₂₉₈ (kj/mol)	-ΔH° _{f,98} (kj/mol)	C° _{p,298} (j/mol.k)	الحالة	المادة		No
					الاسم	الصيغة	
70,3	67,78	62,76	62,34	كريستال	كربيد الكالسيوم	CaC ₂	17
113,8	750,2	795,0	72,8	كريستال	كلوريد الكالسيوم	CaCl ₂	18
39,7	604,2	635,5	42,8	كريستال	أكسيد الكالسيوم	CaO	19
76,1	896,76	986,6	84,5	كريستال	مادات الكالسيوم	Ca(OH) ₂	20
241	4015,4	4126,3	231,8		فوسفات الكالسيوم	Ca ₃ (PO ₄) ₅	21
118,4	342,6	389,1	73,6	كريستال	كلوريد الكاديوم	CdCl ₂	22
54,8	225,05	254,6	43,01	كريستال	أكسيد الكاديوم	CdO	23
71,1	140,6	144,3	55,2	كريستال	كبريت الكاديوم	CdS	24
77,3	820	926,2	100,4	كريستال	كبريتات الكاديوم	CdSo ₄	25
125,5	493,7	563,2	90	كريستال	كلوريد الكروم	CrCl ₃	26
81,2	1046,8	1128,4	113,8	كريستال	أكسيد الكروم	Cr ₂ O ₃	27
43,5	127,2	155,2	44,3	كريستال	أكسيد النحاس	CuO	28
113,4	661,9	769,9	103,3	كريستال	كبريتات النحاس	CuSo ₄	29
198,2	234,6	249,2	34,3	غاز	أكسيد الديتيريوم	D ₂ O	30
76,0	243,5	294,6	82,4	سائل	أكسيد الديتيريوم	D ₂ O	31

S° ₂₉₈ (j/mol.k)	-ΔG° ₂₉₈ (kj/mol)	-ΔH° _{f,98} (kj/mol)	C° _{p,298} (j/mol.k)	الحالة	المادة		No
					الاسم	الصيغة	
54,0	244,3	266,5	51,04	كريستال	أكسيد الحديد	FeO	32
89,9	741,0	822,1	104,6	هيماتيت	أكسيد الحديد	Fe ₂ O ₃	33
146,4	1014,2	1117,1	143,4	مغناتيت	أكسيد الحديد المغناطيسي	Fe ₃ O ₄	34
198,5	53,2	36,2	29,1	غاز	بروميد الهيدروجين	HBr	35
37,3	-120,0	-130,5	35,9	غاز	سيانيد الهيدروجين	HCN	36
186,7	95,23	92,3	29,1	غاز	كلوريد الهيدروجين	HCP	37
155,6	79,9	173,2	111,3	سائل	حمض الأزوت	HNO ₃	38
69,94	228,6	241,83	29,1	غاز	ماء	H ₂ O	39
75,31	237,2	285,8	33,6	سائل	ماء	H ₂ O	40
-	-	291,85	-	صلب	ماء	H ₂ O	41
92,26	379,19	392,17	53,64	كريستال	بروميد البوتاسيوم	KBr	42
82,30	408,32	435,9	51,5	كريستال	كلوريد البوتاسيوم	KCl	43
171,7	713,8	813,4	119,24	كريستال	برمنغنات البوتاسيوم	KMnO ₄	44
117,2	441,4	482,4	72,9	كريستال	كلوريد المنغنيز	MnCl ₂	45
192,5	16,64	46,19	35,65	غاز	النشادر	NH ₃	46
-	-	69,9	68,2	سائل	النشادر	NH ₂	47
240,4	51,84	-33,85	37,9	غاز	ثاني أكسيد الأزوت	NO ₂	48
69,4	188,5	217,9	48,5	كريستال	أكسيد الرصاص	Pb	49
147,3	811,23	918,4	102,9	كريستال	كبريتات الرصاص	PbSO ₄	50

الكتل الذرية للعناصر

العنصر	الرمز	الوزن الذري	العنصر	الرمز	الوزن الذري
أكتينيوم	Ac	227	بيركيليوم	Bk	243
ألنيوم	Al	26,98	بيريليوم	Be	9,013
أميريسيوم	Am	243	بزموت	Bi	209
انتون	Sb	121,76	بورون	B	10,82
أرغون	Ar	39,94	بروم	Br	79,916
زرنيخ	As	74,91	كاديوم	Cd	112,41
استاتين	At	210	كاليسيوم	Ca	40,08
باريوم	Ba	137,36	كاليفورنيوم	Cf	251
كربون	C	12,011	كرايتون	Kr	83,8
سيريوم	Ce	140,13	لانثانيوم	La	138,92
سيزيوم	Cs	132,91	رصاص	Pb	207,21
كلور	Cl	35,457	ليثيوم	Li	6,94
كروم	Cr	52,01	لوتيتيوم	Lu	174,99
كوبالت	Co	58,94	مغنيزيوم	Mg	24,32
نحاس	Cu	63,54	منغنيز	Mn	54,94
كوريوم	Cm	247	زئبق	Hg	200,61
أريوم	Er	167,27	موليبدينوم	Mo	95,95
أروبيوم	Eu	152	نيوديميوم	Nd	144,27
فلور	F	19	نيون	Ne	20,183
غادولينيوم	Gd	157,26	نيكل	Ni	58,71
غاليوم	Ga	69,72	نتروجين	N	14,008
جرمانيوم	Ge	72,6	أوزميوم	Os	190,2
ذهب	Au	197	أكسجين	O	16
هافنيوم	Hf	178,5	بالاديوم	Pd	106,40
العنصر	الرمز	الوزن الذري	العنصر	الرمز	الوزن الذري

30,975	P	فوسفور	4,003	He	هيليوم
195,09	Pt	بلاتين	164,94	Ho	هولميوم
210	Po	بولونيوم	1,008	H	هيدروجين
39,1	K	بوتاسيوم	114,82	In	إنديوم
140,92	Pr	بريسيوم	126,91	I	يود
		دومينيوم			
231	Pa	بروتكتينيوم	192,2	Ir	أيريديوم
226,05	Ra	راديوم	55,85	Fe	حديد
204,39	Ti	تاليوم	222	Rn	رادون
232,05	Th	ثوريوم	85,48	Rb	روبيديوم
168,9	Tm	ثوليوم	101,1	Ru	روثينيوم
118,7	Sn	قصدير	150,35	Sm	سماريوم
47,9	Ti	تيتانيوم	44,96	Sc	سكانديوم
183,86	W	تنغستين	78,96	Se	سيلينيوم
238,07	U	يورانيوم	28,09	Si	سليكون
50,95	V	فاناديوم	107,88	Ag	فضة
131,3	Xe	كريبتون	22,991	Na	صوديوم
173,04	Yp	يتربيوم	87,63	Sr	سترونتيوم
88,92	Y	يتربيوم	32,066	S	كبريت
الوزن الذري	الرمز	العنصر	الوزن الذري	الرمز	العنصر
65,38	Zn	زنك	180,95	Ta	ثانتاليوم
65,38	Zr	زركونيوم	127,61	Te	تيلوريوم
			158,93	Tb	تربيوم

المصطلحات العلمية

Absolute temperature	درجة الحرارة المطلقة
Absolute Value of entropy	القيمة المطلقة للإنتروبية
Activity Coefficient	معامل الفعالية
Adiabatic expansion	تمدد كظوم
Air	الهواء
Avogadro's Principle	مبدأ أفوكادرو
Bi	ثنائي
Bond energy	طاقة الرابطة
Bond enhalpy	انتالبية الرابطة
Caloric Coefficient	المعامل الحراري
Capcity	السعة
Closed System	جملة مغلقة
Combustion	احتراق
Concentration	التركيز
Conductivity	ناقلية
Constant	ثابت
Critical Phenomena	الظواهر الحرجة
Diffusion	الانتشار
Endothermic	ماص للحرارة
Energy	طاقة
Entropy	الإنتروبية
Equation	معادلة
Equilibrium	توازن
Equivalent Weight	الوزن المكافئ
Evaporation	تبخر

Exothermic	ناشر للحرارة
Formation	تشكل
Free energy	الطاقة الحرة
Gas - Mixtur	المزيج الغازي
Gibbs function	تابع جيبس
Hardness	القساوة
Harol Water	الماء القاسي
Hatf Time	نصف الزمن
Heat	حرارة
Helrogenous	غير متجانس
Hemical Equilibrium	التوازن الكيميائي
Hess's law	قانون هيس
Honogeneous	متجانس
Ideal Gas	غاز مثالي
Internal energy	الطاقة الداخلية
Irrevevsible	غير انعكاسي
Irrevevsible Reaction	التفاعل اللاعكوس
Isobaric	ثابت الضغط
Isochoric	ثابت الحجم
Isolated	معزول
Isothermal	متساوي الدرجة
Isiothprm	متساوي الدرجة
Liquid	سائل
Mean Free Path	متوسط المسار الحر
Melting	انصهار
Metal Coresion	تآكل المعادن

Mol	جزء غرامي
Molality	المولية
Molality	المولية
Molarity	المولارية
Molarity	المولارية
Mole	المول
Mole Fraction	الكسر الجزيئي
Mole Fraction	الكسر الجزيئي
Molecular	الجزيء
Molecular mass	الكتلة الجزيئية
Mono	أحادي
Neutralization	تعديل
Normality	النظامية
Oxidation	الأكسدة
Oxidation Number	رقم الأكسدة
Pensity	الكثافة
Phase	طور
Phase transition	تحول طوري
Reaction	تفاعل
Reaction	تفاعل
Reaction Equilibriilm Constant	ثابت التوازن الكيميائي
Reaction Grad	مرتبة التفاعل
Reaction Velocity Const	ثابت سرعة التفاعل
Reactnt	مادة متفاعلة
Real Gas	غاز حقيقي
Reduction	الإرجاع

Reversible Reaction	التفاعل العكوس
Revevsible	عملية انعكاسية
Rotation	دورة
Saturated Vapour Pressure	ضغط البخار المشبع
Soft Water	الماء الطري
Solution	محلول
Spontaneous	تلقائي
Standard heat of formation	حرارة التشكل القياسية
Sublimation	تصعد
Technical	الغازات الصناعية
The Kinctic Theory	النظرية الحركية
Ther mic Coefficient	معامل درجة الحرارة
Thermodynamic Probabability	احتمال الترموديناميكي
Velocity	السرعة
Viscosity	اللزوجة

University

६५०

بسم الله الرحمن الرحيم

۱۱۱۱

المراجع

المراجع العربية:

١. مبادئ الكيمياء الفيزيائية : أ. د. بهجت فلازي - جامعة حلب
1990/1989.

٢. الكيمياء: م. علي عوض جامعة دمشق.

٣. الكيمياء العامة: أ. د. عبد الحليم منصور - جامعة دمشق 1991.

٤. الكيمياء الفيزيائية : د. محمد نصوح علانيا - جامعة حلب ١٩٨٢.

٥. الصناعات اللاعضوية : د. م عبد الله وقي - جامعة حلب ١٩٨٢.

٦. الكيمياء (١) : د. حبيب ضومط، د. محمد علاء الدين هذا ، المهندس عبد
الكوس جامعة دمشق ٢٠٠٠.

٧. الكيمياء (٢): د. زهير فواخرجي ، د. أسامة عجمي ، المهندس محمد خير
سلعوس - جامعة دمشق ٢٠٠٠.

٨. الكيمياء العامة (٢): د. محمد نصوح علانيا - جامعة حلب ١٩٨٢

المراجع الأجنبية:

1 — Fizicheskaia I Kollodnaia Chimi, K. I evstrobova;
Moskva 1990.

2 — Asnovi Fizicheskoi Chimi, V.M. Hlazov; Vichaia Chcola,
1981.

3 — Fizicheskaia Chimia, Filippov Y. V; Moskva, 1980.

4— Grmnd lagen der physikalischen Chemie; R. Brdicka,
Berlin, 1984.

5 – Coating Technologie Handbook; Ej. By Satas D. Newyork, 1991.

6 – Lehrbnch der physikalischen Chemie; J. Eggert, Stntgard, 1980.

7- Koblenzer H. Oberfloche – Suerface , 1975 .v.1,o N6 .

8- Kern G. Siroebr – Galvanatechnik , 1971,Bd 62,N 12 .

9-Coatigs Technology Hand book (EJ . by Satas D) . 1991 , Nowyork

10-Nakayama I, Fukawam., Homma T.Osaka T.Astudy of electrolessnickel – shromium albyloting bath . Hyomen Cyuisa , 1002, V.43 N9.

11- Roses . j .Custar R.E., Mihom .p.the role of carboxlic acidsin electroless nickel plating . Trans Inst mitol Finish,1993,V73 N11

12- Rajamky Rajagopal I, Rajagopalans . Nickel deposition from tri the nolamine baithe II Deposit Characteristic . Met Finishy ,1990.V88. N11

اللجنة العلمية:

د. علي الأريك غوتوق

د. هاني طالب

د. ماهر كرمان

المدقق اللغوي: د. أحمد الشريف

حقوق الطبع والترجمة والنشر محفوظة لمديرية الكتب والمطبوعات









