

A B C D E F G H I J K L M N O P Q R S T U V W X Y Z



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية

مبوب شامل



كيمياء فيزيائية ٢

A 2 Z LIBRARY

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، الهندسة الزراعية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

A B C D E F G H I J K L M N O P Q R S T U V W X Y Z

الدكتور :

المحاضرة:

نظري (1)



التاريخ: / /

A to Z Library for university services

القسم: كيمياء

السنة: ثمانية

المادة: كيمياء فيزيائية (2)

/ الحالة الأولى /

الحالة الأولى وفوائدها:

- * الخاصية الأولى: تشكل الوائل حاله وسطى بين الحالة الغازية والصلبة فالوائيل لا تمتلك شكل محدد فهي تشبه الغازات ومن جهة أخرى تكون كثافتها أكبر من كثافة الغاز ومرببة من كثافة الصلب فهي تشبه الحجم الصلب (الحالة الصلبة)
- * الخاصية الثانية: تكون الوائل مساوية التركيب دائماً في جميع اتجاهاتها وهي تخالف بذلك الحجم الصلب
- * الخاصية الثالثة: تتصرف الوائل بتأثيرها الضعيفة للأضغاط وبعيدة جداً عن الغاز لأن الغاز قابلية للأضغاط موزية ، والسبب في ذلك يعود إلى الحركة الحرارية لجزيئاتها ، حيث تخلق الحركة الحرارية للجسيمات الأئيل بعض الشيء عن جزيئات الحالة الصلبة حيث يمتلك الأئيل بنية ضعيفة ورخوة بالمقارنة مع بنية الصلب وفرق **مركل** هذا الأمر بسبب وجود فراغات في بنية الأئيل يمكن لجزيئاته أن تستقل من مكانها وتدخل هذه الفراغات ملئة قهصة ثم تخرج وتدخل فراغ ثاى وهكذا وبالتالى نقول أن هذه الحركة لجزيئات الأئيل تتم على شكل اتصالات نادرة نسبياً من أهم الأواكن التوازن إلى أمكنه توازن أخرى وهذا ما يفسر قابلية للحرمان الكس للوائيل

* الخاصية الرابعة : من المعلوم أن الممانعة الورشلية بين جزئيات السائل تساوي $3A^\circ$ وأن قوى التأثير المتبادل بين هذه الجزئيات تساوي $10A^\circ$ وبالتالي فلن الحركة الحرارية للجزئيات السائل لا تجمع خارج نطاق التأثير المتبادل لذلك فلن السوائل تمتلك حجماً ثابتاً.

* الخاصية الخامسة : تعرف كثافة السائل $\rho = \frac{m}{V}$ وهذه الخاصية تمثل حالة ورشلي للسائل بين الغاز والصلب.

* الخاصية السادسة : هنالك علاقة لكثافة أوجدها **ميرليق** وهي تربط بين كثافة السائل ودرجة الحرارة ، علاقة عكسية بين درجة الحرارة وكثافة السائل وهذه العلاقة هي :

$$\rho_t = \rho_0 (1 - Kt)$$

حيث : ρ_0 : الكثافة عند الدرجة (0).

K : عامل التمدد الحراري للسائل ويختلف من سائل إلى آخر
 t : درجة الحرارة.

* الخاصية السابعة : ظاهرة التبلل **(الهام جداً)**

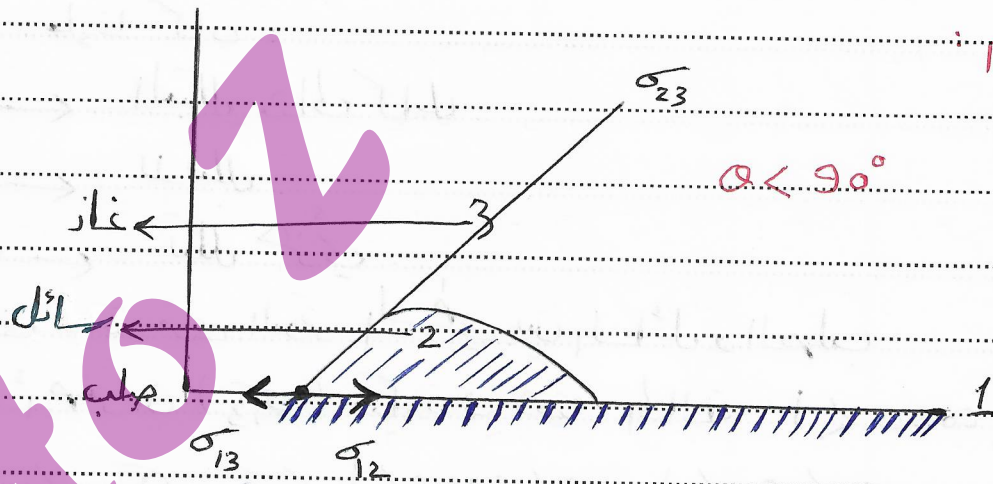
الشرط هو وجود ثلاثة حالات فيزيائية للمادة (ثلاث أطوار) يجب أن يكون أحدها صلب وتلاحظ هذه الظاهرة على الحدود الفاصلة بين هذه الأطوار بينها ١٦. ولعود ذلك بسبب قوى التوتر السطحي التي تعمل على هذا الحد.

الفاصل وهي عبارة عن تفاعل بين قوى التجاذب المختلفة بين جزئيات السائل نفسها وبين جزئيات السائل وجزئيات الصلب.

هناك نوعين من التبلل : إما تبلل أو لا تبلل.

إذا انساب السائل على سطح أملس في جميع الاتجاهات فأقول أن التبلل هنا مثالي تماماً ، أما إذا حصل الانسياب من بعض الاتجاهات وليس كلها فنقول أننا أمام حالة تبلل جزئي يعني تفاعل هذه السوائل محاذة على شكلها الكروي.

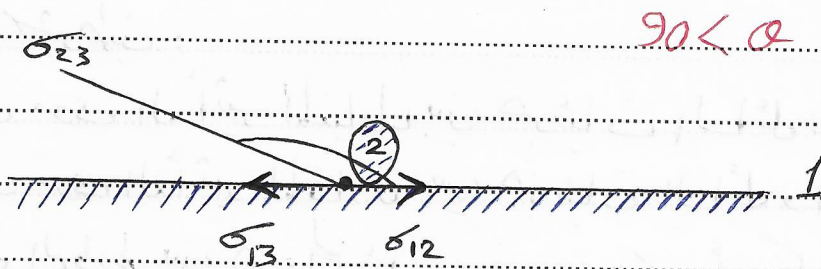
ولم تحرك في أي اتجاه من الاتجاهات فتقول أمام حالة التبلل



شكل هذه القطرة مع مستوى السطح زاوية معينة في ظاهرة التبلل تلعب ثلاث قوى للتوتر السطحي :

- ① σ_{12} : قوى التأثير المتبادل بين الصلب والسائل (التوتر السطحي)
- ② σ_{13} : قوى التوتر السطحي بين الصلب والغاز
- ③ σ_{23} : قوى التوتر السطحي بين السائل والغاز

الزاوية θ تدعى بزاوية التبلل هذه الحالة تمثل عملية التبلل



بعد حصول التبلل واستقرار التوازن تحقق لدينا العلاقة التالية بين القوى المؤثرة :

$$\sigma_{13} - \sigma_{12} = \sigma_{23} \cos \theta$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}} = \beta$$

حيث β يدعى معامل التبلل ويأخذ القيمة المحصورة في المجال المطلق

$$[0 \leftrightarrow 1] \text{ فإذا كان :}$$

$$\beta = 1 \leftarrow \text{التبلل مثالي كامل}$$

$$\beta = 0 \leftarrow \text{لا تبلل}$$

$$0 < \beta < 1 \leftarrow \text{تبلل جزئي}$$

وعليه فإذا كانت قوى التوتر الشحي بين السائل والصلب

$$(K_2) (K_3) \text{ مخرن (3)} \text{ فيكون في هذه الحالة } 0 < \cos \theta < 1$$

$$0 < \cos \theta < 1 \Rightarrow 0 < \beta < 1 = 0 < 90 < 180$$

وتكون هنا أوضاع حالة تبلل

أما إذا كان :

$$K_2 > K_3 \Rightarrow 0 < \cos \theta < 1 \Rightarrow 0 < 90 < 180$$

تكون أوضاع حالة لا تبلل

وإذا كان :

$$90 = \theta = 0 \Rightarrow \cos \theta = 1 \Rightarrow \beta = 1 \text{ فيكون التبلل كامل}$$

السؤال الآن : متى يكون التبلل جيداً ؟

يجب أن يتحقق شرطين :

1- أن تكون قوى التأثير المتبادل بين جزئيات السائل نفسها ضعيفة

2- أن تكون قوى التأثير المتبادل بين جزئيات السائل والصلب كبيرة

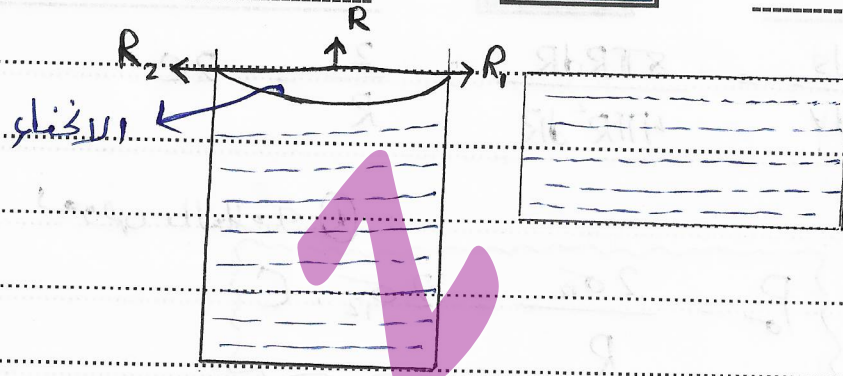
ويجب أن تكون الروابط بين هذه الجزئيات ضعيفة ويجب أن تكون الروابط

بين الجزئيات السائل والصلب قوية

* السائل تحت ضغط الشدعي عندما يضع السائل في أنبوب ذات

قطر صغير جداً لن يكون سطحه مستوي سيكون سطحه مقعر أو محدب السطح

تعرض إلى ضغط معين سيماني السطح المستوي يكون التأثير ضعيف جداً (شبه معدوم)



$$C = \frac{1}{R} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

تسمية هذا الانحناء تشكل لدينا قوة في الضغط بين هذين الانحنائين هذا الفرق
الضغط نرفله P الضغط الشعري

هذا الضغط يسحب (يقوم) عملاً معيَّناً على جزيئة السائل

$$dW_{\max} = P_g dV$$

التحكم بكمية السائل، تشكل هذه القطرة شكل يفسوي

أي أن قطرة السائل عند تولدها يزداد حجمها بمقدار dV وبالتالي

سوف يزداد مقدار سطحها الجانبي dS ومن حالة التوازن عند

خروج قطرة السائل ووفقاً لمبدأ موهونية المادة يمكن أن يكتب

$$P_g dV = \sigma_{12} dS$$

$$\Rightarrow P_g = \sigma_{12} \frac{dS}{dV} \quad (*)$$

القطرة كروية وإذا تعرضت لزيادة في السطح وبالتالي تتعرض لزيادة في

الحجم وبالتالي تتعرض لزيادة في نصف القطر

$$R \rightarrow dR + R$$

$$S = 4\pi R^2 \Rightarrow dS = 8\pi R dR$$

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 \Rightarrow dV = 4\pi R^2 dR$$

$$\frac{ds}{dv} = \frac{8TRdR}{4\pi R^2 dR} = \frac{2}{R} = 2C$$

نعوض بالعلاقة (*) :

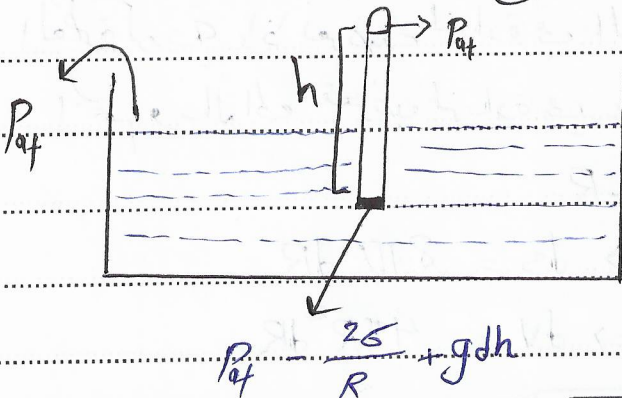
$$P_g = \frac{2\sigma_{12}}{R} = 2\sigma_{12} \cdot C$$

تدعى هذه العلاقة بقانون لابلاس الأول.

تبين هذه العلاقة أن الضغط الشعري يتناسب طردياً مع التوتر السطحي وانحناء السطح كلما كان انحناء السطح كبير يكون التوتر كبير فالضغط كبير * وعليه نستنتج تبين أن الضغط الجزئي الذي يعبر كمياد لعدم توازن الجزيئية وقوى التوتر السطحي العاملة على الجدار الفاصل بين الأطوار تنطبق بانحناء السطح ويكون هذا الضغط أكبر على السطح القاطع المقعرة المحببة مما هو عليه على السطح المسطوية منها يكون على السطح المقعرة أنخفض وأقل بعمق هذا الضغط الشعري P_g .

مهم: يكون ضغط السائل تحت السطح المقعر أصغر منه تحت السطح المسطوي وتحت الهلال المحبب أكبر منه تحت السطح المسطوي ويكون هذا الضغط معبراً في السطح المسطوي.

* ملاحظة: يكون الارتفاع السائل في الأنبوب الشعري كبيراً كلما يكون نصف قطره صغيراً أي أن العلاقة بين الارتفاع السائل وكثافته:



$$P_g - P_g = P_{at} - \frac{2\sigma}{R}$$

h : الارتفاع السائل
 d : كثافة السائل

$$P_{at} - \frac{2\sigma}{R} + \rho g h$$

$$\Rightarrow P_4 = P_4 - \frac{2\sigma}{R} + gdh \Rightarrow \frac{2\sigma}{R} = gdh$$

$$\Rightarrow h = \frac{2\sigma}{Rgd}$$

و بما أن R نصف قطر الانحناء وتكون العلاقة بين r و R هي:

$$r = R \cos \alpha \Rightarrow R = \frac{r}{\cos \alpha} \Rightarrow h = \frac{2\sigma \cdot \cos \alpha}{r \cdot g \cdot d}$$

ارتفاع h سائل يرتبط بعلاقة طردية مع معامل السائل

$$\leftarrow \cos \alpha = 1 \leftarrow \text{الغالب كالمثل}$$

علامة يورين

$$h = \frac{2\sigma}{r \cdot g \cdot d}$$

يمكن استخدام هذه العلاقة مخبرياً لحساب نصف القطر لانبوب شعري وتسمى هذه الطريقة المقارنة أو تستخدم أيضاً لحساب قوى التوتر السطحي للسائل مجهول

مثال: أنبوب شعري نصف قطره r

سائل ① كثافته d_1 يرتفع السائل في الأنبوب h_1 وتوتر σ_1 (معلوم)

سائل ② كثافته d_2 وارتفاعه h_2 وتوتر σ_2 (مجهول)

طريقة المقارنة:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 &= \frac{1}{2} h_1 \cdot g \cdot d_1 \cdot r \\ \sigma_2 &= \frac{1}{2} h_2 \cdot g \cdot d_2 \cdot r \end{aligned} \right\} \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{h_1 \cdot d_1}{h_2 \cdot d_2}$$

تعاين الانبوب الشعري

$$\sigma_2 = \sigma_1 \cdot \frac{h_2 \cdot d_2}{h_1 \cdot d_1}$$

معلوم σ_1 كالمجهول

تعاين الانبوب الشعري

* قياس الكثافة:

بكنومتر: حولة ذات حجم (50ml, 25ml, ...)

وزن الرائل $\rightarrow d = \frac{m}{V}$

$\leftarrow V$ معلوم

وزن صاير

بكنومتر صاف وتظيف وفارغ لكن وزن m_1, kg

بكنومتر + رائل $\leftarrow m_2$

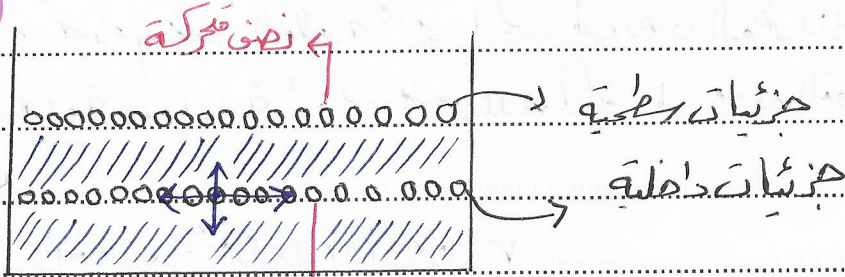
$\leftarrow$ وزن الرائل $= m_2 - m_1 \leftarrow d = \frac{m_2 - m_1}{V}$

$\leftarrow d_1, d_2$ معلومين

* خاصية التبريد الرائل أو غليان الرائل:

التبريد هي عملية انتقال الجزيئات من الطور الرائل إلى الطور الغازي

(الغازي).



ثافف عفمكة

* الغليان بتفريق طافف للجزيئات اللافف لفقد التأثير المقارل قفمفج

زفنف قفمكة فتفامل فمافف الجزيئات الزفنف قفمكة ثم إلى ففال

$\leftarrow$ فمفلة التبرف فف من السطح فف اللاف

$\leftarrow$ فمفلة الغليان لا ففف والآفمن اللاف، لفف الجزيئات السطف ففولة

فف فمفلة التبرف بل الففولة فف فمفلة الغليان فف الجزيئات اللافف

* ففارة التبرف: فف فمفة الففارة اللازمة للجزيئات لففارة سطح الرائل فف ففارة التبرف

وففم ففارة التبرف إلى فففن ففارة فف فلافف وفافففة

حرارة التسخن الداخلية : هي كمية الطاقة اللازمة للتغلب على قوى التأثير

المبادل (التبادل) بين الجزئيات

حرارة التسخن الخارجية : هي كمية الطاقة اللازمة للتغلب على قوى الضغط

الحوي المؤثرة على هذه الجزئيات

* **نتيجة :** تكون كمية الحرارة الخارجية أقل دائماً من الحرارة الداخلية

تعطى حرارة التسخن بالعلاقة التالية :

$$L_b = k_b \cdot T_b$$

← **حيث :** L_b : حرارة التسخن

k_b : ثابت الارتفاع في درجة الغليان

T_b : درجة الغليان

* **اللزوجة :** تعرف بأنها قوى معارضة لحركة السائل أو قوى الاحتكاك

الداخلي لانتقال طبقة السائل بالنسبة إلى الأخرى وضده القوى

تناسب طردياً مع تسرع السرعة النسبية للانتقال ومع ماصة الطبقين

وهناك طريقتين لحساب اللزوجة فحسباً :

① طريقة الانابيب الشعرية

② طريقة الكرة الزاوية

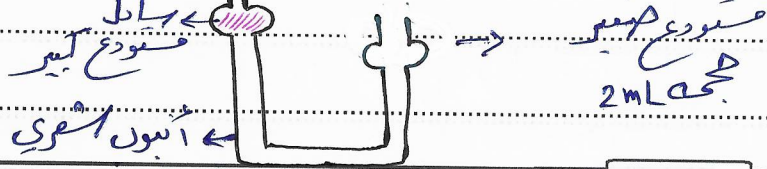
وتعتبر الطريقة ① الأكثر طرق استعمالاً والأسهل وتعتمد في القياس على

مصابير **أوتفال** المنحوس للطريقة المقارنة السابقة

أوتفال : هو عبارة عن جهاز بشكل حرف Lا يحوي مستودعين واحد كبير

يوجد فيه السائل المراد قياسه والثاني صغير ذو حجم محدد ودأخل هذا

الانبوب المغلوف يوجد انبوب شعري يحضر فيه السائل بين مستودعيه



* اللزوجة تناسب مع : ← الكثافة

← سرعة انتقال السائل

← الزمن المطلق لهذه السرعة

$$\eta \propto d \cdot t \rightarrow \eta = d \cdot t \cdot K$$

ثابت لا يتعلق بالسائل
بل يتعلق بالأنبوب الشعري الزمن كثافة السائل

ما يستخدم طريقة المقارنة :

$$\eta_{H_2O} = K \cdot d_{H_2O} \cdot t_{H_2O}$$

الماء (معلوم)

$$\eta_{بنزين} = K \cdot d_{بنزين} \cdot t_{بنزين}$$

البنزين (مجهول)

$$\frac{\eta_{H_2O}}{\eta_{بنزين}} = \frac{d_{H_2O} \cdot t_{H_2O}}{d_{بنزين} \cdot t_{بنزين}} \rightarrow \eta_{C_6H_6} = \eta_{H_2O} \cdot \frac{d_{C_6H_6} \cdot t_{C_6H_6}}{d_{H_2O} \cdot t_{H_2O}}$$

تساوي الكثافة نفس الطريقة لاتباع بواسطة الكونومتر

وتتبع الزمن بواسطة جهاز أو ترفال

* واحدة اللزوجة : تتساوي اللزوجة في الجملة الغشية د

gr/cm.s تسمى هذه الواحدة بواز

وتساوي اللزوجة في الجملة الدولية د :

Kg / m.s

انتبهت ←

الدكتور :

المحاضرة :

(2) نظري



التاريخ : / /

A to Z Library for university services

القسم : كيمياء

السنة : ثانية

المادة : كيمياء فيزيائية (2)

/ المحاليل /

المحلول : هو عبارة عن صلبة أو مزيج من مادتين أو أكثر من نفس النوع أو من

نوعين مختلفين أي تتب الحالة الفيزيائية أو حالة فيزيائية مختلفة

فلا : الماء هو خليط غازي

هم : هذه تختلف تركيب أو خواص المحلول عن خواص المواد المكونة له

نعم تختلف لأن المواد المكونة للمحلول تحت تأثيرات بينها الكيميائية وتخضع لقانون

النسب المضافة سما المحلول وتخضع لقانون النسب المضافة وليس له

تركيب ثابت

* يوجد اختلاف بين المادة المكونة للمحلول وتركيب المحلول

في المركبات الكيميائية تكون الروابط بين ذراتها إما متساوية (كلوريد الهيدروجين)

أو متساوية سماً في المحلول نتيجة عملية الاختلال تنكسر هذه الروابط وينشأ

بدلاً منها روابط جديدة ضعيفة (فاندرفالسد) أحياناً (هيدروجينية)

يكون تشكّل المحلول : مزيج من مادتين مختلفتين في الكمية ، المادة التي

كميتها صغيرة تدعى المذابة أو المخلطة أو المذوب المبعثر أما المادة التي تكون كميتها

كبيرة في المحلول فتدعى بالمادة المخلطة أو المذيب أو وسط التشتت

ويسمى المحلول اعتماداً على كمية المادة المخلطة ، التسمية تبع المخل

وليس المحل

شكل عام المادة الأمثل كمية أو حجم نسب المحلول إليها

غير ذلك تدعى المادة التي تضاف على خواصها الفيزيائية أو الكيميائية في المحلول بالمادة المذابة أما المادة التي تنفصل إلى ذرات أو جزيئات فتدعى في خواصها الكيميائية تدعى : المادة المذابة أو المذابة.

تقسم المحاليل إلى أنواع مختلفة حسب خواصها الفيزيائية أو حسب اللون.

أما الدراسات الجزيئية تقول تقسم المحاليل اعتماداً على ذرات وطول الذرات:

① إذا كانت الجزيئات أو الذرات المكونة للمحلول أقل من واحد ميلي يكون يدعى المحلول : بالمحلول الحقيقي

المحلول الحقيقي : أبعاد الذرات المكونة له $> 1\text{nm}$

مثل : MgCl_2 , BrCl , KI , NaCl

وهذا المحلول بشكل حزمة متجانسة

حزمة متجانسة تعني التركيب متساوي في جميع نقاط هذا المحلول أو هذا المحلول

مؤلف من طور واحد فقط (طبيعة واحدة فقط) مثال: الهواء طور واحد غازي

② المحلول الغروي : أبعاد جزيئاته محصورة في المجال $1 - 100\text{nm}$

مثل : BaSO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$

وهذه المحاليل لا تتألف من طبقة واحدة إنما تتألف من طبقتين أو أكثر

تنفصل بينها حدود تدعى سطوح الفصل

صورتين أو أكثر (حزمة غير متجانسة)

③ محاليل أبعاد جزيئاتها $< 100\text{nm}$ وتدعى : بالمعلقات الخشنة

وهذه المعلقات الخشنة تختلف تماماً خاصة الانحلالية الضعيفة

المعلقات الخشنة غير مستقرة **ترموذيا** أي زمن ثباتها قصير جداً

مثال: الدهان هو معلق خشن

علل: لماذا المحاليل المعلقة الحسنة غير مستقرة ترموديناميكياً

أو: لماذا زمن المعلقة الحسنة قصير جداً

وذلك بسبب عدم اشتراك جزيئاتها في الحركة البراونية التي تصف حركة

جزيئات المحاليل

يتم المحلول مفهوم يتعلق بخواص (درجة التبعثر) وخصائصه النسبية محصورة في المجال

[0, 1] وتكون قيمته أعظم ما يمكن في المحاليل الكهفية وأصغر ما يمكن

في المعلقة الحسنة

* كيف أعبر عن كميات المواد المنحلة في المحلول ١٦

يعبر عن هذا الاختلاف بمفهوم التركيز أي أن تركيز المحلول يتبع المادة المنحلة

تركيز وزنية كمية الطور المبعثر ب g أو Kg

وإذا كانت تركيز حجمية تكون كمية الطور المبعثر ب l

* يوجد أربع تركيز: المولارية، المولالية، النعانية، الكسر الجزيئي

وأيضاً: النسبة المئوية:

① المولارية (M): (mol/l) عدد مولات الطور المبعثر (المادة المنحلة)

في واحد لتر من وسط التبعثر

$$M = \left(\frac{g}{M_0} \right) \times \frac{1000 (ml)}{V (ml)} \quad (mol/l)$$

② المولالية (m): عدد مولات الطور المبعثر في 1kg من

وسط التبعثر

$$m = \frac{g}{M_0} \times \frac{1000 (g)}{m (gr)}$$

علل: لأن هذين المفهومين متطابقين بالقيمة عندما يكون وسط التبعثر الماء: لأن كثافة

الماء تساوي الواحد (1kg = 1l)

③ النظامية (N) : وهو يتعلق بعدد الأوزان المكافئة للمادة

المذابة في l من المحلول

$$\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ gr}} \Rightarrow \frac{98}{2} = 49 \quad \text{الوزن المكافئ}$$

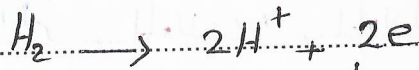
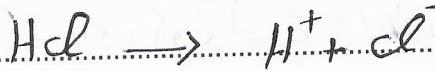
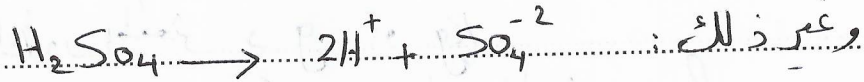
(2N = 1mol)
(2x49 = 98)

$$\frac{\text{HCl}}{36.5 \text{ gr}} \Rightarrow \frac{36.5}{1} = 36.5 \text{ gr} \quad \text{وزن مكافئ واحد}$$

(1N = 1mol = 36.5)

النظامية و المولارية قنعتان عندما يكون الأوزان المكافئة تساوي

الواحد وغير ذلك لا يحدث



مفهوم المبادلات الشاردية و المتعلقة بعدد الأوزان المكافئة

$$\text{عدد الأيونات} \left[\begin{array}{l} \text{المكسبة} \\ \text{المفقودة} \end{array} \right] \text{ في المحلول}$$

$$\text{الوزن الصافي (الجزيئي)} = \text{الوزن المكافئ}$$

عدد الأيونات المتبادلة

④ الكسر المولي (الجزيئي) (X_i) : مجموع الكسور الجزيئية يساوي الواحد

مثال: محلول 0.5 mol كحول + 2 mol H₂O (أوجد X_i)

$$X_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2} \quad \begin{array}{l} \text{كحول} \rightarrow 1 \\ \text{ماء} \rightarrow 2 \end{array}$$

$$X_{\text{سجول}} = \frac{0,5}{0,5+2} = \frac{0,5}{2,5} = 0,2$$

$$X_{\text{ماء}} = \frac{2}{2+0,5} = \frac{2}{2,5} = 0,8$$

$$\Rightarrow X = X_{\text{سجول}} + X_{\text{ماء}} = 0,2 + 0,8 = 1$$

(5) النسبة المئوية :

$$\text{التركيب المئوي} = \frac{g(\text{مخل})}{M(\text{مخل})} \times 100$$

مثال : ان النسبة بين نظامية محض كلور الماء ومحض الكبريت هي :

$$[100\% - 25\% - 50\% - 75\%]$$

الجواب هو : 50% لان كل واحد نظامية من محض كلور الماء يساوي 2

$$[1N = 2N]$$

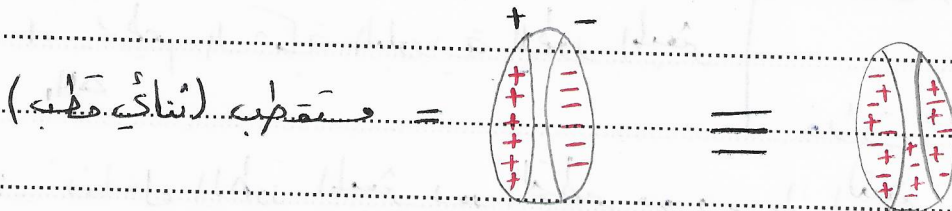
* كيف تتشكل المحلول : تتشكل عبر عملية تدعى الانحلال وهي عملية توزع

الجزيئات أو ذرات أو شوارد الطور المبعثر (المادة المخلاة) في وسط المتعثر

ماهي العوامل التي تؤثر على هذه العملية :

1- قطبية جزيئات المادة المخلاة : تتعلق بطريقة تركيب جزيئة الطور

المبعثر (المادة المخلاة) وتعلق هذه الفعالية بتقطبية المادة المخلاة



ملاك غزم معين = هذه المفهوم يربى بالقطبية

هذه القطبية مع هذا الغزم يتردد (يسرع) من عملية الانحلال

و كلما كانت المادة المخلة ذوقية أكبر كلما كان جيد الاخلال
كلما كانت المادة المخلة لا تملك قلبية كلما كان غير جيد للاخلال

مثال : الشزن يعتبر جيد غير قطبي و رابع كلور الكبريت ارضياً
هزينة الماء غير متوية $H > 0$ المحملة ليست صغرى له قطبية
هزينة و يساعد جداً في تشكيل المحاليل H

2- ثابت الغزل الكهربائي : هو ثابت يبين عدد المرات التي تكون فيها
قوى التجاذب أو التدافع أو التأثير المتبادل بين الجزيئات أصغر مما هي
عليه في الفراغ

* ثابت الغزل الكهربائي في المحلول أصغر من الواحد أما في الفراغ يكون
قمتة واحد

عندما تكون الجزيئات في الفراغ لا تتعرض لعوامل إعاقة في انتشارها لذلك
تكون قمتة ثابت الغزل عظمى بينما عندما تكون في المحلول فتتعرض لعوامل
إعاقة فتقله مما يؤدي إلى نقصان في قيمتها (نقصان في قوتها) ، وعليه
كلما كان ثابت الغزل كسر كلما كانت الإخلالية كسرة أي تناسب عردي
و بالمحملة قطبية أكبر ثابت عزل أكبر و الإخلالية بالمحملة القطبية أكبر و
العكس صحيح

* تتم عملية الاخلال على ثلاثة مراحل :

1- تحطيم الشبكة البلورية للطور المبعثر ΔH_1
فترات قصيرة

2- تفاعل الطور المبعثر بعد التحطيم مع وسط التشتت ΔH_2

3- تتوزع بعد التفاعل في جميع أنحاء المحلول ΔH_3
الماء - عاقلية - تسمى

$$\Delta H = \underset{1}{\Delta H_1} + \underset{2}{\Delta H_2} + \underset{3}{\Delta H_3}$$

$$(+)(-)(+)$$

* حرارة الانحلال : هي مجموع

← جميع تفاعلات الامهة تغطي حرارة (ناشرة)
وبالتالي حرارة الانحلال هي المجموع الحركي لحرارة تحطيم الشبكة البلورية وإطاحة
البلورات والشوارد الناتجة عن العملية

$$(\Delta H_2 > \Delta H_1) (-)$$

ΔH

$$(\Delta H_2 < \Delta H_1) (+)$$

سؤال : تكون حرارة الانحلال للمواد الكيميائية في محاليلها دوماً سالبة ؟

الجواب : خطأ ، إما موجب أو سالب

* المحلول الكامل : وهو يتبع قانون جيبس

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leftarrow \text{تغير الطاقة الحرة}$$

عند درجة حرارة محددة تحقق $\Delta G = T\Delta S$

إذا تحقق هذا الأمر يكون تغير الإنتالبية معدوم $\Delta H = 0$

وهذا ما يسمى بالمحلول الكامل (المثالي)

إذا كان ΔH أكبر أو أصغر من الصفر يكون غير مثالي

* خواص المحاليل أو الخواص التجميعية للمحاليل المحدودة :

يوجد أربع خواص لهذه المحاليل :

① الانخفاض في الضغط البخاري لمحلول

② الارتفاع في درجة الغليان

③ الانخفاض في نقطة التجمد

④ ظاهرة الحلول أو الأسخفة

لنفرض

① الاختلاف في الضغط البخاري للحلول :

$$\begin{array}{c|c|c|c} X_A & P_A & \text{حل A} & \\ \hline X_B & P_0 & \text{منحل B} & \end{array}$$

 P_A : الضغط الجزئي للحل P_0 : الضغط الكلي في الحالة النقية

$$P_A = X_A P_A^0 \quad \leftarrow \text{قانون راؤول}$$

$$X_A + X_B = 1 \Rightarrow X_A = 1 - X_B$$

$$P_A = (1 - X_B) P_A^0 = P_A^0 - X_B P_A^0 \quad \text{نفرض}$$

$$P_A - P_A^0 = - X_B P_A^0 \Rightarrow P_A^0 - P_A = X_B P_A^0$$

ينخفض ضغط بخار المحلول عند إضافة كمية من مادة متحلة (غير متارة) إليه ويتناسب هذه الانخفاض طردياً مع كمية المادة المتحلة المضافة.

② الانخفاض في درجة الغليان :

ترتفع درجة غليان المحلول النقي عند إضافة مادة متحلة غير متارة إليه.

و تكون العلاقة بينهما طردية :

$$\Delta T_b \propto C_m = K_b C_m \rightarrow \left[\begin{array}{c} \text{مولاري} \\ \text{مولالي} \end{array} \right]$$

الغليان

ثابت الانخفاض في نقطة الغليان (المحلل)

 $N \leftarrow$ تعني تناسب طردي

③ الانخفاض في نقطة التجمد : ثابت التجمد

$$\Delta T_f = K_f C_m \rightarrow \text{تركيز المادة المتحلة}$$

⑤ الأسفحة أو الحلول (الصنط الحلوي)

تتميز عن طريق استعمال أنظمة رفض نفوذية
 ← إنشاء رفض نفوذية سمور جزئيات الحل وليس المنحل
 وتطو بالملاقة

درجة الحرارة (K) $\rightarrow C.R.T = T$ ← صنت الحلوي

ثابت الغازات العامة ← تركيز المادة المنحلة

← تحدد العلاقة بين تركيب بخار المحاليل السائلة بتوازن كونيكونوف وينيمان
 على مايلي:

① تألف القانون الأول من جزئين:

1- أن ارتفاع الكمية النسبة لماكون الماء في الطور السائل يسبب دوماً
 ازدياد كمية النسبة في الأخرى

2- في الحالة حلة ثنائية يكون البخار أغنى من السائل المتوازن معه بذلك
 المكون الذي تسبب إضافته إلى الحلة ازدياد في الصنط الكلي للبخار أي
 أنها تخفض درجة غليان المزيج

② القانون الثاني:

يذهب على أن الغيابات العظمى والصغرى على منحني الصنط الكلي للبخار
 توافق حالة المحاليل التي تبادى فيها صنط البخار مع صنط المحلول

x مانون التوزع:

هنا يتحقق ← حلة حلين غير متمازيين نهائياً مثل: الماء والسكر
 ومادة متحلة تتوزع بين هذين المحالين بكميات مختلفة

مثل: $KI + I_2$ c_1 : توزع اليودي في الماء

c_2 : توزع اليودي في KI H_2O أقل بكثير

$$K = \frac{c_1}{c_2} \ll 1$$

الدكتور :

المحاضرة:

(3) نظري



التاريخ: / /

A to Z Library for university services

القسم: كيمياء

السنة: ثنائية

المادة: كيمياء فيزيائية (2)

/ الحمل الغير متجانسة /

عزق التوازن الطوري: هو ذلك التوازن غير المتجانس الذي يتألف من جسم واحد أو عدة أجسام قادرة على الانتقال من طور إلى آخر دون حدوث تفاعل كيميائي.

* طوري يعني غير متجانس

* أن كان جسم واحد أو عدة أجسام يمكن لهذا الجسم أو لهذه الأجسام أن تنتقل من حالة فيزيائية أولى إلى حالة فيزيائية ثانية دون حدوث تفاعل كيميائي

مثال: تسخر الماء ويمكن للماء أن يكون في الحالة السائلة أو الصلبة أو الغازية وحجم الماء في الأطوار الثلاث تدعى: حملة لورية غير متجانسة

وفي هذه الحملة يمكن أن يحدث توازن بين الجليد والسائل

ويمكن للصلب أن يتحول إلى سائل عن طريق الانصهار

ويمكن للسائل أن يتحول إلى صلب عن طريق التبريد (التجمد)

تقول في هذه الحالة أن هناك توازن بين السائل والصلب

ويمكن للسائل أن يتحول إلى بخار عن طريق التبخير

ويمكن للبخار أن يتحول إلى سائل عن طريق التكاثف

ويمكن للصلب أن يتحول إلى بخار دون المرور بالحالة السائلة عن طريق التصعد

والصلب والبخار يتعلمان في حالة توازن

وتسمى هذه التوازنات توازنات لورية (غير متجانسة) بسبب وجود أكثر من طور

سائل - بخار

حالة طورية = غير متجانسة [سائل - صلب + صلب - سائل ، بخار

صلب - بخار

و جميعها تحقق التوازن الطوري (غير المتجانس) عند قيم محددة لـ T و P نقول عن عملية الانتقال:

 $\Delta H > 0$ صلب $\leftarrow$ سائل $\Delta S > 0$ سائل $\leftarrow$ بخارصلب $\leftarrow$ سائل ، بخار

مرافقة زيادة في

هذه الانتقال مرافقة زيادة في الانتروبية أو الانتالبية

تعتبر الانتروبية و الانتالبية ذوقمية موجبة

ملافة حسب في المحاليل الترموديناميكية :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ولدينا $\Delta S > 0$ و $\Delta H > 0$ وعند T محددة يمكن أن نتحقق $\Delta H = T\Delta S$ وبالتالي :وهو الشرط الاساس للتوازن الطوري (العالم) $\Delta G = 0$ * **سؤال :** يتحقق التوازن الطوري عندما تكون قيمة طاقة حسب :[$\Delta G > 0$, $\Delta G < 0$, $\Delta G = 0$ غير ذلك]

* ولتحقيق التوازن الطوري يجب أن تحقق شروط مختلفة :

① التوازن الحراري : $\begin{array}{c|c|c|c} \text{حالة} & A & T_a & S_A \\ \hline & B & T_b & S_B \end{array} \Rightarrow$

حتى يتحقق التوازن الحراري يجب أن تكون درجة حرارة طوري هذه الحالة متساوين

$$T_A = T_B$$

$$\Rightarrow ds = \frac{\delta Q_i}{T} \Rightarrow -\frac{\delta S_A}{T_A} + \frac{\delta S_B}{T_B} = 0$$

$$\Rightarrow T_A = T_B$$

② التوازن الميكانيكي : $P_A = P_B$
 يعني الضغط الجزئي في الطور الأول يساوي الضغط الجزئي في الطور الثاني.

وبالتالي $dw = 0$ ($Pdv = 0$)
 وبالتالي أي تغير في الضغط يجب أن يرافقه تغير في الحجم حسب قانون الغازات العام.

$$-P_A dv + P_B dv = 0 \Rightarrow P_A = P_B$$

③ التوازن الكيميائي : في كمونات الخلطة جميع الأطوار متساوية

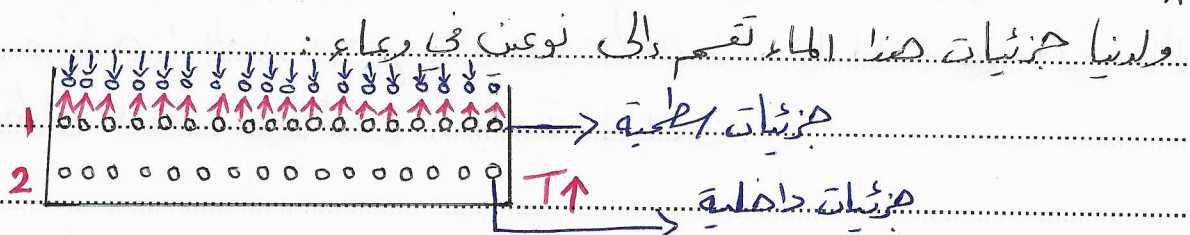
$$dG_A = dG_B \quad \leftarrow (dG = \sum \mu_i dn_i) \quad \boxed{dG = 0}$$

حيث $\leftarrow n_i$: التغير في عدد مولات المكون i

μ_i : المكون الكيميائي لهذا المركب في الطور

$$\Rightarrow -\mu_i A dn_i + \mu_i B dn_i = 0 \Rightarrow \mu_i A = \mu_i B$$

* التبخير : نفرض لدينا وعاء يحتوي على الماء الساخن نرفع درجة الحرارة لهذا الماء



النوع الأول ← الجزئيات التي تقع على السطح وتسمى جزئيات سطحية.

النوع الثاني ← الجزئيات التي تقع داخل الوعاء وتسمى جزئيات داخلية.

* الجزئيات السطحية مرتبطة بجهة مع الجزئيات الداخلية وبجهة لا ترتبط بشيء وتسمى: جزئيات نصف متحركة (جزئيات نصف مقيدة).

* الجزئيات الداخلية تحيط بها الجزئيات من جميع الجهات وتسمى: جزئيات ثابته (ساكنة مقيدة بالكامل).

وتكون كمية الطاقة اللازمة للجزئيات السطحية حتى تصبح حرة أقل بالمقارنة مع الجزئيات الداخلية.

(تنقل إلى الطور البخاري) الماء ← الماء = ماء بخاري (بخاري).

* **عجلة البخار**: وهي عمدة للحصول على التوازن الطوري بين السائل والبخار.

متعلقة على قوى الضغط الجوي ($P_{atm} < K = \frac{1}{2} mT^2$)

وتتناقص هذه الجزئيات مع الزمن وعند لحظة معينة تصبح قوى الضغط الجوي متساوية مع قوى الطاقة الحركية أي تتساوى القوتان.

← تدعى الجزئيات الموجودة في الطور البخاري بضغط البخار المشبع.

ومع الزمن تصبح قوى الضغط ($P < K$)

العملية الأولى تبخر (عند صعود الجزئيات)

العملية الثانية تكاثف (عند نزول الجزئيات)

← وغنياً يصبح عند الجزئيات المتبخرة يساوي عند الجزئيات المتكاثفة يدعى البخار بهذه الحالة بالبخار المشبع وعند هذه الحالة يتحقق التوازن الطوري بين السائل والبخار ويتحقق أيضاً أن قوى الضغط الجوي المؤثرة على السائل تساوي ضغط هذا البخار المشبع وفي هذه الحالة (عند المساواة) ← يغلي السائل ودرجة الحرارة الموافقة هنا تدعى: **درجة الغليان**.

نَسِجَة ← أن شرط التوازن الطوري هو تساوي الضغوط الجزئية لمكونات
المحالة الطورية فوق جميع الأطوار

* يفرض لدينا وعاء مغلق وفي داخله حوض من الماء الساخن والماء بقي سوف
تغادر الجزئيات طمح السائل بنفس الحالة السابقة

نضيف إلى الماء ملح $H_2O + NaCl$

السؤال الآن : هل يبقى التوازن السابق قائماً أم يتغير أو
هل التوازن الجديد بعد إضافة الملح يتغير أم تبقى درجة الحرارة ثابتة ؟

← نعم ، سوف يتغير وسوف نستغل بشرط أن تكون جزئيات المادة المنحلة (المالح)
غير طيارة

* هل ضغط بخار المحل النقي يساوي ضغط بخار المحلول ؟

لا ، نسبة إضافة مادة متطايرة غير طيارة سوف ينخفض ضغط بخار المحل النقي
والقيمة التي تنخفض بها هي ضغط بخار المحلول وهذا الانخفاض يتعلق بكمية
المادة المنحلة غير الطيارة أي تناسب طردي مع هذه المادة

* قاعدة الأطوار (علامة حسن) : هذه العلاقة تنعم على ثلاث

أفكار :

① الطور : وهو ذلك الجزء من المحلة الذي يملك تركيب ثابتاً في جميع
نقاطه وخواصه الكيميائية والفيزيائية ثابتة وتنفصل عن تأثير الأطوار
الأخرى بطمح فهل أوعية سطوح شكل حدود متحركة له

يرمز بعدد أطوار المحلة بالرمز (ϕ) فاي

② عدد المكونات المستقلة : يرمز لها بـ (C) وهي عبارة عن أصغر

عدد من مكونات المحلة الضروري للتعين تركيب كل طور من أطوار المحلة

عدد المكونات الكلية يرمز له بـ C

عدد المكونات المستقلة يرمز له بـ C

ما هي العلاقة التي تربط بين C_f و C_i ؟

$$C_i = K - C_f \quad \text{أو} \quad C_f = K - C_i$$

حيث K : ثابت يرتبط إلى عدد علاقات التوازن الكيميائي في هذه الحالة .

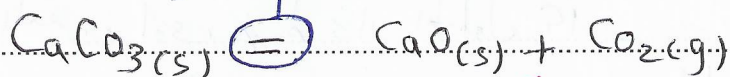
مثال : نفرض شكل يود الهيدروجين من عظميره الهيدروجين واليود



$$\left[\begin{array}{l} C_f = 3 \\ K = 1 \end{array} \right] \Rightarrow C_i = 3 - 1 = \boxed{2}$$

مثال : كربونات الكالسيوم في درجات الحرارة تتفكك إلى أكسيد الكربون و

ثاني أكسيد الكربون :



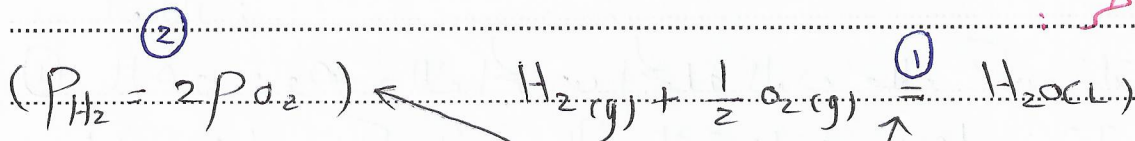
$$C_i = C_f - K = 3 - 1 = \boxed{2}$$

تسحب هادئة $n_{CaCO_3} = n_{CaO} = n_{CO_2}$

عدد المكونات المستقلة في هذه الحالة :

$$C_i = C_f - K = 3 - 2 = \boxed{1}$$

مثال آخر :



$$C_f = 3, K = 2 \Rightarrow C_i = 3 - 2 = \boxed{1}$$

مثال : نفرض هذه التفاعل تتم في زيادة من H_2 أو O_2

* في التوازنات الحرارية نضيف علاقة توازن أخرى إلى التوازن

الكيميائي وهي توضع عملية التفاعل الكيميائي بين الشحنة المختلفة

أو وجود المكونات المستقلة ؟

$$K = 1 \Rightarrow C_i = 3 - 1 = \boxed{2}$$

③ درجات الحرية (مقادير الشدة) : f رزها (f) وهي أكبر عدد من مقادير الشدة التي يمكن أن تغيرها في مجال محدود أن يؤثر ذلك على طبيعة أو عدد أطوار الجملة تأخذ العلاقة الشكل :

$$f = C - \phi = 2 \begin{matrix} \nearrow P \\ \searrow T \end{matrix} \quad \text{المعاملة}$$

$$f = C - \phi + n \quad \text{(العامة)}$$

فلاذاهامة : لا يمكن أن تكون درجة الحرية مقداراً سالباً لأن $f < 0$ ولكن يكون مقدار موجب أو تساوي الصفر $f \geq 0$

فيكون عدد أطوار الجملة بشكل عام أصغر أو تساوي $C + 2$

$$\phi \leq C + 2$$

* تقسم الجملة الطورية حسب عدد مكوناتها إلى :

حل أحادية المكون و حل ثنائية المكون و حل ثلاثية المكون ، وغير ذلك وفي هذه الجملة هو أكثر وصغر عدة أطوار (طور واحد طورين ثلاثة أطوار)

* التفسير الوصفي لأطوار الجملة وتوازنها :

$$\Delta G = 0 \quad (dG = 0)$$

تغير طاقة جيبس هو المحدد لهذا التوازن

$$G = f(p, T)$$

المنطق يتعلق بالحجم (V)

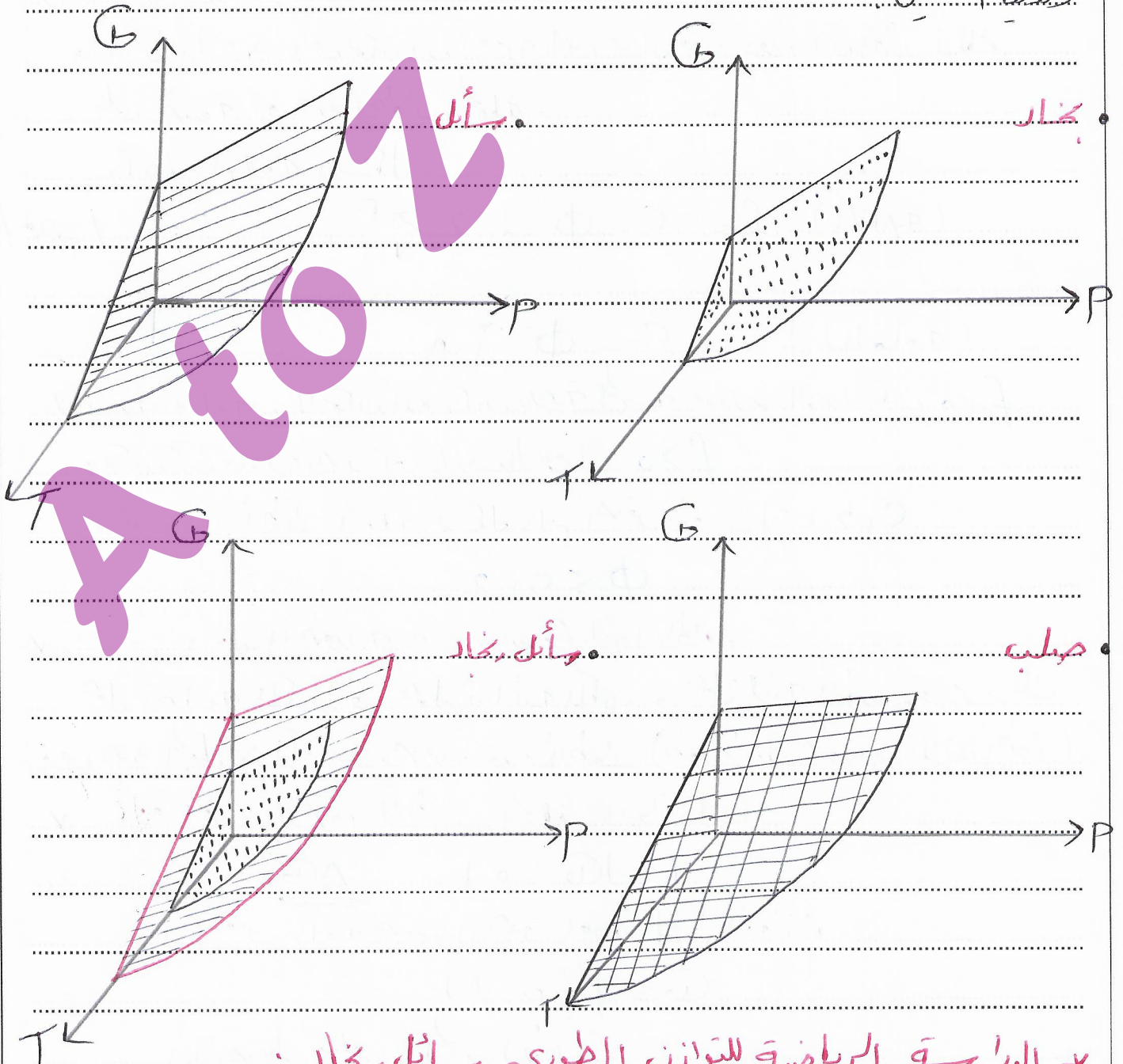
و درجة الحرارة تتعلق بـ الأنشوية (S)

تفسير هذه القيمتين في الأطوار الصلبة والسائلة والغازية

$$S_v > S_l > S_g$$

$$V_v > V_l > V_g$$

ولدينا التحليل :



* الدراسة الرياضية للتوازن الطوري مسائل بخار :

الطاقة الحرة الجزئية لغرمي من السائل تساوي الطاقة الحرة

الجزئية لغرمي من البخار

$$dG_L = dG_v \iff G_L = G_v$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT$$

التطبيق: $dG = VdP - SdT$

$$V_L dP - S_L dT = V_S dP - S_S dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_S - S_L}{V_S - V_L} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (V_S \gg V_L)$$

$$\Rightarrow \Delta V \approx V_S \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{V_S}$$

نفرض البخار له سلوك مثالي:

$$P.V = RT \quad (n = 1 \text{ mol})$$

$$\Rightarrow V = \frac{RT}{P}$$

التعويض:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S P}{RT} \quad \left| \quad \begin{array}{l} \Delta G = \Delta H - T \Delta S \\ \Delta S = \frac{\Delta H}{T} \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v P}{RT^2} \quad \text{علاقة كلايرون-كلوزيوس}$$

بالتكامل و الاصلاع يكتب:

$$\log P = \frac{-\Delta H_v}{2.303 R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}$$

ثابت التكامل

← حرارة التبخر

← لا تتعلق بـ T

يكون التوازن في الحالة Const عند دراسة التوازن عند القعتين :

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

علاقة كلايرون كلاوزيوس

تقريبه لسبب

السلوك المثالي

ΔH_v لا تتعلق بـ T

$$\Delta H_v = \Delta H_{vT_0} + \int_{T_0}^T (C_{p_v} - C_{p_l}) dT$$

$$= \Delta H_{vT_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

ΔC_p لا تتعلق بـ T

$$\Delta H_v = \Delta H_{vT_0} + \Delta C_p \Delta T$$

بالنعورين والمكاملة والاصطلاح على :

$$\Rightarrow \log p = \frac{-\Delta H_{vT_0}}{2.303RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \log T + C$$

تقسم الجمل الطورية حسب عدد مكوناتها إلى :

سائل، بخار

سائلة، صلبة، بخار

سائلة، صلبة، بخار

و لدينا المخطط الطوري للماء



T_A : درجة الحرارة والضغط للتوازن: صلب، سائل

T_B : درجة الحرارة والضغط للتوازن: سائل، بخار

T_C : درجة الحرارة والضغط للتوازن: صلب، بخار

T_D ليس ثابت ولا متغير وزين ووجوده صغير جداً وهو مثل حالة التوازن

التي تضاف بها عينة نقية صافية من الماء موجودة في وعاء تقنين جداً يمكن

أن تشكل في هذه الحالة نقطة من الجليد الصلب التي تقع مع بخاره في

درجة صغيرة جداً

مقايير حين تقول:

$$f = C'' - \phi + 2$$

$$f = 3 - \phi$$

$$\phi \leq 3, f \geq 0$$

$$f = 3 - 1 = \boxed{2} \quad \text{حالة آحادية الطور}$$

P, T

$$\phi = 2 \Rightarrow f = 3 - 2 = \boxed{1} \quad \text{عاطلة نقطياً } P, T = \text{const}$$

$$\Rightarrow f = 3 \Rightarrow 0$$

وكون في هذه الحالة أمام جملة واحدة متقلة نقطة ودرجة وليس لها أبعاد

لا تؤثر درجة الحرارة والضغط عليها

انتبه

الدكتور :

المحاضرة:

(4) نظري



التاريخ: / /

A to Z Library for university services

القسم: كيمياء

السنة: ثانية

المادة: فيزيائية (2)

((التوازن الطوري في الحمل ثنائية المكون))

إذا كان التوازن الطوري في الحمل أحادية المكون يقوم على عملية التبخر

* سؤال أتمتة: يتم التوازن الطوري في الحمل أحادية المكون وفق عملية:

[تصاعد، تحمض، تبخر، غير ذلك]

* تتم عملية التوازن الطوري في الحمل ثنائية المكون وفق عملية:

[تبخر، تصاعد، تحمض، غير ذلك] ← (هي الاخلال)

كيف يتم التوازن الطوري بين مادتين مثلاً صلب صلب أو سائل صلب

أو ما الذي يحل بين هذين المادتين حتى يحدث توازن طوري:

هناك قوى تأثير متبادل بين جزيئات المكون الأول وجزيئات المكون

الثاني ونتيجة التأثير المتبادل سوف تتوزع جزيئات المكون الأول بين

جزيئات المكون الثاني إذا حدث هذا الأمر تكون عملية التوزيع تحت تأثير

الحركة الحرارية هي عملية الاخلال، ولم يبق شبكة بلورية بل ستفقد

الشبكة بلورية جيدة ثم عملية الاخلال هي التي تؤدي إلى عملية

التوازن الطوري في الحمل الثنائية.

جزيئي (محدود).

الاخلال

كامل

هذا التوازن يكون نتيجة اخلال غير كامل (جزيئي، محدود)

* محدود أيّ : بعض جزئيات المكون الأول أنتشرت وتوزعت على قوى

التأثير المتبادل بين المكونات

ويمكن للاختلالية المحدودة أن تكون متبادلة أيّ ليس فقط المكون الأول تتوزع جزئياته بالمكون الثاني وإنما المكون الثاني نفس الشيء

* اختلال كامل أيّ : جميع الجزئيات للمكونين أنتشرت وتوزعت

← الفوق بين الاختلالية المحدودة والكاملة :

تقسم المحاليل حسب أعداد جزئياتها فإذا كانت أعداد جزئيات المكون الأول

مختلفة عن أعداد جزئيات المكون الثاني تكون هنا أمام اختلالية محدودة

أما الاختلالية الكاملة الشرط الأساسي أن تكون أعداد جزئيات

المكونين مساوية أو مقاربة

* اختلالية البود في الماء ضعيفة جداً

العوامل المؤثرة على عملية الاختلال :

عملية الاختلال لا تحتاج من طاقة تهم من تلقاء نفسها

هذه العملية التي لا يلزمها صرف طاقة تتم تحت تأثير الحركة الحرارية و التوازن

الطوري في الحمل الثنائية التي تتم بها عملية الاختلال تحت تأثير الحركة الحرارية

لا يتم التوازن بين هذه المركبات ذات الصفات التجميعية إلا بصرف طاقة

وتكون كمية الحرارة هنا موجبة ومنتهية

تتم التوازن الطوري في بعض الحمل الثنائية وهذه الطاقة تسرع عملية

الاختلالية وبالتالي تسرع التوازن الطوري وكل هذا يتم في عملية الاختلالية

* تساعد الحرارة المنتشرة على عملية التوازن الطوري

مثال ← لدينا الماء + كحول (لا يحتاج إلى صرف طاقة)

* تطبيق قاعدة الأطوار على حمل ثنائية الأطوار:

انيلين - ماء

حاملة تأخذ بها كمية من الانيلين وكمية من الماء

25 mL انيلين (مادة عضوية)

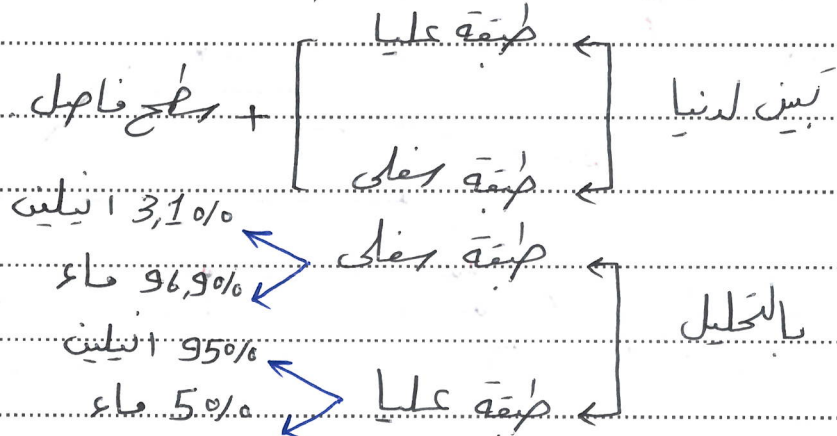
حاملة

25 mL ماء

دُخِّنْ أَمَامَ الخلاية محبوسة أي المادة العضوية الخلاية ضعيف في الماء .
ثم تقوم بعملية المزج عن طريق الرج والحض لمدة 20 دقيقة ثم أترك
هذا الجهاز (قمع الفصل) في وضع الاستقرار و الثبات 20 دقيقة
فتلاحظ وجود سطح فصل بين طبقتين .

المهم من هذه العملية معرفة كمية المكونين في كل طبقة طورية
← كمية المادة المنحلة توضح التوزن لكل هو ضعيف أم لا .
لتحديد الكميات لهذين المكونين : تقوم بعملية التحليل الكيميائي المعروفة
بطريقة المعايرة .

أبدأ بالطبقة السفلى وتقوم بعملية التحليل لمكونات الطبقة فتجد
أن هذه الطبقة تتكون من كمية من الماء و 3,1% من الانيلين
← بالمزج لمدة 20 دقيقة ثم وضع الأسرفاء و الثبات لنفس الوقت



25 mL أنيلين

للتأكد من هذا الأمر أجري تجربة ثانية

25 mL ماء + 5 mL ماء

في السؤال هنا: هل النسب في التجربة الأولى تبقى ثابتة؟

يتفق الشروط السابقة 20 نقطة ربع وربع و 20 نقطة استنفاء
نلاحظ وجود سطح فصل بين الطبقين المائي والنفطي و الطبقة السفلى
تتألف أساساً من الماء و قليلاً من الأنيلين

تتبع الخطوات السابقة والتحليل الكيميائي للطبقين نجد أن الكميات
النسبية للمكونين في الطورين هي نفسها (ثابتة).

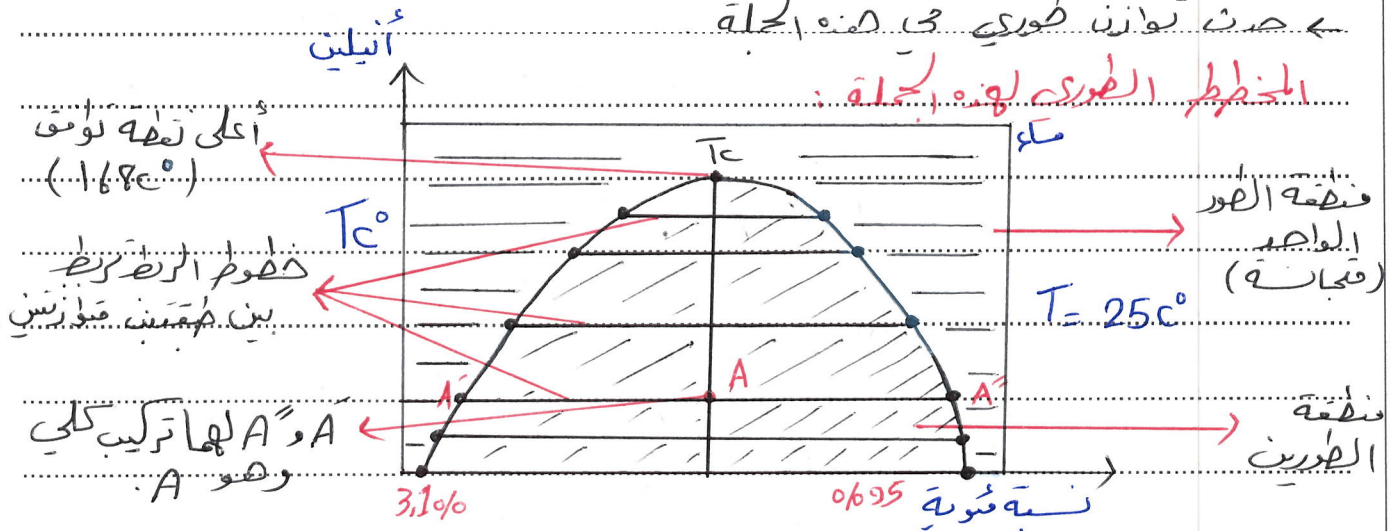
ولمّا إذا أضفنا 5 mL من الأنيلين وتبقى الشروط تبقى الكميات ثابتة أيضاً
فيقول بقوة بعد التحريك أن هناك توازن طورين.

علل: لماذا لم تتغير الكميات النسبية تتغير كميات المواد المختلفة.

السبب في نتيجة إضافة هذه الكمية من الماء يؤدي هذا الأمر إلى زيادة
حجم الطبقة المائية ونتيجة هذه الزيادة في الحجم سوف تنتقل كمية من
الطبقة الأنيلية إلى الطبقة المائية بحيث تبقى هذه النسب ثابتة.

حيث توازن طورين في هذه الحالة

المخطط الطوري لهذه الحالة:



مخطط الحالة تتألف من منطقتين منطقة الطور الواحد (مجانسة) و
منطقة الطورين

أعلى نقطة توافق 168°C وتسمى درجة الحرارة الحرجة والتي فوقها لا يوجد
توازن طوري

هذه الدرجة نقطة نصر وتحول من منطقة الطورين إلى منطقة الطور الواحد
أي بزيادة درجة الحرارة تنتقل إلى الطور الأول وتبقى بها تنتقل إلى
منطقة الطورين

T_c درجة الحرارة الانحلال الحرجة (العليا)

T_c طورين ← طور واحد
(غير متجانس) → (متجانس)

* نطبق قاعدة جيبس على هذه الجملة :

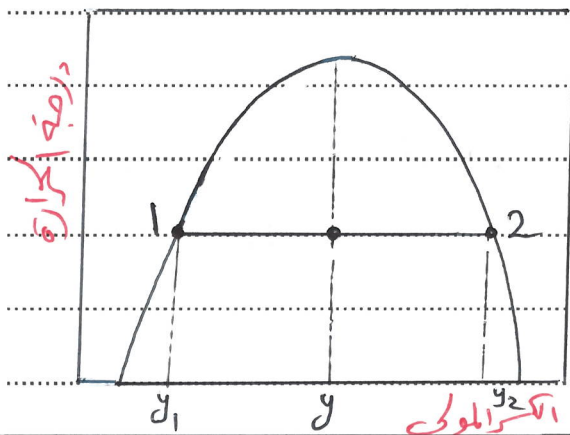
$$C = 2, \phi = 2$$

$$\Rightarrow f = C - \phi + 2 = 2 - 2 + 2$$

$$= 2 \left[\begin{array}{l} \text{تركز أول} \\ \text{المكونين} \end{array} + T^{\circ} \text{أول} \right]$$

$$C = 2, \phi = 1$$

$$\Rightarrow f = 2 - 1 + 2 = 3 \left[\begin{array}{l} \text{مغرفة} \\ \text{في منطقة الطور الواحد} \end{array} + \frac{P_1}{T} + \frac{P_2}{T} \right]$$



* تحديد الكميات النسبية في الطورين :

نفرض : الوزن الكلي للحملة w $(w_1 + w_2)$

الوزن للطورين w_1 و w_2 فنحصل

الأكسر المولي للكون A في الطورين

y_1 و y_2

الأكسر المولي للكون A في الحملة A

- يجب أن يتحقق :

$$yw = y_1w_1 + y_2w_2$$

$$y(w_1 + w_2) = y_1w_1 + y_2w_2 = y_1w_1 + y_2w_2$$

$$yw_1 - y_1w_1 = y_2w_2 - yw_2 \Rightarrow w_1(y - y_1) = w_2(y_2 - y)$$

$$\Rightarrow \frac{w_1}{w_2} = \frac{y_2 - y}{y - y_1}$$

* قاعدة جيبس في الحملة ثنائية المكون : $C=2$

$$f = 2 - \phi + 2 = 4 - \phi, f \geq 0 \Rightarrow 4 - \phi \geq 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\phi \leq 4}$$

نحصر الحمل :

إذا كان عدد درجات الحرية (3) وعدد الأطوار (1)

$$\textcircled{1} f = 3 \Rightarrow \phi = 1$$

حملة تتألف من سائلين متمازجين كلياً في بعضها البعض أي

حملة متجانسة $(\phi = 1, C = 2)$

سؤال الثمثة ← تمتلك جملة سائلين متمازيجين كلياً في بعضهما البعض
درجة الحرية :

[1 , 2 , 3 , 4]

← أن الحمل الثنائية التي تمتلك درجتين حرية تألف من عدد من الأطوار :

[1 , 2 , 3 , 4]

$$\textcircled{2} \quad f = 2 \Rightarrow \phi = 2$$

تعتبر عن جملة ثولفة من سائلين متمازيجين كلياً مع بعضهما
واقعان في تماس مع بعضهما

$$\textcircled{3} \quad f = 1 \Rightarrow \phi = 3$$

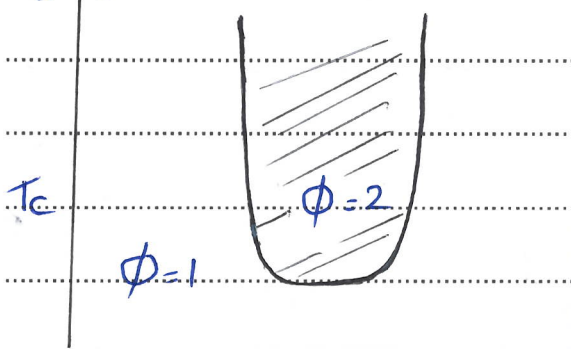
جملة سائلين لا تمازيجان ويقعان في تماس مع بعضهما

$$\textcircled{4} \quad \phi = 4 \Rightarrow f = 0$$

هذه الجملة غير موجودة عملياً وتمثل نقطة وهمية

ثنائي قسيل

* ثنائي قسيل - ماء : ماء

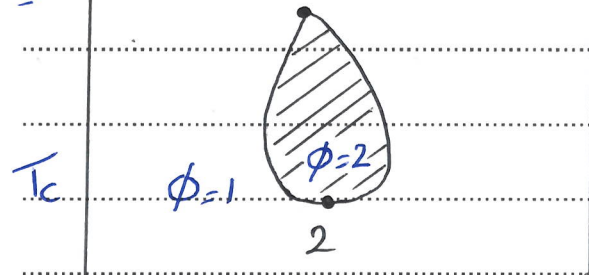


T_c : درجة حرارة الاخلال الحرة الفعلي
التوازن في هذه الجملة يتحقق عند درجات
حرارة منخفضة ونسج هذه الدرجة بدرجة
الاخلال الحرة الفعلي

تكوين

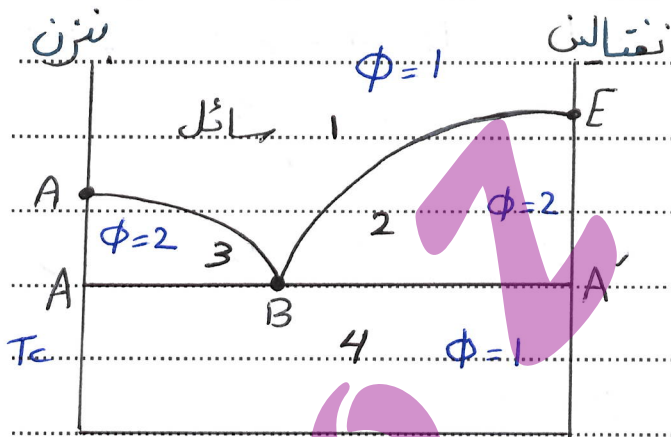
ماء

* جملة تكوين - ماء :



بإمكان درجتين اخلال حرجتين
عليا
سفلي

الكسالمولي



* حملة نزن - نعتالين
(سائل - صلب)

← الصهارة - سائلة .

الكرامولي

* تقسم هذا المخطط إلى أربع مناطق: فنحنين ونظ

مستقيم .

المنطقة (1) عدد الأطوار فيها يكون واحد $\phi=1$

المنطقة (2) عدد الأطوار فيها يكون اثنين $\phi=2$

المنطقة (3) عدد الأطوار فيها يكون اثنين $\phi=2$

المنطقة (4) عدد الأطوار فيها يكون واحد $\phi=1$

← المنطقة (2) تحوي نزن صلب

← المنطقة (3) تحوي نعتالين صلب - سائل .

← المنطقة (4) تحوي بلورات نزن صلب + نعتالين صلب

* المنحنى BE : يمثل درجات الحرارة التي يكون عندها نعتالين الصلب

في حالة توازن مع المحلول السائل ($\phi=2$) .

* المنحنى BA : منحنى درجات الحرارة التي يكون فيها النزن الصلب في

حالة توازن مع المحلول السائل ($\phi=2$) .

* الخط المستقيم AA' : درجة الحرارة التي لا يوجد تحتها أي طور سائل

($\phi=1$) .

نطبق قاعدة جيبس :

① على المنحنى BE $f = C - \phi + 2 = 2 - 1 + 2 = 3 (T, C_1, C_2)$

② على المنحنى BA $f = 2 - 2 + 2 = 2 (T, C_1)$

③ على الخط المستقيم $f = 2 - 1 + 2 = 3 (T, C_1)$

BE : يحل الخلاصة الثنائين في المحلول ←

BA : يحل الخلاصة الثنائين في المحلول ←

$$\frac{\Delta H_{Fus}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln X_A$$

حيث درجة الحرارة وحرارة الانصهار ΔH لخصائص المركب الصلب أي

لخصائص الثنائين وبتعويض درجة حرارة الثنائين (19,3 K) ودرجة انصهار

($T = 80^\circ\text{C}$) نحصل على العلاقة التالية التي توضح الخلاصة المركب

الصلب في المحلول ← $\log X = 2,854 - \frac{1007}{T}$

* التوازن الطوري في الحمل الثنائية في الحالة الصلبة :

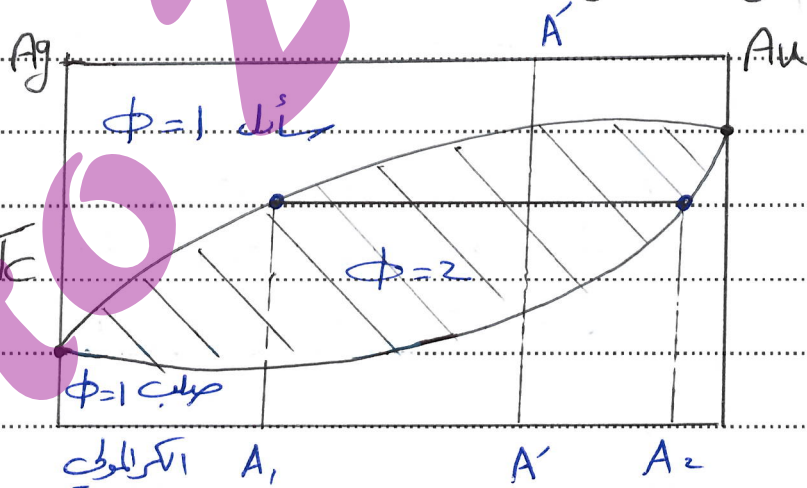
← حملة فضة - ذهب :

قبل البدء ← ملاحظة مهمة : تدعى حملة نزن - ثنائين بالحملة اليوتكتيكية

وتدعى النقطة للخط المستقيم AA بالنقطة اليوتكتيكية

وتدعى النقطة E بالنقطة اليوتكتيكية

→ وجملة فضة ذهب هذه الجملة ليست جملة يورانيكسكية وتكون
مخططها الطوري مألوف من منحنيين اثنين يصلان بين نقطتين
انفجار هذين المكونين.



يدعى المنحنى الأعلى بخط السائلة.

ويدعى الخط السفلي بمنحنى التجمد أو الصلب.

والمنطقة الواقعة بينهما منطقة الطورين أي يكون المكونين الذهب والفضة
في حالة توازن في حالتي السائلة والسائلة وتتميز هذه المنطقة بأنها
تكون غنية بالبلورات الذهب أكثر من نسبتها في الحالة السائلة.
تركيب الذهب في الحالة السائلة A_1 .

ويلاحظ السبب بارتفاع نسبة الذهب في منطقة الطورين وفي منطقة

الصلب لأن الذهب نقطة انصهاره أكبر من نقطة انفجار الفضة

هذا الأمر يؤدي إلى تبلور في البداية بلورات الذهب بشكل أكبر

من تبلور بلورات الفضة لكن هذا الأمر يؤدي إلى أن انفجار السائلة

أكثر غنى بالفضة مما يؤدي إلى زيادة نسبة تبلور الفضة في منطقة

الطورين بعد مرورية لا يسيراً بها حتى نهاية التبلور.

ملاحظة ← إذا أُجريت عملية التلويط ببطء شديد جداً يُفصل على شبكة تكون النسبة بين جزئيات المكونات هي تقريبا في الصيغة الثانية.

* حملة نخاس - نيكال :

نشأ التوازن في هذه الحملة بواسطة الاختلاط الكاملة والسبب في ذلك تباين مجموع ذرات النيكال والنحاس حيث يمكن لذرة من النحاس أن تحل محل ذرة واحدة من النيكال في الشبكة البلورية له بالتالي يُفصل على شبكة ذات شبكة بلورية استبدالية من ذرات المكونات حيث تكون هذه الشبكة المحققة للتوازن الطوري في هذه الحملة كمية من مكوناتها النسبة 60% للنحاس و 40% للنيكال في الطورين السبب لذلك أنما ذلك فيها قياسية لأن الحجم متقارب.

الدكتور :

المحاضرة:

(5) نظري



التاريخ: / /

A to Z Library for university services

القسم: كيمياء

السنة: ثنائية

المادة: فيزيائية (2)

((التوازن الطوري في الجمل ثلاثية المكون))

الجمل الثلاثية تختل عن الجمل الأحادية المكون من ناحية المعوية في الدراسة لكن من ناحية الخطوات في الدراسة هي نفسها

* ما هي الآلية لهذا التوازن : التوازن في الجمل ثلاثية المكون يتم عبر

حادثة الانحلال حيث نحل الجمل الثلاثية بين بعضها في نسب معينة

أو يمكن أن نحل مركب واحد في هذين المركبين أو المركبين في المركب الواحد

* شرط التوازن : هو عبارة عن تغير طاقة جيبس يجب أن تكون

معوية أي تساوي الصفر أي عند درجة حرارة معينة يجب أن يكون تغير

الأنترودية باوي تغير الأنتالبية

إذا كانت هذه الحالة مثالية يجب أن يكون تغير الأنتالبية معويًا أي

إذا كانت غير مثالية فإن $\Delta H \neq 0$ يمكن أن يكون أكبر من الصفر

أو أصغر من الصفر

* تطبق قاعدة جيبس في الجمل الثلاثية :

$$f = c - \phi + 2 \int_T^P, \quad c = 3$$

$$\Rightarrow f = 3 - \phi + 2 = 5 - \phi, \quad f \geq 0 \Rightarrow \phi \leq 5$$

$$(c_3 = \text{const}) \quad \left[\frac{P}{T} \right]_{c_1}^{c_2} \quad f = 5 - 1 = 4 \quad \Leftarrow \phi = 1$$

$$(c_2, c_3 = \text{const}) \quad \left. \frac{P}{T} \right] f=3 \quad \leftarrow \phi=2$$

$$(c_1, c_2, c_3 = \text{const}) \quad \left. \frac{P}{T} \right] f=2 \quad \leftarrow \phi=3$$

$$(P, T, c_2, c_3 = \text{const}) \quad c_1 \leftarrow f=1 \quad \leftarrow \phi=4$$

$$(\text{نقطة وهمية ليس لها أبعاد}) \quad f=0 \quad \leftarrow \phi=5$$

← درجات الحرية هنا لا يمكن أن تكون مقداراً سالباً أي ($f \geq 5$)
والنقطه هنا ثابتة

$$f=4 \quad \leftarrow P = \text{const} \quad \text{من الصعب جداً تمثيل التوازن فيها}$$

$$f=3 \quad \leftarrow T, P = \text{const} \quad \text{يمكن تمثيلها على رؤوس مواشير ثلاثية (وهي دراسة صعبة)}$$

$$f=2 \quad \leftarrow T, P, C = \text{const} \quad (\text{أصبحنا في المستوى})$$

في هذه الحالة يمكن بسهولة دراسة الحمل الثلاثية وراهم المخروط
الطوري لها

← يمكن راكم المخروط الطوري في قمتك يعني : قمتك حبيب

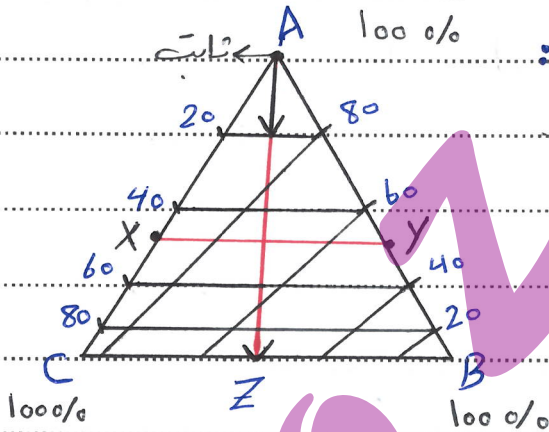
حبيب = قمتك حبيب = قمتك قساوي الأضلاع

لماذا هو عبارة عن قمتك قساوي الأضلاع :

لأن لدينا ثلاث مركبات إذا اخبرناها كنية فثوبية فهي مركبات لها

كسر جزئي واحد وإذاً يجب أن يكون هذا المثلث عبارة عن

قمتك قساوي الأضلاع



ما هي خصائص هذا المثلث (مثلث جيبس):

1- مثلث جيبس هو مثلث متساوي الأضلاع
2- تتغل مركبات الحملة الثلاثية رؤوس
هذا المثلث ويكون تركيز كل مكون منها في
هذا الرأس أنظمية

3- يمثل كل ضلع من أضلاع هذا المثلث
النسبة المئوية لمكون من مكوناتها

$\overline{BA}$: النسبة المئوية لـ A

$\overline{CB}$: النسبة المئوية لـ B

$\overline{AC}$: النسبة المئوية لـ C

4- كل ضلع من أضلاع هذا المثلث يمثل حملة تناسلية المكون على سبيل المثال
الضلع AB يمثل حملة تناسلية المكون من A و B وأن الرأس المقابل له

(C) ليس ضمن هذه الحملة التناسلية (أي كل ضلع لا يحتوي الرأس المقابل له)

* المكون A في أي الحمل يوجد ١٩ يوجد في AB و AC ولا يوجد في BC

5- كل نقطة داخل هذا المثلث هي تعبر عن حملة ثلاثية المكون

لدينا على الرقعة المستقيم ولا يمثل هذا المستقيم جميع الحمل الثلاثية

التي يكون فيها تركيز أحد مكوناتها ثابتاً

Xy (جميع الحمل ABC التي يكون فيها A ذو تركيز ثابت و BC تركيزها متغير)

المستقيم AZ فنصف هذا المثلث

$\overline{AZ}$ (جميع الحمل ABC التي تركيز أحد المكونات متغيراً وتركيز
المكونين الآخرين ثابتاً)

A المتغير , B و C الثابتان

6- تقسم المنطقة داخل المثلث (الحمل الثلاثية حسب الأطوار إلى نوعين أد

صحتين):

1- منطقة الطور الواحد متجانسة

2- منطقة الطورين غير متجانسة بفضل بينهما فنحي الحالة المعبر عن

التوازن الطوري في هذه الحالة واعتماداً على ذلك:

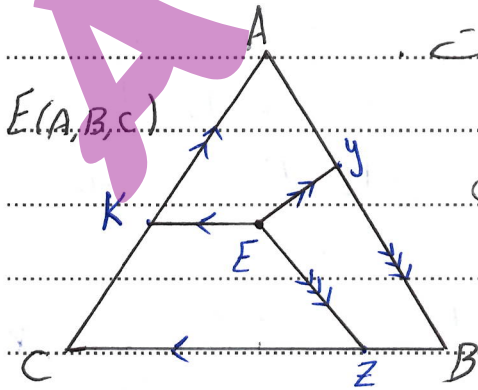
① تدعى المنطقة المحصورة والواقعة بين محطتي التوازن أو فنحي الحالة

وقاعدة هذا المثلث بمنطقة الطورين.

② تدعى المنطقة فوق فنحي الحالة بمنطقة الطور الواحد المتجانسة

7- وهناك خاصيتان مهمتان يتمتع بهما مثلث حسن وهما:

قاعدة الارتفاعات وقاعدة المتوازيات.



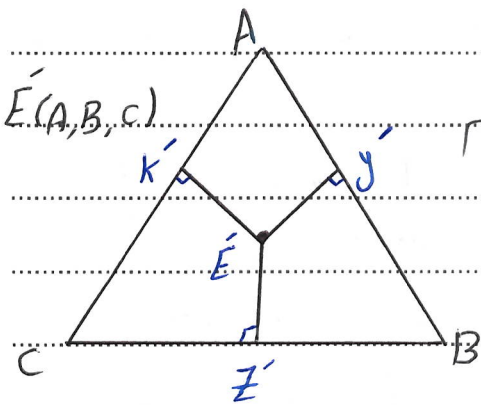
① قاعدة المتوازيات: تقول أن مجموع أطوال

القطع المستقيمة المقامة من نقطة داخل مثلث حسن

والموازية للأضلاع تساوي طول ضلع المثلث.

$$\bar{EK} + \bar{EY} + \bar{EZ} = \frac{\bar{BC}}{\bar{AB}} \bar{AC}$$

← وهي طريقة مثالية الاستخدام لسهولة



② قاعدة الارتفاعات (المعاملات): تقول سوف أقدم

من هذه النقطة معاملات من هذا المثلث.

← أن مجموع أطوال القطع المستقيمة المقامة من

نقطة داخل المثلث والمقامة للأضلاع تساوي

طول ضلع المثلث

$$\bar{EK'} + \bar{E'Y'} + \bar{E'Z'} = \bar{AM}$$

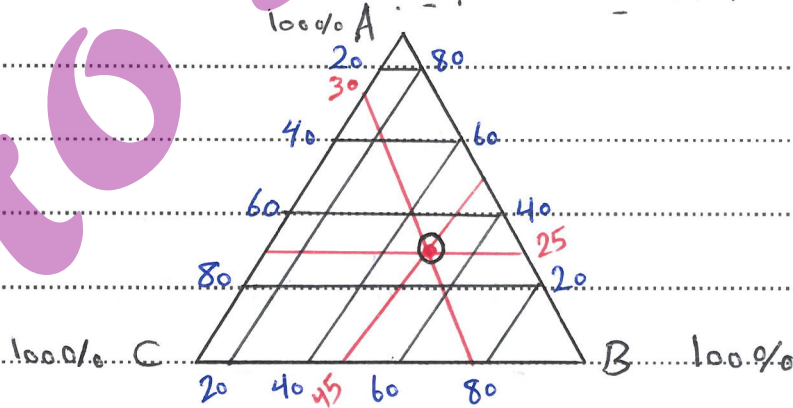
← وهذه الطريقة صعبة.

* تمثيل جملته داخل هذا المثلث :

$$\begin{aligned} A &= 25\% \\ B &= 45\% \\ C &= 30\% \end{aligned}$$

لبناء جملته ثلاثية المكون

مثل هذه الجملته في مثلث حسب



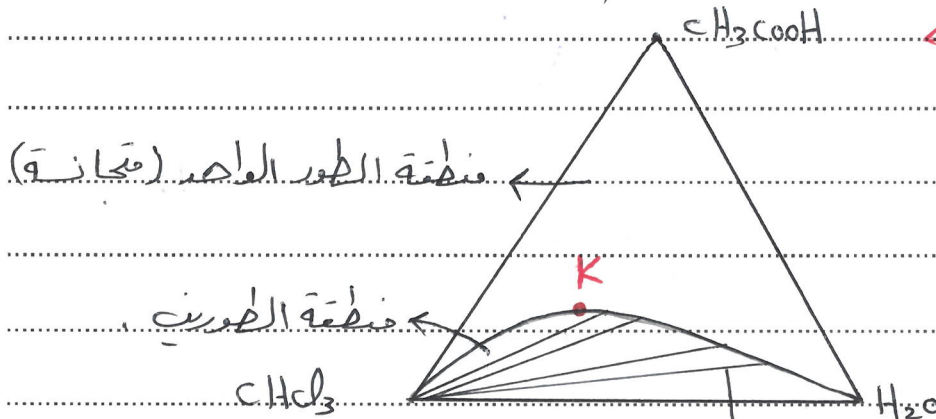
عن تراكيب المكونات في هذه النقطة ؟

هي عملية مكمولة بطريقة الموازيات أفقي من هذه النقطة موازيات للأضلاع المثلث تقطعه في مكان ما فتكون نسبة المكون الأول وهكذا .

مثال : جملته H_2O , $CHCl_3$, CH_3COOH

(مخفف الخل، كلورونيم، ماء)

* فقط مثلث حسب



K: النقطة الحرجة التي

تصل بين الطورين

← نقطة الطور الواحد (متجانسة)

← نقطة الطورين

خطوط الربط التي تصل بين الطبقات المتوازية

ملاحظات مهمة عن الخط البياني السابق :

تشكل منطقة الطورين في هذه الجملة عند الكميات الصغيرة من محض الخل
على ذلك ، فلنا كل ضلع من أضلاع المثلث تقسم جملة ثنائية المكون شيئا
كل نقطة داخلية ثلاثية المكون إذاً الخط الوصل بين الكلوروفورم والماء
جملة ثنائية المكون وتسمية إضافية تكون ثالث إلى الجملة تشكل هذه النظام
داخل المثلث وهي ثلاثية المكون إذاً عند الكميات النسبية تشكل منطقة الطورين
وعند الكميات الكبيرة تنحل المركبات الثلاثية مع بعضها اختلاطاً كاملاً وتشكل
المركبات طوراً واحداً قصباً

* طبق قاعدة جيبس في منطقة الطورين :

$$f = C - \phi + 2$$

$$\phi = 2, \quad C = 3$$

$$f = 3 - 2 + 2 = 3 \leftarrow \begin{matrix} P \\ T \\ C \end{matrix}$$

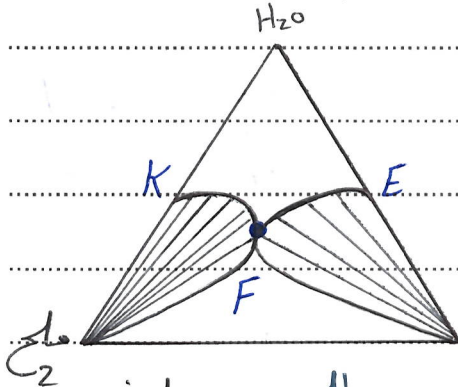
يكون عدد درجات الحرية في منطقة الطورين ثلاثة

* طبق قاعدة جيبس في منطقة الطور الواحد :

$$f = C - \phi + 2$$

$$\phi = 1, \quad C = 3$$

$$f = 3 - 1 + 2 = 4 \leftarrow \begin{matrix} P \\ T \\ C_1 \\ C_2 \end{matrix}$$



مثال : (جملة ملح ، ملح ، ماء)

يبين من هذا الشكل أن المحاليل على طول المنحنى

FE و FK تكون في حالة توازن مع هذين

المالحين الصلبين

جميع المحاليل في هذه الجملة تكون في حالة توازن مع هذين المالحين الصلبين

على طول هذه الخطوط FE و FK ويرتبط مكان النقطة F كمية الماء الموجودة في هذه الجملة حيث تعمل إذالة الماء من النقطة F إلى (تحتها) باتجاه الأسفل (اتجاه قاعدة المثلث) باتجاه الحمل الثابت المكون من هذين المكونين الصلبين وتنعيم هذه النقطة F (شرط تواجد نقطة الطورين) عندما تكون كمية الماء المضافة إلى هذه الجملة صفر.

عندما تكون هذه الكمية تاري صفر فلا يوجد نقطة الطورين.

مثال: جملة (أستيون، كلوروفورم، ماء) CH_3COCH_3

(H_2O , $CHCl_3$, CH_3COCH_3)

يتمثل المخطط الطوري لهذه الجملة على الشكل التالي:

تتشكل هذه الجملة عبر خاصية الانفراج غير المحدود

وهذا يتضح من خلال الأضانات الأولى للأستيون

إلى هذه الجملة (الماء والكلوروفورم) حيث نرصد نتيجة لذلك انحلالية

الأستيون في الماء والانحلالية للأستيون في الكلوروفورم حيث يكون حجم

نقطة الطورين صغيراً بالنسبة لحجم نقطة الطور الواحد والذي يبين

صحة هذا الكلام هو أن خطوط الربط تكون شبه متوازية أو

متوازية تماماً وبذلك يبين ذلك أن انحلالية الأستيون في الماء تكون قريبة جداً

من انحلالية الماء في الكلوروفورم هذه المتغيرات الرابطة تكون موازية

لقاعدة المثلث.

فمن تكون متغيرات الربط غير متوازية ومنه تكون متوازية ١٩

في الانحلالية المحدودة تكون هذه المتغيرات غير متوازية تماماً في الانحلالية

الكاملة تكون متوازية.

وبالنظر إلى الجملة الأولى (محلول كلوروفورم، ماء) نجد أن هذه الخطوط

غير متوازية وتكون متوازية من جهة ومتباعدة من جهة أخرى

وبما أن ذلك عنما تكون متعارفة تكون انجلاية المركب في المركب الآخر (حمض الخل في كلورونورم) ضئيلة بالمقارنة مع انجلاية المكون مع المكون الآخر تكون أكبر.

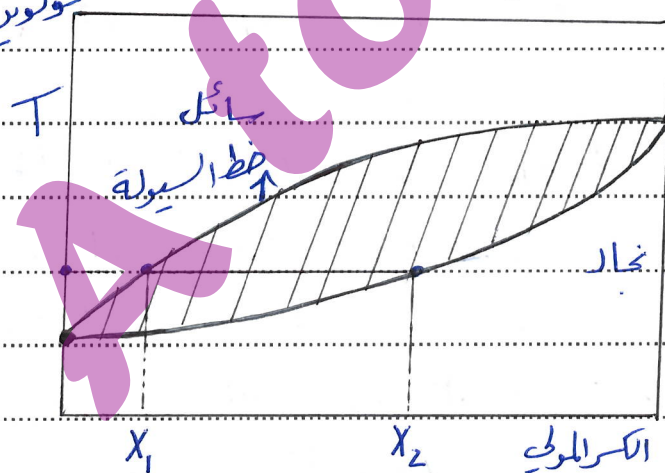
(الاستيوز، كلوروزوم، ماء) الخلية متقاربة جداً فخطوط الربط موازية لقاعدة الملك.

ملاحظة: في فظفات التوازن للخلل تناسية الهور (سائل حار) يكون

خط تركيب السائل فوق خط تركيب النجار عند أي درجة حرارة تكون معرفة

تركيب السائل وتركيب النجار ^{نقطة}

تولوين



X_1 : اكسبرامولي للسائل

٢٠٢١

هذا الأمر تميز به الحمل المنفصلة
وإنما إذا كانت هذه الحمل غير مثالة
باللفظ وهو ديهان صغير وعظمي

على هذا المحضر القوري لها

(نرموده في الحمل المتأله)

هذه الحمل على تاي تركب البخار والسائل في هذه الحمل

جماعة (كلوروفورم, إيسون) ← غير متألّية

جملہ (شعر، ناول، ٹیلیوین) ← مثالیہ

الدكتور :

المحاضرة:

(6) نظري



التاريخ: / /

A to Z Library for university services

القسم: كيمياء

السنة: ثنائية

المادة: فيزيائية (2)

((التوازن المتجانس))

* متجانس أي هذا التفاعل أو هذا المحلول أو هذه الجملة من حالة فيزيائية واحدة.

* المواد الناتجة عن التفاعل و المواد الداخلة في التفاعل من حالة فيزيائية واحدة.

متجانس أي : من حالة واحدة أو صفات واحدة.

عملية التجانس : جميع المركبات الموجودة لها نفس الصفات الفيزيائية

والكيميائية ، ويجب عدم وجود سطح فاصل ، وجميع هذا التفاعل من حالة فيزيائية واحدة.

* تفاعل بخار الماء إلى الهيدروجين والفازي والأكسجين الفازي (تفاعل متجانس)

* تفاعل الماء السائل إلى الهيدروجين والأكسجين إلى مكوناته الفازية (غير متجانس)

→ إذا كان لدينا مادة أو أكثر واقتربت المواد من بعضها نشأ قوى بين

ذرات هذه المواد المختلفة هذه القوى تدعى **قوى التأثير المتبادل (تجاذب تدفع)**.

تسبب هذه القوى تغير الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه المواد ونشأ تسبب

هذا التغير مواد تختلف في تركيبها وصفاتها عن المواد الأخرى.

تدعى المواد الأولى بالمواد الداخلة بالتفاعل (مواد أولية) وتدعى المواد التي

نتجت عن تأثير قوى التأثير المتبادل بالمواد الناتجة (مواد نهائية).

وكون اتجاه سريان هذه العملية من اليسار إلى اليمين ، ففي اليسار تكون المواد المتفاعلة وفي اليمين تكون المواد الناتجة
في بعض التفاعلات نجد أن هذه العملية تسير بعد مدة وتتوقف بعد زمن
محدد وفي بعض الحالات الأخرى نجد أن هذه العملية مستمرة

علل ذلك :

نجد أن الفرق بين هاتين الحالتين أن التفاعلات التي تسير ولا تتوقف
لديها خاصية غير موجودة في الحالة الأخرى (التفاعلات التي تسير بعد زمن معين)
هذه الخاصية كيميائياً تمتلكها المواد الناتجة وليس المواد المتفاعلة حيث
تمتلك القدرة على تنظيم نفسها من جديد ، وتقوم بتفاعل جديد معطياً بذلك
المواد التي نتجت عنها (المواد الأولية) تبين أن هذه القوة الدافعة لغير
عنها من خلال مقدار فيزيائي هو تغير طاقة جيبس
هذا المقدار الترموديناميكي هو مقدار حراري له قيمة وله إشارة

بإشارة (- , +)

ΔG

قيمة عددية

إذا كانت الإشارة سالبة (-) فممكن للمواد الناتجة أن تنظم نفسها
من جديد (من تلقاء نفسها)

دائماً إذا كانت الإشارة موجبة (+) لا يمكن أن تنظم نفسها من تلقاء
نفسها (تحتاج عامل خارجي)

إذا كانت كبيرة يكون التفاعل سريعاً
دائماً إذا كانت صغيرة يكون التفاعل بطيئاً جداً

قيمة عددية

إذا كانت ΔG قيمتها سالبة والقوة المحركة كبيرة $\rightarrow$ يحدث تفاعل بين المواد الناتجة بسرعة

(التفاعل العكسي) $\rightarrow$ المواد المتفاعلة

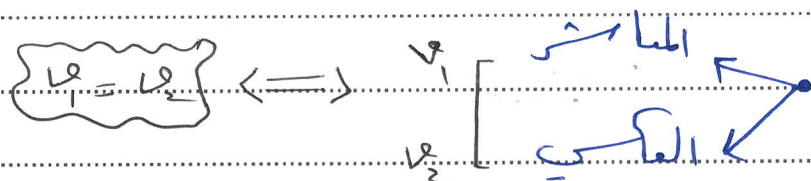
إذا كانت ΔG سالبة والقوة صغيرة $\rightarrow$ يحدث التفاعل العكسي ببطء

وإذا كانت ΔG موجبة والقوة كبيرة $\rightarrow$ لا يحدث نهائياً

وإذا كانت ΔG موجبة والقوة صغيرة $\rightarrow$ افعال عكسية التفاعل العكسي صغير جداً

$\rightarrow$ إذا تغير طاقه جيبس له تأثير كبير على التفاعل الكيميائي وهي المعيار الذي يحدد هذا التفاعل يرجع أمر بطييء ، هذا التفاعل يتم من تلقاء نفسه أو لا يتم من تلقاء نفسه ، هذا التفاعل عكوس أو غير عكوس

إذا كانت $\Delta G = 0$ في هذه الحالة يحصل توازن بين العكسين :



أي إذا كانت سرعة التفاعل المباشر (J_1) وسرعة التفاعل العكسي (J_2)

$$\rightleftharpoons J_1 = J_2$$

فمفهوم التفاعل التام والتفاعل العكوس :



التفاعل التام : عمود قصير ينتهي بعقبة زمنية محددة

نأخذ التفاعل بالتحليل الكيميائي ونتجبه التفاعل وإذا ثبت بالتحليل اختفاء

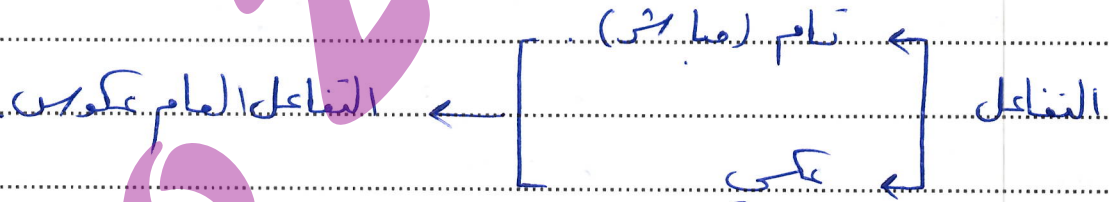
المادتين A و B أو أحدهما يكون التفاعل تام وبالنسبة ينتهي بعقبة زمنية محددة

مكون أحدهما من السار إلى العكس

التفاعل العكوس: نأخذ التفاعل التحليل الكيميائي وإذا ثبت التحليل

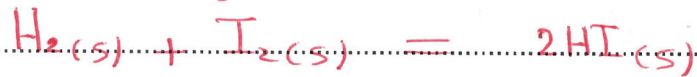
وجود جميع مواد التفاعل المتفاعلة والناجئة (A, B, C, D)

يكون التفاعل عكسي ويكون اتجاهه من اليمين إلى اليسار

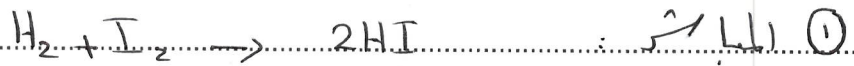


ويكون $\mathcal{H}_2 = \mathcal{H}_1 \Rightarrow$ التفاعل العكوس متوازن

مثال: تفاعل تشكيل يود الهيدروجين الغازي:

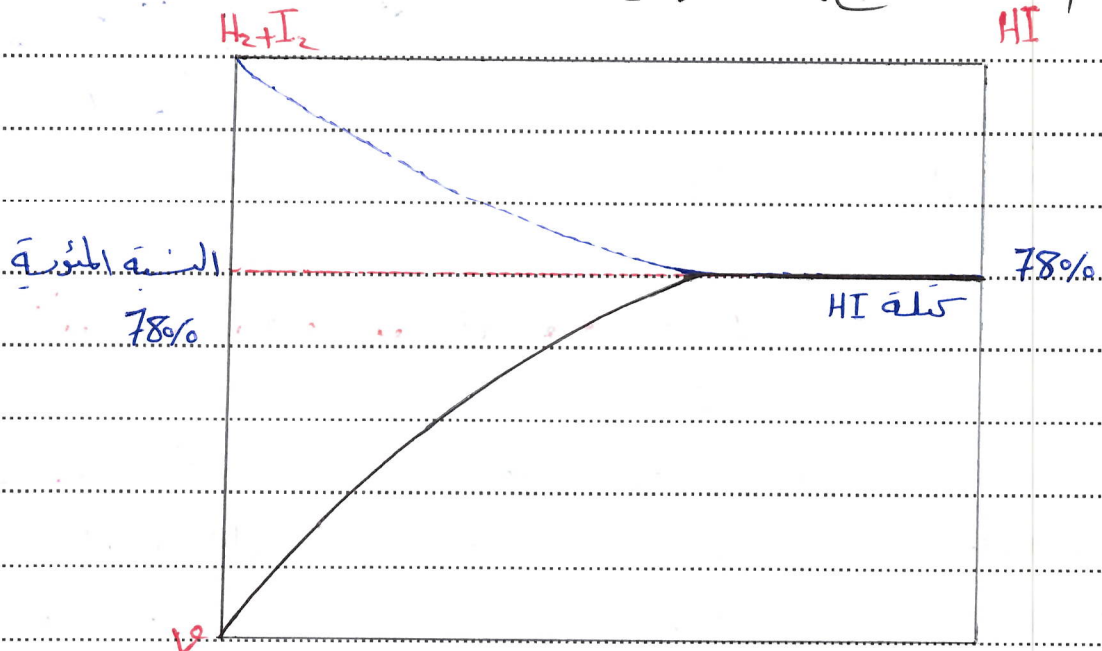


الحل:



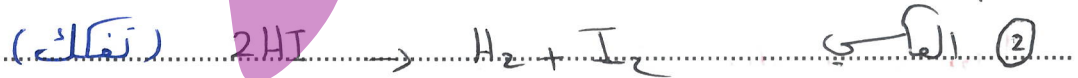
وأنعم بعملية التحليل الكيميائي لهذا التفاعل عند لحظان زمنية مختلفة

ثم أمتل النتائج بخط بياني:



وصفه الاصلائات بين الزمن والنسبة المئوية لمواد هذا التفاعل

يبين هذا المنحنى أن في بداية التفاعل تجاوز كمية يود الهيدروجين المشكلة في صورة قنارية كبيرة ما تبين أنه مع الزمن سوف تتناقص هذه الكمية قليلاً حتى يصل إلى نقطة زمنية فيها طال الزمن تبقى هذه الكمية ثابتة وهي لا تتعدى 78% كقيمة كسرية أو 78%.

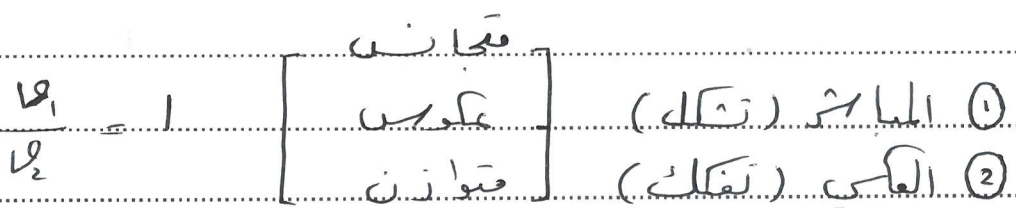


يود الهيدروجين يتفكك إلى عنصريه الأساسيين ، تقوم بعملية التحليل الكيميائي لمواد هذا التفاعل اللاحقة والناجحة خلال لحظات زمنية ثم أقل هذه الكميات قناراً لأنه لا يمكن يود الهيدروجين أن يتفكك كاملاً وإنما تفكك منه فقط بقدر العتبة المشكلة 78%.

يبين الرسم البياني أن كميات يود الهيدروجين المشكلة والمتفككة واحدة متساوية.

سرعة التفاعل: هي معدل تغير تركيز المادة أو كمية المادة في وحدة الزمن أي: $\text{سرعة التفاعل الأول} = \text{سرعة التفاعل الثاني}$.

في تبين بالتحليل الكيميائي لتفاعلي هذه العملية أن كمية يود الهيدروجين المشكلة و المتفككة هي واحدة وبالتالي سرعة هذين التفاعلين هي واحدة.



يعطي هذا المثال نتيجتين مهمتين:

① كلما أضفى 1 mol من H_2 و 1 mol من I_2 تشكل لدينا 2 mol من يود الهيدروجين.

② يتم التوازن بدءاً من تفاعل التشكل.

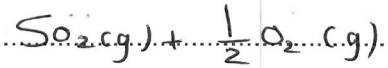
× تفاعل تفكك بلاماء حمض الكبريت :

$$T = 800K$$

$$P = 1atm$$



تفكك



قبل حدوث التفاعل

$t = 0$ 1 mol

0

0

$t = t_i$ 0.893

0.107

0.54

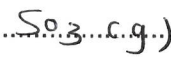
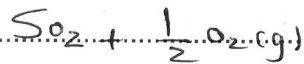
تجري التفاعل فتقوم بعملية التحليل الكيميائي وتعرض عند لحظة معينة $t = t_i$

نأخذ التفاعل المباشر

توازن
مقاييس
II

$$T = 800K$$

$$P = 1atm$$



$t = 0$ 1 $\frac{1}{2}$ 0

$t = t_i$ 0.107 0.54

0.893

نراقب النتائج نلاحظ انها واحدة.

التحليل الكيميائي أثبت أن بالتفكك والتشكل الكميات واحدة أي

السرعة واحدة.

أن تفاعل تفكك وتفكك بلاماء حمض الكبريت هو عبارة عن حالة

توازن متجانسة (علل) لتساوي كميات المواد المتفاعلة والناجئة عند

لحظة زمنية معينة عند نفس الشروط الخارجية المطبقة على هذا

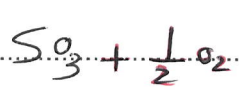
التفاعل

① تأثير التركيب البدائي على عملية التوازن : نصف 1 mol من O_2

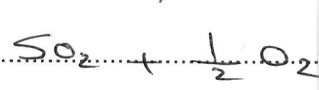
على التفاعل السابق

$$T = 800K$$

$$P = 1atm$$



تفكك

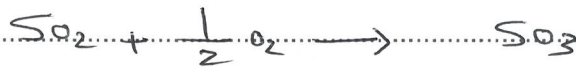


$t = 0$ 1 $\frac{1}{2}O_2$ 0 0

$t = t_i$ 0.956

0.044

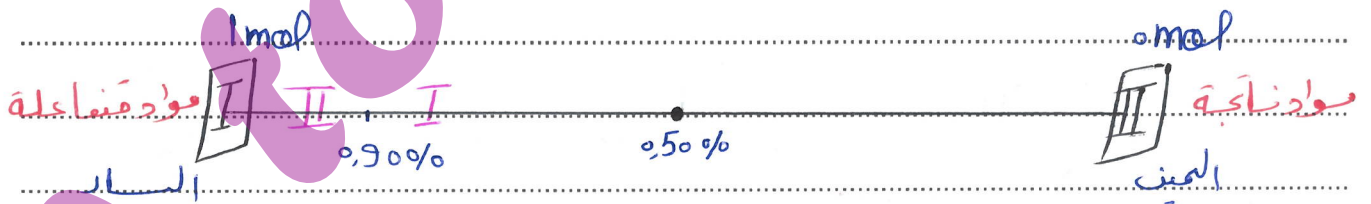
0.522



$t = t_i$ 0,44 0,522 0,956

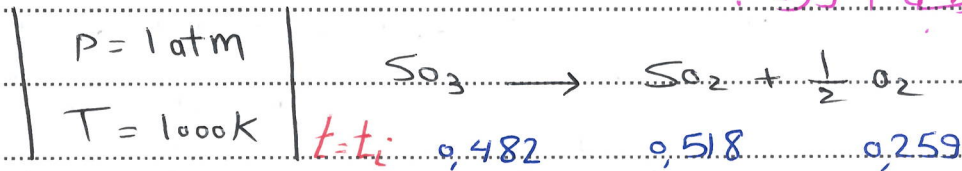
توازن
مجانس
II

إن التفسير في قيم التوازن يعبر عنها بدرجة التفكك (أي تغير الكميات)
ماذا نتج عن تغير درجة التفكك؟
كيف يتزع هذا التوازن [باتجاه اليمين أو اليسار]؟
نأخذ التحليل الآتي:

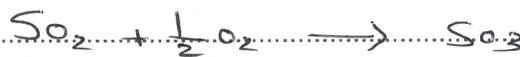


← انزع التوازن I بالنسبة لـ II في تفاعل التفكك نحو اليسار
← انزع التوازن I بالنسبة لـ II في تفاعل التفاعل نحو اليمين

② تأثير درجة الحرارة:



توازن II



$t = t_i$ 0,518 0,259 0,482

انزع II بالنسبة لـ I في تفاعل التفكك بارتفاع درجة الحرارة
نحو: اليمين

انزع II بالنسبة لـ I في تفاعل التفاعل بارتفاع درجة الحرارة
نحو: اليسار

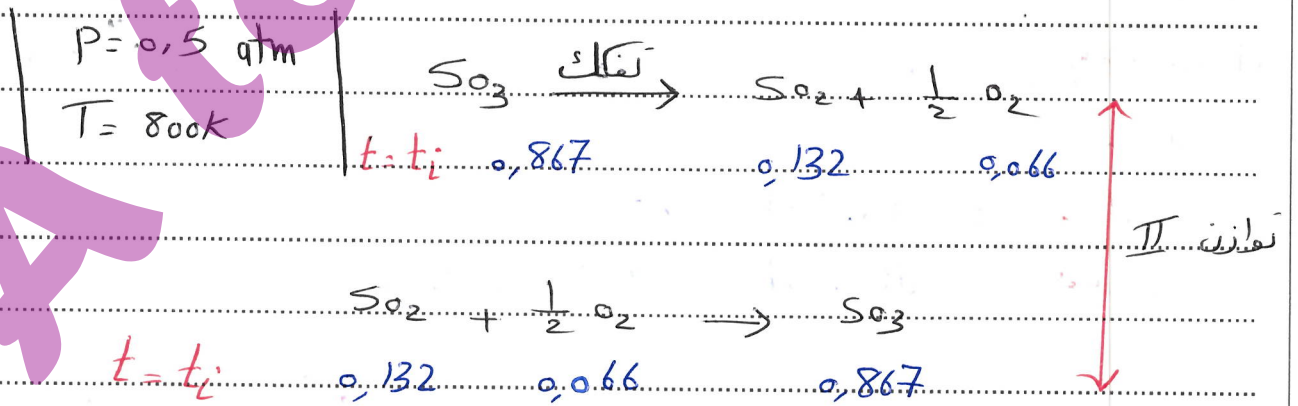
التفاعل II بالنسبة لـ I في تفاعل تفكك بالانحطاط درجة الحرارة

حجـ: **السيار**

التفاعل III بالنسبة لـ I في تفاعل تكاثف بالانحطاط درجة الحرارة

حجـ: **العجين**

(3) تأثير الضغط على التركيب التوازني



تفاعل التفكك بالانحطاط ينزج التوازن نحو: **العجين**

تفاعل التكاثف بالانحطاط ينزج التوازن نحو: **السيار**

تفاعل التفكك بالانحطاط ينزج التوازن نحو: **السيار**

تفاعل التكاثف بالانحطاط ينزج التوازن نحو: **العجين**

نجري التفاعل عند $T = 298 \text{ K}$:

بعد التحليل الكيميائي يتبع أن ليس هناك تفاعل عكوس بسبب عدم وجود

المواد (نظرياً هناك توازن) علماً لا يوجد توازن (كاذب).

عند $T = 300 \text{ K}$ نجد أن هذا التوازن كاذب غير موجود وأن هذا التفاعل

يطيح جداً ولا يتم في الحقيقة وحتى يتم يجب أن تنفرج هذا التفاعل ويتم ذلك عند

إضافة وسط (مضان) وهي مادة كيميائية تعمل على تسريع التفاعل وتزود سرعة التفاعل

عند إضافة وسط ولكن لا يحدث تفاعل

* دراسة سير التفاعل (مردود التفاعل):



نعرف بـ:

1- هي نسبة عدد مولات المادة المتفاعلة (A_1 أو A_2) التي اختفت في اللحظة t على عدد مولات نفس المادة التي كانت متخفية لو كان التفاعل تام.

2- هي نسبة عدد مولات المادة الناتجة (A_3 أو A_4) التي ظهرت في اللحظة t على عدد مولات نفس المادة الناتجة التي كانت ستظهر فيما لو كان التفاعل تام.

الدكتور :

المحاضرة:

(7) نظري



التاريخ: / /

A to Z Library for university services

القسم: كيمياء

السنة: ثالثة

المادة: فيزيائية (2)

((قانون لوشاتولييه))

* هو قانون عين و الحالة الخاصة منه يسمى بقانون فان كوف
ويقول إن أي تغير في أحد مقادير الشدة (العوامل التي تؤثر على وضع التوازن)
المؤثرة على عملية كيميائية ما سوف يزيح التوازن الكيميائي نحو الجهة المعاكسة
لهذا التغير.

التفاعل يجري من اليسار إلى اليمين

هذا القانون يسهل لي معرفة اتجاه و حصول التوازنات الكيميائية

* سوف ندرس اعتماداً على هذا القانون نظرية على تفاعل ما، على توازن

كيميائي معين، و نراقب تأثير كل من درجة الحرارة و الضغط و التركيز

هذه العوامل الثلاث هي التي تؤثر على التوازن الكيميائي

نقصد لدينا التفاعل التالي :



- $\Delta H > 0$ ماص للحرارة

- $\Delta H < 0$ ناشر للحرارة

- سيمر من اليمين إلى اليسار

- سيمر من اليسار إلى اليمين

- ارتفاع الحرارة اثرها على التوازن

- ارتفاع درجة الحرارة سوف يؤثر

نحو اليمين (مفعلة ناشرة)

على التفاعل التالي اثرها على التوازن نحو اليسار (مفعلة ماصة)

- انخفاض الحرارة اثرها على التوازن

- انخفاض درجة الحرارة سوف يزيح التوازن

نحو اليسار (مفعلة ماصة)

(الجهة ناشرة) نحو اليمين

① تأثير درجة الحرارة :

* الحصول على $A + B$ ابتداء من $A + B$ ← اجراء التفاعل عند

درجة حرارة منخفضة بالتالي يبطئ التفاعل

← يحرك التفاعل باستخدام وسيط يزيد من سرعة هذا التفاعل

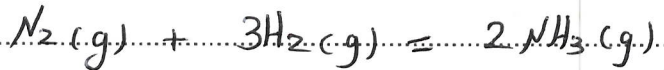
* الحصول على $A + B$ ابتداء من $A + B$ ← اجراء التفاعل عند

درجة حرارة عالية

← عند الحصول عليها يلزم انخفاض في الحرارة ← دسول العملية المماكة

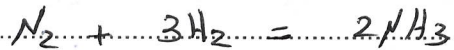
← تبريد التفاعل بشكل مفاحي

② تأثير الضغط :



نميز بين ثلاث أنواع :

① نقصان في حجم الطور الغازي :



[2] نقصان [4]

← زيادة الضغط يؤدي الى ازياع التوازن نحو الجهة التي يرافتها نقصان في

حجم الطور الغازي ← أي سوف نزيادان نحو العيين

← نقصان الضغط ← نحو اليسار

② التفاعلات : ← زيادة في حجم الطور الغازي



[4] زيادة [2]

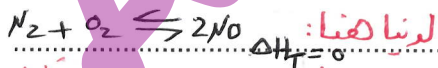
← نقصان الضغط يؤدي الى ازياع التوازن نحو الجهة التي يرافتها زيادة في

حجم الطور الغازي ← نحو العيين

← زيادة الضغط الى ازياع نحو اليسار

$$p \cdot v = nRT$$

علاقة كمية بين v, p



لدينا هنا :
لا يحصل ازياع للتوازن بارتفاع
أو انخفاض الحرارة .

③ التي لا يرافقها تغير في الحجم:



الضغط لا يؤثر على التوازن (لا يوجد أثر بار).

③ تأثير التركيز:



[A] - زيادة PCl_5 $\rightarrow$ يتفك نحو اليمين (أجابه مباشر).

نقصان PCl_5 $\rightarrow$ نحو اليسار.

[B] - سحب من وسط التفاعل PCl_3 $\rightarrow$ نحو اليمين.

إضافة من وسط التفاعل PCl_5 $\rightarrow$ نحو اليسار.

[C] - إضافة كمية من Cl_2 $\rightarrow$ نحو اليسار.

سحب كمية من Cl_2 $\rightarrow$ نحو اليمين.

التوازن الكيميائي له صفات معينة (مهمة):

يعرف التوازن الكيميائي المتجانس بما يلي:

1- لا تتغير حالة التوازن مادامت الشروط الخارجية ثابتة.

2- تتزعج هذا التوازن عندما تتغير أحد هذه الشروط الخارجية وإذا عاد هذا

المتغير الخارجي إلى قيمته الأصلية فإن التوازن يعود إلى وضعه الأول. السابق.

3- يملك التوازن المتجانس صفة ترموديناميكية (أي يتحقق هذا التوازن

عندما تتساوى سرعتي التفاعل المباشر والعكسي).

4- يحدث التوازن الكيميائي المتجانس من الجهتين (من اليسار إلى اليمين

أو من اليمين إلى اليسار إما من تفاعل التشكل أو من تفاعل التفكك).

* دراسة التوازن المتجانس دراسة رياضية :

لدينا جملة تفاعلية كتبها واحد مول عند درجة حرارة معينة :
عملية متجانسة متوازنة :

$$(*) G = \sum_i n_i G_i \quad \leftarrow \text{طاقة حرة}$$

حيث G_i تعطى بالعلاقة :

$$G_i = G_{i0} + RT \ln p_i$$

نعوض في (*):

$$G = \sum n_i G_i + \sum n_i RT \ln p_i$$

$$\Delta G = \sum G_{\text{ن}} - \sum G_{\text{د}}$$

$$\Delta G = \left[\left(\sum n_i G_{i0} \right)_{\text{ن}} - \left(\sum n_i G_{i0} \right)_{\text{د}} \right] + RT \left[\left(\sum n_i \ln p_i \right)_{\text{ن}} - \left(\sum n_i \ln p_i \right)_{\text{د}} \right]$$

ΔG°

$$\Delta G^\circ = \left[\left(\sum n_i \ln p_i \right)_{\text{ن}} - \left(\sum n_i \ln p_i \right)_{\text{د}} \right]$$

$$t = 50^\circ$$

$$p = 1 \text{ atm}$$

تغير طاقة حرة التفاعل

$$bB + dD = qQ + rR$$

$$\Delta G = 0 \quad \leftarrow \text{شرط التوازن}$$

$$\left(\sum n_i \ln p_i \right)_{\text{ن}} - \left(\sum n_i \ln p_i \right)_{\text{د}} = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} = \text{const}$$

$$= \ln K_p \Rightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G^\circ = \text{const}$$

$$R = \text{const}$$

$$\ln \frac{P_Q^q \cdot P_R^r}{P_B^b \cdot P_D^d} = \ln K_p$$

$$\Rightarrow K_p = \frac{P_Q^q \cdot P_R^r}{P_B^b \cdot P_D^d}$$

← هذا الثابت يعبر عن ثابت التوازن الضغطي معبراً عنه بالضغط الجزئية لمواد التفاعل.

وهو مستقل عن الضغط / ويتابع T

* نفرض أن الغاز مثالي :

$$P_i V = n_i RT$$

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT$$

نفوض في علاقة K_p :

$$K_p = \frac{C_Q^q \cdot C_R^r}{C_B^b \cdot C_D^d} \cdot RT^{(q+r)-(b+d)}$$

نفرله : Δn

$$\Rightarrow = K_c$$

$$\Rightarrow K_p = K_c \cdot RT^{\Delta n}$$

$$K_c = K_p \cdot RT^{-\Delta n} \quad \text{أو :}$$

$$K_c = \frac{C_Q^q \cdot C_R^r}{C_B^b \cdot C_D^d}$$

يعبر عن ثابت التوازن التركيزي
بأنه مستقل عن T واختار T

← فقط في الحالة الموحدة

$$P_i = x_i P$$

* قانون راؤول :

نقوض في علاقة K_p :

$$K_p = \frac{x_Q^q \cdot x_R^r}{x_B^b \cdot x_D^d} \cdot P^{(q+r)-(b+d)} = P^{\Delta n}$$

$$L_y = K_x$$

$$K_p = K_x \cdot P^{\Delta n}$$

$$K_x = K_p \cdot P^{-\Delta n} \quad \underline{\underline{أو}}$$

← ثابت التوازن الجزيئي ← يتعلق بالضغط

المحلول المركز = يستعاض عن التركيز = الفعالية

$$C_i = a \cdot \boxed{f_i} \rightarrow \text{عامل ظهور } (0, 1)$$

$$K_a = \frac{a_Q^q \cdot a_R^r}{a_B^b \cdot a_D^d}$$

$$f_i = 1 \Rightarrow \boxed{K_c = K_a}$$

* إذا كان :

$$K_p = K_c = K_x \quad \leftarrow \Delta n = 0 + \left\{ \begin{array}{l} K_p \\ K_c \\ K_x \end{array} \right\}$$

* تأثير الضغط على ثابت التوازن :

- ثابت التوازن الضغطي لا يتأثر بالضغط

- ثابت التوازن التركيبي لا يتعلق بالضغط

- ثابت التوازن الحراري يتعلق بالضغط

← تأثير الضغط على ثابت التوازن K_x :

$$K_x = K_p \cdot p^{-\Delta n}$$

$$\ln K_x = \ln K_p - \Delta n \cdot \ln p$$

تفاضل بالنسبة لـ p نحصل على :

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta n}{p} = - \frac{\Delta V}{RT}$$

$$\Delta V = (gV_g + rV_r - bV_b - dV_d) \quad \text{حيث :}$$

← K_x لا يتأثر بالضغط : $\Delta n = 0$

$\Delta n < 0$

$\Delta n \neq 0$

$\Delta n > 0$

هذا يتعلق بـ Δn

إذا كانت $\Delta n < 0$ (الحجم يتناقص) فزيادة الضغط فاون K_x تزداد

ولمّا إذا كانت $\Delta n > 0$ K_x تتناقص فزيادة الضغط

والعكس صحيح

الدكتور :

المحاضرة:

(8) نظري



التاريخ: / /

A to Z Library for university services

القسم: كيمياء

السنة: اثنى عشرية

المادة: فيزيائية (2)

*** ملاحظات مهمة :**

1. التفاعلات لا حرارية : هي التفاعلات التي لا تؤثر عليها درجة الحرارة
هذه التفاعلات تبقى فيها التوازن ثابت

2. تفاعلات لا يرافقتها تغير في حجم الطور الغازي وهي لا تتأثر بالضغط
لا بالزيادة ولا بالنقصان أي تبقى ثابت لا يتزعج

تأثير الكفاز (الوسيط) على التوازن الكيميائي :

الكفاز (الوسيط) هو مادة كيميائية

الكفاز يعمل على تغيير سرعة التفاعل برفع التفاعل ومن جهة أخرى يبطئ التفاعل

*** الكفاز الذي يزيد سرعة التفاعل يسمى : الكفاز الإيجابي**

*** الكفاز الذي يبطئ سرعة التفاعل يسمى : الكفاز السلبي**

بالمجمل الكفاز يعمل على تغيير سرعة التفاعل لكن هو يسرع في الوصول إلى

حالة التوازن ولكن لا يؤثر على حالة التوازن فقط سرعة ، لا يدخل في

التفاعل ويخرج منه كما دخل تبقى محاطة على خواصه الفيزيائية والكيميائية

في الخاصة أد الباطن الذي يحسن التوازن يسمى : **ثابت التوازن**

وإذا كان هذا التوازن في الطور الغازي فيكون هذا الثابت يربط بين الضغوط

الجزيئية لمواد التفاعل يسمى **ثابت التوازن الضغطي** (جاء الضغوط الجزيئية للمواد النامية

على جدار الضغوط الجزيئية للمواد المتفاعلة) ، لكن هذا الثابت لا يتعلق نهائياً بالضغط

وإنما يتعلق بدرجة الحرارة ، وإذا كان الفاز مثالي يمكن أن نحول العلاقة ونطوي

التوازن بدلالة التركيز أي نستقل من ثابت التوازن الضغطي إلى ثابت التوازن التركيبي

* كيف تؤثر الحرارة على ثابت التوازن الضمطي والتركيزي :

هنا نتكلم بالحالتين السائلة و الغازية
الحالة الغازية تتأثر بالضغط (يمكن ضغط الغاز)
في عملية الضغط تتغير الحجم
هذه التفاعلات ندرسها عند ضغط ثابت
المفعول الترموديناميكي يعرف فيه التفاعلات تحت ضغط ثابت حسب النسبة (1)
تغير الطاقة الداخلية كان يعبر عن هذا الأمر بمقدار طاقتي كيميائية : **الانتالبية** .
و اما في الحالة السائلة فليقل الانضغاط أي الجزيئات قريبة جداً من بعضها
الضغط لا يمكن ضغطها تغير الحجم هنا يكون مفهوم أو مهمل أي كل
التفاعلات التي تحدث هنا تكون تحت حجم ثابت أي أن المفعول الترموديناميكي
الحراري هو عبارة عن تغير الطاقة الداخلية

سوف ندرس نوعين من التفاعلات :

* تفاعلات تتم تحت ضغط ثابت وهي عبارة عن الحالة الغازية

* تفاعلات تتم تحت حجم ثابت وهي عبارة عن الحالة السائلة

تأثير درجة الحرارة على ثابت التوازن المتجانس :

← تفاعلات تحت ضغط ثابت : K_p , ΔH

← تفاعلات تحت حجم ثابت : K_c , ΔH

① تفاعلات تحت ضغط ثابت :

العلاقة بين K_p و ΔH هي النسبة لدرجة الحرارة :

$$\Delta H = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_P$$

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} , \quad \partial \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \partial T$$

بالكاملة نحصل على

$$\ln K_p = \frac{-\Delta H}{RT} + \text{const}$$

ثابت التكامل

حيث هذا الثابت يتم من الشروط البدئية

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K_p$$

تقارن

$$\ln K_p = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

بالمقارنة

$$\text{const} = \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

يمكن الاستغناء عن هذا الثابت معرفة K_p عند درجتين حرارتين مختلفتين:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline T_1 & K_{p1} \\ \hline T_2 & K_{p2} \\ \hline \end{array}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

← هذه العلاقة صحيحة عندما ΔH لا تتغير بدرجة الحرارة $\Delta H \neq f(T)$

$T = \text{const}$ عندما $\Delta H = \text{const}$ أي لا تتغير عند درجة الحرارة (ثابتة)

← السعة الحرارية لمواد التفاعل لا تتغير بدرجة الحرارة

(2) تفاعلات تحت حجم ثابت:

نفس المناقشة السابقة نعمل على:

$$\ln K_c = - \frac{\Delta U}{RT} + \text{const}$$

$$\ln \frac{K_{c2}}{K_{c1}} = - \frac{\Delta U}{R} = - \frac{\Delta U}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

عندما كانت ΔH تتعلق بدرجة الحرارة:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \Delta C_p \cdot \Delta T \quad (\Delta C_p \text{ لا تتعلق بـ } T)$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p \cdot \Delta T \quad (\Delta C_p \text{ تتعلق بـ } T)$$

* علاقة تربط بين تغير طاقة جيبس القياسية وثابت التوازن الكيميائي:

$$p = \text{const}, \quad \Delta G^\circ = - RT \ln K_p$$

$$V = \text{const}, \quad \Delta F^\circ = - RT \ln K_c$$

* كيف أضيق نظرية نرنست على ثابت التوازن الكيميائي:

عندما أتكلم عن نظرية نرنست فممكن نتكلم عن القانون الثالث في

الترموديناميك و العاكس صحيح

أي تفاعل كيميائي يمكن دراسته عبر معرفة القيم الحرارية لـ

القيم الحرارية مثل: تغير الإنتروبية، تغير الإنثالبية، تغير طاقة جيبس،

تغير الطاقة الداخلية.

كل هذه المقادير تعطي صورة واحدة عن طاقة هذا التفاعل ليست فقط

هذه المقادير بل وعلاقتها بدرجة الحرارة هل هي طردية أم عكسية

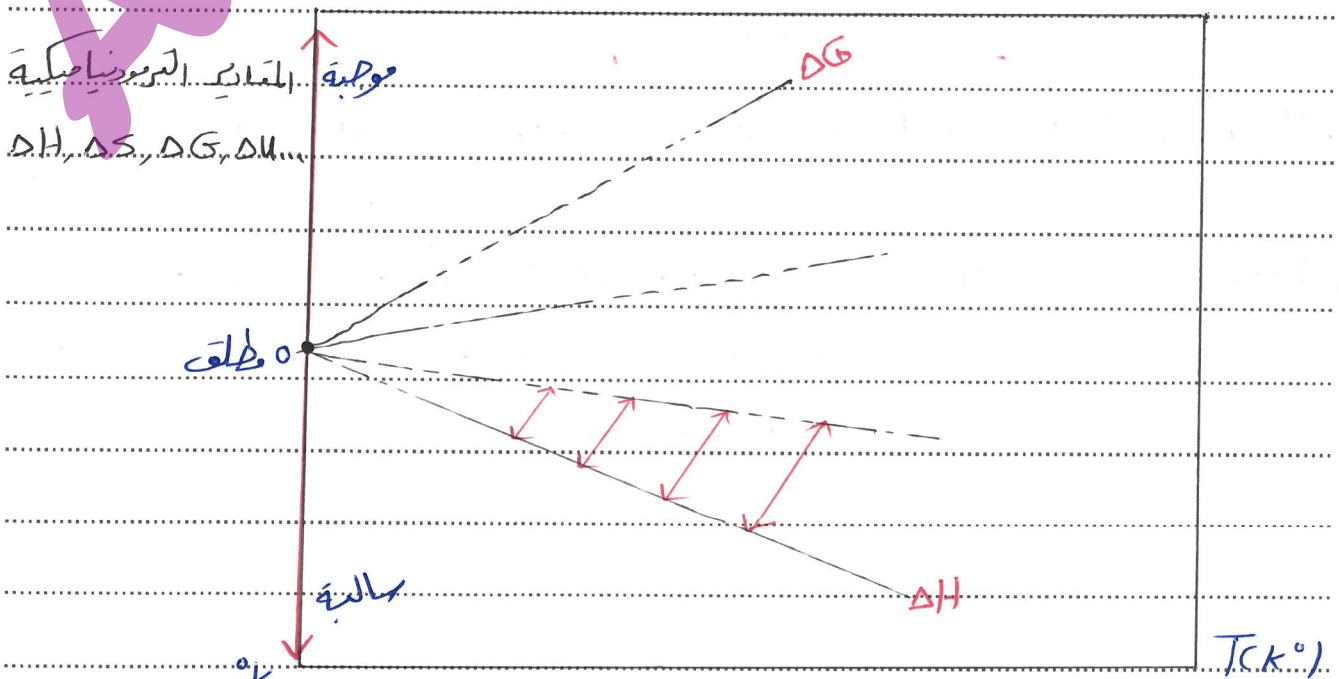
نفترض لدينا تفاعل معين وسوف ندرس هذا التفاعل حرارياً (رأي عند درجات حرارة مختلفة).

كيفية استغلال على تأثير درجة الحرارة : من خلال معرفة المقادير والمقارير الترموديناميكية الخاصة بهذا التفاعل.

سوف ندرس كيف تتغير المقادير الترموديناميكية المختلفة لتفاعل ما بتغير درجة الحرارة :

$$\Delta(\Delta H, \Delta S, \Delta G, \Delta U, \Delta F, \dots) = f(T)$$

نعمل هذه الملاحظة على الشكل التالي :



← تبين بالتجربة أن قيم هذه المقادير تتناقص بتقصان درجة الحرارة ويتقارب فيما بينها بالقيمة.

ويكون التقارب شبه كامل بحوار الصفر المطلق.

تساوى هذه المقادير عند الصفر المطلق.

أكبر مجال للتأارب بجوار الصفر المطلق وتساوى عنه

$$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_{T \rightarrow 0K} = \left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right)_{T \rightarrow 0K}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Rightarrow T \Delta S = 0$$

$$\Rightarrow \Delta S = 0 \quad T \rightarrow 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \Delta S = 0$$

الصيغة الرياضية للقانون الثالث في الترموديناميك ((نظرية نرنست))

يصر عن هذه العلاقة :

ان الترموية بلورة منتظمة لعنصر أو لمركب نقي في الصفر المطلق هي معدومة، وأكبر من الصفر في جميع الحالات الأخرى .

الدكتور :

المحاضرة:

(9 + 10) زهري



التاريخ: / /

A to Z Library for university services

القسم: كيمياء

السنة: ثانية

المادة: كيمياء فيزيائية (2)

((مسائل عامة))

مثال : لدينا مسائل تورّه الطّحي عند الدرجة 20 ياردي $20,5 \times 10^{-3} \text{ m}$ وكثافته 800 kg/m^3 ويرتفع هذا السائل في الأنبوب الشعري إلى الارتفاع 2 cm المطلوب :

حساب نصف قطر هذا الأنبوب الشعري مع العلم أن السائل هناك كاملاً **الحل :** السائل كاملاً أي معادل السائل ياردي الواحد

ملاحظة : يجب استخدام واحدات متطابقة أثناء الحل أي أن نأخذ الواحدات الدولية أو النفعية

إذا كان الجواب مطلوب بـ cm فتأخذها كل القياسات بجملة نفعية أما إذا الجواب بـ m فتأخذها كل القياسات بجملة دولية

$$2 \text{ cm} = 0,02 \text{ m} \text{ أو } 2 \times 10^{-2} \text{ m}$$

العلاقة الرياضية التي يمكن من خلالها الحساب علاقة حورين $\hookrightarrow$ تربط بين ارتفاع السائل في الأنبوب الشعري ونصف قطر الأنبوب الشعري

$$h = \frac{2\sigma}{r \cdot g \cdot d}$$

$$\Rightarrow r = \frac{2\sigma}{h \cdot g \cdot d} = \frac{2 \times 20,5 \times 10^{-3}}{2 \times 10^{-2} \times 10 \times 800}$$

$$= \frac{0,041}{160} = 2,56 \times 10^{-4} \text{ m}$$

* حرارة تبخر الموائيل:

العلاقة التي يعطونها:

$$\Delta H_F = k_b \cdot T_b$$

k_b : ثابت الارتفاع في درجة الغليان

T_b : درجة الغليان

* اللزوجة:

$$\eta = k \cdot d \cdot t$$

حيث: η : اللزوجة

d : كثافة السائل

t : الزمن

k : ثابت يتعلق بالانسياب السوي وليس بالسائل.

الزمن لمرور الحجم أي الظاهر من القنينة:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 \cdot t_1}{d_2 \cdot t_2}$$

* المحاليل:

ما هو الحجم اللازم لتخفيف 1 مكافئة غرامية من هضن الكبريت

$$1 \text{ مكافئة غرامية} \xleftarrow{1000 \text{ mL}} 1 \text{ N}$$

النظامية تسمى المولارية في حالة هضن الكبريت

الوزن المكافئ (1g)

$$d = \frac{m}{V} \quad 1 \text{ N} = 49 \text{ g}$$

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

مثال: اشرح كيف يمكن تحضير 60 cm^3 من محلول مائي لتترات الفضة Ag_2NO_3

حيث يكون تركيز المحلول $0,03 \text{ g/cm}^3$

1 cm^3 يحوي $0,03 \text{ g/cm}^3$ من Ag_2NO_3

60 cm^3 يحوي x

$$x = \frac{0,03 \times 60}{1} = 1,8 \text{ g}$$

نزن $1,8 \text{ g}$ من تترات الفضة ثم نخلها في كمية أقل من 60 حتى الذوبان الكامل ثم نكمل الحجم إلى 60 وبالتالي أصبح تركيز هذا المحلول $0,03$.

مثال: حضّر محلول $0,5 \text{ mol}$ من كلوريد الصوديوم في الماء:

$$M = 58,5 \text{ g} \rightarrow 1 \text{ mol}$$

كل $58,5$ يحوي 1 mol

كل x يحوي 1 mol

$$x = \frac{0,5 \times 58,5}{1} = 29 \text{ g}$$

نزن 29 g من كلوريد الصوديوم ونخلها في الماء بعد حلها في الماء نمدد الحجم إلى 1 L .

مثال: ماهي مولارية المحلول الذي يحتوي على 16 g من الميثانول في

200 cm^3 من المحلول مع العلم أن الكتلة الجزيئية أو الوزن المولي للميثانول

$$32 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{CCH}_4\text{O}) = 32 \text{ g/mol}$$

$$200 \text{ cm}^3 = 0,2 \text{ L}$$

$$M = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{M}}{V} = \frac{\frac{16}{32}}{0,2} = \frac{0,5}{0,2} = 2,5 \text{ M}$$

مثال: ماهو التركيز الجزيئي الغرامى لـ 1L من المحلول $AgNO_3$:

المول: هو وزن جزيئية غرامية

((جزي غرامى = 1 mol))

18g من نترات الفضة (($M = 170 g/mol$))

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

كل 1mol يحوي 170g

كل $\frac{1}{2}$ mol يحوي 18g

$$n = 18 \text{ mol}$$

$$M = \frac{18}{170} = 0.1 \text{ mol}$$

مثال: ماهو التركيز المولارى اذا كان لدينا 12g من كلوريد الحديد المائى



كل 1mol من كلوريد الحديد المائى 241,4

كل x mol 12g

$$\Rightarrow x = \frac{12}{241,4} = 0.04 \text{ mol}$$

مثال: ماهي عدد المكافئات من المذاب الموجود في:

① 1L من محلول 2M

من تعريف النظامية:

$$\text{عدد المكافئ الغرامى} = \frac{\text{الوزن الجزيئى}}{\text{عدد المتبادلات}} = \frac{2}{1} = 2$$

مكافئ غرامى

$$N = \frac{\text{عدد المكافئات}}{1L} = \frac{2}{1} = 2 \text{ مكافئ غرامى}$$

$$(2) \quad 1 \text{ ل من محلول } 0,5 \text{ م } \underline{0,5} \text{ م } \underline{1} \text{ م}$$

كافئ غاري $N = 0,5$

0,5 ل من محلول 0,2 م

$$0,2 = \frac{N}{0,5}$$

$$\Rightarrow N = 0,1$$

* الخواص المشتركة للمحاليل المولدة :

(1) الانخفاض في الضغط البخاري للمحلول

$$P_0 - P = X_b P$$

حيث P_0 : ضغط المحل النقي

P : ضغط المحلول بعد إضافة المادة

X_b : كمية المادة

P : ضغط المحلول

← الشرط الاساسي هو المادة المخلطة غير ضارة

← العلاقة بين الانخفاض في الضغط البخاري للمحلول والمادة غير ضارة (علاقة طردية)

(2) الارتفاع في درجة الغليان :

$$\Delta T_b = K_b \cdot C$$

هناك علاقة طردية بين درجة الحرارة والتركيز

هناك علاقة طردية بين الضغط الحلو والتركيز

* ثابت التوزيع : هو ثابت عددي يصف توزيع كمية من مادة بين محلين

غير متجانسين وهذه المادة المخلطة تكون حملة جلية في احدهما وغير جلية في الآخر

$$K = \frac{C_1}{C_2}$$

C_1 : كمية البود المخلطة في الماء

C_2 : كمية البود المخلطة في البنواسيوم

اليود يتوزع بين يوديد البوتاسيوم والماء.

اليود في الماء ضئيل الاخلال.

اليود في البوتاسيوم جيد الاخلال.

يود البوتاسيوم والماء لا يتفرجان.

$$K = \frac{c_1}{c_2} < 1 \quad \text{ملاحظة:}$$

مثال: إذا كانت كثافة محلول حمض الكبريت ذي التركيز % 20 باري

1,145 g/mL عند الدرجة 15

احس مولالية ومولارية و نظامية هذا المحلول ثم احس تركيزه مئياً

عنه بالأكسور المولية.

$$C = \frac{n_i}{V} = \frac{1000 \times d \times g}{100 \times M_2}$$

حيث d : كثافة المحلول (1,145)

g : النسبة المئوية للمحلول (% 20)

M_2 : الوزن الجزيئي للمادة المذابة (محض الكبريت وزنه 98).

المولالية = 2,31 mol/kg

$$M = 2,55 \text{ mol / kg}$$

$$N = 2,62 \text{ eq. g / l}$$

$$X = 0,044 \text{ اكسور المولي للمادة المذابة}$$

مثال: محلول ما يتكون من 2g من كلوريد الصوديوم في 9.5L من المحلول.
المطلوب: تعيين الضغط المولّي لهذا المحلول إذا كانت درجة تفكك
الملح 75%.

لدينا $T = 290\text{ K}$ و $n = \frac{2}{58,5}$

$$p \cdot V = nRT$$

$$p \cdot 9,5 = \frac{2}{58,5} \times 0,082 \times 290$$

$$p = \frac{0,034 \times 0,082 \times 290}{9,5} = 1,617$$

مثال: كم غراماً من الميثانول (CH_4O)

(a) الوزن الجزيئي يجب إضافتها إلى حوض ماء برفق
(10L) لكي ينجو التجمد عند الدرجة -5°C .

(ب) كم غراماً من كلوريد الكالسيوم وزنه الجزيئي $M = 111\text{ g/mol}$

(c) كم غراماً من النيكول ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)

← خاصية الانخفاض

$$\Delta T_F = k_p \cdot C$$

التركيز هو عدد المولات ← ثابتة تجمد الماء 1,86

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

$$T_F - T_F^{\text{محلول}} = k_p \cdot C$$

$$\Delta T_F = k_p \cdot C_m$$

$$\Delta T_F = 1,86 \cdot \frac{m}{M}$$

$$-5 = 1,86 \cdot \frac{m}{M}$$

في 1L من الماء ← $m = 86,02\text{ g}$ في 10L من الماء $x =$

مثال: عين الوزن الجزيئي لثنائي تير البرن علماً أن إضافة 1g منه إلى 50g من البرن ترفع درجة غليانه 0,3 درجة مئوية. ثابت الارتفاع نقطة الغليان للبرن 2,53. الحل: كتلة ثنائي تير البرن في 1000g أو 1kg البرن

$$\Delta T_b = K_b \cdot C$$

$$\Delta T_b = K_b \cdot \frac{m}{M}$$

$$M = \frac{K_b \cdot m}{\Delta T_b} = 168,78$$

مثال:

وهذا يساهب في تسير نقطة الغليان بدلالة الضغط أن درجة الغليان النظامية للثومانيول 118 درجة مئوية وحرارة تبخره 61,6 كيلو كالوري على مول المطلوب حساب درجة غليان هذا المركب عند الضغط 20 mmHg.

$$P_1 = 760 \text{ mmHg} = 1 \text{ atm}$$

$$t_1 = 118 + 273 = 391 \text{ K}$$

$$P_2 = 20 \text{ mmHg}$$

$$t_2 = ?$$

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

$$t_2 = 308,9 \text{ K} \leftarrow \text{بالتعويض نجد أن}$$

مثال:

أن ضغط بخار بلا ماء ضمن الكبريت الصلب بدلالة درجة الحرارة يعطى

$$\ln p(\text{mmHg}) = -\frac{1871}{T} + 10,6$$

بدلالة درجة الحرارة بالملاقه $\ln p(\text{mmHg}) = -\frac{1426}{T} + 8,3$

المطلوب حساب درجة الحرارة والضغط في النقطة الثلاثية
الحل: اعتماداً على شرط التوازن ($\ln p_1 = \ln p_2$) بالطين والتعويض

$$T = 196 \text{ K}$$

بالتعويض في احدها المعادلتين عن T نعلمها يكون الضغط في هذه

$$p = 11,08 \text{ mmHg}$$

مثال:

خلط 1 مول من الماء مع 3 مول من أول أكسيد الكربون عند الدرجة 1251 K وعند التوازن كان عدد مكونات المواد المتفاعلة كما يلي:

عدد مولات أول أكسيد الكربون $2,32 \text{ mol}$

عدد مولات بخار الماء $0,32 \text{ mol}$

عدد مولات ثاني أكسيد الكربون $0,68 \text{ mol}$

عدد مولات الهيدروجين $0,68 \text{ mol}$

المطلوب حساب K_p الكسر الجزئية المواد المتفاعلة والضغط الجزئية لمكونات المتفاعل وإذا كان هذا التوازن قد تحقق تحت ضغط كلي مقداره 2 جو.

وأوجه ثابت التوازن K_p عند الدرجة 25° للتوازن السابق علماً أن

قيمة نصير فابري في الطاقة الحرة تساوي $6,8$ كيلو كالوري



$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}$$

$$\Rightarrow K_c = 0,622$$

ومن المعادلة لدينا $\Delta n = 0$ بالتالي $K_p = K_c$

لدينا عدد المولات الكلية من نص المادة يارب (4)

$$\text{الأكسجين} = \frac{2,32}{4} = 0,58$$

والأكسجين الباقية تبين الطريقة

حساب الضغوط الجزئية:

$$P_i = y_i \cdot P_0 \quad \text{حيث } P_0 \text{ هو الضغط الكلي}$$

↓
الأكسجين الجزئي

وحساب K_p :

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_p$$

$$6,8 = - (1,987) (298) \ln K_p$$

$$\ln K_p = \frac{\Delta G_0}{-RT}$$

$$\Rightarrow K_p = 1,04$$

مثال: أوجد عدد مولات هابس كلوريد النيوكلور و PCl_5 الناتج وضغطها

في وعاء حجمه (1L) عند درجة 25° حتى يحل على غاز الكلور تركيزه

المولاه على أن ثابت التوازن الضمطي $K_p = 1,78$ عند

هذه الدرجة من الحرارة



$$p_{\text{Cl}_5} = p_{\text{Cl}_3} + p_{\text{Cl}_2} \quad \text{الكل:}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{Cl}_3} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{Cl}_5}}$$

$$\Rightarrow P \cdot V = nRT$$

$$p_{\text{Cl}_3} = \frac{nRT}{V} = \frac{0,1 \cdot R \cdot T}{1}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = \frac{nRT}{V} = \frac{0,1 \cdot R \cdot T}{1}$$

$$p_{\text{Cl}_5} = \frac{nRT}{V} = \frac{(n-0,1) R \cdot T}{V}$$

نعوض في علاقة K_p بالقيم المعطاة نجد $K_p = 1,78$

$$R = 0,082 \quad \text{و} \quad T = 523 \text{ K}$$

$$\Rightarrow x = 0,341 \text{ mol}$$



فرع 1
تجمع الكليات (كلية العلوم)
فرع 2

الكورنيش الشرقي جانب MTN

مكتبة



طباعة محاضرات - قرطاسية

Mob: 0931 497 960

