الباب الأول
حسابات نسب اتحاد المواد في التفاعلات الكيميائية

البـــاب الأول

حسابات نسب اتحاد المواد في التفاعلات الكيميائية

إن موضوع حسابات نسب اتحاد المواد في التفاعلات الكيميائية فـــي حقل الهندسة الكيميائية هو دراسة موازنات المادة وموازنات الطاقة والقوانين الكيميائية للأوزان المتكافئة كما تطبق في العمليات الصناعية .

وتعتمد موازنة المادة علي قانون حفظ المادة الذي يـــنص علـــي أن مجموع كتلة المواد الداخلة عملية ما ، في فترة محددة من الزمن يجـــب أن يساوي كتلة جميع المواد الخارجة زائداً أي تراكم (**Accumulation**) قـــد يحدث في العملية .

فإذا زود فرن فارغ مثلاً بمائة كيلو جرام مـــن الفحـــم والهـــواء ، فمجموع المنتجات الغازية زائداً الرماد والمواد المتخلفة الباقية فـــي الفـــرن يجب أن يساوي مائة كيلو جرام .

والمادة يمكنها أن تتحول إلي طاقة إشعاعية (**Radiant Energy**) أو تحول عنصري (**Transumutation**) غير أن فقدان المادة بهذه الكيفية هو من الضالة وإمكانية حدوثه من الندرة بمكان ، بحيـــث يمكـــن افتـــراض سريان مفعول قانون حفظ المادة لكل الأغراض العملية .

وقانون حفظ الطاقة هو الأساس لموازنة الطاقة ، والـــذي بمقتـــضاه يمكن تحويل الطاقة من شكل إلي آخر ولكن لا يمكن إتلافها مطلقـــاً . فـــإذا وضع **155** كيلو جرام من الفحم في فرن وكان يحتوي علي كمية من الطاقة مقاسة بدرجة حرارته ومحتوي حرارة الاحتراق الذاتية .

وإذا لم يكن هناك فقدان حراري للمحيط ، فيجب أن تظهر نفس الكمية من الطاقة في منتجات الاحتراق من الغازات والمواد الصلبة . حيث أن قسم من هذه الطاقة يمكن أن يظهر كحرارة محسوسة (**Heat Sensible**) ناشئة عن درجة حرارة منتجات الاحتراق وقسم منها كطاقة ذاتية ناشئة عن عدم اكتمال الاحتراق .

والقوانين الكيميائية للأوزان المتكافئة تعبر عن النسب الوزنية لاتحاد المواد التي تعاني تغيرات كيميائية . فعندما يحترق الكاربون الذي في الفحم إلي ثاني اوكسيد الكاربون ، ويمكن التعبير عن التفاعل الكيميائي :

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

وبمقتضي هذه المعادلة ، كتلة ذرية من الكاربون يمكنها الاتحاد مع كتلة جزيئية من الأوكسجين لتكوين كتلة جزيئية من ثاني اوكسيد الكاربون . ويمكن التعبير عنها بوحدات فعلية للكتلة باستعمال الكتل الذرية والجزيئية للمواد المتفاعلة والناتجة . فيمكن القول أن **12** جم من الكاربون يتحد مع **32** جم من الأوكسجين لتكوين **44** جم من ثاني أوكسيد الكاربون .

النظام الدولي للوحدات :

توصف جميع الأنظمة الفيزيائية عادة سواء كانت في حركة أو سكون بواسطة مقاييس معينة . والكميات الأولية كالطول والوقت تعرف وتستعمل كأساس للقياسات .

والكميات الثانوية كالكثافة واللزوجة تعرف بواسطة الكميات الأولية . وتسمي الكميات الأولية الأبعاد . ووحدات القياس للتعبير عن الأبعاد تختلف باختلاف الأنظمة المتبعة للوحدات .

والنظـــام الـــدولي للوحـــدات **(International system of units)** والذي يسمي اختصاراً **SI** هو النظام الـــدولي المتفـــق عليـــه فـــي الوقـــت الحاضر . وقد أخذ هذا النظام يحل محل نظام الوحدات الهندسي الانجليـــزي ونظام سم . جم – ثانية كما بالجدول التالي :

الوحدات الأساسية للأبعاد بمقتضي هذا النظام هي :

الكتلة	**كيلو جرام**	**كجم**
الطول	**متر**	**م**
الزمن	**ثانية**	**ثانية**
درجة الحرارة	**كلفن**	**ك**
كمية المادة	**مول**	**مول**
شدة التيار	**أمبير**	**أمبير**
شدة الإضاءة	**شمعة**	**شمعة**

وتوجد عدة كميات ثانوية اشتقت وحداتها من الوحـــدات الأساســـية وأعطيت أسماء خاصة للسهولة ، إلا أن هذه الأسماء ليست أساســـية لنظـــام الوحدات . ومن هذه الكميات الثانوية والتي لها أهمية في الحقل الهندسي القوة والضغط والطاقة والقدرة .

فـــالقوة تـــساوي الكتلـــة × معـــدل تغيـــر الـــسرعة ويعبـــر عنها (كجم) (م) / (ثانية)^2 بالوحدات الأساسية . وقد أعطي اسم نيوتن لهـــذا المركب من الوحدات .

نيوتـــــن = (كجم) (م) / (ثانية)^2

ويعرف الضغط بالقوة المسلطة علي وحدة المساحة ، ويمكن التعبير عنه (كجم) (م) / (ثانية)^2 أو نيوتن / م^2 ، ويطلق اسم باسكال علي هذا التركيب من الوحدات .

باسكال = (كجم) (م) / (ثانية)^2 أو نيوتن / م^2

غير أن وحدة الضغط الشائع استعمالها هي البار وهي ليست في الحقيقة من عائلة النظام الدولي للوحدات ولكنها شاملة الاستعمال في الممارسات الصناعية .

وبار واحد = 100.000 باسكال وقيمة البار قريبة جداً من الضغط الجوي القياسي حيث : بار واحد = 0.986923 ضغط جوي قياسي أو ضغط جوي قياسي 1.01325 بار .

والشغل يساوي القوة × المسافة أو الضغط × تغير الحجم ووحدة الشغل أو الطاقة نيوتن – متر وتسمي جول وهي الوحدة الوحيدة المعترف بها دولياً لأي نوع من الطاقة . أي جول = نيوتن – متر

وتعرف القدرة بمعدل الشغل لوحدة زمن ووحدتها جول / ثانية وتسمي وات **(Watt)** والوات = جول / ثانية .

ومن الخصائص الجيدة للنظام الدولي للوحدات استعمال المضاعفات والأجزاء العشرية للوحدات باستعمال كلمات معينة سابقة **(Prefixes)** للوحدات .

مثل كيلو بار ويساوي 1000 بار وميكرومتر يساوي 1×10^{-6} متر والجدول التالي يبين الكلمات السابقة للوحدات في النظام الدولي لتحويلها إلي مضاعفات أو أجزاء عشرية لها .

الكلمات السابقة للوحدات في النظام الدولي

الكلمة السابقة		المعامل	الكلمة السابقة		المعامل
Deka	ديكا	10^{-1}	Atto	اتو	10^{-18}
Hecto	هيكتو	10^{-2}	Femto	فيمتو	10^{-15}
Kilo	كيلو	10^{-3}	Pico	بيكو	10^{-12}
Mega	ميجا	10^{-6}	Nano	نانو	10^{-9}
Giga	جيجا	10^{-9}	Micro	مايكرو	10^{-6}
Tera	تيرا	10^{-12}	Milli	ملي	10^{-3}
			Centi	سنتي	10^{-2}
			Deci	دسي	10^{-1}

وعندما يرفع مضاعف الوحدة أو جزء الوحدة العشري فالقوة تشمل كل المضاعف أو الجزء وليس الوحدة فقط . **1** دسم^3 هو حجم مكعب ضلعه **1** دسم أو **0.1** م ويساوي الحجم **0.001** م^3 وليس **0.1** م^3 .

النظام الهندسي الانجليزي ونظام سم – جم – ثانية للوحدات :

ولو أن النظام الدولي للوحدات اخذ يحل تدريجياً الآن محل النظام الهندسي الانجليزي ونظام سم – جم – ثانية للوحدات ، إلا أنهما لا يزالا سائدين في الكتب والمصادر الهندسية في الوقت الحاضر .

ولذلك يصبح من الضروري لطالب الهندسة القدرة على تحويل الوحدات من نظام إلي آخر . والجدول التالي يبين أهم الوحدات للأنظمة الثلاثة .

	الطول	الزمن	الكتلة	القوة	الطاقة	درجة الحرارة
النظام الدولي	متر	ثانية	كيلو جرام	نيوتن	جول	كلفن
النظام الهندسي الانجليزي	قدم	ثانية	كتلة باوند	قوة باوند	وحدة حرارية بريطانية	فهرنهايت أو رانكين
نظام سم.جم-ث	سنتمتر	ثانية	جرام	داين	أرك أو جول أو سعرة حرارة	مئوية أو كلفن

ويبين الجدول التالي العلاقة بين قيم وحدات النظام الدولي وقيم وحدات النظامين الهندسي الانجليزي والمتري (سم – جم – ثانية) .

الكمية	التحويل		
الطول	1 م	=	100 سم
		=	3.2808 قدم
		=	39.37 انج
الكتلة	1 كجم	=	1000 جم
		=	2.2046 كتلة باوند
القوة	1 نيوتن	=	1 كجم (م) / (ثانية)^2
		=	10^5 داين
		=	0.2248 قوة باوند
الضغط	1 باسكال	=	1 نيوتن / م^2
		=	10 داين / سم^2
		=	1.4054×10^{-4} قوة باوند / انج^2
		=	1×10^5 بار

الحجم	1 $م^3$	=	10^6 $سم^3$
		=	1000 لتر ($دسم^3$)
		=	35.3147 $قدم^3$
		=	264.172 جالون أمريكي
الكثافة	1 $كجم/م^3$	=	1 $جم / دسم^3$
		=	0.001 $جم / سم^3$
		=	0.06243 $كتلة باوند / قدم^3$
		=	0.00835 كتلة باوند /جالون أمريكي
الطاقة	1 جول	=	1 $كجم (م)^2 / (ثانية)^2$
		=	1 نيوتن – م
		=	1 وات ثانية
		=	10^7 داين سم
		=	10^7 إرك
		=	10 ($سم^3$) (بار)
		=	0.2390 سعر
		=	9.8692 ($سم^3$) (ضغط جوي)
		=	0.7376 قدم – قوة باوند
		=	9.4783×10^{-4} وحدة حرارية بريطانية
القدرة	1 وات	=	1 $كجم (م)^2 / (ثانية)^3$
		=	1 جول / ثانية
		=	1 فولت (أمبير)
		=	0.2390 سعر / ثانية
		=	0.7376 قدم – قوة باوند / ثانية
		=	1.341×10^{-3} قوة حصانية
		=	5.687×10^{-2} وحدة حرارية بريطانية/ دقيقة

مثـــــال : تحويل الوحدات :

إذا كانت سرعة طائرة ضعف سرعة الصوت (بفرض أن سـرعة الصوت = **335** م/ثانية) ، فما سرعتها بالكيلو مترات في الساعة ؟

الحـــل :

2	**335 م**	**1 كم**	**60 ثانية**	**60 دقيقة**
	ثانية	**1000 م**	**1 دقيقة**	**1 ساعة**

= 2412 كم / ساعة

ولتقليل احتمالات الأخطـاء عنـد تحويـل الوحـدات مـن نظـام إلـي آخـر اسـتخدمت فـي المثـال **1** أعـلاه مـا يـسمي معادلـة الأبعاد **(Dimensional Equation)** التي تضم الوحدات والأرقام معاً .

فلقد ضربت السرعة بعدد من النسب تسمي معاملات التحويـل ذات قيم مكافئة لمجاميع الوقت والمسافة وغير ذلك للوصول إلي الجواب النهائي المرغوب . وتحتوي معادلة الأبعاد علي خطوط عمودية مرتبة لفصل النسب عن بعضها .

ولهذه الخطوط نفس معني علامة الضرب (×) موضوعة بـين كـل نسبة . ومن المفيد للطالب أن يتعود علي كتابة الوحدات دائماً بجانب القـيم العددية المقترنة (إلا إذا كانت الحسابات سهلة جداً) حتـي يـصبح ملمـاً باستعمال الوحدات والأبعاد ويستطيع انجازها ذهنياً .

وحدة المول أو وحدة الجزيء الجرامي :

تعرف وحدة المول واحياناً تكتـب مختـصرة **(Mol)** فـي النظـام الدولي للوحدات علي أنها كمية المادة التي تحتوي علي عدد من الجـسيمات

الأولية ، مساوي لعدد ذرات الكاربون الموجودة في **0.012** كجم من نظير الكاربون **12** .

وتحتوي المول الواحدة علي 6.02252×10^{-23} من الجسيمات الأولية . والجسيمات في حالة معظم الغازات في درجات الحرارة العادية تعني الجزيئات (**Molecules**) ، أما في حالة وجود الأيونات والذرات وغيرها مع الجزيئات فكلها تعتبر جسيمات أولية .

وكتلة المول تسمي الكتلة المولية أو كتلة جزيء جرامي . فكتلة مول من الأوكسجين تساوي 0.032 كجم ، بينما 32 كجم من الأوكسجين تكون كيلو مول واحد من الأوكسجين . أي أن :

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{الكتلة بالجرامات}}{\text{الكتلة المولية}}$$

$$\text{عدد الكيلو مولات} = \frac{\text{الكتلة بالكيلوجرامات}}{\text{الكتلة المولية}}$$

وتتكون كتل المول النسبية لمختلف العناصر والمركبات من مجموع الأوزان الذرية لمكونات المول علي أساس مقياس اختياري معين لكتل العناصر النسبية . ويستعمل نظير الكاربون 12 كعنصر قياسي مرجعي الآن لقياس كتل العناصر الاخري ، ووزنه الذري يساوي 12 تماماً في سلم الأوزان الذرية . وتجدر الإشارة هنا إلي أنه يجب عدم الاستمرار في استعمال الاصطلاحين الوزن الذري والوزن الجزيئي ، والاستعاضة عنهما بالاصطلاحين : الكتلة الذرية والكتلة المولية أو كتلة الجزيء ، اللذين هما أكثر دقة لعدم اعتمادهما علي الجاذبية الأرضية التي تختلف من محل إلي آخر .

غير أن الوزن كان الأسلوب الأساسي لمقارنة الكتل الذرية والأوزان الذرية النسبية الناتجة عن ذلك هي في الحقيقة مماثلة للكتل الذرية النسبية طالما استخدمت نفس قيمة الجاذبية في الحسابات .

موازنة المادة : (Material Balance) :

إن أساس موازنة المادة هو قانون حفظ المادة . ويمكن تصور تطبيق هذا القانون بتخيل صندوق فارغ يصب فيه ثلاث مجاري من المواد ويخرج منه مجري واحد .

فمجموع وزن المجاري الثلاثة الداخلة خلال فترة محددة من الزمن يجب أن يساوي مجموع وزن المجري الخارج زائداً الوزن الإضافي لمكتسب للصندوق الناشئ عن تراكم المواد فيه خلال الفترة المذكورة .

ويمكن تطبيق قانون حفظ المادة علي العناصر الكيميائية أيضاً ، حيث يمكن الافتراض بأنه من المستحيل عملياً تحويل عنصر إلي عنصر آخر . فإذا دخلت مثلاً عشرة كيلو جرامات من الكاربون المفاعل ، فيجب أن تخرج عشرة كيلو جرامات من الكاربون من المفاعل أو تتراكم فيه .

ولا يغير شيئاً شكل الاتحاد الكيميائي الذي يطرأ علي الكاربون عند ظروف دخوله أو خروجه المفاعل . وطالما تطبق الموازنة علي عنصر الكاربون أو الهيدروجين أو الأوكسجين ، فالموازنة الكلية يجب أن تطبق ايضاً .

المادة الرابطة :

تسهل الأعمال الرياضية الضرورية غالباً في حسابات اتحاد المواد ، إذا وجدت المادة التي تدخل العملية في مجري واحد فقط

وتخرج منها غير متغيرة في مجري واحد آخر . وتسمي مادة كهذه المادة الرابطة .

ومثل جيد لذلك يحدث في مركز **(Concentrator)** مستمر لمحلول ملحي . فيسيل المحلول الملحي المخفف إلي المركز الذي يتبخر فيه الماء ثم يندفع خارجاً المحلول الملحي المركز .

ويمكن الافتراض في هذه العملية ، بعدم حصول أي تراكم في المركز ، حيث يأتي كل الملح في مجري واحد إلي الجهاز ويخرج بنفس الكمية بمجري آخر . ويمكن أن يؤخذ الملح عندئذ كمادة رابطة في هذه العملية .

ولإيضاح التطبيق المباشر للمادة الرابطة لحسابات موازنة المادة ، لنأخذ الحالة التي يراد فيها حساب كمية الماء المتبخر من 100 كجم من محلول 10% وزناً **NaCL** في الماء لتركيزه إلي محلول 20% وزناً **NaCL** .

فإذا أخذنا كأساس للحل 100 كجم من المحلول الأصلي فيوجد 10 كجم من الملح و90 كجم من الماء فيه قبل التركيز ، ويجب إن يكون هناك في المحلول المركز الباقي 10 كجم من الملح التركيز . ولذا يمكن اعتبار الملح مادة رابطة حيث يدخل جميعه في مجري واحد ويخرج دون تغير في مجري واحد آخر أيضاً .

فإذا فرضنا **X** يمثل كجم من الماء الباقي في المحلول المركز ، $\frac{10}{X+10}$ (100) يجب إن يساوي تركيز الملح في المحلول المركز ،

$$20 = (100)\ \frac{10}{X+10}$$

وبحل المعادلة لإيجاد قيمة **X** ، **X** = 40

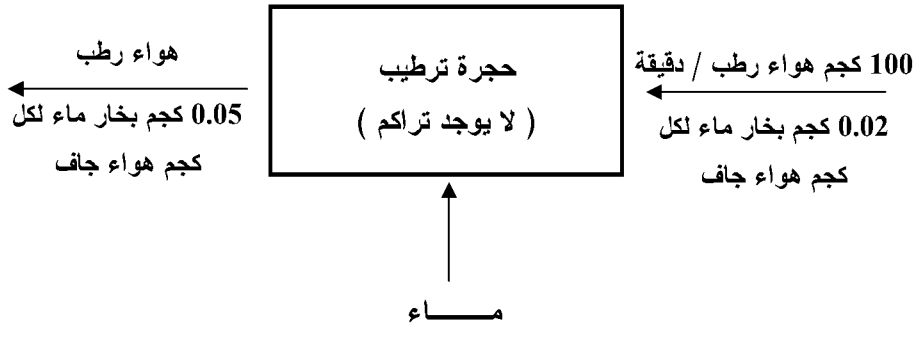
فقبل التركيز ، يوجد 90 كجم من الماء في المحلول لكل 100 كجم من المحلول الأصلي أو لكل 10 كجم من الملح . وبعد التركيز يوجد 40 كجم من الماء في المحلول النهائي لكل 10 كجم من الملح . فكمية الماء المتبخر لكل 100 كجم من المحلول الأصلي يجب لذلك أن تساوي 90−40=50 كجم .

مثـــــال :

تطبيق موازنة المادة المتضمن مادة رابطة في مسائل ترطيب الهواء **(Humidification)** . وجد في عملية مستمرة ، 100 كجم من الهواء الرطب في الدقيقة يحتوي علي 0.02 كجم من بخار الماء لكل كجم من الهواء الجاف . يدخل حجرة ترطيب حيث يضاف فيها بخار الماء إلي الهواء .

ويحتوي الهواء الخارج من الحجرة علي 0.05 كجم بخار ماء لكل كجم من الهواء الجاف والمطلوب حساب كمية الماء المضاف إلي الهواء الرطب الداخل في الدقيقة .

والشكل التالي رسم تخطيطي للعملية .



الحـــــل :

ليكن أساس الحل دقيقة واحدة ، ومعادلة إلي 100 كجم من الهـواء الرطب الداخل إلي الحجرة . كل الهواء الجاف الداخل للحجرة فـي مجـري واحد يجب أن يخرج في مجري الهواء الخارج ، ولذا يمكن اعتبار الهـواء مادة رابطة .

نفرض أن **X** يساوي وزن بخار الماء الداخل للحجرة في الدقيقـة ، فوزن الهواء الجاف الداخل للحجرة يجب أن يساوي 100 – **X** كجم . وحيث أن كجم بخار ماء لكل كجم هواء جاف في المجري الداخل يـساوي 0.02 ، لذا $0.02 = \frac{X}{X-100}$ ، **X** = 1.96 كجم / دقيقة

كجم هواء جاف داخل إلي الحجرة = كجم هواء جاف خـارج مـن الحجرة = 100 – 1.96 = 98.04 كجم / دقيقة

وحيث يوجد 0.05 كجم بخـار المـاء لكـل كجـم هـواء جـاف خارج من الحجرة ، فكجم بخار ماء خـارج مـن الحجـرة فـي الدقيقـة يساوي **(0.05)(98.04) = 4.90** وبما أن الحسابات المتقدمة أنجـزت علـي أساس دقيقة واحدة ، لذلك فكجم الماء المضاف إلي الهواء الأصلي في الدقيقة يساوي كجم بخار الماء الخارج مع الهواء النهائي في الدقيقة ناقـصاً كجـم بخار الماء الداخل مع الهواء الأصلي فـي الدقيقـة ، أو **4.90-1.69 =2.94** كجم من الماء أضيف إلي الهواء في الدقيقة .

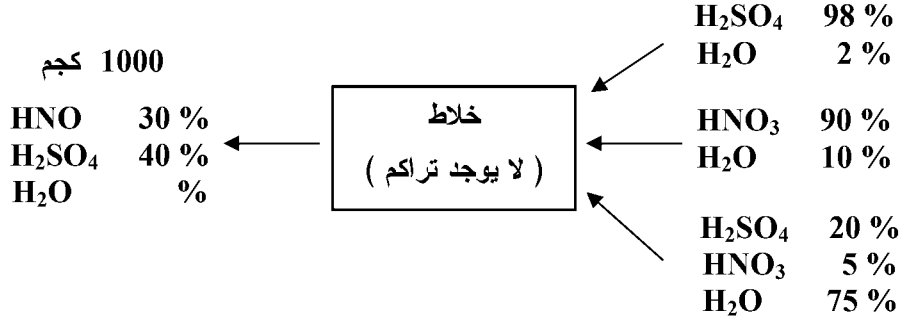
مثـــــال :

عند تطبيق موازنة المادة علي مجار متعددة . يراد تحـضير خلـيط يحتوي علي 30% وزناً حامض النتريك و 40% وزناً حامض الكبريتيك و 30% وزناً ماء بصورة مستمرة وذلك بخلط حـامض الكبريتيـك المركـز

(98% وزناً H_2SO_4 و 2% وزناً H_2O) وحامض النتريك المركـــز (90% وزناً HNO_3 و 10% وزناً H_2O)

وحامض النفايـــة (20% H_2SO_4 و 75% H_2O و 5% HNO_3) . المطلوب حساب الكيلوجرامات الضرورية من حامض الكبريتيـــك المركـــز وحامض النتريك المركز وحامض النفاية لكل 1000 كجم من الخليط النهائي.

والشكل التالي رسم تخطيطي للعملية



الحـــــل :

أساس الحل 1000 كجم من الخليط النهائي .

نفرض **x** = كجم حامض الكبريتيك المركز الضروري و **y** = كجم حـــامض النتريك المركز الضروري و **z** = كجم حامض النفاية الضروري .

موازنة المواد الكلية :

الوزن الداخل = الوزن الخارج

$x + y + z$ = الوزن الداخل

1000 = الوزن الخارج ... (1)

موازنة HNO_3 :

وزن HNO_3 الداخل = **Z 0.05 + Y 0.90**

وزن HNO_3 الخارج = (1000) (0.30)

300 = **Z** 0.05 + **Y** 90 ... (2)

موازنة H_2SO_4 :

وزن H_2SO_4 الداخل = **Z 0.20 + X 0.98**

وزن H_2SO_4 الخارج = (1000) (.040)

400 = Z 0.20 + X 0.98 ... (3)

تمثل المعادلات (1) و (2) و (3) ثلاثة معادلات مستقلة متضمنة ثلاثة مجاهيل ، يمكن حلها لتنتج :

X = 338 كجم حامض الكبريتيك المركز الضروري .

Y = 313 كجم حامض النتريك المركز الضروري .

Z = 349 كجم حامض النفاية الضروري .

1000 كجم مجموع الوزن

ويمكن التأكد من هذه النتائج بتطبيق موازنة الماء للعملية

وزن الماء الداخل=(338)(0.02) + (313)(0.10) + (349)(0.75)=300

وزن الماء الخارج = (1000) (0.30) = 300

وحيث أن وزن الماء الداخل للجهاز يساوي وزن الماء الخارج من الجهاز فموازنة الماء متوفرة والنتائج لذلك صحيحة .

التفاعلات الكيميائية ووحدات المول :

وجد أنه عندما تتضمن العملية تفاعلات كيميائية فالأفضل معاملة موازنات المادة علي أساس حفظ العناصر باستعمال وحدات المول . فإذا احترق 24 كجم من الفحم مثلاً إلي ثاني أكسيد الكاربون وأول اوكسيد الكاربون .

وكانت كمية ثاني اوكسيد الكاربون المتكون 66 كجم كما يشير التحليل ، فيمكن حساب كمية أول أكسيد الكاربون المتكون بموازنة الكاربون .

والكتلة المولية لثاني أوكسيد الكاربون هي 44 ، لذلك يوجد 44/66 = 1.5 كيلو مول من ثاني اوكسيد الكاربون متكون ، وذلك باستعمال وحدات المول . وحيث أن كيلو مول واحد من CO_2 يحتوي علي 12 كجم كاربون و 32 كجم أوكسجين .

فيحتوي 1.5 كيلو مول من CO_2 علي (1.5) (12) = 18 كجم كاربون . 24 كجم من الكاربون يدخل التفاعل و 18 كجم من هذا الكاربون يتحول إلي CO_2 . فبقية الكاربون ، أو 24–18 = 6 كجم يجب أن يكون متحولاً إلي CO .

وبما أن كيلو مول واحد من CO يحتوي 12 كجم كاربون و 16 كجم أوكسجين ، وحيث أن 6 كجم من الكاربون في CO ، فيجب أن يكون 0.5 كيلو مول من CO قد تكون . كيلو مول واحد من CO يزن 28 كجم ، فمجموع وزن CO المتكون (0.5) (28) = 14 كجم .

القوانين الكيميائية والأوزان المكافئة :

يمكن التوصل إلي العلاقة بين أوزان المواد المتفاعلة **(Reactants)** والمواد الناتجة **(Products)** في تفاعل كيميائي من دراسة معادلة التفاعل والكتل المولية للمواد المشمولة .

فتكتب المعادلة بحيث تكون المواد المتفاعلة في الجهة اليسري والمواد الناتجة في الجهة اليمني . والكتل المولية لأي عنصر أو مركب يمكن الحصول عليها من جدول الأوزان الذرية ..

ولتوضيح ذلك ، يمكن أن يؤخذ إنتاج ثاني اوكسيد الكبريت بأكسدة بيرات الحديد **(Pyrites)** كمثل . فالمواد المتفاعلة هي الأوكسجين والبيرات، والمواد الناتجة هي ثاني اوكسيد الكبريت واوكسيد الحديديك . ويمكن كتابة المعادلة الموزونة كما يلي :

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

وعلي ذلك فالصيغة الكيميائية للبيرات يمكن أن تؤخذ FeS_2 ، والكتلة المولية لهذا المركب تساوي الوزن الذري للحديد زائداً ضعف الوزن الذري للكبريت . أو تساوي 55.85+(2) (32.06) = 119.97 ويمكن الحصول علي الكتل المولية للمواد الاخري المشمولة في التفاعل بطريقة مماثلة .

وحسب معادلة التفاعل **4** مولات من FeS_2 تتفاعل مع 11 مول O_2 لتنتج مولين Fe_2O_3 و 8 مولات SO_2 . ويمكن كتابة ذلك بشكل يدل علي الأوزان الموجودة بالاتحاد :

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2FO_2O_3 + 8SO_2$$

(4) (119.97) (11) (32.0) 2(159.70) 8(64.06)

479.88 352.00 319.40 512.48

أي أن 479.88 أجزاء وزنية FeS_2 تتفاعل مع 352.00 أجزاء وزنية أوكسجين لإنتاج 319.40 أجزاء وزنية Fe_2O_3 و 512.48 أجزاء وزنية SO_2 .

وهذه النسب الوزنية يجب أن تسري علي هذا التفاعل بغض النظر عن كمية كل المواد الموجودة . فإذا كان وزن احد المركبات معروفاً ، فمن الميسور حساب الكميات النظرية للمركبات الثلاثة الاخري .

فكمية الأوكسجين الضرورية للتفاعل مع 100 كجم من كبريتيد الحديد تساوي وزن الأوكسجين اللازم لكيلو جرام من كبريتيد الحديد مضروباً بمائة . أو :

$\frac{352.00}{479.88}$ (100) = 73.5 كجم من الأوكسجين اللازم للتفاعل مع 100 كجم من كبريتيد الحديد . وبطريقة مماثلة ، وزن اوكسيد الحديديك الناتج من 100 كجم FeS_2 يكون : $\frac{319.40}{479.88}$ (100) = 66.6 كجم

ووزن ثاني اوكسيد الكبريت الناتج $\frac{512.48}{479.88}$ (100) = 106.9 كجم

ويمكن التأكد من هذه النتائج بتحديد إمكانية إجراء الموازنة الكلية .

مجموع أوزان المواد المتفاعلة = 100 + 73.5 = 173.5 كجم .

مجموع أوزان المواد الناتجة = 66.6 + 106.9 = 173.5 كجم .

وحيث أن وزن المواد الناتجة يساوي وزن المواد المتفاعلة فشرط الموازنة الكلية متوفر والنتائج لذلك صحيحة .

قوانين الغازات :

وعند تطبيق مباديء حسابات نسب اتحاد المواد للغازات ، فالعلاقة بين كتلة المادة ودرجة الحرارة والضغط والحجم مهمة جداً .

وهناك طرق عديدة متوفرة تبين تأثير تبدل واحد أو أكثر من هذه المتغيرات .

والقوانين التي تطبق علي ما يسمي الغازات المثالية (**Idea Gases**) مهمة جداً ، ولو أنها ليست دقيقة ولكنها تعطي نتائج وافية بالغرض للحسابات العادية طالما تكون الغازات المعنية تحت ضغط لا يزيد عن ضغط جوي واحد أو اثنين .

قانون الغاز المثالي :

أدت البحوث التجريبية لعدد كبير من الغازات المختلفة وفي ظروف متغيرة إلي المعادلة التالية ، المشتقة عملياً ، والتي تسمي معادلة الغاز المثالي : **PV = n R T**

حيث **P** = الضغط المطلق كجم / (م) (ثانية) أو نيوتن / م^2 أو باسكال . و **V** = حجم مولات **n** من الغاز . و **n** = عدد المولات من الغاز . و **T** = درجة الحرارة المطلقة ك . و **R** = ثابت الغاز العام .

R = 8.314 (كجم) (م^2) / (ثانية)^2 (مول) (ك)
أو **R** = 8.314 (نيوتن) (م) / (مول) (ك) .

والتعبير عنه بالوحدات الثانوية أكثر شيوعاً ، حيث يستعاض عن نيوتن متر بجول : **R** = 8.314 جول / (مول) (ك) .

ومقياس درجة الحرارة المطلقة يعتمد علي نقطة الصفر المطلقة ، تلك الدرجة التي تتوقف عندها نظرياً حركة الجزيئات . ولقد وجد أن هذه الدرجة تساوي = −273°م ودرجة الحرارة المطلقة بدرجات كلفن = درجة الحرارة بالمقياس المئوي + 273 .

مثـــــال :

احسب الحجم الذي يشغله مولان من الغاز المثالي تحت ضغط 120 كيلو باسكال **Kpa** وعند درجة حرارة 300 ك .

الحـــــل :

$$V = \frac{nRT}{P} \quad \therefore \quad V = \frac{(2)(8.314)(300)}{(120)(1000)} = 0.04157 \text{ م}^3$$

مثـــــال :

إذا كانت درجة حرارة غاز 311 ك وضغطه 96.5 كيلو باسكال ويشغل حجماً مقداره 1.416 م^3 ، فما حجمه إذا تغيرت درجة الحرارة إلي 339 ك والضغط إلي 172.4 كيلو باسكال ؟

الحـــــل :

يمكن التعبير عن الظروف الأولي حسب قانون الغاز المثالي :

$$(96.5)\ 1.416 = \mathbf{(n)\ (R)}\ (311) \qquad \dots (\ 1\ )$$

نفرض أن **V** يمثل الحجم في الظروف الثانية والتي يمكن التعبير عنها :

$$(172.4)\ (\mathbf{V_2}) = \mathbf{(n)\ (R)}\ (339) \qquad \dots (\ 2\ )$$

وحيث لم يضف أو يؤخذ غاز من الجهاز فعدد مولات الغاز يجب إن تكون متساوية في المعادلتين (1) و (2) . كما أن قيمة **R** ثابتة لكلي المعادلتين وذلك لاستعمال نفس الوحدات للكميات المماثلة . وبتقسيم المعادلة (2) علي المعادلة (1) يحذف **n** و **R** وينتج حجم الغاز في الظروف الثانية .

$$\frac{(172.4)(V_2)}{(96.5)(1.416)} = \frac{(n)(R)(339)}{(n)(R)(311)}$$

$$V_2 = \frac{(1.416)(96.5)(339)}{(172.4)(311)} = 0.864 \text{ م}^3$$

قانـــــون دالتـــــون : Dalton's Law :

يعرف الضغط الجزئي لكل من الغازات المكونة لخليط غازي بأنـــه الضغط الذي يسلطه الغاز المكون لو وجد لوحده في نفس حجم وعند نفـــس درجة حرارة الخليط الغازي .

وينص قانون دالتون علي أن الضغط الكلي لخلـــيط مـــن الغـــازات المثالية يساوي حاصل جمع الضغوط الجزئية للغازات المكونة إلـــي يتـــألف منها الخليط ، أي أن : $P = Pa + Pb + Pc + ...$

حيث : P الضغط الكلي و Pc , Pb , Pa وغيـــر ذلـــك الـــضغوط الجزئية لكل من الغازات المكونة .

ونتيجة طبيعية مهمة جداً لقانون دالتون تنص علي إن نسبة الجـــزء المولي Mole Fraction لغاز مكون في خليط من الغازات المثالية يـــساوي الضغط الجزئي لهذا المكون مقسوماً علي الضغط الكلي .

$$Xa = \frac{na}{na + nb + nc + ...} = \frac{Pa}{P}$$

ويمكن البرهنة علي ذلك باستعمال قانون الغاز المثالي بالاقتران مع قانون دالتون ، لذا فللغاز المثالي :

(1) Pav = na RT

(2) (Pa + Pb + …) V = PV = (na + nb + ..) RT

وبقسمة المعادلة (1) علي المعادلة (2) :

$$\frac{Pa}{P} = \frac{na}{na + nb + nc + ...} = Xa$$

قانـــــون الحجـــــوم :

يعرف حجم الغاز النقي في خليط من الغازات بأنه الحجم الذي يشغله ذلك الغاز لو وجد لوحده في نفس درجة حرارة وضغط الخلـــيط الغـــازي . وينص قانون الحجوم علي أن الحجم الكلي الذي يشغله خليط غازي يـــساوي حاصل جمع حجوم الغازات النقية ، أو :

$$V = Va + Vb + Vc + \ldots$$

حيث V = الحجم الكلي و va , vb , vc الخ ... حجـــوم الغـــازات النقية التي يتألف منها الخليط .

وتنص نتيجة طبيعية لقانون الحجوم علي أن نسبة الجزء المولي لغاز في خليط من الغازات المثالية ، تساوي حجم الغاز النقي مقسوماً علي الحجم الكلي للخليط ، أو :

$$Xa = \frac{va}{V}$$

ويمكن إثبات ذلك بنفس الأسلوب الذي اتبع لإثبات قانون دالتون . بما أن النسبة المئوية للمول تساوي نسبة الجزء المولي مضروباً بمائة . والنسبة المئوية للحجم تساوي نسبة الجزء الحجمي مضروباً بمائة .

ولذا يمكن القول بأن النسبة المئوية للحجم لغاز في خليط من الغازات المثالية تساوي دائماً نسبته المئوية المولية في الخليط . وتستعمل هذه الحقيقة بصورة واسعة في حسابات نسب اتحاد المواد لتسهيل الحسابات المعتمدة علي تحاليل النسب المئوية للحجم في خليط غازي .

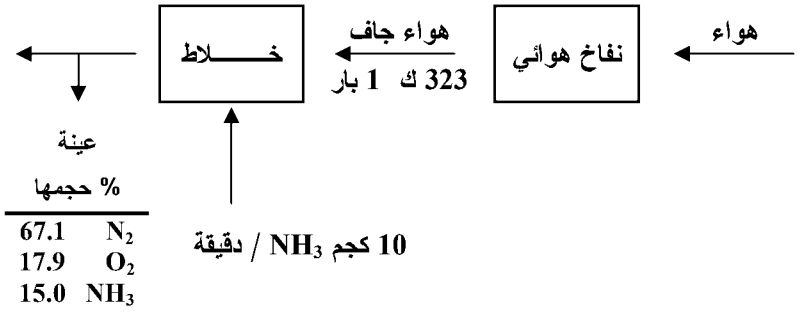
مثـــــال :

يدفع نفاخ **(Blower)** هواء جاف بدرجة حرارة تساوي 323 كلفـن وضغط يساوي بار واحد ، ثم يـضاف إلـي الهـواء المـدفوع 10 كجـم من الامونيا في الدقيقة . وعند تحليل عينة من الخليط الغـازي تبـين انـه يتكون من : NH_3 %15.0 , O_2 %17.9 , N_2 %67.1

حجمـاً والمطلـوب حـساب معـدل سـرعة الهـواء المـدفوع بالنفاخ كمتـر مكعـب فـي الثانيـة . يمكـن اعتبـار تركيـب الهـواء الجاف NH_2 %79 , O_2 %21 .

الحـــــل :

الشكل التالي يبين رسماً تخطيطاً للعملية :



عدد كيلو مول NH_3 في الخلـيط الغـازي = $\frac{10}{17}$ = 0.59 كيلـو مول . 0.59 كيلو مول = 15% حجماً من الخليط الغـازي = 15% مـولاً من الخليط الغازي .

نفرض x = مجموع الكيلومولات من NH_3 , N_2 , O_2 في الخليط .

$0.59 = x\ 0.15$ ، $x = 3.93$

عدد الكيلو مولات للأوكسجين والنتـــروجين فـــي خلـــيط الامونيـــا والهواء يساوي عدد الكيلو مولات للأوكـــسجين والنتـــروجين فـــي الهـــواء المدفوع بالنفاخ = 3.93 – 0.59 = 3.34 كيلو مول من الهواء يدفعه النفاخ علي أساس دقيقة واحدة

معدل سرعة الهواء باستعمال قانون الغاز المثالي $\mathbf{V = \frac{nRT}{P}}$

$\mathbf{n = 3.34}$ كيلو مول = (3.34) (1000) مول

$\mathbf{V = \frac{(1000)(3.314)(8.314)(323)}{100.000}}$ = 89.693 م^3/ دقيقة

مثـــــال :

المطلوب حساب معدل الكتلة المولية والكثافة للهواء الجـــاف عنـــد درجة حرارة 294.4 كلفن وضغط 0.973 بار ، مـــع فـــرض أن الهـــواء الجاف يحتوي علي $\mathbf{O_2}$ بنسبة 21 % و $\mathbf{N_2}$ بنسبة 79% حجماً .

الحـــــل :

أساس الحل : كيلو مول واحد من الهواء الجاف

المكون	% حجما	نسبة الجزء المولي	الكتلة المولية	كيلو جرام في كيلو مول من الهواء الجاف
O_2	21.0	0.21	32.0	6.72 = (32) (0.21)
N_2	79.0	0.79	28.0	$\frac{22.12}{28.84}$ = (28) (0.79)
المجموع				

كيلو مول واحد من الهواء يزن 28.8 كجم ، لذلك فمعـــدل الكتلـــة المولية للهواء هو 28.48

حجم كيلو مول واحد من الهواء عند درجة 294.4 كلفـــن وضـــغط 0.973 بار هو $\mathbf{V = \frac{nRT}{P}}$

$\mathbf{V = \frac{(1)(1000)(8.314)(294.4)}{(0.973)(100.000)}}$ = 25.156 م^3

كثافة الهواء الجاف عند 294.4 كلفن و 0.973 بار هي $\frac{28.84}{25.156}$ = 1.1464 كجم / م^3

مثـــال :

يتفكك N_2O_4 جزئياً في الحالة الغازية حسب المعادلة التالية : $N_2O_4 = 2NO_2$ فإذا وجد 24.0 جم من خليط غازي محتوياً علي N_2O_4 و NO_2 يشغل حجماً مقداره 15.100 سم^3 عند درجة حرارة 363 كلفن وضغط 0.973 بار . المطلوب حساب النسبة المئوية لتفكك N_2O_4 إلي NO_2

الحـــل :

أساس الحل : **24.0** جم N_2O_4 قبل التفكك . والكتلة المولية لغاز N_2O_4 = 92 مول من N_2O_4 موجود قبل التفكك = $\frac{24.0}{92}$ = 0.261

نفرض أن **X** = عدد مولات N_2O_4 التي تفككت . وحيث أن مولين من NO_2 تتكون لكل مول واحدة N_2O_4 تتفكك **X2** = عدد مولات NO_2 متكونة .

وعدد المولات النهائية في الغاز = عدد مولات N_2O_4 + عدد مولات NO_2 = **X2 + (0.61 – X)**

وباستعمال قانون الغاز المثالي ، العدد النهائي لمولات الغاز هي : $n = \frac{PV}{RT}$

$$= \frac{(0.973)(100,000)(15,1000)}{(8.314)(363)(1,000,000)} = 0.487 \text{ مول}$$

لذلك ، $0.487 = X\,2 + (\,0.261 - X\,)$ $\quad\therefore\quad 0.226 = X$

النسبة المئوية لتفكك N_2O_4 هي $\frac{0.226}{0.261}$ (100) = 86.7%

موازنـــــة الطاقـــــة :

ينص قانون حفظ الطاقة على أن الطاقـــة لا تفنـــى ولا تـــستحدث ، ومجموع كمية الطاقة الداخلة لجهاز معين يجب أن تساوي الطاقة الخارجـــة زائداً أي طاقة متراكمة في الجهاز . ويسمى التعبير الرياضي لهذا القـــانون موازنة الطاقة .

ويوجد نوعان أساسيان للطاقة هما الطاقة الكامنة والطاقة الحركية . والطاقة الكامنة تشير إلى طاقة الجسم أو المادة الناتجة عن موضع ذلك الجسم أو المادة نسبة إلى مادة أخرى .

مثلاً قطعة فحم تحتوي على طاقة كامنة معينة عندما توضـــع عنـــد مسافة ثابتة من سطح الأرض وذلك لقدرتها على السقوط والارتطام بـــسطح الأرض بعزم يعتمد على كتلتها وسرعتها . وتشير الطاقة الحركية إلى الطاقة الناشئة عن الحركة . فالرصاصة بعد انطلاقها يكون لها طاقة حركية ناشـــئة عن حركتها .

وانسياب الحرارة من جسم إلى آخر يمكن اعتباره طاقة فـــي حالـــة انتقال – (**Energy in Transition**) فعندما تنساب الحرارة مـــن الجـــسم الحار إلى الجسم البارد تزداد الطاقة الداخلية للجسم البارد على حساب الطاقة الداخلية للجسم الذي انتقلت منه الحرارة .

والشغل نوع آخر من الطاقة في حالـــة انتقـــال . ويعـــرف الـــشغل بالطاقة المنتقلة بفعل قوة ميكانيكية متحركة تحت ضوابط معينة خلال مسافة ملموسة . ولا يمكن خزن الشغل كشغل ، ولكن القدرة لعمـــل شـــغل يمكـــن خزنها كطاقة كامنة أو طاقة حركية أو طاقة داخلية .

السعة الحرارية والحرارة النوعية :

يتطلب غالباً في أكثر الأعمال الكيميائية ذات العلاقة بالحرارة حساب كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جسم معين قيمة معينة . ويمكن حساب ذلك باستعمال السعة الحرارية أو الحرارة النوعية .

وتعرف السعة الحرارية بكمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كمية معينة من المادة درجة حرارية واحدة . والحرارة النوعية لجسم معين هي نسبة السعة الحرارية لذلك الجسم إلى السعة الحرارية لوزن مساو له من الماء في درجة حرارة 288.13 كلفن .

فإذا كانت الحرارة النوعية لمادة ما تساوي 2.3 مثلاً فمعناها أنه يتطلب : 4.184×2.3 كيلو جول لرفع درجة حرارة كجم من تلك المادة درجة كلفن واحدة .

ويمكن التعبير عن السعة الحرارية للمادة على أساس الوزن أو الكتلة المولية ، فالسعة الحرارية المولية للماء عند درجة حرارة 288.13 كلفن تساوي 75.3 جول / (مول) (ك) ، كما يمكن التعبير عن السعة الحرارية للماء 4.184 جول / (جم) (ك) .

متوسط السعة الحرارية للغازات :

يتطلب حساب كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة غاز ما من درجة حرارة إلى أخرى . وحيث أن السعة الحرارية للغازات تتغير مع درجة الحرارة ، لذا فمعرفة متوسط السعة الحرارية لغاز ما على مدى درجات الحرارة المشمولة أمر مرغوب فيه جداً .

فإذا كان متوسط السعة الحرارية معروف فمن السهولة حساب الحرارة الكلية بضرب متوسط السعة الحرارية بتغير درجة الحرارة وبعدد المولات أو الكيلومولات للغاز .

ومن الممكن حساب السعة الحرارية للغازات عند أي درجة حرارة من معادلات من النوع : $C_p = a + bT + cT^2$ حيث : C_P = السعة الحرارية عند ضغط ثابت ودرجة حرارة مطلقة **T** أما **a** و **b** و **c** ثوابت تجريبية (**Empirical Constants**) لكل غاز . ويمكن الحصول على معدل السعة الحرارية لمدى درجات حرارة معينة .

كما أن اعتبار متوسط السعة الحرارية للغازات الشائعة ، كالهواء والأوكسجين والنتروجين والهيدروجين وأول أوكسيد الكاربون وبخار الماء وثاني أوكسيد الكاربون . على أنها السعة الحرارية عند معدل الدرجة الحرارية المطلقة خلال التسخين يتضمن إدخال خطأ ضئيل فقط .

وبوجه عام يمكن افتراض عدم تأثر السعة الحرارية للغازات الشائعة بالضغط إذا كانت درجات الحرارة أعلى من 273 كلفن والضغط اقل من 5 بار .

وتسهل حسابات المحتويات الحرارية للغازات باستعمال جداول أو مخططات تبين متوسط السعة الحرارية أو محتوي الحرارة المحسوسة (**Sensible Heat**) بالنسبة إلى درجة حرارة مرجعية ملائمة .

وتجري معظم حسابات نسب اتحاد المواد بظروف يكون الضغط عندها ثابت . غير انه إذا سخن الغاز عند حجم ثابت فالحرارة المتطلبة لرفع درجات حرارة معينة تكون اقل عما هو ضروري عند ضغط ثابت .

وهذا لعدم تطلب أي طاقة لشغل التمدد **(Work of Expansion)** ، ولقد وجد أن السعة الحرارية المولية للغازات المثالية عند حجم ثابت تساوي السعة الحرارية المولية عند ضغط ثابت ناقصاً الثابت العام للغاز المثالي **R** في وحدات منسجمة : $C_v = C_p - R$

ولذلك إذا كانت السعة الحرارية المولية لثاني أوكسيد الكاربون عند ضغط ثابت = 38.70 جول / (مول) (ك) فالسعة الحرارية لهذا الغاز عند حجم ثابت تساوي : 38.70 – 8.314 = 30.386 جول / (مول) (ك)

ووحدة **R** يجب أن تكون نفس وحدات السعة الحرارية ، فوحدة **R** في المثال أعلاه تساوي 8.314 جول / (مول) (ك) .

مثـــــال :

المطلوب حساب كمية الحرارة اللازمة لتسخين 10 مولات CO_2 من 373 إلي 773 ك عند ضغط ثابت مقداره بار واحد .

الحـــل :

إن قيم السعات الحرارية هي عند ضغط ثابت مقداره 1.013 بار ، وسوف تطبق هذه القيم نفسها عند ضغط ثابت مقداره بار واحد . ووجد أن قيمة السعة الحرارية لثاني اوكسيد الكاربون بين 273 و 373° ك هي 38.166 جول / (مول) (ك) .

وبفرض المحتوي الحراري يساوي صفر عند 273 ك ، فيكون المحتوي الحراري لـ 10 مولات لثاني اوكسيد الكاربون عند 373 ك :

(38.166) (10) (373–273) = 38.166 جول

إذن متوسط السعة الحرارية لثاني اوكسيد الكاربون بين 273 و 773 ك يساوي 44.685 ومجموع المحتوي الحراري للغاز عند 773 ك :

(44.685) (10) (273 – 773) = 223.425 جول

فمجموع الحرارة المضافة لرفع درجة حرارة الغاز من 373 و 773 ك هي الفرق بين المحتوي الحراري عند 373 ك والمحتوي الحراري عند 773 ك :

223.425 – 38.166 = 185.259 جول / 10 مولات CO_2

حـــرارة التفاعـــل :

وجد أن التفاعلات الكيميائية يصاحبها انبعاث أو امتصاص حرارة عند حدوثها. ويعبر دائماً عن حرارة التفاعل بوحدات المول في موازنات الطاقة عند حسابات نسب اتحاد المواد ، وذلك حتي يمكن تطبيقها مباشرة في معادلة التفاعل .

فإذا تفاعل مثلاً مول واحد من **CaO** عند درجة حرارة 291 ك مع مول واحد من CO_2 عند درجة حرارة 291 ك لإنتاج مول واحد من $CaCO_3$ عند درجة حرارة 291 ك ، فالحرارة المنبعثة تساوي 182.422 جول . ويمكن التعبير عن ذلك :

$$CaO + CO_2 = CaCO_3 + 182.422 \text{ جول}$$

ولو انعكس هذا التفاعل لوجب تزويد وسط التفاعل بحرارة قيمتها 182.422 جول قبل أن يتحلل مول واحد من $CaCO_3$ عند درجة 291 ك إلي مول واحد من **CaO** ومول واحد من CO_2 كلاهما عند درجة 291 ك .

لذا يمكن تعريف حرارة التفاعل ، بصورة عامة ، علي أنها كمية الحرارة المنبعثة أو الممتصة عند حدوث التفاعل مع

اعتبار المواد المتفاعلة والناتجة في حالتها العادية عند درجة 291 ك وضغط بار واحد .

ونجد أن القيم الحرارية للتفاعل مع محتوي الحرارة المحسوسة للمواد الداخلة إلي الجهاز والخارجة منه ، تشكل أساس معظم موازنات الطاقة في حسابات نسب اتحاد المواد . ولتسهيل هذه الحسابات ، تختار دائماً درجة حرارة ملائمة يفرض عندها المحتوي الحراري مساوياً لصفر .

مثـــال :

يحترق 100 كجم من الكاربون النقي إلي CO_2 مع الكمية الضرورية نظرياً من الهواء الجاف (79% N_2 و 21% O_2) لتزويد الأوكسجين اللازم للاحتراق . يدخل الكاربون والهواء إلي الحارق **(Bruner)** عند درجة حرارة 291 ك ، وتخرج الغازات الناتجة عند درجة حرارة 2273 ك ، كما يعمل الحارق عند ضغط ثابت مقداره بار واحد . المطلوب حساب كمية الحرارة المنبعثة .

الحـــل :

أساس الحل : 100 كجم من الكاربون النقي عند درجة حرارة 291 ك والتي عندها يعتبر مستوي الطاقة يساوي صفر .

التفاعل الكامل : $C + O_2 = CO_2 +$ 393.654 كيلو جول

الحسابات المبدئية : كيلو مول كاربون = $\frac{100}{12}$ = 8.34

كيلو مول O_2 يتطلب من الهواء = 8.34

كيلو مول هواء يتطلب = $\frac{(100)(8.34)}{21}$ = 39.7

كيلو مول CO_2 في الغاز الناتج = 8.34

كيلو مول N_2 في الغاز الناتج = (39.7) (0.79) = 31.36

موازنة الطاقة الحرارية : الطاقة الحرارية الداخلة

الحرارة المحسوسة في الهواء = O (الهواء يدخل عند مستوي الصفر للطاقة)

الحرارة المحسوسة في الكاربون = O (الكاربون يدخل عند مستوي الصفر للطاقة)

حرارة التفاعل = (8.34) (393.654) = 3.283.083 كيلو جول

مجموع الطاقة الحرارية الداخلة = 3.283.083 كيلو جول

الطاقة الحرارية الخارجة = متوسط السعة الحرارية المولية لـ CO_2 عند ضغط ثابت بين 291 و 2273 ك = 54.52 كيلو جول / (كيلو مول) (ك) .

متوسط السعة الحرارية لـ N_2 عند ضغط ثابت بين 291 و 2273 ك = 33.43 كيلو جول / (كيلو مول) (ك) .

مجموع الحرارة المحسوسة الخارجة في الغازات :

(8.34) (54.52) (291−2273) + (31.36) (33.43) (291−2273)

= 901.209 + 2.077.859 = 2.979.068 كيلو جول

مجموع الطاقة الحرارية الخارجة = 2.979.068 + الحرارة المنبعثة

الموازنة الكلية للطاقة الحرارية .

مجموع الطاقة الحرارية الداخلة = مجموع الطاقة الحرارية الخارجة

الحرارة المنبعثة = 3.283.083 – 2.979.069 = 304.014 كيلو جول .

الوقـــود والاحتـــراق :

إن تطبيق مباديء حسابات نسب اتحاد المواد علي المسائل المتضمنة الوقود والاحتراق من الأهمية بمكان في مجال الصناعات الحديثة . ولقد طورت طرق معينة لحساب النتائج بسهولة وبسرعة دون الحاجة إلي أجهزة معقدة وباهضة التكاليف للحصول علي تلك النتائج .

أصنـاف الوقـــود :

يصنف الوقود من حيث طور المادة إلي ثلاثة أصناف رئيسية : الصلبة والسائلة والغازية . ومعالجة المسائل المتضمنة هذه الأصناف المختلفة متشابهة في حسابات نسب اتحاد المواد ولذا ، فطور الوقود ليس مهماً جداً في دراسة الطرق المختلفة للاستفادة من المعلومات المتوفرة ذات العلاقة .

القيمـــة الحراريـــة :

إن من أهم صفات الوقود قيمته الحرارية . وتمثل القيمة الحرارية كمية الحرارة المنبعثة عن احتراق كامل لكمية معينة من الوقود والمواد الرئيسية الناتجة عن الاحتراق الكامل للوقود هي ثاني اوكسيد الكاربون والماء .

ويتكون ثاني اوكسيد الكاربون من تأكسد الكاربون في الوقود ، كما يتكون الماء من تأكسد الهيدروجين في الوقود زائداً الماء الموجود في الوقود في الأصل . ونظراً لوجود كميات متفاوتة من الماء في أنواع الوقود المختلفة ، فهناك طريقتان شائعتان للتعبير عن القيمة الحرارية .

القيمة الحرارية الإجمالية **(Gross Heating value)** وتعرف بكمية الحرارة المنبعثة عن الاحتراق الكامل لوحدة وزن من الوقود تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة معينة ، مثل 291 ك .

وعندما يتكثف جميع الماء الموجود في الأصل والماء المتكون خلال التفاعل إلي ماء سائل عند هذه الدرجة الحرارية (وهي 291 ك) . والقيمة الحرارية الصافية **(Net Heating value)** وتعرف بكمية الحرارة المنبعثة من الاحتراق الكامل لوحدة وزن من الوقود تحت ضغط ثابت عند درجة حرارة معينة .

ويكون ذلك مثل 291 ك ، عندما تكون كل النواتج بضمنها الماء في الحالة الغازية عند هذه الدرجة الحرارية 291 ك) .

والقيمة الحرارية الإجمالية اكبر من القيمة الحرارية الصافية بمقدار حرارة التبخر الكامنة **(Latent Heating of Vaporization)** لجميع الماء الموجود في الأصل في الوقود والماء المتكون خلال احتراق الهيدروجين .

الهـــواء الزائـــد : Excess Air

الهواء هو مصدر الأوكسجين اللازم للتأكسد في أكثر عمليات الاحتراق . ومن الممارسة الشائعة إدخال أوكسجين أو هواء أكثر مما يتطلب فعلياً للتأكد من توفر كمية كافية من الأوكسجين ، وهذا يعني أن بعض الأوكسجين الزائد يخرج ضمن الغازات الناتجة دون تغير .

ويعرف الهواء الزائد بكمية الهواء المزودة الزائدة عن تلك الكمية الضرورية نظرياً للتأكسد الكامل للمواد القابلة للاحتراق في الوقود . والنسبة المئوية للهواء الزائد يساوي 100 مضروباً بنسبة كمية الهواء الزائد إلي كمية الهواء المطلوبة نظرياً .

وتوجد عدة طرق للتعبير عن النسبة المئوية للهواء الزائد كما يلي :

$$\text{النسبة المئوية للهواء الزائد} = \frac{\text{الهواء الزائد}}{\text{الهواء الضروري نظرياً}} \times 100$$

$$\text{النسبة المئوية للهواء الزائد} = \frac{\text{مجموع الهواء} - \text{الهواء الضروري نظرياً}}{\text{الهواء الضروري نظرياً}}$$

$$\text{النسبة المئوية للهواء الزائد} = \frac{\text{الهواء الزائد}}{\text{مجموع الهواء} - \text{الهواء الزائد}} \times 100$$

مثـــــال :

في عملية احتراق 100 كجم من الفحم يحتوي علـــي 80% وزنـــا كاربون و10% وزنا هيدروجين و10% وزنا رماد ينـــتج غـــاز يحتـــوي علي 60 كيلو مول نتروجين إضـــافة إلـــي **CO** و CO_2 و O_2 و H_2O . المطلوب حساب النسبة المئوية للهواء الزائد .

الحـــــل :

كمية الهواء الضرورية نظرياً هي الكمية اللازمة لإحراق 80 كجـــم كاربون إلي ثاني اوكسيد الكاربون زائداً الكمية اللازمة لإحراق 10 كجم من الهيدروجين إلي ماء .

$$C + O_2 = CO_2 \qquad , \qquad H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$$

كيلو مول من الأوكسجين الضروري نظرياً من الهواء

$$= \frac{(1)(80)}{12} + \frac{(1)(10)}{(2.02)(2)} = 9.14 \text{ كيلو مول } O_2$$

علي أساس 100 كجم من الفحم ، يوجد 60 كيلو مول نتروجين في الغاز الناتج . وحيث يمكن اعتبار النتروجين كمادة رابطة ، 60 كيلو مـــول

من النتروجين يجب أن تجهز مع الهواء المزود الأصلي ، أو مجموع الكيلو مولات للهواء المجهز فعلياً :

$$= \frac{(100)(60)}{(79)} = 76.0 \text{ كيلو مول}$$

$$\text{النسبة المئوية للهواء الزائد} = \frac{\text{مجموع الهواء} - \text{الهواء الضروري نظرياً}}{\text{الهواء الضروري نظرياً}} \quad (100)$$

$$= \frac{(43.5 - 76.0)}{43.5} = 74.7 \%$$

ولا يؤثر عدم تأكسد بعض الكاربون في الفحم بصورة كاملة علي حساب النسبة المئوية للهواء الزائد في أي حال .

الوقود السائلة والغازية :

تتألف الوقود السائلة أساساً من الكاربون والهيدروجين في شكل هيدروكربونات مختلفة . وبعض المكونات الشائعة للوقود الغازية هي الميثان والايثان والبروبان وأول أوكسيد الكاربون والهيدروجين والنتروجين وثاني أوكسيد الكاربون .

ويستحصل علي اوكسيد الكالسيوم بتسخين كاربونات الكالسيوم في فرن الجير (**Lime Klin**) فيشحن الفرن بحجر الكلس الذي يحتوي علي كاربونات الكالسيوم وتزود الحرارة اللازمة بإحراق وقود صلبة أو سائلة .

ويطلق علي عدد الكيلوجرامات من اوكسيد الكالسيوم الناتجة لكل كيلو جرام واحد من الوقود المجهز بنسبة الوقود **(Fuel Ratio)** ويمكن حساب نسبة الوقود هذه من تحاليل الوقود والغازات الناتجة .

مثـــــال :

حجر الكلس يحتوي علي $CaCO_3$ ومادة خاملة تحرق مع فحم الكوك الذي يحتوي علي 80% وزنا كربون و 20% وزنا رماده وتركيب الغازات الناتجة حجماً هــو 25% CO_2 و 5% O_2 و 70% N_2 فــإذا نحلــل كــل كاربونات الكالسيوم إلي CaO و CO_2 واحترق كل الكربون في الكوك إلي CO_2 . فالمطلوب حساب نسبة الوقود .

الحـــــل :

يوجد 25 كيلو مول CO_2 في الغاز الناتج

= 25 كيلو مول كربون = 25 كيلو مول أوكسجين .

مجموع كيلو مولات أوكسجين في الغازات الناتجة .

= 25 +5 = 30 كيلو مول .

عدد كيلو مولات الأوكسجين المجهز من الهواء علي أساس النتروجين فــي الغازات الناتجة = $\frac{(20)(70)}{(79)}$ = 18.6

الفرق بين عدد كيلو مولات الأوكسجين الموجــودة فــي الغــازات وعدد كيلومولات الأوكسجين المجهزة من الهــواء يجــب أن تكــون فــي تركيب CO_2 الناتج من تحلل $CaCO_3$ لذلك فعدد كيلو مولات الأوكــسجين في CO_2 الناتج من تحلل $CaCO$ = 30.0−18.6=11.4

لكل مول واحد من الأوكسجين في CO_2 الناتج من التفاعل

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

يتكون مول واحد CO_2 ومول واحد **CaO** . لذلك فمجموع كيلومولات اوكسيد الكالسيوم المتكون = 11.4 كيلو مول .

(11.4) (56) = 638 كجم **CaO** متكون

وحيث يوجد 25 كيلو مول CO_2 في الغاز الناتج ، 11.4 مول ناتج عن تحلل $CaCO_3$ ، أو 25.0 – 11.4 = 13.6 كيلو مول CO_2 ناتج عن احتراق الكوك . وهذا يعني :

(13.6)(12) = 163 كيلو جرام كربون مجهز من الكوك لكل 100 كيلو مول من الغاز الناتج . ويوجد 100 كجم من الكوك في الأصل لكل 80 كجم من الكربون في الكوك ، لذلك فمجموع الكيلوجرامات من الكوك المجهز = $\frac{(100)}{80}$ = 204 كجم

نسبة الوقود = $\frac{\text{كجم CaO تكون}}{\text{كجم وقود استعمل}} = \frac{638}{204} = 3.13$

" الأسئلـــــة "

1- ورق رطب يحتوي علي 20% وزنا ماء يدخل إلي مجفـف (**Drier**) في عملية مستمرة . ويخرج الورق من المجفف محتوياً علي 2% وزنا ماء . احسب وزن الماء المزال من الورق لكل 100 كجم من الـورق الرطب الأصلي .

2- 100 كجم من هواء رطب يحتوي علي 0.1 كجم بخار ماء لكل كجـم هواء جاف خلط مع 50 كجم من هواء رطب آخر يحتوي علي 0.02 كجم بخار ماء لكل كجم هواء جاف ، احسب كيلوجرامات بخار المـاء لكل كجم من الهواء الجاف في الخليط النهائي .

3- 20 كجم من الكاربون النقي حرق مع هواء ليعطي ناتج غازي يحتوي علي 16 وزنا CO_2 و 4% وزنا **CO** . احسب وزن CO_2 المتكون .

4- افـرض أن التفاعـل $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2NaOH$ يصل حد الاكتمال ، احسب ما يلي :

(أ) كجم $Ca(OH)_2$ ليتفاعل مع 100 كجم Na_2CO_3

(ب) كجم $CaCO_3$ ينتج من 100 كجم Na_2CO_3

(جـ) كجم $Ca(OH)_2$ ضروري لإنتاج 100 جم **NaOH**

(د) كجم Na_2CO_3 ضروري لإنتاج 400 جم $CaCO_3$

5- احسب حجم 4 كجم من الهيدروجين كمتر مكعب

(أ) عند درجة حرارة 273 ك وضغط بار واحد .

(ب) عند درجة حرارة 293 ك وضغط 97.360 باسكال .

(جـ) عند درجة حرارة 300 ك وضغط 99.500 باسكال .

6- احسب وزن بخار الماء لكل كيلو جرام من الهواء الجاف في خليط من الهواء – بخار ماء عند ضغط كلي يساوي 98.680 باسكال عندما يكون الضغط الجزئي لبخار الماء في الخليط يساوي 5260 باسكال .

7- احسب الكثافة كجم / م^3 عند درجة حرارة 273 ك وضغط بار واحد لغاز يتكون من 25 % حجما CO_2 و 10% حجماً **CO** و 5% حجماً O_2 و 60% حجماً N_2 .

8- ما مقدار الكثافة كجم / م^3 لخليط غازي يتكون من الهواء وبخار الماء إذا كان الضغط الجزئي لبخار الماء = 26300 باسكال ، والضغط الكلي = 97.370 باسكال ودرجة الحرارة = 343 ك .

9- 4230 جول من الحرارة أضيفت إلي 22.4 دسم^3 من غاز مثالي عند ضغط ثابت مقداره بار واحد ، وعند درجة حرارة مقدارها 273 ك . ما هي درجة الحرارة النهائية لهذا الغاز إذا كان متوسط السعة الحرارية عند ضغط ثابت وعلي مدي درجات الحرارة المشمولة يساوي 30.12 جول / (مول) (ك) .

10- مول من غاز يحتوي علي 30% حجماً **CO** و 60% حجماً N_2 و 10 حجماً O_2 ، عند درجة حرارة 373 ك وضغط بار واحد ، سخن من 373 ك إلي 773 ك مع بقاء الضغط ثابت . احسب كمية الحرارة المضافة إلي هذا الغاز ككيلو جول .

11- كجم واحد من الكاربون النقي (جرافيت) عند درجة حرارة 291 ك أكسد إلي **CO** نقي عند درجة حرارة 2273 ك وقد زودت الكمية الضرورية نظرياً من الأوكسجين النقي عند 291 ك . احسب كمية الحرارة المنبعثة ككيلو جول .

12- تأكسد NH_3 إلي **NO** بواسطة محفز بلاتيني ودرجة حـرارة عاليـة حسب المعادلة الآتية :

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

احسب كم كجم من الأوكسجين يجب أن يزود لإنتاج 20 كجم من **NO** باستعمال 35% هواء زائد ؟ افرض التفاعل التأكسدي أعلاه يصل حد الاكتمال .

13- 50 كجم من محلول **NaCl** (H_2O%60 , NaCl %40) و 40 كجم محلول الفضلات (NaCl 10% و5% سكر و H_2O%80) مزجـت سوية وسخنت . بعض الماء فقد بالتبخر . فإذا كان الخلـيط النهـائي يحتوي علي 15% **NaCL** ما هي النسبة المئوية للماء المتبخر إلـي مجموع الماء الداخل للمزيج ؟ (كل النسب علي أساس الوزن) .

14- 100 كجم من حجر الكلس يحتوي علي 80% $CaCO_3$ و 20% مادة خاملة ، حرق مع 100كجم من الفحم النقـي واسـتعمل 21% هـواء زائد . فإذا تحلـل كـل كاربونـات الكالـسيوم إلـي **CaO** و CO_2 وتحول كل الفحم إلـي CO_2 . احـسب التركيـب الحجمـي لخلـيط الغازات الناتجة .