الملاحـــــــق

الملحـــــق (١)

الجــزء (أ) :

بعض التكاملات الشائعة :

$$\int_{O}^{\infty} x^{n}\ e^{-Ax2}\ dx = I_{n}$$

n	0	1	2	3	4	5	6
I_n	$\frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{A}\right)^{1/2}$	$\frac{1}{2A}$	$\frac{1}{4}\left(\frac{\pi}{A^{3}}\right)^{1/2}$	$\frac{1}{2A^{2}}$	$\frac{3}{8}\left(\frac{\pi}{A^{5}}\right)^{1/2}$	$\frac{1}{A^{3}}$	$\frac{15}{16}\left(\frac{\pi}{A^{7}}\right)^{1/2}$

$$\int_{\infty}^{\infty} x^{n}\ e^{-Ax2}\ dx = \frac{n-1}{2A}\int_{O}^{\infty} x^{n-2}\ e^{-Ax2}\ dx$$

$$\int \frac{xdx}{A + Bx} = \frac{X}{B} - \frac{A}{B^{2}}\ /n\ (A + Bx)$$

$$\int \frac{dx}{x\,(A + Bx)} = -\ \frac{1}{A}\ /n\ \frac{A + Bx}{x}$$

الجزء (ب) :

معادلة ماكسويل – بولتزمان لتوزيع السرعة الجزيئية :

نرمز لمركبات السرع الجزيئية **(u) molecular velocity** الثلاثة بـــــالرموز **x** و **y ,z** . وهـــــذه تـــــرتبط بـــــالانطلاق **speed (c)** بالعلاقة التالية :

$$c^{2} = x^{2} + v^{2} + z^{2} \qquad \dots (1)$$

أما الآن فهدفنا هو إيجاد دالة تعرفنا على كيفية توزيع الجزيئات نسبة إلى السرعة هذه الدالة نرمز لهـــا $F(x, y, z,)$ وتـــدعى بدالــــة التوزيـــع **Distribution function** أما شكل هذه الدالة فتتبع ما يلي :

١- وفقاً لافتراض ماكسويل الأول بأن الدالة **F** تعتمد فقـــط علـــى الطاقـــة الحركية E_k أي أن :

$$F(x, y, z) = f(E_k) \qquad \dots (2)$$

وبما أن الطاقة الحركية تساوي :

$$E_K = \frac{1}{2} m (x^2 + y^2 + z^2) \qquad \dots (3)$$

عندئذ يمكننا أن نحصل بعد ربط معادلتي **(2) , (3)** على ما يلي :

$$F(x, y, z) = F(x^2 + y^2 + z^2)$$

وهذا يعني أن **F** هي دالة لمجموع مربعات مركبات السرعة الثلاثة .

٢- أما الافتراض الثاني فيفيد بأن مركبات السرعة الثلاث مـــستقلة بعـــضها عن البعض الآخر : أي أن .

$$F(x^2 + y^2 + z^2) = f(x)\, f(y)\, f(z) \qquad \dots (4)$$

والآن نحتاج إلى دالـــة تلبـــي القيـــد المـــذكور فـــي معادلـــة **(4)** .

وفي الواقع يوجد فقط دالة آسية تفـــي بـــالغرض (وذلـــك لأنـــه يمكـــن أن نقول $e^{a+b+c} = e^a e^b e^c$) شكلها هو :

$$f(x)\, f(y)\, f(z) = K^3 \exp[-A(x^2 + y^2 + z^2)] \qquad \dots (5)$$

حيث **A , K** هي ثوابت .

أما قيمة الثابت **K** فيمكن إيجادها كما يلي :

نأخذ حالة أحادية الاتجاه :

$$f(x) = K \exp[-A x^2] \qquad \dots (6)$$

أما الاحتمالية الكلية المركبة السرعة x أن تقع في المدى $-\infty \le x \le +\infty$ يجب أن تساوي واحد ، أي أن :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\,dx = 1 \qquad \dots (7)$$

نعوض (6) في (7) :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} K \exp(-A x^2)\,dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-A x^2)\,dx = K\left(\frac{\pi}{A}\right)^{1/2} = 1$$

وعندئذ فإن ،

$$K = \left(\frac{A}{\pi}\right)^{1/2} \qquad \dots (8)$$

وبذا يمكن كتابة معادلة (5) بالشكل التالي :

$$f(x)f(y)f(z) = \left(\frac{A}{\pi}\right)^{1/2} \exp[-A(x^2 + y^2 + z^2)] \qquad \dots (9)$$

هذه المعادلة تعطي الدالة المعروفة بدالة توزيع السرعة لماكسويل .

وبقى لدينا أن نحسب قيمة A ويتم ذلك حسب ما يلي :

إن معدل قيمة أي متغير يعطي بواسطة التكامل على كل الفراغ لذلك المتغير مضروبًا في دالة التوزيع (هذا هو تعريف عام) وبتعبير رياضي إذا كان المتغير مربع مركبة السرعة (أي x^2) نكتب :

$$\overline{x}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2\,(x)\,dx \qquad \dots (10)$$

وباستخدام معادلتي (6) , (8) نكتب معادلة (10) كما يلي :

$$\overline{x}^2 = \left(\frac{A}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp(-A x^2)\,dx \qquad \dots (11)$$

إن التكامل لهذه المعادلة معروف قيمته (اطلع على الملحق I) .

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp(-Ax^2)\,dx = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{A^3}\right)^{1/2} \qquad \ldots (12)$$

وهكذا تكون معادلة (11) كما يلي :

$$\bar{x}^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{A}{\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{\pi}{A^3}\right)^{1/2} = \frac{1}{2A} \qquad \ldots (13)$$

وبما أن معدل مربع السرعة $\bar{u}^2$ يساوي $(\bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2)$ لذا نكتب الآتي :

$$\bar{u}^2 = \frac{1}{2A} + \frac{1}{2A} + \frac{1}{2A} = \frac{3}{2A}$$

ومن معادلة النظرية الحركية للغازات (لاحظ الفصل الأول) نحصل على :

$$PV = \frac{1}{3} N m \bar{u}^2$$

$$= \frac{1}{3} N m \left(\frac{3}{2A}\right) = \frac{1}{2}\frac{Nm}{A} \qquad \ldots (14)$$

أما المعادلة العامة للغاز المثالي (لمول واحد) فهي :

$$PV = RT = NkT \qquad \ldots (15)$$

(حيث R ثابت الغاز يساوي عدد أفوكادروا N مضروبًا في ثابت بولتزمان K) وبمساواة معادلتي (14) , (15) نحصل على :

$$\frac{1}{2}\frac{Nm}{A} = NkT$$

$$A = \frac{m}{2kT} \qquad \ldots (16)$$

وهكذا يمكن أن نكتب معادلة (9) كما يلي :

$$f(x)f(y)f(z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[\frac{-m(x^2+y^2+z^2)}{2kT}\right] \quad \ldots(17)$$

أما لإيجاد عدد الجزيئات التي تأخذ قيما من السرع ضمن مدى صغير للسرع فيمكن إيجاده بدلالة كسر الجزيئات $\frac{dN_{(x,y,z)}}{N}$ fraction of molecules الذي يعرف كما يلي :

$$\frac{dN_{(x,y,z)}}{N} = f(x)f(y)f(z)\,dx\,dy\,dz \qquad \ldots(18)$$

وعند ربط معادلتي (17) , (18) نحصل على :

$$\frac{dN}{N} = \left[\frac{m}{2\pi kT}\right]3/2 \exp\left[\frac{-m(x^2+y^2+z^2)}{2kT}\right] dx\,dy\,dz \quad \ldots(19)$$

هذه هي معادلة توزيع بولتزمان – ماكسويل للسرع .

وعندما نريد التعبير عن كسر الجزيئات بدلالة الانطلاق (السرعة اللاتجاهية) فنستخدم العلامتين الآتيتين :

$$c^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$dx\,dy\,dz = 4\pi c^2\,dc$$

أي أن معادلة (19) تصبح :

$$\frac{dN_{(C)}}{N} = 4\pi\left[\frac{m}{2\pi kT}\right]^{3/2} c^2 \exp\left[\frac{-mc^2}{2kT}\right] dc \qquad \ldots(20)$$

الملحـــق (٢)

الجـزء (أ) :

حل المعادلة :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A]_O e^{-k_1 t} - [B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2 [B] = k1 [A]_O e^{-k_1 t} \qquad \ldots (1)$$

من أجل حل هذه المعادلة نضرب جميع الحدود فيها بعامل التكامـل **integration factor** (وهنا يكون $e^{k_2 t}$) وسينتج :

$$\frac{d[B]}{dt} = e^{k_2 t} + k_2 [B] e^{k2t} = k_1 [A]_O e^{-k_1 t} e^{-k_2 t}$$

إن الطرف الأيسر من المعادلة أعلاه يمثل المشتقة لحاصل ضـرب عامل التكامل $e^{k_2 t}$ والمتغير [B] أي أن :

$$\frac{d}{dt} [B] e^{k2t} + [B] e^{k2t} = \frac{d}{dt} ([B]) e^{k2t})$$

وعندئذ نكتب معادلة (2) بالشكل التالي :

$$\frac{d}{dt} = ([B]) e^{k_2 t} = k_1 [A]_O e^{(k_2 - k_1) t}$$

والآن نجري التكامل لهذه المعادلة ، حيث سنحصل على :

$$[B] e^{k_2 t} = k_1 [A]_O \left\{ \frac{1}{(k_2 - k_1)} e^{(k_2 - k_1) t} \right\} + \text{constant} \qquad \ldots (4)$$

هـذا وأن قيمـة ثابـت التكامـل (constant) يمكـن إيجادهـا باسـتخدام الـشروط البدائيـة $[B] = [B]_o = 0$ عنـد $t = 0$ وعندئـذ تكون قيمة الثابت :

$$\text{constant} = \frac{k_1 [A]_O}{(k_2 - k_1)}$$

وبذا ستأخذ المعادلة **(4)** الصيغة التالية :

$$[B]\, e^{k_2 t} = k_1 [A]_O \left\{ \frac{e^{(k_2 - k_1)t}}{(k_2 - k_1)} + \frac{k_1 [A]_O}{(k_2 - k_1)} \right\}$$

أو بعد ترتيبها ستكون :

$$[B] = \frac{k_1 [A]_O}{(l_2 - k_1)} \left\{ e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right\} \qquad \ldots (5)$$

الجزء (ب) :

معادلة أرينيوس :

وهي علاقة تجريبية توضح اعتمادية سرعة التفاعل على درجة الحرارة وأن صيغة هذه العلاقة قد أعطيت كالآتي :

إن أرينيوس في إيجاده لمعادلته المذكورة أعلاه جاء نتيجة لاعتقاده بوجود تشابه مع اعتمادية ثابت توازن متعاكس على درجة الحرارة ولنرى الآن كيفية اشتقاق معادلة أرينيوس . ونبدأ أولاً بكتابة معادلة اعتمادية ثابت التوازن (المعبر عنه بدلالة وحدات التركيز) لتفاعل متعاكس على درجة الحرارة وهي :

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U^o}{RT^2} \qquad \ldots (1)$$

حيث ΔU^o تشير إلى التغير في الطاقة الداخلية المولارية القياسية للتفاعل أما إذا كان ثابت التوازن معبرًا عنه بدلالة الضغط فتكتب معادلة **(1)** بالشكل التالي :

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2}$$

حيث ΔH^o تمثل التغير في الانثالبي وهي ترتبط بـ ΔU^o بالعلاقة التالية :

$$\Delta H^o = \Delta U^o + \Delta \mid \nu \mid RT$$

حيث $\Delta \mid \nu \mid$ يمثل عدد مولات المواد الناتجة من التفاعل مطروحًا منها عدد مولات المواد المتفاعلة في معادلة التفاعلة المتوازنة .

وبذا نكتب :

$$K_P = K_c (RT) \Delta \mid \nu \mid$$

والآن نرجع إلى المعادلة (1) :

ΔU^o لتفاعل غازي (مثالي) تساوي الفرق بين طاقة التنشيط للتفاعل الأمامي $(E_a)_1$ والعكسي $(E_a)_{-1}$ أي أن :

$$\Delta U^o = (E_a)_1 - (E_a)_{-1} \qquad \ldots (2)$$

أما K_c ثوابت توازن التفاعل المتعاكس فتعطي (انظر معادلة – 94 2) كما يلي :

$$K_C = \frac{K_1}{k_{-1}} \qquad \ldots (3)$$

وعند تعويض معادلتي (2) , (3) في معادلة (1) ينتج لنا :

$$\frac{d}{dt} \left(\ln \frac{k_1}{k_{-1}} \right) = \frac{(E_a)_1 - (E_a)_{-1}}{RT^2} \qquad \ldots (4)$$

أو تكتب بعد ترتيبها بالشكل التالي :

$$\frac{d \ln K_1}{dT} - \frac{(E_a)_1}{RT^2} = \frac{d \ln k_{-1}}{dt} - \frac{(E_a)_{-1}}{RT^2} \qquad \ldots (5)$$

ويمكن فصل معادلة (5) إلى معادلتين تعبران عن التفاعل الأمامي والعكسي وكما يلي :

$$\frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{(E_a)_1}{RT^2} + 1 \qquad (6)$$

$$\frac{d \ln K_{-1}}{dT} = \frac{(E_a)_{-1}}{RT^2} + 1 \qquad \ldots (7)$$

حيث الثابت **I** وجد بأنه يساوي صفرًا . وعندئذ يمكن أن نكتب بصورة عامة العلاقة بين ثابت السرعة **k** ودرجة الحرارة **T** بالشكل التالي :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \qquad \ldots (8)$$

وعند إجراء التكامل لهذه المعادلة (معتبرين أن E_a لا تعتمد على درجة الحرارة) نحصل على :

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + c \qquad \ldots (9)$$

حيث **c** هو ثابت التكامل . وقد عبر أرينيوس عن ثابت التكامل هذا بالمقدار **ln A** . وأطلق على **A** بـ عامل التردد **frequency factor** . وعندئذ يمكن كتابة معادلة **(9)** بالصيغة التالية :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \qquad \ldots (10)$$

أو بالصيغة الآتية :

$$k = Ae^{-E_a / RT} \qquad \ldots (11)$$

* * *

الملحـــق (٣)

اشتقاق معادلة توازن دونان :

نأخذ نظامًا يحتوي على محلولين مفصولين بواسطة غشاء شبه نفاذ . هذان المحلولان يحتويان على أيونات عند تراكيز مختلفة . والأيونات الموجودة في المحلولين هي K^+ , Cl^- وكذلك جزيئات المذيب (الماء) وإضافة إلى ذلك يوجد في أحد المحلولين أيون غروي موجب الشحنة p^{z+} لا يمكنه النفاذ خلال الغشاء الفاصل بين المحلولين . مثل هذه الحالة ستؤدي إلى نشوء جهد عبر الحاجز . وعند الوصول إلى التوازن فإنه يجب أن يكون :

$$\left.\begin{aligned} \bar{\mu}(K^+) &= \bar{\mu}(K^+)' \\ \bar{\mu}(Cl^-) &= \bar{\mu}Cl^-)' \\ \bar{\mu}(H_2O) &= \bar{\mu}(H_2O)' \end{aligned}\right\} \quad \ldots (1)$$

حيث $\bar{\mu}$ تمثل الجهد الكهروكيميائي **Electrochemical Potential** وهو يساوي .

$$\bar{\mu}(i) = \bar{\mu}(i) + z(i)F\phi \quad \ldots (2)$$

$\mu(i)$: هو الجهد الكيميائي **chemical potential** لأيون **i** وهو يعطى بالمعادلة (4) أدناه :

$z(i)$: هي شحنة الأيون ذو النوع **i** :

F : هو ثابت فرادي :

ϕ : هو الجهد الكهربائي **electrical potential** .

وإذا كانت فعاليات (التي يرمز لها بالرمز **a**) جزيئات الماء مختلفة على جانبي الغشاء فسوف ينشأ ضغط أزموزي عبر

الغشاء . هذا الضغط يرمز له عادة بالرمز π وهو يعطى بالمعادلة التالية :

$$\pi = \frac{RT}{\overline{V}(H_2O)} \ln \frac{a(H_2O)'}{a(H_2O)} \qquad \ldots (3)$$

ونكتب تعريف الجهد الكيميائي $\mu(i)$ بالمعادلة التالية :

$$\mu(i) = \mu^o(i) + RT \ln a(i) \qquad \ldots (4)$$

حيث $\mu^o(i)$ تمثل الجهد الكيميائي القياسي . وعند تعويض معادلة (4) في (2) نحصل على :

$$\overline{\mu}(i) = \overset{o}{\mu}(i) + RT \ln a(i) + z(i)F\phi \qquad \ldots (5)$$

وبصورة مشابهة نكتب معادلة لمحلول الجهة الثانية من الغشاء وكما يلي :

$$\mu(i)' = \mu^o(i)' + RT \ln a(i)' + z(i)F\phi' \qquad \ldots (6)$$

وبما أن الجهد الكيميائي القياسي هو نفسه في كل جانب من جانبي الغشاء ، أي أن :

$$\mu^o(i) = \mu^o(i)' \qquad \ldots (7)$$

نكتب الفرق في الجهد الكهروكيميائي وذلك بطرح معادلة (5) من (6) .

$$\Delta\overline{\mu}(i) = RT \ln a(i) + z(i)F\phi' - RT \ln a(i) - z(i)F\phi$$

$$= RT \ln \frac{a(i)'}{a(i)} + z(i)F(\Delta\phi) \qquad \ldots (8)$$

(حيث إن $\Delta\Phi = \phi' - \phi$) .

ونظرًا لكون العملية هنا هي عكسية ، لذا عند درجة حرارة ثابتة يكون :

$$\Delta\overline{\mu}(i) = \overline{V}(i)\Delta P = \overline{V}(i)\pi \qquad \ldots (9)$$

حيث ΔP هو الفرق في الضغط وهو يمثل الضغط الأزموزي π

وعند توحيد معادلتي (8) و (9) نصل إلى :

$$\overline{V}(i)\pi = RT\ln\frac{a(i)'}{a(i)} + z(i)F\Delta\phi \qquad \dots (10)$$

أو :

$$\Delta\phi = \frac{\pi\overline{V}(i)}{z(i)F} - \frac{RT}{z(i)F}\ln\frac{a(i)'}{a(i)} \qquad \dots (11)$$

وبالنسبة لأيونات K^{+1} ($z = 1$) تصبح المعادلة كالآتي :

$$\Delta\phi = \frac{\pi\overline{V}(K^+)}{F} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a(K^+)'}{a(K^+)} \qquad \dots (12)$$

ونفس الشيء بالنسبة لأيونات Cl^- ($z = -1$) يكون :

$$\Delta\phi = \frac{\pi\overline{V}(Cl^-)}{F} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a(Cl^-)'}{a(Cl^-)} \qquad \dots (13)$$

وإذا عوضنا عن π من معادلة (3) في المعادلتين (12) , (13) نحصل على :

$$\Delta\phi = \frac{RT\overline{V}(K^+)}{F\overline{V}(H_2O)}\ln\frac{a(H_2O)'}{a(H_2O)} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a(K^+)}{a(K^+)} \qquad \dots (14)$$

$$\Delta\phi = \frac{RT\overline{V}(Cl^-)}{F\overline{V}(H_2O)}\ln\frac{a(H_2O)}{a(H_2O)} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a(Cl^-)'}{a(Cl^-)} \qquad \dots (15)$$

وإذا عوضنا عن $\frac{\overline{V}(K^+)}{\overline{V}(H_2O)}$ بـ r^+ وعن $\frac{\overline{V}(Cl^-)}{\overline{V}(H_2O)}$ بـ r^- عندئذ نكتب المعادلتين (14) و (15) كالآتي :

$$\Delta\phi = \frac{RT}{F}\ln\left[\left\{\frac{a(H_2O)'}{a(H_2O)}\right\}^{r+}\left\{\frac{a(K^+)}{a(K^+)'}\right\}\right]$$

$$= \frac{RT}{F} \ln \left[\left\{ \frac{a(H_2O)'}{a(H_2O)} \right\}^{r-} \left\{ \frac{a(Cl^-)}{a(Cl^-)'} \right\} \right] \qquad \ldots (16)$$

وإذا كان المحلول مخففًا فإنه كتقريب يمكن اعتبار $a(H_2O) \approx a(H_2O)'$ وعليه تختزل المعادلة (16) للصيغة التالية :

$$\Delta\phi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a(K^+)}{a(K^+)'} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a(Cl^-)}{a(Cl^-)} \qquad \ldots (17)$$

ومنها نحصل على :

$$a(K^+)a(Cl^-) = a(K^+)'a(Cl^-)' \qquad \ldots (18)$$

وإذا كان المحلول مخففًا لدرجة يمكن اعتبار معامل الفعالية مساويًا إلى واحد فحينئذ يكون $a \approx c$ (حيث c هو التركيز) ويكون :

$$C(K^+)C(Cl^-) = C(K^+)'C(Cl^-) = (C')^2 \qquad \ldots (19)$$

إن كلا من معادلتي (18) و (19) تعرف بشرط توازن دونان .

* * *

الملحـــق (٤)

الجـزء (أ) :

فعاليات الإلكتروليتات : Activities of Electrolytes :

من أجل التبسيط نأخذ محلولاً يتكون من مـذيب غيـر إلكتروليتـي (مثل الماء ، أو الكحول) وإلكتروليت منفرد يعطي نوعين من الأيونات في المحلول (مثل Na_2SO_4) وليس ($KAl(SO_4)_2$) وليكن الإلكتروليت **i** له الصيغة $M_{\nu+}X_{\nu-}$ وهو يعطي الأيونات M^{z-} و X^{z-} في المحلول .

$$M_{\nu+}X_{\nu-} = \nu_+ M^{z+} + \nu_- X^{z-} \quad \ldots (1)$$

(حيـث **z** تمثـل الـشحنة أمـا **ν** فهـي عـدد الأيونـات فـي الـصيغة الكيميائيـة للإلكتروليـت) فمـثلاً نكتـب للإلكتـروليتين $Ba(NO_3)_2$ و $BaSO_4$ الآتي :

$Ba(NO_3)_2$ $M = Ba$, $X = NO_3$; $\nu_+ = 1, \nu_- = 2; z_+ = 2, z_- = -1$

$BaSO_4$ $M = Ba$, $X = NO_4$; $\nu_+ = 1, \nu_- = 1; z_+ = 2, z_- = -2$

وعندما تكون $z_+ = 1$ و $|z_-| = 1$ فسيكون عندنا إلكتروليت من نوع :

إلكتروليت أحادي : أحادي التكافؤ (**1 : 1 electrolyte**) وإذاً سيكون :

2 : 1 electrolyte	إلكتروليت ثنائي : أحادي التكافؤ	$Ba(NO_3)_2$
1 : 2 electrolyte	إلكتروليت أحادي : ثنائي التكافؤ	Na_2SO_4
2 : 2 electrolyte	إلكتروليت ثنائي : ثنائي التكافؤ	$MgSO_4$

غالبًا ما نرى أن البعض يذكرون بأن أملاح مثل $NaCl$, $MgCl_2$, $CuSO_4$ و تظهر في محلول مائي على هيئة أيونات فقط ، والحقيقة أن هذه الصورة غير صحيحة والذي يحدث (ما عـدا الإلكتروليتـات مـن نـوع إلكتروليت أحادي : أحادي التكافؤ) هو إمكانية الاتحاد (بمقدار لا بأس به)

بين الأيونات المختلفة الشحنة في المحلول وتكـــون الأزواج الأيونيـــة . وإن التوازن لتكوين الأزواج الأيونية في المحلول يعبر عنه كالآتي :

$$M^{z+} + Z^{z-} \rightleftharpoons MX^{z++z-}$$

فمثلاً لمحلول $Ca(NO_3)_2$ يمكن أن نكتب التوازن التالي :

$$Ca^{2+} + NO^{-}_3 \qquad Ca(NO_3)^{+}$$

والآن لنرجع إلى الإلكتروليت i ذي الصيغة $M_{\nu+}X_{\nu-}$ الـــذي يعطـــي فـــي المحلول الأيونات M^{z+}, X^{z-} .

ولتكن a_+ و m_+ و γ فعالية ومولارية ومعامل الأيون الموجب M^{+z} على التوالي . وكذلك الحال تكون a_- , و m_- , و γ_- فعالية ومولارية ومعامل فعالية الأيون السالب X^{z-} . وإن العلاقة بين هذه الكميات تعطي كالتالي :

$$a_+ = \gamma_+ \left(\frac{m_+}{m^o}\right)$$

$$a_- = \gamma_- \left(\frac{m_-}{m^o}\right)$$

(وحيث : $m^o \equiv 1 mol\,kg^{-1}$) .

$$(a_+)(a_-) = \gamma_+ \left(\frac{m_+}{m^o}\right)\gamma - \left(\frac{m_-}{m^o}\right)$$

وبالنسبة لـــ $M_{\nu+}X_{\nu-}$ تصبح هذه المعادلة كالآتي :

$$(a_+)^{\nu+}(a_-) = (\gamma_+)^{\nu-} \left(\frac{m_+}{m^o}\right)^{\nu+} \left(\frac{m_-}{m^o}\right)^{\nu-} \qquad \ldots (2)$$

حيـــث m_+ , m_- واتحـــاد معـــاملات الفعاليـــة (γ_+) (γ_-) يمكن تحديدها عمليًا في حين لا يمكـــن قيـــاس كـــل مـــن γ_+ , γ_- بـــسهولة على انفراد .

لذا ندخل كمية جديدة تعرف بمعدل معامل الفعاليـــة الأيونيـــة ($\gamma_{\pm}$) **activity coefficient mean ionic** وللإلكتروليت $M_{v+}X_{v-}$.

تعطي $\gamma_{\pm}$ كما يلي :

$$(\gamma_{\pm})^{v_+ + v_-} \equiv (\gamma_+)^{v+} (\gamma_-)^{v-} \quad \ldots (3)$$

فمثلاً لـــ $BaCl_2$ $\gamma_{\pm}$.

$$(\gamma_{\pm})^3 = (\gamma_+)(\gamma_-)^2$$

أو :

$$(\gamma_{\pm}) = (\gamma_+)^{1/3} (\gamma_-)^{2/3}$$

وإذا رمزنا للمجموع $v_+ + v_-$ بـــ v فسوف تصبح معادلة (3) كالآتي :

$$(\gamma_{\pm})^{v} \equiv (\gamma_+)^{v+} (\gamma_-)^{v-} \quad \ldots (4)$$

والمعادلة (2) تظهر بالشكل التالي :

$$(a_{\pm})^{v+} (a_-)^{v-} = (\gamma_{\pm})^{v} \left(\frac{m^+}{m^+}\right)^{v+} \left(\frac{m^-}{m^o}\right)^{v-} \quad \ldots (5)$$

والآن ما هي المولالية m_i لإلكتروليت **i** ؟

المولالية m_i تعطي بالمعادلة :

$$m_i = \frac{n_i}{w_A} \quad \ldots (6)$$

حيث يحضر المحلول من إذابة n_i مول من الإلكتروليت في كتلة w_A من مذيب ما هي علاقة كل من m_+ , m_- و m_i ؟

لتكن α تمثل الجزء من أيونات M^{z+} التي لا تتحد مع أيونـــات M^{z-} لتكوين الأزواج الأيونية . ومن ومعادلة (1) يتبين ما يلي :

١- في حالة عدم تكوين أزواج أيونية تصبح عدد مولات M^{z+} مـــساوية إلى $v_+ n_i$.

٢- أما في حالة وجود أزواج أيونية فإن عدد مولات M^{z+} في المحلول (يرمز لها n_+) تعطي بـ :

$$n_+ = \alpha \nu_+ n_i \qquad \ldots (7)$$

وعندئذ فإن جزءا من عدد المولات الكلي $\nu_+ n_i$ لـ M في المحلول يظهر بشكل M^{z+} والجزء الآخر يظهر في الأزواج الأيونية $MX^{z+ + z-}$. وإذاً فعدد مولات الزوج الأيوني (الذي يرمز لها بـ n_{IP}) تعطي كما يلي :

$$n_{IP} = \nu_+ n_i - n_+ = \nu_+ n_i - \alpha \nu_+ n_i = (1 - \alpha) \nu_+ n_i$$

٣- إن جزءا من عدد المولات الكلي $\nu_- n_i$ لـ X في المحلول يظهر بشكل أيونات X^{z-} والجزء الآخر في الأزواج الأيونية . وعندئذ نستطيع أن نكتب عدد مولات Z^{z-} في المحلول (ونرمز لها بـ n_-) كالآتي :

$$n_- = \nu_- n_i - n_{IP} = [\nu_- - (1 - \alpha) \nu_+] n_i \qquad \ldots (8)$$

وعند قسمة كل من معادلتي (7) و (8) على كتلة المذيب W_A نحصل على :

$$\frac{n_+}{W_A} = m_+ = \alpha \nu_+ \frac{n_i}{W_A} = \alpha \nu_- m_i \qquad \ldots (9)$$

$$\frac{n_-}{W_A} = m_- = [\nu_- - (1-\alpha)\nu_+] \frac{n_i}{W_A} = [\nu_- - (1-\alpha)\nu_+] m_i \qquad \ldots (10)$$

وإذا عوضنا عن m_- (من معادلة (9)) وعن m_- (من معادلة (10)) في معادلة (5) فسوف ينتج لنا :

$$(a_+)^{\nu+} (a_-)^{\nu-} = (\gamma_\pm)^{\nu} (\alpha \nu_+)^{\nu+} [\nu_- - (1-\alpha)^{\nu+}]^{\nu-} \left(\frac{m_i}{m^o} \right)^{\nu} \qquad \ldots (11)$$

وإذا افترضنا عدم تكوين أزواج أيونية (أي عدم حدوث اتحاد M^{z+} مع X^{z-}) فإن α سوف تساوي 1 وفي هذه الحالة تختزل المعادلة (11) إلـــى الصيغة التالية :

$$(a_+)^{\nu+}(a_-)^{\nu-} = (\gamma_\pm)^{\nu}(\nu_+)^{\nu+}(\nu_-)^{\nu-}\left(\frac{m_i}{m^o}\right)^{\nu} \quad \ldots (12)$$

وبطريقة مشابهة لمعادلة (3) نحدد $\nu_\pm$ كما يلي :

$$(\nu_\pm)^{\nu+ +\nu-} \equiv (\nu_+)^{\nu+}(\nu_-)^{\nu-}$$

أو :

$$(\nu_\pm)^{\nu} \equiv (\nu_+)^{\nu+}(\nu_-)^{\nu-} \quad \ldots (13)$$

وباستخدام هذه العلاقة يمكننا إعادة كتابة معادلة (12) بالشكل التالي :

$$(a_+)^{\nu+}(a_-)^{\nu-} = \left(\nu_\pm \gamma_\pm \frac{m_i}{m^o}\right)^{\nu} \quad \text{(حيث بعدم تكوين أزواج أيونية)} \quad \ldots (14)$$

والآن نرجع لمعادلة الفعالية γ_i للإلكتروليت **i** بالمعادلة التالية :

$$\gamma_i \equiv (\nu_\pm)^{-1}(\alpha\nu_+)^{\nu+/\nu}[\nu_- - (1-\alpha)\nu_+]^{\nu-/\nu}\gamma_\pm \quad \ldots (15)$$

وعند التعويض عن $\gamma_\pm$ من معادلة (15) في معادلة (11) سنحصل على :

$$(a_+)^{\nu+}(a_-)^{\nu-} = \left(\gamma_\pm \gamma_i \frac{m_i}{m^o}\right)^{\nu} \quad \ldots (16)$$

ومما يلاحظ إنه في حالة عدم وجود الزوج الأيوني (حيث $\alpha = 1$) تأخذ المعادلة (15) الصيغة التالية : $\gamma_i = \gamma_\pm \quad \text{for } \alpha = 1$

الجزء (ب) : علاقة التغير في الطاقة الحرة المولارية القياســية لجــبس ΔG^o بالقوة الدافعة الكهربائية القياسية E^o_{cell} .

لنأخذ التفاعل التالي :

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

فعندما يخفض التفاعل كمية المادة **A** بمقدار $d\zeta$ فإنه سيقلل كمية المادة **B** ويزيد كل من المادتين **C** و **D** بنفس المقدار (أي بمقدار $d\zeta$) .

التغير في كمية المادة **A** : $-d\zeta$ (نقصان) .

التغير في كمية المادة **B** : $-d\zeta$ (نقصان) .

التغير في كمية المادة **C** : $+d\zeta$ (زيادة) .

التغير في كمية المادة **D** : $+d\zeta$ (زيادة) .

والسؤال المطروح هو : ما هو التغير في دالة جبس (**dG**) لنظام يحدث فيه التغير المذكور أعلاه ؟

الجواب هو أنه عند درجة حرارة وضغط ثابتين فإن التغير في **G** يمكن كتابته بدلالة الجهود الكيميائية (μ) والتغير في المقادير (**dn**) للمواد الموجودة في هذا النظام :

$$dG = \mu_A\, dn_A + \mu_B\, dn_B + \mu_C\, dn_C + \mu_D\, dn_D$$ (وعند **T** و **p** ثابتين)

وعندئذ لمثالنا الحالي نكتب :

$$dG = -\mu_A\, d\zeta - \mu_B\, d\zeta + \mu_C\, d\zeta + \mu_D\, d\zeta$$ (عند **T** و **p** ثابتين) .

أو :

$$\left(\frac{dG}{d\zeta}\right)_{p.T} = -\mu_A - \mu_B + \mu_C + \mu_D$$

وبما أن :

$$\mu_A = \mu_A^o + RT \ln a_A$$

$$\mu_B = \mu_B^o + RT \ln a_B$$

$$\mu_C = \mu_C^o + RT \ln a_C$$

$$\mu_D = \mu_D^o + RT \ln a_D$$

لذا تصبح معادلة **(1)** بالشكل التالي :

$$\left(\frac{dG}{d\zeta}\right)_{p.T} \equiv \Delta G = -(\mu_A^o + RT\ln a_A) - (\mu_B^o + RT\ln a_B)$$

$$(\mu_C^o + RT\ln a_C) + (\mu_D^o + RT\ln a_D) \qquad \dots (2)$$

وعند التوازن $\left[\text{حيث يكون } \left(\frac{dG}{d\zeta}\right)_{p.T} = 0 \right]$ تصبح المعادلة أعلاه كالآتي :

$$-(\mu_C^o + \mu_D^o - \mu_A^o - \mu_B^o) = RT\ln \frac{a_C a_D}{a_A a_B} \qquad \dots (3)$$

حيث يشير الرمز السفلي e إلى حالة التوازن .

تعرف دالة جبس المولارية القياسية ΔG^o للتفاعل كالآتي :

$$\Delta G^o = G^o\,(\text{النواتج}) - G^o(\text{للمواد المتفاعلة}) = (\mu_C^o + \mu_D^o) - (\mu_A^o + \mu_B^o)$$

أما ثابت التوازن K لهذا التفاعل فيعطى بـــ :

$$K = \frac{a_C a_D}{a_A a_B}$$

عندئذ يعد استخدام هذين التعريفين تأخذ المعادلة (3) الصيغة التالية :

$$-\Delta G^o = RT\ln K \qquad \dots (4)$$

وندون أدناه جدولاً لقيم طاقات الحرة لتكوين المركبات والأيونات .

* * *

قيم مختارة للطاقات الحرة لتكوين المركبات والأيونات عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 جو .

Substance	G_f^o	substance	G_f^o
Ag^+ (aq)	77.111	OH^- (aq)	-157.30
Ag_2^0 (s)	-10.82	H_2O (g)	-228.596
AgCl (s)	-109.72	H_2O (ℓ)	-237.192
AgBr (s)	-95.939	I_2 (g)	19.4
Ba^{2+} (aq)	-560.7	HI (g)	1.30
$BaCl_2$ (s)	-810.9	Fe_2O_3 (s)	-741.0
$BaSO_4$ (s)	-1353	Fe_3O_4 (s)	-1014.
Br^- (aq)	-102.82	NO (g)	86.688
Br_2 (g)	3.14	NO_2 (g)	51.840
HBr (g)	-53.22	NO_3^- (aq)	-110.5
C (diamond	2.866	NH_3 (g)	-16.64
CO (g)	-137.27	NH_3 (aq)	-26.16
CO_2 (g)	-394.38	NH_4^+ (aq)	-79.50
CO_3^{2-} (aq)	-528.10	Na^+ (aq)	-261.87
CH_4 (g)	-50.79	NaOH (s)	577.0
HCO_3^- (aq)	-587.06	NaCl (s)	-384.03
CH_3OH (g)	-161.9	NaBr (s)	-517.6
C_2H_2 (g)	209.0	Na_2SO_4 (s)	-1266.8
C_2H_4 (g)	68.124	$Na_2SO_4 . 10H_2O$ (s)	-3643.97
C_2H_6 (g)	-32.89	Na_2CO_3 (s)	-1048.
C_3H_8 (g)	-23.49	S (g)	-851.9
C_6H_6 (g)	129.66	SO_2 (g)	182.3
Ca^{2+} (aq)	-533.04	SO_3 (g)	-300.4
Cl^- (aq)	-131.17	SO_4^{2-} (aq)	-370.4
F^- (aq)	-276.5	H_2S (g)	-741.99
HF (g)	-271.	H_2S (g)	-33.02
H^+ (aq)	0.00	H_2SO_4 (aq)	-741.99

الملحـــــق (٥)

الجــزء (أ) :

بعض الثوابت الفيزياوية Physical Constants

الثابت	الرمز	القيمة	الوحدات
ثابت الغاز	R	8.3143	$J\ K^{-1}\ mol^{-1}$
		1.987	$cal\ K^{-1}\ mol^{-1}$
		82.06	$cm^3\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}$
		0.08206	$dm^3\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}$
عدد أفوكادروا	N	6.023×10^{23}	$molecule\ mol^{-1}$
ثابت فراداي	F	9.6487×10^{3}	$C\ (\ coulomb\ )\ mol^{-1}$
ثابت بلانك	h	6.6256×10^{-34}	$J\ s$
ثابت بولتزمان	k	1.3805×10^{-23}	$J\ molecule^{-1}\ K^{-1}$
سرعة الضوء	c	2.9979×10^{8}	ms^{-1}
شحنة إلكترون	e	1.602×10^{-19}	C
كتلة إلكترون	m_e	$9.109 \times {}^{-31}$	kg
سماحية الفراغ	ε_o	8.8542×10^{-12}	$kg^{-1}\ m^{-3}\ s^4\ A^2$
ثابت الحد الأرضي	g	6.6720×10^{-11}	$N\ m^2\ kg^{-2}$

الجزء (ب) :

بعض عوامل التحويل الشائعة : some common conversion factors

المسافة (length)

1 meter (m) = 10^2 centimeters (cm)
= 10 decimeters (dm)
= 10^{10} angstrom (A^o)

$1m^2 = 10^4\ cm^2 = 10^2\ dm^2 = 10^{20}\ A^{o2}$ (Area) المساحة

$1m^3 = 10^6\ cm^3 = 10^3\ dm^3 = 10^3$ liter (volume) الحجم

---

1 Newton ($N = kg\ ms^{-2}$) = 1×10^5 (dyn ($g\ cms^{-2}$) (Force)

الشغل و الطاقة (Work & Energy)

1J ($kg\ m^2\ s^{-2}$) = 1 N m = 1×10^7 erg (dyncm = gcm^2s^{-2})
= 1 Volt Coulomb (VC)
= 2.389×10^{-4} kcal
= 2.2778×10^{-7} kilowatt hours (kW.hr)

$1\ kg\ m^{-3} = 10^{-3}\ kg\ dm^{-3} = 10^{-6}\ kg\ cm^{-3}$ (density) الكثافة
$= 10^{-3}\ g\ cm^{-3} = 10^{-3}\ kg\ liter^{-1}$

---

1 atmosphere (atm جو) = $1.01325 \times 10^5\ N\ m^{-2}$ (pressure)
= $1.01325 \times 10^6\ dyn\ cm^{-2}$
= 760 mm Hg

المراجـــــع

١- ((**أسس الكيمياء الفيزياء**)) أ. د. محمد مجدي واصـــل – دار الفجـــر للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٤ م .

٢- ((**الكيمياء الحركية والكهربية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار النـــشر للجامعات – القاهرة ٢٠٠٣ .

٣- ((**أسس الكيمياء الغروية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – مجموعة النيـــل العربية – القاهرة ٢٠٠٦ .

٤- ((**أسس الكيمياء التحليلية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٥ .

٥- ((**كيمياء البوليمرات**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجـــر للنـــشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٥ .

٦- ((**أمثلة وأسئلة في الكيمياء الفيزيائية**)) أ.د. محمد مجـــدي واصـــل – مجموعة النيل العربية – القاهرة ٢٠٠٦ .

٧- ((**أسس الكيمياء الصناعية**)) أ.د. محمد مجدي واصـــل – دار الفجـــر للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٤ .

٨- ((**كيمياء الحفز والسطوح**)) أ. د. محمد مجدي واصـــل – دار النـــشر للجامعات – القاهرة ٢٠٠٤ .

٩- ((**أساسيات الكيمياء العامة**)) د. سمير المـــدني – دار الفجـــر للنـــشر والتوزيع –١٩٩٧ م .

١٠- ((**مبادئ الكيمياء العامة**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٤ .

١١- ((**تجارب في الكيمياء غير العضوية والتحليلية والفيزيائية**)) أ.د.محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٤ .

١٢- ((**أسس الكيمياء غير العضوية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٥ .

١٣- ((**أسس الكيمياء الإشعاعية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار طيبة للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٧ .
١٤- ((**أسس الكيمياء الكهربية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار طيبة للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٧ .
١٥- ((**أساسيات الكيمياء الفيزيائية العامة**)) أ.د. محمد مجدي واصل – الدار العالمية للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٧ .
١٦- ((**الحرارة والديناميكا الحرارية**)) مارك د. زيمانكسي – دار ماكجروهيل للنشر ١٩٨١ .
١٧ ((**أسس كيمياء السطوح**)) أ.د. محمد مجدي واصل – الأكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي – القاهرة ٢٠٠٧ .
١٨- ((**مبادئ الكيمياء الحفزية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – الأكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي – القاهرة ٢٠٠٧ .
١٩- ((**أمثلة وأسئلة في الكيمياء التحليلية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – مكتبة دار المعرفة – القاهرة ٢٠٠٧ .
٢٠- ((**أمثلة وأسئلة في الكيمياء العامة**)) أ.د. محمد مجدي واصل – مكتبة دار المعرفة – القاهرة ٢٠٠٧ .
٢١- ((**التجارب العملية في الكيمياء التحليلية**)) أ.د. حسن بن محمد السويدان – النشر العلمي والمطابع – جامعة الملك سعود ٢٠٠٦ .
٢٢- ((**أسس الكيمياء الحركية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار طيبة للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٦ .
٢٣- ((**الكيمياء التحليلية الحجمية والوزنية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – مكتبة ابن سينا للطبع والنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٧ .
٢٤- ((**أساسيات كيمياء العناصر**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار طيبة للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٦ .
٢٥- ((**قاموس المصطلحات الكيميائية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٧ .