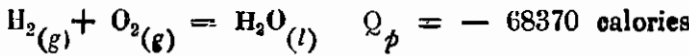
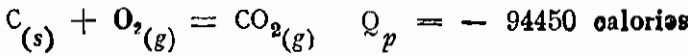


الفصل الثاني

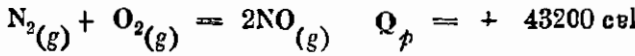
الكيمياء الحرارية

Thermochemistry

نصحب التفاعلات الكيميائية كلها تقريبا تغييرات حرارية . ومعظم التفاعلات الكيميائية تكون طاردة للحرارة *exothermic* . مثال ذلك احتراق الكربون وتحويله إلى ثاني أكسيد الكربون ، وتفاعل غازى الايدروجين والاكسجين لتكوين الماء :

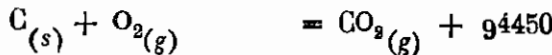


وبعض التفاعلات الكيميائية ماصة للحرارة *endothermic* ، مثال ذلك :



ويمكن التعبير عن التغيير الحرارى المصاحب للتفاعلات الكيميائية بطريقتين :

١ — من وجهه نظر الوسط المحيط بالتفاعل ، ففي التفاعلات الطاردة للحرارة يكتسب الوسط المحيط بالتفاعل الحرارة المنبعثة منه وتعطى الحرارة المنبعثة فى هذه الحالة إشارة موجبه ، بمعنى أن يكتب التفاعل الممثل لاحتراق الكربون فيما يلى :

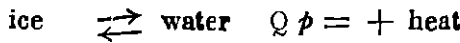


٢ — من وجهه نظر التفاعل نفسه ، ففي التفاعلات الطاردة للحرارة يقل المحتوى الحرارى للمواد المتفاعلة عند تحويلها للمواد الناتجة بمقدار الحرارة المنبعثة . ولذلك تعطى الحرارة إشارة سالبه كما فى الامثلة السابقة .

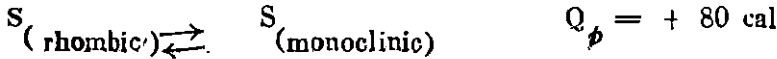
وسوف يستخدم النظام الاخير في دراستنا الكيمياء الحرارية حيث أن
الاشارات في هذه الحالة تتفق والمستخدم في الديناميكا الحرارية Thermodynamics
كما ستضح فيما بعد .

ويلاحظ إعطاء الرمز Q_p لكمية الحرارة المنبعثة أو الممتصة في التفاعل
حيث أن هذه التفاعلات الكيميائية تتم عادة تحت الضغط الجوى أى تحت ضغط
ثابت . فاذا تم التفاعل تحت حجم ثابت (فى إناء مقفل مثلا) فإن التغير الحرارى
الناتج يعطى الرمز Q_v .

كما يلاحظ كتابة الحروف (s) ، (l) أو (g) أسفل كل مادة، أى أن
المادة قد تكون جامد solid ، سائل liquid أو غاز gas ، وذلك للدلالة على الحالة
الطبيعية للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة ، إذ أن كمية الحرارة المنبعثة أو الممتصة
فى التفاعل الكيميائى تعتمد على حالة المواد المتفاعلة والمواد الناتجة حيث أن التغيرات
الطبيعية تكون مصحوبة هى الاخرى بتغير حرارى . فمثلا تحول الثلج إلى الماء
يكون مصحوبا بامتصاص للحرارة .



وهذا التفاعل عكسى بمعنى أنه لو تحولت نفس الكمية من الماء إلى ثلج فانها
تطرد نفس الكمية من الحرارة. كما أن تحول الكبريت المعين rhombic sulphur
إلى كبريت منشورى monoclinic يكون مصحوبا بامتصاص للحرارة :



حرارة التفاعل : The Heat of Reaction

هى الحرارة الناتجة أو الممتصة (تحت ضغط ودرجة حرارة ثابتين) عندما

يتفاعل عدد الجزيئات الممثلة للمواد المتفاعلة في المعادلة. فمثلا التفاعل الممثل بالمعادلة التالية :



يعنى أنه إذا أضيف الوزن الذرى للخارصين (٦٥٣٨ جرام) إلى محلول مخفف جداً لكبريتات النحاس يحوى ١٥٩٦٣ جرام عند درجة حرارة ثابتة، فإن التفاعل يطرد كمية من الحرارة تساوى ٥٠١٣٠ سعرا .

حرارة الاحتراق Heat of Combustion

هذه الحرارة على جانب كبير من الأهمية، إذ أنها الوسيلة للمقارنة بين أنواع الوقود المختلفة . كما أن تعيين حرارة الاحتراق مهم جدا في أبحاث المواد الغذائية.

وتعرف حرارة الاحتراق بأنها كمية الحرارة الناتجة من إحتراق واحد جرام جزىء من المادة احتراقا تاما في كمية كافية من الأكسجين .



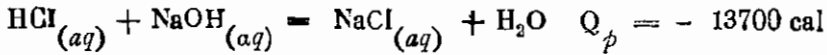
عندما يحترق واحد جرام ذرة من الكربون (١٢ جرام) إحترقا كاملا ينتج ٩٤٠٠٠ سعر . أما إذا كان ناتج التفاعل هو أو أكسيد الكربون بدلا من ثانى أكسيد الكربون فإن الحرارة الناتجة لا تسمى حرارة الاحتراق ، بل حرارة التفاعل .

حرارة التكوين : Heat of Formation

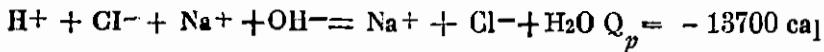
هى الحرارة الناتجة عند تكوين جرام جزىء من المادة من العناصر المكونة لها تحت الظروف المذكورة في المعادلة .

Heat of Neutralization : حرارة التعادل :

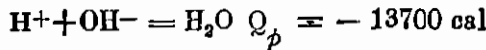
هى كمية الحرارة الناتجة عندما يتعادل جرام مكافئ من الحامض والقاعدة فى محلول مخفف .



ولو عبرنا عن التفاعل بالأيونات حسب النظرية الأيونية حيث أن HCl ،
NaOH حامض قوى وقاعدة قوية متأينة تأينا كاملا .



وبالاختصار فى المعادلة تتحول إلى :



أى أن التعادل بين الأحماض والقواعد القوية هو فى الواقع تعادل بين أيونات الأيدروجين ، الناتجة من تأين الحامض . وأيونات الأيدروكسيد ، الناتجة من تأين القاعدة وعلى ذلك فحرارة التعادل بين جميع الأحماض والقواعد القوية هى ١٣٧٠٠ سعر . وتقل حرارة التعادل بانخفاض قوة الأحماض والقلويات المشتركة فى التعادل ، حيث يقل تركيز أيونات الأيدروجين والأيدروكسيد .

Heat of Solution : حرارة الذوبان :

هى كمية الحرارة الناتجة أو المتصه عند ذوبان جرام جزئى من المادة فى كمية كبيرة من المحلول بحيث أن تخفيف آخو لا يحدث أى تغيير حرارى .

The Law of Conservation of Energy : قانون بقاء الطاقة :

سبق دراسته قانون بقاء المادة Law of conservation of matter الذى

يبين « أنه في أى تفاعل كيميائى لا يحدث أى تغير في الكتلة » . وقد أثبت لاندولت Landolt هذا القانون بالتجربة (قانون أينشتاين أنه من الممكن أن تتحول المادة إلى طاقة)

وبعد أن أكتشفت أنواع الطاقة المختلفة وجد أن أى نوع من الطاقة يمكن تحويله إلى كميته مكافئة تماما من أى نوع آخر من الطاقة . فمرور تيار كهربائى في مقاومة يحول الطاقة الكهربائيه إلى طاقة حراريه . كما أن الطاقة الكهربائيه يمكن تحويلها عن طريق موتور كهربائى إلى طاقة حركة .

وعلى ذلك فإنه « عندما تختفى كميته معينه من الطاقة ، تظهر كميته مكافئة تماما من نوع آخر من الطاقة » . أى أن « الطاقة لا تفنى ولا تستحدث » (لاحظ قانون اينشتاين) . وهذا هو قانون بقاء الطاقة او ما يسمى بالقانون الأول

• first law of thermodynamics للحرارة الديناميكيه

الطاقة والشغل والتغير الحرارى :

لو حدث تغير في وسط ما System من الحالة A إلى الحالة B ، وزاد بذلك محتوى طاقه هذا الوسط energy content بمقدار ΔE ، فلو كانت كميته الحرارة التى يمتصها الوسط هى Q ، والشغل المبذول من الوسط هو W ، فإنه بتطبيق القانون الأول للديناميكا الحرارية نجد ان :

$$\Delta E = Q - W$$

وإذا كان التغير تحت ضغط ثابت ، فإن الشغل المبذول يصبح :

$$W = P\Delta V$$

حيث ΔV هو التغير في الحجم (التغير في الحجم الغازى) ، P هو

الضغط الواقع على الوسط المتغير . ولو كان التغير عند الحجم ثابت فإن ΔV تصبح صفراً ، وعلى ذلك نجد أن .

$$\Delta E = Q_p$$

أى أن الزيادة في محتوى طاقة الوسط المتغير تساوى الحرارة التي يمتصها الوسط . وعند الضغط الثابت يمكن كتابة المعادلة :

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta E + W \\ &= \Delta E + P \Delta V \\ &= (E_B - E_A) + P (V_B - V_A) \\ &= (E_B + PV_B) - (E_A + PV_A) \end{aligned}$$

وحيث أن $V \cdot P$ خاصتان من خواص الحالة الموجود عليها وسط التفاعل كالطاقة E ، فإن المقدار $(E + PV)$ يصبح خاصية معتمدة على حالة الوسط فقط ، ولا تعتمد على ما كان عليه الوسط قبلا ، ويستعمل الرمز H بدلا من $(E + PV)$ ، ويسمى محتوى الحرارة $heat\ content\ enthalpy$ ، وبذلك تصبح المعادلة السابقة :

$$Q_p = H_B - H_A = \Delta H$$

حيث ΔH هي الزيادة في محتوى الحرارة نتيجة التغير في الوسط . وعلى ذلك نجد أن ،

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V$$

فلو كان التغير في الحجم ناتجا عن تغير في عدد جزيئات من الازالتام
يساوى Δn ، نجد أن :

$$P \Delta V = \Delta n R T$$

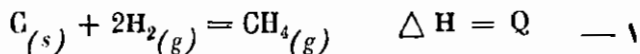
$$\Delta H = \Delta E + \Delta n R T \quad \text{أى أن}$$

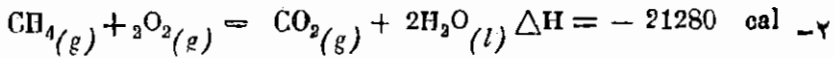
قوانين الكيمياء الحرارية :

للكيمياء الحرارية قانونين هامين يعتمدان تماما على قانون بقاء الطاقة .
١ - التغير الحرارى الذى يسمح بتفاعل كيميائى فى أحد الاتجاهين ،
يساوى تماما فى الكمية ، ويخالف فى الاشارة ، التغير الحرارى المصاحب لنفس
التفاعل فى الاتجاه العكسى .

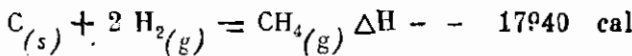
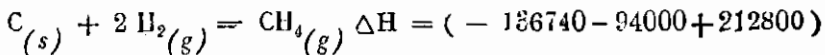
٢ - قانون هس أو قانون المجموع الثابت للحرارة Hess's law of
constant heat summation : التغير الحرارى النهائى للتفاعل الكيميائى ،
عند الضغط الثابت أو الحجم الثابت ، ثابت سواء كان التفاعل على خطوة
واحدة أو عدة خطوات .

وقانون هس له فائدة كبرى فى حساب حرارة التفاعلات التى لا يمكن أن
تحدث داخل دسعر ، وعلى ذلك لا يمكن قياسها عمليا . مثال ذلك تعيين حرارة
تكوين غاز الميثان (CH_4) التى لا يمكن قياسها عمليا حيث أن الكربون
والايدروجين لا يتحدان مباشرة إلا عند حراره عالية جداً ويكون التفاعل
جزئيا ولكن بتعيين حرارة إحتراق غاز الميثان نفسه وكذلك حرارة إحتراق
كل من العناصر المكونة له ، يمكن حساب حرارة التكوين المطلوبة .





بجمع ٣ و ٤ و طرح ٢ منها يمكن التخلص من H_2O ، CO_2



∴ حرارة تكوين الميثان هي ١٧٩٤٠ سعرا .

لاحظ في هذا المثال أن المعادلة ٣ هي معادلة حرارة إحتراق غاز الأيدروجين

مضروبه في ٢ ، حيث أن إحتراق جرام جزىء من غاز الميثان ينتج عنه ٢ جرام جزىء من بخار الماء . أما المعادلة ٤ فهي معادلة إحتراق الكربون حيث أن ثاني أكسيد الكربون الناتج عن إحتراق الميثان هو جرام جزىء واحد . أى أنه يجب ملاحظة الكميات المناسبة في مثل هذه الحسابات .

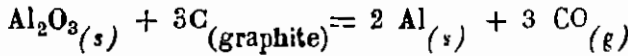
وبصفة عامة ، فإن حرارة تكوين أى مركب تساوى حرارة إحتراق العناصر المكون منها هذا المركب مطروحاً منها حرارة إحتراق المركب نفسه مع مراعاة الكميات الداخلة في التفاعل . وهذه الطريقة تستعمل عادة في حساب حرارة تكوين المواد العضوية .

كما أن قانون هس يستعمل على نطاق واسع لحساب حرارة أى تفاعل يمكن الوصول إليه من تفاعلات أخرى معروفة حرارة التفاعل لكل منها .

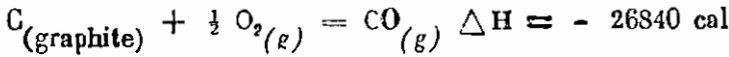
مثال :

عند إتحاد ١ جرام من الألومنيوم بالأكسجين عند درجة ١٥° م وتحت

الضغط الجوي ينبعث ٧٠١٠ سعراً من الحرارة ، أكتب هذا التفاعل على هيئة معادلة حرارية . ثم أحسب حرارة التفاعل ، عند نفس درجة الحرارة . للمعادلة التالية .

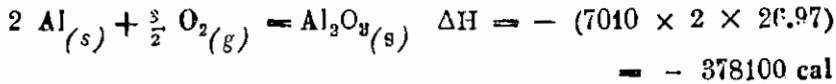


وذلك بمعرفة أن حرارة التكوين لغاز أول أكسيد الكربون عند ١٥°م هي حسب المعادلة التالية :



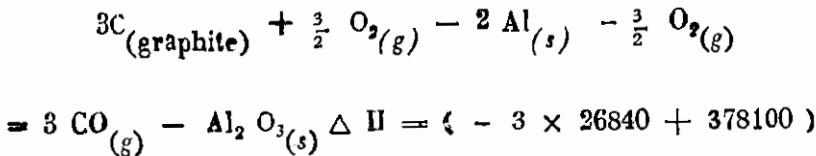
الحل :

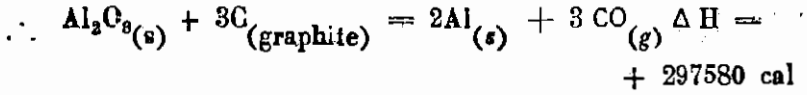
بما أن اتحاد جرام واحد من الألمنيوم بالأكسجين ينبعث منه ٧٠١٠ سعراً فحرارة تكوين Al_2O_3 ، حسب المعادلة ، عند درجة ١٥°م وتحت الضغط الجوي هي :



حيث (26.97) هي الوزن الذري للالومنيوم .

بضرب المعادلة الحرارية لتكوين أول أكسيد الكربون في ٣ وطرح المعادلة السابقة منها ، نجد أن :





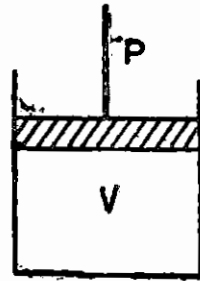
فتكون حرارة التفاعل المطلوبة ٢٩٧٥٨٠ سعرا .

التغير الحرارى عند الضغط الثابت والحجم الثابت :

إذا تمدد غاز ما فإنه يبذل شغلا خارجيا ضد الضغط الجوى ، أما إذا انكش الغاز فإن شغلا يبذل ضده . فإذا كان تفاعل ما يشتمل على مواد صلبة وسائلة فقط ، فإن التغير فى الحجم نتيجة لهذا التفاعل يكون صغيراً ، وعلى ذلك يكون الشغل المبذول من أو على هذا التفاعل بسيطا يمكن إهماله .

أما إذا كانت هناك غازات متفاعلة أو ناتجة فإن تغيراً فى الحجم يحدث نتيجة لهذا التفاعل . ولذلك يصبح من اللازم معرفة ما إذا كان التفاعل يحدث تحت ضغط ثابت أو حجم ثابت .

لو تصورنا أن التفاعل يحدث فى داخل اسطوانة عليها مكبس عديم الوزن «شكل ٨» ، وكان حجم المواد المتفاعلة V ، فإن الزيادة فى الحجم بعد التفاعل سوف يدفع المكبس إلى الخارج ضد الضغط الجوى . وعلى ذلك يكون الشغل المبذول ضد الضغط الجوى (الشغل اللازم لدفع المكبس ضد الضغط الجوى) مساويا للزيادة فى الحجم مضروبة فى الضغط الواقع على الغاز .



شكل (٨)

فلو كانت نتيجة التفاعل هو زيادة جرام جزئى من الغاز عند درجة T مطلقه على الجانب الأيمن من المعادلة الكيميائية التى تمثل التفاعل (المواد الناتجة) بالنسبة للجانب الأيسر (المواد المتفاعلة) فإن الزيادة فى الحجم الكلى هو حجم

جرام جزىء من الغاز (V) وإذا كان الضغط هو P ، فإن الشغل المبذول ضد الضغط الجوى هو :

$$PV = RT \text{ calories}$$

ولزيادة مقدارها n جرام جزىء من الغاز يكرن الشغل المبذول nRT سعراً وعلى ذلك فإن حرارة التفاعل تحت الضغط الثابت تزيد عن حرارة التفاعل تحت الحجم الثابت بمقدار الشغل الناتج عن التغير في الحجم .

$$Q_p = Q_v + n R T \quad \therefore$$

حيث Q_p هي حرارة التفاعل تحت الضغط الثابت ، Q_v هي حرارة التفاعل تحت الحجم الثابت .

فلو كان الفرق بين عدد الجرام جزئيات للمواد الناتجة والمواد المتفاعلة الموجودة بالحالة الغازية هو n ، وحيث أن :

$$Q_p = \Delta H \quad , \quad Q_v = \Delta E$$

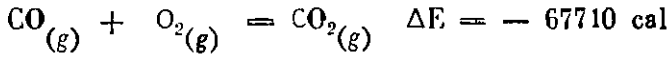
فإن المعادلة السابقة تصبح :

$$\Delta H = \Delta E + n R T$$

وعنه نفس المعادلة المستنتجة من القانون الأول للديناميكا الحرارية. فإذا كانت نتيجة التفاعل زيادة في عدد الجرام جزئيات الغازية فإن Δn تكون موجبة وتكون قيمة Q_p أو ΔH أكبر من Q_v أو ΔE ، حيث أن النظام في هذه الحالة يبذل شغلا ضد الضغط الخارجى. أما إذا قل عدد الجرام جزئيات الغازية فإن Δn تكون سالبة وعلى ذلك تكون ΔH أقل من ΔE حيث أن شغلا يبذل من الضغط الخارجى على النظام .

مثال ٤ :

حرارة احتراق غاز أول أكسيد الكربون تحت حجم ثابت ٩٧٧١٠ سعراً عند ١٧°م . إحسب حرارة الاحتراق تحت ضغط ثابت .



الفرق في عدد الجرام جزيئات بين المواد الغازية الناتجة من التفاعل والمواد المتفاعلة $\Delta n = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$ جرام جزيء أى أن نتيجة هذا التفاعل انكماش يقابل حجم $\frac{1}{2}$ جرام جزيء لكل جرام جزيء من أول أكسيد الكربون يحترق . وعلى ذلك يبذل شغل على التفاعل من الضغط الجوى .

$$\Delta H = \Delta E + \Delta R T \quad \therefore$$

$$\therefore \Delta H = - 67710 - 2 \times \left(- \frac{1}{2} \right) \times (273 + 17)$$

$$= - 67710 - 210 = 68000 \text{ cal}$$

الطاقة الحقيقية للعناصر :

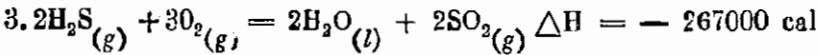
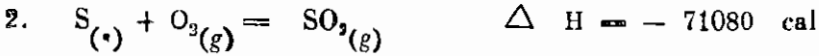
The Intrinsic Energy of The Elements

عندما يتفاعل جرام جزيء من الكربون مع جرام جزيء من الأوكسجين لتكوين ثانى أكسيد الكربون يطرد ٩٧٠٠٠ كالورى من الحرارة . وعلى ذلك يمكن أن نتخيل أن الكربون والأوكسجين بهما كمية من الطاقة تكافئ ٩٧٠٠٠ كالورى أكثر من الطاقة الموجودة في ثانى أكسيد الكربون . وبمنس الطريقة يمكن أن نجد الفرق بين كميات الطاقة الموجودة في المواد المتفاعلة والمواد الناتجة في التفاعلات المختلفة . وبما أنه من غير الممكن عملياً معرفة كمية الطاقة الحقيقية *intrinsic energy* الموجودة في العناصر ، أصطلح على اعتبارها صفراً وعلى ذلك تعبر الطاقة الحقيقية لثانى أكسيد الكربون في المثال السابق (٩٧٠٠٠) أى أنها مساوية للقيمة $\Delta \bar{H}$ أى حرارة تكوين ثانى أكسيد الكربون

ويمكن استخدام هذه القيم للطاقة الحقيقية في حل مسائل الكيمياء الحرارية بطريقة قصيرة وذلك بالتعويض عن المواد الداخلة في التفاعل والنتيجة منه بما يقابلها من الطاقة الحقيقية مع مراعاة أن تضاف حرارة التفاعل بإشارتها إلى ناحية المواد الداخلة في التفاعل .

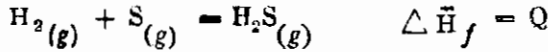
مثال . إحسب حرارة تكوين كبريتيد الايدروجين باستخدام المعلومات

الآتية :

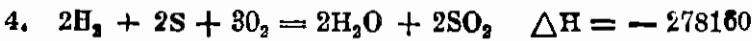


الحل :

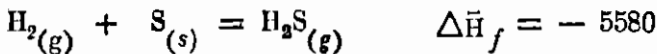
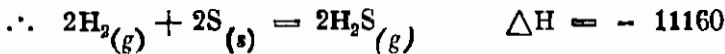
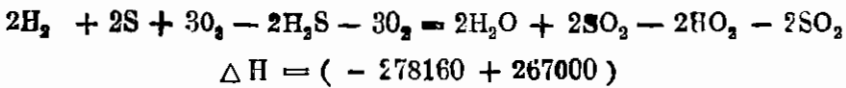
فرض أن حرارة تكوين كبريتيد الايدروجين هي Q



بضرب المعادلة (٢) في ٢ وجمع النتيجة على المعادلة (١) نجد أن



وبطرح المعادلة (٣) من (٤) نجد أن



∴ حرارة تكوين ثاني كبريتيد الكبريتون ٥٥٨٠ كالورى .

حل آخر :

حيث أن الطاقة الحقيقية للعنصر هي صفر وبالنسبة للمركب تكون هي حرارة تكويته ، وبالتعويض في المعادلة (٣) بالطاقات الحقيقية نجد أن :

$$2Q + 0 - 267000 = - 136000 - 2 \times 71080$$

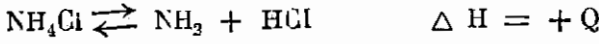
$$\therefore Q = - 5580 \text{ cal}$$

التفكك الحرارى : The Thermal Dissociation

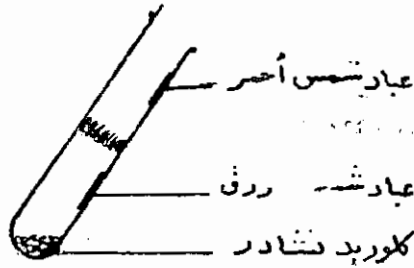
الكثافة النسبية لبخار كلوريد الأمونيوم ، معينة بطريقة دوماس Dumas هي ١٤٦٦ عند درجة ٣٥٠ م. وعلى ذلك يكون الوزن الجزيئى $2 \times 1466 = 2932$ وهو نصف الوزن الجزيئى الحقيقى (٥٣٥) تقريبا . والسبب في هذا الاختلاف أن كلوريد النشادر يتفكك ، إلى نشادر و كلوريد إيدروجين ، عندما يتبخر عند درجات الحرارة العالية . فلو كان التفكك كاملا ، فإن جزيء كلوريد النشادر NH_4Cl يعطى جزيئا من غاز كلوريد الايدروجين HCl وجزيئا من غاز النشادر NH_3 . أى أن الحجم من بخار كلوريد النشادر حسب قانون أفوجادرو ، يعطى حجما من كلوريد الايدروجين وحجما من النشادر . وبما أن الكتلة مازالت ثابتة ، فإن الكثافة تنخفض إلى النصف .

ولكن التفكك ليس كاملا لأن النشادر و كلوريد الايدروجين يعاولان في نفس الوقت أن يتحدا مرة ثانية ليكونا كلوريد الايدروجين ، خصوصا عند درجات الحرارة المنخفضة نسبياً . أى أن التفكك يزداد بارتفاع درجة الحرارة . وهذا النوع من التفاعلات ، الذى تتفكك فيه المادة إلى مواد أبسط

منها كلما ارتفعت درجة الحرارة . وتتحد فيه تلك المواد مرة أخرى كلما انخفضت درجة الحرارة ، يسمى التفكك الحرارى ، وهو عملية عكسية reversible process وتكتب المعادلة الكيميائية بسهم عكسى .



ويمكن إثبات التفكك الحرارى بتجربة بسيطة . إذا سخن قليل من ملح كلوريد النشادر فى أنبوبة طويلة ، فى وسطها سداده من الآسبستوس ، مثبت بالجزء الأسفل منها ورقة عباد شمس زرقاء مبللة ، وفى فوهة الأنبوبة ورقة عباد شمس حمراء مبللة (شكل ٩) نلاحظ بعد مدة وجيزة أن ورقة عباد الشمس

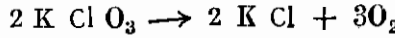


شكل (٩)

الحمراء ، التى فى فوهة الأنبوبة ، تتحول تدريجيا إلى اللون الأزرق ، كما أن الورقة الزرقاء ، التى فى النصف الأسفل من الأنبوبة ، تتحول تدريجيا إلى اللون الأحمر وسبب ذلك أن النشادر الناتج من التفكك الحرارى لكلوريد النشادر ينتشر أسرع من كلوريد الايدروجين ، ذو الكثافة الأعلى ، فيزيد تركيزه فى النصف الأعلى من الأنبوبة ، ويزيد بالتالى تركيز كلوريد الايدروجين فى الجزء الأسفل .

تستعمل كلمة (تفكك) dissociation فى عمليات شبيهة بالعمالية السابقة ،

هيك فتحول المادة إلى مواد أبسط منها ، نستطيع بدورها الاتحاد مرة ثانية لتكوين المادة الأولى ، وهذه عملية عكسية ، أما إذا تحولت المادة إلى مواد أبسط منها ، ولكن لا يمكن لهذه المواد أن تتحد مع بعضها ثانية لتكون المادة الاصلية ، أى أن العملية ليست عكسية ، سميت العملية تحلل decomposition مثال ذلك .



potassium chlorate

يلاحظ عدم وجود سهم عكسى بل سهم واحد في إتجاه التحلل ليدل على عدم عكسية التفاعل .

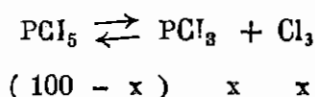
درجة التفكك : The Degree of Dissociation

يتفكك خامس كلوريد الفوسفور PCl_5 بارتفاع درجة الحرارة إلى ثلاث كلوريد الفوسفور PCl_3 وغاز الكلور Cl_2 ذي اللون الاصفر المشرب بالخضرة.. في حين أن بخارى المادتين الأخرين عديمى اللون. وزيادة الارتفاع فى درجة الحرارة يزيد من التفكك فيزداد ظهور لون غاز الكلور . وعند أى درجة حرارة تحدث حالة إلتزان كيميائى "Chemical equilibrium" بين المواد الناتجة PCl_3 . Cl_2 . والمادة التى تحلل PCl_5 . أى أن المواد الثلاثة تكون موجودة فى نفس الوقت ودرجة التفكك هى النسبة من الجزئىه الأصيلى التى تفككت . وتمثل بكسر عشرى .

مثال (١)

الكثافة النسبية لخامس كلوريد الفوسفور عند درجة ٢٥٠ م° هى (٥٨) .

إحسب النسبة المئوية للتفكك .



إذا فرضنا أننا بدأنا بمائة جزيء PCI_5 ، وأن x جزيء منها قد تفكك تحت ظروف التجربة (من حيث الضغط ودرجة الحرارة فيبقى) $(100 - x)$ جزيء بدون تفكك .

وحيث ان كل جزيء من PCI_5 . عند ما يتفكك . يعطى جزيء من PCI_3 وجزيء من Cl_2 ، فإن x جزيء من PCI_5 تعطى x جزيء من كل من PCI_3 ، Cl_2 . وفي حالة الاتزان يكون عدد الجزيئات جميعها $(100 + x)$.

وحسب قانون أفوجادرو ، الحجم المتساوية تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة تشمل عددا واحدا من الجزيئات (١) نجد أن :

$$\frac{100 + x}{100} = \frac{\text{الحجم الجديد لمخلوط الغازات}}{\text{الحجم الاصلى لبخار PCI}_5}$$

وبما أن الكثافة النسبية تتناسب عكسيا مع الحجم ، مادامت الكتلة ثابتة .

$$\frac{100 + x}{100} = \frac{\text{الكثافة الاصلية لبخار PCI}_5 \text{ (المحسوبة) } D_1}{\text{كثافة المخلوط بعد التفكك } D_2} \quad \therefore$$

$$x = 100 \times \frac{D_1 - D_2}{D_2}$$

$$= 100 \times \frac{104.25 - 58}{58} = 80 \text{ م}$$

وتصبح درجة التفكك ٨٠ .

فى المثال السابق نجد أن تفكك جزىء من PCl_5 يعطى جزىء من كل من Cl_2 ، PCl_3 وبصفة عامة لو أن الجزىء من المادة بعد التفكك يعطى n جزىء من المواد الناتجة وكانت درجة التفكك a . نجد أن :

$$\text{عدد الجزئيات قبل التفكك} = 1$$

$$\text{عدد الجزئيات بعد التفكك} = (1 - a) + na$$

حيث $(1=a)$ هى عدد الجزئيات بدون تفكك ، (na) هو عدد الجزئيات الناتجة عن تفكك a جزىء من المادة الأصلية وعلى ذلك نجد أن :

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{1 - a + na}{1}$$

$$\therefore a = \frac{D_1 - D_2}{D_2 (n - 1)}$$

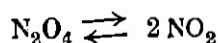
كما أنه يمكن استعمال الوزن الجزيئى بدلا من الكثافة النسبية .

$$\therefore a = \frac{M_1 - M_2}{M_2 (n - 1)}$$

حيث M_1 هو الوزن الجزيئى للمادة الأصلية قبل التفكك (الوزن الجزيئى المحسوب) ، M_2 الوزن الجزيئى بعد التفكك (الوزن الجزيئى الظاهرى) .

مثال (٢)

عند تفكك ١٠ جرامات من رابع أكسيد النيتروجين N_2O_4 جزئيا فى إناء زجاجى سعته ٥ لترات عند درجة 70°م ، كان ضغطها الكلى مساو للضغط الجوى . إحسب درجة التفكك تحت هذه الظروف .



عدد الجزيئات التي يعطيها الجزيء من N_2O_4 عند التفكك $n = 2$

$$16 \times 4 + 14.01 \times 2 = M_1 : \text{N}_2\text{O}_4 \text{ لغاز المحسوب الجزيئي}$$

$$92.02 =$$

الوزن الجزيئي بعد التفكك M_2 يمكن إيجاده من القانون :

$$P V = n R T = \frac{W}{M_2} R T$$

حيث W هو وزن المخلوط الغازي ، M_2 الوزن الجزيئي (الظاهري) للمخلوط بعد التفكك .

$$\therefore M_2 = \frac{WRT}{PV}$$

$$W = 10 \text{ g} \quad R (\text{ gas constant }) = 0.082 \text{ Litre atmosphere}$$

$$T = 273 + 70 = 343^\circ \text{ k}$$

$$M_2 = \frac{10 \times 0.082 \times 343}{5 \times 1}$$

$$\text{وبالتعويض في : } a = \frac{M_1 - M_2}{M_2 (n - 1)} \quad \text{ نجد أن :}$$

$$a = \frac{92.02 - 56.25}{56.25}$$

$$= 0.636$$