

الملاحق

الملاحق (١)

الجزء (أ) :

بعض التكاملات الشائعة :

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-Ax^2} dx = I_n$$

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

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-Ax^2} dx = \frac{n-1}{2A} \int_0^{\infty} x^{n-2} e^{-Ax^2} dx$$

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

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

الجزء (ب) :

معادلة ماكسويل - بولتزمان لتوزيع السرعة الجزيئية :

نرمز لمركبات السرعة الجزيئية (u) molecular velocity الثلاثة

بالرموز x و y و z . وهذه ترتبط بالانطلاق (c) speed

بالعلاقة التالية :

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

... (1)

أما الآن فهدفنا هو إيجاد دالة تعرفنا على كيفية توزيع الجزيئات نسبة إلى السرعة هذه الدالة نرمز لها $F(x, y, z)$ وتدعى بدالة التوزيع **Distribution function** أما شكل هذه الدالة فنتبع ما يلي :

١- وفقاً لافتراض ماكسويل الأول بأن الدالة F تعتمد فقط على الطاقة الحركية E_k أي أن :

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

وبما أن الطاقة الحركية تساوي :

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

عندئذ يمكننا أن نحصل بعد ربط معادلتنا (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 مستقلة بعضها عن البعض الآخر : أي أن .

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

والآن نحتاج إلى دالة تلبى القيد المذكور في معادلة (4) .

وفي الواقع يوجد فقط دالة أسية تفي بالغرض (وذلك لأنه يمكن أن نقول $e^{a+b+c} = e^a e^b e^c$ شكلها هو :

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

حيث K, A هي ثوابت .

أما قيمة الثابت K فيمكن إيجادها كما يلي :

نأخذ حالة أحادية الاتجاه :

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

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

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

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 ،

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

وبذا يمكن كتابة معادلة (5) بالشكل التالي :

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

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 مضروباً في دالة التوزيع (هذا هو تعريف عام) وبتعبير رياضي إذا

كان المتغير مربع مركبة السرعة (أي x^2) نكتب :

$$\bar{x}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 (x) dx \quad \dots (10)$$

وباستخدام معادلتني (6) ، (8) نكتب معادلة (10) كما يلي :

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

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

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

وهكذا تكون معادلة (11) كما يلي :

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

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 :

$$\begin{aligned} PV &= \frac{1}{3} Nm \bar{u}^2 \\ &= \frac{1}{3} Nm \left(\frac{3}{2A} \right) = \frac{1}{2} \frac{Nm}{A} \quad \dots(14) \end{aligned}$$

أما المعادلة العامة للغاز المثالي (لمول واحد) فهي :

$$PV = RT = NkT \quad \dots (15)$$

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

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

$$A = \frac{m}{2kT} \quad \dots (16)$$

وهكذا يمكن أن نكتب معادلة (9) كما يلي :

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

أما لإيجاد عدد الجزيئات التي تأخذ قيما من السرعة ضمن مدى صغير للسرعة فيمكن إيجاده بدلالة كسر الجزيئات

الذي يعرف كما يلي : fraction of molecules $\frac{dN_{(x,y,z)}}{N}$

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

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

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

هذه هي معادلة توزيع بولتزمان - ماكسويل للسرعة .

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 :

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

الملحق (٢)

الجزء (أ) :

حل المعادلة :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} - [B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2 [B] = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} \quad \dots (1)$$

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

$$\frac{d[B]}{dt} = e^{k_2 t} + k_2 [B] e^{k_2 t} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} e^{-k_2 t}$$

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

$$\frac{d}{dt} [B] e^{k_2 t} + [B] e^{k_2 t} = \frac{d}{dt} ([B]) e^{k_2 t}$$

وعندئذ نكتب معادلة (2) بالشكل التالي :

$$\frac{d}{dt} = ([B]) e^{k_2 t} = k_1 [A]_0 e^{(k_2 - k_1)t}$$

والآن نجري التكامل لهذه المعادلة ، حيث سنحصل على :

$$[B] e^{k_2 t} = k_1 [A]_0 \left\{ \frac{1}{(k_2 - k_1)} e^{(k_2 - k_1)t} \right\} + \text{constant} \quad \dots (4)$$

هذا وأن قيمة ثابت التكامل (constant) يمكن إيجادها

باستخدام الشروط البدائية $[B] = [B]_0 = 0$ عند $t = 0$ وعندئذ

تكون قيمة الثابت :

$$\text{constan t} = \frac{k_1 [A]_0}{(k_2 - k_1)}$$

وبذا ستأخذ المعادلة (4) الصيغة التالية :

$$[B] e^{k_2 t} = k_1 [A]_0 \left\{ \frac{e^{(k_2 - k_1)t}}{(k_2 - k_1)} + \frac{k_1 [A]_0}{(k_2 - k_1)} \right\}$$

أو بعد ترتيبها ستكون :

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{(k_2 - k_1)} \{ e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \} \quad \dots (5)$$

الجزء (ب) :

معادلة أرينيوس :

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

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

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \quad \dots (1)$$

حيث ΔU^0 تشير إلى التغير في الطاقة الداخلية المولارية القياسية للتفاعل أما إذا كان ثابت التوازن معبراً عنه بدلالة الضغط فتكتب معادلة (1) بالشكل التالي :

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

حيث ΔH^0 تمثل التغير في الانثالبي وهي ترتبط بـ ΔU^0 بالعلاقة التالية :

$$\Delta H^0 = \Delta U^0 + \Delta |v| RT$$

حيث $\Delta |v|$ يمثل عدد مولات المواد الناتجة من التفاعل مطروحاً

منها عدد مولات المواد المتفاعلة في معادلة التفاعلة المتوازنة .

وبذا نكتب :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta |v|}$$

والآن نرجع إلى المعادلة (1) :

ΔU^0 لتفاعل غازي (مثالي) تساوي الفرق بين طاقة التنشيط للتفاعل

الأمامي $(E_a)_1$ والعكسي $(E_a)_{-1}$ أي أن :

$$\Delta U^0 = (E_a)_1 - (E_a)_{-1} \quad \dots (2)$$

أما K_c ثوابت توازن التفاعل المتعكس فتعطي (انظر معادلة - 94

2) كما يلي :

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \dots (3)$$

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

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

أو تكتب بعد ترتيبها بالشكل التالي :

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

ويمكن فصل معادلة (5) إلى معادلتين تعبران عن التفاعل الأمامي

والعكسي وكما يلي :

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

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

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

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

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

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

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

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \dots (10)$$

أو بالصيغة الآتية :

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad \dots (11)$$

* * *

الملحق (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 :

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

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

وهو يساوي .

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

$\mu(i)$: 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 :

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}(\text{H}_2\text{O})} \ln \frac{a(\text{H}_2\text{O})'}{a(\text{H}_2\text{O})} \quad \dots (3)$$

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

$$\mu(i) = \mu^0(i) + RT \ln a(i) \quad \dots (4)$$

حيث $\mu^0(i)$ تمثل الجهد الكيميائي القياسي . وعند تعويض معادلة (4) في (2) نحصل على :

$$\bar{\mu}(i) = \mu^0(i) + RT \ln a(i) + z(i)F\phi \quad \dots (5)$$

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

$$\mu(i)' = \mu^0(i)' + RT \ln a(i)' + z(i)F\phi' \quad \dots (6)$$

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

$$\mu^0(i) = \mu^0(i)' \quad \dots (7)$$

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

$$\begin{aligned} \Delta\bar{\mu}(i) &= RT \ln a(i) + z(i)F\phi' - RT \ln a(i) - z(i)F\phi \\ &= RT \ln \frac{a(i)'}{a(i)} + z(i)F(\Delta\phi) \quad \dots (8) \end{aligned}$$

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

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

$$\Delta\bar{\mu}(i) = \bar{V}(i)\Delta P = \bar{V}(i)\pi \quad \dots (9)$$

حيث ΔP هو الفرق في الضغط وهو يمثل الضغط الأزموزي π
وعند توحيد معادلتني (8) و (9) نصل إلى :

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

أو :

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

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

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

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

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

وإذا عوضنا عن π من معادلة (3) في المعادلتين (12) ، (13) ،

نحصل على :

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

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

وإذا عوضنا عن $\frac{\bar{V}(K^+)}{\bar{V}(H_2O)}$ بـ r^+ وعن $\frac{\bar{V}(Cl^-)}{\bar{V}(H_2O)}$ بـ

بـ r^- عندئذ نكتب المعادلتين (14) و (15) كالآتي :

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

$$= \frac{RT}{F} \ln \left[\left\{ \frac{a(\text{H}_2\text{O})'}{a(\text{H}_2\text{O})} \right\}^{r^-} \left\{ \frac{a(\text{Cl}^-)}{a(\text{Cl}^-)'} \right\} \right] \quad \dots (16)$$

وإذا كان المحلول مخففاً فإنه كتقريب يمكن اعتبار

$a(\text{H}_2\text{O}) \approx a(\text{H}_2\text{O})'$ وعليه تختزل المعادلة (16) للصيغة التالية :

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

ومنها نحصل على :

$$a(\text{K}^+)a(\text{Cl}^-) = a(\text{K}^+) ' a(\text{Cl}^-) ' \quad \dots (18)$$

وإذا كان المحلول مخففاً لدرجة يمكن اعتبار معامل الفعالية مساوياً

إلى واحد فحينئذ يكون $a \approx c$ (حيث c هو التركيز) ويكون :

$$C(\text{K}^+)C(\text{Cl}^-) = C(\text{K}^+) ' C(\text{Cl}^-) ' = (C')^2 \quad \dots (19)$$

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

* * *

الملحق (٤)

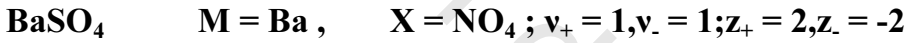
الجزء (أ) :

فعاليات الإلكتروليتات : **Activities of Electrolytes** :

من أجل التبسيط نأخذ محلولاً يتكون من مذيب غير إلكتروليتي (مثل الماء ، أو الكحول) وإلكتروليت منفرد يعطي نوعين من الأيونات في المحلول (مثل Na_2SO_4) وليس ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$) وليكن الإلكتروليت i له الصيغة $\text{M}_{v+}\text{X}_{v-}$ وهو يعطي الأيونات M^{z+} و X^{z-} في المحلول .

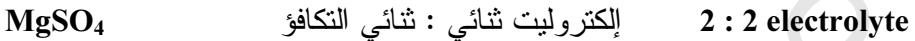
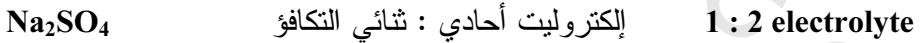
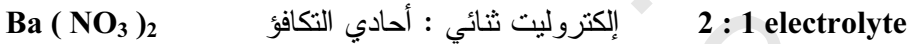
$$\text{M}_{v+}\text{X}_{v-} = v_+ \text{M}^{z+} + v_- \text{X}^{z-} \quad \dots (1)$$

(حيث z تمثل الشحنة أما v فهي عدد الأيونات في الصيغة الكيميائية للإلكتروليت) فمثلاً نكتب للإلكتروليتين $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ و BaSO_4 الآتي :



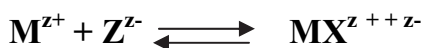
وعندما تكون $z_+ = 1$ و $|z_-| = 1$ فسيكون عندنا إلكتروليت من نوع :

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



غالبًا ما نرى أن البعض يذكر أن 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 عدا الإلكتروليتات من نوع إلكتروليت أحادي : أحادي التكافؤ) هو إمكانية الاتحاد (بمقدار لا بأس به)

بين الأيونات المختلفة الشحنة في المحلول وتكون الأزواج الأيونية . وإن التوازن لتكوين الأزواج الأيونية في المحلول يعبر عنه كالتالي :



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



والآن لنرجع إلى الإلكتروليت i ذي الصيغة $X_{v-} M_{v+}$ الذي يعطي في المحلول الأيونات X^{z-} , M^{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 : $m^o \equiv 1 \text{ mol kg}^{-1}$) .

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

وبالنسبة لـ $M_{v+} X_{v-}$ تصبح هذه المعادلة كالتالي :

$$(a_+)^{v+} (a_-) = (\gamma_+)^{v-} \left(\frac{m_+}{m^o} \right)^{v+} \left(\frac{m_-}{m^o} \right)^{v-} \dots (2)$$

حيث m_+ , m_- واتحاد معاملات الفعالية (γ_+) , (γ_-))

يمكن تحديدها عملياً في حين لا يمكن قياس كل من γ_+ , γ_- بسهولة على انفراد .

لذا ندخل كمية جديدة تعرف بمعدل معامل الفعالية الأيونية (γ_{\pm})

وللالكتروليت $M_{v+}X_{v-}$ **activity coefficient mean ionic**

تعطي γ_{\pm} كما يلي :

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

فمثلاً لـ $BaCl_2$ γ_{\pm}

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

أو :

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

وإذا رمزنا للمجموع $v_+ + v_-$ بـ v فسوف تصبح معادلة (3) كالاتي :

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

والمعادلة (2) تظهر بالشكل التالي :

$$(a_{\pm})^{v_+} (a_-)^{v_-} = (\gamma_{\pm})^v \left(\frac{m^+}{m^0} \right)^{v_+} \left(\frac{m^-}{m^0} \right)^{v_-} \quad \dots (5)$$

والآن ما هي المولالية m_i لإلكتروليت i ؟

المولالية m_i تعطي بالمعادلة :

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

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 أيونات M^{z-}

لتكوين الأزواج الأيونية . ومن ومعادلة (1) يتبين ما يلي :

١- في حالة عدم تكوين أزواج أيونية تصبح عدد مولات M^{z+} مساوية

إلى $v_+ n_i$.

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

$$n_+ = \alpha v_+ n_i \quad \dots (7)$$

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

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

٣- إن جزءاً من عدد المولات الكلية $v_- n_i$ 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 :

$$n_- = v_- n_i - n_{IP} = [v_- - (1 - \alpha) v_+] n_i \quad \dots (8)$$

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

$$\frac{n_+}{W_A} = m_+ = \alpha v_+ \frac{n_i}{W_A} = \alpha v_+ m_i \quad \dots (9)$$

$$\frac{n_-}{W_A} = m_- = [v_- - (1 - \alpha) v_+] \frac{n_i}{W_A} = [v_- - (1 - \alpha) v_+] m_i \quad \dots (10)$$

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

$$(a_+)^{v+} (a_-)^{v-} = (\gamma_{\pm})^v (\alpha v_+)^{v+} [v_- - (1 - \alpha) v_+]^{v-} \left(\frac{m_i}{m^0} \right)^v \quad \dots (11)$$

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) إلى الصيغة التالية :

$$(a_+)^{v+} (a_-)^{v-} = (\gamma_{\pm})^v (v_+)^{v+} (v_-)^{v-} \left(\frac{m_i}{m^o} \right)^v \quad \dots (12)$$

وبطريقة مشابهة لمعادلة (3) نحدد v_{\pm} كما يلي :

$$(v_{\pm})^{v++v-} \equiv (v_+)^{v+} (v_-)^{v-}$$

أو :

$$(v_{\pm})^v \equiv (v_+)^{v+} (v_-)^{v-} \quad \dots (13)$$

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

$$(a_+)^{v+} (a_-)^{v-} = \left(v_{\pm} \gamma_{\pm} \frac{m_i}{m^o} \right)^v \quad \dots (14)$$

والآن نرجع لمعادلة الفعالية γ_i للإلكتروليت i بالمعادلة التالية :

$$\gamma_i \equiv (v_{\pm})^{-1} (\alpha v_+)^{v+/v} [v_- - (1-\alpha)v_+]^{v-/v} \gamma_{\pm} \quad \dots (15)$$

وعند التعويض عن γ_{\pm} من معادلة (15) في معادلة (11) سنحصل على :

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

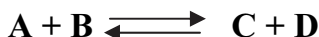
ومما يلاحظ إنه في حالة عدم وجود الزوج الأيوني (حيث $\alpha = 1$)

$$\gamma_i = \gamma_{\pm} \quad \text{for } \alpha=1 \quad \text{تأخذ المعادلة (15) الصيغة التالية} :$$

الجزء (ب) : علاقة التغير في الطاقة الحرة المولارية القياسية لجبس

$$\Delta G^o \text{ بالقوة الدافعة الكهربائية القياسية } E_{\text{cell}}^o .$$

لنأخذ التفاعل التالي :



فعندما يخفض التفاعل كمية المادة A بمقدار $d\zeta$ فإنه سيقال 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 جيبس (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 :

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D \quad (\text{وعند } T \text{ و } p \text{ ثابتين})$$

وعندئذ لمثالنا الحالي نكتب :

$$dG = -\mu_A d\zeta - \mu_B d\zeta + \mu_C d\zeta + \mu_D d\zeta \quad (\text{عند } T \text{ و } p \text{ ثابتين})$$

$$\left(\frac{dG}{d\zeta} \right)_{p,T} = -\mu_A - \mu_B + \mu_C + \mu_D \quad \text{أو :}$$

وبما أن :

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln a_B$$

$$\mu_C = \mu_C^0 + RT \ln a_C$$

$$\mu_D = \mu_D^0 + RT \ln a_D$$

لذا تصبح معادلة (1) بالشكل التالي :

$$\left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{p,T} \equiv \Delta G = -(\mu_A^0 + RT \ln a_A) - (\mu_B^0 + RT \ln a_B)$$

$$(\mu_C^0 + RT \ln a_C) + (\mu_D^0 + RT \ln a_D) \quad \dots (2)$$

وعند التوازن [حيث يكون $\left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{p,T} = 0$] تصبح المعادلة أعلاه كالاتي :

$$-(\mu_C^0 + \mu_D^0 - \mu_A^0 - \mu_B^0) = RT \ln \frac{a_C a_D}{a_A a_B} \quad \dots (3)$$

حيث يشير الرمز السفلي e إلى حالة التوازن .

تعرف دالة جيبس المولارية القياسية ΔG^0 للتفاعل كالاتي :

$$\Delta G^0 = G^0 (\text{النواتج}) - G^0 (\text{المواد المتفاعلة}) = (\mu_C^0 + \mu_D^0) - (\mu_A^0 + \mu_B^0)$$

أما ثابت التوازن K لهذا التفاعل فيعطى بـ :

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

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

$$-\Delta G^0 = RT \ln K \quad \dots (4)$$

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^0	substance	G_f^0
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	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (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

الملحق (٥)
الجزء (أ) :

Physical Constants بعض الثوابت الفيزيائية

الوحدات	القيمة	الرمز	الثابت
$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	8.3143	R	ثابت الغاز
$\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	1.987		
$\text{cm}^3 \text{atm K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	82.06		
$\text{dm}^3 \text{atm K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	0.08206		
molecule mol^{-1}	6.023×10^{23}	N	عدد أفوكادروا
$\text{C (coulomb) mol}^{-1}$	9.6487×10^3	F	ثابت فرداي
J s	6.6256×10^{-34}	h	ثابت بلانك
$\text{J molecule}^{-1} \text{K}^{-1}$	1.3805×10^{-23}	k	ثابت بولتزمان
ms^{-1}	2.9979×10^8	c	سرعة الضوء
C	1.602×10^{-19}	e	شحنة إلكترون
kg	9.109×10^{-31}	m_e	كتلة إلكترون
$\text{kg}^{-1} \text{m}^{-3} \text{s}^4 \text{A}^2$	8.8542×10^{-12}	ϵ_0	سماحية الفراغ
$\text{N m}^2 \text{kg}^{-2}$	6.6720×10^{-11}	g	ثابت الحد الأرضي

الجزء (ب) :

بعض عوامل التحويل الشائعة : some common conversion factors

$$\begin{aligned} 1 \text{ meter (m)} &= 10^2 \text{ centimeters (cm)} && \text{المسافة} \\ &= 10 \text{ decimeters (dm)} && \text{(length)} \\ &= 10^{10} \text{ angstrom (A}^0 \text{)} \end{aligned}$$

$$1 \text{ m}^2 = 10^4 \text{ cm}^2 = 10^2 \text{ dm}^2 = 10^{20} \text{ A}^0{}^2 \quad \text{(Area) المساحة}$$

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

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

$$1 \text{ J (kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{)} = 1 \text{ N m} = 1 \times 10^7 \text{ erg (dyn cm = g cm}^2 \text{ s}^{-2} \text{)}$$

الشغل والطاقة

$$\begin{aligned} &= 1 \text{ Volt Coulomb (VC)} \\ \text{(Work \& } &= 2.389 \times 10^{-4} \text{ kcal} \\ \text{Energy)} &= 2.2778 \times 10^{-7} \text{ kilowatt hours (kW.hr)} \end{aligned}$$

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

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

المراجع

- ١- ((أسس الكيمياء الفيزياء)) أ. د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة ٢٠٠٤ م .
- ٢- ((الكيمياء الحركية والكهربية)) أ. د. محمد مجدي واصل - دار النشر للجامعات - القاهرة ٢٠٠٣ .
- ٣- ((أسس الكيمياء الغروية)) أ. د. محمد مجدي واصل - مجموعة النيل 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 الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة ٢٠٠٥ .
- ٦- ((أمثلة وأسئلة في الكيمياء الفيزيائية)) أ. د. محمد مجدي واصل - مجموعة النيل العربية - القاهرة ٢٠٠٦ .
- ٧- ((أسس الكيمياء الصناعية)) أ. د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة ٢٠٠٤ .
- ٨- ((كيمياء الحفز والسطوح)) أ. د. محمد مجدي واصل - دار النشر للجامعات - القاهرة ٢٠٠٤ .
- ٩- ((أساسيات الكيمياء العامة)) د. سمير المدني - دار الفجر للنشر 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 طبية للنشر والتوزيع - القاهرة ٢٠٠٧ .
- ١٤- ((أسس الكيمياء الكهربائية)) أ.د. محمد مجدي واصل - دار طبية 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 السويديان - النشر العلمي والمطابع - جامعة الملك سعود ٢٠٠٦ .
- ٢٢- ((أسس الكيمياء الحركية)) أ.د. محمد مجدي واصل - دار طبية 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 طبية للنشر والتوزيع - القاهرة ٢٠٠٦ .
- ٢٥- ((قاموس المصطلحات الكيميائية)) أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة ٢٠٠٧ .