

قانون دالتون للضغط الجزئية :-

Dalton's law for partial pressure :-

في مزيج من الغازات لا يوجد بين جزيئاته تفاعل كيميائي فأن  
 الضغط الكلي = مجموع الضغوط الجزئية للغازات المختلفة المكونة للمزيج  
 بعبارة أخرى يسلف كل غاز من غازات المزيج بمساحة الجسيمات بنفس النظر عن  
 الغازات الموجودة معه كما لو كان وحده يتشغل حجم الأناء.

$$P_T = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \quad \text{or} \quad P_T = \sum P_i$$

وتعرف هذه العلاقة بقانون دالتون للضغط الجزئية.  
 $P_T =$  مجموع الضغوط المنفردة التي يسلفها كل غاز كما لو كان يشغل الأناء وحده  
 أي أن كل غاز لا يتأثر بوجود الغازات الأخرى.

وللغاز في مزيج من الغازات يسلف نفس الضغط كما لو كان يشغل لو عاود  $P_1$  و  $P_2$   
 \* لو فرضنا أنه لدينا نظام مكون من غازين (1) and (2) عند درجة حرارة  
 (T) وحجم (V) وكانت الضغوط الجزئية للغازين هي  $(P_1)$  and  $(P_2)$   
 على التوالي.

$$P_1 V = n_1 RT \quad \text{or} \quad P_1 = \frac{n_1 RT}{V}$$

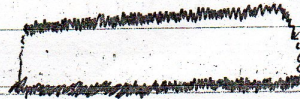
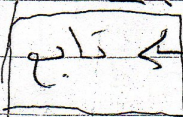
$$P_2 V = n_2 RT \quad \text{or} \quad P_2 = \frac{n_2 RT}{V}$$

يسمى أن  $n_1$  و  $n_2$  حسب قانون دالتون

$$P_T = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V}$$

$$P_T = (n_1 + n_2) \left( \frac{RT}{V} \right)$$

وبقسمة الضغط الجزئية على الضغط الكلي نحصل على



$$\frac{P_1}{P_T} = \left( \frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \left( \frac{RT}{V} \right) \left( \frac{RT}{V} \right)$$

$$P_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \times P_T \Rightarrow \boxed{P_1 = X_1 P_T}$$

$$\frac{P_2}{P_T} = \left( \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \left( \frac{RT}{V} \right) \left( \frac{RT}{V} \right)$$

$$P_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \times P_T \Rightarrow \boxed{P_2 = X_2 P_T}$$

\* حيث أن  $(X_1, X_2)$  هي النسب المولية للغازين ① و ② وهي نسبة عدد الكوالات المولات الكوالات

مثال: جمع الأولكسين المتحررين في تجربة عملية التزليق لضوء فوق الماء ولأن الغاز الذي جمع عند 22°م وضغط 758 ملم زئبق = 186 مل. أحسن تلمذة لأولكسين لنابع. ضغط بخار الماء عند 22°م = 19.8 ملم زئبق

$$P_T = P_1 + P_2 \Rightarrow P_T = P_{O_2} + P_{H_2O} \Rightarrow P_{O_2} = P_T - P_{H_2O}$$

$$P_{O_2} = 758 - 19.8 \Rightarrow \boxed{P_{O_2} = 738.2 \text{ mm.Hg}}$$

$$P_{O_2} = 738.2 = \boxed{0.971 \text{ atm}} \Rightarrow PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT} \Rightarrow n = \frac{(0.971)(0.186)}{(0.082)(295.15)}$$

$$n = \frac{wt}{M.Wt} \Rightarrow wt = n \times M.Wt$$

$$wt = 0.0075 \times 32 = \boxed{0.24 \text{ gram}}$$

$$\text{or } wt = 0.00748 \times 32 = \boxed{0.239 \text{ gram}}$$



## \*\*\* النظرية الحركية للغازات المثالية :-

- يتكون الغاز من دقائق جزيئية صغيرة تتحرك في جميع الاتجاهات بسرعات عالية جداً و  
تظهر فلكل حركتها مع بعضها البعض ومع جدران الأناء أو الوعاء الحاوي لها.  
لذلك ينشأ نموذج حركي للغاز المثالي بالخواص التالية :-
- 1- الغاز يتكون من عدد كبير من الدقائق الصغيرة جداً (الجزيئات).
  - 2- هذه الدقائق تخضع فلكل حركتها لقوانين نيوتن للحركة في الميكانيك.

$$F = ma \quad \leftarrow \quad \text{القوة} = \text{الكتلة} \times \text{التسريع}$$

- 3- تمتلك هذه الدقائق طاقة حركية تتعبه حركتها.
  - 4- لا توجد قوة يجاذب بين الدقائق.
  - 5- تعد تصادمات هذه الدقائق مرنة بمعنى أن الطاقة الحركية قبل التصادم تساوي الطاقة الحركية بعد التصادم.
  - 6- ضغط الغاز: هو عبارة عن محصلة عدد لتصادمات لنواته أو جزيئاته على وحدة الوعاء الذي يحويه.
  - 7- زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة عدد الذرات أو الجزيئات المكونة للغاز مما يؤدي إلى زيادة الضغط بشكل يتناسب مع حجمه.
- \* معدل الطاقة الحركية للجزيئات :-

$$E_{trans} = \frac{1}{2} m \bar{V}^2$$

$$P = \frac{2N}{3V} \left( \frac{1}{2} m \bar{V}^2 \right) \Rightarrow P = \frac{2N}{3V} E_{trans} \quad (1)$$

متوسط الطاقة:  $E_{trans}$

عدد الجزيئات:  $N$

الحجم:  $V$

الكتلة:  $m$

متوسط السرعة:  $\bar{V}$

(P) هو الضغط المسلك من قبل (M) عن الجزيئات على أحد الجدران لذلك نلاحظ أن الضغط هنا يتناسب عكسياً مع معدل الطاقة الحركية، ويتناسب مع متوسط مربع السرعة الجزيئية.

المعنى الفيزيائي لهذا الاعتماد هو أن كثافة الجزيئات السريعة البرودة تكون أعلى من كثافة الجزيئات البطيئة، وإذا قارنا هذه المعادلة مع معادلة الغاز المثالي:

$$PV = nRT \quad (2)$$

\* من معادلة (2)

$$PV = \frac{N}{N_0} RT \Rightarrow P = \frac{N}{N_0} \times \frac{RT}{V}$$

$$\frac{2N}{3V} E_{trans} = \frac{N}{N_0} \frac{RT}{V} \Rightarrow E_{trans} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_0}$$

$$E_{trans} = \frac{3}{2} kT$$

$$k = \frac{R}{N_0}$$

$$\text{or } R = kN_0$$

$$\therefore k = 1.3805 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

لدرجة مطلقة.

من أجل ذلك نلاحظ أن متوسط الطاقة الحركية  $E_{trans}$  يتناسب مع درجة الحرارة المطلقة. لذلك نستنتج أنه للحصول عليه من ربط النظرية الحركية مع معادلة الغاز المثالي.

لميزات التي تعطىها المعادلة الأخيرة تفسير لفكرة درجة الحرارة بدلالة الحركة الجزيئية هذا السبب أن الحركة العشوائية

random motion

Thermal motion

أي أن هناك غازين مثاليين عند نفس الدرجة الحرارية فأنهما يمتلكان نفس معدل الطاقة الحركية.

## مبدأ التوزيع المتساوي للطاقة:

\* الطاقة الحركية لوجه واحد من الغاز المثالي =  $\frac{3}{2} RT$

\* والجزئية المنفردة فإن معدل الطاقة الحركية =  $\frac{3}{2} kT$  حيث:

$$K = \frac{R}{N_0} = \text{ثابت بولتزمان}$$

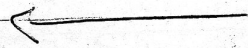
وحسب مبدأ التوزيع المتساوي للطاقة فإن طاقة الجزئية تقسم بالتساوي على جميع أنواع الحركة وبما أن الطاقة الكلية هي  $(\frac{3}{2} kT)$  وأن هناك ابعاد ثلاثة في الفراغ فهذا يعني أن الطاقة الحركية المرتبطة بمكونات الحركة في كل اتجاه يجب أن تساوي ثلث المجموع أو  $(\frac{1}{2} kT)$

الجزئيات ذات ذرتين لها خمس تغيرات (خمسة درجات حرية) وأستناداً إلى مبدأ التوزيع المتساوي للطاقة فإن هناك  $(\frac{5}{2} kT)$  مرتبطة بكل من هذه الدرجات للحركة وبذلك يصبح مجموع الطاقة الحركية Etrans مساوياً لـ  $(\frac{5}{2} kT)$ .  
هنا ينطبق على جميع الجزئيات الخطية مثل (HCl) و (CO<sub>2</sub>) وأيضا تعتبر أما في حالة الجزئيات اللاخطية فإن عدد المتغيرات تصبح ستة (ست درجات حرية أي أن مجموع الطاقة الحركية =

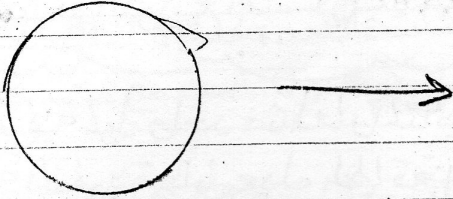
$$(\frac{6}{2} kT)$$

★ يمكننا تمثيل بالرسم أنواع الطاقة الحركية للجزئيات الأحادية الذرة أو الجزئيات

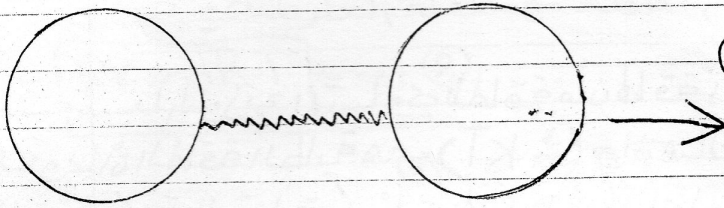
ذات ذرتين.



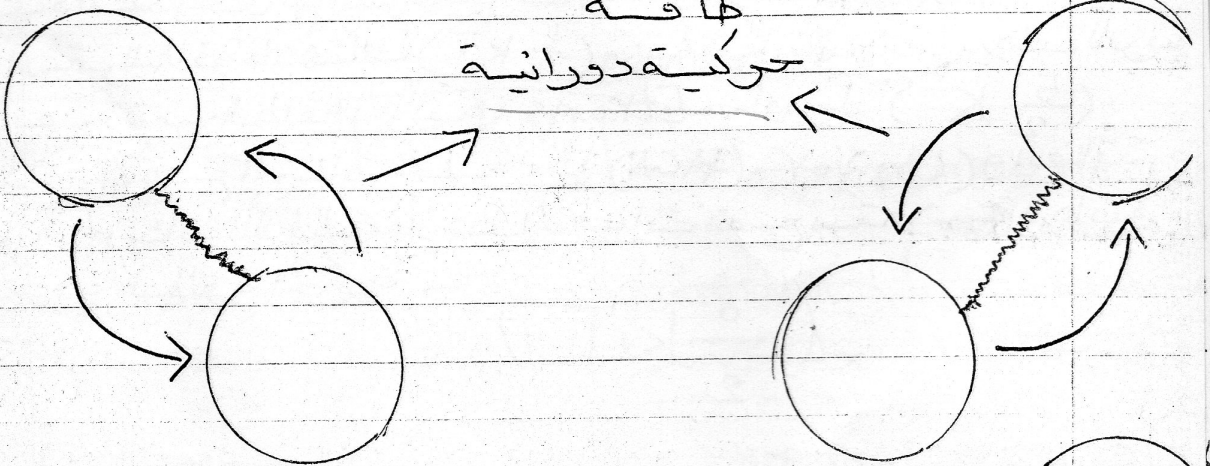
طاقة حركية انتقالية (جزيئة احادية الذرة)



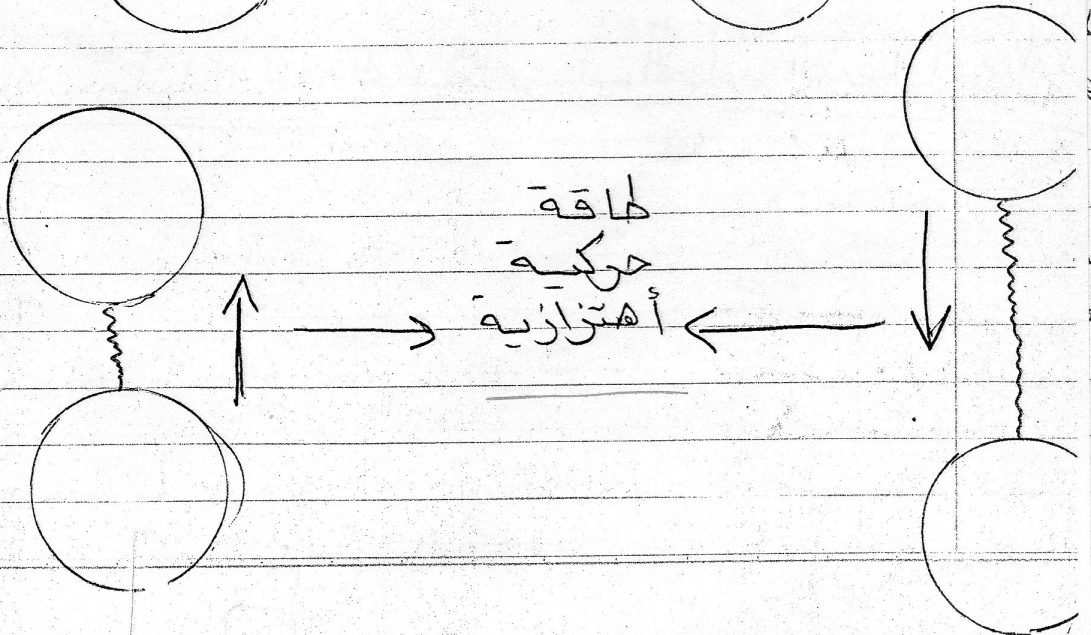
طاقة حركية انتقالية (جزيئة ذات ذرتين)



طاقة حركية دورانية



طاقة حركية اهتزازية



النوع	الطاقة الانتقالية	الطاقة الدورانية	الطاقة الاهتزازية
ذرة	$\frac{3}{2} RT$		
جزيئة خطية	$\frac{3}{2} RT$	$RT$	$(3N-5)RT$
جزيئة غير خطية	$\frac{3}{2} RT$	$\frac{3}{2} RT$	$(3N-6)RT$

### Heat capacity for gasses at constant volume ( $C_V$ )

السعة الحرارية للغازات تحت حجم ثابت المقصود بها - هي كمية الحرارة المتسمة بواسطة مول من الغاز عند رفع درجته حراريته درجة مئوية واحدة بتسخينه تحت حجم ثابت وتمثل هذه الكمية معدل زيادة الطاقة لمول واحد من الغاز.

\* في حالة الغاز الأحادي، لنذرة فإن، لطاقة =  $\frac{3}{2} RT$

$$C_V = \left( \frac{dE}{dT} \right)_V \Rightarrow E = \frac{3}{2} RT$$

للإفرادي  
الذرة

$$\therefore C_V = \left[ \frac{d\left(\frac{3}{2} RT\right)}{dT} \right]_V$$

$$C_V = \frac{3}{2} R$$



الموضوع: التاريخ: vibration rotation Translation

ازدواجي الذرة :-  $E = \frac{3}{2} RT + RT + RT$

$$E = \frac{7}{2} RT$$

$$C_v = \left[ \frac{d\left(\frac{7}{2} RT\right)}{dT} \right]_v \Rightarrow \boxed{C_v = \frac{7}{2} R}$$

من هذا اللام يتضح لنا عند درجة حرارة الغرفة (الحرارة الاعتيادية) يمكن لكل من حركات انتقالية والدورانية ان تساهم في السعة الحرارية للجزيئات، وبذلك فان لماعة نظام تصبح :-

$$E = \frac{3}{2} RT + RT \Rightarrow E = \frac{5}{2} RT$$

$$\boxed{C_v = \frac{5}{2} R}$$

اما عند درجة الحرارة العالية تبدأ الحركة الاهتزازية بالمساهمة .

لذا بما تقدم يمكن القول عند درجة حرارة الغرفة تساهم كل من الحركات الانتقالية والدورانية في قيم السعة الحرارية، وعند درجة الحرارة العالية تؤخذ بنظر الاعتبار الحركة الاهتزازية، وعند درجة حرارة عالية تزيد عن (500 كلفن) ان الحركة الالكترونية تلعب دورهم وتتدخل ضمن حسابات السعة الحرارية .

درجة حرارة الغرفة      انتقالية ودورانية  
 درجة حرارة عالية      انتقالية ودورانية واهتزازية

مثال: - أوجد السعة الحرارية ( $C_v$ ) تحت هيم ثابت للجزيئة ( $C_2H_2$ ) فرضاً الجزيئة الخطية صلبة.

$$E = \frac{3}{2} RT + RT \Rightarrow E = \frac{5}{2} RT$$

مرلة دورانية + مرلة انتقالية

$$C_v = \frac{5}{2} R \Rightarrow C_v = \frac{5}{2} \times (8.314)$$

السعة الحرارية

$$C_v = 20.78 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}$$

\* السعة الحرارية تحت ضغط ثابت:

Heat capacity for gasses at constant pressure: -

نعني بها: - أن كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من الغاز درجة مئوية واحدة تحت ضغط ثابت وتعطى بالعلاقة التالية:

$$C_p = C_v + R$$

مثال: - قارن قيم السعة الحرارية تحت هيم ثابت وتحت ضغط ثابت للجزيئة ( $O_2$ ) عند درجة مرارية واطئة وعند درجة مرارية عالية؟

الحل: -  $E_T = E + E$  ← على درجة مرارية والهة:

$$E_T = \frac{3}{2} RT + RT \Rightarrow E_T = \frac{5}{2} RT$$

$$C_v = \frac{5}{2} R \Rightarrow C_v = \frac{5}{2} \times (8.314)$$

$$C_v = 20.78 \text{ J/K mol}$$

تحت هيم ثابت

$$C_p = C_v + R \Rightarrow C_p = 20.78 + (8.314)$$

$$C_p = 29.09 \text{ J/K mol}$$

ثابت ضغط ثابت

② على درجة حرارة عالية ← استتازة دورانية انتقالية

$$E_T = E + E + E$$

$$E_T = \frac{3}{2}RT + RT + RT \Rightarrow E_T = \frac{7}{2}RT$$

$$C_v = \frac{7}{2}R \Rightarrow C_v = \frac{7}{2} \times (8.314)$$

$$C_v = 30.198 \text{ J/K mol}$$

ثابت حجم ثابت

$$C_p = C_v + R \Rightarrow C_p = 30.198 + 8.314$$

$$C_p = 38.512 \text{ J/K mol}$$

ثابت ضغط ثابت