

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 يساوي كل غاز من غازات المزيج تحت ضغطه الخاص به ينضغط لتنتج عن
 الغازات الموجودة معه كما لو كان وحده ويشغل 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 يملأها كل غاز كما لو كان يشغل الأناء وحده
 أي أن كل غاز لا يتأثر بوجود الغازات الأخرى .

وللغاز في مزيج من الغازات يساوي نفس الضغط كما لو كان يشغل الوعاء وحده .
 لو فرضنا أنه لدينا نظام مكون من غازين (1) and (2) عند درجة حرارة
 (T) وحجم (V) وكانت الضغوط الجزئية للغازين هي (P₁) and (P₂)
 على التوالي .

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

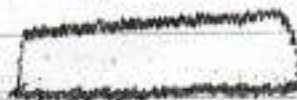
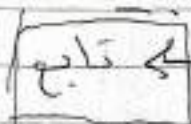
$$P_2 V = n_2 RT \quad \text{or} \quad P_2 = \frac{n_2 RT}{V}$$

يسمى أن n₁ و n₂ حسب قانون دالتون

$$P_T = P_1 + P_2 = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V}$$

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

وبقسمة الضغوط 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 الكولاد المولان الكلي

مثال: - جمع الأكسجين المحرر في تجربة عملية التزيب لضوء فوق البنفسج والماء ولان الغاز الذي جمع عند 22°م وضغط 758 ملم زئبق = 186 مل. أعني نلت الأكسجين الناتج. ضغط بخار الماء عند 22°م = 19.8 ملم زئبق

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

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

$$P_{O_2} = \frac{738.2}{760} = \boxed{0.971 \text{ atm}} \Rightarrow PV = nRT$$

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

0.186 = 186/1000

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

273.15 + 22 = 295.15

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

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

الـ ١- وضع في أناء حجمه (1 لتر) (16 غم من غاز N_2) و (0.4 غم من H_2) و (9 غم من O_2) فإذا كانت درجة الحرارة (27°C) ما هو الضغط الكلي للغازات في هذا الأناء؟

$$\text{عدد كولات } N_2 = \frac{16}{28} = \boxed{0.571}$$

$$\text{عدد كولات } H_2 = \frac{0.4}{2} = \boxed{0.20}$$

$$\text{عدد كولات } O_2 = \frac{9}{32} = \boxed{0.28}$$

$$\text{عدد كولات الكلية} = 0.571 + 0.20 + 0.28 = \boxed{1.05}$$

$$P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow P = \frac{(1.05)(0.0821)(300)}{1.0} \leftarrow (273 + 27)$$

$$P = \boxed{25.9 \text{ atm}}$$

$$P_{N_2} = \frac{0.571 \times 0.0821 \times 300}{1} = \boxed{14.06}$$

$$P_{H_2} = \frac{0.20 \times 0.0821 \times 300}{1} = \boxed{4.926}$$

$$P_{O_2} = \frac{0.28 \times 0.0821 \times 300}{1} = \boxed{6.89}$$

$$P_T = P_{N_2} + P_{H_2} + P_{O_2}$$

$$P = \boxed{25.9 \text{ atm}}$$

*** النظرية الحركية للغازات المثالية :-

- يتكون الغاز من دقائق جزيئية صغيرة تتحرك في جميع الاتجاهات بسرعات عالية جداً و
تتغير فلكل حركتها مع بعضها البعض ومع جدران الأناء أو الوعاء الحاوي لها.
لذلك أبسط 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.

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

- 3- تمتلك هذه الدقائق طاقة حركية تتجسد بحركتها.
- 4- لا توجد قوة تجاذب 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 التصادمات لدراته أو جزيئاته على جدار الوعاء الذي يحويه.
- 7- زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة عدد الذرات أو الجزيئات المكونة للغاز مما يؤدي إلى زيادة الضغط بشكل يتناسب مع الحجم.
- 8- معدل الطاقة الحركية للجزيئات :-

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

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

E_{trans} : متوسط الطاقة

N : عدد الجزيئات

V : الحجم

m : الكتلة

\bar{V} : متوسط السرعة

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

المعنى الفيزيائي لهذا الاعتماد هو كما أوضحت السرعة البرلمانية، لتصادم أكثر احتمالاً، وإذا قارنا هذه المعادلة مع معادلة الغاز المثالي:

$PV = nRT$ (2)

من معادلة (2) $PV = \frac{N}{N_0} RT \Rightarrow P = \frac{N}{N_0} \cdot \frac{RT}{V}$

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

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

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

or $R = KN_0$

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

لدرجة مطلقة

مما لا يخفى أن متوسط الطاقة الحركية E_{trans} يتناسب مع درجة الحرارة المطلقة. هذا يستلزم الحصول عليه من ربط النظرية الحركية مع معادلة الغاز المثالي.

ميزات التي تعطيها المعادلة الأخيرة تفسير لفكرة درجة الحرارة بدلالة الحركة الجزيئية هذا السبب أن الحركة العشوائية

random motion

Thermal motion

أيضا لو كان هناك غازين مثاليين عند نفس الدرجة الحرارية فأنهما يمتلكان نفس معدل الطاقة الحركية.

مبدأ التوزيع المتساوي للطاقة:

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

* وللجزيئة 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 الجزيئة 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 مجموع أو $(\frac{1}{2} kT)$

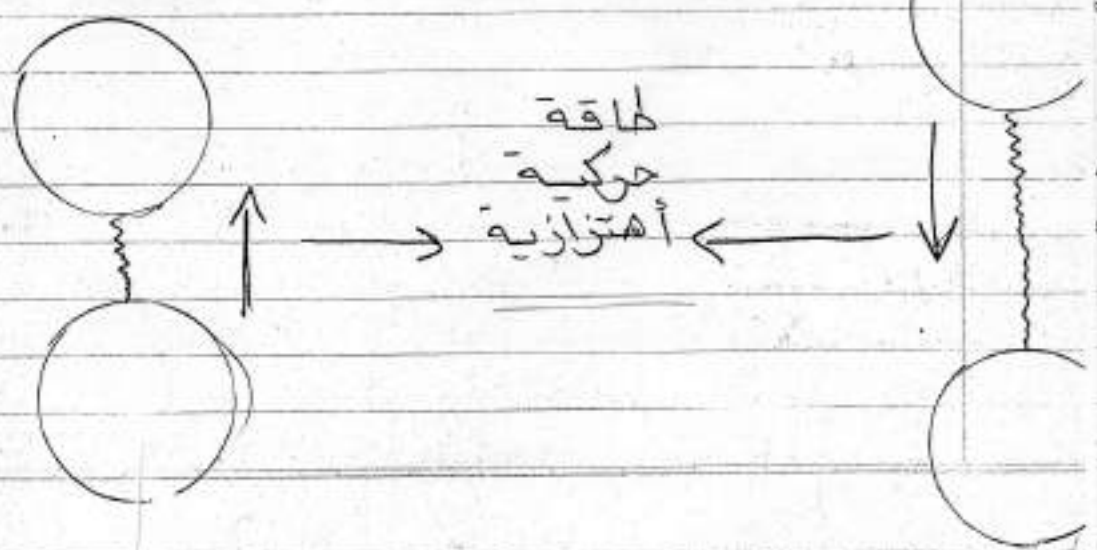
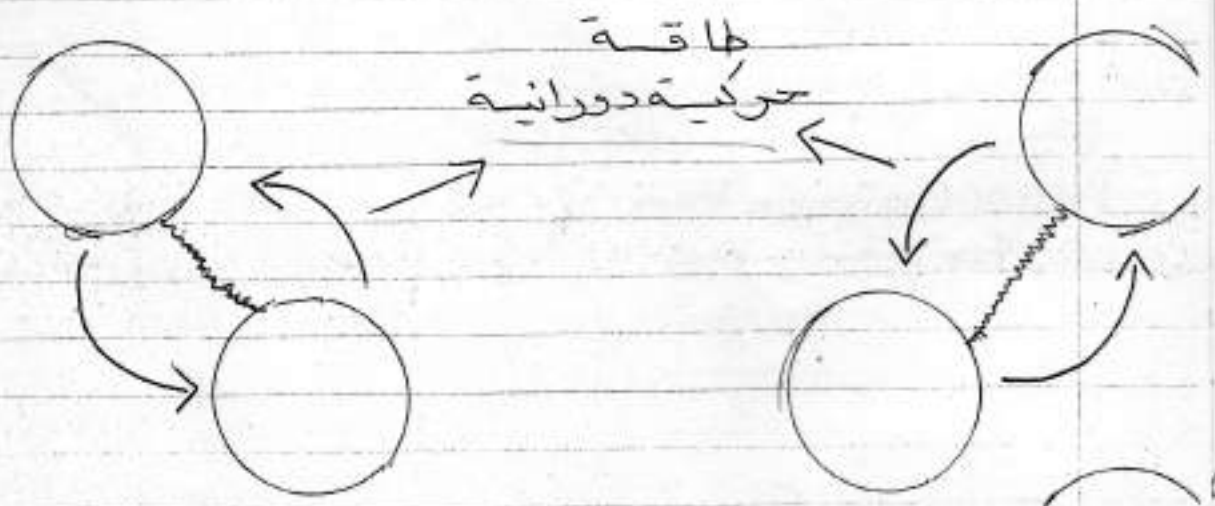
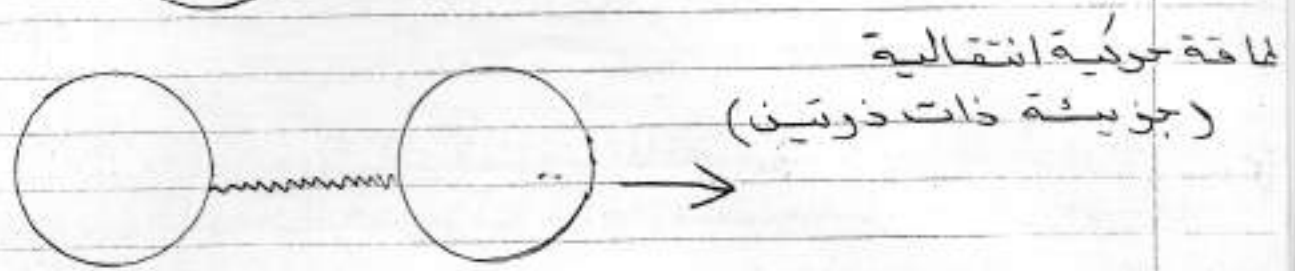
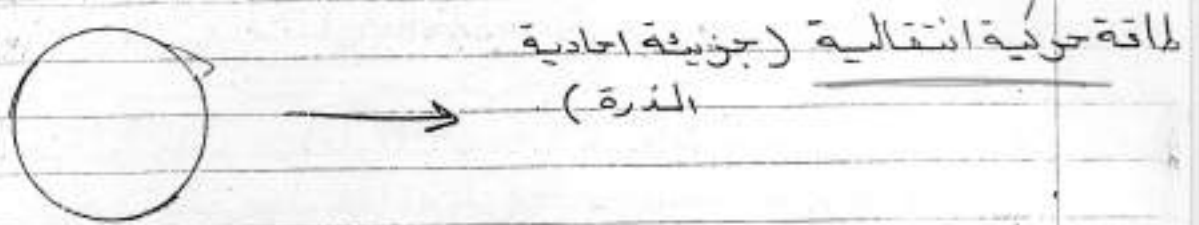
الجزيئات ذات ذرتين لها خمس تعبيرات (خمس درجات حرية) وأستناداً إلى مبدأ التوزيع المتساوي للطاقة فإن هناك $(\frac{1}{2} kT)$ مرتبطة بكل من هذه الدرجات للحركة وبذلك يصبح مجموع الطاقة الحركية E_{trans} مساوياً لـ $(\frac{5}{2} kT)$.
هذا ينطبق على جميع الجزيئات الخطية مثل (HCl) و (CO_2) وأيضا تعتبر أما في حالة الجزيئات اللاخطية فإن عدد المتغيرات تصبح ستة (ست درجات حرية أي أن مجموع الطاقة الحركية =

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

★ يمكننا تمثيل بالرسم أنواع الطاقة الحركية للجزيئات الأحادية الذرة أو الجزيئات

ذات ذرتين.





التوزيع المتساوي للطاقة لعدد من الجزيئات:

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 مرارته درجة مئوية واحدة بتسخينه تحت حجم ثابت وتمثل هذه الكمية معدل زيادة الطاقة لمول واحد من الغاز.

* في حالة الغاز الأحادي، لنفرض أن الطاقة = $\frac{3}{2} RT$

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

للإمادي
الذرة

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

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

Translational / rotation / vibration

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

تأثيرات الذرة :-

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

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

من هذا اللام يتضح لنا عند درجة حرارة الغرفة (الحرارة الاعتيادية) يمكن لكل من الحركات
 انتقالية والدورانية أن تساهم في السعة الحرارية للجزيئات، وبذلك فأنا لما قارة
 نظام تصبح :-

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

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

أما عند درجة الحرارة العالية تبدأ الحركة الاهتزازية بالمساهمة .

لصحة ما تقدم به يمكن القول عند درجة حرارة الغرفة تساهم كل من الحركات الانتقالية
 لدورانية في قيم السعة الحرارية وعند درجة الحرارة العالية تؤخذ بنظر
 الاعتبار الحركة الاهتزازية ، وعند درجة حرارة عالية تزيد عن (1500 كلفن)
 أن الحركة الالكترونية تلعب دورهم وتدخل ضمن حسابات السعة الحرارية .

درجة حرارة الغرفة انتقالية ودورانية
 درجة حرارة عالية انتقالية ودورانية وحركة اهتزازية

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

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

حركة دورانية + حركة انتقالية

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

السعة الحرارية

$$C_v = 20.70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}$$

* السعة الحرارية تحت ضغط ثابت :

Heat capacity for gasses at constant pressure :-

تعريفها :- 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 لجزيئة (O_2) عند درجة مئوية واحدة وعند درجة حرارة عالية ؟

دورانية + انتقالية

$$E_T = E + E$$

① عدد درجة حرارة والهيئة :-

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

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

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

تحت هيم ثابت

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

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

امتزازية دورانية انتقالية

$$E_T = E + E + E$$

عكس درجة حرارة عالية ←

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

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

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

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

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