

الباب الأول

الغازات

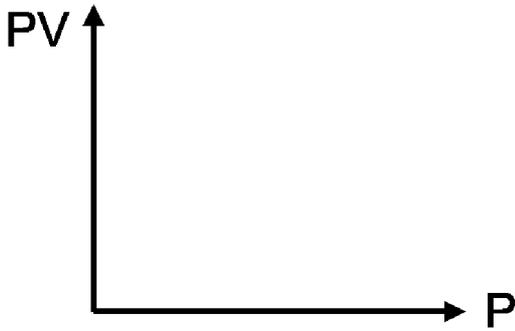
توجد المواد على إحدى الحالات الآتية:

- | | |
|---------------|-------------------|
| Gaseous state | 1- الحالة الغازية |
| Liquid state | 2- الحالة السائلة |
| Solid state | 3- الحالة الصلبة |

والغازات عموماً تتميز بأنها تأخذ شكل وحجم الإناء وقوى التجاذب بين جزيئاتها ضعيفة، مما يجعلها حرة الحركة وتملأ الإناء الواقعة فيه. والغازات فيما بينها تنقسم إلى نوعين:

1- الغاز المثالي Ideal gas 2- الغاز الحقيقي Real gas

الغاز المثالي: هو ذلك الغاز الذي يتبع قوانين الغازات المثالية، وهذه القوانين هي قوانين بويل وجاي لوساك والضغط. وهذه الغازات المثالية يهمل فيها حجم الجزيئات الذاتي، وكذلك قوى التجاذب بين الجزيئات، فمثلاً عند رسم علاقة بين كل من (PV) مقابل الضغط نحصل على خط مسقيم كما هو مبين في الشكل (1)



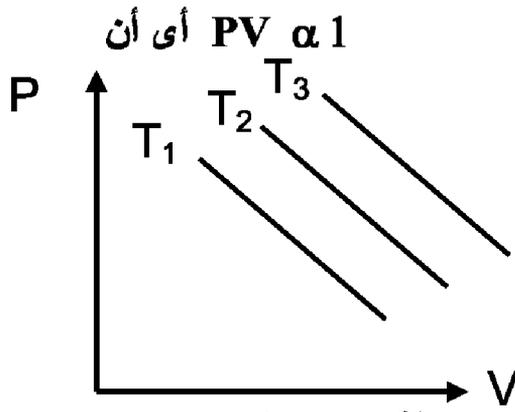
من هذا السلوك لا تعتمد خواص الغازات الطبيعية على التركيب الكيميائي وكذلك أيضاً بالنسبة للضغط والحجم والحرارة وهذه هي الثلاث متغيرات التي تدور عليها القوانين والربط بينهما.

شكل (1) العلاقة بين قيم (PV) والضغط (P) لغاز مثالي

1- قانون بويل : Boyle's Law

وينص قانون بويل على أن: " يتناسب حجم كمية معينة من غاز تناسباً عكسياً مع الضغط الواقع عليه عند ثبوت درجة الحرارة".

$$P \propto \frac{1}{V} \quad \text{at constant } T \quad \text{أى أن:}$$



ويسمى هذا الناتج Isotherm الشكل (2) أى العلاقة عند ثبوت الحرارة.

شكل (2) العلاقة بين ضغط الغاز (P) وحجمه (V) عند درجات حرارة مختلفة ثابتة.

2- قانون شارل Charle's Law

وينص القانون على أن: "الحجم يتناسب تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة عند ثبوت الضغط". أى أن:

$$V \propto T \quad \text{أو} \quad V = KT \quad \text{حيث} \quad P = \text{constant}$$

حيث K هو ثابت التناسب.

كما يمكن التعبير عن ذلك بصيغة أخرى :

عند ثبوت الضغط فإن حجم الغاز يزيد أو يقل بمقدار $\frac{1}{273}$ من حجمه الأصلي

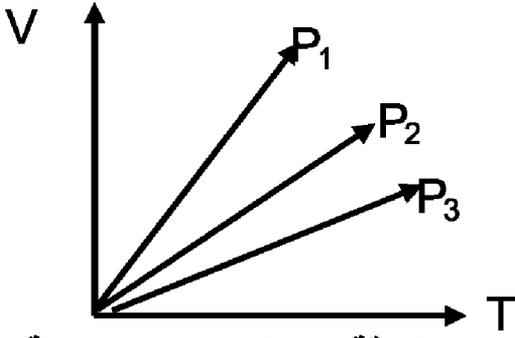
مع إرتفاع درجة الحرارة أو انخفاضها بمقدار واحد درجة. وعليه فإن الغاز ينعدم عند درجة - 273°C وهى درجة الصفر المطلق. وتعرف درجة الحرارة على هذا المقياس بالدرجات المطلقة.

$$V_T = V_0 \left(1 + \frac{T}{273}\right)$$

حيث V_T حجم الغاز عند درجة الحرارة T، V_0 حجم الغاز عند درجة الصفر المطلق: ويمكن رسم تلك العلاقة بالحجم مقابل T.

$$P_1 < P_2 < P_3$$

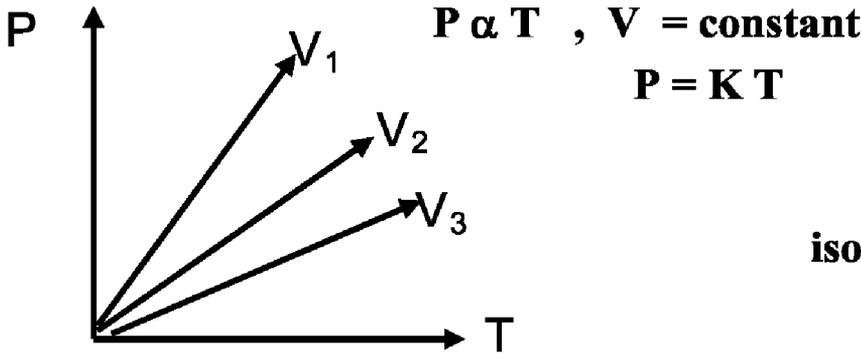
وهذا المنحنى يعرف Isobars . الشكل (3)



شكل (3) العلاقة بين الحجم (V) ودرجة الحرارة المطلقة (T) وذلك عند ضغوط مختلفة P₃ ، P₂ ، P₁ ثابتة.

3- قانون الضغط Isobars

وينص هذا القانون على أن: " عند ثبوت الحجم فإن ضغط كتلة معينة من غاز تتناسب طردياً مع الحرارة المطلقة". أي أن:



$$P \propto T , V = \text{constant}$$

$$P = K T$$

حيث (K) ثابت التناسب

هذا المنحنى يعرف isochore

كما في الشكل المقابل (4)

شكل (4) العلاقة بين ضغط الغاز (P) ودرجة حرارته المطلقة (T) عند حجومات مختلفة ثابتة.

القانون العام للغازات :

ذلك القانون الذي يربط بين كل من حجم الغاز والضغط ودرجة الحرارة المطلقة. ويمكن إستنتاجه كما يلي : وذلك من قانوني بويل وشارل وكذلك مبدأ أفوجادرو.

مبدأ أفوجادرو:

وينص هذا الفرض على أن : "الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة عند نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة تحتوى على نفس العدد من الجزيئات. وسوف يأتي فيما بعد إثباته".

والقانون العام للغازات يمكن إستنتاجه كما يلي :-

الطريقة الأولى :

قانون

قانون

$$P_1 V_1 T_1 \xrightarrow{\text{بويل}} P_2 V T_1 \xrightarrow{\text{شارل}} P_2 V_2 T_2$$

(1)

(2)

(3)

بمعنى لو أن كمية من غاز وضعت عند حالة (1) وغيرنا الضغط عند ثبوت الحرارة، عليه سوف يتغير الحجم من (V_1) إلى V . أى أن :

$$P_1 V_1 T_1 = P_2 V T_1 \quad \therefore V = \frac{P_1 V_1}{P_2}$$

وبفرض الضغط ثابت P_2 وتغيرت الحرارة T_1 إلى T_2 وطبقاً لقانون جاى لوساك فسوف يتغير الحجم إلى V_2 .

$$P_2 V T_1 \longrightarrow P_2 V_2 T_2 \quad \therefore \frac{V}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ أو } V = \frac{V_2 T_1}{T_2}$$

وبتساوى الحجم:

$$\frac{V_2 T_1}{T_2} = \frac{P_1 V_1}{P_2} \text{ أو } \frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{P_1 V_1}{T_1}$$

وعليه:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{P_n V_n}{T_n} = \text{constant} = K$$

حيث (K) ثابت ويختلف مع إختلاف الغاز.

وحيث إن (n) عدد المولات لجزئ من غاز عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة فيكون $(n) =$ واحد مول.

$$\frac{P V}{T} \propto n \quad \text{أو} \quad \frac{P V}{T} = n R$$

حيث (R) الثابت العام للغازات وهو ثابت لكل الغازات

الطريقة الثانية :

$$V \propto \frac{1}{P} \text{ at } T \text{ constant}$$

من قانون بويل

$$V \propto T \text{ at } P \text{ constant}$$

قانون شارل

$$V \propto n$$

من فرض أفوجادرو

$$V \propto n \times T \times \frac{1}{P} \text{ أى أن :}$$

$$\therefore V = \frac{1}{P} \times T \times n \times R$$

وهو ما تم فرضه سابقاً وهو:

$$PV = n R T$$

وهو القانون العام للغازات.

ومن هذا القانون يمكن اشتقاق ما يلي :

$$PV = n R T = \frac{W}{M} R T$$

W - الوزن الجزيئي ، M - الوزن الجزيئي ، n = عدد المولات

$$PV = \frac{W}{M} R T \quad \text{أو} \quad P = \frac{W}{V} \cdot \frac{1}{M} R T$$

$$M P = d R T \quad \text{or} \quad M = d \frac{RT}{P}$$

ومنها يمكن حساب قيمة الوزن الجزيئي

كما يمكن أيضاً حساب قيمة الثابت (R) كما يلي :

$$PV = n R T$$

$$\text{or} \quad R = \frac{PV}{T}$$

حيث (n) تساوى الوحدة. ويعرف الضغط بأنه القوة على وحدة المساحات أو بالداين / سم². والحجم كما يلي (l x l x l) أو (l x l²) (مساحة l x l).

$$R = \frac{Fl2xl2xl}{Temp} = \frac{F \times l}{Temp} = \frac{Energy}{Temp}$$

وإذا عبرنا عن قيمة (R) بالحجم لتر والضغط بالجو.

ومن المعطوم أن واحد مول من غاز تحت الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة (S.T.P) standard temp. pressured يشغل حجم قدره 22.4 لتر.

$$P = 1 \text{ atm} \quad ; \quad T = 273^\circ K$$

∴ الثابت العام للغازات وبالتعويض فإن:

$$R = \frac{1 \times 22.4}{273 \times 1} = 0.0821 \text{ Wt. atm / degree}$$

وإذا عبرنا عن (R) بالوحدات المطلوبة.

الضغط : هو القوة لوحدة المساحة والحجم كما يلي (بالمساحة × الطول) وإذا عبرنا عن الضغط: وينص على 1 ضغط جو يساوى 76 سم عن ارتفاع عمود من الزئبق، كثافة 13.6 جم / سم³، عجلة الجاذبية الأرضية 981 سم/ ثانية² أى أن :

$$= 76 \times 13.6 \times 981$$

∴ الثابت العام للغازات:

$$R = \frac{76 \times 13.6 \times 981}{273} = R = \frac{\text{dyn x cm}^2}{\text{mole cm}^2 \text{ deg.}}$$

$$= 8.314 \times 10^7 \text{ erg / mole. deg.}$$

$$= 8.314 \text{ joule / mole. deg.}$$

$$\text{Where } 10^7 \text{ erg} = 1 \text{ joule}$$

وإذا عبرنا عن (R) بالسعر الحرارى ، وإذا كان واحد سعر حرارى = 4.18 جول

$$\therefore R = \frac{8.314}{4.18} = 1.987 \text{ cal / deg. Mole.}$$

قانون دالتون للضغوط الجزئية : Dalton's low of partial pressures

"تختلط الغازات بعضها البعض عند الظروف العادية خطأ تماماً. وعليه فإن الضغط الكلى للمخلوط يساوى مجموع الضغوط الجزئية لمكونات هذا المخلوط".

$$P_T = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n \quad \text{أى أن :}$$

حيث (P_T) الضغط الكلى للمخلوط و P_1, P_2, P_3 ضغوط الغازات الأولى والثانى والثالث على التوالى: ومن المعادلة العامة للغازات فإن:

$$P_1 V = n_1 RT \quad , \quad P_2 V = n_2 RT$$

$$\text{أو} \quad P_1 = n_1 \frac{RT}{V} \quad , \quad P_2 = n_2 \frac{RT}{V}$$

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

وبما أن :

$$\frac{RT}{V} = P_1 / n_1 = P_2 / n_2 = P_3 / n_3$$

وبالتعويض عن قيمة $\frac{RT}{V}$ بأى غاز فى المخلوط فإن:

$$P_T = (n_1 + n_2) P_1 / n_1 \quad \therefore P_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} P_T$$

$$P_T = \frac{n_2}{n_1 + n_2} P_T \quad , \quad \frac{n_1}{N} \quad \text{أو} \quad \frac{n_2}{N}$$

وبالإستبدال $\left(\frac{n}{N}\right)$ عن الكسر المول إذاً :

$$P_1 = \frac{n_1}{N} P_T \quad , \quad P_2 = \frac{n_2}{N} P_T$$

$$P_1 = X_1 P_T \quad , \quad P_2 = X_2 P_T$$

حيث الكسر المولي. $(P_i = X_i P_T)$

وهو ما يعبر عنه بقانون دالتون للضغوط الجزئية.

مثال: إذا كان الهواء يتكون من 80% نيتروجين، 14% أوكسجين ، 6% ثاني أكسيد

الكربون. فما هو الضغط الجزئي للخليط إذا كان ضغط الهواء 760 مم زئبق ؟

الحل: باستخدام قانون الضغوط الجزئية لدالتون:

$$P_{N_2} = 760 \times \frac{80}{100} = 468 \text{ mm Hg}$$

$$P_{O_2} = 760 \times \frac{14}{100} = 120.4 \text{ mm Hg}$$

$$P_{CO_2} = 760 \times \frac{6}{100} = 468 \text{ mm Hg}$$

قانون جراهام للإنتشار Graham's Law of Diffusion

ينص قانون جراهام للإنتشار على أن: " تتناسب سرعة إنتشار الغازات

تناسباً عكسياً لكثافتها".

فإذا كان لدينا غازين ، فإن سرعة إنتشار الغاز الأول هو V_1 .

$$V_1 \propto \frac{1}{\sqrt{d_1}}$$

وسرعة إنتشار الغاز الثاني هو: V_2

$$V_2 \propto \frac{1}{\sqrt{d_2}}$$

وبقسمة V_1 على V_2 فإن:

$$\frac{V_1}{V_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

حيث (M_1) الوزن الجزيئي للغاز الأول، M_2 - للغاز الثاني.

مثال : إذا كان الوزن الجزيئي للأكسجين (32)، الوزن الجزيئي للأيدروجين (2) وباستخدام المعادلة:

$$V_1 \setminus V_2 = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = \sqrt{16} = 4$$

أى أن سرعة إنتشار غاز الأيدروجين أربعة أمثال سرعة غاز الأكسجين.
كما أن :

$$\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{d_1}{d_2}} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$$

حيث إن :

t_1 - زمن إنتشار الغاز الأول. t_2 - زمن إنتشار الغاز الثاني.

وهذا القانون يستخدم فى :

(1) فصل مخاليط النظائر (2) تعيين كثافة الغازات وأوزانها الجزيئية

النظرية الحركية للغازات Kinetic theory of gases

من المعلوم أن الغازات لها القدرة على الإنتشار وملئ الفراغ الحاوى لها، كل هذا أدى إلى ظهور نظرية أخرى وهى نظرية الحركية. وهذه النظرية أفترضت من كل من ماكسويل وبولتزمان وبريوني من القرنين التاسع والثامن الميلادى. وقبل استنتاج هذه النظرية يجب تلخيص عدة فروض:

1 - تكون الغازات من دقائق صغيرة متناهية فى الصغر تعرف بالجزيئات وهذه الجزيئات فاتقة المرونة، بحيث لا تفقد شيئاً من طاقة حركتها عند عملية الضربات أو الإصطدامات مع الجدار الحاوى لها.

2- تتحرك هذه الجزيئات في حركة عشوائية ومستمرة في جميع الاتجاهات ويصاحبها نوع آخر من الطاقة وهي طاقة الحركة وهذه الطاقة تتناسب طردياً مع درجة الحرارة.

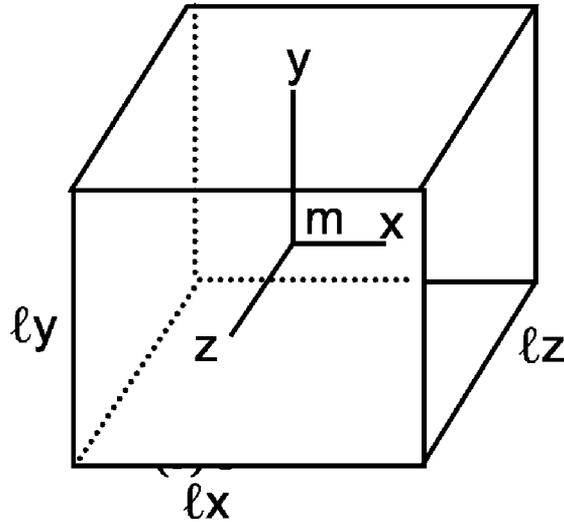
$$\left(\frac{1}{2} m^2 C^2 \propto T \right)$$

3- الضغط الكلي هو مجموع الضغوط الناتجة عن إصطدام الغاز مع الجدار.

4- تسير الجزيئات في حركة مستقيمة ومرنة بحيث لا تفقد شيئاً من طاقة حركتها عند إصطدامها، بمعنى أنها تأخذ نفس الحركة بعد الإصطدام.

الإستنتاج لمعادلة الحركة للغازات :

يمكن استنتاج المعادلة الحركية للغازات، بناءً على الفروض النظرية الحركية السابقة. كما يمكننا أيضاً اشتقاق معظم قوانين الغازات السابقة مثل بويل، شارل ومبدأ أفوجادرو. نفترض أنه لدينا إناء على هيئة مكعب طول ضلعه (ℓ) ومتساوي الأضلاع، يحتوى على عدد (n) من الجزيئات، وسرعة كل منها (C) وبتحليل سرعة الجزيئات إلى ثلاث إحداثيات متعامدة (المحاور الثلاثة) (x, y, z) وتكون السرعة وما يقابلها من المحاور الثلاثة ، كما في الشكل(5).



شكل (5)

$$C^2 = X^2 + Y^2 + Z^2$$

شكل(5) الأبعاد الثلاثة التي تتحرك فيها جزيئات الغاز

وتكون كمية التحرك قبل الإصطدام هي (mx) حيث (m) كتلة جزيئ الغاز،

(x) سرعة التحرك في الإتجاه (X)، كمية التحرك بعد الإصطدام ($- mx$)

∴ التغير في كمية التحرك للجزيئ في كل اصطدامه هي:

$$M x - (mx) = 2 mx$$

ويعبر عن عدد الاصطدامات على السطح لأحد أوجه المكعب حيث يأخذ

المسافة في الاتجاه ذهاباً وإياباً وبسرعة قدرها (x) . بالمقدار $\left(\frac{X}{2l}\right)$ لكل ثانية.

وبالتالي يكون عدد التغير في كمية الحركة لكل ثانية بالنسبة لجزئ واحد هو:

$$2 mx \left(\frac{X}{2l}\right) = \left(\frac{mx^2}{2l}\right) \text{ Kg m s}^{-2}$$

ويكون التغير في كمية التحرك للسطح الآخر المواجه للسطح الأول هو

$$\frac{m x^2}{l} . \text{ وبذلك يكون التغير على سطحين متقابلين هما:}$$

$$\frac{m x^2}{l} = \frac{m x^2}{l} = \frac{2m x^2}{l}$$

بفرض في المحور (x) ذهاباً وإياباً. وبالمثل التغير في كمية الحركة

للمحورين (y, z) هما: $\frac{2m y^2}{l}$ ، $\frac{2m z^2}{l}$ وكمية التحرك في الثلاث محاور

كالتالي :

$$\begin{aligned} & \frac{2m x^2}{l} + \frac{2m y^2}{l} + \frac{2m z^2}{l} \\ & = \frac{2m}{l} (X^2 + Y^2 + Z^2) = \frac{2m}{l} C^2 \text{ Newtons} \end{aligned}$$

وتبعاً لقانون نيوتن للحركة، فإن معدل التغير في كمية التحرك يكون مساوياً

للقوة المؤثرة والقوة الناتجة عن ضربات للجزئ الواحد هي :

$$\frac{2mC^2}{l} \text{ Newton,}$$

ومن المعلوم أن الضغط يعرف بأنه القوة المؤثرة على وحدة

المساحات أي أن:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{2mC^2}{A \times l}$$

وبالنسبة لعدد (n):

$$= \frac{2nmC^2}{A \times l} = \frac{2nmC^2}{(l \times l \times l)} = \frac{2nmC^2}{V}$$

حيث (P) تمثل الضغط على مساحة السطح الواحد فقط. وبالنسبة للسته للمكعب.

$$P = \frac{2nmC^2}{6v} = \frac{1}{3} \frac{nmC^2}{v}$$

أى أن :

$$pV = \frac{1}{3} n m C^2$$

ويعرف بقانون المعادلة الحركية للغازات.

كما يمكن اشتقاق بعض قوانين الغازات المثالية كما يلي :

قانون بويل :

ينص قانون بويل على أن : "عند ثبوت درجة الحرارة فإن الضغط يتناسب عكسياً مع الحجم".

$$\frac{1}{2} \times 3 p v \propto n m c^2 \times \frac{1}{2}$$

$$\frac{3}{2} p v \propto \frac{1}{2} m c^2 = K E \times T$$

حيث (K E) – الحركية (kinetic energy) ومن فرض النظرية الحركية فإن الطاقة الحركية تتناسب طردياً مع درجة الحرارة.

وعليه فإن :

$$3 P V \propto 2 T , \quad P V = T$$

وحيث إن (T) ثابته فإن:

$$P \propto \frac{T}{V} , \text{ أو}$$

$$P \propto \frac{1}{V} \text{ (T. constant)}$$

كما يمكن إستنباط قانون شارل كما يلي :

ينص قانون شارل على أن: " الحجم يتناسب طردياً مع الحرارة عند ثبوت الضغط " : من القانون.

$$3 PV = 2 KE \propto T$$

$$(constant) PV \propto T$$

وعند ثبوت الضغط فإن: $(constant \times P) V \propto T$

فرض أفوجادرو :

وكما ذكر سابقاً من تعريفه : " الحجم المتساوية من الغازات المختلفة عند ظروف واحدة من الضغط ودرجة الحرارة فإنها تحتوى على حجمين متساويين ونفس العدد من الجزيئات".

وعليه بالنسبة للغاز الأول :

$$PV = \frac{3}{2} \times \frac{1}{2} m_1 N_1 C_1^2$$

$$PV = \frac{3}{2} \times \frac{1}{2} m_2 N_2 C_2^2$$

$$\frac{2}{3} \times \frac{1}{2} m_1 N_1 C_1^2 = \frac{2}{3} \times \frac{1}{2} m_2 N_2 C_2^2$$

عند ثبوت الحرارة فإن طاقة الحركة ثابتة.

$$\frac{2}{3} N_1 (\text{constant}) = \frac{3}{2} N_2 (\text{constant})$$

وعليه فإن :

$$N_1 = N_2$$

قانون جراهام للإنتشار :

$$PV = \frac{1}{3} n m C^2$$

$$3 PV = n m C^2$$

$$3P = \frac{n m C^2}{V} d C^2$$

$$\therefore C^2 = \frac{3P}{d}, C = \sqrt{\frac{3P}{d}}$$

$$3 PV = n m C^2 \quad \text{أو}$$

$$\therefore C^2 = \frac{3PV}{n m} \quad \text{أو} \quad C = \sqrt{\frac{3PV}{Nm}}$$

أو

$$C = \sqrt{\frac{3RT}{nm}}, \quad PV = (n = 1) RT$$

وهذا يعني أن "متوسط سرعة الغاز تتناسب تناسباً عكسياً مع الجذر التربيعي للوزن الجزيئي أو الكثافة". وهذا ما يعرف بقانون جراهام للإنتشار. كما أن معدل إنتشار الغاز يتناسب عكسياً مع الزمن اللازم، لكي ينتشر حجم معين من الغاز خلال فتحة ما. أي أن الوزن الجزيئي لغازين هما (M_2, M_1) وسرعتهما C_1, C_2 على الترتيب.

$$\therefore \frac{t_1}{t_2} = \frac{r_1}{r_2} = \frac{C_1}{C_2} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$$

تقدير سرعة الجزيئات من درجة الحرارة : باستخدام القانون

$$3 PV = n m c^2 \quad \text{or} \quad C^2 = \frac{3PV}{n m}$$

$$C = \sqrt{\frac{3PV}{nm}} = \sqrt{\frac{3RT}{nm}}$$

مثال : إحسب سرعة جزئ الأيدروجين عند درجة حرارة 700 م⁵ ؟

الحل: باستخدام القانون :

$$V = \sqrt{\frac{3RT}{m}} = \sqrt{\frac{3 \times 0.081 \times 973}{2}} =$$

البيود عن قوانين الغاز المثالي :

من المعلوم أن الغازات المثالية هي التي تتبع قوانين كل من بويل وشارل وقانون الحجم. أو بالأحرى التي تتبع القانون العام للغازات $PV=nRT$. وعليه فبرسم علاقة حاصل ضرب الضغط في الحجم مقابل الضغط فإننا بذلك نحصل على خط مستقيم. وذلك بحسبه بسيطة.

وهي كالتالي : $n = \frac{PV}{RT} = 1$ وذلك بالتعويض عن $(P=1\text{atm})$ ،

$(V=22.4\text{l})$ ، $(R=0.082 \text{ lit atm/deg mol})$ ، $(T = 273 \text{ K})$.

كما أن الغازات الحقيقية (غير المثالية) هي التي تحيد عن ذلك القانون. وعموماً فإن معظم الغازات تتبع قانوني بويل وشارل عند درجات الحرارة المرتفعة والضغط المنخفضة وكذلك عند خفض درجة الحرارة مع زيادة في الضغط.

أنظر الشكل (6) حيث يوجد إنخفاض ملحوظ

عند درجة 17°C لكل من ثاني أكسيد الكربون والنتروجين، ذلك الإنحراف يأخذ قيمة في الإنحراف في النقصان لأدنى ثم ترتفع ثانياً مع إرتفاع الضغط لأعلى. كذلك نجد هذا الإنحراف الشديد ثم الإرتفاع الشديد مع ثاني أكسيد الكربون.

شكل (6) العلاقة بين (PV)

والضغط (P) لغازات مختلفة

ومن هذا الشكل يمكن لنا أن نحصل على إسالة الغازات وذلك بناءً على درجة الحرارة الحرجة وهي (T_c) . وهذه الدرجة التي فوقها لا يمكن إسالة الغاز مهما وضع الغاز تحت أي ضغط. كما أن درجة الحرارة لثاني أكسيد الكربون الحرجة عند

315°C. وهي المبينة من منحنيات أندروز. وسوف يتم شرحها فيما بعد. لذلك يلزم إيجاد معادلة واحدة يمكن تطبيقها على الغازات الحقيقية والغازات المثالية، وعليه فإنه يجب وضع بعض التصميمات اللازمة لكي تتوافق وتتزامن لقانون الغاز العام للغازات.

تصحيح الحيوود ومعادلة فاندرفال : Van der Wall's equation

فاندرفال هو أول من فكر في إيجاد معادلة يمكن تطبيقها على الغازات المثالية والغازات الحقيقية. ولقد أوضح فيما بعد أن التصحيح يشتمل على عاملين أساسيين وهما تصحيح الحجم اللازم لكي يواكب الحجم والضغط للغاز المثالي.

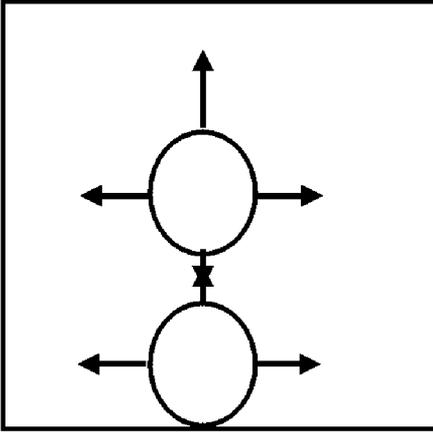
أولاً : تصحيح الحجم بناءاً على ناتج حجم الجزيئات

من فروض النظرية الحركية للغازات أن حجم الجزيئات قد يهمل بالنسبة لحجم الإناء الواقعة فيه بالنسبة للغازات المثالية. وهذا الفرض قد لا يكون صحيحاً بالنسبة للغازات الحقيقية. فلما ظهر واضحاً من المنحنى رقم (6). فإن جزيئات الغازات الحقيقية لها أبعاد أقطار وهذا يعنى أنها تشغل حجم معين من حجم الإناء الذى تشغله. وعليه كما ترى فى شكل (6) عند ضغوط عالية فإنه يجب الأخذ فى الاعتبار حجم تلك الجزيئات، ولتصحيح هذا يجب إدخال معامل ليعادل ذلك الحجم وهو (b). وعليه فإن هذا المعامل يجب أن يطرح من الحجم (V). وهو الحجم الفعلى الذى يشغله الغاز ليتحرك فيه. ∴ الحجم الحقيقى للغاز هو (v-b).

وهذا المقدار (b) ليس ككل حجم الجزيئات وكله ثابت يؤخذ ويعرف بحجم الجزيئات الذى لا يضغط أو الذى عنده يتصلد الغاز وهو أكبر من حجم الغازات نفسها.

ثانياً : تصحيح الضغط الواقع على الغاز الناتج عن قوى التجاذب بين الجزيئات

ومن فروض النظرية الحركية للغازات. فإن الغازات المثالية مرنة ولا يحدث تنافر أو تجاذب بين الجزيئات، وهذا بالنسبة للغازات المثالية، ولكن بالنسبة للغازات الحقيقية فإنه يوجد تجاذب وتنافر، وعموماً فإن الجزيئات (كما هو معلوم) متماثلة وليس بينها جزيئات حاملة لشحنة سالبة والأخرى لشحنة موجبة حيث يحدث تجاذب فقط. ولو حدث هذا فيكون هناك تجاذب بدون أى تأثير لضغط، ويكون التجاذب لحظى. ولكن التجاذب الواقع هو تجاذب الكترولستاتيكى ناتج عن قوى الضغط الواقع على الغاز ويعرف هذا التجاذب يتجاذب قوى فاندرفال.



شكل (7) قوى فاندرفال
المؤثرة على الجزيئات

ولننظر إلى الشكل (7) نرى أن الجزيئات الواقعة في داخل الإناء فإن عملية التجاذب تكاد تكون منعدمة حيث يحدث تلاشي للتجاذب الواقع من جميع الإتجاهات وهي واحدة. وتأثيرها يتلاشى.

ولكن الجزئ الموجود عند جدار الإناء يكون واقعاً تحت تأثير قوى تجاذب نحو الداخل بنوع مختلف عن التجاذب الواقع على جدار الإناء وعليه يعتبر التجاذب غير متزن.

وبالتالى مثل هذا التجاذب الناتج عن الضغط قد يحدث من حركة الجزيئات مما يقلل من الضغط الواقع بناءً على عملية التصادمات بين الجزيئات والجدران وبالتالي يقل الضغط. ويكون الضغط الحقيقي حينئذ هو $P + P^*$.

أى أن الضغط الحقيقي يعتبر أكبر من الضغط المقيس بالمعامل P^* ليعاد ذلك التأثير الواقع.

ومن المعلوم أن الضغط يتناسب مع درجة تركيز الغاز، وذلك الضغط متوقف على عدد الجزيئات التى تصطدم مع الجدار.

أى أن قوى التجاذب تتناسب مع مربع التركيز، درجة التركيز تتناسب مع الحجم، وقوى التجاذب تتناسب عكسياً مع مربع الحجم. إذا قوى التجاذب $= \frac{a}{V^2}$

حيث (a) ثابت قوى التجاذب.

وعليه يستبدل المعامل P بالمقدار $\left(\frac{a}{V^2}\right)$ وبالتعويض فى مقدار الضغط

وبالتالى فإن المعادلة تصبح: $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)$

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = n R T$$

وهذه هي معادلة فاندرفال - 1879 وهي التي تطبق على الغازات الحقيقية. وهذه المعادلة يمكن تطبيقها على الغازات المثالية كما ذكر سابقاً حيث تلك الثوابت (b)، $\left(\frac{a}{V^2}\right)$ تهمل تماماً بناءً على عدم توافر التجاذب أو التنافر وإهمال الحجم.

تطبيقات معادلة فاندرفال :

على أية حال يمكن تطبيق معادلة فاندرفال من واقع شكل رقم (6) وذلك من واقع أمرين:

أحدهما: عند ضغط منخفض: يعتبر عامل التجاذب الواقع بين الجزيئات وهو (P)

ومقدار $\left(\frac{a}{V^2}\right)$ الأثر الأكبر لحجم الجزيئات الذي يمثله المقدار (b) ويمكن إهماله وبالتالي تصبح المعادلة :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V) = n R T$$

$$P V + \frac{a}{V} = n R T$$

$$P V = n R T - \frac{a}{V} \quad \text{أى أن:}$$

لذلك نلاحظ أن حاصل ضرب الضغوط في الحجم مقابل الضغط في المنحنى

لشكل (6) يقل بالمقدار $\left(\frac{a}{V}\right)$. يقع أسفل خط الغاز المثالى.

عند ضغط عال : فى هذه الحالة المقدار (b) لا يمكن إهماله بدليل وجود حجم

الغاز المؤثر بناءً على الزيادة المستمرة فى منحنى شكل (6) إلى أعلى بينما عامل التجاذب قد تم بالفعل وعليه فاتاه يهمل وتصبح المعادلة :

$$P (V - b) = n R T$$

$$P V - P b = n R T$$

$$PV = nRT + Pb$$

أى أن:

وعليه فإن حاصل ضرب الضغط في الحجم أكبر من القيمة المعملية في الغاز المثالي بالمقدار (Pb). ويلاحظ الصعود إلى أعلى خط الغاز المثالي.

إسالة الغازات Liquification of gases

أول من إستهل عملية إسالة الغازات هو العالم فاراداي في أوائل القرن التاسع عشر وذلك بإستخدام بسيط، لإسالة غازات كل من ثاني أكسيد الكربون، كبريتيد الأيدروجين وذلك بإستخدام الجهاز المبين في الشكل (8). حيث إستخدم أنبوبة على حرف (U). وضع أحد طرفي الأنبوبة في مبرد مستخدماً مبردات من ملح الطعام والطرف الآخر إستخدم لهب بنزن حيث سخن في طرف ثم ترك الهواء يتمدد ليقابل من الطرف الآخر الثلج المبرد ، وبهذا حصل على إسالة غاز ثاني أكسيد الكربون

وقد أمكنه إسالة بعض الغازات مثل ثاني أكسيد الكربون، وثاني أكسيد الكبريت وأول أكسيد الكربون. إلا أنه لم يتمكن من إسالة بعض الغازات مثل الأوكسجين والأيدروجين وقد سميت بالغازات الدائمة permanent gases.

شكل (8) إسالة الغازات

السلوك الشاذ لغاز الأيدروجين

كما هو واضح من الشكل رقم (6) أن منحنى حاصل ضرب الضغط في الحجم مقابل الضغط لغاز الأيدروجين في تصاعد مستمر فوق خط الغاز المثالي. وذلك يرجع لصغر كتلة غاز الأيدروجين مما يؤدي إلى إهمال قوى التجاذب بين الجزيئات. ومع إستخدام الضغط فإنه يؤدي إلى إرتفاع درجة حرارة الغاز الذي بدوره يؤدي إلى زيادة في حركة الغاز.

منحنيات أندروز الأيزوثيرمالية :

تناول أندروز العلاقة بين الضغوط لكمية من غاز ثاني أكسيد الكربون وذلك عند درجات حرارة مختلفة من صفر وحتى 50°C ويوضح ذلك الشكل (9). فمثلاً عند درجة حرارة 50°C ، نلاحظ أن منحنى التغير للضغط مع تغير الحجم (V) حيث نجد الغاز يسلك مسلك الغاز المثالي ، وعند درجة حرارة 31°C ، يلاحظ وجود خط أفقي في

المنحنى عند النقطة (F) وعندما نصل بدرجة الحرارة عند 13.1°C . نجد أن الخط الأفقى يظهر جلياً بالوصول إلى درجات الحرارة المنخفضة. ثم عند النقطة (C) يتحول الغاز إلى سائل كاملاً ثم يرتفع المنحنى إلى أعلى حتى النقطة (D)، حيث يعتبر المنحنى وكأنه خط مستقيم. فعند النقطة (F) تعرف بدرجة الحرارة الحرجة للغاز، وعند أعلى من تلك الدرجة يلاحظ أن الغاز يتبع قانون بويل ويعطى خط مستقيم وأقل من الدرجة 50°C يحدث إسالة للغاز.

وتعرف الدرجة الحرجة: بأنها تلك الدرجة التي لا يمكن عندها إسالة الغاز لدرجة حرارة أعلى من هذه الدرجة، مهما كانت الظروف المحيطة بالغاز من الضغط. ويعرف أقل ضغط يمكن عنده إسالة الغاز عند درجة الحرارة الحرجة بالضغط الحرج. والحجم الحرج في هذه الحالة يعرف بأنه الحجم لواحد جزئ جرام من غاز ما تحت الضغط الحرج ودرجة الحرارة الحرجة، كما أن درجة الحرارة الحرجة لغاز ثانى أكسيد الكبريت هي 56°C - ، والأكسجين 11.9°C - ، الأيدروجين 240°C - ، للنيتروجين 140°C -

شكل (9) منحنيات أندروز لغاز ثانى أكسيد الكربون