

الكيمياء الفيزيائية للغازات

مقدمة :

يمكن تعريف العلم - بصفة عامة - بأنه المعرفة المكتسبة بواسطة الملاحظة المتابعة المتسلسلة ، التي جرى تنسيقها في مخطط منظم ، يبرز العلاقة فيما بينها على هيئة مبادئ عامة أو قوانين . ولشرح حقائق معروفة لتطبيق قانون ما - يطرح افتراض . ومن هذا الافتراض ، يمكن تصور توقعات منطقية والتكهن بها ، ومن ثمّ يمكن مقارنتها بالظاهرة التي يمكن ملاحظتها تجريبياً

فإذا ما كان هناك اتفاق بين هذه التنبؤات وبين التجربة ، أمكن قبول الافتراض الذي يسمو عندئذ إلى مرتبة يسلم بأمرها ومن ثمّ يصبح نظرية . وإذا لم يكن هناك اتفاق لُفِظَ هذا الافتراض واستبعد تماماً ، وأصبح لزاماً الركون إلى شرح آخر مُرضٍ .

والكيمياء هي العلم الذي يبحث في تكوين وتركيب وخواص الضروب المحددة للمادة . والمقصود بالمادة أى شيء له وزن ويشعل حيزاً . وتوجد المادة في حالات فيزيائية مختلفة ، جامدة (صلبة) وسائلة ، وغازية . وفي كل من هذه الحالات . يمكن للمادة أن تخضع لتغيرات متعددة ، يمكن تقسيمها إلى

القسمين الآتين : تغيرات فيزيقية ، وتغيرات كيميائية .
ولا يتضمن تغير فيزيقى أى تغير فى التركيب الكيمائى للمادة . مثال ذلك
مغنطة الحديد . من ناحية أخرى فإن تغيراً كيميائياً لا بد وأن يتمخض عنه تكوين
مواد جديدة على حساب المادة الأصلية ، مثال ذلك احتراق الفحم ، وعادة
ما تكون التغيرات الكيميائية مصحوبة بتغيرات فى الطاقة . ويستخدم المصطلح
« تفاعل » فيما يتعلق بتغير كيميائى .

ويتناول علم الكيمياء التغيرات الكيميائية ، بينما تُدرّس التغيرات الفيزيقية
فى فرع الفيزيقا . وتهتم الفيزيقا بالخواص الشائعة لجميع صور المادة . كما
تُعنى أيضاً بالطاقة وتحولاتها . . وتتدانى كل من الكيمياء والفيزيقا فى بعض الأمور
لدرجة من التقارب يصبح معها صعباً الفصل بينهما ، مما ترتب عليه صعوبة
تحديد الحد الفاصل بينهما لعدم تميزه بالمرّة ، وفى الواقع توجد منطقة نداحل
بينهما تمثل مجالاً يمكن أن نطلق عليه اسماً مزدوجاً ، هو ازدواج بينهما :
الكيمياء الفيزيقية .

وتجمل الكيمياء الفيزيقية فى ترتيب متناسق ، تلك الحقائق الكيميائية
التي أمكن تأكيدها وإثباتها ثم بتطبيق الوسائل الفيزيقية تحاول أن تكشف
الأسباب والظروف التي من خلالها تحدث تغيرات كيميائية . ولذلك فإن
دراسة الكيمياء الفيزيقية تشتمل على المادئ العامة أو القوانين التي تحكم ظاهرة
كيميائية ، ومن ثم فإن هذا الفرع من الكيمياء يعرف أحيانا باسم الكيمياء
النظرية .

حالات وجود المادة :

توجد المادة فى الحالة الجامدة (الصلبة) ، وفى الحالة السائلة ، وفى
الحالة الغازية ، ويمكن تعريف هذه الحالات كما يلي :

١ - الحالة الجامدة (الصلبة) : وفيها يحتفظ الجسم الصلب بحجم

وشكل محددين .

٢- الحالة السائلة : وفيها يحتفظ السائل بحجم محدد ولكن ليس له شكل بعينه . ولكن يتحدد هذا الشكل بهيئة الوعاء الذي يحويه .

٣- الحالة الغازية : وفيها لا يكون للغاز حجم أو شكل محدد . ومع ذلك فإن كمية صغيرة من غاز يمكنها أن تملأ تماماً أى إناء مهما كبر حجمه .

ومن الممكن تماماً - شريطة ألا تكون هناك تفاعلات كيميائية - أن تتحول مادة من إحدى هذه الحالات الثلاث إلى واحدة من العاليتين الأخرين .

العناصر ، والمركبات ، والمخاليط :

لا تبدى مواد معينة خواص خاصة بعينها دائماً . فمثلاً إذا فحصت قطعة من الجرانيت ، أوضح الفحص وجود ثلاث مواد مختلفة :

(أ) كتل رمادية أو قرنفلية اللون (فلسار) .

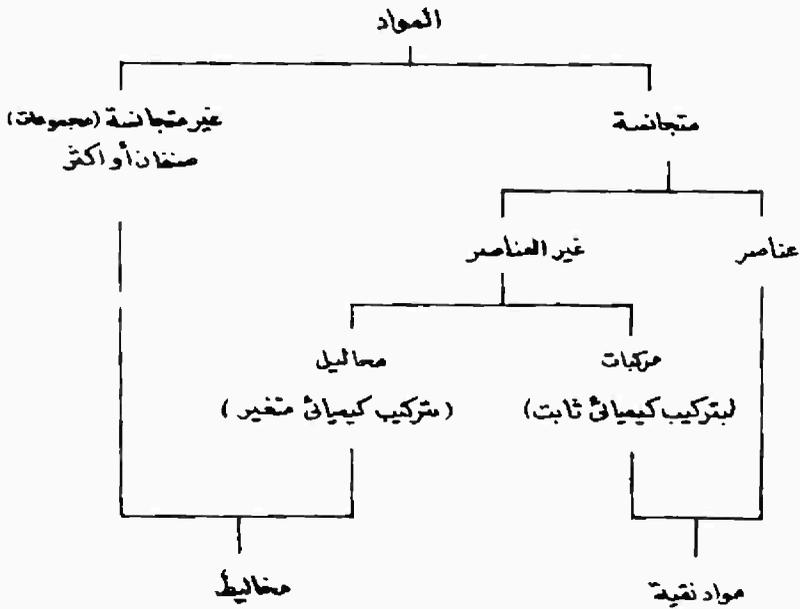
(ب) كتل شفافة عديمة اللون (كوارتز) .

(ج) صفائح رمادية أو سوداء اللون (ميك) .

وبطحن الجرانيت ، تصبح هذه المواد الثلاث منفصلة ميكانيكياً ويمكن تمييزها ، ومن خلال فحص آخر يبرز اختلاف في الكثافة ، وفي الشكل البللورى . . . بين هذه المواد الثلاث . وتوصف المواد التي تشبه الجرانيت بأنها غير متجانسة ، إذ تبدى خواص متباينة في أجزائها المختلفة ، وقد يطلق عليها أحياناً مخاليط غير متجانسة .

من ناحية أخرى يطلق على مواد مثل الماء الصافي ، الكبريت النقي ، بلورة من الملح أو محلول رائق من الملح المذاب في الماء ، بأنها مواد متجانسة ، إذ أن أصغر جزء يمكن فصله منها سوف تنضح فيه الخواص الكاملة للمادة برمتها .

ويمكن تعريف المركب الكيميائي بأنه كتلة متجانسة لها تركيب كيميائي ثابت ومحدد ولكن يمكنها أن تنحل وتفكك إلى مواد أبسط منها .
ويمكن تعريف العنصر بأنه المادة التي لا يمكن تفكيكها بأساليب الكيمياء المعتادة إلى مواد أبسط منها . ويمكن إيجاز التصنيف السابق في صورة توضيحية كما يلي :



١ - قوانين الاتحاد الكيميائي :

تقوم أساساً النظرية الكيميائية على أربعة قوانين جوهرية ، وهذه القوانين الأربعة قد تأكدت وتم إثباتها كنتيجة لتجارب دقيقة أجراها كل من : لافوازييه ، وبروست ، ودالتون ، وبييرزيليوس ، وغيرهم في أواخر القرن الثامن عشر .

هذه القوانين الأربعة ، وتعرف عادة بقوانين الاتحاد الكيميائي ، هي :

- ١ - قانون بقاء الكتلة .
- ٢ - قانون النسب الثابتة .
- ٣ - قانون النسب المتضاعفة .
- ٤ - قانون الأوزان المتكافئة .

(١) قانون بقاء الكتلة :

وينص على أنه في أى تغير كيميائي ، لا يكون هناك تغير ملحوظ في الكتلة الكلية للمجموعة .

(٢) قانون النسب الثابتة :

وقد وضعه العالم بورست عام ١٧٩٩ وينص على :
« يحتوى المركب الكيميائي دائماً على عناصر متحدة بعضها ببعض بنفس النسب وزناً » .

ويمكن صياغة هذا القانون في صورة أخرى هكذا :
التركيب الكيميائي لأي مركب كيميائي يكون ثابتاً ، مهما اختلفت طرق تحضيره .

(٣) قانون النسب المتضاعفة :

وقد تضمنه العالم دالتون في نظريته الذرية (١٨٠٢ - ١٨٠٨) . وينص على أنه إذا كان هناك عنصران أ ، ب يتحدان ليكونا أكثر من مركب ، فإن أوزان (أ) المتعددة التي تتحد بوزن ثابت من (ب) سوف تكون بنسبة أعداد بسيطة صحيحة .

(٤) قانون الأوزان المتكافئة :

وقد أثبتته بيرزيليوس (١٨١٠ - ١٨١٢) وينص على أن العناصر تتحد مع بعضها البعض بنسبة أوزانها المتكافئة أو بمضاعفات بسيطة لهذه النسبة والوزن المكافئ لعنصر ما ، هو عدد الأجزاء بالوزن الذي يتحد مع . أويحل محل . ثمانية أجزاء بالوزن من الأكسجين . وعلى هذا الأساس فإن للهيدروجين وزناً مكافئاً يساوى ١.٠٠٨

ولقوانين الاتحاد الكيميائي التي سبق التنويه عنها ، أهمية كبيرة ، إذ توجز الحقائق الأساسية فيما يتعلق بالكميات التي تتحد بها العناصر . وقد أصابت هذه القوانين نصيباً من الاهتمام والشرح الوافي في النظرية الذرية لدالتون .

وهناك قانون هام يضاف إلى هذه القوانين ، وهو قانون الحجم المتكافئة ، وفي الواقع ما هو إلا تطوير أو استنباط من قانون الأوزان المتكافئة ، وهو مناسب جداً وهام بالنسبة للغازات . وهذا القانون الذي يعبر عن العلاقات التي تمت ملاحظتها خلال تفاعلات كيميائية غازية ، تم اكتشافه خلال عام ١٨٠٨ بواسطة عالم الكيمياء الفرنسي جاك لوساك . وينص هذا القانون على أنه عندما تتحد مواد في صورة غازات ، فإن الحجم التي تتحد بها مقسمة تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة سوف تشكل فيما بينها ، وفيها بينها وبين حجم المادة الغازية الناتجة نسبة عددية بسيطة .

ولأهمية هذا القانون في هذا الكتاب يورد أمثلة توضيحية له :

١ - حجمان من الهيدروجين + حجم واحد من الأكسجين ← حجمان من بخار الماء (أى) ٢ ← ١

٢ - حجم واحد من الهيدروجين + حجم واحد من الكلور ← حجمان من غاز كلوريد الهيدروجين (أى) ٢ ← ١ + ١

وفيما بعد سوف نورد إثباتاً رياضياً لهذا القانون كإمتداد واستنتاج لسلفه « قانون الأوزان المتكافئة » . كما سيجرى إثباته على ضوء فرض أفوجادرو .

٢ - النظرية الذرية لدالتون :

منذ أكثر من ألفي عام ، برزت فكرة سيطرت على أذهان المشتغلين بالكيمياء ردهاً طويلاً من الزمن ، بل وكونت جزءاً من الفلسفة الإغريقية القديمة ، وتتلخص هذه الفكرة في أن المادة ليست متصلة ، ولكنها تتألف من جسيمات غاية في الدقة .

وعندما أمكن تجميع البيانات والمعلومات التجريبية التي تحتاج إلى شرح وتوضيح ، أصبحت النظرية الذرية موضوعاً للدراسة العلمية .

وفي الفترة من ١٨٠٢ - ١٨٠٨ ، وضع جون دالتون النقاط الرئيسية لنظريته الذرية . التي يمكن صياغة افتراضاتها كما يلي :

١ -- لا يمكن تجزئة المادة إلى دقائق دون ما حدود ، فهي في النهاية تتركب كيميائياً من جسيمات لا تقبل التجزئة ، يطلق عليها « ذرات » .

٢ - ذرات أى عنصر ليست عرضة للفناء كما لا يمكن خلقها من العدم .

٣ - جميع الذرات لنفس العنصر تكون متشابهة من جميع الوجوه (الكتلة ، الحجم ، الخواص الكيميائية . . .) ، ولكنها تختلف عن مثيلاتها للعناصر الأخرى .

٤ - تنشأ المركبات الكيميائية نتيجة اتحاد ذرات العناصر المختلفة لتؤلف « ذرة مركبة » وفي العادة يحدث هذا الاتحاد بين عدد بسيط من الذرات مثل : ١ : ١ ، ١ : ٢ ، ١ : ٣ ، ٢ : ٣ ، ٣ : ٣

ومن الأهمية بمكان ملاحظة أن النظرية الذرية لدالتون لم تجعل تمييزاً بين « ذرات » العناصر ، « ذرات » المركبات .

ويمكن على ضوء النظرية الذرية لدالتون شرح قوانين الاتحاد الكيميائي بالوزن ، وتوخياً للسهولة ، سوف نعتبر فقط المركبات الثنائية أى التي تتألف من عنصرين فقط . ولكن هذا الشرح ينطبق أيضاً على المركبات الأكثر تعقيداً .

١ - قانون بقاء الكتلة :

لما كان من الاستحالة فناء الذرة ، فإنه يستتبع أن كل ذرة تشترك في تفاعل كيميائي يجب أن تظل باقية بعد أن يتم التفاعل . وعليه فإن الوزن الكلي للذرات قبل وبعد التفاعل يجب أن يظل ثابتاً .

٢ - قانون النسب الثابتة :

عند ما يتكون مركب (ج) خلال تفاعل بين عنصرين أ ، ب ، فإن كل جزء من (ج) سوف يتركب من الذرتين أ ، ب . ويتحتم أن يكون المركب يتكوّن ثابت طالما احتوى كل جزىء من ج على عدد محدد من كل نوع (أ ، ب) ، وأن الذرات من كل نوع تكون متماثلة تماماً في الوزن .

٣ - قانون النسب المتضاعفة :

وهو يصح بالضرورة من الافتراض الرابع ، الذى ينص على حدوث الاتحاد بين الأعداد البسيطة للذرات . فإذا كون عنصران أ ، ب أكثر من مركب واحد ، وأمکن تمثيل هذه المركبات بالقوانين الكيميائية (الصيغ الكيميائية) البسيطة أ_١ب ، أ_٢ب ، أ_٣ب أو أى اتحاد بسيط آخر . فإنه يتضح أن كل جزىء من المركب الثانى يحتوى من أ ضعف ما يحتويه المركب الأول . بينما يحتوى المركب الثالث من أ ثلاثة أمثال ما يحتويه المركب الأول . ومن ثم فإن الأوزان المختلفة من العنصر أ التى تتحد بوزن ثابت من العنصر ب تمثل النسب البسيطة ١ : ٢ : ٣ .

٤ - قانون الأوزان المتكافئة :

وهذا القانون أيضاً استنتاج منطقى للافتراضين الثالث والرابع اللذين سبق ذكرهما . فإذا اتحد العنصران أ ، ب بالنسبة س : ص ليكونا المركب أ ب

فإن ذلك يعنى أن :

$$\frac{\text{وزن ذرة واحدة من أ}}{\text{س}} = \frac{\text{وزن ذرة واحدة من ب}}{\text{ص}}$$

وبالمثل ، فإذا اتحد العنصر ب بالعنصر ج ليكونا المركب ب ج بالنسبة
ص : ع فإن ذلك يعنى أن :

$$\frac{\text{وزن ذرة واحدة من ب}}{\text{ص}} = \frac{\text{وزن ذرة واحدة من ج}}{\text{ع}}$$

وعليه ، فإذا حدث أن تفاعل أ مع ج ليكونا المركب أ ج فإن هذا الاتحاد
لا بد وأن يكون بالنسبة س : ع . وإذا كان المركب الناتج هو أ ٢ > فإن نسبة
الاتحاد بينهما سوف تكون ٢ س : ع . . . وهكذا . . .

طبقاً لقانون جاى لوساك ، سبق أن رأينا أن الغازات تتحد مع بعضها البعض
من خلال نسب عددية بسيطة . واستطرادا للنظرية الذرية لدالتون ، فإن عدد
ذرات المواد التى تتحد مع بعضها البعض تكون نسبة عددية بسيطة وبإدماج
هاتين الحقيقتين ، افترض عالم الكيمياء السويدى بيرزيليوس فى عام ١٨٣١ أن
الحجوم المتساوية من الغازات ، تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة
الحرارة تحتوى على نفس العدد من الذرات .

وبما هو جدير بالذكر أن كلا من دالتون ، وجاى لوساك قد حاولا مستقلين
وضع هذا الاقتراح ، ولكنهما استبعدها عندما لم يحدث توافق بينه وبين الحقائق
المعروفة . ويمكن الوقوف على سرانهيار هذا الافتراض من المثال الآتى :

حجم واحد من الهيدروجين + حجم واحد من الكلور ينتجان حجمين من
غاز كلوريد الهيدروجين وطبقاً لهذا الافتراض فإن :

ن ذرة من الهيدروجين + ن ذرة من الكلور تنتج ٢ ن ذرة (مركبة) من
غاز كلوريد الهيدروجين .

وبالقسمة على ن ينتج أن :

ذرة واحدة من الهيدروجين + ذرة واحدة من الكلور تنتجان ذرتين (مركبتين) من غاز كلوريد الهيدروجين .

ولكن كلاً من هاتين الذرتين (المركبتين) من غاز كلوريد الهيدروجين يجب أن تحتوى على بعض الهيدروجين وبعض الكلور . وعليه فإن النتيجة التي توصلنا إليها هي أن كل ذرة من الهيدروجين والكلور يجب أن تنشط إلى نصفين على الأقل ، الأمر الذى يستحيل تحقيقه ، إذ لا يمكن شطر الذرة في التفاعلات الكيميائية المعتادة . وعليه استبعد تماماً هذا الاقتراح .

وفي مستهل عام ١٨١١ تقدم أفوجادرو ، وهو عالم إيطالى بتصوره عن الجزيء . ولكن عمله لم يحظ بكثير من الاهتمام حتى عام ١٨٥٨ عند ما أحيا زميله العالم كانيزارو ، أفكاره مرة أخرى وشرح مضمونها وأهميتها . وبينما ظلت الفكرة عن الذرة على أنها « أصغر جسيم من عنصر يمكن أن يشترك في تفاعل كيميائى » ، وضع أفوجادرو تعريفاً للجزيء على أنه « أصغر جسيم من مادة متجانسة يمكن أن يوجد في حالة منفردة » .

وترتب على ذلك أن حل فرض أفوجادرو محل الاقتراح السابق لبريزيليوس . وينص فرض أفوجادرو على أن « تحتوى الحجم المتساوية من الغازات تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة على نفس العدد من الجزيئات ، وعلى ضوء ذلك يصبح شرح الحالة السابقة لاتحاد غازى الهيدروجين والكلور كما يلي :
حجم واحد من غاز الهيدروجين + حجم واحد من غاز الكلور ←
حجمان من غاز كلوريد الهيدروجين

ن جزيء من غاز الهيدروجين + ن جزيء من غاز الكلور ←

٢ن جزيء من غاز كلوريد الهيدروجين

وبالقسمه على ن :

جزيء واحد من غاز الهيدروجين + جزيء من غاز الكلور ←

٢ جزيء من غاز كلوريد الهيدروجين

ومن ثم فإن كل جزيء من الهيدروجين والكلور يجب أن ينشطر على الأقل إلى جزيين ، كما يجب أن يتكون على الأقل من ذرتين . ويمكن إيضاح هذه الحقائق تخطيطياً بالرسم كما يلي :



جزيء هيدروجين جزيء كلور جزيء من كلوريد الهيدروجين جزيء من كلوريد الهيدروجين

عدد ذرات غاز الهيدروجين في جزيء منه :

يمكن طرح التوضيح التالي لإثبات أن جزيء الهيدروجين يحتوي على ذرتين ، ذرتين فقط من ذرات الهيدروجين (أى أن الهيدروجين ثنائي الذرية) .

١ - كلوريد الهيدروجين (حمض الهيدروكلوريك) حمض أحادي القاعدة^(١) ، حيث يكون سلسلة واحدة من الأملاح مثل كلوريد الصوديوم ، كلوريد البوتاسيوم ، وعليه فإن جزيء كلوريد الهيدروجين يحتوي على ذرة واحدة من الهيدروجين . ونظراً لتكون جزيئين من كلوريد الهيدروجين من جراء تفاعل جزيء واحد من الهيدروجين مع جزيء واحد من الكلور ، فإن ذلك يقطع باحتواء جزيء الهيدروجين على ذرتين منه .

٢ - فيما يتعلق بالمعلومات عن ذرية غاز ما ، فإنه يمكن الحصول عليها بواسطة القياسات الفيزيائية كالنسبة بين حرارتيه النوعيتين ، تحت ضغط وحجم ثابتين . وتبلغ هذه النسبة ١,٤ . وبالنسبة لغاز الهيدروجين تبلغ النسبة بين حرارتيه النوعيتين ١,٤٠٨ ، وعليه فليس هناك أدنى شك في احتواء جزيئة على ذرتين أى أنه غاز ثنائي الذرية .

(١) حمض الكبريتيك يد_٤ ك_١ - على سبيل المثال - حمض ثنائي القاعدة ، حيث يعرف له سلسلتان من الأملاح : ص_٣ ك_١ أ_٤ (الملح العادي) ، ص_٢ ك_١ أ_٤ (الملح الحصى)

٣- لم تبرز حقائق لا تتوافق مع افتراض أن جزيء الهيدروجين يحتوي على ذرتين وبطريقة مماثلة أمكن توضيح أن جزيئات معظم الغازات الأخرى كالنروجين ، والأكسجين والكلور تحتوي أيضاً على ذرتين .

النكافؤ :

أمكن بالتجربة إثبات أن :

(أ) حجم واحد من الهيدروجين + حجم واحد من الكلور = حجمين من كلوريد الهيدروجين .



(ب) حجمان من الهيدروجين + حجم من الأكسجين - حجمين من بخار الماء



(ج) ثلاثة حجيم من الهيدروجين + حجم واحد من النروجين - حجمين من الأمونيا (النشادر)



وبتطبيق قانون أفوجادرو ، ينتج أن :

جزيئاً واحداً من الهيدروجين + جزيئاً واحداً من الكلور = جزيئين من كلوريد الهيدروجين



جزيئان من الهيدروجين + جزيء من الأكسجين - جزيئين من بخار الماء

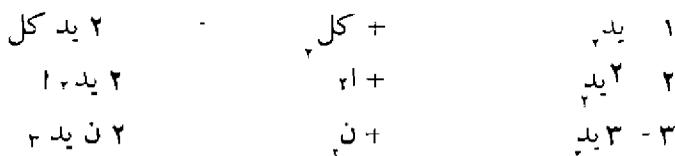


ثلاثة أجزاء من الهيدروجين + جزيء من النروجين - جزيئين من الأمونيا (النشادر)



ويمكن تمثيل ذلك بالطريقة التالية (مع الأخذ في الاعتبار أن جزيئات

الهيدروجين ، والأكسجين ، والنتروجين ، جزئيات ثنائية الذرية) .



ومن المعادلة الأولى يتضح أن ذرة واحدة من الهيدروجين سد اتحدت مع ذرة واحدة من الكلور . وفي المعادلة الثانية نرى أن ذرتين من الهيدروجين قد اتحدتا بذرة واحدة من الأكسجين ، وفي الثالثة نجد أن ثلاث ذرات من الهيدروجين قد اتحدت بذرة واحدة من النتروجين . ومن الواضح أن الغازات الثلاثة : الكلور ، والأكسجين ، والنتروجين تختلف فيما بينها في قدرتها على الاتحاد بالهيدروجين . ومن خلال هذه الحقيقة ظهر لنا مفهوم جديد ، إذ تختلف العناصر الكيميائية في قدرتها على الاتحاد ببعضها البعض . ويستخدم الاصطلاح « تكافؤ » للدلالة على القدرة النسبية للاتحاد بمختلف الذرات . وفي العادة تقاس هذه القدرة على الاتحاد بلعة عدد ذرات الهيدروجين .

ويمكن صياغة تعريف التكافؤ على النحو التالي :

« تكافؤ عنصر ما هو عدد ذرات الهيدروجين التي تتحد بذرة واحدة من هذا العنصر » .

وعليه فإنه بالرجوع إلى الأمثلة السابقة يتضح أن الكلور أحادي التكافؤ ، والأكسجين ثنائي التكافؤ ، والنتروجين ثلاثي التكافؤ .

ولكن مع ذلك فإنه ليس سهلاً دائماً تعيين تكافؤ العديد من العناصر مباشرة استناداً إلى التعريف السابق ، وذلك لانعدام التفاعل بين هذه العناصر وبين الهيدروجين . وبالرغم من هذا فإنه يمكن اتساع مفهوم التكافؤ ليشمل عنصراً وسيطاً « م » يبدى تكافؤاً ن عند تكوينه مركباً مع الهالوجينات قانونه الكيميائي هو :

م كل ن . م يدن أو عند اتحاده بالأكسجين فيكون أكسيدها قانونه

الكيميائي هو : م، ان مثل المركبات ح كل ٢ ح ٣ ، وفي هذه المركبات فإن للحديد تكافؤاً ثلاثياً .

وهكذا فإنه يمكن تعريف اصطلاح التكافؤ بصورة أكثر شمولاً على النحو التالي : « تكافؤ عنصر ما هو عدد الذرات أو المجموعات أحادية التكافؤ أو ما يكافئها التي تتحد بذرة واحدة من هذا العنصر . باعتبار أن قدرة الهيدروجين على الاتحاد هي الوحدة » .

وطبقاً لهذا التعريف فإن تكافؤ عنصر هو ما يديه في مركب خاص ، وليس بالضرورة هو نفسه في جميع المركبات ، وعلى سبيل المثال ، فإن للقصدير حينما يتحد بالكور ملحين ، كلوريد القصديروز ق كل (حيث القصدير ثنائي التكافؤ) ، وكلوريد القصديريك ق كل ؛ (حيث القصدير رباعي التكافؤ) .

تعيين الأوزان الجزيئية والذرية :

لما كان من المستحيل إيجاد الوزن الحقيقي للذرة وذلك بسبب ضآلة المتناهية ، لذلك فقد اقتنع دالتون إلى حد بعيد بإيجاد الأوزان النسبة للذرات . واختار أقل الذرات وزناً وهي ذرة الهيدروجين كأساس للمقارنة واعتبر وزنها الذري الوحدة . وعليه فإن الوزن الذري لأي عنصر آخر هو النسبة بين وزن ذرة العنصر إلى وزن ذرة الهيدروجين .

وبالمثل فإن وزن جزيء واحد من عنصر أو مركب مقارناً بوزن ذرة من الهيدروجين يعرف بالوزن الجزيئي للعنصر أو المركب .

ويتوقف تعيين الوزن الذري لعنصر ، بالدرجة الأولى على تعيين الوزن المكافئ بدقة كافية . وعليه اختير الأكسجين كعنصر قياسي لهذا الغرض . وعلى أساس الكيمياء الحديثة للأوزان الجزيئية والذرية ، اتخذ الوزن الذري للأكسجين الجوى مساوياً تماماً ١٦,٠٠٠ ، وعلى ضوء هذا الاختيار الجديد يمكن تعريف

الأوزان الذرية والجزئية كما يلي :

« الوزن الذرى لعنصر هو النسبة بين وزن ذرة منه إلى وزن $\frac{1}{16}$ من وزن ذرة الأكسجين » .

« الوزن الجزيئى لعنصر أو مركب هو النسبة بين وزن جزئى واحد من العنصر أو المركب إلى وزن $\frac{1}{16}$ من وزن ذرة الأكسجين .

الوزن الذرى ، الوزن المكافئ ، والتكافؤ :

لنفترض عنصراً م وزنه الذرى و ، يكون أكسيذا م_٢ ان حيث ن هى تكافؤ العنصر . إذن ٢ × و جرام من العنصر تتحد مع ن × ١٦ جرام من الأكسجين . بالقسمة على ٢ ن ينتج أن :

$$\frac{2}{n} \text{ جرام من العنصر تتحد مع } \frac{16}{n} \text{ جرام من الأكسجين .}$$

$$\text{ومن ثم } \frac{1}{n} \text{ جرام من العنصر تتحد مع } 8 \text{ جرام من الأكسجين .}$$

$$\therefore \frac{1}{n} = \text{الوزن المكافئ من العنصر م}$$

أى أن :

$$\text{الوزن المكافئ} = \frac{\text{الوزن الذرى}}{\text{التكافؤ}}$$

$$\text{الوزن الذرى} = \text{التكافؤ} \times \text{الوزن المكافئ}$$

فرض أفوجادرو والأوزان الجزئية :

نتيجة هامة ، لفرض أفوجادرو ، أن أمكن تعيين الأوزان الجزئية للعازات والأبخره . وتعرف الكثافة البخارية لغاز بأنها « النسبة بين وزن أى حجم من العاز إلى وزن حجم مساوٍ من الهيدروجين عند نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة » .

$$\text{أى أن الكثافة البخارية} = \frac{\text{وزن حجم معين من العاز}}{\text{وزن نفس الحجم من غاز الهيدروجين}}$$

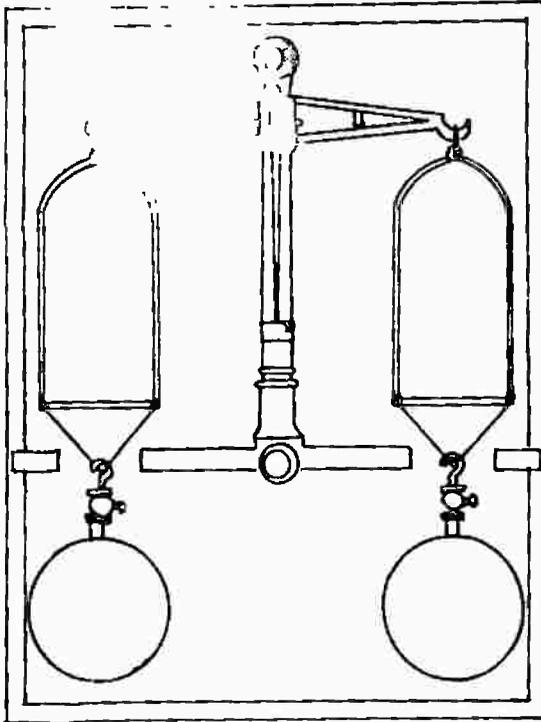
ووفقاً لفرض أفوجادرو فإن :

الكثافة البخارية - وزن جزيء من الغاز
 وزن جزيء واحد من الهيدروجين
 = وزن جزيء واحد من الهيدروجين

ولما كان جزيء الهيدروجين يحتوى على ذرتين منه :

الكثافة البخارية = وزن جزيء واحد من الغاز
 وزن ذرتين من الهيدروجين

ولكن الوزن الجزيئى للغاز = وزن ذرة من الهيدروجين



شكل (١)

تعيين الكثافة البخارية بواسطة جهاز رينولد

وزن جزيء واحد من أى غاز = ضعف كثافته البخارية .

وهكذا نجد أن قياس الكثافة البخارية لغاز يعتبر أسلوباً لتعيين الوزن الجزيئي له .

تعيين الكثافة البخارية للغاز :

يمكن تعيين الكثافة البخارية لغاز ما بطريقة رينولت كما يلي :

تعلق زجاجة كبيرة أو كرة معدنية من أحد جانبيها المترين ثم توزن وهي :

(أ) مفرغة تماماً (م جرام) ، (ب) مملوءة بالغاز المطلوب تعيين الكثافة البخارية له (مـ جرام) ، (جـ) مملوءة بالهيدروجين (و جرام) .

وبحصول على الكثافة البخارية من المعادلة الآتية :

$$\frac{م - م}{م - و} = \text{الكثافة البخارية}$$

وبرغم بساطة هذه الطريقة من حث النكرة . إلا أنه يجب اتخاذ كثير من الاحتياطات بسبب ضآلة الفروق في الأوزان التي يحصل عليها . فبجب مراعاة ما يأتي :

١ - يجب إجراء القياسات تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة .

٢ - يجب أن تكون الغازات جافة تماماً

٣ - تصحيح مقدار الطنوية التي تتعرض له الكرة (وزن الهواء المزاح) .
وأيضاً أى رطوبة تكون قد تكثفت على الكرة . ولإجراء ذلك التصحيح تأخذ كرة لها نفس الحجم وتوازن بوضعها في الناجية الأخرى من ذراع الميزان (كما في الشكل) ثم توضع الكرتان في غرفة مخلخلة .

حجم الجرام الجزيئي :

يعرف الجرام الجزيئي لغاز (أو لعنصر) بأنه الوزن الجزيئي له مقدراً

بالجرامات ، ويطلق على وزن لتر واحد من الغاز عند درجة الصفر المئوي وتحت ضغط ٧٦٠ ملليمتر زئبق (معدل الضغط ودرجة الحرارة) : الكثافة المعتادة .
وقد وجد أن الكثافة المعتادة للأكسجين ١,٤٢٩ جرام . و يبلغ الوزن الجزيئي للأكسجين ٣٢ . ومن ثم يشغل الوزن الجزيئي للأكسجين معبراً عنه بالجرامات (ويطلق عليه الجرام الجزيئي) . $١,٤٢٩ \div ٣٢ = ٢٢,٤$ لتراً . ولكن حجماً من الأكسجين أو أى غاز آخر مقداره ٢٢,٤ لتراً يحوى نفس العدد من الجزيئات (طبقاً لنص قانون أف جادرو) . وعليه يمكن القول بأن أى جرام جزيئي (أى الوزن الجزيئي مقدراً بالجرامات) لأى غاز عند م . ص . د (معدل الضغط ودرجة الحرارة) يشغل حجماً قدره ٢٢,٤ لتراً ويطلق عليه

حجم الجرام الجزيئي للغاز

ولحسن الحظ تهيئ لنا هذه العلاقة أسلوباً تجريبياً ممازاً يمكن تطبيقه لتعيين الوزن الجزيئي لأى غاز - وأيضاً لأية مادة طيارة
مثال : ٤٠٠ ملليمتر من الاستيلين تحت ضغط ٧٦٠ ملليمتر رتق ، عند درجة حرارة ٢٠ م . وتزن ٠,٤٢١٠ جرام والمطلوب إيجاد الوزن الجزيئي للاستيلين

الحل : حجم الاستيلين عند م . ص . د (معدل الضغط ودرجة الحرارة) - ٣٦٤ مليلتر
أى أن وزن ٣٦٤ مليلتر من الاستيلين عند م . ص . د هو ٠,٤٢١ جرام .

وزن لتر واحد من الاستيلين عند م . ص . د -

$$٠,٤٢١ \times \frac{١٠٠٠}{٣٦٤} = ١,١٦ \text{ - جرام .}$$

(وهو الكثافة المعتادة للاستيلين)

م . ص . د . هو اختصار : معدل الضغط ودرجة الحرارة ، أى وجود الغاز تحت ضغط مقداره ٧٦ سم من الزئبق ، ودرجة حرارة الصفر المئوي (أو ٢٧٣ درجة مطلقاً) .

الوزن الجزئى للأستيلين = وزن ٢٢.٤ تراً -

$$٢٦ - ٢٢.٤ \times ١.١٦ -$$

عدد أفوجادرو ^(١) :

يعرف عدد الجزئيات التى توجد بحجم جرام جزئى لغاز ، بعدد أفوجادرو أو « بثابت أفوجادرو » . واستناداً إلى قانون أفوجادرو فإن هذا العدد يجب أن يكون هو نفسه لجميع الغازات .

ولما كان حجم الجرام الجزئى لمادة معينة يحتوى على جرام جزئى واحد من تلك المادة ، لذلك فإن عدد أفوجادرو هو عدد الجزئيات الموجودة فى جرام جزئى واحد ، ويتحتم بالضرورة أن يحتوى جرام جزئى واحد من مادة معينة نفس العدد من الجزئيات بعض الطرف عن حالتها : غازية أو سائلة أو جامدة (صلة) . وعليه فإن عدد أفوجادرو يعطى عدد الجزئيات فى جرام جزئى واحد من أية مادة . وقد تم تقدير هذا العدد بواسطة طرائق وأساليب مختلفة ووجد أنه يساوى $6,023 \times 10^{23}$ جزئياً فى جرام جزئى واحد من أية مادة .

وإذا كانت المادة عنصراً ، فإن وزن جرام ذرى منه (أى وزنه الذرى معبراً عنه بالجرامات) سوف يحتوى على $6,023 \times 10^{23}$ ذرة . ولعنصر أحادى التكافؤ ، يتطابق كل من وزنه الذرى ووزنه المكافئ ، كما يبلغ أيضاً عدد ذراته فى جرام واحد منه $6,023 \times 10^{23}$.

وباستخدام عدد أفوجادرو ، يمكن حساب متوسط وزن ذرة مفردة من العنصر بالجرامات ، من وزنه الذرى .

وبما أن كتلة ذرة واحدة بالجرامات -

$$\text{فمثلاً كتلة ذرة واحدة من الهيدروجين} = \frac{1.008}{6.023 \times 10^{23}} = 1.67 \times 10^{-24} \text{ جرام}$$

(١) تشير بعض الكتب ، وبصفة خاصة تلك الكتب التى من أصل ألمانى إلى عدد أفوجادرو ،

بعدد لوتشميدت .

(أخف عنصر)

$$\text{كتلة ذرة واحدة من اليورانيوم} = \frac{238.07}{23.10 \times 1.02} = 10 \times 3.95 \text{ جرام}^{22}$$

(أثقل عنصر يوجد طبيعياً)

وإذا ما عرف وزن ذرة أو جزيء لأحد العناصر ، فإنه يصبح ممكناً الوصول إلى نوع من التصور عن فكرة حجمها ، إذ أن المقاومة العظمى للانضغاط هي ما تبديها السوائل ، كما أنه يوحى بأن ذرات الأجسام الجامدة (الصلبة) تكون تقريباً متلاصقة .

تعيين الأوزان الذرية

بالرغم من أن قانون أفوجادرو قد وضع خلال عام ١٨١١ ، إلا أن قيمته لم تتحقق حتى عام ١٨٥٨ ، حينما جذب العالم كانيزارو اهتمام المشتغلين بالكيمياء إلى أهمية هذا القانون ، وذلك بتثبيت الأوزان الذرية للعناصر . وفيما قبل ١٨٥٨ باءت بالفشل جميع المحاولات التي بذلت لاستنساخ نظام للأوزان الذرية تحظى بقبول عام لدى الكيميائيين .

وكان كل من دالتون ، وبيريزيليوس قد تمكنا من الوقوف على كثير من الأوزان المكافئة ، ولكنهما لم يتوصلا إلى تقرير أي مضاعفات الوزن المكافئ كانت هي الوزن الذرى .

ومن العلاقة ($\frac{\text{الوزن الذرى}}{\text{الوزن المكافئ}} = \text{التكافؤ}$) ، يمكن اعتبار القيمة التقريبية مرضية إلى حد بعيد لتحديد تكافؤ العنصر . وعندما يكون تكافؤ العنصر معلوماً ، بالإضافة إلى إمكانية تعيين الوزن المكافئ له بأكثر دقة ممكنة ، فإنه يمكن حساب الوزن الذرى الصحيح .

مثال : إذا كان الوزن المكافئ للنحاس (محسوباً باختزال أكسيده) هو ٣١.٧٧٠ ، ووزنه الذرى التقريبى هو ٦٤ . فإن التكافؤ $\frac{64}{31.770} = 2$ - وعليه فإن الوزن الذرى المضبوط - $31.770 \times 2 = 63.540$.

طريقة كانيزارو^١ لتعيين الوزن الذرى :

يجرى تحليل عدد كبير من المركبات التى تحتوى على العنصر المطلوب تعيين وزنه الذرى . ومن أكثر الأمور ترجيحاً أنه على الأقل سوف يكون واحداً من بين هذه المركبات محتوياً فى جزيئه على ذرة واحدة من العنصر . ومن ثم فإن الوزن الجزيئى بالجرامات لهذا المركب بعينه سوف يحوى الوزن الذرى للعنصر بالجرامات . وعليه يستتبع أن «الوزن الذرى يؤخذ كأقل وزن للعناصر التى لا توجد أبداً فى الوزن الجزيئى لأى من مركباته» . وتعتمد الطريقة فى هذه الحالة على تعيين الكثافة البخارية^٢ ومن ثم الوزن الجزيئى لهذه المركبات .

وللتوضيح يمكن الاسترشاد بالمثال التالى فى كيفية الحصول على الوزن الذرى للكربون ، حيث تم الحصول على هذه النتائج لبعض مركباته :

وزن الكربون الموجود فى الوزن الجزيئى	الوزن الجزيئى	النسبة المئوية للكربون فى المركب	المركب
١٢	١٦	٧٤.٨١	ميثان
١٢	٢٨	٤٢.٨٦	أول أكسيد الكربون
١٢	٤٤	٢٧.٢٨	ثانى أكسيد الكربون
$١٢ \times ٢ = ٢٤$	٤٦	٥٢.١٢	كحول (ايثيل)
$١٢ \times ٤ = ٤٨$	٧٤	٦٤.٧٨	أثير
$١٢ \times ٦ = ٧٢$	٧٨	٩٢.٢٣	بنزين

^١ كانيزارو هو أول من استنتج من فرض افوجادرو أن الوزن الجزيئى يكون ضعف الكثافة البخارية .

ثمة مثال آخر يوضح هذه الطريقة من خلال نتائج تم الحصول عليها لمركبات الأكسجين :

وزن الأكسجين الموجود في الوزن الجزيئي	الوزن الجزيئي	النسبة المئوية للأكسجين في المركب	المركب
١٦	١٨	٨٨,٧٢	ماء
$١٦ \times ٢ = ٣٢$	٤٤	٧٢,٧٢	ثاني أكسيد الكربون
١٦	٧٤	٢١,٥٨	أثير
١٦	٤٦	٣٤,٧٣	كحول
١٦	٣٠	٥٣,٣٢	أكسيد التريك
$١٦ \times ٣ = ٤٨$	٤٨	١٠٠	أوزون

وسوف يتضح أن الوزن الجزيئي لأي من مركبات الكربون (كما في الجدول الأول) لا يحتوى على أقل من ١٢ جزءاً من الكربون ، أيضاً فإن الوزن الجزيئي لأي من مركبات الأكسجين لا تحتوى على أقل من ١٦ جزءاً من الأكسجين (الجدول الثاني) . وعليه فإنه أكثر احتمالاً أن يكون الوزن الذري للكربون ١٢ ، وللأكسجين ١٦ . وقد تأكدت هذه القيم بمقارنتها بالقيم التي تم الحصول عليها بالطرق الأخرى .

وهما هو جدبر بالذكر أن طريقة كانيزارو لتعيين الوزن الذري تنعدم قيمتها ولا يمكن تطبيقها عندما يفتقر العنصر إلى مركبات معروفة له كما هو الحال بالنسبة للغازات الخاملة ، أو عندما لا يكون (أو يكون فقط عدد قليل جداً من) مركبات طيارة ، كما هي الحال بالنسبة لمعظم الفلزات .

النسبة بين الحرارتين النوعيتين للغازات :

للغاز حرارتان نوعيتان متميزتان ، إحداهما مقاسة عند ضغط ثابت C وض
والأخرى مقاسة عند حجم ثابت C . ودائماً تكون C من C أكبر من C ، كما
وجد أن النسبة $\frac{C}{C}$ تتغير بذرية الغاز (أى بعدد الذرات في الجزئىء) .

وتكون هذه النسبة للغازات أحادية الذرة قريبة جداً من ١,٦٦

كما تكون هذه النسبة لكثير من الغازات ثنائية الذرة قريبة جداً من ١,٤٠

وتكون هذه النسبة لكثير من الغازات ثلاثية الذرة قريبة جداً من ١,٣٠

والآن ، إذا أمكن إثبات الوزن الجزئى لعنصر غازى بتعيين كثافته البخارية
وكانت ذرية الغاز معروفة (أى عدد ذراته في الجزئىء) من النسبة $\frac{C}{C}$ ، فإنه
يمكن تحديد الوزن الذرى لهذا الغاز ، إذ أن :

$$\frac{\text{الوزن الجزئى}}{\text{الذرية}} = \text{الوزن الذرى}$$

فمثلاً تبلغ الكثافة البخارية لغاز النتروجين ١٤ ، ومن ثم فإن وزنه

الجزئى ٢٨ $\frac{C}{C}$ للنتروجين = ١,٤ ، وعليه فإن النتروجين ثنائى الذرة ،

أى أن قانونه الكيمياءى هو N_2 ولما كانت N - ١٤ ، ينتج أن الوزن الذرى

$$\text{للنتروجين} = \frac{28}{2} = 14 .$$

من الواضح أن هذه الطريقة يقتصر تطبيقها فقط على العناصر الغازية ،

لتعيين أوزانها الذرية :

وتعتبر هذه الطريقة هى الوحيدة تقريباً التى يمكن تطبيقها لتعيين الوزن الذرى

للغازات الخاملة كالهليوم ، النيون ، الأرجون ، الكريبتون ، والزينون ، إذ

لا تكون هذه الغازات مركبات مع غيرها من العناصر ومن ثم فليست لها

أوزان متكافئة .

قوانين الغازات

تتأثر حالة الغاز بعوامل ثلاثة هي : الضَّغَط ، والحجم ، ودرجة حرارة الغاز وتُخضع العلاقة بين هذه العوامل الثلاثة ببعض القوانين البسيطة التي تنصاع لها الغازات جميعاً دون استثناء .
وفيما يلي سنتعرض بشيء من الإسهاب لهذه القوانين ، وذلك لأهميتها الكبيرة في حياتنا العملية .

قانون بويل :

ينص على « عند ثبوت درجة الحرارة يتناسب عكسياً حجم كتلة معينة من غاز ، مع ضغطه » . أو بمعنى آخر « حاصل ضرب الضغط والحجم لكتلة معينة من غاز يساوي مقدراً ثابتاً عند ثبوت درجة الحرارة » .
وبلغة الرياضيات يمكن صياغة قانون بويل كما يلي :

$$\text{ض} \times \frac{1}{\text{ح}} = \text{ث}$$

أو $\text{ض} \times \text{ح} = \text{ث}$ عند ثبوت درجة الحرارة (١)

حيث ض : ضغط الغاز

ح : حجم الغاز

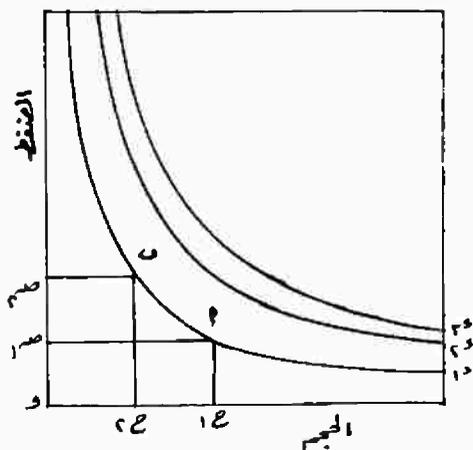
ث : مقدار ثابت (ثابت التناسب) وتتوقف قيمته على درجة الحرارة ،

كمية وطبيعة الغاز ، كما تتوقف قيمته أيضاً على الوحدات التي يعبر بها عن الحجم والضغط .

وإذا رسم ضغط غاز مع حجمه طبقاً للمعادلة (١) عند مجموعة من

درجات الحرارة الثابتة $\text{د}_١$ ، $\text{د}_٢$ ، $\text{د}_٣$ حيث $\text{د}_١ > \text{د}_٢ > \text{د}_٣$

فإننا نحصل على مجموعة من المنحنيات المتشابهة كما في الشكل (٢) ، كل منحني منها يمثل قطعاً زائداً قائماً ، ويعرف بالخط الأيسوثيرمي (أى خط تساوى درجة الحرارة) .



شكل (٢)

رسم يبين العلاقة بين ح ، ض عند ثبوت
درجة الحرارة (١د ، ٢د ، ٣د)

وينتج من قانون بويل أنه إذا كانت هناك كتلة من غاز في حالة بعينها وكان ح_١ ، ض_١ هما حجم وضغط الغاز (عند درجة الحرارة د_١) ، ثم ضغط الغاز عند درجة الحرارة الثابتة د_٢ إلى ضغط ض_٢ ، فإن حجم الغاز سوف يتقلص إلى ح_٢ فإن :

$$ح_١ ض_١ = ح_٢ ض_٢ = ث$$

أى أن المساحة ض_١ ح_١ = المساحة ض_٢ ح_٢ و .

ويمكن تمثيل قانون بويل بطريقة تخطيطية أخرى برسم قيم حاصل ضرب ح ض كإحداثي رأسي (كما هو موضح بالرسم) ، قيم ض كإحداثي سيني (أفقي) ، وفي هذه الحالة تأخذ الخطوط الأيسوثيرمية (خطوط تساوى درجة الحرارة) هيئة خطوط مستقيمة توازي محور الضغط ض كما في الشكل (٣) .

ص ٤	٣٥
	٤٤
	١٥

شكل (٣)

رسم تخطيطي بين العلاقة ح ض ، ض عند ثبوت درجة الحرارة (١٥ ، ٢٥ ، ٣٥)

قانون شارل (أو قانون جاى لوساك) :

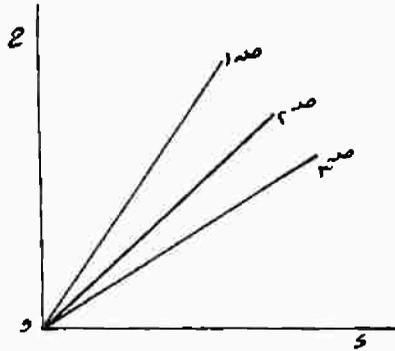
قام شارل عام ١٧٨٧ بدراسة العلاقة بين تغير حجم الغاز مع درجة حرارته عند ثبوت الضغط . ثم تعمق في هذه الدراسة سلفه العالم جاى لوساك عام ١٨٠٢ حيث اجرى دراسة موسعة مستفيضة على هذه العلاقة ، ووجد أنه « عند ثبوت الضغط يزداد حجم كتلة معينة من غاز بمعامل كسرى ثابت يساوى $\frac{1}{273}$ من حجمه عند درجة الصفر المئوى لكل درجة من درجة حرارته ارتفاعاً » .
 فإذا كان ح هو الحجم الذى تشغله كتلة معينة من غاز عند درجة الصفر المئوى ، فإن الحجم ح ر عند درجة الحرارة د م يمكن الحصول عليه من المعادلة الآتية :

$$ح - د ح . \frac{د ح}{273} + ح . (1 + \frac{د ح}{273}) = ح . \frac{د + 273}{273}$$

(٣) وذلك عند ثبوت الضغط

ومن هذه الصيغة الرياضية - الأخيرة - يمكننا استنباط تدرج جديد

وكما في الشكل ، كل خط مستقيم منها هو في الواقع خط تساوي الضغط (أيسوبار) .



شكل (٤)
خطوط متساوية الضغط
(أيسوبار) تبين العلاقة بين
حجم الغاز ودرجة الحرارة

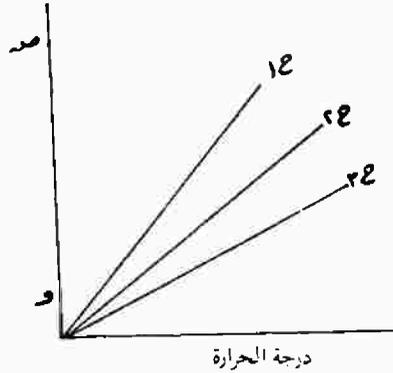
ومن قانوني بويل وجاي لوساك (المعادلتان ٢ ، ٤) يمكن بسهولة استنتاج أن « يتناسب ضغط كتلة معينة من الغاز طردياً مع درجة حرارته المطلقة إذا كان حجمه ثابتاً » أي أن :

$$P \propto T \quad \text{عند ثبوت الحجم} \quad (٦)$$

وفي الشكل (٥) تم رسم الضغط ض مع درجة الحرارة المطلقة د عند أحجام متساوية ح١ ، ح٢ ، ح٣ حيث $ح١ > ح٢ > ح٣$ وكانت النتيجة كما يتضح من الشكل خطوطاً مستقيمة .

المعادلة العامة للغازات (القانون العام للغازات) :

إلى هنا ، تمت مناقشة العلاقات بين الضغط ، والحجم ، ودرجة الحرارة للغاز عند ثبوت واحد من هذه العوامل الثلاثة بينما يتغير العاملان الآخران .



شكل (٥)

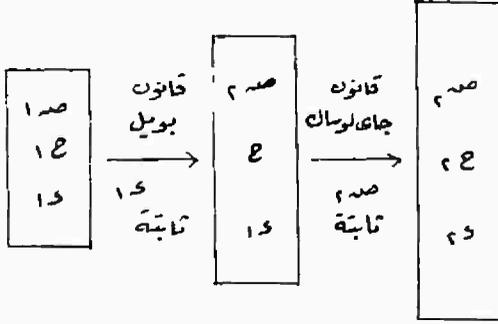
العلاقة بين ضغط الغاز
ودرجة الحرارة عند ثبوت الحجم

والآن لنتناول كيفية يتغير حجم الغاز عند تغير كل من درجة حرارته وضغطه .
ولندع حجم وضغط وزن معين من الغاز عند درجة الحرارة $د_١$ هما $ح_١$ ،
ض ١ فإذا تغير كل من الحجم والضغط إلى $ح_٢$ ، ض ٢ عندما ارتفعت
درجة الحرارة إلى $د$. فإنه يمكن تخيل حدوث هذا التغير في خطوتين :

(١) تظل درجة الحرارة ثابتة عند $د_١$ ، بينما يتغير الضغط من ض ١ إلى
ض ٢ ؛ وعليه يتغير الحجم من $ح_١$ إلى $ح_٢$.
وبتطبيق قانون بويل ، فإن :

$$\begin{aligned} & \text{عند درجة الحرارة الثابتة } د_١ \\ & \text{أى أن } ح_١ ض_١ = ح_٢ ض_٢ \\ & \text{..... (٧) } \end{aligned}$$

(ب) يظل الضغط ثابتاً عند ض ٢ ، ثم ترفع درجة الحرارة من $د_١$ إلى
 $د_٢$ ومن ثم يتغير الحجم من $ح_٢$ إلى $ح_٣$.
وبتطبيق قانون جاي لوساك نحصل على :



شكل (٦)

$$(٨) \quad \dots\dots\dots \frac{1}{2} \frac{C}{D} = \frac{C}{1D} \quad \text{أى أن } C = 2 \frac{C}{D} \dots\dots\dots$$

وبالتعويض عن قيمة C من المعادلة (٨) في المعادلة (٧) نحصل على :

$$\frac{C \text{ ض } 1}{2 \text{ ض } D} = \frac{C \text{ ض } 2}{2 \text{ ض } D}$$

أى أن :

$$(٩) \quad \frac{C \text{ ض } 1}{D} = \frac{C \text{ ض } 2}{D}$$

ويمكن وضع هذه الصيغة في هيئة قانون عام كما يلي :

$$C \text{ ض } D = \text{ث (ث مقدار ثابت)}$$

$$(١٠) \quad \dots\dots\dots \text{أى أن : } C \text{ ض } D = \text{ث}$$

وقيمة الثابت ث في هذه المعادلة الأخيرة هي نفسها لجميع القيم للدرجة الحرارة والضغط أو الحجم ، ولكن قيمته تتوقف على الوحدات المستخدمة في الضغط والحجم كما تتوقف أيضاً على كمية الغاز .

ومع ذلك فإن المعادلة (١٠) يمكن صياغتها لتأخذ صورة عامة باستخدام

قانون أفوجادرو لتكون على النحو التالي ، « تحتوى الحجم المتساوية من الغازات المختلفة عند نفس الضغط ودرجة الحرارة على نفس العدد من الجزيئات » . وهذا يعنى أن أعداداً متساوية من غازات مختلفة تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة د سوف تشغل نفس الحجم ح ، وبناء على ذلك فإن قيمة الثابت ث سوف تكون هي نفسها لكل هذه الغازات .

وكما سبق أن رأينا فإن الجرام الجزيئى لأى غاز يحتوى دائماً على نفس العدد من الجزيئات (الذى هو عدد أفوجادرو) . وباعتبار الجزيئى جرامى للغاز سوف يأخذ المقدار الثابت ح_ج فى المعادلة رقم (١٠) قيمة قياسية تعرف بثابت الغاز (ك) . وعليه يمكن تلخيص قوانين الغازات فى المعادلة العامة للغازات كما يلي :

ح ض - ك د (١١)

حيث ح هى الحجم الذى يشغله جرام جزيئى من الغاز عند درجة الحرارة د وتحت ضغط ض .

وإذا كنا نتعامل مع عدد من الجرامات الجزيئية مقدارها ه تحت نفس الظروف من الضغط ض ودرجة الحرارة د ، فإن الحجم ح الذى تشغله هذه الجزيئات الجرامية سوف يساوى ه ح طبقاً لقانون أفوجادرو، وعندئذ يصبح القانون العام للغازات لعدد ه من الجرامات الجزيئية :

ح ض ه ك د (١٢)

ثابت الغاز :

بالرغم من أن قيمة ثابت الغاز ك (والتي تساوى ه د ح ض) لا تتوقف على طبيعة الغاز ولكن تتوقف على الوحدات المستخدمة فى حساب الحجم والضغط .

ه د ح ض ك د ، وعليه فإن ض ه ح ه ك د ولا كات ح ه ح ، لذلك يوح ص ه ك د

فإذا قيس الحجم باللتر ، وقيس الضغط بوحدات الضغط الجوي فإن :

$$ك = \frac{ح \cdot ض}{ن} = \frac{١ \times ٢٢,٤١٤}{٢٧٣,١٦ \times ١} = ٠,٠٨٢$$

لتر . ضغط جوى . درجة - ١ . جرام جزئى - ١

(حيث إنه طبقاً لقانون أفوجادرو يشغل الجرام الجزئى من أى غاز عند درجة الصفر المئوى ١٦ , ٢٧٣ درجة مطلقة وتحت ضغط يعادل ضغطاً جويّاً واحداً ، ٢٢,٤١٤ لترا) .

ويمكن ملاحظة دلالة الثابت ك من اعتبار الأبعاد المستخدمة فى قياس كل من الضغط ض والحجم ح . ، فالضغط هو قوة على وحدة المساحات ، بينما الحجم مساحة \times طول .

أى أن ح ض = (مساحة \times طول) \times مساحة قوة - طول \times قوة - شغل وعليه يأخذ المصطلح ح ض وحدات الشغل أو الطاقة .

ولما كان الثابت ك = $\frac{ح \cdot ض}{ن}$. لذلك فإن للثابت ك أبعاد الطاقة لكل جرام جزئى مقسومة على درجة الحرارة ، ومن ثم يمكن الحصول عليه بوحدات الأرج ، والجول أو السرعات لكل جرام جزئى لكل درجة .

ولكى نحصل على الثابت ك بوحدات الأرج ينبغى التعبير عن الضغط بوحدات الداين لكل سنتيمتر مربع ، والتعبير عن الحجم بوحدات السنتيمترات المكعبة (المليلترات) .

١ ضغط جوى = ٧٦ سم من الزئبق (كثافته ١٣,٥٩٥ جم / سم^٣ عند درجة الصفر المئوى) = $٧٦ \times ١٣,٥٩٥ \times ٩٨٠,٧$ داين / سم^٢ .
(ولما كانت عجلة الجاذبية = ٩٨٠,٧ سم / ثانية / ثانية) .

$$\therefore ك = \frac{ح \cdot ض}{ن} = \frac{٩٨٠,٧ \times ١٣,٥٩٥ \times ٧٦ \times ٢٢٤١٤}{٢٧٣,١٦ \times ١}$$

= ٨,٣١٤ $\times ١٠$ أرج . درجة - ١ . جرام جزئى - ١

ولما كان السعر الواحد = $4,184 \times 10$ أرج ، فإن :
 $\frac{710 \times 8,314}{710 \times 4,184} = 1,987$ سعر . درجة - ١ . جرام جزيئي - ١
 أى أن قيمة الثابت ك تدانى كثيراً سعرين ()

ومن الأهمية بمكان عند إجراء الحسابات الخاصة بالغازات ، مراعاة أن تكون أبعاد الثابت ك هي نفس الأبعاد التي تستخدم في الضغط والحجم .
 مثال : احسب الحجم الذي تشغله كمية من غاز ثاني أكسيد الكربون وزن ١١ جراماً تحت ضغط ٥٠٠ مم ، وعند درجة حرارة - ١٠ م (ك أ = ٤٤)

الحل

$$\begin{aligned} \text{ح ض} &= \text{ك د} \\ \text{ض} &= \frac{500}{760} \text{ ضغط جوى} \\ \text{د} &= - 10 + 273 = 263 \text{ كيلفن} \\ \text{ح} &= \frac{11}{44} = 0,25 \text{ جرام جزيئي} \\ \text{ك} &= - 0,82 \text{ لتر - ضغط جوى - درجة - ١ جرام جزيئي - ١} \\ \text{ح} &= \frac{760 \times 263 \times 0,82 \times 0,25}{500} = \text{ض} \\ &= 8,2 \text{ لترات} \end{aligned}$$

ضغط خليط من الغازات - قانون دالتون للضغوط الجزئية

لنفرض أن لدينا قنيتين سعة كل منهما لتر واحد ، تحتوى إحداهما على غاز الأكسجين تحت ضغط ١٥٠ مم ، وتحتوى الأخرى على غاز النروجين تحت ضغط ١٠٠ مم . فإذا انتقل غاز النروجين إلى القنينة التي تحوى غاز

٥ . توجهاً للسهولة في الحسابات ، يمكن اعتبار أن عجلة الجاذبية = ٩٨١ ، حجم الجرام الجزيئي ح . = ٢٢٤٠٠ ، كثافة الزئبق = ١٣,٦ ، د = ٢٧٣ درجة ، ١ سعر يكافئ ٢,٤ جول .

وبالنسبة لكل غاز يشغل الحجم الكلي ح على حدة ، فإن :

$$\text{ض } ١ \text{ ح} - \text{ض } ١ \text{ ك} = \dots \dots \dots (١١٦)$$

$$\text{ض } ٢ \text{ ح} = \text{ض } ٢ \text{ ك} \quad (١٦ \text{ ب})$$

$$\text{ض } ٣ \text{ ح} = \text{ض } ٣ \text{ ك} \quad (١٦ \text{ ج})$$

وبالجمع ينتج أن :

$$(\text{ض } ١ + \text{ض } ٢ + \text{ض } ٣) \text{ ح} = (\text{ض } ١ + \text{ض } ٢ + \text{ض } ٣) \text{ ك} \quad (١٧)$$

وبإدماج المعادلات (١٧) ، (١٤) ، (١٥) ينتج أن :

$$\text{ض } ٣ \text{ ح} = \text{ض } ٣ \text{ ك} \quad (١٨)$$

وبقسمة المعادلة ١٦ أعلى المعادلة ١٨ ، نحصل على :

$$\frac{\text{ض } ١}{\text{ض}} = \frac{\text{ض } ٢}{\text{ض}} \quad \text{أو} \quad \frac{\text{ض } ١}{\text{ض}} = \frac{\text{ض } ٣}{\text{ض}}$$

ويعرف الكسر $\frac{\text{ض}}{\text{ح}}$ بكسر الجزئىء الجرامى (٠) للغاز (أ) فى الخليط .

بالمثل فإن :

$$\text{ض } ب = \frac{\text{ض } ٢}{\text{ح}} \quad \text{ض } ب$$

$$\text{ض } ج = \frac{\text{ض } ٣}{\text{ح}} \quad \text{ض } ج$$

وعليه يودى قانون دالتون للضغط الجزئىء إلى نتيجة هامة وهى أن الضغط

الجزئىء لمكون غازى فى خليط من الغازات يساوى كسره الجزئىء الجرامى مضروباً فى الضغط الكلى .

ويجب ملاحظة أن قانون دالتون يكون صالحاً ومفيداً فى حساب الضغط

(١) يمكن تعريف كسر الجزئىء الجرامى لمادة فى خليط بأنه عدد الجزئيات الجرامية لتلك المادة مقسوماً على العدد الكلى للجرامات الجزئية الموجودة فى الخليط .

لغاز جاف من ضغط الغاز مقياساً فوق الماء . وعند تجميع غاز فوق الماء ثم تسويته بسطح الماء ، فإن ضغطي الغاز وبخار الماء يكونان مساويين للضغط الجوي . وعليه فإنه للحصول على ضغط الغاز الجاف ، يجب طرح قيمة ضغط بخار الماء عند درجة حرارة الماء آنذاك من الضغط الجوي .

انتشار الغازات - قانون جراهام :

يفهم من مصطلح الانتشار ، الخلط البطيء لسائلين أو غازين سبق أن فصلتا عن بعضهما البعض . وتم عملية الخلط بين الغازات أسرع منها في حالة السوائل .

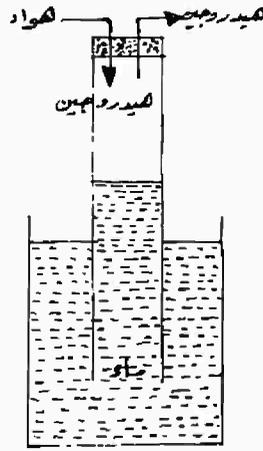
ويحدث الانتشار حتى إذا ما كان الغازان قد تم فصلهما عن بعضهما البعض ، بواسطة غشاء مسامي مثل عجينة باريس أو بواسطة آنية خزفية مسامية . وهناك ظاهرة ترتبط ارتباطاً وثيقاً بالانتشار وتعرف بالتدفق ، والتدفق هو اندفاع الغاز خلال فتحة ضيقة للغاية .

وقى حوالي عام ١٨٣٠ أجرى العالم جراهام سلسلة من التجارب على انتشار الغازات ، واستخدم لذلك أنبوبة يبلغ طولها ١٥ - ٣٥ سم وقد أغلقت إحدى نهايتها بقرص رقيق من عجينة باريس بعد ملء الأنبوبة بغاز فوق سطح الماء (انظر الشكل ٨) . وبعد مرور بعض لوقت قام بتحديد حجم وتركيب الغاز داخل الأنبوبة^(١) ثم قام بتلخيص وصياغة نتائجه فيما يعرف بقانون جراهام للانتشار (عام ١٨٣١) . وينص هذا القانون على أنه « تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة يتناسب معدل انتشار الغازات عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافتها » .

ويمكن صياغة القانون في صورة رياضية كما يلي :

(١) تم تحديد الحجم تحت ضغط ثابت ، وذلك بالمحافظة على سطح الماء داخل وخارج الأنبوبة في مستوى واحد .

حيث ش . ش م معدلا . ششار العازين . ش . ش . ش . كثافتاهما .



شكل (٨)

ششار العازات

ويمكن التعبير عن كثافة العاز (أو البخار) بطريقتين :

(أ) الكثافة العادية (أو ببساطة : الكثافة) وهي الكتلة بالجرامات للتر واحد من العاز مقبلاً عند معدل الضغط ودرجة الحرارة . وعلى سبيل المثال :

كثافة الهيدروجين ٠.٠٠٩١ . وكثافة الأوكسجين ١.٤٢٩ .

(ب) الكثافة النسبية (أو الكثافة البخارية) وهي كتلة أى حجم من العاز (أو البخار) مقسوماً على كتلة حجم مساو له من الهيدروجين تحت نفس الظروف . فمثلاً . تبلغ الكثافة النسبية للأوكسجين ١٦ . وللتروجين ١٤ (الهيدروجين - ١) .

وكما سبق أن رأينا فإن الوزن الجزيئى للعاز أو البخار يبلغ ضعف كثافته النسبية .

ومن الممكن التعبير عن الكثافتين ρ_1 ، ρ_2 في المعادلة (٢٠) سواء بالكثافة العادية أو بالكثافة النسبية .

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \frac{M_1}{M_2}$$

حيث ρ_1 ، ρ_2 هما الوزنان الجزيئيان للغازين ، ومن ذلك ينتج أن قانون جراهام يمكن التعبير عنه في الصيغة الرياضية التالية :

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

مثال (١) : كم عدد السنتيمترات المكعبة من غاز الهيدروجين التي تنتشر

في نفس زمن انتشار ١٣ سم^٣ من الأكسجين (تحت نفس الظروف) ؟

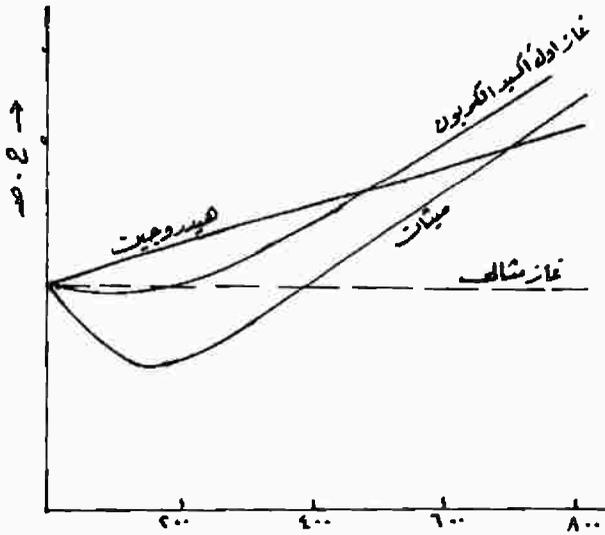
$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2} \Rightarrow \frac{1}{4} = \frac{M_1}{32} \Rightarrow M_1 = 8$$

وعليه ، يتضح أن غاز الهيدروجين ينتشر بسرعة تبلغ أربعة أضعاف سرعة انتشار غاز الأكسجين . ولذلك فإن $4 \times 13 = 52$ سم^٣ من غاز الهيدروجين سوف تنتشر في نفس الوقت الذي يستغرقه انتشار ١٣ سم^٣ من غاز الأكسجين .

الحيود عن قوانين الغازات :

تم إجراء التجارب الأولى لبويل . وشارل . وجاي لوساك قريباً من الظروف المعتادة لدرجة الحرارة والضغط ، ومع ذلك فلم تكن دقيقة لدرجة كافية . ولكن بإجراء تجارب أكثر دقة ، خاصة عند ضغوط مرتفعة جداً وفي نطاق واسع من درجات الحرارة ، اتضح أن قوانين الغازات التي تم ذكرها آنفاً . تقريبية فقط . وفي الواقع تحيد الغازات عن القوانين البسيطة للغازات بدرجة محسوسة يمكن قياسها ، ولكن هذا الحيود يصبح واضحاً بصورة قاطعة عند الضغوط العالية وعند درجات الحرارة المنخفضة .

ويمكن توضيح طبيعة هذا الحيويد (أو الانحرافات) في سلوك الغازات بطريقة مبسطة وذلك برسم حاصل ضرب ض ح مع الضغط ض .
ويخضع الغاز المثالي تماماً في سلوكه للمعادلة ض ح = ن ك د التي يتضح منها أنه عند ثبوت درجة الحرارة فإن حاصل الضرب ض ح لكمية معينة من غاز لا بد وأن يظل ثابتاً مهما كانت قيمة الضغط ، أى أنه عند رسم حاصل الضرب ض ح مع ض لغاز مثالي يخضع لقانون بويل ، فإننا نحصل على خط مستقيم أفقي (أى يوازي المحور السيني ص) كما في الشكل (٩) .



شكل (٩)

منحنيات العلاقة بين ض ح ، ض
لبعض الغازات عند الصفر المئوي

وتعطي الغازات الحقيقية في سلوكها المنحنيات المبينة بالشكل ، وكما نرى في الشكل ، عند الضغوط المرتفعة ، تنحرف هذه المنحنيات كثيراً عن سلوك الغاز المثالي ، بينما عند الضغوط المنخفضة (في حدود ضغط جوى واحد أو ما شابهه)

نجد أن هذا الانحراف يقل إلى حد بعيد ويقترب سلوك الغاز الحقيقي من سلوك الغاز المثالي .

وتجدر ملاحظة الزيادة المطردة لحاصل الضرب ض ح لغاز الهيدروجين مع زيادة الضغط ض ، بينما يلاحظ أن قيمة حاصل الضرب ض ح للغازات الأخرى تأخذ في التناقص في أول الأمر حتى تصل إلى قيمة دنيا ثم تبدأ في الزيادة بعد ذلك .

وقصارى القول ، يمكن الجزم بأنه لا يوجد غاز حقيقى ينصاع بكل دقة لقوانين الغازات التي سبق ذكرها آنفاً . ولكن مع ذلك ، فإنه تحت ضغوط منخفضة (حوالى ضغط جوى واحد) وعند درجات حرارة تبعد كثيراً عن نقطة الإسالة (درجة الحرارة التي يتحول عندها الغاز إلى سائل) ، يكون الانحراف قليلا ، ولا يمكن ملاحظته بدرجة محسوسة ، ومن ثم يمكن تطبيق قوانين الغاز المثالي بدرجة معقولة من الدقة .

النظرية الكيناتيكية (الحركية) للغازات

تشير القوانين البسيطة التي صاغها كل من بويل ، وجاي لوساك ، وأفوجادرو ، ودالتون ، وجراهام إلى بساطة التركيب البنائى للغازات لدرجة متناهية ، كما تدل أيضاً على انتظام وتناسق سلوكها . ولشرح هذا الانتظام في سلوك الغازات ، طرح العديد من الافتراضات لشرح ذلك من وقت لآخر . ومن خلال كثير من الظواهر التي لوحظت على سلوك الغازات ، خاصة الانتشار والتمدد بلا حدود ، يستدل على أن جزيئات الغاز تكون دائماً في حركة مستمرة وسريعة . وعليه فإن النظرية التي وجدت لتفسير جميع سلوك الغاز بصورة مرضية يمكن أن يطلق عليها : النظرية الكيناتيكية للغازات ، والكيناتيكا مصطلح يعنى الحركة .

ويمكن إيجاز الاقتراضات الرئيسية لهذه النظرية فيما يلي :

١- يتألف الغاز من عدد كبير جداً من جسيمات غاية في الدقة - الجزيئات - وهي في حركة دائمة وبسرعة كبيرة في جميع الاتجاهات وتأخذ حركتها خطوطاً مستقيمة . ويتغير اتجاه حركتها فقط عندما تصطدم ببعضها البعض أو عندما ترتطم بجدران الإناء الذي يحويها .

٢- ينشأ لضغط الذي يؤثر به الغاز على جدران الإناء الذي يحويه ، نتيجة للارتطامات المتتالية للجزيئات الغاز على هذه الجدران . ويقاس الضغط بمقدار متوسط القوة على وحدة المساحات التي تؤثر بها هذه الجزيئات في ارتطامها بجدران الإناء .

٣- ولما كان ضغط الغاز لا يتناقص تدريجياً مع الزمن (مع ثبوت الحجم ودرجة الحرارة) ، فإنه يستتبع ألا تكون هذه الارتطامات مصحوبة بفقد في الطاقة نتيجة الاحتكاك وخلافه . أي أن هذه الجزيئات تشبه في سلوكها كما لو كانت كريات مرنة تماماً ترتد بعد الارتطام دون أي فقد في الطاقة أو تغير في السرعة .

٤- تتباين سرعة الحركة من جزيء لآخر . ولكن طالما ظلت درجة حرارة الغاز ثابتة . فإن متوسط السرعة ع سوف يظل ثابتاً ، ومن ثم فإن متوسط الطاقة الكيناتيكية للجزيء $\frac{1}{2} m \bar{c}^2$ سوف تظل ثابتة هي الأخرى .

(ك : كتلة الجزيء ، ع : تمثل متوسط مربع السرعة لكل الجزيئات
لكونه للغاز أي أن ع^٢ = $\frac{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + \dots + c_n^2}{n}$. ولذلك تعرف ع

بأنها جذر متوسط مربع السرعة) .

وعليه فإنه طبقاً لهذا الاقتراض ، يتناسب متوسط الطاقة الكيناتيكية للجزيئات فقط مع درجة الحرارة المطلقة ، ولا يتوقف على طبيعة الغاز .

٥- متوسط المسافات التي تفصل بين الجزيئات ، وبين بعضها البعض

تكون كبيرة مقارنة بالأقطار الجزئية (أقطار الجزئيات نفسها) ومن ثم فإنه :

(أ) لا تبدى الجزئيات جذباً ملحوظاً فيما بين بعضها والبعض الآخر .

(ب) لا تشغل الجزئيات حيزاً مذكوراً مقارنة بالفراغ الشاغر الذى تتحرك فيه (أو الحجم الكلى الذى يشغله العاز) .

وعلى ضوء هذه الافتراضات يمكن استنباط معادلة أساسية ، تعرف بالمعادلة الكيناتيكية (أو المعادلة الحركية) ، التى يمكن من خلالها اشتقاق جميع قوانين الغازات المعروفة والتى سبق ذكرها .

المعادلة الكيناتيكية (الحركية) للغازات :

لنفترض مكعباً طول ضلعه ل سم . يحوى عدداً ه من الجزئيات ، كتلة كل منها ك جرام . ويحتفظ الغاز الذى يحويه المكعب بدرجة حرارته ثابتة . ولنعتبر جزيئاً مفرداً سرعته ع سم / ثانية (ع هى جذر متوسط مربع السرعة ويمكن الحصول عليها من المعادلة :

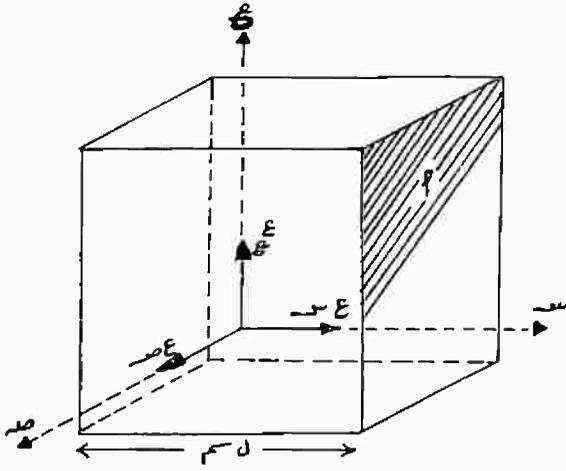
$$ع = \sqrt{\frac{ع^2 + ع^2 + ع^2 + \dots + ع^2}{ه}}$$

ويمكن تحليل هذه السرعة إلى المركبات الثلاث للسرعة ع_١ ، ع_٢ ، ع_٣ خلال المحاور الثلاثة س ، ص ، ع التى توازى أحرف المكعب (كما فى الشكل ١٠)

وتربط مركبات السرعة بالسرعة نفسها كما فى المعادلة الآتية :

$$ع^2 = ع_1^2 + ع_2^2 + ع_3^2$$

مما يعنى أن تأثير حزىء مفرد سرعته ع على جدران الإناء . يكافئ مجموع التأثيرات الناشئة باعتبار أن الجزىء يتحرك مستقلاً بسرعة ع فى الاتجاه س ، وبسرعة ع_١ فى الاتجاه ص ، وبسرعة ع_٢ فى الاتجاه ع .



شكل (١٠)
تحليل السرعة ع خلال المحاور الثلاثة :
س ، ص ، ع

فإذا اعتبرنا - أولاً - أن السرعة E_r التي يتحرك بها الجزيء تجاه اليمين في اتجاه المحور س . ثم يصطدم بالجدار أ بكمية من الحركة ك ع r ، ولما كان الاصطدام مرناً تماماً ، لذلك فإن الجزيء سوف يرتد بسرعة - ع r ، وبكمية من الحركة - ك ع r ، وعليه فإن التغير في كمية الحركة لكل

$$\text{اصطدام في الاتجاه س} = ك ع_r - (- ك ع_r) = ٢ ك ع_r$$

$$\text{والزمن بين كل اصطدام والتالى له} = \frac{\text{المسافة}}{\text{السرعة}} = \frac{l}{E_r}$$

ونتيجة لذلك فإن عدد الاصطدامات في الثانية = $\frac{E_r}{l}$ ، ومن ثم فإن التغير في كمية الحركة في الثانية لهذه المركبة من السرعة (ع r) =

$$٢ ك ع_r \frac{E_r}{l} = \frac{٢ ك ع_r^2}{l}$$

وبالمثل ، هناك تغيران مماثلان في كمية حركة الجزيء في الاتجاهين ص ، ع ، وعليه فإن التغير الكلى في كمية الحركة في كل ثانية لهذا الجزيء بعينه =

$$+ \frac{2 \text{ ك}^2}{\text{ل}} = \frac{2 \text{ ك}^2 \text{ ع}^2}{\text{ل}} + \frac{2 \text{ ك}^2 \text{ ع}^2}{\text{ل}} + \frac{2 \text{ ك}^2 \text{ ع}^2}{\text{ل}}$$

$$\frac{2 \text{ ك}^2 \text{ ع}^2}{\text{ل}} = \left(\frac{2}{\text{ع}} \right)$$

ولجميع الجزئيات التي يحتويها المكعب والتي يبلغ عددها h جزئياً ،
فإن التغير الكلي في كمية الحركة في كل ثانية =

$$\frac{2 \text{ ك}^2 \text{ ه} \text{ ع}^2}{\text{ل}} =$$

ولكن التغير الكلي في كمية الحركة في الثانية (أى معدل التغير في كمية
الحركة) يساوى القوة المؤثرة* ، والضغط هو القوة المؤثرة على وحدة المساحات .

$$\text{أى أن ض} = \frac{\text{ق}}{\text{المساحة}}$$

والمساحة في حالتنا هذه هي الجوانب الستة للمكعب وتساوى 6 ل^2

$$\text{وعليه : ض} = \frac{\text{ق}}{6 \text{ ل}^2} ، \text{ ق} = \frac{2 \text{ ك}^2 \text{ ه} \text{ ع}^2}{\text{ل}}$$

$$\text{أى أن ض} = \frac{2 \text{ ك}^2 \text{ ه} \text{ ع}^2}{6 \text{ ل}^2} = \frac{1}{3} \frac{\text{ك}^2 \text{ ه} \text{ ع}^2}{\text{ح}} \text{ دابن / سم}^2$$

حيث ح هي حجم المكعب ($= 6 \text{ ل}^3$)

$$\therefore \text{ض} = \frac{1}{3} \frac{\text{ك}^2 \text{ ه} \text{ ع}^2}{\text{ح}}$$

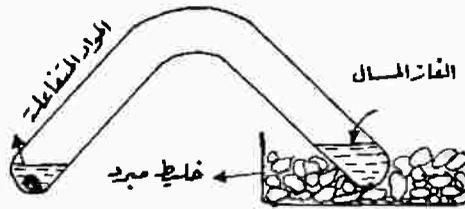
أيضاً يمكن استنتاج هذه المعادلة الأخيرة لأى إناء مهما كان شكله ، إذ
أنه يمكن تجزئ حجم الإناء إلى عدد لانهاى من المكعبات الصغيرة ، وفي
هذه الحالة تلاشى الضغوط الواقعة على الجدران الداخلية بعضها بعضاً ،

* تبعاً لقوانين نيوتن للحركة $\text{ق} = \text{ك} \cdot \text{ح}$ حيث ك الكتلة ، ح هي العجلة . ولكن $\frac{\text{ع}}{\text{ز}}$
ومن ثم فإن $\text{ق} = \frac{\text{ك} (\text{ع})}{\text{ز}}$ حيث ك ع هي كمية الحركة ، ز : الزمن .

ولا يتق سرى الضغوط التي تؤثر على الجدران الخارجية للمكعبات الخارجية والتي تمثل في الواقع جدران الإناء . وتعتبر هذه المعادلة الأخيرة المعادلة الكينماتيكية الأساسية للعازات والتي يمكن منها اشتقاق قوانين العازات .

إسالة الغازات :

بدأت مجموعة الأبحاث الأولى التي أجراها العلامة فاراداي في عام ١٨٢٣ . حيث نجح في إسالة غاز الكلور ثم ثاني أكسيد الكبريت . والأمونيا ، وكلوريد الهيدروجين وثاني أكسيد الكربون . واستخدم لذلك أنسوبة ذات شعبتين من الزجاج القوى منثنية على زاوية ، كما في الشكل . ووضع في إحدى شعبتها المواد اللازمة لتحضير الغاز . بينما وضع الشعبة الأخرى في خليط مبرد تنخفض درجة حرارته كثيراً (الشكل ١١) . وبخلط المواد المتفاعلة يتولد الغاز الذي سرعان ما يتكثف إلى سائل في الشعبة الأخرى تحت تأثير كل من الضغط الناتج عن تولد مزيد من العاز وتحت تأثير التبريد الشديد . وبالرغم من بساطة هذه الطريقة إلا أنها محفوفة بالأخطار ، فكثيراً ما حدثت انفجارات من جرائها .



شكل (١١)

طريقة فاراداي لإسالة لعازت

ومع ذلك فلم يصب فاراداي نجاحاً مطلقاً ، حيث لم يتمكن من إسالة العديد من الغازات المعتادة مثل الأكسجين ، والنروجين . وأول أكسيد الكربون ، واعتبر أنه من المستحيل تحويلها إلى سوائل ومن ثم اعتبرت هذه الغازات في ذلك الوقت ، غازات دائمة .

وفيما بين عامي ١٨٦١ ، ١٨٦٩ أوضحت الأبحاث التي أجراها أندراوس تأكيداً ، استحالة إسالة هذه الغازات بسهولة ، لعدم تبريدها إلى مادون درجات حرارتها الحرجة . وبكل تأكيد كانت درجات الحرارة الحرجة لهذه الغازات أقل كثيراً من درجات الحرارة التي استخدمها فاراداي . ولذلك فإنه لإسالة هذه الغازات والتي أطلق عليها الغازات الدائمة لزم تطبيق طرق أخرى للتبريد الشديد .

وهناك ثلاثة طرق يمكن استخدامها في هذا الصدد وهي :

١ - التبريد نتيجة التصعيد (التسخير) السريع لسائل .

٢ - التبريد نتيجة تمدد أدياباتي (تمدد ثابت الحرارة) .

٣ - التبريد بتأثير جول - طومسون .

ومن المفيد الإلمام بنقاط العليان لبعض الغازات بالإضافة إلى درجات

حرارتها الحرجة ، كما في الجدول التالي رقم (١) :

جدول (١)

الغاز	درجة الحرارة الحرجة (م ٥)	الضغط الحرج (ضغط جوى)	نقطة العليان (م ٥)
الهليوم	- ٢٦٧,٩	٢,٢٦	- ٢٦٨,٩
الهيدروجين	- ٢٣٩,٩	١٢,٨	- ٢٥٢,٧
النروجين	- ١٤٧,٠	٣٣,٥	- ١٩٥,٨
الأكسجين	- ١١٨,٨	٤٩,٧	- ١٨٣
أول أكسيد الكربون	- ١٣٩	٣٥	- ١٩٢
ثانى أكسيد الكربون	+ ٣٠,٩٨	٧٣	- ٧٨,٥
ثانى أكسيد الكبريت	+ ١٥٧	٧٨	- ١٠
الأمونيا	+ ١٣٢,٤	١١١,٥	- ٣٣,٤

وتتولد كميات كبيرة من غاز ثانى أكسيد الكربون فى أثناء عمليات التخمر فى تصنيع الكحول . . . إلخ . وتم إسالة الغاز بوساطة الضغط ومن ثم يباع السائل فى اسطوانات فولاذية لشتى الأغراض . وإذا كانت الاسطوانة قائمة (معتدلة) ، فإنه يمكن الحصول على الغاز بفتح الصمام الموجود بأعلى الاسطوانة . ولكن إذا تم فتح الصمام والاسطوانة ممتدة على الأرض اندفع تيار شديد من ثانى أكسيد الكربون المسال ، وسرعان ما يتسرب فى الجو وبفعل التبخر السريع المفاجئ تنخفض درجة الحرارة بشدة ، ويتجمد إلى جسم صلب يشبه الثلج ، ولذلك يطلق عليه اسم « الثلج الجاف » . ويزوب الثلج الجاف بسرعة فى الأثير مكوناً محلولاً له أهمية كبيرة فى المعمل كعامل تبريد . وبفضل التكنيك المتقدم لإسالة الغازات ، وجد هذا الفرع من العلوم التطبيقية

مجالاً واسعاً وشاملاً في كل من الصناعة والطب .

ويطرح كل من كلوريد الميثيل (نقطة غليانه - ٢٣ م) ، وكلوريد الأيثيل (نقطة غليانه + ١٢ م) في الأسواق في صورتها السائلة ، حيث يجري استخدامهما في أغراض التخدير ، بسبب تأثيرهما المبرد الشديد .

ويمكن الحصول على كل من الأكسجين والنروجين بالتقطير الجزئي للهواء المسال . وفي الحياة العملية يستنفد حوالي ٨٥٪ من الأكسجين التجارى باستخدامه في أغراض قطع ولحام الفلزات والمعادن . كما يستخدم أيضاً في الأغراض الطبية في معالجة حالات الاختناق والتسمم بالغاز وغيرها ويخلط بعض من غاز ثانى أكسيد الكربون عادة مع الأكسجين لتنشيط عملية التنفس وتنبية أجهزة التنفس .

ويستخدم كل من الأمونيا ، وكلوريد الميثيل والفريون (ك فل ٢ كل ٢) في عمليات التبريد لتمتعها بنقاط غليان مناسبة ، ودرجات حرارة حرجة عالية ، بالإضافة إلى ارتفاع كمية الحرارة اللازمة للتصعيد (التبخير) .