

الباب الثاني الغرائب

الباب الثاني الغازات

تتميز الغازات بالسلوك المتشابه وعدم وجود شكل أو حجم معين لها ، ومن صفاتها أيضا صغر كثافتها ولزوجتها ، مما يؤدي إلى سهولة إنشائها وقدرتها على ملء الفراغ أو الوعاء الحاوي ، وذلك لأن جزيئاتها حرة الحركة .

كما أن قوة التجاذب بين الجزيئات تكاد لا تذكر أو مهملة ، كما أنه يمكن لجميع الغازات أن تمتزج ببعضها البعض امتزاجا تاما بدون حد فاصل وتكون مخاليط متجانسة .

ويلزمنا إدخال تعريف (الغاز المثالي) وهو : ذلك الغاز الذي يمكن وصفه بخواصه بالضبط عن طريق قوانين خاصة ، وذلك بتأثير الحرارة والضغط على الحجم .

وهذه القوانين تعرف بقوانين الغاز المثالي ، وبالنسبة لتأثير المتغيرات الثلاثة وهي الضغط ، الحرارة ، الحجم ، فإنه يجب إبقاء أحدها ثابتاً حتى يمكن استنباط تأثير المتغير الثاني على الثالث ، وفيما يلي وصف القوانين التي تشرح سلوك الغاز .

1- قانون بويل :

ينص هذا القانون على : " عند درجة حرارة ثابتة ، يتناسب حجم مقدار معين من غاز مع ضغطه تناسبا عكسيا " ، ويمكن التعبير عنه رياضيا كما يلي :

$$\text{عند } T \text{ ثابتة , } V \propto 1/p$$

$$\text{أو } VP = \text{ثابت (K)}$$

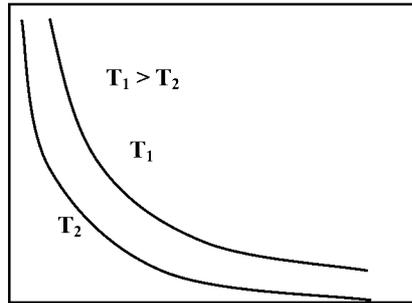
حيث V حجم الغاز ، P ضغطه ، T درجة الحرارة ، وكما هو ملاحظ من الشكل

الرياضي للقانون أن حاصل ضرب قيمة حجم الغاز في ضغطه يساوي مقدار ثابت عند درجة حرارة ثابتة .

ويمكن تمثيله محصلة قانون بويل بيانيا كما في الشكل التالي برسم علاقة بين الضغط والحجم عند ثبوت درجة الحرارة (عملية أيزوثيرمالية) ، وبالنسبة لكمية معينة من غاز عند ضغط (P_1) وحجم (V_1) ابتدائي ثم تحولت من هذه الحالة إلى حالة أخرى ذات ضغط (P_2) وحجم (V_2) عند ثبوت درجة الحرارة فإن :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \text{ثابت} \quad \text{عند ثبوت } T$$

مما يؤكد العلاقة السابقة .



العلاقة بين ضغط الغاز وحجمه عند درجة حرارة ثابتة

قانون شارل :

من الملاحظ أن جميع المواد تتمدد عند تسخينها ويتفاوت مقدار التمدد من مادة لأخرى ، ولكن بصفة خاصة فإن الغازات تتمدد أكثر من المواد الصلبة أو السائلة، وعبر شارل عن تغير حجم الغاز مع تغير درجة الحرارة عند ثبوت الضغط بالقانون التالي :

" يزداد حجم كمية معينة من أي غاز أو ينكمش بمقدار ثابت يعادل $1/273$ من حجم الغاز عند درجة الصفر عند رفع درجة الحرارة أو خفضها بمقدار درجة واحدة مئوية وذلك عند ثبوت الضغط " .

ويمكن برهنة هذا القانون رياضياً بهذه الصورة ، نفترض أن حجم الغاز عند درجة الصفر هي (V_0) وسخن الغاز ، فإنه طبقاً لقانون شارل :

الحجم عند t_1 °C ، مل $(V_0 + V_0 t_1 / 273)$

أو: $V_1 = V_0 (273 + t_1 / 273)$ مل

وبالمثل عند خفض درجة الحرارة فإن حجم الغاز ينكمش ويكون سياق القانون رياضياً كالاتي :

الحجم عند $273^\circ\text{C} = (V_0 - V_0) = (V_0 - 273 V_0 / 273) = 273^\circ\text{C}$ صفر

أي إنه عند 273°C م سوف يصبح حجم الغاز مساوياً للصفر ، وفي مثل هذه الحالة لا يمكن حدوثها طبقاً لقانون التحويل الكتلي (الكتلة لا يمكن تحطيمها أو تخليقها) .

والمقدار $(T, K = (273 + t^\circ\text{C}))$ حيث t, T هما درجتا الحرارة المطلقة .
وبقسمة العلاقة (a) على العلاقة التالية عند درجة حرارة (t_2)

مل $V_2 = V_0 (273 + t_2 / 273)$

نحصل على : $V_1/V_2 (273 + t_1 / 273 + t_2) - T_1/T_2$

أو: $V_1/T_1 = V_2/T_2 = \text{ثابت}$

وبذلك يمكن التعبير عن قانون شارل كما يلي " يتناسب حجم مقدار معين من غاز تناسبا طردياً مع درجة حرارته المطلقة عند ثبوت الضغط " .

$V \propto T$ عند ثبوت P $V/T = \text{ثابت}$ $V = K_2 T$

القانون العام للغازات :

إذا فرض أن لدينا كمية معينة من غاز في حالته الابتدائية عند درجة حرارة T_1 ، وضغط P_1 ، حجم V_1 ، ثم تغيرت إلى الحالة الثابتة عند T_2 ، V_2 ، P_2 ، فإن سد ياق هـ - ذا التغيير - يمكن أن يحدث على الخط - وات التالية :

أولاً : يحدث التغيير في الضغط من P_1 إلى P_2 فينكمش حجم الغاز من V_1 إلى V^-

(عند درجة حرارة T ثابتة) وتبعاً لقانون بويل يكون :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad V = P_1 V_1 / P_2$$

ثانياً : يسخن الغاز مثلاً من الحالة السابقة T_1, P_2, V_1 إلى النهائية T_2, P_2, V_2 حيث P_2 تظل ثابتة أي بتغيير الحجم من V_1 إلى V_2 تتغير درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 عند ضغط ثابت وطبقاً لقانون شارل :

$$V_1 / T_1 = V_2 / T_2 \quad \text{أو} \quad V_1 = V_2 T_1 / T_2$$

وبربط الخطوة الأولى بالثانية نحصل على :

$$P_1 V_1 / P_2 = V_2 T_1 / T_2$$

وبتعديل بسيط في المعادلة الأخيرة :

$$P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2 \quad \text{أو} \quad PV / T = \text{ثابت} = K'$$

حيث (K') ثابت بالنسبة لأي كمية من الغاز .

ثابت الغاز :

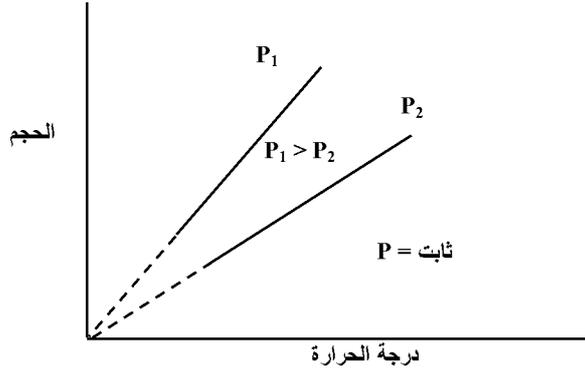
من المعادلة $PV = K'T$ تعتمد قيمة الثابت K' على (i) كمية الغاز (ii) الوحدات المستخدمة للتعبير عن المتغيرات الثلاثة الضغط ، الحجم ، درجة الحرارة ، ومن الملاحظ عند ثبوت درجة الحرارة والضغط ، فإن أي زيادة في كمية الغاز يتبعه زيادة في الحجم ، وبالتالي يتبعه زيادة في قيمة الثابت K' . ومن الواضح أن الثابت (K') يتناسب طردياً مع عدد المولات للغاز الواحد في الحجم عند ثبوت T, P ، ولكن لا يعتمد على طبيعة الغاز :

$$K' = nR \quad \text{أو} \quad K' \propto n \quad (\text{مول من الغاز})$$

حيث الثابت العام للغاز ، ومن الواضح أن حجم الغاز ما هو إلا دالة خطية لدرجة الحرارة المطلقة عند ثبوت الضغط . كما هو موضح في الشكل التالي الذي يمثل العلاقة (V) مقابل درجة الحرارة عند ثبوت الضغط .

ويوضح الشكل حدوث التغير في الحجم بتغير درجة الحرارة المطلقة عند

ضغطين P_1 ، P_2 ثابتين $P_2 > P_1$ ؛ ولذلك فإن قيمة K تختلف باختلاف قيمة الضغط ، ويلاحظ وجود خط مستقيم لكل قيمة من قيم الضغط .



العلاقة بين الحجم (V) ودرجة الحرارة (T) لكتلة ثابتة من الغاز

قانون الحجم الثابت :

إذا سخن حجم معين من غاز في إناء مغلق فإن الحجم في هذه الحالة لا يتمدد، ولكن الجزيئات سوف تتحرك أكثر مما كانت عليه في الحالة السابقة ويزداد التردد وشدة الضربات مع الجدار أو مع أي جزيء آخر، وهذا يعني أن الضغط سوف يزداد .

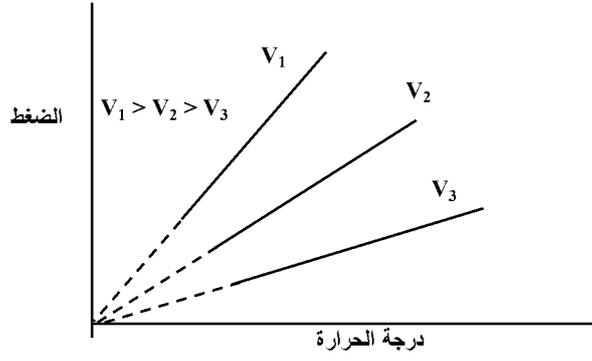
ويعبر عن تلك العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة المطلقة عند ثبوت الحجم، وبالتعبير التالي بالنسبة لكتلة معينة من غاز يتناسب ضغطها تناسباً طردياً مع درجة حرارتها المطلقة عند ثبوت الحجم ويعبر عنها رياضياً كما يلي :

$$P \propto T \quad \text{أو} \quad P / T = K$$

حيث K ثابت الغاز بالنسبة لحجم معين منه يتغير بتغير الحجم عند درجات حرارة مختلفة، وعموماً يمكن كتابتها على هذه الصورة :

$$P_1 / T_1 = P_2 / T_2$$

وبرسم العلاقة بين الضغط مقابل درجة الحرارة المطلقة عند ثبوت الحجم. نحصل على خط مستقيم الشكل التالي، وكل خط في المنحنى له ميل معين ويكون الميل أقل عندما يكون الحجم أكثر .



العلاقة بين ضغط الغاز (P) ودرجة الحرارة (T) عند ثبوت الحجم

إيجاد قيمة الثابت العام للغازات :

يعرف (R) بالثابت العام للغازات نظرا لأنه يأخذ قيمة ثابتة لجميع الغازات ، ويمكن كتابة المعادلة على هذه الصورة :

$$PV = n RT \quad (\text{عندما تكون } n = 1 \text{ مول})$$

$$PV = RT$$

وتعطي المعادلة السابقة العلاقة بين المتغيرات P ، V ، T ، n ، وتسمى بمعادلة الحالة، وبفرض أن قيم كل المتغيرات معلومة فإن الثابت (R) يمكن إيجاده.

$$R = \text{عدد المولات} \times \text{درجة الحرارة} \times \text{الحجم} \times \text{الضغط}$$

وحيث إن الضغط وهو القوة على وحدة المساحات أي :

$$R = \frac{\text{قوة}}{\text{مساحة}} \times \frac{\text{حجم}}{\text{عدد المولات} \times \text{درجة الحرارة}}$$

ويمكن حساب القيمة العددية للثابت (R) من المعادلة $PV = n RT$ بـ التغيير عن الضغط بالجو ، ودرجة الصفر المئوي ، والحجم الذي يشغله 1 مول من غاز. از. الذي يساوي عدديا 22.4 لتر، وبالتالي فإن القيمة تتغير باستخدام الوحدات للضغط والحجم .

$$R = \frac{1(\text{atm}) \times 22.4 \text{ litre}}{1(\text{mole}) \times 273 \text{ K}} = 0.0821 \text{ litre atm K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

ومن الجدير بالذكر أن قيمة (R) تتغير بتغيرات الوحدات المعبرة عن الحجم. م والضغط ، فإذا عبرنا عن وحدات P بالنيوتن على المتر المربع والحجم م ب.المتر³ فإن قيمة الثابت (R) تصبح :

$$\begin{aligned} P &= 101300 \text{ N m}^{-2} & n &= 1 \text{ mole} \\ V &= 0.0224 \text{ m}^3 & (1 \text{ litre} &= 10^{-3} \text{ m}^3) \\ R &= \frac{101300 \text{ N m}^{-2} \times 0.0224 \text{ m}^3}{1 \text{ mole} \times 273 \text{ K}} \\ &= 8.3143 \text{ N m K}^{-1} \text{ mole}^{-1} = 8.3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1} \end{aligned}$$

حيث (J = N m)

ومن معرفتنا أن كل واحد سعر حراري يكافئ شغلاً قدره 4.18 جول

$$R = 8.3143 / 4.18 = 1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mole}^{-1} \approx 2 \text{ cal}$$

مث. . . ال :

400 سم³ من غاز عند 27° م ، وضغط قدره 95 KNm⁻² احسب الحجم. م عند صفر° م ، وضغط قدره 101.3 KNm⁻².

الح. . ل :

$$\begin{aligned} P_1 &= 95 \text{ KNm}^{-2} & , & & P_2 &= 101.3 \text{ KNm}^{-2} \\ T_1 &= 273 + 27 = 300 \text{ K} & & & T_2 &= 273 \text{ K} \\ V_1 &= 400 \text{ Cm}^3 & & & V_2 &= ? \end{aligned}$$

بتطبيق القانون :

$$95 \text{ K } 400 / 300 = 101.3 \times V_2 / 273 \quad V_2 = 341.36 \text{ Cm}^3$$

مث. . . ال :

ما هو الحجم الذي يشغله 16 جم من الأوكسجين عند 25° م، وضغط قدره 750 مم .

الحل :

$$P = 750 / 760 = 0.986 , R = 0.0821 \text{ L.atm K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

$$n = 16 / 32 = 0.5 \text{ mole}$$

$$T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$$

$$V = nRT/P = 0.5 \times 0.0821 \times 298 / 0.986 = 12.4 \text{ لترات}$$

مثال :

احسب عدد جزيئات الأيدروجين الموجودة في 18 لتر من الغاز تحت ضغط 700 مم، ودرجة حرارة 27 م° .

الحل :

$$PV = n RT$$

$$n = PV / RT$$

$$n = (700/760) \times 18 / 0.0821 \times 300 = 0.673 \text{ مول}$$

مثال :

احسب الوزن الجزيئي لمركب هيدروكربون حيث يزن 7.53 ج.م، وي شغل حجمه 2.31 لتر عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة .

الحل :

$$PV = m/M RT$$

$$n = m/M = \text{الوزن الجزيئي} / \text{كتلة} \quad \text{ولكن :}$$

$$P = 1 \text{ atm} \quad V = 2.31 \text{ لترات}$$

$$R = 0.0821 \text{ litre} = \text{atm K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

$$T = 273 \text{ K} , \quad m = 7.53 \text{ g}$$

$$M = 7.53 \times 0.0821 \times 273 / 1.0 \times 2.31 = 73 \text{ جرام / مول}$$

قانون أفوجادرو :

ينص قانون أفوجادرو على أن " جميع الغازات المثالية التي تشتمل على نفس العدد من المولات عند ظروف واحدة من الضغط ودرجة الحرارة سوف تشغل حجوماً متساوية "

وقد لوحظ تجريبياً بالنسبة للغازات المثالية التي تتبع قانون بويل وشارل عند ظروف منخفضة من الضغط أن واحد مول يشغل حجماً قدره 22.414 لتر. وأن المول الواحد من الغاز يحتوي على 6.023×10^{23} جزيء ويعرف هذا الرقم بعدد أفوجادرو ويرمز له بالرمز N_A .

قانون دالتون للضغوط الجزئية :

عند خلط غازين أو أكثر في إناء واحد بحيث لا يتفاعلان كيميائياً ، فإن كل منهما سوف يكون له ضغط جزئي ، وينشأ عن الغازين معا ضغط كلي ، ويكون الضغط الكلي لتلك الغازات التي لا تتفاعل كيميائياً مع بعضها مساوياً لمجموع الضغوط الجزئية الناشئة عن كل غاز في الخليط لو شغل كل منها الحجم بمفرده ، أي أن:

$$P_{total} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_N$$

حيث P_1, P_2, P_3 الضغط الجزئي للغازات المكونة للخليط ، ولو اعتبرنا إناء حجمه V يحتوي على مجموعة من غازات لا تتفاعل كيميائياً مع بعضها ، وأن n_1, n_2, n_3 عدد المولات لكل غاز عند درجة حرارة T . فإذا شغل كل غاز الحجم بمفرده ، فإنه يمكن تحديد الضغط الجزئي لكل غاز من العلاقات التالية :

$$P_1 = n_1 (RT/V) \quad (a)$$

$$P_2 = n_2 (RT/V) \quad (b)$$

$$P_3 = n_3 (RT/V)$$

$$P_{total} = n_1 (RT/V) + n_2 (RT/V) + n_3 (RT/V)$$

$$= (n_1 + n_2 + n_3) RT/V$$

$$= n_i (RT/V) \quad (d)$$

$$\text{Where , } n_i = n_1 + n_2 + n_3$$

وبقسمة كل من المعادلات (a ، b، c) على المعادلة (d) نجد أن :

$$P_1 = n_1 / n_i (P_{total})$$

$$P_2 = n_2 / n_i (P_{total})$$

$$P_3 = n_3 / n_i (P_{total})$$

وتعرف كل من القيم (n_1 / n_i ، n_2 / n_i ، n_3 / n_i) بالكسر المولي للغاز. (mole fraction) ، ويمكن أن نرسم له بالرمز (x) .

$$P_1 = X_1 P_t \quad , \quad P_2 = X_2 P_t \quad \& \quad P_3 = X_3 P_t$$

ونجد من المعادلة الأخيرة أن الضغط الجزئي لأي مكونة غازية في خليط غازي يساوي الكسر المولي لتلك المكونة مضروباً في الضغط الكلي للخليط .

قانون جراهام للانتشار :

من المعلوم أن الغازات لها ميل وقدرة على ملء الفراغ والانتشار فيه . لقد لوحظ أن هذا الانتشار للغاز لا يعتمد على الجاذبية، ولكن يعتمد على كثافة الغاز، وأن الغازات تنتشر بمعدل يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافتها، ويمكن التعبير عن ذلك رياضياً كما يلي :

$$r \propto (1 / \sqrt{d})$$

حيث (r) معدل الانتشار ، (d) كثافة الغاز .

وإذا كان معدلاً انتشار غازين مختلفين هما: r_1 ، r_2 ، وكثافتها على التوالي d_1 ، d_2 ، فإنه يمكن صياغة القانون كما يلي :

$$r_1 , r_2 = \sqrt{d_2 / d_1}$$

وحيث إن الكثافة تتناسب طردياً مع الوزن الجزيئي، فإن الشكل الأخير للمعادلة يصبح :

$$r_1 , r_2 = \sqrt{M_2 / M_1}$$

حيث M_1 ، M_2 الوزن الجزيئي لكل غاز على الترتيب.

مث. . . ال :

احسب النسبة بين سرعتي انتشار غازي الهيدروجين والأكسجين ، علما بـ أن الأوزان الجزيئية هي 2 ، 32 على الترتيب .

ال . . ل :

$$r_1, r_2 = \sqrt{M_2 / M_1} = \sqrt{32 / 2} = \sqrt{16} = 4$$

أي أن معدل سرعة غاز الهيدروجين أكبر من سرعة غاز الأكسجين بمقدار أربع مرات .

وأیضا نجد أن سرعة انتشار غاز معين تتناسب عكسيا مع الزمن اللازم للغاز لكي يقطع مسافة معينة ، بمعنى أن الغاز الذي زمن انتشاره أكبر تكون سرعته انتشاره أقل، وعلى ذلك يصبح القانون كما يلي :

$$r_1, r_2 = \sqrt{d_2 / d_1} = t_2 / t_1 = \sqrt{M_2 / M_1}$$

حيث t_1, t_2 هما الزمانان اللازمان لانتشار الغازين على الترتيب، أي أن :

$$r_1 \propto 1/t_1 \quad r_2 \propto 1/t_2$$

ويمكن استخدام قانون جراهام للانتشار في بعض التطبيقات ومنها ما يلي :

1- فصل مخاليط الغازات عن بعضها ، كما استخدمت في فصل مخاليط النظائر المشعة مثل يورانيوم-235، يورانيوم-238 والتدبير تستخدم لتدبير وقود الأفان الذرية نظرا لأهمية العنصر الأول كعنصر قابل للانشطار .

2- تعيين كثافة الغازات ، وأوزانها الجزيئية ، وتختلف عملياً الانتشار (Diffusion) عن عملية الاندفاع ، حيث تدل الأولى على انتشار غاز مع غاز آخر ، والثانية - اندفاع الغاز من خلال فتحة ضيقة (Effusion) .

النظرية الحركية للغازات :

نحن الآن بصدد دراسة قوانين الغاز التي تصف السلوك العام للغازات ،
ولشرح سلوك الغازات ننظر إلى النظرية الكيناتيكية ، والتوصي
تنص على أن: الغاز يتكون من عدد كبير من الجزيئات في حركة
مستمرة في الفراغ .

ونستنتج من النظرية أن الضغط الموجود إنما ينتج عن ضربات جزيئات الغاز
على جدار الإناء ، كما تعتبر النظرية بادرة لكلاوزيوس في اشتقاق المعادلة
الحركية، كما أنه برهن معظم قوانين الغاز .
والفروض الأساسية لهذه النظرية هي :

1- يتكون الغاز من عدد كبير من جسيمات صغيرة الحجم تعرف بالجزيئات ،
والحجم الفعلي للجزيئات يمكن إهماله بالمقارنة بحجم الإناء .

2- هذه الجزيئات في حركة مستمرة وفي جميع الاتجاهات الممكنة وفي خط ووط
مستقيمة ، يتغير اتجاه الجزيء عندما يصطدم بجزيء آخر أو بجدار الإناء .

3- لا توجد قوة تجاذب يمكن إدراكها بين الجزيئات بعضها البعض .

4- عملية التصادم بين الجزيئات مع بعضها مرنة ، كما أن هذه التصادمات
تكتسب الغاز نوعاً من الطاقة . وتعرف بطاقة الحركة **Kinetic energy** .

وعلى أي حال عندما يكتسب جزيء من الغاز طاقة حركية ، فإن جزيئاً آخر
من الغاز سوف يفقد كمية من الطاقة مساوية للطاقة المكتسبة للجزيء الأول .

5- ينتج عن تصادم الجزيئات على سطح الإناء ضغط يعرف بالضغط الكلي
للغاز .

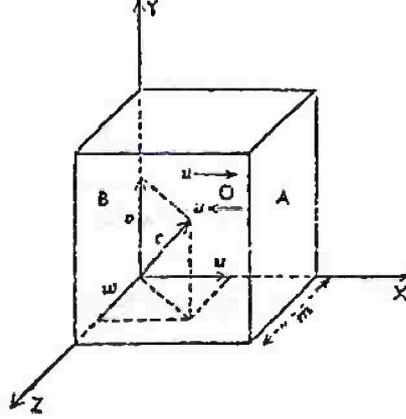
6- متوسط الطاقة الحركية لكل جزيئات الغاز تتناسب مع درجة الحرارة
المطلقة ، أي أن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة سرعة الجزيئات ،
وبالتالي تؤدي إلى زيادة عدد الضربات على جدار الإناء في الثانية، وبالتالي
إلى زيادة الضغط .

المعادلة الحركية للغازات :

نفترض أن لدينا مكعباً به عدد (n) من الجزيئات ، كتلة كل منها (m) وسرعته (c) . وبالرغم من أن الجزيئات تتحرك في حركة عشوائية في جميع الاتجاهات ، فإنه يمكن تحليل السرعة (c) للجزيئات في أي لحظة في ثلاث اتجاهات محورية . (x,y,z) متعامدة على بعضها كما هو مبين في الشكل التالي . ولنرمز إلى الساعات في الاتجاهات الـ ثلاث بـ الرموز (U ، V ، Z)، وجد . ذر متوسط مربع السرعة c .

$$C^2 = U^2 + V^2 + Z^2$$

فإذا تصورنا جزيئاً واحداً يصطدم بجدار المكعب (A) سطح (A) في اتجاه المحور (x) وبسرعة قدرها (u) . وبفرض أن عملية الاصطدام مرنة ، فإن الجزيء سوف يرتد بنفس السرعة السابقة مع عكس الإشارة (-u) ، وبالتالي فإن كمية تحرك الجزيء قبل اصطدامه بالسطح في اتجاه المحور (x) = mu



وكمية تحرك الجزيء بعد الاصطدام في عكس الاتجاه لنفس المحور (x) = -mu ، وعلى ذلك فالتغير في كمية التحرك للجزيء في كل اصطدام على السطح (A) = mu - (-mu) = 2 mu Kgms⁻¹

حيث (m) هي كتلة الجزيء، ولكي يصطدم بالسطح (A) مرة أخرى ، فإنه سوف يتحرك إلى السطح المقابل (B) ، ثم يعود (أي ذهاباً وإياباً) .

أي أن الجزيء سوف يغطي مسافة قدرها $Lm2$ في x ل. اص. طدامه وبتعبير .
آخر المسار .

وبذلك فإن عدد الاصدمات على السطح (A) لكل ثانية سوف تكون $(u/2L)$ ،
ولهذا سيكون التغيير في كمية التحرك لكل ثانية بالنسبة لوحد د. ج. زيء ل. سطح
الواحد في الذهاب .

$$(2 mu) u/2L = (mu^2/L) Kgms^{-1}$$

وعند الإياب سوف يتعرض السطح (B) المقابل للتغير في كمية التحرك ل. ل.
ثانية لنفس الجزيء هو mu^2/L

وبالتالي فإن معدل التغير في كمية التحرك لكل ثانية للجزيء على ال. سطحين
المتقابلين (A،B) على طول المحور (x) .

$$= mu^2/L + mu^2/L + 2 mu^2/L$$

وبالمثل يمكن حساب التغير في كمية التحرك ل. نفس الج. زيء ف. ي. اتج. اه
المحورين الآخرين (y،z) ويساوي :

$$2 mv^2/L , 2 mw^2/L$$

على التوالي . ويصبح التغير الكلي في كمية التحرك بالنسبة للأوج. ه. ال. ستة
للمكعب هو :

$$= 2 mu^2/L + 2 mv^2/L + 2 mw^2/L = 2m/1 (u^2 + v^2 + w^2)$$

$$= 2 mc^2/L \text{ نيوتن .}$$

وطبقاً لقانون نيوتن للحركة فإن معدل التغير في كمية التحرك يكون م. ساويا
للقوة المؤثرة ، والقوة الناتجة عن ضربات جزيء واحد هي :

$$= 2 m / L (C_1^2 + C_1^2 + C_n^2)$$

وحيث إن :

$$C^2 = (C_1^2 + C_1^2 + C_n^2)/2$$

حيث C^2 متوسط مربع سرعات جزيئات الغاز .

والقوة الكلية الناتجة عن عدد n جزيء هي : $2 mc^{-2}/L$

وحيث إن الضغط يعرف بأنه القوى الدافعة على وحدة المساحات:

$$P = F/A = 2 mc^{-2}/ A L$$

حيث (P) الضغط ، (A) مساحة سطح الوجه الواحد من المكعب ، وحيث إن

$$A = 6 L^2 \quad : \text{مساحة أوجه المكعب الست}$$

$$P = \frac{2 m n c^{-2}}{6 L^2 \times L} = \frac{1}{3} \frac{m n c^{-2}}{L^3} N m^{-2}$$

وحيث إن $v = (L^3)$ ، وبالاستبدال في المعادلة السابقة :

$$P = \frac{1}{3} \frac{m n c^{-2}}{v} N m^{-2} \quad \text{or} \quad PV = 1/3 m n c^{-2} N m^{-2}$$

وتعرف تلك المعادلة بالمعادلة الحركية للغازات المثالية ، ومن الواضح أن حاصل ضرب (PV) يساوي $3/1$ (كتلة الجزيئات مضروبة في متوسط مربع السرعة لجزيئات الغاز) .

اشتقاق قوانين الغاز المثالي من المعادلة الحركية :

1- استنباط قانون بويل :

طبقاً للنظرية الحركية تتناسب الطاقة الحركية للجزيئات تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة للغاز، أي أن :

$$\frac{1}{2} m n c^{-2} \propto T \quad \text{أو} \quad \frac{1}{2} m n c^{-2} = K' T$$

حيث K' ثابت التناسب بضرب المعادلة الحركية في (2)، وبالقسمة على (2)

$$PV = 2/3 (1/2 m n c^{-2}) \quad : \text{ نجد أن}$$

$$PV = 2/3 K T \quad : \text{ أي أن}$$

وعند ثبوت درجة الحرارة $PV =$ ثابت

وهو ما يعرف بقانون بويل .

2- قانون شارل :

$$PV = 2/3 KT \quad \text{أو} \quad V = 2/3 K'T/P$$

$$2/3 K'/P = K'' \quad \text{عند ثبوت الضغط}$$

$$V = K''T \quad \text{أو} \quad V \propto T$$

3- إثبات فرض أفوجادرو :

نفرض أن لدينا غازين مختلفين متساويين في الحجم والضغط ، وطبقاً لفرض أفوجادرو أنهما يحتويان على نفس العدد من الجزيئات، ولإثبات ذلك فإن :

$$P_1 V_1 = 1/3 m_1 n_1 c_1^{-2}$$

$$P_1 V_2 = 1/3 m_2 n_2 c_2^{-2}$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \text{ونفرض تساوي الغازين في الضغط والحجم، فإن:}$$

$$m_1 n_1 c_1^{-2} = m_2 n_2 c_2^{-2} \quad \text{أي أن :}$$

وبعد ثبوت درجة الحرارة للغازين ، فهذا يعني أن الطاقة الحركية لكل جزيء متساوية.

$$\text{i.e.} \quad 1/2 m_1 c_1^{-2} = 1/2 m_2 c_2^{-2}$$

$$n_1 = n_2 \quad \text{وبقسمة المعادلتين الأخيرتين نحصل على :}$$

أي أن الحجم المتساوية من الغازات المختلفة عند ظروف واحدة من الضغط ودرجة الحرارة تحتوي على نفس العدد من الجزيئات، وهذا إثبات لفرض أفوجادرو .

4- قانون جراهام للانتشار :

يمكن كتابة المعادلة الحركية للغازات بالنسبة لواحد مول لغاز مثالي (A) كم.ا

$$PV = 1/3 m N_A c^{-2} \quad \text{يلي :}$$

$$m N_A = M \quad \text{حيث } N_A \text{ عند أفوجادرو ، وبما أن}$$

حيث (M) الوزن الجزيئي للغاز :

$$PV = 1/3 M c^{-2} \quad \text{أو} \quad c^{-2} = 3 PV/M = 3 P/d$$

حيث الكثافة (M/V) أي أن معدل الانتشار (r) للغاز يعتمد على سرعة الجزيئات، بمعنى أن الغاز الذي له أعلى معدل سرعة سوف يكون له أعلى انتشار، وتكون $r \propto \sqrt{c^{-2}}$

$$\therefore r \propto \sqrt{3P/d}$$

$$r \propto 1/\sqrt{d} \quad \text{عند ثبوت الضغط}$$

وهذا إثبات لقانون جراهام للانتشار .

الجذر التربيعي لربع السرعة :

يمكن من معادلة الحركة للغازات حساب الجذر التربيعي لمربع السرعة لجزيئات الغاز الموجودة في واحد مول من غاز كما يلي :

$$1/3 m N_A c^{-2} = PV = RT$$

$$m N_A = M \quad \text{وحيث إن :}$$

$$1/3 m c^{-2} = PV = RT$$

$$c^{-2} = 3 PV/M = 3 RT/M$$

$$\text{أو} \quad \sqrt{c^{-2}} = \sqrt{3PV/M} = \sqrt{3RT/M}$$

$$\text{أو} \quad c_{rms} = 1.73 \sqrt{RT/M} = 1.73 \sqrt{P/d}$$

مث . . ال :

احسب الجذر التربيعي لمتوسط السرعة لجزيء الهيدروجين عند درجة الصفر المئوي .

ال . . ل :

$$M = 2 \times 10^{-3} \text{ kg} \quad T = 273 \text{ K}$$

$$R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

$$C_{rms} = \sqrt{3 \times 8.314 \times 273 / 2 \times 10^{-3}} = 1.84 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$$

مث. .ال :

احسب درجة الحرارة لغاز النيتروجين عندما يكون الجذر التربيعي لمتوسط .ط
السرعة مساويا لجزيء غاز الهيليوم عند 27° م .

ال. .ل :

$$M_{he} = 4 \times 10^{-3} \text{ kg}$$

بالنسبة لغاز الهيليوم :

$$C_{rms} = \sqrt{3RT/M} = 1367.4 \text{ Sn}^{-1}$$
$$= \sqrt{3 \times 8031 \times 300 / 4 \times 10^{-3}} = 1367.4 \text{ Sn}^{-1}$$

وبالنسبة لغاز النيتروجين :

$$1367.4 = 3 \times 8031 \times T / 28 \times 10^{-3} \quad T = 45.82$$

$$T = 2100 \text{ K}$$

عدد الاصطدامات :

عدد الاصطدامات هو مقدار الاصطدامات التي تحدث في كل ثانية، ويرمز لها
بالرمز (z) .

ومن المعادلة :

$$z_1 = \sqrt{2} \cdot \pi \sigma^2 n \bar{C} \quad \therefore \bar{C} = \sqrt{8RT/\pi M}$$

ومتوسط العمر الحر λ له علاقة باللزوجة η للغاز بواسطة العلاقة التالية :

$$\lambda = 3 \eta / m n c \quad c \quad m n = \text{الكثافة}$$
$$= 3 \eta / d c$$

وبالتعويض عن الجذر التربيعي لمتوسط مربع ال. سرعة بالمق. دار RT/M3

نحصل على :

$$\lambda = 3 \eta / 0.921 \times dx \ 3RT/M$$

$$\lambda = \eta / 0.921 \ 3/Pd$$

ونلاحظ من العلاقة الأخيرة في حساب قيمة (λ) أنه يلزم معرفة قيم اللزوجة، الكثافة، الضغط، ومن حساب λ يمكن حساب σ من العلاقة :

$$\lambda = 1/2 \pi \sigma^2 n$$

مث. .ال :

احسب عدد الاصطدامات التي يمكن حدوثها في واحد ثانية لغاز الأكسجين في حجم قدره 1 سم³ عند درجة حرارة 25° م وضغط 101.3 × 10³ نيوتن / م² جو.

ال. .ل :

$$z_{ii} = 1/\sqrt{2} \pi \sigma^2 n^2 \bar{c}$$

$$n = PV/RT, P = 101.3 \times 10^3 \text{ N m}^{-2} \quad V = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$T = 298 \text{ K} \quad R = 8.314 \text{ N m K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

$$n = 101.3 \times 10^3 \times 10^{-6} / 8.314 \times 298 = \text{عدد المولات}$$

$$\text{وعدد الجزيئات في } (n) \text{ cm}^3$$

$$= 101.3 \times 10^3 \times 10^{-6} / 8.314 \times 298 \times 6.02 \times 10^{23} = 2.46 \times 10^{19}$$

$$\therefore \bar{C} = \sqrt{8RT/\pi M} = \sqrt{8 \times 8.314 \times 298 / 3.14 \times 32 \times 10^{-3}}$$

$$= 4.44 \times 10^2 \text{ m s}^{-1} \quad = 4.44 \times 10^4 \text{ cm s}^{-1}$$

$$\sigma = 1.81 \times 10^{-8} \text{ cm} \text{ و}$$

$$z_{ii} = 1/\sqrt{2} \pi (1.81 \times 10^{-8})^2 (2.46 \times 10^{19})^2 (4.44 \times 10^4)$$

$$= 1.96 \times 10^{28} \text{ تصادم } \text{s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$$

مث. .ال :

احسب متوسط العمر الحر لجزيء غاز الهيدروجين، علماً بأن لزوجة الغاز عند صفر° م هي 8.41 × 10⁻⁶ ك جرام م⁻¹ ثانية⁻¹ وضغط 10 × 121.3 نيوتن م⁻² جو .

الحدود عن سلوك الغاز المثالي :

$$\lambda = 3\eta/cd$$

$$\eta = 8.41 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\bar{c} = \sqrt{8 \times 8031 \times 273 / 3.14 \times 2 \times 10^{-3}} = 1.70 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$$

$$d = 2 \times 10^{-3} / 0.0224 = 8.9 \times 10^{-2} \text{ kg m}^{-3}$$

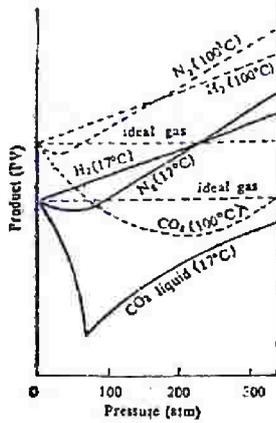
$$\lambda = 3 \times 8.41 \times 10^{-6} / 1.7 \times 10^3 \times 8.9 \times 10^{-2} = 1.67 \times 10^{-7} \text{ m}$$

الحدود عن سلوك الغاز المثالي :

تعرف الغازات التي تطيع قانوني بويل وشارل بالغازات المثالية . فبالنسبة
لكتلة معلومة من غاز عند ثبوت درجة الحرارة يكون حاصل ضرب (PV) مساويا
قيمة ثابتة عند جميع الضغوط .

وبذلك أي زيادة أو نقص في الضغط سوف يتبعه نقص أو زيادة في الحجم ،
ويعد . . . ذلك . . . إذا رسمت علاقة . . . بيانية . . . بين PV على . . .
المحور الصادي مقابل P على المحور السيني ف . . . سوف نحصل على خط
أفقي مستقيم موازيا للمحور السيني وهذا بالنسبة للغاز المثالي ، وذلك عند درجة
حرارة معينة .

ومن ناحية أخرى فقد وجد لجميع الغازات الحقيقية حدوث انحراف ملحوظ عن
ذلك السلوك في حالة الغازات المثالية . ويمكن ملاحظة مقدار ذلك ، وعند فحص
منحنيات PV مقابل P عند درجة حرارة ثابتة ، بالنسبة لغازي الهيدروجين وثنائي
أكسيد الكربون .



وسوف نناقش فيما يلي نتائج
الملاحظات التجريبية عند
ظروف مختلفة :

أ- عند ضغط منخفض .

ب- عند ضغط مرتفع .

ج- تأثير درجة الحرارة .

وفيما يلي مناقشة هذه الظروف :

أولاً : عند ضغط منخفض :

يوضح الطرف الأيسر من الشكل في كل منحني أنه عند ضغط منخفض تقل قيمة PV كلما ازداد الضغط بالنسبة للنتروجين وثنائي أكسيد الكربون ، ففي حين تزداد قيمة PV مع زيادة الضغط .

وذلك بالنسبة لغاز الهيدروجين، وبصفة عامة فإنه بالنسبة لجميع الغازات ما عدا غاز الهيدروجين تكون قيمة PV أقل مما هو متوقع بالنسبة للغاز المثالي، وذلك عند ضغط منخفض .

ثانياً : عند ضغط مرتفع :

يتضح الحيود عند انحناء المنحنى ، عند ضغط مرتفع في الطرف الأيمن من الشكل في كل منحني، ولقد رأينا أن حاصل ضرب PV تزداد باستمرار بالنسبة لغاز الهيدروجين مع زيادة الضغط .

ولكن في حالي غازي النتروجين والأكسجين ، يلاحظ أن قيمة PV تقل أول مرة بنهاية صغرى ، حيث تبقى ثابتة لفترة صغيرة ، ثم تبدأ في الارتفاع وعند ضغوط عالية جداً، أي نرى أن المنحنيات تمر عبر منحني الغاز المثالي ثم تتعداه إلى أعلى، وذلك فإنه عند ضغوط عالية جداً تكون قيم PV أكثر مما هو متوقع بالنسبة للغاز المثالي بالنسبة لجميع الغازات بما فيها الهيدروجين .

ثالثاً : تأثير درجة الحرارة على سلوك الغاز :

يتضح الحيود عن قانون بويل من الدراسة النسبية للعلاقة بين PV مقابل P على الغازات الحقيقية عند درجتي 17°C ، 100°C مفعلاً 17°C م نرى أن المنحنى الخاص بغاز النيتروجين حيوداً ملحوظاً مصحوباً بنهاية صغرى - بالمقارنة بسلوكه عند درجة حرارة 100°C م .

ويتضح هـ.. ذا التـ.. أثير بوضـ.. وح أكثـ.. ر بالذـ.. سبة لغـ.. از ثـ.. اني أكـ.. سيد الكربون الـذي يـدـي انخفاضـا عميقـا عند درجة حرارة 100° م عـن غاز النيتروجين، بينما تظهر ر نهاية صـد غري مفاجئـة فـي منحـدى العلاقة بين PV مقابل P عند درجة حرارة 17° م وضغط 55 جـو ، والتـي عندها يتحول الغاز إلى سائل .

أسباب الحيود عن المثالية – معادلة فان درفال :

رأينـا أن الغـاز الحقيقـي يـحيد فـي سـلوكه عـن الغـاز المثـالي ، ويكـون هـذا الحيدـود أكثـر وضـوحا عند ضـغوط مرتفعـة ودرجات حرارة منخفضة . تعزى هذه الحقيقة إلى وجود خطأين بالنسبة لافتراضين ضد من فروض النظرية الحركية للغاز المثالي وهما :

الأول : اعتبـر الحجم الفـعلي للجزيئـات نفـسها صـغير جـدا يمكـن إهماله بالمقارنة بالحجم الكلي للإناء الذي يوجد به الغـاز ، ويعـرف هذا الإناء بالحجم الحر للغاز .

الثاني: أنه لا توجد أي قوى تجاذب بين الجزيئات بعضها البعض . وقد تبين أن هـذا ذين الافتراضـين غيـر صـحيحين بالذـة سـببـة للغـازات الحقيقـة وخذـ صوصا عند ضـغوط مرتفعـة ودرجات حرارة منخفضة .

ولذلك يلزم أخذ الحجم الفعلي (Actual volume) لجزيئات الغـاز فـي الاعتبار ، وكذلك قوى التجاذب المتبادلة بينهما ، وبناء على ذلك يلزم أن يؤخذ في الاعتبار أجزاء تصحيحين هامين بالنسبة للمعادلة العامة للغازات المثالية وهما :

أ (تصحيح الحجم نتيجة للحجم المحدود لجزيئات الغازات الحقيقية :

عندما يـضغط الغـاز فـإن جزيئاته سـوف تـصيح أكثـر تلاصقاً من البعض بحيث تؤدي زيادة الضغط إلى حدوث مقاومة من الجزيئات نفسها لذلك الضغط، ويكون ذلك ممكناً فقط عندما تصيح الجزيئات

محصورة في حجم صغير جدا .

ومن الجدير بالذكر أنه في معادلة الغاز المثالي ($PV = RT$) يكون الحجم V هو عبارة عن الحجم الحر (V_{free}) الذي تكون فيه الجزيئات حرة الحركة بفعالية .

ولكن عندما تشغل الجزيئات حيزا يمكن إدراكه من الحجم الكلي V ، فإن V_{free} V ، ويجب أن تكون مساوية للفرق بين V الحجم الكلي ($V_{molecules}$) حجم الجزيئات نفسها .
$$V_{free} = V - V_{molecules}$$

وبالنسبة للغاز المثالي افترض أن: $V_{molecules} = zero$

وبذلك فقد اقترح فاندرفال أن (V) في معادلة الغاز المثالي يجب أن تتغير إلى ($V - b$) ، حيث يعبر (b) عن الحجم الفعال لجزيئات الغاز ، ولكن أمكن نظريا توضيح أنها تساوي تقريبا 4 مرات مثل حجم الجزيئات .

(ب) تصحيح الضغط نتيجة للقوى التجاذب المتبادل بين الجزيئات :

تؤدي قوى التجاذب المتبادل بين الجزيئات دورها عندما تصبح الجزيئات أكثر التصاقاً ببعضها البعض نتيجة لزيادة الضغط على الغاز . ولنفترض أن جزيئا (A) في وسط الغاز ومحاط من جميع الجهات بجزيئات أخرى مماثلة له .

وحيث تكون محصلة قوى التجاذب الناشئة مساوية لـ صفر ، وإذا أخذ ذلك الجزيئ من جدار الوعاء الحالي ، فإنه سوف يكون واقعا تحت تأثير قوى جذب نحو الداخل نتيجة للجذب الجزئي غير المتزن .

وعندما يصبح الجزيء على وشك أن يصطدم بالجدار ويساهم في الضغط الكلي للغاز ، فإن الجزيئات الأخرى في الداخل تكون مؤثرة عليه بقوى جذب نحو الداخل في محاولة لمنعه من اصطدامه بالجدار .

وبذلك يكون الضغط الملاحظ P أقل من الضغط الحقيقي P_1 ، والذي كان من الواجب أن يكون كما في الغاز المثالي بكمية قدرها أي
أن $P = P_1 - P'$ ؛ لأن الضغط الكيناتيكي الحقيقي يساوي $P = P_1 - P'$.

وقد ناقش فان درفال ذلك الجزء من الضغط المفقود نتيجة لقوى التجاذب البين

جزئية ، وأنه يجب أن يقل كلما ازداد الحجم، واقترح الت.الي لتف. سير التج. اذب
الجزئي، أي أن :

$$P' \propto 1/V_2 \quad P' = a/V_2$$

حيث (a) معامل التجاذب أي التجاذب لكل وحدة حجم ، وإذ.ه ثابت للغ.از
المعين ، وبذلك فإن الضغط الكيناتيكي الفعال يساوي:

$$P = P + a/V_2$$

وعند إدخال التعديلات بالنسبة لكل م.ن الضغط والحجم، فإن
معادلة الغاز المثالي بالنسبة لوحد م.ول م.ن غاز حقيقي سي.سوف ت.صبح
معادلة كما يلي :

$P + a/V_2$	$(v - b) = RT$
الضغط الملاحظ	الحجم الملاحظ
الضغط الكيناتيكي لغاز حقيقي	الحجم الحر للغاز الحقيقي

وأول من وضع تلك المعادلة هو فان درفال وتعرف باسمه، وهذه المعادلة توضح
سلوك الغازات الحقيقية (الغير مثالية) في مدى واسع م.ن درجات الحرارة
والضغط .

وذلك بدقة أكثر بالمقارنة بمعادلة الغاز المثالي، وبالنسبة لعدد من مولات الغاز
قدره (n) تأخذ المعادلة الصورة التالية :

$$(P + n a / V_2) (v - n b) = n RT$$

ويعرف الثابتان (a ، b) بثابتي فان درفال، ويمكن عادة تحديدهما معمليا، وذلك من
قياسات الحيود عن معادلة الغاز المثالي .

وهذه القياسات تكون عند الظروف الملائمة من الضغط ودرجة الحرارة الت.ي
يكون فيها تأثيرات حجوم الجزيئات والتجاذب المتبادل هي السائدة ، ويعتمد مقدار
تأثيرها على نوع الغاز ووحدات الضغط، ويوضح الجدول التالي قيم الثوابت a ، b
لبعض الغازات في معادلة فان درفال :

(b)	(a)	الغ. .از
2.66×10^{-2}	0.244	هيدروجين
2.37×10^{-2}	0.034	هيليوم
2.18×10^{-2}	1.350	أكسجين
3.91×10^{-2}	1.390	نيتروجين
4.27×10^{-2}	3.590	ثاني أكسيد الكربون
3.71×10^{-2}	4.170	أمونيا

فإذا عبر عن الضغط، الحجم، الجو والعدد على الترتيب، فإن وحدات **b** هي لتر مول⁻¹، ووحدات **a** لتر² - جو - مول⁻¹، ويلاحظ من الجدول أن الغاز الأكثر سهولة في إسالته له قيمة للثابت (**a**)، وهذا متوقع إذا اعتبرت (**a**) مقياساً لقوى التجاذب بين جزيئات الغاز.

مث. .ال :

احسب الضغط المتوقع باستخدام معادلة الغاز المثالي، وباستخدام معادلة فان درفال، إذا وجد أن واحد مول من غاز الأمونيا يشغل حجماً قدره 1 لتر عند 25°م.

الح. .ل :

$$PV = n RT$$

بالنسبة للغاز المثالي:

$$P = n RT / v = 1 \times 0.0821 \times 298/1$$

$$= 24.46 \text{ atm}$$

$$n = 1 \text{ mole}$$

معادلة فان درفال:

$$b = 3.71 \times 10^{-2}$$

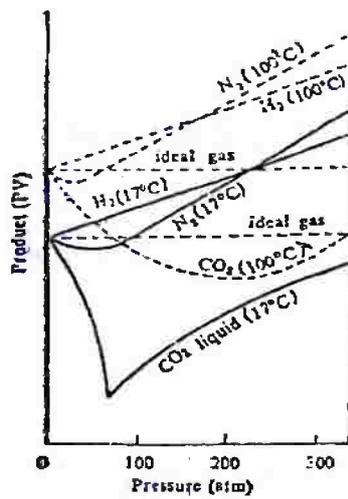
$$a = 4.17$$

$$(P + na/2)(v - b) = n RT$$

$$(P + 1 \times 4.17 / 1 \times 1)(1 - 0.0371) = 0.0821 \times 298$$

$$p = 21.42 \text{ atm}$$

مدى صلاحية معادلة فان درفال :



إذا كانت معادلة فان درفال تتفق مع أشكال المنحنيات الناتجة في الشكل السابق فإنه يعتبر اختباراً مهماً لصلاحية التصحيحات التي أخذت بعض الاعتبارات عند استنباط تلك المعادلة .

عندما نضرب أجزاء الطرف الأيسر في المعادلة في بعضها، وذلك بالنسبة لـ واحد مول من الغاز ، فنجد أن :

$$PV = Pb + a/v - ab/v^2 = RT = P_1V_1$$

وبالنسبة لغاز مثالي حجمه V_1 ، وضغطه P_1 ، فإن :

$$PV - Pb + a/v - ab/v^2 = P_1V_1$$

وعند ضغط منخفض حيث تكون (V) كبيرة ، P صغيرة يمكن إهمال الحد ab/v^2 ، Pb بالمقارنة بالمقدار a/v الذي يمثل التجاذب بين الجزيئات ، تأخذ المعادلة السابقة الصورة التالية :

$$PV + a/v = P_1V_1 \quad \text{أو} \quad pv = P_1V_1 - a/v$$

أي أن حاصل ضرب (PV) للغاز الحقيقي عند ضغط منخفض يكون أقل من حاصل ضرب الحجم في الضغط إذا كان الغاز مثالياً .

وحينئذ يمكن أن يفسر الانخفاض الملاحظ في منحنى العلاقة بين PV مقابل P بالنسبة للنيتروجين وثنائي أكسيد الكربون إلى الحد الخاص بقوى التجاذب في معادلة فان درفال (ab/v) .

أي أنه عند... دما يك... ون... ضغط منخفض... ضا تك... ون جزيئ... ات الغ... از بعيدة نسبيا عن بعضها البعض، ويك... ون م... دى ق... وى التج... اذب ه... ي ال... سائدة عن قوى التنافر .

وعند ضغوط مرتفعة حيث تكون P كبيرة عن V ، وبالتالى يمكن إهمال الحدين $(a/v, ab/v^2)$ بالمقارنة بالحد (Pb) ، وبالتالى يكون :

$$PV = Pb = P_1V_1 \quad , \quad PV = P_1V_1 + Pb$$

أي أن حاصل ضرب PV يكون أكبر من القيمة P_1V_1 ، ويفسر ذلك الجزء المرتفع من المنحنى إلى أعلى الشكل السابق، والذي يعزى بدرجة كبيرة إلى تأثير الحد (b) الذي يمثل الجزيئات أو قوى التنافر .

ويج... در الإث... ارة إل... أن الحد (a/v) ال... ذي يمثل ق... وى التج... اذب، والحد Pb الذي يمثل ق... وى التج... افر ي... وثران ف... ي اتج... اهين مت... ضادين، أي أن (a/v) ه... ي ال... سائدة عن... د... غوط منخفضة ، Pb ه... ي ال... سائدة عن... د... ضغوط مرتفعة .

ومن الواضح أنه عند ضغط معين فيما بينها سوف يتعادل تأثير أحدهما مع تأثير الآخر ، وعندئذ سوف تصبح معادلة فان درفال مماثلة لمعادلة الغاز المثالي .

وعند حرارة عالية جدا سوف تصبح الحدود (Pb) ، (b) ، (a/v) ، (ab/v^2) صغيرة جدا لدرجة يمكن إهمالهم، وحينئذ تختزل معادلة فان درفال إلى معادلة الغاز المثالي $PV = RT$ وعند هذه الظروف ، فإن جميع الغازات الحقيقية يجب أن تطيع معادلة الغاز المثالي، ويتفق ذلك مع الإعلان بأن الغازات الحقيقية تمثل الغازات المثالية ، إلى مدى قريب جدا عند درجات حرارة عالية نسبيا .

"أمثلة محلولة"

مث. .ال (1) :

عينة من الغاز تشغل 2 لتر عند ضغط 1 atm، إذا بقيت درجة حرارة الغاز ثابتة، فما هو الحجم الذي تشغله العينة عند ضغط $\frac{1}{2}$ atm ؟

الـ . ل :

المعطيات : ثبوت درجة الحرارة والكمية .

$$\begin{array}{l} \text{الحجم الأول:} \quad V_1 = 2 \text{ liter} \\ \text{الحجم الثاني:} \quad V_2 = ? \\ P_1 = 1 \text{ atm} \quad , \\ = P_2 \frac{1}{2} \text{ atm} \quad , \end{array}$$

من المعطيات يمكن تطبيق قانون بويل؛ لأن درجة الحرارة والكمية ثابتان:

$$\therefore P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad 2 \times 1 = \frac{1}{2} \times V_2$$

$$\therefore V_2 = \frac{2L \times 1 \text{ atm}}{\frac{1}{2} \text{ atm}} = 4L$$

∴ الحجم النهائي الذي يشغله الغاز عند ضغط $\frac{1}{2}$ atm هو 4 لتر .

مث. .ال (2) :

عند 15° م . وجد أن ضغط كمية معينة من غاز الأكسجين داخل مخبر مغلق 90 جوي . احسب درجة حرارة هذه الكمية من الغاز عند ضغط 100 جوي .

الـ . ل :

مفـ . ردا ت المـ . سأ لة تو ضـ . ح إم كانيـ . ة تط بيـ . ق ـ انون أمـ . ونترنز عليـ . ا،
حيث إن V ، n ثابتان :

$$\therefore \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$\therefore T_2 = \frac{V_1 P_2}{P_1} = \frac{(15^\circ + 273) \times 100}{90} = \frac{288^\circ \times 100}{90} = 320 \text{ }^\circ\text{K} = 47^\circ\text{C}$$

مث. .ال (3) :

إذا كان 1.5 لتر من غاز الأكسجين عند ضغط P ودرجة حرارة T يحتوي على 0.0588 مول أكسوجين . فما عدد مولات ذرات الهيليوم في 2.25 لتر عند نفس الضغط ودرجة الحرارة ؟ وما هو عدد ذرات الهيليوم في هذا الحجم ؟

ال. .ل :

$$\therefore V_m = \frac{V}{n} \quad (V_m = \text{الحجم المولالي للغاز})$$

$$\therefore = \frac{1.5 \text{ L}}{0.0588 \text{ mole}} = 25.5 \text{ L mol}^{-1}$$

وهذا هو نفسه V_m للهيليوم تبعا لفرض أفوجادرو، حيث P ، T ثابتان، وعلى هذا فإن عدد مولات الهيليوم تحسب كالآتي :

$$n = \frac{V}{V_m} = \frac{2.25 \text{ L}}{25.5 \text{ mole}^{-1}} = 0.0882 \text{ mol.}$$

$$\therefore \text{عدد ذرات الهيليوم (He)} = 0.0882 \text{ mol} \times 6.022 \times 10^{23} \\ = 5.31 \times 10^{22} \text{ He atom.}$$

مث. .ال (4) :

يشغل الغاز حجما مقداره 152 مل عند 25°C ، وضغط 745 مم زئبق . فما الحجم الذي يشغله هذا الغاز عند الحالة القياسية (STP) ؟

ال. .ل :

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

$$\therefore V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{T_1 P_2} = \frac{745 \times 152 \times 273}{298 \times 760}$$

$$= 136.5 \text{ ml} = 0.1365 \text{ L}$$

مث. .ال (5) :

احسب الحجم الذي يشغله 1 مول من غاز الأمونيا عند 27° م ، 600 م.م
زئبق .

ال. .ل :

$$\therefore PV = nRT \quad \therefore \frac{600}{760} \times V = 1 \times 0.082 \times 300$$

$$\therefore V = \frac{760 \times 0.082 \times 300}{600} = 31.16 \text{ L}$$

مث. .ال (6) :

احسب كثافة الماء في الحالة الغازية عند 100 م، وضغط 1 جوي ، ثم ق.ارن
النتيجة بكثافة الماء في الحالة السائلة (0.958 جم / مل) .

ال. .ل :

$$d_{\text{gas}} = \frac{PM}{RT} = \frac{1 \times 18}{0.082 \times 373} = 0.5885 \text{ L}^{-1}$$

مث. .ال (7) :

ما هو الحجم الذي يشغله 3.4 g من غاز النشادر NH_3 عند درجة حرارة
27° وضغط 2 atm ؟

ال. .ل :

$$n = \frac{g}{M} = \frac{3.4}{17} = 0.2 \text{ mol}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0.2 \times 0.082 \times 300}{2} \quad \therefore V = 2.46 \text{ L}$$

مث. .ال (8) :

احسب الوزن الجزيئي لغاز ما. إذا كان 10 g من هذا الغاز تشغل 2.84L

عند 27° وضغط 2 atm .

الحل :

$$\therefore PV = \frac{g}{M} RT \quad \therefore 2 \times 2.8 \frac{10}{M} \times 0.0821 \times 300$$

$$\therefore M = \frac{10 \times 0.0821 \times 300}{2 \times 2.8} = 44 \text{ g/mol}$$

∴ الوزن الجزيئي = 44

مثال (9) :

مخلوط يتكون من 32 g من الأكسجين ، O₂ ، 112g من النيتروجين .
وضغطه الكلي atm ، احسب الضغط الجزئي للأكسجين .

الحل :

$$\therefore n_{O_2} = \frac{32}{32} = 1 \text{ mole}, \quad n_{N_2} = \frac{112}{28} = 4 \text{ mole}$$

$$\therefore N = n_{O_2} + n_{N_2} = 1 + 4 = 5 \text{ mole}$$

$$\therefore x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{N} = \frac{1}{5}$$

$$\therefore x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{N} = \frac{4}{5}$$

$$\therefore P_{O_2} = x_{O_2} P = \frac{1}{5} \times 1 = \frac{1}{5} \text{ atm.}$$

$$P_{N_2} = x_{N_2} P = \frac{4}{5} \times 1 = \frac{4}{5} \text{ atm.}$$

مثال (10) :

احسب الحجم الذي يشغله 16 جم من غاز O₂ عند 25°C ، ضغط يعادل
750 mn Hg (O = 16) .

الـ . ل : :

$$P = \frac{750}{760} = 0.986 \text{ atm}$$

$$n = \frac{16}{32} = 0.5 \text{ mole}$$

$$T = 273 + 25 = 298 \text{ K} \quad PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0.5 \times 0.082 \times 298}{0.986} = 12.4 \text{ L}$$

مـ . ل . ال (11) :

احسب الحجم الذي يشغله 1 مول من غاز مثالي - (أ) عند الظروف القياسية STP ، (ب) عند درجة حرارة 20°C ، (ج) عند درجة 100°C .

الـ . ل : :

$$P = 1 \text{ atm} \quad T = 273 \text{ K} \quad \text{: عند الظروف القياسية STP (أ)}$$

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \times 0.082 \times 273}{1} = 22.4 \text{ L/mole}$$

(ب) عند درجة حرارة 20°C :

$$V = \frac{1 \times 0.082 \times 293}{1} = 24.4 \text{ L/mol}$$

(ج) عند درجة 100°C :

$$V = \frac{1 \times 0.082 \times 373}{1} = 30.61 \text{ L/mol}$$

مـ . ل . ال (12) :

احسب عدد جزيئات غاز الهيدروجين الموجودة في 18 لتر من الغاز عند ضغط يعادل 760 مم زئبق ودرجة 27°C .

الحل :

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \times 18}{0.082 \times 300} = 0.732 \text{ moles}$$

عدد جزيئات الهيدروجين = عدد أفوجادرو $\times n$

$$= 0.732 \times 6.023 \times 10^{23}$$

$$= 4.41 \times 10^{23} \text{ جزيئات}$$

مث. مال (13) :

احسب الوزن الجزيئي لمركب هيدروكربون . إذا علمت أن 7.53 g مذ. ه. ت. شغل حجم 2.3 L عند ضغط 1 atm ودرجة الحرارة 273 K .

الحل :

عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة يكون :

$$P = 1 \text{ atm ;}$$

$$T = 273 \text{ K}$$

$$PV = nRT$$

من معادلة الغاز المثالي :

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

$$n = \frac{m}{M}$$

حيث إن m كتلة الغاز ، M وزنه الجزيئي :

$$1 \times 2.31 = \frac{7.53}{M} \times 0.082 \times 273$$

$$M = \frac{7.53 \times 0.082 \times 273}{1 \times 2.31} = 73 \text{ g}$$

مث. مال (14) :

سمح لـ 100 cm^3 من غاز O_2 للانتشار خلال ثقب في زمن قدره 120 s

ولغاز آخر كان زمن الانتشار 170 s . ما هو الوزن الجزيئي للغاز الثاني، وم.ا اسم هذا الغاز ؟

الـ . ل : :

$$\frac{r_{O_2}}{r_X} = \sqrt{\frac{M_X}{M_{O_2}}}$$

$$O_2 \text{ معدل انتشار الغاز الثاني} = \frac{100}{120} \text{ و معدل انتشار غاز } O_2 = \frac{100}{170}$$

$$\frac{\text{معدل انتشار الغاز } O_2}{\text{معدل انتشار الغاز } X} = \frac{100/120}{100/170} = \sqrt{\frac{M_X}{32}}$$

$$\left(\frac{170}{120}\right)^2 = \frac{M_X}{32}$$

$$M_X = \frac{32 \times (170)^2}{(120)^2} = 64.2 \text{ g} \approx 64 \text{ g}$$

اسم الغاز هو ثاني أكسيد الكبريت SO_2

مثـ . ال (15) :

احسب كتلة جزيء كل من الغازات الآتية عند معدل الضغط ودرجة الحرارة :

أ- غاز الهيدروجين ($H = 1$) .

ب- غاز الأوكسجين ($O = 32$) .

$N_A = 6.023 \times 10^{23}$ molecules/mole عدد أفوجادرو .

الـ . ل : :

$$H_2 \text{ كتلة جزيء} = \frac{2}{6.02 \times 10^{23}} = 3.32 \times 10^{-24} \text{ g}$$

$$O_2 \text{ كتلة جزيء} = \frac{32}{6.02 \times 10^{23}} = 5.31 \times 10^{-23} \text{ g}$$

مث. .ال (16) :

احسب عدد جزيئات غاز النيتروجين الموجودة في 7 g من غاز النيتروجين. روجين.
عند معدل الضغط ودرجة الحرارة (N = 14) .

ال. . ل :

$$N_2 \text{ عدد مولات غاز} = \frac{\text{Wt.of } N_2}{\text{Mol.Wt } N_2} = \frac{7}{28} = 0.25 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{عدد جزيئات غاز النيتروجين} &= 0.25 \times 6.02 \times 10^{23} \\ \text{جزيئات} &= 1.50 \times 10^{23} \end{aligned}$$

ال. . ل :

$$m_{O_2} = \frac{32(\text{gm / mole})}{6.02 \times 10^{23} (\text{molecules / mole})} = 5.30 \times 10^{-23} \text{ g/molecule}$$

$$\bar{V} = \sqrt{\frac{3.kT}{m}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 10^7 \times 298}{6.02 \times 10^{23} \times 5.3 \times 10^{-23}}} = 4.82 \times 10^4 \text{ cm/sec.}$$

مث. .ال (17) :

احسب جذر متوسط السرعة لجزيء غاز H_2 عند درجة $27^\circ C$ من المعلومات
التالية :

ال. . ل :

$$m_{H_2} = \frac{2(\text{gm / mole})}{6.02 \times 10^{23} (\text{molecules / mole})} = 3.35 \times 10^{-23} \text{ g/molecule}$$

$$K = \frac{R}{N} = \frac{8.31 \times 10^7}{6.02 \times 10^{23}} = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg.mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \bar{V} &= \sqrt{\frac{3.kT}{m}} \\ &= \sqrt{\frac{3 \times 1.38 \times 10^{-16} \times 300}{3.35 \times 10^{-24}}} = 1.93 \times 10^5 \text{ cm/sec.} \end{aligned}$$

"الأسئلة"

- 1- عرف قانون بويل وشارل . ثم اكتب صيغتين رياضيتين لكل قانون .
- 2- عرف قانون دالتون للضغوط الجزئية . ثم اكتب الصيغة الرياضية للقانون .
- 3- ما هي العلاقة التي تربط بين معدل انتشار الغاز وكثافته - م . ا . س . م ه . ذه العلاقة - اكتب الصيغة الرياضية ؟
- 4- اشرح باختصار كل مما يأتي :
 - أ- معدل الضغط ودرجة الحرارة STP .
 - ب- الغاز المثالي والغاز الحقيقي .
 - ج- الضغط الجزئي لغاز في خليط .
- 5- اكتب خمسة من فروض النظرية الحركية للغازات مع شرحها .
- 6- اكتب المعادلة الحركية للغاز المثالي . ثم استنتج منها كل مما يلي :
 - أ- قانون بويل .
 - ب- قانون شارل .
 - ج- قانون جراهام لانتشار الغازات .
 - د- قانون أفوجادرو .
- 7- وضح كيف يمكن شرح المفاهيم التالية في ضوء النظرية الحركية للغازات :
 - أ- إمكانية انضغاط الغازات دون غيرها من حالات المادة .
 - ب- الكثافة المنخفضة للغازات .
 - ج- قانون جراهام لانتشار الغازات .
- 8- اشرح أسباب الحيود الموجب، والحيود السالب عن السلوك المثالي للغازات .
- 9- اشرح أحد طرق إسالة الغاز التي تعتمد على التبريد المتتابع والضغط.

10- وضح كيف يمكن استنتاج معادلة فان درفال مبتدءا بمعادلة الغاز المثالي .
(RV = nRT) .

11- احسب الضغط اللازم لإنقاص حجم 50 l من الهواء، عند الضغط الجوي المعتاد إلى 5 l بفرض ثبوت درجة الحرارة .

12- إناء مفرغ من الهواء الضغط داخله يعادل (10.5 mmHg) عند درجة 27°C . احسب عدد الجزيئات لكل لتر داخل الإناء .

13- احسب قيمة كل مما يأتي :

أ- الثابت العام للغازات (R) ، إذا علمت أن 4 g من غاز الأرجون تشغل حجماً ما قدره 985 ml عند درجة 27°C ، وضغط يعادل $Ar = 40 (2.5 \text{ atm})$

ب- حجم مول من غاز مثالي عند 25°C وضغط 5.2 atm

ج- الحجم الذي يشغله 1.6 g من غاز O_2 عند الضغط القياسي درجة صفر م° ، ($p = 1 \text{ atm}$) .

د- 0.0225 لتر من غاز N_2 عند الضغط القياسي معبأ بها بالجرام .

14- عينة من غاز معين تزن 57.2 مجم، وتشغل حجماً قدره 100 مل، عند ضغط يعادل 760 مم زئبق، ودرجة حرارة 273K . احسب الوزن الجزيئي لها .

15- احسب كثافة غاز الأرجون عند معدله الضغط ودرجة الحرارة (Ar = 40)

16- احسب كثافة غاز UF_6 عند درجة 20°C ، وعند الضغط يعادل واحد جو (U = 238, F = 19) .

- 17- إذا علمت أن كثافة غاز XeF_6 تعادل 110 ج.م / لتر عند الظروف القياسية . احسب الوزن الجزيئي الجرامي لغاز XeF_6 .
- 18- باستخدام القانون العام للغازات . احسب الحجم المولي الذي يشغله 80 ج.م من NH_3 عند 100°C ، وضغط 710 م.م.م زئبق ($H = 1, N = 14$) .
- 19- لديك خليطاً من غازي الأكسجين والنتروجين في وعاء 27°C م وضغط 2 جوي . فإذا نزعنا غاز النتروجين من الوعاء نقص الوزن 14 جراماً . وانخفض الضغط إلى $\frac{1}{2}$ جوي . احسب حجم الوعاء ووزن غاز الأكسجين .
- 20- ما هو الحجم الذي يشغله غاز مثالي تحت ضغط 0.32 جوي . إذا كان حجمه يساوي 3 لتر تحت ضغط 12 جوي مع اعتبار الحرارة ثابتة .
- 21- يحتوي خزان من الحديد الصلب على غاز النتروجين عند درجة حرارة 25°C م وضغط 10 جوي . احسب ضغط الغاز في الخزان إذا سخن الخزان إلى 90°C م .
- 22- احسب الضغط في وعاء سعته 50 لتراً يحتوي على 3.03 كجم أكسجين عند 23°C م .
- 23- احسب كثافة غاز البروبان (C_3H_8) عند 0°C م وضغط 1 جوي .
- 24- إذا كان متوسط سرعة جزيئات غاز الميثان (CH_4) عند درجة حرارة معينة هو 1600 كم / ساعة . احسب متوسط سرعة جزيئات غاز ثاني أكسيد الكربون عند نفس درجة الحرارة .

33- احسب ضغط واحد مول من غاز H_2 في وعاء سعته 300 سم³ عند درجة
الصفر المئوي :

(أ) باستخدام معادلة الغاز المثالي .

(ب) باستخدام معادلة فان درفال .
