

الباب الرابع

الخواص الطبيعية للغازات والابخرة

من بين حالات المادة الثلاث، الصلبة والسائلة والغازية؛ فإن الحالة الأخيرة تسلك سلوكاً منتظماً بسيطاً، والقوانين التي تعبر عن سلوك الغازات عند تغيير المؤثرات الخارجية عليها كالحرارة والضغط تكاد لا تختلف باختلاف طبيعة الغاز.

قانون بويل

درس، روبرت بويل، (١٦٢٧ - ١٦٩١) العلاقة بين حجم الغاز والضغط المسلط عليه، ولتقدير تلك العلاقة كياً، أخذ أنبوبة ذات شعبتين لإحدهما قصيرة ومسدودة، ثم أضاف زيتق من الطرف المفتوح، وعندما كان ارتفاع عمود الزيتق واحداً في الشعبتين، قاس حجم الهواء في الشعبة القصيرة وهذا الهواء يقع عليه ضغط يعادل الضغط الجوي، ثم أخذ في إضافة مقادير أخرى من الزيتق من الطرف المفتوح، وفي كل مرة كان يقيس ارتفاع عمود الهواء في الشعبة القصيرة وكذا الفرق بين مستوى سطحى الزيتق في الشعبتين، ولما كانت الانبوبة منتظمة القطر فإن حجم الهواء فيها يتناسب مع ارتفاع هذا العمود، ويدل الفرق بين سطحى الزيتق على ارتفاع عمود الزيتق الذى يمثل الضغط الواقع على الغاز المحبوس في الطرف القصير. فوجد انه عند ما كان هذا الضغط يقدر بعمود من الزيتق ارتفاعه $29\frac{1}{2}$ بوصة كان ارتفاع عمود الهواء 12 بوصة، وعندما أصبح الضغط يقدر بعمود من الزيتق ارتفاعه $58\frac{1}{2}$ بوصة صار ارتفاع عمود الهواء 6 بوصات فقط، أى أن الحجم نقص

إلى نصف ما كان عليه عندما زاد الضغط إلى الضعف ، وشاهد بويل أيضاً أن الحجم يزداد عندما يقل الضغط . وفي سنة ١٦٦٢ وضع بويل قانوناً يحدد سلوك الهواء وهو عندما تبقى درجة الحرارة ثابتة ، فإن حجم كمية معينة من الهواء يتناسب عكسياً مع الضغط . أو إن حاصل ضرب الحجم والضغط يساوى عدداً ثابتاً ، هذا القانون يعرف بقانون بويل ويمكن التعبير عنه بالمعادلة : $ح \times ض = ثابت$

استنتج بويل هذا القانون من التجارب التي أجراها على الهواء وفي حدود استعمال ضغوط بسيطة ، ولكن في الربع الأول من القرن التاسع عشر عملت تجارب كثيرة لدراسة سلوك الغازات الأخرى ، وباستعمال ضغوط مختلفة ، وأهم هذه التجارب هي التي قام بها أماجات (Amagat) (١٨٦٩—١٨٩٣) ، فوجد أن قانون بويل قانون تقريبي ، وأن جميع الغازات تنحرف في سلوكها عن هذا القانون بدرجات متفاوتة وذلك عندما تختلف الضغوط الواقعة عليها اختلافاً كبيراً . وقد وجد في حالة جميع الغازات — ماعداً الأيدروجين — أن قيمة ($ح \times ض$) تأخذ أولاً في النقصان بزيادة الضغط حتى تصل إلى نهاية صغرى ثم تأخذ في الزيادة ، أما في حالة الأيدروجين فلا يحدث النقصان بل تحدث زيادة في قيمة ($ح \times ض$) . وفي حالة الغازات التي تتكثف بسهولة مثل ثاني أكسيد الكربون والأيثلين فإن ظاهرة الانحراف عن قانون بويل هذه تكون أكثر وضوحاً عنها في حالة غاز النيتروجين مثلاً ، والجدول الآتي يوضح ذلك :

انحراف الغازات عن قانونه بويل

ثاني أكسيد الكربون		ح × ض		الضغط بالجو
°٤٠ = و		النروجين	الايروجين	
ح × ض	الضغط بالجو	°صفر = و	°صفر = و	
١,١٤٦٥	١	١,٠٠٠٠	١,٠٠٠٠	١
,٨٥٠٠	٥٠	,٩٨٤٦	١,٠٣٣٠	٥٠
,٦٢٠٠	٧٥	,٩٨٤٦	١,٠٦٣٩	١٠٠
,٣٠٩٠	١٠٠	١,٠٣٦٥	١,١٣٣٦	٢٠٠
,٣٧٧٠	١٥٠	١,١٣٣٥	١,٢٠٤٥	٣٠٠
,٤٦٧٥	٢٠٠	١,٢٥٥٧	١,٢٧٧٥	٤٠٠
,٨٢٣٠	٤٠٠	١,٥٢١٤	١,٤٢٢٦	٦٠٠
١,٤٧٩٠	٨٠٠	١,٧٩٥٩	١,٥٦٦٥	٨٠٠
١,٧٨٠٠	١٠٠٠	٢,٠٦٤١	١,٧١٠٧	١٠٠٠

وهناك عامل آخر يؤثر في قيمة (ح × ض) وهو درجة الحرارة، فكلما ارتفعت درجة الحرارة كلما قل مقدار النقص الذي يحدث في قيمة (ح × ض) ففي درجة ١٠٠° في حالة النروجين، وفي درجة ٢٥٨° في حالة ثاني أكسيد الكربون يتلاشى هذا النقص وتسلك هذه الغازات سلوك الأيدروجين في درجة الحرارة العادية، أي أن قيمة (ح × ض) تأخذ في الزيادة عن الواحد الصحيح. أما في حالة الأيدروجين فإن قيمة (ح × ض) تكون أقل في الدرجات المنخفضة عنها في درجات الحرارة العادية بحيث تصل إلى نهاية صغرى ثم تأخذ في الزيادة، ففي درجة (- ١٤٠°) تصل قيمة (ح × ض) للأيدروجين إلى نهايتها الصغرى عندما يكون الضغط حوالي (٢٥ جو). يقل الانحراف عن قانون بويل كلما انخفض الضغط، ففي ضغط ٧٥ ملليمتر من الزئبق يصبح الانحراف صغيراً جداً، وعلى ذلك فإن قانون بويل قانون تقريبي ويصبح صحيحاً عندما يقترب الضغط من صفر.

قانون دالتون للضغوط الجزئية

عند خلط غازين أو أكثر فإن مجموع الضغط الناتج يساوى مجموع الضغوط الجزئية التي للغازات المكونة للمخلوط ، أى أنه يساوى مجموع الضغوط التي يحدثها كل غاز على حدة لو سمح له بأن يشغل الفراغ الذى يشغله مخلوط هذه الغازات . أى أن $ض = ض_١ + ض_٢$ ، حيث $ض$ هى الضغط الكلى ، $ض_١$ ، $ض_٢$ هى الضغوط الجزئية لمكونات المخلوط .

فإذا كان $ض_١$ هو عدد الجزيئات التي يتكون منها المخلوط (١) ، $ض_٢$ هو عدد الجزيئات التي يتكون منها المخلوط (٢) فيمكن وضع القانون على الصورة الآتية : -

$$ض = ض_١ + ض_٢$$
$$ض_١ = \frac{ض_١}{ض_١ + ض_٢} ض$$
$$ض_٢ = \frac{ض_٢}{ض_١ + ض_٢} ض$$

هذا القانون المعروف بقانون دالتون للضغوط الجزئية لا يسرى إلا في حالة الغازات الكاملة perfect gases أى التي ينطبق عليها قانون بويل ، وأما في حالة الغازات الحقيقية فإن قانون بويل لا ينطبق عليها كما سبق . فإذا أخذنا مثلاً كمية من غاز ثنائي أكسيد الكربون تحت ضغط ٧٦٠ ملليمتر من الزئبق وجعلناها تتمدد على درجات الحرارة العادية بحيث تشغل حجماً يساوى ضعف حجمها نجد أن الضغط يصبح ٣٨١,١ ملليمتر بدلاً من ٣٨٠ ملليمتر وأعلى ذلك إذا خلطنا حجمين متساويين من ثنائي أكسيد الكربون والهيدروجين وكان كل منهما تحت الضغط الجوى بحيث يشغل المخلوط حجماً يساوى ضعف الحجم الذى كان يشغله كل مخلوط على حدة ، فإن الضغط لا يساوى ٧٦٠ ملليمتر بل يساوى ٧٦١,١ ملليمتر .

قانون جاى لوساك

لا يختلف حجم الغاز باختلاف الضغط فقط ولكنه يختلف أيضاً باختلاف درجة الحرارة . وكان « شارل » (Charles) أول من أوضح هذه الحقيقة عام (١٧٨٧) فقد وجد أن الأكسجين والنروجين والايديروجين والهواء الجوى تتمدد بمقادير واحدة بين درجات الحرارة (صفر — ٨٨ °) ، وفي عام (١٨٠٢) قام جاى لوساك بتقدير كمية التمدد التي تحدث للغازات .

ومن التجارب التي عملت يمكن وضع قانون عام : —

$C_2 = C_1 (1 + \alpha C)$ حيث $C_1 =$ حجم الغاز على درجة C_1
 $C_2 =$ حجم الغاز على درجة صفر ، $\alpha =$ معامل التمدد وقد وجد فيما بعد أنه (يساوى $\frac{1}{273}$ أو ٠,٠٠٣٦٦٣) .

وبذا يمكن وضع القانون المعروف بقانون جاى لوساك، وأحياناً بقانون شارل على الصورة الآتية :

عندما يكون الضغط ثابتاً ، فإن جميع الغازات تتمدد أو تنكمش بمقدار $\frac{1}{273}$ من حجمها في درجة الصفر لكل ارتفاع أو انخفاض في درجة الحرارة مقداره درجة واحدة مئوية .

إذا كان هذا القانون يسرى إلى ما لانهاية فإن حجم الغاز يصبح (صفرأ) أى ينعدم وجوده في درجة (— ٢٧٣ °) ، غير أن الغازات كلها تتحول إلى الحالة السائلة أو الصلبة قبل أن تنخفض حرارتها إلى هذه الدرجة بكثير . تعتبر درجة (— ٢٧٣ °) درجة الصفر لمقياس جديد هو المقياس المطلق absolute scale ودرجات الحرارة المثوية التي تقاس على هذا المقياس تعرف بدرجات الحرارة المطلقة ، فالماء يتجمد على درجة ٢٧٣ ° مطلقة ،

ويغلي في درجة ٣٧٣° مطلقة . إذا استعملنا درجات الحرارة المطلقة يمكننا وضع قانون جاي لوساك على الصورة الآتية :

« عندما يكون الضغط ثابتاً ، فإن حجم الغاز يتناسب مع درجة الحرارة المطلقة ، يمكن التعبير عن هذا القانون بالمعادلة :

$$\frac{C}{D} = \text{ثابت} \quad (\text{حيث } D = \text{درجة الحرارة المطلقة})$$

لأنه إذا كان عندنا غاز حجمه C ، ودرجة حرارته S ، وحجمه في درجة صفر هو C_0 فإن

$$C = C_0 \left(\frac{S}{273} + 1 \right)$$

$$\frac{S + 273}{273} = \frac{C}{C_0} \quad \text{ويكون}$$

وإذا تغيرت درجة حرارة الغاز وأصبحت S_1 بدلا من S فإن حجم

$$\frac{S + 273}{273} = \frac{C}{C_0} \quad \text{ويكون} \quad \frac{S_1 + 273}{273} = \frac{C_1}{C_0}$$

$$\frac{D}{D_1} = \text{حيث } D, D_1 \text{ هما درجتا الحرارة المطلقة}$$

$$[\text{حيث } D, D_1 \text{ هما درجتا الحرارة المطلقة}]$$

$$\text{أي أن } \frac{C}{D} = \frac{C_1}{D_1} = \text{ثابت}$$

تنحرف الغازات في سلوكها عن قانون جاي لوساك غير أن الانحراف

بسيط جداً ويمكن التغاضي عنه .

المعادلة العامة للغازات

إذا جمعنا بين قانون بويل $V \times P = \text{ثابت}$

وقانون جاي لوساك $\frac{V}{T} = \text{ثابت}$

يمكننا الحصول على المعادلة :

$$PV = \frac{V \times P}{T} = \text{ثابت}$$

ولتوضيح ذلك نأخذ حالة غاز حجمه (V_1) وضغطه (P_1) ، ودرجة حرارته المطلقة (T_1) ، فإذا بقيت حرارة هذا الغاز ثابتة ورفع الضغط الى (P_2) ، فإن الغاز يشغل حجماً مقداره (V_2) .

$$\text{وتبعاً لقانون بويل يكون } PV = \text{ثابت} \dots (1)$$

وإذا رفعنا درجة حرارة الغاز من (T_1) الى (T_2) مع بقاء الضغط ثابتاً فإن حجمه الجديد يصبح (V_2)

$$\text{وتبعاً لقانون جاي لوساك يكون } \frac{V}{T} = \text{ثابت} \dots (2)$$

وباستبدال قيمة (V) في المعادلة (2) بما تساويه في المعادلة (1) يكون :-

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

$$\text{أى أن } \frac{V_1 \times P_1}{T_1} = \frac{V_2 \times P_2}{T_2}$$

وإذا تغير ضغط الغاز وحجمه وحرارته الى P_3 ، V_3 ، T_3 فيكون :-

$$\frac{V_1 \times P_1}{T_1} = \frac{V_2 \times P_2}{T_2} = \frac{V_3 \times P_3}{T_3} = \text{عدد ثابت}$$

أى أن $\frac{C}{V} = R$ (حيث R = عدد ثابت) ... (٢)

تتوقف قيمة R (العددية على كتلة الغاز وعلى الوحدات المستعملة في قياس الضغط والحجم . يمكن جعل المعادلة (٣) عامة إذا أخذنا كميات من الغازات متساوية جزئياً أى محتوية على نفس العدد من الجزيئات . وتقضى نظرية أفوجادرو (Theorem of Avogadro) بأن الحجم الذى يشغله جزيء جرام من الغازات المختلفة واحد مادامت هذه الغازات تحت ظروف واحدة من الحرارة والضغط . وعلى ذلك فلكل جزيء . جرام من الغازات المختلفة تحت ظروف واحدة من الضغط والحرارة يكون التغيير $\frac{C}{V}$ له نفس

القيمة ، وهذه القيمة يرمز لها بالرمز R (و تصبح المعادلة العامة للغازات :

$$\frac{C}{V} = R \quad \text{أو} \quad C = R \times V$$

تنطبق هذه المعادلة على حالة جزيء . جرام لأى غاز . وإذا استعمل جزيء . جرام بدلا من جزيء . جرام واحد تصبح المعادلة :

$$C = R \times V$$

يعرف R (بثابت الغازات gas constant ويمكن حساب قيمته العددية تحت ظروف معينة كما سيشرح فيما بعد .

يمكننا بواسطة المعادلة العامة للغازات معرفة سلوك جزيء . جرام لغاز ما عند تغير الضغط والحرارة ، ولكن بما أن قانون بويل قانون تقريبي فإن المعادلة $C = R \times V$ تعبر عن سلوك الغازات الحقيقية بصفة تقريبية .

تسمى الغازات التى تنطبق عليها المعادلة العامة للغازات انطباقاً تاماً بالغازات النموذجية أو الكاملة . ideal or perfect gases .

كثافة الغازات

يمكن التعبير عن كثافة الغازات :

(أ) بالكثافة المطلقة ، وهي عبارة عن وزن لتر واحد من الغاز بالجرام على درجة صفر وتحت ضغط ٧٦٠ ملليمتر من الزئبق .

(ب) بالكثافة النسبية ، وهي نسبة وزن حجم معلوم من الغاز إلى وزن نفس هذا الحجم من غاز آخر في نفس ظروف الحرارة والضغط . وتقاس عادة الكثافة النسبية للغازات والأبخرة بالنسبة للأيدروجين ، ويمكن قياسها بالنسبة لغازات أخرى مثل الأكسيجين وبما أن الهواء الجوى يعتبر في العادة كمخلوط ثابت التركيب تقريباً ، تقاس أحيانا الكثافة النسبية بالنسبة إليه .

كثافة الغاز ما = $\frac{\text{وزن حجم معلوم من هذا الغاز}}{\text{وزن نفس الحجم من الايدروجين}}$ في نفس ظروف الحرارة والضغط

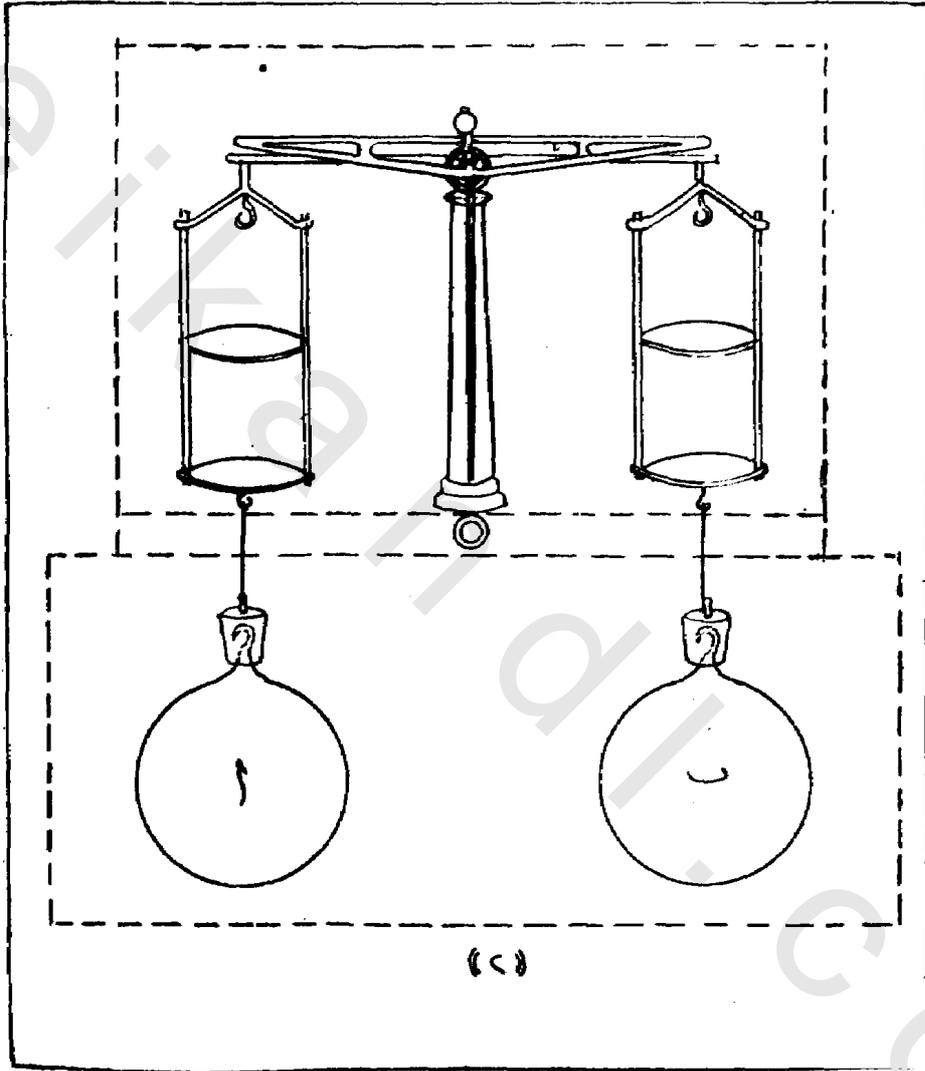
تعيين الكثافة المطلقة

تعيين الكثافة المطلقة absolute density للغازات بطريقة الكرة أو

طريقة رينو globe (or Regnault's) method

توزن كرة من الزجاج بعد تفرينها ، ثم تملأ بالغاز المطلوب لإيجاد كثافته ويكون ذلك تحت ضغط وحرارة معلومين ، ثم توزن ثانياً ويكون الفرق بين الوزنين هو وزن الغاز تحت هذه الظروف من ضغط وحرارة . أما حجم الكرة فيمكن الحصول عليه بملئه بالماء ووزنها ، فيعبر وزن الماء عن حجم الكرة . ولتلافي الخطأ الذى ينشأ فى هذه التجربة من تكاثف الرطوبة الجوية على السطح الخارجى للكرة ، ومن الاختلافات التى تنشأ أثناء عملية الوزن نتيجة اختلاف درجة الرطوبة والحرارة والضغط الجوى فى حجرة الموازين

فان الكرة المستعملة توازن بكرة أخرى ماثلة لها تماما ومعلقة على الكفة الأخرى من الميزان كما في (شكل ٢)



(شكل ٢)

وبعد الحصول على وزن الغاز، يصحح حجمه من ظروف التجربة من (حرارة وضغط) إلى درجة الصفر المئوي وضغط ٧٦٠ ملليمترآ من الزئبق ومن هذا الحجم يحتسب مقدار وزن اللتر الواحد، ويمبر هذا الرقم عن كثافة الغاز المطلقة . فاذا كان (و) هو وزن الغاز الذي يملأ الكرة، (ح) هو حجمه

على درجة الحرارة (s) وضغط ($ض$) ملليمتر آ من الزئبق) ، فان حجم هذا الغاز في معدل الضغط والحرارة ($ع$) يكون :

$$ع = \frac{ض \times ٢٧٣ \times ٢٧٣}{٧٦٠ \times (س + ٢٧٣)}$$

كثافة الغاز ($ك$) أى وزن السنتمتر المكعب منه يعبر عنها بالمعادلة :

$$ك = \frac{و}{ع}$$

ومن وزن السنتمتر المكعب الواحد يحتسب وزن اللتر ، وهو الكثافة المطلقة للغاز . ويمكن احتساب الكثافة النسبية للغاز بقسمة كثافته المطلقة على كثافة الأيدروجين المطلقة .

تعيين كثافة بخار المواد

لا يمكن استعمال طريقة الكرة في تعيين الكثافة المطلقة لبعض المواد ، وهى التى تكون على الحالة الصلبة أو السائلة فى الحرارة العادية ولا يمكن تحويلها لبخار بدون حدوث انحلال أو تحلل فيها . فتقدر كثافة بخار هذه المواد بأحدى الطرق الآتية : -

(أ) طريقة دوماس (Dumas)

(ب) طريقة فكتور ماير (Victor Meyer)

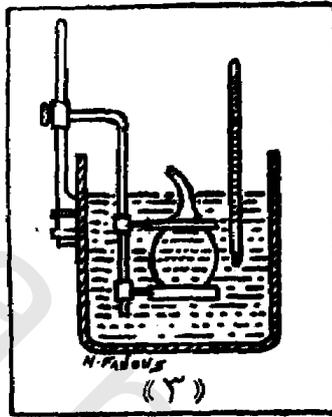
(ج) طريقة هوفمان (Hoffmann)

(أ) طريقة دوماس : لتعيين الكثافة النسبية للسوائل القابلة للتبخار

بدون تحلل : -

تستعمل بصيلة من الزجاج سعتها ٢٠٠ سم^٣ تقريباً ذات طرف مسحوب (شكل ٣) وليكن وزنها (و) : - و = وزن الزجاج + وزن الهواء الذى يشغلها .

تسخن الزجاجاة ويغمر طرفها المدبب في السائل المراد تقدير كثافته ،
فيندفع السائل إلى داخلها كلما انخفضت درجة حرارتها ، ويكتفى بإدخال
٥ - ١٠ سم^٣ من السائل في الزجاجاة إذ تعتبر هذه الكمية كافية للملئها كاية



(شكل ٣)

بيخار السائل عند تبخره . ثم تغمر الزجاجاة في حمام ثابت الحرارة تكون
حرارته تفوق درجة غليان السائل الذي بداخل الزجاجاة بنحو ٢٠ - ٣٠ درجة
فيغلي السائل في الزجاجاة ويتبخر وعند انتهاء تبخر آخر نقطة منه يقفل طرف
الزجاجاة المدبب بواسطة البورى ، ولتسكن درجة الحمام في ذلك الحين (و)
والضغط الجوى (ض) . ثم تبرد الزجاجاة وتوزن وليكن وزنها (و) :-
و = وزن الزجاجاة + وزن بخار السائل الذى بها .

ثم يחדش طرف الزجاجاة المدبب بالمبرد وتغمر الزجاجاة في الماء ويكسر
طرفها بأحتراس ، فتتملىء بالماء وتوزن مع القطعة التى كسرت منها ، وليكن
وزنها (و) :

$$و = \text{وزن الزجاجاة} + \text{وزن الماء} .$$

فيكون حجم الزجاجاة = و - و سم^٣ .

ويكون وزن الهواء (س) الذى يشغل حجم الزجاجاة على درجة

الحرارة (س) والضغط (ض) وهما درجة حرارة الجو والضغط الجوي عند وزن الزجاجه وهي مملوءة بالبخر :-

$$س = (و - و) \times 0,001293 \times \frac{273}{s + 273} \times \frac{ض}{760} \text{ جم}$$

ويكون حينئذ وزن الزجاجه الفارغة : و - س ، ووزن بخار السائل :

$$و - (و - س)$$

ويشغل هذا الوزن حجما يساوى و - و سم^٣ على درجة الحمام (س) وتحت الضغط الجوي (ض) أثناء لحام طرف الزجاجه .

ثم يحتسب وزن سنتيمتر مكعب واحد من هذا البخر (م) في معدل الضغط والحرارة :-

$$م = [و - (و - س)] : (و - و) \times \frac{273}{s + 273} \times \frac{ض}{760}$$

وبما أن السنتيمتر المكعب الواحد من الأيدروجين يزن في معدل الضغط

$$\text{والحرارة } 9,000,000 \text{ جم فتكون الكثافة النسبية لبخار السائل ك(د) } = \frac{2}{9,000,000}$$

ويوضح المثال الآتى طريقة الحساب :- في تجربة ما لتعيين الكثافة البخارية لرابع كلوريد الفاناديوم (فا كل) كانت الأرقام المتحصل عليها كالآتى . -

وزن البصلة مملوءة بالهواء (درجة 9° و ضغط 762 مم) = 24,4722 جم

وزن البصلة مملوءة بالبخر بعد لحامها (درجة 9° و ضغط 762 مم) = 25,0102 جم

درجة حرارة الحمام أثناء لحام طرف البصلة = 215°

قراءة البارومتر أثناء لحام طرف البصلة = 762 مم

وزن البصلة مملوءة بالماء = 194 جم

فتكون كمية الماء الذى يملأ البصلة هي (24,4722 - 194) = 169,5 جم

أى أن سعة البصلة على درجة ٩° هي ١٦٩,٥ سم^٣
والوزن الظاهري لبخار المادة على درجة ٩° = ٢٥,٠١٠٢ - ٢٤,٤٧٢٢
= ٠,٥٣٨ جم

حجم الهواء بداخل البصلة = ١٦٩,٥ سم^٣
وحيث أن وزن ١ سم^٣ من الهواء في معدل الضغط والحرارة هو ٠,٠١٢٩٣ جم
فإن ١٦٩,٥ سم^٣ من الهواء على درجة ٩° وضغط ٧٦٢ جم تزن في معدل
الضغط الحرارى $\frac{٧٦٢ \times ٢٧٣ \times ١٦٩,٥ \times ٠,٠١٢٩٣}{٧٦٠ \times ٢٨٢} = ٢,١٣$ جم

فيكون وزن بخار المادة الحقيقي في البصلة أثناء لحامها :

$$٢٥,٠١٠٢ - (٢٤,٤٧٢٢ - ٢,١٣) = ٧,٥١ \text{ جم}$$

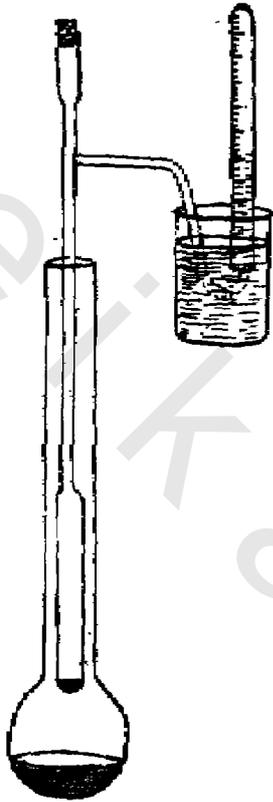
وهذا الوزن من البخار يشغل ١٦٩,٥ سم^٣ على درجة ٢١٥° وضغط ٧٦٢ مم
أو ٩٥,١ سم^٣ على درجة صفر وضغط ٧٦٠ مم
وحيث أن وزن ١ سم^٣ من الأيدروجين في معدل الضغط والحرارة هو
٠,٠٠٠٩, فتكون الكثافة النسبية لبخار السائل

$$٨٨,٠٥ = \frac{٧,٥١}{٠,٠٠٠٩ \times ٩٥,١} =$$

(ب) طريقة فيكتور ماير (Victor Meyer) لتحمين الكثافة النسبية للسوائل

والمواد الصلبة التي لا تتحلل بتبخيرها ؛ وهي طريقة سهلة وبسيطة ولا يحتاج
فيها إلا لكمية قليلة جداً من المادة (فيكتور ماير سنة ١٨٧٨) .

تستعمل أنبوبة طويلة من الزجاج ذات بصيلة في طرفها الأسفل
(شكل ٤) ، ويتصل بها قرب الطرف الآخر أنبوبة توصيل جانبية ، وهي
تسخن في حمام بخارى مستطيل على درجة حرارة ثابتة تكون أعلى من درجة
غليان المادة المراد تعيين كثافة بخارها . ويكون طرف أنبوبة التوصيل الجانبية
موصلاً إلى حوض مملوء بالماء .



(شكل ٤)

يغلي السائل الذي بالحمام البخاري المستطيل، فتسخن الأنبوبة الوسطى ويستمر في التسخين حتى يقف تصاعد فقاعات الهواء من الأنبوبة الجانبية؛ ثم ينكس على طرف هذه الأنبوبة أنبوبة مدرجة مملوءة بالماء تثبت فوق الحوض الممتلئ ثم يدخل في الأنبوبة ذات البصيلة كمية صغيرة من المادة معلوم وزنها بالضبط (و) تكون قد وزنت في قارورة صغيرة من الزجاج؛ فتبخر المادة بسرعة بداخل البصيلة المستطيلة، وتتحول إلى بخار يزيد حجماً من الهواء يساوي حجمه، ويجمع الهواء المزاح في الأنبوبة المدرجة المنكسة على الحوض. ثم تسد فوهة هذه الأنبوبة بالأصبع، وتنقل

الأنبوبة مع ما تحتويه من الغاز بداخل مخبار طويل مملوء بالماء، ويسوى مسطح الماء في الأنبوبة وفي المخبار لكي يكون ضغط الهواء الذي بداخل الأنبوبة مساوياً للضغط الجوي؛ فيمكن حينئذ قراءة حجم الهواء في الأنبوبة وليكن (ح) في درجة (س) وضغط (ض) (وهو الضغط الجوي أثناء عمل التجربة).

يحتسب حجم هذا الهواء في معدل الضغط والحرارة وليكن (ح) :-

$$ح = \frac{ض - ض'}{٧٦٠} \times \frac{٢٧٣}{س + ٢٧٣} \times ح'$$

[ض' = ضغط بخار الماء على درجة حرارة (س)؛ وبما أن الضغط بداخل الأنبوبة المدرجة هو عبارة عن ضغط الهواء + ضغط بخار الماء فيلزم طرح ض' منه]

فيكون وزن السنتيمتر المكعب من بخار المادة، بفرض وجوده في معدل

$$\frac{و}{ح} = \text{س : الحرارة والضغط}$$

وبما أن وزن السنتيمتر المكعب الواحد من الأيدروجين في معدل الضغط والحرارة يساوي ٠,٠٠٠٠٩ جراماً ، فتكون الكثافة النسبية لبخار المادة : -

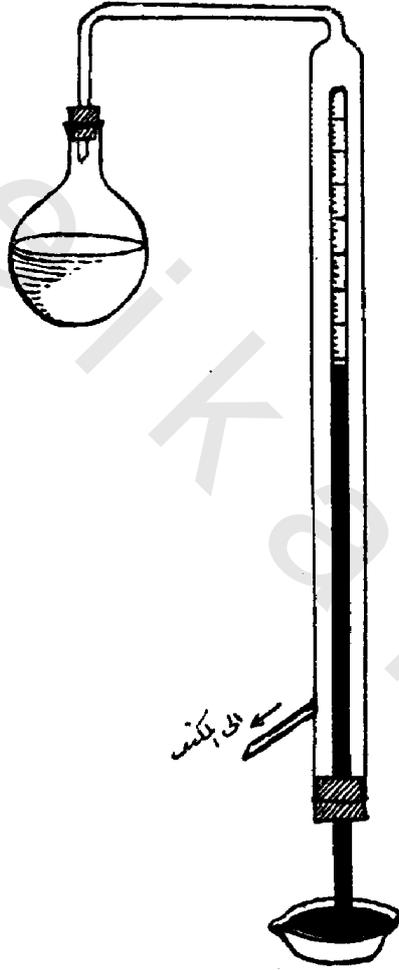
$$\frac{س}{,٠٠٠٠٩} = \text{ك(د)}$$

تستعمل السوائل الآتية في الحمام البخاري فتحفظ درجة الجهاز ثابتة على درجة غليانها : الماء (١٠٠ °) ، الكحول الأميلي amy alcohol (١٣٢ °) ، السريلين xylene (١٤٠ °) ، الأنيلين aniline (١٨٤,٤ °) ، بنزوات الأيثيل ethyl benzoate (١١٢,٩ °) ، الزئبق (٣٥٧ °) ، الكبريت (٤٤٤,٦ °) .

(ح) طريقة هوفمان (Hoffmann) لتعيين الكثافة النسبية للسوائل عند تحويلها إلى بخار تحت الضغط الاعتيادي ، ولذا فإنها تحول إلى بخار تحت ضغط منخفض في فراغ تورشلي toricelli . (هوفمان سنة ١٨٦٨)

تستعمل أنبوبة بارومترية مدرجة واسعة القطر يحيط بها غلاف من الزجاج يمر فيه باستمرار بخار سائل يغلي في دورق متصل بطرفه العلوي (شكل ٥) ؛ فتكون الحرارة بداخل الغلاف الزجاجي ثابتة على درجة غليان السائل ؛ ويسير البخار في الغلاف إلى أن يخرج من طرفه الأسفل نحو المكثف .

توزن كمية صغيرة من السائل المراد تعيين كثافته بخاره في بصيلة صغيرة من الزجاج ذات سداة ويراعى أن تكون البصيلة مملوءة تماماً بالسائل وألا يتبقى بها أى كمية من الهواء ، وليكن وزن المادة (و) ، ثم تدخل البصيلة من أسفل الأنبوبة البارومترية فترتفع على سطح الزئبق ويتحول السائل الذي



(شكل ٥)

بها إلى بخار ، ويضغط على عمود الزئبق
فينخفض هذا في الأنبوبة البارومترية .
والفرق بين ارتفاع عمود الزئبق في
الأنبوبة البارومترية المدرجة قبل وبعد
إدخال المادة يدل على حجم بخارها (ح)
على درجة الحرارة (س) وضغط
(ض - ض') . [(ض) = الضغط
الجوى ، (ض') = ارتفاع عمود
الزئبق] . فيكون الحجم (ح) هو حجم
وزن (و) من السائل على درجة (س)
وضغط (ض - ض') .
يحتسب وزن حجم من الأيدروجين
مساو للحجم (ح) في نفس ظروف
الحرارة والضغط وليكن (و') :-

$$و' = ح \times 0,00009 \times \frac{273}{س + 273} \times \frac{ض - ض'}{760}$$

$$\frac{و'}{و} = \text{تكون الكثافة النسبية لبخار المادة : ك (د)}$$

يلاحظ عموماً في تقدير الكثافة النسبية للركبات بتحويلها إلى بخار أنه
يلزم التأكد من أنه لم ينشأ عن هذا التحول انحلال (أنظر الانحلال
dissociation بالباب الثامن) في المركب ، ففي حالة كلوريد الأمونيوم مثلاً
ينحل هذا المركب عند تسخينه : $ن د \rightleftharpoons ن د + ن د$ وكل
وعلى ذلك لا يساوى الحجم الجزيئى للغازات الناتجة الحجم الجزيئى للغاز
البسيط المتوقع تكوينه من جزيء واحد من المادة .

معادلة فان در فالس

إذا أريد إيجاد العلاقة بين حجم الغازات وضغطها بدرجة كبيرة من الدقة، يجب مراعاة اعتبارين : - الأول هو قوى الجذب الموجودة بين الجزيئات ، والثاني هو الحجم الذي تشغله الجزيئات . فوضع « فان در فالس » عام ١٨٧٣ المعادلة المعروفة بمعادلة « فان در فالس » ، وهي تعديل لمعادلة الغازات العامة المعروفة .

توجد قوة جذب بين الجزيئات وبعضها وهذه الخاصية يوضحها تكثف الغازات والأبخرة إلى سوائل عند خفض درجة الحرارة . ولو أن جذب الجزيئات لبعضها يكون بسيطاً عندما يكون الضغط الواقع على الغاز بسيطاً ، غير أنه بزيادة الضغط ونقص الحجم الذي ينشأ عنه فان جذب الجزيئات لبعضها يزداد . ويترتب على جذب الجزيئات لبعضها نقص في الحجم الذي يشغله الغاز ؛ فكأن قوى الجذب هذه تعمل كضغط داخلي ، وبذا يتوقف حجم الغاز على الضغط الخارجي وأيضاً على الضغط الداخلي الناتج من جذب الجزيئات لبعضها ، وحسب نظرية فان در فالس ، فان قوى الجذب التي بين الجزيئات تتناسب عكسياً مع مربع حجم الغاز ، وبذا يصبح الضغط الفعال على الغاز ليس الضغط الخارجي (ض) فقط بل :-

$$\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) \text{ض} \quad (1) \text{ مقدار ثابت ، } (2) \text{ حجم الغاز .}$$

وفي قانون بويل ، فان حجم الغاز يعتبر ذلك الحجم الذي يشغله الغاز بدون احتساب الحجم الذي تشغله الجزيئات . وفي الضغوط المتوسطة يكون الفرق أي الخطأ الناتج من هذا الاعتبار بسيطاً ؛ غير أنه في الضغوط العالية عندما يقل حجم الغاز بدرجة كبيرة ، فان الجزء من الحجم الذي تشغله جزيئات الغاز يصبح كبيراً . ولتصحيح هذا الخطأ عدل « فان در فالس » ،

حجم الغاز (ع) في معادلة الغازات وجعله (ع - ب) [التي تعبر عن الحجم الحقيقي القابل للضغط] أي انه انقص الحجم بمقدار (ب) . والمقدار (ب) يتناسب مع حجم الجزيئات وهو مقدار ثابت للغاز الواحد .
وضع ، فان در فالس ، المعادلة الآتية لتحديد العلاقة بين حجم الغاز وضغطه :-

$$P = \left(\frac{1}{V} + \frac{a}{V^2} \right) (E - B)$$

ووجد أن النتائج المحتسبة بتطبيق هذه المعادلة تحت ظروف مختلفة من الضغط تطابق لحد كبير النتائج المتحصل عليها فعلا عند اجراء التجارب .

إسالة الغازات

عندما تكون المادة في حالة غاز لا تكون جزيئاتها متلاصقة بل توجد بينها مسافات كبيرة نسبياً وتكون هذه الجزيئات في حالة حركة سريعة مستمرة بما يؤدي إلى التغلب على قوى الجذب التي توجد بينها . ولكن عندما تنخفض درجة حرارة الغاز تنخفض معها طاقة الحركة للجزيئات وينشأ عن ذلك أن بعض الجزيئات - الأقل حركة - لا تستطيع أن تتغلب على قوى الجذب فتلتصق بجزيئات أخرى ويتكون سائل . ويساعد على حدوث هذه الظاهرة ازدياد الضغط الواقع على الغاز أي تقليل الحجم الذي يشغله وكذلك انخفاض درجة الحرارة .

تختلف الظروف اللازمة لإسالة الغازات من حرارة وضغط باختلاف الغازات ، فيسيل غاز ثاني أكسيد الكبريت تحت الضغط الجوي في درجة (- ٨ °) بينما لا يسيل ثاني أكسيد الكربون الا في درجة (- ٧٨,٢ °) والاكسيجين الا في درجة (- ١٨٢,٥ °) تحت نفس الضغط . وبما أن زيادة الضغط تساعد على إسالة الغازات فيمكن إسالة ثاني أكسيد الكبريت مثلاً في درجة ٢٠ ° إذا أصبح الضغط الواقع عليه ٣,٢٤ جوياً

نجح العلماء في أوائل القرن التاسع عشر في أسالة كثير من الغازات ولكنهم عجزوا عن إسالة البعض منها بالرغم من محاولاتهم الكثيرة مثل الأيدروجين والأكسجين والنروجين ، وكانت تعتبر هذه الغازات غير قابلة للأسالة فسميت بالغازات الدائمة permanent gases ، وفي عام ١٨٦٩ توصل « اندروز » (Andrews) إلى حقيقة الأمر وهي أن لكل غاز درجة حرارة معينة تسمى بالدرجة « الحرجة » critical temperature بحيث لا يمكن أسالة الغاز في حرارة أعلى من هذه الدرجة مهما كان الضغط الواقع عليه ، فمثلا درجة الحرارة الحرجة للأيدروجين (- ٢٤٠ °) وللنروجين (- ١٤٧ °) وللأكسجين (- ١١٩ °) ولثاني أكسيد الكربون (+ ٣١ °) ... الخ .

وأقل ضغط يكفي لأسالة الغاز على درجة الحرارة الحرجة يعرف بالضغط الحرج critical pressure وقد أمكن بذلك إسالة كثير من الغازات التي لم يمكن أسالتها من قبل . ومن الطرق التي استعملت في إسالة الغازات طريقة تخفيف الضغط عن الغاز المضغوط بسرعة فيتمدد الغاز فجأة وفي أثناء تمدده ضد الضغط الكبير الواقع عليه فإنه يعمل كمية من الشغل وتؤخذ الحرارة اللازمة لهذا الشغل من الغاز نفسه فتتخفض درجة حرارته وقد تصل درجة الحرارة إلى درجة يسيل معها الغاز ، وفي عام (١٨٥٣) بين « تومسن » (Thomson) و « جول » (Joule) أن الهواء وبعض الغازات الأخرى المضغوطة إذا سمح لها بالتمدد في درجات حرارة بين (صفر ، ١٠٠ °) من خلال صمام فإن درجة الحرارة تنخفض ولكن في حالة الأيدروجين فإن الحرارة ترتفع ، هذا التأثير الحراري يعرف « بتأثير جول - تومسن » (Joule - Thomson effect) . وقد وجد فيما بعد أن لكل غاز درجة حرارة معينة تبدأ عندها علامة الحرارة في التغير نتيجة التأثير السابق ، هذه الدرجة تعرف بدرجة التحول لتأثير جول - تومسن (Temperature of inversion of the Joule-Thomson effect)

فعمدا يتمدد الغاز المضغوط على درجة حرارة أقل من درجة التحول السابقة يحدث له تبريد وتكون درجة التبريد أكبر كلما كانت الدرجة التي بدأنا بها عند تمدد الغاز أقل ، وتختلف درجات التحول لكل غاز فهي للهواء (٢٤٠°) وللأيدروجين (- ٧٩°) وللهليوم (- ١٧٣°) . وفي عام (١٨٩٥) استخدمت هذه الظاهرة في الصناعة لإسالة الهواء وغازات أخرى ، ويتلخص الجهاز المستعمل في تمرير الهواء المضغوط في أنابيب حلزونية طويلة وجعله يتمدد خلال فتحة ضيقة في نهاية الأنبوبة الحلزونية ، فبذا تنخفض درجة حرارته ثم يمرر هذا الهواء ذو درجة الحرارة المنخفضة على السطح الخارجي للأنابيب الآتية بالهواء المضغوط فتتنخفض درجة حرارتها ويبرد ما فيها من الهواء وبمضي الوقت تصل الحرارة إلى درجة تجعل الهواء المضغوط في الأنابيب يسيل بمجرد خروجه من الفتحة الضيقة . وقد أمكن بهذه الطريقة إسالة كثير من الغازات منها الأيدروجين .

يرجع تأثير « جول - تومسن » إلى أن الغازات لا تتبع قانون « بويل » ولا قانون « جول » . فقد لوحظ أنه عندما يزداد الضغط بكميات معتدلة في الحرارة العادية تكون معظم الغازات أكثر قابلية للانضغاط مما يشير به قانون « بويل » ، أي أن قيمة ($C \times V$) تصبح أقل مما تكون عليه في حالة الضغوط المنخفضة ، ويرجع ذلك إلى جذب الجزيئات لبعضها ، وعندما تتمدد هذه الغازات المضغوطة فإنها تؤدي نوعاً من الشغل ضد هذا الجذب ، وتؤخذ الحرارة اللازمة لهذا الشغل من الغاز نفسه فتتنخفض حرارته ، وفي حالة الأيدروجين فإن قيمة ($C \times V$) في درجات الحرارة العادية تكون أعلا في الضغوط العالية منها في الضغوط المنخفضة ، فعندما يتمدد الغاز أي عندما يقل الضغط عليه تنخفض قيمة ($C \times V$) كما لو كان نوع من الشغل عمل على الغاز ، ويظهر ذلك بارتفاع درجة حرارته ،

هذا في درجات الحرارة العادية . أما في درجات الحرارة المنخفضة فيتغير الموقف وتصبح قيمة ($c \times v$) أقل في الضغوط المرتفعة منها في الضغوط المنخفضة وبذا تنخفض درجة الحرارة عندما يتمدد الأيدروجين المضغوط كذلك لا تتبع الغازات قانون جول ، الذي يشير بأن مجموع الطاقة الداخلية لكمية معينة من الغاز الكامل لا يتوقف على الحجم . أما ما يحدث فعلا فهو أن الغازات عندما تتمدد في الظروف العادية فإنها تبذل نوعا من الشغل للتغلب على قوة الجذب بين الجزيئات . ويقدر الانخفاض الذي يحدث في درجة الحرارة نتيجة تأثير جول - تومسن ، بمقدار حوالي $(\frac{1}{4}^\circ)$ لكل انخفاض في الضغط مقداره (١ جو) .

