الفصل الأول

الكيمياء الفيزيقية للغازات

مقدمة :

يمكن تعريف العلم - بصفة عامة - بأنه المعرفة المكتسبة بواسطة الملاحظة المتتابعة المتسلسلة ، التى جرى تنسيقها فى 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 التى يمكن ملاحظتها تجريبيا

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

والكيمياء هى العلم الذى يبحث فى تكوين وتركيب وخواص الضروب المحددة للمادة . والمقصود بالمادة أى شىء له وزن ويشغل حيزاً . وتوجد المادة فى حالات فيزيقية مختلفة ، جامدة (صلبة) وسائلة ، وغازية . وفى كل من هذه الحالات ، يمكن للمادة أن تخضع لتغيرات متعددة ، يمكن تقسيمها إلى

obeikandl.com

القسمين الآتيين : تغيرات فيزيقية ، وتغيرات كيميائية .

ولا يتضمن تغير فيزيقي أى تغير فى التركيب الكيميائى للمادة . مثال ذلك مغنطة الحديد . من ناحية أخرى فإن تغيراً كيميائيًّا لابد 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 تُدَرَّس التغيرات الفيزيقية فى فرع الفيزيقا . وتهتم الفيزيقا بالخواص الشائعة لجميع صور المادة ، كما تُعْنى أيضاً بالطاقة وتحولاتها . . وتتداخل 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 بالمرة ، وفى الواقع توجد منطقة تداخل بينهما تمثل مجالاً يمكن أن نطلق عليه اسماً مزدوجاً ، هو ازدواج بينهما : **الكيمياء الفيزيقية** .

وتجمل الكيمياء الفيزيقية فى ترتيب متناسق ، تلك الحقائق الكيميائية التى أمكن تأكيدها وإثباتها ثم بتطبيق الوسائل الفيزيقية تحاول أن تكتشف الأسباب والظروف التى من خلالها تحدث تغيرات كيميائية . ولذلك فإن دراسة الكيمياء الفيزيقية تشتمل على المبادئ العامة أو القوانين التى 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 يلى :

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 الذى 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 الحالتين الأخريين .

العناصر ، والمركبات ، والمخاليط :

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

(ا) كتل رمادية أو قرنفلية اللون (فلسبار) .

(ب) كتل شفافة عديمة اللون (كوارتز) .

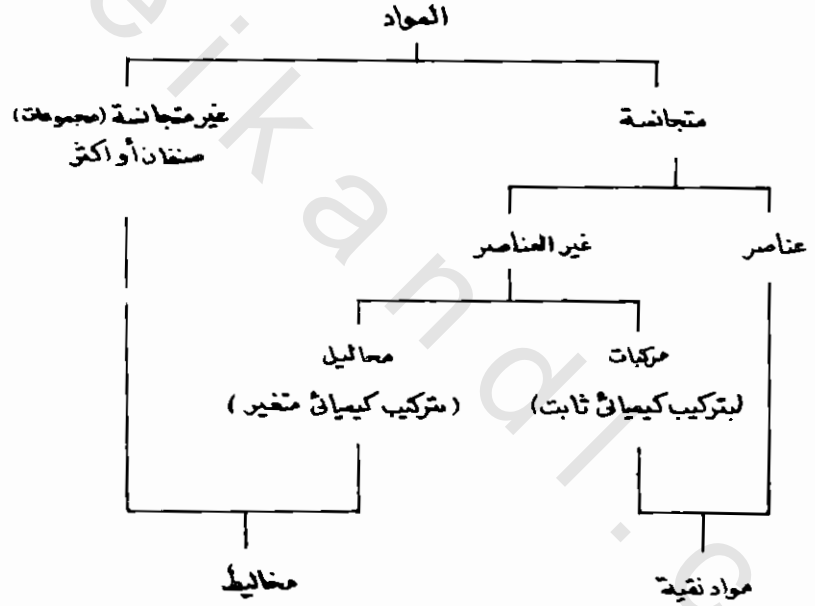
(حـ) صفائح رمادية أو سوداء اللون (ميكا) .

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

من ناحية أخرى يطلق على مواد مثل الماء الصافى ، الكبريت النقى ، بلورة من الملح أو محلول رائق من الملح المذاب فى الماء ، بأنها **مواد متجانسة** ، إذ أن أصغر جزء يمكن فصله منها سوف تتضح فيه الخواص الكاملة للمادة برمتها .

ويمكن تعريف **المركب الكيميائى** بأنه كتلة متجانسة لها تركيب كيميائى ثابت ومحدد ولكن يمكنها أن تنحل وتتفكك إلى مواد أبسط منها .

ويمكن تعريف العنصر بأنه المادة التى لا يمكن تفككها بأساليب الكيمياء المعتادة إلى مواد أبسط منها . ويمكن إيجاز التصنف السابق فى صورة توضيحية كما يلى :



١ – قوانين الاتحاد الكيميائى :

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

هذه القوانين الأربعة ، وتعرف عادة بقوانين الاتحاد الكيميائى ، هى :

١ – قانون بقاء الكتلة .

٢ – قانون النسب الثابتة .

٣ – قانون النسب المتضاعفة .

٤ – قانون الأوزان المتكافئة .

(١) قانون بقاء الكتلة :

وينص على أنه فى أى تغير كيميائى ، لا يكون هناك تغير ملحوظ فى الكتلة الكلية للمجموعة .

(٢) قانون النسب الثابتة :

وقد وضعه العالم بورست عام ١٧٩٩ وينص على :

« يحتوى المركب الكيميائى دائماً على عناصر متحدة بعضها ببعض بنفس النسب وزناً » .

ويمكن صياغة هذا القانون فى صورة أخرى هكذا :

التركيب الكيميائى لأى مركب كيميائى يكون ثابتاً ، مهما اختلفت طرق تحضيره .

(٣) قانون النسب المتضاعفة :

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

(٤) قانون الأوزان المتكافئة :

وقد أثبته 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 الذى يتحد مع . أو يحل محل . ثمانية أجزاء بالوزن من الأكسجين . وعلى هذا الأساس فإن للهيدروجين وزناً مكافئاً يساوى ١,٠٠٨

ولقوانين الاتحاد الكيميائى التى سبق التنويه عنها . أهمية كبيرة . إذ توجز الحقائق الأساسية فيما يتعلق بالكميات التى تتحد بها العناصر . وقد أصابت هذه القوانين نصيباً من الاهتمام والشرح الوافى فى النظرية الذرية لدالتون .

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

ولأهمية هذا القانون فى هذا الكتاب نورد أمثلة توضيحية له :

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

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

وفيما بعد سوف نورد إثباتا رياضياً لهذا القانون كامتداد واستنتاج لسلفه « قانون الأوزان المكافئة » . كما سيجرى إثباته على ضوء فرض أفوجادرو .

٢ – النظرية الذرية لدالتون :

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

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

وفى الفترة من ١٨٠٢ – ١٨٠٨ ، وضع جون دالتون النقاط الرئيسية لنظريته الذرية ، التى يمكن صياغة افتراضاتها كما يلى :

١ – لا يمكن تجزئة المادة إلى دقائق دون ما حدود ، فهى فى 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 » وفى العادة يحدث هذا الاتحاد بين عدد بسيط من الذرات مثل : ١ : ١ ، ١ : ٢ ، ١ : ٣ ، ٢ : ٣ ، . . . .

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

ويمكن على ضوء النظرية الذرية لدالتون شرح قوانين الاتحاد الكيميائى بالوزن ، وتوخّياًللسهولة ، سوف نعتبر فقط المركبات الثنائية أى التى 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 فى تفاعل كيميائى يجب أن تظل باقية بعد أن يتم التفاعل . وعليه فإن الوزن الكلى للذرات قبل وبعد التفاعل يجب أن يظل ثابتاً .

٢ – قانون النسب الثابتة :

عند ما يتكون مركب (جـ) خلال تفاعل بين عنصرين أ ، ب ، فإن كل جزء من (جـ) سوف يتركب من الذرتين أ ، ب . ويتحتم أن يكون المركب بتكوين ثابت طالما احتوى كل جزىء من جـ على عدد محدد من كل نوع (أ ، ب) ، وأن الذرات من كل نوع تكون متماثلة تماماً فى 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 ، وأمكن تمثيل هذه المركبات بالقوانين الكيميائية (الصيغ الكيميائية) البسيطة أ ب ، أ ب ، أ ب 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 :

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

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

$$\frac{\text{وزن ذرة واحـــدة من ب}}{\text{وزن ذرة واحـــدة من جـ}} = \frac{\text{ص}}{\text{ع}}$$

وعليه ، فإذا حدث أن تفاعل أ مع جـ ليكونا المركب أ جـ فإن هذا الاتحاد لابد وأن يكون بالنسبة س : ع . وإذا كان المركب الناتج هو أ ٢ حـ 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 .

ومما هو جدير بالذكر أن كلا من دالتون ، وجاى لوساك قد حاولا مستقلين وضع هذا الاقتراح ، ولكنهما استبعداه عندما لم يحدث توافق بينه وبين الحقائق المعروفة . ويمكن الوقوف على سر انهيار 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 كلا من هاتين الذرتين (المركبتين) من غاز كلوريد الهيدروجين يجب أن تحتوى على بعض الهيدروجين وبعض الكلور . وعليه فإن النتيجة التى توصلا إليها هى أن كل ذرة من الهيدروجين والكلور يجب أن تنشطر إلى نصفين على الأقل ، الأمر الذى يستحيل تحقيقه ، إذ لا يمكن شطر الذرة فى التفاعلات الكيميائية المعتادة . وعليه استبعد تماماً هذا الاقتراح .

وفى مستهل عام ١٨١١ تقدم أفوجادرو ، وهو عالم إيطالى بتصوره عن الجزىء . 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 فى تفاعل كيميائى » ، وضع أفوجادرو تعريفاً للجزىء على أنه « أصغر جسيم من مادة متجانسة يمكن أن يوجد فى حالة منفردة » .

وترتب على ذلك أن حل فرض أفوجادرو محل الاقتراح السابق لبريزيليوس . وينص فرض أفوجادرو على أن « تحتوى الحجوم 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 يلى :

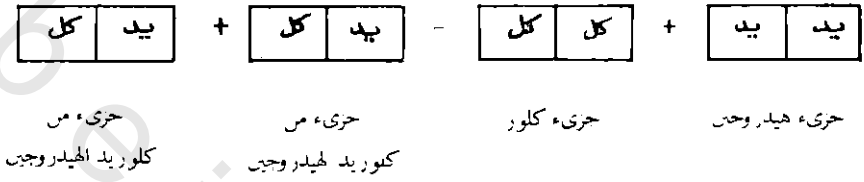
حجم واحد من غاز الهيدروجين + حجم واحد من غاز الكلور ← حجمان من غاز كلوريد الهيدروجين

ن جزىء من غاز الهيدروجين + ن جزىء من غاز الكلور ← ٢ن جزىء من غاز كلوريد الهيدروجين

وبالقسمة على ن :

جزىء واحد من غاز الهيدروجين + جزىء من غاز الكلور ← ٢ جزىء من غاز كلوريد الهيدروجين

ومن ثم فإن كل جزىء من الهيدروجين والكلور يجب أن ينشطر على الأقل إلى جزءين ، كما يجب أن يتكون على الأقل من ذرتين . ويمكن إيضاح هذه الحقائق تخطيطيًّا بالرسم كما يلى :



عدد ذرات غاز الهيدروجين فى جزىء منه :

يمكن طرح التوضيح التالى لإثبات أن جزىء الهيدروجين يحتوى على ذرتين ، ذرتين فقط من ذرات الهيدروجين (أى أن الهيدروجين ثنائى الذرية) .

١ – كلوريد الهيدروجين (حمض الهيدروكلوريك) حمض أحادى القاعدة[1] ، حيث يكون سلسلة واحدة من الأملاح مثل كلوريد الصوديوم ، كلوريد البوتاسيوم ، وعليه فإن جزىء كلوريد الهيدروجين يحتوى على ذرة واحدة من الهيدروجين . ونظراً لتكون جزيئين من كلوريد الهيدروجين من جراء تفاعل جزىء واحد من الهيدروجين مع جزىء واحد من الكلور ، فإن ذلك يقطع باحتواء جزىء الهيدروجين على ذرتين منه .

٢ – فيما يتعلق بالمعلومات عن ذرّية غاز ما ، فإنه يمكن الحصول عليها بواسطة القياسات الفيزيقية 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 فى احتواء جزئية على ذرتين أى أنه غاز ثنائى الذَّرية .

---

(١) حمض الكبريتيك يد$_٢$ كب ٤١ – على سبيل المثال – حمض ثنائى القاعدة ، حيث يعرف له سلسلتان من الأملاح : ص$_٢$ كب أ$_٤$ (الملح العادى) ، ص يد كب أ$_٤$ (الملح الحمضى)

٣ – لم تبرز حقائق لا تتوافق مع افتراض أن جزىء الهيدروجين يحتوى على ذرتين وبطريقة مماثلة أمكن توضيح أن جزيئات معظم الغازات الأخرى كالنتروجين ، والأكسجين والكلور تحتوى أيضاً على ذرتين .

التكافؤ :

أمكن بالتجربة إثبات أن :

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

٢ ١ ١

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

٢ ١ ٢

(جـ) ثلاثة حجوم من الهيدروجين + حجم واحد من النتروجين - حجمين من الأمونيا (النشادر)

٢ ١ ٣

وبتطبيق قانون أفوجادرو ، ينتج أن :

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

٢ ١ ١

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

٢ ١ ٢

ثلاثة أجزاء من الهيدروجين + جزىء من النتروجين - جزيئين من الأمونيا (النشادر)

٢ ١ ٣

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

الهيدروجين ، والأكسجين ، والنتروجين ، جزيئات ثنائية الذرية) .

١ يد$_{٢}$ + كل$_{٢}$ - ٢ يد كل

٢ ٢يد$_{٢}$ + ا$_{٢}$ ٢ يد$_{٢}$ ا

٣ - ٣يد$_{٢}$ + ن$_{٢}$ ٢ ن يد$_{٣}$

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

ويمكن صياغة تعريف التكافؤ على النحو التالى :

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

وعليه فإنه بالرجوع إلى الأمثلة السابقة يتضح أن الكلور أحادى التكافؤ ، والأكسجين ثنائى التكافؤ ، والنتروجين ثلاثى التكافؤ .

ولكن مع ذلك فإنه ليس سهلا 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 وسيطا « م » يبدى تكافؤاً ن عند تكوينه مركباً مع الهالوجينات قانونه الكيميائى هو :

م كل$_{ن}$ ، م يد$_{ن}$ . . . .أو عند اتحاده بالأكسجين فيكون أكسيد ا قانونه

الكيميائى هو : م٢ ان مثل المركبات ح كل٢ ، ح أ٣ ، وفى هذه المركبات فإن للحديد تكافؤاً ثلاثيًّا .

وهكذا فإنه يمكن تعريف اصطلاح التكافؤ بصورة أكثر شمولا على النحو التالى : « **تكافؤ عنصر ما هو عدد الذرات أو المجموعات أحادية التكافؤ أو ما يكافئها التى تتحد بذرة واحدة من هذا العنصر ، باعتبار أن قدرة الهيدروجين على الاتحاد هى الوحدة** » .

وطبقاً لهذا التعريف فإن تكافؤ عنصر هو ما يديه فى مركب خاص ، وليس بالضرورة هو نفسه فى جميع المركبات ، وعلى سبيل المثال ، فإن للقصدير حينما يتحد بالكلور ملحين ، كلوريد القصديروز ق كل (حيث القصدير ثنائى التكافؤ) ، وكلوريد القصديريك ق كل٤ (حيث القصدير رباعى التكافؤ) .

تعيين الأوزان الجزيئية والذرية :

لما كان من المستحيل إيجاد الوزن الحقيقى للذرة وذلك بسبب ضآلته المتناهية ، لذلك فقد اقتنع دالتون إلى حد بعيد بإيجاد الأوزان النسبية للذرات . واختار أقل الذرات وزناً وهى ذرة الهيدروجين كأساس للمقارنة واعتبر وزنها الذرى الوحدة . وعليه فإن الوزن الذرى لأى عنصر آخر هو النسبة بين وزن ذرة العنصر إلى وزن ذرة الهيدروجين .

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

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

الأوزان الذرية والجزيئية كما يلى :

« **الوزن الذرى** لعنصر هو النسبة بين وزن ذرة منه إلى وزن $\frac{١}{١٦}$ من وزن ذرة الأكسجين » .

« **الوزن الجزيئي** لعنصر أو مركب هو النسبة بين وزن جزىء واحد من العنصر أو المركب إلى وزن $\frac{١}{١٦}$ من وزن ذرة الأكسجين .

الوزن الذرى ، الوزن المكافئ ، والتكافؤ :

لنفترض عنصراً م وزنه الذرى و ، يكون أكسيدا م$_{٢}$ ن حيث ن هى تكافؤ العنصر . إذن ٢ × و جرام من العنصر تتحد مع ن × ١٦ جرام من الأكسجين . بالقسمة على ٢ ن ينتج أن :

$\frac{٢ و}{٢ ن}$ جرام من العنصر تتحد مع $\frac{١٦ ن}{٢ ن}$ جرام من الأكسجين .

ومن ثم $\frac{و}{ن}$ جرام من العنصر تتحد مع ٨ جرام من الأكسجين .

∴ $\frac{و}{ن}$ = الوزن المكافئ من العنصر م

أى أن :

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

، الوزن الذرى = التكافؤ × الوزن المكافئ

فرض أفوجادرو والأوزان الجزيئية :

نتيجة هامة ، لفرض أفوجادرو ، أن أمكن تعيين الأوزان الجزيئية للغازات والأبخرة . 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 افوجادرو فإن :

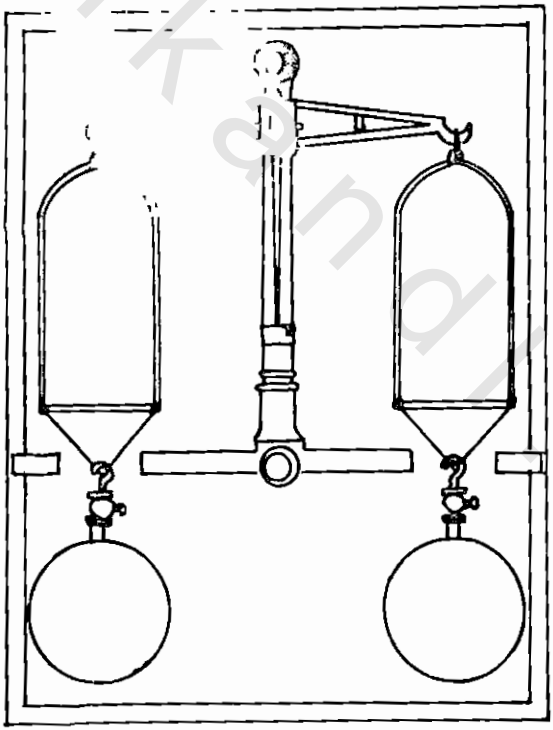
الكثافة البخارية = وزن ن جزىء من الغاز / وزن ن جزىء من الهيدروجين

= وزن جزىء واحد من الغاز / وزن جزىء واحد من الهيدروجين

ولما كان جزىء الهيدروجين يحتوى على ذرتين منه :

∴ الكثافة البخارية = وزن جزىء واحد من الغاز / وزن ذرتين من الهيدروجين

ولكن الوزن الجزيئى للغاز = وزن جزىء واحد من [illegible] / وزن ذرة من الهيدروجين



شكل (١)

تعيين الكثافة البخارية بواسطة جهاز رينولت

∴ وزن جزىء واحد من أى غاز = ضعف كثافته البخارية .

obeikandl.com

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

تعيين الكثافة البخارية للغاز :

يمكن تعيين الكثافة البخارية لغاز ما بطريقة رينولت كما يلى :

تعلق زجاجة كبيرة أوكرة معدنية من أحد جانبيها المتزنين ثم توزن وهى : (أ) مفرغة تماماً (م جرام) ، (ب) مملوءة بالغاز المطلوب تعيين الكثافة البخارية له (م جرام) ، (ج) مملوءة بالهيدروجين (و جرام) .

ونحصل على الكثافة البخارية من المعادلة الآتية :

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

وبرغم بساطة هذه الطريقة من حيث الفكرة ، إلا أنه يجب اتخاذ كثير من الاحتياطات بسبب ضآلة الفروق فى الأوزان التى يحصل عليها . فيجب مراعاة مايأتى :

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

٢ – يجب أن تكون الغازات جافة تماماً

٣ – تصحيح مقدار الطفوية التى تتعرض له الكرة (وزن الهواء المزاح) . وأيضاً أى رطوبة تكون قد تكثفت على الكرة ولإجراء ذلك التصحيح تؤخذ كرة لها نفس الحجم وتوازن بوضعها فى الناحية الأخرى من ذراع الميزان (كما فى الشكل) ثم توضع الكرتان فى غرفة مخلخلة .

حجم الجرام الجزيئى :

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

بالجرامات ، ويطلق على وزن لتر واحد من الغاز عند درجة الصفر المئوى وتحت ضغط ٧٦٠ ملليمتر زئبق (معدل الضغط ودرجة الحرارة) : **الكثافة المعتادة** » . وقد وجد أن **الكثافة المعتادة** للأكسجين ١,٤٢٩ جرام . ويبلغ الوزن الجزيئي للأكسجين ٣٢ . ومن ثم يشغل الوزن الجزيئي للأكسجين معبرا عنه بالجرامات (ويطلق عليه الجرام الجزيئي) . ٣٢ ÷ ١,٤٢٩ = ٢٢,٤ لتراً . ولكن حجماً من الأكسجين أو أي غاز آخر مقداره ٢٢,٤ لترا يحوى نفس العدد من الجزيئات (طبقاً لنص قانون أفوجادرو) وعليه يمكن القول بأن أي جرام جزيئي (أي الوزن الجزيئي مقدراً بالجرامات) لأي غاز عند م . ض . د (معدل الضغط ودرجة الحرارة) يشغل حجما قدره ٢٢,٤ لترا ويطلق عليه **حجم الجرام الجزيئي للغاز**

ولحسن الحظ تهيئ لنا هذه العلاقة أسلوبا تجريبيا مميزا يمكن تطبيقه لتعيين الوزن الجزيئي لأي غاز – وأيضاً لأية مادة طيارة

مثال : ٤٠٠ ملليمتر من الاستيلين تحت ضغط ٧٦٠ ملليمتر زئبق ، عند درجة حرارة ٢٠° م . وتزن ٠,٤٢١٠ جرام والمطلوب إيجاد الوزن الجزيئي للاستيلين .

الحل : حجم الاستيلين عند م . ض . د (معدل الضغط ودرجة الحرارة) - ٣٦٤ ملليلتر

أي أن وزن ٣٦٤ ملليلتراً من الاستيلين عند م ض . د - هو ٠,٤٢١ جرام .

∴ وزن لتر واحد من الأستيلين عند م . ض. د -

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

(وهو الكثافة المعتادة للأستيلين)

* م . ض . د . هو أختصار : معدل الضغط ودرجة الحرارة ، أى وجود الغاز تحت ضغط مقداره ٧٦ سم من الزئبق ، ودرجة حرارة الصفر المئوى (أو ٢٧٣ درجة مطلقة) .

∴ الوزن الجزيئى للأستيلين = وزن ٢٢,٤ لتراً -

- ١,١٦ × ٢٢,٤ - ٢٦

عدد أفوجادرو [١] :

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

ولما كان حجم الجرام الجزيئى لمادة معينة يحتوى على جرام جزيئى واحد من تلك المادة ، لذلك فإن عدد أفوجادرو هو عدد الجزيئات الموجودة فى جرام جزيئى واحد ، ويتحتم بالضرورة أن يحتوى جرام جزيئى واحد من مادة معينة نفس العدد من الجزيئات بعض الطرف عن حالتها : غازية أو سائلة أو جامدة (صلبة) . وعليه فإن عدد أفوجادرو يعطى عدد الجزيئات فى جرام جزيئى واحد من أية مادة . وقد تم تقدير هذا العدد بواسطة طرائق وأساليب مختلفة ووجد أنه يساوى ٦,٠٢٣ × ١٠ ^٢٣ جزيئاً فى جرام جزيئى واحد من أية مادة .

وإذا كانت المادة عنصراً ، فإن وزن جرام ذرى منه (أى وزنه الذرى معبراً عنه بالجرامات) سوف يحتوى على ٦,٠٢٣ × ١٠ ^٢٣ ذرة . ولعنصر أحادى التكافؤ ، يتطابق كل من وزنه الذرى ووزنه المكافئ ، كما يبلغ أيضاً عدد ذراته فى جرام واحد منه ٦,٠٢٣ × ١٠ ^٢٣ .

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

وبما أن كتلة ذرة واحدة بالجرامات -

فمثلاً كتلة ذرة واحدة من الهيدروجين = $\frac{١,٠٠٨}{٦,٠٢ \times ١٠^{٢٣}}$ = ١,٦٦ × ١٠^-٢٤ جرام

---

(١) تشير بعض الكتب ، وبصفة خاصة تلك الكتب التى من أصل ألمانى إلى عدد افوجادرو ، بعدد لوشميدت .

(أخف عنصر)

كتلة ذرة واحدة من اليورانيوم = $\frac{٢٣٨,٠٧}{٦,٠٢ \times ١٠^{٢٣}}$ = ٣,٩٥ × ١٠ $^{-٢٢}$ جرام

(أثقل عنصر يوجد طبيعيًّا)

وإذا ما عرف وزن ذرة أو جزىء لأحد العناصر . فإنه يصبح ممكنا الوصول إلى نوع من التصور عن فكرة حجمها ، إذ أن المقاومة العظمى للانضغاط هى 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 التى بذلت لاستنباط نظام للأوزان الذرية تحظى بقبول عام لدى الكيميائيين .

وكان كل من دالتون ، وبيرزيليوس قد تمكنا من الوقوف على كثير من الأوزان المكافئة ، ولكنهما لم يتوصلا إلى تقرير أى مضاعفات الوزن المكافئ كانت هى الوزن الذرى .

ومن العلاقة ($\frac{\text{الوزن الذرى}}{\text{الوزن المكافىء}}$ - التكافؤ) ، يمكن اعتبار القيمة التقريبية مرضية إلى حد بعيد لتحديد تكافؤ العنصر . وعندما يكون تكافؤ العنصر معلوماً ، بالإضافة إلى إمكانية تعيين الوزن المكافئ له بأكبر 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 $\frac{٦٤}{٣١,٧٧٠}$ - ٢

وعليه فإن الوزن الذرى المضبوط - ٢ × ٣١,٧٧٠ - ٦٣,٥٤٠ .

طريقة كانيزارو * لتعيين الوزن الذرى :

يجرى تحليل عدد كبير من المركبات التى تحتوى على العنصر المطلوب تعيين وزنه الذرى . ومن أكثر الأمور ترجيحا 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 ومنْ 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 :

المركب	النسبة المئوية للكربون فى المركب	الوزن الجزيئى	وزن الكربون الموجود فى الوزن الجزيئى
ميثان	٧٤،٨١	١٦	١٢
أول أكسيد الكربون	٤٢،٨٦	٢٨	١٢
ثانى أكسيد الكربون	٢٧،٢٨	٤٤	١٢
كحول (ايثيلى)	٥٢،١٢	٤٦	١٢×٢=٢٤
أثير	٦٤،٧٨	٧٤	١٢×٤=٤٨
بنزين	٩٢،٢٣	٧٨	١٢×٦=٧٢

* كانيزارو هو أول من استنتج من فرض افوجاد رو أن الوزن الجزيئى يكون ضعف الكثافة البخارية .

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

المركب	النسبة المئوية للأكسجين فى المركب	الوزن الجزيئى	وزن الأكسجين الموجود فى الوزن الجزيئى
ماء	٨٨,٧٢	١٨	١٦
ثانى أكسيد الكربون	٧٢,٧٢	٤٤	٣٢ = ٢ × ١٦
أثير	٢١,٥٨	٧٤	١٦
كحول	٣٤,٧٣	٤٦	١٦
أكسيد النتريك	٥٣,٣٢	٣٠	١٦
أوزون	١٠٠	٤٨	٤٨ = ٣ × ١٦

وسوف يتضح أن الوزن الجزيئى لأى من مركبات الكربون (كما فى الجدول الأول) لا يحتوى على أقل من ١٢ جزءاً من الكربون ، أيضاً فإن الوزن الجزيئى لأى من مركبات الأكسجين لا تحتوى على أقل من ١٦ جزءاً من الأكسجين (الجدول الثانى) . وعليه فإنه أكثر احتمالاً أن يكون الوزن الذرى للكربون ١٢ ، وللأكسجين ١٦ . وقد تأكدت هذه القيم بمقارنتها بالقيم التى تم الحصول عليها بالطرق الأخرى .

ومما هو جدير بالذكر أن طريقة كانيزارو لتعيين الوزن الذرى 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 هى الحال بالنسبة لمعظم الفلزات .

النسبة بين الحرارتين النوعيتين للغازات :

للغاز حرارتان نوعيتان متميزتان ، إحداهما مقاسة عند ضغط ثابت $ح_{ض}$ والأخرى مقاسة عند حجم ثابت $ح_{ح}$. ودائما تكون $ح_{ض}$ أكبر من $ح_{ح}$ ، كما وجد أن النسبة $\frac{ح_{ض}}{ح_{ح}}$ تتغير بذرية الغاز (أى بعدد الذرات فى الجزىء) .

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 الجزيئى لعنصر غازى بتعيين كثافته البخارية وكانت ذرية الغاز معروفة (أى عدد ذراته فى الجزىء) من النسبة $\frac{ح_{ض}}{ح_{ح}}$ ، فإنه يمكن تحديد الوزن الذرى لهذا الغاز ، إذ أن :

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

فمثلاً تبلغ الكثافة البخارية لغاز النتروجين ١٤ ، ومن ثم فإن وزنه الجزيئى ٢٨ $\frac{ح_{ض}}{ح_{ح}}$ للنتروجين = ١,٤ ، وعليه فإن النتروجين ثنائى الذرة ، أى أن قانونه الكيميائى هو $ن_٢$ ولما كانت $ن_٢$ - ٢٨، ينتج أن الوزن الذرى للنتروجين = $\frac{٢٨}{٢}$ = ١٤ .

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 هى : الضغط ، والحجم ، ودرجة حرارة الغاز وتخضع العلاقة بين هذه العوامل الثلاثة ببعض القوانين البسيطة التى تنصاع لها الغازات جميعاً دون استثناء .

وفيما يلى سنتعرض بشىء من الإسهاب لهذه القوانين ، وذلك لأهميتها الكبيرة فى 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 يساوى مقداراً ثابتاً عند ثبوت درجة الحرارة » .

وبلغة الرياضيات يمكن صياغة قانون بويل كما يلى :

$$\text{ض} \propto \frac{١}{\text{ح}}$$

$$\text{أى أن ض} = \text{ث} \times \frac{١}{\text{ح}}$$

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

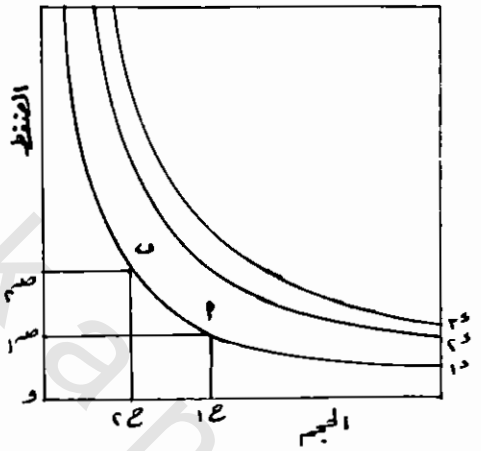
حيث ض : ضغط الغاز

ح : حجم الغاز

ث : مقدار ثابت (ثابت التناسب) وتتوقف قيمته على درجة الحرارة ، كمية وطبيعة الغاز ، كما تتوقف قيمته أيضاً على الوحدات التى يعبر بها عن الحجم والضغط .

وإذا رسم ضغط غاز مع حجمه طبقاً للمعادلة (١) عند مجموعة من درجات الحرارة الثابتة د١ ، د٢ ، د٣ . . . . حيث د١ < د٢ < د٣ . . . .

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



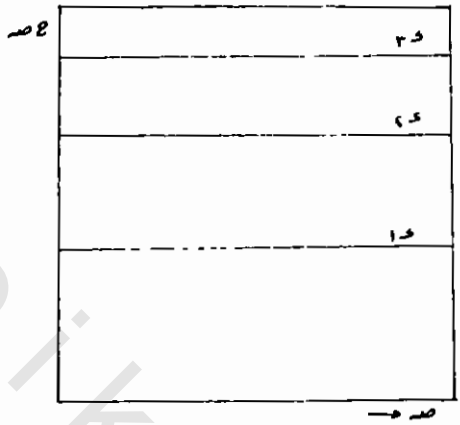
شكل (٢)
رسم يبين العلاقة بين ح ، ض عند ثبوت
درجة الحرارة (د١ ، د٢ ، د٣)

وينتج من قانون بويل أنه إذا كانت هناك كتلة من غاز فى حالة بعينها وكان ح١ ، ض١ هما حجم وضغط الغاز (عند درجة الحرارة د١) ، ثم ضغط الغاز عند درجة الحرارة الثابتة د١ إلى ضغط ض٢ ، فإن حجم الغاز سوف يتقلص إلى ح٢ فإن :

ح١ض١ = ح٢ ض٢ = ث

أى أن المساحة ض١ أ ح١ و = المساحة ض٢ ب ح٢ و .

ويمكن تمثيل قانون بويل بطريقة تخطيطية أخرى برسم قيم حاصل ضرب ح ض كإحداثى رأسى (كما هو موضح بالرسم) ، قيم ض كإحداثى سينى (أفقى) ، وفى هذه الحالة تأخذ الخطوط الأيسوثرمية (خطوط تساوى درجة الحرارة) هيئة خطوط مستقيمة توازى محور الضغط ض كما فى الشكل (٣) .



شكل (٣)

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

قانون شارل (أو قانون جاى لوساك) :

قام شارل عام ١٧٨٧ بدراسة العلاقة بين تغير حجم الغاز مع درجة حرارته عند ثبوت الضغط ، ثم تعمق فى 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 $\frac{١}{٢٧٣}$ 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$_{د}$ عند درجة الحرارة د° يمكن الحصول عليه من المعادلة الآتية :

$$ح_{د} - ح_{.} + \frac{ح_{د}}{٢٧٣}$$

$$- ح_{.} \left(١ + \frac{د}{٢٧٣} \right)$$

$$- ح_{.} \frac{٢٧٣ + د}{٢٧٣} \quad \text{وذلك عند ثبوت الضغط . . . .} \qquad (٣)$$

ومن هذه الصيغة الرياضية – الأخيرة – يمكننا استنباط تدريج جديد

لدرجات الحرارة ويعرف **بالتدريج المطلق** . ويقابل الصفر على هذا التدريج الجديد « التدريج المطلق » – ٢٧٣°م . أى ٢٧٣ درجة مئوية تحت الصفر على التدريج المئوى . وعليه يمكن الحصول على درجة الحرارة د على التدريج المطلق بإضافة ٢٧٣ درجة إلى درجة الحرارة المئوية د .

فمثلا :

درجة الحرارة المئوية	درجة الحرارة المطلقة
د°م	د = ٢٧٣ + د
صفر°م	د = ٢٧٣ + صفر = ٢٧٣°ك

وباستخدام تدريج درجات الحرارة المطلقة . تصبح المعادلة (٣) :

$$\frac{ح_د}{د} = \frac{ح_{د_0}}{د_0}$$

أى أن

وبصفة عامة ، فإذا اعتبرنا $ح_1$ ، $ح_2$ حجمى نفس كتلة الغاز عند درجتى الحرارة المطلقتين $د_1$ ، $د_2$ على الترتيب فإن :

$$\frac{ح_1}{د_1} = \frac{ح_2}{د_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (٤)$$

أو $ح = ث$ عند ثبوت الضغط . . . . . (٥)

وتعتبر المعادلة (٥) تعبيراً آخر لقانون جاى لوساك (أو قانون شارل) للحجوم ويمكن صياغتها كما يلى : « يتناسب حجم كتلة معينة من الغاز عند ثبوت الضغط طردياً مع درجة الحرارة المطلقة » .

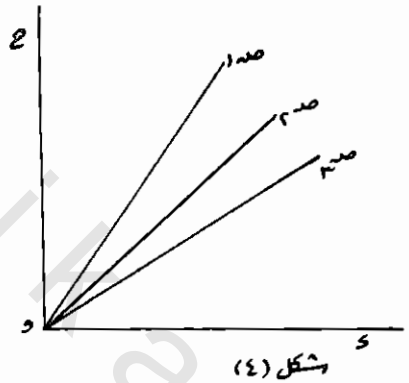
ويبين الشكل (٤) تغير الحجم ح مع درجة الحرارة د تحت ضغوط ثابتة مختلفة $ض_1$ ، $ض_2$ ، $ض_3$ ، حيث $ض_1 < ض_2 < ض_3$

(١) قيمة الأكثر دقة هى $\frac{1}{16}$ ٢٧٣

(٢) الرقم الأكثر دقة هو ١٦ ، ٢٧٣° .

(٣) تمثل أحيانا درجات الحرارة المطلقة بالرمز °ك (درجات كيلفن إشارة إلى العالم اللورد كيلفن الذى أطلق عليه درجات الحرارة المطلقة عام ١٨٤٩)

وكما فى الشكل ، كل خط مستقيم منها هو فى الواقع خط تساوى الضغط (أيسوبار) .



شكل (٤)
خطوط متساوية الضغوط
(ايسوبار) تبين العلاقة بين
حجم الغاز ودرجة الحرارة

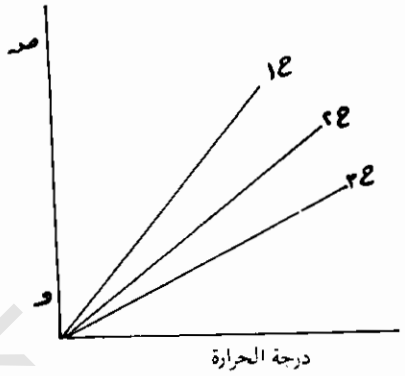
ومن قانونى بويل وجاى لوساك (المعادلتان ٢ ، ٤) يمكن بسهولة استنتاج أن « يتناسب ضغط كتلة معينة من الغاز طردياً مع درجة حرارته المطلقة إذا كان حجمه ثابتاً » أى أن :

$$\frac{ض}{د} = ث \quad \text{عند ثبوت الحجم} \qquad (٦)$$

وفى الشكل (٥) تم رسم الضغط ض مع درجة الحرارة المطلقة د عند حجوم متساوية ح١ ، ح٢ ، ح٣ حيث ح١ < ح٢ < ح٣ وكانت النتيجة كما يتضح من الشكل خطوطا 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 د١ هما ح١ ، ض١ فإذا تغير كل من الحجم والضغط إلى ح٢ ، ض٢ عندما ارتفعت درجة الحرارة إلى د . فإنه يمكن تخيل حدوث هذا التغير فى خطوتين :

(ا) تظل درجة الحرارة ثابتة عند د١ ، بينما يتغير الضغط من ض١ إلى ض٢ ؛ وعليه يتغير الحجم من ح١ إلى ح .

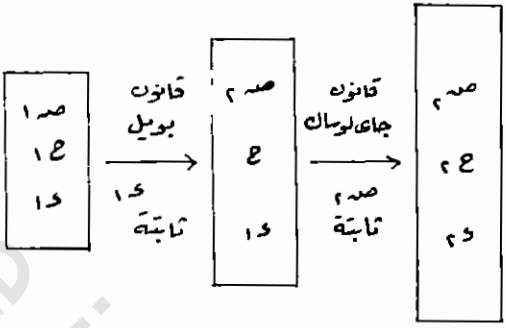
وبتطبيق قانون بويل ، فإن :

ح١ ض١ = ح ض٢ عند درجة الحرارة الثابتة د١

أى أن ح = $\frac{ح_{١} ض_{١}}{ض_{٢}}$ . . . . . (٧)

(ب) يظل الضغط ثابتاً عند ض٢ ، ثم ترفع درجة الحرارة من د١ إلى د٢ ومن ثم يتغير الحجم من ح إلى ح٢ .

وبتطبيق قانون جاى لوساك نحصل على :



شكل (٦)

$$\frac{ح}{د_1} = \frac{ح_2}{د_2} \quad \text{أى أن} \quad ح = ح_2 \frac{د_1}{د_2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (٨)$$

وبالتعويض عن قيمة ح من المعادلة (٨) فى المعادلة (٧) نحصل على :

$$\frac{ح_1 ض_1}{ض_2} = \frac{ح_2 د_1}{د_2}$$

أى أن :

$$\frac{ح_1 ض_1}{د_1} = \frac{ح_2 ض_2}{د_2} \quad (٩)$$

ويمكن وضع هذه الصيغة فى هيئة قانون عام كما يلى :

$$\frac{ح ض}{د} = ث \qquad (ث مقدار ثابت)$$

أى أن : $ح ض = ث د$ ..... (١٠)

وقيمة الثابت ث فى هذه المعادلة الأخيرة هى نفسها لجميع القيم لدرجة الحرارة والضغط أو الحجم . ولكن قيمته تتوقف على الوحدات المستخدمة فى الضغط والحجم كما تتوقف أيضاً على كمية العاز .

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

قانون أفوجادرو لتكون على النحو التالى ، « **تحتوى الحجوم 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 ض ودرجة الحرارة د سوف تشغل نفس الحجم ح ، وبناء على ذلك فإن قيمة الثابت ث سوف تكون هى 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 الجزئ جرامى للغاز سوف يأخذ المقدار الثابت ح ض / د فى المعادلة رقم (١٠) قيمة قياسية تعرف بثابت الغاز (ك) . وعليه يمكن تلخيص قوانين الغازات فى المعادلة العامة للغازات كما يلى :

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 ن تحت نفس الظروف من الضغط ض ودرجة الحرارة د ، فإن الحجم ح . الذى تشغله هذه الجزيئات الجرامية سوف يساوى ن ح طبقاً لقانون أفوجادرو، وعندئذ يصبح القانون العام للغازات لعدد ن من الجرامات الجزيئية :

ح . ض = ن ك د . . . . . (١٢)

ثابت الغاز :

بالرغم من أن قيمة ثابت الغاز ك (والتى تساوى ح ض / ن د) لا تتوقف على طبيعة الغاز ولكنّ تتوقف على الوحدات المستخدمة فى حساب الحجم والضغط .

ن د = ح ض = ن ك د ، وعليه فإن ض ن ح = ن ك د . ولما كانت ن ح = ح ، لذلك فإن ح ض = ن ك د

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

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

لتر . ضغط جوى . درجة $-^{١}$. جرام جزيئى $-^{١}$

(حيث إنه طبقاً لقانون أفوجادرو يشغل الجرام الجزيئى من أى غاز عند درجة الصفر المئوى ١٦ , ٢٧٣ درجة مطلقة وتحت ضغط يعادل ضغطاً جويًّا واحداً ، ٤١٤ , ٢٢ 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 × طول .

أى أن ح ض = (مساحة × طول) × $\frac{\text{قوة}}{\text{مساحة}}$ = طول × قوة = شغل

وعليه يأخذ المصطلح ح ض وحدات الشغل أو الطاقة .

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

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

١ ضغط جوى = ٧٦ سم من الزئبق (كثافته ٥٩٥ , ١٣ جم / سم ^{٣} عند درجة الصفر المئوى) = ٧٦ × ٥٩٥ , ١٣ × ٧ , ٩٨٠ داين / سم ^{٢} .

(ولما كانت عجلة الجاذبية = ٧ , ٩٨٠ سم / ثانية / ثانية) .

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

$= ٨,٣١٤ \times ١٠^{٧}$ أرج . درجة $-$. جرام جزيئى $-^{١}$

ولما كان السعر الواحد = ٤,١٨٤ × ١٠ أرج ، فإن :

ك = $\frac{٧١٠ \times ٨,٣١٤}{٧١٠ \times ٤,١٨٤}$ = ١,٩٨٧ سعر . درجة − ١ . جرام جزيئى − ١

أى أن قيمة الثابت ك تدانى كثيراً سعرين( )

ومن الأهمية بمكان عند إجراء الحسابات الخاصة بالغازات ، مراعاة أن تكون أبعاد الثابت ك هى نفس الأبعاد التى تستخدم فى الضغط والحجم .

مثال : احسب الحجم الذى تشغله كمية من غاز ثانى أكسيد الكربون تزن ١١ جراماً تحت ضغط ٥٠٠ مم ، وعند درجة حرارة − ١٠° م (ك أ$_{٢}$ = ٤٤)

الحل

ح ض = ن ك د

ض = $\frac{٥٠٠}{٧٦٠}$ ضغط جوى

د = − ١٠ + ٢٧٣ = ٢٦٣° كيلفن

ن = $\frac{١١}{٤٤}$ = ٠,٢٥ جرام جزيئى

ك = ٠,٠٨٢ لتر − ضغط جوى − درجة − ١ جرام جزيئى − ١

∴ ح = $\frac{\text{ن ك د}}{\text{ض}}$ = $\frac{٠,٢٥ \times ٠,٠٨٢ \times ٢٦٣ \times ٧٦٠}{٥٠٠}$

= ٨,٢ لترات

ضغط خليط من الغازات − قانون دالتون للضغوط الجزئية

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

• توخياً للسهولة فى الحسابات ، يمكن اعتبار أن عجلة الجاذبية = ٩٨١ ، حجم الجرام الجزيئى ح . = ٢٢٤٠٠ ، كثافة الزئبق = ١٣,٦ ، د = ٢٧٣ درجة ، ١ سعر يكافئ ٤,٢ جول .

الأكسجين فإن الضغط الكلى للخليط سيصبح ٢٥٠ مم . ولقد كان من جراء مراقبة وبحث مثل هذه الملحوظات التى جذبت انتباه العالم دالتون ، أن أمكنه اكتشاف قانونه للضغوط الجزئية للغازات عام ١٨٠٢ . وينص قانون دالتون على أن « **الضغط الناشئ عن خليط من الغازات تشغل حيزا محدوداً ، يساوى مجموع الضغوط الجزئية للغازات الموجودة** » .

والضغط الجزئى لغاز هو ذلك الضغط الذى ينشأ عن الغاز عندما يشغل نفس الحيز الكلى لخليط الغازات بمفرده .

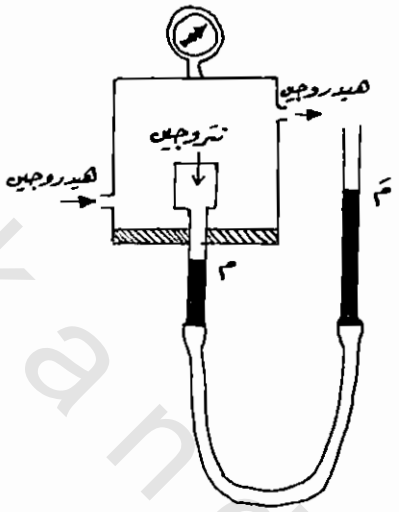
ويمكن التعبير عن القانون بالعلاقة الآتية :

ض (كلى) = ض + ض + ض + ...

حيث ض ، ض ، ض هى الضغوط الجزئية للغازات أ ، ب ، جـ

ولقد تحقق هذا القانون فيما بعد ، حينما أجرى العلامة رامسى (١٨٩٤) التجربة الآتية : كما فى الشكل (٧) يحتوى صندوق من البالاديوم ض على غاز الهيدروجين تحت ضغط ض ، ويمكن تعيين هذا الضغط بالفرق بين المستويين م ، م فى جهاز المانومتر الزئبقى ، ويحتوى الصندوق بآخر [illegible]

الجزئى للنتروجين أصلاً بالإضافة إلى الضغط الجزئى للهيدروجين الذى شغل أخيراً نفس الحجم الكلى .



شكل (٧)
تحقيق قانون دالتون للضغوط الجزئية

ويمكن حساب الضغط الجزئى لغاز فى خليط من الغازات من الضغط الكلى ض إذا علم عدد الجزيئات الجرامية لكل غاز فى الخليط .

وافتراض أن الجزيئات الجرامية للغازات أ ، ب ، جـ ، . . . فى حجم كلى لخليط منها مقداره ح لترا ، وهى على الترتيب ن ، ن ، ن ، . . . ولنفرض أن العدد الكلى للجزيئات الجرامية هو ن ، من الواضح أن :

ن = ن + ن + ن + ... (١٤)

وتبعا لقانون دالتون ، فإن :

ض = ض + ض + ض + ... (١٥)

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

$$ض_{ا} ح = ن_{ا} ك د \quad \ldots\ldots\ldots \quad (١٦ ا)$$

$$ض_{ب} ح = ن_{ب} ك د \quad (١٦ ب)$$

$$ض_{جـ} ح = ن_{جـ} ك د \quad (١٦ جـ)$$

وبالجمع ينتج أن :

$$(ض_{ا} + ض_{ب} + ض_{جـ} \ldots) ح = (ن_{ا} + ن_{ب} + ن_{جـ} \ldots) ك \quad (١٧)$$

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

$$ض ح = ن ك د \quad (١٨)$$

وبقسمة المعادلة ١٦ أ على المعادلة ١٨ ، نحصل على :

$$\frac{ض_{ا}}{ض} = \frac{ن_{ا}}{ن} \quad . \quad \text{أو} \quad ض_{ا} = \frac{ن_{ا}}{ن} ض$$

ويعرف الكسر $\frac{ن_{ا}}{ن}$ بكسر الجزىء الجرامى (١) للغاز (أ) فى الخليط .

بالمثل فإن :

$$ض_{ب} = \frac{ن_{ب}}{ن} ض .$$

$$، \quad ض_{جـ} = \frac{ن_{جـ}}{ن} ض .$$

وعليه يؤدى قانون دالتون للضغوط الجزئية إلى نتيجة هامة وهى أن الضغط الجزئى لمكون غازى فى خليط من الغازات يساوى كسره الجزيئى الجرامى مضروباً فى الضغط الكلى .

ويجب ملاحظة أن قانون دالتون يكون صالحاً ومفيداً فى حساب الضغط

---

(١) يمكن تعريف كسر الجزىء الجرامى لمادة فى خليط بأنه عدد الجزيئات الجرامية لتلك المادة مقسوماً على العدد الكلى للجرامات الجزيئية الموجودة فى الخليط .

openkandi.com

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

انتشار الغازات – قانون جراهام :

يفهم من مصطلح الانتشار ، الخلط البطىء لسائلين أو غازين سبق أن فصلا عن بعضهما البعض . وتتم عملية الخلط بين الغازات أسرع منها فى حالة السوائل .

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

وفى حوالى عام ١٨٣٠ أجرى العالم جراهام سلسلة من التجارب على انتشار الغازات ، واستخدم لذلك أنبوبة يبلغ طولها ١٥ – ٣٥ سم وقد أغلقت أحدى 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[1] 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 التربيعى لكثافتها » .

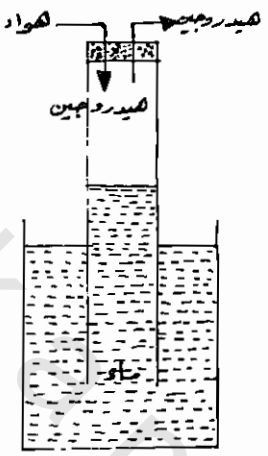
ويمكن صياغة القانون فى صورة رياضية كما يلى :

---

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

$$\frac{ش_1}{ش_2} = \sqrt{\frac{ث_2}{ث_1}}$$

حيث ش ١ ، ش ٢ معدلا انتشار الغازين ، ث ١ ، ث ٢ كثافتاهما .



شكل (٨)
انتشار الغازات

ويمكن التعبير عن كثافة الغاز (أو البخار) بطريقتين :

(ا)الكثافة العادية (أو ببساطة : الكثافة) وهى الكتلة بالجرامات للتر واحد من الغاز مقيساً عند معدل الضغط ودرجة الحرارة . وعلى سبيل المثال : كثافة الهيدروجين ٠,٠٩١ ، وكثافة الأكسجين ١,٤٢٩ .

(ب) الكثافة النسبية (أو الكثافة البخارية) وهى كتلة أى حجم من الغاز (أو البخار) مقسوماً على كتلة حجم مساو له من الهيدروجين تحت نفس الظروف . فمثلا ، تبلغ الكثافة النسبية للأكسجين ١٦ ، وللنتروجين ١٤ (الهيدروجين = ١) .

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

ومن الممكن التعبير عن الكثافتين ث$_{١}$ ، ث$_{٢}$ فى المعادلة (٢٠) سواء بالكثافة العادية أو بالكثافة النسبية .

ويجب ملاحظة أن $\frac{\text{ث}_{١}}{\text{ث}_{٢}} = \frac{\text{و}_{١}}{\text{و}_{٢}}$

حيث و$_{١}$ ، و$_{٢}$ هما الوزنان الجزيئيان للغازين . ومن ذلك ينتج أن قانون جراهام يمكن التعبير عنه فى الصيغة الرياضية التالية :

$$\frac{\text{ش}_{١}}{\text{ش}_{٢}} = \sqrt{\frac{\text{و}_{٢}}{\text{و}_{١}}}$$

مثال (١) : كم عدد السنتيمترات المكعبة من غاز الهيدروجين التى تنتشر فى نفس زمن انتشار ١٣ سم^{٣} من الأكسجين (تحت نفس الظروف) ؟

$$\frac{\text{ش}_{\text{يد}_{٢}}}{\text{ش}_{\text{أ}}} = \sqrt{\frac{\text{ث}_{\text{أ}_{٢}}}{\text{ث}_{\text{يد}}}} = \sqrt{\frac{١٦}{١}} = ٤$$

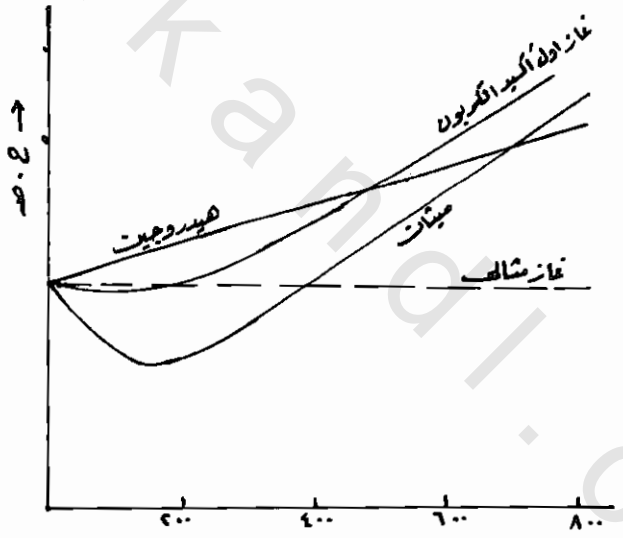
وعليه ، يتضح أن غاز الهيدروجين ينتشر بسرعة تبلغ أربعة أضعاف سرعة أنتشار غاز الأكسجين . ولذلك فإن ٤ × ١٣ = ٥٢ سم^{٣} من غاز الهيدروجين سوف تنتشر فى نفس الوقت الذى يستغرقه انتشار ١٣ سم^{٣} من غاز الأكسجين .

الحيود عن قوانين الغازات :

تم إجراء التجارب الأولى لبويل . وشارل . وجاى 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 وفى نطاق واسع من درجات الحرارة ، اتضح أن قوانين الغازات التى تم ذكرها آنفاً ، تقريبية فقط . وفى 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 الحيود (أو الانحرافات) فى سلوك الغازات بطريقة مبسطة وذلك برسم حاصل ضرب ض ح مع الضغط ض .

ويخضع الغاز المثالى تماماً فى سلوكه للمعادلة ض ح = ن ك د التى يتضح منها أنه عند ثبوت درجة الحرارة فإن حاصل الضرب ض ح لكمية معينة من غاز لابد وأن يظل ثابتاً مهما كانت قيمة الضغط ، أى أنه عند رسم حاصل الضرب ض ح مع ض لغاز مثالى يخضع لقانون بويل ، فإننا نحصل على خط مستقيم أفقى (أى يوازى المحور السينى ص) كما فى الشكل (٩) .



شكل (٩)
منحنيات العلاقة بين ح ض ، ض
لبعض الغازات عند الصفر المئوى

وتعطى الغازات الحقيقية فى سلوكها المنحنيات المبينة بالشكل ، وكما نرى فى الشكل ، عند الضغوط المرتفعة ، تنحرف هذه المنحنيات كثيراً عن سلوك الغاز المثالى ، بينما عند الضغوط المنخفضة (فى حدود ضغط جوى واحد أو ما شابه)

نجد أن هذا الانحراف يقل إلى حد بعيد ويقترب سلوك الغاز الحقيقى من سلوك الغاز المثالى .

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 فى التناقص فى أول الأمر حتى تصل إلى قيمة دنيا ثم تبدأ فى الزيادة بعد ذلك .

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

النظرية الكيناتيكية (الحركية) للغازات

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

ويمكن إيجاز الافتراضات الرئيسية لهذه النظرية فيما يلى :

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

٢ – ينشأ لضغط الذى يؤثر به الغاز على جدران الإناء الذى يحويه ، نتيجة للارتطامات المتتالية لجزيئات الغاز على هذه الجدران . ويقاس الضغط بمقدار متوسط القوة على وحدة المساحات التى تؤثر بها هذه الجزيئات فى ارتطامها بجدران الإناء .

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

٤ – تتباين سرعة الحركة من جزىء لآخر ، ولكن طالما ظلت درجة حرارة الغاز ثابتة ، فإن متوسط السرعة ع سوف يظل ثابتاً ، ومن ثم فإن متوسط الطاقة الكيناتيكية للجزىء $\frac{1}{2}$ ك ع^2 سوف تظل ثابتة هى الأخرى .

(ك : كتلة الجزىء ، ع^2 : تمثل متوسط مربع السرعة لكل الجزيئات لمكونة للغاز أى أن ع^2 = $\frac{ع_1^2 + ع_2^2 + ع_3^2 + \ldots + ع_ن^2}{ن}$. ولذلك تعرف ع بأنها جذر متوسط مربع السرعة) .

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

٥ – متوسط المسافات التى تفصل بين الجزيئات ، وبين بعضها البعض

تكون كبيرة مقارنة بالأقطار الجزيئية (أقطار الجزيئات نفسها) ومن ثم فإنه :

(ا) لا تبدى الجزيئات جذباً ملحوظاً فيما بين بعضها والبعض الآخر .

(ب) لا تشغل الجزيئات حيزاً مذكوراً مقارنة بالفراغ الشاغر الـــذى تتحرك فيه (أو الحجم الكلى الذى يشعله الغاز) .

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 ن من الجزيئات ، كتلة كل منها ك جرام . ويحتفظ الغاز الذى يحتويه المكعب بدرجة حرارته ثابتة . ولنعتبر جزيئاً مفرداً سرعته ع سم / ثانية (ع هى جذر متوسط مربع السرعة ويمكن الحصول عليها من المعادلة :

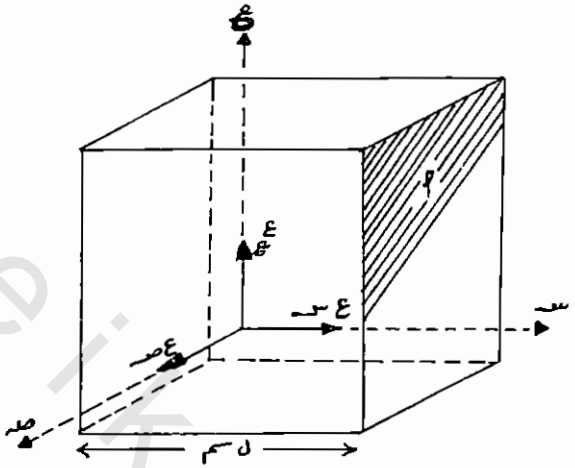
$$ع = \sqrt{\frac{ع_1^2 + ع_2^2 + ع_3^2 + \ldots + ع_ن^2}{ن}}$$

ويمكن تحليل هذه السرعة إلى المركبات الثلاث للسرعة $ع_س$ ، $ع_ص$ ، $ع_ع$ خلال المحاور الثلاثة س ، ص ، ع التى توازى أحرف المكعب (كما فى الشكل ١٠)

وترتبط مركبات السرعة بالسرعة نفسها كما فى المعادلة الآتية :

$$ع^2 = ع_س^2 + ع_ص^2 + ع_ع^2$$

مما يعنى أن تأثير جزىء مفرد سرعته ع على جدران الإناء يكافئ مجموع التأثيرات الناشئة باعتبار أن الجزىء يتحرك مستقلا بسرعة $ع_س$ فى الاتجاه س ، وبسرعة $ع_ص$ فى الاتجاه ص ، وبسرعة $ع_ع$ فى الاتجاه ع .



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

فإذا اعتبرنا – أولا – أن السرعة ع س التى يتحرك بها الجزئ تجاه اليمين فى اتجاه المحور س . ثم يصطدم بالجدار أ بكمية من الحركة ك ع س ، ولما كان الاصطدام مرناً تماماً ، لذلك فإن الجزىءسوف يرتد بسرعة – ع س ، وبكمية من الحركة – ك ع س ؛ وعليه فإن التغير فى كمية الحركة لكل اصطدام فى الاتجاه س = ك ع س – (– ك ع س) = ٢ ك ع س

والزمن بين كل أصطدام والتالى له = $\frac{\text{المسافة}}{\text{السرعة}} = \frac{ل}{ع_س}$

ونتيجة لذلك فإن عدد الاصطدامات فى الثانية = $\frac{ع_س}{ل}$ ، ومن ثم فإن التغير فى كميـة الحركة فى الثانيـة لهذه المركبة من السرعة (ع س) = ٢ ك ع س $\frac{ع_س}{ل} = \frac{٢ ك ع_س^{٢}}{ل}$

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

$$\frac{٢ ك ع_{س}^{٢}}{ل} + \frac{٢ ك ع_{ص}^{٢}}{ل} + \frac{٢ ك ع_{ع}^{٢}}{ل} = \frac{٢ ك}{ل} (ع_{س}^{٢} + ع_{ص}^{٢} + ع_{ع}^{٢}) = \frac{٢ ك ع^{٢}}{ل}$$

ولجميع الجزيئات التى يحتويها المكعب والتى يبلغ عددها ن جزيئاً ، فإن التغير الكلى فى كمية الحركة فى كل ثانية =

$$= \frac{٢ ك ن ع^{٢}}{ل}$$

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

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

والمساحة فى حالتنا هذه هى الجوانب الستة للمكعب وتساوى ٦ ل^{٢}

$$\text{وعليه : ض} = \frac{\text{ق}}{٦ ل^{٢}} ، \text{ق} = \frac{٢ ك ن ع^{٢}}{ل}$$

$$\text{أى أن ض} = \frac{٢ ك ن ع^{٢}}{٦ ل^{٣}} = \frac{١}{٣} \frac{ك ن ع^{٢}}{ح} \text{ داين / سم}^{٢}$$

حيث ح هى حجم المكعب (= ل^{٣})

$$\therefore \text{ض ح} = \frac{١}{٣} ك ن ع^{٢}$$

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

---

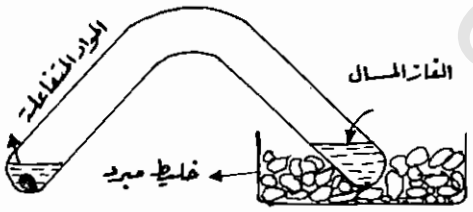
* تبعاً لقوانين نيوتن للحركة ق = ك حـ حيث ك الكتلة ، حـ هى العجلة . ولكن حـ = $\frac{\text{ع}}{\text{ز}}$

ومن ثم فإن ق = $\frac{\text{ك ع}}{\text{ز}}$ حيث ك ع هى كمية الحركة ، ز : الزمن .

ولا يتبقى سوى الضغوط التى تؤثر على الجدران الخارجية للمكعبات الخارجية والتى تمثل فى الواقع جدران الإناء . وتعتبر هذه المعادلة الأخيرة المعادلة الكيناتيكية الأساسية للغازات والتى يمكن منها اشتقاق قوانين الغازات .

إسالة الغازات :

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



شكل (١١)
طريقة فاراداى لإسالة الغازات

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

وفيما بين عامى ١٨٦١ ، ١٨٦٩ أوضحت الأبحاث التى 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 التى استخدمها فاراداى . ولذلك فإنه لإسالة هذه الغازات والتى أطلق عليها العازات الدائمة لزم تطبيق طرق أخرى للتبريد الشديد .

وهناك ثلاثة طرق يمكن استخدامها فى هذا الصدد وهى :

١ – التبريد نتيجة التصعيد (التبخير) السريع لسائل .

٢ – التبريد نتيجة تمدد أديابانى (تمدد ثابت الحرارة) .

٣ – التبريد بتأثير جول – طومسون .

ومن المفيد الإلمام بنقاط الغليان لبعض العازات بالإضافة إلى درجات حرارتها الحرجة ، كما فى الجدول التالى رقم (١) :

جدول (١)

الغاز	درجة الحرارة الحرجة (٥ م)	الضغط الحرج (ضغط جوى)	نقطة الغليان (٥ م)
الهليـــــوم	– ٢٦٧,٩	٢,٢٦	– ٢٦٨,٩
الهيدروجين	– ٢٣٩,٩	١٢,٨	– ٢٥٢,٧
النتروجين	– ١٤٧,	٣٣,٥	– ١٩٥,٨
الأكسجـــين	– 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 . وتتم 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 بأعلا 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 » . ويذوب 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 وشاملا فى كل من الصناعة والطب .

ويطرح كل من كلوريد الميثيل (نقطة غليانه – ٢٣° م) ، وكلوريد الأيثيل (نقطة غليانه + ١٢° م) فى الأسواق فى صورتهما السائلة ، حيث يجرى استخدامهما فى أغراض التخدير ، بسبب تأثيرهما المبرد الشديد .

ويمكن الحصول على كل من الأكسجين والنتروجين بالتقطير الجزئى للهواء المسال . وفى الحياة العملية يستنفد حوالى ٨٥٪ من الأكسجين التجارى باستخدامه فى أغراض قطع ولحام الفلزات والمعادن . كما يستخدم أيضاً فى الأغراض الطبية فى معالجة حالات الاختناق والتسمم بالغاز وغيرها . . . . ويخلط بعض من غاز ثانى أكسيد الكربون عادة مع الأكسجين لتنشيط عملية التنفس وتنبيه أجهزة التنفس .

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