

الباب الثالث

الحالة الغازية The Gaseous State

obeikandi.com

الباب الثالث

الحالة الغازية

The Gaseous State

- قانون بويل ، شارل ، الضغط ، أفوجادرو .
- معادلة الحالة الغازية .
- المعادلة العامة للغازات .
- حساب قيمة الثابت العام للغازات .
- قانون دالتون للضغوط الجزئية .
- قانون جراهام لإنتشار الغازات .
- النظرية الحركية للغازات .
- إستنتاج قوانين الغازات من المعادلة الحركية للغازات .
- حساب سرعة الجزيئات .
- الغاز المثالي .
- الحيود عن قوانين الغازات .
- معادلة فاندرفالز .
- إسالة الغازات .

الحالة الغازية

الحالة الغازية هي إحدى حالات المادة الثلاثة (الصلبة ، السائلة ، الغازية) التي تتميز بالتجانس في السلوك ، ومن الصفات المميزة للغازات هي عدم وجود شكل أو حجم ثابت لها ، صغر كثافتها ولزوجتها وسهولة إنتشار جزيئاتها بانتظام في أى فراغ توجد فيه ، وإذا تغيرت الظروف الخارجية من الضغط ودرجة الحرارة فإن الحجم المتساوية من الغازات المختلفة تتغير بنفس المقدار مهما كان نوع الغاز المستعمل . وفيما يلي القوانين التي توضح سلوك الغازات :

١ - قانون بويل ، Boyle's law

قام بويل بدراسة العلاقة بين حجم الغاز وضغطه وذلك عند ثبوت درجة الحرارة وإستنتج قانونه الذى ينص على :

(عند ثبوت درجة الحرارة يتناسب حجم كتلة معينة من غاز تناسباً عكسياً مع الضغط الواقع عليه) أى أن :

$$V \propto 1/p \text{ عند ثبوت درجة الحرارة}$$

$$V = KP \dots\dots\dots (1)$$

حيث K مقدار ثابت التناسب .

$$PV = K \text{ عند ثبوت درجة الحرارة}$$

حيث V يساوى حجم الغاز . وحيث P يساوى الضغط الواقع عليه .

أى أن :

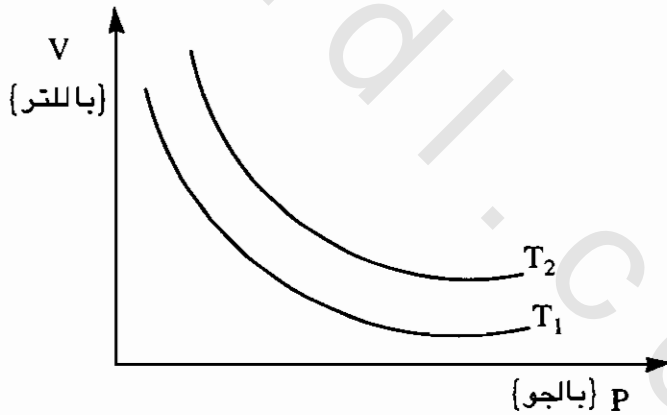
$$PV = P_1V_1 = P_2V_2 = K \dots\dots\dots (2)$$

وبعبارة أخرى : (عند ثبوت درجة الحرارة يكون حاصل ضرب حجم مقدار معين من غاز في ضغطه يساوي مقدارا ثابتا) .

يمكن توضيح ذلك إذا تصورنا أن لدينا كمية معينة من غاز عند درجة حرارة معينة قد تعرضت لتغيرات في الضغط والحجم كما يلي في الجدول الآتي :

٤٠	٢٠	١٠	٥	٢	V (بالتر)
٢	٤	٨	١٦	٤٠	P (بالجو)
٨٠	٨٠	٨٠	٨٠	٨٠	PV (لتر جو)

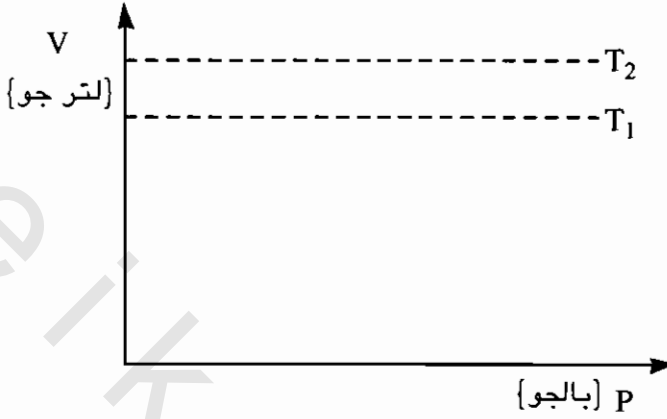
ويمكن التعبير عن قانون بويل بيانيا كما يتضح من الشكل (١) حيث يمثل تغير ضغط الغاز مع تغير حجمه عند درجة حرارة ثابتة وتعرف مثل هذه المنحنيات بالآيزوثرمالية .



شكل (١) العلاقة بين الحجم والضغط

ومن ناحية أخرى إذا رسمت العلاقة بين حاصل ضرب الضغط والحجم مع الضغط p فإنه

حسب قانون بويل نحصل على خط مستقيم مواز لمحور الضغط كما يتضح من شكل (٢) ويعرف الغاز الذي يتبع قانون بويل بدقة بالغاز المثالي . كما أن الغاز الذي يحيد عن هذا الخط المستقيم أى لا يتبع بدقة قانون بويل يسمى الغاز الحقيقي كما يلي :



شكل (٢) العلاقة بين PV والضغط

قانون شارل ، Charles's Law

يبين أن العلاقة بين حجم الغاز ودرجة حرارته المطلقة عند ثبوت الضغط وينص على أن :

(عند ضغط ثابت يتناسب حجم الغاز مع درجة حرارته المطلقة تناسباً طردياً) .

أى أن : $V \propto T$ عند ثبوت الضغط .

$V = KT$ حيث K مقدار ثابت .

ويمكن وضع هذا القانون على صورة أخرى وهى :

(يتمدد حجم الغاز بالحرارة وينكمش بالبرودة بمقدار ثابت يعادل $1/273$ من حجم الغاز

عند رفع أو خفض درجة حرارته بمقدار درجة واحدة مئوية وبفرض ثبوت الضغط) .

فلو فرضنا أن لدينا عينة من غاز ما حجمها 273 مل وارتفاع درجة الحرارة من صفر°م إلى

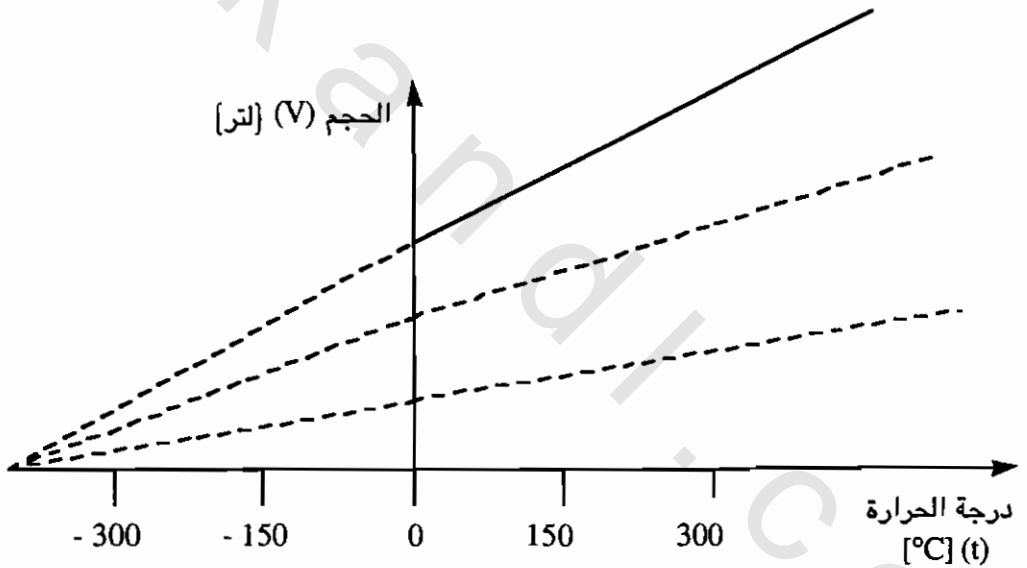
أم عند ضغط ثابت . فإن حجم العينة يتمدد فيصبح 274 مل . أي نجد أن الزيادة في الحجم ١ مل من أجل درجة مئوية واحدة ، ويكون معدل الزيادة $1/273$ من الحجم الأصلي . وبالعكس يتناقص حجم الغاز $1/273$ من حجمه الأصلي إذا إنخفضت درجة حرارته واحدة مئوية .

وبذلك يمكن صياغة القانون رياضيا كما يلي :

$$V = V_0 (1 + t/273) \dots\dots\dots (3)$$

حيث V حجم الغاز عند درجة الصفر المئوي . V_0 حجم الغاز نفسه عند درجة حرارة t .

يوضح الشكل (٢) العلاقة بين حجم الغاز ودرجة حرارته عند ثبوت الضغط .



شكل (٢) تغير حجم الغاز بتغير درجة الحرارة عند ضغط ثابت وكتلة ثابتة

ومن المعروف أن كل الغازات تتكثف إلى سوائل عند درجة حرارة كافية لذلك بحيث تكون قبل أن تصل إلى هذه الدرجة ، ودرجة الحرارة - 273 م° لها دلالة نظرية حيث إنها تمثل

الدرجة التي تتوقف عندها كافة الحركات الجزيئية ، ولا توجد درجة أقل منها ولذلك فإنها تعرف بالصفر المطلق ، فالمقياس المطلق للحرارة يقسم إلى درجات متساوية لدرجات المقياس المئوي ، غير أن صفر المقياس يبدأ عند $- 273^{\circ} \text{C}$. وعلى ذلك فيمكن تحويل درجات الحرارة المئوية t إلى درجات الحرارة المطلقة T بإضافة 273 إليها كما يلي:

$$T = t + 273$$

ويسمى هذا المقياس الجديد بدرجات الحرارة المطلقة أو (كلفن) ويرمز لها K .

وبالتعويض عن T بالمقدار $T = 273$ في المعادلة (٣) نحصل على :

$$V = V_0 (1 + (T - 273) / 273)$$

$$\dots V = V_0 / 273.T \dots\dots\dots (4)$$

$$\dots V = C.T \dots\dots\dots (5)$$

عتمد قيمة الثابت C على طبيعة الغاز ، كتلته وضغطه .

$$\dots V / T = C$$

ومنها يمكن كتابة قانون شارل بطريقة مبسطة :

$$\dots V_1 / T_1 = V_2 / T_2 \dots\dots\dots (6)$$

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

وهذا يعنى أن حجم كتلة معينة من غاز يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة عند ثبوت

الضغط .

٢- قانون الضغط : Pressure Law

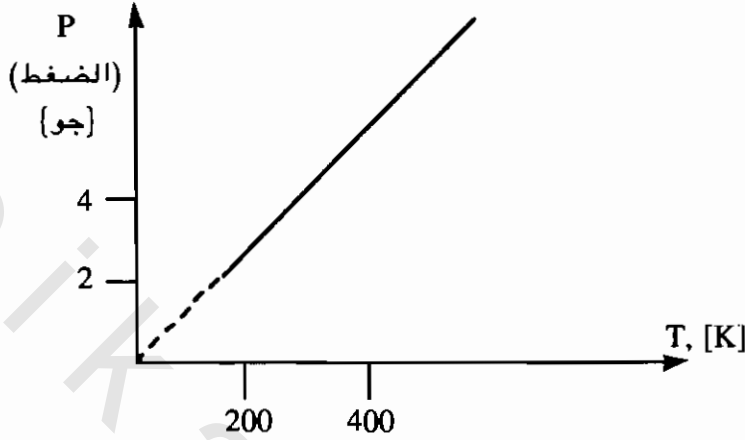
يبين العلاقة بين ضغط الغاز ودرجة حرارته المطلقة عند ثبوت الحجم وينص على أن : (عند

ثبوت الحجم يتناسب ضغط الغاز تناسباً طردياً مع درجة حرارته المطلقة) .

أى أن : $P \propto T$ عند ثبوت الحجم

$P = KT$ عند ثبوت الحجم

وبرسم العلاقة بين P, T عند ثبوت الحجم نحصل على الشكل (٤) التالى :



شكل (٤) العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة المطلقة

ويمكن التعبير عن قانون الضغط بالصيغة الآتية :

(يزداد ضغط الغاز أو يقل $1/273$ من ضغطه فى درجة الصفر إذا زادت أو قلت درجة الحرارة درجة واحدة مئوية عند ثبوت الحجم .

أى : $P_1 = KT_1$

$$P_2 = KT_2$$

$$\therefore P_1 / T_1 = P_2 / T_2$$

٤ - قانون أفوجادرو ، Avogadro's Law

ينص على أن : (الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة المقاسة تحت نفس الظروف من الضغط ، ودرجة الحرارة . تحتوى على نفس العدد من الجزيئات) .

ومن ناحية أخرى فإن الوزن الجزيئي الجرامى لأى غاز عند ضغط جوى يعادل ١ جو وعند درجة الصفر المئوى يشغل حجما ثابتا قدره 22.4 لترا . فمثلا الوزن الجزيئى الجرامى للأكسجين يساوى 32 جم . وهذه الكمية من غاز الأكسجين تشغل 22.4 لترا .

كذلك الوزن الجزيئى الجرامى الثانى أكسيد الكربون 44 جم فهذه الكمية من غاز ثانى أكيد الكربون تشغل 22.4 لترا . وذلك عند درجة الصفر وعند ضغط جوى يعادل 1 جو أو 760 مم زئبق .

وقد أمكن تعيين عدد الجزيئات فى الجزيء الجرامى . ووجد أن هذا العدد يساوى 6.02×10^{23} جزيئا لكل جزيء جرامى . ويعرف بعدد أفوجادرو أو ثابت أفوجادرو N_A .

معادلة الحالة الغازية :

هذه المعادلة هى فى الواقع إدماج لقانون بويل وشارل لكتلة معينة من غاز معين كما يلى :

نفرض أن حجم الغاز الأسمى هو V_1 عند الضغط P_1 ، درجة الحرارة المطلقة T_1 . فإذا تغير الضغط إلى P_2 عند درجة الحرارة T_1 . فإن الحجم يتغير إلى V_2 وطبقا لقانون بويل فإن :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$\therefore V_2 = P_1 V_1 / P_2 \dots\dots\dots (1)$$

وإذا ثبت الضغط عند P_2 وتغيرت درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 فإن الحجم يتغير من V_1 إلى V_2 وطبقا لقانون شارل فإن :

$$V_1 / T_1 = V_2 / T_2$$

$$\therefore V_1 = V_2 T_1 / T_2 \dots\dots\dots (2)$$

بمساواة كلا من المعادلتين (١) ، (٢) ينتج أن :

$$P_1V_1 / T_1 = P_2V_2 / T_2$$

وبصورة عامة يمكن كتابة المعادلة السابقة لكتلة معينة من غاز كما يلي :

$$PV / T = K \text{ أو } PV / T = KT \dots\dots\dots (3)$$

حيث K مقدار ثابت يعتمد على كتلة معينة من الغاز وعلى طبيعته ، وتفيد هذه المعادلة فى تعديل حجم الغاز تحت ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة إلى الحجم فى معدل الضغط ودرجة الحرارة .

وإذا إستعمل الوزن الجزيئى الجرامى من الغاز المثالى وهو 1 مول الذى يشمل على عدد أفوجاردو من الجزيئات فإن الثابت فى المعادلة (٣) يصبح له معنى خاص ، ويعرف بالثابت الجزيئى للغاز ، أو الثابت العام للغازات أى كالاتى :

$$PV = RT \dots\dots\dots (4)$$

وهو لا يعتمد على طبيعة الغاز ، ولكن يعتمد على وحدات الغاز فقط وإذا كان لدينا n مول من الغاز المثالى فإن :

$$PV = n RT \dots\dots\dots (5)$$

ويمكن إستخدام هذه العلاقة فى تعيين الوزن الجزيئى لغاز يسلك سلوكا مثاليا إذا علمت كثافته (d) وضغطه (p) عند درجة حرارة معينة (T) . فإذا كانت كتلة الغاز g جرام ، ووزنه الجزيئى M جم فإن : وبالتعويض فى العلاقة (٥) نجد أن :

$$n = g / M$$

$$PV = g / M (RT)$$

$$M = g / V. (RT / P)$$

$$\therefore M = d. RT / P$$

المعادلة العامة للغازات ، General gases equation

من قانون بويل يمكن الحصول على أن :

$$V \propto 1 / P \quad \text{عند ثبوت درجة الحرارة}$$

$$V \propto T \quad \text{ومن قانون شارل تبين أن :}$$

ويجمع المعادلتين السابقتين في معادلة واحدة يتضح أن :

$$V \propto T / P$$

$$V = RT / P$$

أو

$$\therefore PV = RT$$

وإذا كان n مول من الغاز فتصبح المعادلة السابقة :

$$PV = nRT$$

وهذه هي المعادلة العامة للغازات وهي تربط بين حجم الغاز وضغطه ودرجة حرارته المطلقة حيث V حجم الغاز ، P ضغطه ، T درجة حرارته المطلقة و R هو الثابت العام للغازات .

حساب قيمة الثابت العام للغازات ، Determination of Gas Constant

تختلف القيمة العددية للثابت العام للغازات R تبعاً لنوع الوحدات التي يعبر بها عن الضغط والحجم .

ومن المعادلة العامة للغازات .

$$R = PV / nT$$

وبالنسبة لواحد جزيء جرامى من الغاز فإن :

$$R = PV / T$$

وحيث أنه من المعروف أن واحد جرام جزيء يشغل حجما قدره 22,4 لترا عند معدل الضغط ودرجة الحرارة .

$$\therefore R = 1.273 \text{ K مول} / \text{ لتر } 1.22,4 \text{ جو}$$

$$R = 0.082 \text{ K مول} / \text{ جول} \cdot \text{ لتر}$$

أى أنه يجب ملاحظة أن الثابت العام للغازات له وحدات الطاقة بقوته على درجات الحرارة ، وذلك لأن PV هو نوع من الطاقة فهو عبارة عن :

حاصل ضرب القوة على مسافة سطح الإناء الحاوى للغاز مثلا المؤثرة فى المسافة (طول الإناء) . ويمكن تحويل وحدات الضغط إلى دايين / سم² بضرب الضغط الجوى (76 سم زئبق × كثافة الزئبق 13.6 × عجلة الجاذبية الأرضية 980 دايين / ثانية .

وإذا عوضنا بهذه الثيم ف معادلة الثابت العام نجد :

$$R = 76.13,6 \cdot 980 \cdot 22400 / 1. = \text{درجة مطلقة} \cdot \text{جم} / \text{داين سم}^2 / \text{جم} \cdot \text{سم} / \text{درجة مطلقة} = 8.22 \text{ جول} / \text{مول درجة مطلقة} =$$

وحيث أن الكالورى وحدة الطاقة الحرارية وتساوى 4,18 جول ينتج أن :

$$R = 8,32 / 4,18 = 1,987 \text{ مول} / \text{درجة} / \text{كالورى}$$

$$\text{مول} / \text{درجة كالورى} = 2 \text{ أى تقريبا}$$

قانون دالتون للضغوط الجزئية ، Dalton's Law of partial pressures

إذا كان لدينا خليط من عدة غازات ، فإن قوانين الغازات السابقة المستخدمة في حالة غاز واحد يمكن أن تستخدم في هذه الحالة بشرط أنها لا تتفاعل مع بعضها . وأول من وضع العلاقة بين الضغط الكلى لخليط من عدة غازات والضغط الناشئ من كل غاز على حده هو دالتون . وينص قانون دالتون على :

« عند درجة حرارة ثابتة يكون الضغط الكلى الناشئ عن خلط غازات مختلفة يساوى مجموع الضغوط الجزئية لهذه الغازات » .

ويعرف الضغط الجزئى لغاز ما فى مخلوط بأنه الضغط الذى يحدثه هذا الغاز إذا ما شغل وحده كل الإناء الحاوى للمخلوط . ويمكن التعبير عن قانون دالتون رياضيا كالاتى :

$$P = P_1 + P_2 + P_3$$

حيث P تساوى الضغط الكلى . و P_1, P_2, P_3 تمثل الضغوط الجزئية لثلاث غازات مختلفة . ويمكن إثبات ذلك كما يلى :

نفرض أن لدينا مخلوط من ثلاث غازات فى إناء حجمه V وكان عدد الجرامات الجزئية من كل غاز هو n_1, n_2, n_3 على الترتيب .

وبفرض أن ضغط كل غاز على حده عندما يشغل نفس الحجم هو P_1, P_2, P_3 عند نفس درجة الحرارة فإنه يمكن تطبيق المعادلة العامة للغازات لكل غاز على حده كالاتى :

$$P_1 = n_1 RT / V \dots\dots\dots (1)$$

$$P_2 = n_2 RT / V \dots\dots\dots (2)$$

$$P_3 = n_3 RT / V \dots\dots\dots (3)$$

$$P = P_1 + P_2 + P_3 \text{ (الكلية) } \therefore$$

$$P = n_1 RT / V + n_2 RT / V + n_3 RT / V \text{ (الكلية) } \therefore \dots\dots\dots (4)$$

$$P = RT / V (n_1 + n_2 + n_3) \text{ (الكلية) } \therefore \dots\dots\dots (5)$$

بقسمة المعادلة (1) على المعادلة (5) ينتج :

$$P_1 / P = n_1 / (n_1 + n_2 + n_3) \dots\dots\dots (6)$$

ويعرف المقدار $n_1 / n_1 + n_2 + n_3$ بالكسر المولى للغاز لأول . ويمكن أن يرمز له بالرمز X

على ذلك فالمعادلة (6) تؤول إلى :

$$P_1 = X P \text{ (الكلية) } \dots\dots\dots (7)$$

$$P_2 = X P \text{ (الكلية) } \dots\dots\dots (8)$$

$$P_3 = X P \text{ (الكلية) } \dots\dots\dots (9)$$

أى أن الضغط الجزئى لأى غاز = الكسر المولى للغاز مضروباً فى الضغط الكلى الخليط .

ويجب الإشارة هنا إلى أن الكسر المولى للغاز يعتبر من الوحدات التى يعبر بها عن تركيز

غاز ما فى مخلوط من عدة غازات وذلك لأن :

$$X_1 + X_2 + X_3 = 1 \dots\dots\dots (10)$$

قانون جراهام لانتشار الغازات ، Graham's Law of diffusion

من المعلوم أن الغازات لها قابلية الانتشار بسرعة كبيرة تملأ الحيز الذى تحل به . ومن المعلوم أيضاً أن الغازات لا تنتشر كلها بنفس السرعة حيث أن الغازات الخفيفة تنتشر أسرع من الغازات الثقيلة تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة . ولقد أوضح جراهام أن سرعة إنتشار الغازات تتناسب تناسبا عكسيا مع الجذر التربيعى لكثافة الغاز عند ثبوت درجة الحرارة والضغط وينص قانون جراهام على أن :

«تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة تناسب سرعة انتشار الغازات تناسباً عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافتها» .

أى أن $C_1 \propto 1/\sqrt{d_1}$ سرعة انتشار الغاز الأول .

$C_2 \propto 1/\sqrt{d_2}$ سرعة إنتشار الغاز الثانى .

أى أن $C_1 / C_2 = \sqrt{d_2 / d_1}$

وتستخدم ظاهرة إنتشار الغازات أحيانا فى فصل مخاليط الغازات التى تختلف فى كثافتها ، وحيث أن كثافة الغاز تتناسب مع وزنه الجزيئى M .

فإن : $C_1 / C_2 = \sqrt{M_2 / M_1}$

حيث M_1, M_2 تمثلان الوزن الجزيئى لكل من الغازين ، وجدير بالذكر أن سرعة انتشار الغازات هذه هى السرعة النسبية وليست السرعة المطلقة .

وحيث أن الزمن اللازم للإنتشار يتناسب عكسياً مع سرعة انتشار الغاز بمعنى أن الغاز ذى الزمن الكبير تكون له سرعة انتشار صغيرة . وعلى ذلك يمكن كتابة قانون جراهام كما يلى :

$$C_1 / C_2 = \sqrt{d_2 / d_1} = \sqrt{M_2 / M_1} = t_2 / t_1$$

حيث t_1, t_2 يمثلان الزمن اللازم لانتشار حجم معين منهما وليكن V . ويتضح من ذلك أنه يمكن استخدام هذا القانون فى تعيين الوزن الجزيئى لغاز ما وذلك باستخدام غاز آخر وزنه الجزيئى معلوم .

النظرية الحركية للغازات ، Kinetic Theory of gases

وضعت هذه النظرية لتفسير الخواص الطبيعية للغازات المثالية تفسيراً كميًا ، وفيما يلي الفروض الأساسية للنظرية :

- ١ - يتكون الغاز من عدد كبير من جسيمات غاية في الصغر وتسمى الجزيئات .
- ٢ - جزيئات الغاز كروية الشكل ، وتامة المرونة أى أنها لا تفقد شيئاً من طاقة حركتها عند اصطدامها ببعضها أو بجدران الإناء الحاوى لها .
- ٣ - هذه الجزيئات فى حركة مستمرة فى جميع الإتجاهات فى خطوط مستقيمة وتتحرك الجزيئات حركة عشوائية .
- ٤ - لا يوجد بين جزيئات الغاز المثالى قوى التجاذب أى أن قوة التجاذب بين الجزيئات صغيرة جدا ويمكن إهمالها .
- ٥ - تحت الضغوط العادية فإن حجم الجزيئات نفسها يمكن إهماله إذا ما قورن بالحجم الذى يشغله الغاز .
- ٦ - تتناسب متوسط طاقة حركة الجزيء التى تمثل بالمقدار $\frac{1}{2} \text{ cm}^2$ تناسباً طردياً مع درجة حرارته المطلقة .

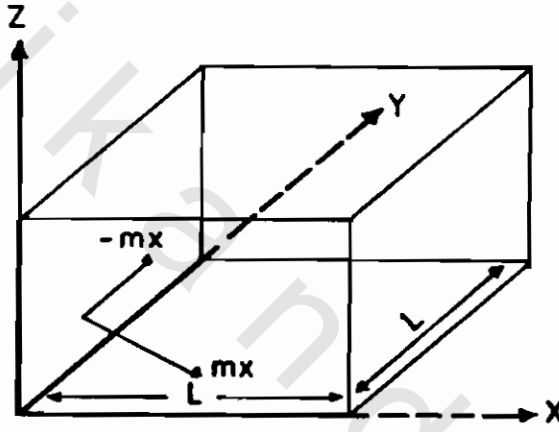
المعادلة الحركية للغازات ، Kinetic equation of Gases

المعادلة الحركية للغازات توضح العلاقة بين حجم الغاز وضغطه وطاقته الحركية وإثبات وإستنتاج هذه المعادلة : لنفرض أن عدد من الجزيئات (n) وجد داخل إناء مكعب الشكل طول كل ضلع من أضلاعه (L سم) وأن كتلة الجزيء (m جم) . وأن الجذر التربيعى لمتوسط مربع السرعة هو (C سم / ثانية) . فإذا أخذنا فى الإعتبار جزيئاً واحداً سرعته C حيث :

$$C_1^2 = X^2 + Y^2 + Z^2$$

حيث Z, Y, X هي مركبات السرعة C_1 بعد تحليلها كما في شكل (5) ويتضح من الشكل أن كلا من هذه المركبات موازيا لأحد أوجه المكعب الذى يحتوى الغاز . ولنأخذ فى الاعتبار مركبة حركة الجزيء فى أحد الإتجاهات ولتكن X ، ففي هذه الحالة يتحرك الجزيء حتى يصطدم بأحد جدران الإناء ، فيكون عدد الصدمات فى الثانية على سطح المكعب هي : X / L ولا تتغير السرعة بعد التصادم وإنما ينعكس اتجاهها . ويكون التغير فى كمية الحركة الناشئة من التغير فى إتجاه الحركة هو :

$$- mx (- mx) = 2 mx$$



شكل (5) نظرية الحركة للغازات

وحيث أن الجزيء يقطع مسافة تساوى X سم فى الثانية فإنه يصطدم جدار الإناء مرة كلما اقطع مسافة طولها L سم فإن سرعته X / L من المرات فى الثانية ، وبذلك يكون التغير فى كمية الحركة فى الثانية هو : $2 m x^2 / L$.

وبالمثل فالتغير فى كمية الحركة فى الثانية الناشئة من التغيرات فى اتجاه الحركة Z, Y يكون $2m Z^2 / L, 2m Y^2 / L$ على الترتيب ويكون التغير الكلى فى كمية الحركة فى الثانية الواحدة ، الناتج عن تصادم الجزيء بجدران المكعب هو :

$$2m / L (X^2 + Y^2 + Z^2) = 2m C_1^2 / L$$

وحيث أن القوة المؤثرة على سطح ما نتيجة لصدم جسم له تساوى معدل التغير فى كمية الحركة فإن القوة المؤثرة على جدران المكعب نتيجة الجزىء الصادم هى :

$$2m C_1^2 / L$$

وتكون القوة الكلية الناشئة عن n من الجزيئات هى :

$$2m / L (C_1^2 + C_2^2 + \dots + C_n^2)$$

حيث C الجذر التربيعى لمتوسط مربع السرعة . حيث أن التصادمات بين الجزيئات لا تغير من القيمة الكلية لكمية الحركة . فلا داعى لأن تؤخذ فى الإعتبار ويمكن النظر إلى كل جزىء كما لو كان مستقلا عن الجزيئات الأخرى .

ويعرف الضغط على أنه القوة على وحدة المساحات ، وحيث أن مساحة أوجه المكعب الستة تساوى $6 L^2$ فيكون الضغط :

$$P = 2n m c^2 / L \times 1 / 6 L^2 = 2n m c^2 / 6L^3$$

وبما أن L^3 وحجم المكعب V فإن الضغط يساوى :

$$P = 1 / 3 n m c^2 / V$$

$$P V = 1 / 2 n m c^2$$

وهذه هى المعادلة العامة للغازات .

الطاقة الحركية للغاز:

من المعروف أن طاقة الحركة لجسم يتحرك تساوى :

$$E_K = 1/2 n m C^2$$

$$P V = 1/3 n m C^2$$

فبضرب كل من الطرفين للمعادلة السابقة فى $3/2$ ينتج أن :

$$3/2 PV = 3/2 \times 1/3 n m C^2$$

$$3/2 PV = 1/2 n m$$

أى أن :

$$C^2 = E_K$$

وحيث أن : $PV = RT$ للجزيء الجرامى .

$$\therefore E_K = 3/2 RT$$

أى أن طاقة الحركة للغاز تتناسب طرديا مع درجة الحرارة المطلقة ، ومن المعلوم أنه عند نفس درجة الحرارة تكون طاقة الحركة لغازين مختلفين فى الكثافة نفس الطاقة . فالغاز ذو الكثافة الأكبر (m كبيرة) تكون مسرعة C_1 صغيرة والغاز ذو الكفاءة الأصغر (m صغيرة) تكون سرعة جزيئاته C كبيرة بحيث أن:

$$1/2 m_1 C_1^2 = 1/2 m_2 C_2^2$$

استنتاج قوانين الغازات من المعادلة الحركية للغازات ،

Derivation of Gases Laws from the Kinetic equation

١ - قانون بويل :

$$PV = 1/3 n m C^2$$

فإنه عند ثبوت درجة الحرارة تكون سرعة الجزيئات ثابتة ، وبما أن كتلة الجزيء m ، وكذلك عدد الجزيئات n فى كل منهما فإن الطرف الأيسر فى المعادلة يصبح قيمة ثابتة .

أى أن ثابت $PV =$ وتتل هذه العلاقة قانون بويل .

٢ - قانون شارل :

$$PV = 1/3 n m C^2$$

بما أن

$$= 2/3 (1/2 n m C^2)$$

$$\therefore PV = 2/3 E_K$$

$$E_K \propto T$$

وحيث أن

أى أن الطاقة الحركية تتناسب مع درجة الحرارة المطلقة .

$$\therefore PV \propto T$$

فإذا كان الضغط P ثابتا فإن الحجم V يتناسب طرديا مع درجة الحرارة المطلقة T أى أن
(عند ثبوت الضغط) .

وهو ما يعبر عنه بقانون شارل .

$$\therefore V \propto T$$

٢ - قانون أفوجادرو ،

إذا كان لدينا حجمان متساويان من غازين A, B تحت نفس ظروف الضغط ودرجة الحرارة
وكان عدد جزيئات كل منهما n_1, n_2 على الترتيب ، وأن كتلة الجزيء فى كل منهما m_1, m_2
فإنه :

$$PV = 1/3 n_1 m_1 C_1^2 = 1/3 n_2 m_2 C_2^2$$

وبما أن درجة الحرارة الثابتة فإن متوسط طاقة الحركة للجزيء الواحد تكون واحدة للغازين
أى أن :

$$1/2 m_1 C_1^2 = 1/2 m_2 C_2^2$$

$$n_1 = n_2 \text{ وبالتالي ينتج أن}$$

أى أن الحجم المتساوية من الغازات المختلفة تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة
الحرارة تحتوى على نفس العدد من الجزيئات وهو ما يعبر عنه بقانون أفوجادرو .

قانون جراهام للإنتشار:

يمكن إستنتاج هذا القانون كالاتى :

$$PV = 1/3 n m C^2 \quad \text{بما أن :}$$

$$\therefore C = \sqrt{3 PV / n m}$$

وحيث أن $n m$ تمثل كتلة الغاز فإن كثافة الغاز هى :

$$d = n m / V$$

$$C = \sqrt{3 PV / n m} = \sqrt{3P / d} = \sqrt{3RT / M} \quad \text{إذن}$$

حيث M تمثل الوزن الجزيئى لهذا الغاز أى أن :

$$C \propto \frac{1}{\sqrt{d}} \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$$

وهو ما يعبر عنه بقانون جراهام للإنتشار .

٥ - قانون دالتون للضغوط الجزئية :

إذا وضعنا غازين (A, B) أو أكثر على حده فى إناء حجمه V فإن الضغط الذى يحدثه كل غاز ليكون كالاتى :

$$P_A = n_A m_A C_A^2 / 3V \quad \text{بالنسبة للغاز A}$$

$$P_B = n_B m_B C_B^2 / 3V \quad \text{بالنسبة للغاز B}$$

فإذا وضعنا الغازين فى نفس الحجم V فإن الضغط الكلى P طبقا لنظرية الحركة يكون :

$$P = n_A m_A C_A^2 / 3V + n_B m_B C_B^2 / 3V$$

$$P = P_A + P_B \quad \text{أى أن :}$$

وهذا ما يعبر عنه بقانون دالتون للضغوط الجزئية .

٦ - حساب سرعة الجزيئات :

من نظرية الحركة : $PV = \frac{1}{3} n m C^2$

فإذا كان لدينا 1 جم جزيء من غاز أصبح الوزن الجزيئي $n m = M$

$$\therefore PV = \frac{1}{3} MC^2$$

$$C^2 = 3PV / M \quad \therefore C = \sqrt{3PV / M}$$

$$PV = RT$$

وحيث أن

$$\therefore C = \sqrt{3RT / M}$$

وتسمى C بالجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعات . وهي تقريبا تساوى السرعة المتوسطة للجزيئات .

الغاز المثالي ، Ideal Gas

هو الغاز الذى يتبع بدقة قوانين بويل وشارل فى جميع قيم ودرجات الحرارة والضغط ، أى أنه الغاز الذى يتبع دائما العلاقة $PV = RT$ وفى الحقيقة فإنه لا يوجد مثل هذا الغاز المثالى . وتقترب الغازات المثالية كلما بعدت درجة حرارتها عن درجة غليان الغاز وبذلك فإن أكثر الغازات مثالية عند درجة حرارة الغرفة مثل النيتروجين والهيدروجين التى لها درجة غليان منخفضة جدا .

الحيود عن قوانين الغازات ، Deviation from Gases Laws

إتضح مما سبق أن الغاز المثالى هو الذى يتبع قانون بويل أى أنه إذا رسمت العلاقة بين

PV والضغط P فإننا نحصل على خط مستقيم مواز لمحور الضغط بينما الغاز الحقيقي لا يعطى مثل هذا الخط المستقيم بل يحد منه كما فى شكل (٦) . ويمكن تفسير هذا الحيد بأنه يعزى إلى سببين :



شكل (٦) : العلاقة بين PV والضغط P

أولاً ، وجود قوى تجاذب بين جزيئات الغازات الحقيقية .

ثانياً ، لجزيئات الغاز حجم فعلى . وأن أثر هذا الحجم يكون واضحاً تحت الضغوط العالية وقد سبق أن ذكرنا أنه طبقاً لنظرية الحركة لا يوجد أى تجاذب بين جزيئات الغاز ، وأن حجم هذه الجزيئات يمكن إهماله بالنسبة إلى الحجم الذى يشغله الغاز ، غير أن هذين الفرضين لا يكونان صحيحين إلا فى حالة الغازات المثالية فقط . وبالتالي فإنه لا بد من إيجاد معادلة يمكن تطبيقها على الغازات الحقيقية تحت أى ظرف من الضغط ودرجة الحرارة . وبالتالي فإن المعادلة $PV = nRT$ يلزم تعديلها لتعبر عن سلوك هذه الغازات بطريقة أقرب إلى الواقع فيشمل التعديل تأثير قوى التجاذب بين الجزيئات ، وكذلك حجم الجزيئات .

معادلة فان درفالز ، Van der Waals equation

تعتبر معادلة فان درفالز هي المعادلة التي تشمل على تصحيح العاملين المتسببين في حيود الغازات الحقيقية وذلك كما يلي :

(أ) تصحيح الضغط نتيجة لقوى التجاذب بين الجزيئات ،

أضف فان درفالز إلى الضغط الظاهري المقاس P ، مقدار ضغط P^* يساوي ما تناقص من الضغط الحقيقي بسبب قوى التجاذب بين الجزيئات . فالتجاذب يضعف بطبيعة الحال . من قوة حركة الجزيئات ، ويقل عددها هذا ويعرف P بالضغط الداخلي للغاز .

أي أن الضغط الحقيقي P_i يساوي مجموع الضغط الظاهري P وتصحيح الضغط P^* الناشء عن قوى التجاذب أي أن :

$$P_i = P + P^*$$

وتزداد قوى التجاذب هذه بزيادة عدد الجزيئات الجاذبة ، وحيث أن عدد الجزيئات التي سوف تصطدم في أي لحظة يتناسب أيضاً مع عدد الجزيئات الموجودة ، فإن قوى التجاذب تتناسب حينئذ مع مربع تركيز الغاز أي أن :

$$P^* \propto 1/V^2$$

$$\therefore P^* \propto a/V^2$$

حيث (a) تعبر عن معامل التجاذب ويتوقف على الغاز . وعلى ذلك يعدل الضغط الظاهري إلى $(P + a/V^2)$ بدلا من P أي :

$$P_i = P + a/V^2$$

(ب) تصحيح الحجم نتيجة لحجم الجزيئات :

إن إحدى نتائج النظرية الحركية هي إفتراض وجود قطر التصادم الذى يمثل أصغر مسافة يمكن لجزيئين أن يوجد عليها . وهذا يدل على أن الجزيء له حجم فعال كبير . وعند أخذ حجم جزيئات الغاز نفسها فى الإعتبار . يجب أن يقل الحجم الكلى للغاز بكمية ثابتة هي (b) وبدلا من المقدار V . نعبر عن الحجم الذى يشغله بالمقدار (V-b) . وفى الحقيقة فإن (b) لا تعنى الحجم الفعلى لجزيئات الغاز ، ولكن تبين نظريا أن (b) تساوى تقريبا أربع مرات الحجم . الفعلى للجزيئات ويمكن أن تسمى بالحجم الإهتزازى أو الحجم الفعلى لجسيمات الغاز وهى تتغير بتغير درجات الحرارة والضغط .

مما سبق إتضح أن الحجم أصبح (V - b) بدلا من (V) وأن الضغط أصبح $(P + a/V^2)$ بدلا من P .

وبالجمع بين تصحيح الضغط والحجم فإن معادلة الغاز المثالى :

$$PV = nRT$$

$$(P + a/V^2) (V-b) = nRT$$

تصبح كما يلى :

وتسمى هذه معادلة فاندرفالز وهى تمثل أو تعبر عن سلوك الغازات الحقيقية بصورة أقرب إلى الواقع من المعادلة العامة للغاز المثالى فعند الضغوط المرتفعة نجد (a / v^2) صغيرة جدا بالنسبة إلى P ، وبالتالي لا يمكن إهمالها أى أن :

$$P (V - b) = RT$$

$$PV = RT + Pb$$

أما عند الضغوط المنخفضة تكون قيمة b صغيرة جدا بالنسبة إلى V وبالتالي يمكن إهمالها أى أن :

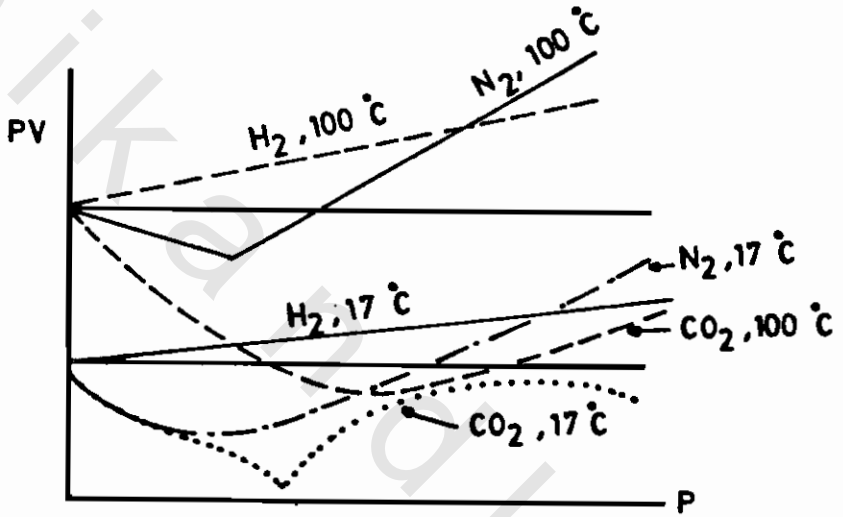
$$(P + a / V^2) V = RT$$

$$\therefore PV = RT - a / V^2$$

ولكن عند الضغوط المنخفضة جدا ، أو عندما يصبح الحجم V كبير جدا فإن كلا من $b, a/V^2$ يمكن إهمالها بالمقارنة لكل من P, V وتصبح معادلة فاندرفالز كما يلي :

$$PV = RT$$

وتحت هذه الظروف فإن جميع الغازات الحقيقية تتبع المعادلة العامة للغازات المثالية .
ويتضح لنا من شكل (V) كيفية حيود الغازات الحقيقية عن الغاز المثالي .



شكل (V) نتائج لورد رايلي لتوضيح الحيود في مختلف الظروف

أمثلة محلولة

مثال (١)

إذا كان حجم وضغط كمية معينة من غاز ما عند درجة حرارة معينة هما 3 لتر ، 200 مم زئبق على التوالي . إحسب ضغط الغاز إذا انقص حجمه إلى 2,8 لتر عند نفس درجة الحرارة

الحل

عند ثبوت درجة الحرارة ، فإنه طبقا لقانون بويل

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \text{ثابت}$$

وبالتعويض في هذه المعادلة نحصل على :

$$3 \times 700 = P_2 \times 2.8$$

$$\therefore P_2 = 750 \text{ mm Hg}$$

مثال (٢) :

كمية معينة من غاز حجمها 600 سم^٣ عند درجة حرارة 22°م إحسب حجم الغاز عند درجة حرارة 57°م بفرض ثبوت الضغط .

الحل

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \text{ثابت}$$

وبالتعويض في هذه المعادلة نحصل على :

$$\frac{600}{(27 + 273)} = \frac{V_2}{(57 + 273)}$$

$$V_2 = \frac{600 \times 330}{300} = 660 \text{ ml.}$$

مثال (٣) :

كمية معينة من غاز حجمها 125 سم^٣ وضغطها 795 مم زئبق عند درجة حرارة 25° م .
إحسب حجم الغاز عند درجة حرارة صفر م^٠ وضغط ٧٦٠ مم زئبق أى عند معدل الضغط ودرجة الحرارة

الحل

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

$$\frac{152 \times 745}{(25 + 273)} = \frac{V_2 \times 760}{(0 + 273)}$$

$$V_2 = 136.5 \text{ ml}$$

مثال (٤) :

إذا كان ضغط كمية معينة من غاز الأكسجين داخل إسطوانة معدنية يساوى 90 جو عند درجة حرارة 15° م ، إحسب درجة الحرارة التى يمكن أن يصبح عندها الضغط تساوى 100 جو .

الحل

عند ثبوت حجم كمية معينة من غاز فإنه حسب قانون جاى لوساك فإن :

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \text{ثابت}$$

$$\frac{90}{(15 + 273)} = \frac{100}{T_2}$$

$$T_2 = 320 \text{ K} = 47^\circ\text{C}$$

مثال (5) :

تم خلط 2 لتر من غاز الأوكسجين مع 4 لتر من غاز ثاني أكسيد الكبريت في إناء حجمه 6 لتر عند درجة حرارة ما . فإذا كان أولا : الضغط الجزئي لكل منهما في المخلوط . ثانيا : الضغط الكلي للمخلوط .

الحل

عند خلط الغازين يتضح أن حجم الأوكسجين قد زاد من 2 لتر إلى 6 لتر وزاد حجم ثاني أكسيد الكبريت من 4 لتر إلى 6 لتر لأن كل غاز يشغل حجم الإناء بالكامل ولذا فإن ضغط كل منهما يجب أن يقل تبعا لقانون بويل أى :

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$2 \times 750 = 6 \times PO_2$$

$$\therefore PO_2 = 250 \text{ mm Hg}$$

أولا : الضغط الجزئي للأوكسجين :

والضغط الجزئي لثاني أكسيد الكبريت

$$4 \times 750 = 6 \times P_{S}O_2$$

$$P_{S}O_2 = 500 \text{ mm Hg}$$

وحيث أن الضغط الكلي للمخلوط = مجموع الضغوط الجزئية لمكوناته

$$P_{\text{الكلي}} = PO_2 + P_{S}O_2 = 750 \text{ mmHg}$$

مثال (٦) :

3 لتر من غاز CO₂ و 4 لتر من غاز O₂ و 6 لتر بين N₂ خلطت معاً في إناء حجمه 10 لتر .
 فإذا كانت ضغوط هذه الغازات قبل الخلط هي 720 مم زئبق و 810 مم زئبق و 680 مم
 زئبق على التوالي . فأحسب أولاً الضغوط الجزئية لكل منها في المخلوط ثانياً : الضغط الكلي
 للمخلوط .

الحل

$$P_1V_1 = P_2V_2 = \text{ثابت}$$

الضغط الجزئي لغاز CO₂

$$P_{CO_2} = \frac{3 \times 720}{10} = 216 \text{ mm Hg}$$

الضغط الجزئي لغاز O₂

$$P_{O_2} = \frac{4 \times 810}{10} = 324 \text{ mm Hg}$$

الضغط الجزئي لغاز N₂

$$P_{N_2} = \frac{6 \times 680}{10} = 408 \text{ mm Hg}$$

الضغط الكلي يساوي مجموع الضغوط الجزئية

$$\begin{aligned} P_{\text{الكلي}} &= P_{CO_2} + P_{O_2} + P_{N_2} \\ &= 216 + 342 + 408 = 948 \text{ mm Hg} \end{aligned}$$

مثال (٧) :

إذا كانت كتلة ٣٨٠ سم^٣ من غاز ما عند درجة حرارة 27°م وعند ضغط 800 مم زئبق تساوي 0.455 جم . إحسب الوزن الجزيئي لهذا الغاز .

الحل

باستخدام المعادلة العامة للغازات يمكن حساب حجم الغاز عند معدل الضغط ودرجة الحرارة .

$$\frac{380 \times 800}{(27 + 273)} = \frac{V \times 760}{273}$$

$$V = \frac{273 \times 380 \times 800}{300 \times 760} = 364 \text{ أو } 0.364 \text{ litre}$$

وحيث أن كتلة 0.364 لتر من الغاز هي 0.455 جم . فإنه يمكن حساب الوزن الجزيئي للغاز الذي يشغل 22.4 لتر عند معدل الضغط ودرجة الحرارة باستخدام المعادلة :

$$\frac{0.364}{22.4} = \frac{0.455}{x}$$

$$\therefore X = 28 \text{ gm}$$

أى أن الوزن الجزيئي للغاز = 28 جم .

مثال (٨) :

إحسب عدد الجزيئات الجرامية من غاز الهيدروجين الموجود في 18 لتر عند ضغط 70 مم زئبق وعند درجة حرارة 27°م .

الحل

$$PV = nRT$$

بالتعويض فى المعادلة العامة للغازات

$$n = \frac{RV}{RT} = \frac{\left(\frac{700}{760}\right) \times 18}{0.0821 \times (273 + 27)} = 0.673$$

ويمكن حساب وزن غاز الهيدروجين بالجرام m من المعادلة :

$$m = n M = 0.673 \times 2 = 1.346 \text{ gm}$$

مثال (٩) :

عند معدل الضغط ودرجة الحرارة فإن كتلة اللتر من كل غازى الأوكسجين والهيدروجين تساوى 1.429 جم ، 00.0899 جم على الوالى . إحسب السرعة النسبية لانتشار الغازين .

الحل

بتطبيق قانون جراهام لإنتشار الغازات :

$$\frac{C_{O_2}}{C_{H_2}} = \sqrt{\frac{d_{O_2}}{d_{H_2}}} = \sqrt{\frac{1.429 \text{ g/L}}{0.0899 \text{ g/L}}} = 3.99$$

حيث أن ذرة الأوكسجين أثقل 16 مرة من ذرة الهيدروجين فإنه يتضح أن سرعة إنتشار تعادل حوالى $\frac{1}{4}$ سرعة إنتشار ذرة الهيدروجين .

مثال (١٠) :

إحسب الحجم الذى يشغل واحد جرام جزيئى من غاز الإيثلين عند درجة الصفر المئوى وضغط 10 جو :

(أ) باستخدام معادلة الغاز المثالي .

(ب) باستخدام معادلة فان درفال عندما يكون $a = 4.47$ $b = 0.0571$

الحل

$$PV = nRT$$

(أ) باستخدام معادلة الغاز المثالي

فإن $n = 1$ وهكذا فإن

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{0.082 \times 273}{10} = 0.0386 \text{ litre}$$

(ب) باستخدام معادلة فان درفال فإن :

$$\left(P + \frac{an}{V}\right)(V - nb) = nRT$$

$$\left(10 + \frac{4.47}{V}\right)(V - 0.0571) = 0.082 \times 273$$

ويإهمال قيمة المقدار $\frac{a}{V}$ لصغرة فإن :

$$V = \frac{0.082 \times 273}{10} = 0.0571 = 2.296 \text{ litre}$$

الأسئلة

- ١ - إشرح :
 - أ : قانون بويل
 - ب - قانون شارل
 - ج - قانون الضغط .
- ٢ - استنتج المعادلة العامة للغازات ؟
- ٣ - إشرح معنى الثابت العام للغازات ، وبين القيم العددية لهذا الثابت وكيفية الحصول عليها؟
- ٤ - أذكر قانون جرهام لإنتشار الغازات ، ثم وضع كيف يمكن إثباته عملياً ؟
- ٥ - بين بالتفصيل فروض النظرية الحركية للغازات ، ثم استنتج المعادلة العامة لطاقة الحركة للغازات .
- ٦ - باستخدام المعادلة العامة للغازات ، وضع كيف يمكن استنتاج :
 - أ - قانون بويل
 - ب - قانون شارل
 - ج - قانون جراهام للإنتشار
 - د - قانون أفوجاردو
- ٧ - «عند درجات الحرارة المنخفضة والضغط العالية تحيد الغازات عن قوانينها» إشرح هذه العبارة شرحاً وافياً .
- ٨ - بين كيف أمكن تفسير حيود الغازات الحقيقية عن قوانين الغازات .
- ٩ - من خلال المعادلة العامة للغازات بين كيف يمكن حساب سرعة الجزيئات .