

الفصل الأول

The Gaseous State الحالة الغازية

تعتمد الحالة الغازية على عوامل ثلاثة مؤثرة هي الضغط والحجم ودرجة الحرارة للغاز . وتحكم العلاقة بين هذه العوامل الثلاثة قوانين الغازات .

قانون بويل : Boyle's Law

« عند درجة الحرارة الثابتة ، يتناسب حجم كتلة معينة من الغاز تناسب عكسيا مع ضغطها » . وعلى ذلك فحاصل ضرب الحرارة \times الضغط لهذه الكتلة من الغاز يساوى مقداراً ثابتاً عند ثبوت درجة الحرارة . فإذا كان الحجم V والضغط P فإن .

$$P V = K$$

حيث K مقدار ثابت يعتمد عن درجة الحرارة وكمية الغاز وطبيعته والوحدات المستعملة للحجم والضغط .

قانون شارل أو جاي لوساك Charles or Gay - Lussac's Law

« عند الضغط الثابت يزيد حجم كتلة معينة من أى غاز بمقدار $\frac{1}{273}$ من حجمه وهو في درجة الصفر المئوي . إذا ارتفعت درجة حرارته درجة واحدة مئوية »

فإذا كان حجم كمية معينة من غاز هي V_1 عند درجة الصفر المئوي ، V_2 عند درجة مئوية ، تصبح العلاقة :

$$\begin{aligned}V_t &= V_o + \frac{V_o}{273} t \\&= V_o \left(1 + \frac{t}{273} \right) \\&= V_o \left(\frac{273 + t}{273} \right)\end{aligned}$$

ويمكن أن نستعويض عن $(273 + t)$ بالمقدار T التي ترمز إلى درجة الحرارة المطلقة absolute temperature حيث أن درجة الحرارة المطلقة تقابل درجة الحرارة المثوية مضافاً إليها مقدار ٢٧٣ . فدرجة الصفر المطلق تقابل — ٢٧٣ على التدرج المثوى .

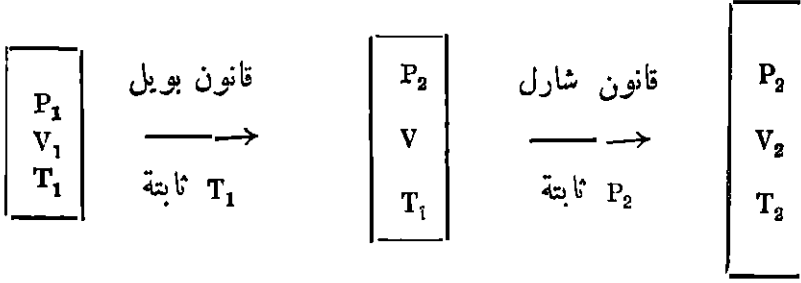
العلاقة بين ضغط الغاز ودرجة حرارته :

من قانوني بويل وشارل يمكن استنتاج هذه العلاقة : « ضغط كتلة معينة من الغاز يتناسب طردياً مع درجة حرارته المطلقة إذا ظل حجم الغاز ثابتاً » .

$$\text{عند ثبوت الحجم } V \text{ يصبح } \frac{P}{T} = K$$

القانون العام للغاز : The General Gas Equation

إذا كان حجم كمية معينة من الغاز وضغطها هما P_1 ، V_1 عند درجة الحرارة T_1 ، فإن الضغط يتغير إلى P_2 والحجم إلى V_2 إذا تغيرت درجة الحرارة إلى T_2 ويمكن تخيل حدوث هذا التغير على مرحلتين :



١ - تبقى درجة الحرارة ثابتة عند T_1 ويرفع الضغط من P إلى P_2 وعلى ذلك يتغير الحجم إلى V . وحسب قانون بويل نجد أن :

$$P_1 V_1 = P_2 V$$
$$V = \frac{P_1 V_1}{P_2}$$

٢ - يبقى الضغط ثابتا عند P_2 وترفع درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 فيريد الحجم من V الى V_2 وبتطبيق قانون شارل نجد أن :

$$\frac{V}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

وبالتعويض عن V في المعادلة الاولى نجد أن :

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

أى أن :

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

أو أن :

$$\frac{P V}{T} = K$$

حيث K مقدار ثابت لكل درجات الحرارة والحجوم والضغط ولكنه يعتمد على الوحدات المستعملة للضغط والحجم وكمية الغاز المستعملة .

وتبعاً لقانون أفوجادرو فإن الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة ، تحوى نفس العدد من الجزيئات ؛ أى أن الاعداد المتساوية من الجزيئات من الغازات المختلفة تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة ، تشغل نفس الحجم .

ومن ذلك يتضح أن المقدار K يصبح ثابتاً لجميع الغازات . ولو أخذت كمية الغاز على أنها جرام جزىء واحد ، فإن ثابت التناسب يصبح ثابتاً عاماً ويرمز له بالرمز R ويسمى ثابت الغاز Gas constant (الجرام جزىء من أى غاز يحوى عدداً واحداً من الجزيئات حسب فوض أفوجادرو .) وتصبح العلاقة السابقة .

$$P V = R T$$

حيث V هو الحجم الذى يشغله الجرام جزىء من أى غاز عند الضغط P ودرجة الحرارة T . ويصبح القانون العام للغازات :

$$P V = n R T$$

للكمية n جرام جزىء حيث V الحجم الذى يشغله n جرام جزىء تحت الضغط P ودرجة الحرارة T .

ثابت الغاز : The Gas Constant

يعتمد هذا الثابت على الوحدات المستعملة للحجم والضغط فقط . لو كانت وحدات الحجم هى اللترات ، ووحدات الضغط هى الجسو ، فإن R تصبح :

$$R = \frac{P V}{n T} = \frac{1 \times 224}{1 \times 273}$$

$$= 0.082 \text{ litre} \text{ -- atmosphere degree}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

(يشغل الجرام جزىء من أى غاز عند الضغط واحد جو ودرجة الصفر المتوى أى ٢٧٣ درجة مطلقة ٢٢٤ لتر) .

بما أن أبعاد الضغط هى القوة على وحدة المساحات ، والحجم هو المساحة \times الطول .

$$\text{القوة} \times \frac{\text{المساحة}}{\text{المساحة}} = P V \text{ .}$$

$$\text{القوة} \times \text{الطول} =$$

$$\text{شغل} =$$

أى أن المقدار PV له أبعاد الشغل أو الطاقة . وحيث أن :

$$R = \frac{P V}{n T}$$

. R لها أبعاد الطاقة للجرام جزىء مقسومة على درجة الحرارة، ويمكن

حسابها بوحدات الطاقة وهى الارج erg أو الجول joule أو السعر Calorie علاوة على اللتجو . ولحساب R بالارج يؤخذ الضغط بالداين للستيمتر المربع والحجم بالستيمترات المكعبة (الملليترات) .

اجو = ٧٦ ستيمتر زئبق (الكثافة ١٣٥٦ عند الصفر المتوى) .

$$= ٧٦ \times ٩٨٠٠٧ \text{ داين للستيمتر المربع .}$$

(٩٨٠.٧ سم ثانية هي عجلة الجاذبية acceleration of gravity)

وعلى ذلك فان :

$$R = \frac{P V}{n T} = \frac{76 \times 136 \times 980.7 \times 22400}{273 \times 1}$$
$$= 8314 \times 10^7 \text{ erg degree}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

$$\therefore 1 \text{ caloric} = 4.184 \times 10^7 \text{ erg}$$

$$\therefore R = \frac{8.314 \times 10^7}{4.184 \times 10^7} = 1.987 \text{ cal degree}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

$$= 2 \text{ cal approximately.}$$

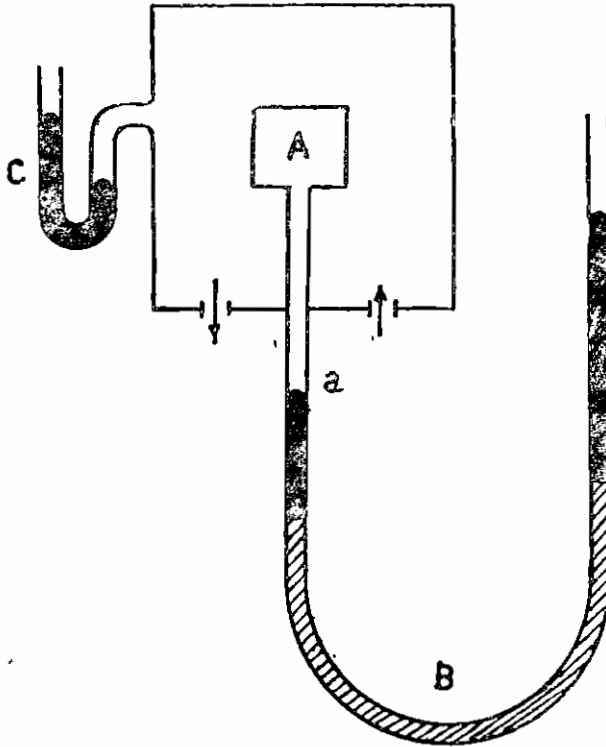
قانون دالتون للضغوط الجزئية : Dalton's Law of Partial Pressures

بين هذا القانون العلاقة بين الضغط الكلي total Pressure لتخليط من الغازات والضغوط الجزئية لهذه الغازات ، حيث الضغط الجزئي للغاز في الخليط Partial Pressure هو ضغط هذا الغاز إذا كان يشغل وحده نفس حجم الخليط عند ثبوت درجة الحرارة . فالضغط الكلي لتخليط الغازات يساوي مجموع الضغوط الجزئية للغازات المكونة للخليط .

$$P = P_A + P_B + P_C + \dots$$

حيث P هو الضغط الكلي و P_A ، P_B ، P_C هي الضغوط الجزئية

• للمكونات A ، B ، C



شكل (١)

ويمكن اثبات هذا القانون عمليا باستعمال الجهاز المبين في الشكل ١ ، ويتكون من اناء صغير من معدن البلاتينيوم "A" ، يحتوى على غاز النيتروجين الذى يمكن قياس ضغطه بالمانومتر المتصل بالاناء "B" . ويمكن تثبيت حجم الغاز عند درجة حرارة وضغط ثابتين بداخل الاناء بوضع علامة على الانبويه المتصلة بالاناء عند a . ويحاط هذا الاناء بتيار من غاز الايدروجين تحت ضغط معروف مقاس على المانومتر n . وتسخين البلاتينيوم كهربائيا ، يصبح منفذا لغاز الايدروجين ولكنه لا ينفذ جزيئات النيتروجين ، وعلى ذلك يمر غاز الايدروجين الى داخل الاناء A حتى يتساوى ضغطه في داخل وخارج الاناء . وباعادة سطح الزئبق في المانومتر B الى العلامة a ، بعد رجوع

درجة الحرارة الى أصلها . وقياس الضغط في الاناء على المانومتر نجد أن هناك زيادة في الضغط داخل الاناء A مساوية لضغط غاز الايدروجين .

$$P = P_{N_2} + P_{P_2} \quad \therefore$$

بفرض أن القانون العام للغازات ينطبق على كل من الغازات المكونة للخليط ، نجد أن :

$$P_A V = n_A RT \quad (1)$$

$$P_B V = n_B RT$$

$$P_C V = n_C RT$$

$$(P_A + P_B + P_C) V = (n_A + n_B + n_C) RT \quad \text{وبالجمع}$$

$$P V = n R T \quad (ب)$$

حيث n هو عدد الجزيئات جميعها في المخلوط ، ولو قسمنا المعادلة (ا) على المعادلة (ب) نجد أن :

$$\frac{P_A}{P} = \frac{n_A}{n}$$

والتناسب $\frac{n_A}{n}$ يسمى الكسر الجزيئي mole fraction . وعلى ذلك يعرف الكسر الجزيئي بأنه عدد جزيئات أحد مكونات الخليط مقسوما على عدد الجزيئات الكلى في الخليط كما أن الضغط الجزئي لاي غاز في خليط من الغازات يصبح هو الضغط الكلى للخليط مضروبا في الكسر الجزيئي لهذا الغاز .

$$P_A = \frac{n_A}{n} P$$

فإذا جمع غاز على الماء وقيس ضغط الغاز فوق سطح الماء ، فاحساب الضغط الفعلي للغاز الجاف يجب طرح ضغط بخار الماء عند درجة الحرارة المقيس عندها الضغط من الضغط المقيس . إذ أن الضغط المقيس هو الضغط الكلي لتخليط من الغاز وبخار الماء .

مثال . خلط ١٢٥ سم^٣ من غاز A ضغطها ٠.٦ جو مع ١٥٠ سم^٣ من غاز B ضغطها ٠.٨ جو في إناء سعته ٥٠٠ سم^٣ . أوجد الضغط الناتج .

$$P_A = \frac{125 \times 0.6}{500} = 0.15 \text{ atm}$$

$$P_B = \frac{150 \times 0.8}{500} = 0.24 \text{ atm}$$

$$\text{Total pressure } P = P_A + P_B = 0.15 + 0.24 = 0.39 \text{ atm}$$

مثال : خليط من ٠.٣٥٥ جم من غاز A (الوزن الجزيئي ٧١) مع ٠.٩ جم من غاز B (الوزن الجزيئي ٩٠) ، يعطى ضغطاً كلياً ٠.١ جو . أوجد الضغوط الجزئية للغازين A و B .

$$\text{Number of moles of A} = \frac{0.355}{71} = 0.005$$

$$\text{Number of moles of B} = \frac{0.9}{90} = 0.01$$

$$\text{Total Number of moles} = 0.005 + 0.01 = 0.015$$

$$P_A = 0.1 \times \frac{0.005}{0.015} = 0.033 \text{ atm}$$

$$P_B = 0.1 - 0.033 = 0.067 \text{ atm}$$

ونسبة الرطوبة للهواء relative humidity هي النسبة بين الضغط الجزئي لبخار الماء في الجو وضغط بخار الماء عند نفس درجة الحرارة .

مثال : إحسب وزن اسم^٣ من الهواء عند درجة ٢٥°م وتحت الضغط الجوي إذا كانت نسبة الرطوبة للهواء ٧٠٪ وضغط بخار الماء عن درجة ٢٥°م هو ٢٣.٧ مم . أفرض أن الهواء غاز مثالي وأن تركيبه الحجمي هو ٨٠٪ نيتروجين و ٢٠٪ أكسيجين .

$$\begin{aligned} \text{Number of moles of air per litre} &= \frac{P V}{R T} \\ &= \frac{1 \times 1}{0.082 \times 298} = 0.041 \text{ mole} \end{aligned}$$

$$\text{Relative humidity} = \frac{\text{Partial pressure of water vapour}}{\text{Vapour pressure of water}}$$

at the temperature .

$$0.70 = \frac{P_w}{23.7}$$

$$\therefore P_w = 0.70 \times 23.7 = 16.59 \text{ mm}$$

From Dalton's law we find :

$$\frac{n_w}{n} = \frac{P_w}{P} \quad \text{wher } P \text{ is the total pressure}$$

$$\therefore \frac{n_w}{0.041} = \frac{16.59}{760}$$

$$\text{and } n_w = \frac{16.59 \times 0.041}{760} = 0.00089 \text{ mole/litre of air}$$

$$\text{and moles of dry air} = 0.041 \cdot 0.00089 = 0.04011 \text{ mole/litre}$$

$$\text{Number of moles of nitrogen} = 0.04011 \times 0.8 = 0.03209 \text{ mole/litre}$$

$$\text{Number of moles of oxygen} = 0.04011 \times 0.2 = 0.00802 \text{ mole/litre}$$

Total weight of a litre of air

$$= 0.00089 \times 18 + 0.03209 \times 28 + 0.00802 \times 32 = 1.1717 \text{ g}$$

$$\therefore \text{Weight of 1 cc of air} = 1.1717 \times 10^{-3} \text{ g}$$

قانون جراهام للانتشار Graham's Law of Diffusion

الانتشار هو الاختلاط البطيء بين سائلين أو غازين كانا مفصولين عن بعضهما. ويمكن للغازين أن ينتشرا حتى لو فصل بينهما بإنشاء مسامي كحاجز من الفخار مثلا. وظاهرة التسرب خلال ثقب ضيقة effusion شبيهة بظاهرة الانتشار.

وقد قام جراهام بتجارب عملية لفحص نتائجها في قانون الانتشار، « تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة فإن سرعة الانتشار أو التسرب للغازات تتناسب عكسيا مع الجذر التربيعي لكثافتها ». ويمكن وضع القانون رياضياً .

$$\frac{R_1}{R_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$$

حيث R_1 ، R_2 و كذلك d_1 ، d_2 هي سرعة الانتشار والكثافة للغازين
٢ ، ١ على الترتيب .

ويمكن التعبير عن الكثافة المطلقة أو النسبية حيث أن $\frac{d_2}{d_1}$ نسبة لا تؤثر
الوحدات المستعملة عليها مادامت واحدة للغازين . فلو كانت الكثافة النسبية ،
وبضرب البسط والمقام في ٢ يصبح القانون :

$$\frac{R_1}{R_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

حيث M_1 ، M_2 هما الوزن الجزيئي للغازين ٢ ، ١ على الترتيب .

مثال : يتسرب ٨٥ سم^٣ من غاز ثنائي أكسيد الكربون خلال ثقب ضيق جداً
في ١٧٠ ثانية . ويتسرب ١٠٠ سم^٣ من غاز النشادر من نفس الثقب في ١٢٤ر٣
ثانية ، تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة ، فإذا كانت الكثافة
النسبية لغاز النشادر هي ٨ر٥ فما هو الوزن الجزيئي لثنائي أكسيد الكربون ؟

$$\text{Rate of effusion of ammonia } R_1 = \frac{100}{124.3} = 0.805 \text{ cc/sec}$$

$$\text{Rate of effusion of carbon dioxide } R_2 = \frac{58}{170} = 0.500 \text{ cc/sec}$$

$$\text{Molecular weight of ammonia } M_1 = 8.5 \times 2 = 17$$

$$\therefore \frac{R_1}{R_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

$$\therefore \frac{0.805}{0.500} = \sqrt{\frac{M_2}{17}}$$

$$\therefore 1.61 = \sqrt{\frac{M_2}{17}}$$

$$\text{or } 1.61 \times 1.61 = \frac{M_2}{17}$$

$$\therefore M_2 = 17 \times 1.61 \times 1.61 = 41$$

ويمكن حل المثال على أساس حساب الزمن اللازم لتسرب ١ سم^٣ من كل من الغازين ويصبح هو سرعة التسرب .

$$\text{Rate of effusion of ammonia } R_1 = \frac{124.3}{100} = 1.243 \text{ sec/cc}$$

$$\text{Rate of effusion of carbon dioxide } R_2 = \frac{170}{85} = 2 \text{ sec/cc}$$

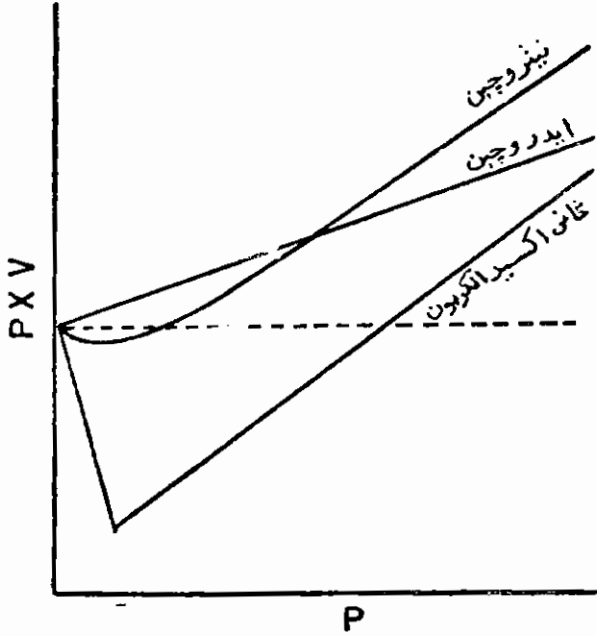
وبالتعويض في القانون نصل لنفس النتيجة للوزن الجزيئي لثاني أكسيد الكربون .

الانحراف عن قوانين الغازات : Deviation from Gas Laws

التجارب التي أجريت لإثبات قانوني بويل وشارل كانت عند الضغوط ودرجات الحرارة العادية . وعند محاولة تحقيق قوانين الغازات عند الضغوط العالية ودرجات حرارة مختلفة ، وجد أن هذه القوانين تقريبية ، وأن الغازات المختلفة تنحرف عن هذه القوانين بدرجات مختلفة ويزيد الانحراف كلما كانت الضغوط عالية ودرجات الحرارة منخفضة .

والغاز الذي ينطبق عليه القانون العام للغازات يسمى غاز مثالي أو تام

. Ideal or perfect or permanent gas

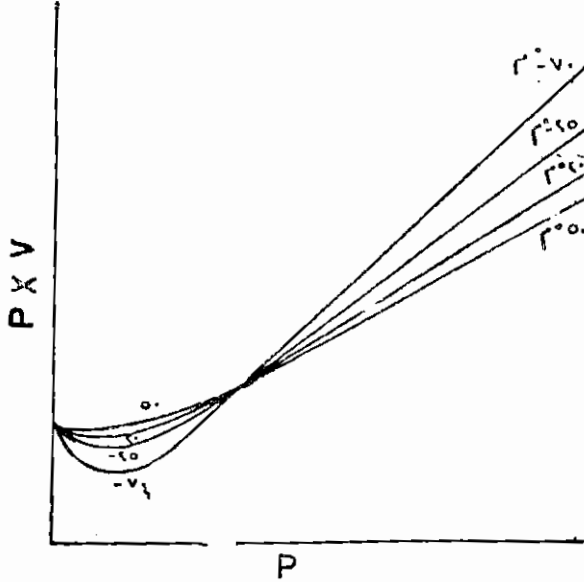


شكل (٢)

والمقدار PV عند درجة الحرارة الثابتة لكمية معينة من الغاز التام ، مقدار ثابت ، والتمثيل البياني لهذا المقدار ضد الضغط P يغطي خطا مستقيما موازيا لمحور الضغط . وفي الشكل (٢) مثلت هذه العلاقة لغازات الايدروجين وثنائي أكسيد الكربون والميثان ويلاحظ أنه في حالة الايدروجين يرتفع الخط البياني مباشرة ، وفي حالة ثنائي أكسيد الكربون والميثان ينخفض الخط البياني إلى نهاية صغرى يرتفع بعدها ثانية .

والانحراف عن قوانين الغازات يختلف حسب طبيعة الغاز . ويزيد كلما

كان الغاز أسهل في الاسالة وتسمى هذه بالغازات الحقيقية Real gases وكلما رفعت درجة حرارة الغاز كلما اقل انحرافه عن قوانين الغازات شكل (٣) .



علاقة P/PV لغاز النيتروجين

شكل (٣)

نظرية الحركة للغازات Kinetic Theory of Gases

وضعت نظرية الحركة للغازات لتفسير انحراف الغازات عن قوانين بويل وشارل والقانون العام للغازات وغيرها .

ويمكن تلخيص النظرية في النقاط التالية :

١ - يتكون الغاز من عدد كبير من جسيمات متناهية في الصغر هي الجزيئات. هذه الجزيئات تتحرك باستمرار بسرعة عالية في جميع الاتجاهات في خطوط

مستقيمة . ويتغير اتجاه الجزيئات فقط إذا اصطدمت مع بعضها أو صدمت جدار الاناء .

٢ - الضغط على جدار الاناء يرجع إلى خبطات جزيئات الغاز على هذا الجدار وعلى ذلك فالضغط هو متوسط القوة التي تحدثها خبطات الجزيئات على السنتيمتر المربع من الجدار .

٣ - لا تفقد أى طاقة عند اصطدام الجزيئات مع بعضها أو مع جدار الاناء وإلا إنخفض ضغط الغاز تدريجيا مع الوقت .

٤ - سرعة الجزيئات تختلف من جزيء إلى آخر و لكن متوسط السرعة ثابت مع ثبوت درجة الحرارة . وإذا كانت السرعة v ، فإن متوسط طاقة الحركة للجزيء الواحد $(\frac{1}{2}mv^2)$ يبقى ثابتا .

حيث $m =$ الكتلة ، $v^2 =$ متوسط مربع السرعة لكل الجزيئات

$$v^2 = \frac{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + \dots + c_n^2}{n} \text{ و } n \text{ عدد الجزيئات .}$$

وعلى ذلك فمتوسط طاقة الحركة للجزيء يتناسب مع درجة الحرارة المطلقة ولا يعتمد على طبيعة الغاز .

٥ - متوسط المسافة بين الجزيئات كبيرة إذا قورنت بقطر الجزيئات نفسها وينتج عن ذلك :

١ - لا توجد قوة تجاذب ملموسة بين الجزيئات .

٢ - لا تشغل الجزيئات حجما ملموسا بالنسبة لحجم الفراغ الذى تتحرك فيه الجزيئات (أو بالنسبة للحجم الكلى للغاز) .

تفسير الانحراف عن قوانين الغازات بواسطة نظرية الحركة للغازات :

فسر فان دار فال van der Waal سنة ١٨٧٣ إنحراف الغازات عن قوانينها بسببين :

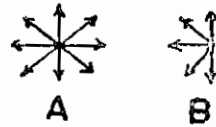
١ - أنه خلافا لما ذكر في نظرية الحركة للغازات - هناك تجاذب متبادل بين جزيئات الغاز ، يختلف من غاز إلى آخر . وأن هذا التجاذب يكاد ينعدم في حالة الغازات التامة .

٢ - أن الجزيئات لها حجم لا يمكن إهماله .

وحيث أنه من الممكن إثبات القانون العام للغازات نظريا بواسطة فروض نظرية الحركة للغازات ، فان تصحيح القانون ممكن على أساس التعديلات السابقين .

التصحيح للتجاذب المتبادل بين الجزيئات :

نحن نعلم أنه بالضغط والتبريد يمكن تحويل الغاز إلى سائل ، ثم باستمرار التبريد ، يتحول السائل إلى الحالة الصلبة وهذا دليل على وجود تجاذب بين جزيئات الغاز . يتوقف مقداره على طبيعة الغاز . ومن الطبيعي أن يكون هذا التجاذب أقل ما يمكن عند الضغط المنخفضة جدا حيث أن الحجم يكون كبيرا (حسب قانون بويل) ، فتكون المسافات بين



شكل (٤)

الجزيئات intermolecular distances كبيرة جدا . وإذا ضغط الغاز قلت المسافات بين الجزيئات وزاد ، تبعاً لذلك ، التجاذب بينها . والجزيء في داخل الغاز يكون محاطاً بجزيئات أخرى من جميع الجهات ، ويتعادل التجاذب في جميع الاتجاهات شكل (٤) أما الجزيء القريب جداً من جدار الاناء فإنه لا يحاط بجزيئات إلا من الداخل ، مما يتسبب عنه أن قوة الجذب إلى الداخل تكون أكبر منها إلى الخارج . وعلى ذلك يبطن الجزيء في حركته نحو الجدار ، والنتيجة أن يصطدم الجزيء بالجدار بقوة أقل . وعلى ذلك يكون ضغط الغاز المقيس أقل مما يجب لو لم يكن هناك تجاذب بين الجزيئات، أى أقل من ضغط الغاز لو كان تاماً .

ويمكن أن يصحح الضغط حسب المعادلة :

$$P = P_i - P'$$

حيث P_i هو الضغط الغاز التام ، P هو الضغط المقيس ، P' هو التصحيح للتجاذب المتبادل بين الجزيئات . والمقدار P' يتناسب مع مربع كثافة الغاز ، حيث أن مضاعفة الكثافة يضاعف عدد جزيئات الغاز للسنتيمتر المربع من جدار الاناء ، ويضاعف في الوقت نفسه عدد الجزيئات خلف كل جزيء عند جدار الاناء ، وهى الجزيئات التي تجذبه إلى الداخل .

$$P' = \frac{a}{V^2} \text{ أو } P' a \frac{1}{V^2} \text{ أو } P' a d^2 \therefore$$

حيث d هى كثافة الغاز و V هو حجم الغاز و a هو ثابت لكل

غاز . ويصبح الضغط المثالي $(P + \frac{a}{V_0})$

التصحیح حجم الجزيئات :

عند الضغط المنخفض ، تكون جزيئات الغاز على مسافات بعيدة عن بعضها وعلى ذلك يتلاشى حجم الجزيئات نفسها بالنسبة لحجم الفراغ الذي تتحرك فيه الجزيئات . وبزيادة الضغط ، تقترب الجزيئات من بعضها ، ويصبح حجمها ذو تأثير بالنسبة لحجم الفراغ ، كما أن حجم الفراغ يصبح أقل من الحجم المقيس للغاز . وحيث أن حجم الفراغ هو الذي يتأثر بالضغط وتغير درجة الحرارة ، لذلك يصحح حجم الغاز بأن يطرح من الحجم المقيس مقدار للتصحیح حجم الجزيئات .

$$V - b = \text{الحجم المثالي}$$

حيث V هو حجم الغاز المقيس و b هو ثابت لكل غاز . (ووجد أنه يساوي $\frac{2}{3}$ أمثال حجم الجزيئات الفعلية لأن جزيئات الغاز في حركة مستمرة) .

وباستعمال الضغط والحجم المثاليين في القانون العام للغازات يتحول إلى معادلة فان دار فال .

$$(P + \frac{a}{V_0}) (V - b) = R T$$

ويمكن - باستعمال معادلة فان دار فال - شرح الخطوط البيانية للعلاقة V/P للغازات المختلفة .

عند الضغوط المنخفضة جداً يكون حجم الغاز كبيراً ، وتصبح قيمة $\frac{a}{V_0}$

صغيرة جداً بالنسبة إلى الضغط P فيمكن إهمالها كما أن الثابت b يصبح صغيراً بالنسبة للحجم ويمكن إهماله . وبذلك تتحول معادلة فان دار فال إلى المعادلة الأصلية . أى أن الغاز تحت هذه الظروف يقترب من حالة الغاز التام .

وعند ما يرتفع الضغط قليلاً ، نجد أنه مازال من الممكن إهمال الثابت b بالنسبة للحجم V حيث أن الأخير مازال كبيراً ، ولكن لا يمكن إهمال $\frac{a}{V^2}$ (لأن معدل التغير في V^2 أكبر بكثير منه في P) . وتتحول المعادلة إلى :

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) V = RT$$

$$PV = RT - \frac{a}{V}$$

أى أن القيمة PV يصبح أقل من المقدار الثابت RT بالمقدار $\frac{a}{V}$

وإذا زاد الضغط بالتدريج ، تزيد قيمة $\frac{a}{V}$ ، وتقل قيمة PV تدريجياً وتنحرف أكثر وأكثر عن خط الغاز التام .

وبازدياد الضغط ، يصبح حجم الغاز V صغيراً بحيث أنه لا يمكن إهمال الثابت b . ولكن يمكن إهمال المقدار $\frac{a}{V^2}$ بالنسبة إلى الضغط P الذى أصبح عالياً ، وتصبح المعادلة :

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

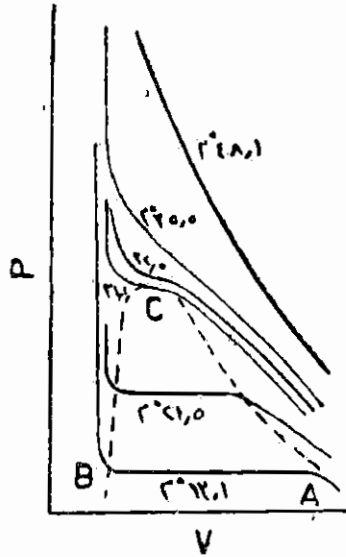
$$PV = RT + Pb \quad \text{أو}$$

أى أن قيمة PV تصبح أكبر من RT وتزيد بعد ذلك بزيادة الضغط . من ذلك نرى أنه ، عند الضغوط المنخفضة ، يكون التجاذب المتبادل بين

الجزئيات هو المؤثر الأهم على الانحراف عن قوانين الغازات. وبارتفاع الضغط يصبح حجم الجزئيات هو العامل الأهم .

الظواهر الحرجة : The Critical phenomena

جميع الغازات يمكن إسالتها إذا ضغطت وبردت إلى درجة حرارة مناسبة: وقد درس أندروس Andrews إسالة غاز ثاني أكسيد الكربون (شكل ٥) .



شكل (٥)

يمثل كل خط بياني من هذه الخطوط تغير حجم الغاز مع زيادة ضغطه عند درجة حرارة ثابتة وتسمى بالخطوط ثابتة الحرارة *isotherms* .

فلو رفع ضغط الغاز عند درجة ١٣١ م° ، فإن الحجم يقل تبعاً لقانون

بويل (تقريبا) . وعند النقطة A يبدأ في التحول إلى سائل . وتكون الحالة السائلة والغازية في حالة اتزان ، ولا يتغير الضغط ، ويقل الحجم سريعا حتى تتم إسالة الغاز عند النقطة B . فالمسافة AB تمثل مرحلة الاسالة . وأى زيادة في الضغط بعد ذلك يكون تأثيرها على الحجم طفيفا .

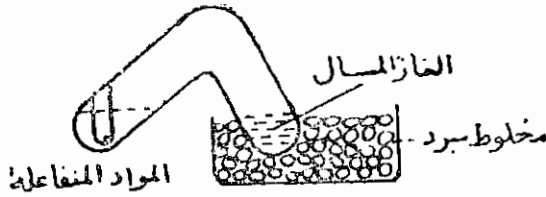
عند درجه ٢١٥° م تقل منطقة الاتزان بين الغاز والسائل (المرحلة التي تحدث فيها الاسالة) وعند درجه ٣١° م تمثل هذه المنطقة بالنقطة C . وفي الدرجات الأعلى من ذلك ، نجد أنه لا يمكن إسالة الغاز مهما زاد الضغط . وعلى ذلك في داخل المنطقة المحددة بالخط المتقطع ACB يكون الغاز والسائل في حالة إتران باستمرار . وعلى يمين هذه المنطقة تكون الحالة الغازية وعلى يسارها تكون الحالة السائلة . أما في المنطقة أعلى من النقطة C فلا يوجد مناطق ضغط ثابت فلو بدأنا بالغاز عند النقطة D فإن درجة حرارته تكون ٤٨١° م وبتبريده بالتدريج تحت ضغط ثابت فإن حجمه يقل ويتحول الغاز تدريجيا إلى سائل حتى يتم هذا التحويل عند النقطة E عند درجة ٢١٥° م بدون أى سطح فاصل بين الغاز والسائل .

وقد استنتج أندروس من دراساته هذه أن لكل غاز درجة حرارة لا يمكن تحويل الغاز إلى سائل بالضغط فقط في درجات حرارة أعلى منها ، وتسمى درجة الحرارة الحرجة T_c . والضغط اللازم لاسالة الغاز عند درجة الحرارة الحرجة يسمى الضغط الحرج P_c . وحجم الجرام جزئى من الغاز ، عند الضغط الحرج ودرجة الحرارة الحرجة يسمى الحجم الحرج V_c .

إسالة الغازات : Liquifaction of Gases

كان فارادى Faraday أول من حاول دراسة إسالة الغازات المختلفة بطريقة منظمة ، فتمكن من إسالة غاز الكلور . ثم بعد ذلك أسال غاز ثانى أكسيد

الكبريت والنشادر وكبريد الايدروجين وثاني أكسيد الكربون . وكانت الطريقة المستعملة بدائية ، فهي عبارة عن أنبوبة من الزجاج السميك منحنية (الشكل ٦) . ويوضع في أحد طرفي الأنبوبة المواد التي تتفاعل مع بعضها عند المزج لتنتج الغاز ، ويلحم الطرف الآخر للأنبوبة ، ثم يغمر في مخلوط مبرد .



شكل (٦)

وعند خلط المواد المتفاعلة ببعضها ، يتولد الغاز فيرتفع ضغطه في الأنبوبة تدريجيا ، كما تنخفض درجة حرارته بواسطة المخلوط المبرد ، حتى يتحول إلى سائل . وكانت هذه الأنبوبة كثيرا ما تنفجر نتيجة زيادة الضغط .

وقد فشل فاراداي في إسالة بعض الغازات المعروفة مثل الاكسجين والنيثروجين وأول أكسيد الكربون . وكان يعتقد أن هذه الغازات لا يمكن إسالتها وسميت الغازات التامة *permanent gases* .

وخطوط أندروس السابق شرحها ، توضح أن هذه الغازات لا يمكن إسالتها لان درجة حرارتها كانت أعلى من درجة الحرارة الحرجة للغاز . فلنرى يتحول غاز الاكسجين إلى سائل بالضغط ، يجب أن تخفض درجة حرارته عن الدرجة الحرجة . والغازات التي سميت بالغازات التامة درجة حرارتها الحرجة منخفضة ومحاولت إسالتها تستدعى إيجاد وسائل تبريد قوية .

وسائل التبريد

Methods for Intensive Cooling

١ - التبريد بالتبخير السريع لسائل :

The Rapid Vaporization of A Liquid

في سنة ١٨٧٧ أمكن إسالة الاكسجين باحاطة أنبوبة محتوية للغاز ، تحت ضغط عال ، بثاني أكسيد الكربون السائل ، وتبخير السائل تبخيرا سريعا تحت ضغط منخفض ، انخفضت درجة الحرارة إلى أقل من الحرارة الحرجة لغاز الاكسجين . وتحول الغاز الموجود داخل الانبوبة إلى سائل .

٢ - التبريد عن طريق التمدد الادياباتيكي

عندما يتمدد الغاز تمدا ادياباتيكيًا - أي بدون إكتساب طاقه من خارجه - تنخفض درجة حرارته ، وذلك لان تمدد الغاز ضد الضغط الخارجى يحتاج إلى طاقه ليزيد بها حجمه ضد هذا الضغط الخارجى . وحيث أن الغاز لا يستطيع اكتساب هذه الطاقه من الخارج (الغاز معزول عزلا كاملا عن الوسط المحيط) فهو يصرفها من طاقه الحركة الجريئات الغاز ($\frac{1}{2} m n v^2$) فتتخفف طاقه الحركة ، وتنخفض تبعها لها درجة حرارة الغاز (نظريه الحركة للغازات) .

٣ - ظاهرة جول - تومسون : The Joule - Thomson Effect

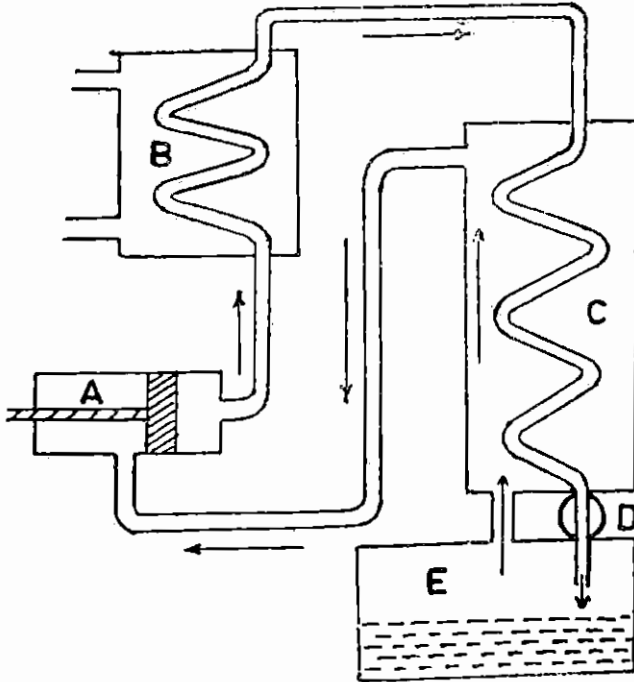
لاحظ جول وتومسون سنة ١٨٥٤ أن تمدد الغاز تحت ضغط عال خلال فتحه ضيقه ، بدون أن يبدل الغاز أى شغل خارجى external work (أى أن يكون التمدد فى الفراغ أو تحت ضغط منخفض جدا) ، ينتج عنه انخفاض فى درجة حرارة الغاز ، ويرجع الانخفاض فى درجة الحرارة إلى أن الغاز

يبدل شغلا داخليا *internal work* للتغلب على التجاذب بين جزيئات الغاز ، وعلى ذلك فكلما قل التجاذب بين جزيئات الغاز كلما قل الانخفاض في درجه الحرارة . لذا فان ظاهرة جول - تومسون تكاد لا توجد في حالة الغازات التامه (لاحظ عدم وجود انخفاض في الخط البياني Vp/p لغاز الايدروجين عند درجه الحرارة الثابته) .

طريقة ليند لاسالة الغازات :

Linde process for The Liquifaction of Cases

لقد أمكن الآن إسالة جميع الغازات . وطريقه ليند لاسالة الغازات هي الطريقه المستعملة الآن على نطاق واسع .



شكل (٧)

وتعتمد هذه الطريقة على ظاهرة جول وتوفسون حيث يضغط الهواء في المضخة A شكل (٧) فترتفع درجة حرارته ، ويمر في أنابيب في المبرد B لتخفيض درجة الحرارة . ويستخدم لذلك عادة مادة مبردة مثل النشادر السائل ويمرر الغاز المضغوط بعد تبريده في أنابيب نحاسيه طويلة (C) في نهايتها صمام إبري (D) pin valve ، ومنه يتمدد الغاز في الحجرة B (ضغط جوي) وينتج عن هذا التمدد انخفاض كبير في درجة الحرارة ويرتفع الغاز المبرد حول الانبوه (G) حيث تخفض درجة حرارة الغاز الداخل، وبعد ذلك يمر الغاز إلى المضخة مرة أخرى .

بهذه الدورة تنخفض درجة حرارة الغاز المار في الانبوه (G) تدريجيا حتى أن جزءا منه يبدء في التحول إلى سائل بمجرد خروجه من الصمام (D) . من الواضح أن أى غازات سهلة الاسالة كبخار الماء أو غاز ثاني أكسيد الكربون ، يجب إبعادها من الهواء أو الغاز المراد إسالته وإلا تحولت إلى مادة صلبة عند الحرارة المنخفضه وسددت مسار الغاز فينفجر الجهاز .

وطريقه الاسالة هذه تستعمل في إسالة الهواء على نطاق واسع . حيث أن الهواء المسال يستخدم في تحضير غازى الاكسيجين والنتروجين . فتقطير الهواء المسال تقطيرا تجريبيا يفصل الغازان عن بعضهما ويحفظان في أسطوانات خاصه حيث يستعملان على نطاق واسع في الصنعاة . كما أن النتروجين المسال يستخدم كعامل مبرد على جانب كبير من الاهميه في الصنعاة والابحاث . (درجة غليان النتروجين — ١٩٥٨°) .

ونفس الطريقه تقريبا تستخدم في صنعاة الثلج أو عمليات التبريد في الثلاجات

الصناعيه ، حيث تمرر الانايب التي يبرد فيها الغاز ويتحول إلى سائل في أحواض مملوءة بالماء المثلج وبداخلها القوالب التي يتكون فيها الثلج . فتتخفض درجة حرارة الماء المثلج تدريجيا إلى درجة أقل من الصفر المئوى ، فيتكون الثلج في القوالب ثم يعود غاز التبريد مرة أخرى إلى المضخة . وفي عمليات التبريد تمرر أنابيب التبريد في غرف كبيرة تتخفض فيها درجة الحرارة إلى الحد المطلوب . وفي عمليات التكييف يمرر على هذه الانابيب تيار من الهواء ثم يوجه إلى الاماكن المراد تكييفها .