

الفصل الأول

الخواص العامة للغازات

General Properties of Gases

(١) مقدمة Introduction

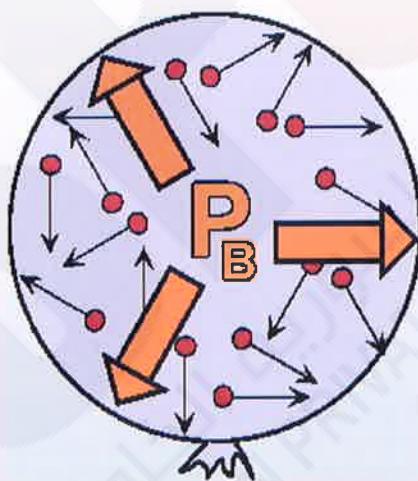
الشاهدات التجريبية للغازات تبين أن الغاز ليس له حجم ثابت، وليس له شكل ثابت حيث أن دقائقه تملأ الإناء الذي توضع فيه مهما كان حجمه ومهما كان شكله. إن سبب ذلك يعود إلى أن دقائق الغاز تتحرك بسرعة كبيرة جداً وبصورة عشوائية، وإن المسافات البينية بينها كبيرة بما فيه الكفاية إلى الحد الذي لا يمكن إعاقة حركتها نتيجة للتتجاذب الموجود بين هذه الدقائق.

الكثافة القليلة للغازات عند مقارنتها مع الحالة السائلة والصلبة دليل آخر على أن المسافات بين دقائقها كبيرة جداً. إن مول واحد من الم السائل عند 100م وتحت ضغط 1 جو يشغل حجماً وقدره 18.8 سم³ بينما تاحت الكمية نفسها من بخار الماء وعند الظروف نفسها المذكورة حجماً قدرة 30200 سم³، أي أن حجم الكمية نفسها من الغاز أكبر بأكثر من 1600 مرة من حجم السائل في الظروف نفسها.

من الخواص المميزة للغازات بأنها تتصرف (تقريباً) بنفس الطريقة عند تغير الضغط أو درجة الحرارة وبهذه الخاصية تختلف تماماً عن المواد السائلة والصلبة.

1-2 ضغط الغاز Gas Pressure

الضغط هو القوه المسلطه على وحدة المساحة، والغاز يسلط قوه من قبل دقائقه (جزئيات كانت أو ذرات أو ايونات) تضغط على جدار الإناء الذي تحتويه. تتحرک دقائق الغاز داخل المنطاد بسهوله و مجرية وتحصل اصطدامات كثيرة جدا (يصل عددها الى الاف البلايين من التصادمات في منطاد صغير خلال الثانية الواحدة)، وتكون هذه التصادمات بين دقائق الغاز وكذلك بين الدقائق وجدار المنطاد (لاحظ الشكل 1-1). إن قوه تأثير كل تصادم منفرد تكون صغيره جدا حيث لا يمكن قياسها بسهولة، ولكن لهذا العدد الهائل من التصادمات قوه معتبرة يمكن قياسها وهذه هي التي تمثل ضغط الغاز داخل المنطاد .يمثل P_B الضغط الداخلي الذي يولده الغاز.



شكل 1-1 ضغط الغاز داخل المنطاد

ولفهم ذلك نتصور أن كمية من غاز معين موجود داخل اسطوانة تحوى على مكبس حر الحركة. لكي نتمكن من المحافظة على وجود الغاز داخل الاسطوانة لابد من وجود ثقل معين نضعه فوق المكبس ولتكن وزنه (F) حيث

أنه يمثل القوة المسلطة على المكبس وهذه القوة توازن القوة المسلطة من قبل الغاز لكي ترفع المكبس إلى الأعلى.

إن ضغط الغاز يمثل $(\frac{F}{A})$ حيث أن A تمثل مساحة المقطع العرضي للمكبس.

يعبر عن ضغط الغاز بوحدات الباسكال (Pa) حسب النظام العالمي للوحدات SI وهذا الرمز المستخدم للتعبير الفرنسي عن النظام العالمي للوحدات Le Système International d'Unités المتر المربع.

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ Nm}^{-2}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ Kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$$

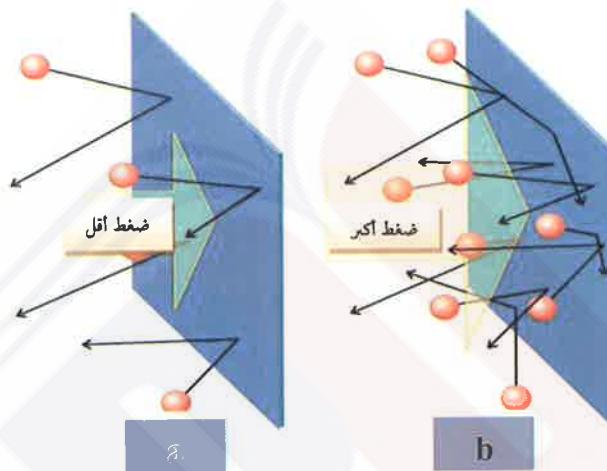
المجدول 1-1 وحدات الضغط المختلفة ورمز كل وحدة من هذه الوحدات.

جدول 1-1 وحدات الضغط المختلفة

القيمة العددية	الرمز	اسم الوحدة	
1 Nm^{-2}	Pa	Pascal	باسكال
10^5 Pa	bar	bar	بار
101325 Pa	atm	atmosphere	جو
133.322Pa	torr	Torr	تور
133.322Pa	mmHg	millimeter of mercury	ملم زئبق
6.894757 k Pa	psi	pound per square inch	باوند انج $^{-2}$

عدد التصادمات ما بين دقائق الغاز وجدار المحتوي (الإناء الذي يوجد فيه الغاز) هي التي تحدد قيمة ضغط الغاز. الشكل 1-2 يوضح الفرق ما بين الضغط

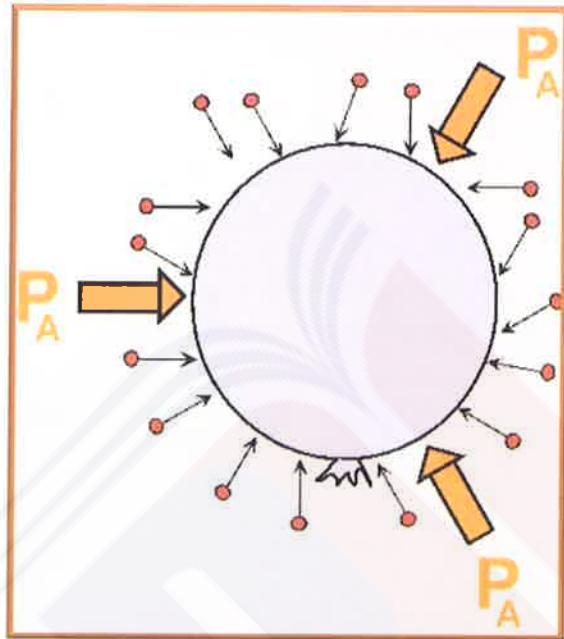
في محتويين، حيث أن عدد التصادمات في المستوى b أكثر من عدد التصادمات في المحتوى a وبذلك يكون الضغط في b أكبر منه في a



شكل 2-1 علاقة عدد التصادمات بالضغط

2-1 مقياس الضغط الجوي The Barometer

المثال الذي ذكرناه في الفقرة السابقة حول ضغط الغاز في المنطاد، هنالك ضغط يقابله من الخارج، وهو الضغط الذي يسلطه الهواء الخارجي ويكون تأثيره مقابل تأثير الضغط الداخلي للغاز في المنطاد وكما هو موضح في الشكل 2-3. P_A يمثل الضغط الخارجي الذي تسلطه دقائق الهواء على سطح المنطاد.



شكل 1-3 الضغط الجوي

إن عمود الهواء الموجود فوق سطح الأرض يسلط قوة على كل سـ²
مكافأة لكتلة قدرها 1034 غم وذلك لأنـه وحسب قانون نيوتن

$$f = ma \quad 1-1$$

حيث تمثل f القوة المسلطـة و m الكتـلة و a التـعـجيـل الأـرـضـي

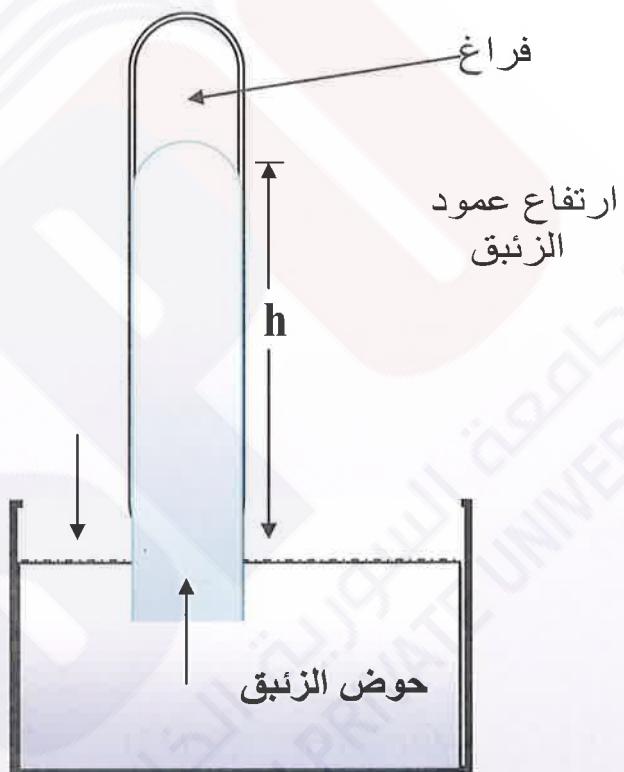
$$\text{وقدـرة } 9.8 \text{ م ثـ}^{-2}$$

$$m = \frac{f}{a} = \frac{101375 \text{ Kgm}^{-1}\text{s}^{-1}}{9.8 \text{ ms}} = 10340 \text{ Kgm}^{-2}$$

$$= 1.034 \text{ gcm}^{-2}$$

يمـتـوي مـقـيـاس الضـغـط الجـوي (الـبـارـومـيـتر) عـلـى أـنـبـوـبة زـجاـجـيـة عـمـودـيـة
مـغلـقة من الأـعـلـى و مـفـرـغـة من الـهـوـاء و مـفـتوـحة من الأـسـفـل و مـغـمـورـة بـجـوـضـ من

السائل. يعمل الضغط الجوي على رفع مستوى السائل داخل الأنبوة المفرغة ويستمر ارتفاع السائل حتى يتواءز وزن السائل في العمود مع الضغط الجوي. إذا كان السائل المستخدم هو الزئبق فإن السائل سيرتفع داخل الأنبوة إلى 760 سم وهذا الارتفاع يعود إلى الضغط الجوي القياسي عند مستوى سطح البحر. يوضح الشكل 1-4 مقياس الضغط الجوي (الباروميتر).



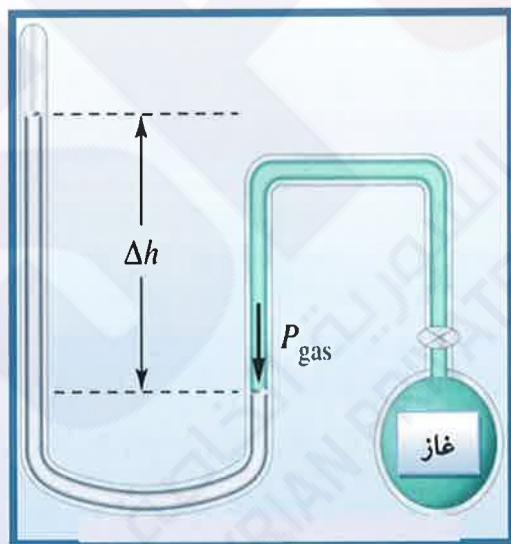
شكل 1-4 مقياس الضغط الجوي (الباروميتر)

هناك نوع آخر من الأجهزة الخاصة بقياس الضغط وتكون من أنبوبة زجاجية على شكل الحرف U وتسمى المانوميتر (Manometer)، ويستخدم

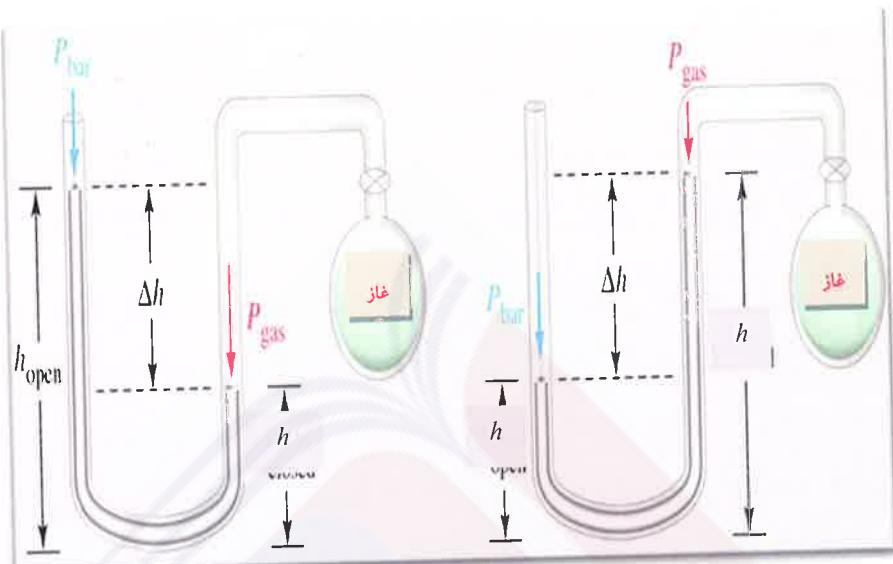
المانوميتر لقياس ضغط الغاز داخل أي محتوى مغلق.

هناك شكلان مختلفان للمانوميتر، كما هو موضح في الشكل 1-5، حيث أن النوع الأول يكون مغلقا من الطرف الثاني لأنبوبة (لاحظ الشكل 1-5أ) وبهذا يكون ضغط الغاز بالمحتوى المراد قياس ضغطه مساوياً إلى ρgh

حيث أن m قليل كثافة سائل المانوميتر و g التسجيل الأرضي في حين أن h تمثل الفرق بين ارتفاع السائل في طرف الأنابيب. النوع الثاني يكون الطرف الثاني من الأنابيبة مفتوحاً وبذلك يكون ضغط الغاز في المحتوى مساوياً إلى ρgh مضافاً إليه الضغط الجوي اذا كان الضغط في المحتوى الغازي أعلى من الضغط الجوي أو ρgh مطروحاً من الضغط الجوي اذا كان ضغط الغاز في المحتوى اقل من الضغط الجوي وكما موضح بالشكل (1-5 ب).



أ- مانوميتر مغلق النهاية



1- ضغط الغاز أقل من الضغط الجوي 2- ضغط الغاز أكبر من الضغط الجوي

ب- مانوميتر مفتوح النهاية

شكل 1-5 أنواع المانوميترات

الضغط الجوي الاعتيادي عند مستوى سطح البحر يساوي 1 جو
ويساوي بالوحدات الأخرى كما يأتي:

$$\begin{aligned}
 1 \text{ atm} &= 760 \text{ mmHg} \\
 &= 760 \text{ Torr} \\
 &= 1.01325 \text{ bar} \\
 &= 1013.25 \text{ mb} \\
 &= 14.696 \text{ lb/in}^2 \\
 &= 101.325 \text{ N/m}^2 \\
 &= 101.325 \text{ Pa} \\
 &= 101.325 \text{ kPa}
 \end{aligned}$$

3-1 حجم الغاز؛ Gas Volume

يعرف حجم الغاز بأنه الفراغ الذي تتحرك فيه دقائق الغاز بحرية. إذا كان لدينا مزيج من الغازات (مثل الهواء الذي هو مزيج من عدة غازات) فإن الغازات المختلفة تحتل نفس الحجم في نفس الوقت طالما أن جميع هذه الغازات بإمكانها التحرك بحرية.

يمكن قياس حجم الغاز بوضعه فوق سحاحة معايرة تسمى سحاحة الغاز .Gas burette

إن الوحدة القياسية للحجم حسب نظام SI هو المتر المكعب (m^3) وفي تخصص الكيمياء يستخدم عادة اللتر (Litre) والمليلتر (ml). إن وحدات السنتيمتر المكعب (cm^3) أو (cc) تستخدم كذلك وهي مقاربة إلى مليلتر واحد.

4-1 درجة الحرارة وكمية الحرارة Temperature and Heat

يجب أن نفرق بين درجة الحرارة وكمية الحرارة لأن الخلط بين المفهومين يؤدي إلى خطأ كبير يقع فيه الكثير من الطلبة.

درجة الحرارة تعني قياس معدل سرعة الجزيئات، وبمعنى آخر، عندما نقول أن درجة الحرارة تساوي 100 (بأي وحدة من الوحدات) يعني أن كل جزيئه بإمكانها أن تتحرك بطريقة أسهل وكذلك أسرع من تلك التي تكون درجة حرارتها 50 (يجب أن نذكر دائماً بأن حركة الجزيئات تتوقف تماماً عند درجة الصفر المطلق، ولو أن الوصول إلى هذه الدرجة يعد مستحيلاً حتى الوقت الحاضر وسنأتي لشرح ذلك بالتفصيل في الفصول القادمة إن شاء الله).

اما كمية الحرارة (q) فإنها تعني انتقال الطاقة الناتج من الفرق بين درجات الحرارة (T).

هناك نوعان من الحواجز عند فصل أي نظام عن نظام آخر، فإذا تم فصل نظامين بحاجز نفاذ للإشعاع الحراري Diathermic نلاحظ انتقال الحرارة من الجسم الحار إلى الجسم البارد في حين أن عزل نظامين عن بعضهما البعض بجدار غير نفاذ للإشعاع الحراري (أديبatic) Adiabatic لا نرى أي انتقال للحرارة بين النظامين.

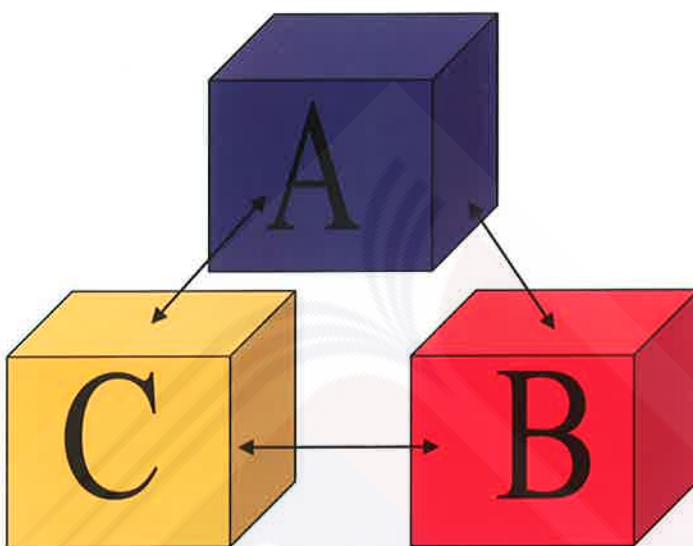
يعبر عن عدم انتقال الحرارة بين نظامين معزولين بجدار نفاذ للإشعاع الحراري بأنه اتزان حراري Thermal Equilibrium .

5- قانون الصفر للtermodynamics: Zeroth Law of Thermodynamics

قانون الصفر للtermodynamics كغيره من قوانين termodynamics الأخرى يعتمد على الملاحظة. يعتمد هذا القانون على الملاحظتين الآتيتين:

نفرض أن لدينا النظام A وكان في حالة اتزان حراري مع النظام B (الشكل 1-6) وإن النظام B في اتزان حراري مع النظام C فإن النظام A يكون في حالة اتزان حراري مع النظام C.

إذا كان لدينا نظامان متصلان مع بعضهما البعض ولمدة زمنية كافية بحيث لا تحصل أي تغيرات بينهما، فهذا يعني أن النظامين في حالة اتزان حراري Thermal Equilibrium .



شكل 1-6 قانون الصفر للtermوديناميك

هناك عدة صيغ لقانون الصفر للtermوديناميك، منها، الصيغة الأولى

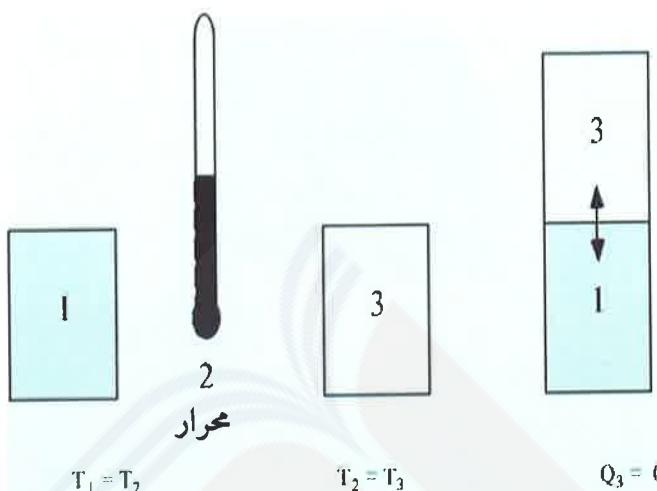
والتي تنص على:

(إذا كان النظام A في اتزان حراري مع B و B كان في اتزان حراري مع C فإن A و C في حالة اتزان حراري).

الصيغة الثانية تنص على:

(لكل نظام متزن خاصية تسمى درجة الحرارة، والأنظمة التي لها درجة حرارة متساوية تكون متزنة حراريا).

الشكل 1-7 يوضح هذه الصيغة.



شكل 1-7 شكل تخطيطي لقانون الصفر للtermوديناميك

الصيغة الثالثة تنص على:

(إذا كان هناك نظامين في حالة اتزان حراري، فإن درجتي حرارتيهما متساوية).

إن قانون الصفر للtermوديناميك يفسر عمل المحرار Thermometer وهو آلة قياس درجة الحرارة، لذا إذا افترضنا أن B هو عبارة عن أنبوبة شعرية زجاجية تحتوي على سائل مثل الزئبق أو الكحول وهذا السائل يتمدد عند ازدياد درجة الحرارة. عندما A تكون بتماس مع B فإن عمود السائل سيرتفع إلى حد معين استناداً إلى قانون الصفر للtermوديناميك، إذا كان السائل في B له الارتفاع نفسه عندما يوضع بتماس مع C يجب أن نستنتج بأننا سوف لن نحصل على أي تغير عندما نجعل A و B في تماس مباشر مع بعضهما البعض. أضف إلى

ذلك بأننا نستطيع قياس ارتفاع السائل في العمود الزجاجي لكي نعرف حرارة الأجسام A و C.

إذا أردنا معايرة الحرار نضعه أولاً في ماء مثلج ونؤشر مستوى ارتفاع السائل بالصفر (0) ثم نضعه في ماء يغلي عند ضغط 1 جو ونضع العلامة (100) في المكان الذي يصل إليه ارتفاع السائل في العمود ثم بعدها يتم تقسيم المسافة بين المستويين إلى (100) درجة. إن هذا يؤدي إلى المقياس السليليزي Celsius Scale وفي هذا النظام تعلم درجة الحرارة بالعلامة (θ) ويعبر عنها بالدرجة المئوية (C).

تقاس درجة الحرارة بنظام الترموديناميک بالكلفن (Kelvin) ويسمى المقياس بمقاييس الترموديناميک لدرجة الحرارة Thermodynamic Temperature Scale إن العلاقة بين المقياس السليليزي ومقاييس الترموديناميک لدرجة الحرارة يتمثل بالعلاقة الآتية:

$$T/K = \theta/C + 273.15 \quad 1-2$$

6-1 قوانين الغاز The Gas Laws

يمكن أن نعبر عن علاقة ضغط الغاز مع حجمه ودرجة حرارته لكمية معينة من الغاز بمعادلة الحالة ويعبر عنها بالعلاقة الآتية:

$$P=f(T,V,n) \quad 1-3$$

حيث يمثل P ضغط الغاز و f تعبّر عن الدالة و T درجة الحرارة الترموديناميکية للغاز و V حجم الغاز و n عدد مولات الغاز. سنجد من خلال دراستنا لقوانين الغاز المختلفة بأن العلاقة المذكورة بالمعادلة 1-3 هي

نتيجة لهذه القوانين كما سنجده بأنها المعادلة بالنسبة للغاز المثالي ستتحول إلى العلاقة الآتية:

1-4

$$PV = nRT$$

1-6-1 قانون بوويل Boyle's Law

اكتشف العالم الايرلندي روبرت بويل (1627-1691) وذلك سنة 1661م القانون الذي يحدد العلاقة بين حجم الغاز مع ضغطه والذي ينص على:

(يتناصف حجم كمية ثابتة من الغاز تناسباً عكسياً مع الضغط عند ثبوت درجة الحرارة).

يمكن أن نعبر عن القانون بالتعبير الرياضي الآتي:

1-5

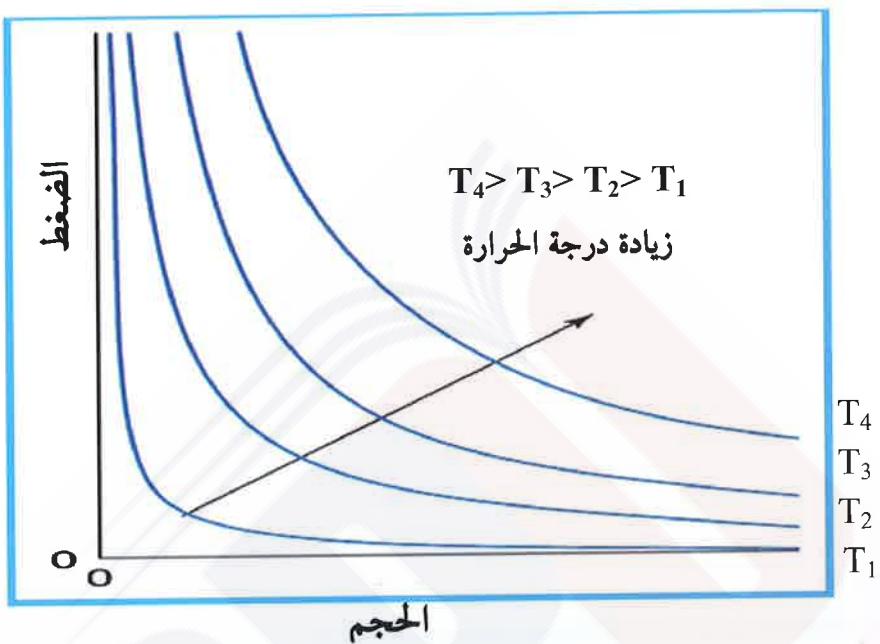
$$P \propto \frac{1}{V}$$

1-6

$$\text{كمية ثابتة} = PV$$

حيث يمثل P ضغط كتلة معينة من الغاز و V حجم الكتلة نفسها بثبوت درجة الحرارة.

يمثل الشكل 1-8 العلاقة بين ضغط وحجم كتلة معينة من الغاز عند ثبوت درجة الحرارة وفي درجات حرارية مختلفة. نلاحظ من الرسم العلاقة العكssية ما بين حجم وضغط الغاز عند ثبوت درجة الحرارة ونلاحظ تغير موقع المنحني عند تغير درجة الحرارة. كل منحني من المنحنيات الأربع يسمى تمثلاً حرارياً Isotherm.



شكل 1-8 العلاقة بين ضغط وحجم كتلة معينة من الغاز بثبوت درجة الحرارة وعند درجات حرارية مختلفة

في المعادلة 1-6 نرى أن حاصل ضرب PV يساوي كمية ثابتة لذا يمكن أن نكتب المعادلة على الشكل الآتي:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad 1-7$$

حيث أن P_1 هو ضغط كمية محددة من الغاز حجمها V_1 و P_2 ضغط نفس الكمية عندما يكون حجمها V_2 .

لقد أوضحت التجارب التي أجريت على قانون بويل بأن هذا القانون يمكن أن يطبق على الغازات الحقيقة عند الضغوط الواطئة فقط، لذا يعد

قانون بويل مثلاً لقانون يطبق بحالات محددة أو هو أحد القوانين المحددة .Limiting Laws

إن سبب خضوع جميع الغازات الحقيقة لقانون بويل بغض النظر عن تأثير طبيعتها الكيميائية (شرط أن يكون الضغط واطئاً) يمكن تفسيره بأن معدل فصل دقائق الغاز عن بعضها البعض عند الضغوط الواطئة كبير جداً لذا يقل تأثير بعضها على البعض الآخر مما يجعلها بشكل انفرادي.

2-6-2 قانون شارل أو قانون غايلوساك :

Charles's Law or Gay-Lussac's Law

يسمى القانون الذي يحدد العلاقة بين تغير حجم الغاز ودرجة حرارته عند ثبوت الضغط بقانون شارل (العالم جاكيوس شارل 1746 - 1823) أو قانون غايلوساك (العالم جوزيف لويس غايلوساك 1778 - 1850)، حيث حصل الأول على نتائج غايلوساك نفسها عام 1787م ولكنه لم يقم بنشرها في حينها إلى أن توصل غايلوساك للنتائج نفسها عام 1802م وقام بنشرها ينص القانون على الآتي:

(يتناوب تغير حجم كتلة معينة من الغاز طردياً مع درجة حرارته عند ثبوت الضغط).

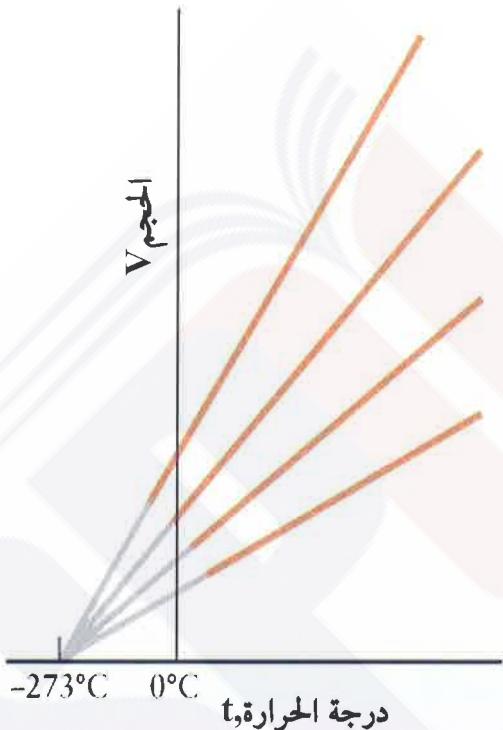
يمكن أن يعبر عن القانون بالعلاقة الآتية:

$$V = \text{constant} (t + 273.15C^\circ)$$

1 - 8

إن العلاقة الخطية ما بين حجم كتلة معينة من الغاز ودرجة حرارته عند ثبوت الضغط موضحة بالشكل 1-8، حيث يلاحظ بأنه عند مد الخطوط

إلى الجسم صفر فإن نقطة التقاطع مع المحور السيني عند الدرجة 273.15 درجة مئوية.



شكل 9-9 علاقة الحجم بدرجة الحرارة

إن الدرجة الحرارية -273.15°C تمثل درجة الصفر بالكلفن وتسمى درجة حرارة الثرموديناميكية (Thermodynamic Temperature) وتقاس بالكلفن. إن المعادلة 9-8 يتم تحوييرها إلى الآتي:

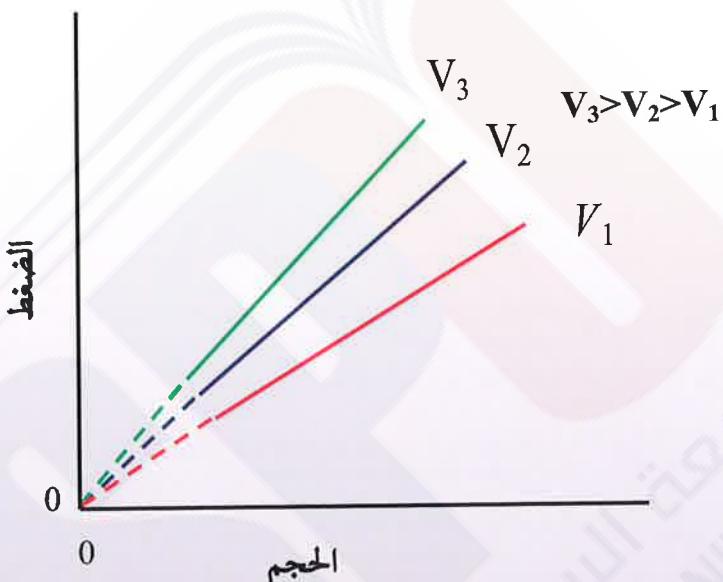
$$V = (\text{constant}) \times T \quad 1-9$$

إن الخطوط المستقيمة الموضحة بالشكل 9-7 تسمى بالخطوط المتكتاتلة (خطوط تساوي الضغط الجوي) Isobars. إن الصيغة البديلة لقانون شارل هي

علاقة ضغط الغاز بدرجة حرارته عند ثبوت الحجم ويكون أن تمثل بالعلاقة الرياضية الآتية:

$$P = (\text{constant}) \times T \quad (\text{ثبوت الحجم}) \quad 1 - 10$$

يوضح الشكل 1-10 هذه العلاقة ونلاحظ أن مد خطوط الضغط إلى نقطة الأصل يقطع خط درجة الحرارة عند صفر كلفن.



الشكل 1-10 علاقة الضغط بدرجة الحرارة

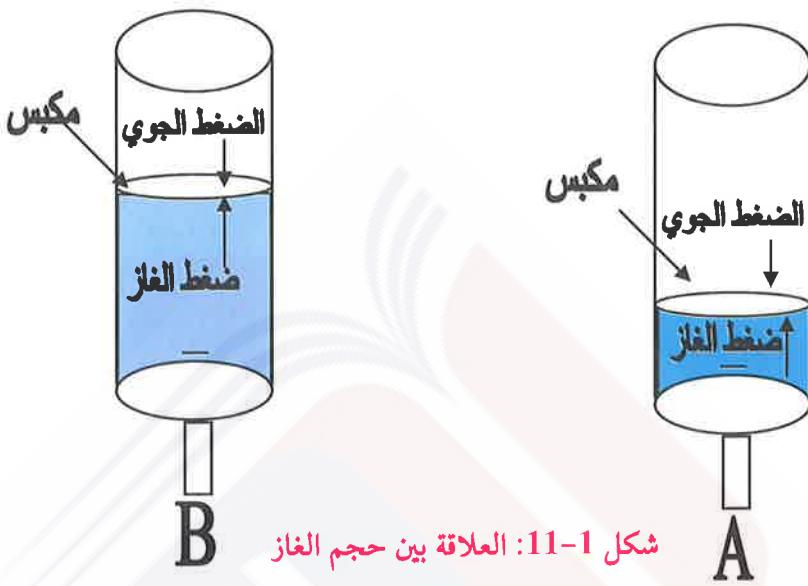
إن التفسير المنطقي لزيادة الضغط بازدياد درجة الحرارة عند ثبوت الحجم يمكن أن يكون على أساس أن الزيادة في درجة الحرارة سيؤدي إلى زيادة معدل سرعة دقائق الغاز وإن هذه الدقائق ستصطدم بالجدار وإن زيادة معدل الاصطدام بالجدار ستؤدي حتماً إلى زيادة ضغط الغاز على جدار الوعاء الذي يحتويه.

3-6-1 قانون أفوگادرو^(*) : Avogadro's Law

من خلال دراستنا لقانون بويل وقانون شارل وغایلوساك 1-6-1 و 1-6-2 نلاحظ بأننا ركزنا عند ذكر العلاقة ما بين ضغط الغاز وحجمه عند ثبوت درجة الحرارة وبين حجم الغاز ودرجة حرارته عند ثبوت الضغط ذكرنا عبارة (كمية محددة من الغاز). دعنا في هذه الآونة ندرس تأثير كمية الغاز بإجراء التجربة البسيطة الآتية:

إذا أخذنا أنبوبتي اختبار صغيرتين وتم تثبيت كل أنبوبة في اسطوانة ذات مكبس ملاصق لجدار الاسطوانة تماماً وحر الحركة (يمكنا أن نفترض بأنه لا يوجد أي احتكاك ما بين المكبس والاسطوانة) وكما موضح بالشكل 11-1.

* في بعض المصادر يشار لها باسم قاعدة أفوگادرو Avogadro's Principle وليس قانون أفوگادرو لأن البعض يعتبرها بأنها عبارة عن خلاصة خبرة ويعتمد مدى تطبيقها على النموذج قيد الدراسة.



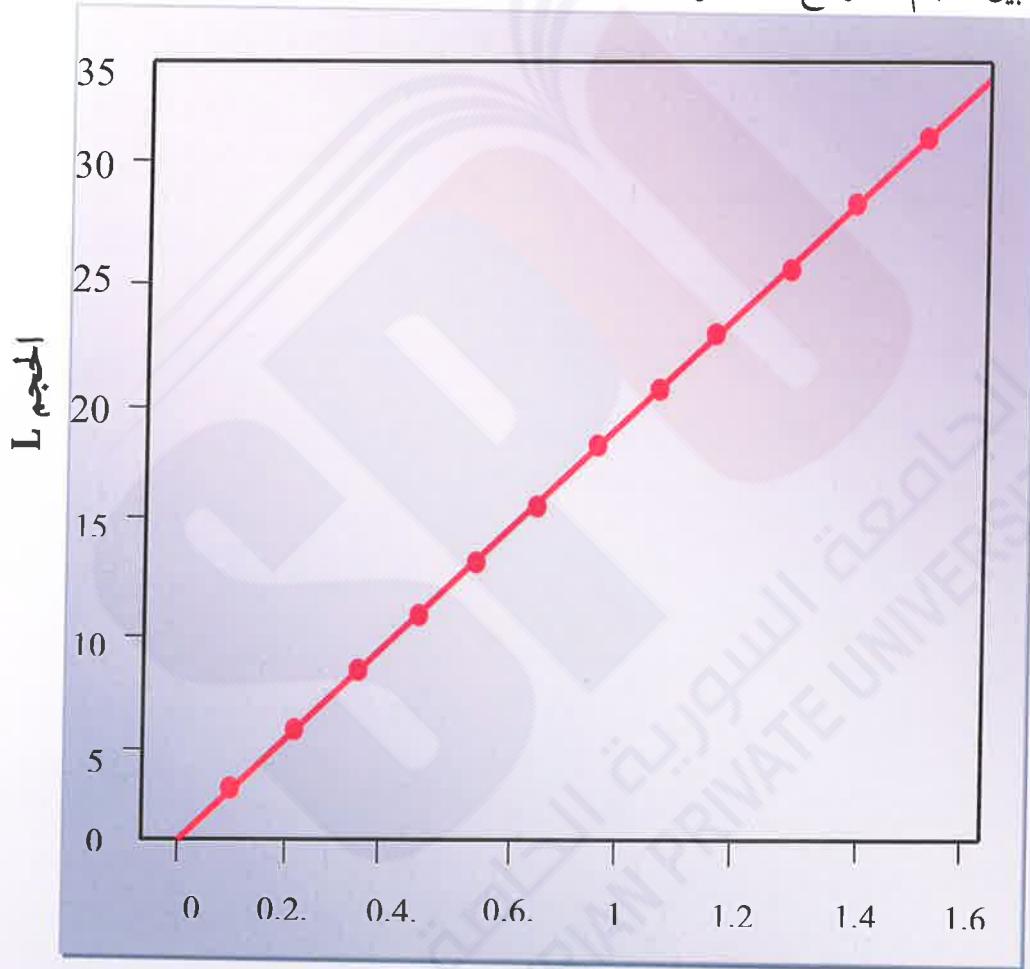
شكل 11-1: العلاقة بين حجم الغاز
وكمية الغاز

إذا وضعنا 4.4 غم من صلب ثاني أوكسيد الكاربون الجاف في الأنبوة A و 8.8 غم (ضعف الكمية) في الأنبوة B، فإن صلب CO_2 يتحول مباشرةً إلى الحالة الغازية ويتمدد داخل الأنبوة ويدخل الأسطوانة رافعاً المكبس إلى الأعلى. عندما يتحول صلب CO_2 بالكامل إلى الحالة الغازية وعند ثبوت درجة الحرارة نرى بأن ارتفاع المكبس في الأسطوانة B ضعف ارتفاع المكبس في A، وبعبارة أخرى فإن الارتفاع تضاعف نتيجة مضاعفة كمية الغاز.

إن هذه التجربة البسيطة تثبت أن مضاعفة عدد مولات الغاز (في الحالة الأولى كان عدد المولات 0.1 مول وفي الحالة الثانية كان عدد المولات 0.2 مول) يؤدي إلى مضاعفة حجم الغاز عند ثبوت درجة الحرارة والضغط وبهذا نستنتج أنه:

عند ثبوت درجة الحرارة والضغط يتناسب حجم الغاز طردياً مع عدد مولات الغاز.

هذه الصيغة هي أحد صيغ قاعدة أفو كادرو والشكل 1-12 يبين العلاقة مابين حجم الغاز مع عدد المولات عند ثبوت درجة الحرارة والضغط.



شكل 1-12 قاعدة أفو كادرو

يمكن أن نعبر رياضياً عن هذه العلاقة كما في المعادلة 1-11:

$$n \propto V \quad 1-11$$

أي أن:

$$\frac{V}{n} = \text{كمية ثابتة}$$

إن الكمية الثابتة هي نفسها لجميع الغازات عند درجة حرارة وضغط معينين.

إن العلاقة المذكورة أعلاه محددة ضمن قانون افوكادرو Avogadro's Law:

(عند ثبوت درجة الحرارة والضغط فإن الحجوم المتساوية من الغازات تحتوي على نفس العدد من المولات).

هذه صيغة أخرى من صيغ قاعدة افوكادرو.

إذا كان لدينا الغاز a وحجمه V_a وعدد مولاته n_a وغاز b حجمه V_b وعدد مولاته n_b وعند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت فإن العلاقة ما بين الغاز a و b تحدد بالمعادلة الآتية:

$$\frac{V_a}{n_a} = \frac{V_b}{n_b} \quad 1-12$$

الجدول 1-2 بين حجم مول واحد من الغازات المعروفة عند الظروف الاعتيادية (درجة حرارة 298.15 كلفن وضغط 1 جو). جدول

1-2 الحجم المولي لبعض

الغازات عند الظروف الاعتيادية

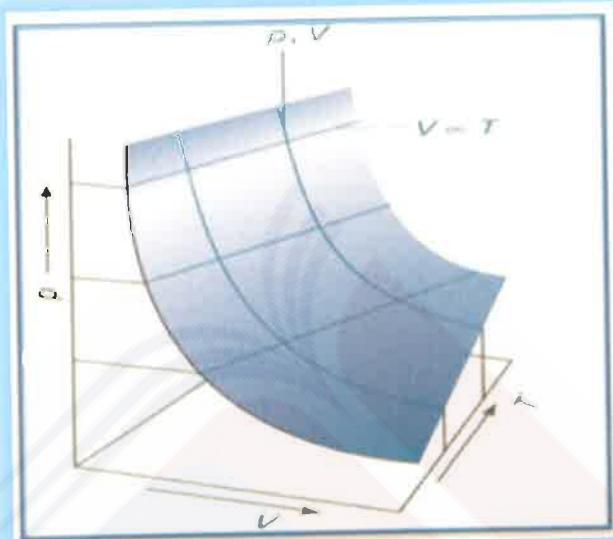
الغاز	الحجم
	$V_m / (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$
الغاز المثالي	24.7896 ¹
الامونيا	24.8
الاركون	24.4
ثاني اوكسيد الكاربون	24.6
النيتروجين	24.8
الاوكسجين	24.8

7- قانون الغاز المثالي :

The perfect Gas Law or The Ideal Gas Law

الشكل 1-13 ثلاثي الإبعاد يبين العلاقة ما بين ضغط الغاز وحجمه ودرجة الحرارة وهو دمج للمفاهيم التي تم ذكرها في قوانين بويل وشارل وغايلوساك.

¹ الحجم عند الظروف القياسية (STP) يساوي $22.414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$



شكل 1 - 13 العلاقة بين ضغط الغاز وحجمه ودرجة الحرارة

عندما نحاول إيجاد علاقة ما بين المتغيرات الموجودة في الشكل 1-13 وكذلك المعادلات الرياضية التي تم ذكرها عند التطرق إلى قانون بويل وقانون شارل وغايلوساك وقانون (قاعدة) افو كادرو نجد بأنه بإمكاننا الحصول على المعادلة الآتية:

$$PV \propto nT \quad 1 - 13$$

إن ثابت النسب الذي يمكن وضعه في المعادلة 1-14 تم إيجاده تجريبياً ووُجد بأنه ثابت لكل الغازات لذا فقد سمي بثابت الغاز Gas constant ويرمز له بالحرف (R) لذا فإن المعادلة 1-13 يمكن كتابتها على الشكل الآتي:

$$PV = nRT \quad 1 - 14$$

تسمى المعادلة 14-1 بمعادلة الغاز المثالي Perfect gas equation أو Ideal gas

إن معادلة الغاز المثالي تعد من المعادلات المهمة جداً في الكيمياء الفيزيائية وتستخدم في اشتقاق الكثير من المعادلات الترموديناميكية للغازات، كما أنها تستخدم لتحديد خواص الغازات عند ظروف محددة على سبيل المثال فإن الحجم المولاري للغاز المثالي عند ظروف المحيط القياسية (الظروف الاعتيادية) من درجة حرارة وضغط Standard Ambiant Temperature and Pressure ويرمز لها اختصاراً (SATP) والتي تعني أن درجة الحرارة تساوي 298.15 كلفن وضغط واحد بار (10^5 باسكال) يمكن حسابها بسهولة من المعادلة أعلاه لنجد بأنها تساوي $24.791 \text{ L mol}^{-1}$ وحسب المعادلة الآتية:

$$V_m = \frac{RT}{P} = \frac{8.314 \times 10^{-2} \times 298.15}{1} \\ = 24.791 \text{ L mol}^{-1}$$

كما يمكننا أن نجد قيمة الحجم المولاري عند الظروف القياسية من حرارة وضغط Standard Temperature and Pressure ويرمز لها اختصاراً (STP) وعندها تكون درجة الحرارة متساوية إلى الصفر المئوي وضغط واحد جو حيث أنه يساوي $22.414 \text{ L mol}^{-1}$ وكما في المعادلة الآتية:

$$V_m = \frac{8.206 \times 10^{-2} \times 273.15}{1} \\ = 22.414 \text{ L mol}^{-1}$$

يمكن أن يتم تحويل معادلة الغاز المثالي لغرض تطبيقها في حساب التغير في الظروف عندما تتغير درجة حرارة وضغط كتلة معينة من غاز مثالي لكي يشغل

حجماً يختلف عن حجمه الأول فإذا افترضنا أن حجم الغاز في البداية يساوي V_1 عند درجة حرارة مقدارها T_1 وتحت ضغط P_1 وعند تغير الظروف سيصبح حجمه V_2 عند درجة حرارة T_2 وضغط P_2 وكما يأتي:

$$\frac{P_2 V_2}{T_2} = nR \quad \text{و} \quad \frac{P_1 V_1}{T_1} = nR \quad 1 - 15$$

وبما أن n و R ثابتين في كلتا الحالتين، فيمكن استنتاج المعادلة الآتية:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad 1 - 16$$

١-٨ الغاز المثالي وثابت الغاز: Ideal Gas and Gas Constant

يعد الغاز مثاليأً أو تماماً (Ideal or Perfect gas) إذا وافق الشروط الآتية:

- أ- تخضع العلاقة بين ضغطه وحجمه ودرجة حرارته إلى معادلة الحالة:

$$PV = nRT \quad 1 - 17$$

- ب- تعتمد طاقة الغاز على درجة حرارته فقط ولا تعتمد على ضغطه أو حجمه.

- ج- السعة الحرارية (Heat Capacity) للغاز المثالي يجب أن تكون ثابتة (يطبق هذا الشرط في بعض الأحيان).

توجد حالة الغاز المثالي عندما تسلك الجزيئات سلوكاً أشبه بنقاط كتلة لا تتدخل فيما بينها أي أنها لا تتنافر ولا تتجاذب مع بعضها البعض وأن الطاقة الكلية لهذا الغاز تمثل بالطاقة الحركية وتناسب مباشرة مع درجة الحرارة المطلقة ويسبب عدم وجود طاقة كامنة، والتي تنشأ من القوى الداخلية بين جزيئات الغاز المثالي، فإن طاقة الغاز لا تتغير عند تغير حجمه أو تغير المسافة

بين جزيئاته.

يمكن حساب ثابت الغاز المثالي (R) بوحدات فيزياوية مختلفة لاسيما أنه يمثل حاصل ضرب وحدات الضغط والحجم مقسوما على حاصل ضرب وحدات عدد المولات ودرجة الحرارة المطلقة المعادلة 1-18.

$$R = \frac{PV}{nT} \quad 1-18$$

و بما أن حاصل ضرب وحدة الضغط والحجم تكافئ وحدة الطاقة كما هو مبين أدناه:

$$\text{الضغط} = \text{وحدة القوة} \times (\text{وحدة المساحة})^1$$

$$\text{وحدة المساحة} = (\text{وحدة الطول})^2$$

$$\text{وحدة الحجم} = (\text{وحدة الطول})^3$$

$$\text{وحدة القوة} \times (\text{وحدة الطول})^2 \times (\text{وحدة الطول})^3 = R$$

$$\text{وحدة عدد المولات} \times \text{وحدة درجة الحرارة المطلقة}$$

$$\frac{\text{وحدة القوة} \times \text{وحدة الطول}}{\text{وحدة عدد المولات} \times \text{وحدة درجة الحرارة المطلقة}} =$$

و بما أن:

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

لذلك فإن:

$$\frac{\text{وحدة الطاقة}}{\text{وحدة عدد المولات} \times \text{وحدة درجة الحرارة المطلقة}} = R$$

أي ان وحدات R تكون:

$$R = \text{وحدة الطاقة كلفن}^{-1} \text{مول}^{-1}$$

يمكن ان نعبر عن وحدات الطاقة بطرق مختلفة مثل لتر - ضغط - جو - وارك - وسعة حرارية وجول وبذلك يمكن الحصول على قيم عدديه مختلفة لثابت الغاز R وحسب وحدات الطاقة المستخدمة.

أ- لتر - ضغط جو: إذا شغل مول واحد من الغاز المثالي حجماً مقداره 22.414 لتر بضغط جو واحد ودرجة حرارة 273.15 كلفن تكون قيمة R بوجب المعادلة 16-2 كما يأتي:

$$\text{لتر - ضغط جو كلفن}^{-1} \text{مول}^{-1}$$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \times 22.414}{1 \times 273.15} = 0.082054$$

ب- أرك - يجب أن يعبر هنا عن وحدة الضغط بالستنتمتر - غرام - ثانية وحدة (Cgs) أي داين سم² وعن وحدة الحجم سم³ وبما أن ضغط جو واحد = 76.0 سم زئبق وكثافة الزئبق = 13.595 غم سم³ بدرجة الصفر المئوي: لذا فإن:

$$\text{ضغط جو} = 980.66 \times 13.595 \times 76 \text{ داين سم}^2$$

يمثل $980.66 \text{ سم ثانية}^{-1}$ التعجيل الأرضي، وبما أن:

$$1 \text{ ضغط جو} = 1.0132 \times 10^6 \text{ داين سم}^{-2}$$

حجم مول واحد من الغاز المثالي يساوي 22414 ملتر بالظروف القياسية وإن (1.0) ملتر يساوي بالحقيقة 1.00027 سم^3 أي الحجم $= 22414.6 \text{ سم}^3$ عندئذ تصبح قيمة (R) بوحدة أرك كلفن $^{-1}$ مول $^{-1}$ كما يأتي:

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1.0132 \times 10^6 \times 22414.6}{1 \times 273.15}$$

$$\text{أرك كلفن } ^{-1} \text{ مول } ^{-1} = 8.314 \times 10^7$$

ج- سرعة حرارية: يمكن استخراج قيمة (R) بوحدة سعره حرارية درجة $^{-1}$ مول $^{-1}$ بصورة مباشرة وذلك باستخدام عامل التحويل الآتي:

$$1 \text{ سعره حرارية} = 4.148 \times 10^7 \text{ أرك}$$

$$R = \frac{8.314 \times 10^7}{4.184 \times 10^7} = 1.987 \text{ مول } ^{-1}$$

د- جول وكيلوجول: لقد استخدم نظام جديد في التعبير عن الوحدات الفيزيائية بعد عام 1910م وسمي هذا النظام بالنظام العالمي (International system SI) واعتمد هذا النظام باستخدام وحدة الجول ومصاعفتها للتعبير عن وحدة الطاقة بدلاً من الوحدات القديمة التي ذكرت توا. ويمكن استخراج قيمة (R) بوحدة الجول كلفن $^{-1}$ مول $^{-1}$ بصورة مباشرة وذلك باستخدام عامل التحويل الآتي:

$$1 \text{ سعره حرارية} = 4.184 \text{ جول}$$

$$R = 4.184 \times 1.987 = 8.314 \text{ مول } ^{-1}$$

علمًا بأن $1 \text{ جول} = 10^{-3} \text{ كيلو جول}$ إذ تصبح وحدة (R) بالكيلو جول كلفن⁻¹ مول⁻¹ مساوية إلى (0.008314).

جدول 1-3 قيم ثابت الغاز بالوحدات المختلفة

الوحدات	قيمة R
$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	8.314
$\text{L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	8.205×10^{-2}
$\text{L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	8.314×10^{-2}
$\text{m}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	8.314
$\text{L torr K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	62.364
$\text{Cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	1.9871

9-1 قانون دالتون للضغط الجزئي:

Dalton's Law of Partial Pressures

إن العلاقة ما بين الضغط الكلي لخلط الغازات والضغط المنفرد المسلط من الغاز الواحد الموجود بخلط من الغازات عبر عنه بواسطة دالتون في سنة 1801م وسمى بقانون دالتون للضغط الجزئية Dalton's Law of Partial Pressures. يعرف الضغط الجزئي لكل غاز في الخليط بأنه الضغط المسلط من قبل الغاز فيما لو كان وحده يشغل كل حجم الخليط عند درجة الحرارة نفسها. أما الضغط الكلي لخلط الغازات فيكون مساوياً إلى مجموع الضغوط الجزئية لمكونات الغازات.

عند خلط غازات مثالية مع بعضها البعض في أناء واحد فإن كل غاز يسلك سلوكاً منفرداً أو كأنه موجود في الإناء لوحدة بذلك يكون الضغط

الكلي عبارة عن مجموع الضغوط المنفردة لكل غاز يسلطه ذلك الغاز فيما لو كان يشغل لوحدة ذلك الحجم. تدعى هذه الضغوط بالضغط الجزئية للغازات (Partial Pressures) فعند خلط غازين مثاليين (A) و (B) في آناء واحد ويمثل كل من (n_A) و (n_B) عدد جزيئات الغاز الأول والثاني على التوالي و (P) الضغط الكلي المساوي $P_A + P_B$, فإن الضغط الجزئي لكل غاز أي (P_A) و (P_B) يكون مساوياً إلى ما يأتي:

$$P_A = \left(\frac{n_A}{n_A + n_B} \right)_P \quad 1-19$$

$$P_B = \left(\frac{n_B}{n_A + n_B} \right)_P \quad 1-20$$

(A) (Mole Fraction) يدعى الكسر بالكسر المولي للغاز $\left(\frac{n_A}{n_A + n_B} \right)$ ويرمز له عادة بالرمز (x_A) لذلك فإن:

$$\begin{aligned} P_A &= \chi_A P \\ P_B &= \chi_B P \end{aligned} \quad 1-21$$

مجموع الكسور المولية مهما كان عددها يساوي واحد، حيث يمكننا ان نحصل من المعادلة 1-22:

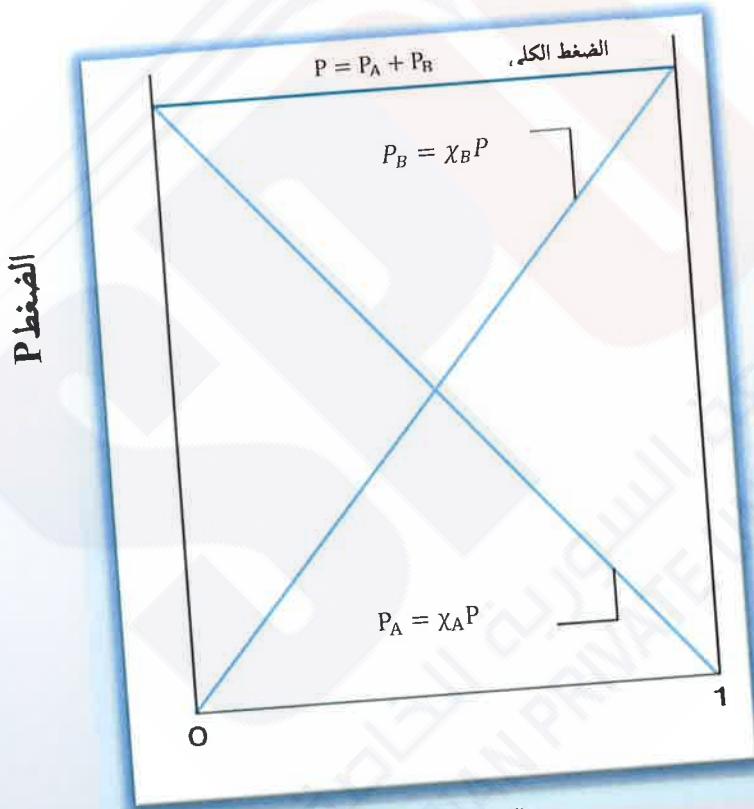
$$\begin{aligned} \chi_a &= \frac{P_a}{P_T} \\ \chi_b &= \frac{P_b}{P_T} \end{aligned} \quad 1-22$$

$$\chi_a + \chi_b = \frac{P_a}{P_T} + \frac{P_b}{P_T} = \frac{P_a + P_b}{P_T} = \frac{P_T}{P_T} = 1$$

حيث أن P_T يمثل الضغط الكلي.

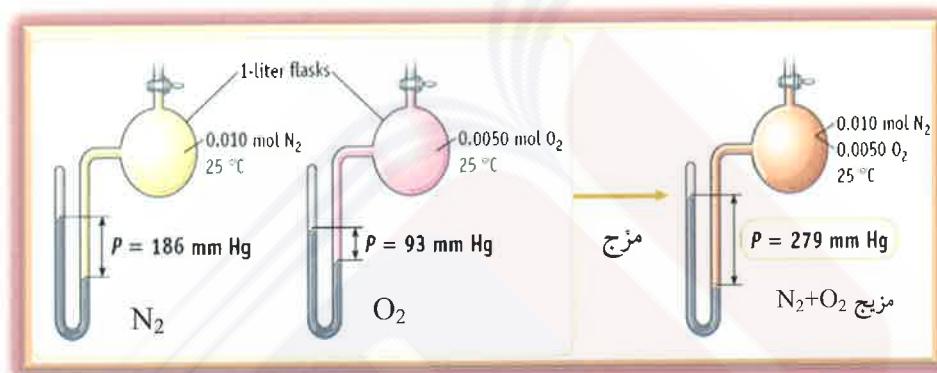
الشكل 1-14 يبين علاقة الضغوط الجزئية بالضغط الكلي حسب قانون دالتون للضغط الجزئية

$$\text{الضغط الكلي} = \text{ض}_1 + \text{ض}_2$$



الشكل 1-14 يمثل شكل تخطيطياً لمنزلة غاز الأوكسجين والنيتروجين

حيث نلاحظ إن الضغط الكلي يساوي مجموع الضغطين الجزيئيين للغازين عند ثبوت الحجم ودرجة الحرارة.



شكل 15-1 مزج غازي النتروجين والأوكسجين

إذا كانت هناك ثلاثة غازات بكميات مولية متساوية إلى (n_1) و (n_2) و (n_3) في وعاء حجمه (V) فإن الضغط المسلط من قبل الغاز (n_1) فيما كان لوحده في الوعاء يساوي (P_1) وللغاز الثاني (P_2) وللغاز الثالث (P_3) بدرجة حرارة معرفة. ويكون الضغط الكلي لخلط الغازات (P) متساوياً إلى:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 \quad 1 - 24$$

تطبق المعادلة 1-23 على خليط الغازات المثالية وتنحرف الغازات الحقيقة عن المعادلة 1-23 أخراً ليس كبيراً ما لم تقترب الشروط إلى تلك التي فيها بين مول الغاز إلى سائل (تسيل الغاز). إذا سلك كل غاز في الخليط سلوكاً مثالياً فمن الممكن كتابة الحالة لكل غاز كالتالي:

$$P_1 V = n_1 RT \quad 1 - 25$$

$$P_2 V = n_2 RT$$

$$P_3 V = n_3 RT$$

$$(P_1 + P_2 + P_3 + \dots) V (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) RT \quad 1 - 26$$

وبإدخال المعادلة 1-25 بالمعادلة 1-26 ينتج ما يأتي:

$$PV = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) RT = nRT \quad 1 - 27$$

عندما تكون قيمة عدد المولات كما يأتي

$$n_1 + n_2 + n_3 + \dots = n$$

وتمثل n عدد المولات الكلية في خليط الغازات.