

الفصل الثاني

الغازات المثالية والغازات الحقيقة

Ideal and Real Gases

1- مقدمة : Introduction

الغاز المثالي Ideal gas هو غاز افتراضي ولا وجود له في الطبيعة وقد تم تحديد العلاقة ما بين حجمه وضغطه ودرجة حرارته بضوء فرضيات النظرية الحركية للغازات Kinetic Theory of Gases. الغاز المثالي لا يمكن إسالته اطلاقاً ومهماً استخدمنا من ضغط عالٍ ودرجة حرارة واطئة، وذلك لعدم وجود قوى تجاذب بين دقائقه. إن افتراض هذا النوع من الغازات هو لغرض تسهيل دراسة الغازات باستخدام معادلات رياضية بسيطة.

الغاز الحقيقي Real gas يمكن أن يعرف بأنه الغاز الذي لا تطبق عليه القوانين الخاصة بالغاز المثالي. تقترب الغازات الحقيقة من خواص الغاز المثالي عند الضغوط الواطئة ودرجات الحرارة العالية أو بالعاملين معاً.

2- النظرية الحركية للغازات : Kinetic Theory of Gases

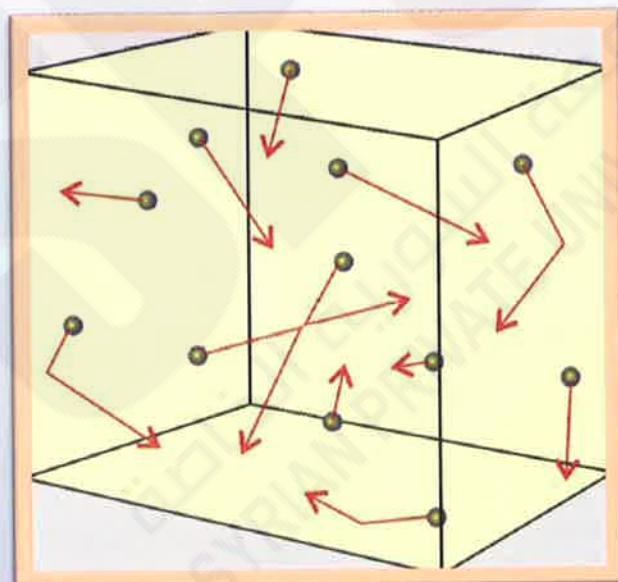
لقد تم التطرق في الفقرات السابقة من الفصل الأول للخواص العامة للغازات وقوانين الغازات والآن ستناقش النظرية التي تنسق القوانين المختلفة والمتحدة لسلوك الغازات المثالية وتسمى هذه النظرية الحركية للغازات Kinetic Theory of Gases.

العالم البريطاني جيمس ماكسويل والفيزيائي الاسترالي ليو دوبل يوك بولتزمان

في القرن التاسع عشر أرسا هذه النظرية والتي أصبحت فيما بعد من المفاهيم المهمة في العلم الحديث.

النظرية الحركية للغازات تفسر الخواص العينانية للغازات Macroscopic properties of gases مثل الضغط والحجم ودرجة الحرارة، بحيث تأخذ بنظر الاعتبار المكونات الجزيئية والحركية لمكونات الغازات. بصورة أساسية فإن هذه النظرية لا تفسر الضغط بأنه ناتج من التناحر بين الجزيئات الساكنة للفاز، بل نتيجة التصادمات الحاصلة بين الجزيئات التي تتحرك بسرعة مختلفة داخل محتوى الغاز.

تسمى النظرية الحركية للغازات بأسماء أخرى حيث تسمى النظرية الجزيئية الحركية Kinetic Molecular Theory، ويرمز لها KMT وتسمى كذلك بنظرية التصادم Collision Theory



شكل 2-1 حركة دقائق الغاز

إن الفرضيات الجوهرية لهذه النظرية هي:

- 1- يمتلك الغاز دقائق متشابهة منفصلة عن بعضها البعض و لها كتلة.
- 2- معدل المسافة فيما بين هذه الدقائق أكبر بكثير من حجم الدقيقة نفسها، وأن حجم هذه الدقائق صغير جداً للحد الذي يمكن إهماله إذا ما قمت مقارنته مع الحجم الكلي للغاز.
- 3- ينعدم التجاذب بين دقائق الغاز المثالي ولا توجد أي قوة تجاذب بينها وبين جدران الوعاء الذي يحتوي الغاز.
- 4- الدقائق في حركة عشوائية دائمة وهي تخضع لقوانين نيوتن بالحركة وهذا يعني بأن الدقائق تتحرك بخطوط مستقيمة لحين تصادمها مع بعضها أو مع جدار الوعاء الذي يحتويها.
- 5- إن التصادم بين الدقائق أو بينها وبين الجدار هو تصادم مرن (Elastic) وعند تصادمها فإنها تغير اتجاهها وطاقتها الحركية ولكن الطاقة الحركية الكلية تبقى ثابتة.
- 6- إن معدل الطاقة الحركية للدقائق يتاسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة (يجب الانتباه هنا إلى كلمة معدل، لأن الطاقة الحركية للدقائق مختلف اختلافاً كبيراً وبعضها تكون طاقتها الحركية مساوية للصفر) وهذا يعني أن هذه الدقائق سوف تخلد إلى السكون التام عندما يتم اختزال درجة الحرارة لدرجة الصفر المطلق.
- 7- شكل دقائق الغاز دائري وهي مرنة بطبعتها.

هذه الاستنتاجات الوصفية من النظرية الحركية للغازات وهي طبعاً

متطابقة مع المشاهدات التجريبية (لاحظ الشكل 2-1)، ولكن السؤال الأهم هو هل أن النظرية الحرارية للغازات تستطيع أن تعين كمياً سلوك الغازات؟.

أن مثل هذه المعالجات خاصة بالغاز المثالي في الوقت الحاضر ولمثل هذه المادة افترض بسبب أن الجزيئات صغيرة جداً بحيث يمكن إهمال حجمها الحقيقي بالمقارنة مع الحجم الكلي للغاز وافتراض أيضاً انعدام التجاذب بين جزيئات الغاز المثالي بحيث لا تسلط الجزيئات أي تجاذب مع بعضها البعض وانطلاقاً من هذين الافتراضين البسيطين يمكن التوصل إلى تعبير يصف ضغط الغاز المثالي.

3-2 تفسير خواص وقوانين الغازات حسب النظرية الحرارية للغازات

Kinetic theory interpretation of properties and laws of gases

تزداد سرع جزيئات الغاز بازدياد درجة الحرارة، ويمكن تعريف درجة الحرارة استناداً إلى النظرية الحرارية للغازات بأنها تتناسب مع متوسط الطاقة الحرارية للجزيئات ($\frac{1}{2}m\bar{C}^2$) ، وقد أطلق العالم ماكسويل (1860) المقوله التالية: **إن متوسط الطاقات الحرارية لجزيئات جميع الغازات متساوية عند ثبوت درجة الحرارة.**

أي إن الكميه ($\frac{1}{2}m\bar{C}^2$) هي كمية ثابتة لأي غاز عند ثبوت درجة الحرارة.

ومن خلال المعادلتين 2-1 و 2-2 يمكن كتابة المعادلتين 2-3 و 2-4 وكالاتي:

$$\text{كمية ثابتة} = PV \quad \text{قانون بويل}$$

2 - 1

$$PV = \frac{1}{3} nm\bar{C}^2$$

2 - 2

قانون ضغط الغاز لعام

$$PV = \frac{1}{3} n_1 m_1 \bar{C}_1^2 \quad 2 - 3$$

$$PV = \frac{1}{3} n_2 m_2 \bar{C}_2^2 \quad 2 - 4$$

يمكن $P_1 V_1 = P_2 V_2$ إذا امتلك غازان الضغط والحجم نفسه أي

عندئذ دمج المعادلين 2-3 و 2-4 بعادلة واحدة وكما يأتي

$$\frac{1}{3} n_1 m_1 \bar{C}_1^2 = \frac{1}{3} n_2 m_2 \bar{C}_2^2 \quad 2 - 5$$

إذا كان الغازان بدرجة الحرارة نفسها فان متوسط طاقتهما الحركية تكون متساوية أي

$$\frac{1}{2} m_1 \bar{C}_1^2 = \frac{1}{2} m_2 \bar{C}_2^2 \quad 2 - 6$$

وبدمج المعادلين 2-5 و 2-6 يتبع ما يلي :

$$n_1 = n_2 \quad 2 - 7$$

ان المعادلة 2-7 تؤيد بان الغازين اللذين لهما نفس الضغط والحجم ودرجة الحرارة لهما العدد نفسه من الجزيئات وهذه بالطبع قاعدة افكاراً و قد اشتقت الآن من النظرية الحركية للغاز المثالي. من المعادلة 2-2 يمكن كتابة المعادلة 2-8، وعلى افتراض

$$PV = nKT \quad 2 - 8$$

ان درجة حرارة الغاز تتناسب مع متوسط الطاقة الحركية للجزيئات $(\frac{1}{2} m \bar{C}^2)$ ويمثل (K) ثابت التناوب وهو متساوي لجميع الغازات وهو ثابت عام وجد من الدليل الذي قدمه ماكسويل من إن لا يعتمد متوسط المسار الطاقة الحركية على طبيعة الغاز بدرجة حرارة معينة ويمكن كتابة المعادلة 2-8 عند ثبوت الضغط بالشكل الآتي:

$$\text{كمية ثابتة} = \frac{V}{T} = n K/P$$

2 - 9

ولا سيما ان كلا من (n) و (K) كميات ثابتة، اذ تمثل المعادلة 2-9 نص قانون غايلوساك.

لقد توضح بان جميع المواد تحوي على العدد نفسه من الجزيئات اذا كان عدد مولاتها واحد، وهذه قاعدة افكاراً، لذا فان:

$$PV = N_A KT$$

2 - 10

ولمول واحد من الغاز يمثل (V) عدد الجزيئات (n) بحجم معين وهذا مساوي لعدد افكاراً (N_A)، لذلك فان المعادلة 2-9 بالحقيقة هي المعادلة نفسها 2-8 وبما ان (N_A) و (K) ثابتان عامان فيمكن احلاهما بالثابت (R) لان حاصل ضربهما ثابت لمول واحد من الغاز المثالي، لذلك فان:

$$PV = RT$$

2 - 11

المعادلة 2-11 هي المعادلة نفسها حالة مول واحد من الغاز المثالي.

الرمز K يدعى ثابت بولتزمان ويساوي (1.38×10^{-23}) جول. درجة⁻¹. جزيئه⁻¹ او (1.38×10^{-16}) إرك. درجة⁻¹. جزيئه⁻¹. ويمكن حسابه من الثابتين (R)، (N_A) وكما يأتي:

$$K = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}}{6.033 \times 10^{23} \text{ molecular.mol}^{-1}}$$

$$= 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}$$

الغازات المثلالية والغازات الحقيقة

و بما ان $K = \frac{R}{N_A}$ لذا يعرف بأنه ثابت الغاز لكل جزيئة منفردة .

إن متوسط الطاقة الكامنة لكل جزيئة يكون مساويا إلى $\frac{1}{2} N_A \bar{C}^2$ لذلك مثل الكمية $\frac{1}{2} m \bar{C}^2$ الطاقة الحركية الكلية (E_K) لجميع الجزيئات بمول واحد من الغاز :

$$E_K = \left(\frac{1}{2} N_A m \bar{C}^2 \right) \quad 2 - 12$$

ويكمن كتابة المعادلة 2-12 لمول واحد من الغاز الذي يحوي على عدد (N_A) من الجزيئات على النحو الآتي :

$$\begin{aligned} PV &= \left(\frac{1}{3} N_A m \bar{C}^2 \right) = \left(\frac{1}{3} \right) \left(\frac{2}{3} \right) N_A m \bar{C}^2 \\ &= \left(\frac{2}{3} \right) \left(\frac{1}{2} \right) N_A m \bar{C}^2 \end{aligned} \quad 2 - 13$$

وبتعويض المعادلة 2-12 في المعادلة 2-13 يتتج ما يأتي :

$$PV = \left(\frac{2}{3} \right) E_K \quad 2 - 14$$

و بما ان $PV = RT$ لمول واحد من الغاز لذلك تكافئ المعادلة 2-14 المعادلة 2-15 الآتية :

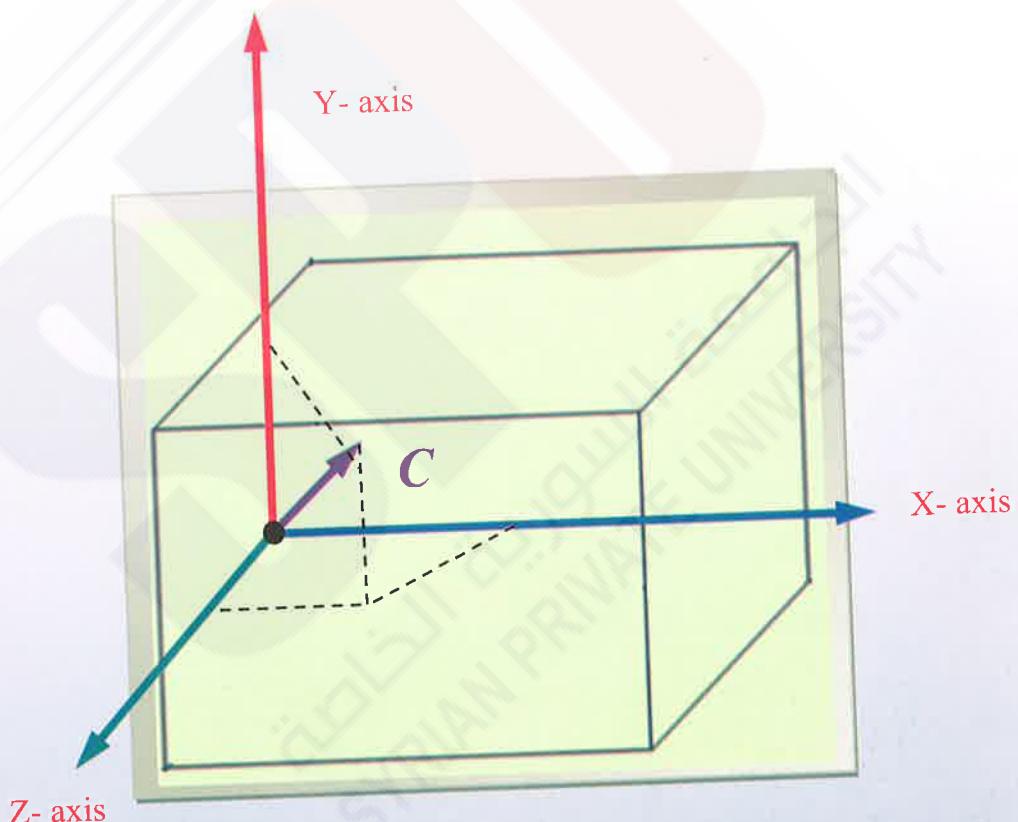
$$E_K = \left(\frac{3}{2} \right) RT \quad 2 - 15$$

تعني المعادلة 2-15 بان الطاقة الحركية الكلية للجزيئات لمول واحد من الغاز المثالي تكون مساوية الى $\frac{3}{2} RT$.

Pressure: الضغط 4-2

افترضت عدة طرق لحساب ضغط الغاز من النظرية الحركية بالطريقة الدقيقة والمضبوطة جداً وتبدو معقدة بعض الشيء وسنناقش هنا إحدى الطرق البسيطة والمقربة والتي تؤدي إلى النتيجة الصحيحة.

لو تصورنا أن هناك مكعباً طول ضلعه (l) سم ويحتوي على (n) من الجزيئات وكل جزيئه لها كتلة حقيقة مقدارها (m) (الشكل 2-2).



شكل 2-2 السرعة الجزيئية ومكوناتها

تحرك هذه الجزيئات عشوائياً بجميع الاتجاهات وبانطلاقات تغطي مدى كبيراً من القيم. تحلل الانطلاقة لأية جزيئه بدلالة ثلاثة مكونات هي (X) و (Y) و (Z) بثلاث اتجاهات ويزوايا قائمة بينها وموازية لحافات المكعب (الشكل 2-2) وترتبط السرعة المختلفة بموجب المعادلة 1-2

$$C_1 = X_1 + Y_1 + Z_1 \quad 2 - 16$$

إن التأثير الكلي لتصادم الجزيئة ذات السرعة (C) مع جدار المكعب يمكن حسابه بواسطة جمع تأثيرات المكونات الثلاث (X) و (Y) و (Z) عندما تصطدم الجزيئه بالجدار تصادماً مرتناً لا تتغير كمية مكونة السرع ولكن تعكس إشارتها بسبب التغير في اتجاه الحركة، ويمثل الجدول 2-16 مكونات السرعة والزخم قبل التصادم وبعده.

جدول 2-1 مكونات السرعة والزخم قبل التصادم وبعده

المكونة	قبل التصادم	بعد التصادم
السرعة	X	- X
	Y	- Y
	Z	- Z
الزخم	mx	- mx
	my	- my
	mz	- mz

المعدل الكلي للتغير الزخم يساوي

$$2mC^2/\ell = 2m(X^2 + Y^2 + Z^2)/\ell \quad 2 - 17$$

وموجب المعادلة 2-17 واستناداً إلى قوانين نيوتن الحركية يساوي المعدل الكلي للتغير الزخم القوة الفعالة، لذلك فإن:

القوة الفاعلة نتيجة تصادم الجزيئه المنفردة = $2mC^2/\ell$ داين (10⁵ نيوتن)

ويكون الآن حساب القوة الكلية لتصادم (n) من الجزيئات =

$$2m/\ell (C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + \dots \dots C_n^2)/\ell \quad 2 - 18$$

عندما تمثل $(C_n), (C_3), (C_2), (C_1)$ سرعة الجزيئات المنفردة يعرف متوسط مربع السرعة (\bar{C}^2) mean square speed بأنه معدل مربع سرعة (n) من الجزيئات أي:

$$\bar{C}^2 = \bar{C}_1^2 + \bar{C}_2^2 + \bar{C}_3^2 + \dots \dots \bar{C}_n^2/n \quad 2 - 19$$

عندئذ تصبح القوة الكلية لتصادم (n) من الجزيئات مساوية إلى $(2nm\bar{C}^2/\ell)$ ، وبما أن الضغط يعرف بأنه القوة المسلطة على وحدة المساحة وأن مساحة المكعب الكلية مساوية إلى $(6\ell^3)$ والمساوية بالوقت نفسه إلى $(6V)$ حيث يمثل (V) حجم المكعب، لذا يكون الضغط الكلي المسلط (P) من قبل جميع الجزيئات معروفاً بالمعادلة 20-2:

$$P = (2nm\bar{C}^2/\ell)(\frac{1}{6\ell^3}) = nm\bar{C}^2/3\ell^3 = nm\bar{C}^2/3V^2 \quad 2 - 20$$

$$PV = \frac{1}{3} nm \bar{C}^2 \quad 2 - 21$$

ولعدد افکادرو من الجزيئات يمكن إعادة كتابة المعادلة كما يأتي:

$$PV = \frac{1}{3} nM \bar{C}^2 \quad 2 - 22$$

وكذلك يمكن ان تأخذ الصيغة الآتية:

$$PV = \frac{1}{3} nM \bar{C}^2 \quad 2 - 23$$

يجب ألا يخلط بين الكميتين (\bar{C}^2) متوسط مربع السرعة و (\bar{C}^2) مربع متوسط السرعة حيث تمثل الأولى مجموع جميع السرع للجزيئات ثم أخذ معدلها، إما الثانية تمثل مجموع متوسط السرع للجزيئات ثم تربيع النتيجة .

5 درجة الحرارة والطاقة الحركية:

Kinetic Energies and Temperature

تزداد سرع جزيئات الغاز عند زيادة درجة الحرارة، ويمكن الاستنتاج بأن درجة الحرارة استناداً إلى النظرية الحركية للغازات تتناسب مع متوسط الطاقة الحركية للجزيئة:

$$\bar{k}_e = \frac{1}{2} m \bar{C}^2 \quad 2-24$$

أوضح العالم ماكسويل عام 1860 أن متوسط الطاقات الحركية لجزيئات جميع الغازات متساوية عند ثبوت درجة الحرارة، أي أن قيمة المقدار $\frac{1}{2} m \bar{C}^2$ كمية ثابتة لا يغّيرها ثبوت درجة الحرارة.

المعادلة 2-23 يمكن إعادة كتابتها على الشكل الآتي:

$$PV = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m \bar{C}^2 \right) \quad 2-25$$

وعند التعويض تأخذ المعادلة الشكل الآتي:

$$PV = \frac{2}{3} N \bar{K}_e = \frac{2}{3} n (N_A \bar{K}_e) \quad 2-26$$

وعند التعويض بقيمة الطاقة الحركية:

$$PV = \frac{2}{3} nKE \quad 2 - 27$$

حيث ان KE تمثل الطاقة الحركية لعدد افکادرو من الجزيئات.

عندما نعرض بالمعادلة العامة للغازات $PV = nRT$ حيث ان:

$$PV(\text{macroscopic}) = PV(\text{microscopic}) \quad 2 - 28$$

نحصل على:

$$KT = \frac{2}{3} RT \quad 2 - 29$$

وكذلك:

$$\overline{ke} = \frac{KE}{N_A} = \frac{2}{3} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} k T \quad 2 - 30$$

حيث ان:

$$K = \frac{P}{N_A} \quad 2 - 31$$

ويساوي 1.38×10^{-23} جول كلفن⁻¹ جزيئة⁻¹.

2- سرع الجزيئات Molecular Speeds :

معادلة الطاقة لعدد افకادرو من الجزيئات (1 مول من الغاز)، يمكن كتابتها على الشكل الاتي:

$$KE = N_A \left(\frac{1}{2} m \bar{C}^2 \right) = \frac{1}{2} M \bar{C}^2 \quad 2 - 32$$

من المعادلتين 2-29 و 2-32، نحصل على:

$$\sqrt{\bar{C}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad 2 - 33$$

يعبر عن الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة root-mean square speed ويرمز له بالرمز rms.

2-7 توزيع السرع الجزيئية Distribution of Molecular Speeds :

هناك ثلاثة أنواع من السرع الجزيئية:

-1 الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة $\sqrt{\bar{C}^2}$: root-mean square speed

-2 (rms) وقيمتها كما ذكر بالمعادلة 2-33 speed

(متوسط السرعة: \bar{C})، وقيمتها: Average speed -2

$$\bar{C} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad 2 - 34$$

-3 السرعة الاكثر احتمالا: α (Most probable speed) وقيمتها:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad 2 - 35$$

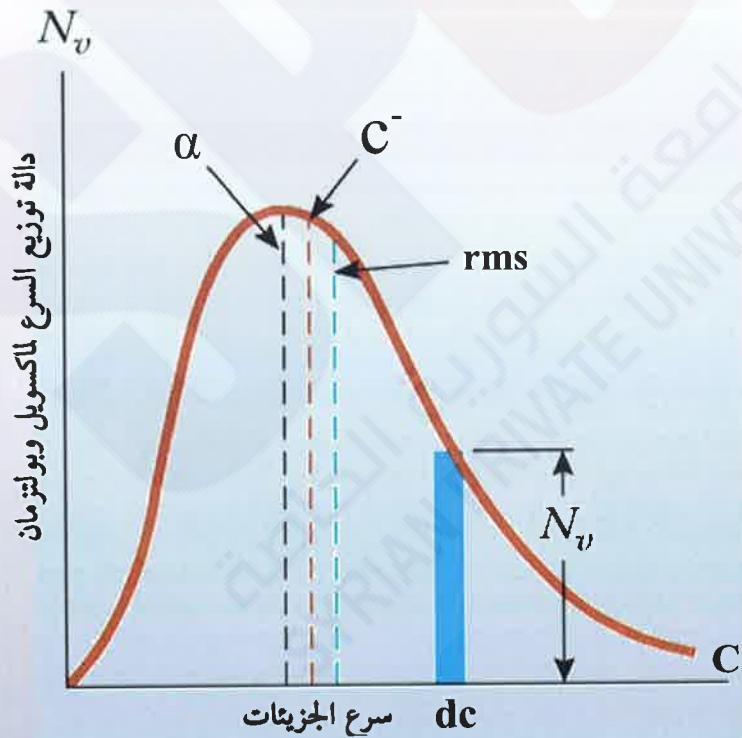
نسبة القيم الثلاثة من السرع إلى بعضها يساوي:

$$rms : \bar{C} : \alpha = 1.00 : 0.92 : 0.82$$

الشكل 2-3 يوضح رسم عدد الجزيئات عند كل سرعة من السرع الجزيئية في لحظة محددة N_v ويسمى دالة توزيع السرع لماكسويل وبولتزمان مقابل سرع الجزيئات ويبين الشكل قيم السرع الثلاث.

المعادلة 2-36 تبين قيمة الدالة N_v :

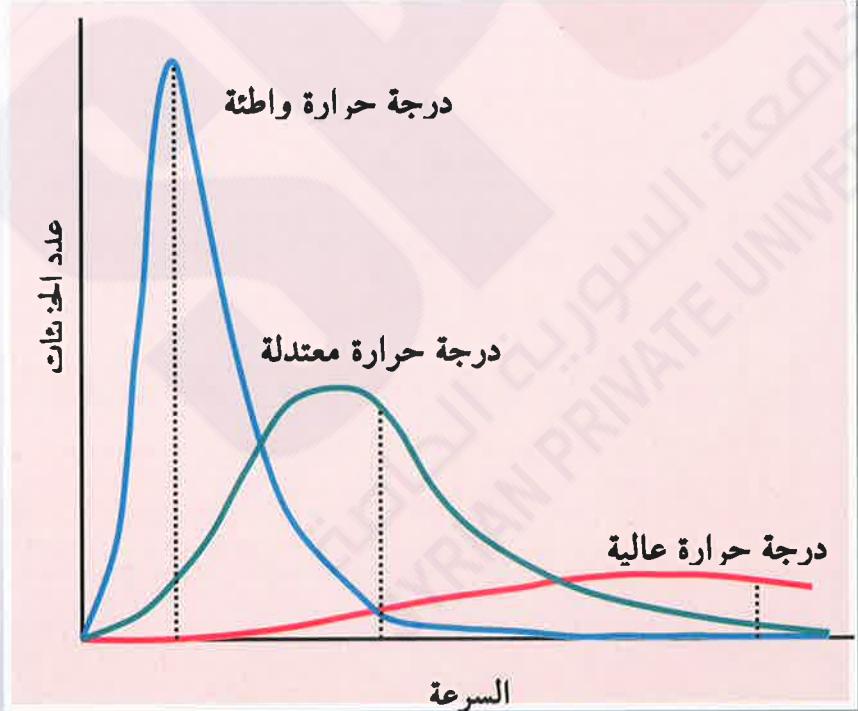
$$N_v = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} C^2 e^{-mC^2/2k_B T} \quad 2-36$$



شكل 2-3 قيم السرع الثلاث

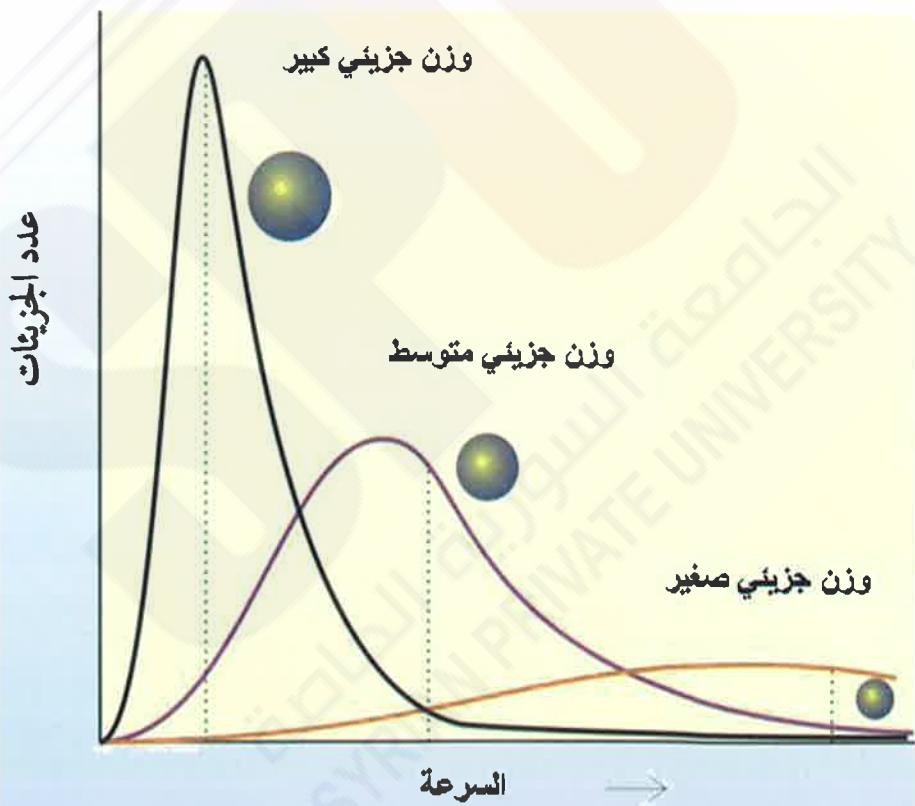
عند النظر الى المعادلات التي تحدد قيم السرع الثلاثة، نلاحظ بان جميع هذه السرع تتناسب طرديا مع الجذر التربيعي لدرجة الحرارة المطلقة وعكسيا مع الجذر التربيعي لكتلة كل جزيئة او للوزن الجزيئي للغاز. ان اعتماد توزيع السرع لماكسويل وبولتزمان على درجة الحرارة المطلقة والوزن الجزيئي للغاز موضحة في الشكلين 4-2 و 5-2 (هناك تشابه بتوزيع السرع بين جزيئات الغاز وجزيئات السائل في هذه الخاصية). نلاحظ ان قمة المنحني تحد نحو اليمين كلما ازدادت درجة الحرارة المطلقة، يعني هذا ان متوسط السرعة يزداد بازدياد درجة الحرارة.

الشكل غير المتاضر للمنحنies يعود الى ان اقل قيمة متوقعة للسرعة تساوي صفر في حين ان اعلى قيمة لها تساوي مالا نهاية. نلاحظ، كذلك ، ان المساحات تحت المنحني متساوية للجميع، ويعود ذلك الى ثبات العدد الكلي للجزيئات.



شكل 4-2 توزيع السرع لغاز عند درجات حرارية مختلفة

دفائق الغاز التي لها وزن جزيئي اقل تتحرك أسرع من تلك التي لها وزن جزيئي اكبر. الشكل 2-5 يوضح ان زيادة الوزن الجزيئي يؤدي إلى حيوان قمة المنحنى نحو اليسار ويكون عرضها اقل من تلك التي لها وزن جزيئي اقل. مثال على زيادة قيمة الجذر التربيعي لمتوسط السرعة لجزيئات الغاز التي لها وزن جزيئي قليل مقارنة بتلك التي لها وزن جزيئي اكبر، نلاحظ ان قيمة الجذر التربيعي لمتوسط سرعة جزيئات الهيدروجين تساوي 1700 m s^{-1} في حين انها تساوي 450 m s^{-1} لجزيئات غاز النتروجين.



شكل 2-5 توزيع السرع لغازات مختلفة بثبوت درجة الحرارة

2- قوانين الغازات والنظرية الحركية للغازات:

Gas's Laws and the Kinetics Theory of Gases

في هذه الفقرة سيتم تفسير قوانين الغازات بضوء فرضيات النظرية الحركية للغازات.

2-1 قانون بويل: Boyle's Law

يمكن أن يفسر قانون بويل بسهولة عند تطبيق فرضيات النظرية الحركية للغازات. إن ضغط الغاز يعتمد على عدد المرات التي تضرب فيها دقائق الغاز سطح الوعاء الذي يحتويها لكل ثانية. إذا قمنا بضغط الغاز في حجم صغير فإن الدقائق ستتحصر في هذا الحجم الصغير وبذلك تزداد عدد المرات التي تضرب بها الدقائق جدار الوعاء عند المقارنة بالحالة الأولى قبل الانضغاط. وهذا ما يفسر تناسب الضغط عكسياً مع الحجم وهذا ما جاء بقانون بويل. هذا يعني زيادة الضغط عندما يقل حجم الغاز عند ثبوت درجة الحرارة أي أن:

2 - 37

$$PV = \text{constant}$$

وهذا ما تم استنتاجه بقانون بويل.

2-2 قانون شارل: Charle's Law

تنص فرضيات النظرية الحركية للغازات بأن زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة معدل الطاقة الحركية لدقائق الغاز. إذا أردنا تسريع حركة دقائق الغاز بشرطبقاء الضغط ثابتاً فإن هذا يحتم أن تكون الدقائق متباudeً أكثر عن بعضها البعض لذا فإن الزيادة في سرعة تصادم الدقائق مع سطح جدار الوعاء الذي يحتويها يجب أن يعادل بزيادة المساحة التي تتحرك بها الدقائق وهذا يعني زيادة

حجم الغاز هذا ما يفسر قانون شارل الذي ينص على أن حجم كتلة محددة من الغاز تتناسب طردياً مع درجة الحرارة عند ثبوت الضغط، أي أن:

$$V = \text{constant} \times T$$

2 - 38

وهذا ما تم استنتاجه بقانون شارل.

2-8-3 قانون افوكادرو (قاعدة افوكادرو): Avogadro's Law

عند زيادة عدد دقائق الغاز في إناء مغلق فإن عدد التصادمات بوحدة الزمن مع جدار الوعاء الذي يحتوي هذه الدقائق سترزدأ إذا افترضنا بقاء الضغط ثابتاً. هذا يعني بقاء عدد التصادمات بوحدة الزمن ثابتاً، بهذه الحالة يجب أن يزداد الحجم بزيادة عدد دقائق الغاز في الوعاء المغلق. إن هذا الاستنتاج هو نص ما جاء بقانون افوكادرو حول تتناسب حجم الغاز طردياً مع عدد مولات الغاز عند ثبوت درجة الحرارة وضغط الغاز، أي أن:

$$\frac{V}{n} = \text{ثابت}$$

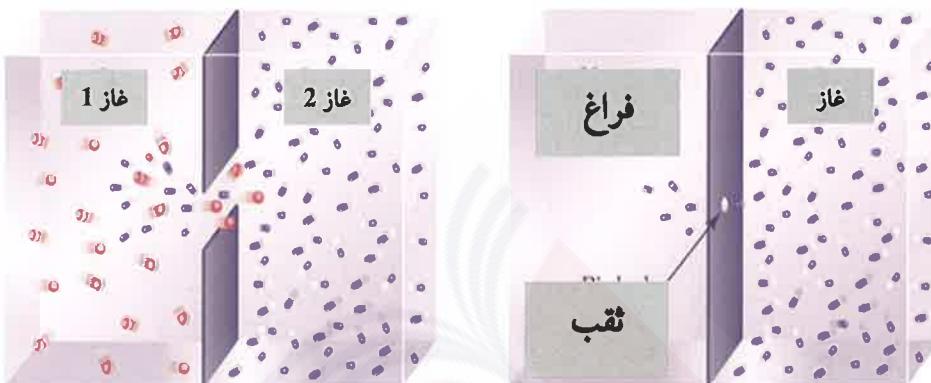
2 - 39

وهذا هو ما تم ايجاده في قاعدة افوكادرو.

2-9 التدفق والانتشار: Effusion and Diffusion

اكتشف العالم الكيميائي الانكليزي توماس كراهام الأستاذ في جامعة كلاسكيو وجامعة لندن (1805 - 1869) وذلك عام 1846 بعد قيامه بعده تجربة حول قياس سرعة تدفق الغازات Effusion إن سرعة التدفق تتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافة الغاز.

إن عملية التدفق تعني عملية هروب الغازات من الوعاء الذي يحتويها خلال ثقب صغير جداً. الشكل 2-6 يبين الفرق ما بين ظاهري التدفق والانتشار.



انتشار الغاز

تدفق الغاز

شكل 2-6 الفرق بين الانتشار والتدفق

من المعروف أن كثافة الغاز تتناسب طردياً مع الوزن الجزيئي للغاز لذا فإن قانون كراهام للتتدفق يمكن أن يأخذ الصيغة الآتية:

(سرعة تدفق الغاز تتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي للوزن الجزيئي للغاز).

إن التعبير الرياضي لقانون كراهام للتتدفق حسب المعادلة 2-25 وكما يأتي:

$$\frac{1}{M} \propto \text{Rate} \quad 2-40$$

إن غاز الاركون (Ar) يتتدفق أسرع من غاز الكربتون (Kr) لذا فإن نسبة سرعتي تدفق الغازين ستكون كالتالي:

$$\frac{\text{Rate}_{\text{Ar}}}{\text{Rate}_{\text{Kr}}} = \frac{\sqrt{M_{\text{Kr}}}}{\sqrt{M_{\text{Ar}}}} \quad 2-41$$

وعليه يمكن أن يستخدم قانون كراهام للتتدفق لحساب الوزن الجزيئي لغاز

غير معلوم وذلك عند قياس سرعة تدفقه ومقارنتها مع سرعة التدفق لغاز آخر معلوم مثل غاز الهيليوم وكما يأتي:

$$\frac{\text{Rate}_X}{\text{Rate}_{\text{He}}} = \frac{\sqrt{M_X}}{\sqrt{M_{\text{He}}}} \quad 2 - 42$$

أو حسب الصيغة الآتية:

$$\left(\frac{\text{Rate}_{\text{He}}}{\text{Rate}_X} \right)^2 = M_{\text{He}} = M_X \quad 2 - 43$$

لقد تم التأكيد من صحة المعادلة 2-43 تجريبياً وكما موضح بالجدول 2-2 والذي يبين قسماً من النتائج التي حصل عليها كراهام ومقارنتها بالنتائج العملية حيث يظهر تقاربها كثيراً.

جدول 2-2 السرع النسبية لتدفق بعض الغازات

الغاز	الوزن الجزيئي	الملاحظة	السرعة النسبية للتدفق
ثاني أكسيد الكربون	44	المحسوبة بموجب المعادلة 2-28	0.8087
الأوكسجين	32		0.9510
النتروجين	28		1.0146
الهيدروجين	2		3.7994

إن الظاهرة القريبة جداً من تدفق الغاز هي انتشار الغازات Diffusion of Gases، حيث أن ظاهرة الانتشار تمثل حركة دقائق الغاز خلال غاز آخر. إن مقارنة سرع انتشار الغازات تظهر بأنه يمكن وصفها كمياً بقانون كراهام وفق المعادلة الآتية:

$$\frac{1}{\sqrt{M}} \propto \text{Rate of diffusion} \quad 2 - 44$$

ويكمن تطبيق ما ذكر بالمعادلة 2-42 عن ظاهرة الانتشار عند المقارنة بين انتشار غازين.

10-2 نظرية التصادم : Collision Theory

ذكرنا في بداية هذا الفصل إن هنالك تسميات أخرى للنظرية الحركية للغازات ومنها نظرية التصادم. تفترض هذه النظرية أن جزيئات الغاز عبارة عن كرات صلدة دائيرية ولا يوجد أي تداخل فيما بينها (عدم وجود قوى تنافر أو تجاذب).

هنالك نوعان من التصادم:

1- تصادم يحصل بين جزيئات الغاز المتشابهة (تعود للغاز نفسه).

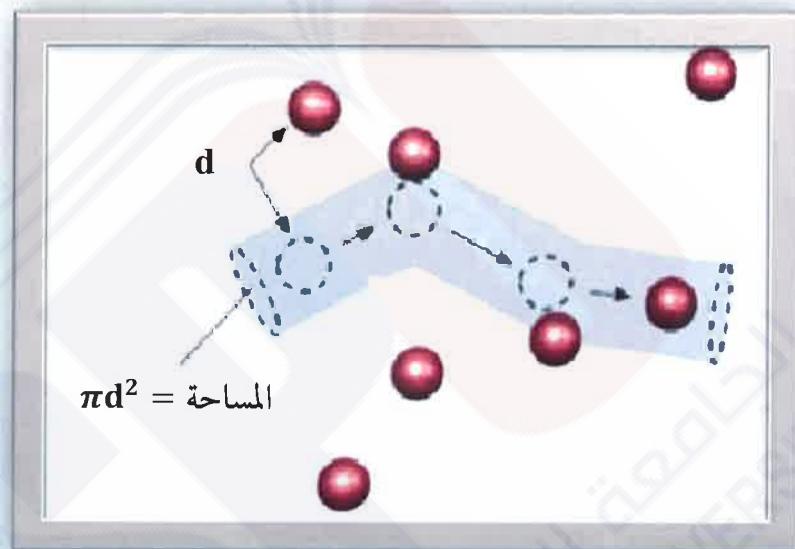
2- تصادم يحصل بين جزيئات الغاز المختلفة (تعود لغازات مختلفة).

قد يحصل التصادم بين جزيئة متحركة وآخرى ساكنة أو بين جزيئتين متحركتين. يعرف قطر التصادم *Collision diameter*، وهو صفة خاصة للجزيئه، بأنه المسافة بين مركزى الجزيئين المتصادمتين ولأقرب تقارب بينهما (لاحظ الشكل 2-8).



شكل 2-8 قطر التصادم

إذا افترضنا أن جزيئه غاز كتلتها m وقطرها يساوي d تتحرك خلال اسطوانة قطرها يساوي d (نصف قطرها يساوي r) تحتوي على عدد كبير من جزيئات الغاز نفسه التي هي في حالة السكون، فإنه في كل حالة تصادم س يتم خروج جزيئه من الجزيئات الساكنة إلى الخارج (لاحظ الشكل 2-9).



شكل 2-9 التصادم داخل أنبوبة افتراضية

إذا كان زمن تحرك الجزيئه داخل الأنبوة يساوي Δt فان تردد التصادم Collision frequency يساوي عدد التصادمات في وحدة الزمن. إن عدد الجزيئات الموجودة داخل الأنبوة يساوي حجم الأنبوة مضروبا في كثافة تواجد الجزيئات في داخل الأنبوة.

ان قيمة تردد التصادم الذي يحصل بين جزيئات الغاز المشابهة يمكن إيجاده من المعادلة الآتية:

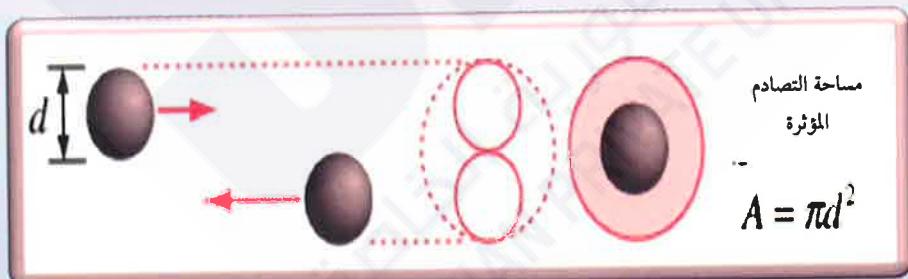
$$z_{11} = \sqrt{2\pi d_{11}^2 c_1 \rho_1}$$

في حين تكون قيمته عند حصول التصادم بين جزيئات غازين مختلفين حسب المعادلة الآتية:

$$Z_{12} = \pi d_{12}^2 c_{12}^2 \rho_2 \quad 2-46$$

يتضح من المعادلتين 2-45 و 2-46 أن تردد التصادم يزداد بزيادة درجة الحرارة عند بقاء الحجم ثابتاً، وذلك لأن أي زيادة بدرجة الحرارة يؤدي إلى ازدياد سرعة الجزيئات. إن زيادة الضغط تؤدي كذلك إلى زيادة تردد التصادم بالرغم من بقاء سرع الجزيئات ثابتاً وذلك بسبب زيادة كثافة تواجد الجزيئات. إن قيمة Z لجزيئة النتروجين عند 25 م وضغط $1\text{ جو تساوي } 10^9 \text{ S}^{-1}$ ، وهذا يعني بان جزيئة ما من هذا الغاز تتصادم 7 مليارات تصادم بكل ثانية.

الشكل 2-10 يوضح المقطع العرضي المؤثر للتصادم ويرمز له بالرمز σ ، وهو يمثل مساحة التصادم المؤثرة Effective collision area ويسمى كذلك المقطع العرضي للتصادم.



شكل 2-10 المقطع العرضي للتصادم

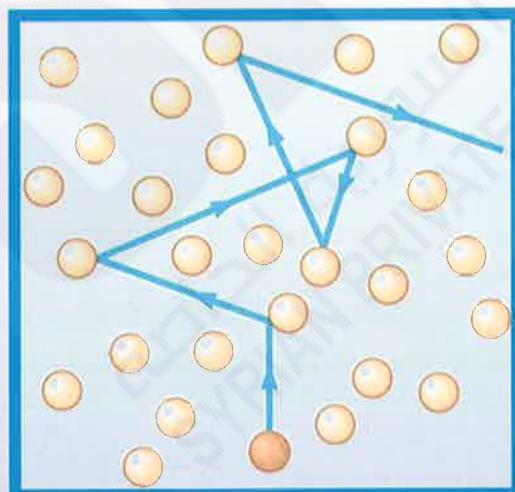
المدول 2-3 يبين المقطع العرضي للتصادم لبعض الجزيئات.

جدول 2-3 المقطع العرضي للتصادم

σ / nm^2	الجزيئة
0.93	الكلور
0.88	البترزن
0.52	ثاني اوكسيد الكاربون
0.46	الميثان
0.43	النتروجين
0.40	الاوكسجين
0.36	الاركون
0.27	اهيدروجين
0.21	الميليوم

11-2 متوسط المسار الحر The Mean Free Path

يعرف متوسط المسار الحر The mean free path بانه متوسط المسافة التي تقطعها الجزيئة بين التصادمات ويرمز له بالرمز λ .



شكل 2-2 متوسط المسار الحر

إذا كان تردد تصادم الجزيئه يساوي Z فإنها ستستغرق زمنا يساوي $1/Z$ من أول تصادم لها حتى آخر تصادم وستكون المسافة التي قطعتها تساوي $c \times 1/Z$ وعليه فان متوسط المسار الحر للجزيء سيساوي:

$$\lambda = \frac{c}{Z} \quad 2-47$$

$$\lambda = kT / \sqrt{2\sigma P} \quad 2-48$$

ان مضاعفة الضغط تؤدي إلى اختزال قيمة متوسط المسار الحر إلى النصف. إن متوسط المسار الحر لجزيء غاز النتروجين عند ضغط 1 جو يساوي 70 نانومتر، أي انه اكبر حوالي ألف مرة من قطر الجزيء. المعادلة 2-48 تبين وجود تناسب طردي مابين قيمة متوسط المسار الحر ودرجة الحرارة عند ثبوت الحجم، ولكن التناسب العكسي مع الضغط يؤدي بالنتيجة النهاية إلى اختزال تأثير درجة الحرارة على قيمة متوسط المسار الحر.

ان المسافة التي تقطعها الجزيئة مابين التصادمات يتم حسابها بعدد الجزيئات الموجودة في حجم معين من الغاز وليس بالسرعة التي تتحرك بها الجزيئات. ان مقارنة قيمة متوسط المسار الحر بقطر الجزيء، حيث ان:

$$\lambda \gg d$$

يوضح بان المسافات البينية بين جزيئات الغاز كبيرة جدا.

2-12 الغاز الحقيقي: Real Gas

لقد سبق وأن تم تعريف الغازات المثالية بأنها تلك الغازات التي تطبق عليها المعادلة العامة للغازات ($PV = nRT$)، لكل الضغوط ودرجات الحرارة. في الحقيقة لا يوجد هنالك غاز مثالي فإن مكونات الغازات تبدي حيواناً واضحاً عن الصفات المثالية. أن الغازات مثل الهيدروجين والنتروجين وثاني أوكسيد

الكاربون لا تتطبق عليها معادلة الغازات المثالية فلذلك تعد غير مثالية أو ما تسمى بالغازات الحقيقة Real gases.

لا تخضع الغازات الحقيقة بصورة دقيقة لقوانين الغاز المثالي. عند الضغوط الواطئة ودرجات الحرارة العالية (ليست عالية جداً ولكن باعتدال) تخضع الغازات الحقيقة وبصورة تقريرية إلى قوانين بويل وشارل وغایلوساك وفرضية افوكادرو بموجب معادلة الحالة لمول واحد من الغاز. ولكن عند زيادة الضغط وهبوط درجة الحرارة يكون الانحراف عن السلوك المثالي واضحاً.

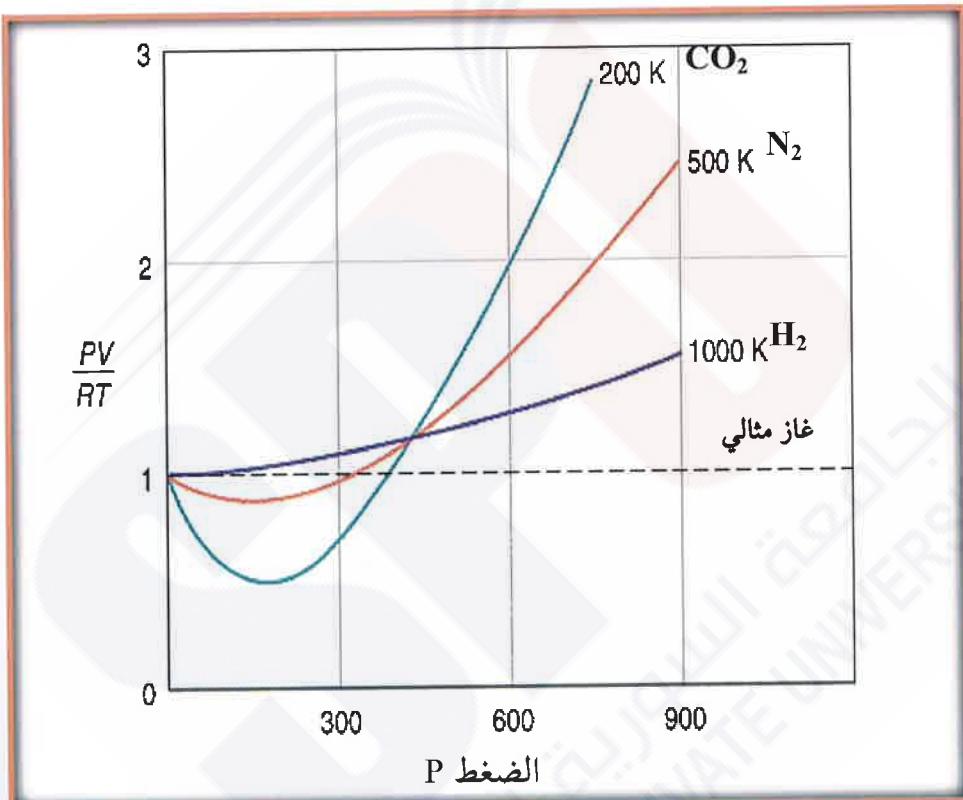
يبين الشكل 2-12 انحراف غازات النيتروجين والميدروجين بدرجة الصفر المئوي وثاني أوكسيد الكاربون بدرجة 40 مئوي عن السلوك المثالي، علماً بأن قيمة حاصل ضرب الضغط بالحجم عند ضغط جو واحد تعد مساوية إلى واحد في كل حالة.

يتمثل الخط المستقيم المنقط في الشكل 2-12 خصوص الغاز لقوانين الغاز المثالي. يوضح الشكل بأن الغازات الحقيقة تظهر انحرافات ليست قليلة عن السلوك المثالي وبخاصة عند الضغوط العالية، ولكن عندما يكون الضغط أقل من ضغط جوي واحد أو ما يساويه فإن الانحراف يكون قليلاً. في حالة غاز الميدروجين فإن الانحراف يزداد بصورة مستمرة مع زيادة الضغط بالمقارنة مع الغازين الآخرين. غاز النتروجين يظهر انحرافاً سلبياً ثم تبعه الزيادة عند ارتفاع الضغط وتزداد قيمة الانحراف السلبي لغاز ثاني أوكسيد الكاربون في البداية ثم يرجع للارتفاع عند الضغوط العالية.

يتتشابه سلوك غازي النيون والميليوم مع غاز الميدروجين بدرجات الحرارة الاعتيادية، وعند هبوط درجات الحرارة يتغير شكل المنحنى لكل حالة. وفي النهاية يصبح شبيهاً حالة غازي النيتروجين وثاني أوكسيد الكاربون المبينة

.12-2 بالشكل

عند الدرجات الحرارية العالية نوعاً ما تصبح منحنيات غازي النتروجين وثاني أوكسيد الكاربون والغازات الأخرى شبيهة بمنحنيات الهيدروجين والمهيليوم والنيون عند درجات الحرارة الاعتيادية.



الشكل 12-2 انحراف الغازات الحقيقة عن السلوك المثالي

أما دقة قاعدة أو فرضية أفو كادرو فيمكن اختبارها بتعيين الحجم الذي يشغله مول واحد من الغاز بدرجة الصفر المئوي وضغط جو واحد، فإذا كان القانون ينطبق بدقة فإن حجم الغاز لا يعتمد على طبيعة الغاز، ولكن المعلومات

الموجودة في الجدول 4-2 تثبت عكس ذلك حيث يبين الجدول بأن أكبر أحرف تظاهر الغازات الأسهل تسليلاً وهما غازاً الامونيا وكلوريد الايثيل.

جدول 4-2 اختبار قانون أو فرضية افوكادرو

الغاز	الوزن الجزيئي	حجم مول واحد باللتر (أو دسم ³) و بدرجة الصفر المئوي وضغط جو واحد
الميدروجين	2.016	22.427
النيتروجين	28.020	22.405
الاوكسجين	32.000	22.394
ثاني اوكسيد الكاربون	44.010	22.264
الامونيا	17.030	22.84
كلوريد الايثيل	50.490	21.879

إن الانحراف عن السلوك المثالي يزداد بنقصان درجة الحرارة وزيادة الضغط، وبقياس الحجم الذي يشغل مول واحد من الغاز بدرجة الصفر المئوي وضغط مختلف ثم تقدير قيمة حاصل ضرب الضغط بالحجم استقرايا (Extrapolation) إلى قيمة ضغط الصفر، حيث وجد بأن حجم مول واحد من الغاز المثالي بدرجة الصفر المئوي وضغط جو واحد مساوياً إلى 22.414 لتر.

عندما يكون الضغط محدوداً ضغط جو واحد أو أقل ودرجة الحرارة لا تقترب من درجة حرارة تسيل الغاز تصبح الانحرافات عن قوانين الغاز المثالي متساوية إلى نسبة قليلة جداً. تحت هذا الظروف يمكن استخدام معادلة الحالات والمعادلات ذات العلاقة بصورة تقريرية لعمل بعض الحسابات بهذا

الشأن، ويقول ($PV = RT$) على النتائج بهذا الخصوص عند ضغوط أوسطاً ودرجات حرارية أعلى.

ستناقش بعض العوامل التي سنرى أنها تعانى حيوداً واضحاً في الغازات الحقيقة:

١- معامل الانضغاطية Compressibility factor

يعرف معامل الانضغاطية حسب المعادلة الآتية:

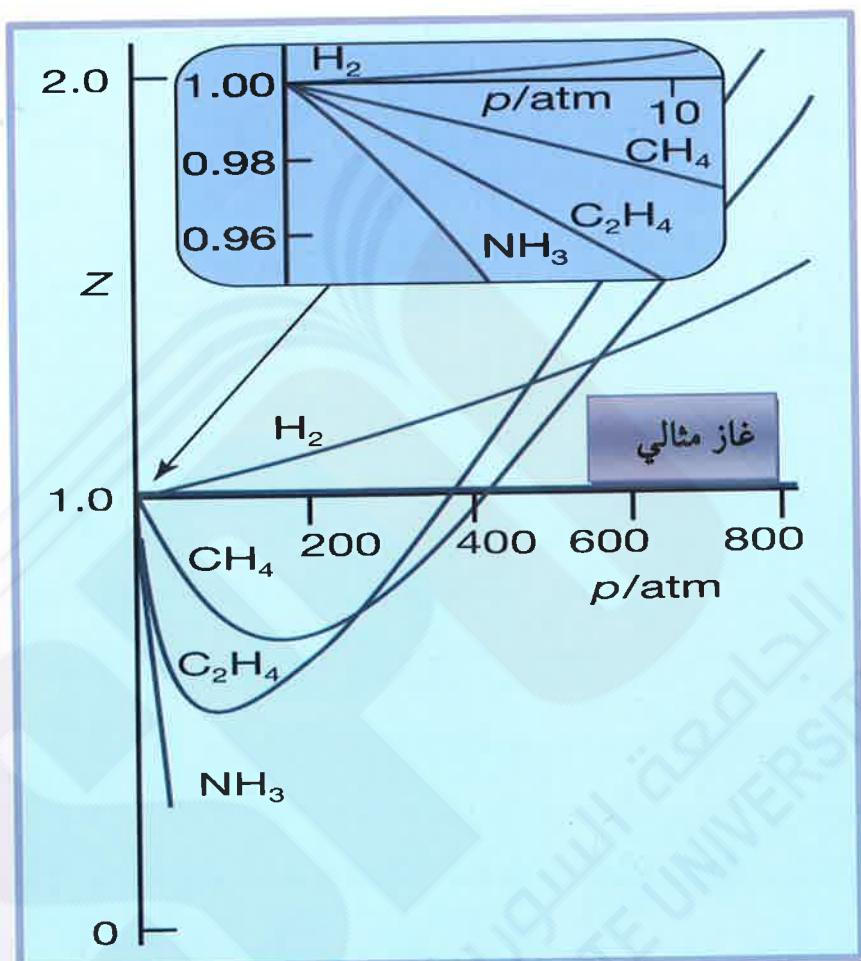
$$Z = PV/nRT$$

2 – 49

ويكون هذا العامل مساوياً إلى 1 في الغازات المثالية وإن الحيود عن هذا الرقم هو المقياس للانحراف عن التصرف المثالي.

إن الحيود عن الخواص المثالية تحدده درجة الحرارة والضغط. يوضح الشكل 2-13 العلاقة ما بين معامل الانضغاطية والضغط لمجموعة من الغازات ويلاحظ بأن هنالك حيوداً عن قيمة (1) لمعامل الانضغاطية وأن هذا الحيود باتجاهين حيث تمثل الخطوط العليا الحيود الإيجابي عن القيمة التي يعطيها الغاز المثالي بينما تمثل الخطوط السفلية الحيود السلبي عن ذلك.

إن الحيود الإيجابي يعني بأن قوى التنافر ما بين الجزيئات هي الغالبة في حين أن الحيود السلبي يعني بأن هنالك تجاذباً ما بين جزيئات الغاز.

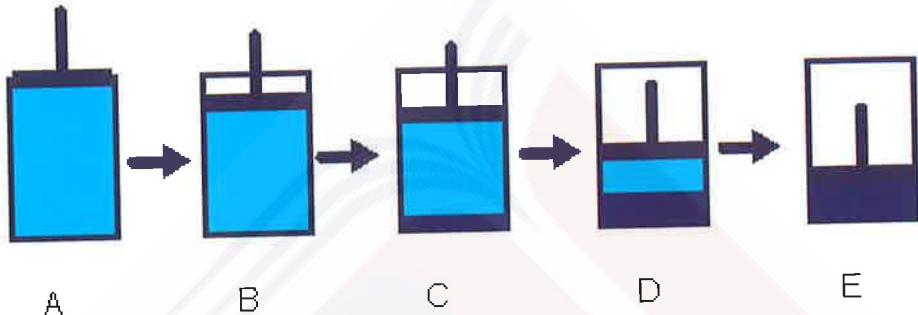


شكل 2-13 علاقة معامل الانضغاطية بالضغط لمجموعة من الغازات في درجة حرارة الصفر المثلوي

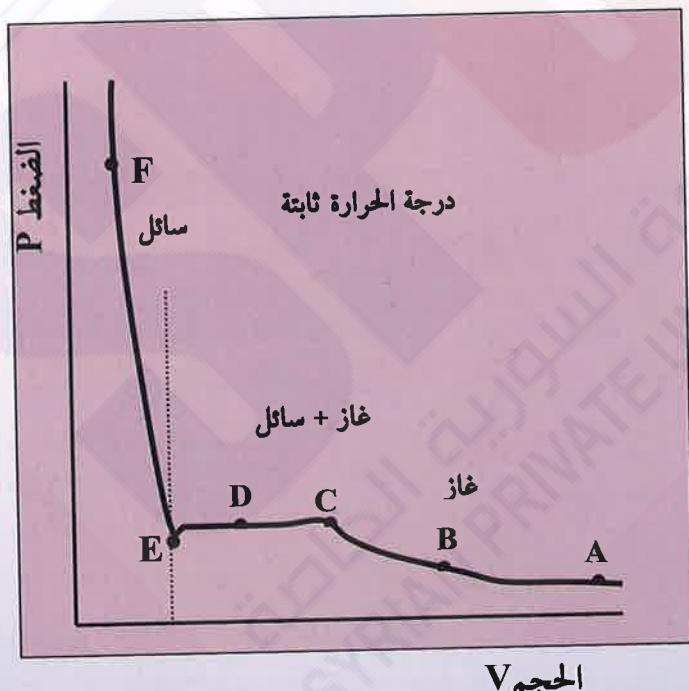
2- الدرجة الحرجة : Critical Point

يمكن ان تسيل الغازات عند زيادة الضغط ويدون ان تخفض درجة الحرارة. المخطط الموضح في الشكل 2-14 يبين تسيل الغاز عند درجة حرارية

ثابتة حيث يقل حجم الغاز كلما ازداد الضغط حتى يتحول كل او جزء من الغاز الى الحالة السائلة. الشكل 2-15 يبين العلاقة ما بين ضغط الغاز وحجمه وبثبوت درجة الحرارة ويسمى مخطط التماثل الحراري لتسیيل الغازات.



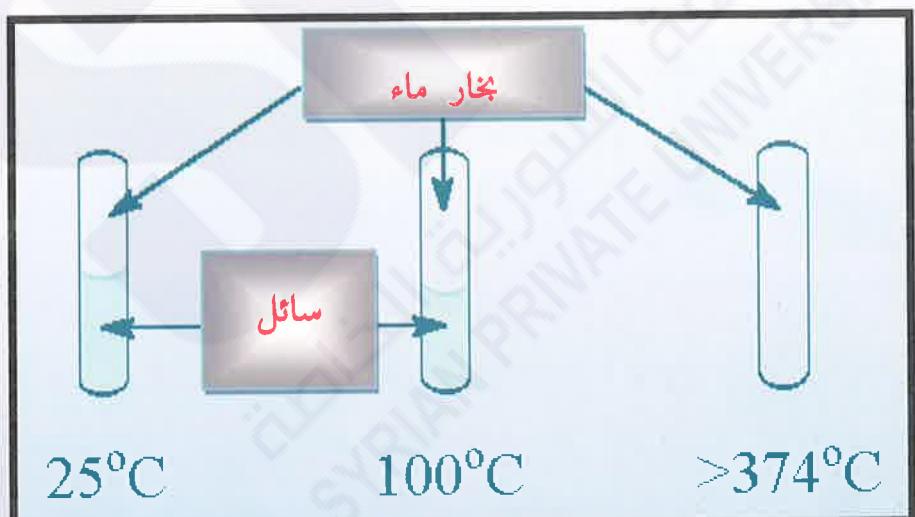
الشكل 2-14 تسیيل الغاز عند درجة حرارية ثابتة



شكل 2-15 مخطط التماثل الحراري لتسیيل الغازات

يمكن، كذلك، تسيل الغازات عند زيادة الضغط وتخفيض درجة الحرارة ويمكن تسيل بعض الغازات مثل ثاني أوكسيد الكاربون في درجة حرارة الغرفة عند زيادة الضغط ولكن عند وصول درجة الحرارة إلى 304.16 كلفن لا يمكن تسيل الغاز مهما كان الضغط المسلط عليه.

تسمى هذه الدرجة بدرجة الحرارة الحرجة (Critical Temperature). تعرف درجة الحرارة الحرجة بأنها الدرجة الحرارية التي لا يمكن فوقها تحويل البخار إلى سائل مهما كان الضغط المسلط على ذلك الغاز (في بعض الأحيان يمكن أن يتحول إلى صلب عند استخدام ضغط كاف ولكن لا يتحول إلى سائل). الشكل 2-16 يوضح أنبوبة اختبار تحتوي على الماء عند درجات حرارية مختلفة، ويتبين من الشكل أن الأنبوة التي تكون درجة حرارتها 374°C ، وهي أعلى من الدرجة الحرارية الحرجة لا يوجد سائل الماء وإنما يوجد بخار الماء فقط.



شكل 2-16 نماذج من الماء عند درجات حرارية مختلفة

المدول 2- 5 يبين الدرجة الحرارية الحرجة لبعض المواد.

جدول 2-5 درجات الحرارة الحرجة لبعض المواد

المادة	درجة الحرارة الحرجة (°C)
NH_3	132
O_2	-119
CO_2	31.2
H_2O	374

إن الضغط الحرّج Critical Pressure يمثل الضغط البخاري للمادة عند الدرجة الحرارية الحرجة. المدول 2-6 يبين الضغط الحرّج لبعض المواد المعروفة عند الدرجة الحرارية الحرجة.

جدول 2-6 الضغط الحرّج لبعض المواد

المادة	الضغط الحرّج (atm)
NH_3	111.5
O_2	49.7
CO_2	73.0
H_2O	217.7

في الاشكال التي تعبّر عن العلاقات الترموديناميكية لمادة معينة يستخدم مصطلح النقطة الحرّج Critical point، وتعرف النقطة الحرّج بأنها النقطة التي تكون فيها المادة عند الدرجة الحرارية الحرّج والضغط الحرّج.

الحجم المولاري الحرّج Critical molar volume لا يساوي حجم مول واحد من المادة عند الدرجة الحرارية الحرّج والضغط الحرّج.

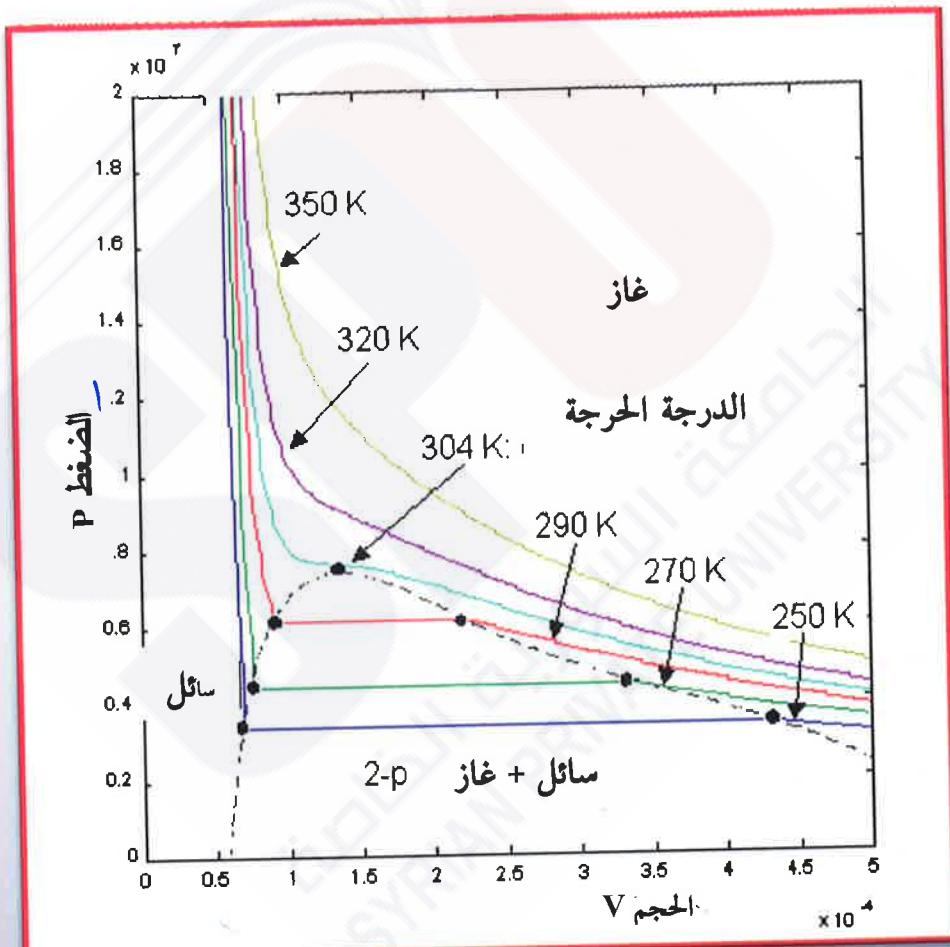
يوضح الشكل 2-17 التمايل الحراري (ثبوت درجة الحرارة) لنموذج غاز

حقيقي. يلاحظ بان النقطة الحرجة هي نقطة انقلاب وعليه فإن معادلة تغير الضغط الى الحجم بثبوت درجة الحرارة تكون على الشكل الآتي:

$$(\partial P | \partial V)_T = 0 \quad 2 - 50$$

$$(\partial P^2 | \partial V^2)_T = 0 \quad 2 - 51$$

□



شكل 2-17 التمايل الحراري لنموذج غاز حقيقي (CO_2)