



الجامعة السورية الخاصة

مقرر الكيمياء الفيزيائية

PT 2105

لطلاب الهندسة البترولية

المحاضرة ٣



المحاضرة ٣

الفصل الأول-الغازات الحقيقية وقوانينها



إن المتحولات التي تؤثر في الغازات هي : (T, V, P) الضغط والحجم ودرجة الحرارة (المطلقة). وعندما نريد دراسة تأثير أو علاقة متحولين منهما فيجب تثبيت المتحول الآخر (بافتراض أن عدد المولات ثابت).



١-٣ - الغازات الحقيقية : real gases

- نطلق على الغاز صفة المثالية (وهي افتراضية نسبياً) عندما يوجد الغاز في مجال الضغوط المنخفضة ودرجات الحرارة العالية نسبياً.
- ينص قانون غي لوساك على أن معامل التمدد الحجمي لجميع الغازات المثالية مستقل عن الضغط وطبيعة الغاز .
- كلما انحرف الغاز عن الحالة المثالية فإن تطبيق قانون الغازات العام ($P V = n R T$) يعطي نتائج أقل دقة .
- تبتعد الغازات عن الحالة المثالية كلما ازداد ضغطها وانخفضت درجة حرارتها ويكون الابتعاد تدريجياً ومنتاسباً مع تدرج تغير الشروط المطبقة.



- لا يوجد غاز مثالي وآخر حقيقي بالمفهوم الحدي، بل يوجد تدرّج نسبي في الانتقال من حالة الغاز المثالي إلى حالة الغاز الحقيقي .
- ولما كانت الغازات الحقيقة تبتعد عن قانوني بويل وغي لوساك فإنها تبتعد أيضاً عن قانون أفوغادرو .
- إن أفضل حل لمعالجة حالة الغازات الحقيقية هو تحسين قوانين الغازات المثالية بحيث تأخذ بالحسبان العوامل (الأسباب) التي أدت إلى الانحراف عن حالة الغازات المثالية.



➤ إن أهم أسباب تباعد سلوك الغازات الحقيقية عن الحالة المثالية هي :

➤ في حالة الغازات المثالية تم إهمال حجم جزيئات الغاز واعتبارها نقاطاً مادية مهملة الحجم.

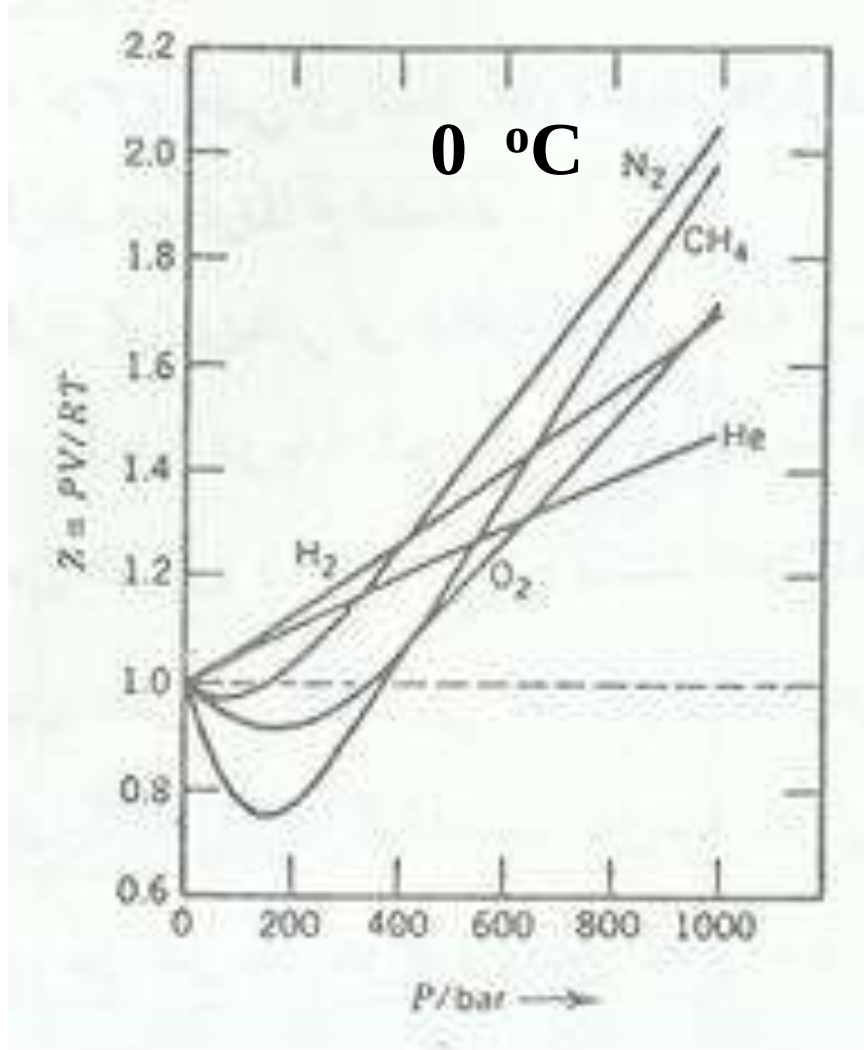
➤ وكذلك إهمال قوى التأثير المتبادلة فيما بين جزيئات الغاز المثالي لدرجة افتراض أنها غير موجودة.

➤ معادلات الحالة للغازات الحقيقية :

ترتبط هذه العلاقة بين المتحولات وهي: (n, P, T, V) ويختلف شكل العلاقة من غاز لآخر.



١-٣-١ - معامل الانضغاط : Compressibility Factor
➤ بهدف تصحيح معادلة الغازات العامة المثالية بحيث تطبق على الغازات الحقيقية تم ادخال معامل تصحيح Z يدعى معامل الانضغاط، (من أجل مول واحد) حيث $(Z = P V / R T)$ وعدّ مقياساً ملائماً لمدى الانحراف عن حالة الغاز المثالي.



➤ يوضح الشكل (٣-١) علاقة معامل الانضغاط بالضغط لعدد من الغازات عند الدرجة (0 °C) وفيه نلاحظ أنه حالما ينخفض الضغط إلى الصفر فإن معامل الانضغاط يقترب من الواحد كما هو متوقع لغاز مثالي.

الشكل (٣-١) : تأثير الضغط العالي على معامل الانضغاط.

يختلف سلوك الغازات بحسب:

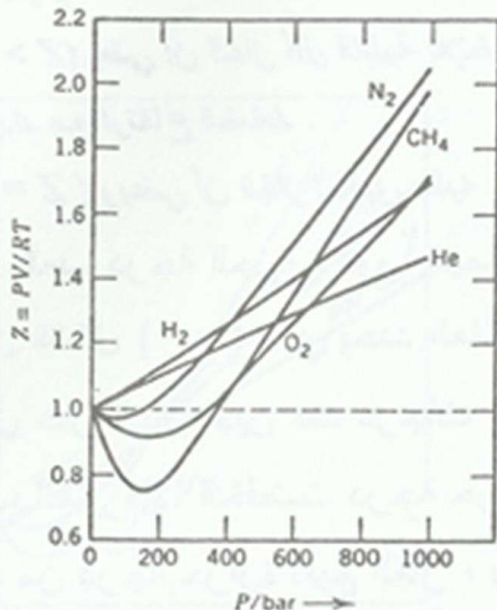
- حجم جزيئات الغاز.
- قوى التأثير المتبادلة فيما بين جزيئات الغاز.



➤ وعند ضغوط مرتفعة جداً فإن معامل الانضغاط يكون دوماً أكبر من الواحد.

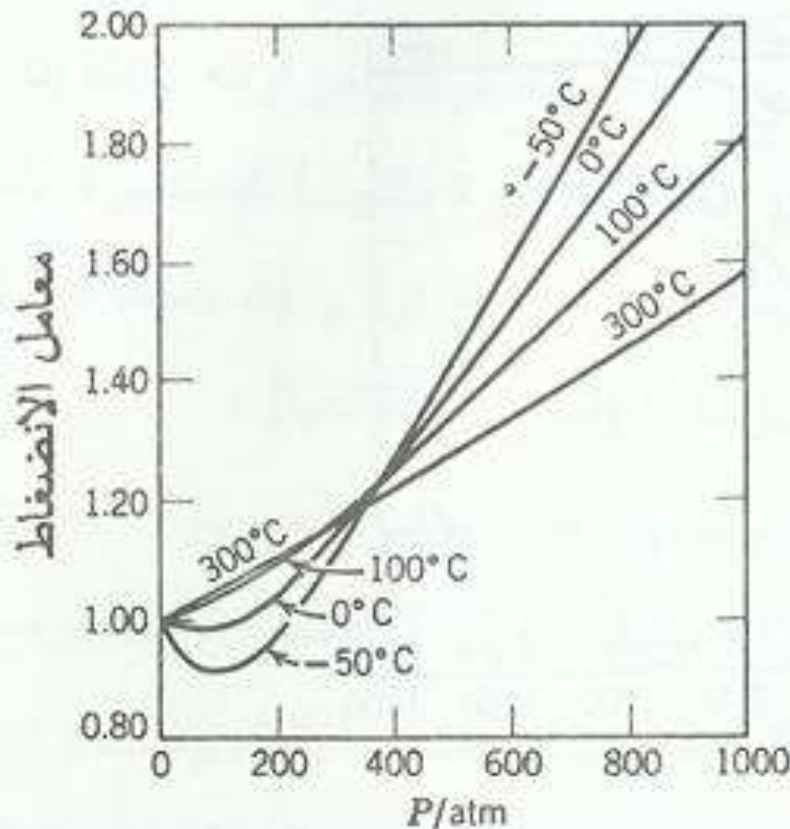
➤ ويتضح من الشكل أن انحراف غاز الهيدروجين يُعد موجباً من أجل كل الضغوط ويفسر على أنه نتيجة تأثير حجم الجزيئات الغازية، إذ أن تأثير قوى التجاذب المتبادلة عند هذه الدرجة العالية من الحرارة مهم (درجة غليان الهيدروجين 252.8 - مئوية).

➤ وأما غاز الآزوت وعند الدرجة صفر مئوية ومن أجل ضغط أقل من (120 atm.) فإنه يتصف بانحرافات سلبية غير كبيرة عن حالة الغاز المثالي، ويبدو في هذه الحالة أن التجاذب بين الجزيئات أكثر تأثيراً من حجم الجزيئات.





- أما الغازات التي لها درجات غليان عالية فهي تُظهر انحرافات كبيرة.
- يوضح الشكل (١-٤) أيضاً أن معامل الانضغاط لغاز الآزوت (النيتروجين) يعتمد على درجة الحرارة وكذلك على الضغط.



الشكل (١-٤)

تأثير الضغط العالي على معامل
الانضغاط لغاز الآزوت
(Z بدلالة P)

- حالما تنخفض درجة الحرارة، فإن تأثير قوى التجاذب عند ضغط بحدود (100 bar) تزداد لأن الحجم المولي أقل عند الدرجات المنخفضة وتكون الجزيئات أقرب بعضها إلى بعض.



ونستنتج مما سبق أنه عندما يكون :

١- ($Z < 1$) فيعني أن الغاز أكثر قابلية للانضغاط من

الغاز المثالي وهذا بسبب سيطرة قوى التجاذب بين

الجزيئات . هذا ويختفي تأثير قوى التجاذب بين الجزيئات

عند الضغوط المنخفضة (كلما اقترب الضغط من الصفر)،

لأن المسافة بين الجزيئات تكبر وتقترب من اللانهاية .

٢- ($Z > 1$) يعني أن الغاز أقل قابلية للانضغاط وهذا بسبب

سيطرة قوى التدافع التي تزداد مع ارتفاع الضغط .

٣- ($Z = 1$) ويعني أن الغاز تنطبق عليه خصائص الغاز المثالي .



➤ يلاحظ أيضاً من الشكل (١-٤) ازدياد انحراف الغاز كلما انخفضت درجة حرارته وازداد ضغطه ، ويقل الانحراف بالقرب من درجة حرارة تميع الغاز ، و بشكل عام نجد أن الانحراف عن الحالة المثالية لا يتعلق بتركيب الغاز بل يتعلق أكثر بدرجة الحرارة.

➤ وتدعى النقطة التي تندمج عندها النهاية الصغرى للمنحنيات بنقطة (أو درجة) بويل T_B . وهي النقطة التي يكون للغاز عندها وعند قيمة ما للضغط نفس قيمة معامل الانضغاط عند كل درجات الحرارة وهي تعني أيضاً أنها النقطة التي يخضع عندها الغاز لقانون الغاز المثالي في مجال من الضغط .



➤ يتضح مما سبق أن :

- قيمة الجداء PV تتناقص في البداية بازدياد الضغط عند ضغوط أقل من T_B .

- قيمة الجداء PV تزداد بارتفاع الضغط عند ضغوط أعلى من T_B .

➤ للهيدروجين و الهيليوم مثلاً نقطتا بويل منخفضتان جداً قيمتهما على التوالي ($-165\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $-240\text{ }^{\circ}\text{C}$) بينما نجد أن للغازات الأخرى نقطة بويل عالية .



$$J = N.m = Kg \frac{m^2}{s^2} ; Pa = N/m^2 = \frac{(Kg \frac{m}{s^2})}{m^2} ; R = 8.314 Pa . m^3 / mol.k$$

مسألة (١) : يساوي معامل انضغاط غاز حقيقي (0.2007) في الشرطين (P = 101.3 bar ; t = 0 °C). احسب الحجم الذي يشغله (0.1 mol) من الغاز في الشرطين المذكورين باستخدام قانون الغازات العام ومعامل الانضغاط.

الحل : باستخدام قانون الغازات العام $P V = n R T$ نجد :

$$V = n R T / P$$

$$= \frac{(0.1 \text{ mol}) (8.314 \text{ Pa} . m^3 / \text{mol.k}) (273.15 \text{ K})}{101.3 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

$$= 2.24 . 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$V = n Z R T / P$$

$$= \frac{(0.10 \text{ mol}) . (0.2007) . (8.314 \text{ Pa} . m^3 / \text{mol.k}) . (273.15 \text{ K})}{101.3 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

$$V = 4.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

قسّم حجم الغاز المحسوب من قانون الغازات العام على حجم الغاز المحسوب من قانون معامل الانضغاط، فتجد أن : $(V_{ideal} \approx 5 V_Z)$

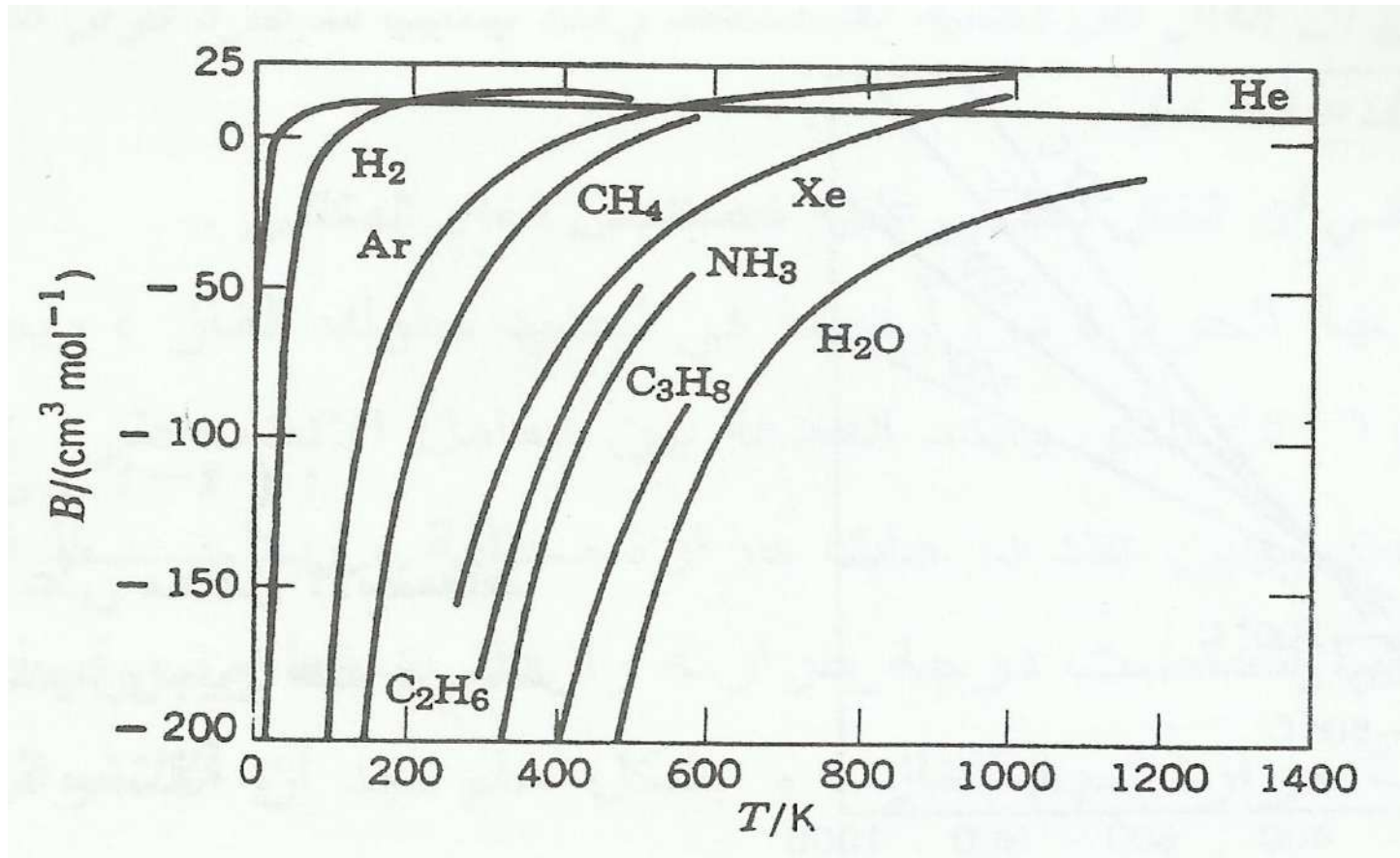


١-٣-٢ - المعادلة العددية : The virial equation

في عام (١٩١٠ م) اقترح (Kamerlingh-Onnes) معادلة الحالة العددية والتي توضح اعتماد معامل الانضغاط Z على عدد من الحدود $(1/V)$ ذات الأس (القوة) المتزايدة، ومن أجل مول واحد من الغاز نجد :

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad (1.9)$$

إن B و C هي ثوابت تتعلق فقط بدرجة الحرارة لغاز حقيقي ، ولا تتعلق بالضغط. وتدل دراسات الميكانيك الاحصائي على أن الحد (B/V) نتج من وجود قوى تأثير متبادلة بين زوج من الجزيئات والحد (C/V^2) على وجود قوى تأثير بين ثلاثة جزيئات الخ ، وعن الكلمة Virial فهي مشتقة من الكلمة اللاتينية لأجل القوة .



الشكل (١-٥)

تغير الحد الثاني B بدلالة درجة الحرارة ولعدة غازات



- مثال (٢) : ما الحجم المولي لغاز النيتروجين عند (500 K) والضغط (600 atm.) باستخدام ما يلي :
- (a) معادلة الغاز الكامل .
- (b) المعادلة العددية، علماً أن قيمة B لأجل ($N_{2(g)}$) عند (500 K) تساوي (0.0169 L/mol).



الحل : من أجل مول واحد (n=1 mol) نجد :

$$a) \quad V = \frac{RT}{P} = \frac{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K}) \times (500 \text{ K})}{(600 \text{ atm})} = 6,93 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$b) \quad Z = 1 + \frac{B \cdot P}{RT} \\ = 1 + \frac{(0,0169 \text{ L} / \text{mol}) \times (600 \text{ atm.})}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K}) \times (500 \text{ K})}$$

$$Z = 1 + 0,244 = 1,244$$

$$Z = \frac{PV}{RT} \Rightarrow V = \frac{Z RT}{P} = 1,244 \times (6,83 \times 10^{-2})$$

$$V = 8,62 \times 10^{-2} \text{ L} / \text{mol}$$

تفسر هذه النتيجة من وجهة نظر جزيئية بالقول ان v أكبر للغاز الحقيقي نسبة الى الغاز المثالي نظراً لحجم الجزيئات المحدود . ($z > 1$)



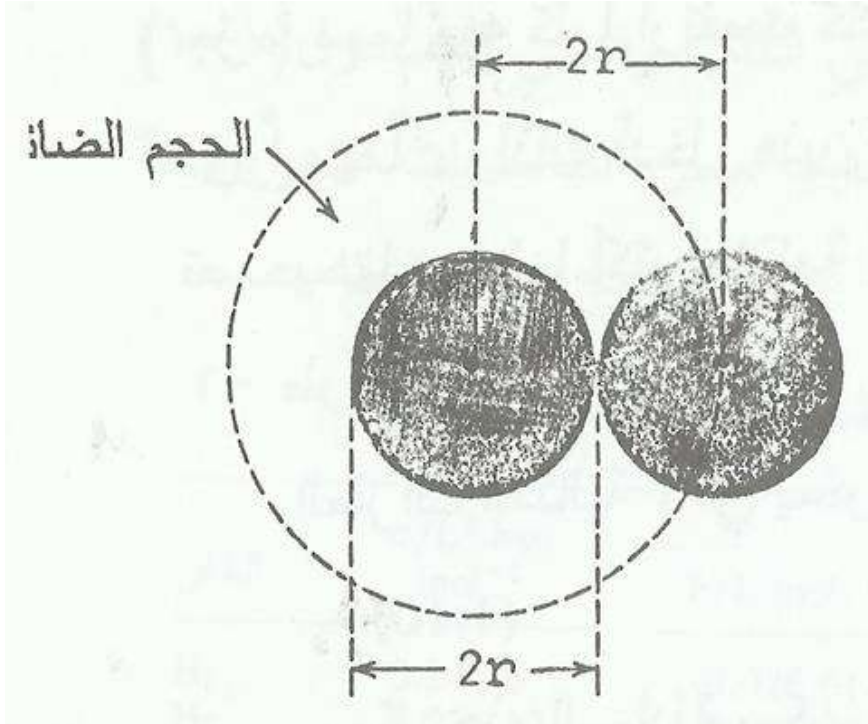
١-٣-٣ - معادلة فاندرفالس : The van der waals equation

➤ لم تعد معادلة الحالة للغاز المثالي ($P V = n R T$) تلبي متطلبات حالة الغاز الحقيقي وهي أن للجزيئات حجماً لا يمكن إهماله وأنه يوجد فيما بينها قوى تأثير متبادلة تلعب دوراً مهماً في تحديد سلوك الغاز و هذا ما أهملته نظرية الغاز المثالي.

➤ يضاف إلى ما سبق أن الجزيء الواحد يحتاج كحد أدنى إلى أربعة أمثال حجمه الفعلي ليتحرك فيه ويمكن البرهان بسهولة على ذلك.



➤ لنتخيل جزيئتين نصف قطر كل منهما r وفي حالة التصادم (الالتحام) لا يستطيع مركز هاتين الجزيئتين أن يقترب أحدهما من الآخر إلى أقل من المسافة $2r$ (أنظر الشكل (٧-١)).



الشكل (٧-١)



➤ أشار فاندرفالس عام (١٨٧٩ م) إلى أن جزيئات الغاز تشغل حجماً يشكل جزءاً مهماً منه كلما ارتفعت كثافة الغاز ، كما أن القوى بين الجزيئات تلعب دوراً مهماً ، ولذلك أدخل هذين العاملين على معادلة الغازات المثالية في سبيل تصحيحها وجعلها أكثر ملائمة لحالة الغازات الحقيقية ، وهي :

(١) طرح الحجم المستبعد الذي أهمل b (Excluded volume) من الحجم الجزيئي V في الغازات المثالية ، أي يمكن أن نكتب قانون الغازات المثالية وفق الآتي:

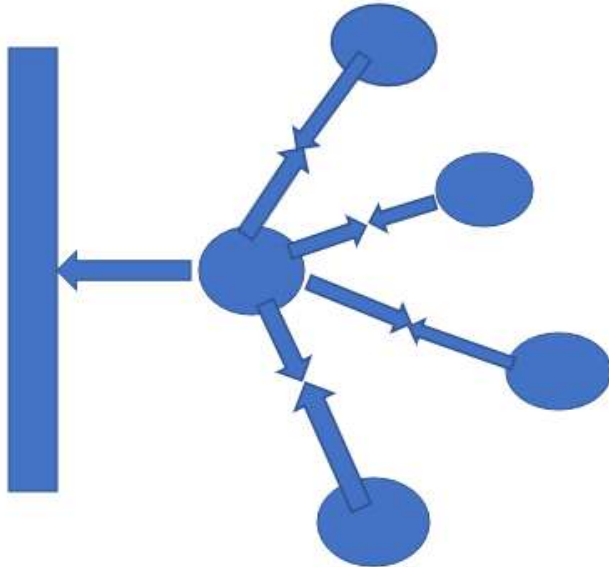
$$P (V-b) = R T \quad (1.10)$$

(٢) أضاف فاندرفالس حدوداً أخرى إلى معادلة الغاز المثالي منطلقاً من أن قوى التأثير المتبادلة بين الجزيئات يؤدي لتخفيض الضغط ويتناسب طردياً مع :



(a) عدد الصدمات في الثانية مع جدار الوعاء الذي يحويها يتناسب مع $(1/V)$ أي مقلوب الحجم من أجل مول واحد.

(b) النقص في قوة التصادم يتناسب مع $\left(\frac{1}{V}\right)^2$ من أجل مول واحد، أي يساوي $\frac{a}{V^2}$ حيث a ثابت يعتمد على قوى التجاذب بين الجزيئات وعلى نوع الغاز.





(3) واقترح فاندرفالس إضافة حد يتناسب أو يُصحح مسألة التأثير المتبادل بين الجزيئات في معادلة الحالة وهو $(\frac{a}{V^2})$ ويدعى بالضغط الداخلي أو الضغط المختزل، حيث a ثابت تعتمد قيمته على طبيعة الغاز أي نوعه وعلى قوى التأثير المتبادلة، وهكذا يمكن أن نكتب :

$$\frac{a}{V^2} = \text{الضغط المختزل بسبب قوى التجاذب لمول واحد}$$

➤ أي أن ضغط الغاز الحقيقي هو ضغط الغاز المقاس (بمعادلة الغاز المثالي) مضافاً إليه عوامل قوى التجاذب بين الجزيئات، أي أن:

$$P_{\text{real}} = P_{\text{measured}} + \frac{n^2}{V^2}$$



$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R T \quad (n - 1)$$

➤ ومن أجل n مول نكتب المعادلة السابقة كما يأتي :

$$\left(P + \frac{a \cdot n^2}{V^2}\right) \cdot (V - n b) = n R T$$

➤ عندما يكون الحجم الجزيئي (V_m) كبيراً $(V_m \gg b)$ فإن b تصبح مهملة بالمقارنة مع V_m وإن الحد $\left(\frac{a}{V^2}\right)$ يصبح كذلك مهملاً بالمقارنة مع P وبذلك تقول معادلة فان دير فالس إلى الشكل:

$$(P V = n R T)$$



➤ قيم ثوابت معادلة فاندرفالس منشورة في المراجع وفي الجدول (١-١) عينة منها لبعض الغازات ، ويمكن كذلك حسابها من القياسات التجريبية للمتحولات P و V و T أو من الثوابت الحرجة كما سنوضح ذلك لاحقاً .

الجدول (١-١): ثوابت معادلة فان دير فالس لبعض الغازات

Gas	$a/L^2 \text{ bar mol}^{-2}$	$b/L \text{ mol}^{-1}$	Gas	$a/L^2 \text{ bar mol}^{-2}$	$b/L \text{ mol}^{-1}$
H ₂	0.247 6	0.026 61	CH ₄	2.283	0.042 78
He	0.034 57	0.023 70	C ₂ H ₆	5.562	0.063 80
N ₂	1.408	0.039 13	C ₃ H ₈	8.779	0.084 45
O ₂	1.378	0.031 83	C ₄ H ₁₀ (n)	14.66	0.122 6
Cl ₂	6.579	0.056 22	C ₄ H ₁₀ (iso)	13.04	0.114 2
NO	1.358	0.027 89	C ₅ H ₁₂ (n)	19.26	0.146 0
NO ₂	5.354	0.044 24	CO	1.505	0.039 85
H ₂ O	5.536	0.030 49	CO ₂	3.640	0.042 67

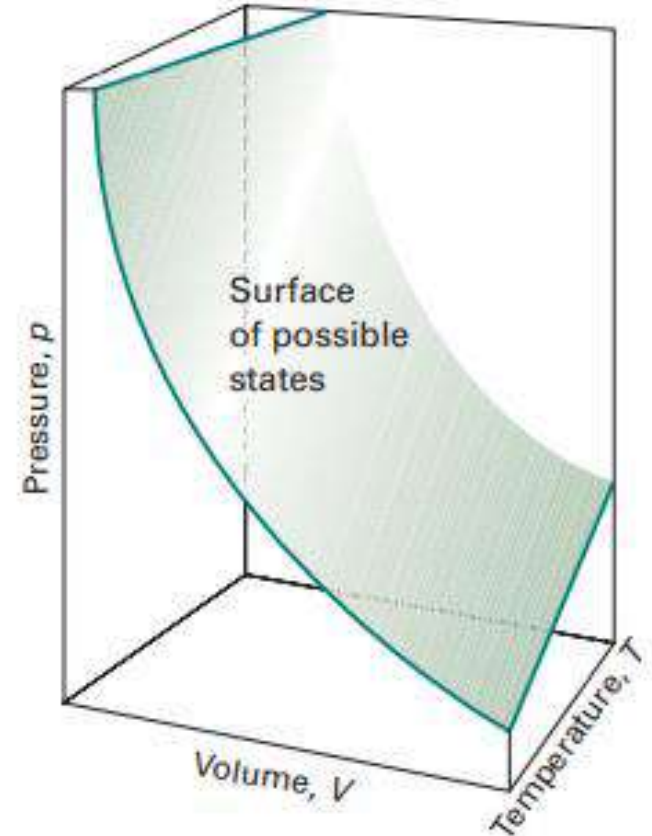
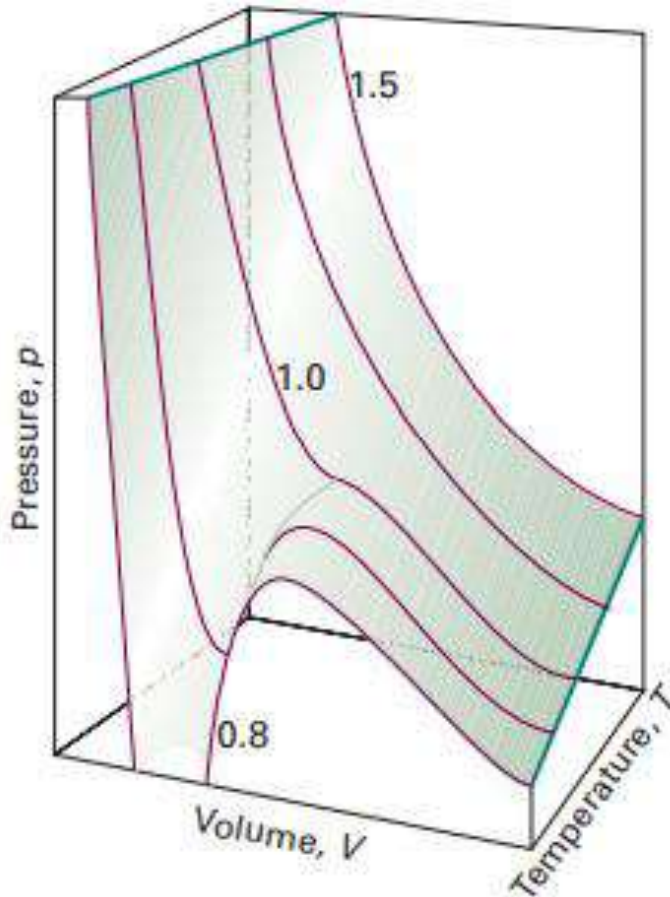
*When V is the extensive volume, van der Waals' equation is written as follows:

$$(P + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$$



➤ مخطط (PVT) لغاز مثالي وآخر غاز حقيقي.

قارن بين الحالتين (الشكل على اليمين لغاز مثالي، والشكل على اليسار لغاز حقيقي تنطبق عليه معادلة فان دير فالس).





الجدول (١-٢): قيم بعض الثوابت الحرجة ودرجة حرارة بويل

	T_c/K	P_c/bar	$V_c/L \text{ mol}^{-1}$	Z_c	T_B/K
Helium 4	5.2	2.27	0.0573	0.301	22.64
Hydrogen	33.2	13.0	0.0650	0.306	110.04
Nitrogen	126.2	34.0	0.0895	0.290	327.22
Oxygen	154.6	50.5	0.0734	0.288	405.88
Chlorine	417	77.	0.124	0.275	
Bromine	584	103.	0.127	0.269	
Carbon dioxide	304.2	73.8	0.094	0.274	714.81
Water	647.1	220.5	0.056	0.230	
Ammonia	405.6	113.0	0.0725	0.252	995
Methane	190.6	46.0	0.099	0.287	509.66
Ethane	305.4	48.9	0.148	0.285	
Propane	369.8	42.5	0.203	0.281	
<i>n</i> -Butane	425.2	38.0	0.255	0.274	
Isobutane	408.1	36.5	0.263	0.283	
Ethylene	282.4	50.4	0.129	0.277	624
Propylene	365.0	46.3	0.181	0.276	
Benzene	562.1	49.0	0.259	0.272	
Cyclohexane	553.4	40.7	0.308	0.272	



يوجد العديد من المعادلات التجريبية
الأخرى لوصف حالة الغاز الحقيقي
والتي سيدرسها الطالب لاحقاً في
مقررات أخرى .

شكراً لـانصـاتكم