الفصل الثاني

الغازات المثالية والغازات الحقيقية

Ideal and Real Gases

المقدمة :-introduction

الغاز المثالي Ideal Gas وهو غاز افتراضي لا لوجود له في الطبيعة وقد تم تحديد العلاقة ما بين حجمه وضغطه ودرجة حرارته بضوء فرياضيات النظرية الحركية للغازات kinetic theory of Gases الغاز المثالي لا يمكن اسالته اطلاقا ومهما استخدمنا من ضغط عال ودرجة حرارة واطئة وذلك لعدم وجود قوى تجاذب بين دقائقه . ان افتراض هذا النوع من الغازات هو لغرض تسهيل دراسة الغازات باستخدام معادلات رياضية بسيطة.

الغاز الحقيقي Real Gas يمكن ان يعرف بانه الغاز الذي لا تنطبق عليه القوانين الخاصة بالغاز المثالي . تقترب الغازات الحقيقية من خواص الغاز المثالي عند الضغوط الواطئة ودرجات الحرارة العالية او بالعاملين معا.

2—2النظرية الحركية للغازات kinetic theory of Gases

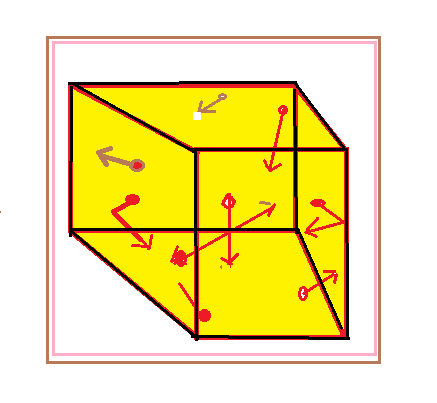
لقد تم التطرق في الفقرات السابقة من الفصل الأول للخواص العامة للغازات وقوانين الغازات والان سنناقش النظرية التي تنسق القوانين المختلفة والمتعددة لسلوك الغازات المثالية وتسمى هذه النظرية الحركية للغازات kinetic theory of Gases.

العالم البريطاني **جيمس ماكسويل** والفيزيائي الأسترالي **ليودويك بولتزمان** في القرن التاسع عشر اسسا هذه النظرية والتي أصبحت فيما بعد ان المفاهيم المهمة في العلم الحديث .

النظرية الحركية للغازات تفسر الخواص العيانية للغازات macroscopic properties of gases مثل الضغط والحجم ودرجة الحرارة . بحيث تأخذ بنظر الاعتبار المكونات الجزيئية والحركية لمكونات الغازات . وبصورة أساسية فان النظرية لا تفسر الضغط بانه ناتج من التنافر بين الجزيئات الساكنة للغاز بل نتيجة التصادمات الحاصلة بين الجزيئات التي تتحرك بسرع مختلفة داخل محتوى الغاز

تسمى النظرية الحركية للغازات بأسماء أخرى حيث تسمى

1. ا**لنظرية الجزيئية الحركية kinetic molecular theory ويرمز لها KMT**
2. **وتسمى كذلك بنظرية التصادم Collision**



شكل 2-1 حركه دقاق الغاز

ان الفرضيات الجوهرية النظرية هي :-

1. يمتلك دقائق متشابهة منفصلة عن بعضها البعض ولها كتله
2. معدل المسافة فيما بين الدقائق أكبر بكثير من حجم الدقائق نفسها. وان حجم هذه الدقائق صغير جدا للحد الذي يمكن اهماله اذا ما تمت مقارنته مع الحجم الكلي للغاز .
3. ينعدم التجاذب بين الدقائق الغاز المثالي و لا توجد أي قوة تجاذب بينها وبين جدران الوعاء الذي يحتوي الغاز .
4. الدقائق حركه عشوائية وهي تخضع لقوانين نيوتن بالحركة وهذا يعني بان الدقائق تتحرك بخطوط مستقيمة لحين تصادمها مع بعضها او جدار الوعاء الذي يحتويها .
5. ان التصادم بين دقائق او بينها الجدار هو تصادم مرن( Elastic) وعند تصادمها فأنها تغير اتجاهها الحركية ولكن الطاقة الحركية الكلية تبقى ثابتة .
6. ان معدل الطاقة الحركية للدقائق يتناسب طرديا مع درجة الحرارة المطلقة (يجب الانتباه الى كلمة معدل. لان الطاقة الحركية للدقائق يختلف اختلافا كبيرا وبعضها تكون طاقته الحركية مساوية للصفر) وهذا يعني ان هذه الدقائق سوف تخلد الى السكون التام عندما يتم اخترال درجة الحرارة لدرجة الصفر المطلق .
7. شكل دقائق الغاز كروي وهي مرنه بطبيعتها

هذه الاستنتاجات الوصفية من النظرية الحركية للغازات وهي طبعا متطابقة مع المشاهدات التجريبية (لاحظ الشكل 2-1 ) ولكن السؤال الأهم هو هل ان النظرية الحركية للغازات تستطيع ان تعين كميا سلوك الغازات ؟

ان مثل هذه المعالجات خاصه بالغاز المثالي في الوقت الحاضر ولمثل هذه المادة افترض بسبب ان الجزيئات صغيرة جدا بحيث يمكن اهمال حجمها الحقيقي المقارنة مع الحجم الكلي للغاز وافتراض أيضا انعدام التجاذب بين جزيئات الغاز المثالي بحيث لا تسلط الجزيئات أي تجاذب مع بعضها البعض وانطلاقا من هذين الافتراضين البسيطين يمكن التوصل الى تعبير يصف ضغط الغاز المثالي .

2-3 تفسير خواص وقوانين الغازات حسب النظرية الحركية للغازات kinetic theory interpretation of properties and laws of Gases.

تزداد سرع جزيئات الغاز بازدياد درجة الحرارة . ويمكن تعريف درجة الحرارة استنادا الى النظرية الحركية للغازات بانها تتناسب مع متوسط الطاقة الحركية للجزيئات ( ) وقد اطلق العالم ماكسوبل ( 1860 ) المقولة التالية

ا***ن متوسط الطاقات الحركية لجزيئات جميع الغازات متساوية عند ثبوت درجة الحرارة )***

***أي ان كمية ) هي كمية ثابتة لأي غاز عند ثبوت درجة الحرارة*** .

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

كمية ثابتة= pv قانون بويل

يمكن p2v2 = p1v1 اذا امتلك غازان الضغط والحجم نفسه أي

عندئذ دمج المعادلتين 2-3 و 2-4 بمعادله واحدة وكما يأتي :-

اذا كان الغزان بدرجة الحرارة نفسها فان متوسط طاقتهما الحركية تكون متساوية أي

وبدمج المعادلتين 2-5 و 2-6 ينتج ما يلي :-

n1=n2 2-7

ان المعادلة 2-7 تؤيد بان الغازين اللذين نفس الضغط والحجم ودرجة الحرارة لهما العدد نفسه من الجزيئات وهذه بالطبع قاعدة افكادرو وقد اشتقت الان من النظرية الحركية للغاز المثالي من المعادلة 2-2- يمكن المعادلة 2-8

**Pv=nkT** 2-8

ان درجة حرارة الغاز تتناسب مع متوسط الطاقة الحركية للجزيئات ) ويمثل ( K) ثابت التناسب وهو متساوي لجميع الغازات وهو ثابت عام وجد من الدليل الذي قدمه ماكسويل من ان لا يعتمد متوسط المسار الطاقة الحركية على طبيعة الغاز بدرجة حرارة معينه ويمكن كتابه المعادلة 2-8 عند ثبوت الضغط بالشكل الاتي وعند القسمه على (***PT***).

**كمية ثابتة V/T=n K/P=**

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

لقد توضح بان جميع المواد على العدد نفسه من الجزيئات اذا كان عدد مولاتها واحد. وهذه قاعدة افكادرو لذا فان :-

Pv= NAKT 2-10

ولمول واحد من الغاز يمثل ( V) عدد الجزيئات ( n) بحجم معين وهذا مساوي لعدد افكادرو ( NA) و (K) ثابتان عامان فيمكن احلالهما بالثابت ( R) لان حاصل ضربهما ثابت لمول واحد الغاز المثالي فان :-

PV=RT 2-11

المعادلة 2-11 هي المعادلة نفسها لحاله مول واحد الغاز المثالي.

الرمز K يدعى ثابت بولتزمان ويساوي ( 10X1.38 -23)جول درجة -1 جزيئة -1 او (1.38 X10-16) ارك .درجة -1 . جزيئة -1 . ويمكن حسابه من الثابتين ( R) و( NA)) وكما يأتي :-

X 10-23 j .mol-1 .k-1 1.38 =

وبما ان لذا يعرف بانه ثابت الغاز لكل جزيئة منفردة .

ان متوسط الطاقة لكل جزيئة يكون مساويا الى لذلك تمثل كمية الطاقة الحركية الكلية ( EK) لجميع بمول واحد من الغاز .

ويمكن كتابة المعادلة 2-12 لمول مول واحد من الغاز الذي يحتوي على عدد من الجزيئات على النحو الاتي :

(

وبتعويض المعادلة 2-12 في المعادلة ينتج ما يأتي :-

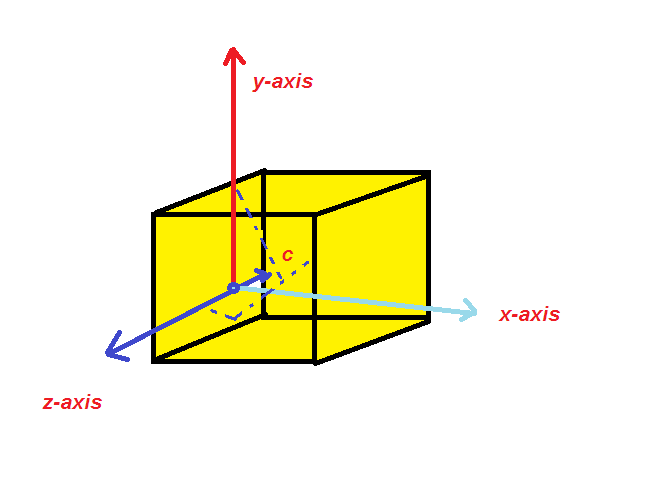
وبما ان PV=RT لمول واحد من الغاز لذلك تكافئ المعادلة 2-14 المعادلة 2-15 الاتية :-

تعني المعادلة 2-15 بان الطاقة الحركية الكلية للجزيئات لمول واحد من الغاز المثالي تكون مساوية الى .

2-4 الضغط Pressure

افترضت عدة طرق لحساب ضغط الغاز من النظرية الحركية بالطريقة الدقيقة والمضبوطة جدا وتبدو معقده بعض الشيء وستناقش هنا احدى الطرق البسيطة والمقربة والتي تؤدي الى النتيجة الصحيحة.

لو تصورنا انا هنالك مكعبا طول ضلعه ( a) سم يحتوي على ( n) من الجزيئات وكل جزيئة لها كتله حقيقية مقدارها ( m) وان سرعة جزيئه واحده هي C وهذه السرعه تتحلل الى ثلاث مركبات متعامده ومتساويه للسرعه وعلى ثلاث محاور متعامده وهي Cx, Cy, Cz ( الشكل 2-2 ).



شكل 2-2 السرعة الجزيئية ومكوناتها

تتحرك هذه الجزيئات عشوائيا بجميع الاتجاهات وبانطلاقات تغطي مدى كبيرا من القيم. تحلل الانطلاقة لأية جزيئة بدلاله ثلاث مكونات هي ( x) و ( y) و ( z) بثلاث اتجاهات وبزوايا قائمة بينها وموازية لحافات المكعب ( الشكل 2-2 ) وترتبط السرعة المختلفة بموجب المعادلة 1-2

C2= CX2+ CY2+ CZ2 2-16

ان التأثير الكلي لتصادم الجزيئة ذات السرعة ( c) مع جدار المكعب يمكن حسابه بواسطة جمع تأثيرات المكونات الثلاث ( x) و( y) و ( z) عندما تصطدم الجزيئة بالجدار تصادما مرنا لا تتغير كمية مكونة السرع ولكن تعكس اشارتها بسبب التغير في اتجاه الحركة . ويمثل الجدول 2-16 مكونات السرعة والزخم قبل التصادم وبعده

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| المكونة | قبل التصادم | بعد التصادم |
| السرعة  الزخم | x  y  z  mx  my  mz | -x  -y  -z  -mx  -my  -mz |

عدد الاصطدامات بالثانيه للجزيئه الواحده= المسافه المقطوعه في وحدة الزمن

المسافه بين صدمتين

وبقرض ان الجزيئه تتحرك على المحور

عدد الاصطدامات= a Cx/2

ولما كانت جميع التصادمات مرنه تماما لذلك فان سرعة الجزيئه لاتتغير وانما يتغير اتجاهها وهذا يعني ان الزخم قبل التصادم يكون مساوي ومعاكس للزخم بعد التصادم وبذلك يكون التغير بالزخم لجزيئه واحده كما يلي:

Δp= mCx-(-mCx)= 2mCx

وبذلك يكون التغير في الزخم في الثانيه الواحده لجزيئه واحده هو حاصل ضرب عدد التصادمات للجزيئه بالثانيه بالتغير بالزخم وكما يلي:

Change in momentum= 2mCx . Cx/2a= mCx2/a

= NmCx2/a

ان التغير بالزخم بكون مساوي للقوه المسلطه على وجه المكعب وان الضغط الناتج هو حاصل قسمة القوه الى مساحة وجه المكعب:

ΔP= Force, Δp= F

P= F/ area

P= F/A= NmCx2/a = NmCx2/a3

a2

but a3= volume of cube box

P= NmCx2/V

PV= NmCx2

C-2= Cx2+ Cy2 +Cz2

We have Cx2=Cy2=Cz2

C-2= 3Cx2 and this means Cx2= 1/3C-2

By substituting this value of Cx at above equation:

PV=NmCx2

Cx2=1/3C-2

[**PV=1/3NmC-2**]

المعدل الكلي لتغير الزخم

ولعدد افكادرو من الجزيئات يمكن اعاده كتابة المعادلة كما يأتي :-

-2

وكذلك يمكن ان تأخذ الصيغة الاتية

-2

يجب ان لا يخلط بين الكميتين (-2) متوسط مربع السرعة و -2) مربع متوسط السرعة حيث يمثل الأولى مجموع مربع جميع السرع الجزيئات ثم اخذ معدلها. اما الثانية تمثل مجموع السرع الجزيئات ثم تربيع النتيجة .

2-5 **درجة الحرارة والطاقات الحركية**

Kinetic energies and temperature

تزداد سرع جزيئات الغاز عند زيادة درجة الحرارة . ويمكن استنتاج بان درجة الحرارة استنادا الى النظرية الحركية التناسب مع متوسط الطاقة الحركية للجزيئة.

*أوضح العالم ماكسويل عام 1860 ان متوسط الطاقات الحركية لجزيئات جميع الغازات متساوية عند متساوية عند ثبوت درجة الحرارة . أي*  كمية ثابتة لأي غاز عند ثبوت درجة الحرارة .

المعادلة 2-23 يمكن إعادة كتابها على الشكل الاتي :-

*وعند التعويض تأخذ المعادلة الشكل الاتي :-*

حيث ان تمثل الطاقة الحركية لعدد افكادرو من الجزيئات.

عندما نعوض بالمعادلة العامة للغازات PV=nRT حيث ان :

Pv (macroscopic)= pv(microscopic ) 2-28

نحصل على

وكذلك

حيث ان

ويساوي23- 10 X 1.38 جول كلفن -1 جزيئة -1 .

**2-6 سرع الجزيئات : Molecular speeds**

معادلة الطاقة لعدد افوكادرو من الجزيئات ( 1 مول من الغاز ) يمكن كتابتها على شكل الاتي :-

ومن المعادلتين 2-29 و 2-32 نحصل على

يعبر عن الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة root-mean square speed

ويرمز له rms

2-7 توزيع السرع الجزيئية distribution of molecular

هنالك ثلاثة أنواع من السرع الجزيئية

1. الجدر التربيعي لمتوسط السرعة root-mean square speed

Rms وقيمتها كما ذكر بالمعادلة 2-33,

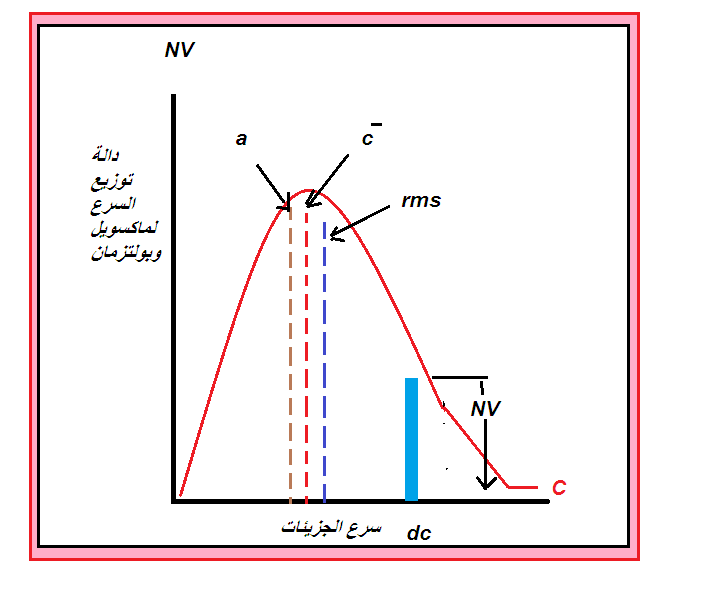
1. متوسط السرعة) Average speed وقيمتها
2. السرعة الأكثر احتمالا most probable speed () وقيمتها

نسبة القيم الثلاثة من السرع الى بعضها يساوي

Rms=

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

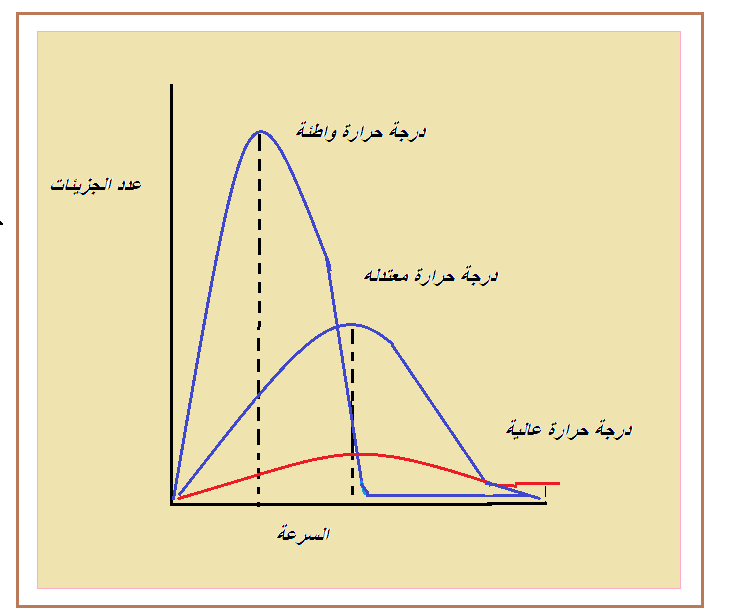
المعادلة 2-36 تبين قيمة الدالة NV :-



شكل 2-4 قيم السرع الثلاثة

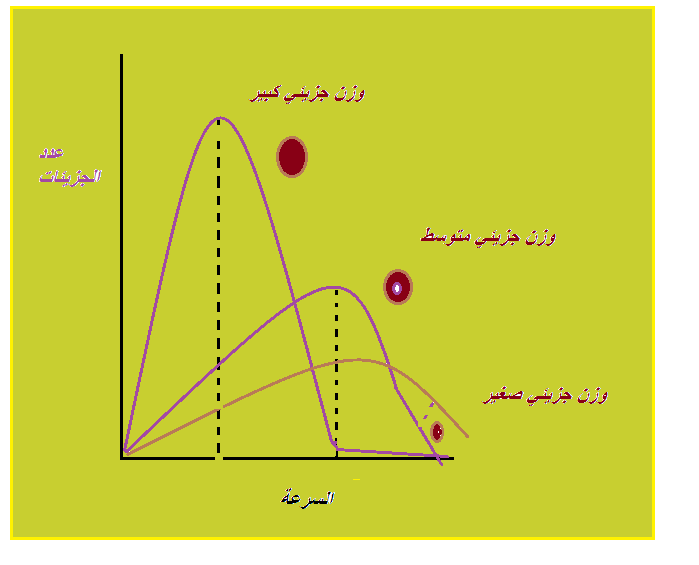
عند النظر الى المعادلات التي تحدد قيم السرع الثلاثة نلاحظ بان جميع هذه السرع تتناسب طرديا مع الجدر التربيعي لدرجة الحرارة المطلقة وعكسيا مع الجذر التربيعي لكتله كل جزيئة او للوزن الجزيئي الغاز ان اعتماد توزيع السرع لماكسويل وبولتزمان على درجة الحرارة المطلقة والوزن الجزيئي للغاز موضح في الشكلين 2-4 و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

الشكل غير المتناظر للمنحنيات يعود الى اقل قيمة متوقعه للسرعة تساوي صفر في حين ان اعلى قيمة لها تساوي ما لانهاية . نلاحظ كذلك ان المساحات تحت المنحني متساوية للجميع. ويعود ذلك الى ثبات العدد الكلي للجزيئات.



شكل 2-4 توزيع السرع لغاز عند درجات حرارية مختلفة

دقائق الغاز التي لها وزن جزيئي اقل تتحرك أسرع من تلك التي لها وزن جزيئي أكبر. الشكل 5-2 يوضح ان زيادة الوزن الجزيئي يؤدي الى حيود قمة المنحني نحو اليسار ويكون عرضها اقل من تلك التي لها وزن جزيئي اقل. مثال على زيادة قيمة الجدر التربيعي لمتوسط مربع السرعة لجزيئات الغاز التي لها وزن جزيئي قليل مقارنه بتلك التي لها وزن جزيئي أكبر. نلاحظ ان قيمة الجدر التربيعي لمتوسط السرعة جزيئات الهيدروجين تساوي 1700م ثا-1 في حين انها تساوى 450م ثا-1 لجزيئات غاز النتروجين.



شكل 2-5 توزيع السرع لغازات مختلفة بثبوت درجة الحرارة

**2-8 قوانين الغازات والنظرية الحركية للغازات**

Gas s laws and the kinetice theory of gases

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

2**-8 قانون بويل boyle s law**

يمكن ان يفسر قانون بويل بسهوله عند تطبيق فرضيات النظرية الحركية للغازات . ان الضغط الغاز يعتمد على عدد المرات التي تضرب فيها دقائق الغاز سطح الوعاء الذي يحتويها لكل ثانية اذا قمنا بضغط الغاز في حجم صغير فان الدقائق ستنحصر في هذا الحجم الصغير وبذلك تزداد عدد المرات التي تضرب بها دقائق جدار الوعاء عند المقارنة بالحالة الأولى قبل الانضغاط وهذا ما يفس تناسب الضغط عكسيا مع الحجم وهذا ما جاء بقانون بويل وهذا يعني زيادة الضغط عندما يقل الحجم عند ثبوت درجة الحرارة أي ان

Pv=constant 2-27

وهذا تم استنتاجه بقانون بويل

2**-8-2 قانون شارل charle s law**

تنص فرضيات النظرية الحركية للغازات بان زيادة درجة الحرارة يؤدي الى زيادة معدل الطاقة الحركية لدقائق الغاز إذا أردنا تسريع حركة دقائق الغاز بشرط بقاء الضغط ثانيا فان هذا يحتم ان تكون الدقائق متباعدة أكثر عن بعضها لبعض لذا فان الزيادة في سرعه التي تتحرك بها الدقائق وهذا يعني زيادة حجم الغاز هذا ما يفسر قانون شارل الذي ينص على ان حجم كتله محدده من الغاز تتناسب طرديا مع درجة الحرارة عند ثبوت درجة الضغط. أي ان .

V= constsnt x T 2-38

وهذا ما تم استنتاجه بقانون شارل .

2**-8-3 قانون افوكادرو ( قاعدة افوكادرو ) Avogadro’s law**

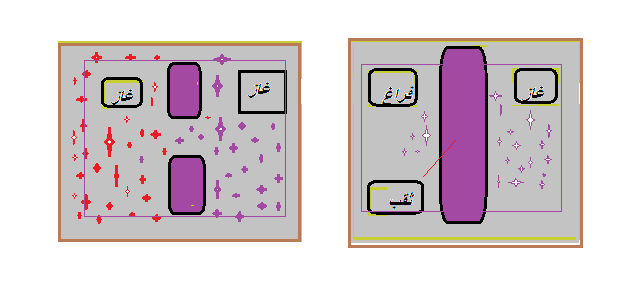
عند زيادة عدد دقائق الغاز في اناء مغلق فان عدد التصادمات بوحده الزمن مع جدار الوعاء الذي يحتوي هذه الدقائق ستزداد اذا افترضنا بقاء الضغط ثابتا . وهذا يعني بقاء عدد التصادمات بوحدة الزمن ثابتا. بهذه الحالة يجب ان يزداد الحجم بزيادة عدد دقائق الغاز في الوعاء المغلق. ان استنتاج هو نص ماء جاء بقانون افوكادر وحول تناسب حجم الغاز طرديا مع عدد مولات الغاز عند ثبوت درجة الحرارة وضغط الغاز. أي ان

وهذا هو ما تم ايجاده في قاعدة افكادرو

**2-9 التدقيق والانتشار Effusion and diffusion**

اكتشف العالم الكيميائي الإنكليزي توماس كراهام الأستاذ في جامعه كلاسكو وجامعه لندن ( 1805- 1869) وذلك عام 1846 بعد قيامه بعده تجارب حول قياس سرعه تدفق الغازات Effusion ان سرعه التدفق تتناسب عكسيا مع الجذر التربيعي لكثافه الغاز .

ان عملية التدفق تعني عملية هروب الغازات من الوعاء الذي يحتويها خلال ثقب صغير جدا. الشكل 2-6 بين الفرق ما بين ظاهرتي التدفق والانتشار.



شكل 2-9 الفرق بين الانتشار والتدفق

من المعروف ان كثافه الغاز تتناسب مع الوزن الجزيئي للغاز لذا فان قانون كراهام للتدقيق يمكن ان يأخذ الصيغة الاتية:-

(سرعة تدفق الغاز تتناسب عكسيا مع الجدر التربيعي للوزن الجزيئي للغاز )

ان التعبير الرياضي لقانون كراهام للتدفق حسب المعادلة 2-52 وكما يأتي:-

ان غاز الاركون ( Ar) يتدفق اسرع من غاز الكربتون ( kr) لذا فان نسبة سرعتي تدفق الغازين ستكون كالاتي :-

وعليه يمكن استخدام قانون كراهام للتدفق لحساب الوزن الجزيئي لغاز غي معلوم وذلك عند قياس تدفقه ومقارنته مع سرعه التدفق لغاز اخر معلوم مثل غاز الهليوم وكما يأتي:

او حسب الصيغة الاتية :

لقد تم التأكد من صحة المعادلة 2-43 تجريبيا وكما موضح بالجدول 2-2 والذي يبين قسما من النتائج التي حصل عليها كراهام ومقارنتها بالنتائج العملية حيث يظهر تقاربها كثيرا.

جدول 2-2 السرع النسبية لتدقيق يعض الغازات

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| الغاز | | الوزن الجزيئي | السرعة النسبية للتدفق | |
| الملاحظة | المحسوبة بموجب المعادلة 2-28 |
| ثاني أوكسيد الكاربون | 44 | 0.8354 | 0.8087 |
| الاوكسجين | 32 | 0.9503 | 0.9510 |
| النتروجين | 28 | 1.0160 | 1.0146 |
| الهيدروجين | 2 | 3.6070 | 3.7994 |

ان ظاهرة القريبة جدا من تدفق الغاز هي انتشار الغازات diffusion of gases حيث ان ظاهرة الانتشار تمثل حركة دقائق الغاز خلال غاز اخر وان مقارنة سرع انتشار الغازات تظهر بانه يمكن وصفها كميا بقانون كراهام وفق المعادلة الاتية:-

ويمكن تطبيق ما ذكر بالمعادلة 2-24 عن ظاهرة انتشار عند المقارنة بين اتشار غازين .

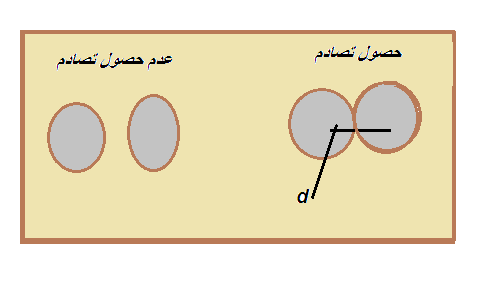
**2-10 نظرية التصادم collision theory**

ذكرنا في بداية هذا الفصل هنالك تسميات أخرى للنظرية الحركية للغازات ومنها نظرية التصادم . نفترض هذه النظرية ان جزيئات الغاز عبارة عن كرات صلدة دائرية ولا يوجد أي تدخل فيما بينها ( عدم وجود قوى تنافر او تجاذب )

هنالك نوعين من التصادم

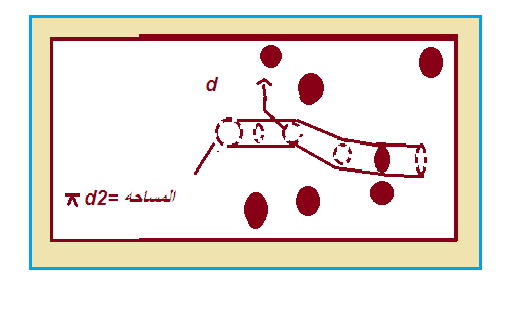
1. تصادم يحصل بين جزيئات الغاز المتشابهة (تعود للغاز نفسه)
2. تصادم يحصل بين جزيئات الغاز المختلفة (( تعود للغاز مختلفة )و

قد يحصل تصادم بين جزيئة متحركة وأخرى ساكنه او بين جزيئيتين متحركتين يعرف قطر التصادم collision diameter وهو صفه خاصه للجزيئة بانه المسافة بين مركزي الجزيئتين المتصادمتين ولأقرب تقارب بينهما ( لاحظ الشكل 2-8 ).



شكل 2-8 قطر التصادم

اذا افترضنا ان جزيئة غاز كتلتها m وقطرها يساوي d تتحرك خلال أسطوانة قطرها يساوي d (نصف قطرها يساوي r) تحتوي على عدد كبير من خلال جزيئات الغاز نفسه التي هي في حالة السكون. فانه كل حالة تصادم سيتم خروج جزيئة من الغازات الساكنة الى الخارج (لاحظ الشكل 2-9 ).



شكل 2-9 التصادم داخل انبوبة افتراضية

اذا كان زمن تحرك الجزيئة داخل يساوي  *فان تردد التصادم collision frequency يساوي عدد التصادمات في وحده الزمن . ان عدد الجزيئات الموجودة داخل يساوي حجم الانبوبة مضروبا في كثافه تواجد الجزيئات في داخل الانبوبة.*

*ان قيمة تردد التصادم الذي يحصل بين جزيئات الغاز المتشابهة يمكن ايجاده من المعادلة الاتية .*

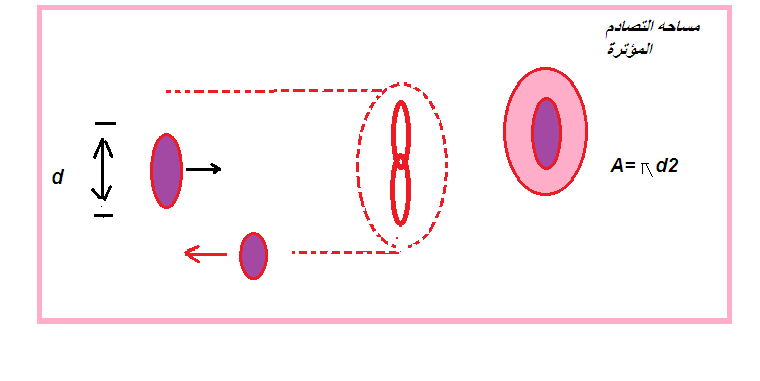
Z11= (2)1/2 π2C-n

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

Z12= 1/(2)1/2 π2C-n2

يتضح من المعادلتين 2-45 و 2-46 تردد التصادم يزاد بزيادة درجة الحرارة عند بقاء الحجم ثابتا وذلك لان أي زيادة بدرجة الحرارة يؤدي الى ازياد سرعه الجزيئات . ان زيادة الضغط تؤدي كذلك الى زيادة تردد التصادم بالرغم من بقاء سرع الجزيئات ثابتا وذلك بسبب زيادة كثافه تواجد الجزيئات ان قيمة Z لجزيئة النتروجين عند 25م وضغط 1 جو تساوي 7 x 109 S-1 وهذا يعني بان جزيئة ما من هذا الغاز تتصادم 7 مليارات بكل ثانية .

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

.

شكل 2-10 المقطع العرضي للتصادم

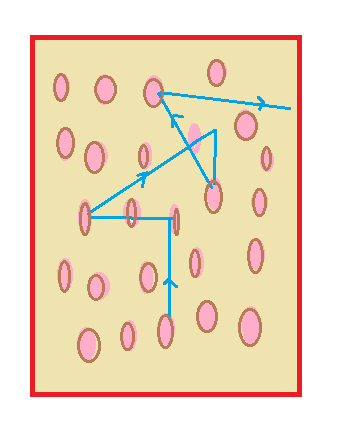
الجدول 2-3 يبين المقطع العرضي للتصادم لبعض الجزيئات

جدول 2-3 المقطع العرضي للتصادم

|  |  |
| --- | --- |
| الجزيئة |  |
| الكلور | 0.93 |
| البنزين | 0.88 |
| ثاني أوكسيد الكاربون | 0.52 |
| الميثان | 0.46 |
| النتروجين | 0.43 |
| الاوكسجين | 0.40 |
| الاركون | 0.36 |
| الهيدروجين | 0.27 |
| الهليوم | 0.21 |

2-11 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 .



شكل 2-11 متوسط المسار الحر

اذا كان عدد التصادم الجزيئة يساوي z فأنها ستستغرق زمنا يساوي 1/z من اول تصادم لها حتى اخر تصادم وستكون المسافة التي قطعتها تساوي x c 1/z وعليه فان متوسط المسار الحر للجزيئة سيساوي .

=1/ (2)1/2π2n

= (2)1/2/π2n2

ان مضاعفه الضغط يؤدي الى اختزال قيمة متوسط المسار الحر الى النصف . ان متوسط المسار الحر لجزيئة غاز النتروجين عند ضغط 1 جو يساوي 70 نانوميتر. اي انه أكبر حوالي ألف مره من قطرة الجزيئة. المعادلة 2-48 تبين وجود تناسب طردي ما بين قيمة متوسط المسار الحر ودرجة الحرارة عند ثبوت الحجم. ولكن التناسب العكسي مع الضغط يؤدي بالنتيجة النهاية الى اختزال تأثير درجة الحرارة على قيمة متوسط المسار الحر.

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

يوضح ان المسافات البينية بين جزئيات الغاز كبيرة جدا .

**2-12 الغاز الحقيقي Real Gas**

لقد سبق وان تم تعريف الغازات المثالية بانها تلك الغازات التي تطبق عليها المعادلة العامة للغازات ( pv=n RT) لكل الضغوط ودرجات الحرارة في الحقيقية لا يوجد هنالك غاز مثالي فان مكونات الغازات تبدي حيودا واضحا عن الصفات المثالية . ان الغازات مل الهيدروجين والنتروجين وثاني أوكسيد الكاربون لا تنطبق عليها المعادلة الغازات المثالية فلذلك تعد غير مثالية او ما تسمى بالغازات الحقيقية Real Gas

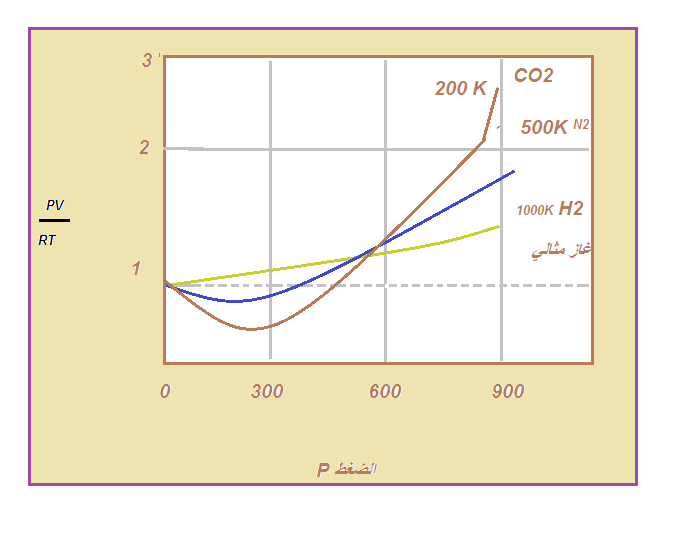
تخضع الغازات الحقيقة بصورة دقيقة لقوانين الغاز المثالي. عند الضغوط الواطئة ودرجات الحرارة العالية (ليست عالية جدا ولكن اعتدال ) تخضع الغازات الحقيقية وبصورة تقريبية الى قوانين بويل وشارل وغايلوساك وفرضية افوكادرو بموجب معادله الحالة لمول واحد من الغاز . ولكن عند زيادة الضغط وهبوط درجة الحرارة يكون الانحراف عن السلوك المثالي واضحا.

يبين الشكل 2-12 انحراف غازات النتروجين والهيدروجين بدرجة الصفر المئوي وثاني أوكسيد الكاربون بدرجة 40 مئوي عن السلوك المثالي علما بان قيمة حاصل ضرب الضغط بالحجم عند ضغط جو واحد تعد مساوية الى واحد في كل حالة.

يمثل الخط المستقيم المنقط في الشكل 2-12 خضوع الغاز لقوانين الغاز المثالي . ويوضح بان الغازات الحقيقية تظهر انحرافات ليست قليلة عن السلوك المثالي وبخاصه عند الضغوط العالية . ولكن عندما يكون الضغط اقل من ضغط جوي واحد او ما يساويه فان الانحراف يكون قليلا. في حالة غاز الهيدروجين فان الانحراف يزداد بصورة مستمرة مع زيادة الضغط بالمقارنة مع الغازين الاخرين. غاز النتروجين يظهر انحراف سلبيا ثم تتبعه الزيادة عند ارتفاع الضغط وتزداد قيمة الانحراف السلبي لغاز ثاني أوكسيد الكاربون في البداية ثم يرجع للارتفاع عند الضغوط العالية .

يتشابه غازي النيون والهليوم مع غاز الهيدروجين بدرجات الحرارة الاعتيادية وعند هبوط درجات الحرارة يتغير شكل المنحنى لكل حالة . وفي النهاية يصبح شبيها لحالة غازي النتروجين وثاني أوكسيد الكاربون المبينة في الشكل 2-12 .

عند درجات الحرارية العالية نوعا ما تصبح منحنيات غازي النتروجين وثاني أوكسيد الكاربون والغازات الأخرى شبيهه بمنحنيات الهيدروجين والهليوم والنيون عند درجات الحرارة الاعتيادية



الشكل 2-12 انحراف الغازات الحقيقية عن السلوك المثالي

اما دقة قاعدة او فرضية افوكادرو اختبارها بتعين الحجم الذي يشغله مول واحد من الغاز بدرجة الصفر المئوي وضغط جو واحد. فاذا كان القانون ينطبق بدقة فان الحجم لا يعتمد على طبيعة الغاز . ولكن المعلومات الموجودة بالجدول 2-4 تثبت عكس ذلك حيث يبين الجدول بان اكبر انحراف تظهره الغازات الاسهل تسيلا وهما غازا الامونيا وكلوريد الاثيل .

جدول 2-4 اختيار قانون او فرضية افوكادرو

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| الغاز | الوزن الجزيئي | حجم مول واحد باللتر ( او دسم 3) وبدرجة الصفر المئوي وضغط جو واحد |
| الهيدروجين  النتروجين  الاوكسجين  ثاني أوكسيد الكاربون  الامونيا  كلوريد الاثيل | 2.016  28.020  32.000  44.010  17.030  50.490 | 22.427  22.405  22.394  22.264  22.84  21.879 |

ان الانحراف عن السلوك يزداد بنقصان درجة الحرارة وزيادة الضغط وبقياس الحجم الذي يشغله مول واحد من الغاز بدرجة صفر المئوي وضغوط مختلفة ثم تقدير قيمة حاصل ضرب الضغط بالحجم استقرائيا ( Extrapolation) الى قيمة ضغط الصفر . حيث وجد بان حجم مول واحد من الغاز المثالي بدرجة الصفر المئوي وضغط جو واحد مساويا الى 22.414 لتر .

عندما يكون الضغط بحدود ضغط جو واحد او اقل ودرجة الحرارة لا تقترب من درجة حرارة تسيل الغاز تصبح الانحرافات عن قوانين الغاز المثالي مساوية الى نسب مئوية قليلة جدا . تحت هذا الظروف يمكن استخدام معادله الحالة والمعادلات ذات العلاقة بصورة تقريبية لعمل بعض الحسابات بهذا الشأن ويعول ( pv=RT) على النتائج بهذا الخصوص عند ضغوط أوطأ ودرجات حرارية اعلى .

سنناقش بعض العوامل التي سنرى انها تعاني حيودا واضحا في الغازات الحقيقية .

1. **معامل الانضغاطية Compressibility facto**r

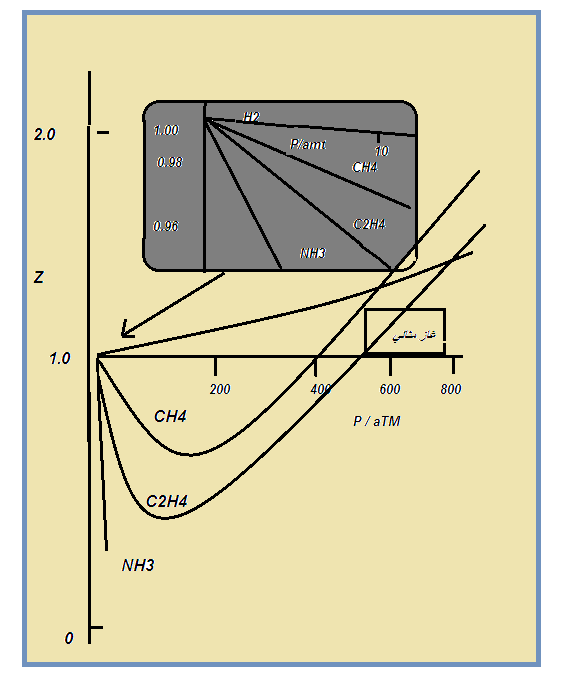
يعرف معامل الانضغاطية حسب المعادلة الاتية

Z=PV/ nRT 2-49

ويكون هذا العامل مساويا الى 1 في الغازات المثالية وان الحيود عن هذا الرقم هو المقياس للانحراف عن التصرف المثالي .

ان الحيود عن الخواص المثالية تحدده درجة الحرارة والضغط. ويوضح الشكل 2-13 العلاقة ما بين الانضغاطية والضغط الجوي لمجموعة من الغازات ويلاحظ بان هنالك حيودا عن قيمة ( 1 ) لمعامل الانضغاطية وان هذا الحيود باتجاهين حيث تمثل الخطوط العليا الحيود عن القيمة التي يعطيها الغاز المثالي بينما تمثل الخطوط السفلى الحيود السلبي عن ذلك .

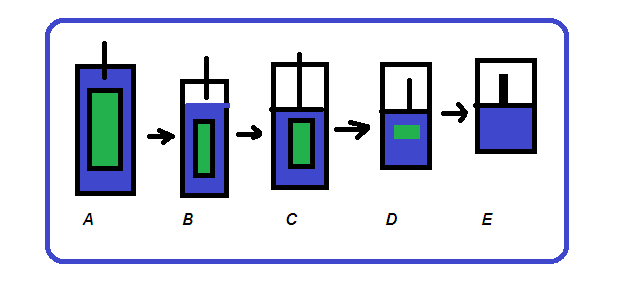
ان الحيود الإيجابي يعني بان قوة التنافر ما بين الجزيئات هي الغالية في حين ان الحيود السلبي يعني بان هنالك تجاذبا ما بين جزيئات الغاز .



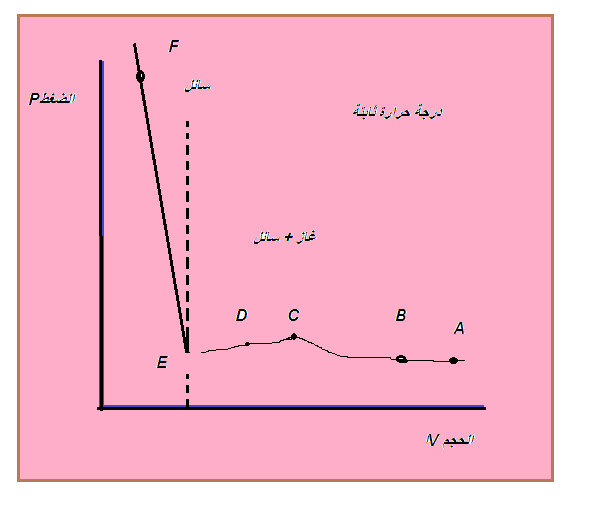
شكل 2-13 علاقة معامل الانضغاطية بالضغط لمجموعة من الغازات في درجة حرارة الصفر المئوي

1. **الدرجة الحرجة Critical point**

يمكن ان تسيل الغازات عند زيادة الضغط وبدون ان تنخفض 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 حالة السائلة. الشكل 2-15 يبين العلاقة ما بين ضغط الغاز وحجمه وبثبوت درجة الحرارة ويسمى مخطط التماثل الحراري لتسيل الغازات.



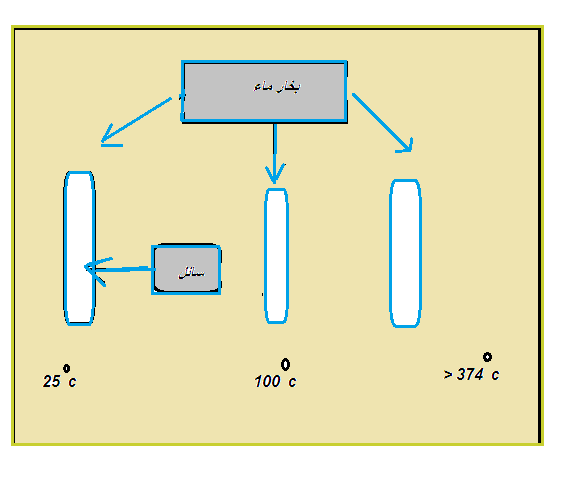
الشكل 2-14 تسييل الغاز عند درجة حرارية ثابت



شكل 2-15 مخطط التماثل الحراري لتسيل الغازات

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

تسمى هذه الدرجة بدرجة الحرارة الحرجة (Critical temperature) تعرف درجة الحرارة الحرجة بانها الدرجة الحرارية التي لا يمكن فوقها تحويل البخار الى سائل مهما كان الضغط المسلط على ذلك الغاز ( في بعض الأحيان يمكن ان يتحول الى صلب عند استخدام ضغط كاف ولكن لا يتحول الى سائل ) الشكل 2-16 يوضح انبوية اختبار تحتوي على الماء عند درجات حرارية مختلفة . ويتضح من الشكل ان الانبوبة التي تكون درجة حرارتها 374م وهي اعلى من الدرجة الحرارية الحرجة لا يوجد سائل الماء وانما يوجد بخار الماء فقط.



شكل 2-16 نماذج من الماء عند درجات حرارية مختلفة

الجدول 2-5 يبين الدرجة الحرارية الحرجة لبعض المواد

|  |  |
| --- | --- |
| المادة | درجة الحرارة الحرجة ( C) |
| NH3 | 132 |
| O2 | 119- |
| CO2 | 31.2 |
| H2O | 374 |

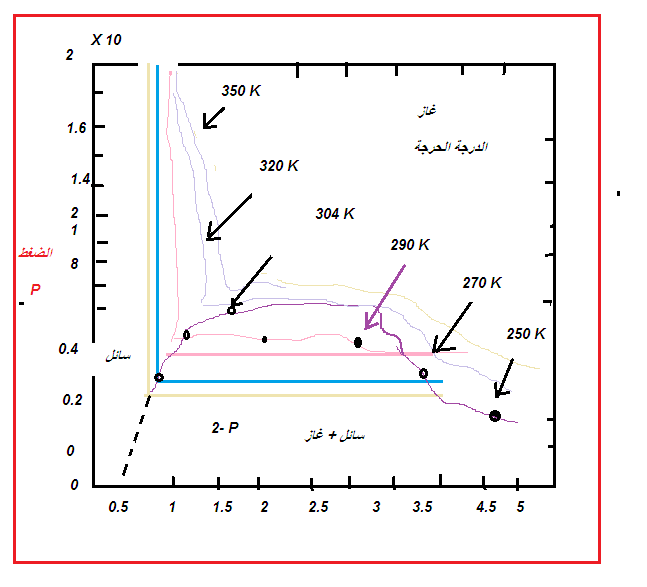
ان الضغط الحرج Critical Pressure)) يمثل الضغط البخاري للمادة عند الدرجة الحرارية. الجدول 2-6 يتبين الضغط الحرج لبعض المواد المعرفة عند الدرجة الحرارية الحرجة .

|  |  |
| --- | --- |
| المادة | الضغط الحرجatm )) |
| NH3 | 111.5 |
| O2 | 49.7 |
| CO2 | 73.0 |
| H2o | 217.7 |

في الاشكال التي تعبرعن العلاقات الثرموديناميكية لمادة معينة يستخدم مصطلح النقطة الحرجة Critical point وتعرف النقطة الحرجة بانها النقطة التي يكون فيها المادة عند الدرجة الحرارية والضغط الحرج .

الحجم المولاي الحرج Critical molar volume لا يساوي حجم مول واحد من المادة عند الدرجة الحرارية الحرجة والضغط الحرج .

يوضح الشكل 2-17 التماثل الحراري (ثبوت درجة الحرارة) لنموذج غاز حقيقي يلاحظ بان النقطة الحرجة هي نقطة انقلاب وعليه فان معادله تغير الضغط الى الحجم بثبوت درجة الحرارة تكون على الشكل الاتي :-



شكل 2-17 التماثل الحراري لنموذج غاز حقيقي ( CO2)

**2-13 الشذوذ عن القانون العام للغازات** **وتأثير قوى التجاذب والتنافر**

Deviation from the general law gases and the effect of attractive and repulsive forces

اشتقت قوانين الغاز المثالي من النظرية الحركية استنادا الى نقطتين مهمتين

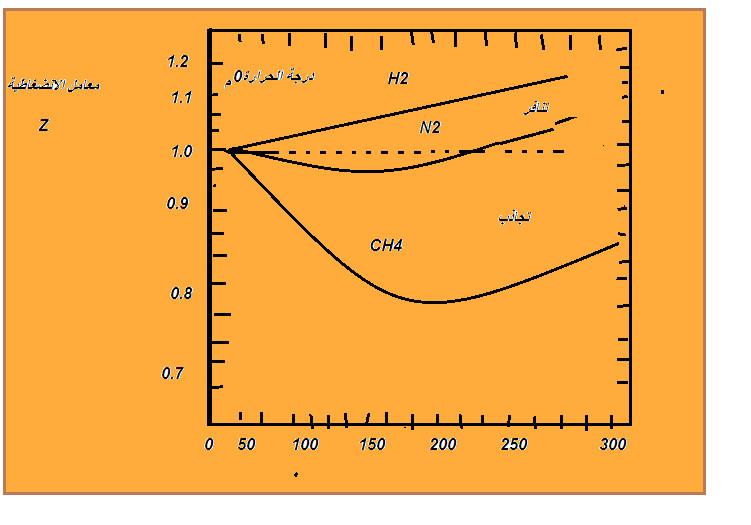
*الأولى اهمال حجم الجزيئات بالمقارنة مع الحجم* الكلي . والثانية عدم *تجاذب الجزيئات مع بعضها البعمض* ولان كلتا النقطتين لا يمكن تطبيقهما على الغازات الحقيقية لذا تظهر انحرافا عن السلوك المثالي. وبالإمكان اختزال الحجم الغاز بواسطة زيادة الضغط والتبريد حتى يتم تسليم ثم يتصلب في النهاية . ففي الحالة الصلبة هنالك مقاومة ملحوظة لأية محاوله أخرى في الانضغاط. ومن الواضح ان جزيئات الغاز لها حجم يمكن تقديره ومن المحتمل ان يكون بنفس درجة الحجم المحتل لجزيئات معينة في الحالة الصلبة.

اذا كانت جزيئات الغاز لا تجذب بعضها البعض فان تسيل الغازات يصبح مستحلا ولكن في الحقيقة يمكن لأي غاز ان يتحول الى سائل باستخدام درجات الحرارة الواطئة والضغوط العالية .

ان احدى الخواص الجوهرية للسائل هي تلاصق او التماسك والتي تعزي الى التجاذب بين الجزيئات . وان ظاهرة التجاذب الجزيئي واضحه جليه في الغاز كما هو الحال في السائل . وهنالك دليل مباشر على وجود التجاذب حصل عليه العالمان جول وتومسون سنه 1852 م عندما امرر تيارا من الغاز بضغط ثابت خلال أنبوب يحتوى على سداد مسامي ( porous plug) من الحرير او من القطن الماص . اذ ان لوحظ بان الغاز المنبثق من السداد بصورة عامة يكون ابرد من الغاز الداخل للأنبوب .

ان تغير درجة الحرارة المعروفة بتأثير جول وثومسون joule and Thomson effect وهو السبب بنقصان السرعة ومن ثم الطاقة الحركية للجزيئات ويحصل هذا لان الطاقة يجب ان تفقد للتغلب على قوى التجاذب الجزيئية عندما يتمدد الغاز خلال مروره عبر السداد المسامي . وهذا وفضلا عن تجاذب الجزيئات مع بعضها البعض يجب ان تكون هنالك قوى تنافر بين الجزيئات وهذا واضح من وجود قطر تصادم معرف ويمثل هذا القطر بوجود المسافة التي بها تصبح قوى التنافر كبيرة بحيث ينعكس اتجاه حركه الجزيئات. أي من نحو بعضها البعض ثم تتجه بعيدا عن بعضها البعض. تنخفض قوى التنافر بسرعه عالية جدا عند زيادة البعد بين الجزيئات واسرع بكثير من انخفاض قوى التجاذب ونتيجة لهذا يتكون تجاذب بين جزيئين عندما تكون المسافة بينهما مسافة معينة وتنافر عندما تكونات قريتين جدا من بعضها البعض .

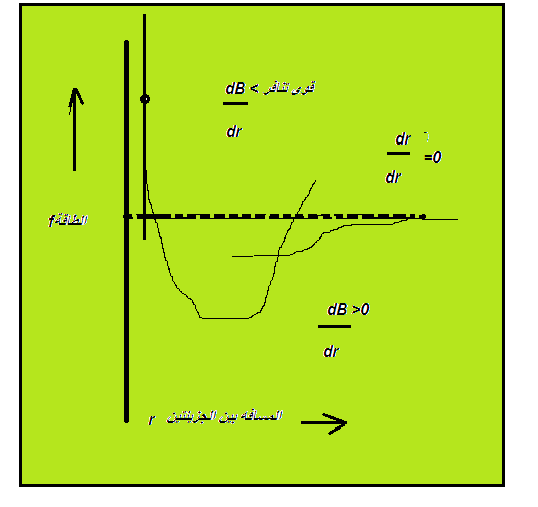
الشكل 2-18 يوضح ان قوى التنافر تساوي صفر عندما يكون معامل الانضغاطية مساويا الى1 ( حالة الغاز المثالي كما تم توضيحه سابقا ) ان ارتفاع قيمة معامل الانضغاطية مع ازياد الضغط الى اكثر من 1 لبعض تصرف غاز الهيدروجين على العكس من ذلك هنالك غارات أخرى مثل غاز الميثان حيث ان معامل الانضغاطية يكون اقل من 1 عند زيادة الضغط ولحد 150جو .وهذا يعني بان جزيئاتها تنجذب الى بعضها البعض . نلاحظ ان غاز النتروجين يمتلك الخاصيتين ولكن عند ضغوط مختلفة حيث تنجذب جزيئات النتروجين مع بعضها البعض كلما تم زيادة الضغط ولغاية 140 جو . وبعدها تبدأ بالتنافر بعد ان تتقاطع مع خط الغاز المثالي عند ضغط 140 جو.



الضغط P

الشكل 2-18 تأثير قيمة معامل الانضغاطية على قوى التجاذب والتنافر

تتمثل القوى بين الجزيئات ( او الذرات ) عادة بدلاله مخطط الطاقة الطاقة الكامنة ( الشكل( 2-19 ) الذي يمثل رسما بيانيا بين الطاقة كامنة المشتركة لجزيئتين من الغاز كدالة للمسافة بينهما



شكل 2-19 مخطط الطاقة الكامنة لجزيئتين من الغاز

يمثل المنحنى العلوي في الشكل 2-19 منحنى التنافر, ولكي تجذب الجزيئتان قريبا من بعضهما البعض يجب ان يبذل شغل ( work ) مضادا لقوة التنافر ولذلك تزداد الطاقة الكامنة للنظام عند مسافة معينة يرتفع المنحنى بحده مبينا ان هناك زيادة سريعة بطاقة التنافر . اما تأثير التجاذب على الطاقة الكامنة فمبين بالمنحى المنقط فبسبب ازياد قوة التجاذب تزداد الطاقة الكامنة – ولكن بالسالب – كلما اقتربت الجزيئتان من بعضهما البعض. وتبين من شكل المنحنيات ان زيادة قوى التجاذب يكون اقل سرعة مع اقتراب الجزيئات بعضهما البعض من زيادة قوى التنافر. الطاقة الكامنة المشتركة النهائية للجزيئات موضحه بالمنحنى غير منقط في الشكل 2-19 وتمثل مجموع قوى التنافر والتجاذب. تتغير التفصيلات الكمية لهذال المنحنى من جزيئات الى أخرى ولكن الهيئة او الشكل العام للمنحنى متساوية وبصورة عامة .

وعند المسافات الكبيرة نسبيا تكون قيمة الطاقة الكامنة سالبة لذا يصبح تأثير التجاذب هو السائد تزداد في البداية قوى التجاذب النهائية عند اقتراب الجزئيين من بعضهما البعض ومن ثم عند المسافات جزيئية بينية أقرب من اقل ما في المنحنى يصبح تأثير التنافر واضحا وتبدأ طاقة التجاذب النهائية بالنقصان مع نقصان المسافة بين الجزيئين. في النهائية بسرعه وتصبح قيمتها موجبة وهذا معناه ان قوى التنافر تكون هي المهيمنة.

عندما تصل المسافة بين الجزيئين بحث تصبح الطاقة الكامنة مساوية الى صفر. تتوازن قوى التنافر والتجاذب عندئذ تدعى هذه المسافة بقطر التصادم ( collision diameter) .

2-14 **معاملات القوة** **Viral coefficients**

الشكل 2-17 يوضح التماثل الحراري التجريبي لثاني أوكسيد الكاربون عند الحجوم المولاية الكبيرة وفي درجات الحرارة العالية فان التماثل الحراري ( isothermal) للغاز الحقيقي ( او يسمى خط التحارر ) لا يختلف كثيرا عن التماثل الحراري للغاز المثالي .

ان الاختلاف الصغيرة تشير الى ان الغاز المثالي وهو الحد الأول من شكل التعبير الرياضي للمعادلة :

Pvm=RT(1+ B p+ c p2+ …………..) 2-52

ان مثل هذه التعابير المبسطة كثيرا ما يتم استخدامها في الكيمياء الفيزيائية لتجنب التعقيد في الحسابات الرياضية حيث يتم اخذ الحد الأول فقط واهمال الحدود الأخرى ومنها معادلة الغاز المثالي حيث يؤخذ فقط من المعادلة 2-52 الحد الأول لتصبح Pvm=RT مع اهمال لكل الحدود الأخرى

ان الصيغة الأكثر استخداما هي :

ان التعبيرين الرياضين بالمعادلتين 52-2 و 53-2 هما صيغتين من معادلة الحالة للقوة Viral Equation state)) ( ان كلمة Viral كلمة لاتينية تعني القوة ) المعاملان C.B واللذان يعتمدان على درجة الحرارة هما معاملان القوة الثانية والثالثة علما بان معامل القوة الأول يساوي واحد . ان معامل القوة الثالث اقل أهمية من معامل القوة الثاني حيث ان

وهكذا بالنسبة الى معاملات القوة الأخرى مثل ( F.E.D...... الخ ) الجدول 2-7 يبين قيم المعامل الثاني للقوة لمجموعة من الغازات المعروفة بدرجتين حراريتين مختلفتين :

جدول 7-2 قيم المعامل لقوة لبعض الغازات

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| الغاز | درجة الحرارة | |
| 273K | 600K |
| Ar | 21.7- | 11.9 |
| Co2 | 149.7- | 12.4- |
| N2 | 10.5- | 21.7 |
| X e | 19.6- | 153.7- |

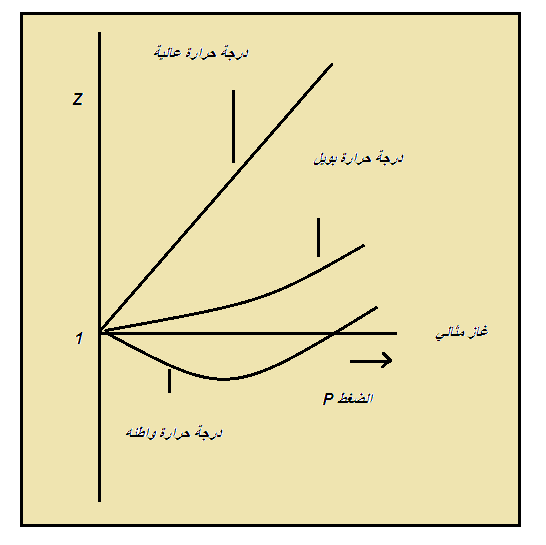
يمكن استخدام معادلة القوة لتوضيح نقطة مهمة وهي انه بالرغم من ان معادله الحالة للغاز الحقيقي يمكن ان تتطابق مع معادله الغاز المثالي عندما تقترب قيمة الضغط من الصفر (p) فانه ليس من الضروري ان تقترب جميع خواص الغاز الحقيقي من خواص الغاز المثالي عند نفس الشروط p) على سبيل المثالي ان قيمة هي الميل عندما نرسم معامل الانضغاطية مقابل الضغط فانه يساوي صفر بالنسبة للغاز المثالي (لان قيمة Z تساوي 1 عند جميع الضغوط) ولكن الغاز الحقيقي فأنها تساوي :

وبالتالي فان

ان قيمة في المعادلة 2-56 ليس من الضروري ان تساوي صفر ومن ثم فان القيمة الميل قد لا تساوي صفرا. لان جميع خواص الغازات تعتمد على مثل هذه الاشتقاقات فان خواص الغازات الحقيقية ى تطابق مع خواص الغازات المثالية عند الضغوط الواطئة.وهذه الدرجه التي تتطابق فيها خواص الغاز المثالي مع الحقيقي تسمى درجة حرارة بويل TB وهي كما يلي:



عندما نتفحص الشكل 2-20 نرى انه بسبب اعتماد معاملات القوة على درجة الحرارة فيجب ان تكون هنالك درجة حرارة تكون قيمة Z تقترب من القيمة ( ) وبميل مقداره صفر عند الضغوط الواطئة ان درجة الحرارة هذه والتي عندها تتطابق خواص الغاز الحقيقي مع الغاز المثالي عندما تقترب فيه الضغوط من الصفر ) تسمى درجة حرارة بويل ( Boyle temperature) TB



شكل 2-20 تغير معامل الانضغاطية مع ضغط الغاز عند ثبوت درجات حرارية مختلفة

بناءا على ما ذكر في أعلاه فان قيم B في المعادلة 2-53 تساوي صفر لتصبح المعادلة PVM=RT وكذلك في المعادلة 2-56 وبذلك فان قيمة ستساوي صفرا أيضا . الجدول 2-8 يوضح قيم TB لبعض الغازات المعروفة .

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| الغاز | Pc/atm | Vc/Cm3 mol-1 | TC/K | ZC | TB/K |
| Ar | 48.0 | 75.3 | 150.7 | 0.272 | 411.5 |
| Co2 | 72.9 | 94.0 | 304.2 | 0.274 | 714.8 |
| He | 2.26 | 56.8 | 5.2 | 0.305 | 22.64 |
| O2 | 50.14 | 78.0 | 154.8 | 0.308 | 405.9 |

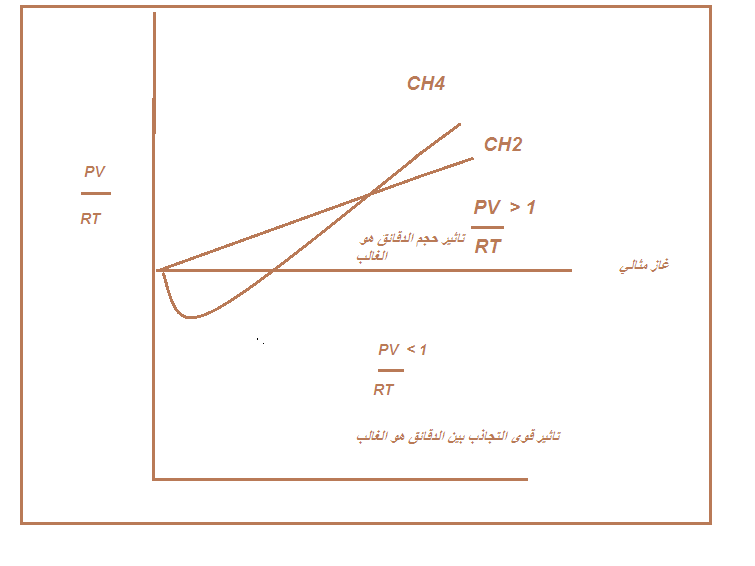
**2-15 التكثيف** **Condensation**

اذا قمنا بضغط الغاز في النقطة A من الشكل 2-15 بثبوت درجة الحرارة وذلك بكبس الغاز سيرتفع ضغط الغاز خاضا وبصورة تقريبية الى قانون بويل سيحيد تصرف الغاز بصورة كبيرة عن القانون عندما يتم تقليص الغاز الة B عند النقطة C حيث يكون ضغط الغاز CO2 ( كما في الشكل 2-15 ) حوالي 60 جو يشذ الغاز كليا عن خواص الغاز المثالي حيث ينزل المكبس الى الأسفل بدون زيادة بالضغط . تمثل هذه الحالة بالخط الافقي CDE حيث نلاحظ هنالك اختزالا كبيرا بالحجم مع بقاء الضغط ثابتا . عند اختزال الحجم من C الى D الى E فان كمية السائل المتكونة ستزداد وسوف لن تبقى اية مقاومة للمكبس حيث ان الغاز قد استجاب لعملية التكثيف .

ان الضغط عند الخط CDE حيث يكون السائل والبخار في حالة اتزان يسمى بالضغط البخاري ( Vapor pressure) عند النقطة E يكون الغاز قد تحول كليا الى سائل وان موقع المكبس سيكون فوق سطح السائل . وهذ يعني بان أي اختزال بالحجم بعد النقطة E سيتطلب منا ضغط عاليا جدا حيث نلاحظ من الشكل ان الاختزال البسيط للحجم من E الى F يتطلب ضغطا عاليا جدا. وهذا ما يفسر صعوبة انضغاط السوائل .

**2-16 معادلة فان درفالز The van der waal s Equation**

لاحظ الفيزيائي الألماني جوهانز وايدك فان درفالز ( 1837-1923م ) ضرورة ادخال متغيرين على معادلة الغاز المثالي لكي نستطيع ان تفسر حالة تسيل الغازات ( لكي يصبح الغاز حقيقيا )



الضغط P

شكل 2-21 تأثير الدقائق وقوى التجاذب

وجد عمليا لن هذه القيمة ( قيمة )تكون اقل من واحد لبعض الغازات عند الضغوط العالية . فسرت الحالة بسبب التجاذب بين دقائق الغاز في حين وجد بان القيمة تكون اكبر من واحد عند الضغوط لغازات أخرى وقد فسرت هذه الحالة بسبب حجم دقائق الغاز . عندما تأخذ بنظر الاعتبار قوى التجاذب بين دقائق الغاز وكذلك الحجم كل دقيقة من الغاز ( تم اهمالها حسب فرضيات النظرية الحركية للغازات ) نرى بانه من الضروري اجراء الصحيحات . التي وجدها فان درفالز . ويمكن معادلة الغاز المثالي لكي نصل الى معادلة الغاز الحقيقي Real gas equation

1. **تصحيح الضغط** **correction of pressure**

بينت احدى فرضيات النظرية الحركية للغازات عدم وجود أي قوى تجاذب بين دقائق الغاز . ان هذه الافتراض غير دقيق حيث انه بالرغم من ان القوى الرابطة بين هذه الدقائق intermolecular صغر جدا بالمقارنة مع القوى البينية intermolecular لهذه الدقائق ( قوى التنافر أيضا هي قوى ) ولكنها مؤثرة وفعالة عند تسيل الغازات . ان وجود هذه القوى يعني ان جزءا من الضغط المحسوب للغاز المثالي لم يأخذ بنظر الاعتبار وهو الضغط اللازم لغرض التغلب علة هذه القوى. وعليه يجب ان نجري تصحيحا للضغط وذلك بإضافة حد معين الى الضغط الملحوظ observed pressure وهذا الحد يساوي قوة التغلب على قوى التجاذب بين الجزيئات حيث ان

ضغط الغاز المثالي = الضغط الملحوظ + قيمة التغلب على قوى التجاذب بين الدقائق .

ان قوى التجاذب بين الدقائق تتناسب تناسبا عكسيا مع الاس السابع لمسافات الفصل بين الجزيئات (بالنسبة للجزيئات غير القطبية ) وتتناسب طرديا مع مربع كثافه جزيئات الغاو . ان كثافه الغاز تتناسب طرديا مع كمية الغاز ( n) وعكسيا مع حجم الغاز v .

ان مربع الكثافة يتناسب مع وعليه اقترح فان درفالز اضافه الحد الى ضغط الغاز المثالي لأجراء التصحيح اللازم . وبذلك يكون ضغط الغاز الحقيقي كما في المعادلة 2-57 .

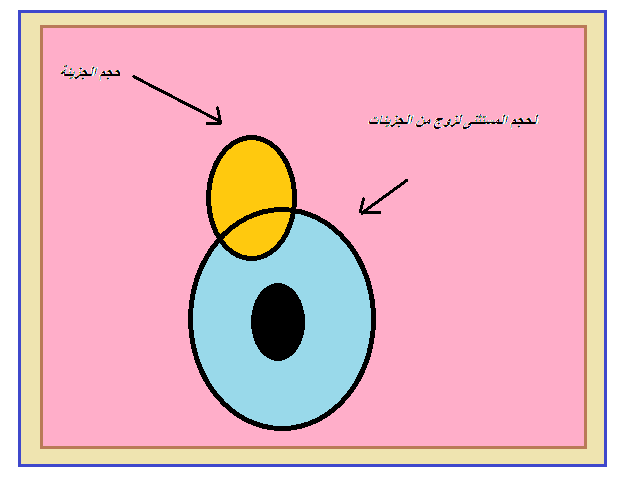
1. تصحيح الحجم volume correction

افترضت النظرية الحركية للغازات اهمال حجم الدقائق الغاز حيث افترضت بانها لا تشغل أي حجم في الفراغ. بالرغم من ان دقائق الغاز متناهية في الصغر وهي صغيرة جدا عند مقارنتها بالحجم الكلي للغاز ولكن حجمها بالحقيق لا تساوي صفرا اطلاقا .

اذا كان v يمثل حجم الغاز المثالي الذي فيه يتحرك الغاز ضمن الوعاء فان حجم الغاو الملحوظ observed pressure والذي يمثل حجم الوعاء يجب ان يختزل بحد معين ويسمى الحجم المشارك covolume ويرمز له بالحرف ( b) يساوي b تقريبا اربعه اضعاف الحجم المشغول من قبل الغاز وقيمته تتناسب طرديا مع كمية الغاز ( n) وعليه فان الصحيح سيكون الشكل الاتي :-

يسمى كذلك الحجم المستثنى excluded volume وهو الحجم الذي لا تستطيع الجزيئات التحرك ضمنه. والشكل 2-22 يوضح معنى هذا الحجم وبذلك فان معادلة فان درفالز الحقيقي ستأخذ الشكل الاتي :-

ولمول واحد من الغاز ستكون



شكل2-22 حجم الجزيئة والحجم المستثنى

وان قيمة الضغط ستكون

حيث ان aو b هما ثابتان ويوضح الجدول 2-9 قيما مختلفة لهذين الثابتين لغازات مختلفة معروفة علما بان القيم المذكورة لهما هي قيم تجريبية .

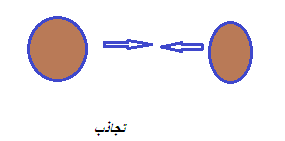
جدول 2-9 قيم ثوابت فان درفالز لبعض الغازات

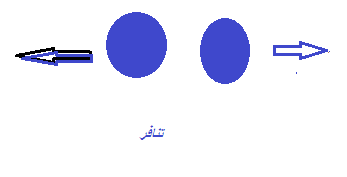
|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| الغاز | ( a) لتر2 ( دسم6)- ضغط جول مول-2 | ( b) لتر ( دسم3)- مول -1 |
| **الهيدروجين** | **0.2444** | **0.02661** |
| **النيون** | **0.2107** | **0.01709** |
| **الهليوم** | **0.03412** | **0.02370** |
| **الاركون** | **1.3450** | **0.03219** |
| **الكربون** | **2.318** | **0.03978** |
| **الزيتون** | **4.194** | **0.05105** |
| **الزيتون** | **1.360** | **0.03183** |
| **الاوكسجين** | **1.360** | **0.03913** |
| **النتروجين** | **1.390** | **0.03913** |
| **الكلور** | **6.493** | **0.05622** |
| **اول أوكسيد الكاربون** | **1.490** | **0.0400** |
| **ثاني أوكسيد الكاربون** | **3.592** | **0.04267** |
| **الميثان** | **2.253** | **0.04278** |
| **كلوريد الهيدروجين** | **3.80** | **0.04100** |
| **الامونيا** | **4.170** | **0.03707** |
| **الاثيلين** | **4.471** | **0.05714** |
| **الاستلين** | **4.400** | **0.0510** |
| **الايثان** | **5.489** | **0.06380** |
| **الماء** | **5.464** | **0.03049** |
| **ثاني أوكسيد الكبريت** | **6.700** | **0.05600** |
| **البنزين** | **18000** | **0.1154** |

2-17 الخصائص الأساسية لمعادلة فان درفالز

The principals feature of van der wall s Equation

الغازات والسوائل تتواجد سوية عند توازن قوى التماسك والتشتت ثوابت فان درفالز لا تعتمد على درجة الحرارة والضغط ولها قيمة خاصه لكل غاز من الغازات . ان الثابت a خاص بتصحيح الضغط ويمثل قيمة التجاذب بين دقائق الغاز . اما الثابت b فهو خاص بتصحيح الحجم وله ارتباط بحجم جزيئة الغاز وكما يأتي :-





*هنالك علاقة ما بين الثوابت الحرجة critical constants وثوابت معادله فان درفالز .*

عندما تكون درجة الحرارة اقل من درجة الحرجة فان التماثل الحراري المحسوب يتأرجح ما بين اعلى قيمة وأوطأ قيمة مارا بقيمة الصفر نستنتج من ذلك بانه بإمكاننا ان نجد الثوابت الحرجة بحساب المشتقات ونجعلها تساوي صفر حيث تكون T=TC

ومن الثوابت أعلاه بإمكاننا حساب zc

وفي ادناه العلاقات الرياضيه للثوابت الحرجه مع درجة حرارة بويل:



**الضغط الداخلي للغاز الحقيقي** **Internal pressure of real gases (IP)**

يتميز الغاز الحقيقي بوجود مايعرف بالضغط الداخلي والناتج من وجود تجاذبات بين جزيئات الغاز نفسها:

