الفصل الثاني

معادلة الحالة: Equation of state-

١-تعريف معادلة الحالة: وهي العلاقة التي تربط الحد الأدنى من الخواص الفردية لتعيين حالة النظام.
هناك أربعة خواص هي الكتلة والضغط والحجم ودرجة الحرارة ويمكن ان تختزل الى ثلاث، الحجم النوعي وذلك بقسمة الحجم على الكتلة ودرجة الحرارة والضغط . فاذا تم تعيين خاصيتين تتعين الخاصية الثالثة وبذلك تتحدد حالة النظام.
ان ابسط معادلات الحالة هي معادلة الحالة للغاز المثالي:

$$f(P,V,T,m) = ٠ \dots\dots\dots\dots (١)$$

ويمكن استعمال عدد المولات بدل الكثافة فتصبح معادلة الحالة (١) بالشكل الاتي:

$$f(P,V,T,n) = ٠ \dots\dots\dots\dots (٢)$$

ان معادلة (٢) تعد أفضل من معادلة (١) لان المول الواحد يحوي عدد ثابت من الجزيئات وهو عدد افوكادرو بينما هذا لا يصح بالنسبة للكتلة.

واذا تم كتابة معادلة (٢) بدلالة الحجم النوعي حيث $\upsilon = \frac{V}{n}$ فتكون

$$f(P,\upsilon,T) = ٠ \dots\dots\dots\dots\dots (٣)$$

وهذه المعادلة كافية لتعيين حالة النظام البسيط مثل الغاز ولكنها لا تكفي لوصف حالة نظام معقد.

٢-الغاز المثالي: - وهو غاز افتراضي غير حقيقي كتقريب لسلوك الغازات الحقيقية ومن اهم خصائصه ان جزيئاته لها شكل كروي ومهملة الحجم **تامة المرونة** وهي في حالة حركة عشوائية مستمرة كما انها مستقلة عن بعضها البعض أي لا توجد قوى متبادلة فيما بينها ويتبع الغاز المثالي القوانين الاتية:

-قانون بويل: حيث يكون ضغط كتلة معينة من الغاز متناسب عكسيا مع الحجم بثبوت درجة الحرارة أي ان

$$PV = const \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (٤) \qquad (T = constant)$$

قانون شارل: حجم كتلة معينة من الغاز يتناسب طرديا مع درجة الحرارة المطلقة عند ثبوت الضغط أي ان :

$$\frac{V}{T} = const. \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (٥) \qquad (P = constant)$$

قانون غي لوساك: ضغط كتلة معينة من الغاز يتناسب طرديا مع درجة حرارة الغاز المطلقة عند ثبوت الحجم أي ان:

$$\frac{P}{T} = const. \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (٦) \qquad (V = constat)$$

قانون دالتون: الضغط الكلي لمزيج من الغازات داخل وعاء يساوي مجموع الضغوط الجزيئية للغازات المكونة له أي ان:

$$P = p_١ + p_٢ + p_٣ + \cdots$$

قانون افوكادرو: الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة تحت نفس الظروف من ضغط ودرجة حرارة تحوي العدد نفسه من الجزيئات حيث يحوي المول الواحد من عدد افوكادرو

$N_A = ٦.٠٢٣\ x\ ١٠^{٢٣} \frac{molecules}{mole}$

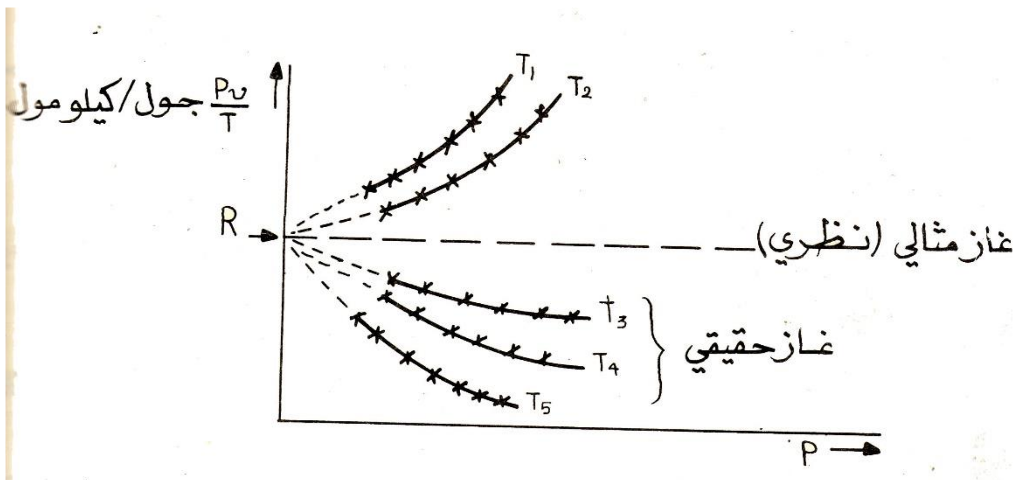
قانون جول: **الطاقة الداخلية للغاز المثالي تعتمد على درجة حرارة الغاز** فقط أي ان

$U = f(T)$ ………………………………………… (٧)

٣-الطريقة التجريبية لاشتقاق معادلة الحالة للغاز المثالي:-

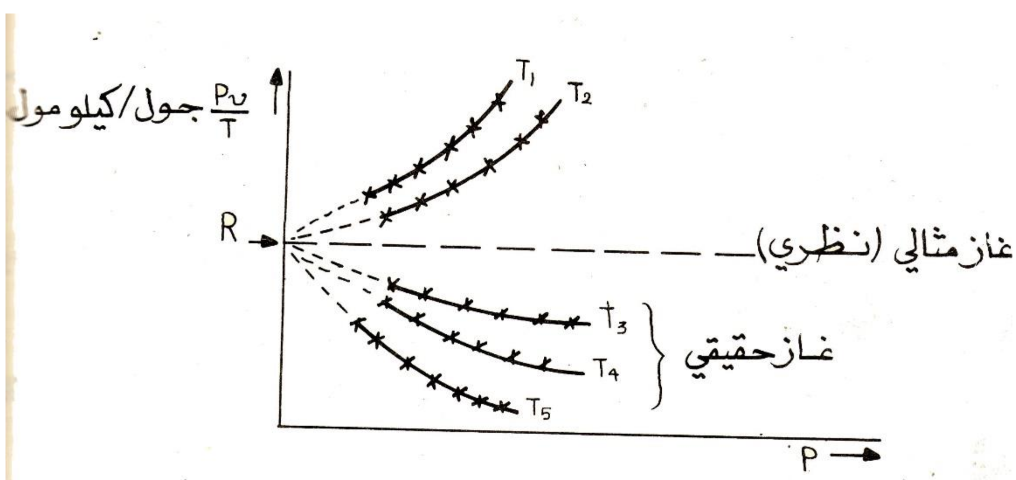
يؤخذ مول واحد من غاز حقيقي ويتم تغيير الضغط والحجم بثبوت درجة الحرارة مثلا $T_١$ ثم نحسب

$(\frac{PV}{T})$ في كل قياس منفرد فنحصل على الرسم الاتي:



وتعاد العملية للدرجات الحرارية الأخرى.$T_٢,T_٣T_٤,T_٥$

يلاحظ ان امتدادات المنحنيات (R فاذا تم تجريب هذه العملية لغازات بدرجة حرارية واحدة كما في الشكل الاتي :
تلتقي في نقطة واحدة هي)



فنلاحظ عندما الضغط يقترب من الصفر.

$$when\ P \to ٠\ \ R = \lim_{P \to ٠} \frac{P\nu}{T} \dots\dots\dots\dots\dots (٧)$$

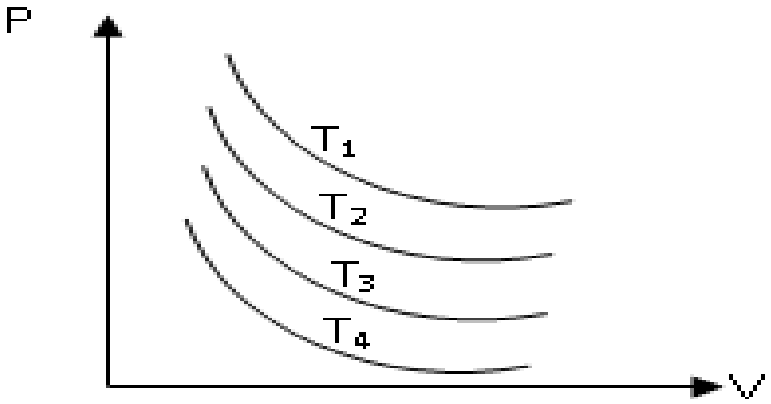
حيث الثابت العام للغازات (R)

أما بالنسبة للغاز المثالي:مهمة جدا

$$R = \frac{P\nu}{T} \Rightarrow P\nu = RT \dots\dots\dots\dots\dots (٨)$$

وهي معادلة الحالة للغاز المثالي التي تتمثل بالخط الافقي المنقط للشكل السابق.

ويمكن رسم العلاقة بين الضغط والحجم للغاز المثالي وبدرجات حرارية مختلفة والتي تمثل قانون بويل كما في الشكل التالي:

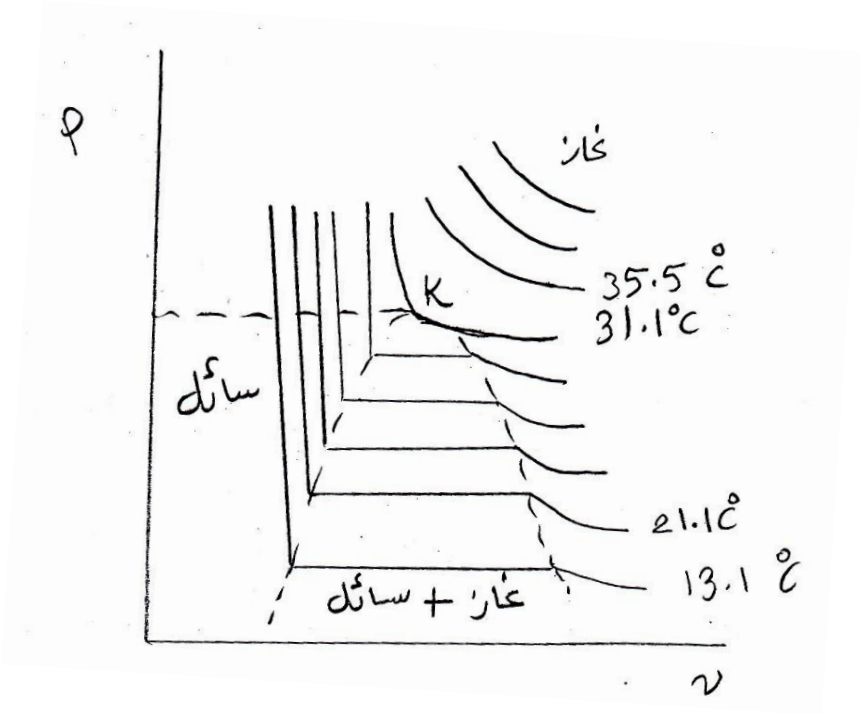


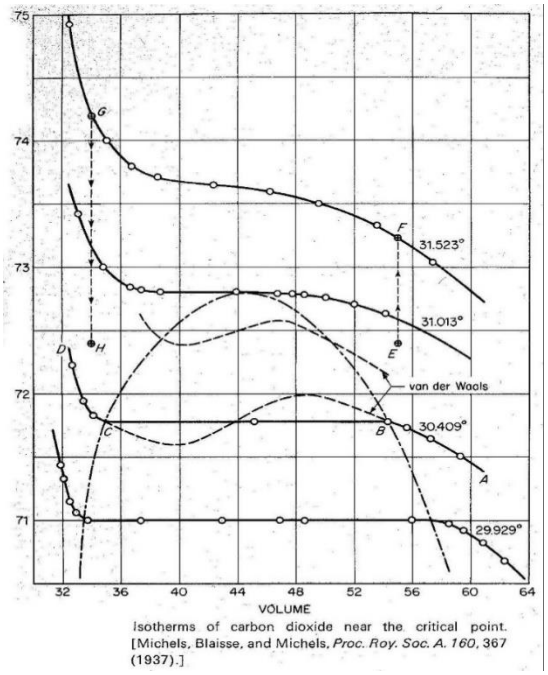
$$As\ T_١ > T_٢ > T_٣ > T_٤$$

وتتم هذه العملية ببطء شديد لغرض حصول الاتزان بدرجة حرارية ثابتة

٤-الغازات الحقيقية:

استعمل غاز ثنائي أوكسيد الكاربون عند درجات حرارية مختلفة ورسمت العلاقة بين الضغط والحجم فكانت بالشكل التالي:





Isotherms of carbon dioxide near the critical point. [Michels, Blaisse, and Michels, *Proc. Roy. Soc. A. 160*, 367 (1937).]

حيث لا توجد المنطقة الافقية أي ان الغاز لا يمكن اسالته وان **حجم الغاز يقل كلما زاد الضغط**، وتسمى نقطة **النقطة K الانعطاف** (Inflexion point) وان المنحنيات فوق درجة $٣١.١°C$ تصبح خاضعة لقانون بويل.

ان هذه الدرجة الحرارية **هي الدرجة الحرارية الحرجة** التي لايمكن فوقها اسالة الغاز مهما كان الضغط المسلط عليه كبير وان الحجم عند هو **الحجم الحرج والضغط عندها هو الضغط الحرج**. ان المناطق الافقية من الرسم السابق أعلاه حيث لايمكن التمييز بين حالتي المادة النقطة الغازية والسائلة.

كما انه يعين اسالة الغاز بتسليط الضغط فقط عند درجة حرارة ادنى من الدرجة الحرجة , وكذلك تصبح كثافة البخار والسائل ذات قيمة واحدة عند الدرجة الحرجة.

٥-معادلة فان دير فالز للغازات الحقيقية:

فان ضربات الجزيئات على وحدة السطح (الضغط) الداخلي للوعاء في وحدة الزمن تعتمد على **كثافة الغاز**. أي اذا كان لدينا غاز كثافته ρ فان:

$$\Delta P \propto \frac{١}{\nu^{٢}} \qquad then \;\; \Delta P = \frac{a}{\nu^{٢}}$$

حيث **a** كمية ثابتة تعتمد على **طبيعة الغاز**.

وبذلك **فان الضغط المثالي = الضغط الفعلي + التصحيح في الضغط**

$$ideal\ pressure = P + \Delta P = P + \frac{a}{v^{2}} \dots\dots\dots\dots\dots (9)$$

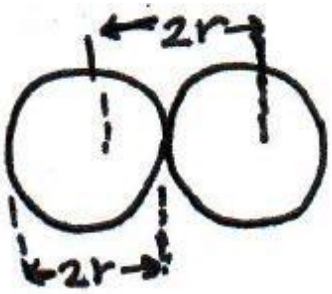
في **الغاز المثالي** لايكون لجزيئة الغاز حجم , اما في **الغاز الحقيقي** فلها حجم مما يقلل من الحيز المتوفر للحركة في التصحيح في الحجم . فاذا فرضنا ان الجزيئة عبارة عن كرة نصف rالوعاء لذلك يجب اجراء فان حجم الجزيئة

$$\chi = \frac{3}{4}\pi r^{3}$$

وفي لحظة التصادم لجزيئة بأخرى ستكون المسافة الفاصلة بينهما هي (ضعف نصف القطر) 2r

وفي هذه اللحظة ستحرم كلا الجزيئتين من الحركة ضمن الحجم الكروي وتسمى حجم كرة التأثير ونرمز له S

وينصف قطر يساوي قطر الجزيء الواحد كما في الشكل



$$S = \frac{3}{4}\pi(2r)^{3} = 8\chi = 8(\frac{3}{4}\pi r^{3})$$

ويسمى حجم كرة الصد

ان الحجم المتوفر للجزيئة الأولى υ

ان الحجم المتوفر للجزيئة الثانية υ-s

ان الحجم المتوفر للجزيئة الثالثة υ-2s

وهكذا الحجم المتوفر للجزيئة --N

$$v - (N-1)S$$

ان معدل الحجم المتوفر لكل جزئ هو

$$\frac{v + (v-s) + (v-2s) + \cdots\dots\dots\dots\dots\dots\ v-(N-1)s}{N}$$

وبعد حل هذه المعادلة سيكون معدل الحجم المتوفر لكل جزئ هو$v - \frac{NS}{2}$=

$$but\ \Delta v = \frac{NS}{٢}, when\ S = ٨\chi\ , \rightarrow\ \Delta v = ٤N\chi = b \dots\dots\dots (١٠)$$

هو مقدار التصحيح في والذي يساوي اربع أمثال الحجم الكلي للجزيئات في المول الواحد وستكون معادلة الغاز الحقيقي تكتب بالشكل :- bالحجم

$$P + \Delta P)\ (v - \Delta v) = RT\ \dots\dots\dots\dots\dots (١١)$$

Or

$$\left(P + \frac{a}{v^{٢}}\right)(v - b) = RT \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (١٢)$$

وهي معادلة فان دير فالز للغاز الحقيقي. وتشمل تصحيح الحجم والضغط ولو صححنا الحجم فقط ستصبح المعادلة كالتالي

$$P(v - b) = RT \equiv P(V - nb) = nRT \quad as\ v = \frac{V}{n} \Rightarrow V = nv$$

و**معادلة الغاز المثالي** هي

$$\boldsymbol{PV = nRT}$$

اسئلة الفصل الثاني

س١/ احسب عدد جزيئات الاوكسجين الموجود في وعاء حجمه (٠,٠٦٥٥ m^3) تحت ضغط (٢ atm) بدرجة حرارة (٢٦٠ °C).

الجواب/

من معادلة الغاز المثالي

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT} \qquad \rightarrow R = ٨.٣ \ \frac{J}{mole.°K}$$

$$T = ٢٦٠°C + ٢٧٣ = ٥٣٣°K$$

$$١atm = ١.٠١٣٢ \times ١٠^{٥} \ Pa = ١.٠١٣٢٥ \times ١٠^{٥} \ \frac{N}{m^{٢}}$$

$$P = ٢atm = ٢ \times ١.٠١٣٢٥ \times ١٠^{٥} = ٢.٠٢٦٥ \times ١٠^{٥} \ \frac{N}{m^{٢}}$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{٢.٠٢٦٥ x ١٠^{٥} x ٠.٠٦٥٥}{٨.٣١٤٤ x ٥٣٣} = ٢.٩٩٥٢ \ mole$$

$$\because n = \frac{N}{N_A} \ , \qquad N_A = ٦.٠٢٥ \times ١٠^{٢٣} \ \frac{molecules}{mole} = \text{Avogadro numbers}$$

$$\therefore N = nN_A = ٢.٩٩٥٢ \times ٦.٠٢٥ x ١٠^{٢٣} = ١.٨٠٥ x ١٠^{٢٤} \ molecules$$

س٢/ وعاء اسطواني يحتوي على غاز مثالي بدرجة (٢٧ °C) وضغط (١ atm) وكان حجم الغاز (١٠ letters) . كبس الغاز الى النصف من حجمه الاصلي فارتفعت درجة حرارته الى (٤٧ °C) احسب الضغط الجديد , وماهو عدد المولات الموجودة في الوعاء من هذا الغاز؟.

الجواب/ ان كتلة الغاز ثابتة اي ان :

$$\frac{PV}{T} = constant \ \ ,\rightarrow \frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f} \ \ \rightarrow \frac{١x١٠}{٢٧ + ٢٧٣} = \frac{P_f x^{٥}}{٤٧ + ٢٧٣} ,\rightarrow P_f = ٢.١٣٣ \ atm$$

but $PV = nRT \ \Rightarrow n =$

$$\frac{PV}{RT}$$

اي ان

$$n = \frac{P_i V_i}{RT_i}$$

$$n = \frac{١.٠١٣٢٥x١٠^{٥} \ \frac{N}{m^{٢}} \ x \ ١٠x١٠^{-٣} \ m^{٣}}{٨.٣١٤٤ \ \frac{J}{mole.°K} \ x٣٠٠°K} = ٠.٤٠٦ \ mole$$

س ٣/ الثوابت في معادلة فان دير فالز لغاز ثنائي اوكسيد الكاربون هي ($a = ٣٦٤ \ \frac{N.m^{٤}}{mole^{٢}}$) و ($b =$ ٤٢.٨ $\frac{cm^{٣}}{mole}$) احسب ضغط الغاز عند درجة الصفر المئوي عندما يكون حجمه النوعي يساوي ($v =$ ٠.٠٥٦٠ $\frac{letter}{mole}$).

الجواب / معادلة فان دير فالز للغاز الحقيقي هي :

$$\left(P + \frac{a}{v^{٢}}\right)(v - b) = RT$$

$$\left[P + \frac{٣٦٤N.m^{٤}/mole^{٤}}{(٠.٥٦٠x١٠^{-٣} \ m^{٣}/mole)^{٢}}\right]\left[٠.٥٦٠ \ x١٠^{-٣} \ \frac{m^{٣}}{mole} - ٤٢.٨x١٠^{-٦} \ \frac{m^{٣}}{mole}\right]$$
$$= ٨.٣١٤٤ \ \frac{J}{mole.°K} \ x \ ٢٧٣ \ °K$$

$$\left(P + ١.١٦١x \ ١٠^{٦} \frac{N}{m^{٢}}\right) x٥١٧.٢x١٠^{-٦} \ \frac{m^{٣}}{mole} = ٢٢٧١ \ \frac{J}{mole} \Rightarrow P = ٣.٢٢٩١x١٠^{٦} \ \frac{N}{m^{٢}}$$
$$= \frac{٣.٢٢٩١x١٠^{٦}}{١j٠١٣٢٥x١٠^{٥}} = ٣١.٨٦٩ \ atm$$

اذا كان الغاز مثالي فان : $Pv = RT$

$$P = \frac{٨.٣١٤٤ \ \frac{J}{mole.K} x \ ٢٧٣ \ K}{٠.٥٦٠x١٠^{-٣} \ \frac{m^٣}{mole}} = ٤.٠٥ \ x \ ١٠^٦ \ \frac{N}{m^٢} = ٤٠ \ atm$$

ملاحظة : الضغط الداخلي $= \frac{a}{v^٢}$

س٤/ كمية من ثنائي اوكسيد الكاربون حجمها النوعي المولي $٠,١٧٤٨ \ m^٣/kmole$ عند درجة حرارة ٩٤°C .
اوجد الضغط المسلط من قبل الغاز مستعملا أ-معادلة الغاز المثالي . ب – معادلة فان دير فال.

الجواب/ $T = ٩٤ + ٢٧٣ = ٣٦٧ \ ^\circ K$

$$P = \frac{RT}{v} = \frac{٨.٣١٤٤x٣٦٧}{٠.١٧٤٨x١٠^{-٣}} = ١٧٤٥٦٤٣٥ \ \frac{N}{m^٢} = \frac{١٧٤٥٦٤٣٥ \ N/m^٢}{١.٠١٣٢٥x١٠^٥ \ \frac{N}{atm.m^٢}}$$
$$= ١٧٢.٣ \ atm$$

ب- من الجداول $a = ٣٦٥.٦ \ m^٤/K.mole \ , \ b = ٠.٠٤٢٨ \ \frac{m^٣}{K.mole}$

معادلة فان دير فال للغاز الحقيقي هي

$$\left(P + \frac{a}{v^٢}\right)(v - b) = RT$$

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^٢} = \frac{٨٣١٤.٤x٣٧٦}{٠.١٧٤٨ - ٠.٠٤٢٨} - \frac{٣٦٥.٦x١٠^٣}{(٠.١٧٤٨)^٢} = ١١١٥١٢٥٨.٧١ \ \frac{N}{m^٢}$$
$$= \frac{١١١٥١٢٥٨.٧١ \ N/m^٢}{١.٠١٣٢٥x١٠^٥ \ \frac{N/m^٢}{atm}} = ١١٠.٠٥ \ atm$$

س٥/ عبر عن معادلة فان دير فال بصيغة سلسلة قوى بدلالة الكثافة.

الجواب/ بضرب طرفي المعادلة بـ v تصبح معادلة فان دير فال بالصيغة

$$\left(P\nu + \frac{a}{\nu}\right)(\nu - b) = \nu RT \Rightarrow P\nu + \frac{a}{\nu} = \frac{\nu RT}{\nu - b} \Rightarrow P\nu = RT\left(\frac{\nu}{\nu - b}\right) - \frac{a}{\nu}$$

$$= RT\left(\frac{\nu - b}{\nu}\right)^{-1} - \frac{a}{\nu}$$

$$P\nu = RT(1 - \frac{b}{\nu})^{-1} - \frac{a}{\nu}$$

وباستعمال نظرية مفكوك ذي الحدين :

$$P\nu = RT\left(1 + \frac{b}{\nu} + \frac{b^2}{\nu^2} + \frac{b^3}{\nu^3} + \cdots\right) - \frac{a}{\nu}$$

$$\frac{P\nu}{RT} = (1 + \frac{b}{\nu} + \frac{b^2}{\nu^2} + \frac{b^3}{\nu^3} + \cdots) - \frac{a/RT}{\nu}$$

$$\frac{P\nu}{RT} = 1 + \frac{b - \frac{a}{RT}}{\nu} + \frac{b^2}{\nu^2} + \frac{b^3}{\nu^3} + \cdots$$

وهذه معادلة فان دير فال بصيغة منسلسلة قوى بدلالة الكثافة وثوابتها هي :

$$B = b - \frac{a}{RT}\ , \qquad c = b^2\ ,\ D = b^3\ \ etc\ \ldots$$