

الفصل الأول: أ- الغازات

تمتاز الحالة الغازية بقدرة جزيئات الغاز على الحركة في جميع الاتجاهات ضمن الفضاء الذي تنتشر فيه الجزيئات وبذلك فإن جزيئات الغاز تستطيع أن تملأ الإناء الذي يحتويها، وذلك يعزى إلى قلة أو انعدام قوى التجاذب بين جزيئات الغاز.

- في دراستنا هذه سنتطرق الى نوعين من الغازات:
 1. الغازات المثالية.
 2. الغازات الحقيقية (غير المثالية).
 - يدعى الغاز "مثالي" إذا خضع لقوانين الغازات مثل قانون بويل وشارل وغاي لوساك في جميع درجات الحرارة والضغط.
 - من الجدير بالذكر إن الغاز يسلك سلوكاً مثالياً تحت ظروف معينة وان المثالية صفة مفترضة لأصل لها في الواقع العلمي.
- العوامل المؤثرة على الغازات:**

هنالك ثلاث مؤثرات تؤثر على الحالة الغازية

1- الضغط (Pressure) :

- يعرف الضغط على انه القوة المسلطة على وحدة المساحة، ويرمز له بالرمز (P)
- $$\frac{\text{وحدة القوة}}{\text{وحدة المساحة}} = \text{الضغط}$$
- يقاس الضغط وفق النظام الدولي للوحدات SI بوحدة القوة النيوتن N = (Kg.m.S⁻²) على وحدة المساحة (m²).

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

$$\text{bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$\text{atm} = 1.01325 \times 10^5 \approx 10^5 \text{ Pa}$$

$$\text{atm} = 760 \text{ mmHg}$$

$$\text{mmHg} = \text{torr}$$

2- الحجم (Volume) :

- يتأثر حجم الغاز عند تمدده او انضغاطه بالضغط المسلط عليه بدرجة الحرارة.
- ان الحجم الذي يحتله الغاز في الظروف القياسية يدعى بالحجم المولي ويساوي (22.4 L).

- يقاس الحجم لأي غاز وفق الوحدات الدولية وهي المتر المكعب أو أجزاءه (الديسمتر والسنتيمتر).

$$1L = 10^{-3} m^3$$

$$1L = 1000 cm^3 = 1000 ml$$

$$1dm^3 = 1L$$

3- درجة الحرارة (Temperature):

تقاس درجة الحرارة بالمقياس المنوي °C أو بالمقياس المطلق (كلفن) T.

- يعتمد المقياس المنوي بشكل نسبي يعتمد على الماء بوصفه مادة أساسية حيث تؤخذ نقطتا الانجماد والغليان بوصفهما درجتين قياسيتين.
- يعتمد المقياس المطلق على الطاقة الحرارية المخزونة داخل الجسم، وتعد درجة الصفر على المقياس المطلق الدرجة التي تتلاشى عندها كمية الطاقة المخزونة داخل الجسم.

$$T(K) = °C + 273$$

قوانين الغازات:

هناك ثلاث قوانين أساسية تتحكم في سلوك الغازات المثالية، وكل منها يهتم بدراسة متغيرين من المتغيرات الثلاثة (الضغط- الحجم- درجة الحرارة):

1- قانون بويل Boyel Law:

" يتغير حجم مقدار معين من الغاز عند ثبوت درجة الحرارة تغيراً عكسياً مع الضغط المسلط عليه"

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

$$V = \frac{Constant}{P}$$

$$P V = C$$

- يمكن صياغة المعادلة بشكل آخر عند وجود حالة ابتدائية ونهائية للغاز على الشكل التالي:

$$P1V1 = P2V2$$

مثال/ كمية من الهواء حجمها (1L) عندما يكون ضغطها (1 torr) احسب:

أ- الحجم الذي يحتله عند ضغط (10 torr).

ب- الضغط اللازم لانضغاطه الى حجم (1ml).

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$(1000)(1)=(10)(V_2)$$

$$V_2 = 100 \text{ ml}$$

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$P_2 (1) = (1)(1000)$$

$$P_2 = 1000 \text{ torr}$$

2- قانون شارل Charels Law :

" عند ضغط ثابت يتناسب حجم كمية معينة من الغاز تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة "

$$V \propto T$$

$$V = \text{Constant } T$$

$$\frac{V}{T} = \text{Constant}$$

• يمكن صياغة المعادلة بشكل آخر عند وجود حالة ابتدائية ونهائية للغاز على الشكل التالي:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

3- قانون غاي لوساك Gay-Lussacs Law :

" عند حجم ثابت يتناسب ضغط كمية معينة من غاز تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة "

$$P \propto T$$

$$P = \text{Constant } T$$

$$\frac{P}{T} = \text{Constant}$$

• يمكن صياغة المعادلة بشكل آخر عند وجود حالة ابتدائية ونهائية للغاز على الشكل التالي:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

الظروف القياسية (STP) Standard temperature and pressure :

تشير الظروف القياسية الى ان القياسات قد أخذت في درجة الصفر المئوي (273 K) وضغط (760 mmHg = 1 atm). ولما كان حجم الغاز يتأثر بزيادة درجة الحرارة والضغط وجب معرفة قانون يشير الى الحجم الذي يحتله الغاز في هذه الظروف أي الظروف القياسية (وهو قانون افوكادرو).

قانون افوكادرو:

" ان الحجوم المتساوية من الغازات تحتوي على العدد نفسه من الجزيئات إذا قيست تحت الظروف نفسها من ضغط ودرجة حرارة".

- لقد وجد افوكادرو ان الحجم الذي يحتله مول واحد من أي غاز في الظروف القياسية يساوي (22.4 L = 22400 cm³)، ويحتوي هذا المول أيضا على عدد ثابت من الجزيئات يساوي عدد افوكادرو (6.023X10²³ mol⁻¹) ويرمز له بالرمز N.

قانون الغاز المثالي:

يمكن توحيد القوانين الثلاثة لبويل وشارل وغاي لوساك:

إذا افترضنا ان غازاً مثالياً يمتلك حالة ابتدائية V₁, P₁, T₁ انتقل الى حالة نهائية V₂, P₂, T₂ بذلك يمكن كتابة المعادلة التالية:

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

وإذا تغير عدد مولات الغاز من n₁ الى n₂ تصبح المعادلة:

$$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2}$$

ان كل حد من حدود المعادلة يساوي قيمة ثابتة أي:

$$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2} = \text{Constant} = R$$

وبصورة نهائية تكتب المعادلة على النحو التالي وتسمى بالمعادلة العامة للغازات:

$$PV = nRT$$

R: الثابت العام للغازات.

- يمكن ايجاد وحدات ثابت الغازات بتعويض وحدات الكميات الموجودة في المعادلة العامة للغازات:

$$R = \frac{PV}{nT}$$

$$R = \frac{\frac{\text{force}}{\text{area}} \cdot \text{volume}}{\text{moles} \cdot \text{temperature}} = \frac{\text{force} \cdot \text{length}}{n \cdot K}$$

$$\text{energy} = \text{force} \cdot \text{length}$$

وبذلك تعتمد وحدات R على وحدات الطاقة:

وحدات الثابت R	
8.314	J/mol.K
0.0821	L.atm/mol.K
1.987	Cal/mol.K

*لتحويل الكالوري الى جول (Cal=4.184 J)

- يمكن كتابة المعادلة العامة للغازات بأشكال مختلفة والاستفادة منها في حساب وزن الغاز أو وزنه الجزيئي أو كثافته.

$$PV = nRT$$

$$\frac{m}{M} = n$$

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

ولحساب الكثافة يمكن تحويل المعادلة بالشكل التالي:

$$PM = \frac{m}{V} R T$$

$$\rho = \frac{PM}{RT}$$

مثال/ احسب الوزن الجزيئي لغاز اذا علمت ان وزن (560 ml) منه يساوي (1.55 gm) في الظروف القياسية.

$$M = \frac{mRT}{PV}$$

$$= \frac{(1.55)(0.082)(273)}{(1)(0.560)}$$

$$M = 62 \frac{g}{mol}$$

مثال/ عند درجة حرارة 22.3°C يبلغ ضغط غاز معين 70.5 torr جد كثافة الغاز اذا علمت ان الوزن الجزيئي له 120 g/mol .

$$P = \frac{70.5}{760} = 0.0928 \text{ atm}$$

$$\rho = \frac{PM}{RT} = \frac{0.0928 \text{ atm} * 120 \text{ g/mol}}{0.0821 \frac{L \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot K} * 295.4 \text{ K}} = 0.391 \text{ g/L}$$

قانون دالتون للضغوط الجزئية Dalton's Law of Partial Pressures :

- ان العلاقة بين الضغط الكلي لخليط الغازات والضغط المنفرد المسلط من الغاز نفسه الموجود ضمن خليط من الغازات عبر عنه من قبل العالم دالتون سنة 1801 م.
 - وينص قانون دالتون للضغوط الجزئية على " ان الضغط الكلي لخليط من الغازات يكون مساوياً الى مجموع الضغوط الجزئية لمكونات الغازات " .
 - عند خلط غازات مثالية مع بعضها البعض في اناء واحد فان كل غاز يسلك سلوكاً منفرداً كما لو انه موجود في الاناء لوحده، بذلك يكون الضغط الكلي عبارة عن مجموع الضغوط المنفردة لكل غاز فيما لو كان يشغل ذلك الحجم لوحده. تدعى هذه الضغوط بالضغط الجزئية partial pressure. ويشير مصطلح الضغط الجزئي الى " الضغط الذي يحدثه كل غاز من غازات الخليط".
- فاذا كان الضغط لخليط من الغازات هو P وكانت الضغوط الجزئية لمكونات الخليط الموجودة في نفس الحجم هي P₁ و P₂ و P₃ الى P_i فيكون:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 \dots \dots \dots + P_i$$

وبالتعويض عن الضغط بما يساويه من القانون العام للغازات المثالية يصبح شكل المعادلة كما يلي:

$$P = n_1 \left(\frac{RT}{V} \right) + n_2 \left(\frac{RT}{V} \right) + n_3 \left(\frac{RT}{V} \right) + \dots \dots \dots + n_i \left(\frac{RT}{V} \right)$$

حيث n₁, n₂, n₃.....n_i عدد مولات مكونات الخليط، و V حجم الاناء الذي يحتوي خليط الغازات جميعها ودرجة T.

كما يمكن كتابة الشكل المختصر للمعادلة كما يلي:

$$P = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots \dots \dots + n_i) \frac{RT}{V}$$

$$P = \frac{RT}{V} \sum_i n_i$$

- عند التعامل مع الغازات يفضل استعمال تعبيرات مثل كسر الضغط أو الكسر الحجمي أو الكسر المولي، للدلالة على مقدار كل غاز في الخليط الغازي.

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

ويدعى الكسر $\frac{n_A}{n_A + n_B}$ بالكسر المولي للغاز A Mole Fraction ويرمز له عادة بالرمز x_A لذا فإن:

$$P_A = x_A P$$

$$P_B = x_B P$$

ان مجموع الكسور المولية مهما كان عددها يساوي واحد، وبذلك:

$$x_A = \frac{P_A}{P_T}$$

$$x_B = \frac{P_B}{P_T}$$

$$x_A + x_B = \frac{P_A}{P_T} + \frac{P_B}{P_T} = \frac{P_A + P_B}{P_T} = \frac{P_T}{P_T} = 1$$

حيث إن P_T يمثل الضغط الكلي.

- وتطبق هذه المعادلة على خليط الغازات المثالية وتتحرف الغازات الحقيقية عن المعادلة نفسها انحرافاً ليس كبيراً ما لم تقترب من ظروف تسييل الغاز. وبذلك ممكن كتابة الحالة لكل غاز على النحو التالي:

$$P_1 V = n_1 RT$$

$$P_2 V = n_2 RT$$

$$P_3 V = n_3 RT$$

$$(P_1 + P_2 + P_3 + \dots) V = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) RT$$

وعند تعويض بالمعادلة:

$$P = P_1 + P_2 + P_3$$

تصبح بالشكل التالي:

$$P V = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) RT$$

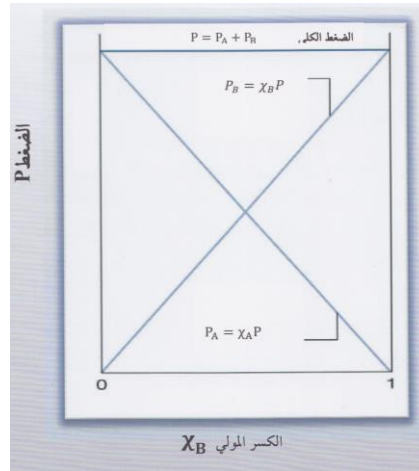
وعندما تكون قيمة عدد المولات كما يلي:

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

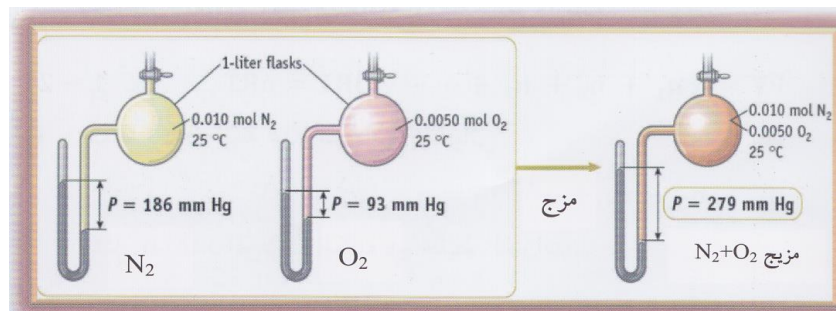
يصبح الشكل النهائي للمعادلة كما يلي:

$$PV = nRT$$

يمثل الشكل التالي العلاقة بين الضغوط الجزئية والضغط الكلي حسب قانون دالتون للضغوط الجزئية:



ويمثل الشكل التخطيطي التالي خليط غازي النيتروجين والاكسجين، حيث نلاحظ ان الضغط الكلي يساوي مجموع الضغطين الجزئيين للغازين عند ثبوت الحجم ودرجة الحرارة.



• يمكن التعبير بواسطة كسر الضغط Pressure fraction:

$$X_i = \frac{P_i}{P} = \frac{n_i \left(\frac{RT}{V} \right)}{n \left(\frac{RT}{V} \right)} = \frac{n_i}{n} = 1$$

وذلك لان الحجم V نفسه يكون للغاز والخليط الغازي وكلاهما يكونان عند نفس درجة الحرارة T و n_i عدد مولات المكون و n عدد مولات الخليط.

• اما بالنسبة لكسر الحجم *Volume fraction* فيعبر عنه بالشكل التالي:

$$X_i = \frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = 1$$

قانون كراهام للنفاذ :Graham's Law of Effusion

• درس العالم الاسكتلندي توماس كراهام حركة ونفاذ الغازات المختلفة من خلال عجينة باريس المعمولة بشكل سدادات او على هيئة أنابيب دقيقة. حيث وجد ان سرعة نفاذ الغاز عبر الثقوب الصغيرة تتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافة الغاز والجذر التربيعي للكتلة الجزيئية (الوزن الجزيئي للغاز).

$$v = \sqrt{\frac{1}{\rho}} = \sqrt{\frac{1}{M}}$$

v : سرعة نفاذ الغاز.

ρ : كثافة الغاز.

M : الوزن الجزيئي للغاز.

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

• على سبيل المثال يمكن تطبيق قانون كراهام على نفاذ غازي الهيدروجين والاكسجين عبر ثقوب صغيرة:

$$\frac{v_{H_2}}{v_{O_2}} = \sqrt{\frac{\rho_{O_2}}{\rho_{H_2}}} = \sqrt{\frac{M_{O_2}}{M_{H_2}}}$$

سلوك الغازات:

- إن الغاز المثالي يخضع للمعادلة العامة للغازات، وان الغاز المثالي يتصف بصفتين هما:
 - 1- تتكون جزيئاته من جسيمات لاجم لها وتمثل كنقاط هندسية.
 - 2- تنعدم قوى التجاذب والتنافر بين جزيئاته.

معامل الانضغاطية :

- تصف المعادلة العامة للغازات سلوك الغازات المثالية عند ضغوط واطئة بينما تسلك الغازات الحقيقية مسلكاً منحرفاً عن المعادلة المذكورة عند الضغوط العالية أو درجات الحرارة المنخفضة.
- لتوضيح مقدار انحراف الغازات عن السلوك المثالي، ادخل معامل يعرف بمعامل الانضغاطية ويرمز له بالرمز Z ويعرف بالمعادلة التالية:

$$Z = \frac{PV}{nRT}$$

- تكون قيمة $Z=1$ للغاز المثالي، بينما تمثل باقي القيم مقدار الشذوذ عن السلوك المثالي.

معادلة فان ديرفالز Van der Waals Equation :

- تصف معادلة فان ديرفالز حالة الغازات غير المثالية مع الاخذ بنظر الاعتبار الحقيقتين السابقتين، وعليه فان الغازات الحقيقية لا تتبع المعادلة العامة للغازات الا تحت شروط خاصة وهذا يعزى الى عاملين هما:
 - 1- توجد قوى تجاذب بين الجزيئات لا يمكن اهمالها وخاصة عندما تكون الجزيئات متقاربة من بعضها تحت الضغوط العالية.
 - 2- تمتلك جزيئات الغاز الحقيقي حجماً وخصوصاً عندما يكون الغاز تحت ضغط عالي حيث يكون حجم الجزيئات محسوساً بالنسبة الى حجم الوعاء الذي يحتويه الغاز. وهذه المعادلة هي:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

تصحيح الضغط:

- إن أي جزيئة من جزيئات الغاز تكون محاطة بعدد من الجزيئات من كل الجهات وبالتساوي وبذلك تكون قوى التجاذب متعادلة (أي تكون محصلة القوى مساوية صفراً) حيث تصبح الجزيئة حرة الحركة، وعندما تكون الجزيئة قريبة من جدران الإناء تخضع تلك الجزيئة لقوى جذب تجذبها نحو الداخل بعيداً عن جدران الإناء مما يقلل من الضغط المسلط على الجدران.
- وان الضغط الفعلي لجدران الإناء يكون اقل من الضغط المثالي (الضغط الذي يسلطه الغاز لو لم يكن هناك تجاذب بين الجزيئات -أي عندما يسلك الغاز سلوكاً مثالياً).
- وللحصول على الضغط المثالي وجب تصحيح الضغط الفعلي P بإضافة المقدار ΔP والذي يتناسب مع قوة السحب نحو الداخل والتي تسلطها الجزيئات الداخلية للغاز على الجزيئات القريبة من جدران الإناء، حيث يعتمد مقدار التصحيح بالضغط على عاملين هما:

- 1- عدد جزيئات الغاز أي كثافة الغاز ρ .
 2- عدد ضربات الجزيئات على وحدة السطح الداخلي للوعاء في وحدة الزمن وهذا بدوره أيضاً يعتمد على كثافة الغاز.

$$\Delta P \propto \rho \propto \rho$$

$$\Delta P \propto \rho^2$$

وبما إن ρ تتناسب عكسياً مع الحجم:

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

أي إن:

$$\Delta P \propto \frac{1}{V^2}$$

$$\Delta P = \frac{a}{V^2}$$

وبذلك يكون مقدار التصحيح:

$$(P + \Delta P) = (P + \frac{a}{V^2})$$

تصحيح الحجم:

- نظراً لإهمال حجم جزيئات الغاز المثالي، لذا فإن الحجم المتوفر لحركة الجسيمات هو حجم الوعاء الذي يحتوي الغاز بأكمله، بينما تمتلك جزيئات الغاز الحقيقي حجماً معيناً، لذا فإن الحجم المتوفر لحركة جزيئات الغاز يكون اقل من حجم الوعاء بمقدار الحيز الذي تشغله تلك الجزيئات، وبذلك يصحح الحجم وفقاً للفرضية التالية:
 نصف قطر الجزيئة = r

$$\text{حجم جزيئة الغاز} = (\text{حجم الكرة}) = \frac{4}{3} \pi r^3$$

وعند تقارب جزيئتين من بعضهما البعض وفي لحظة التصادم تكون المسافة بين مركزي الجزيئتين (مركزي الكرتين) مساوية الى $(2r)$ وهذا الحجم يدعى بـ (حجم كرة التأثير) ويرمز له بالرمز S :

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

$$S = 8 \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)$$

نفرض حجم الكرة $X =$

$$S = 8 X$$

وعلى افتراض إن حجم الوعاء V وكان مفرغ من الهواء في بادئ الأمر وسمحنا للجزيئات بالدخول الواحدة تلو الأخرى:

الحجم المتوفر للجزيئة الأولى $V =$

الحجم المتوفر للجزيئة الثانية $V - S =$

الحجم المتوفر للجزيئة الثالثة $V - 2S =$

الحجم المتوفر للجزيئة N $V - (N - 1)S =$

إذن معدل الحجم المتوفر لكل جزيئة يساوي

$$= \frac{V + (V - S) + (V - 2S) + (V - 3S) + \dots + V - (N - 1)S}{N}$$

ونتيجة حل هذه المتسلسلة:

$$= V - \frac{NS}{2} + \frac{S}{2}$$

$$\frac{NS}{2} \gg \frac{S}{2} \text{ وبما أن}$$

وبذلك تصبح قيمة المتسلسلة:

$$= V - \frac{NS}{2}$$

وعند التعويض بقيمة S

$$V - 4NX$$

$$4NX = b$$

$$(V - \Delta V) = (V - b)$$

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