

## الفصل الأول: 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)

$$\text{الضغط} = \frac{\text{وحدة القوة}}{\text{وحدة المساحة}}$$

• يقاس الضغط وفق النظام الدولي للوحدات SI بوحدة القوة النيوتن  $N = \text{Kg.m.S}^{-2}$  على وحدة المساحة  $(\text{m}^2)$ .

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

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

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

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

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

**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 او أجزاءه (الديسمتر والسنتيمتر).

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

$$1\text{L} = 1000 \text{ cm}^3 = 1000 \text{ ml}$$

$$1\text{dm}^3 = 1\text{L}$$

**3- درجة الحرارة (Temperature) :**

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

- يعتمد المقياس المنوي بشكل نسبي يعتمد على الماء بوصفه مادة اساسية 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.

$$T = \text{°C} + 273$$

**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"

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

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

$$P V = C$$

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

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

**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).

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

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

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

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

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

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

## 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 تتناسباً 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 أفوكادرو).

### قانون أفوكادرو:

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

- لقد وجد أفوكادرو إن الحجم الذي يحتله مول واحد من أي غاز في الظروف القياسية يساوي (22.4 L = 22400 cm<sup>3</sup>)، ويحتوي هذا المول أيضا على عدد ثابت من الجزيئات يساوي عدد أفوكادرو (6.023X10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>) ويرمز له بالرمز N.

**قانون الغاز المثالي:**

يمكن توحيد القوانين الثلاثة لبويل وشارل وغي لوساك:

إذا افترضنا أن غازاً مثالياً يمتلك حالة ابتدائية  $V_1, P_1, T_1$  انتقل إلى حالة نهائية  $V_2, P_2, T_2$  بذلك يمكن كتابة المعادلة التالية:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

وإذا تغير عدد مولات الغاز من  $n_1$  إلى  $n_2$  تصبح المعادلة:

$$\frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2}$$

أن كل حد من حدود المعادلة يساوي قيمة ثابتة أي:

$$\frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2} = \text{Constant} = R$$

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

$$PV = nRT$$

R: الثابت العام للغازات.

- يمكن إيجاد 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:

$$PM = \frac{m}{V} RT$$

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

**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 .

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

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

### 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 منفراً 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 بالضغوط 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 P<sub>1</sub> و P<sub>2</sub> و P<sub>3</sub> ..... الى P<sub>i</sub> 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 n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>3</sub>.....n<sub>i</sub> عدد مولات مكونات الخليط، و V حجم الاناء الذي يحتوي خليط الغازات جميعها وبدرجة 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:

$$P_1 V = n_1 RT$$



$$P_2V = n_2RT$$

$$P_3V = n_3RT$$

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

وعند تعويض بالمعادلة:

$$P = P_1 + P_2 + P_3$$

تصبح بالشكل التالي:

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

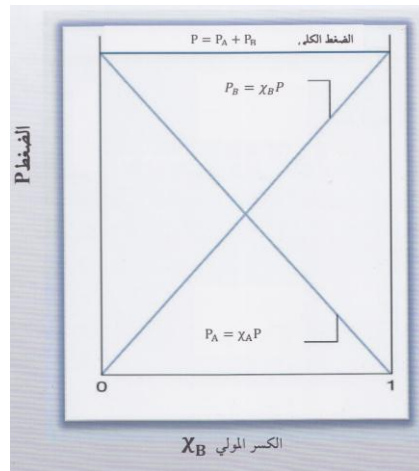
وعندما تكون قيمة عدد المولات كما يلي:

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

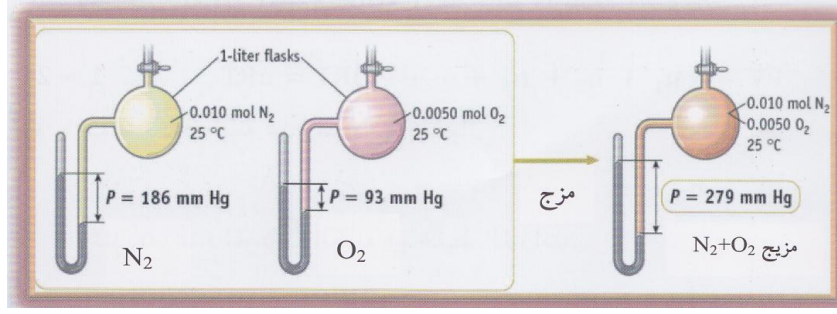
يصبح الشكل النهائي للمعادلة كما يلي:

$$PV = nRT$$

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



ويمثل الشكل التخطيطي التالي خليط لغازي النتروجين 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:

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

**مثال/** تم جمع 5.25 L من الاركون فوق الماء عند  $30\text{ }^\circ\text{C}$  وتحت ضغط 830 torr . احسب الكسر المولي لغاز الاركون وللماء اذا علمت ان الضغط البخاري للماء عند  $30\text{ }^\circ\text{C}$  يساوي 31.8 torr .

$$P_T = P_{Ar} + P_W$$

$$P_{Ar} = P_T - P_W = 830 - 31.8 = 798.2\text{ torr}$$

$$x_{Ar} = \frac{P_{Ar}}{P_T} = \frac{798.2}{830} = 0.9617$$

$$x_{Ar} + x_W = 1$$

$$x_W = 1 - x_{Ar} = 1 - 0.9617 = 0.0383$$

**قانون كراهم للنفاذ: Graham's Law of Effusion:**

- درس العالم الاسكتلندي توماس كراهم 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 كراهم على نفاذ غازي الهيدروجين والاكسجين عبر ثقوب صغيرة:

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

**مثال/** تبلغ سرعة انتشار غاز 1.414 مرة مقارنة بسرعة انتشار غاز ثاني اوكسيد الكبريت عند الظروف القياسية.

1- احسب الوزن الجزيئي للغاز.

2- احسب كثافة الغاز.

$$\frac{v_x}{v_{SO_2}} = \sqrt{\frac{M_{SO_2}}{M_x}}$$

$$(1.414)^2 = \sqrt{\frac{64}{M_x}}^2$$

$$2 = \frac{64}{M_x}$$

$$M_x = 32 \text{ g/mol}$$

$$\rho = \frac{PM}{RT} = \frac{1 \times 32}{0.082 \times 273} = 1.43 \text{ g/L}$$

### سلوك الغازات:

- إن الغاز المثالي يخضع للمعادلة العامة للغازات، وإن الغاز المثالي يتصف بصفتين هما:
  - 1- تتكون جزيئاته من جسيمات لاجم لها وتمثل كنقاط هندسية.
  - 2- تتعدم 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.
 

**مثال/** إذا علمت ان قيمة معامل الانضغاطية لغاز النيتروجين تساوي 1.95 عند ضغط 800 atm وحجم 1 L ودرجة حرارة 50 °C- بينما تصبح قيمته 1.1 عند ضغط 200 atm ودرجة حرارة 100 °C احسب الحجم المشغول بنفس الكمية من النيتروجين.

$$Z1 = \frac{P1V1}{nRT1}$$

$$Z_2 = \frac{P_2 V_2}{n R T_2}$$

$$n = \frac{P_1 V_1}{R T_1 Z_1} = \frac{P_2 V_2}{R T_2 Z_2}$$

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} \times \frac{Z_2 T_2}{Z_1 T_1} = \frac{800 \times 1 \times 1.1 \times 373}{200 \times 1.95 \times 223.5} = 3.77 \text{ L}$$

### معادلة فان دير فالز : Vander Vals Equation :

- تصف معادلة فان دير فالز 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  $\Delta P$  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  $\rho$ .
  - 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  $\rho$  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:

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

### 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  $V - (N-1)S = N$

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:

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

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

وبذلك تصبح قيمة المتسلسلة:

$$= V - \frac{N S}{2}$$

وعند التعويض بقيمة S

$$V - 4NX$$

$$4NX = b$$

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

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

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nR T$$

**مثال/** احسب الضغط الذي يسلطه 84 g من غاز الامونيا في وعاء حجمه 5 L :

1- في حالة كون الغاز مثالياً.

2- في حالة كون الغاز حقيقياً. علماً ان:

$$a=4.17 \text{ L.atm.mol}^{-2}, b=0.0371 \text{ L.mol}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{84}{17} = 4.94 \text{ mol}$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{4.94 \times 0.082 \times 473}{5} = 38.4 \text{ atm}$$

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nR T$$

$$\left(P = \frac{nRT}{V - nb}\right) \left(\frac{n^2 a}{V^2}\right)$$

$$\left(P = \frac{4.94 \times 0.082 \times 473}{5 - 4.94(0.0371)}\right) \left(\frac{(4.94)^2 \times 4.17}{(5)^2}\right) = 35.7 \text{ atm}$$



## الفصل الثاني: النظرية الحركية للغازات

### **النظرية الحركية للغازات *Kinetic Theory of Gases* :**

- تفسر النظرية الحركية للغازات الخواص العيانية للغازات *Macroscopic properties of gases* مثل الضغط والحجم ودرجة الحرارة، بحيث تؤخذ بنظر الاعتبار المكونات الجزيئية والحركية لمكونات الغازات.
- بصورة عامة فإن هذه النظرية لا تفسر الضغط بأنه ناتج من التناثر بين الجزيئات الساكنة للغاز، بل نتيجة التصادمات الحاصلة بين الجزيئات التي تتحرك بسرعات مختلفة داخل محتوى الغاز.
- تسمى النظرية الحركية بأسماء أخرى حيث تسمى النظرية الجزيئية الحركية *Kinetic Molecular Theory* وتسمى كذلك بنظرية التصادم *Collision Theory*.

### إن الفرضيات الجوهرية لهذه النظرية هي:

1. يمتلك الغاز دقائق (جزيئات) متشابهة منفصلة عن بعضها البعض وتكون أبعاد الجزيئة الواحدة صغيرة جداً مقارنة بالمسافات بين دقائق الغاز.
2. تكون دقائق الغاز في حالة حركة مستمرة في جميع الاتجاهات لذا فان جزيئات الغاز تمتلك طاقة حركية وتتجم عن هذه الحركة تصادمات بين جزيئات الغاز من ناحية، ومع جدران الإناء الذي يحتويها من ناحية أخرى وتكون تلك الاصطدامات مرنة أي لا يترتب على ذلك فقدان الجزيئات لأي مقدار من طاقتها.
3. تنعدم التأثيرات المتبادلة (قوى التجاذب والتنافر) بين دقائق الغاز لذا بإمكان دقائق الغاز الحركة بحرية تامة وإشغال الحيز الذي توجد فيه الدقائق.
4. تتناسب درجة الحرارة تناسباً طردياً مع معدل الطاقة الحركية للجزيئات، وتكون الطاقة الحركية الناتجة عن الحركة الانتقالية لمول واحد من الدقائق تساوي  $3/2RT$ .

### **تفسير خواص وقوانين الغازات حسب النظرية الحركية للغازات:**

- تكون حركة الجزيئات الغازية في الفضاء الذي تنتشر فيه الجزيئات كمية غير اتجاهية، فهي توصف عادة بالانطلاقة *Speed*.
- ويمكن تحليل الانطلاقة إلى مركباتها العمودية والافقية وهذه المركبات هي كميات اتجاهية وتدعى بالسرعة في الاتجاهات  $x, y, z$  وتكون هذه الانطلاقات لجزيئات الغاز الواحد

بدرجة حرارة معينة متباينة لذا يحسن التعامل مع ما يسمى بمتوسط الانطلاق  $\bar{v}$ ، أو مع متوسط مربع الانطلاق  $\bar{v}^2$ .

$$F = m \cdot a$$

وبما إن درجة الحرارة تتناسب تناسباً طردياً مع معدل الطاقة الحركية للجزيئات فإن:

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = KT$$

### • ولاشتقاق المعادلة العامة للغازات المثالية حسب النظرية الحركية:

نفترض جزيئة كتلتها  $m$  تسير بسرعة خطية مقدارها  $v$  لذلك فإن القوة التي تسلطها هذه الجزيئة على سطح الجدار تساوي:

$$F = m \frac{v}{t} = m \cdot a$$

$a$ : التعجيل.

ومن الناحية الرياضية يحدد موقع الجزيئة نسبة إلى نظام الإحداثيات الديكارتية، حيث تستعمل  $x$ ,  $y$ ,  $z$  والتي تعطي الموقع في الزمن:

$$\frac{dx}{dt} = v_x, \quad \frac{dy}{dt} = v_y, \quad \frac{dz}{dt} = v_z$$

ويكون متوسط مربع الانطلاق  $\bar{v}^2$  لجزيئات الغاز مساوياً إلى مجموع متوسط مربع السرعة للجزيئات في الاتجاهات الثلاث المتعامدة والتي يتم عادة تحليل الانطلاق إليها:

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 \dots \dots \dots (2.1)$$

لنتصور الآن إناء مكعب الشكل طول ضلعه  $a$  ويحتوي على جزيئات غاز تبلغ كتلة كل منها  $m$  وسرعتها باتجاه المحور  $x$  هي  $v_x$ . إن القوة التي تضرب بها الجزيئة وجه المكعب  $A$  (عند سيرها باتجاه محاذ للمحور  $x$ ) تتمثل بزخم الجزيئة الذي يقدر ب  $mv_x$ .

وعلى افتراض إن الاصطدام مرنة حسب افتراضات النظرية الحركية الجزيئية للغازات فإن الجزيئة تترد عقب الاصطدام بوجه المكعب بسرعة تساوي سرعتها قبل الاصطدام ولكن في

الاتجاه المعاكس، فتكون سرعتها في الارتداد  $-v_x$  ويبلغ زخمها  $-mv_x$ . وبذلك فإن التغيير في الزخم من جراء إحداث اصطدام واحدة بالوجه  $A$  هو:

$$mv_x - (-mv_x) = 2mv_x \dots \dots \dots (2.2)$$

ولكي تصطم جزيئة ما بالجدار اصطداماً واحداً عليها أن تقطع مسافة طول ضلع المكعب والتي تساوي  $a$  وإنها سوف تقطع المسافة نفسها بعد حدوث الاصطدام وبذلك سوف تصبح المسافة المقطوعة خلال اصطدام واحد  $2a$ . وخلال فترة زمنية مقدارها  $t$  وفي هذه الحالة يمكن استخراج سرعة الجزيئة من خلال قسمة مجموع المسافة على الزمن المستغرق في الذهاب والإياب.

$$v_x = \frac{2a}{t} \dots \dots \dots (2.3)$$

وعلى أساس قانون نيوتن الثاني الذي ينص على إن القوة تساوي الكتلة مضروبة بالتسريع:

$$F = m \left( \frac{dv_x}{dt} \right) \dots \dots \dots (2.4)$$

كما يمكن إعادة كتابة هذه المعادلة بالشكل التالي:

$$F = \left( \frac{dmv_x}{dt} \right) \dots \dots \dots (2.5)$$

فإذا أخذنا المتغير  $\left( \frac{dmv_x}{dt} \right)$  وجدناه يمثل مقدار التغيير في الزخم وخلال فترة زمنية مقدارها  $dt$  وحسب العلاقة (2.2) يكون مقدار التغيير في الزخم خلال فترة زمنية مقدارها  $dt$  مساوياً  $2mv_x$ ، ولما كان  $dt = \frac{2a}{v_x}$  تم الحصول عليها من معادلة (2.3) على قانون نيوتن الثاني وكما موضح أدناه:

$$F = \frac{2mv_x}{\frac{2a}{v_x}} \dots \dots \dots (2.6)$$

$$F = \frac{mv_x^2}{a} \dots \dots \dots (2.7)$$

ومن تعريف الضغط (القوة المسلطة على وحدة المساحة):

$$P = \frac{F}{a^2} \dots \dots \dots (2.8)$$

وبعد التعويض عن القوة بما يساويها يكون الضغط مساوياً:

$$P = \frac{mv_x^2}{a \cdot a^2} \dots \dots \dots (2.9)$$

$$P = \frac{mv_x^2}{a^3} \dots \dots \dots (2.10)$$

$$P = \frac{mv_x^2}{V} \dots \dots \dots (2.11)$$

حيث  $a^3$  يمثل حجم المكعب  $V$ .

أما الضغط الكلي الناتج عن اصطدام جميع جزيئات الغاز الموجودة داخل المكعب فهو معطى بـ:

$$P = \sum_i^N \frac{(mv_x^2)_i}{V} = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N (v_x^2)_i \dots \dots \dots (2.12)$$

$$P = \frac{mN}{V} (\bar{v}_x^2) = \frac{Nm}{V} (\bar{v}_x^2) \dots \dots \dots (2.13)$$

حيث  $N$  هو العدد الكلي لجزيئات الغاز الموجودة داخل المكعب و  $\bar{v}_x^2$  هو متوسط مربع السرعة باتجاه محاذ للمحور  $x$ .

ولما كان:

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 \dots \dots \dots (2.14)$$

وبافتراض إن:

$$\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 \dots \dots \dots (2.15)$$

$$\bar{v}^2 = 3 \bar{v}_x^2 \dots \dots \dots (2.16)$$

$$\bar{v}_x^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2 \dots \dots \dots (2.17)$$

وعند تعويض هذه المعادلة في المعادلة (2.13) ينتج:

$$P = \frac{Nm}{V} \left( \frac{1}{3} \bar{v}^2 \right) = \frac{1}{3V} Nm \bar{v}^2 \dots \dots \dots (2.18)$$

وبذلك يكون:

$$PV = \frac{1}{3} Nm \bar{v}^2 \dots \dots \dots (2.19)$$

حيث تدعى هذه المعادلة بمعادلة النظرية الحركية الجزيئية للغازات، وتفسر هذه المعادلة الطبيعية النظرية للضغط بموجب الافتراضات التي تضمنتها النظرية الحركية الجزيئية للغازات.

**مثال:** احسب الكثافة بالكيلو غرام للمتر المكعب لغاز تحت ضغط  $10^5 \text{ N/m}^2$  اذا كان الجذر التربيعي لمتوسط مربع الانطلاق مساوياً  $3 \times 10^2 \text{ m/s}$ .

$$P = \frac{1}{3} \frac{Nm}{V} \bar{v}^2$$

$$P = \frac{1}{3} \rho \bar{v}^2$$

$$\bar{v}^2 = (3 \times 10^2)^2 = 9 \times 10^4 \text{ m}^2 \text{s}^{-2}$$

$$\rho = \frac{3P}{\bar{v}^2} = \frac{3 \times (10^5 \text{ Nm}^{-2})}{(9 \times 10^4 \text{ m}^2 \text{s}^{-2})} = \frac{3 \times (10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{s}^{-2})}{(9 \times 10^4 \text{ m}^2 \text{s}^{-2})} = 3.33 \text{ kg m}^{-3}$$

### العلاقة بين الطاقة الحركية ودرجة الحرارة:

- تزداد سرعة جزيئات الغاز بازدياد درجة الحرارة.
- ويمكن تعريف درجة الحرارة استناداً إلى النظرية الحركية للغازات بأنها تتناسب مع متوسط الطاقة الحركية للجزيئات  $\frac{1}{2} m \bar{v}^2$ .
- أطلق العالم ماكسويل عام 1860م المقولة التالية: "إن متوسط الطاقات الحركية لجزيئات جميع الغازات متساوية عند ثبوت درجة الحرارة".

- تقدر الطاقة الحركية  $\varepsilon$  لجزيئة واحدة من الغاز بالمقدار  $\frac{1}{2} m\bar{v}^2$  وهي كمية ثابتة لأي غاز عند ثبوت درجة الحرارة.

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m\bar{v}^2 \dots \dots \dots (2.20)$$

فإذا أخذنا القانون العام للغازات المثالية:

$$PV = nRT \dots \dots \dots (2.21)$$

والقانون العام للغازات وفق مفهوم النظرية الحركية:

$$PV = \frac{1}{3} Nm\bar{v}^2 \dots \dots \dots (2.22)$$

وبالمقارنة بين المعادلتين (2.21) و (2.22) نحصل على العلاقة التالية:

$$\frac{1}{3} Nm\bar{v}^2 = nRT \dots \dots \dots (2.23)$$

وعند ضرب العلاقة الأولى من المعادلة (2.22) بـ (2/2) نحصل على:

$$PV = \frac{2}{3} N \left( \frac{1}{2} m\bar{v}^2 \right) \dots \dots \dots (2.24)$$

\*ويمثل المقدار  $\left( \frac{1}{2} m\bar{v}^2 \right)$  الطاقة الحركية الانتقالية والتي نرسم لها بالرمز  $\varepsilon$  ، وبذلك تصبح المعادلة:

$$PV = \frac{2}{3} N\varepsilon \dots \dots \dots (2.25)$$

والطاقة الحركية لمول واحد من جزيئات الغاز تمثل عادة بـ :

$$E = N_A\varepsilon \dots \dots \dots (2.26)$$

حيث  $N_A$  ثابت افوكادرو.

وعند ادخال ثابت افوكادرو على المعادلة (2.25)، (اي بضرب وقسمة طرف المعادلة على  $N_A$ ) ينتج:

$$PV = \frac{2N}{3N_A} \cdot N_A \varepsilon \dots \dots \dots (2.26)$$

$$PV = \frac{2}{3} nE \dots \dots \dots (2.27)$$

$$n = \frac{N}{N_A} \text{ حيث}$$

وعند مقارنة هذه المعادلة مع المعادلة العامة للغازات المثالية، نجد إن:

$$nRT = \frac{2}{3} N\varepsilon \dots \dots \dots (2.28)$$

$$\varepsilon = \frac{3}{2} \frac{n}{N} RT = \frac{3}{2} N_A RT \dots \dots \dots (2.29)$$

وبذلك تكون الطاقة الحركية لمول واحد من جزيئات الغاز تمثل بـ:

$$E = \frac{3}{2} RT \dots \dots \dots (2.30)$$

\*\* العلاقة (2.29) تؤكد لنا إن الطاقة الانتقالية لا تعتمد على الضغط، حيث  $R$  الثابت العام للغازات.

ويمكن الحصول على معدل الطاقة الحركية لكل جزيئة من قسمة المعادلة (2.30) على عدد أفوكادرو  $N_A$ :

$$\frac{E}{N_A} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A} = \frac{3}{2} KT = \varepsilon \dots \dots \dots (2.31)$$

حيث  $K = \frac{R}{N_A}$  ويسمى ثابت بولتزمان ويساوي  $1.3806 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

$$\varepsilon = \frac{3}{2} KT \dots \dots \dots (2.32)$$

والطاقة الحركية لجزيئة واحدة  $\varepsilon$  من غاز بدرجة  $25^\circ\text{C}$  تبلغ:

$$\varepsilon = \frac{3}{2} (1.3806 \times 10^{-23} \text{ J/K})(298\text{K})$$

$$= 6.17 \times 10^{-21} J$$

- إن معدل الطاقة الحركية الانتقالية  $E$  يمكن تحليله إلى مركبات تسمى درجات الحرية الانتقالية الثلاث نسبة إلى السرعة الموازية للإحداثيات الفراغية، ويكون معدل الطاقة الحركية للدرجة الواحدة من الحرية الانتقالية لمول واحد من الجزيئات مساوياً  $(1/2RT)$ .

### السرعة الجزيئية *Molecular Speed* :

بالرجوع للعلاقة (2.22) وإعادة ترتيبها بالشكل التالي:

$$\bar{u}^2 = 3P \frac{V}{Nm} \dots \dots \dots (2.31)$$

ومن المعادلة العامة للغازات حيث  $P = \frac{RT}{V}$  وبالتعويض بقيمة الضغط في المعادلة أعلاه ينتج:

$$\bar{u}^2 = 3 \frac{RT}{V} \frac{V}{N_A m} \dots \dots \dots (2.32)$$

$$\bar{u}^2 = \frac{3RT}{N_A m} \dots \dots \dots (2.33)$$

$$\bar{u}^2 = \frac{3RT}{M} \dots \dots \dots (2.34)$$

$$M = N_A m$$

و  $M$  هي الكتلة المولية أو الوزن الجزيئي للغاز.

- وعند ثبوت درجة الحرارة :

$$\bar{u}^2 = \frac{\text{constant}}{M} \dots \dots \dots (2.34)$$

$$\bar{u} = (\bar{u}^2)^{1/2} = \frac{\text{constant}}{M^{1/2}} \dots \dots \dots (2.35)$$

وتتفق هذه المعادلة مع مضمون قانون كراهام، حيث تبين إن متوسط الانطلاق لجزيئات الغاز بدرجة حرارة ثابتة تتناسب مع الجذر التربيعي للكتلة المولية.



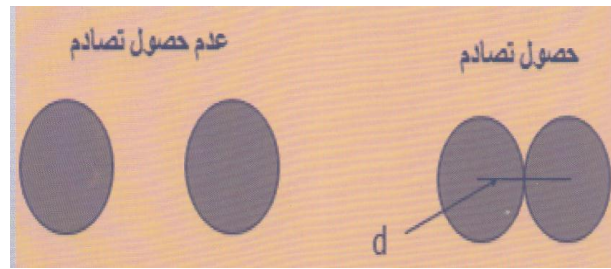
**الاصطدامات الجزيئية *Molecular Collisions*:**

- هنالك تسميات اخرى للنظرية الحركية للغازات ومنها نظرية التصادم. تفترض هذه النظرية ان جزيئات الغاز عبارة عن كرات صلدة دائرية 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).

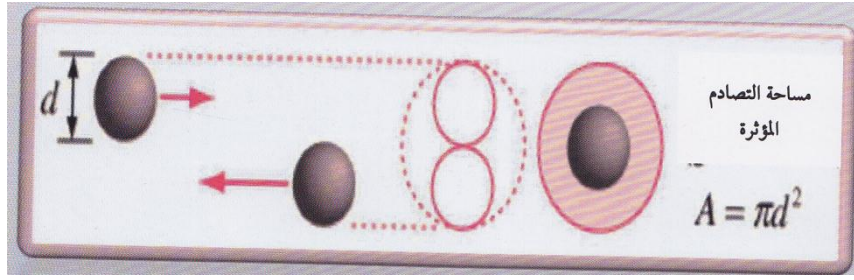
2- تصادم يحصل بين جزيئات الغاز المختلفة (تعود لغازات مختلفة).

- قد يحصل التصادم بين جزيئة متحركة واخرى ساكنة او بين جزيئتين متحركتين. يعرف قطر التصادم *Collision diameter* وهو صفة خاصة للجزيئة، بأنه المسافة بين مركزي الجزيئتين المتصادمتين ولأقرب تقارب بينهما، كما في الشكل التالي:



لنتصور ان الغاز يشتمل على نوعين من الجزيئات هما  $A$  و  $B$  وان كلاهما موجودين في وعاء بنفس درجة الحرارة. ولنفترض ثبوت مواقع جزيئات  $B$  ونلاحظ انتقال الجزيئة  $A$  المتحركة خلال الغاز بمعدل سرعة  $\bar{v}_x$  وخلال فترة زمنية تساوي  $t$  وفي هذه الحالة سوف تمر خلال انبوب التصادم الذي مساحة مقطعه  $\sigma = \pi d^2$ ، وعند حصول اصطدامة بين جزيئة  $A$  وجزيئة اخرى من  $B$  تكون المسافة الفاصلة بين مركزي الجزيئتين  $d_{AB}$  ويساوي مجموع نصفي قطري الجزيئتين  $A$  و  $B$ .

يوضح الشكل التالي المقطع العرضي المؤثر للتصادم ويرمز له بالرمز  $\sigma$ ، وهو يمثل مساحة التصادم المؤثرة *Effective collision area* ويسمى كذلك المقطع العرضي للتصادم.



ويمثل المقدار  $\pi d_{AB}^2 \bar{v}_A$  محيط كرة التصادم.  $N_B$  يمثل العدد الكلي لجزيئات  $B$  في الوعاء والذي يكون حجمه  $V$  ، وبذلك يكون عدد جزيئات هذا الغاز في وحدة الحجم مساوياً  $\frac{N_B}{V}$  وسيكون عدد مراكز جزيئات  $B$  التي تكتسحها الجزيئة  $A$  هو  $\frac{\pi d_{AB}^2 \bar{v}_A N_B}{V}$  وهذا يمثل ايضاً عدد الاصطدامات التي تحدثها الجزيئة  $A$  في الثانية الواحدة ويرمز له بالرمز  $Z_A$  :

$$Z_A = \frac{\pi d_{AB}^2 \bar{v}_A N_B}{V} \dots \dots \dots (2.66)$$

$Z_A$  : تردد الاصطدامات *Collision Frequency* . ووحده  $(s^{-1})$  .

وإذا كان العدد الكلي لجزيئات  $A$  في وحدة الحجم  $\frac{N_A}{V}$  ، وبذلك يكون العدد الكلي للاصطدامات التي تحدث بين جزيئات  $A$  و  $B$  في وحدة الحجم وفي وحدة الزمن هو  $Z_{AB}$  :

$$Z_{AB} = Z_A \left( \frac{N_A}{V} \right) \dots \dots \dots (2.67)$$

$$Z_{AB} = \frac{\pi d_{AB}^2 \bar{v}_A N_B N_A}{V^2} \dots \dots \dots (2.68)$$

$Z_{AB}$  : عدد التصادمات *Collision Number* . ووحده  $(m^{-3}s^{-1})$  .

وفي حالة احتواء الحجم  $V$  على جزيئات  $A$  فقط ، يكون العدد الكلي للاصطدامات في وحدة الحجم وفي وحدة الزمن  $(Z_{AA})$  :

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} \frac{\pi d_{AA}^2 \bar{v}_A N_A^2}{V^2} \dots \dots \dots (2.69)$$

يدخل عامل  $1/2$  في المعادلة اعلاه لغرض احتساب الاصطدامات التي تحدث بين جزيئين متشابهتين مرة واحدة.

إذا احتوى الوعاء على جزيئات  $A$  و  $B$  وهما في حالة حركة واصطدام، فلا بد من الاستعانة بمتوسط الانطلاقة لكل من جزيئات  $A$  و  $B$  وهي  $\bar{v}_A$  و  $\bar{v}_B$  على التوالي، فيكون متوسط الانطلاقة النسبية لأي جزيئة مساوياً إلى  $\bar{v}_{AB}$  حيث:

$$\bar{v}_{AB} = (\bar{v}_A^2 + \bar{v}_B^2)^{1/2} \dots \dots \dots (2.70)$$

وباعتماد متوسط الانطلاقة النسبية  $\bar{v}_{AB}$  لاحتساب  $Z_{AB}$  و  $Z_A$  من المعادلتين (2.66) و (2.68) على التوالي ينتج:

$$Z_A = \frac{\pi d_{AB}^2 (\bar{v}_A^2 + \bar{v}_B^2)^{1/2} N_B}{V} \dots \dots \dots (2.71)$$

$$Z_{AB} = \frac{\pi d_{AB}^2 (\bar{v}_A^2 + \bar{v}_B^2)^{1/2} N_B N_A}{V^2} \dots \dots \dots (2.72)$$

وإذا وجدت جزيئات من نوع  $A$  فقط في داخل الاناء الذي يبلغ حجمه  $V$  يصبح متوسط الانطلاقة النسبية:

$$\bar{v}_{AA} = (\bar{v}_A^2 + \bar{v}_B^2)^{1/2} = \sqrt{2} \bar{v}_A \dots \dots \dots (2.73)$$

وبذلك يجب استبدال  $\bar{v}_A$  في المعادلة (2.69) بالمقدار  $\sqrt{2} \bar{v}_A$  فيصبح عدد التصادم  $Z_{AA}$ :

$$Z_{AA} = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{\pi d_{AA}^2 \bar{v}_A N_A^2}{V^2} \dots \dots \dots (2.74)$$

**مثال/** اناء حجمه ( $1m^3$ ) يحتوي على مزيج من غازي النيتروجين والاكسجين بدرجة  $300K$  ويبلغ الضغط الجزئي للنيتروجين في الاناء  $8KPa$  في حين يقدر الضغط الجزئي للاكسجين في نفس الاناء بـ  $21 KPa$  فاذا كان قطر التصادم للنيتروجين  $3.74 \times 10^{-10}$  وللاوكسجين  $3.57 \times 10^{-10}$  احسب:

ا- معدل عدد الاصطدامات الجزيئية لكل من النيتروجين والاكسجين في الثانية الواحدة  $Z_A$ .

ب- معدل عدد الاصطدامات في وحدة الحجم في وحدة الزمن  $Z_{AB}$ .

$$PV = nRT = \frac{N}{N_A} RT$$

$$N = \frac{N_A PV}{RT}$$

$$N_{N_2} = \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 8000 \text{ Pa} \times 1 \text{ m}^3}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K}} = 1.93 \times 10^{24}$$

$$N_{O_2} = 5.07 \times 10^{24}$$

$$\bar{v}_A = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$$

$$\bar{v}_{N_2} = \left( \frac{8 \times 8.314 \times 300}{3.14 \times 28 \times 10^{-3}} \right)^{1/2} = 476.39 \text{ m s}^{-1}$$

$$\bar{v}_{O_2} = 445.63 \text{ m s}^{-1}$$

$$Z_A = \frac{\pi d_{AB}^2 \bar{v}_A N_B}{V}$$

$$Z_{N_2} = \pi \frac{\left( \frac{3.74 + 3.57}{2} \times 10^{-10} \text{ m} \right)^2 \times 476.39 \text{ m s}^{-1} \times 5.07 \times 10^{24}}{1 \text{ m}^3}$$

$$= 8.066 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

$$Z_{O_2} = 1.15 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$

$$Z_{AB} = \frac{\pi d_{AB}^2 \bar{v}_A N_B N_A}{V^2}$$

$$Z_{AB} = \frac{3.14 (3.66 \times 10^{-10} \text{ m})^2 \times 476.39 \text{ m s}^{-1} \times 5.07 \times 10^{24} \times 1.93 \times 10^{24}}{(1 \text{ m}^3)^2}$$

$$= 5.8 \times 10^{13} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

### **: متوسط المسار الحر *The Mean Free Path***

يعرف متوسط المسار الحر بأنه متوسط المسافة التي تقطعها الجزيئة بين اصطدامين متتاليين، ويرمز له بالرمز  $\lambda$ .

إذا كان تردد تصادم الجزيئة يساوي  $Z$  فأنها ستستغرق زمناً يساوي  $1/Z$  من اول تصادم لها حتى اخر تصادم وستكون المسافة التي قطعتها تساوي  $\frac{1}{Z} \cdot (\bar{v})$ .

وعليه فأن متوسط المسار الحر للجزيئة يساوي:

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{Z} \dots \dots \dots (2.75)$$

$$Z_A = \frac{\sqrt{2}\pi d_A^2 \bar{v}_A N_A}{V}$$

$$\lambda = \frac{\bar{v}_A}{(\sqrt{2})\pi d_A^2 \bar{v}_A N_A / V} \dots \dots \dots (2.76)$$

$$\lambda = \frac{V}{(\sqrt{2})\pi d_A^2 N_A} \dots \dots \dots (2.77)$$

حيث تبين المعادلة الاخيرة وجود تناسب طردي ما بين قيمة متوسط المسار الحر وحجم الوعاء وتناسب عكسي مع عدد الجزيئات  $N_A$  وكذلك قطر الجزيئة  $d_A^2$ .

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

$$\lambda \gg d$$

يوضح بأن المسافة البينية بين جزيئات الغاز كبيرة جداً.

**مثال/** اذا كان قطر التصادم للاوكسجين الحزئي هو  $3.57 \times 10^{-10} m$  ، احسب متوسط المسار الحر للاوكسجين بدرجة  $300 K$  وضغط  $101325 Pa$ .

$$PV = nRT$$

$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi d^2 N_A P}$$

$$\lambda = \frac{8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K}}{\sqrt{2\pi} (3.57 \times 10^{-10} \text{ m})^2 \times 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 101325 \text{ Pa}}$$

$$= 7.22 \times 10^{-10} \text{ m}$$

### **توزيع السرعة الجزيئية : Distribution of Molecular Velocities**

ان جزيئات الغاز لا تتحرك بنفس السرعة لانها غالباً ما تصطدم ببعضها البعض ونتيجة لهذا تتبادل الجزيئات بالزخم ومن ثم تتغير السرعة التي تسير بها الجزيئة. وينتج عن التصادم اعادة توزيع كلا من الطاقة والسرعة.

لقد بين كل من مكسويل وبولتزمان باستخدامهما نظرية الاحتمالات ان توزيع السرعة الجزيئية يعتمد على درجة الحرارة والوزن الجزيئي للغازات ولمعرفة هذا التوزيع نفترض مكعباً يحتوي على عدد من الجزيئات ولتكن  $N$  جزيئة وبذلك يكون عدد الجزيئات في وحدة الحجم يساوي  $\frac{dN}{V}$ . ولنفترض ان مساحة احد جدرانها تساوي  $A$  وهي عمودية على المحور  $x$ . فاذا كانت الجزيئة تمتلك سرعة تساوي  $v_x$  واقعة بين صفر ومالانهاية.

والجزيئة سوف تصطدم بالجدار في وقت  $\Delta t$  اذا كانت واقعة خلال مسافة  $v_x \Delta t$  منه. وهكذا تكون كل الجزيئات ضمن الحجم  $Av_x \Delta t$  والتي تمتلك سرعاً بالاتجاه الصحيح سوف تصطدم بالجدار خلال فترة زمنية مقدارها  $\Delta t$ . واستناداً الى توزيع بولتزمان نحصل على:

$$\frac{dN/N}{dv_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-1/2mv_x^2/kT} \dots \dots \dots (2.78)$$

تدعى هذه المعادلة بمعادلة بولتزمان لتوزيع السرعة الجزيئية باتجاه محور واحد. اما بالنسبة لمعادلة توزيع السرعة الجزيئية على ثلاثة محاور، فتكون بالشكل التالي:

$$\frac{dN/N}{dv_x} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-1/2\frac{mv^2}{kT}} v^2 \dots \dots \dots (2.79)$$

ولايجاد متوسط مربع الانطلاقة  $\bar{v}^2$  يتم من خلال:

$$\bar{v}^2 = \int_{v=0}^{v=\infty} v^2 \frac{dN}{N} \dots \dots \dots (2.80)$$

$$\bar{v}^2 = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2} \dots \dots \dots (2.81)$$

$$\bar{v}^2 = \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{M} \dots \dots \dots (2.82)$$

ولايجاد متوسط الانطلاقه يتم من خلال العلاقة الرياضية التالية:

$$\bar{v} = \int_{v=0}^{v=\infty} v \frac{dN}{N} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} \dots \dots \dots (2.83)$$

ولايجاد الانطلاقه الاكثر احتمالاً والتي يرمز لها بالرمز  $\alpha$ :

$$\alpha = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2} \dots \dots \dots (2.84)$$

## لزوجة الغازات

- تكون هذه الخاصية عامة لكل الموائع (الغازات والسوائل) وهي مقياس للمقاومة الاحتكاكية، اي ان طبقات المائع تقاوم بعضها البعض في حركتها .
- تنتج اللزوجة عن التأثير المستعرض لطبقة واحدة من المائع بحركتها فوق الاخرى.

الاختلاف في منشأ لزوجة السوائل والغازات:

1- السوائل : هنالك قوى تلاصق وتجاذب قوية بين الجزيئات المختلفة فعندما تتحرك طبقة ما اسرع من طبقة ثانية، ونظرا لوجود قوى تجاذب قوية يحدث هناك تباطؤ للطبقة الاسرع او سيكون هناك مقاومة لزجة.

2- الغازات : تنتج اللزوجة بسبب قفزات الجزيئات من طبقة الى اخرى، بعبارة اخرى انتقال الزخم من الجزيئات في احدى الطبقات الى الجزيئات في الطبقات الاخرى وتكون هذه مسؤولة عن اللزوجة في حالة الغازات حيث تنقل جزيئات الطبقة الاسرع زخماً الى جزيئات الطبقة الابطأ وتحاول زيادة زخمها، وبالعكس من الابطأ الى الاسرع ينتج نقصان في الزخم بتكوين مقاومة لزجة.

عندما تجري جزيئات الغاز باتجاه معين ( على امتداد المحور  $x$  مثلا ) فان طبقات الغاز المتحركة في ذلك الاتجاه تسلط على بعضها البعض قوة تقدر قيمتها ب :

$$f = \frac{1}{3} \frac{Nm}{V} \bar{v} \lambda \frac{dV}{dy}$$

حيث  $\lambda$  هو متوسط المسار الحر و  $\frac{dV}{dy}$  هو انحدار السرعة باتجاه المحور  $y$  العمودي على اتجاه جريان جزيئات الغاز ، و  $\bar{v}$  هو متوسط الانطلاق. وتتناسب القوة  $f$  بصورة مباشرة مع انحدار السرعة وفق العلاقة:

$$f = \eta \frac{dV}{dy}$$

حيث  $\eta$  هو معامل اللزوجة، ويربط المعادلتين السابقتين اعلاه نحصل على :

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{Nm}{V} \bar{v} \lambda$$

حيث:

$$\bar{v} = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$$

$$\lambda = \frac{V}{(\sqrt{2})\pi d_A^2 N_A}$$

ويلاحظ من المعادلة ان قيمة  $\eta$  لا تعتمد على ضغط الغاز، كما انها ترتفع بارتفاع درجة الحرارة (لان  $\bar{v}$  تشتمل على  $\sqrt{T}$ ) بعكس السوائل التي تقل لزوجتها مع ازدياد درجة الحرارة. وهكذا نجد ان النظرية الحركية الجزيئية للغازات ساعدت على فهم اللزوجة الغازية وايجاد العلاقات الرياضية المناسبة التي تساعد على احتساب قيمتها بصورة كمية.

**مثال/** اذا علمت ان معامل اللزوجة لغاز الهيدروجين عند ضغط  $1atm$  ودرجة حرارة صفر سيليزي يساوي  $8.41 \times 10^5 poise$  وكثافة  $9 \times 10^{-5} g/cm^3$  والجزر التربيعي لمتوسط الانطلاق  $1.69 \times 10^5$  جد كل من متوسط السار الحر والقطر الجزيئي لغاز الهيدروجين.

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{Nm}{V} \bar{v} \lambda$$

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \lambda$$



$$\eta = \frac{1}{3} \frac{Nm}{V} \overline{v^{1/2}} \lambda$$

$$\lambda = \frac{3\eta}{\rho(\overline{v^2})^{1/2}} =$$

$$\lambda = \frac{V}{\sqrt{2\pi} d^2 N}$$

### تسييل الغازات:

#### الدرجة الحرجة:

- يمكن تسييل الغازات عند زيادة الضغط وبدون تخفيض درجة الحرارة، الشكل التالي يوضح تسييل الغاز عند درجة حرارية ثابتة حيث يقل حجم الغاز كلما ازداد الضغط حتى يتحول جزء اوطل من الغاز الى الحالة السائلة.
- يمكن كذلك تسييل الغازات عند زيادة الضغط وتخفيض درجة الحرارة ويمكن تسييل بعض الغازات مثل ثاني اوكسيد الكربون في درجة حرارة الغرفة عند زيادة الضغط ، ولكن عند وصول درجة الحرارة الى  $304.16 K$  لايمكن تسييل الغاز مهما كان الضغط المسلط عليه.
- تسمى هذه الدرجة بدرجة الحرارة الحرجة *Critical Temperature* وتعرف بأنها " الدرجة الحرارية التي لايمكن فوقها تحويل البخار الى سائل مهما كان الضغط المسلط على ذلك الغاز"، الشكل التالي يوضح انبوبة اختبار تحتوي على الماء عند درجات حرارية مختلفة.
- ان الضغط الحرج *Critical Pressure* يمثل الضغط البخاري للمادة عند الدرجة الحرارية الحرجة. ويبين الجدول التالي قيم الضغط الحرج لبعض المواد المعروفة:
- في الاشكال التي تعبر عن العلاقات الثرموديناميكية لمادة معينة يستخدم مصطلح النقطة الحرجة *Critical Point* وتعرف النقطة الحرجة بأنها " النقطة التي تكون فيها المادة عند الدرجة الحرارية الحرجة والضغط الحرج".
- الحجم المولاري الحرج *Critical molar volume* لا يساوي حجم مول واحد من المادة عند الدرجة الحرارية الحرجة والضغط الحرج.

$$V_C = 3b \dots \dots \dots (2.97)$$

$$b = \frac{RT_C}{8P_C} \dots \dots \dots (2.80)$$

$$T_C = \frac{8a \times 8P_C}{27R^2T_C} \dots \dots \dots (2.81)$$

لذا يمكن حساب قيم الثوابت الحرجة عند معرفة  $P_C$  و  $T_C$  وبأستعمال قيمة  $R$  وفق الوحدات المناسبة.

**مثال/** تبلغ درجة الحرارة الحرجة لغاز ثاني اوكسيد الكربون 300 K وتبلغ كثافته الحرجة 0.45 g/cm<sup>3</sup> احسب ثابتي فاندر فالز.

علماً ان الكتلة المولية  $M$  للغاز تساوي 44.

$$V_C = \frac{M}{\rho \times 10^3} = \frac{44}{0.45 \times 10^3}$$

$$b = \frac{1}{3}V_C = \frac{1}{3} \frac{44}{0.45 \times 10^3} = 3.26 \times 10^{-2} L/mol$$

$$P_C = \frac{RT_C}{8b} = \frac{0.082 \times 300}{8 \times 3.26 \times 10^{-2}} = 94.43 atm$$

$$a = \frac{27R^2T_C^2}{64P_C} = \frac{27 \times (0.082)^2 \times (300)^2}{64 \times 94.43} = 2.71 atm L^2 mol^{-2}$$