

س/ ما العلاقة التي تربط الوزن الجزيئي وكثافة للغاز

الجواب/

$$d = \frac{P \cdot M \cdot wt}{RT} \text{ -----3}$$

س/ ما هي كثافة الأوكسجين، بالجرام لكل لتر عند 298 كلفن و 0.850 ضغط جوي ؟

$$d = \frac{P \cdot M \cdot wt}{RT} = \frac{0.850 \text{ atm} \times 32.0 \text{ g/mol}}{0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 298 \text{ K}} = 1.11 \text{ g/L}$$

### سؤال :: ما المقصود بالغاز الحقيقي ؟

ج: هو الغاز الذي يتصف بالخواص التالية:

- 1- لا تنطبق عليه المعادلة العامة للغازات .
- 2- المسافات البينية تكون اقصر مما في الغاز المثالي لذلك تكون قوى التجاذب بين الجزيئات اكبر.

3- توجد تأثيرات متبادلة ( قوى تجاذب وتنافر) بين جزيئات الغاز الحقيقي . نحصل على الغاز الحقيقي عند خفض درجة الحرارة وارتفاع الضغط .

سؤال : ما المقصود بمعادلة فاندرفال ؟

الجواب : هي المعادلة التي تصف سلوك الغازات غير المثالية اي الغازات الحقيقية.

### معادلة الغازات الحقيقية (معادلة فاندرفال):

تم اشتقاق المعادلة اعتمادا على المعادلة العامة للغازات بعد الاخذ بنظر الاعتبار عاملين هما

**1- عامل تصحيح الحجم :** إن جزيئات الغاز الحقيقي تحتل حيز معلوم تتحرك فيه وهذا الحيز اقل من الحجم الكلي بمقدار حجم هذه الجزيئات ولذلك يكون حجم الغاز المثالي مساوي الى الحجم الكلي (V) مطروحة منه حجم مول واحد من الجزيئات (b) لذلك يكون حجم (n) من الجزيئات هو (nb) وبذلك يكون حجم الغاز المثالي (vi) مساوي

$$V_i = V - nb \text{ -----1}$$

## 2- عامل تصحيح قوى الجذب بين الجزيئات

إن قوة الجذب بين الجزيئات تؤدي إلى خفض ضغط الغاز الى قيمة اقل من قيمته في حالة غياب قوى الجذب حيث تتعرض جزيئات الغاز المجاورة لجدران الوعاء الى جذب للداخل تحت تأثير جزيئات الطبقة التي تليها ويكون مقدار الانخفاض في الضغط الذي يبذله على جدران الوعاء متناسبة مع عدد الجزيئات في الطبقة الأولى والثانية من الجزيئات الموجودة بعد الجزيئات المتلاصقة مع جدران الوعاء. اذا فرضنا أن الضغط الذي تم قياسه P وهو اقل من الضغط المثالي  $P_i$  و  $P'$  يمثل الفرق بين الضغط المثالي والضغط الذي تم قياسه

$$P_i - P = P' \text{ -----2}$$

وبما أن كل جزيئة من الجزيئات تقوم بجذب الجزيئات المجاورة لها فان الضغط P يتناسب طرديا مع مربع كثافة الغاز  $n^2/V^2$

$$P' = (n^2/V^2) \cdot a \text{ -----3} \quad a: \text{ كمية ثابتة}$$

ومن ثم فإن المعادلة العامة للغازات تكون بالصيغة التالية:

$$(P + (n^2 * a) / V^2) (V - nb) = nRT \text{ -----4}$$

$$PV = nRT \quad \text{معادلة الغاز المثالي}$$

حد تصحيح الضغط Pressure	حد تصحيح الحجم Volume
$\left[ P + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right]$	$(V - n*b)$
$* = nRT$	
معادلة الغاز الحقيقي ( معادلة فاندرفالز)	

## النظرية الحركية للغازات: يكون مفهوم النظرية الحركية للغازات كالآتي:

1- يتكون الغاز من جسيمات صغيرة تسمى بالجزيئات وتكون هذه الجسيمات صغيرة مقارنة بالمسافات البينية الموجودة بينها ولهذا السبب يهمل الحجم الذي تشغله هذه الجسيمات.

2- الجزيئات تكون في حركة مستمرة وفي جميع الاتجاهات.

3- جميع تصادمات الجزيئات في ما بينها أو مع جدران الوعاء تكون تامة المرونة. يعنى بالتصادم التام المرونة هو أن الطاقة الحركية الانتقالية للجزيئات قبل و بعد التصادم لا تتغير وأن زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة شدة التصادم.

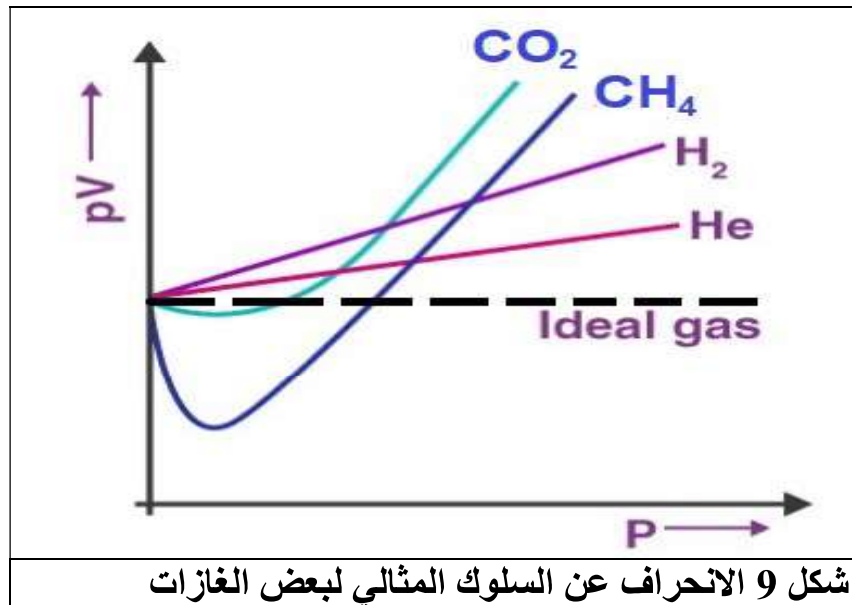
4- الطاقة الحركية للجزيئات الناتجة من الحركة الانتقالية ولمول واحد من جزيئات الغاز تساوي  $3/2 RT$  وتتناسب درجة الحرارة تناسب طردي مع معدل الطاقة الحركية للجزيئات.

\*\* يمكن ملاحظة الانحراف عن السلوك المثالي باستخدام المعادلة العامة للغازات

$PV = nRT$  بثبوت درجة الحرارة ولمول واحد

$PV = \text{Constant}$

أي أن حاصل ضرب (P.V) لغازات مختلفة بثبوت درجة الحرارة (عند درجة الصفر المئوي أو 273 كلفن) يساوي كمية ثابتة عند ضغط مختلف ولمول واحد ويتضح ذلك عند رسم علاقة بيانية بين قيم الضغط و (P.V) كما موضح في الشكل التالي



شكل 9 الانحراف عن السلوك المثالي لبعض الغازات

يلاحظ من الرسم ما يلي:

1- خط مستقيم يمثل سلوك الغازات المثالية (الخط المنقطع) والتي تكون قيمة (PV) كمية ثابتة عند ضغوط مختلفة وبثبوت درجة الحرارة.

2- يلاحظ حصول زيادة مستمرة في قيم (PV) مع زيادة ضغط الغاز وتحصل هذه الحالة في الغازات التي تكون جزيئاتها صغيرة مثل الهيدروجين والهيليوم.

3- يلاحظ حصول انخفاض في قيم (PV) مع زيادة الضغط في البداية ماراً بقيمة صغيرة ثم حدوث زيادة مستمرة مع زيادة الضغط هذه الحالة في الغازات التي تمتلك جزيئات كبيرة مثل  $CO_2$  و  $O_2$  و  $CH_4$  و  $N_2$ .

لتوضيح مقدار انحراف الغازات عن السلوك المثالي يستخدم معامل يدعى معامل الانضغاطية.

## \*\*معامل الانضغاطية

معامل يمثل النسبة بين PV و RT ويرمز له بالرمز Z وقيمه تساوي 1 في الغازات المثالية ولا تساوي 1 في الغازات الحقيقية ويمكن اظهار انحراف الغازات عن السلوك المثالي من معرفة معامل الانضغاطية والذي يمثل بالمعادلة التالية:

$$\therefore PV = nRT$$

$$Z = PV / nRT$$

$$n = 1$$

$$\therefore PV = RT$$

$$Z = PV / RT$$

$$Z = 1$$

أن الغرض من حساب معامل الانضغاطية هو لمعرفة حيود الغازات عن السلوك المثالي.

تظهر جميع الغازات السلوك المثالي عند الضغوط الواطئة جدا وتكون قيمة معامل الانضغاطية لها تقريبا مساوية الى واحد ( $Z = 1$ ). بمعنى اخر ان قوى التجاذب والتنافر تساوي صفر عندما

يكون معامل الانضغاطية مساويا الى 1 ( حالة الغاز المثالي كما موضح في الشكل السابق ) وعند الضغوط العالية جدا فإن جميع الغازات تكون لها  $Z > 1$  والحجوم المولية للغازات

الحقيقية تكون أكبر من من الحجم المولية للغازات المثالية وبالنتيجة فإن قوى التنافر بين جزيئات الغاز تكون هي السائدة.

عند الضغوط المتوسطة تكون لمعظم الغازات قيمة  $Z < 1$  وهذا يشير الى أن قوى التجاذب تكون هي السائدة بين جزيئات الغاز، حيث تعمل قوى التجاذب على تقليل الحجم المولية للغازات الحقيقية نسبة إلى الحجم المولية للغازات المثالية ومن الشكل السابق يمكن ملاحظة أن زيادة الضغط لبعض الغازات يجعل قيمة  $Z$  أقل من واحد بمعنى أن  $nRT > pV$  مثال ذلك غاز  $CO_2$  و  $CH_4$  وهذا يدل على أن هذه الغازات قابلة للانضغاط أكثر من الغاز المثالي. وعند زيادة الضغط بشكل أكثر نلاحظ أن جميع الغازات تكون قيم  $Z$  لها أكبر من واحد أي  $nRT < pV$ .

**ملاحظة:...** أن الغازات الحقيقية يمكن أن تسلك السلوك المثالي عندما تكون درجة حرارتها عالية وضغطها واطئ. (اشير لها في المحاضرات السابقة).

س/// احسب معامل الانضغاطية لغاز اذا كان واحد مول منه يشغل 0.4 لتر عند 300 كلفن و 40 جو. ناقش النتائج

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

$$Z = \frac{40 \text{ atm} \times 0.4 \text{ L}}{1 \text{ mol} \times 0.0821 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 300 \text{ K}}$$

$$Z = 0.65$$

بما أن معامل الانضغاطية للغاز أقل من واحد لذلك فهو أكثر انضغاطية من الغاز المثالي عند نفس الضغط ودرجة الحرارة.

### قانون دالتون للضغوط الجزئية :

ينص القانون على الاتي: عند ثبوت درجة الحرارة يكون الضغط الكلي الذي يسلطه خليط من الغازات في حجم معين يساوي مجموع الضغوط الجزئية التي يسلطها كل غاز اذا شغل وحده نفس الحجم.

$$P_T = P_1 + P_2 + \dots = \sum_i P_i$$

حيث  $P_1$  و  $P_2$  تمثل الضغوط الجزئية المنفردة للمكونات 1 و 2

بافتراض وجود نظام مكون من الغازين 1 و 2 عند حجم  $V$  و درجة حرارة  $T$  وكانت الضغوط الجزئية للغازين  $P_1$  و  $P_2$  على التوالي وعند تطبيق المعادلة العامة للغازات نحصل على:

$$P_1 V = n_1 RT$$

$$\therefore P_1 = n_1 RT / V$$

$$P_2 V = n_2 RT$$

$$\therefore P_2 = n_2 RT / V$$

حيث  $n_1$  و  $n_2$  تمثل عدد مولات الغازين الموجودين في النظام وبتطبيق قانون دالتون نحصل على:

$$P_T = P_1 + P_2$$

$$= n_1 RT / V + n_2 RT / V$$

$$= (n_1 + n_2) RT / V \quad \text{معادلة حساب الضغط الكلي}$$

$$P_1 = \frac{n_1}{(n_1 + n_2)} P_T = X_1 P_T \text{ -----1}$$

$$P_2 = \frac{n_2}{(n_1 + n_2)} P_T = X_2 P_T \text{ -----2}$$

حيث  $X_1$  و  $X_2$  تمثل الكسور المولية للغازين 1 و 2 .

**ملاحظة:** تمثل الكسور المولية نسبة عدد المولات وهي خالية من الوحدات ومجموع الكسور المولية في مزيج يجب أن يساوي واحد.

س/ تم جمع الاوكسجين الناتج من عملية التمثيل الضوئي وكان حجم الغاز المجموع عند 22 سيليزية وضغط 758 ملم زئبق يبلغ 186 مليلتر. احسب كتلة الاوكسجين الناتج اذا علمت أن ضغط بخار الماء عند 22 سيليزية يبلغ 19.8 ملم زئبق.

///الجواب

$$P_T = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

$$P_{O_2} = P_T - P_{H_2O}$$

$$= 758 - 19.8 = 738.2 \text{ mmHg}$$

تحويل وحدات الضغط الى atm لتلائم مع وحدات الضغط في ثابت الغازات العام

$$PV = nRT \rightarrow PV = m/M.wt \cdot RT$$

$$m = \frac{PV * M.wt}{RT}$$

$$= (0.971 \text{ atm}) * (0.186 \text{ L}) * (32 \text{ g/mol}^{-1}) / (0.082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) * (295 \text{ K})$$

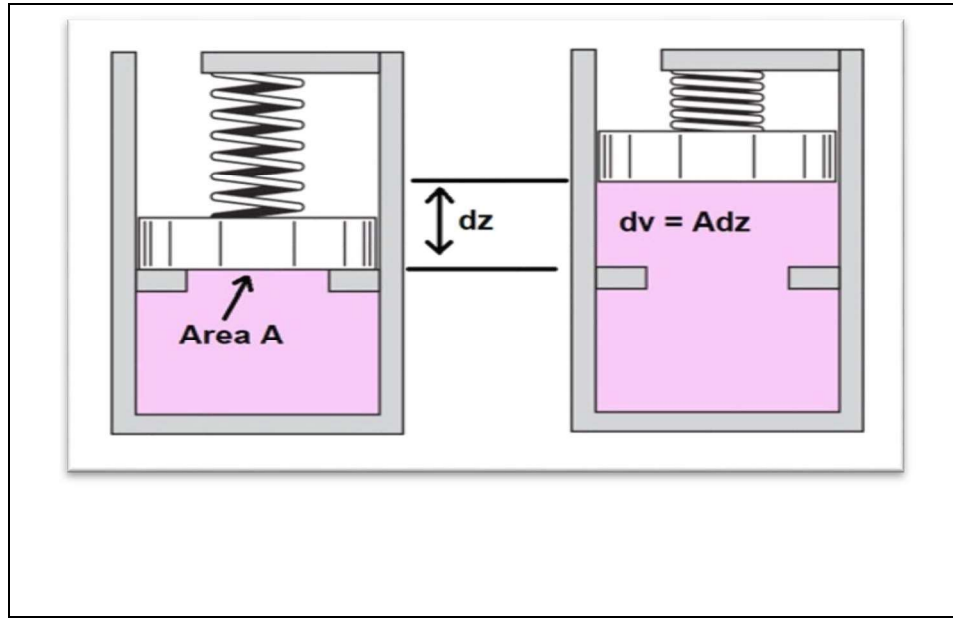
$$= 0.239 \text{ gram}$$

**أنواع الطاقة:** يصاحب جميع التغيرات الفيزيائية والكيميائية تغيرات في الطاقة ويهتم موضوع الديناميك الحراري بهذه التغيرات وتكون الطاقة أما كهربائية أو كيميائية أو حرارية أو ميكانيكية وتسمى **بالشغل**.  
**Work**

**الشغل Work** : يمثل الشغل في الديناميك الحراري مقدار الطاقة التي يتبادلها النظام مع المحيط الخارجي بالنسبة للديناميك الحراري .

**أنواع الشغل:**

**1- الشغل الميكانيكي** : اذا فرضنا وجود غاز في أسطوانة مغلقة بواسطة مكبس قابل للحركة ومساحة مقطعه A على افتراض أن المكبس عديم الاحتكاك وليس له كتلة (كتلته صغيرة جدا يمكن اهمالها). لكي نثبت أن الشغل الحاصل نتيجة التمدد أو الانضغاط هو من نوع الشغل الميكانيكي نأخذ تعريف الضغط الذي ينص على أنه مقدار القوة المسلطة على وحدة المساحة.



$$Z_2 - Z_1 = dz$$

$$P = F/A$$

A: Force    P: Pressure

$$F = P * A \text{ -----1}$$

الشغل (W) = القوة \* الازاحة (dz)

(dz) : الازاحة التي قطعها الغاز لانجاز شغل (الارتفاع).

$$w = \int_{Z_1}^{Z_2} F \cdot dZ \text{ -----2}$$

بتعويض معادلة 1 في معادلة 2 نحصل على

$$w = \int_{Z_1}^{Z_2} P_{ext} * A * dZ \text{ -----3}$$

$P_{ext.}$  = الضغط الخارجي

حجم الأسطوانة = مساحة المقطع \* الارتفاع

$$\Delta V = A \cdot dZ \text{ -----4}$$

وهناك احتمالان لحركة المكبس



أ/ الاحتمال الأول: اذا كانت حركة المكبس الى الأعلى أي عكس اتجاه القوة المسلطة على الغاز (الضغط الجوي) فإن المعادلة ستكون مسبوقه بأشارة سالبة

$$\Delta V = -A \cdot dZ \text{ -----4}$$

بتعويض معادلة 4 في معادلة 3 نحصل على

$$w = \int_{Z1}^{Z2} -P_{ext} * \Delta V$$

$$w = - P_{ext} \cdot (V2 - V1)$$

\* اذا كانت  $V2 < V1$  أي حالة الانضغاط فإن إشارة الشغل  $w$  ستكون موجبة حيث ان المحيط الخارجي انجز شغلا على النظام (الانضغاط) واكتسب النظام طاقة.

● اذا كانت  $V1 < V2$  أي حالة التمدد فإن إشارة الشغل  $w$  ستكون سالبة حيث ان النظام خسر طاقة لإنجاز الشغل(التمدد).

ب/ الاحتمال الثاني: اذا كانت حركة المكبس الى الاسفل أي باتجاه القوة المسلطة على الغاز (الضغط الخارجي) فإن المعادلة ستكون مسبوقه بأشارة موجبة

$$\Delta V = A \cdot dZ \text{ -----4}$$

بتعويض معادلة 4 في معادلة 3 نحصل على

$$w = \int_{Z1}^{Z2} P_{ext} * \Delta V$$

$$w = P_{ext} \cdot (V2 - V1)$$

● اذا كانت  $V2 < V1$  أي حالة الانضغاط فإن إشارة الشغل  $w$  ستكون سالبة.

● اذا كانت  $V1 < V2$  أي حالة التمدد فإن إشارة الشغل  $w$  ستكون موجبة.

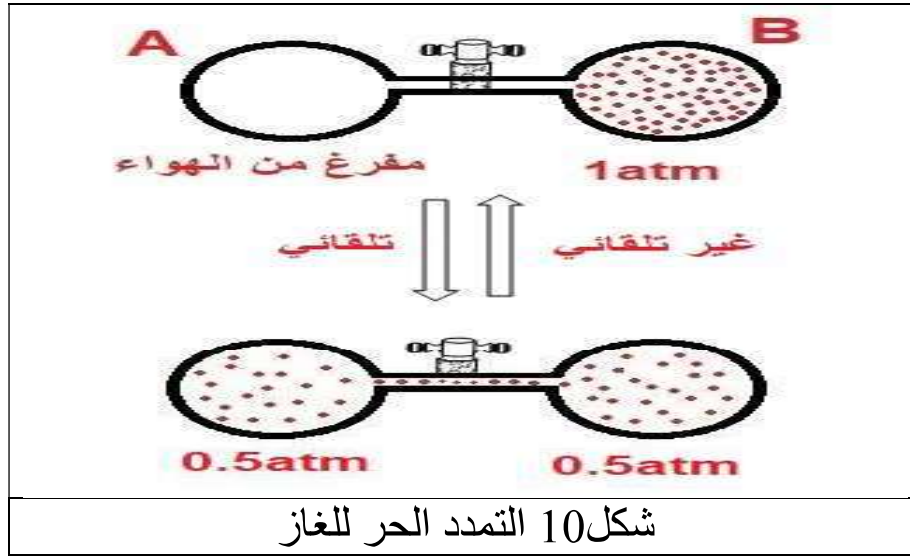
2- الشغل المنجز تحت حجم ثابت :

$$w = -PdV = -P(V2-V1)$$

بما أن الحجم ثابت فان  $V_1 = V_2$  وبالتالي فان  $dV = 0$  = صفر

$$\therefore w = -P * 0 = 0$$

**3- شغل التمدد الحر :** اذا اخذنا وعائين يفصل بينهما صمام ويحتوي أحد الوعائين على غاز والأخر مفرغ من الهواء وعند فتح الصمام سوف ينتشر الغاز ويشغل الوعائين وبما أن الوعاء الثاني مفرغ من الهواء فأن الضغط داخل الوعاء يساوي صفر أي أن الغاز ينتشر الى الوعاء الثاني دون أية مقاومة أي لم يبذل أي شغل للانتشار وتكون قيمة  $w$  تساوي صفر.



$$w = -PdV = -P(V_2 - V_1)$$

$$w = -0 * dV = 0$$