

معادلة الغاز المثالي:

معادلة الحالة الحرارية لغاز مثالي وهي تصف غازاً مثاليًا وسلوكه عند تغيير درجة الحرارة مثلاً. وقد شكلت تلك المعادلة كنتيجة لنتائج تجارب عديدة، ثم استطاع لودفيغ بولتزمان عن طريق حساب الاحتمالات (ترموديناميكا إحصائية) تفسير سلوك الغاز على أساس بنية جسيمات الغاز.

تصف معادلة الغاز العامة دوال حالة غاز مثالي وعلاقاته تلك الدوال بعضها بعضها من: درجة الحرارة ، والضغط وحجم الغاز ، وهي:

$$PV=nRT$$

حيث:

R ثابت الغازات العام ، كما أن:

الضغط p

الحجم المولى V

درجة الحرارة بال Kelvin T

ثابت الغازات العام R

عدد المولات أو أجزاء المول n

بواسطة المعادلة العامة للغازات بالإضافة إلى قوانين الديناميكا الحرارية يمكننا وصف عمليات الحركة الحرارية للغازات المثالية بطريقة الرياضيات.

*ويمكن اشتقاقها من خلال القوانين بويل وشارل وجاي لوساك وأوفوكادرو

$$\text{Boyle's Law} \quad V \propto \frac{1}{P}$$

$$\text{Charle's Law} \quad V \propto T$$

$$\text{Avogadro's Law} \quad V \propto n$$

$$\text{I. E} \quad V \propto \frac{n * T}{P}$$

$$V = R * \frac{n * T}{P}$$

$$V * P = R * n * T$$

حساب ثابت الغاز المثالي (R) بوحدات مختلفة لاسيما أنه يمثل حاصل ضرب وحدات الضغط والحجم مقسوماً على حاصل ضرب وحدات عدد المولات ودرجة الحرارة المطلقة

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

أن حاصل ضرب وحدة الضغط والحجم تكافىء وحدة الطاقة كما هو مبين أدناه:

$$\text{الضغط} = \text{وحدة القوة} \times (\text{وحدة المساحة})^1$$

$$\text{وحدة المساحة} = (\text{وحدة الطول})^2$$

$$\text{وحدة الحجم} = (\text{وحدة الطول})^3$$

$$\text{وحدة القوة} \times (\text{وحدة الطول})^2 \times (\text{وحدة الطول})^3$$

$$\text{وحدة عدد المولات} \times \text{وحدة درجة الحرارة المطلقة} = R$$

$$\frac{\text{وحدة القوة} \times \text{وحدة الطول}}{\text{وحدة عدد المولات} \times \text{وحدة درجة الحرارة المطلقة}} =$$

وبما أن:
 وحدة الطاقة = وحدة القوة × وحدة الطول،
 لذلك فإن:

$$\frac{\text{وحدة الطاقة}}{\text{وحدة عدد المولات} \times \text{وحدة درجة الحرارة المطلقة}} = R$$

أي ان وحدات R تكون : $R = \frac{\text{وحدة الطاقة كلفن}^{-1} \text{ مول}^{-1}}{\text{وحدة لتر - ضغط جو}}$
 كيفية حساب وحدات الثابت العام للغازات
 1- وحدة لتر - ضغط جو:- إذا شغل مول واحد من الغاز المثالي حجماً مقداره (22.414) لتر
 بضغط جو واحد ودرجة حرارة (273.15) كلفن تكون قيمة R كما يأتي:

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \times 22.414}{1 \times 273.15} = 0.082054 \text{ لتر - ضغط جو كلفن}^{-1} \text{ مول}^{-1}$$

2- وحدة الارك - يجب أن يعبر هنا عن وحدة الضغط بالسنتيمتر - غرام - ثانية وحدة (Cgs)
 أي دين سـ² وعن وحدة الحجم سـ³ وبما أن ضغط جو واحد = 76.0 سـ زئبق وكثافة
 الزئبق = 13.595 غ / سـ³ بدرجة الصفر المئوي: لذا فإن:
 الضغط = 980 * كث زئبق * ارتفاع عمود الزئبق
 ضغط جو = $980 \times 76 \times 13.595 \text{ دين سـ}^{-2} = 1.0132 \times 10^6 \text{ دين سـ}^{-2}$
 يمثل 980.66 سـ ثانية⁻¹ وهو التعجيل الأرضي
 حجم مول واحد من الغاز المثالي يساوي 22414 ملتر بالظروف القياسية وإن (1.0) ملتر
 يساوي بالحقيقة 1.00027 سـ³ أي الحجم = 22414.6 سـ³ عندئذ تصبح قيمة (R) بوحدة ارك
 كلفن⁻¹ مول⁻¹ كما يأتي:

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1.0132 \times 10^6 \times 22414.6}{1 \times 273.15}$$

$$\text{ارك كلفن}^{-1} \text{ مول}^{-1} = 8.314 \times 10^7$$

3- وحدة السعرة الحرارية: يمكن استخراج قيمة (R) بوحدة سعرة حرارية درجة⁻¹ مول⁻¹
 بصورة مباشرة وذلك باستخدام عامل التحويل الآتي:

$$1 \text{ سعرة حرارية} = 4.184 \times 10^7 \text{ أرك}$$

$$R = \frac{8.314 \times 10^7}{4.184 \times 10^7} = 1.987$$

سرعة حرارية كلفن⁻¹ مول⁻¹

4- وحدة الجول والكيلوجول:- لقد استخدم نظام جديد في التعبير عن الوحدات الفيزياوية بعد عام 1910م وسمى هذا النظام بالنظام العالمي (SI) International system (SI) واعتمد هذا النظام باستخدام وحدة الجول ومضاعفتها للتعبير عن وحدة الطاقة بدلاً من الوحدات القديمة التي ذكرت توا. ويمكن استخراج قيمة (R) بوحدة الجول كلفن⁻¹ مول⁻¹ بصورة مباشرة وذلك باستخدام عامل التحويل الآتي:

$$\begin{aligned} \text{سرعة حرارية} &= 4.184 \text{ جول} \\ R &= 4.184 \times 1.987 = 8.314 \text{ مول}^{-1} \text{ كلفن}^{-1} \end{aligned}$$

علمًا بأن 1 جول = 10³ كيلو جول إذ تصبح وحدة (R) بالكيلو جول كلفن⁻¹ مول⁻¹ متساوية إلى (0.008314).

تطبيقات دالة الحالة للغاز المثالي
من المعروف أن الكثافة هي حاصل قسمة الكتلة على الحجم

$$\rho = m/V$$

$$\text{For gas: } P V = n R T$$

$$n = m/M$$

$$P V = R T m/M$$

$$P M = \rho R T$$

$$\rho = P M / (R T)$$

مثال: احسب كثافة رابع كلوريد الكربون الغازى عند 0,952 بار و 125 م°C
الحل:

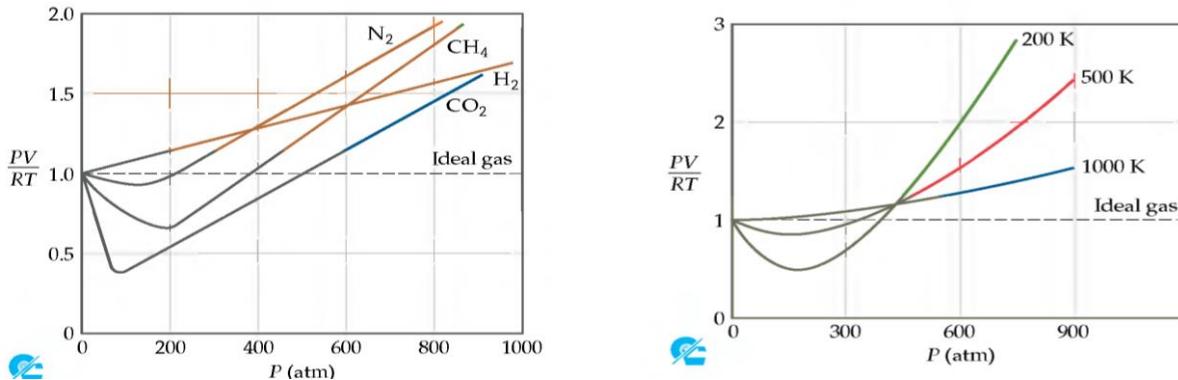
$$\begin{aligned} \rho &= PM/RT \\ &= 95.2 \text{ kPa} \times 154 \text{ g/mol} / (8.314 \text{ kPa.L/mol.K} \times 398\text{K}) \\ &= 4.42 \text{ g/L} \end{aligned}$$

حيود الغازات عن الغاز المثالي:

حسب فرضيات النظرية الحركية تم اهمال حجم الجزيئات بالمقارنة مع حجم الغاز الكلي، و عدم تجاذب الجزيئات مع بعضها البعض وإذا كانت جزيئات الغاز لا تجذب بعضها البعض فإن تس晁يل الغازات يصبح مستحيلًا ، ولكن في الحقيقة يمكن لأي غاز أن يتحول إلى سائل باستخدام درجات الحرارة الواطئة والضغط العالي. لاحظ الفيزيائي الألماني جوهانز وايدرك فان در فالز (1837-1923م) ضرورة إدخال متغيرين على معادلة الغاز المثالي لكي نستطيع أن نفسر حالة تس晁يل الغازات (لكي يصبح الغاز حقيقياً).

لقد ذكرنا سابقاً بأن قيمة $\frac{PV}{RT}$ تساوي واحداً للغاز المثالي وكما موضحة بالشكل أدناه وأفضل طريقة لتتبع هذه الحiod رسم العلاقة بين PV/nRT والتي تسمى بمعامل الإنضغاط (

Z Compressibility Factor يرمز له Z و هو مترافق مع قيمة الضغط المختلطة P حيث أن قيمة Z تساوي الواحد في حالة الغاز المثالي تحت جميع الضغوط و درجات الحرارة ، أما بالنسبة للغازات الحقيقة فإنها تحيد عن الواحد زيادة أو نقصاً.



من الشكل يتبيّن لنا أن حيود الغازات الحقيقة يزداد عند زيادة الضغط و انخفاض درجة الحرارة

معادلة فاندر فالز Vander Walls

ان المعادلة العامة للغازات تطبق على حالة الغاز المثالي والتي تأخذ الشكل

$$PV = nRT$$

في حين الغاز الحقيقي لا تتطبق عليه شروط الغاز المثالي فهو يحيد عنها بعاملين جعلت من المعادلة اعلاه غير صحيحة وتحتاج الى التعديل وهناك اثنان كالاتي :

1- الحيود الناتج عن إهمال حجم الجزيئات

الحجم المقاس V_{meas} في $PV = nRT$ يمثل حاصل جمع حجم الجزيئات (nb) وهو الحجم المستبعد في قانون الغاز المثالي مضافاً إليه حجم الحيز الفارغ والخاري من الجزيئات والذي يسمى الحجم المثالي (V_{ideal}) :

$$V_{\text{meas.}} = V_{\text{ideal}} + nb$$

حيث (b) الحجم الذاتي لمول واحد من الجزيئات تعتمد قيمتها على طبيعة الغاز وهي ثابتة للغاز الواحد وتقدر من واقع النتائج التجريبية العملية و n عدد مولات الغاز، ويمكن وضع العلاقة أعلاه بالشكل التالي :

$$V_{\text{ideal}} = V_{\text{meas}} - nb$$

2- الحيود بسبب إهمال قوى التجاذب بين الجزيئات.

الضغط المثالي P_{ideal} هو الضغط الناتج فيما لم يحدث تجاذب بين الجزيئات ، P_{meas} الضغط الملاحظ أو المقاس في وجود تجاذب بين الجزيئات وهو أقل من الضغط المثالي المتوقع بمقدار ΔP

$$P_{\text{ideal}} - P_{\text{meas}} = \Delta P$$

$$P_{\text{ideal}} = P_{\text{meas}} + \Delta P$$

ويتناسب مقدار النقص في الضغط ΔP مع عدد الاصطدامات ومع قوة الاصطدام وكلاهما

يتناوب مع التركيز $\frac{n}{V}$ ويحتاج الاصطدام الواحد جزيئتين اي $(\frac{n}{V})^2$

حيث a ثابت التناسب يعتمد على قوى التجاذب وهو ثابت للغاز الواحد وتقاس قيمته عمليا.

وبجمع هذه المصطلحات نحصل على معادلة فاندرفال

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

$$(P_{\text{meas}} + a \frac{n^2}{V^2})(V_{\text{meas.}} - bn) = nRT$$

a ، ثابت فاندرفالز وهو ما يعتمدان على نوع الغاز والوحدات المستخدمة لقياس الحجم والضغط

إسالة الغازات

الشروط: تطبيق ضغوط عالية و خفض درجة الحرارة. و العامل الحاسم في هذه العملية هو خفض درجة الحرارة .

والدرجة الحرجة لإسالة الغاز هي الدرجة التي يتم عندها إسالة الغاز والتي لا يمكن عند درجات حرارة أعلى منها إسالة الغاز حتى لو استخدمت ضغوط عالية والضغط الحرج هو الضغط المقاس عند الدرجة الحرجة لإسالة الغاز وهو أقل ضغط يلزم لإسالة الغاز عند درجة حرارته الحرجة .

مثال 1 : 1 مول من غاز الاوكسجين تشغّل حجما قدره (L) وبفرض ثبوت درجة الحرارة عند 298.15 كلفن ، فما هو ضغط الغاز

أ- على فرض انه غاز مثالي

ب- على انه غاز فاندرفال (استعن بالجدول) لمعرفة الثوابت a و b

ج- لنفس المعطيات ابدل النتروجين بالأوكسجين

مثال 2: احسب الضغط بنفس المعلومات اعلاه لغاز الهيدروجين

الجدول يوضح قيم معاملات فاندرفال a و b

Gas	$a \text{ (L}^2\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-2})$	$b (10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1})$
ammonia	4.225	3.707
argon	1.363	3.219
benzene	18.24	11.54
carbon dioxide	3.640	4.267
chlorine	6.579	5.622
ethane	5.562	6.380
hydrogen	0.2476	2.661
hydrogen sulfide	4.490	4.287
oxygen	1.378	3.183
water	5.536	3.049

امثلة الفصل الاول

مثال 1-1 : 750 مل من غاز النتروجين عند درجة حرارة 75 م° وتحت ضغط 810 تور . احسب حجم الغاز عند الظروف القياسية (STP).

$$V_1 = 750 \text{ mL} \quad V_2 = ?$$

$$T_1 = 348.15 \text{ K} \quad T_2 = 273.15 \text{ K}$$

$$P_1 = 810 \text{ torr} \quad P_2 = 760 \text{ torr}$$

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

$$= \frac{(810 \text{ torr})(750 \text{ mL})(273.15 \text{ K})}{(760 \text{ torr})(348.15 \text{ K})}$$

$$= 627 \text{ mL}$$

مثال 1-2 : كمية من غاز الميثان تشغّل حجماً قدره 260 مل ، عند 305 كلفن تحت ضغط 0.5 جو. احسب درجة الحرارة التي يكون عندها الغاز عندما يكون حجمه 500 مل وتحت ضغط 1200 تور.

$$V_1 = 260 \text{ mL}$$

$$V_2 = 500 \text{ mL}$$

$$P_1 = 0.500 \text{ atm}$$

$$P_2 = 1200 \text{ torr}$$

$$= 380 \text{ torr}$$

$$T_1 = 305 \text{ K}$$

$$T_2 = ?$$

$$T_2 = \frac{T_1 P_2 V_2}{P_1 V_1} = \frac{(305 \text{ K})(1200 \text{ torr})(500 \text{ mL})}{(380 \text{ torr})(260 \text{ mL})}$$

$$= 1852 \text{ K} \approx 1580^\circ\text{C}$$

مثال 1-3 : احسب الضغط الذي يسلطه 25 لتر من غاز الايثان عند 25°C.

$$n = 1.67 \text{ mol}, \quad T = 298.15 \text{ K}$$

$$P = \frac{n R T}{V}$$

$$P = \frac{(1.67 \text{ mol}) \left(0.0821 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}} \right) (298.15 \text{ K})}{25.0 \text{ L}}$$

مثال 1-4 : منطاد يحتوي على 1.2×10^7 لتر من الهيليوم عند ضغط 737 ملم زئبق عند 25°C. احسب كتلة الغاز.

$$P = 1.63 \text{ atm}$$

$$737 \text{ mm Hg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} = 0.970 \text{ atm}$$

$$P V = n R T$$

$$P V = \frac{m}{M} R T$$

$$m = \frac{PVM}{RT} = \frac{0.970 \text{ atm} \times 1.2 \times 107 \text{ L} \times 4.00 \text{ g/mol}}{0.0821 \text{ atm L/K mol} \times 298 \text{ K}}$$

$$m = 1.9 \times 10^6 \text{ g}$$

مثال 5-1 : كتلة معينة من غاز تشغل حجماً قدره 180 مل عند ضغط 0.8 جو . احسب الحجم عندما يتغير الضغط الى 0.6 جو بثبوت درجة الحرارة. كم يصبح حجم ضعف الكتلة عند ضغط 0.6 جو عند نفس الدرجة الحرارية؟.

$$\begin{aligned} P_1 V_1 &= P_2 V_2 \\ 0.8 \times 180 &= 0.6 \times V_2 \\ V_2 &= 240 \text{ mL} \end{aligned}$$

حجم الغاز يتتناسب طردياً مع كمية الغاز عند ثبوت درجة الحرارة والضغط ، وعليه فان حجم ضعف الكمية من الغاز ستتساوي :

$$240 \times 2 = 480 \text{ mL}$$

مثال 6-1 : حجم غاز عند درجة حرارة 15 م° وضغط 1 جو يساوي 2 مل. ما هو الحجم الذي يحتله هذا الغاز عند درجة حرارة 38 م° وتحت ضغط 1 جو.

$$\begin{aligned} \frac{P_1 V_1}{T_1} &= \frac{P_2 V_2}{T_2} \\ P_2 &= 1 \text{ atm} & P_1 &= 2 \text{ atm} \\ V_2 &=? & V_1 &= 2 \text{ mL} \\ T_2 &= 38.15^\circ\text{C} = 311.15 \text{ K} & T_1 &= 15.15^\circ\text{C} = 288.15 \text{ K} \\ V_2 &= \frac{P_1 V_1 T_2}{T_1 P_2} = \frac{(2 \text{ atm})(2 \text{ mL})(311 \text{ K})}{(288 \text{ K})(1 \text{ atm})} = 4.32 \text{ mL} \end{aligned}$$

مثال 7-1: اذا علمت ان كثافة غاز معين عند درجة حرارة 22.3 م° وتحت ضغط 70.5 تور تساوي 0.301 غم لتر⁻¹ . احسب الوزن الجزيئي للغاز.

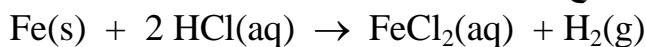
$$T = 22.3 + 273.15 = 295.4 \text{ K}$$

$$P = 70.5 \text{ torr} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}} = 0.0928 \text{ atm}$$

$$d = \frac{PM}{RT}, \quad M = \frac{dRT}{P}$$

$$M = \frac{0.391 \text{ g/L} \times 0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K} \times 295.4 \text{ K}}{0.0928 \text{ atm}} = 102 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

مثال 1-8 : يتفاعل الحديد مع حامض الهيدروكلوريك وفق المعادلة الآتية:



اذا تفاعل 2.2 غم من الحديد مع زيادة من حامض الهيدروكلوريك لينتاج غاز الهيدروجين حيث تم جمعه في وعاء حجمه 10 لتر عند 298 كلفن . احسب ضغط الغاز المتحرر.

$$2.2 \text{ g Fe} \times \frac{1 \text{ mol Fe}}{55.85 \text{ g Fe}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Fe}} = 0.039 \text{ mol H}_2$$

$$PV = nRT \quad P = \frac{nRT}{V}$$

$$P = \frac{0.039 \text{ mol} \times 0.0821 \text{ atm L/K mol} \times 298 \text{ K}}{10.0 \text{ L}} = 0.095 \text{ atm}$$

مثال 1-9 : تم جمع 5.25 لتر من الاركون فوق الماء عند 30 م وتحت ضغط 830 تور. احسب الكسر المولى لغاز الاركون وللماء اذا علمت ان الضغط البخاري للماء عند 30 م° يساوي 31.8 تور.

$$P_T = P_{Ar} + P_W \therefore P_{Ar} = P_T - P_W$$

$$P_{Ar} = (830.0 - 31.8) = 798.2 \text{ torr}$$

$$X_{Ar} = \frac{P_{Ar}}{P_T} = \frac{798.2 \text{ torr}}{830.0 \text{ torr}} = 0.9617$$

$$X_{Ar} + X_W = 1 \\ \therefore X_W = 1 - X_{Ar} = 1 - 0.9617 = 0.0383$$

مثال 10-1 : 10.73 غ من PCl_5 وضعت بدورق عند درجة حرارة قدرها 200 م°.

أ- احسب الضغط الابتدائي في الدورق قبل حصول التفاعل.

ب- يتفكك PCl_5 وفق المعادلة الآتية:



اذا تفككت نصف كمية PCl_5 عند ضغط 1.25 جو ، احسب الضغط الجزيئي لغاز الكلور.

$$a) 10.73 \text{ g } \text{PCl}_5 \times \frac{1 \text{ mol}}{208.5 \text{ g}} = 0.05146 \text{ mol } \text{PCl}_5$$

$$PV = nRT$$

$$T = 273 + 200 = 473$$

$$P(4.00) = (.05146)(.0821)(473)$$

$$P = 0.4996 \text{ atm}$$

b)	PCl_5	\rightarrow	PCl_3	+	Cl_2
	Start	.05146 mol	0 mol	0 mol	
	Change	-.02573 mol	+.02573 mol	+.02573 mol	
	Final	.02573 mol	.02573 mol	.02573 mol	

$$X_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{total}}} = \frac{P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{total}}}$$

$$\frac{P_{\text{Cl}_2}}{1.25 \text{ atm}} = \frac{.02573 \text{ mol}}{.07719 \text{ mol}}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = .4167 \text{ atm}$$