

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الخامس

حيود الغازات الحقيقية

عن قوانين الغاز المثالي

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الخامس

حيود الغازات الحقيقية عن قوانين الغاز المثالي

قوى التجاذب

Attractive Forces

في بعض الحالات، يكون من السهل أن ندرك السبب بالنسبة لقوى التجاذب بين الجزيئات. فمثلاً في الجزيئات القطبية، يجذب الطرف الموجب لأحد الجزيئات الطرف السالب لجزيء آخر. وليس من المستغرب حينئذ أن تحيد المواد القطبية بوضوح عن السلوك المثالي. إذ أن بخار الماء، كمثال موضح، يكون غير مثالي لدرجة أنه يتكثف حتى عند درجة حرارة الغرفة تحت ضغط طفيف. وهناك حقيقة تجريبية نراها في تحويل الغازات النبيلة (Xe, Kr, Ar, Ne, He) والغازات غير القطبية التي تحتوي جزيئاتها على ذرتين (Cl_2, O_2, N_2, H_2) الى سوائل، مما يدل على وجود قوى تجاذب بين الذرات المنفردة في المجموعة الأولى، أو بين الجزيئات غير القطبية في المجموعة الثانية. وليس من السهل الى هذا الحد، أن ندرك السبب بالنسبة لقوى التجاذب بين جزيئات غير قطبية.

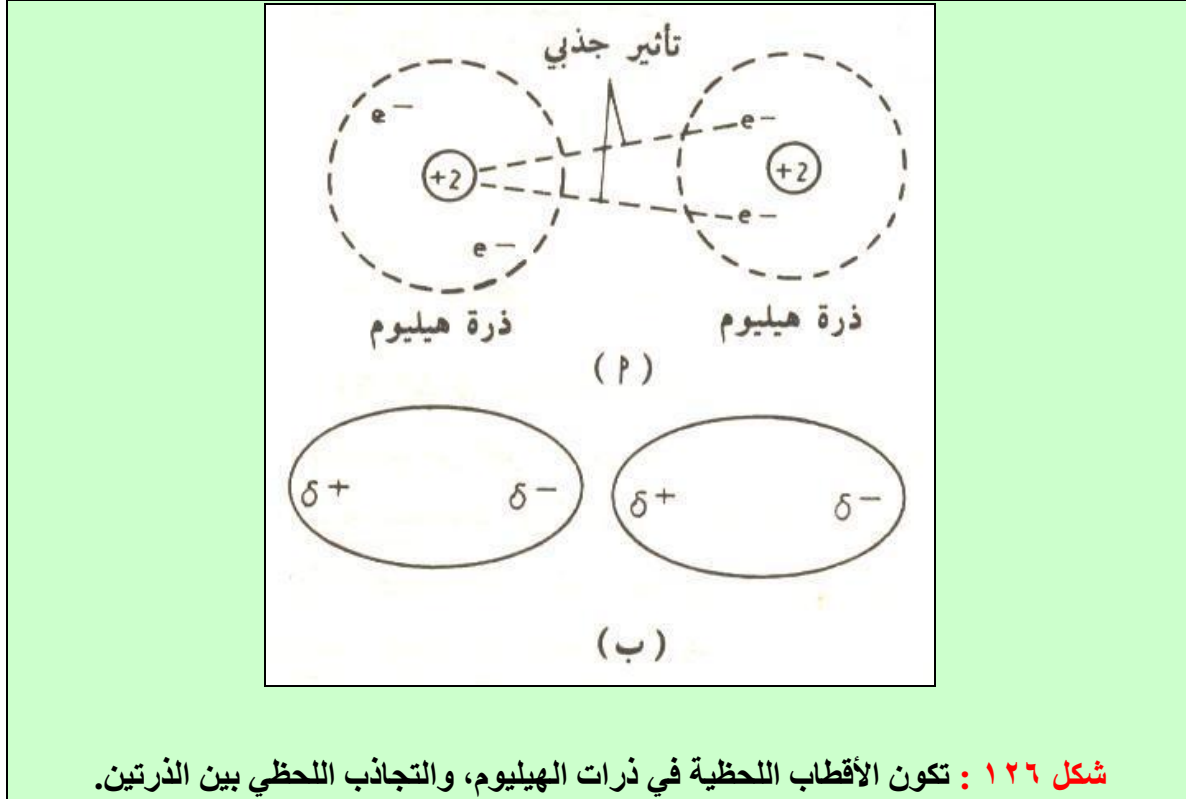
فما طبيعة تلك القوى؟

إن جواب ذلك يكمن في النظر في ما قد يطرأ على التوزيع الإلكتروني من تغير بسبب حركة الإلكترونات داخل الجزيء (أو الذرة)، وما بينها وبين غيرها في الجزيء نفسه أو في جزيئات مجاورة من تنافر متبادل. ونتيجة لذلك أن هناك قوى تجاذب ضعيفة يطلق عليها اسم قوى فان درفالز (عالم فيزيائي هولندي يدعى جوهانيس فان درفالز) أو قوى لندن، نسبة الى واحد من العالمين اللذين وصفاهما. وهي موجودة في جميع المواد. فقد تحدث نتيجة لحركة الإلكترونات الدائبة هذه إزاحة مؤقتة للكثافة الإلكترونية، مما يجعل الذرة أو الجزيء قطبياً للحظة قصيرة جداً. وهذا الكيان المستقطب قادر، مادام

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

موجوداً، على إحداث استقطاب بالتأثير في ذرة أو جزيء مجاور، فينشأ من ذلك وضع يسمح بتجاذبهما (شكل ١٢٦)



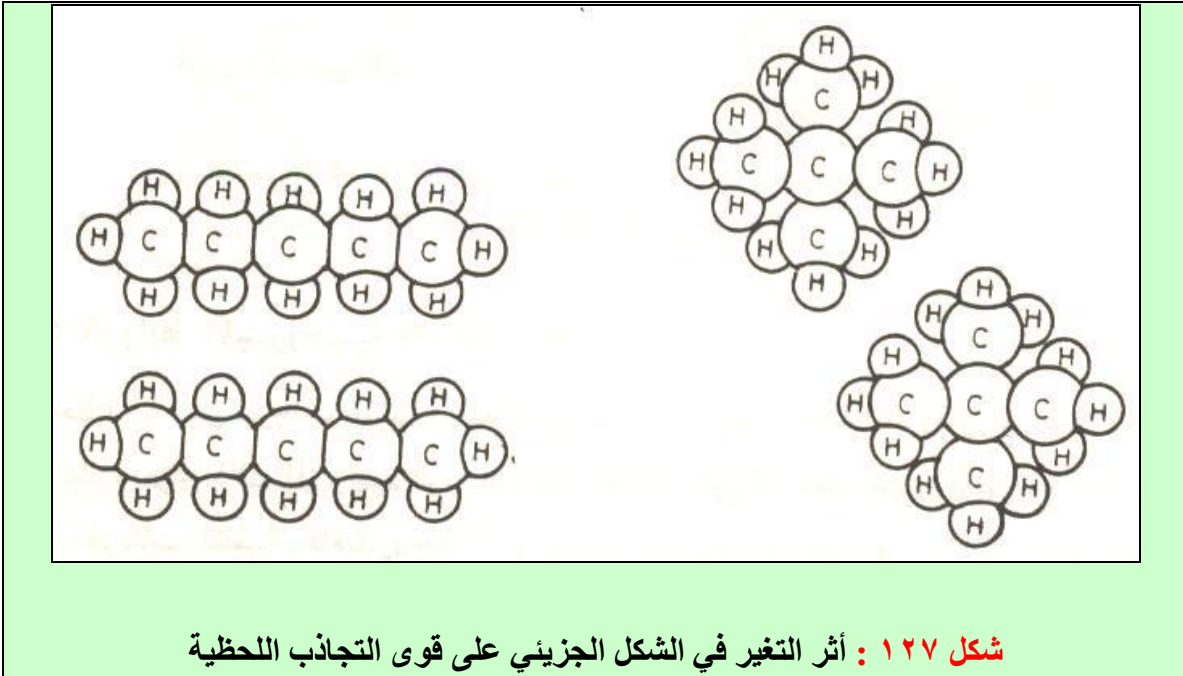
ولا ريب أن هذه القوى ضعيفة جداً، وهي لا توجد إلا إذا كانت الذرات أو الجزيئات قريبة جداً. وبشكل عام تزداد هذه القوى مقداراً إذا زاد حجم الجزيء، وإذا كانت الكتروناته أبعد عن التأثير الجاذب لمجموعة النوى فيه مما يفتح المجال للإستقطاب. وحيث أن الحجم يزداد بازدياد الوزن الجزيئي عادة، فإن قوى فان درفالز تزداد بزيادة الوزن الجزيئي، فدرجة غليان الكلور (71) أعلى كثيراً من درجة غليان النيتروجين (28) مع أن كلاً منهما غير قطبي.

ومثل هذا الارتباط مع الوزن الجزيئي والحجم الجزيئي يشاهد في حالة الهيدروكربونات. فالمتشكلان بنتان و ٢,٢- ثنائي ميثيل بروبان متساويان في الوزن الجزيئي وتمثلهما الصيغة (C₅H₁₂) إلا أن درجة غليان الأول (36 °C) ودرجة غليان الثاني (9.5 °C)

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

ويفسر ذلك على أساس الشكل الجزيئي، إذ أن مواقع الأفعال لمتبادلة بين جزيئات بنتان الخطي أكثر مما هي في جزيئات المتشكل الآخر المتفرع الذي يقارب الشكل الكروي (شكل ١٢٧) المتميز بمساحة سطحية أقل.

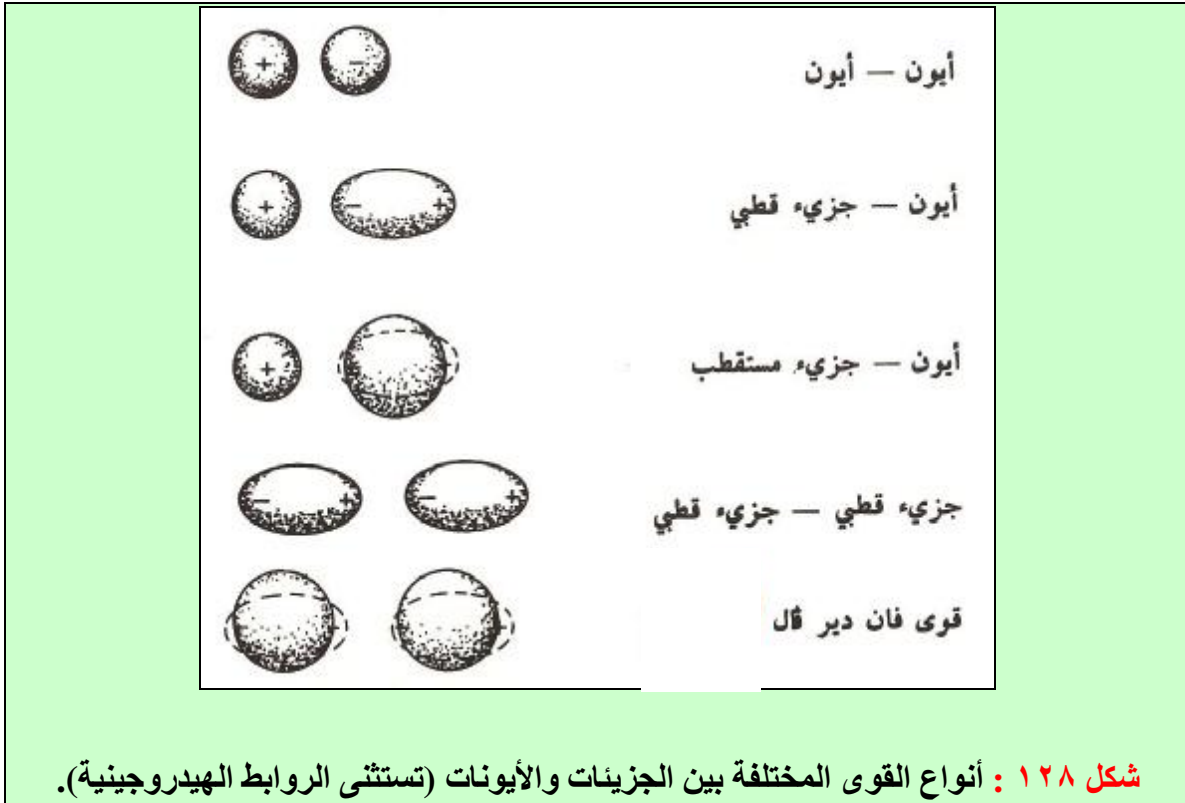


ومن الجدير بالذكر أن قوى التجاذب الناشئة على هذا النحو تسهم في الإرتباط بين جزيئات جميع المواد بما في ذلك تلك التي لجزيئاتها قطبية دائمة، لكنها في مثل هذه الحالة قد تكون أقل مما يحدث من تجاذب بسبب القطبية الدائمة.

والشكل (١٢٨) يلخص أنواع القوى بين الأيونات والجزيئات.

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

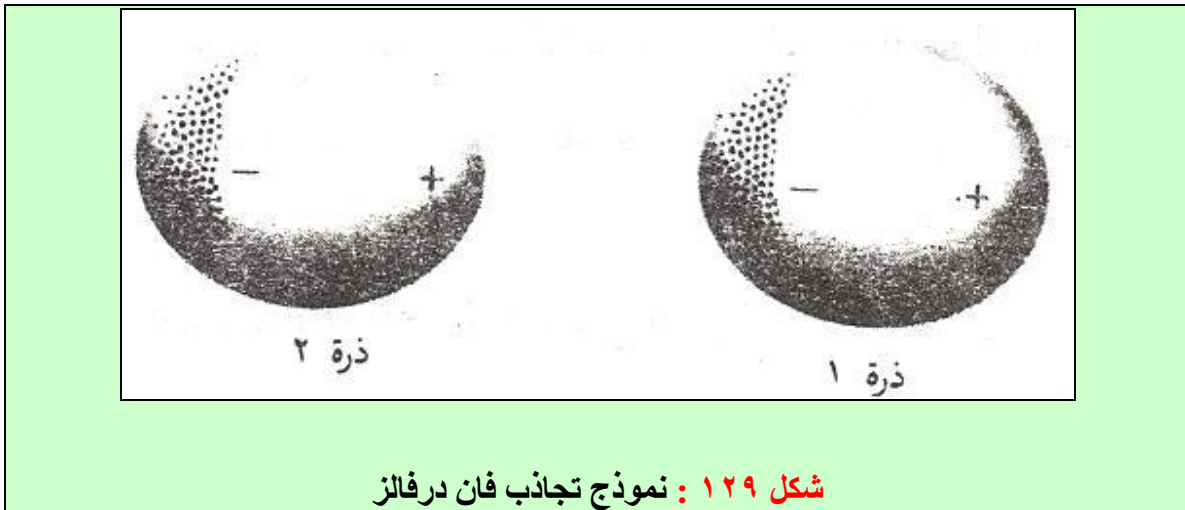
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي



شكل ١٢٨ : أنواع القوى المختلفة بين الجزيئات والأيونات (تستثنى الروابط الهيدروجينية).

وصف قوى فان ديرفالز :

نفرض أننا ندرس ذرتي نيون ملتصقتين للغاية ببعضهما كما في الشكل (١٢٩)



شكل ١٢٩ : نموذج تجاذب فان ديرفالز

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

ويمكننا أن نتصور أنه لحظياً قد أصبح التوزيع الإلكتروني في ذرة (١) غير متماثل، مصحوباً برجحان طفيف على أحد الجانبين. وبالنسبة لمايكرو ثانية فإن الذرة تكون في وضع يبدو فيه أحد طرفيها سالباً طفيفاً بالنسبة للطرف الآخر. أي أن الذرة تكون لحظياً مزدوجة القطب. ونتيجة لذلك فإن الذرة المجاورة تكون محرفة (distorted) ، لأن الطرف الموجب لذرة (١) يزيح الإلكترونات في ذرة (٢) . وكما هو موضح في الشكل (١٢٩)، فإنه يوجد مزدوج القطب في كل من الذرات المجاورة، مع تجاذب ناتج عن ذلك. وتستمر هذه الصورة فقط زمناً قصيراً للغاية، لأن الإلكترونات تكون في حركة. وعندما تتحرك الإلكترونات في ذرة (١) الى الجانب الآخر، فإن الإلكترونات في ذرة (٢) تتعقبها. وفي الحقيقة، فإنه يمكننا أن نعتبر أن قوى فان درفالز تنشأ بسبب حركة الإلكترون في جزيئات متاخمة، بحيث تنتج ثنائية قطبية متموجة، والتي تحدث تجاذباً لحظياً. ويكون التجاذب قوياً عندما تكون الجسيمات ملاصقة لبعضها، ولكنها تضعف بسرعة عندما تتحرك بعيداً عن بعضها البعض. وكلما كان هناك الكثرونات أكثر في جزيء، وكلما كانت هذه الإلكترونات أقل إحكاماً في الترابط، فإن قوى فان درفالز تصبح أقوى.

وتحت أي الظروف يمكن لقوى التجاذب أن تحدث التأثير الأكبر قوة؟ وكلما كانت الجزيئات أكثر تلاصقاً من بعضها، كلما كان التجاذب أعظم. ويعني ذلك أن قوى التجاذب تصبح أكثر أهمية، عندما يزداد الضغط، وتكون الجزيئات مزدحمة معاً. وتصبح قوى التجاذب أقل أهمية عندما تزداد درجة الحرارة، لأن ارتفاع درجة الحرارة، يحدث تأثيراً يصادق قوى التجاذب ويكون هذا التأثير منفراً نتيجة للحركة الجزيئية، التي تزداد في السرعة، كلما ازدادت درجة الحرارة. وينشأ التنفير لأن الجزيئات في الغاز تتحرك بطريقة عشوائية. وتحاول قوى التجاذب أن تسحب الجزيئات معاً، ولكن هذه الأخيرة تبعد الجزيئات عن بعضها نظراً لحركتها. وعندما تخفض درجة الحرارة، فإن الجزيئات تصبح بطيئة. إذ يكون لها قابلية أقل لكي تتغلب على قوى التجاذب. وبالرغم من أن قوى

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

التجاذب لم تتغير، إلا أن حركة الجزيئات تقل، وبذلك فإن قوى التجاذب تصبح أكثر أهمية نسبياً. وعند درجة حرارة منخفضة بشكل كافي، فإن قوى التجاذب، بصرف النظر عن مدى ضعفها، تسود وتسحب الجزيئات نحو بعضها لتكون سائل. ودرجة الحرارة التي عندها تندمج جزيئات الغاز لتكون سائل، تعرف بدرجة حرارة السيولة. وتكون السيولة أسهل عند ضغوط عالية، حيث تكون المسافات من الجزيئات أصغر، وبالتالي تكون القوى بين الجزيئية أكبر. وكلما كان ضغط الغاز أكبر، كلما كان من الأسهل إسالته، وكلما كانت الحاجة الى تبريده أقل لكي يبلغ السيولة. وبذلك فإن درجة حرارة السيولة تزداد بزيادة الضغط.

حيود الغازات الحقيقية عن السلوك المثالي

من قانون بويل :

$$P V = \text{constant}$$

ومن القانون العام للغازات فإن :

$$P V = nRT$$

وبالتالي فإنه عند أي ظرف فإن :

$$\frac{P V}{nRT} = 1$$

وهذا يعني أنه في حالة تغيير الضغط عند درجة حرارة ثابتة لنفس الكمية فإن الحجم يجب أن يتغير بحيث تبقى النسبة تساوي الوحدة.

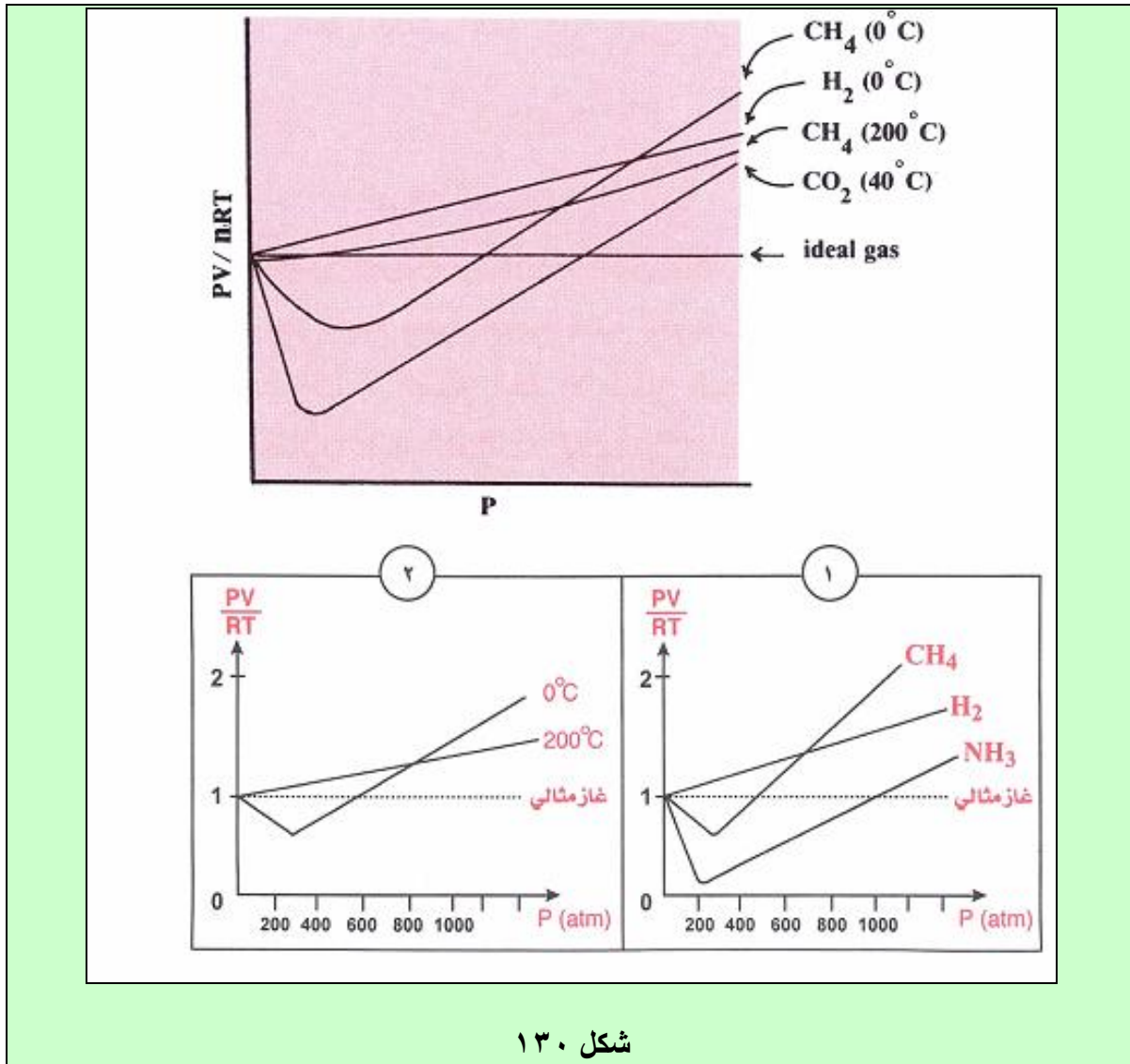
وبرسم العلاقة بين $\left(\frac{P V}{nRT}\right)$ و P فإن الغاز المثالي (المفترض نظرياً) يعطي خطاً ثابتاً

(الوحدة) بينما الغازات الحقيقية تحيد عن هذا الخط كما يتضح من الأشكال (١٣٠) –

(١٣٥)

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي



شكل ١٣٠

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

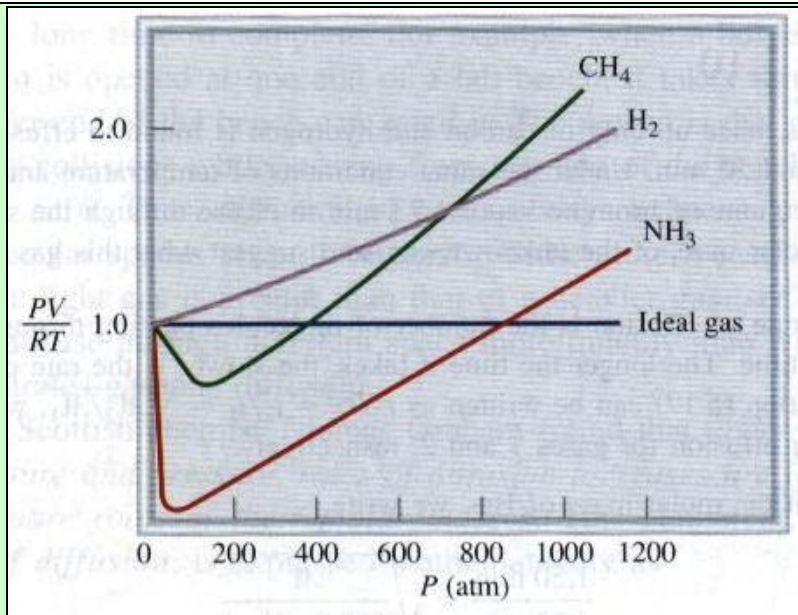


Fig. 131 : Plot of PV/RT versus P of 1 mole of a gas at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. For 1 mole of an ideal gas, PV/RT is equal to 1, no matter what the pressure of the gas is. For real gases, we observe various deviations from ideality at high pressures. At very low pressures, all gases exhibit ideal behaviour; that is, their PV/RT values all converge to 1 as P approaches zero.

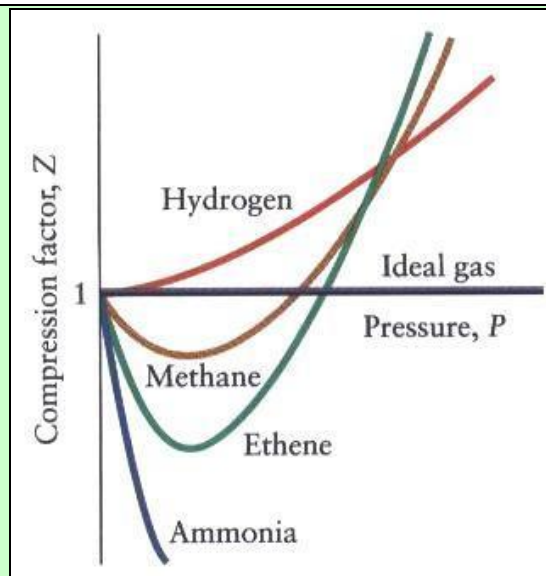


Fig. 132 : A plot of the compression factor $Z = PV/nRT$ as a function of pressure for a variety of gases. For an ideal gas, this ratio is equal to 1 for all pressures. For a few real gases with very weak intermolecular attractions, PV/nRT is always greater than 1. For most gases, at low pressures the attractive forces are dominant and $PV/nRT < 1$. At high pressures, repulsive forces become dominant and $PV/nRT > 1$.

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

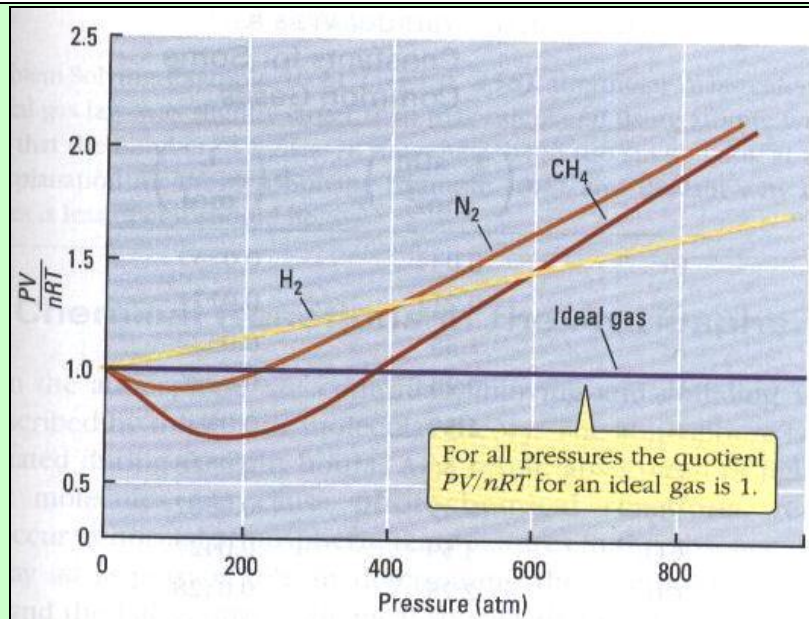


Fig. 133 : The nonideal behaviour of real gases compared with that of an ideal gas

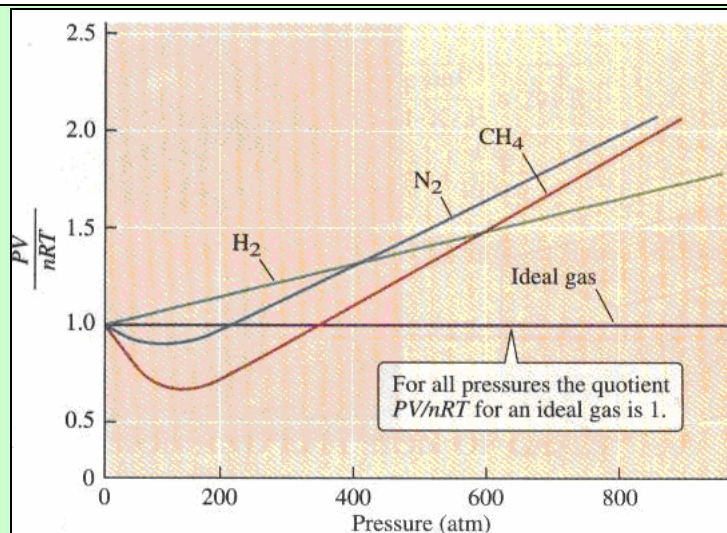
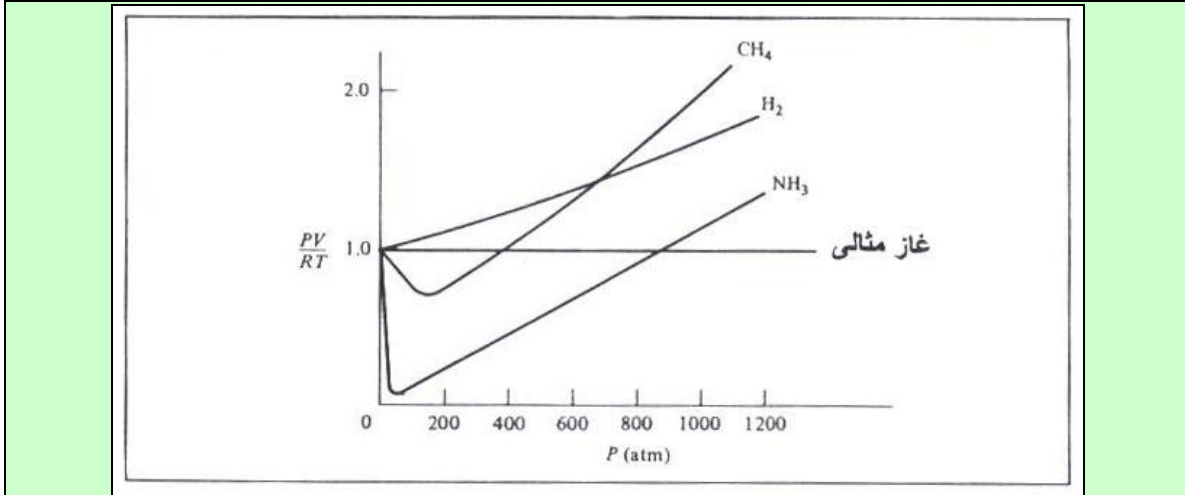


Fig. 134 : The nonideal behaviour of real gases compared with ideal behaviour. For a gas that behaves ideally, $PV = nRT$ at all pressures, so $PV/nRT = 1$ at all pressures (horizontal line). We can test a gas for ideal behaviour by measuring P , V , n , and T for a sample of the gas at various pressures and then calculating PV/nRT . This plot shows that different gases deviate differently from ideal behaviour, and that the deviations from ideality become more pronounced at higher pressures.

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي



شكل ١٣٥ : منحنى (PV/RT) مع P لمول واحد من غاز عند درجة الحرارة (0°C) بالنسبة لمول واحد من غاز مثالي فإن $(PV/RT = 1)$ بغض النظر عن ضغط الغاز. بالنسبة للغازات الحقيقية نشاهد حيوداً مختلفة عن السلوك المثالي عند الضغوط العالية. نلاحظ عند الضغوط المنخفضة كل الغازات تظهر السلوك المثالي بمعنى أن PV/RT لها تقترب من الواحد عندما تقترب P من الصفر.

ولنأخذ على سبيل المثال غاز CO_2 (كميته 1 mol) عند درجة حرارة (320 K) فنلاحظ أن قيمة nRT كما يلي :

$$nRT = (1 \text{ mole}) \times (0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (320 \text{ K}) = 26.3 \text{ atm} \cdot \text{L}$$

إن القيمة $(nRT = 26.3)$ يجب أن تساويها قيمة حاصل الضرب PV حتى ينتج عن

$$\frac{PV}{nRT} = 1 \text{ على بعضهما الوحدة}$$

وإذا أخذنا نتائج تغير الحجم بتغير الضغط (زيادة) فإننا نجد أن قيمة ضرب PV تتغير، وتكون في:

- الضغوط المنخفضة قريبة من قيمة (nRT) (وليست مساوية لها كما يفترض في الغاز المثالي)
- أما عند الضغوط العالية فإن الفرق بين قيمة PV وبين قيمة nRT يزداد بدرجة كبيرة كما يتضح من الجدول التالي:

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

P (atm)	V (L)	PV (atm . L)
1	26.2	26.2
10	2.52	25.2
40	0.54	21.6
100	0.098	9.8

ولقد وجد أن إجراء مثل هذه القياسات عند درجة حرارة أخرى (أقل من الدرجة السابقة) يجعل المقدار الذي ستختلف به قيمة (PV) عن قيمة (nRT) أكبر منه عند درجة الحرارة الأعلى.

استنتاج : تحيد الغازات الحقيقية في سلوكها عن سلوك الغاز المثالي، وأن هذا الحيود يزداد أكثر فأكثر كلما ازداد الضغط وكلما انخفضت درجة الحرارة.

أثر انخفاض درجة الحرارة على سلوك الغاز:

إن حيود الغازات يزداد أكثر فأكثر بانخفاض درجة الحرارة (بفرض ثبات الضغط)، وذلك لأن هذا الانخفاض سيؤدي إلى تقارب فيما بين جزيئات الغاز نتيجة ثبات الضغط مما يعني تقلص في الحجم الذي تشغله هذه الجزيئات.

أثر إنقاص حجم الإناء الحاوي للغاز على سلوك الغاز (زيادة الضغط):

بافتراض وجود جزيئات غاز حقيقي في حجم معين عند درجة حرارة معينة، وبما أن معظم الحجم الموجود به هذه الجزيئات هو في الواقع حيز فارغ غير مشغول فإن الجزيئات تتحرك بحرية كبيرة. ولكن ماذا سيحدث لو أنقص حجم الإناء الحاوي للغاز؟ بتقليل الحجم فإن الحيز المتاح لجزيء معين لكي يتحرك فيه بحرية كبيرة قد انخفض بسبب تقليل الحجم وبسبب ازدياد نسبة المجموع الكلي لحجوم جزيئات الغاز إلى حجم الإناء. هذا يعني أن الغاز في الحالة الأولى يسلك سلوكاً قريباً من الغاز المثالي في حين سلوكه في الحالة الثانية بدأ يختلف (يحيد) عن السلوك المثالي.

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

وهكذا فإن هذا الحيود سيزداد أكثر فأكثر كلما تم تقليل الحجم أكثر فأكثر أي كلما ازداد الضغط أكثر فأكثر.

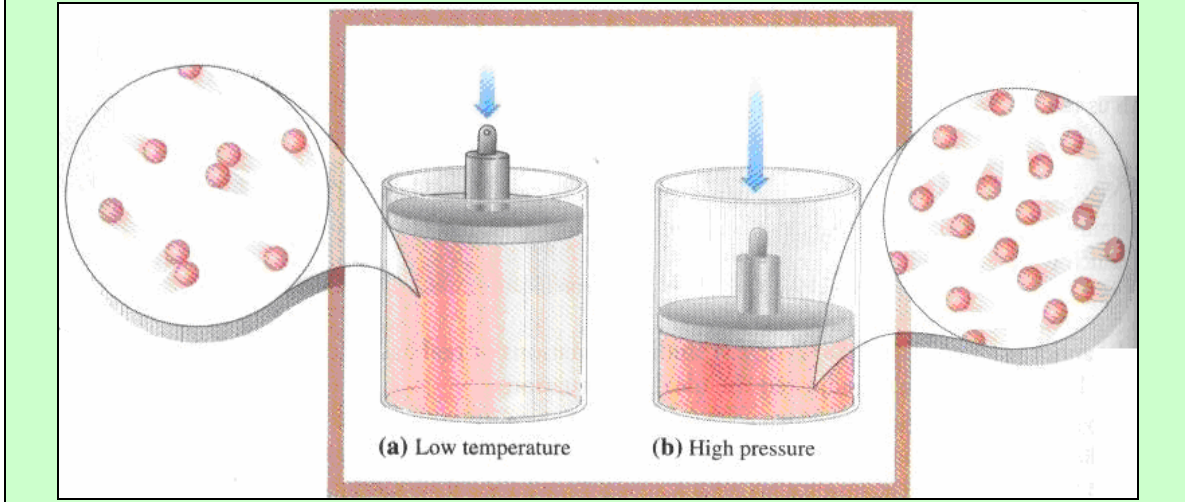


Fig. 136 : A molecular interpretation of deviations from ideal behaviour.

- a) A sample of gas at a low temperature. Each sphere represents a molecule. Because of their low kinetic energies, attractive forces between molecules can now cause a few molecules to 'stick together'.
- b) A sample of gas under high pressure. The molecules are quite close together. The free volume is now a much smaller fraction of the total volume.

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

أسباب الحيود عن القانون العام للغازات

يرجع حيود الغازات الحقيقية عن الغاز المثالي لسببين أساسيين هما :

(١) الحيود الناتج عن إهمال قوى التجاذب بين الجزيئات

Deviation Resulting from Neglecting Intermolecular Forces

افترضت نظرية الحركة للغاز المثالي عدم وجود قوى تجاذب بين جزيئات الغاز، بينما في الغازات الحقيقية توجد قوى تجاذب من نوع قوى فان درفالز وهذا التجاذب ثبت لاحقاً وجوده لأن جميع الغازات يمكن إسالتها إذ لولا أنه توجد قوى تجاذب بين الجزيئات (حتى وإن كانت ضعيفة) لما أمكن إسالة الغاز. ، وقوى التجاذب بين الجزيئات هي المسؤولة عن ربط الجزيئات بعضها البعض في الحالة السائلة. بالتالي فإن الضغط الذي يحدثه الغاز المثالي (حيث افترض أنه لا توجد قوى تجاذب بين جزيئات الغاز) يكون أكبر من الضغط الذي تحدثه جزيئات الغاز الحقيقي حيث يوجد التجاذب.

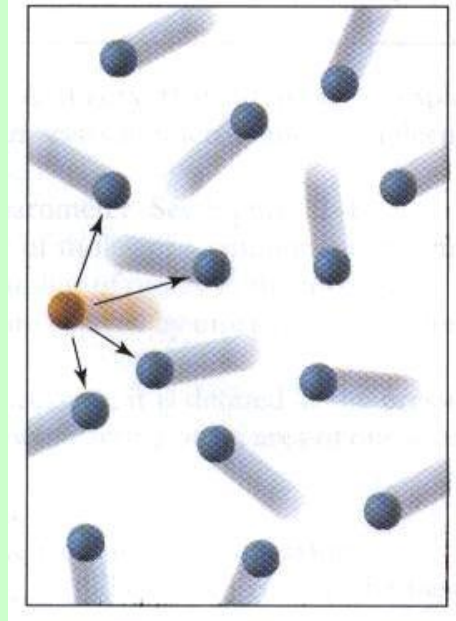
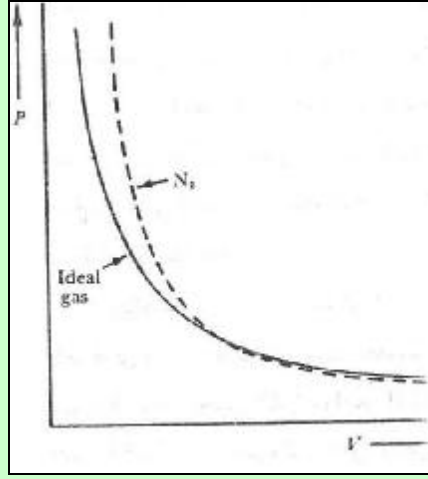


Fig. 137 : A gas molecule strikes the walls of a container with diminished force. The attractive forces between a molecule and its neighbors are significant.

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي



شكل ١٣٩ : منحنى العلاقة بين الضغط والحجم بالنسبة لغازي النيتروجين وغاز مثالي عند درجة حرارة ثابتة. فعند ضغوط منخفضة يكون الحجم المولاري لغاز النيتروجين أقل منه بالنسبة للغاز المثالي. وتلك نتيجة للتجاذب المتبادل بين جزيئات غاز النيتروجين. وعند الضغوط العالية نجد أن جزيئات النيتروجين التي لا يساوي حجمها الصفر تجعل حجم الغاز أكبر منه بالنسبة للمثالي.

ومن المشاهد أنه بالتبريد (خفض درجة الحرارة) فإن الحالة السائلة عند درجة حرارة معينة ستظهر وتختفي الحالة الغازية، وما كان للحالة السائلة لأن تظهر لو لم يكن هناك قوى تجاذب - ولو بسيطة - بين الجزيئات في حالتها الغازية، وهذا يدل على حيود الغازات الحقيقية عن القانون العام للغازات المثالية. والسؤال ما أثر كل من درجات الحرارة والضغط على سلوك الغاز المثالي أو الحقيقي وما سبب ذلك؟

لنأخذ توضيح ذلك بالمقارنة بين الحالتين التاليتين :

(أ) عند درجات الحرارة العالية والضغط المنخفض :

فإن قوى التجاذب بين جزيئات الغازات الحقيقية لا يظهر تأثيرها الواضح لسببين :

السبب الأول :

تحت هذه الظروف ستتواجد الجزيئات على مسافات بعيدة عن بعضها البعض نظراً لكبير الحجم (الحيز الحر بين الجزيئات) وحيث أن قوى التجاذب بين الجزيئات تقل كلما زادت المسافة بين الجزيئات فإن تأثير قوى التجاذب سيكون صغيراً.

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

السبب الثاني :

عند درجات الحرارة العالية، يكون متوسط طاقة الحركة للجزيئات كبيراً ، أي أن الجزيئات تتحرك بسرعة كبيرة تقلل من تأثير قوى التجاذب بين الجزيئات.

(ب) عند الضغط المرتفع ودرجات الحرارة المنخفضة :

فإن الجزيئات تكون قريبة نسبياً من بعضها البعض وتتحرك بسرعة أصغر نسبياً وبالتالي يظهر تأثير قوى التجاذب وتتجاذب الجزيئات مما يقلل الحيز بين الجزيئات بحيث يكون الحجم المقاس عند درجات الحرارة المنخفضة والضغط العالي أقل من المتوقع طبقاً لقوانين الغاز المثالي.

ومن المعلوم أن ضغط الغاز يساوي حاصل قسمة قوة اصطدام جزيئاته بالجدران على مساحة هذه الجدران، وهذه القوة حسب النظرية الحركية تساوي :

$$F = \frac{2 m N \bar{u}^2}{L}$$

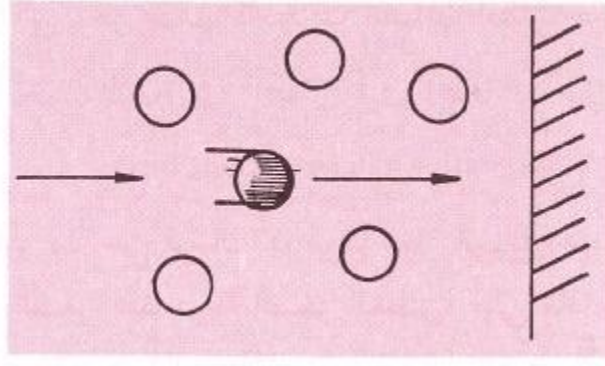
وأن الشيء الوحيد الذي سيغير من ضغط كمية معينة من غاز ما في حجم معين هو فقط \bar{u}^2 لأنها الشيء الوحيد الذي يمكن تغييره في مثل هذه الظروف.

توضيح :

في حالة حركة جزيء واحد فقط صوب الجدار بقوة معينة فإنه يولد ضغطاً معيناً، وهذا ما يحدث لجميع الجزيئات بالصورة المثالية ويكون ضغط الغاز هو ضغط الغاز المثالي (لا حظ الشكل ١٤٠) حيث أن قوى التجاذب بين الجزيئات مهمة.

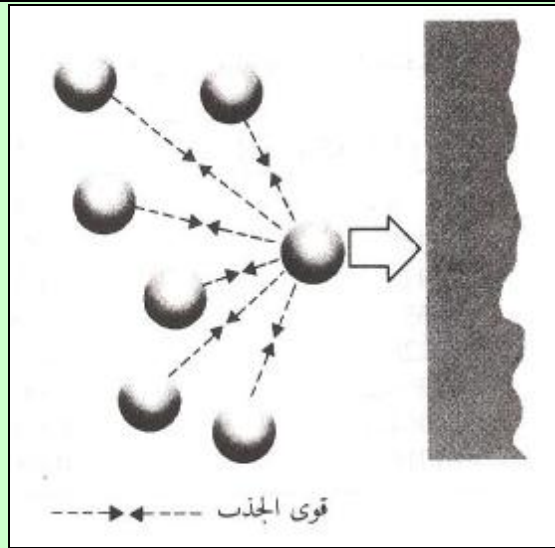
الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي



شكل ١٤٠ : حركة جزيء غازي أهملت قوى التجاذب بينه وبين الجزيئات الأخرى

أما في حالة الأخذ بعين الاعتبار قوى التجاذب بين الجزيء والجزيئات المحيطة به كما يظهر في الأشكال (١٤١ - ١٤٤).



شكل ١٤١ : تصادم الجزيئات في الغاز الحقيقي مع الجدران بقوة أقل بقليل مما يمكن أن تقوم به لو أن قوى التجاذب التي تجعل الجزيئات تتماسك غير موجودة

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

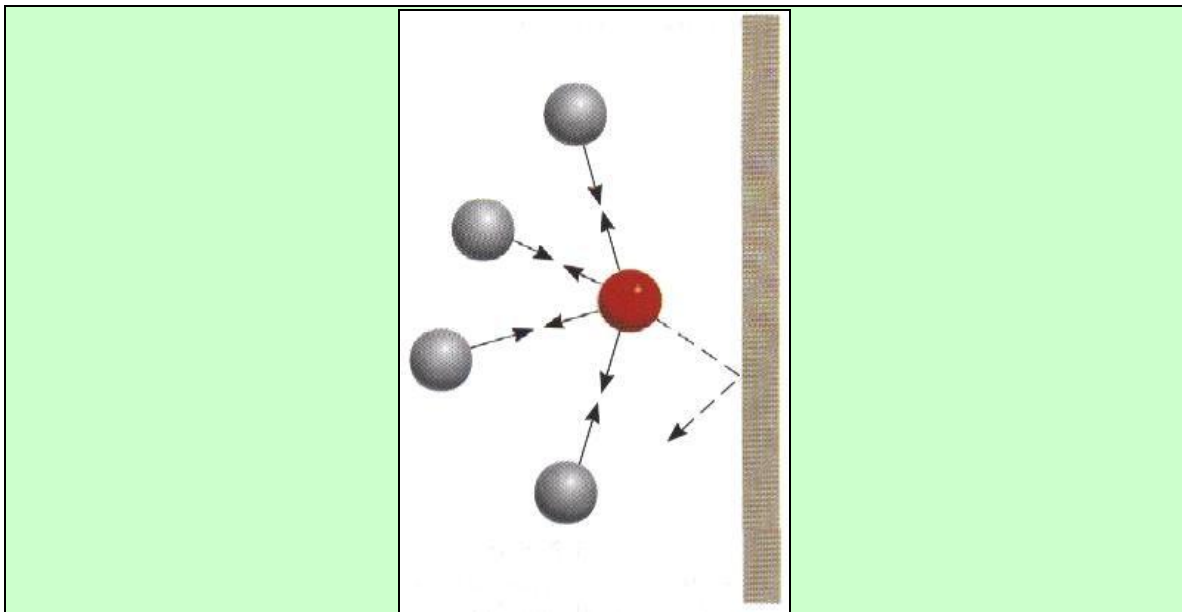
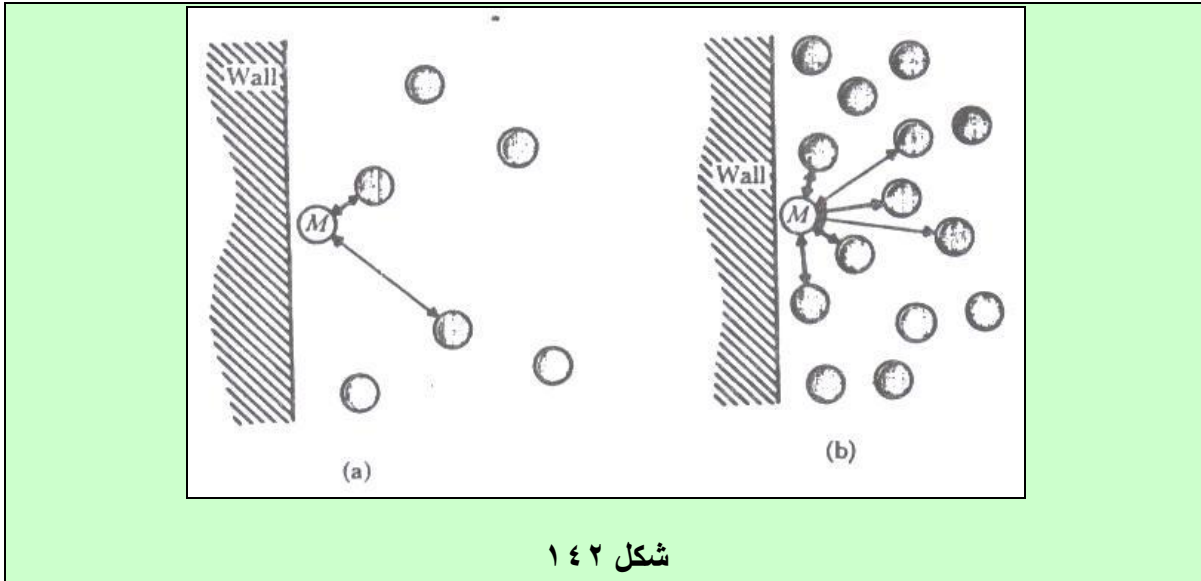
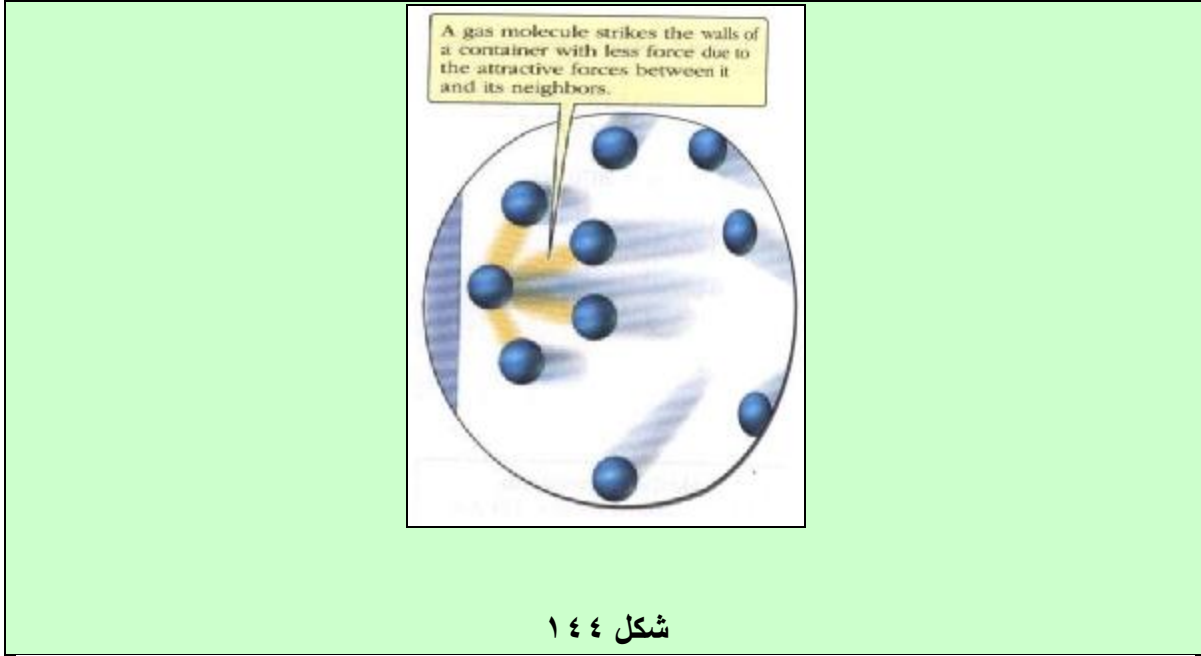


Fig. 143 : Effect of intermolecular forces on the pressure exerted by a gas. The speed of a molecule that is moving toward the container wall (red sphere) is reduced by the attractive forces exerted by its neighbors (gray spheres). Consequently, the impact this molecule makes with the wall is not as great as it would be if no intermolecular forces were present. In general, the measured gas pressure is lower than the pressure the gas would exert if it behaved ideally.

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي



حيث يتحرك الجزيء صوب الجدار بقوة أقل من القوة السابقة مولداً ضغطاً أقل من السابق، وهذا ما يحدث لجميع الجزيئات بالصورة الحقيقية ويكون ضغط الغاز أقل من ضغطه بالصورة المثالية.

تعريف الضغط المثالي (ضغط الغاز فيما لو لم توجد بين الجزيئات قوى تجاذب) :

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

الضغط المثالي P_{ideal} = الضغط المقاس عملياً P_{meas} + مقدار النقص في الضغط الذي تحدثه قوى التجاذب ΔP

وبما أن هذا النقص ΔP يتناسب مع :

$$(1) \text{ عدد الإصطدامات التي تتناسب مع التركيز } \left(\frac{n}{V}\right)$$

$$(2) \text{ مع قوة الإصطدامات التي تتناسب هي الأخرى مع التركيز } \left(\frac{n}{V}\right)$$

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتالي فإن الضغط المثالي (P_{ideal}) ، أي الضغط الذي يمكن للغاز أن يمارسه في غياب قوى التجاذب "البين جزيئية" أعلى من الضغط الفعلي (P_{meas}) بكمية تتناسب طردياً مع

$$\left(\frac{n^2}{V^2}\right) ، وبالتالي فإن :$$

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

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

حيث (a) هو ثابت التناسب، وتعتمد قيمته على قوى التجاذب بين جزيئات الغاز وهي ثابتة لنفس الغاز ولكنها تختلف من غاز لآخر،

ويكون تأثير اصطدام الجزيء بالجدران أكبر لو كان حر الحركة عنه لو كانت هناك جزيئات تجذب هذا الجزيء الى الخلف بسبب قوى التجاذب، وبالتالي فلا بد من إضافة حد للضغط المقاس للتعبير عن قوى التجاذب بين الجزيئات، وهذا الحد هو $\left(a \frac{n^2}{V^2}\right)$.

وبالتالي فإن الضغط المثالي للغاز :

$$\left(\underbrace{P_{ideal}}_{\text{المثالي}} = \underbrace{P_{real}}_{\text{الضغط المقاس}} + \underbrace{\frac{a n^2}{V^2}}_{\text{حد التصحيح}} \right)$$

ومنه فإنه لحساب الضغط لغاز حقيقي (P_{meas}) نتبع العلاقة :

$$P_{meas} = P_{ideal} - \frac{a n^2}{V^2}$$

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

(٢) الحيود الناتج عن إهمال حجومات جزيئات الغاز

Deviation Resulting from Neglecting Molecule's Volumes

افترضت نظرية الحركة للغاز المثالي أن جزيئات الغاز ما هي إلا نقاط صغيرة في الفضاء بحيث أن حجم جزيئات الغاز نفسها صغير جداً لا يمكن اعتباره بالنسبة لحجم الإناء الحاوي للغاز، ومن هنا فإنه عند درجة حرارة الصفر المطلق (273°C -) وهي درجة الحرارة التي عندها تتوقف الجزيئات عن الحركة فإن حجم الغاز المثالي يكون صفراً.

والحقيقة أن الجزيئات لها حجومات حقيقية، وأن حركتها في الوعاء ليست بحرية تامة بل تتحرك في الحجم المتاح لها وهو عبارة : عن حجم الوعاء الحاوي منقوص منه حجم الجزيئات الأخرى التي لا تستطيع التحرك في المكان الذي تشغله. ولكن هذا الحجم للغاز الحقيقي يمكن إهماله عندما يكون الحجم الكلي كبيراً، ومن هنا فإنه :

(أ) عند الضغط المنخفض ودرجة الحرارة العالية :

فإن الجزيئات تكون بعيدة عن بعضها ويكون الحجم الموجود بين الجزيئات (الحجم الفعال) كبير جداً بالنسبة لحجم الجزيئات نفسها ومن هنا فإن إهمال حجم الجزيئات لن يسبب خطأ كبيراً لذلك نرى أن سلوك الغازات الحقيقية يقترب من السلوك المثالي.

(ب) عند الضغط المرتفع ودرجات الحرارة المنخفضة :

فإن الحجم بين الجزيئات يقل بينما حجم الجزيئات نفسها ثابت لم يتغير، ومن هنا فإن حجم الجزيئات أصبح يمثل قيمة لا بأس بها بالنسبة لحجم الحيز بين الجزيئات، ونظراً لصغر الحجم بين الجزيئات في هذه الظروف فإن جزيء الغاز لا يستطيع الحركة في كل حجم الإناء لأن الجزيئات الأخرى ستكون شاغلة لجزء لا بأس به من هذا الحجم، ومن هنا فإن

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

الحجم الحر القابل للضغط والذي يمكن أن تتحرك خلاله الجزيئات يمكن الحصول عليه بطرح كمية تسمى الحجم المستقطع (b) من الحجم الكلي (V).

الحجم المثالي للغاز الحقيقي :

تمكن العالم الهولندي فان در فالز (van der Waals) عام 1873م من وضع العلاقة التصحيحية التي تعطي الحجم المثالي للغاز الحقيقي $V_{ideal\ gas}$ (الحجم الذي تتحرك فيه جزيئات الغاز الحقيقي بشكل حر 100 % أو الحجم الحر القابل للضغط) كما يلي :

$$V_{ideal} = \underbrace{V_{real\ (measured)}}_{\text{حجم الإناء}} - \underbrace{nb}_{\text{الحجم الذي يحتله مولات n}}$$

حيث b : الحجم الذاتي لمول واحد من جزيئات الغاز، وقيمة b ستختلف من غاز لآخر بسبب اختلاف أنصاف أقطار جزيئات الغاز المختلفة.

n : عدد مولات الغاز الموجود في الحيز.

(nb) : يمثل الحجم الذي يحتله n مول من الغاز.

(V - nb) : الحجم المتاح للتحرك

ومن هذا يتبين أن كل جزيء يحتل حجماً ذاتياً محدداً رغم صغره .

ومن هذه الصيغة الرياضية :

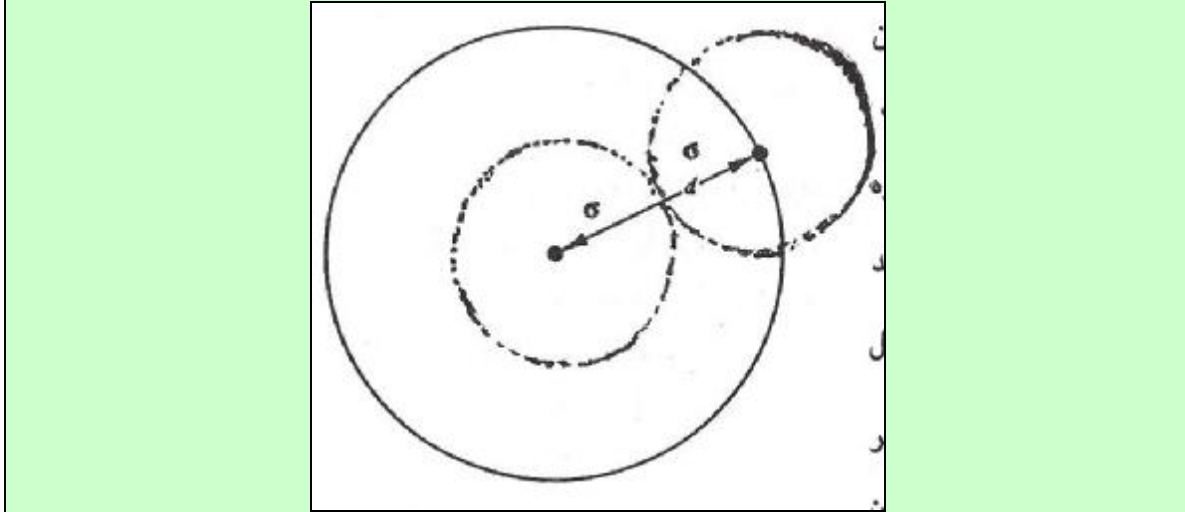
فإن الحجم المثالي للغاز الحقيقي (V_{ideal}) (الحجم المتاح بشكل تام (100 %) لجزيئات الغاز للتتحرك فيه) هو : حجم الحيز المقياس الموجود به الغاز (حجم الوعاء الحاوي) (V_{ideal}) منقوص منه الحجم الذاتي لجزيئات الغاز (nb)

والحد (b) مرتبط بحجم الجزيئات نفسها. وبما أن الجزيئات أقل انضغاطية من الحيز بين الجزيئات فإن الثابت b مضروباً في عدد الجرامات الجزيئية (n) يعطي الحجم غير القابل للانضغاط (nb)، وبطرح (nb) من الحجم الكلي (V) يعطي الحجم الفعلي القابل

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

للإنضغاط، والثابت (b) يمثل في الواقع أربعة أمثال حجم الجزيئات نفسها إذا اعتبرت أنها كرات بسيطة (شكل ١٤٥).



شكل ١٤٥ : تصحيح فان درفالز بالنسبة للحجم المستبعد، حيث الحجم المستبعد بالنسبة للجزيء الواحد يساوي $\left(\frac{4}{3} \pi \sigma^3\right)$ وأنه بالنسبة لواحد مول (أي N جزيء) يساوي $b = 4 N \left(\frac{4}{3} \pi \sigma^3\right)$

تصحيح فان در فال بالنسبة للحجم المستبعد، حيث الحجم المستبعد بالنسبة للجزيء الواحد يساوي $\left(\frac{4}{3} \pi \sigma^3\right)$ وأنه بالنسبة لواحد مول (أي N جزيء) يساوي

$$\left(b = 4 N \left(\frac{4}{3} \pi \sigma^3 \right) \right)$$

Larger molecules have greater values of b, and the greater the number of molecules in a sample (higher n), the larger is the volume correction. The correction term becomes negligibly small, however, when the volume is large (or the pressure is low).

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

معادلة الحالة لفان در فالز

(van der Walls's Equation of State)

العلاقة :

$$PV = n R T$$

لا تكون صحيحة إلا في الحالة المثالية للغاز، أما في حالة الغاز الحقيقي (الغاز الذي يحدد عن السلوك المثالي) فإنها لا تكون صحيحة (خاصة تحت ضغط عال ودرجة حرارة منخفضة) إلا بعد أخذ تصحيحات فان در فالز في الاعتبار

وإحدى طرق تحسين الدقة هي تعديل قانون الغاز المثالي بحيث تؤخذ في الاعتبار العوامل التي تسبب في جعل الغاز الحقيقي مختلفاً (يحدد) عن الغاز المثالي.

$$\left(\begin{array}{l} \underbrace{P_{\text{ideal}}}_{\text{المثالي}} = \underbrace{P_{\text{real}}}_{\text{الضغط المقاس}} + \underbrace{\frac{a n^2}{V^2}}_{\text{حد التصحيح}} \\ \underbrace{V_{\text{ideal}}}_{\text{حجم الإناء}} = \underbrace{V_{\text{real (measured)}}}_{\text{حجم الإناء}} - \underbrace{nb}_{\text{الحجم الذي يحتله مولات n}} \end{array} \right)$$

وبالتعويض بها في معادلة الغاز المثالي :

$$P V = n R T$$

يعطينا :

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

$$\left(\underbrace{P_{\text{measured}} + a \frac{n^2}{V_{\text{measured}}^2}}_{\text{corrected pressure}} \right) \left(\underbrace{V_{\text{measured}} - nb}_{\text{corrected volume}} \right) = nRT$$

$$\left(P_{\text{measured}} + \underbrace{\frac{n^2 a}{V_{\text{measured}}^2}}_{\text{correction for molecular attraction (adjusts measured P up)}} \right) \left(V_{\text{measured}} - \underbrace{nb}_{\text{correction for volume of molecules (adjusts measured V down)}} \right) = nRT$$

وباختصار فإن المعادلة النهائية :

$$\left(P_{\text{meas.}} + \frac{a n^2}{V^2} \right) (V_{\text{meas}} - nb) = n R T$$

وتعرف هذه المعادلة بمعادلة فان درفالز للغاز الحقيقي :

van der Waals Equation of State for A real Gas)

حيث (a, b) : ثابتا فان درفالز، ويعتمدان في قيمتهما على نوع الغاز وعلى الوحدات المستخدمة لقياس الحجم والضغط، ويتم إيجاد قيمتهما تجريبياً.

وفي هذه المعادلة تمثل كل الرموز قيماً مقاسة، وهي أكثر تعقيداً من معادلة الغاز المثالي (PV = nRT)، ولكنها تصلح جيداً للعديد من الغازات وفي مجالات واسعة نسبياً من درجات الحرارة والضغط.

ومعادلة فان درفالز بجانب أنها رياضياً بسيطة جداً إلا أنها أعطت تفسيراً لسلوك الغازات الحقيقية على المستوى الجزيئي وحيودها عن السلوك المثالي الذي يخضع للعلاقة (PV = nRT).

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

The quantities a and b are experimentally derived constants that differ for different gases. When a and b are both zero, the van der Waals equation reduces to the ideal gas equation.

وبالتالي فإنه لحساب ضغط الغاز الحقيقي (P_{measured}) أو حجمه الحقيقي (V_{measured}):

$$\left(P_{\text{measured}} + \frac{a n^2}{V^2} \right) (V_{\text{measured}} - n b) = n R T$$

$$\Rightarrow P_{\text{measured}} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

$$\Rightarrow V_{\text{measured}} = \frac{nRT}{\left(P + \frac{a n^2}{V^2} \right)} + nb$$

إن قيم الثوابت a, b تعتمد على طبيعة الغاز لأن الأحجام الجزيئية والتجاذبات الجزيئية تتغير من غاز إلى آخر وتعين قيمتها العددية من التجارب العملية.

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

جدول ٢٢ : قيم ثوابت فان درفالز لبعض الغازات

Gas		a, atm. L ² . mol ⁻²	b, L mol ⁻¹
He	هيليوم	0.034	0.0237
Ne	نيون	0.211	0.0171
H ₂	هيدروجين	0.244	0.0266
NO	أكسيد النيتريك	1.34	0.0279
Ar	الأرجون	1.35	0.0322
O ₂	أكسجين	1.36	0.0318
N ₂	نيتروجين	1.39	0.0391
CO	أول أكسيد الكربون	1.49	0.0399
CH ₄ , methane	ميثان	2.25	0.0428
Kr	الكريبتون	2.32	0.0398
CO ₂	ثاني أكسيد الكربون	3.59	0.0427
HCl	كلوريد الهيدروجين	3.67	0.0408
Ammonia, NH ₃	الأمونيا (النشادر)	4.17	0.0371
Xe	الزينون	4.19	0.0266
HBr	بروميد الهيدروجين	4.45	0.0443
C ₂ H ₄ , ethelene	إيثيلين	4.47	0.0571
H ₂ O	بخار الماء	5.46	0.0305
C ₂ H ₆	إيثان	5.49	0.0638
Cl ₂	كلور	6.49	0.0562
SO ₂	ثاني أكسيد الكبريت	6.71	0.0564
CCl ₄	رابع كلوريد الكربون	20.4	0.138
CH ₃ OH	الكحول الميثيلي	9.523	0.06702
C ₂ H ₅ OH	الكحول الإيثيلي	12.02	0.08407

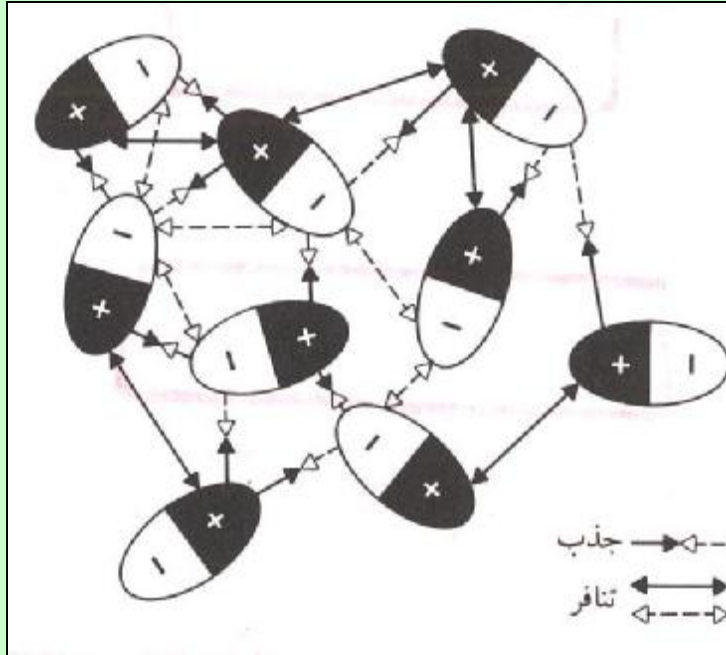
ملاحظات على الجدول (٢٢) السابق :

- قيمة (a) هي تعبير عن قوة تجاذب نوع معين من جزيئات الغاز لنوع آخر من الجزيئات. ونلاحظ من الجدول أن قيمة الثابت (a) للهيليوم أقل القيم وبالتالي فلذرات الهيليوم أضعف تجاذب فيما بينها.
- يلاحظ في الجدول أن الجزيئات المحتوية على ذرات عديدة مثل C₂H₅OH لها قيم b كبيرة. وهذا ليس مدعاة للدهشة إذ أنه من المتوقع أن تكون مثل هذه الجزيئات أكبر من جزيئات تحتوي على بضع ذرات فقط. فمثلاً قيمة الثابت (b) لـ NH₃ أكبر من H₂ لأن جزيء NH₃ يحتوي على أربع ذرات بينما H₂ يحتوي على ذرتين.

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

- التنوع بين قيم a يعكس التنوع في شدة الجذب بين الجزيئات. ومن السهل أن نفهم سبب جذب الجزيئات القطبية مثل : C_2H_5OH , CH_3OH , H_2O , NH_3 بعضها البعض. فهذه الجزيئات ثنائية القطبية تميل الى صف نفسها بحيث أن الشحنة الموجبة الجزيئية على أحدها تجذب الشحنة السالبة الجزيئية على أخرى



شكل ١٤٦ : التفاعل الإلكتروني المتبادل بين ثنائيات القطب. تفوق التجاذبات بقوتها قوى التنافر، وهكذا تشعر الجزيئات بتجاذب نحو بعضها البعض.

وبالتالي فقيم a للجزيئات القطبية مرتفعة.

- أما التجاذب بين الجزيئات اللاقطبية مثل O_2 , CH_4 , C_2H_6 ، أو بين ذرات منعزلة مثل He والغازات الكريمة الأخرى فهو أكثر صعوبة في التفسير. إلا أن الجزيئات غير القطبية عموماً مثل (CO_2 , O_2 , N_2) لها قيمة (a) منخفضة لأن التجاذب بين جزيئاتها منخفض مقارنة بالجزيئات القطبية. ويلاحظ أن قيم الغازات الخاملة مثل غاز الهيليوم (He) له قيمة (a) منخفضة جداً لأن قوى التجاذب بين

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

جزيئاتها صغير جداً. وعموماً فإن قيمة (a) في هذه الغازات تزداد مع زيادة العدد الذري، بسبب زيادة قوى فان درفالز (لندن) فمثلاً قيمة (a) لـ :



ومن خلال قيم المناقشة أعلاه لقيم a, b نتمكن من توسيع معرفتنا حول الجزيئات المكونة للغاز الحقيقي.

ويتم الحصول على ثابتي فان درفالز لغاز ما من تقديم أفضل تطابق مع المعطيات التجريبية. ومن هذا المنطلق فإن a, b كميات يتم تحديدها تجريبياً وهي تمكننا من فحص نظرياتنا المتعلقة بالأحجام والتجاذبات الجزيئية.

س) علل : تحيد الغازات الحقيقية عن السلوك المثالي عند ارتفاع الضغط أو انخفاض درجة الحرارة.

(ج)

عند ارتفاع الضغط

بزيادة الضغط يقل حجم الإناء الحاوي للغاز وبذلك فإن :

(١) جزيئات الغاز تتقارب وتقل المسافة بين الجزيئات وهذا يؤدي الى زيادة قوى التجاذب بين الجزيئات ولهذا تحيد عن السلوك المثالي الذي يفترض أنه لا يوجد تجاذب بين الجزيئات.
(٢) جزيئات الغاز تتقارب وبذلك يزداد حجوم المجموع الكلي لجزيئات الغاز مقارنة بحجم الإناء ولهذا تحيد عن السلوك المثالي الذي يفترض أن حجم الغازات يساوي صفرأ.

عند انخفاض درجة الحرارة

بانخفاض درجة الحرارة تنقص الطاقة الحركية لجزيئات الغاز، وبالتالي تتقارب الجزيئات مما يؤدي الى نقص الحجم أي أن :

(١) جزيئات الغاز تتقارب وتقل المسافة بين الجزيئات وهذا يؤدي الى زيادة نسبية في قوى التجاذب بين الجزيئات ولهذا تحيد عن السلوك المثالي الذي يفترض أنه لا يوجد تجاذب بين الجزيئات.
(٢) جزيئات الغاز تتقارب وبذلك يزداد حجوم المجموع الكلي لجزيئات الغاز مقارنة بحجم الإناء ولهذا تحيد عن السلوك المثالي الذي يفترض أن حجم الغازات يساوي صفرأ.

س) بماذا تمتاز جزيئات الغاز المثالي عن الغاز الحقيقي ؟

(ج)

(١) جزيئات الغاز المثالي ليس لها حجم (حجمها مهمل بالنسبة لحجم الوعاء).

(٢) جزيئات الغاز المثالي لا يوجد بين جزيئاتها قوى تجاذب.

(٣) جزيئات الغاز المثالي بالإمكان تبريدها الى الصفر المطلق دون أن تتكثف الى سائل، بينما الغاز الحقيقي فإنه عند تبريده فإن حجمه يتناقص ثم يتكثف الى سائل قبل الوصول للصفر المطلق، وقد يتجمد قبل الوصول للصفر المطلق.

س) علل : خواص جزيئات (He, H₂) قريبة من خواص الغاز المثالي.

(ج) بسبب ضعف قوى التجاذب فيما بينها، بينما جزيئات الغازات مثل NH₃ فإنها تحيد عن الغازات المثالية لوجود تجاذب بين جزيئاتها.

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

شرح سلوك الغاز الحقيقي من خلال معادلة فان درفالز

يمكن لمعادلة فان درفالز أن تشرح سلوك الغازات الحقيقية الى بعض المدى، ولكن ليس على الإطلاق كما سيرد شرحه فيما يلي :

معادلة فان درفالز لمول واحد من الغازات ($n = 1$) :

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

وبترتيب المعادلة :

$$PV = RT + Pb - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$$

أ) عند ضغط منخفض :

عندما تكون P صغيرة، فإن V سوف تكون كبيرة، وحينئذ فإن الحدين $\left(Pb, \frac{ab}{V^2} \right)$ يمكن إهمالهما بالمقارنة بالحد $\frac{a}{V}$ (وتكون b أيضاً صغيرة جداً بالمقارنة بالمقدار V وبذلك تختصر المعادلة

$$PV = RT + Pb - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$$

الى :

$$PV = RT - \frac{a}{V}$$

وبذلك فإنه عندما :

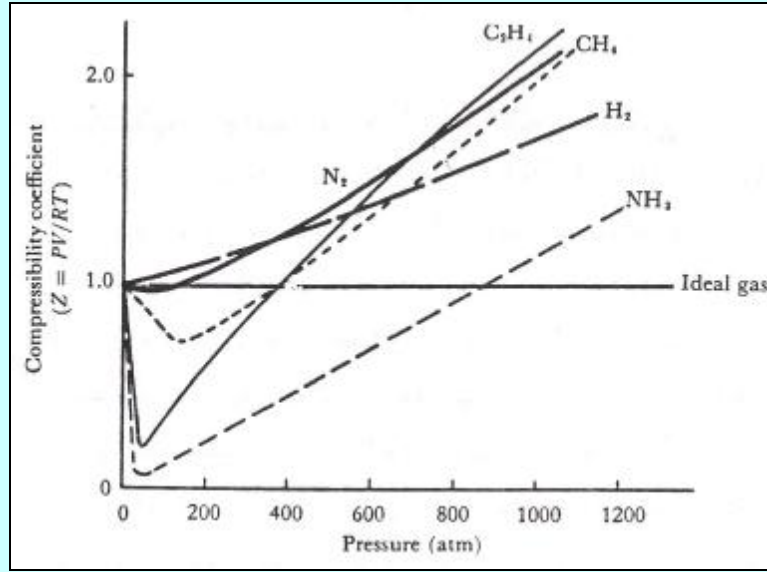
• يكون الضغط منخفضاً فإن حاصل ضرب PV يكون أقل من RT بكمية تساوي

$$\cdot \left(\frac{a}{V} \right)$$

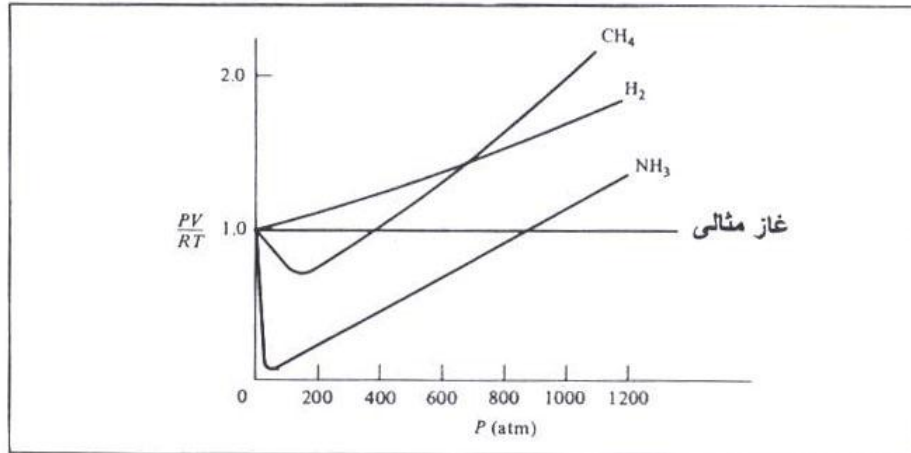
الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

- وعندما تزداد P، فإن V تقل، أو $\frac{a}{V}$ تزداد، وبذلك، فإن PV سوف تستمر في النقص. وهذا يوضح الإنخفاض في منحنى العلاقة بين Z مقابل P بالنسبة لغازات $(\text{NH}_3, \text{N}_2, \text{CH}_4)$.



شكل ١٤٧ : منحنيات معامل الإنضغاط ($PV/RT = Z$) مقابل الضغط بالنسبة لعدد من الغازات. ويتضح منها الحيود عن قانون الغاز المثالي بلغة معامل الإنضغاط حيث ينشأ انخفاض عن قيمة Z أقل من (1.0) نتيجة للتجاذب المتبادل بين الجزيئات، في حين ينتج ارتفاع في قيمته ($Z = 1.0$) نتيجة لقوى التنافر المتبادل بين الجزيئات، إذ تكون الجزيئات ذات الحجم المتناهي في الصغر في حالة تلاصق مزدحم مع بعضها البعض.



شكل ١٤٨

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

(ب) عند ضغوط عالية:

عندما تكون P عالية في المعادلة :

$$PV = RT + Pb - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$$

فإن V سوف تكون صغيرة، و يصبح الحدان $\left(\frac{ab}{V^2}, \frac{a}{V}\right)$ واللذان لهما إشارتان متضادتان، ولهما تقريباً نفس القيمة، يمكن إهمالهما لصغرهما بالمقارنة بالحدين الآخرين في الجانب الأيمن من المعادلة والتي تختصر الى :

$$PV = RT + Pb$$

وبذلك فإنه عندما يكون الضغط عالياً ، فإن حاصل ضرب (PV) يكون أكبر من المقدار (RT) بكمية تساوي (Pb) كما أنه يزداد زيادة خطية بزيادة الضغط. ويوضح ذلك، لماذا عند ضغوط عالية، يكون حاصل ضرب PV دائماً أكبر من القيمة المتوقعة بالنسبة لجميع الغازات كما في الشكل (١٤٨).

(ج) عند ضغوط منخفضة للغاية، ودرجات حرارة عالية :

• عندما تكون P صغيرة جداً، فإن V سوف تكون كبيرة جداً. وفي هذه الحالة :

$$PV = RT + Pb - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2} \text{ في معادلة فان در فالز : } \left(b, \frac{a}{V^2}\right)$$

يمكن إهماله لصغره، بالمقارنة بالحدين V, P وتختصر معادلة فان در فالز الى العلاقة:

$$PV = RT$$

وهي العلاقة الخاصة بالغاز المثالي.

• وبالمثل فإنه عندما تكون درجة الحرارة عالية جداً، فإن V تصبح كبيرة جداً (حيث

أن الحجم يتناسب طردياً مع درجة الحرارة)، كما أن P سوف تكون صغيرة جداً ،

ومرة ثانية نحصل على العلاقة :

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

$$PV = RT$$

وبذلك ، فإنه عند ضغوط منخفضة ، ودرجات حرارة عالية، نجد أن جميع الغازات الحقيقية تطيع قوانين الغاز المثالي.

السلوك الاستثنائي للهيدروجين والغازات النادرة :

ترجع خصوصية سلوك غاز الهيدروجين (H_2) لصغر كتلته مما يؤدي الى إهمال قوى التجاذب بين الجزيئات، وبالتالي يمكن إهمال $\frac{a}{V}, \frac{ab}{V^2}$ في المعادلة الأساسية لفان درفالز:

$$PV = RT + Pb - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$$

حيث أن قوى التجاذب المتبادل بين جزيئات هذه الغازات صغيرة جداً، فقد تبين أن قيم (a) لهذه الغازات صغيرة جداً، وبذلك فإن الحد $\frac{a}{V^2}$ الذي يكون تأثيره هو الغالب عند ضغط منخفض، يكون صغيراً بحيث يمكن إهماله. ولكن يكون تأثير المقدار (b) والذي يعبر عن حجم الجزيئات، هو الغالب، حتى عند ضغوط مختلفة، وبذلك تختصر معادلة فان در فالز الى الصورة :

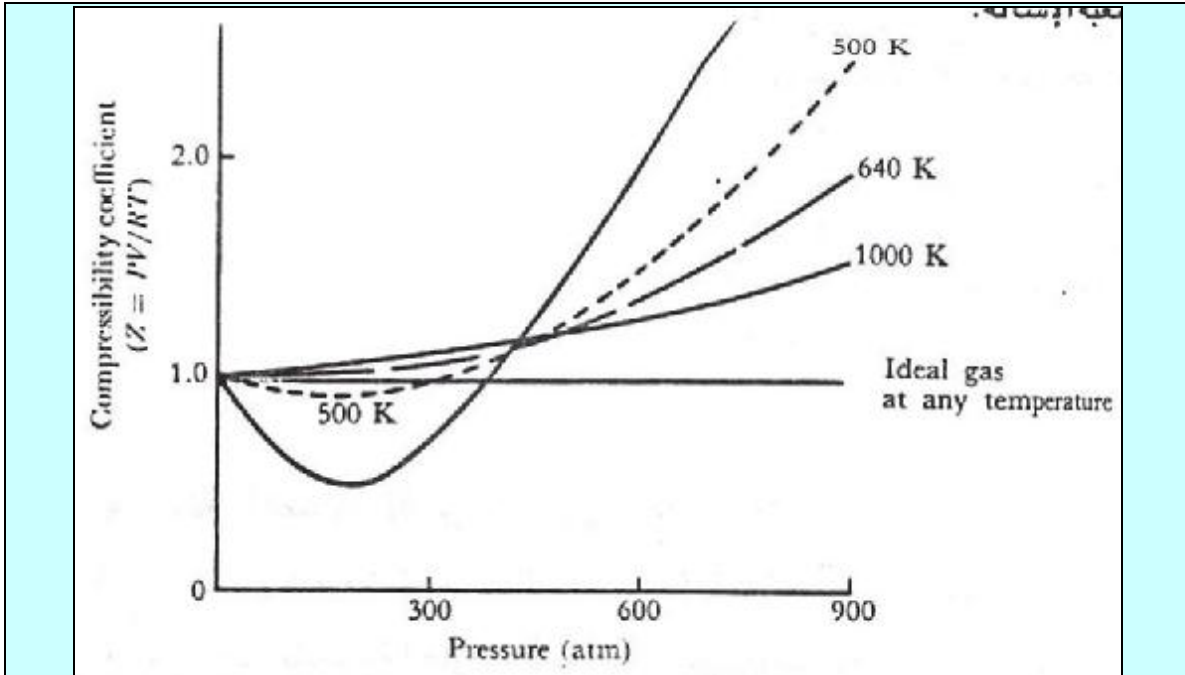
$$PV = RT + Pb - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$$

$$\Rightarrow PV = RT + Pb$$

وبعبارة أخرى، يكون حاصل ضرب PV بالنسبة لبعض الغازات مثل H_2, He دائماً أعلى من المقدار RT بكمية تساوي P b، وهذا يفسر السبب في أن حاصل ضرب PV بالنسبة لغاز الهيدروجين والهيليوم، وكذلك الميثان تبدأ في الزيادة الحادة بزيادة الضغط.

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي



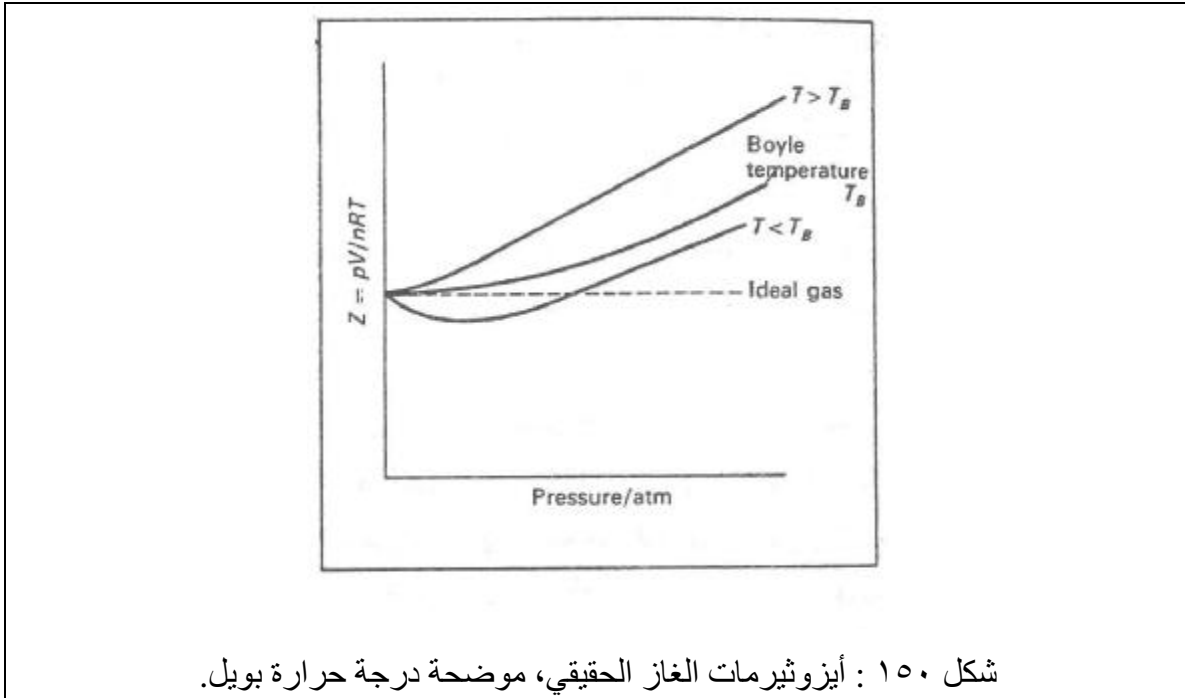
شكل ١٤٩ : منحنى قيم PV/RT بالنسبة لوحد مول من الميثان عند درجات حرارة مختلفة. ويلاحظ أن قيمة Z تكون أقل من 1.0 عند ضغوط منخفضة، وتكون أكبر من 1.0 عند ضغوط عالية، ويقترب من سلوك الغاز المثالي عند درجات حرارة عالية.

وهكذا نجد أن المقدارين $\left(\frac{a}{V}\right)$, (Pb) يؤثران في اتجاهين متضادين :

فبينما نجد أن المقدار $\left(\frac{a}{V}\right)$ يكون أكثر أهمية عند الضغوط المنخفضة، فإننا نجد أن المقدار (Pb) هو الأكثر أهمية عند الضغوط العالية. وعند ضغوط فيما بين هاتين الحالتين سوف يتزن أحد هذين العاملين، مع الآخر وحينئذ تتحرك نقطة النهاية الصغرى على المنحنى إلى أعلى، متجهة نحو اليسار بارتفاع درجة الحرارة، حتى تقع على خط الغاز المثالي عند درجة حرارة بويل شكل (١٥٠).

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي



شكل ١٥٠ : أيزوثيرمات الغاز الحقيقي، موضحة درجة حرارة بويل.

وقد وجد عند درجة حرارة :

- أقل من (-172.8 °C) أن منحنى Z – P لغاز الهيدروجين (وأقل من 200 K للميثان) سوف يظهر فيه انحناء بسيط بزيادة الضغط.
 - وعند (-164 °C) (درجة حرارة بويل) (500 K للميثان) يختفي انحناء المنحنى، ويبدأ الهيدروجين (أو الميثان) في السلوك مسلكاً أكثر من مثالي.
- وقد اعتبرت الجزيئات أنها عبارة عن كرات (Spheres) والتي عندما تكون متراسة الى أقصى حد للإلتصاق، حيث تشغل (74%) من الحجم متاح. وإذا كانت (Mw) هي الوزن الجزيئي، (N_A) عدد أفوجادرو، (d) هي الكثافة، فإن حجم الجزيئ الواحد (Molecular Volume V_m) يصبح :

$$V_m = \frac{\pi}{6} d^3 = 0.74 \frac{Mw}{N_A d}$$

وقيمة (b) للجزيء الواحد (الحجم غير المخترق excluded volume) تساوي :

$$b = 4NV_m$$

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

تطبيقات على معادلة فان درفالز للغاز الحقيقي وقانون الغاز المثالي

مثال (١٨٧)

احسب الضغط الذي يؤديه 1.0 mol من بخار الماء في حجم قدره 20.0 L عند 27.0 °C باستخدام:

(أ) قانون الغاز المثالي

(ب) معادلة فان درفالز:

علمًا بأن قيم ثوابت فان درفالز :

$$(a = 5.464 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}, b = 0.03049 \text{ L mol}^{-1})$$

الحل

(أ) باستخدام قانون الغاز المثالي :

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{(0.08205 \text{ L atm / K mol}) (300 \text{ K})}{20.00 \text{ L mol}^{-1}} = 1.23 \text{ atm}$$

(ب) معادلة فان درفالز

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$P = \frac{(0.08205 \text{ L atm/K mol}) (300 \text{ K})}{(20 - 0.0304)} - \frac{5.464}{400 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}} = 1.218 \text{ atm}$$

مثال (١٨٨)

احسب الضغط المتكون من 6 mol من أول أكسيد الكربون (CO) في وعاء حجمه 3 L عند (25 °C)، قارن بين هذه القيمة مع تلك المتوقعة لغاز مثالي.

علمًا بأن: (R = 0.0821 L. atm K⁻¹ mol⁻¹) وثوابت فان درفالز هي :

$$(a = 1.49 \text{ atm.L}^2 \text{ mol}^{-2}, b = 0.0399 \text{ L/mol}^2)$$

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

نحسب أولاً : ضغط الغاز باعتباره مثالياً :

$$PV = nRT$$

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

$$P = \frac{6 \text{ mol} \times 0.0821 \text{ L.atm mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{3 \text{ L}}$$

$$P = 48.932 \text{ atm}$$

ثانياً / نحسب ضغط الغاز باعتباره غازاً حقيقياً بتطبيق معادلة فان درفالز :

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

$$\left(P + \frac{1.49 \times (6)^2}{(3)^2} \right) (3 - (6 \times 0.0399)) = 6 \times 0.0821 \times (25 + 273)$$

$$(P + 5.96) \times (2.7606) = 146.795$$

$$P = \left(\frac{146.795}{2.7606} \right) - 5.96 = 47.22 \text{ atm}$$

ونلاحظ أن قيمة الضغط في حالة الغاز المثالي (48.932 atm) أعلى منها في حالة الغاز الحقيقي (47.22 atm) والسبب في ذلك أن قوى التجاذب بين جزيئات الغاز المثالي مهملة بينما هي معتبرة في حالة الغاز الحقيقي.

مثال (١٨٩)

احسب الضغط الناتج عن 3 g من الهيدروجين H_2 في وعاء حجمه 225 cm^3 عند

درجة حرارة 0°C

(أ) باعتبار الهيدروجين غازاً مثالياً (ب) باعتبار الهيدروجين غازاً حقيقياً.

علماً بأن : $(R = 0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K})$ وثوابت فان درفالز هي :

$$(a = 0.072 \text{ L}^2 \cdot \text{atm/mol}^2, b = 0.244 \text{ L/atm})$$

و (الكتلة الذرية للهيدروجين = 1).

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

(أ) حساب ضغط غاز الهيدروجين باعتباره غازاً مثالياً بتطبيق العلاقة :

$$PV = nRT$$

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

$$P = \frac{\left(\frac{3 \text{ g}}{2 \times 1}\right) \times (0.0821 \text{ Latm/K.mol}) \times (273 \text{ K})}{(225 \times 10^{-3} \text{ L})}$$

$$P = 149.42 \text{ atm}$$

(ب) حساب ضغط غاز الهيدروجين باعتباره غازاً حقيقياً وذلك بتطبيق معادلة فان در فالز

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

$$\left(P + 0.244 \frac{(1.5)^2}{(0.225)^2}\right)(0.225 - 1.5 \times 0.0271) = (1.5 \text{ mol}) \times (0.0821 \text{ L.atm/molK}) \times (273 \text{ K})$$

$$(P + 10.84)(0.184) = 33.62$$

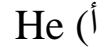
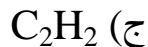
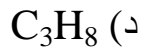
$$P + 10.84 = \frac{33.62}{0.184}$$

$$P = 182.72 - 10.84$$

$$P = 171.88 \text{ atm}$$

مثال (١٩٠)

ما الغاز فيما يلي الذي له قيمة ثابت (b) أكبر (في معادلة فان در فالز للغازات الحقيقية).



الحل

الثابت (b) في معادلة فان در فالز للغازات الحقيقية يعبر عن الحجم الذاتي لمول من جزيئات الغاز.

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتالي فكلما زاد عدد الذرات في الجزيء تزداد قيمة (b) للغاز، وبناء عليه فإن الغاز (البروبان C_3H_8) له أعلى قيمة.

مثال (١٩١)

احسب الضغط الذي سيمارسه (2 mol) من غاز النيتروجين (N_2) في حجم قدره (1 L) عند ($0^\circ C$) باستخدام : (أ) قانون الغاز المثالي
(ب) قانون الغاز الحقيقي (قانون فان درفالز).

علماً بأن ($a = 1.39 \text{ atm.L}^2 \text{ mol}^{-2}$, $b = 0.0391 \text{ L mol}^{-2}$, $R = 0.0821$)

الحل

(أ) ضغط الغاز المثالي وفقاً للقانون العام للغازات المثالية ($PV = n R T$)
يساوي ($P(\text{ideal gas}) = 44.827 \text{ atm}$)

(ب) ضغط الغاز الحقيقي (وفقاً لقانون فان در فالز : $(P + \frac{a n^2}{V^2})(V - nb) = nRT$) يساوي

($P(\text{real gas}) = 43.07 \text{ atm}$)

ونلاحظ أن ضغط الغاز المثالي أكبر من ضغط الغاز الحقيقي لأنه في المثالي أهملت قوى التجاذب بين الجزيئات بينما أقرت في الغاز الحقيقي.

مثال (١٩٢)

لديك ثلاثة غازات خلطت في إناء سعته (10 L) لتعطي ضغطاً كلياً قدره (800 mmHg) عند ($30^\circ C$) فإذا احتوى المخلوط على (8 g) من غاز (CO_2) و (6 g) من غاز (O_2) وكمية مجهولة من غاز N_2 احسب الضغط الجزئي لغاز النيتروجين N_2 باستخدام قانون الغاز المثالي ثم باستخدام قانون فان درفالز للغاز الحقيقي.

علماً بأن الكتل الذرية : ($C = 12, N = 14, O = 16$).

($R = 0.0821 \text{ L. atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$$(a = 2.5 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}, b = 0.032 \text{ L mol}^{-2})$$

الحل

أولاً / نحسب عدد المولات لغازي (CO_2 , O_2) كما يلي :

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{m}{M_w} = \frac{8}{12 + (2 \times 16)} = 0.1818 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{m}{M_w} = \frac{6}{2 \times 16} = 0.1875 \text{ mol}$$

ثانياً/ بما أن الضغط الكلي معروف فإنه يمكن حساب عدد المولات الكلي (n_t) :

$$P_t V = n_t R T$$

$$n_t = \frac{P_t V}{R T}$$

$$n_t = \frac{\left(\frac{800}{760} \text{ atm}\right) \times 10 \text{ L}}{(0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (303 \text{ K})}$$

$$n_t = 0.4231 \text{ mol}$$

ثالثاً / نحسب عدد مولات غاز النيتروجين من عدد المولات الكلي :

$$n_t = n_{\text{N}_2} + (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{O}_2})$$

$$n_{\text{N}_2} = n_t - (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{O}_2})$$

$$n_{\text{N}_2} = 0.4231 - (0.1818 + 0.1875)$$

$$n_{\text{N}_2} = 0.0538 \text{ mol}$$

رابعاً/ حساب الضغط الجزئي لغاز النيتروجين من القانون العام للغازات المثالية :

$$P_{\text{N}_2} V = n_{\text{N}_2} R T$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2} R T}{V}$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{(0.0538 \text{ mol}) \times (0.0821 \text{ L.atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (303 \text{ K})}{10 \text{ L}}$$

$$P_{\text{N}_2} = 0.1338 \text{ atm}$$

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

خامساً / حساب الضغط الجزئي لغاز النيتروجين باستخدام معادلة فان درفالز :

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

$$\left(P + \frac{(0.0538)^2 \times 2.5}{(10)^2} \right) (10 - (0.0538 \times 0.032)) = 0.0538 \times 0.0821 \times (30 + 273)$$

$$(P + 7.2361 \times 10^{-5})(9.9983) = 1.3383$$

$$P = \frac{1.3383}{9.9983} - 7.2361 \times 10^{-5}$$

$$P = 0.13378 \text{ atm}$$

مثال (١٩٣)

إذا علمت أن: $(R = 0.0821, a = 3.6 \text{ atm.L}^2 \text{ mol}^{-2}, b = 0.0427 \text{ L. mol}^{-2})$
 فاحسب ضغط (3.5 mol) من غاز ثاني أكسيد الكربون (CO_2) في إناء سعته (0.75 L) عند (22°C) في كل من : (أ) الحالة المثالية (ب) الحالة الحقيقية

الحل

(أ) الحالة المثالية : **(الجواب : 113.024 atm)**

(ب) الحالة الحقيقية : **(الجواب : 62.88 atm)**

مثال (١٩٤)

إذا علمت أن :

$$(R = 0.0821 \text{ L. atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, a = 4.17 \text{ atm.L}^2 \text{ mol}^{-2}, b = 0.037 \text{ L. mol}^{-2})$$

احسب ضغط كتلة من النشادر وزنها 6.8 g عند درجة حرارة (-4°C) إذا كانت موجودة في إناء حجمه (4 L) في الحالة : (أ) المثالية (ب) غير المثالية.

الحل

(أ) في الحالة المثالية :

(الجواب : 2.20849 atm)

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

(ب) في الحالة غير المثالية (السلوك غير المثالي باستخدام معادلة فان درفالز) :

الجواب : (2.175 atm)

مثال (١٩٥)

احسب باستخدام معادلة فان درفالز ضغط (1 mol) من غاز الأوكسجين (O_2) في إناء سعته (1 L) عند ($0^\circ C$) ، علماً بأن : ($R = 0.0821 \text{ L. atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) وثوابت فان درفالز : ($a = 1.136 \text{ atm. L}^2 \text{ mol}^{-2}$, $b = 0.03183 \text{ L. mol}^{-2}$)

الحل

الجواب : (22.01417 atm)

مثال (١٩٦)

احسب ضغط (2 mol) من غاز النشادر (NH_3) في إناء حجمه (5 L) عند ($27^\circ C$) باستخدام معادلة فان درفالز. علماً بأن ثوابت فان درفالز : ($a = 4.17 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$, $b = 0.037 \text{ L mol}^{-2}$, $R = 0.0821 \text{ L. atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

الحل

الجواب : (9.33 atm)

مثال (١٩٧)

احسب ضغط مول واحد من غاز الإيثانول (C_2H_5OH) عند ($85^\circ C$) في إناء حجمه 35 L ، باستخدام : (أ) معادلة الغاز المثالي (ب) معادلة فان درفالز إذا علمت أن : ($R = 0.0821 \text{ L. atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) وثوابت فان درفالز : ($a = 12.02 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$), ($b = 0.84 \text{ L. mol}^{-2}$)

الفصل الخامس : حيود الغازات الحقيقية عن المثالية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

أ) معادلة الغاز المثالي (الجواب) : (0.851 atm)

ب) معادلة فان در فالز (الجواب) : (0.840 atm)