كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء فيزيائية١

المحاضرة : الثالثة /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنولوجيا المعلومات والاتصالات

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

المحاضرة الثالثة

قانون دالتون للضغوط الجزيئية:

إن الضغط الكلي لمزيج الغازات يساوي مجموع الضغوط التي يحدثها كل غاز أن يولدها عندما يشغل الوعاء لوحده عند درجة الحرارة نفسها. وهو قانون دالتون للضغوط الجزيئية وهناك شك فيه أن هذا القانون، كي يكون صحيحاً، يتعين ألا تحدث تفاعلات بين مكونات المزيج الغازي.

سيستخدم الضغط الجزئي P_i للتعبير عن الضغط الذي يولده مكون واحد من المزيج الغازي، ويحدد بالعلاقة:

$$P_i = x_i P_t$$

x_i: الكسر المولي للغاز (i)

هذا التعريف للضغط الجزئي يجنب ضرورة أن يسلك الغاز (i) سلوكاً مثالياً.

$$P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \cdots P_i$$ الضغط الكلي

$$P_t = x_1 P_t + x_2 P_t + x_3 P_t \cdots + x_i P_t$$

P_t: الضغط الكلي، يمكن أن نكتب باستخدام $PV = nRT$

$$P_t = \left(\frac{n_1 RT}{V}\right)_{P_1} + \left(\frac{n_2 RT}{V}\right)_{P_2} + \cdots \left(\frac{n_i RT}{V}\right)_{P_i}$$

$$P_t = (n_1 + n_2 + n_3 + \cdots)\frac{RT}{V}$$

P_i الضغط الجزئي

x_i الكسر المولي لغازات المزيج

ملاحظة: الكسر المولي لمكون ما

$$x_1 = \frac{n_1}{n_{tot}}, \quad x_2 = \frac{n_2}{n_{tot}}$$

أي

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \cdots} = \frac{\text{عدد مولات المكون}}{\text{عدد المولات الكلي}}$$

أيضاً الحجم الجزئي يعطى بالعلاقة

$$V_i = x_i V_t$$

كما يمكن التعبير عن تركيب الغاز ضمن المزيج من خلال الحجم الجزئي بالنسبة المئوية والذي يساوي رأي حصة جزء من الكسر المولي أي: $\frac{100 V_i}{V}$ فمثلاً الهواء الجاف يحتوي على 78,04% آزوت، و 20,99% أكسجين و 0,94% أرغون و 0,03% غاز ثنائي أوكسيد الكربون كما يمكن التعبير عنه كذلك بشكل الخر أي:

0,784 : 0,2099 : 0,0094 : 0,003

مثال: وعاء حجمه 5 لتر يحوي غاز الأوكسجين تحت الضغط 9 atm متصل بواسطة أنبوب بوعاء آخر حجمه 10 لتر يحوي غاز الهليوم He تحت الضغط 6 atm عند فتح الصنبور الذي يصل بين الوعائين يلاحظ أن التوازن بين الضغوط يحدث في درجة ثابتة من الحرارة، ما هو الضغط الكلي في الوعائين؟

الحل:

$V_{O_2} = 5\ l$, $P_{O_2} = 9\ atm$

$V_{He} = 10\ l$, $P_{He} = 6\ atm$

$V_{tot} = V_{O_2} + V_{H_2} = 5 + 10 = 15\ l$

حساب الضغط الجزيئي لكل غاز على حدة

$P_{O_2} \cdot V = P_{O_2} \cdot V_{O_2}$ بعد / قبل

$$P_{O_2} = \frac{P_{O_2} \cdot V_{O_2}}{V} = \frac{9 \times 5}{15} = \frac{9}{3} = \boxed{3\ atm}$$

$P_{He} \cdot V = P_{He} \cdot V_{He}$ بعد / قبل

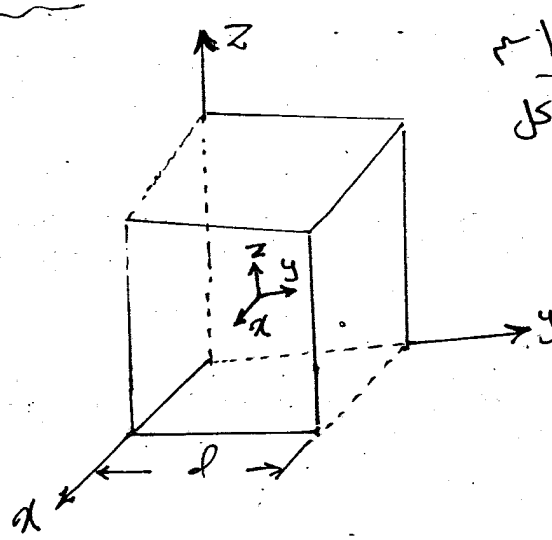
$$P = \frac{P_{He} \cdot V_{He}}{V} = \frac{6 \times 10}{15} = \frac{6 \times 2}{3} = \boxed{4\ atm}$$

$$P = P_{O_2} + P_{He} = 3 + 4 = \boxed{7\ atm}$$

النظرية الحركية للغازات

استنتاج المعادلات العامة للغازات أو معادلة الحالة $P \cdot V = nRT$ من النظرية الحركية للغازات.

الحل: لإجراء مثل هذا الاستنتاج نفرض أن الغاز مؤلف من N جزيئة كتلة كل منها m غرام



وهذه الجزيئات محصورة في مكعب طول ضلعه l cm باسم ميكون حجم المكعب l^3 cm^3 وذلك بافتراض أن كل جزيئة غازية تتحرك بكل الاتجاهات الممكنة داخل المكعب، وتسمى هذه الحركة العشوائية في جميع الاتجاهات باسم الحركة البرونية.

يمكن تبسيط عملية الاستنتاج فيما إذا فرضنا أن ثلث عدد الجزيئات الغازية $\frac{1}{3}N$ تتحرك باتجاه المحور x مثلاً، والثلث الثاني في اتجاه y والثلث المتبقي في اتجاه المحور z.

- وهذا افتراض صحيح باعتبار أن سرعة الجزيئة لها ثلاث مركبات للسرعة وهي u_x، u_y، u_z بحيث مربع السرعة الوسطية للجزيئة مرتبط بمربعات قيم مركباتها، أي أنا مربع السرعة الوسطية

للجزيئات في جميع الاتجاهات تقريباً :

$$\overline{u^2} = \overline{u_x^2} + \overline{u_y^2} + \overline{u_z^2}$$

- ضغط الغاز على أي جدار من الوعاء يحتوي الغاز في هذا الجدار، وضغط الغاز المتولد في الصندوق يتناسب مع عدد الاصطدامات الجزيئية بكل سنتيمتر مربع من جدار الصندوق خلال ثانية واحدة.

- عدد الاصطدامات في الثانية (كون الجزيئات تسير ذهاباً وإياباً تقطع مسافة $2L\ cm$) وبفرض سرعة الجزيئات $u\ cm/s$ متساوي فإن حركة الجزيئات في الاتجاه المفروض x فإن عدد الاصطدام $u/2L$ خلال ثانية واحدة مع الجدار. أو $\frac{u}{2L}$ عدد الاصطدامات في واحدة الزمن.

وبالتالي يتغير تحميل الحركة خلال قطع مسافة $2L$.

mu قبل الصدم وإلى $-mu$ بعد الصدم (يتغير اتجاه الحركة)، ويكون التغير في تحميل الحركة :

$$mu - (-mu) = 2mu$$

- التغير في تحميل الحركة من أجل كل صدمة هو $2mu$ من أجل $u/2L$ صدمة يكون التغير الكلي في تحميل الحركة

$$\left(\frac{u}{2L}\right)2mu = \frac{mu^2}{L}$$

وهذا من أجل جميع الجزيئات.

الذي يتحرك باتجاه المحاور يكون التغير الكلي في تحميل الحركة بالشكل :

u^2 تمثل المعدل الوسطي لمربع السرعات لجميع الجزيئات، والعبارة السابقة $\left(\frac{N}{3}\cdot\frac{mu^2}{L}\right)$ ما هي إلا القوة المؤثرة على جدران في واحدة الزمن (التغير في تحميل الحركة = القوة × الزمن) والضغط هو القوة المؤثرة على واحدة السطوح. وإن المساحة هو L^2 لذلك يكون الضغط المتولد في هذه الشروط :

$$P = \frac{Nmu^2}{3L} \times \frac{1}{L^2} = \frac{Nmu^2}{3L^3}$$

حيث حجم المكعب

$$V = L^3 (cm^3)$$

$$P = \frac{Nmu^2}{3V} \quad \text{-----} (1)$$

نضرب ونقسم على (2)

$$P.V = \frac{1}{3}Nmu^2$$

$$PV = \left(\frac{2}{3}N\right)\left(\frac{1}{2}mu^2\right)$$

تمثل الطاقة الحركية الوسطية في جسم يتحرك بسرعة وسطية u تقريباً :

$$E_k = \frac{1}{2}mu^2$$

$$P.V = \frac{2}{3} N E_K \quad \text{---} (2)$$

وقد ذكرنا في شروط الغاز المثالي بأن الطاقة الحركية الوسطية للجزيئات الغازية تتناسب طرداً مع درجة الحرارة المطلقة T

ونعبر عن هذه العلاقة بالشكل

$$E_K = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{---} (3) \quad \text{(قانون صلم)}$$

k_B: ثابت بولتزمان

وتدل هذه العلاقة أن الطاقة الحركية لا تتعلق بطبيعة الغاز.

وتساوي $\left(1{,}362 \cdot 10^{-25}\ l.atm.k^{-1}\right)$

وبالتالي يمكننا تعويض (3) في (2)

$$P.V = \frac{2}{3} N \times \frac{3}{2} k_B T$$

$$P.V = N k_B T \quad \text{---} (4)$$

إذا اعتبرنا N تساوي عدد أفوغادرو من الجزيئات الحقيقية (تساوي مولاً واحداً) نجد:

$$N.k_B = (6.023.10^{23}).(1.362 \times 10^{-25})$$

$$= 0{,}082\ l.ter.atm.k^{-1}mol^{-1} = R$$

وهكذا نكتب المعادلة

$$P.V = RT$$

من أجل n جزيئة غرامية ينتج

$$P.V = nRT$$

- يمكن استنتاج سرعة الجزيئات الغازية من نتائج النظرية الحركية لجايل:

من النظرية الحركية للغازات، ومن العلاقة التي استنتجت من أجل مول واحد من الغاز نجد

$$P.V = \frac{1}{3} N_A.m.u^2$$

N_A: عدد أفوغادرو

m: كتلة الجزيئة الحقيقية، والجداء $N_A.m$ يمثل الكتلة الجزيئية الذرية M للغاز أي

$$P.V = \frac{1}{3} M u^2$$

بالمساواة

$$P.V = RT$$

$$RT = \frac{1}{3} M u^2 \Rightarrow u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

وكذلك قانون العام للغازات

u: جذر تربيعي للرمز العام لوسطي الجزيئات الغازية، كما ذكرنا في بداية النظرية الحركية ويلاحظ من هذه النتيجة أن سرعة الغاز تتناسب عكساً مع الجذر التربيعي للكتلة الجزيئية.

أمثلة: أوجد قيمة الطاقة الحركية لجزيئات الأوكسجين عند الدرجة 500°C، وما قيمة الطاقة الحركية الوسطية من أجل مول واحد من جزيئات الأوكسجين؟

الحل:

الطاقة الحركية الوسطية $P.V = \frac{2}{3} N \bar{E}_k$

$$\bar{E}_k = \frac{3}{2} \frac{P.V}{N}$$

نعوض $\bar{E}_k = \frac{3}{2} \frac{RT}{N}$

$$\bar{E}_k = \frac{3 \times 8.314 \times 773.15 \ J.K^{-1}.mol^{-1}.K}{2 \times 6.022.10^{23} \ mol^{-1}}$$

$$\boxed{\bar{E}_k = 1.6 \cdot 10^{-20} \ J}$$

وفي أجل مول واحد من الأوكسجين نعوض بنفس العلاقة السابقة فينتج:

$$\bar{E}_k = \frac{3 \times 8.314 \times 773,15}{2 \times 1} = \boxed{9640 \ J/mol}$$

مثال: احسب السرعة المتوسطة لجزيئات الآزوت N_2 في الدرجة 25°C / (درجة حرارة الغرفة)

$$\bar{U}_{N_2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 10^7 \times (273+25)}{28}}$$

R → تحول الجملة المغثية

$$U_{N_2} = 5.1 \times 10^4 \ cm/s = \boxed{510 \ m/s}$$

قانون الانتشار (الانتشار) لغراهام:

لقد بين غراهام أن سرعة انتشار الغاز تتناسب عكساً مع الجذر التربيعي لكثافته ρ، وقد تبين فيما بعد بأن سرعة الانتشار أيضاً تتناسب عكساً مع الجذر التربيعي للكتلة المولية M

ويعرف معدل انتشار الغاز بأنه كمية الغاز المنتشرة خلال ثانية واحدة.

r: معدل انتشار الغاز

ρ: كثافة الغاز

ومن أجل غازين مختلفين A و B في نفس الشروط من الحرارة والضغط يمران عبر حاجز مسامي بسرع مختلفة، فإن الغاز الأخف سوف يمر أولاً وبالتالي

$$r = \sqrt{\frac{1}{\rho}} \quad \text{(سرعة انتشار الغاز)}$$

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}}$$

وبما أن كثافة الغاز تتناسب طرداً مع كتلته المولية تصبح العلاقة السابقة بالشكل:

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$ وهو التعبير الرياضي لقانون غراهام.

استخدمت أول مرة من قبل العالم رامزي في فصل غاز يتركون عن غاز النيون، واستطاع العالم هرتز أن يفصل نظائر النيون ^{27}Ne و ^{20}Ne عن بعضهما، ثم استطاع أن يفصل النظيرين ^{1}H و ^{2}H عن بعضهما البعض. واستخدمت في فصل النظائر المشعة مثل اليورانيوم عن النظير ^{235}U ذو الأهمية البالغة في الطاقة الذرية.

ويمكن استخدام العلاقة في تعيين كثافة غاز وقد تحقق من ذلك العالم بونزن (Bunsen). عن طريق قياس الزمن اللازم لنفوذ حجم معين من غاز عبر أنبوب شعري، تحت ضغط ثابت. وتعاد التجربة من أجل غاز آخر معلوم الكثافة عند نفس الشروط، يكون أن الزمن اللازم لمرور حجم معين من غاز يتناسب طرداً مع كثافته أو عكس انتشاره عندئذ تصبح العلاقة بالشكل

$$\frac{t_A}{t_B} = \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

مثال: يتدفق غاز النشادر خلال حاجز بمعدل 15 mol/s فما هو معدل انتشار غاز ثاني أكسيد الكربون عند نفس الشروط.

$$\frac{r_{CO_2}}{r_{NH_3}} = \sqrt{\frac{M_{NH_3}}{M_{CO_2}}} \Rightarrow r_{CO_2} = r_{NH_3}\sqrt{\frac{M_{NH_3}}{M_{CO_2}}}$$

$$r_{NH_3} = 15\ mol/s$$
$$M_{NH_3} = 17\ g/mol$$
$$M_{CO_2} = 44\ gr/mol$$

$$r_{CO_2} = 15\sqrt{\frac{17}{44}} = 9,323\ mol/s$$

مثال

$$\frac{r_{H_2}}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{\rho_{O_2}}{\rho_{H_2}}} = \sqrt{\frac{M(O_2)}{M(H_2)}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = 4$$

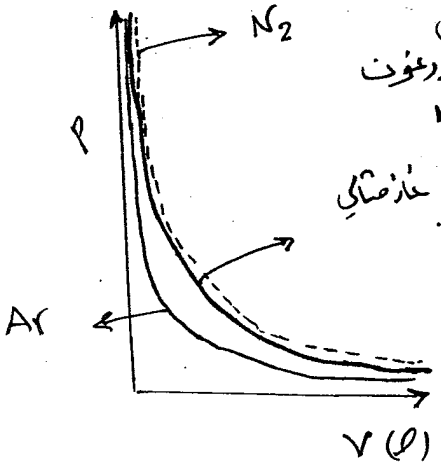
$$\boxed{r_{H_2} = 4.r_{O_2}}$$

أي أن الهيدروجين أسرع بـ 4 مرات من غاز الأوكسجين.

* الغازات الحقيقية :

1- معامل الانضغاطية : معظم الغازات تخضع لقوانين الغاز المثالي بشكل جيد ضمن مجال معين للضغط ودرجة الحرارة ، لكنه وجد أن الغازات الحقيقية تنحرف بشكل واضح عن السلوك المثالي عند اتساع ذلك المجال . فعلى سبيل المثال ، لا يكون الجداء $P.V_m$ قيمة واحدة لجميع الغازات ، ولن تكون علاقته بالضغط مماثلة من أجل الغازات المختلفة (V_m : حجم المولي ، أي حجم مول واحد من الغاز) .

تعالج الشكل حيث يبين انحراف غازي الآزوت والأرغون عن السلوك المتوقع للغاز المثالي عند درجة حرارة معينة . ومن الصعب تعيين الانحراف النسبي عن الشروط المثالية بالاعتماد على هذا النوع من المخططات أوضح فيه منحنى العلاقة بين P و $\frac{1}{V}$ لهذا نلجأ لتقنية أفضل لإظهار الانحراف عن السلوك المثالي .



علاقة بين الضغط والحجم من أجل 1kg من كل من غازي الآزوت والأرغون عند 300K ، سلوك غاز N_2 قريب جداً من السلوك المثالي أما الأرغون فإنه يظهر انحرافاً واضحاً عن غاز مثالي

تتضمن * هذه التقنية استخدام مخططين أو جدول معامل الانضغاطية (أو قابلية الانضغاط) . ويعرف هذا المقدار بالعلاقة

$$Z_c = \frac{P.V}{nRT} = \frac{P.V_m}{RT}$$

ويعبر عنه عادة كتابع للضغط أو الحجم . إذا $Z_c = 1$ من أجل غاز مثالي ، وبالتالي فإن الابتعاد عن الواحد يشير إلى السلوك غير المثالي .

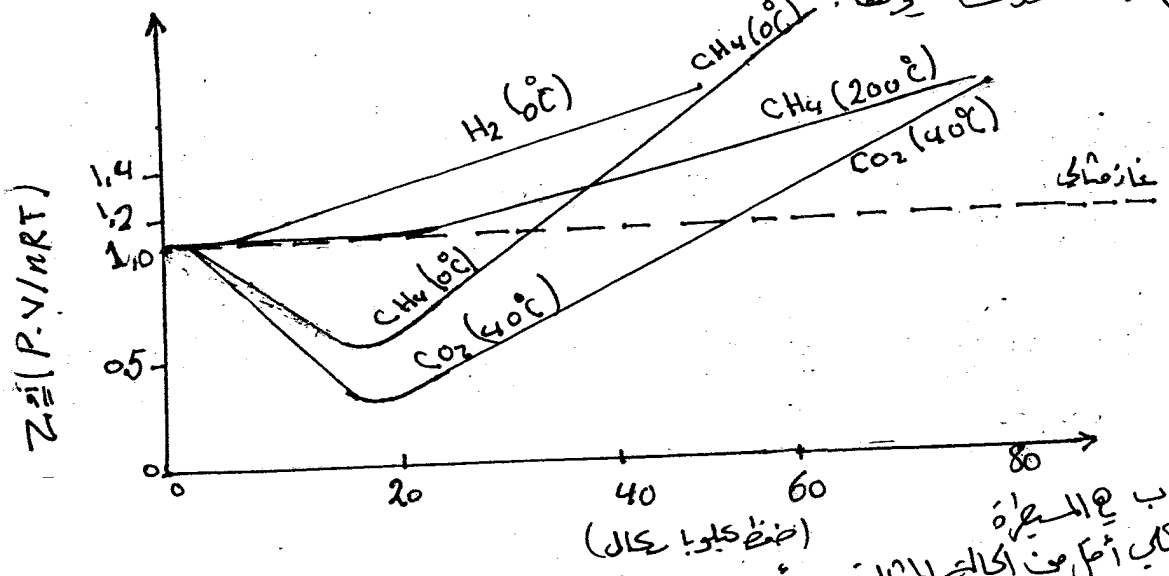
وبما أن جزيئات كل غاز تتبادل التأثير فيما بينها بشكل مختلف عن الغاز الآخر ، فيمكن أن نتوقع بأن سلوك Z_c سيكون مختلفاً تماماً .

- يبين الشكل التالي بعض المتابع التجريبية للعلاقة $Z_c = f(P)$ من أجل الغازات الحقيقية وذلك ضمن مجال كبير لقيم الضغط عند درجة حرارة ثابتة .

* يمكنه أن نلاحظ أن قيم Z_c تقترب من الواحد من أجل جميع الغازات عند الضغوط المنخفضة جداً . وكما هو متوقع ، فإن الغازات تسلك غالباً سلوكاً مثالياً .

* وتعزى أشكال المنحنيات السابقة لأولية لبعض هذه الغازات ($Z_c < 1$) إلى قوى التجاذب التي تسيطر بين جزيئات الغاز ، في حين أن المنحنيات الموجبة لأولية ($Z_c > 1$) تشير إلى قوى التنافر بين جزيئات الغاز التي تسيطر .

* إن الميل السالب الأولي لغاز CH_4 يصبح موجباً عند الضغط $Z = 0.25$ تقريباً
وأن جميع الغازات تصبح لها أعلى قيمة Z عند قيمة عالية للضغط، وذلك
بسبب تغلب قوى التنافر!



ملاحظات

لاحظ: أن هذه المنحنيات تقترب من $Z = 1$ من أجل جميع الغازات عندما $(P \to 0)$
على الرغم من اختلاف ميولها.

* في حالة قوة التجاذب في السيطرة يكون الحجم المثالي أقل من الحالة المثالية أي عندما $(Z < 1)$
* في حالة قوى التنافر في السيطرة يكون الحجم المثالي أكبر من الحالة المثالية أي $(Z > 1)$
وتحدد درجة حرارة الغاز أيٍّ من التأثيرين السابقين هو الذي يسيطر.

مثلاً: الميثان عند الدرجة صفر مئوية نجد أنه يتراكم ببطء نسبياً، وتكون التجاذب بين
الجزيئات قوياً بدرجة كافية، لذلك عند الضغوط المنخفضة يقع المنحنى الذي يمثل
الميثان عند الدرجة صفر أسفل الحالة المثالية التي تساوي $Z = 1$، النسبة $\left(\frac{PV}{nRT}\right)$
تساوي الواحد الصحيح أي الخط الأفقي المنقط.

* وعند الضغوط العالية يأتي المسافات بين الجزيئات تقل ويصبح الحجم الفيزيائي الحقيقي لجزيئات
غاز الميثان صغيراً ويؤخذ بعين الاعتبار. ويقع في هذه الحالة منحنى الميثان أعلى من
الحالة المثالية (الخط الأفقي). وبزيادة درجة الحرارة إلى (200°C) مئوية، تزيد طاقة
الحركية المتوسطة لجزيئات غاز الميثان بدرجة كافية للتغلب على تأثير قوة التجاذب
الضعيفة بين الجزيئات، وبذلك تصبح النسبة $\left(\frac{P.V}{nRT}\right)$ تساوي الواحد تقريباً
عند الضغط الأقل ودرجات المرتفعة. وتكون النسبة أكبر من الواحد عند الضغط المرتفع حيث يصبح
حجم جزيئات الغاز المفردة مهماً، وهذا يحدث عند الضغط المرتفع (أي زيادة الضغط).

مكتبة A to Z