كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء فيزيائية١

المحاضرة : الرابعة /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 الرابعة

* تكاثف الغازات - النقطة الحرجة :

درس العالم الإيرلندي آندروز - سلوك ثنائي أوكسيد الكربون تحت الضغط عند تغير درجات الحرارة ، استخدم هذا الغرض عينة من ثنائي أوكسيد الكربون السائل (يمكن تمييع CO_2 عند درجة حرارة الغرفة باستخدام ضغط عالي نسبياً) .

لقد قام برفع درجة الحرارة تدريجياً وحافظ على حجم ثابت للضغط . لقد لاحظ أن الحد الفاصل بين طوري الغاز والسائل قد اختفى عند الدرجة 31.1 °C . ولاحظ أيضاً أن زيادة الضغط لا يمكن أن تؤدي إلى إعادة الغاز إلى حالته السائلة ، لقد مارس هذه التجربة آندروز أن يقترح وجود درجة حرارة حرجة Critical temperature من أجل كل غاز ولا يمكن للضغط لوحده مهما كان هذه الدرجة أن يميع الغاز ، وبكلمات أخرى فإن T_c هي أعلى درجة حرارة يمكن للسائل أن يتواجد عندها كطور متميز

ملاحظة : لفهم أكثر لتفاصيل الدرجة الحرجة راجع الأمثلة عنها في الصفحة 28

لقد أظهرت دراسة الغازات الأخرى سلوكاً مشابهاً . حيث يبين الشكل (I) المنحنيات المتساوية الدرجة (بالدرجات) للغاز الحقيقي النموذجي . يلاحظ من أجل درجات الحرارة العالية T_6 ، T_5 : مظهر المنحنيات يشبه كثيراً منحنيات القطع الزائد التي تخص الغاز المثالي . غير أن مظهر هذه المنحنيات مختلف تماماً تحت الدرجة T_c . تسمى الأجزاء الأفقية على طول المنحنيات T_1 ، T_2 ، T_3 : باسم خطوط الربط (وهي تحتوي على غازات وسوائل) حديدة لا يمكن شرحها بقانون الغاز المثالي .

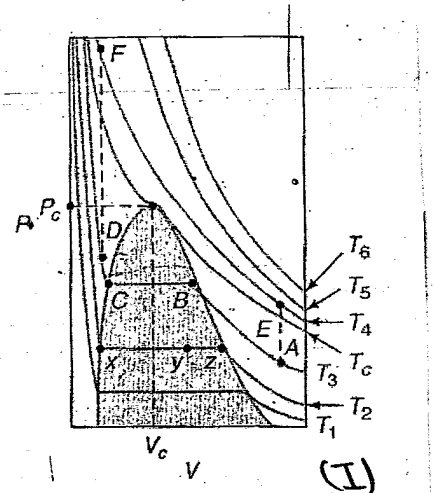
يمكن أن نرى أهمية خطوط الربط باختيار نقطة كالنقطة Y على الإيزوترم T_2

Y : تقع في المجال الغامق من الشكل والذي يمثل المقاعد المشترك للسائل والبخار ، فإن أي تغير في حجم الجملة بين الحدين X و Z ، سيؤدي فقط إلى تغير نسبة السائل إلى البخار .

أما خط الجملة الموافق لخط ربط الضغط ، فهو عبارة عن ضغط البخار المشبع للغاز المميع .

Z : تمثل النقطة Z في النهاية اليمنى لخط الربط الحجم المولي في الطور الغازي .

X : تمثل النقطة X في النهاية اليسرى لخط الحجم المولي للطور السائل .



(I)

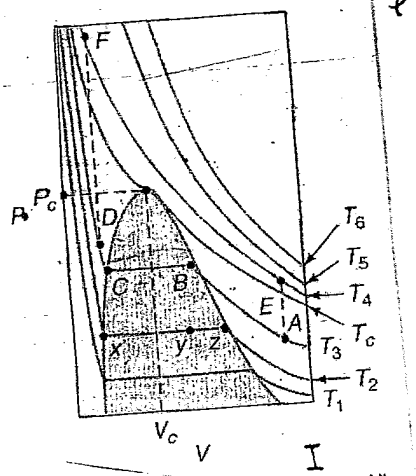
الشكل (I) المنحنيات المتساوية الدرجة للغاز الحقيقي النموذجي

إن الفرق بين منطقتي التأثير و لا يرتبط مع النسب المئوية لكل طور.

ج/ ٧: ماذا يحدث إذا حفظنا عينة من الغاز على طول الايزوترم T_3 بدءاً من النقطة A؟

ج: إن المنحنى ينطبق تقريباً مع قانون بويل لحين الوصول إلى النقطة B، وبمجرد أن نستمر بالاتجاه الحمل الفائق، فإن السائل والبخار سيتواجدان معاً كما سبق وأشرنا إلى ذلك. يبدأ التميع عند النقطة B وينتهي عند النقطة C حيث يتحول كل الغاز إلى سائل. وعندما يختفي مجال تواجد الطورين يصبح السائل موجوداً لوحده فقط على طول (CD).

يشير صعود الايزوترم بشكل حاد على طول CD إلى قابلية الانضغاط الضعيفة للسائل مقارنة مع الغاز.



الشكل (٦) المنحنيات المتساوية الدرجة للغاز الحقيقي النموذجي

تتناقص أطوال خطوط الربط تدريجياً عند اقتراب الايزوترمات من T_c إلى أن تختفي عند النقطة الحرجة: ولا يتواجد عندها إلا طور واحد فقط. يسمى الضغط والحجم الموافقان للنقطة الحرجة للمادة باسم الضغط الحرج P_c والحجم الحرج V_c على الترتيب.

تمثل النقطة الحرجة: نقطة انعطاف المنحنى، وتحدد بالمعادلتين:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad , \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

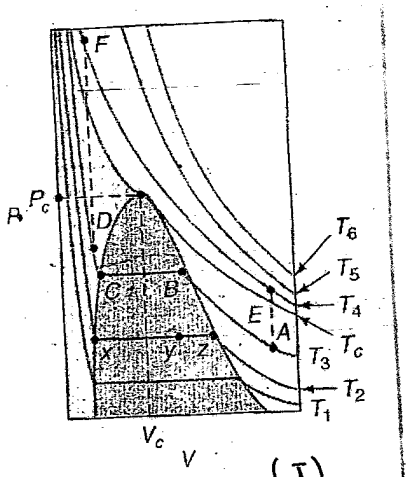
بما أنه: لا يوجد تمييز بين الطور السائل والطور الغازي فوق النقطة الحرجة، ولا يتشكل طور ثانٍ بعض النظر عن ضغط الجملة، فإن المصطلح الذي يستخدم بدلاً عن السائل والبخار هو المائع فوق الحرج.

في الواقع كان في الغاز والسائل والمائع الموافقة لحجميهما المولين، وحرية انكسارهما تتطابق مع بعض البعض في النقطة الحرجة.

علاوة على ذلك، وبأن الغاز والسائل يمكن أن يتواجدا معاً فقط في المنطقة المعزولة الموافقة من المكن إذاً، العبور من منطقة الغاز الوحيد الطور إلى منطقة السائل الوحيد الطور دون أن نلاحظ حدوث تحول طوري.

س: كيف يمكننا المرور من منطقة الغاز الوحيد الطور إلى منطقة السائل الوحيد الطور دون أن نلاحظ حدوث تحول طوري.

ج: لدينا هذا الأمر، نأخذ مولاً واحداً من السائل في وعاء مغلق، ونمثل بالنقطة D على الشكل (I).
إن درجة حرارة هذا السائل هي T_3.
نسخن السائل ما فوق الدرجة الحرجة وحتى النقطة F ثم نسمح للحجم لأن يزداد إلى E في وعاء درجة حرارته ثابتة T_4. لن يكون هناك تحول طوري خلال هذه العمليات.
نجعل درجة الحرارة تنخفض بعد ذلك إلى أن يزورم T_3 عند النقطة A، وهنا أيضاً لا يوجد تحول طوري إن الحجم لأن موجودة بحالة غازية دون أن تعاني أبداً أي انقطاع في التحول الطوري إلى الحالة السائلة بشكل مستمر.



الشكل $\left(\frac{T}{-}\right)$ المنحنيات المتساوية الدرجة للغاز
أ الحقيقي النموذجي

أسئلة عن درجة الحرارة الحرجة وكيف حدثت:
تعرف بأنها درجة الحرارة التي عندها تتساوى خواص السائل مع خواص بخاره، حيث يلاشى السطح الفاصل بينهما.
مثلاً: عند زيادة درجة حرارة سائل يحدث توازنه لمعدل التبخر مع الضغط، فعندما تزيد درجة حرارة السائل يبدأ بالغليان عند درجة حرارة معينة (100° عند الضغط الجوي النظامي) وهي درجة الحرارة التي عندها يلاشى الفرق بين الطورين.
تتميز نقطة الحرجة بأنها درجة الحرارة والضغط الحرجين اللذان عندهما يلاشى الفرق بين الطورين.
وتكون المادة بحالة توازنه بين الحالة السائلة والغازية بدون أي حاصل بينهما.
على سبيل الماء هناك ماء يغلي وفوقه بخار ساخن، سنرفع الضغط ودرجة الحرارة حتى نصل إلى نقطة الحرجة عندها نصل إلى حالة لا يكون فيها الماء سائلاً ولا بخاراً بل حالة تجمع بين الاثنين في مخلوط متجانس عالي الضغط ودرجات الحرارة.
النقطة الحرجة للماء 647 كلفن أي $374^\circ C$
ويصل الضغط عندذلك النقطة 218 atm

- من الطبيعي أنه يزداد ضغط بخار السائل فوق سطحه بزيادة درجة الحرارة بسبب تصاعد أعداد أكبر من جزيئات الماء، وعندما يزداد هذا الحيز المشغل بجزيئات البخار بشدة أكبر هذه الجزيئات في الاقتراب من بعضها البعض في الوقت الذي يؤدي فيه رفع درجة الحرارة إلى تقليل كثافة الماء وتباعد جزيئاته بعضها عن بعض.

وعند درجة حرارة معينة تصبح المسافات التي تفصل بين جزيئات البخار مساوية للمسافات التي تفصل بين جزيئات السائل، وعند هذه الدرجة يختفي السطح الفاصل بين سائل وبخار، وتعرف بالدرجة الحرجة، فالماء فوق الدرجة 374° (درجة حرجة) [وتعني أن السائل إذا سخن فوق هذه الدرجة فإنه سيتحول لبخار مهما كان الضغط الواقع عليه، ولهذا لن تتمكن أن بخار السائل عند هذه الدرجة لا يمكن أن يتحول لسائل مهما كان الضغط الواقع عليه] لكل سائل درجة حرارة خاصة.

	$P_R = 10^5 Pa$ ← الضغط ك.ج	
CO_2	31.1	72
CO_2	-118.8	50
N_2	-147.1	33.5

انتهت الأمثلة

معادلات الحالة لغاز حقيقي:

لاحظنا من خلال دراستنا السابقة أن الغاز المثالي لا يتأثر بزيادة الضغط ويبقى الجداء $P.V$ ثابتاً لا مع تغير الضغط، لكنه في حالة غاز الهيدروجين نلاحظ هناك ازدياد صغير في قيمة الجداء $P.V$ مع ازدياد الضغط أما في حالة النشادر و غاز CO_2 والميثان CH_4 فنلاحظ هناك تناقصاً في قيمة $P.V$. ثم ازدياد عند الضغوط العالية. أما عند الضغوط المنخفضة فنلاحظ أن الغازات الحقيقية تقترب في سلوكها من سلوك الغاز المثالي.

- إذا درسنا تأثير الحرارة على سلوك الغازات الحقيقية نجد أنه عند ثبات درجة الحرارة يقترب سلوك الغاز الحقيقي من سلوك الغاز المثالي، مثل غاز (الميثان CH_4) كما في الشكل السابق فنجد أنه عند درجة ($200°C$) يقترب بشكل أكبر من سلوك الغاز المثالي في حين عند درجات حرارة منخفضة ($0°C$) نجد أن الغاز يبتعد كثيراً عن سلوك الغاز المثالي يمر بنهاية صغرى لهذه النهاية الصغرى سوف تتناقص كلما انخفضت درجة الحرارة.

- ويمكن تفسير انحراف غاز (CH_4) عن سلوك الغاز المثالي في هذه الحالة، إنه عند رفع درجة الحرارة تزداد طاقة الجزيئات وبالتالي سوف تتخلص من القوى المؤثرة فيما بينها وتتحرك بحرية أكثر وتقترب من سلوك الغاز المثالي.

- لذلك عند دراسة الغازات الحقيقية عند ضغوط مرتفعة وحرارة منخفضة، فإنه يجب عدم إهمال حجم الجزيئات لأنها تقترب من بعضها البعض وعند اقترابها من بعضها سوف تزداد قوى التأثير المتبادلة بين الجزيئات وبالتالي يختلف سلوكها عن سلوك الغاز المثالي.

- لذلك أدخل فاندرفالس بعض التعديلات، حيث يتعلق التعديل الأول منها بحجم الجزيئات الغاز المثالي. تفترض النظرية الحركية المبسطة أن جزيئات الغاز هي جسيمات نقطية هذا يعني أنها لا تشغل أي حجم في الفراغ الموجود فيه، في حين أن الجزيئات الحقيقية تملك في واقع الأمر، حجماً ذاتياً، وبالتالي فإنها تشغل حجماً في الفراغ الموجود فيه.

* إذا كان حجم (V) هو حجم الطبيعي للغاز المثالي لأن تحرك جزيئات في الوعاء الموجود فيه فإن حجم الوعاء الملاحظ أو المقاس عندئذ يجب أن ينقص بمقدار b، ويمثل الحجم المشترك أو المستبعد.

ويجب طرح هذا الحجم أن يتناسب مع كمية المادة n، ويمكن كتابة nb لذا وضع الكمية $(V-nb)$ بدلاً من V

ويمكن إدخال التعديل الثاني بنفس الطريقة إلى معادلة الحالة كي تصبح مماثلة للتطبيق في الغازات الحقيقية. وهو يتعلق بضغط الغاز.

إذا أخذ بعين الاعتبار قوى التجاذب بين جزيئات الغاز (وهذا الأمر لم تأخذه النظرية المبسطة بالحسبان) حيث اكتملت فيها قوى التدافع، على الرغم أنها ليست كبيرة نسبياً، لكن تؤخذ بعين الاعتبار في تمييع الغازات عند تبريدها الكافي.

نظراً لوجود قوى تجاذب فإن جزءاً من الضغط المحسوب من قانون الغاز المثالي سوف يستهلك للتغلب على تلك القوة أي أن الضغط الملاحظ هو أقل من الضغط المثالي.

هذا نضيف حد تصحيح إلى الضغط.

$$\frac{an^2}{V^2}$$

ليصبح العلاقة من الشكل:

$$\left(P+\frac{an^2}{V_m^2}\right)\left(V_m-nb\right)=nRT$$

ومن أجل مول نكتب

$$\left(P+\frac{a}{V_m^2}\right)\left(v-b\right)=RT$$

معادلات الحالة لفاندرفالس من أجل غاز حقيقي.

من أجل مول واحد

a، b ثوابت فاندرفالس تتعلق بطبيعة كل غاز وهما جزيئيان، ودرجة حرارة الحرجة.

تعرف هذه الثوابت بالعلاقات التالية

$$a=3P_k\cdot V_{m,k}^2=\frac{27\cdot R^2\cdot T_k^2}{64\,P_k}$$

$$b=\frac{V_{m,k}}{3}=\frac{RT_k}{8P_k}$$

P_k: ضغط الحرج؟
T_k: درجة الحرجة
$V_{m,k}$: حجم المولي الحرج؟

$$P_k = \frac{a}{27b^2}$$

$$T_k = \frac{8}{27bR} \quad ; \quad V_{m,k} = 3b$$

والعلاقة التي تجمع بين الثوابت

$$\frac{P_k \cdot V_{m,k}}{T_k} = \frac{3}{8}R$$

الكثافة الحرجة تساوي نسبة الكتلة المولية الى الحجم المولي الحرج.

$$\text{الكثافة (ρ)} = \frac{M}{V_{m,k}}$$

مثال: اذا علمت أن الضغط الحرج والدرجة الحرجة لغاز كلوريد الهيدروجين هي على التوالي

$T_k = 324K$ و $P_k = 8410\ kPa$

١- أوجد ثوابت ڤاندرڤالس

٢- أوجد الحجم المولي وكذلك الحجم الحرج لهذا الغاز.

الحل:

$$a = 3P_k \cdot V_{m,k}^2 = \frac{27R^2 \cdot T_k^2}{64P_k} = \frac{27(8314)^2(324)}{\quad}$$

$$a = \boxed{364}\ kPa\,s/mol$$

$$b = \frac{V_{m,k}}{3} = \frac{R \cdot T_k}{8P_k} = \frac{8.314 \times 324}{8.8410} = \boxed{0,040}\ l.ter/mol$$

الحجم المولي الحرج يساوي ثلاثة أضعاف الثابت b.

$$V_{m,k} = 3b = 3 \times 0,040 = \boxed{0.12}\ l/mol$$

الكثافة المولية الحرجة $\rho_k = \frac{M}{V_{m,k}} = \frac{36,5}{0,12} =$ gr/l

مثال: اذا علمت أن الضغط الحرج والدرجة الحرجة للفوسجين هي على التوالي 183°C ، 5674,2 kPa

أوجد معادلة ڤاندرڤالس بالنسبة للفوسجين.

$$a = \frac{27R^2 \cdot T_k^2}{64P_k} = \frac{27(8,314)^2 \times (456)^2}{64 \times 5674,2} = 1069 \quad kPa \cdot l^2 \cdot mol^{-2}$$

$$b = \frac{RT_k}{8P_k} = \frac{(8.314) \times 465}{8 \times 5674,2} = 0,0835\ l/mol$$

المعادلة المطلوبة:

$$\left(P + \frac{1069n^2}{V^2}\right)(V - 0,0835n) = nRT$$

واحدات a و b

$$a = \frac{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{1} \cdot J\,mol^{-1} K^{1} K^{2}}{kPa}$$

$$a = \frac{J^2 \cdot mol^{-2}}{kPas} = \frac{N^2 \cdot m^2 \cdot mol^{-2}}{1000\ Pas} = \frac{N^2 \cdot m^2 mol^{-2}}{1000 \times N \cdot m^{-2}}$$

$$a = \frac{27 R^2 \cdot T_k^2}{64 P_k}$$

$$a = \frac{N m^2 \cdot m^2 \cdot mol^{-2}}{1000} = \frac{N \cdot m^4 \cdot mol^{-2}}{1000}$$

نضرب m^2 ونقسم m^2

$$a = Pas \leftarrow \frac{N \cdot m^{+2} \cdot m^4 \cdot mol^{-2}}{m^{+2} \cdot 1000}$$

$$\frac{Pas\ m^6 \cdot mol^{-2}}{1000}$$

$$a = kpas\, m^6 \cdot mol^{-2}$$

$m^3 = l$

$m^6 = l^2$

$$a = kp \cdot l^2 \cdot mol^{-2}$$

$$b = \frac{RT}{8P}$$

$$\frac{Joul\ K^{-1} mol^{-1}\ K^{-1}}{kpas} = \frac{Joul}{kpas} \cdot mol^{-1}$$

$$b = \frac{N \cdot m\ mol^{-1}}{1000\ Pa} = \frac{N \cdot m\ mol^{-1}}{1000\ N \cdot m^{-2}} = \frac{m^3 mol^{-1}}{1000} = l \cdot mol^{-1}$$