جامعة الانبار
كلية التربية الأساسية / حديثة
قسم العلوم العامة

اسم التدريسي: اوس زبن عبدالمجيد

المرحلة الدراسية: الثانية – كيمياء

الفصل الدراسي: الاول

اسم المادة باللغة العربية: الكيمياء الفيزياوية

اسم المادة باللغة الإنكليزية: Physical chemistry

اسم المحاضرة باللغة العربية: الغازات الحقيقية

اسم المحاضرة باللغة الإنكليزية:Real gases

الغازات الحقيقية Real Gases :

من خلال النظرية الحركية الجزيئية للغازات المثالية تم تفسير سلوك الغازات وذلك اعتمادا على قوانين الغازات المثالية ويعتبر الغاز المثالي نموذجا افتراضيا لا وجود له في الواقع حيث تتبع عدد من الغازات الحقيقية قوانين الغاز المثالي بصورة جيدة عند درجة الحرارة العالية والضغط المنخفض إلا أنها تنحرف عن السلوك المثالي عند درجات الحرارة الواطئة والضغوط العالية ولذلك لا يمكن تطبيق النظرية الحركية على الغازات الحقيقية .

عند اشتقاق قوانين الغاز المثالي تم إهمال:

1-حجم الجزيئات مقارنة بالحجم الكلي للغاز 2- قوة التجاذب بين الجزيئات .

فبالنسبه للفرضية الأولى فإن معدل الفراغ بين الجزيئات يكون كبيرا جدا عند درجات الحرارة العالية والضغوط المنخفضة إلا أنه عند درجات الحرارة المنخفضة والضغوط العالية والتي يقل عندها الحجم تصبح الجزيئات أكثر تقاربا من بعضها وبذلك لا يمكن إهمال حجمها.

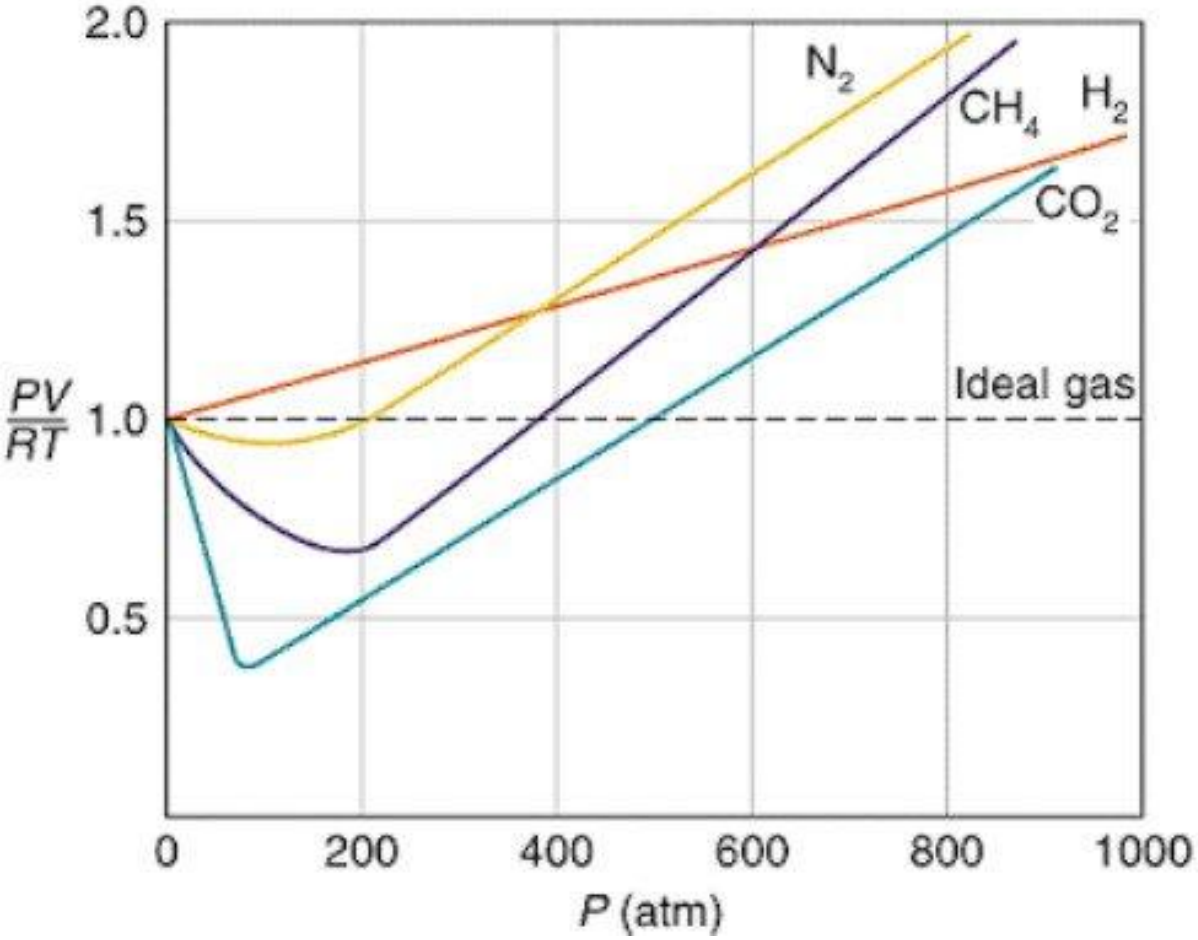
أما الفرضية الثانية فتعتبر غير صحيحة إن قوة تجاذب بين الجزيئات مهما كانت ضعيفة فيجب أن تكون موجودة ولا يمكن إهمالها فعند درجة الحرارة العالية والضغط المنخفض فإن الجزيئات تتحرك بسرعة كبيرة بحيث يكون معدل المسافة بين الجزيئات كبيرا بحيث يمكن إهمال قوة التجاذب فيما بينها ، إلا أنه عند الضغط العالي ودرجة الحرارة المنخفضة فإن سرعة الجزيئات تقل نتيجة لتقاربها من بعضها وبذلك تصبح قوة تجاذب بينها ملموسة.

من هذا يتضح بأن الغاز المثالي لا يمكن اسالته وذلك بسبب عدم امتلاكه لقوى االتجاذب بين جزيئاته الا ان الغاز الحقيقي يمكن اسالته إذا تعرض لضغط عالي ودرجة حرارة واطئة بحيث

تصبح قوة تجاذب كبيرة جدا . ولكي نتمكن من قياس مقدار الحيود عن السلوك المثالي للغاز فإنه يستوجب إدخال بعض التعديلات على قوانين الغازات المثالية: PV=nRT

أي يتطلب ادخال معامل آخر يسمى بمعامل الانضغاط Z وبذلك تصبح المعادلة: $P\bar{V} = Z\,RT$

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT}$$



حيث أن $\bar{V}$ الحجم المولاري للغاز او حجم مول واحد من الغاز عند الظروف معينة من ضغط ودرجة حرارة

وتكون قيمة Z مساوية للواحد بالنسبة للغاز المثالي تحت جميع الضغوط ودرجات الحرارة ويمثل مقدار الحيود عن الواحد مقياسا لابتعاد الغاز عن السلوك المثالي ويعتمد على كل من الضغط ودرجة الحرارة .

ان الحيود الايجابي يعزى الى تغلب قوى التنافر بين الجزيئات على قوى التجاذب مثل H_2 أما الحيود السلبي فيعزى إلى تغلب هو التجاذب على قوة التنافر كما في غاز الأمونيا والميثان.

س/ احسب الحجم الذي يشغله مول من غاز الاكسجين بدرجه 88°C- وضغط 44.7 جو إذا علمت أن معامل الانضغاطية يساوي 0.8؟

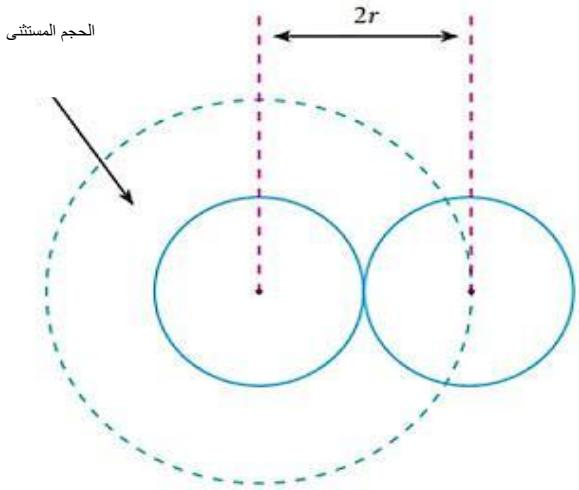
ج/ $Z=\frac{P\bar{V}}{RT} \rightarrow \bar{V}=\frac{ZRT}{P}=\frac{0.8\times0.082\times(273-88)}{44.7}=$

$$0.27\ \frac{L}{mol}$$

معادلة فاندرفال:

عند اشتقاق معادلة الغاز المثالي تم افتراض أن الجزيئات الغاز عديمة الحجم وان قوة التجاذب والتنافر بين الدقائق تكون معدومة ، لكن الغازات الحقيقية تحت ظروف معينة يمكن تحويلها الى سوائل مما يعني وجود قوى تجاذب بين الدقائق وان الدقائق نفسها لها حجم محدد لذا فانه يمكن ان تتبع الغازات الحقيقية المعادلة العامة للغازات المثالية بشرطين :

1- توجد قوة التجاذب بين الجزيئات خاصة عند الضغوط العالية 2- تمتلك الدقائق حجما خاصة عند الضغط العالي



لذلك أصبح من الضروري تعديل المعادلة PV=nRT بحيث تأخذ بنظر الاعتبار حجم الجزيئات وقوى التجاذب . ففي عام 1873 أعزى فاندرفال سبب فشل علاقة PV=nRT الى اهمال حجم الدقائق وقوى التجاذب بينها فعند وضع n مول من غاز في إناء حجمه V فان الحجم الذي تتحرك فيه الدقائق يكون مساويا الى V في حالة واحدة وهي إهمال حجم الجزيئات نفسها لذلك فإن وجود جزيئات غير مهملة الحجم يعني وجود حجم غير مسموح للجزيئات الحركة فيه بحريه يسمى الحجم المستثنى ويرمز له b وهو من مميزات الغاز الحقيقي وبفرض أن الجزيئات كروية فإن قطرها 2r لذلك فإن الحجم المستثنى يمكن تمثيله بالشكل المقابل حيث ان الحجم المستثنى هو الحجم الذي لا تستطيع فيه الدقائق الحركه بحريه لان حركتها تؤدي إلى تصادم مع بعضها لذا فإن الحجم المستثنى لكل زوج من الدقائق يكون مساويين الى حجم الكرة

$$\text{حجم الكرة} = \frac{4}{3}\pi(2r)^3 \rightarrow \frac{4}{3}\pi 8r^3 \rightarrow 8\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)$$

$$\text{وجزيئة واحدة} = \frac{8\times\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}{2} = 4\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 4V_m$$

أي أن الحجم المستثنى يمثل اربعة اضعاف الحجم الحقيقي ولمول واحد من الغاز فان الحجم المستثنى :

$$b=4N(\frac{4}{3}\pi r^3)$$

لذلك تصبح المعادلة : $P\ (V-nb)=nRT$

أما معامل تصحيح الثاني فهو يرتبط بقوة التجاذب بين الجزيئات والتي تظهر من ميل الغازات للتكاثف عند انخفاض درجة الحرارة بما يكفي للتغلب على الطاقة الحركية للجزيئات

ان قوى التجاذب تعمل على تقليل استقلالية دقائق الغاز مما يسبب انخفاض الضغط أي أن تأثير الجزيئة الواحدة على ضغط يتأثر بعدد الجزيئات المحيطة بها فإذا كان لدينا مول من غاز في حجم V فان عدد الجزيئات يتناسب مع $\frac{n}{V}$ وبسبب كون كل جزيئه تجذب بنفس الاسلوب الجزيئات المجاورة لذلك فان قوى التجاذب تتناسب مع $\left(\frac{n}{v}\right)^2$ وبما ان P يتناسب عكسيا مع V فان :

$$P = \frac{a}{V} \text{ لذا فان } P \propto \frac{1}{V}$$

حيث a كمية ثابتة تعتمد على الغاز ،

وبما أن الضغط الكلي يساوي الضغط المثالي + مقدار التصحيح

$$P_{tot}=P + a\left(\frac{n}{v}\right)^2$$

وتصبح المعادلة بعد التصحيح

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

حيث a وb ثواب تعتمد على طبيعة الغاز .