

مركز بحوث المواد النانوية	المركز البحثي
قسم التطبيقات النانوية	القسم
Thermodynamics	المادة باللغة الانجليزية
الثرموديناميك	المادة باللغة العربية
الثانية	المرحلة الدراسية
عمر صلاح الدين شوقي	اسم التدريسي
Equation of state for gases	عنوان المحاضرة باللغة الانجليزية
معادلة الحالة للغازات	عنوان المحاضرة باللغة العربية
السادسة	رقم المحاضرة
Rapp-Kindner, I., Ósz, K. & Lente, G. The ideal gas law: derivations and intellectual ۱، ۱۱ ChemTextsbackground. (۲۰۲۰).	المصادر والمراجع

### الغازات المثالية والحقيقية Real or Ideal and Perfect Gases

الغاز المثالي هو الغاز الذي تكون جزيئاته متناهية في الصغر تامة المرونة ينعدم بينها الاحتكاك لأنها لا تؤثر في بعضها البعض بأية قوى وهو غير موجود في الطبيعة، وتسمى الغازات المثالية أيضاً بالغازات الكاملة Perfect Gases او الافتراضية.

اما الغاز الحقيقي فهو الغاز الذي جزيئاته صغيرة ومتباعدة عن بعضها البعض وعند ظروف معينة من ضغط ودرجة حرارة تقترب خواص الغاز الحقيقي من خواص الغاز المثالي، ومن امثله الاوكسجين والهيدروجين والنتروجين وغيرها.

يخضع الغاز المثالي للافتراضات الآتية:

- 1- يخضع لقوانين بويل وشارل وغاييلوساك، وتتنطبق هذه القوانين على الغازات المثالية والحقيقية لأن لهما السلوك نفسه تقريباً عند الضغوط المنخفضة ودرجات الحرارة العالية.
- 2- للغاز المثالي حرارة نوعية ثابتة، في حين ان الحرارة النوعية للغاز الحقيقي متغيرة بتغير درجة الحرارة.
- 3- يبقى الغاز المثالي في حالته الغازية تحت جميع الظروف حتى عند درجة حرارة الصفر المطلق، في حين ان الغاز الحقيقي يمكن ان يتحول الى بخار او سائل او صلب كلما انخفض ضغطه ودرجة حرارته كثيراً عن النقطة الحرجة اي نقطة التحول من الحالة الغازية الى السائلة وبالعكس.

ومع ذلك فإنه عند تطبيق قوانين الغازات المثالية على الغازات الحقيقية فإن الفرق في النتائج يكون صغيراً جداً يمكن اهماله في الحسابات العامة.

**Boyle's Law قانون بويل**

من خلال تجربة على غاز محصور في اسطوانة ذو كتلة ودرجة حرارة ثابتين لوحظ تغير في الضغط والحجم، حيث لوحظ ان الضغط يتغير بصورة عكسية مع تغير الحجم وان حاصل ضرب الضغط P والحجم V يساوي كمية ثابتة Constant، وقد توصل العالم الانكليزي روبرت بويل الى نص قانونه المشهور عام ١٦٦٠ وهو ان ضغط كمية من غاز يتناسب عكسياً مع حجمه شرط ثبوت درجة الحرارة(، وفي الحقيقة فقد اكتشف هذا القانون شخص آخر وهو العالم الفرنسي آدم ماريوت والذي كان يعمل مستقلاً في الوقت نفسه عن العالم الانكليزي بويل.

$$PV = \text{constant}$$

وتعتمد قيمة الثابت على الكتلة الكلية للغاز، وتخضع جميع الغازات لقانون بويل عندما يكون الضغط واطى أ.

**Charle's Law قانون شارل**

من خلال تجربة على غاز محصور في اسطوانة ذو كتلة وضغط ثابتين لوحظ تغير في الحجم مع تغير درجة الحرارة، وان حاصل قسمة الحجم على درجة الحرارة T يساوي كمية ثابتة، هذه الحقيقة توصل اليها العالم الفرنسي جاكويوس أي سي شارل وينص قانونه على أن (حجم كمية معينة من غاز يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة شرط ثبوت الضغط).

$$\frac{V}{T} = \text{constant} \quad , \quad \frac{V - V_0}{V_0 T} = \text{constant}$$

ان  $V_0$  هو الحجم عند درجة الصفر المطلق، ويدعى الثابت بثابت التمدد الحجمي للغاز. ومن الجدير بالذكر ان عالماً فرنسياً آخر هو جوزيف غايوساك قد اكتشف الاكتشاف نفسه وفي الفترة الزمنية نفسها تقريباً ولكن الشرط هو ثبوت الحجم بدلاً عن الضغط، فوضع غايوساك نص القانون (ضغط كمية من غاز يتناسب طردياً م درجة الحرارة المطلقة شرط ثبوت الحجم).

$$\frac{P}{T} = \text{constant}$$

يزداد ضغط الغاز (أو حجمه) بمقادير متساوية لمقادير متساوية من درجات الحرارة، ويمكن استعمال المقياس الغازي ذو الضغط (أو الحجم) الثابت كمقياس لدرجة الحرارة. يتضح مما سبق ان قوانين ثبوت الضغط اكتشفها شارل، اما قوانين ثبوت الحجم فقد اكتشفها غايوساك. ان الغاز المثالي يبقى غازياً تحت جميع الظروف، ويكون حجمه صفراً عند الصفر المطلق.

**القانون العام للغازات المثالية: General Law of Ideal Gases**

تعرف العلاقة التي تربط بين خواص مادة ما بمعادلة الحالة Equation of State الخاصة بتلك المادة، فإذا عرفت قيم خاصيتين فإن قيم الخواص الأخرى يمكن ايجادها من معادلة الحالة. قد تتعرض كتلة معينة من غاز الى تغير في الضغط والحجم ودرجة الحرارة في وقت واحد، لذلك لا يمكن تطبيق قانون بويل الذي يشترط ثبوت درجة الحرارة ولا قانون شارل الذي يشترط ثبوت الضغط، عندئذٍ يستخدم قانون او معادلة جديدة تربط العلاقة بين هذه المتغيرات.

ان معادلة الحالة للغاز المثالي تربط بين درجة الحرارة والضغط والحجم او الحجم النوعي نسبة الحجم الى الكتلة، فإذا افترضنا ان خواص الحالة الابتدائية لكتلة معينة من غاز معين هي

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

وبصورة عامة فإن:

$$\frac{PV}{T} = \frac{Pv}{T} = \text{constant}$$

:(

$$\frac{PV}{T} = \frac{Pv}{T} = R \quad V/m \text{ (الحجم النوعي للغاز ويساوي)}$$

بالنسبة لكتلة معينة من الغاز (PV = m R T)

ويكتب بدلالة عدد المولات (PV = n R T)

تسمى هذه المعادلة بالمعادلة العامة او القانون العام للغازات

او معادلة الحالة وفيها يجب استعمال الضغوط ودرجات

الحرارة المطلقة. ويسمى R بالثابت العام للغازات.

يمكن كتابة القانون العام للغازات بدلالة ثابت بولتزمان Boltzmann Constant وهو عبارة عن ثابت الغاز لكل جزيء Gas Constant per Molecule ويرمز له بالرمز K.

$$K = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314}{6.023 \times 10^{23}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ (J K}^{-1}\text{molecule}^{-1}\text{)}$$

حيث ان  $N_A$  هو عدد افوكادرو، وبذلك يكون:

$$T_A PV = K N$$

علماً ان عدد المولات للمادة هو  $n = m / Mw$  حيث Mw هو الوزن الجزيئي للمادة،

### معادلات الحالة للغازات الحقيقية Status Equations of Real Gases

ان الغازات الحقيقية لا تتبع معادلة الغاز المثالي الا تحت ظروف خاصة. لقد تبين من تجارب اندروز Andrews واماجاد Amagad ان الغازات الحقيقية لا تخضع لمعادلة الحالة للغاز المثالي بل تنحرف عن سلوك الغاز المثالي انحرافاً ملحوظاً يزداد كلما ازداد الضغط المسلط على الغاز وانخفضت درجة حرارته بحيث لا تتجاوز الدرجة الحرجة. ان قوانين الغازات ليست سهلة تماماً كما في قانوني بويل وشارل للغازات المثالية، فللغازات الحقيقية معادلات حالة اكثر تعقيداً.

لقد كانت هنالك محاولات عديدة لتشكيل معادلة الحالة للغاز الحقيقي والتي تصف خواصه بدقة عندما يكون في الحالة الغازية او الحالة السائلة، وابطسط اسلوب لبناء مثل هذه المعادلة هو تحويل معادلة الحالة للغاز المثالي بحيث تأخذ بالاعتبار الخصائص التي تميز الغاز الحقيقي عن الغاز المثالي، ولحد الآن تم اقتراح اكثر من ٥٦ معادلة للحالة وتم اشتقاق بعضها نظرياً وتشكيل بعضها تجريبياً، ولكن ليس هنالك معادلة واحدة تتفق مع كل الحقائق الملاحظة عن الغازات الحقيقية. وفيما يأتي اهم معادلات الحالة للغازات الحقيقية:

### معادلة اونس Onnes Equation

تحتوي هذه المعادلة على معاملات تعتمد على طبيعة الغاز ودرجة حرارته وتدعى بالمعاملات الحدية.

### Dieterici Equation: معادلة دييتيرسي

تحتوي على ثابت يعتمد على طبيعة الغاز، ورمز آخر يمثل مقدار التصحيح في الحجم.

### Berthelot Equation: معادلة بيرثلوت

ان هذه المعادلة مناسبة جداً للغازات والابخرة عند الدرجات الواطئة.

### Callendar Equation: معادلة كالندر

ان هذه المعادلة اساساً مشتقة للبخار ولا تنبأ بالنقطة الحرجة.

### Equation Bridgman –Beattie : معادلة بيتي – برجمان

ان هذه المعادلة تقود الى نتائج تتفق بشكل رائع مع النتائج العملية لمدى واسع من درجات الحرارة والضغط والحجم وهي شكل محور من معادلة اونس متعددة الحدود.

### Clausius Equation: معادلة كلاسيوس

في هذه المعادلة تم اخذ تأثير درجة الحرارة على قوى الجذب الجزيئية.

### Van der Waals Equation: معادلة فان دير والز

تعتبر هذه المعادلة من اكثر المعادلات سهولة وشهرة للغاز الحقيقي. ان اول محاولة لتعديل معادلة الغاز المثالي لتمثيل سلوك الغازات الحقيقية قام بها فان دير والز عام ١٨٧٣، فعند اشتقاقها اعتبر حجم الجزيئات صفرأ وان الجزيئات مستقلة عن بعضها البعض تماماً وانه ليس هنالك تفاعل من اي نوع كان بين هذه الجزيئات، ولكن في الواقع فإن الغازات الحقيقية تحت ظروف مناسبة من ضغط ودرجة حرارة يمكن تحويلها الى سوائل وهذا يدل على وجود خاصية التماسك بين الجزيئات ويدل ايضاً على ان الجزيئات نفسها تمتلك حجماً محددأ، وهذه الحقائق لا تتفق مع سلوك الغاز المثالي، لذلك فإن الغازات الحقيقية لا تتبع المعادلة  $(PV = RT)$  الا تحت شروط خاصة وهذا يعزى الى عاملين:

توجد قوى تجاذب بين الجزيئات لا يمكن اهمالها خاصة عندما تكون الجزيئات متقاربة من بعضها البعض تحت الضغوط العالية.

لجزيئات الغاز الحقيقي حجم فعلي لا يمكن اهماله دائماً خاصة عندما يكون الغاز تحت ضغط عالي حيث يصبح الحجم الذي تشغله الجزيئات محسوساً بالنسبة الى حجم الوعاء الذي يحتوي الغاز.

لذلك صار من الضروري تعديل المعادلة  $(PV = RT)$  بحيث تأخذ بالاعتبار الجزيئات وقوى التجاذب الداخلية بين هذه الجزيئات فتصبح بالشكل الآتي:

$$V) = R T \Delta -P) (V \Delta + P)$$

حيث يمثل كل من  $\Delta V$  و  $\Delta P$  مقداري التصحيح في الحجم والضغط على التوالي، وبعد ايجادهما تصبح معادلة فان دير والز كما يأتي:

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

حيث  $a$  كمية ثابتة تعتمد على طبيعة الغاز ،  $b$  يمثل مقدار التصحيح في الحجم والذي يساوي اربع امثال الحجم الكلي للجزيئات في المول الواحد (عدد الجزيئات في المول الواحد يساوي عدد افوكادرو  $N_A$ ).

١: جد الحجم الذي يشغله مول واحد من غاز النيتروجين عند الظروف القياسية من ضغط ودرجة حرارة.

٢: جد قيمة الثابت العام للغازات باستخدام معلومات المثال السابق.

$$P V = n R T$$

نجد ان  $T$  و  $n$  و  $V$  و  $P$  بالتعويض عن قيم

٣: هواء عند درجة حرارة  $25^\circ C$  وضغط قدره  $101.325 \text{ kPa}$ ، جد الحجم النوعي للهواء عند هذه الحالة اذا علمت ان ثابت الغازات للهواء يساوي  $287 \text{ J/kg K}$ .

$$R T = \nu P$$

$$298 \times 287 = \nu 101325 \longrightarrow \nu = 0.844$$

$$\text{kg} / \text{m}^3$$

### Gas Pressure of the Ideal: ضغط الغاز المثالي

للحصول على نتائج نظرية الطاقة الحركية وحساب ضغط الغاز المثالي فمن المفروض معرفة خواص الغاز المثالي من اي نموذج جزيئي بسيط ، حيث انه يتكون من عدد كبير من الجسيمات الصغيرة التي لا تتبادل الطاقة مع جدران الوعاء لها عندما تصطدم بها، كما ان هذه

الجسيمات نقطية فلا يؤخذ بالاعتبار التصادم الناتج عن اصطدام بعضها ببعض ولا تتغير سرع الجسيمات نتيجة التصادم. ان كل جسيم من جسيمات الغاز المثالي يبذل قوة على جدران الوعاء الحوي له مقدارها:

$$F = \frac{2m}{d} v^2$$

حيث ان  $m$  تمثل كتلة الجسيم و  $v$  سرعته و  $d$  يمثل طول ضلع الوعاء الحوي للغاز على فرض انه مكعب. فإذا كان لدينا عدداً كبيراً من الجسيمات وحركة كل منها لا تعتمد على حركة الاخرى فإن القوة الكلية التي ستبذلها الجسيمات جميعها على جدران الوعاء هي:

$$F_{\text{total}} = \frac{2}{d} (m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 + \dots)$$

اما اذا كان عدد الجسيمات كبير جداً فإن هذه القوة ستكون بمثابة ضغط منتظم موزع بالتساوي على المساحة  $L^2$  (للجدران) الوعاء مكعب الشكل (فقيمة هذا الضغط تساوي:

$$P = \frac{F}{6d^2} = \frac{1}{6d^2} \frac{2}{d} (m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 + \dots)$$

$$P = \frac{2}{3} \frac{(\frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 + \dots)}{d^3}$$

ان العلاقة بين القوسين  $\frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 + \dots$  هي الطاقة الحركية الكلية للغاز، ويمثل  $L^3$  حجم الوعاء المكعب الشكل وهذا يعني ان (ضغط الغاز المثالي يساوي ثلثي الطاقة الحركية الكلية له لكل وحدة حجم). وبالتعويض باستخدام متوسط مربعات السرعة المتعددة  $v^2$  واستخدام الكتلة للغاز الموجود  $m$  والتعويض عن  $d^3$  بـ  $V$  نحصل على:

$$P = \frac{2}{3} \frac{\frac{1}{2} m v^2}{V}$$

$$V \rho = m \quad , \quad P = \frac{2}{3} \frac{\frac{1}{2} \rho V v^2}{V}$$

$$P = \frac{1}{3} \rho v^2 \quad \text{ضغط الغاز المثالي}$$

### الحرارة النوعية Specific Heat:

هي كمية الحرارة التي تتبادلها المادة الفعالة للنظام مع الوسط المحيط بها عندما تتغير درجة حرارة وحدة الكتلة لهذه المادة درجة واحدة، وهناك نوعان من الحرارة النوعية للغازات هما الحرارة النوعية عند ضغط ثابت  $C_p$  والحرارة النوعية عند حجم ثابت  $C_v$ ، وتعد الحرارة النوعية للغازات المثالية ثابتة لغاز معين عند مختلف درجات الحرارة والضغط، اما بالنسبة للغازات الحقيقية فتختلف حرارتها النوعية بتغير الضغط ودرجة الحرارة. ويمثل الفرق بين الحرارة النوعية بثبوت الضغط والحرارة النوعية بثبوت الحجم ثابت الغاز  $R$ ، وتعرف النسبة بينهما بنسبة الحرارة النوعية وهي قيمة ثابتة لكل غاز وقيمتها دائماً اكبر من الواحد الصحيح وذلك لأن قيمة  $C_p$  دائماً اكبر من  $C_v - R = C_p - C_v$ .

$$C_v = \frac{3}{2} R \quad , \quad C_p = \frac{5}{2} R \quad , \quad \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$$

امثلة:

١- غاز حجمه  $0.9\text{m}^3$  وضغطه  $1\text{bar}$  ، ضُغَط ايزوثيرمياً الى  $0.3\text{m}$  ( احسب الضغط النهائي. واذا زادت درجة الحرارة بمقدار  $(\frac{1.2}{1})$  كم سيصبح ضغط الغاز؟

$$P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{1 \times 0.9}{0.3} = 3 \text{ bar}$$

$$P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} \times \frac{T_2}{T_1} = 0.3 \times 1.2 = 3.6 \text{ bar}$$

٢- غاز ضغطه  $350 \text{ kN/m}^2$  ( وحجمه  $0.03 \text{ m}^3$  ) ودرجة حرارته  $35^\circ \text{C}$  ، ارتفع ضغطه

الى المقدار  $1.05 \text{ MN/m}^2$  ، احسب كلاً من كتلته ودرجة حرارته الجديدة

$$P V = m R T$$

$$\text{kg} \cdot 0.118 \text{ m} = \therefore$$

$$\sqrt{P_1 T_1} = \sqrt{P_2 T_2}$$

$$\text{C}^\circ 105 = \sqrt{T_2} \therefore$$

٤- اوكسجين ضغطه  $15.5\text{bar}$  ودرجة حرارته  $410^\circ \text{C}$  وثابت الغاز له  $260\text{J/kg K}$  جد كثافته.

$$m / V = \rho$$

$$P / TR = \rho$$

$$\rho = 8.728 \text{ kg / m}^3$$

٥- خزان حجمه  $0.2 \text{ m}^3$  يحتوي على نتروجين عند ضغط  $1.01 \text{ bar}$  ودرجة حرارته تساوي  $15^\circ \text{C}$  وقيمة ثابت الغاز  $296.9\text{J/kg}$  للغاز عند رجوع الخزان الى درجة حرارته الابتدائية.