



قسم الكيمياء

كلية العلوم

جامعة جنوب الوادي



محاضرات في

أساسيات

الكيمياء الفيزيائية

لطلاب كلية التربية - الفرقة الأولى اعدادي

وثانوي - شعبة كيمياء

أستاذ المقرر: د. إبراهيم محمد أبوزيد

2024

بيانات الكتاب

الكلية : التربية

الفرقة : الأولى اعدادي و ثانوي

التخصص : كيمياء

اسم المقرر: أساسيات الكيمياء الفيزيائية

كود المقرر: CHE121

حالات المادة

حالات المادة

1- الغازات

قوانين الغازات

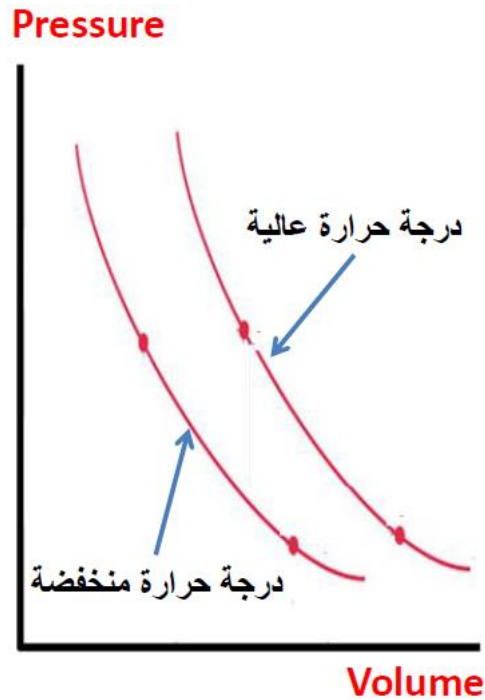
قانون بويل (Boyl's Law)

قانون بويل يبين العلاقة بين ضغط الغاز وحجمه عند ثبوت درجة الحرارة. وينص هذا القانون على أن حجم كمية معينة من الغاز تتناسب مع ضغطه تناسباً عكسياً عند ثبوت درجة الحرارة:

$$P \propto \frac{1}{V}$$

$$PV = \text{constant}$$

$$\text{or, } P_1V_1 = P_2V_2$$



شكل 1

قانون شارل (Charl's Law)

وهذا القانون يبين العلاقة بين حجم الغاز تحت ضغطه ودرجة الحرارة المطلقة عند ثبوت الضغط: وينص هذا القانون على أنه يزداد حجم كمية معينة من الغاز تحت

ضغط ثابت بمقدار $\frac{1}{273}$ من حجمه عند الصفر إذا رفعت درجة حرارته درجة

واحدة مئوية ويعرف المقدار $\frac{1}{273}$ أو 0.00366 بمعامل تمدد الغاز ويمكن كتابة

هذه العلاقات بصورة أخرى وهى أن حجم كمية معينة من الغاز تحت ضغط ثابت تتناسب تناسباً طردياً مع درجة حرارته المطلقة ويمكن إثبات هذه العلاقة كما يلي:

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right) \quad \& \quad V_{t'} = V_0 \left(1 + \frac{t'}{273}\right)$$

$$\frac{V_t}{V_{t'}} = \frac{t+273}{t'+273} = \frac{T}{T'}$$

ومن العلاقة السابقة يتضح أن حجم الغاز ينقص بمقدار $\frac{1}{273}$ من حجمه فى درجة

الصفر ومن ثم يتلاشى هذا الحجم عند (-273 °C) إذا فرض أن قانون شارل يستمر صحيحاً حتى هذه الدرجة ولكن الذى يحدث هو أن الغاز يسيل وقد يتحول إلى جسم صلب قبل أن يصل إلى هذه الدرجة وتعرف الدرجة (-273 °C) بالصفر المطلق.

Volume



Temperature (K)

شكل 2

قانون الضغط (Law of pressure)

أو العلاقة بين الضغط الغاز ودرجة حرارته عند ثبوت الحجم:

عند ثبوت الحجم يتغير ضغط كمية معينة من غاز بمقدار $\frac{1}{273}$ من ضغطه في درجة الصفر بتغير درجة الحرارة درجة واحدة مئوية وواضح كما هو الحال في قانون شارل أن ضغط الغاز يتلاشى عند درجة الصفر المطلق إذا فرض أن هذا القانون يستمر صحيحاً حتى تلك الدرجة.

وتكون قيمة معامل التمدد عند ثبوت الضغط تساوى قيمة معامل تغير الضغط عند ثبوت الحجم وتبعاً لذلك يتناسب ضغط كمية معينة من الغاز تناسباً طردياً مع درجة حرارته المطلقة أى أن:

$$P_t = P_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$$

$$P_t' = P_0 \left(1 + \frac{t'}{273}\right)$$

$$\frac{P_t}{P_t'} = \frac{t+273}{t'+273} = \frac{T}{T'}$$

القانون العام للغازات

وهذا القانون يبين العلاقة بين حجم الغاز وضغطه ودرجة حرارته عند تغيرها معاً. نفرض أن لدينا كمية من الغاز قدرها جزئى جرامى يمثل حجمها وضغطها ودرجة حرارتها T, P, V على الترتيب الى T', P', V' ولايجاد العلاقة التى تربط هذه المتغيرات الثلاثة نفرض:

ثبات قيمة P فاذا تغيرت درجة الحرارة من T الى T' فإن الحجم يتغير من V إلى V_1 ويكون:

$$\frac{V}{V_1} = \frac{T}{T'}$$
$$V_1 = \frac{VT'}{T} \quad (1)$$

فإذا ثبتت درجة الحرارة عند T' وتغير الضغط من P إلى P' فإن الحجم يتغير من V_1 إلى V' ويكون:

$$\frac{P}{P'} = \frac{V'}{V_1} \quad (2)$$

وبالتعويض عن قيمة V' من المعادلة (1) فى المعادلة (2) ينتج أن :

$$\frac{P'}{P} = \frac{V'}{V_1} = \frac{V'T}{VT'} \text{ so, } P'V'T = PV T'$$

$$\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'} = \text{constant} = R$$

ويعرف R بالثابت الجزيء عندما يكون V ممثلاً للحجم الذى يشغله الجزيء الجرامى من الغاز فى معدل الضغط والحرارة أى 22.4 لتراً ويحتوى هذا الحجم على $10^{27} \times 6.06$ ويعرف بعدد افوجادرو (N).

حساب قيمة ثابت الغاز (R).

يمكن تعيين قيمة هذا الثابت من المعادلة العامة كما يلى:

$$\frac{PV}{T} = R$$

فإذا عوضنا عن الحجم باللترات والضغط بالجوفان:

$$R = 22.4 \times 1/273 = 0.082 \text{ [لتر جو/درجة جزيئ جرامى]}$$

فإذا عوض عن الحجم بالسنتيمترات المكعبة والضغط بالجوفان:

$$R = 22400 \times 1/273 = 82 \text{ [Cm}^3 \text{ جو/درجة جزيئ جرامى]}$$

وإذا قدر الحجم بالسنتيمترات المكعبة والضغط بالداين فان:

$$R = 22400 \times 76 \times 13.6 \times 980.6/273 = 8.314 \times 10^7 \text{ [إرج/درجة جزيئ]}$$

[جرامى]

وحيث أن الجول = 10^7 إرج فان: ($R = 8.314$) جول درجة⁻¹ مول⁻¹

وبما أن السعر = 4.18 جول فان: ($R = 8.314/4.18 = 1.99$) سعر درجة⁻¹ مول⁻¹

(¹)

أما القيمة الخاصة بالجزيء الواحد R' فهي تساوى R/N حيث N هو عدد أفوجادرو ويعرف R' بثابت بولتزمان (Boltzmann constant) وقيمته تساوى 1.38×10^{-16} إرج درجة⁻¹ جزيئ⁻¹.

وكبديل عن المعالجة السابقة نجد أن قانونا بويل وشارل يصف سلوك الغاز ليحددا كيف يتغير حجم كمية معينة من الغاز بتغير الضغط ودرجة الحرارة. وبذلك يمكن كتابة معادلة على الصورة:

$$V = f(P, T)$$

ولعينة من غاز عند درجة حرارة وضغط معينين يمكن كتابة المعادلة على الصورة:

$$V \propto \frac{T}{P}$$

ومن المعروف أنه يمكن تحديد الحجم لغاز ما بدلالة عدد الجزيئات الجرامية (المولات) المأخوذة. حيث أن الجزيئ الجرامى يحتوى على عدد من الجسيمات مساوية لعدد ذرات الكربون (C) الموجودة فى مول من الكربون (12 جرام من الكربون ¹²C). وبذلك فإنه يمكن كتابة المعادلة الآتية كى تشمل إعتقاد الحجم على المولات (n):

$$V \propto n \frac{T}{P}$$

هذه المعادلة مناسبة لأن الغازات المختلفة تحت نفس الظروف من الحرارة والضغط تحتوى على نفس العدد من الجزيئات. وبإعتبار أى قيمة ل (n) واحد مثلاً نجد أن الحجم الذى يشغله جميع الغازات واحد تحت نفس الظروف. ولنرمز للثابت بالرمز R فإنه يمكن كتابة المعادلة الآتية:

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

$$\text{or, } P V = n R T$$

هذا الثابت R تكون له قيمة وحيدة صالحة لكل الغازات. وكطريقة بديلة أيضاً لحساب قيمة هذا الثابت R تتأتى من معرفة أنه عند درجة الصفر المئوى 0°C وتحت ضغط واحد جو (1atm) والمعروفة بمعدل الضغط ودرجة الحرارة (STP) يشغل الجزئ الجرامى الواحد (22.414 liter) ثم بالتعويض بهذه القيم فى المعادلة السابقة:

فإذا ما عبر عن الضغط بأنه القوة على وحدة المساحات والحجم بأنه حاصل ضرب المساحة فى الطول يتضح من أبعاد الحد (PV) أنها نوع من أنواع الطاقة:

$$\text{الضغط} \times \text{الحجم} = (\text{قوة/مساحة}) \times (\text{مساحة} \times \text{طول}) = \text{قوة} \times \text{طول}$$

وحيث أن:

$$1\text{atm} = 101.325 \text{ Nm}^{-2} \quad \text{and} \quad 1 \text{ liter} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

(وقد أعطيت وحدة الضغط السم باسكال Pa) وهى تساوى (N/M²)

وحيث أن القيمة المستنتجة للثابت R تساوى:

$$R = 0.082056 \text{ liter atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

بالتعويض نجد أن:

$$R = 0.082056 (\text{liter atm. K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(1 \text{ m}^3 / 10^3 \text{ liters})(101.235 \text{ N m}^{-2} / 1 \text{ atm}) = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

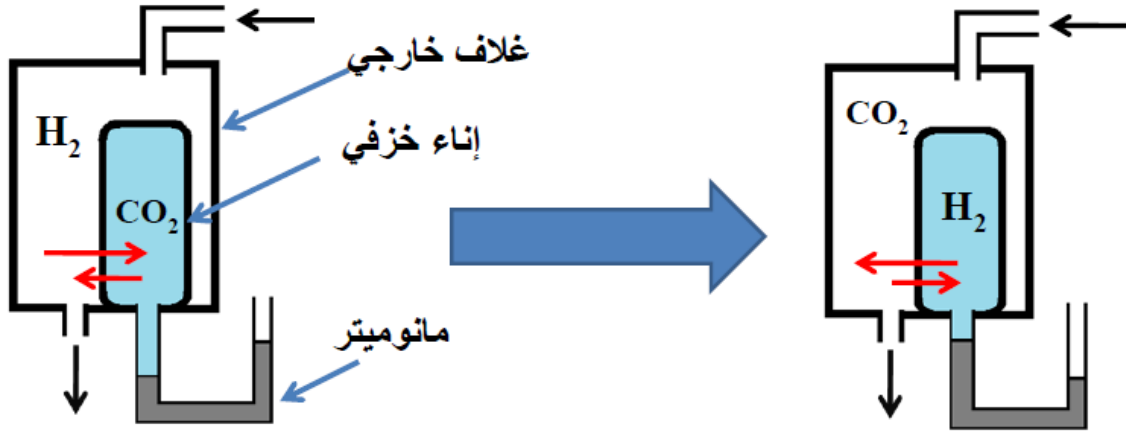
قانون جراهام لانتشار الغازات (Graham's law of diffusion)

يمكن تعريف انتشار المادة على أنه قابليتها لملى أى حيز بانتظام تام وتلاحظ هذه الظاهرة فى حالة كل من الغازات أو السوائل ولكنها تكون أكثر وضوحاً فى حالة الغازات ويتوقف ذلك على سرعة جزيئات المادة.

وقد وجد جراهام أن سرعة انتشار الغاز تتناسب تناسباً عكسياً مع الجذر التربيعى لكثافة الغاز أى أن:

$$\alpha U \frac{1}{\sqrt{d}}$$

ويمكن إستخدام الجهاز الموضح فى الشكل (3) لإيضاح إنتشار الغازات:



شكل 3

ويوضع غاز ثنائي أكسيد الكربون في إناء خزفي متصل بمانومتر لقياس ضغط الغاز ويحاط الإناء الخزفي بغلاف خارجي يمر فيه غاز الهيدروجين تحت ضغط معين ونلاحظ بعد مدة أن الضغط داخل الإناء الداخلي يزداد وذلك لأن غاز الهيدروجين أسرع في انتشاره من غاز ثنائي أكسيد الكربون فينفذ إلى الداخل بسرعة أكبر من خروج غاز ثنائي أكسيد الكربون. وإذا أعيدت التجربة مع استبدال غاز الهيدروجين بثاني أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكربون بالهيدروجين نلاحظ أن الضغط على المانومتر يقل نتيجة انتشار الهيدروجين إلى الخارج بسرعة أكبر من سرعة ثاني أكسيد الكربون إلى الداخل.

ويستخدم هذا القانون في تعيين الكثافة النسبية والأوزان الجزيئية للغازات بمقارنة سرعة انتشارها بسرعة إنتشار غاز معلوم الكثافة أو الوزن الجزيئي. فمثلا تمكن (ديبرون) من تعيين الوزن الذري للغاز المشع الرادون باستخدام القانون:

$$\frac{U}{U_1} = \frac{\sqrt{d_1}}{\sqrt{d_2}} = \frac{\sqrt{d_1 \times 22.4}}{\sqrt{d_2 \times 22.4}} = \frac{\sqrt{M_1}}{\sqrt{M_2}}$$

حيث d هي الكثافة و M هو الوزن الجزيئي و U هي سرعة الإنتشار.

وقد استخدمت هذه الحقائق أيضا في محاولة فصل النظائر ولكن نظراً لصغر الفروق في الكثافة فلم تنجح هذه الطريقة إلا في حالة الهيدروجين والهيليوم حيث تكون

$$\frac{\sqrt{2}}{1}$$

وينطبق قانون جراهام لانتشار الغازات على انبثاق الغاز من ثقب ضيق ولما كان الوقت الذى يقطعه الغاز فى الانبثاق من ثقب ضيق يتناسب تناسباً عكسياً مع سرعة الانبثاق فإن:

$$\frac{U}{U_1} = \frac{\sqrt{d_1}}{\sqrt{d_2}} = \frac{t_1}{t}$$

حيث t و U هما زمن الانبثاق وسرعته على الترتيب.

فرض افوجادرو (Avogadro's hypothesis)

وينص هذا الفرض على أن الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة فى معدل الضغط ودرجة الحرارة تحتوى على نفس العدد من الجزيئات. وقد وجد بالتجربة أن الجرام الجزيئى من غاز ما يشغل حيزاً قدره 22.4 لتراً فى م.ض.د وأن هذا الحجم يحوى 6.6×10^{23} جزيئاً من الغاز وهو ما يعرف بعدد افوجادرو ويرمز له بالرمز N .

قانون دالتون للضغوط الجزئية (Dalton's law of partial pressure)

إذا مزج غازان أو أكثر فى حيز واحد وكانت الغازات لا تتفاعل كيميائياً مع بعضها فإنها تختلط اختلاطاً تاماً مكونة مخلوطاً متجانساً ويكون الضغط الكلى لهذا المخلوط الغازى مساوياً لمجموع الضغوط الجزئية للغازات المكونة له. والضغط الجزئى هو الضغط الذى يحدثه الغاز عندما يشغل بمفرده حجماً مساوياً للحجم الذى يشغله المخلوط كله عند نفس درجة الحرارة. فإذا كان الضغط الكلى P وكانت الضغوط الجزئية المكونة هى

$$P_1, P_2, \dots, P_n$$

فإن:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n$$

وإذا كان عدد الجزيئات الجرامية من كل غاز

$$n_1, n_2, n_3,$$

ومجموعهما n

فإن العلاقة بين حجم المحلول وضغط كل غاز وعدد جزيئاته:

$$P_1V = n_1RT \quad (1)$$

$$P_2V = n_2 RT \quad (2)$$

$$P_3V = n_3 RT \quad (3)$$

وبالجمع

$$(P_1 + P_2 + P_3 + \dots)V = RT (n_1 + n_2 + n_3 \dots)$$

$$PV = nRT \quad (4)$$

وبقسمة المعادلة 1 على المعادلة 4 وإعادة ترتيبها

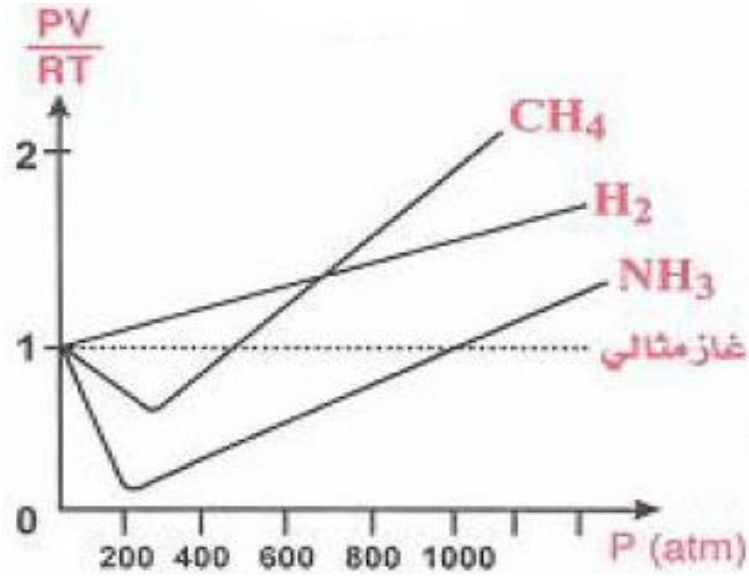
$$P_1 = P \times \left(\frac{n_1}{n_2}\right) \quad (5)$$

والمعادلة (5) تجعل من الممكن حساب الضغط الجزئي لأي غاز في مخلوط من الضغط الكلي إذا كانت (n_1/n_2) معلومة. ويطلق على هذه النسبة الكسر الجزئي لمادة في مخلوط سواء كان صلباً أو سائلاً أو غازياً. وهو النسبة بين عدد جزيئات كل من مكونات المخلوط والعدد الكلي للجزيئات. وقد وجد بالتجربة أن جميع هذه القوانين المتقدمة لا تنطبق انطباقاً تاماً على الغازات كما سنوضحه فيما يلي. ويعبر عن هذه الحقيقة بحيود الغازات عن قوانينها.

حيود الغازات عن قوانينها

كان اماجات (Amagat) أول من أثبت بالتجربة أن قانون بويل لا ينطبق على الغازات تحت الضغوط المرتفعة إذ أن الحيود عن هذا القانون لا يكون صغيراً إلا تحت ضغوط لا تتجاوز الضغط الجوي تجاوزاً كبيراً أما إذا زاد الضغط عن ذلك كثيراً وانخفضت درجة الحرارة فإن الاختلاف بين سلوك الغازات والحالة المثالية يكون أشد وضحاً. ويتضح هذا الاختلاف إذا رسمت العلاقة بين PV والضغط الواقع على الغاز (P) فإنه في الحالة المثالية حينما يتبع الغاز قانون بويل تكون قيمة (PV) وبين الضغط يمثلها خط مستقيم مواز لمحور الضغط. ولكن مثل هذا السلوك لا يلاحظ إلا في حالة واحدة هي حالة الغاز المثالي. وهذا الغاز ليس له

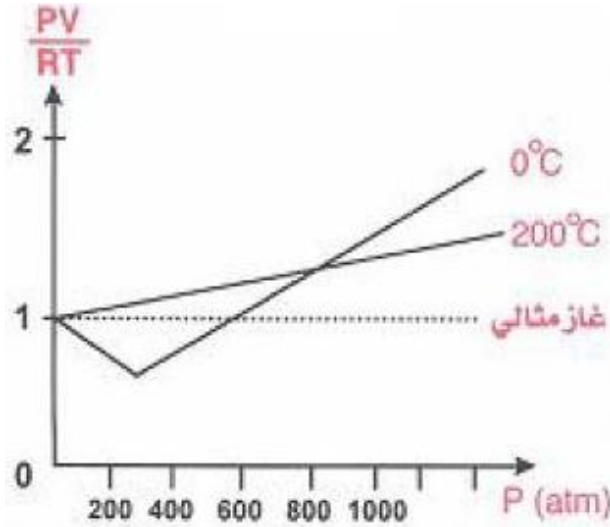
وجود فعلى ويتبين من المنحنيات الموضحة فى شكل (4) أن قيمة PV تقل فى حالة النيتروجين وثنائى أكسيد الكربون بزيادة الضغط حتى قيمة معينة تبدأ بعدها فى الزيادة ولكن فى حالة الهيدروجين فإن قيمة PV تزداد مباشرة بدون أن تنقص أولاً ومن ذلك نرى أن حيود الغاز يتوقف على طبيعته فالغازات التى تسهل اسالتها مثل ثنائى أكسيد الكربون يكون حيودها كبيراً بخلاف الغازات التى تصعب اسالتها مثل النيتروجين.



شكل 4

ولكنه وجد أيضا أنه لو أجريت التجارب على غاز النيتروجين مثلاً فى درجات حرارة مختلفة فإن الحيود يزداد بانخفاض درجات الحرارة وكذلك الحال بالنسبة للهيدروجين والغازات المماثلة مثل الهليوم والنيون إذا أجريت التجارب فى درجات حرارة منخفضة فإنها تسلك مسلك غاز النيتروجين وثنائى أكسيد الكربون. فالهيدروجين مثلاً إذا برد إلى درجة (-80°C) وتعرف هذه بنقطة الانقلاب (Inversion point) فإنه يسلك مسلك الغازات العادية ومن ذلك نخلص إلى أن سلوك الغاز يتوقف على درجة حرارة التجربة بالنسبة للدرجة التى تحدث فيها إسالة الغاز.

وكذلك الحال مع ثانى أكسيد الكربون فإن الحيود يقل كثيراً بإرتفاع درجة الحرارة كما يتبين من شكل (5) ويزداد بانخفاضها. ويرجع السبب فى أن قيمة PV تنقص أولاً إلى أن قيمة (PV) تنقص أولاً إلى أن قيمة الحجم تكون أقل مما يتمشى مع قانون بويل أى أنه عندما يضغط الغاز فإن حجمه يقل بمقدار أكبر مما يتمشى مع قانون بويل نتيجة لوجود عامل آخر هو عامل الجذب بين الجزيئات يزداد أثره عندما تقترب حرارة الغاز من نقطة الإسالة. ويمكن تفسير الزيادة فى قيمة (PV) بازدياد الضغط بعد أن تصل إلى قيمتها الصغرى بأن حجم الغاز لا ينقص بزيادة الضغط إلى الحد الذى يتمشى مع قانون بويل وذلك نتيجة ظهور قوى التنافر بين الجزيئات حينما تقترب من بعضها تحت الضغوط المرتفعة. وقد وجد أيضاً أن حيود الغازات عن قانون بويل يقل كثيراً عند الضغوط المنخفضة حيث تقترب المنحنى من خط الغاز المثالى وعلى ذلك يمكن القول بأن حيود الغازات يمكن أن يتلاشى تحت الضغوط المنخفضة وفى درجات الحرارة المرتفعة.



شكل 5

حيود الغازات عن قانون جاى لوساك:

لو اتبعت الغازات قانون بويل لما تغير شكل المنحنى الذى يمثل العلاقة بين الضغط والحجم بتغير درجة الحرارة ولكن كما سبق ذكره يكون التغير كبيراً فى درجات الحرارة المنخفضة وتحت الضغوط المرتفعة.

وتبعاً لهذا القانون يجب أن يكون معامل تمدد الغاز ثابتاً ولا يتأثر بتغير الضغط ولكن (أماجات) وجد بالتجربة أن قيمة هذا المعامل يزداد بزيادة الضغط حتى 125 atm ثم تنقص بعد ذلك ولا تكون هذه التغيرات واضحة إلا في حالة الغازات التي يسهل إسالتها وقد وجد أيضاً أن هذه الاختلافات تقل ثم تتلاشى نهائياً بارتفاع درجة الحرارة.

حيود الغازات عن فرض افوجادرو:

يتضح حيود الغازات عن فرض افوجادرو من حساب الحجم الذي يشغله الجزيء الجرامى من الغاز عند درجة الصفر المئوى وتحت ضغط (1 atm) فإذا انطبق هذا القانون انطباقاً تاماً وجب ألا يتوقف الحجم الجزيئى على طبيعة الغاز. ولكن على النقيض وجد أن الحجم الجزيئى تقل قيمته كلما قربت درجة حرارة الغاز من نقطة الإسالة كما يتضح من الجدول التالى:

الغاز	الحجم الذى يشغله الجزيء الجرامى منه عند درجة الصفر وضغط واحد جو
هيدروجين	22.427 cm ³
نيتروجين	22.405 cm ³
أكسجين	22.394 cm ³
ثانى أكسيد الكربون	22.264 cm ³
نشادر	22.084 cm ³
كلوريد الإيثيل	21.879 cm ³

ولكن إذا قيست قيمة الحجم الجزيئى تحت ضغوط مختلفة ثم استخرجت قيمته عندما يكون الضغط صفراً فإن الحجم الجزيئى يكون 22.414Cm³ عند درجة الصفر المئوي لجميع الغازات.

نظرية الحركة للغازات

تفترض نظرية الحركة للغازات التي وضع أساسها هوك Hooke وبرنولى Bernoulli العام 1738 و كرونج وكلاوزيوس ومكسويل العام 1757 أن:

1- الغاز يتكون من دقائق صغيرة تعرف بالجزئيات وهذه الجزئيات ذات حجم صغير إذا قورنت بالمسافات التي تفصل بينها أو الإناء الحاوى لها وهذه الجزئيات فى حركة مستمرة وتسير بسرعة كبيرة فى خطوط مستقيمة ولا تغير إتجاهها إلا إذا اصطدمت بجزئيات أخرى أو بجدار الإناء الحاوى للغاز.

ولكى نعطي فكرة عن سرعة هذه الجزئيات نورد هنا بعض النتائج التي وجدت فى حالة الأكسجين إذ يحتوى السنتمتر المكعب منه عند درجة الصفر المئوى وتحت ضغط واحد جو = 27×10^{18} جزيئ تسير بمعدل 0.46 كيلو متر فى الثانية أى ما يقرب من $\frac{1}{3}$ ميل كما أن كل جزيئ ينتقل مسافة تساوى 1000 مرة قدر قطره قبل أن يصطدم بجزيئ آخر.

2- جزئيات الغاز تامة المرونة ومعنى ذلك أن سرعة الجزئيات وكذا كمية تحركها لا تتغير باصطدامها ببعضها أو بجدار الإناء.

3- ضغط الغاز ما هو إلا نتيجة لإصطدامات الجزئيات على جدران الإناء الحاوى له وحيث لأن إرتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة سرعة الجزئيات فإن عدد الصدمات يزداد ومن ثم يزداد ضغط الغاز.

4 - هذه الجزئيات متباعدة إلى حد أن التجاذب بينها يكاد يكون منعدماً وأنه لا تأثير له على حركة الجزئيات ولا على ضغطها على سطح الإناء. وقد وجد بالتجربة أن حجم الجزئيات وقوة التجاذب ليس لهما تأثير كبير على سلوك الغازات تحت الضغوط المنخفضة ودرجات الحرارة العالية حيث يشغل الغاز حجماً كبيراً وتكون الجزئيات بعيدة عن بعضها فتقل قوة التجاذب بينها ويصبح حجمها صغيراً بالنسبة للحجم الذى يشغله الغاز أما إذا زاد الضغط أو انخفضت درجة الحرارة قل الحجم الذى يشغله الغاز وزادت تبعا لذلك قوة التجاذب بين الجزئيات كما أن حجم الجزئيات

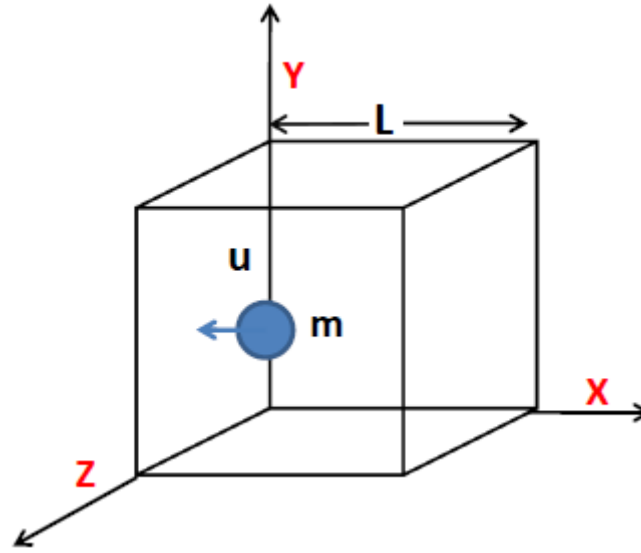
يصبح كبيراً بالنسبة للحجم الذى يشغله الغاز وحينئذ يكون تأثير هذين العاملين واضحاً.

التعبير الكمي لنظرية الحركة:

ولكى نوجد العلاقة بين حجم الغاز وضغطه وسرعة جزيئاته و عددها وكتلتها نتبع الخطوات الآتية:

نتصور إناء على شكل مكعب شكل (6) طول ضلعه 1cm يحتوى على كمية معينة من غاز عدد جزيئاته N وكتلة كل جزيء m وأنه يتحرك بسرعة قدرها (u) cm/s. هذه السرعة يمكن أن تحلل إلى ثلاث مركبات هي x, y, z وكلها متعامدة وموازية لأضلاع المكعب شكل (6) حيث يكون:

$$u^2 = x^2 + y^2 + z^2$$



شكل (6)

فإذا تحرك الجزيء فى الاتجاه (x) فان كمية التحرك (momentum) للجزيء قبل الاصطدام = (mx) وحيث أن الجزيء بعد اصطدامه بجدار الإناء يرتد بنفس سرعته فإن كمية تحرك الجزيء فى عكس الإتجاه بعد الاصطدام = (-mx) ويكون التغير فى كمية التحرك فى الإتجاه x لكل اصطدامه واحدة

$$mx - (-mx) = 2mx$$

وحيث أن عدد الصدمات فى الثانية الواحدة فى هذا الإتجاه هو $(\frac{x}{l})$ على أحد الأوجه المكعب فإن التغير فى كمية التحرك للجزئ الواحد فى الثانية الواحدة نتيجة للصدمات على أحد أوجه المكعب هو:

$$2 m x \left(\frac{x}{l}\right) = 2mx^2/l \text{ (g cm s}^{-2} \text{ or dyne)}$$

وبالمثل يمكن حساب التغير فى فى التحرك فى الإتجاه y للجزئ الواحد فى الثانية حيث يكون مساوياً $(2my^2/l)$ دايين وكذلك التغير فى كمية التحرك فى الإتجاه z للجزئ الواحد فى الثانية الواحدة $(2mz^2/l)$ (g cm s⁻² or dyne) دايين ويكون التغير فى كمية التحرك فى الإتجاهات الثلاثة على جميع أوجه المكعب للجزئ الواحد هو:

$$2mx^2/l + 2my^2/l + 2mz^2/l = (x^2+y^2+z^2)2m/l = 2mu^2/l \text{ (dyne)}$$

ويكون التغير فى كمية التحرك للجزئ الواحد على 1cm^3 من سطح الإناء

$$2mu^2/l \div 6 l^2 = 1/3 mu^2/V$$

حيث $6 l^2$ هى مساحة أوجه المكعب و $V = l^3$ وهو حجم الإناء ولما كان عدد جزيئات الغاز N فإن التغير فى كمية التحرك لجميع الجزيئات N على 1cm^2 أو القوة المؤثرة على 1cm^2 من السطح تعبر عن الضغط الكلى للغاز فإن:

$$P = \frac{1}{3} m N u^2/V$$

$$PV = \frac{1}{3} m N u^2$$

هذا إذا افترضنا أن الجزيئات تتحرك كلها بسرعة واحدة مقدارها (u).

ويمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة الآتية:

$$PV = \frac{1}{3} N m u^2$$

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

حيث K_e هى الطاقة الحركية للجزئ الواحد

وبقسمة N على عدد الجزيئات فى المول الواحد عدد افوجادرو يمكن كتابة:

$$PV = \frac{2}{3} N (1/2 mu^2) = \frac{2}{3} n K_e$$

حيث K_e هي الطاقة الحركية للجزئ الجرامى المول

وبإدخال فرض جديد وهو أن الطاقة الحركية لواحد مول فى جميع الاتجاهات $\frac{2}{3}$

RT فإن ذلك يؤدى إلى الآتى:

$$PV = \frac{2}{3} n \left(\frac{3}{2} RT \right) \text{ or}$$

$$PV = nRT$$

وبذلك نكون قد وصلنا إلى القانون العام للغازات مما يدعم فروض هذه النظرية.

معادلة فان درفال

Van dre Waal equation

أدى تطبيق قانون بويل على الغازات المختلفة إلى أن سلوك الغازات لا يتمشى مع قوانينها. وأن هذا الحيود راجع إلى قوة التجاذب الموجودة بين الجزيئات وإلى الحجم الذى تشغله. وقد تبين لنا أن هذين العاملين يتضائل تأثيرهما كلما زاد حجم الغاز بارتفاع درجة الحرارة وتخفيف الضغط. ومن ذلك يتضح أن قوانين الغازات ممثلة فى القانون العام ($PV = RT$) لا تتفق مع سلوك الغاز إلا تحت الضغوط المخففة وفى درجات الحرارة المرتفعة. أما إذا انخفضت درجة الحرارة أو زاد الضغط قل الحجم وأصبح حجم الجزيئات كبيراً بالنسبة للحجم الذى يشغله الغاز كما أن شدة التجاذب بين الجزيئات تزداد كلما اقتربت من بعضها وأصبح لزاماً لى تنطبق هذه المعادلة أن نأخذ فى الاعتبار حجم جزيئات الغاز وقوة التجاذب بينها. وقد وضع الطبيعى الهولندى (فان درفال) قيمة تمثل حجم جزيئات الغاز (b) الذى يجب طرحها من الحجم الكلى للغاز ولكى تعطى الحجم القابل للانضغاط ($\text{Compressible volume}$) وقد وجد أن قيمة (b) لا تساوى حجم الجزيئات نفسها ولكنها تساوى أربعة أمثال هذا الحجم ويعرف هذا الحجم بالحجم غير القابل

للانضغاط (Incompressible volume) ويكون الحجم القابل للانضغاط هو (V-b).

أما عامل الجذب بين الجزيئات فإنه يقلل ضغط الغاز عن ضغطه الحقيقي فلو تصورنا مثلاً أحد الجزيئات وهو يتحرك وسط الإناء متجهاً نحو جداره فإن هذا الجزيء يكون وسط الإناء معرضاً لجذب متساوي من جميع الإتجاهات. فلا تتأثر سرعته بما حوله من الجزيئات إذ تكون محصلة قوى الجذب صفراً ولكنه حين يقترب من سطح الإناء يكون منجذباً إلى الوراء بقوة تقلل من تأثير الصدمة ويقل الضغط تبعاً لذلك.

وقوة الجذب التي تؤثر على أحد الجزيئات المتحركة نحو سطح الإناء تتناسب مع درجة التركيز (C) وفي نفس الوقت تتوقف عدد الجزيئات التي تصطدم بسطح الإناء على نفس هذه القيمة (C) وعلى ذلك فإن قوة الجذب تتناسب مع (C²) ولما كانت درجة التركيز تتناسب تناسباً عكسياً مع الحجم فإن قوة الجذب تتناسب مع (1/V²) ومن هذا التناسب يمكن القول بأن قوة الجذب تساوي (a/V²) حيث (a) قيمة ثابتة ويكون الضغط الحقيقي هو (P+a/V²) وتصبح المعادلة العامة للغازات بعد إدخال تأثير كل من حجم الجزيئات وقوة التجاذب بينها كالاتي:

$$(P + a/V^2)(V-b) = RT$$

وتتفق هذه المعادلة المعروفة بمعادلة فان درفال مع سلوك الغاز تحت ضغوط أعلى من التي تنطبق عندها المعادلة العامة PV = RT.

ولكن معادلة فان درفال لم تحل مشكلة حيود الغازات حلاً كاملاً وذلك لأن الثابتين (a) و (b) يتغيران إلى حد ما مع درجة الحرارة وتعتمد قيمتهما على الوحدات المستعملة لقياس كل من الضغط والحجم كما أنها تختلف من غاز لآخر فقيمة (a) مثلاً تكون في حالة الغازات سهلة الإسالة أكبر منها في حالة الغازات صعبة الإسالة مما يدل على أن هذا مقياس لقوة الجذب بين الجزيئات.

ومما هو جدير بالذكر أنه توجد بين جزيئات الغاز قوى تنافر كما توجد قوة تجاذب وتظهر قوى التنافر واضحة عندما تقترب الجزيئات من بعضها البعض. أما إذا

ابتعدت الجزيئات فإن قوى التجاذب تظهر ولا ينتهي تأثيرها بنفس السرعة التي تتلاشى بها قوة التنافر.

فإذا كان الغاز معرضاً لضغط منخفض فإن قيمة (b) تكون صغيرة إذا ما قورنت بحجم الغاز ويمكن اختصار معادلة فان درفال كما يأتي:

$$(V) (P + a/V^2) = RT \text{ or}$$

$$PV + \frac{a}{V} = RT \text{ so,}$$

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

ومنها يتبين أن قيمة (PV) تكون أقل بمقدار $\frac{a}{V}$ للغاز المثالي ويزداد مقدار النقص كلما زاد الضغط وقلت قيمة الحجم. ومن هذا يتبين أن النقص في قيمة (PV) بزيادة الضغط يكون نتيجة لتثيير عامل الجذب.

أما إذا كان الضغط كبيراً فإن قيمة (a/V^2) تكون صغيرة إذا ما قورنت بضغط الغاز ويمكن إهمالها وتصبح المعادلة:

$$P(V-b) = RT$$

$$PV - Pb = RT$$

$$PV = RT + Pb$$

ومعنى ذلك أن قيمة PV تكون أكبر من قيمة PV للغاز المثالي وتكون الزيادة في الحجم نتيجة لتأثير الحجم غير القابل للانضغاط (b) ويكون السبب في زيادة قيمة PV بزيادة الضغط في حالة الهيدروجين من البداية راجعاً الى أن عامل الجذب بين الجزيئات يكون صغيراً إذا ما قورن بقيمة (b) حتى تحت الضغوط المنخفضة.

أما إذا خف الضغط إلى حد كبير فإن قيم كل من a/V^2 , b تتلاشى نظراً لكبر حجم الغاز وصغر كل من قوة الجذب بين الجزيئات وحجمها بالنسبة للحجم الذي يشغله الغاز.

إسالة الغازات

Liquefaction of gases

منذ أكثر من قرن مضى تمكن (فاراداي Faraday) من إسالة عدد كبير من الغازات باستخدام الضغط والمخاليط المبردة وذلك باستعمال أنبوبة ملتوية ومقفلة كما فى الشكل (7) يوضع فى أحد طرفيها المواد التى يحضر منها الغاز أما الطرف الثانى فيغمر فى مخلوط مبرد. وعندما يتصاعد الغاز فإنه يتراكم فى الأنبوبة ويزداد ضغطه وبتأثير هذا الضغط والمخلوط المبرد يتحول الغاز الى سائل ويمكن تفسير ظاهرة الإسالة بأن الضغط الشديد يقرب الجزيئات من بعضها فتتشدت قوة الجذب بينها ويقل الحجم تبعاً لذلك أكثر مما يتمشى مع قانون بويل كما أن التبريد يفقد الجزيئات كثيراً من طاقتها الحركية ومن ثم يزداد عامل الجذب مما يؤدي الى تكثف الغاز. ولكن فاراداي وجد أن بعض الغازات مثل الهيدروجين والنيروجين والأكسجين والهيليوم وغيرها لا يمكن إسالتها بهذه الطريقة وقسم الغازات تبعاً لذلك إلى:

- غازات سهلة الإسالة مثل النشادر وثانى أكسيد الكربون

غازات صعبة الإسالة سماها بالغازات الدئمة مثل النيروجين والأكسجين

أما المخاليط المبردة التى يمكن استخدامها فى إسالة الغازات فمن أمثلتها:

أ- مخلوط ملح الطعام والجليد وبواسطته يمكن الحصول على درجة -23.6°C

ب- مخلوط كلوريد الكالسيوم مع الجليد وبواسطته يمكن الحصول على درجة

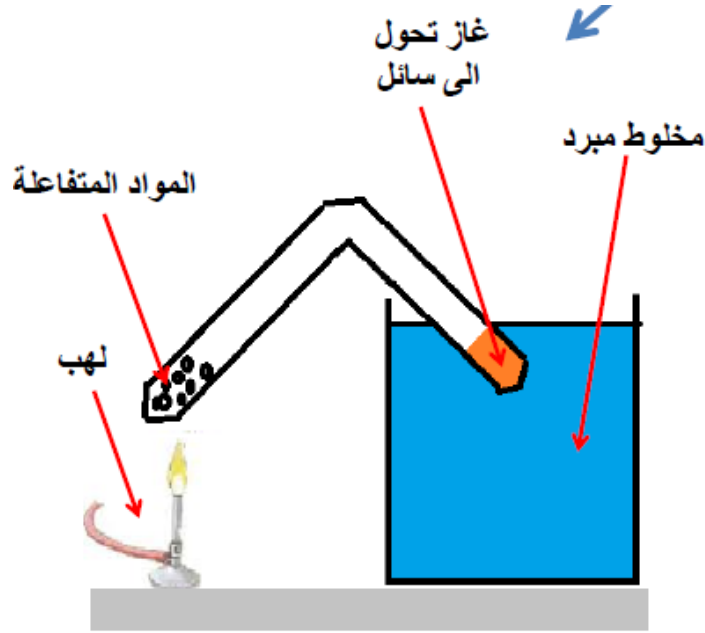
-51°C

ج- مخلوط ثانى أكسيد الكربون الصلب والإيثر وبواسطته يمكن الحصول على

درجة -110°C .

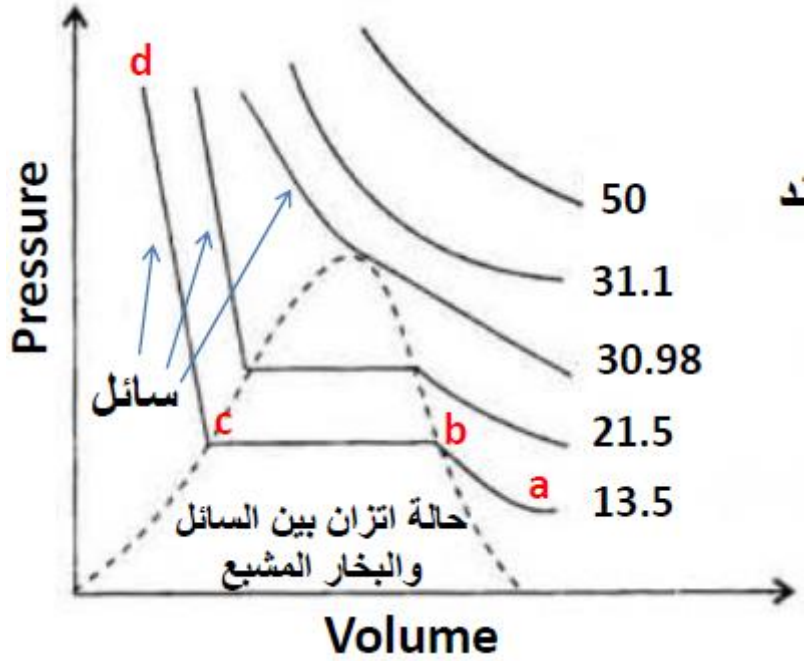
د- مخلوط من ثانى أكسيد الكربون الصلب والاسيتون وبواسطته يمكن الحصول

على درجة أقل.



شكل 7

وقد تمكن (اندروز Andrews) من اكتشاف السبب الذي من أجله لم يتمكن فاراداي من إسالة الغازات الدائمة. فقد أجرى بعض التجارب التي تبين العلاقة بين ضغط الغاز وحجمه لثاني أكسيد الكربون عند درجات حرارة مختلفة وفي هذه التجارب وضع كمية من الغاز في أنبوبة زجاجية محفوظة عند درجة حرارة ثابتة ثم عين قيمة الحجم عند الضغوط المختلفة. ويمثل شكل (8) المنحنيات التي حصل عليها عند درجات حرارة 13.1°C و 38.1°C ففي درجة 13.1°C يكون المركب غازياً عند الضغوط المنخفضة على المنحنى (أ) ويقل الحجم بزيادة الضغط تبعاً لقانون بويل. وعند نقطة (ب) حيث تبدأ الإسالة ينكمش الحجم بسرعة بينما يظل الضغط ثابتاً وعندما تتم الإسالة عند نقطة (ج) لا يحدث تغير يذكر في الحجم السائل بزيادة الضغط كما يمثل الجزء (ج د) من المنحنى ويمثل الجزء (ب ج) حالة الإتزان بين السائل والبخار المشبع وعلى هذا الجزء من المنحنى يثبت الضغط بينما ينكمش الحجم انكماشاً كبيراً وهذا الضغط يمثل الضغط البخاري للسائل عند درجة الحرارة المبيّنة على المنحنى.



شكل (8)

يشبه المنحنى الذى يمثل سلوك الغاز عند 21.5°C نفس المنحنى السابق ولا يختلف إلا فى أن الخط الأفقى (ب ج) الذى تحدث عنده الإسالة يكون أقصر منه عند درجه 13.1°C كما أن الإسالة تحدث عند ضغط أعلى ويستمر قصر هذا الجزء من المنحنيات بارتفاع درجة الحرارة حتى يصبح نقطة على المنحنى الذى يمثل سلوك الغاز عند 31.1°C أما فى الدرجات التى تعلو 31.1°C فلم يلاحظ أندروز أية علامات للإسالة ولكن التى حصل عليها والتي تمثل العلاقة بين الضغط والحجم تتبع قانون بويل إلى حد ما عند درجة 48.1 ولكنها تحيد كثيراً عند درجة 35.5°C مثلاً. من تلك المشاهدات تمكن أندروز من القول بأنه فى الدرجات التى تعلو 31.1°C يمكن إسالة غاز ثانى أكسيد الكربون مهما ارتفع الضغط أما فى الدرجات المنخفضة عنها فإن ضغطاً قدره 755 جوا تكفى لإسالة الغاز.

ولما أجريت التجارب على غازات أخرى إتضح أن هذه خاصية عامة لكل الغازات وأنه توجد لكل غاز درجة حرارة تعرف بالدرجة الحرجة Critical Temperature لا يمكن أن يسال الغاز فى الدرجة التى تعلوها مهما كانت قيمة

الضغط المستعمل ويكون من نتيجة ذلك أنه لكي يمكن إسالة الغاز وجب أن يبرد أولاً إلى درجة أقل من الدرجة الحرجة قبل أن يضغط. وأما الغازات التي أمكن إسالتها بسهولة فقد وجد أن درجات حرارتها الحرجة تزيد عن درجة الحرارة العادية.

المادة	الدرجة الحرجة (°C)	المادة	الدرجة الحرجة
الهيليوم	5.2	النشادر	405.5
الهيدروجين	33.2	ثنائي أكسيد الكربون	364.2
النيتروجين	126	الماء	324.5

أما الغازات الدائمة فيرجع عدم إسالتها إلى أن درجات حرارتها الحرجة أقل من درجات حرارة المخاليط المبردة التي استعملت. ويمكن تبريد الغازات المختلفة إلى هذه الدرجة أو إلى درجات أقل منها بإحدى الطرق الآتية:

1- بواسطة المخاليط المبردة: ولكن استعمال هذه الطريقة محدود ولا تنجح إلا في حالة الغازات التي لا تكون درجة حرارتها الحرجة منخفضة.

2- بتبخير السوائل المتطايرة أو الغازات المكثفة وعلى هذه الطريقة تعتمد طريقة التبريد بالتتابع (Cascade Process).

باستعمال ظاهرة جول – تمسون (Joule -Thompson) وعليها تعتمد طريقتي (لند هامبسون Linde – Hampson وكلود Cloude).

2- السوائل

(أ) السوائل (Liquids)

توجد المادة فى ثلاث حالات من التجمع وهى الصلبة والسائلة والغازية وهى فى هذه الحالات الثلاثة تتكون من جزيئات ولكن الإختلاف بين حالة وأخرى يرجع إلى الإختلاف فى كمية طاقة الحركة لجزيئاتها وقد درسنا خواص الحالة الغازية وتبين لنا أن جزيئات الغاز تنتشر بسرعة كبيرة ويمكنها فى وقت قصير أن تشغل أى حيز توضع فيه وذلك نتيجة لطاقة الحركة الكبيرة لجزيئات الغاز وبعدها عن بعضها مما يجعل قوة الجذب بين هذه الجزيئات صغيراً إلا إذا انكمش حجم الغاز نتيجة لضغط واقع عليه أو الإنخفاض فى درجة حرارته. وتتحرك جزيئات الغاز حركة انتقالية فى ثلاث اتجاهات سواء كانت من جزيئات أحادية أو ثنائية أو ثلاثية الذرة. ولكن يمكن أن تحدث حركات التفاضية أو اهتزازية إذا كانت جزيئاتها مكونة من ذرتين أو أكثر.

وتحت ظروف خاصة من الضغط والتبريد يتحول الغاز إلى سائل ولما كانت السوائل أكثر كثافة من الغازات فإن جزيئاتها تكون أقرب إلى بعضها مما هو الحال فى الغازات وتكون قوة الجذب إذ ذاك كبيرة وتتناسب تناسباً عكسياً مع الأس السابع للمسافة التى تفصل بين الجزيئات وخاصة وأن تلك المسافة أكبر بقليل من قطر الجزيء وفى هذه الحالة تفوق قوة الجذب طاقة الحركة للجزيئات فلا تستطيع أن تتفصل عن بعضها إلا إذا أعطيت كمية من الطاقة تكفى للتغلب على عامل الجذب وهذا هو السبب فى أن السوائل تكون ذات حجم معين وتتشكل بشكل الإناء الحاوى له. وتقدر قوة الجذب بين الجزيئات بما يقرب من 1000 جو ولا يكون للضغط الخارجى تبعاً لذلك أى تأثير يذكر على حجم السائل وإذا استمر تبريد السائل فإن جزيئاته تفقد كمية من طاقتها الحركية بالتدرج حتى نقطة التجمد حينما تفقد الجزيئات كل أنواع الحركة تقريباً إلا من الحركة الأهتزازية. وفى هذه الحالة حيث الكثافة كبيرة تكون المسافات بين الجزيئات صغيرة جداً أما قوة الجذب فتصل إلى نهايتها العظمى.

خواص السوائل

التبخر و الغليان Vaporization and boiling

التبخر والضغط البخارى (Vaporization and vapor pressure)

تختلف السوائل عن الغازات فى أنها لا تملأ كل الفراغ المعد لها نظراً لأن سرعة انتشارها أقل بكثير من سرعة انتشار الغازات ولكنها كالغازات تكون جزيئاتها فى حالة حركة دائمة فى حيز الإناء الذى تشغله وكما هو الحال فى الغازات فلجزيئات كل سائل سرعة متوسطة تتحرك فى حدودها معظم جزيئاته ولكن عدداً قليلاً منها يكون ذا سرعة أكبر من السرعة المتوسطة ومن ثم يستطيع التغلب على قوة الجذب ويفلت من السطح متحولاً إلى جزيئات غازية تتحرك بحرية أكبر مثل الجزيئات الغازية ويقال فى هذه الحالة أن السائل قد تبخر. وإذا كان السائل موضوعاً فى إناء مقل عند درجة حرارة معينة فإن جزيئات البخار الفالته من السطح لا تجد منفذاً مطلقاً لإنتشارها بل تظل مقيدة وتحدث بتصادمها مع جدران الإناء نوعاً من الضغط يعرف بالضغط البخارى وتصاحب عملية التبخر غالباً عملية تكثيف معاكسة لها وذلك لأن بعض جزيئات البخار قد تفقد جزءاً من طاقتها فتعود إلى الحالة السائلة وتزداد سرعة عملية التكثيف كلما ازدادت درجة تركيز البخار أى كلما ازداد عدد جزيئات السائل المتحولة إلى الحالة البخارية. حتى إذا أصبحت سرعة البخر مساوية لسرعة التكثيف وتساوى عدد الجزيئات التى تترك سطح السائل مع عدد الجزيئات التى تعود إليه متكثفة حدثت حالة إتران تعرف بالإتران الديناميكى ويكون الضغط البخارى هو ضغط البخار المشبع عند هذه الدرجة ويزداد ضغط البخار السائل بارتفاع درجة الحرارة لأن الطاقة الحرارية تزيد من طاقة الحركة للجزيئات فتزداد سرعتها ومن ثم يميل عدد أكبر من نظيره فى الدرجات المنخفضة إلى التحول إلى الحالة البخارية ويستمر هذا حتى تحدث حالة إتران جديدة يقابلها ضغط بخارى أعلى.

الغليان (Boiling)

يتميز الغليان عن التبخر في أن الغليان لا يكون ظاهرة سطحية وأنه يحدث عند درجة حرارة ثابتة ويبدأ السائل كله عندها في الغليان متحولاً من الحالة السائلة إلى الحالة البخارية ويكن ضغط بخاره مساوياً للضغط الخارجى الواقع عليه (الضغط الجوى مثلاً) فمثلاً يغلى الماء إذا وضع فى إناء مفتوح تحت الضغط الجوى (760 مم زئبق) عند درجة 100°C وعند 102°C إذا زاد الضغط الواقع عليه إلى (816 مم زئبق) وإذا قل الضغط الخارجى عن الضغط الجوى قلت درجة الغليان عن 100°C فعند ضغط (100 مم زئبق) مثلاً يغلى الماء عند درجة 52°C .

وتظل درجة الغليان ثابتة حتى يتم تحول السائل كله من حالة السيولة إلى الحالة البخارية وتستهلك الطاقة المعطاه للسائل فى إتمام هذا التحول وتعرف كمية الحرارة اللازمة لتحويل جرام واحد من السائل إلى بخار تحت ضغط ثابت بالحرارة الكامنة للتصعيد وهى تساوى 539 سعراً فى حالة الماء.

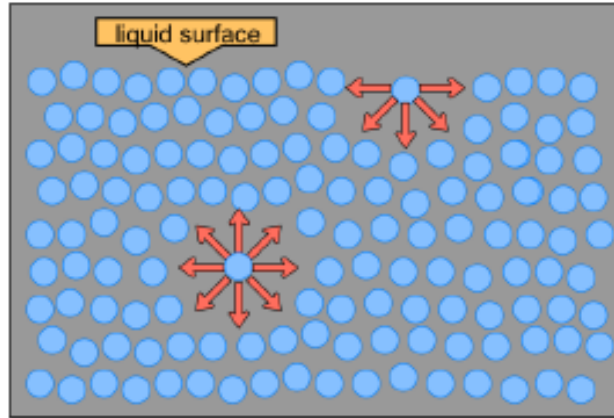
قياس الضغط البخارى

يمكن قياس الضغط البخارى بطريقتين ونذكر هنا على سبيل المثال إحدى هاتين الطريقتين وهى الطريقة المباشرة وفيها تدخل كمية كافية من السائل فى أنبوبة بارامترية مملوءة بالزئبق فيطفو السائل فوق سطح الزئبق ويتبخر جزء منه فى فراغ يعرف بفراغ طورشيللى وينخفض تبعاً لذلك سطح الزئبق ويكون هذا الانخفاض مساوياً لضغط بخار السائل عند درجة حرارة التجربة وهذه طريقة تقريبية وغير دقيقة ولذلك لا تستخدم الا فى حالات محدودة.

التوتر السطحى Surface tension

لكل جزئ من جزيئات السائل منطقة تحيط به يمكن للجزيئات الموجودة فى حدودها أن تتجاذب مع هذا الجزئ. فالجزئ (أ) الذى فى وسط السائل شكل (10) يتأثر بقوى جذب متساوية فى جميع الإتجاهات ويكون بذلك حراً فى التحرك فى أى إتجاه غير متأثراً بأية محصلة لقوى الجذب.

أما الجزيئات الواقعة على سطح السائل أو القريبة منه مثل (ب) فتكون واقعة تحت تأثير قوى جذب غير متكافئة من أعلى ومن أسفل إذ أن عدد الجزيئات التي تجذبه إلى أسفل تكون أكبر من تلك التي تجذبه إلى أعلى مما يجعل جزيئات السطح مقيدة في حركتها إلى أعلى ولكنها تتحرك بطلاقة إلى أسفل أو إلى أحد الجانبين في اتجاه يوازى السطح ويكون من نتيجة ذلك أن يميل السائل إلى الانكماش إلى أصغر مساحة ممكنة محتفظاً بطاقة وضع تعادل تلك القوى السفلية المؤثرة عليه ولهذا السبب نلاحظ أن قطرات السائل أو فقاعات الغاز في السائل تميل إلى إتخاذ شكل كروي نظراً لأن مساحة السطح الكرة هي أصغر مساحة لحجم معين ويمكن تشبيهه سطح السائل على هذا الأساس بغشاء مشدود من المطاط وتعادل طاقة السطح (Surface energy) تلك القوة المؤثرة عليه إلى أسفل ويمكن اعتبارها مركزة في السطح وإذا وزع تأثيرها على محيط السطح فإن القوة المؤثرة عمودياً على وحدة الطول إلى أسفل لجدران الإناء تعرف بالشد السطحي.



شكل 9

وخاصية الشد السطحي هي التي تفسر اندفاع السوائل في الأنابيب الشعرية حتى يصل السائل إلى ارتفاع معين يتوقف على نوع السائل وقطر الأنبوبة الشعرية السائل في الأنبوبة الشعرية (h) ونصف قطر الأنبوبة (r) بالعلاقة الأتية:

$$\gamma = \frac{1}{2} h g d r$$

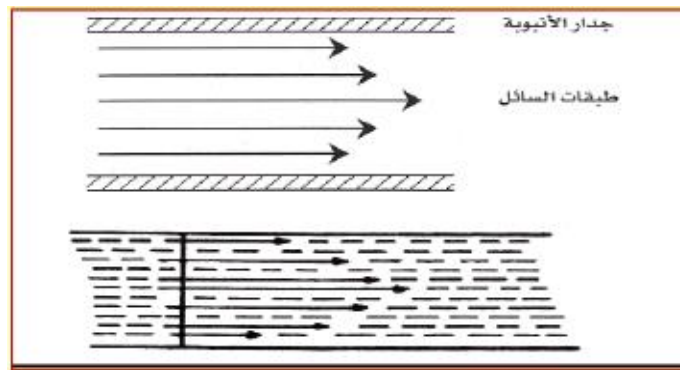
حيث (g) عجلة الجاذبية الأرضية ، (d) كثافة السائل فإذا علمت كل من h , d, r فإنه يمكن تعيين γ .

وقد وجد أن التوتر السطحي يتأثر بارتفاع درجة الحرارة إذ يقل بارتفاعها لأن الطاقة الحرارية تزيد من طاقة حركة الجزيئات فتقل قوة الجذب بينها.

اللزوجة Viscosity

نعلم أن السوائل لها خاصية السريان تحت تأثير أنواع مختلفة من القوى كأن تنتقل من مكان مرتفع إلى آخر منخفض أو من ضغط أعلى إلى آخر منخفض ولكن سرعة سريانها تختلف من سائل إلى آخر فالماء مثلاً أسرع في سريانه من الجلوسرين ولذلك يقال أن الماء أقل لزوجة من الجلوسرين.

فإذا وضع سائل في أنبوبة ضيقة وأثرنا عليه بقوة محرّكة كفرق في الضغط مثلاً فإنه لا يسرى في الأنبوبة كوحدة واحدة بسرعة واحدة بل يكون السائل مكوناً من طبقات رقيقة متداخلة لكل منها سرعة تختلف من طبقة لأخرى وتكون الطبقة الرقيقة الملاصقة لجدار الأنبوبة ساكنة تقريباً وتزداد السرعة كلما ابتعدنا عن جدار الأنبوبة حتى تصل إلى نهايتها العظمى في المنتصف ثم تقل كلما انتقلنا إلى الجدار المقابل. ويكون من نتيجة ذلك أن يحدث نوع من الإحتكاك بين طبقات السائل المختلفة يعمل على مقاومة الحركة وهذا الإحتكاك هو الذي يعبر عنه باللزوجة وكلما كانت القوة المؤخرة لحركة السائل كبيرة كلما كانت لزوجته أكبر وقلت سرعة سريانه.



شكل 10

قياس معامل اللزوجة

يستخدم لذلك الجهاز المبين في شكل (11) وهو يسمى جهاز استيفالد Ostwald ويتكون من أنبوبة (ab) في نهايتها انتفاخ يتصل بأنبوبة شعيرية وهذه تتصل بدورها

بأنبوبة متسعة ذات انتفاخ أكبر من الإنتفاخ الأول . يوضع حجم معين من السائل المراد تعيين لزوجته فى الإنتفاخ الكبير ثم يسحب السائل منه حتى يملأ الإنتفاخ الصغير ويرتفع إلى علامة محددة (c) ثم يقاس الزمن الذى يلزم كى يقطع السائل المسافة بين العلامتين المحددتين (c) و (d) ولنفرض أن هذا الزمن يساوى (t_1) وإذا كان (l) هو الفرق بين سطحى السائلين فى الإنتفاخين و (d_1) هى الكثافة السائل و (g) هى عجلة الجاذبية الأرضية فإن القوة المحركة للسائل خلال الأنبوبة الشعرية:

$$P_1 = ld_1g$$

وإذا أعيدت التجربة تحت نفس الظروف باستعمال سائل آخر وقيس الزمن (t_2) الذى يلزم للسائل ليقطع المسافة (cd) فإن القوة المحركة:

$$P_2 = ld_2g$$

حيث d_2 هى كثافة السائل الثانى.

وتكون القوة المحركة للسائل الثانى/القوة المحركة للسائل الأول:

$$P_2/P_1 = ld_2g/ld_1g = d_2/d_1.$$

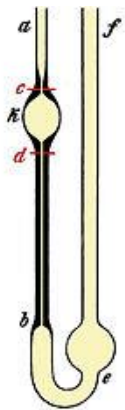
وقد وجد بواسيه أن معامل اللزوجة (η)

$$\eta = \pi pr^4t/8Vl$$

حيث V هو حجم السائل. وحيث أننا استخدمنا نفس الجهاز للسائلين فى إجراء التجريبتين فإنه يمكن إمرار نفس الحجم من السائلين مسافة واحدة فبذلك ينتج أن:

$$\eta_2/\eta_1 = t_2d_2/t_1d_1$$

فإذا علمت η_1 للسائل الأول المرجعى وهو الماء عادة يمكن معرفة η_2 لأى سائل آخر.



شكل 11

معامل الانكسار Refractive index

للسوائل قدرة على كسر الأشعة الضوئية التي تمر خلالها ولكل سائل معامل انكسار خاص به وتطبق عليه القوانين العامة للانكسار.

3- الأجسام الصلبة

تركيب الأجسام الصلبة:

تتكون الأجسام الصلبة من جزيئات تفصلها مسافات صغيرة جداً إذا قورنت بالمسافات التي تفصل بين جزيئات السوائل والغازات وبخلاف السوائل والغازات لا تمتلك جزيئات المواد الصلبة إلا أن تتذبذب حول محور ثابت. وهكذا تتميز الأجسام الصلبة بقدرتها على الاحتفاظ بشكلها ثابتاً وبصعوبة الانتشار فيها وارتفاع كثافتها. وقد قام كل من العالمين الطبيعيين (لاو Laue) و (براج Bragg) بعدة بحوث لدراسة تركيب البلورات وقد دلت تلك الدراسات على أن مستويات الذرات في البلورة يمكن أن تكون بمثابة سطوح لقياس حيود الأشعة السينية نظراً لأن طول موجتها قصيرة جداً إذ أنه يمكن أن يقارن بالمسافات البينية بين الجزيئات أو الذرات في البلورة وبقياس مقدار الحيود يمكن تعيين تلك المسافات ومن ثم يمكن معرفة تركيب البلورة.

وقد أجريت عدة دراسات أخرى لدراسة تركيب البلورات بقياس مقدار انعكاس الضوء من سطوحها وبذلك يمكن تعيين زوايا البلورة ومن ثم طريقة توزيع الذرات فيها. ومن النتائج الأساسية التي توصلت إليها تلك الدراسات هو معرفة تركيب الأملاح في بلوراتها. فهناك بلورات مكعبة وأخرى هرمية وثالثة معينة وهكذا. وقد تبين من تلك الدراسات أن ملح الطعام لا يتكون من جزيئات من NaCl ولكن البلورة عبارة عن خلية منتظمة مكعبة تشغل فيها أيونات الصوديوم وأيونات الكلور أماكن متتابعة تفصلها مسافات بينية متساوية.

الضغط البخارى للأجسام الصلبة:

قد بينا فيما سبق أن قوة الجذب بين جزيئات الأجسام الصلبة بلغت حالتها القصوى مما يحدد حركة تلك الجزيئات وتبعاً لذلك قدرتها على الإفلات من مجال الجذب المتبادل الشديد إلى الحالة البخارية. ومن ثم فإن ضغط بخار الأجسام الصلبة يكون صغيراً جداً بل يكاد يكون منعدماً في معظم الأحوال ولكنها إذا سخنت فإن الجزيئات تكتسب كمية من الطاقة تزداد بواسطتها طاقتها الحركية ويرتفع الضغط البخارى تبعاً لذلك ويعرف تحول الجسم الصلب إلى بخار دون أن يمر بالحالة السائلة بالتسامى ويتوقف الضغط البخارى للمادة الصلبة وتغيره بإرتفاع درجة الحرارة على قوى الجذب بين الجزيئات وهذا بدوره يتوقف على أنواع البلورات وتركيبها فالمواد ذات البلورات الجزيئية (Molecular crystals) أى التى تتركب بلوراتها من جزيئات وهى التى تتكون جزيئاتها باتحاد ذرات عناصرها بطريقة التساهم الإلكتروني.

وفيهما تكون قوى الجذب بين جزيئاتها ضعيفة نسبياً وأقل بكثير من قوى الجذب بين الذرات فى الجزيئ وتبعاً لذلك يكون ضغط بخارها كبيراً نسبياً ومن أمثلة تلك المركبات بعض المواد العضوية الصلبة إذ أن لها ضغوطاً بخارية مرتفعة نوعاً ما مما يستدل عليه برائحتها الظاهرة وتكون أمثال هذه المركبات ذات درجة انصهار وجليان منخفضة وتذوب بسهولة فى السوائل غير القطبية.

أما المواد ذات البلورات الأيونية أى التى تتكون بلوراتها من أيونات موجبة وأخرى سالبة كما هو الحال فى كلوريد الصوديوم فإن الجزيئ يتكون من بانتقال الكترون من ذرة الصوديوم إلى ذرة الكلور (Electro-valancy) وتكون قوى الإرتباط بين شقيها كبيرة جداً ومن ثم يكون ضغطها البخارى متناهيماً فى الصغر. وتكون درجة انصهارها وجليانها مرتفعة ولا تذوب فى السوائل غير القطبية.

الديناميكا الحرارية

Thermodynamic

تعريف الديناميكا الحرارية:

علم الديناميكا الحرارية هو علم تجريبي يهتم بدراسة كل ما هو متعلق بدرجة الحرارة والطاقة الحرارية أو التدفق الحراري المصاحب لتغيرات الأنظمة الكيميائية أو الفيزيائية.

تطبيقات علم الديناميكا الحرارية:

أ - التطبيقات الهندسية:

يستخدم هذا العلم هندسيا في تصميم المحركات ومولدات الطاقة الكهربائية وأجهزة التبريد والتكييف.

ب - التطبيقات الكيميائية:

يوجد عدة تطبيقات لعلم الديناميكا نذكر منها:

- التغيرات في الطاقة التي ترافق التغير الكيميائي أو الفيزيائي. وبصورة عامة التغير في الطاقة بين النظام وما يحيط به.
 - دراسة إمكانية حصول التفاعل الكيميائي تلقائيا
 - اشتقاق الصيغ والقوانين المكتشفة تجريبيا وبنائها على أساس نظري
- مثل:

✓ قوانين الاتزان الكيميائي

✓ قانون هس للمحتوى الحراري

✓ معادلة قاعدة الصنف

المفاهيم الأساسية في الديناميكا الحرارية

تعريف النظام (System):

هو جزء من الكون الذي يحدث فيه التغير الكيميائي أو الفيزيائي أو هو الجزء المحدد من المادة التي توجه إليه الدراسة.

المحيط (Surroundings):

هو الجزء الذي يحيط بالنظام ويتبادل معه الطاقة في شكل حرارة أو شغل ويمكن أن يكون حقيقي أو وهمي.

مثال: عند إضافة محلول حمض الهيدوكلوريك إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم في كأس زجاجي فإن النظام هو محلول الحمض والقاعدة وحدود النظام هي جدران الكأس والمحيط هو باقي الكون حول النظام.

أنواع الأنظمة

بناء على الطريقة التي يتبادل بها النظام الطاقة والمادة مع المحيط تم تقسيم الأنظمة إلى ثلاثة أنواع:

(1) النظام المفتوح (Open System):

هو النظام الذي يسمح بتبادل كل من المادة والطاقة بين النظام والوسط المحيط .

(2) النظام المغلق (Closed System):

هو الذي يسمح بتبادل الطاقة فقط بين النظام والوسط المحيط على صورة حرارة أو شغل .

(3) النظام المعزول (Isolated System):

هو الذي لا يسمح بانتقال أي من الطاقة والمادة بين النظام والوسط المحيط

خواص النظام (Properties of a System)

يمكن تقسيم الخواص الطبيعية للنظام إلى مجموعتين:

(1) خواص شاملة (Extensive Properties):

هي الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة، الحجم، السعة الحرارية، الطاقة الداخلية، الانتروبي، الطاقة الحرة ومساحة السطح والقيمة الكلية بالنسبة لهذه الخواص تساوي مجموع القيم المنفصلة لها.

(2) خواص مركزة (Properties Intensive):

هي الخواص التي لا تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الضغط، درجة الحرارة، الكثافة، التوتر السطحي، القوة الدافعة الكهربائية والجهد الكهربائي.

الاتزان الديناميكي الحراري

يمكن تقسيمه إلى ثلاث أنواع:

(1) الاتزان الميكانيكي (Mechanical Equilibrium):

ويحدث هذا النوع من الاتزان عندما لا يحدث أي تغير ميكروسكوبي للنظام مع الزمن.

(2) الاتزان الكيميائي (Chemical Equilibrium):

ويحدث عندما لا يحدث تغير في تركيز المادة مع الزمن.

(3) الاتزان الحراري (Thermal Equilibrium):

ويحدث عندما تتساوى درجة حرارة النظام مع الوسط المحيط به.

ويتمثل هذا الاتزان في القانون الصفري للديناميكا الحرارية الذي ينص على "إذا تواجد نظامان في حالة اتزان مع نظام ثالث فإن النظامين يكونان في حالة اتزان مع بعضيهم".

أنواع التغير في حالة النظام

(1) العملية الأديباتيكية (Adiabatic Process):

وهي التي لا يفقد النظام أو يكتسب خلالها طاقة حرارية من الوسط.

(2) العملية الأيزوثيرمالية (Isothermal Process):

هي العملية التي تحدث عند ثبات الحرارة (بناء على ذلك يحدث ثبات الطاقة الداخلية).

(3) العملية الأيزوبارية (Isobaric Process):

هي العملية التي تحدث عند ضغط ثابت.

(4) العملية الأيزوكورية (Isochoric Process):

هي العملية التي تحدث عند حجم ثابت .

(5) العملية الدائرية (Cyclic Process):

هي العملية التي يتحرك فيها النظام في شكل دائري ويرجع لموقعه الأول (أي لا تتغير طاقته الداخلية).

الطاقة (Energy)

الطاقة (E) هي الشغل (w) المنجز أو المستهلك من قبل المادة.

ويمكن توضيح العلاقة بين الطاقة (E) والمادة ممثلة بكتلتها (m) كما يلي:

$$\begin{aligned} E &= w \\ &= F \times d \\ &= m \times a \times d \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= m \times d \times (v / t) \\
&= m \times v \times (d/t) \\
&= m \times v \times v = m \times v^2
\end{aligned}$$

أي أن الطاقة تساوي حاصل ضرب كتلة المادة في مربع سرعة هذه المادة، وهي تشابه معادلة أينشتاين Einstein التي حدد فيها أن طاقة الجسم الذي يتكون منه الضوء والمسمى بالفوتون (E) تساوي حاصل ضرب كتلته في مربع سرعته التي تساوي سرعة الضوء c

$$E = m \times c^2$$

تقسم الطاقة من الناحية الميكانيكية لنوعان:

أ- طاقة الحركة (Kinetic Energy (KE)

ومقدارها يعتمد على كتلة الجسم (m) وعلى سرعته v وتساوي:

$$KE = 1/2 m v^2$$

مثال : أحسب طاقة حركة جسم كتلته 60 kg وسرعته 20 km / h ؟

الحل :

$$\begin{aligned}
K . E &= 1/2 m v^2 = 1/2 \times 60 \times (20 \times 1000) / 60 \times 60 \\
&= 925.925 J
\end{aligned}$$

ب- طاقة الوضع (Potential Energy (PE)

ومقدارها يعتمد على كتلة الجسم (m) وعلى تسارعه (a) والمسافة التي يقطعها (d) .

$$PE = m \times a \times d$$

مثال: جسم يتحرك بتسارع يساوي (20 m/s^2) وكتلته تساوي 300 (kg) أحسب طاقة وضعه إذا قطع مسافة قدرها (10 m) ؟

الحل:

$$\begin{aligned} \text{PE} &= m \times a \times d \\ &= 300 \text{ kg} \times 20 \text{ m/s}^2 \times 10 \text{ m} \\ &= 6000 \text{ kg m}^2 / \text{s}^2 \\ &= 6000 \text{ J} = 60 \text{ kJ} \end{aligned}$$

كل صور الطاقة لها الوحدات $\text{Mass} \times (\text{length})^2 / (\text{Time})^2$ أي كتلة \times (المسافة)² / (الزمن)² وعليه يمكن أن تكون الطاقة بوحدة الارج (Erg) أو بوحدة الجول (Joule) أو السعر الحراري (Calorie). وحدة الطاقة في النظام (cgs) ويعني (cm . gram . sec) هي

- الارج: ويعرف بأنه مقدار الشغل المبذول عندما تعمل قوة مقدارها واحد دايين لمسافة قدرها سم واحد .

- الداين: هو القوة التي تعطي عجلة مقدارها $1.0 \text{ cm} / \text{sec}^2$ لجسم كتلته واحد جرام .

العلاقات بين الوحدات

$$\text{Calorie} = 4.18 \text{ J}$$

$$\text{Joule} = 10^7 \text{ erg}$$

$$\text{atom.L} = 24.23 \text{ cal} = 101.3 \text{ J}$$

تعريفات

1- السعة الحرارية (Heat Capacity):

هي مقدار الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة جسم معين أو كمية معينة من المادة كتلتها m درجة مئوية واحدة. وحدة السعة الحرارية هي جول/م ($J/^\circ C$)

2- الحرارة النوعية (Specific Heat):

هي السعة الحرارية لكل جرام واحد من المادة ، أي كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة. وحدة الحرارة النوعية هي جول/جم.م ($J/g.^\circ C$)

3- السعة الحرارية المولارية (Molar Heat Capacity):

هي كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من المادة درجة مئوية. ووحدتها هي جول/مول.م ($J/mol.^\circ C$)

❖ السعة الحرارية المولارية للماء هي السعة الحرارية لعدد 18 جرام من

$$18 \times 4.18 = 75.3 \text{ J/mol.}^\circ C$$

استخدامات السعة الحرارية

بالاعتماد على السعة الحرارية يمكن حساب كمية الحرارة (q) اللازمة لرفع درجة حرارة نظام كتلته ثابتة من درجة حرارة ابتدائية (T₁) إلى درجة حرارة نهائية (T₂) :

$$q = C (T_2 - T_1)$$

$$q = C \Delta T$$

بما أن السعة الحرارية = الكتلة x الحرارة النوعية C = m x ρ
حيث m = كتلة المادة ، ρ = الحرارة النوعية للمادة.

يمكن حساب كمية الحرارة المفقودة أو المكتسبة العلاقة:

$$q = C \Delta T = \rho \times m \times \Delta T$$

مثال 1: إذا علمت أن 18.5 جرام من معدن معين، امتصت كمية من الحرارة مقدارها 1170 جول وارتفعت درجة حرارتها من 25°C إلى 92°C، أحسب الحرارة النوعية للمعدن ؟

الحل:

$$\begin{aligned} \text{Specific Heat} &= q / m \times \Delta T = 1170 / 18.5 \times (92 - 25) \\ &= 0.937 \text{ J/g } ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

مثال 2: إذا أضيفت 25 جرام من معدن عند درجة حرارة 90°C إلي 50 جرام من الماء عند درجة حرارة 25°C ، فإن درجة حرارة الماء ترتفع إلى 29.8°C . وإذا علمت أن الحرارة النوعية للماء تساوي 4.18 J / g °C فأحسب الحرارة النوعية للمعدن ؟

الحل:

كمية الحرارة المكتسبة من قبل الماء تساوي كمية الحرارة المفقودة من المعدن ، وعليه فإن كمية الحرارة المكتسبة من قبل الماء (q) تساوي :

$$q = m \times \rho \times \Delta T = 50 \text{ g} \times 4.18 \text{ J/g}^\circ\text{C} \times (29.8 - 25)^\circ\text{C} \\ = 1004 \text{ J}$$

الآن يمكن حساب الحرارة النوعية للمعدن حيث أن المعدن فقد نفس كمية الحرارة التي اكتسبها الماء (q = 1004 J) ، ودرجة حرارة المعدن النهائية هي نفس درجة حرارة الماء أي :

$$\Delta T = (29.8 - 90)^\circ\text{C}$$

$$\rho = -1004 \text{ J} / 25 \text{ g} \times (29.8 - 90)^\circ\text{C} = 0.667 \text{ J} / \text{g}^\circ\text{C}$$

السعة الحرارية عند حجم ثابت (C_v) وعند ضغط ثابت (C_p)

السعة الحرارية C_v أي الحرارة المكتسبة عند حجم ثابت تستغل فقط لرفع الطاقة الحركية للجزيئات بينما الحرارة المكتسبة عند ضغط ثابت C_p تستغل لعمل شغل معين نتيجة لتمدد وانكماش الغاز إضافة لرفع طاقة حركة الجزيئات . ورياضيا يمكن التعبير عنها كالاتي :

$$C_v = dE / dT \quad C_p = dH / dT$$

بالنسبة لغاز مثالي أحادي فإن الطاقة الحركية الانتقالية تساوي (3/2 R T):

$$C_v = d (3/2 RT) / dT = 3/2 R \quad dT/dT = 3/2 R$$

$$C_v = 3/2 R$$

$$C_p = dH / dT = d (E + PV) / dT = dE/dT + d (PV) / dT$$

$$C_p = dE / dT + P dV / dT \quad \text{عند ثبوت الضغط:}$$

$$PV = RT \quad \text{لواحد مول من غاز مثالي:}$$

$$P dV = R dT$$

عند ثبوت الضغط:

$$C_p = dE/ dT + R dT/ dT$$

$$= C_v + R$$

$$C_p = C_v + R$$

الطاقة الحركية للغازات

$$PV = 1/3 M C^2 \quad \text{من معادلة نظرية الحركة للغازات}$$

حيث: $M =$ الكتلة المولية ، $C =$ السرعة الجزيئية

$$PV = RT \quad \text{لواحد مول من غاز مثالي :}$$

$$RT = 1/3 M C^2$$

بضرب طرف المعادلة الأيمن في 2 والقسمة على 2 :

$$RT = 2/3 \times 1/2 M C^2$$

$$RT = 2/3 KE \quad \text{حيث أن طاقة الحركة} = 1/2 M C^2$$

$$KE = 3/2 RT$$

$$3/2 RT = \text{الطاقة الحركية لواحد مول من الغاز}$$

$$3/2 n RT = \text{ولعدد } n \text{ مول}$$

حيث أن واحد مول يحتوي على رقم أفوجادرو من الجزيئات (N)

الطاقة الحركية لواحد جزيء يمكن حسابها من المعادلة:

$$KE = 3/2 R/N T$$

$$KE = 3/2 K T$$

$$K = 1.38 \times 10^{23} \text{ J K}^{-1} \quad \text{حيث } K = \text{ثابت بولتزمان،}$$

هذا يؤكد أن الطاقة الحركية للغازات تعتمد على درجة الحرارة وليس على

نوعية الغاز .

تحليل الطاقة الحركية في ثلاث اتجاهات

بتحليل سرعة الجزيء في الثلاث اتجاهات (x , y , z) نحصل على :

$$C^2 = C^2_x + C^2_y + C^2_z$$

بالضرب في $1/2 m$ نحصل على متوسط السرعة C^2

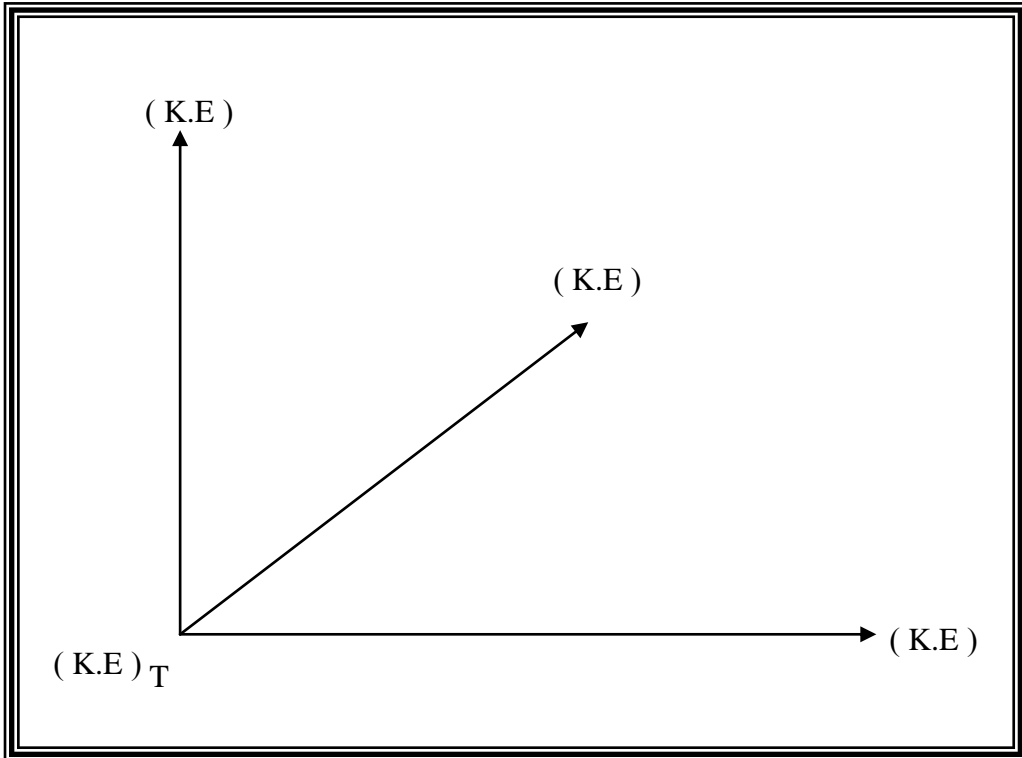
$$1/2 m C^2 = 1/2 m C^2_x + 1/2 m C^2_y + 1/2 m C^2_z$$

$$KE = (KE)_x + (KE)_y + (KE)_z$$

بما أن الطاقة الحركية الكلية للجزيء $= 3/2 K T$ وبفرض أن مكونات الطاقة الثلاث متساوية

$$(KE)_x = (KE)_y = (KE)_z = 1/2 KT$$

$$(KE)_x = 1/2 KT \quad (KE)_y = 1/2 KT \quad (KE)_z = 1/2 KT$$



رسم تحليلي للطاقة

مثال : أحسب طاقة الحركة لكل من جزيء غاز الهيليوم وجزيء بخار الزئبق عند درجة حرارة 25 C ؟

الحل :

متوسط طاقة الحركة لجزيء غاز معين عند درجة حرارة معينة تحسب من المعادلة :

$$KE = 3/2 KT$$

تتساوى طاقة الحركة لجزيء غاز الهيليوم وجزيء بخار الزئبق لأنها لا تعتمد على الكتلة الذرية ولكنها قيمة ثابتة تعتمد فقط على درجة الحرارة .

طبيعة الطاقة الداخلية بالنسبة للغازات

يمكن اعتبار الطاقة الداخلية مكونة من حاصل جمع قيمتين هما :

1- طاقة الغاز عند درجة حرارة صفر مطلق $E_0 = 0.0 K$

2- الطاقة المعتمدة على درجة الحرارة $E_T =$

بالنسبة لغاز أحادي الذرية وعند درجة الحرارة العادية E_T تمثل الطاقة الحركية الانتقالية للذرة وقيمتها تساوي $3/2 RT$.

$$E = E_0 + 3/2 RT$$

بالنسبة لغاز عديد الذرات وغير خطي :

$$E_T = E_e + E_v + E_r + E_t$$

يمكن اعتبار قيم E_v و E_e عند درجات الحرارة العليا فقط ويمكن تجاهلها عند درجات الحرارة العادية .

بالتالي يمكن إيجاد الطاقة الداخلية من المعادلة :

$$E = E_0 + E_e + E_v + E_r + E_t$$

تعريف بعض المتغيرات الترموديناميكية

الرمز	الوحدة الدولية	معادلة التعريف	الإسم	المتغير
Pa N/ m ²	باسكال ، المساحة/ نيوتن	P = المسافة/ القوة	الضغط	P
m ³	المتر المكعب	فراغ ذو ثلاث أبعاد	الحجم	V
K	الكلفن	-----	درجة الحرارة	T
mol	المول	وزن جزيء/ وزن	المول	n
J	الجول	w = القوة x المسافة w = الحجم x الضغط	الشغل	w
J	الجول	-----	الطاقة الحرارية	q

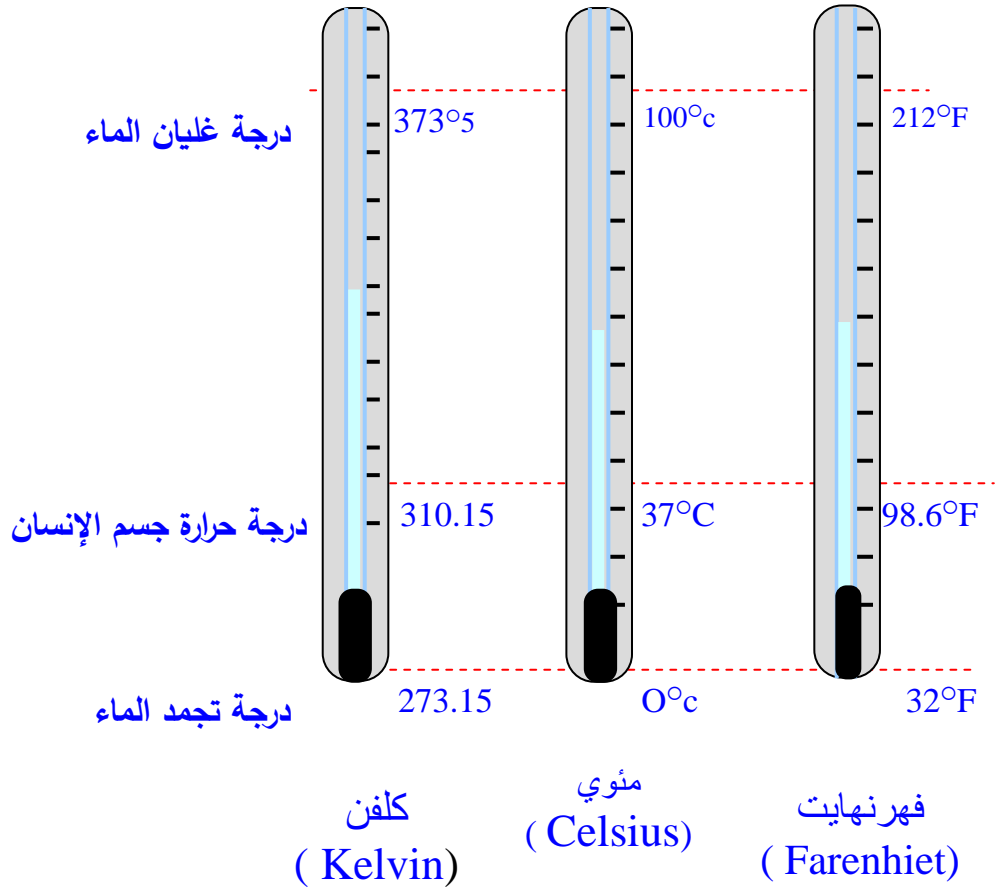
الوحدات الرئيسية لدرجة الحرارة (Main Temperature Units)

$$^{\circ}\text{F} = (9/5) ^{\circ}\text{C} + 32$$

$$^{\circ}\text{C} = 5/9 (\text{F} - 32)$$

$$\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273.15$$

$$\text{K} = 5/9 (\text{F} - 32) + 273.15$$



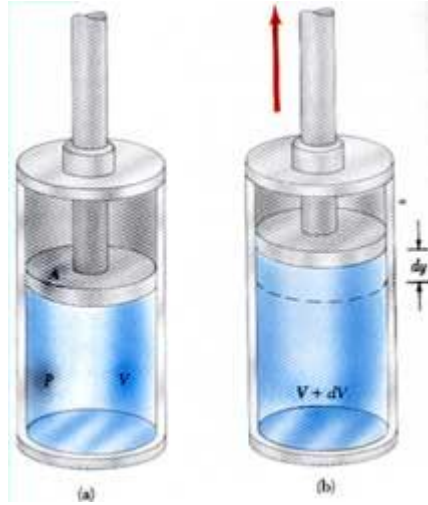
الشغل (W) Work

الشغل الميكانيكي (Mechanical Work): هو حاصل ضرب القوة في الإزاحة أو الضغط في التغير في الحجم ويرمز له بالرمز (W).

$$W = F \Delta L \text{ ----- (1)}$$

حيث (W) هو الشغل الناتج من تأثير قوة قدرها (F) على النظام مسافة قدرها (ΔL).

مثال: تمدد غاز موجود داخل اسطوانة مزودة بمكبس متحرك عديم الوزن والاحتكاك مساحة سطحه (A) عند ظروف معينة من الحجم والضغط ودرجة الحرارة.



شكل يوضح تمدد الغاز ضد ضغط خارجي (P)

عندما يتمدد الغاز يدفع المكبس إلى أعلى ضد ضغط مضاد قدره (P) معاكس لاتجاه التغير منجزا شغلا ضد المحيط. وبما أن الضغط هو القوة الواقعة على وحدة المساحة:

$$P = F / A, F = PA \text{ ----- (2)}$$

وعليه يكون الشغل المنجز نتيجة للتمدد هو :

$$W = PA \Delta L \text{ ----- (3)}$$

وبما أن المكبس ينزاح باتجاه معاكس لاتجاه القوة ، فإن التغير في الحجم (ΔV) يساوي حاصل ضرب مساحة المقطع (A) في الإزاحة (ΔL) مسبقا بإشارة سالبة :

$$\Delta V = - A \Delta L \text{ ----- (4)}$$

وعليه يكون الشغل المنجز :

$$W = - P \Delta V = - P (V_2 - V_1)$$

حيث V_1 تساوي الحجم الابتدائي للغاز، V_2 تساوي الحجم النهائي للغاز .
وتدل الإشارة السالبة على أن طاقة النظام تنخفض عندما يزداد الحجم أي أن النظام يعمل شغلا على المحيط .

تعتمد قيمة الشغل على الضغط الخارجي (P) :

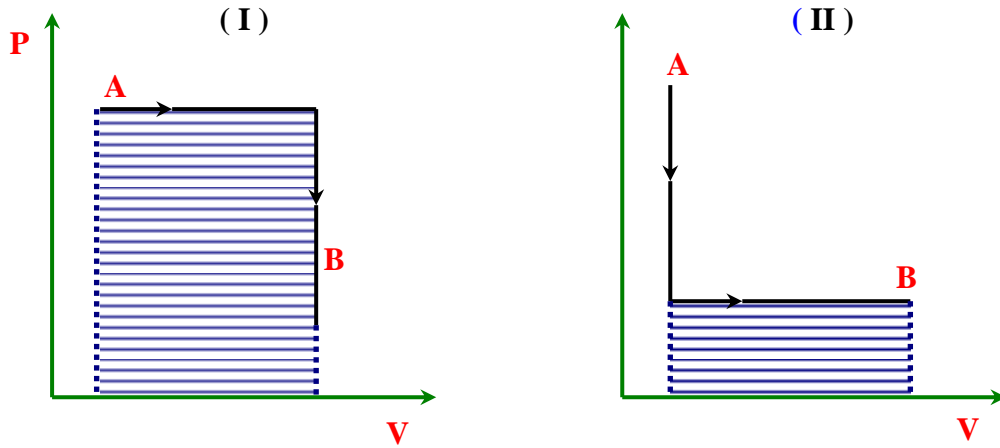
• إذا كانت قيمة (P) تساوي الصفر، أي أن الغاز يتمدد ضد الفراغ، فإن الشغل يساوي صفر .

• إذا كانت قيمة (P) موجبة فإن الشغل يعطى حسب المعادلة:

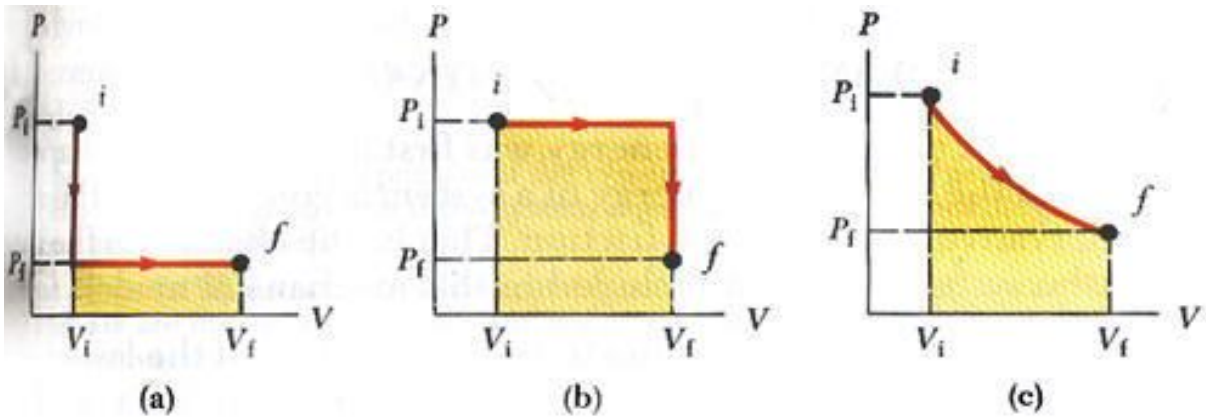
$$W = - P \Delta V$$

• إذا كانت قيمة (P) أصغر من ضغط الغاز ، فإن الغاز يتمدد ضد المحيط وتكون ($V_2 > V_1$) وعليه تكون قيمة (W) سالبة أي أن النظام أنجز شغلا على المحيط .

- إذا كان ضغط المحيط أكبر من ضغط الغاز فإن الغاز ينكمش وتصبح ($V_2 < V_1$) وتكون قيمة (W) موجبة ، أي أن المحيط عمل شغلا على النظام .



رسم بياني يوضح اعتماد الشغل على مسار التغير



مثال: إذا تمدد غاز مثالي عند درجة حرارة (25° C) من الحجم 2 لتر إلى الحجم 5 لترات عند ضغط ثابت ، أحسب الشغل المنجز عندما يتمدد الغاز :

أ - ضد الفراغ ب - ضد ضغط ثابت مقداره ثلاث جو .

الحل :

أ - بما أن الضغط المضاد يساوي صفر وحسب معادلة الشغل :

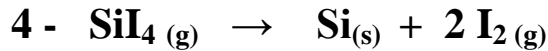
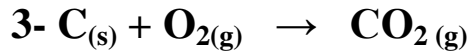
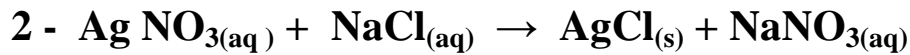
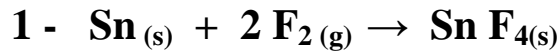
$$W = - P (V_2 - V_1) = 0 (5 - 2) = \text{Zero}$$

ب - عندما يكون الضغط المضاد يساوي ثلاث جو :

$$W = - P (V_2 - V_1) = -3 (5 - 2) = - 9 \text{ atm. L}$$

$$= -9 \text{ atm. L} \times 101.3 = 911.7 \text{ J}$$

مثال: إذا علمت أن التغيرات الكيميائية التالية تحدث عند ضغط ثابت :



حدد في كل حالة هل الشغل يعمل من: (1) قبل النظام على المحيط أو (2) المحيط على النظام أو (3) أن كمية الشغل قليلة ويمكن إهمالها .

الحل :

1 - في الحالة الأولى يقل حجم النظام لذلك فإن الشغل يعمل على النظام من قبل المحيط .

2 - يمكن إهمال الشغل لأنه لا توجد مواد غازية متفاعلة أو ناتجة .

3 - التغير في الحجم يساوي تقريبا صفر ، لتساوي عدد المولات الغازية في النواتج والمتفاعلات وعليه يمكن إهمال الشغل أو كميته تساوي الصفر .

4 - هنالك تمدد ، لذلك فإن النظام يعمل شغلا على المحيط .

مثال: أحسب الطاقة بوحدة السعر الحراري المطلوبة لزيادة حجم مادة بمقدار 1.0 cm^3 والتي تكون معاكسة لضغط قدره واحد جو ؟

الحل:

الشغل المبذول عندما تتمدد المادة يحسب من المعادلة : $W = P \Delta V$

$$P = 1.0 \text{ atm} = 1.013 \times 10^6 \text{ dynes / cm}^2$$

$$\Delta V = 1.0 \text{ cm}^3$$

$$W = 1.013 \times 10^6 \times 1 = 1.013 \times 10^6 \text{ dynes / cm}^2 \text{ (erg)}$$

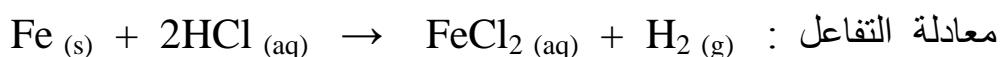
لتحويل الوحدة إلى السعر الحراري نقسم على 4.2×10^7

$$W = 1.013 \times 10^6 / 4.2 \times 10^7 = 0.0242 \text{ cal}$$

مثال: أحسب الشغل المبذول عندما تذوب 50 جرام من الحديد في حمض الهيدروكلوريك عندما يجرى التفاعل:

أ - في إناء مغلق ب - في إناء مفتوح

الحل:



واحد مول من الغاز ينتج من تفاعل واحد مول من الحديد وعند إهمال الحجم الأصلي للنظام:

$$P \Delta V = PV = nRT$$

أ - عندما يكون الإناء مغلق لا يتمدد الغاز $W = -P \Delta V = 0$

ب - عندما يكون الإناء مفتوح $W = -P \Delta V = -n_{\text{H}_2}RT$

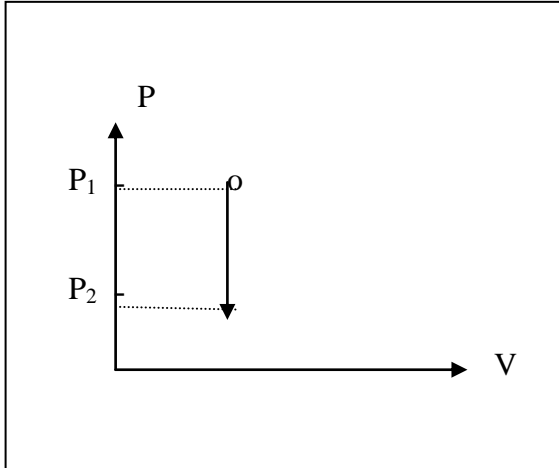
عدد مولات الهيدروجين = عدد مولات الحديد = $50 / 56 = 0.89$ مول

$$R = 8.314 \text{ J / K mol}, \quad T = 298 \text{ K}$$

$$W = 0.89 \times 8.314 \times 298 = 2.2 \text{ KJ}$$

• الشغل المبذول عند ثبوت الحجم : ($\Delta V = 0$)

$$W = P \Delta V = 0$$



• الشغل المبذول عند ثبوت الضغط :

$$W = P (V_2 - V_1)$$

