وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جـــــــــامعة تكريـــــــت

كلية التربية للبنات

قسم الكيمياء

الكيمياء الفيزيائية

الثرموداينمك

المرحلة الثانية

المحاضرة (1)

أ.م.د. عطاالله برجس دخيل

Atallah.b@tu.edu.com

الغازات الحقيقية واسباب انحرافها عن السلوك المثالي

لقد فسرت نظريه الحركه الجزئيه للغازات المثاليه سلوك الغازات بواسطه قوانين الغازات المثاليه ويعد الغاز المثالي نموذجا افتراضيا لا وجود له وتضع عدد من الغازات الحقيقية قوانين الغاز المثالي بصوره جيده عندما تكون درجه الحرارة عالية نسبيا والضغط منخفض نسبيا وتبدي جميع الغازات انحرافاً عن السلوك المثالي(حراره منخفضه وضغط عالي) وبذلك لا يمكن تطبيق نظريه الحركة على سلوك الغازات الحقيقية اشتقت قوانين الغاز المثالي من نظريه الحركة استنادا الى فرضيتين :

ا- اهمال حجم الجزئيات مقارنه بالحجم الكلي للغاز

ب- اهمال قوى التجاذب بين الجزئيات

ان الفرضيه(1) تصبح معقوله عند درجات حراره عالية وضغط منخفض

ومعدل الفراغ بين الجزيئات يكون كبير جدا وحجم الجزيئات يعد متناهيا في الصغر مقارنه بحجم الغاز الكلي وتحت ضغط عالي ودرجه حراره منخفضه ((تصبح الجزيئات اكثر تقارباً)) ولا يمكن اجمال حجمها وحيث ان الحجم المستخدم في قوانين الغازات هو حجم الفراغ فيصبح حجم الغاز الحقيقي اكبر من حجم الغاز المثالي ويعد هذا انحرافاً عن السلوك المثالي اما الفريضة الثانية فهي غير صحيحه اذا ان قوى التجاذب موجوده ((مهما كانت ضعيفة)) ولا يمكن اجمالها (يصبح من المعقول اهمالها عند درجات حراره عالية وضغط منخفض اذا ان الجزيئات تتحرك بسرعه والمسافات بينها كبيره جدا) ولكن عند الضغط العالي ودرجات حراره منخفضه تقل سرعه الجزيئات لتقاربها من بعضها وبذلك تصبح قوى التجاذب بينهما ملموسه.

ومن هذا يتضح ان الغاز المثالي لا يمكن اسالته لانه لا يمتلك قوه التجاذب بينهما الغاز الحقيقي يمكن اسالته .

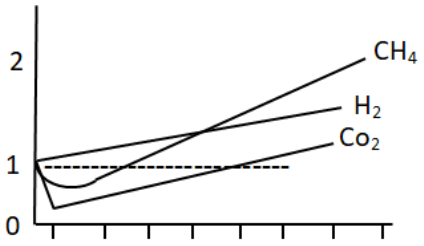
ان احد الطرق المستخدمة لقياسه الانحراف عن المثالية تتم برسم معامل الانضغاط

z (Compressibility factor) للغاز مقابل الضغط Pv=nRT

قيمة Z للغاز المثالي = 1 عند جمع قيم (p)

بينما يبدي انحرافاً واضحاً للغازات الحقيقية

Dr. Atta Allah Burjas



تكون Z=1 لجميع الغازات عند (o p)

تسلك سلوكاً مثالياً عند الضغط المنخفض

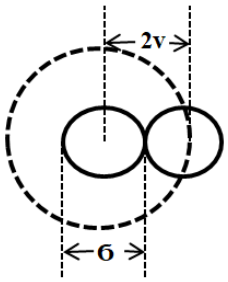
وبزيادة الضغط تقل قيمة Z عن الواحد وهذا

يبين ان الغازات لها القابلية على الانضغاط

بأكثر من الغاز المثالي

معادله فان درافال Van waals equation

بين فشل تطبيق Pv=nRT عن الغازات الحقيقية وعزا ذلك الى اهمال كل من حجم الجزيئات وقوه التجاذب بينهما.



(عند وضع n مول من غاز في اناء حجمه (v) فان الحجم

الذي تتحرك في الجزيئات) v =عنده اهمال حجم الجزيئات

وعند وجود حجم للجزيئات= يصبح هناك حجم لا تستطيع

الجزيئات= ان تتحرك في بحريه ويسمى هذا الحجم بالحجم المستثنى(Ex dudeal valume ويرمز له (b)وهو الحجم الذي لا تستطيع فيه الجزيئات تتحرك بحريه لان حركتهما تؤدي الى تصادمهما . وان r = القطر الجزئي.

$$\text{حجم الكرات} = \frac{4}{3}\pi(2r)^3 = \frac{4}{3}\pi\sigma^3$$

$$= 8(\frac{4}{3}\pi r^3)$$

حجم المستثنى لجزيئة واحدة :

$$\frac{1}{2}.\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 4\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 4v_m$$

Dr. Atta Allah Burjas

حيث v_m = حجم الجزيئة الواحده :

(الحجم المستثنى = اربعه امثال الحجم الحقيقي))

عدد افو كادرو = N $b = 4N\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)$

الحجم المستثنى نتيجة وجود مول من الغاز

فأن المعادلة العامة للغازات تصبح : $p(v - nb) = nRT$

الحجم الكلي المؤثر في مول للغاز = nb (لتر / مول)

اما معامل التصحيح الثنائي يرتبط بقوه التجاذب بين الجزئيات وتظهر هذه القوه من بين جميع الغازات للتكاثف عند درجه الحرارة المنخفضة ،ويمكن تفسير تأثير قوى التجاذب وصفياً في انها تعمل على تقليل استقلاليه كل جزئ وبالتالي فان الضغط الناشئ يصبح اقل كما لو كان عدد الجزيئات المستقله نقص مول من غاز في حجم v فان عدد الجزئيات التي تأثير الجزئية لها مع($\frac{n}{v}$) وان كل جزئيه تقوم بجذب الجزئية المجاورة وبنفس الاسلوب فان التماسك الكلي للغاز نتيجه للقوى المتجاذبه يتناسب مع $(\frac{n}{v})^2$ وان ثابت التناسب هو(a) فان الضغط الكلي الذي يعمل على تماسك الجزيئات يصبح (p+ $\frac{an^2}{v^2}$).

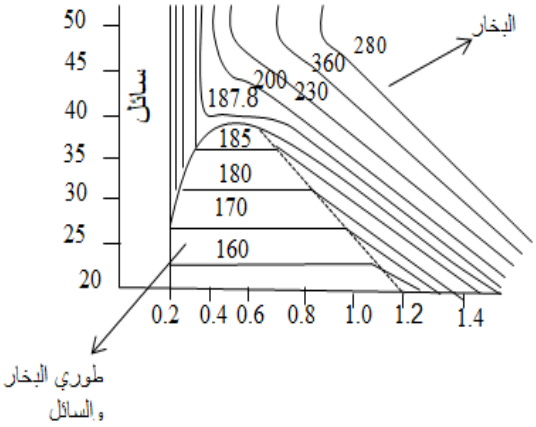
$$\left(\mathrm{p} + \frac{an^2}{v^2}\right)(v - nb) = nRT$$

معادله فان درفال

ترتبط بمقدار قوه تجاذب وعندما تستخدم درجه الغليان لمقياس قوى التجاذب(الكلي زادت درجه الغليان زادت قوn التجاذب البيني)

Dr. Atta Allah Burjas

كشف الغازات والحاله الحرجه Condensation of gases and the Criticad statc



قياس حجم كميه معينه من الغاز بدلا الضغط

عند درجات حرارية مختلفة.

عنده درجات حراره عالية(يضع الغاز قانون بويل)

وكلما انخفضت درجه الحرارة اصبحت الانحرافات

واضحه .عند 200 تقترب الجزيئات من بعضها حيث

تظهر قانون التجاذب فيما بينها لذا يقل الحجم.اما تحت

درجه(187.8) فان جميع المنحنيات تصبح ذات

مقطع افقي. وعند النقطه (A)يلاحظ سائل (Co_2)

وهي الدرجه التي لا يمكن تكثيف البخار الى سائل مهما كان الضغط المستخدم والحاله الحرجه(عند ضغط v,v_c,p_c)البخار والسائل في طور واحد pc عند الدرجة الحرجة... v_c الحجم الحرج عند النقطة الحرجة.

ان ظاهره التكثيف والدرجة الحرجة هي نتائج مباشره للسلوك للغازات (تعبر عن وجود التجاذب بين الجزيئات).

وهناك علاقه بين b,a وبين القوانين الحرجة ولمول واحد من الغاز تصبح المعادلة فان درفال (ذلك بترتيب قوى تنازلي للحجم المولاري :

$$v^{-3} - \left(b + \frac{RT}{v}\right)v^{-2} + \frac{av}{p} - \frac{ab}{p} = 0$$

تمتلك هذا المعادلة تحت(T_c) ثلاث حلول حقيقيه كل قيمه من p تعطي ثلاث قيم لـ v ويمكن حساب ثوابت فان درفال من قيم الثوابت الحرجة للغاز عند النقاط الحرجة يحصل على :

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)Tc = 0, \left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)Tc = 0$$

Dr. Atta Allah Burjas

ويمكن كتابه معادله فان درفال كما يلي:

$$p = \frac{RT_C}{v_c - b} - \frac{a}{v_c^2}$$

وبتفاضل هذه المعادلة نسب للحجم الموازي

وعند درجه حراره الحرجة T_c نحصل

$$(\frac{dp}{dv})_{Tc} = \frac{RTc}{(v_c - b)^2} + \frac{29}{v_c^3}$$

$$(\frac{d^2p}{dv^2})_{Tc} = \frac{2RTc}{(v_c - b)^3} + \frac{69}{v_c^4}$$

عند النقطة الحرجة تكون كل من المشتقين مساويه صفر تستبدل p بـ p_c وسجل المعادلات مع بعضها نحصل على

$$a = 3p_c v_c^2 \quad , b = \frac{v_c}{3} \quad , R\,\frac{8p_c v_c}{3T_C}$$

لذلك يمكن حساب ثوابت فان درفال من الثوابت الحرجة ومن خلال معادله فان درفال يمكن التواصل الى معادله الحراره المختزلة وذلك

$$P_r = \frac{p}{p_c} \quad , V = \frac{v}{v_c} \quad , T_r = \frac{T}{T_C}$$

باستخدام المعادلة يمكن كتابه معادله فان درفال بدلاله الثوابت الحرجة لما يلي :

$$(P_r + \frac{3}{v^2})(v_r - \frac{1}{3}) = \frac{8}{3}Tr$$

يلاحظ من هذه المعادلة ان جميع ثوابت الغاز (التي تتعلق بطل غاز) قد اختفت وتؤدي هذه المعادلة الى النتيجة الأتية:

عند مقارنه عدد مولات عند قيم متساوية من v_c, p_c, T_c فان

Dr. Atta Allah Burjas