وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جـــــــــامعة تكريـــــــت

كلية التربية للبنات

قسم الكيمياء

الكيمياء الفيزيائية

الثرموداينمك

المرحلة الثانية

المحاضرة (2)

أ.م.د. عطاالله برجس دخيل

Atallah.b@tu.edu.com

هذه المواد تبدو كانها تسلك سلوكا متشابها وتدعى هذه

بقاعدة الحالات المتناظرة phnciple of corres ponding states

وحسب هذه القاعدة فان خواص جميع الغازات تكون متشابها عند T_r, v_r, p_r

ويمكن الاستفادة من هذه النتيجة في حساب z للغازات من معرفة p_r عند T_r معينه

وعند رسم z مقابل p_r لقيم مختلفة من T_r نحصل على الشكل هذا الشكل بين ان اعتماد zعلى p_r و T_r يمكن ايجاده عملياً تنطبق هذه القاعدة على الجزيئات الكروية ام الجزيئات غير الكروية فان سلوكها مختلف .

(ان الغازات الحقيقية الى انها نفس الحجم المختزل وتحت نفس درجه الحرارة المختزلة تسلط نفس الضغط المختزل تقريبا) يعرف هذا بقانون الحالات المتناظرة وينطبق على جزيئات الكروية فقط.

ان تبين استخدام هذه المتغيرات المختزلة عن رسم العلاقات بين عامل الانضغاط المختزل $z_r = \frac{p_r v_r}{RT}$ لمجموعه مختلفة عن الغازات مقابل الضغط المختزل p_r وعند درجات حرارية مختزله مختلفه (شكل ص 65)

ملاحظه

لحساب ثوابت فان درفال بصوره تقريبيه (لعدم دقه معادله فان درفال في المنطقة الحرجة) تستخدم العلاقات التالية :

$$b = \frac{RT_C}{8P_C} \qquad a = \frac{27R^2T_{C^2}}{64P_C}$$

مثال

ينشغل Z مول من غاز الامونيا حجماً قدره 5 لتر تحت درجه 1.27 احسب ضغط الغاز

أ.باستخدام معادله فان درفال اذا علمت ان P_C=اجود T_C=496

ب. باستخدام معادله الغاز المثالي:

Dr. Atta Allah Burjas

$$P = \frac{nRT}{v-b} - \frac{an^2}{v^2}$$

$p = 111 \times 101{,}325$

$= 1.1247 \times 10^7 N/m^2$

$v = 5l \ = 5 \times 10^{-3} m^3$

$$b = \frac{T_C R}{8P_C} = \frac{406K \times 8.314 \ O.K^{-1} mol^{-1}}{8 \times 1.1247 \times 10^7 \ n.m^{-2}}$$

$= 3.7515 \times 10^{-5} \ J.m^2 .N^{-1} \ mol^{-1}$

$= 3.7515 \times 10^{-5} (n.m)m^2.n^{-1} \ mol^{-1}$

$= 3.7515 \times 10^{-5} m^{-5} .mol^{-1}$

$$a = \frac{27T_c^2R^2}{64p_c} = \frac{27 \times (406\,k)^2 \times (8.314\,j.k^{-1}.mpl^{-1})^2}{64(1.1247 \times 10^7 \ N.m^{-2})}$$

$= 0.4274 \, j^2 \, m^2 \, N^{-1} \, mol^{-2}$

$$\frac{0.4274 \, N \, m^9 \, mol^{-2}}{p = \frac{nRT}{v-b} - \frac{an^2}{v^2}}$$

لذا فان الضغط p يعطي بـ

$$= \frac{2 \times 8.314 \times 300}{5 \times 10^{-3} - 2 \times 3.75 \times 10^{-1}} - \frac{0.4274 \times 2^2}{25 \times 10^6} = 9.445 N/m^2$$

باستخدام معدل الغاز المثان

$pv = nRT$

$p = 5 \times 10^{-3} = 2 \times 8.314 \times 300$

Dr. Atta Allah Burjas

$$p = 9.977\, n/m^2$$

المعادله الفيريياليه

$$z = \frac{pv}{nRT} = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{Bn}{v} + \frac{cn^2}{v^2} + \frac{Dn^3}{v^3} \ldots\ldots (1)$$

D,C,B معاملات فيريياليه تعتمد على درجات الحرارة وليس الضغط وتكون قيم $D \ll C \ll B$ وان حدود هذه المعادله تتناقص عند الضغوط الاعتياديه وتصبح صفرا من الغاز المثالي. وفي اغلب الحالات تهمل جميع الحدود بعد الحد الذي يحتوي علىB

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + BP + CP^2 \ldots\ldots (2)$$

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{BRT}{V^2} + \frac{CRT}{V^3}$$

$$P^2 = (\frac{RT}{V})^2 + \frac{2BR^2}{V^3} + \cdots$$

وبالتعويض عن هذين التعبيرين في المعادلة نحصل

$$Z = 1 + B\left(\frac{RT}{V} + \frac{BRT}{V^2} + \cdots\right) + C(\frac{RT}{V})^2 + 2B(\frac{RT^2}{V^3})$$

$$= 1 + \frac{BRT}{V} + \frac{1}{V^2}(B, BRT + C(RT)^2$$

وبمقارنة هذه المعادلة مع المعادلة (1) ينتج

$$B =$$

$$B = BRT$$

$$C = B\ BRT + C(RT)^2$$

$$= (\mathrm{B}\ \mathrm{RT})^2 + (C\ RT)^2$$

Dr. Ata Allah Burjas

B=$\frac{B}{RT}$

$$C = \frac{C - B^2}{(RT)^2}$$

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} + \frac{(C - B^2)P^2}{(RT)^2}$$

حسب الحجم الموازي للغاز N_2 عند 500K و600 bar

ا. باستخدام قانون الغاز المثالي ب. باستخدام المعادله الفيريالية اذا علمت ان المعامل الفيزيالي B N_2 عند 500K = 0.0169 لتر /مول

a) $v = \frac{nRT}{p} = \frac{8.31441\times10^{-2}\ L.Ber\ k^4 mol^{-1})(500k)}{600\ bar} = 6.93 \times 10^{-2}\ L.mol$

b) $z = 1 + \frac{BP}{RT}$

$$= 1 + \frac{(0.0169L\ mol^{-1})(600)Bar}{(8.314 \times 10^{-2}L\ bar\ k^{-1}\ mol^{-1})(500k)} = 1.244$$

V=$\frac{ZRT}{P} = (1.244)(6.93 \times 10^{-2}\ L\ mol^{-1}) = 8.62 \times 10^{-2}\ L/mol$

<u>مثال</u>

غاز حقيقي وزنه الجزئي 150غم/مول يتبع معادله وان درفال اذا علمت ان الضغط لهذا الغاز 100 جو ودرجه الحرجة لمول واحد من الغاز (في الظروف الحرجة)

$$z = \frac{pv}{nRT} \quad , \quad Z = \frac{p_c v_c}{RT_C}$$

Dr. Atta Allah Burjas

$v_c = 3b \quad , \; b = \frac{RT_C}{8P_C} \quad , \; V_C = \frac{3RT_C}{8P_C}$

$$V_C = \frac{3 \times 0.082 \times 100}{8 \times 100} = 0.0325$$

$$Z = \frac{100 \times 0.0325}{1 \times 0.082 \times 100} = 0.375$$

Or

$$z = \frac{p_c v_c}{RT_C} = \frac{P_C \frac{3RT_C}{8P_C}}{RP_C} = \frac{3}{8} = 0.375$$

Z لا تعتمد في الظروف الحرجة على القيم المتغيرة P_C, T_C, V_C وهي متساويه لغازات بصوره عامه او هي قيمة ثابته

باستخدام مخطط الانضغاطية(Z× P_r) احسب الحجم الذي يشبه مول واحد من(o_2) عند درجه الحراره($88c^{\circ}$-) وضغط 4.7 جو قارن نتيجه باستخدام علاقه الغاز المثالي علماً بان الضغط(o_2) يساوي (49.7) جد T_C للاكسجين 154.4K

$$T_r = \frac{T}{T_C} \; , P_r = \frac{p}{p_c}$$

$$T_r = \frac{273 - 88}{154.4} = 1.2 \quad , p_r = \frac{44.7}{49.7} = 0.9$$

وقيمة (z) من الشكل ص 65 تساوي 0.8

Z=$\frac{pv}{RT}$

0.8=$\frac{44.7 \times V}{0.082 \times 185}$ $\quad Z < 1$

V=0.072 L /mol $\quad v_{idead} > v_{real}$

Pv=nRT

Dr Atta Allah Burjas