

## النظرية الحركية للغازات

### The kinetic theory of gases

1- مدخل introduction

2- الغازات الكاملة (المثالية) The perfect (ideal) gases

3- قوانين الغاز الكامل The perfect gas laws

3-1- قانون بويل Boyle's law

3-2- قانون شارل و غاي لوساك Charles's and Gay-Lussac's law

3-3- قانون شارل Charles's law

4- فرضية وقانون أفوغادرو Avogadro's hypothesis and law

5- معادلة الغاز الكامل The perfect gas equation

6- الكثافة والكتلة المولية لغاز كامل The density and the molar mass of perfect gas

7- قانون دالتون للضغوط الجزئية Dalton's law of partial pressures

8- الغازات الحقيقية The real gases

9- قانون غراهام Graham's law

10- لزوجة الغازات Viscosity of the gases

11- قوانين التوزيع The distribution laws

11-1- قانون بولتزمان Boltzmann's law

11-2- قانون ماكسويل – بولتزمان The Maxwell-Boltzmann's law

12- المسار الحر الوسطي لغاز Mean free path of gas

13- عدد التصادمات The number of collisions

14- السعات الحرارية للغازات Heat capacities of gases

1- مدخل introduction

يتكون الغاز من جزيئات متباعدة تتحرك حركة عشوائية random motion حرة بسبب ضآلة قوى التجاذب attraction والتنافر repulsion بينها، وكذلك بسبب انعدام قوة الثقالة الأرضية

للجزيئات الغازية إذا ما قورنت مع طاقتها الحركية. تتحرك جزيئات الغاز المحصور في حيز مغلق بسرعة كبيرة جداً وفقاً لمسارات مستقيمة بين كل تصادمين متتاليين من التصادمات الحادثة بين جزيئات الغاز نفسه أو بين جزيئات الغاز وجدران الوعاء الموجودة فيه. تنتج عن التصادمات بين الجزيئات الغازية التحولات الكيميائية، بينما تنتج عن التصادمات بين الجزيئات الغازية وجدران الوعاء قوى تؤثر تأثيراً مستمراً على جدران الوعاء، وتسمى محصلة القوى الناعمة على واحدة السطح من جدران الوعاء بالضغط. وإذا صرفنا النظر قليلاً عن أبعاد جزيئات الغاز فإن قيمة ضغط الغاز داخل الوعاء تشير إلى عدد التصادمات الكبير التي تخضع لها جزيئات الغاز في وحدتي الحجم والزمن وإلى السرعة الكبيرة التي تتحرك بها هذه الجزيئات. تشغل جزيئات الغاز جزءاً صغيراً جداً من الحجم الكلي للفراغ الذي يشغله الغاز في الشروط العادية. فمثلاً يتناقص حجم الغاز عشرات الآلاف من المرات عند تمييعه. ومما لاشك فيه أن هذا التناقص الكبير في حجم الغاز عند تمييعه ناجم عن تناقص الفراغ الحر الكبير بين جزيئات الغاز وليس إلى تناقص حجم جزيئات الغاز نفسها. يتغير حجم الغاز عند تغير درجة حرارته وتغير الضغط المطبق عليه. وبما أن الغازات العادية متباينة في خواصها فهذا يقودنا إلى افتراض حالة نموذجية هي الحالة المثالية (الكاملة) للغازات (ideal (perfect) state of gases.

## 2- الغازات الكاملة (المثالية) ideal gases

يقال عن غاز أنه مثالي ideal (أو كامل perfect) إذا كانت قوى التأثير المتبادل بين جزيئاته صغيرة إلى درجة يمكن إهمالها. ولا يجوز اعتبار الغاز كاملاً إذا عانت جزيئاته تبديلاً كيميائياً عند تغير درجة حرارته أو الضغط المطبق عليه. لأن مثل هذه التبدلات تقود حتماً إلى تغير حجم الغاز وبالتالي إلى تغير شكل العلاقة بين حجمه ودرجة حرارته والضغط المطبق عليه. لنأخذ مثلاً على ذلك غاز خامس كلوريد الفوسفور  $PCl_5$  مثلاً يعاني تبديلاً كيميائياً بارتفاع درجة حرارته أو بانخفاض الضغط المطبق عليه، حيث تتفكك جزيئاته إلى غازي الكلور  $Cl_2$  وثالث كلوريد الفوسفور  $PCl_3$ .

تعتمد النظرية الحركية للغازات نموذجاً محدداً للغاز الكامل يفترض ما يلي:

- أ- أن يتكون الغاز من عدد كبير من دقائق كروية متناهية في الصغر تدعى بالجزيئات.
- ب- أن تكون جزيئات الغاز متباعدة فيما بينها بحيث يكون حجم جزيئة الغاز صغيراً جداً بالمقارنة مع حجم الفراغ المحيط به.
- ج- أن تتحرك جزيئات الغاز حركة عشوائية random motion أي في جميع الاتجاهات وذلك وفق مسارات مستقيمة بين كل تصادمين متتاليين. ها يعني أن حركة جزيئات الغاز تخضع إلى القانون الأول لنيوتن وذلك عندما لا تخضع جزيئات الغاز إلى أي حقل قوى خارجي.
- د- أن تتبادل جزيئات الغاز التأثير لحظة التصادم فيما بينها فقط.

هـ- أن تصادم جزيئات الغاز مع جدران الوعاء الموجودة فيه أو مع جزيئة أخرى هو تصادم مرن لا يؤدي إلى تفاعل كيميائي.

### 3- قوانين الغاز الكامل The perfect gas laws

تتعين حالة أي مادة غازية بدءاً من قيم مقادير حالتها: الضغط، الحجم، درجة الحرارة، الكثافة، قرينة الانكسار، الناقلية الحرارية،... الخ. ولما كانت خواص الغاز متعلقة إحداها بالأخرى، فإن معرفة متحولين فقط من المتحولات المحددة لحالة الغاز تكفي غالباً لتحديد قيم المتحولات الأخرى بدقة كبيرة. تُدرس حالة الغاز اعتماداً على ثلاثة من متحولات حالته الأكثر أهمية وهي الضغط، الحجم، ودرجة الحرارة. ولما كانت هذه المتحولات الثلاثة مرتبطة فيما بينها بعلاقات محددة فإن تحديد شكل هذه العلاقات يقود إلى القوانين الأساسية التي يجب أن تخضع لها الغازات التي سنعتبرها كاملة. وفيما يلي سنورد أهم القوانين الأساسية وهي:

#### 3-1- قانون بويل Boyle's law

توصل العالم بويل عام 1662 بعد العديد من التجارب وضمن حدود الأخطاء الناجمة عن بدائية تجاربه إلى أن حجم الغاز الكامل يتناسب عكساً مع الضغط المطبق عليه أي مع ضغطه. أي أن:

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

يمكن التعبير عن ذلك رياضياً بالعلاقة التالية: (1)  $P = K_1 \times \frac{1}{V}$

لكن العالم ماريوت Mariotte يؤكد أن العلاقة السابقة لا تكون صحيحة إلا عند درجة حرارة ثابتة، لذلك يؤدي بعض العلماء نسبة هذا القانون أيضاً إلى العالم ماريوت وبالتالي يمكن صياغة هذا القانون على النحو التالي " يتناسب حجم الغاز الكامل عكساً مع ضغطه إذا بقيت درجة حرارته ثابتة". ووفقاً لقواعد التناسب، فإن الثابت في العلاقة (1) يتعلق بدرجة حرارة الغاز T وبعده المولات n في عينة الغاز وهو مقدار ثابت أيضاً في حالة الغاز الكامل إذن:

$$P \times V = K(T, n) = K_1 \quad (2)$$

حيث P يمثل ضغط عينة من غاز كامل مقدارها n مول تشغل حيزاً حجمه V عند درجة حرارة T ثابتة. وفقاً للعلاقة (2) إذا مثلنا تغيرات ضغط كمية نغاز كامل بدلالة حجمها عند درجة حرارة ثابتة حصلنا على منحنيات تأخذ شكل قطع زائد قائم، وتسمى هذه المنحنيات بمتساويات درجة الحرارة أو الإيزوترمات Isotherms وبالمستدرجات أحياناً.

إذا فرضنا أن ضغط عينة الغاز قد تغير من القيمة  $P_1$  إلى القيمة  $P_2$  وهذا يترافق بتغير في الحجم من القيمة  $V_1$  الموافقة للضغط  $P_1$  إلى القيمة  $V_2$  الموافقة للضغط  $P_2$  مع بقاء درجة حرارته ثابتة، ودون أن تتغير البنية الكيميائية لجزيئاته (حالة غاز كامل) أثناء ذلك، يمكن أن تكتب بالاعتماد على العلاقة (2) العلاقة التالية:

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2 \quad (3)$$

تسمح العلاقة (3) بحساب حجم كمية من غاز كامل عند ضغط ما إذا عُرِف الحجم الذي تشغله هذه الكمية عند ضغط آخر شرط أن تكون درجة حرارة الغاز واحدة في الحالتين.

### 3-2- قانون شارل وغاي لوساك Charles's and Gay-Lussac's law

توصل العالمان شارل وغاي لوساك عالم 1787 إلى أن حجم عينة من غاز كامل يتناسب طردياً مع درجة حرارته عند ضغط ثابت. أي أن:  $V \propto T$

يمكن التعبير عن ذلك رياضياً بالعلاقة التالية:

$$V = K_2 \times T \quad (4)$$

ووفقاً لقواعد التناسب، فإن الثابت في العلاقة (4) يتعلق بضغط الغاز  $P$  وبعدهد المولات  $n$  في عينة الغاز وهو مقدار ثابت أيضاً في حالة الغاز الكامل إذن:

$$\frac{V}{T} = K(P, n) = K_2 \quad (5)$$

تعبر العلاقة (5) عن قانون شارل. ويستدل من ذلك على أن العلاقة بين حجم عينة من غاز كامل ودرجة حرارتها عند ضغط ثابت هي علاقة خطية. تسمى هذه الخطوط بمتساويات الضغط أو الإيزوبارات *isobars* وبالمستضغطات أحياناً. ووفقاً لهذا القانون نجد أنه إذا فرضنا أن حجم كمية معينة من غاز كامل قد تغير من القيمة  $V_1$  عند درجة الحرارة  $T_1(^{\circ}C)$  إلى القيمة  $V_2$  عند درجة الحرارة  $T_2(^{\circ}C)$  مع بقاء ضغطه ثابتاً أثناء ذلك يمكن كتابة العلاقة (5) بالشكل

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2(^{\circ}K)}{T_1(^{\circ}K)} \quad (6) \quad \text{التالي:}$$

### 3-3- قانون شارل Charles's law

توصل العالم شارل عام 1802 إلى قانون ينص على أن ضغط الغاز الكامل يتناسب طردياً مع درجة حرارته عند حجم ثابت. أي أن:  $P \propto T$

يمكن التعبير عن ذلك رياضياً بالعلاقة:

$$P = K_3 \times T \quad (7)$$

ووفقاً لقواعد التناسب، فإن الثابت في العلاقة (7) يتعلق بحجم الغاز  $V$  وبعدهد المولات  $n$  في عينة الغاز وهو مقدار ثابت أيضاً في حالة الغاز الكامل إذن:

$$\frac{P}{T} = K(V, n) = K_3 \quad (8)$$

تعبر العلاقة (8) عن قانون غاي لوساك. ويستدل من ذلك على أن العلاقة بين ضغط عينة من غاز كامل ودرجة حرارتها عند حجم ثابت هي علاقة خطية. تسمى هذه الخطوط بمتساويات

الحج أو الإيزوكور isochors. ووفقاً لهذا القانون نجد أنه إذا فرضنا أن ضغط الغاز الكامل قد تغير من القيمة  $P_1$  عند درجة الحرارة  $T_1(^{\circ}\text{C})$  إلى القيمة  $P_2$  عند درجة الحرارة  $T_2(^{\circ}\text{C})$  مع بقاء حجمه ثابتاً أثناء ذلك يمكن كتابة العلاقة (8) بالشكل التالي:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2(^{\circ}\text{K})}{T_1(^{\circ}\text{K})} \quad (9)$$

كما يمكن كتابة قانون غاي لوساك بصيغة أخرى على الشكل التالي:

$$P_2 = P_1 \times [1 + \beta \times (T_2 - T_1)]$$

حيث  $\beta$  تمثل معامل الانضغاطية.

#### 4- فرضية وقانون أفوغادرو Avogadro's hypothesis and law

توصل العالم أفوغادرو عام 1811 إلى فرضية مفادها:

أن الحجوم المتساوية من الغازات الكاملة الواقعة في نفس الشروط تحوي العدد نفسه من الجزيئات. ينتج عن هذه الفرضية أن عدداً من الجزيئات لغاز كامل يشغل الحجم نفسه الذي يشغله العدد ذاته من جزيئات غاز كامل آخر له درجة حرارة الغاز الأول وضغطه. ولقد دلت الدراسات التجريبية العديدة أن الحجم الذي يشغله جزيء غرامي من أي غاز كامل (أي حجمه المولي mole volume والذي يُرمز له بالرمز  $V_m$ ) يساوي 22.414 lit في الشروط النظامية من درجة حرارة وضغط standard conditions of temperature and pressure (STP) ويحتوي على  $6.023 \times 10^{23}$  جزيئة حقيقة من الغاز.

أما قانون أفوغادرو فيمكن صياغته على النحو التالي: يتناسب حجم عينة من غاز كامل طرداً مع عدد مولاته مع بقاء كل من درجة حرارته وضغطه ثابتين. أي أن:  $V \propto n$  يمكن التعبير عن ذلك رياضياً بالعلاقة التالية:

$$V = K_4 \times n \quad (10)$$

#### 5- معادلة الغاز الكامل The perfect gas equation

على اعتبار أن ضغط عينة من غاز كامل يتناسب عكساً مع حجم هذه العينة عند درجة حرارة ثابتة (قانون بويل) وطرداً ع درجة حرارتها إذا كان حجمها ثابتاً (قانون شارل)، وطرداً مع عدد مولاتها عند إذا كان كل من ضغطها ودرجة حرارتها ثابتين (قانون أفوغادرو)، أي أن:

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

يمكننا عندئذٍ التعبير عن ذلك بالصيغة الرياضية التالية:

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

حيث R تمثل ثابت التناسب ويدعى بثابت الغازات العام universal gas constant.

$$P \times V = n \times R \times T \quad (11) \quad \text{ومنه فإن:}$$

حيث V(lit) تمثل حجم عينة الغاز الكامل الحاوية على n مول، T (°K) تمثل درجة حرارة عينة الغاز، و P(atm) تمثل الضغط الذي تخضع له عينة الغاز.

تمثل العلاقة (13) المعادلة العامة للغازات الكاملة ذلك لأنه بدءاً منها يمكن استنتاج قوانين بويل، شارل غاي لوساك وأفوغادرو، أي جميع قوانين الحالة الكاملة للغازات. يمكن كتابة

$$R = \frac{P \times V}{n \times T} \quad \text{العلاقة (13) بصيغة أخرى وذلك على النحو التالي:}$$

من خلال ذلك نلاحظ بأن قيمة الثابت R تتوقف على جملة الواحدات. ولنحسب الآن قيمة الثابت R من أجل مول واحد من غاز كامل في الشروط القياسية وفي مختلف الواحدات. وفقاً لفرضية أفوغادرو نجد أن:

$$R = \frac{1(\text{atm}) \times 22.4(\text{lit})}{1(\text{mol}) \times 273.15(^{\circ}\text{K})} = 0.082 \text{ atm} \times \text{lit} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$$

$$R = 8.31 \times 10^7 \text{ erg} \times \text{mol}^{-1} \times ^{\circ}\text{K}^{-1} \quad \text{أو:}$$

$$R = 8.31 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times ^{\circ}\text{K}^{-1} \quad \text{أو:}$$

$$R = 1.99 \text{ cal} \times \text{mol}^{-1} \times ^{\circ}\text{K}^{-1} \quad \text{أو:}$$

ووفقاً للعلاقة (12) نجد أنه إذا فرضنا أن حجم عينة الغاز الكامل قد تغير من القيمة  $V_1$  عند درجة الحرارة  $T_1(^{\circ}\text{C})$  والضغط  $P_1$  إلى القيمة  $V_2$  عند درجة الحرارة  $T_2(^{\circ}\text{C})$  والضغط  $P_2$  وأن عدد المولات لم يتغير عندئذٍ يمكن كتابة العلاقة (12) بالشكل التالي:

$$\frac{P_1 \times V_1}{T_1} = \frac{P_2 \times V_2}{T_2} \quad (13)$$

## 6- الكثافة والكتلة المولية لغاز كامل The density and the molar mass of perfect gas

إذا فرضنا أن M تمثل الكتلة المولية (الجزيئية) للغاز الكامل، وأن m تمثل كتلة الغاز المستخدمة، عندئذٍ يمكن أن نعبر عن عدد مولات الغاز بالصيغة التالية:

$$n = \frac{m}{M}$$

وبالتالي يمكن أن نعبر عن العلاقة (11) بالصيغة الرياضية التالية:

$$P \times V = \frac{m}{M} \times R \times T \quad (14)$$

وبموجب هذه العلاقة يمكن أن نحسب الكتلة المولية لغاز ما، أو يمكن أن نحسب حجم الغاز الموافق لكتلة معينة منه أو بالعكس. تقدر كل من M و m بالغرام.

يُعبّر عن كثافة الغاز بأشكال مختلفة منها: الكثافة المطلقة (أو الكتلة الحجمية أو النوعية)، والكثافة النسبية. والكثافة المطلقة لغاز ما بالتعريف هي عبارة عن وزن واحدة الحجم من الغاز في الشروط الموضوعية يرمز لها بالرمز  $\rho$  وتعطى بالعلاقة التالية:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

تقدر الكثافة المطلقة حسب الجملة الدولية بـ  $\text{Kg} \times \text{m}^{-3}$  أو حسب الجملة السغوية  $\text{g} \times \text{lit}^{-1}$  بناءً على ذلك يمكن كتابة العلاقة (14) بالصيغة التالية:

$$M = \frac{\rho}{P} \times R \times T \quad (15)$$

أما الكثافة النسبية لغاز ما بالنسبة لغاز آخر فهي بالتعريف عبارة عن نسبة كتلة واحدة الحجم منه إلى كتلة واحدة الحجم من الغاز الآخر في الشروط نفسها. وهذه النسبة تكافئ نسبة الوزن الجزيئي للغاز الأول  $M_1$  إلى الوزن الجزيئي للغاز الثاني  $M_2$  ويُعبّر عن ذلك رياضياً بالصيغة التالية:

$$d = \frac{M_1}{M_2}$$

ومن الواضح أن الكثافة النسبية هي عبارة عن عدد مجرد لا واحدة له.

## 7- قانون دالتون للضغوط الجزئية Dalton's law of partial pressures

لقد كان العالم دالتون (1801) أول من درس العلاقة بين الضغط الكلي total pressure لمزيج غازي كامل والضغط الجزئي partial pressure لكل من مكونات هذا المزيج وتوصل إلى أن: الضغط الكلي لمزيج غازي كامل لا تتفاعل فيما بينها موجودة في حجم معين يساوي مجموع الضغوط الجزئية التي تحدثها فيما لو شغل كل غاز هذا الحجم بمفرده وعند درجة الحرارة نفسها. وتوصل إلى نتيجة مماثلة بالنسبة للحجم الكلي للمزيج الغازي الكامل عندما تتساوى ضغوطها. يمكن صياغة نتيجة دالتون رياضياً على الشكل التالي:

$$P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n = \sum_{i=1}^k P_i \quad (16)$$

تعرف هذه العلاقة بقانون دالتون.

حيث  $P_t$  تمثل الضغط الكلي للمزيج الغازي الكامل،  $P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n$  تمثل الضغوط الجزئية للغازات الموجودة في هذا المزيج الغازي، و  $P_i$  يمثل الضغط الجزئي للمكون  $i$  في المزيج الغازي.

وفيما يتعلق بالحجم يمكن أن نكتب صيغة رياضية مماثلة أي أن:

$$V_t = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_n = \sum_{i=1}^k V_i \quad (17)$$

حيث  $V_t$  تمثل الحجم الكلي total volume للمزيج الغازي الكامل،  $V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_n$  تمثل الجزئية للغازات الموجودة في هذا المزيج الغازي، و  $V_i$  يمثل الحجم الجزئي للمكون  $i$  في المزيج الغازي.

يمكن أن نعرف الكسر المولي mole fraction (أو الكسر الجزيئي) لغاز ما ضمن مزيج غازي كامل والذي نرسم له بالرمز  $X_i$  بأنه عبارة عن حاصل قسمة الضغط الجزئي للغاز المعبر إلى الضغط الكلي للمزيج الغازي ويعبر عن ذلك بالصيغة الرياضية التالية:

$$X_i = \frac{P_i}{P_t}$$

كما يمكن أن نعرف الكسر المولي على أنه يمثل نسبة عدد المولات للمكون الغازي  $i$  داخل المزيج إلى العدد الكلي لمولات المزيج الغازي ويعبر عن ذلك بالصيغة الرياضية التالية:

$$X_i = \frac{V_i}{V_t} \quad \text{أو أن:} \quad X_i = \frac{n_i}{n_t}$$

ونشير إلى أن مجموع الكسور المولية في مزيج غازي يساوي الواحد، أي أن:

$$X_t = X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n = \sum_{i=1}^n X_i = 1 \quad (18)$$

وفي حال جمع غاز ما من على سطح الماء يحتوي على بخار الماء نجد أن:

$$P_t = P_{\text{gas}} + P_{(\text{H}_2\text{O})g} \quad (19)$$

## 8- الغازات الحقيقية The real gases

تختلف الغازات الحقيقية بخواصها عن الغازات الكاملة نتيجة وجود قوى التأثير المتبادل الفيزيائي أو الكيميائي بين جزيئات الغازات الحقيقية. وهذا يقود إلى أمرين اثنين هما:

أ- إن لجزيئات الغاز الحقيقي حجماً معيناً ويساوي الحجم الذي تأخذه هذه الجزيئات في حالتها الصلبة، يسمى هذا الحجم بالحجم الفعلي effective volume أو بالحجم الذاتي للغازات الحقيقية.

ب- التجاذب القائم بين جزيئات الغاز، وبينها وبين جدران الوعاء، وهذا ما يجعل الضغط المقاس تجريبياً مغايراً لضغط الغاز الفعلي.

لقد لاحظ العالم ماندلييف Mendeleev أثناء دراسته المزايا الغازية الحقيقية بأن انحرافات الغازات الحقيقية عن الحالة الكاملة تختلف من غاز لآخر بالقيمة والإشارة، وأن النسبة  $\frac{P \times V}{R \times T} \neq 1$  من أجل مول واحد من الغاز الحقيقي. وفي الحالة العامة، دلت التجربة على أن النسبة  $\frac{P \times V}{R \times T}$  تساوي من أجل الغازات الحقيقية عدداً ما يرمز له بالرمز  $A$  سمي بانضغاطية compressibility الغاز الحقيقي. تختلف قيمة  $A$  من غاز حقيقي إلى آخر كما تختلف قيمته



بالنسبة للغاز الحقيقي الواحد عند الضغوط المختلفة. ومنه يمكن التعبير عن المعادلة العامة للغازات الحقيقية بالعلاقة التالية:

$$P \times V = A \times n \times R \times T \quad (20)$$

لقد ذكرنا سابقاً أن ضغط الغاز ينتج من جراء اصطدامات جزيئات الغاز مع جدران الوعاء، ولذا فوجود التجاذب بين جزيئات الغاز سيقال من عدد هذه الاصطدامات، ثم أن هذا التجاذب ذو علاقة وثيقة بالضغط المطبق على الغاز، فكلما ازداد الضغط المطبق كلما ازداد التجاذب بين جزيئات الغاز والعكس صحيح. ولقد بُذلت محاولات عديدة لإيجاد قانون يمكن تطبيقه على الغازات الحقيقية وكان أبرزها وأقربها للتحقيق والواقع العلاقة التي توصل إليها العالم فاندرفالس Van Der Waals عام 1873 والتي يأخذ فيها بعين الاعتبار الحجم الذاتي للغاز والتجاذب القائم بين جزيئاته وهي من الشكل التالي:

$$\left(P + \frac{a \times n^2}{V^2}\right) \times (V - n \times b) = n \times R \times T \quad (21)$$

حيث  $a$  و  $b$  ثابتان تتعلق قيمتها بطبيعة الغاز المدروس وتتعلق واحداتهما بجملة الواحدات المستخدمة ويسميان بثابتي فاندرفالس، يمثل الحد  $\left(\frac{a \times n^2}{V^2}\right)$  قوى التجاذب بين جزيئات الغاز الحقيقي ويسمى بالضغط الداخلي،  $(V - n \times b)$  يمثل الحجم المشترك لجزيئات الغاز أي الحجم الحر الذي تستطيع أن تتحرك فيه جزيئات الغاز والذي يمكن اختزاله حتى الصفر مع زيادة الضغط المطبق، أو يكافئ حجم الغاز الحقيقي فيما لو كان كاملاً عند الشروط نفسها. تجدر الإشارة إلى أن الغازات الحقيقية عند الضغوط المنخفضة تقترب من الحالة الكاملة، وذلك إذا لم تعان هذه الغازات أي تبدلات كيميائية في هذه الشروط. وبالتالي فإنها تخضع عندئذٍ إلى القانون العام للغازات الكاملة وإلى جميع القوانين الأخرى التي تنبثق عنه.

### 9- قانون غراهام Graham's law

درس العالم غراهام عام 1848 ظاهرة انتشار الغازات في أوساط مختلفة بدلالة كثافة هذه الغازات وتوصل إلى أن السرعة الوسطية لانتشار غاز كامل تتناسب عكساً مع الجذر التربيعي لكثافته. يمكن التعبير عن ذلك رياضياً بالعلاقة:

$$v = \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (22)$$

تدعى العلاقة (22) بقانون غراهام.

حيث  $v$  تمثل السرعة الوسطية لانتشار الغاز الكامل،  $d$  كثافة الغاز، و  $k$  معامل تناسب تتعلق قيمته بكل من ضغط الغاز المنتشر ودرجة حرارته.

من خلال قانون غراهام نستنتج أن: الغاز ذو الكثافة الصغيرة ينتشر بسرعة أكبر من سرعة انتشار الغاز ذو الكثافة الكبيرة. وإذا انتشر غازان كاملان أحدهما في الآخر ولهما نفس درجة

الحرارة ويخضعان إلى نفس الضغط وكانت كثافة الغاز الأول هي  $d_1$  والسرعة المتوسطة لانتشاره هي  $v_1$  وكثافة الغاز الثاني هي  $d_2$  والسرعة المتوسطة لانتشاره هي  $v_2$  فإن:

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} \quad (23)$$

تجدر الإشارة إلى أن كثافة الغازات تحسب عادةً بالنسبة إلى الهواء الجاف ذو الوزن الجزيئي الوسطي  $29 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$  بواسطة العلاقة  $d = \frac{M}{29}$  حيث  $M$  تمثل الوزن الجزيئي للغاز المعتبر. ومنه يمكن أن نكتب العلاقة الأخيرة على النحو التالي:

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (24)$$

وبالتالي نلاحظ بأن: السرعة المتوسطة لانتشار غاز كامل تتناسب عكساً مع الجذر التربيعي لوزنه الجزيئي. ولهذا فإن سرعة انتشار الغازات ذات الأوزان الجزيئية الكبيرة تكون أصغر من سرعة انتشار الغازات ذات الأوزان الجزيئية الصغيرة. كما يمكن صياغة قانون غراهام من خلال سرعة نفوذية الغاز خلال فوهة ضيقة ما حيث وجد أن هذه السرعة تتناسب عكساً مع اللزوم لعبور هذا الغاز من خلال هذه الفوهة. لنفرض أنه لدينا غازان يتميز الأول بسرعة  $v_1$  والثاني بسرعة  $v_2$  ولنفرض أن هذان الغازان يخضعان لنفس درجة الحرارة ولنفس الضغط، ولنفرض أن الزمن الذي استغرقه الغاز الأول لعبور الفوهة الضيقة هو  $t_1$  والزمن الذي استغرقه الغاز الثاني هو  $t_2$  عندئذٍ يمكن صياغة العلاقة بالشكل التالي:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{t_2}{t_1} \quad (25)$$

## 10- لزوجة الغازات Viscosity of the gases

تتمتع الغازات باحتكاك داخلي بين جزيئاتها نسميه باللزوجة  $\text{viscosity}$  ناجم عن مقاومة المادة لحركة جزء منها بالنسبة إلى أجزائها الأخرى. فإذا تحركت طبقة من الغاز بالنسبة إلى طبقة أخرى حركة حرارية عشوائية ذات سرعة كلية موجهة ومحددة، تنتقل قسمن جزيئات هذه الطبقات إلى الطبقات الساكنة أي الطبقات الساكنة التي تخزن قسماً من هذه الطاقة فترتفع درجة حرارتها وتحول القسم الآخر من الطاقة المكتسبة إلى طاقة حركية لجزيئاتها. وينتقل بالمقابل عدد من جزيئات الطبقة الساكنة إلى الطبقة المتحركة مما يعيق حركة جزيئات الطبقة الأخيرة. تظهر نتيجة ذلك قوة  $f$  مسرعة لجزيئات الطبقة الساكنة وقوة  $\bar{f}$  مبطنة لجزيئات الطبقة المتحركة تساوي القوة  $f$  وتعاكسها بالإشارة. وجد بأن هذه القوة تتناسب طردياً مع كل من مساحة سطح التماس  $S$  بين طبقتي الغاز المتحركة والساكنة والتدرج في السرعة  $\frac{dv}{dx}$  velocity ويمكن التعبير عن ذلك رياضياً بالصيغة التالية:

$$f = \eta \times S \times \frac{dv}{dx} \quad (26)$$

حيث  $\eta$  تمثل ثابت التناسب ويسمى بمعامل لزوجة الغاز أو اختصاراً لزوجته. ويشير المقدار  $\frac{dv}{dx}$  إلى تغير السرعة في اتجاه عمودي على مستوى تماس الطبقتين الغازيتين المتجاورتين.

تقدر اللزوجة حسب الجملة الدولية بوحدة البوازويل Poiseuille ويرمز لذلك بالرمز  $P\ell$  وحسب الجملة السغوية بوحدة البواز ويرمز لذلك بالرمز  $Po$ .

### 11- قوانين التوزع The distribution laws

تتغير سرعة حركة جزيئة الغاز بعد كل تصادم مع جزيئة أخرى. إذ يلاحظ بأن سرعة إحدى الجزيئيتين تزداد ونقول عندها أن التصادم ملائم بالنسبة لها، بينما تتناقص سرعة الجزيئة الأخرى لذا فتصادمها فير ملائم. تدرس قوانين التوزع العلاقة بين كل من الطاقة الحركية لجزيئات الغاز والسرعة التي تتحرك بها هذه الجزيئات وبين عدد هذه الجزيئات.

#### 11-1 قانون بولتزمان Boltzmann's law

يدرس هذا القانون العلاقة بين عدد جزيئات الغاز وطاقة هذه الجزيئات. يمكن التعبير عن ذلك

$$N_i = A \times e^{E_i/k \times T} \quad (27) \quad \text{رياضياً بالعلاقة التالية:}$$

وتدعى هذه العلاقة بقانون بولتزمان.

حيث  $E_i$  تمثل الطاقة الكامنة للجسيمة،  $N_i$  تمثل نسبة عدد الجسيمات ذات الطاقة  $E_i$  إلى العدد الكلي للجسيمات، و  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \times \text{molecules}^{-1} \times \text{K}^{-1}$  يمثل ثابت بولتزمان Boltzmann's constant.

#### 11-2 قانون ماكسويل – بولتزمان The Maxwell-Boltzmann's law

يدرس هذا القانون العلاقة بين جزيئات الغز والسرعة التي تتحرك بها هذه الجزيئات وذلك استناداً إلى قانون بولتزمان. وهنا يمكن التوصل إلى عدة صياغات رياضية يمكن من خلالها الوصول إلى تحديد ثلاث أنواع من السرعة وهي على الشكل التالي:

أ- السرعة الأكثر احتمالاً most probable speed لجزيئة غاز ما تتناسب طردياً مع درجة حرارة الغاز وعكساً مع وزنه الجزيئي وهي من الشكل التالي:

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2 \times k \times T}{m}} = \sqrt{\frac{2 \times R \times T}{M}} \quad (28)$$

ب- السرعة الوسطى average speed وتعطى بالعلاقة التالية:

$$\bar{v} = \frac{\sum_i N_i v_i}{N} \quad (29)$$

حيث  $N_i$  تمثل عدد جزيئات الغاز المتحركة بسرعة  $v_i$  و  $N$  العدد الكلي لجزيئات الغاز.

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \times k \times T}{\pi \times m}} = \sqrt{\frac{8 \times R \times T}{\pi \times M}} \quad (30) \quad \text{أو أن:}$$

ج- السرعة المنتجة root-mean-square speed حيث تعتبر هذه السرعة أصغر من السرعة الوسطى والسرعة الوسطى أكبر من السرعة الأكثر احتمالاً. يمكن التعبير عن ذلك بالعلاقة التالية:

$$v_{ms} = \sqrt{\frac{3 \times k \times T}{m}} = \sqrt{\frac{3 \times R \times T}{M}} \quad (31)$$

من خلال هذه العلاقة بأن سرعة انتشار جزيئات الغاز تنعدم عند درجة الصفر المطلق أي أنها لا تستطيع الحركة عند هذه الدرجة وهذا يعني عدم وجودها بالشكل الغازي عند هذه الدرجة.

### 12- المسار الحر الوسطى لغاز

يعتبر المسار الحر الوسطى لجزيئات غاز كامل من المقادير التي تلعب دوراً هاماً في النظرية الحركية للغازات. والمسار الحر الوسطى للغاز بالتعريف هو عبارة عن المسافة المتوسطة التي تقطعها جزيئة الغاز بين كل تصادمين متتاليين لها مع الجزيئات الأخرى. يرمز للمسار الحر الوسطى للغاز بالرمز  $\lambda$  وتعطى بالعلاقة التالية:

$$\lambda = \frac{v}{4 \times \pi \times \sqrt{2} \times \sigma^2 \times n} \quad (32)$$

$$\lambda = \frac{k \times T}{4 \times \pi \times \sqrt{2} \times \sigma^2 \times P} \quad (33) \quad \text{أو:}$$

حيث  $\sigma$  تمثل المسافة الفاصلة بسن مركزي جزيئي الغاز لحظة تصادمها.

كما يمكن التعبير عن المسار الحر الوسطى للغاز بدلالة اللزوجة بالعلاقة الرياضية التالية:

$$\lambda = \frac{3 \times \eta}{\rho \times \bar{v}} \quad (34)$$

حيث  $\rho = n \times m$  تمثل كثافة الغاز، والجداء  $n \times m$  يمثل كثافة الغاز في سنتيمتر مكعب منه.

بالحل المشترك لهاتين العلاقتين نجد أن:

$$\eta = \frac{\rho \times \bar{v}}{3 \times \sqrt{2} \times \pi \times \sigma^2 \times n} \quad (35)$$

$$\eta = \frac{m \times \bar{v}}{3 \times \sqrt{2} \times \pi \times \sigma^2} \quad (36) \quad \text{أو أن:}$$

### 13- عدد التصادمات

يعبر عن عدد التصادمات في وحدة الحجم من غاز كامل خلال وحدة الزمن بالعلاقة التالية:

$$Z = \frac{n \times V}{2 \times \lambda} \quad (37)$$

$$Z = \frac{4 \times n \times \rho \times R \times T}{3 \times \pi \times M} \quad (38) \quad \text{أو:}$$

#### **14- السعات الحرارية للغازات Heat capacities of gases**

السعة الحرارية لمادة ما هي بالتعريف عبارة عن كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول منها درجة مئوية واحدة، يرمز لها بالرمز  $C$  وهنا يمكن أن نميز بين نوعين من السعات الحرارية وهما: السعة الحرارية الحجمية ويرمز لها بالرمز  $C_V$  والسعة الحرارية الانضغاطية ويرمز لها بالرمز  $C_P$ . وترتبط هاتين السعتين الحراريتين فيما بينهما بعلاقة تأخذ الشكل التالي:

$$C_P - C_V = R \quad (39)$$

وتسمى هذه العلاقة بمعادلة ماير Mayer يكمن المعنى الفيزيائي لمعادلة ماير في أن العمل الناتج عند تغير درجة حرارة مول واحد من غاز كامل درجة واحد تحت ضغط ثابت يساوي:

$$P \times \Delta V = R \times \Delta T = C_P - C_V$$

وتجدر الإشارة إلى أن السعة الحرارية للغاز ترتبط بعدد الذرات المكونة للغاز وهنا يمكن أن نميز أيضاً بين السعات الحرارية للغازات أحادية الذرة أو غازات متعددة الذرة.

$$\text{فن أجل الغازات أحادية الذرة نجد أن: } C_V = \frac{3 \times R}{2} \text{ أو } C_P = \frac{5 \times R}{2}$$

يجب التنويه إلى أن الحرارة في حالة الغازات أحادية الذرة تصرف كلها على تسريع الحركة الانتقالية للذرات، والسبب في ذلك أنه لا يحدث أي حركة اهتزازية داخلها، يمكن اعتبار أن هذه الذرات تأخذ شكل كروي وبالتالي يمكن في هذه الحالة إهمال حركتها الدورانية نظراً لأن دورانها لا يؤثر على انتقال الطاقة أثناء التصادمات.

أما في الغازات ثنائية الذرة، يكن أن يحدث إلى جانب تغير طاقة الحركة الانتقالية تغير في طاقة حركتها الاهتزازية وكذلك الدورانية. وبما أن الحركة الاهتزازية في الجزيئات ثنائية الذرة لا تزداد بشكل ملموس إلا عند درجات الحرارة المرتفعة نسبياً لذا ومن أجل التبسيط لن ندخل

$$\text{الحركة الاهتزازية بالاعتبار. ومنه يمكن أن نجد أن: } C_V = \frac{5 \times R}{2} \text{ و: } C_P = \frac{7 \times R}{2}$$

$$\text{أما من أجل الغازات متعددة الذرة نجد أنه: } C_V = \frac{6 \times R}{2} = 3 \times R \text{ و: } C_P = \frac{8 \times R}{2} = 4 \times R$$



