الفصل الخامس: الغازات Gases

توجد ثلاث حالات للمادة وهي الحالة الصلبة والسائلة والغازية. وتوجد المواد في إحدى هذه الحالات تحت ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة فمثلاً الماء يمكن أن يكون صلب (ثلج) أو سائل (ماء) أو غاز (بخار الماء) وتعتمد الخواص الفيزيائية للمادة على حالتها.
وسوف يتناول هذا الفصل الغازات: وهي أبسط حالات المادة حيث أنها أبسط من السوائل والمواد الصلبة. **تتميز الغازات** بأن جزيئاتها في حالة حركة عشوائية مستمرة والقوى الموجودة بين جزيئاتها ضعيفة مما يجعل لكل جزئ حرية أكبر في الحركة ولا يعتمد أو يتأثر بالجزيئات الأخرى.
من الممكن التحكم ومتابعة سلوك الغازات عن طريق التحكم بدرجة الحرارة والضغط. وتسمى القوانين التي تصف هذا السلوك قوانين الغازات ولقد كان لقوانين الغازات دوراً كبيراً في الوصول للنظرية الذرية للمادة ونظرية الحركة الجزيئية للغازات.

١.٥ المواد الموجودة في صورة غازات Substances That Exist as Gases

إننا نعيش في محيط من الهواء والذي يتكون من مجموعة من الغازات بنسب مختلفة فمثلاً ٧٨٪ من الهواء عبارة عن نيتروجين و ٢١٪ أكسجين و ١٪ بقية الغازات متضمنة غاز ثاني أكسيد الكربون. هناك اهتمام كبير بكيمياء هذا الخليط وكمياته نظراً لوجود التلوث البيئي. وسيتم التركيز في هذا الفصل على سلوك المواد التي تتواجد في صورة غازات تحت الظروف الطبيعية أي عند درجة حرارة ٢٥°م وتحت ضغط واحد جو.
يوضح الشكل ١.٥ العناصر الموجودة في صورة غازات تحت الظروف العادية. ومنها غاز H_2 و N_2 و O_2 و F_2 و Cl_2 وتتكون جزيئاتها من ذرتين. كما أن متآصلة الأكسجين الأوزون O_3 تتواجد في صورة غازية عند درجة حرارة الغرفة. وجميع عناصر المجموعة 8A مجموعة الغازات النبيلة غازات أحادية الذرة وتشمل He و Ne و Ar و Kr و Xe و Rn .

لا تدخل المركبات الأيونية ضمن الغازات عند درجة ٢٥°م و واحد ضغط جو لأن الكاتيونات والأنيونات في المركبات الأيونية الصلبة ترتبط ببعضها البعض بواسطة قوى الكتروستاتيكية وهي القوى الموجودة بين الشحنات الموجبة والسالبة والتي تتطلب كمية كبيرة من الطاقة للتغلب عليها أي تسخين المواد الصلبة لدرجة حرارة عالية. ومن الممكن صهر المركبات الصلبة فكلوريد الصوديوم مثلاً ينصهر عند درجة حرارة ٨٠١°م وللوصول به للغليان فإنه يجب رفع درجة الحرارة فوق ١٠٠٠°م.

إن سلوك المركبات الجزيئية يختلف بشكل كبير من مركب لآخر فهناك مركبات جزيئية تتواجد في الحالة الغازية عند درجة حرارة الغرفة مثل أول أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكربون وكلوريد الهيدروجين والنشادر والميثان كما أن هناك عدد كبير من المركبات الجزيئية يتواجد في الحالة السائلة أو الصلبة عند درجة حرارة الغرفة. ومن الممكن تحويل المركبات الجزيئية إلى الحالة الغازية بسهولة أكثر من المركبات الأيونية باستخدام الحرارة أو بمعنى آخر تتميز المركبات الجزيئية بأنها تغلي عند درجة حرارة أقل بكثير من المركبات الأيونية.
وبصفة عامة يمكن القول بأنه كلما كانت القوى الموجودة بين جزيئات المركبات الصلبة ضعيفة كلما أمكن تحويلها للحالة الغازية عند درجة حرارة أقل.

يوضح الجدول ١.٥ مجموعة من الغازات والتي تتضمن غاز O_2 الهام للحياة وغاز H_2S و H_2CN ويعتبران غازان مميتان بينما غاز CO و NO_2 و O_3 و SO_2 فتعتبر غازات أقل سمية. بينما الغازات He و Ne و Ar فتعتبر غازات خاملة لأنها لا تدخل في التفاعلات مع غيرها من المواد. كما أن معظم الغازات عديمة اللون باستثناء F_2 و Cl_2 و NO_2 حيث يمكن رؤيتها ويتميز NO_2 باللون البني الداكن الذي يمكن رؤيته في الهواء الملوث.

تتميز جميع الغازات بالخواص الفيزيائية التالية:
* تأخذ شكل وحجم الإناء الموجودة فيه.
* أن جميع الغازات قابلة للضغط.
* تختلط الغازات مع بعضها البعض بشكل تام عند وجودها في إناء واحد.
* كثافة الغازات أقل بكثير من كثافة المواد الصلبة والسائلة.

٢.٥ ضغط الغازات Pressure of a Gas

تُضغط الغازات على أي سطح تكون على اتصال به وذلك لأن جزيئات الغاز في حالة حركة مستمرة. بالرغم من وجود محيط غازي حول الإنسان إلا أنه لا يشعر بوجود هذا الضغط وذلك لأنه مهيأ فسيولوجياً لضغط الهواء تماماً كالسمك في البحر لا يؤثر عليه ضغط الماء.

وحدات الضغط بنظام SI SI Units of Pressure

يعتبر الضغط خاصية هامة يمكن قياسها للغازات.

ويمكن تعريف الضغط بأنه القوة المؤثرة على وحدة المساحات

$$pressure = \frac{force}{area}$$

ووحدة الضغط حسب نظام SI هي الباسكال ***pascal (Pa)*** والتي تساوي

$$1\ Pa\ =\ 1\ N/m^2$$

الضغط الجوي Atmospheric Pressure

تخضع ذرات وجزيئات الغازات الموجودة في الغلاف الجوي للجاذبية الأرضية كبقية المواد وبالتالي فإن كثافة الغاز تقل كلما زاد الارتفاع عن مستوى سطح الأرض. ولقد أوضحت القياسات أن حوالي ٥٠٪ من كثافة الغلاف الجوي تقل بالارتفاع لمسافة ٦,٤ كم عن سطح الأرض وتقل بمقدار ٩٠٪ بالارتفاع لمسافة ١٦ كم وتقل بنسبة ٩٩٪ بالارتفاع لمسافة ٣٢ كم.

وللغلاف الجوي المحيط بالأرض ضغط يعرف **بالضغط الجوي** ***atmospheric pressure*** وهو عبارة عن مقدار القوة الضاغطة على الأرض وبعبارة أخرى هو وزن الغلاف الجوي مقسوم على مساحة السطح الواقع تحت هذا الوزن. وقيمة **الضغط الجوي** بوحدة SI هي مقدار وزن عمود من الهواء مساحة مقطعه ١م^2 . ومقاساً بوحدة النيوتن. وقيمة الضغط تعتمد على كل من الموقع ودرجة الحرارة وظروف الطقس.

ويوضح الشكل ٢.٥ عمود من الهواء ممتد من مستوى سطح البحر حتى الغلاف الجوي.

سؤال: في أي اتجاه يعمل الضغط هل هو للأسفل فقط؟ لو أمسكت بقطعة من الورق بيديك ورفعتها فوق رأسك فإنك تتوقعين أن يؤثر الضغط على الورق باتجاه معين للأسفل مثلاً ولكنك تلاحظين أن الورقة لا تتأثر وذلك يرجع لكون الضغط يعمل في جميع الاتجاهات وبنفس المقدار.

كيف يقاس الضغط الجوي؟ يعتبر **البارومتر** ***barometer*** هو أداة قياس الضغط الجوي الشائعة. ويوضح الشكل ٣.٥ جهاز البارومتر. ويتكون البارومتر من أنبوبة زجاجية مغلقة من أحد طرفيها ومملوءه بالزئبق. عند وضع هذه الأنبوبة وبحرص شديد بشكل مقلوب (نكست) في حوض يحتوي على الزئبق فلن يدخل أي هواء إلى داخل الأنبوبة مع ملاحظة خروج بعض من الزئبق الموجود داخل الأنبوبة إلى الحوض ويصل ارتفاع الزئبق داخل الأنبوبة إلى ارتفاع محدد نتيجة لقيام الهواء الجوي بالضغط على سطح الزئبق في الحوض داعماً بذلك عمود الزئبق ومبقياً إياه عند ارتفاع محدد.ولقد وجد أن طول عمود الزئبق عند سطح البحر وعند درجة الصفر المئوي يبلغ ٧٦سم = ٧٦٠ ملم الأمر الذي أدى إلى اتخاذ ذلك كوحدة لقياس الضغط فيقال إن مقدار الضغط الذي يجعل عمود الزئبق في البارومتر على ارتفاع ٧٦ سم هو ٧٦ سم زئبق أو ٧٦٠ ملم زئبق.

ويطلق على وحدة mmHg أيضاً التورشلي نسبة للعالم الإيطالي تورشيلي Torricelli مخترع البارومتر

$$1\ torr\ =\ 1\ mmHg$$
$$1\ atm\ =\ 760\ mmHg$$

والعلاقة بين وحدة الضغط جو والباسكال هي

$$1\ atm\ =\ 101{,}325\ Pa$$
$$=\ 1.01325 \times 10^5\ Pa$$

وذلك لأن

$$1000\ Pa\ =\ 1\ kPa\ \ (kilopascal)$$
$$1\ atm\ =\ 1.01325 \times 10^2\ kPa$$

ويوضح المثالين ١.٥ و ٢.٥ طريقة التحويل من mmHg إلى kPa

المانوميتر A manometer

يعتبر المانوميتر جهاز ثاني لقياس الضغط الجوي وهو مشابه للباروميتر. وهناك نوعين من المانوميتر كما هو موضح بالشكل ٤.٥ حيث أحدهما بأنبوبة مغلقة ويستخدم لقياس الضغط تحت الضغط الجوي (الشكل a) والآخر ذو الأنبوبة المفتوحة (الشكل b) ويفضل استخدامها عندما يكون الضغط مساوي أو أكبر من الضغط الجوي.

عادة يتم استخدام الزئبق في الباروميتر وأنواع عديدة من المانوميتر بالرغم من كونه سام وله بخار مؤذي وذلك يرجع **للكثافة العالية للزئبق** والتي تعتبر من أعلى الكثافات للسوائل حيث تبلغ ١٣.٦ جرام/مل.

٣.٥ قوانين الغازات The Gas Laws

إن قوانين الغازات التي ستتم دراستها في هذا الفصل تعتبر نتيجة للعديد من التجارب التي تمت خلال القرون الماضية على الظواهر الفيزيائية للغازات والتاريخ العلمي الموجود. وعن طريقهما تم التوصل للعديد من الأفكار في علم الكيمياء.

العلاقة بين الضغط والحجم: قانون بويل The Pressure-Volume Relationship: Boyle

في القرن السابع عشر للميلاد درس العالم **روبرت بويل Robert Boyle** سلوك الغازات وفي إحدى دراساته درس العلاقة بين ضغط وحجم الغاز. ويوضح الجدول ٢.٥ النتائج التي حصل عليها. ويتضح أن الضغط P يزداد بينما يقل الحجم لكمية معينة من الغاز عند ثبوت درجة الحرارة. فبمقارنة أول نتيجة عند ضغط ٧٢٤ ملم زئبق وحجم ١,٥ بالنتيجة الأخيرة عند ضغط ٢٢٥٠ ملم زئبق وحجم ٠,٥٨ يتضح أن هناك علاقة عكسية بين الضغط والحجم عند ثبوت درجة الحرارة فعند زيادة الضغط يقل الحجم. وتعرف هذه العلاقة اليوم **بقانون بويل** والذي ينص على أنه يتناسب حجم كمية معينة من أي غاز تناسباً عكسياً مع الضغط عند ثبوت درجة الحرارة.

ولقد استخدم بويل لهذه التجربة أدوات بسيطة جداً كما هي موضحة بالشكل ٥.٥ ولقد طبق ضغط يساوي الضغط الجوي على غاز حجمه ١٠٠ مل. (الأنبوبة مفتوحة من أعلى مما سمح بتطبيق الضغط الجوي). في الشكل ٥.٥ تم إضافة المزيد من الزئبق لمضاعفة الضغط على الغاز فنقص حجم الغاز إلى ٥٠ مل. وعند زيادة الضغط ثلاثة أضعاف نقص الحجم الأصلي للغاز إلى الثلث ويمكن التعبير عن ذلك بالعلاقة الرياضية التالية

$$p \propto \frac{1}{v}$$

ومن الممكن استبدال علامة التناسب بمقدار ثابت وتصبح العلاقة كالتالي:

$$p = k_1 \times \frac{1}{v}$$

حيث أن k_1 مقدار ثابت ومن الممكن كتابة الصورة الرياضية لقانون بويل بالشكل التالي:

$$\mathbf{PV = k_1}$$

وهذا يعني أن حاصل ضرب ضغط كمية معينة من الغاز في حجمه عند ثبوت درجة الحرارة يساوي دائماً مقدار ثابت.

يوضح الشكل ٦.٥ مخطط لقانون بويل حيث أن n تعني عدد مولات الغاز و R الثابت العام للغازات الذي سيوضح لاحقاً.
يوضح الشكل ٧.٥ العلاقة بين الضغط وحجم الغاز حيث يوضح (a) العلاقة

$$\mathbf{PV = k_1}$$

ويوضح الشكل (b) العلاقة

$$p = k_1 \times \frac{1}{v}$$

والتي تعطي علاقة تتبع معادلة الخط المستقيم

$$y = mx + b$$

حيث أن b تساوي الصفر. ولها ميل يساوي الثابت k_1.

ومن الجدير بالذكر أنه عند مضاعفة الضغط فإن الحجم يتغير بشكل كبير لكمية معين من الغاز وبثبوت درجة الحرارة فإن الحجم من الممكن أن لا يتغير لفترة طويلة. ولكن حاصل ضرب الضغط في الحجم يعطي عادة مقدار ثابت ويمكن التعبير عن ذلك بالعلاقة الرياضية التالية

$$P_1V_1 = k_1 = P_2V_2$$

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

حيث أن V_1 و V_2 الحجوم عند ضغط P_1 و P_2

العلاقة بين درجة الحرارة والحجم (قانوني شارلز وجاي لوساك)
The Temperature-Volume Relationship: Charles's and Gay-Lussac's Law

يقوم قانون بويل على ثبات درجة الحرارة وفي الواقع نجد أن درجة الحرارة متغيره فكيف يمكن أن تؤثر درجة الحرارة على حجم وضغط الغاز. قام كلا من **جاكوس شارلز Jacques Charles** و **جوزيف جاي لوساك Joseph Gay-Lussac** بدراسة تأثير درجة الحرارة على حجم الغاز وتوصلا إلى أنه عند ثبوت الضغط فإن حجم كمية معينة من الغاز يزداد بإرتفاع درجة الحرارة ويقل بإنخفاض درجة الحرارة. شكل ٨.٥ .
وأن حاصل ضرب درجة حرارة الغاز في حجمه يساوي مقدار ثابت. ولقد وجد أنه برسم العلاقة بين درجة الحرارة وحجم الغاز نحصل على خط مستقيم وعند مد هذا الخط ليتقاطع مع محور الحجم عند القيمة صفر وجد أن درجة الحرارة تساوي -٢٧٣,١٥ °م . وعند ضغط آخر مختلف تم الحصول على خط مستقيم آخر للعلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة وبمد هذا الخط وجد أنه يتقاطع مع محور الحجم عند درجة حرارة تساوي -٢٧٣,١٥ °م أيضاً كما هو موضح بالشكل ٩.٥ مع ملاحظة أن التغيير في الضغط يكون ضمن مدى معين من درجات الحرارة لأنه عند درجات الحرارة المنخفضة جداً يبدأ الغاز بالتحول للحالة السائلة.
في عام ١٨٤٨ م أوضح العالم **لورد كلفن Lord Kelvin** أن درجة الحرارة -٢٧٣,١٥ °م هي أقل درجات الحرارة المعروفة وأطلق عليها درجة الصفر المطلق. ويعبر عن علاقة درجة الحرارة بحجم الغاز بالعلاقة الرياضية التالية:

$$v \propto T$$

$$v = k_2 \times T$$

$$\frac{v}{T} = k_2$$

حيث أن k_2 مقدار ثابت. وعرفت هذه المعادلة بقانون شارلز وجاي لوساك واختصارا تعرف **بقانون شارلز** وينص على أن حجم كمية معينة من الغاز يتناسب تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة عند ثبوت الضغط.
يوضح الشكل ٦.٥ قانون شارلز. كما وجد أن الثابت k_2 يساوي nR/P وعند تغير الحجم ودرجة الحرارة لكمية معينة من الغاز عند ضغط ثابت فإن

$$\frac{v_1}{T_1} = k_2 = \frac{v_2}{T_2}$$

$$\frac{v_1}{T_1} = \frac{v_2}{T_2}$$

حيث أن V_1 و V_2 حجمي الغازين الأول والثاني على التوالي و T_1 و T_2 درجتي الحرارة المطلقة للغاز الأول والثاني على التوالي.

كما يوضح قانون شارلز أنه لكمية معينة من الغاز وعند ثبوت الحجم فإن ضغط الغاز يتناسب تناسباً طردياً مع درجة الحرارة.

$$P \propto T$$

$$P = k_3 \times T$$

$$\frac{P}{T} = k_3$$

حيث أن k_3 يساوي nR/V

$$\frac{P_1}{T_1} = k_3 = \frac{P_2}{T_2}$$
$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

حيث أن P_1 و P_2 هما ضغط الغاز الأول والثاني على التوالي و T_1 و T_2 درجتي الحرارة المطلقة للغاز الأول والثاني على التوالي.

العلاقة بين الحجم والكمية: قانون أفوجادرو The Volume-Amount Relationship

وجد العالم الإيطالي **اميدو افوجادرو Amedeo Avogadro** عام ١٨١١ أنه عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة فإن الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة تحتوي على نفس العدد من الجزيئات (أو الذرات في حالة الغازات أحادية الذرة).

وهذا يعني أن حجم أي غاز يجب أن يعتمد على عدد مولاته الجزيئية الموجودة. أي أن

$$V \alpha\ n$$
$$V = k_4 n$$

حيث أن n عدد المولات و k_4 ثابت التناسب.

وتعرف هذه المعادلة **بقانون افوجادرو** والذي ينص على أنه عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة فإن حجم الغاز يتناسب تناسباً طردياً مع عدد مولاته.

يوضح الشكل ٦.٥ أن

$$k_4 = \frac{RT}{P}$$

وبناء على قانون افوجادرو نجد أنه عند تفاعل غازين مع بعضهما البعض فإن الحجوم المتفاعلة منهما تكون بنسب بسيط وفي حالة كان الناتج عبارة عن غاز فإن حجمه يتناسب مع حجوم المتفاعلات بنسب بسيطة أيضاً.

مثال:

عند تحضير الأمونيا من تفاعل غازي الهيدروجين والنيتروجين فإن التفاعل يتم حسب المعادلة التالية:

$$3H_2\ (g) + N_2\ (g) \rightarrow 2NH_3\ (g)$$
$$3\ mol \quad 1\ mol \quad 2\ mol$$

ونظراً لثبات الضغط ودرجة الحرارة فإن حجوم الغازات ستكون بنسب بسيطة كالتالي:

$$3H_2\ (g) + N_2\ (g) \rightarrow 2NH_3\ (g)$$
$$3\ volumes \quad 1\ volume \quad 2\ volumes$$

ويتضح أن نسبة حجم غاز الهيدروجين لغاز النيتروجين هي ٣:١ وأن نسبة الأمونيا (المواد الناتجة) إلى حجم غازي الهيدروجين والنيتروجين (المواد النتفاعلة) هي ٢:١ أو ١:٢

٤.٥ معادلة الغاز المثالي The Ideal Gas Equation

من قوانين الغازات السابقة وجد أن من قانون بويل $v \propto \frac{1}{P}$ عند ثبوت n و T

من قانون شارلز $v \propto T$ عند ثبوت n و P

من قانون افوجادرو $v \propto n$ عند ثبوت P و T

ويمكن جمع هذه القوانين في علاقة واحدة كالتالي:

$$V \propto \frac{nT}{P}$$
$$V = R\frac{nT}{P}$$
$$PV = nRT$$

حيث أن R الثابت العام للغازات وتعرف هذه المعادلة بمعادلة الغاز المثالي وتجمع المتغيرات الأربعة الحجم والضغط ودرجة الحرارة والكمية.

والغاز المثالي هو الغاز الذي تنطبق عليه معادلة الغاز المثالي ويتميز الغاز المثالي بعدم تأثر جزيئاته بعضها ببعض. وفي الحقيقة هو غاز متخيل وغير حقيقي وتم افتراضه لإيجاد معادلة مناسبة يمكن عن طريقها حل العديد من المشكلات المتعلقة بالغازات.
وقبل تطبيق معادلة الغاز المثالي على الغازات الحقيقية يجب الإشارة إلى قيمة الثابت R عند درجة حرارة الصفر المئوي (٢٧٣,١٥ كلفن) وواحد ضغط جو. أوضحت التجارب أنه تحت هذه الظروف فإن حجم واحد مول من الغاز يساوي ٢٢,٤١٤ ليتر والتي يزيد حجمه عن حجم كرة السلة. كما هو موضح بالشكل ١١.٥
وتعرف درجة حرارة الصفر المئوي بدرجة الحرارة القياسية وضغط واحد ضغط جو يعرف بالضغط القياسي. (الرمز STP يعني الحرارة والضغط القياسي Standard Temperature and Pressure) ومن المعادلة السابقة:

$$R = \frac{PV}{nT}$$
$$= \frac{(1atm)(22.414L)}{(1mol)(273.15K)}$$
$$= 0.082057 \frac{L.atm}{K.mol}$$
$$= 0.082057 \text{ L.atm/K.mol}$$

في الحسابات يتم تقريب قيمة R إلى ثلاثة أرقام معنوية $0.0821 \text{ L.atm.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$ والحجم المولي للغاز 22.41 L
يوضح المثال ٣.٥ كيفية حساب الضغط بمعلومية الحجم ودرجة الحرارة من معادلة الغاز المثالي.

ويمكن الاستفادة من معادلة الغاز المثالي في حساب المتغيرات (الضغط والحجم ودرجة الحرارة وعدد المولات) للغاز بمعلومة ثلاثة متغيرات منها يمكن إيجاد الرابع كالتالي:

$R = \frac{P_1V_1}{n_1T_1}$ قبل التغيير

$R = \frac{P_2V_2}{n_2T_2}$ بعد التغيير

ومنها:

$$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2}$$

وعندما تكون $n_1 = n_2$ فإن

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

وتوضح الأمثلة ٥.٥ و ٦.٥ و ٧.٥ بعض التطبيقات على هذه المعادلة.

حسابات الكثافة Density Calculations

بإعادة ترتيب معادلة الغاز المثالي يمكن حساب الكثافة كالتالي:

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

وعدد المولات n يساوي

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

حيث أن m كتلة الغاز بالجرام و M كتلة الغاز المولية وبالتعويض عن n نجد أن:

$$\frac{m}{MV} = \frac{P}{RT}$$

وبما أن الكثافة d عبارة عن الكتلة على وحدة الحجوم فإن:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}$$

وتختلف جزيئات الغاز عن الجزيئات الموجودة في الحالة السائلة أو الصلبة بأن المسافات بينها كبيرة جداً وبالتالي فإن كثافة الغازات منخفضة جداً مقارنة بالحالة السائلة والصلبة لذلك فإن وحدة كثافة الغازات هي الجرام لكل ليتر g/L بدلاً من g/ml
يوضح المثال ٥.٨ كيفية حساب كثافة غاز ثاني أكسيد الكربون.

الكتلة المولية للغازات The Molar Mass of a Gaseous Substance

يتضح مما سبق دراسته أن الكتلة المولية للمواد عبارة عن مجموع الكتل المولية للذرات المكونة لها. وهذا يعني أنه يجب معرفة الصيغة الكيميائية للمادة, وعادة ما يتعامل الكيميائي مع مواد تكون مجهولة فإذا ما كانت المادة المجهولة عبارة عن غاز فإن كتلته المولية يمكن إيجادها من خلال معادلة الغاز المثالي وكل ما يجب القيام به هو إيجاد كثافة هذا الغاز (أو حجمه وكتلته) عند درجة حرارة معروفة وضغط معروف. ثم يتم التطبيق في المعادلة التالية:

$$M = \frac{dRT}{P}$$

ولإيجاد الكتلة المولية للغاز عملياً فإنه يتم ملء وعاء معين معلوم الحجم (شكل ٥.١٢) بالغاز المطلوب تعيين كتلته المولية ويتم تسجيل كل من الضغط ودرجة الحرارة. ثم يتم تعيين كتلة الوعاء مع الغاز الموجود بداخله. وبمعرفة كتلة الوعاء وهو فارغ يمكن إيجاد كتلة الغاز وهي عبارة عن الفرق بين كتلة الوعاء بالغاز وكتلة الوعاء فارغ. وكثافة الغاز عبارة حاصل قسمة الكتلة على الحجم. وبمعلومية كثافة الغاز يمكن حساب كتلته المولية. بالطبع فإن جهاز مقياس الكتلة يقدر الكتلة المولية للمواد مباشرة ولكنه جهاز لا يتواجد لدى جميع الكيميائيين.
يوضح المثال ٥.٩ كيفية حساب الكتلة المولية.
وبما أن المعادلة السابقة مشتقة من معادلة الغاز المثالي فإنه يمكننا حساب الكتلة المولية للغازات باستخدام معادلة الغاز المثالي كما هو موضح في المثال ٥.١٠

٥.٦ قانون دالتون للضغوط الجزئية Dalton's Law of Partial Pressures

إن قوانين الغازات السابقة اهتمت بدراسة الغازات المنفردة أي كل غاز لوحده وهناك العديد من الدراسات الكيميائية تدرس الغاز في مخلوط مثل دراسة تلوث الهواء فيهمنا هنا دراسة العلاقة بين حجم وضغط ودرجة حرارة الغاز لعينة الهواء والتي تتكون من مجموعة من الغازات. في هذه الحالة يكون الضغط ناتج عن هذا الخليط من الغازات ويطلق علية **الضغط الجزئي *partial pressure*** وهو عبارة عن ضغط كل مكون من الغازات الموجودة في الخليط.

عام ١٨٠١ وضع دالتون قانون الضغوط الجزئية وينص على أن الضغط الكلي لخليط من غازات يساوي مجموع الضغوط الجزئية لجميع الغازات المكونة للخليط.
يوضح الشكل ٥.١٤ قانون دالتون.

بافتراض وجود غازين A و B في وعاء حجمه V فإن الضغط الناتج عن الغاز A

$$P_A = n_A RT/V$$

حيث أن n_A عدد مولات الغاز A

والضغط الجزئي الناتج عن الغاز B

$$P_B = n_B RT/V$$

والضغط الكلي لمخلوط من الغازين A و B

$$P_T = P_A + P_B$$

$$= n_A RT/V + n_B RT/V$$

$$= RT/V\ (n_A + n_B)$$

$$= nRT/V$$

حيث أن n العدد الكلي لمولات الغازات الموجودة في الخليط ويساوي

$$n = n_A + n_B$$

و P_A و P_B عبارة عن الضغوط الجزئية للغازين A و B على التوالي.

تعتمد قيمة P_T لمجموعة من الغازات على العدد الكلي لمولات الغازات الموجودة ولا تعتمد على طبيعة جزيئات الغاز. وبصفة عامة نجد أن الضغط الكلي لمخلوط من الغازات يعطى بالمعادلة التالية:

$$P_T = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots.$$

حيث أن P_1 و P_2 و P_3 و ....الخ عبارة عن الضغوط الجزئية للمكونات 1 و 2 و 3 و ..... الخ ولمعرفة كيفية دخول الضغوط الجزئية في الضغط الكلي فرض وجود الغازين A و B وبقسمة P_A على P_T

$$P_A/P_T = (n_ART/V)/((n_A + n_B)RT/V)$$

$$= n_A/(n_A + n_B)$$

$$= X_A$$

حيث أن X_A يعرف **بالكسر المولي** ***mole fraction*** للغاز A وهو عبارة عن نسبة عدد مولات أحد الغازات إلى مجموع عدد مولات الغازات في المخلوط. وبصفة عامة فإن الكسر المولي للغاز I في مخلوط يعطى من العلاقة:

$$X_i = n_i/n_T$$

حيث أن n_i و n_T عدد مولات الغاز I ومجموع مولات المخلوط ككل على التوالي. وعادة تكون قيمة الكسر المولي أقل من الواحد. ويمكننا القول الآن أن الضغط الجزئي للغاز A يساوي

$$P_A = X_AP_T$$

وبالمثل فإن الضغط الجزئي للغاز B يساوي

$$P_B = X_BP_T$$

ملاحظة: يجب أن يكون مجموع الكسور المولية لمخلوط من الغازات يساوي الواحد. وبفرض وجود غازين فإن:

$$X_A + X_B = n_A/(n_A + n_B) + n_B/(n_A + n_B) = 1$$

وإذا كان النظام يتكون من أكثر من غازين فإن الضغط الجزئي لكل غاز من الغازات المكونة للنظام تعطى بالعلاقة:

$$P_i = X_iP_T$$

كيف يمكن قياس الضغوط الجزئية؟ إن جهاز المانوميتر يستطيع قياس الضغط الكلي لمخلوط الغاز ولمعرفة الضغط الجزئي لكل غاز في المخلوط فإنه يجب معرفة الكسر المولي لكل غاز. ويمكن تعيينه عملياً بالتحليل الكيميائي ويمكن تعيين الكسر المولي مباشرة باستخدام جهاز مقياس الكتلة وبمعرفة الكسر المولي يمكن حساب الضغط الجزيءي لأي غاز في مخلوط من الغازات.

يوضح المثال ١٤.٥ طريقة حساب الضغط الجزئي للغاز في مخلوط.

إن قانون دالتون للضغوط الجزئية يفيدنا في حساب حجوم الغازات والتي يتم جمعها فوق سطح السائل على سبيل المثال عند تسخين كلورات البوتاسيوم Potassium chlrate $KClO_3$ فإنه يتفكك ليعطي KCl و O_2 وفق المعادلة التالية:

$$2KClO_3(s) \rightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$$

ويمكن جمع الأكسجين المتصاعد فوق سطح الماء. ويوضح الشكل ١٥.٥ أنه في بداية التجربة يتم ملء العبوة بالماء تماماً وبعد أن يتصاعد غاز الأكسجين فإن الغاز سيضغط على سطح السائل ويحل محله في العبوة كما هو موضح بالشكل. وتعتمد عملية جمع الغاز بهذه الطريقة على أن الغاز لا يتفاعل مع الماء أي لا يذوب فيه. وهذه الطريقة صالحة للأكسجين ولا تصلح لغازات أخرى كغاز الأمونيا الذي يذوب بسهولة في الماء.غاز الأكسجين الذي يتم جمعه بهذه الطريقة يكون غير نقي وذلك لوجود بخار الماء داخل العبوة ويعتبر ضغط الغاز الكلي عبارة عن مجموع الضغط الجزئي لغاز الأكسجين والضغط الجزئي لبخار الماء.

$$P_T = PO_2 + PH_2O$$

أي أنه لابد من الأخذ في الاعتبار مقدار الضغط الجزئي الناتج عن وجود بخار الماء. ويوضح الجدول ٣.٥ قيمة الضغط الجزئي الناتج عن بخار الماء عند درجات حرارة مختلفة.
يوضح المثال ١٥.٥ طريقة حساب كمية الغاز المجموع من فوق سطح الماء باستخدام قانون دالتون للضغوط الجزئية.

٧.٥ النظرية الحركية الجزيئية للغازات The Kinetic Molecular Theory of Gases

تساعدنا قوانين الغازات في فهم سلوكها ولكنها لا توضح ما الذي حدث على مستوى الجزيئات وسبب هذه التغيرات المرئية والتي نستطيع ملاحظتها فمثلاً لماذا يتمدد الغاز بالحرارة؟
في القرن التاسع عشر وجد بعض العلماء مثل لودويق بولتزمان Ludwig Boltzmann وجيمس كلرك ماكسويل James Clerk Maxwell أن الخصائص الفيزيائية للغازات يمكن تفسيرها بواسطة الحركة الجزيئية. تعتبر الحركة الجزيئية شكل من أشكال الطاقة وهي القدرة على القيام بشغل لإحداث تغيير. وفي الميكانيكا الشغل هو القوة في المسافة لأنه يمكن قياس الطاقة كشغل

$$\begin{aligned} \text{Energy} &= \text{work done} \\ &= \text{force} \times \text{distance} \end{aligned}$$

ووحدة الطاقة حسب وحدات SI هي الجول

$$\begin{aligned} 1\ \text{J} &= 1\ \text{kg m}^2/\text{s}^2 \\ &= 1\ \text{N m} \\ 1\ \text{kJ} &= 1000\ \text{J} \end{aligned}$$

هناك العديد من أشكال الطاقة المختلفة والطاقة الحركية هي نوع من أنواع الطاقة تعتمد على حركة المادة.

وتوصل بولتزمان وماكسويل وغيرهما إلى ما يعرف بالنظرية الحركية الجزيئية للغازات واختصارا تعرف بالنظرية الحركية للغازات. ومن أهم فروض النظرية الحركية للغازات ما يلي:
١- يتكون الغاز من جزيئات تبعد عن بعضها البعض بمسافات كبيرة أكبر من أقطار الجزيئات. ويمكن اعتبار الجزيئات كنقاط (أي يمكن اعتبار حجمها مهمل)
٢- تتحرك جزيئات الغازات حركة عشوائية مستمرة وتصطدم ببعضها البعض اصطدامات تامة المرونة أي أنها لا تفقد أي من طاقتها أثناء الاصطدام وتنتقل الطاقة من جزئ لآخر ويكون مقدار الطاقة الكلية للجزيئات ثابت.
٣- لا يوجد قوى جذب بين جزيئات الغاز أي أن الجزيئات لا تتأثر ببعضها البعض.
٤- يتناسب مجمل الطاقة الحركية لجميع جزيئات الغاز تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة.
لأي غازين عند نفس درجة الحرارة سيكون لهما نفس الطاقة الحركية $\overline{KE}$. ومعدل الطاقة الحركية للجزيء تعطى بالمعادلة:

$$\overline{KE} = \frac{1}{2} m\overline{u^2}$$

حيث أن m كتلة الجزيء و u سرعته. و $\overline{u^2}$ متوسط تربيع السرعة عبارة عن متوسط تربيع سرعات الجزيئات.

$$\overline{u^2} = \frac{u_1^2 + u_2^2 + ... + u_N^2}{N}$$

حيث أن N عدد الجزيئات
ويمكن القول أن:

$$\overline{KE} \propto T$$

$$\frac{1}{2} m\overline{u^2} \propto T$$

$$\frac{1}{2} m\overline{u^2} = CT$$

حيث أن C ثابت و T درجة الحرارة المطلقة.
بناء على النظرية الحركية للغازات فإن الضغط ينتج عن تصادم جزيئات الغاز ببعضها البعض وبجدار الإناء الحاوي له. ويعتمد على معدل التصادمات لكل وحدة مساحة وقوة هذا التصادم. كما توضح هذه النظرية تأثر الجزيئات بدرجة

الحرارة. بناء على المعادلة السابقة فإن درجة الحرارة المطلقة للغاز تعتبر مقياس لمعدل الطاقة الحركية للجزيئات. بعبارة أخرى فإن درجة الحرارة المطلقة دليل للحركة العشوائية للجزيئات وكلما زادت درجة الحرارة كلما زادت طاقة الجزيئات لأنها تعتمد على درجة حرارة الغاز. كما أنه يمكن اعتبار أن الحركة العشوائية للجزيء حركة حرارية.

تطبيقات على قوانين الغازات Application to the Gas Laws

* **قابلية الغازات للانضغاط Compressibility of Gases** لوجود مسافات كبيرة تفصل جزئيات الغاز عن بعضها البعض فإنه يمكن ضغط الغاز لحجم أقل بسهولة كبيرة.

* **قانون بويل Boyle's Law** إن ضغط الغاز ناتج عن اصطدام جزيئاته بجدار الإناء الحاوي له. ومعدل الاصطدام أو عدد تصادمات الجزيئات بالجدار في الثانية يعتمد على كثافة الغاز أي عدد الجزيئات في وحدة الحجم. إن انخفاض حجم الغاز يؤدي إلى زيادة كثافته ومعدل الاصطدامات ولهذا السبب فإن ضغط الغاز يتناسب عكسياً مع الحجم أي كلما انخفض الحجم زاد الضغط والعكس صحيح.

* **قانون شارلز Charles's Law** نظراً لأن معدل الطاقة الحركية لجزئيات الغاز تعتمد على درجة الحرارة أي كلما ارتفعت درجة الحرارة كلما ارتفع معدل الطاقة الحركية ويؤدي ذلك إلى زيادة عدد تصادمات جزيئات الغاز بجدار الإناء الحاوي له وبالتالي يزداد الضغط أيضاً. ويزداد حجم الغاز حتى يتم معادلة الضغط بالثابت.

* **قانون افوجادرو Avogadro' Law** وجدنا أن ضغط الغاز يتأثر بكل من درجة الحرارة وكثافة الغاز. لأن كتلة الغاز تعتمد على عدد مولات الغاز فإنه يمكن القول ان:

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

ولغازين نجد أن:

$$P_1 \propto \frac{n_1 T_1}{V_1} = C \frac{n_1 T_1}{V_1}$$

$$P_2 \propto \frac{n_2 T_2}{V_2} = C \frac{n_2 T_2}{V_2}$$

حيث أن C ثابت التناسب و لغازين تحت نفس الظروف من الضغط والحجم ودرجة الحرارة أي أن $P_1 = P_2$ و $V_1 = V_2$ و $T_1 = T_2$ فإن $n_1 = n_2$ وهذا ما يحقق قانون افوجادرو.

* **قانون دالتون للضغوط الجزئية Dalton's Law of Partial Pressures** إذا افترضنا أن جزئ الغاز لا يتأثر بالجزيئات الأخرى فبالتالي فإن ضغط غاز معين لا يتأثر بضغط أي غاز آخر. ويكون الضغط الكلي عبارة عن مجموع ضغوط الغازات.

انتشار وانسياب الغاز Gas Diffusion and Effusion

سنناقش الآن ظاهرتين تعتمدان على حركة الغازات.

انتشار Gas Diffusion

إن الحركة العشوائية للغازات تؤدي إلى الانتشار. إن اختلاط جزيئات غاز معين مع جزيئات غاز آخر تعتمد على خصائصهما الحركية. فعندما تكون سرعة الجزيئات عالية فعندما تكون سرعة الجزيئات عالية فإن هذا يؤدي أن عملية الانتشار تأخذ فترة زمنية أطول. فمثلاً عند فتح عبوة للأمونيا المركزة على آخر البنش في المعمل فإنه سيتم استغراق فتر زمنية طويلة حتى يتمكن الشخص الموجود على الطرف الآخر من البنش من شم رائحة الأمونيا. والسبب في ذلك يعود لأن جزيئات الغاز يحدث بينها تصادمات أثناء حركتها وانتقالها من طرف البنش للطرف الآخر كما هو موضح بالشكل ١٩.٥

في عام ١٨٣٢ وجد العالم توماس جراهام Thomas Graham أنه تحت نفس الظروف من درجة الحرارة والضغط فإن معدل انتشار الغازات يتناسب تناسباً عكسياً مع الجذر التربيعي لكتلته المولية. وهذا ما يعرف بقانون جراهام للانتشار وصورته الرياضية كالتالي:

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

حيث أن r_1 و r_2 معدل الانتشار للغاز ١ و ٢ و M_1 و M_2 كتلتهما المولية على التوالي.

انسياب الغاز Gas Effusion

الانتشار هو العملية التي تنتج عند خلط غاز بغاز آخر والانسياب هو العملية التي تنتج عند وجود الغاز تحت ضغط مختلف داخل الوعاء الحاوي له فينتقل الغاز من منطقة الضغط العالي لمنطقة الضغط المنخفض من خلال فتحة صغيرة كما هو

موضح بالشكل ٥.٢١. ويختلف الانسياب عن الانتشار بالطبيعة. ويمكن حساب معدل الانسياب من معادلة جراهام للانتشار. إن انسياب الهيليوم من البالون المملؤ بغاز الهيليوم أسرع من انسياب الهواء من البالون المملؤ بالهواء لأن ذرات غاز الهيليوم أخف من جزيئات الغازات الموجود في الهواء.

تطبيق على قانون جراهام – تخصيب اليورانيوم

يوجد عنصر اليورانيوم في الطبيعة على هيئة خليط من نظيرين هما اليورانيوم ٢٣٨ (^{238}U) الأكثر وجودا بنسبة ٩٩,٢٨% واليورانيوم ٢٣٥ (^{235}U) وهو الأقل وجودا بنسبة ٠,٧٢%. وقد وجد أن أنوية النظير ٢٣٥ هي القابلة لعملية الانشطار التي تنتج عنها الطاقة المولدة في مفاعلات الطاقة النووية أو الأسلحة النووية، للأسف فإن النسبة الضئيلة للنظير ٢٣٥ لا تكفي لبدء تفاعل الانشطار مما يتطلب إجراء عملية رفع لهذه النسبة إلى القيمة ٣%، وهذه هي عملية التخصيب.

اعتمدت تقنية التخصيب التي استخدمت في مشروع مانهاتن (الأربعينات من القرن العشرين) على تطبيق قانون جراهام للانتشار حيث تنتشر سرعة الجزيئات الغازية لسادس فلوريد اليورانيوم المحتوية على النظير ٢٣٥ بسرعة أكبر من سرعة الجزيئات المحتوية على النظير ٢٣٨ الأثقل، و بذلك يمكن استخدام هذه الطريقة لرفع تركيز النظير ٢٣٥ في العينات إلى نسبة التخصيب المطلوبة.

يوضح المثال ٥.١٧ تطبيق على قانون جراهام.

٨.٥ الحيود عن سلوك الغاز المثالي Deviation from Ideal Behavior

إن قوانين الغازات والنظرية الحركية للغازات تفترض أن جزيئات الغاز لا تتأثر بأي قوى أو تجاذب مع الجزيئات الأخرى. وأن حجم جزيئات الغاز صغيرة جدا مقارنة بالإناء الحاوي له لذا يعتبر مهمل. ويسلك الغاز الذي ينطبق عليه هذين الشرطين سلوك الغاز المثالي. أيضا يمكن افتراض أن الغاز الحقيقي يسلك سلوك الغاز المثالي ولكن تحت ظروف معينة. ففي الغاز الحقيقي يوجد قوى داخلية بين جزيئاته ولولا هذه القوى لما أمكن تحويل الغاز إلى سائل. والسؤال المهم هو ما هي هذه الظروف التي يسلك فيها الغاز الحقيقي سلوك الغاز المثالي؟

يوضح الشكل٥.٢٢ رسم العلاقة بين $\frac{PV}{RT}$ مقابل P لثلاث غازات وغاز مثالي عند درجة الصفر المئوي. ويوضح الشكل سلوك الغاز المثالي. وبناء على معادلة الغاز المثالي فإنه لمول واحد من الغاز نجد أن $\frac{PV}{RT}$ يساوي واحد وذلك لأنه عندما تكون: $n = 1$ فإن $PV = nRT$ تصبح $PV = RT$ أو $\frac{PV}{RT} = 1$

وبالنسبة للغازات الحقيقية يتحقق هذا عند ضغط يساوي أو أقل من 5 atm وبعد ذلك بزيادة الضغط فإنه يحدث حيود لسلوك الغاز. إن القوى المؤثرة والموجودة بين الجزيئات تعتمد على المسافة بين الجزيئات فكلما كانت المسافة قصيرة كلما كان تأثير القوى الموجودة بين الجزيئات أكبر. وتحت الضغط الجوي العادي نجد أن جزئ الغاز يبعد كثيراً عن الجزيء الآخر وتكون القوى المؤثرة منعدمة. وتحت الضغط العالي تزداد كثافة الغازات وتصبح الجزيئات أقرب لبعضها البعض وتصبح القوى الموجودة بين الجزيئات مؤثرة لدرجة أنها تؤثر على حركة الجزيئات وبالتالي فإن الغاز لن يسلك سلوك الغاز المثالي.

يمكن أيضاً ملاحظة أن الغازات لا تسلك سلوك الغاز المثالي عند درجات الحرارة المنخفضة جداً وإن تبريد الغاز يؤدي إلى تقليل معدل طاقته الحركية. وبالتالي نجد أننا نحتاج إجراء تعديل في معادلة الغاز المثالي حتى نتمكن من دراسة الغازات الحقيقية.

التصحيح الأول: تصحيح الضغط.

وذلك بالأخذ في الاعتبار وجود قوى مؤثرة بين الجزيئات وحجم الجزيئات ولقد تمكن العالم فان در فالز Van der Waals من إجراء هذا التعديل بإضافة حدين لمعادلة الغاز المثالي الحد الأول لتصحيح الضغط والثاني لتصحيح الحجم.

يوضح الشكل ٥.٢٣ أن قوة اصطدام الجزيء (باللون الأحمر) بجدار الإناء الحاوي له تقل نتيجة تعرضه لاصطدامات من قبل جزيئات الغاز الأخرى (باللون الرمادي) مما يؤدي إلى أن تكون قيمة الضغط الناتج أقل من القيمة المتوقع الحصول عليها في حالة الغاز المثالي. وأقترح فان در فالز أن ضغط الغاز المثالي يساوي:

$$P_{ideal} = P_{real} + an^2/V^2$$

حيث أن P_{real} ضغط الغاز الحقيقي (الملاحظ) و n عدد مولات الغاز و V حجم الإناء الموجود به الغاز. ويتضح من حد التصحيح an^2/V^2 أن القوى المؤثرة الموجودة بين الجزيئات تجعل سلوك الغاز غير المثالي يعتمد على مقدار قرب أي جزيئين من بعضهما البعض. ويزداد هذا التوتر بزيادة مربع عدد المولات لكل وحدة حجم n^2/V^2 ويرجع ذلك لاحتمالية وجود الجزيئين لمنطقة الاحتمالية n/V و a ثابت فان در فالز.

التصحيح الثاني: تصحيح حجم جزيئات الغاز.

في معادلة الغاز المثالي يعتبر V هو حجم الإناء وفي الحقيقة نجد أنه مهما كان حجم جزئ الغاز صغير فإنه لا يمكن إهماله بل يجب أخذ حجم جزئ الغاز في الاعتبار وهذا يعني أن الحجم الفعلي للغاز لابد وأن يساوي V-nb حيث أن n عدد مولات الغاز وb ثابت فان در فالز.

وبالأخذ في الاعتبار هذين التصحيحين نجد أن معادلة الغاز المثالي تصبح في الصورة:

$$(P + an^2/V^2)\ (V - nb) = nRT$$

حيث أن P و V و T و n عبارة عن ضغط وحجم ودرجة حرارة وعدد مولات الغاز الحقيقي أو غير المثالي.

وتعرف هذه المعادلة بمعادلة فان در فالز وثوابت فان در فالز a و b الموجودة بهذه المعادلة تعطي أفضل تقريب ممكن بين المعادلة والسلوك الملاحظ لجزئ الغاز.

يوضح الجدول ٤.٥ قائمة بقيم الثوابت a و b لمجموعة من الغازات.

وتدل قيم a على مدى قوة القوى المؤثرة الموجودة بين الجزيئات فكلما كانت a كبيرة كانت هذه القوى كبيرة التأثير فمثلاً نجد أن قيمة a لغاز الهيليوم صغيرة فيدلنا هذا على أن القوى الموجودة بين جزيئات غاز الهيليوم ضعيفة.

وتدل قيمة b على حجم الجزيء فكلما كانت قيمة b كبيرة يدلنا هذا على أن حجم الجزيء كبير أيضاً بالرغم من أن العلاقة بين قيمة b وحجم الجزيء أو الذرة ليست بهذه البساطة. يوضح المثال ١٨.٥ مقارنة بين قيمة ضغط الغاز المحسوبة باستخدام معادلة الغاز المثالي وقيمة الضغط المحسوبة من معادلة فان در فالز.

انتهى