

الفصل الرابع معادلة الحالة

- معادلة الحالة:

ان حالة اي نظام تتعين بمعرفة جميع الخواص التي يمتلكها النظام في تلك الحالة ولكل خاصية قيمة واحدة محددة في كل حالة اي ان قيم الخواص تعين حالة النظام والعكس بالعكس.

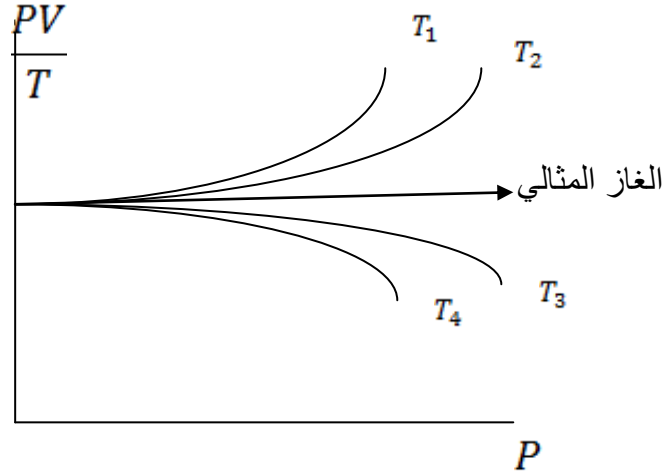
لكل مادة عدد من الخواص المستقلة وليس من الضروري قياس كل خواص النظام لتحديد حالته بل هنالك حد ادنى من عدد الخواص التي يتحتم تعينها لتحديد حالته ويمكن اختزال عدد الخواص الى ثلاثة هي T, V, P والعلاقة التي تربطهم تسمى بمعادلة الحالة للنظام. وقد تم استخراج عدد كبير من معادلات الحالة للغازات بعضها مبني على النظرية الحركية للغازات والبعض قائم على اساس التجربة وكل المعادلات تربط T, V, P الا ان اشكالها والثوابت التي تتضمنها تختلف من واحدة الى اخرى.

- معادلة الحالة تجريبيا:

- 1- نفرض ان لدينا مول واحد $n=1$ من اي غاز حقيقي.
- 2- نجري على هذا الغاز سلسلة من التجارب.
- 3- في كل تجربة نحصل على مجموعة من القياسات لكل من P, V وتمت بدرجة حرارة معينة T_1 .

4- نحسب النسبة $\frac{PV}{T}$ ونرسم هذه النسبة مع قيمة الضغط P فنحصل على منحنى معين.

5- تعاد نفس التجربة لمدى اخر من درجات الحرارة $T_3 - T_2$ ونجري نفس الحسابات.



لوحظ من خلال مجموعة من التجارب التي اجريت على الغاز ان كل المنحنيات تقترب من بعضها البعض كلما انخفض الضغط وتلتقي امتداداتها في نقطة واحدة على المحور الصادي مهما كانت درجة الحرارة.

اعيدت التجربة على غازات حقيقة اخرى فوجد ان المنحنيات لكل الغازات تقترب تماما من نفس النقطة تحت اي درجة حرارة وعند الضغط $P=0$.

نستنتج من هذا الكلام ان هنالك قيمة مشتركة لكل الغازات للنسبة $\lim_{p \rightarrow 0} \frac{PV}{T}$

$$R = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{PV}{T} = 8.314 \text{ J/K}^{-1} \text{ mol}$$

وهذه العلاقة صحيحة فقط عندما تكون الغازات حقيقة تحت ضغط واطيء جدا.

وعلى هذا الاساس افترض وجود الغاز المثالي وتكون قيمة $\frac{PV}{T}$ مساوية الى R في جميع الظروف من P و T اي ان

$$PV = RT$$

وكل الغازات الحقيقية تعتبر غاز مثالي تحت الضغوط الواطئة.

- صفات الغاز المثالي:

- 1 -جزيئات الغاز كروية و مهملة الحجم ومرنة في حالة حركة عشوائية مستمرة.
- 2 -التصادم بين الجزيئات مع بعضها وبين الجزيئات والجدران هو تصادم مرن.
- 3 - زمن التصادم بين الجزيئات صغير بالمقارنة بالفترة الزمنية الفاصلة بين التصادمات.
- 4 -لا توجد اي قوة متبادلة بين الجزيئات اي ان الجزيئات مستقلة.
- 5 -متوسط الطاقة الحركية الانتقالية يمثل مقياس لدرجة الحرارة.
- 6 -يخضع لجميع قوانين الغازات.

- قوانين الغازات:

1- قانون بويل:

عند درجة حرارة معينة فان ضغط كمية معينة من غاز ما يتناسب عكسيا مع حجم الحيز.

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

$$PV = K$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

2- قانون دالتون:

يعتبر كل غاز فراغا بالنسبة لاي غاز اخر ممزوج معه اي انه اذا وضعت عدة غازات مثالية لا تتفاعل مع بعضها كيميائيا فانه كل غاز يتمدد دون ان يتاثر بوجود الغاز الاخر.

$$P_T = \sum P_i = P_1 + P_2 + \dots$$

3- قانون افوكادرو:

الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة تحت نفس الظروف تحتوي على نفس العدد من الجزيئات.

$$V \propto n$$

$$\frac{V}{n} = K$$

5- قانون جول:

الطاقة الداخلية للغاز المثالي يعتمد فقط على درجة حرارة الغاز.

$$U = F(T)$$

- معادلة الحالة للغازات الحقيقية:

لقد كانت هناك عدة محاولات لتشكيل معادلة حالة للغازات الحقيقية والتي تصف خواصه بدقة عندما يكون في الحالة الغازية او السائلة.

لقد وجدت عدة محاولات بعضها نظري و البعض الاخر تجريبي منها:

1- معادلة اونس:

اقترح اونس المعادلة التجريبية التالية

$$PV = A + BP + CP^2 + DP^3 + \dots$$

حيث A, B, C, D هي معاملات تعتمد على طبيعة الغاز و درجة حرارته وتدعى بالمعاملات الحدية.

قيمة المعاملات تقل كلما زاد اس الضغط واذا لم يكن P عاليا فان الحدود التي بعد الحد الثاني ممكن اهمالها.

$$PV = A + BP$$

يعني $A = RT$ اذا $n=1$

2- معادلة فاندرفالز:

تعتبر معادلة فاندرفالز من اكثر المعادلات سهولة و شيوعا في الاستعمال.

لجزيئات الغاز حجم فعلي لا يمكن اهماله لذا من الضروري تعديل معادلة الحالة للغاز المثالي بحيث تاخذ بنظر الاعتبار حجم الجزيئات وكذلك هناك قوى التجاذب

الداخلية بين الجزيئات والتي تولد ضغط ومن ثم يجب ان يصحح ضغط الغاز
فاقتح المعادلة التالية:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

$\frac{a}{V^2}$ تصحيح للضغط و b تصحيح للحجم.

3- معادلة كلاسيوس:

اخذ فقط تصحيح الحجم واهمل تصحيح الضغط لانه مقدار صغير جدا اذا ما قورن
بضغط الغاز.

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

- الظروف القياسية:

$$P=1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1.0325 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

$$V=22.4\text{L} = 2.24 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$T=0^\circ\text{C} = 273.15\text{K}$$

$$n=1 \text{ mole}$$

$$R=8.314 \text{ J/K}^{-1} \text{ mol}$$