جامعة منتوري قسنطينة

كليـــة العلوم قسم الكيمياء

الديناميكا الحرارية الكيميائية

Thermodynamique chimique

محاضرات و مسائل محلولة

السنة أولى جامعي

علوم دقيقة ، تكنولوجيا و إعلام آلي

إعداد الدكتور صالح عكال

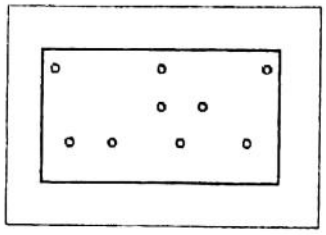
الفصل الثاني : قانون وسلوك الغازات المثالية

في هذا الفصل :

- ماهية الغاز المثالي.
- قانون بويل.
- قانون شارل.
- قانون جاي–لوساك.
- قانون افوقادرو.
- قانون الغاز المثالي.
- قانون دالتون للضغوط الجزئية.
- الضغوط الجزئية والكسور المولية.
- مسائل محلولة

ماهية الغاز المثالي:

- يماثل غاز خفيف قليل الضغط.
- جزيئاته متماثلة و غير متداخلة فيما بينها و تخضع الى هيجان قلق و أبدي يدعى بالهيجان الحراري أو الجزيئي.



نموذج الغاز المثالي

- الجزيئات تتحرك في كل الاتجاهات.
- الطاقة الحركية للجزيء
- $1/2\ mv_i^2$

1- قانون بويل Loi de Boyle

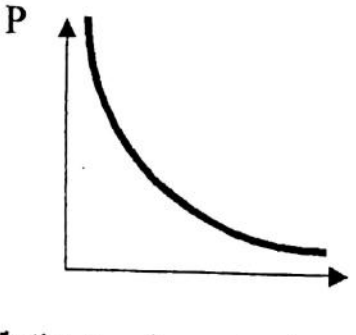
علاقة الضغط بالحجم

ينص على أنه عند درجة حرارة ثابتة يتناسب الحجم الذي تشغله كمية ثابتة من الغاز تناسبا عكسيا مع الضغط الممارس و يمكن التعبير عن هذا رياضيا بالعلاقة الشكل (2-1)

$$V\alpha\frac{1}{P} \ldots\ldots\ldots\ldots (2\text{-}1)$$

ويمكن تحويل التناسب الى معادلة عن طريق ادخال ثابت التناسب و هكذا

$$V=const\times\frac{1}{P}\Rightarrow PV=const \quad \Rightarrow P_1V_1=P_2V_2$$



الشكل (2-1) منحنى تغير حجم الغاز مع ضغطه عند درجة حرارة ثابتة

مثال :

ملئ بالون بالهواء حتى صار حجمه 0.55 لتر عند مستوى سطح البحر حيث يكون الضغط 1جو ثم سمح له بالارتفاع لمسافة 6.5كم حيث كان الضغط 0.4 جو .أفترض أن درجة الحرارة ثابتة ما هو الحجم الكلي للبالون عند هذا الارتفاع.

الحل :

$P_1V_1 = P_2V_2$

P_1=1 atm , P_2=0.4atm , V_1=0.55 l , V_2=?

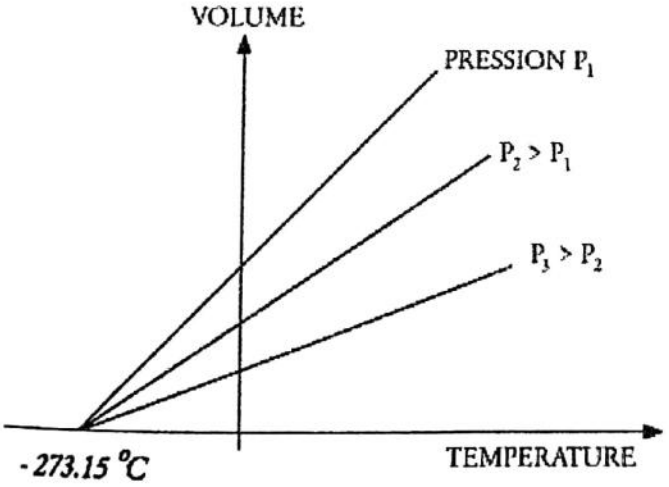
$$V_2 = V_1 \times \frac{P_1}{P_2} = 0.55 \times \frac{1}{0.4} = 1.375l$$

2- قانون شارل LOI DE CHARLES

علاقة الحجم بدرجة الحرارة:

يتناسب حجم كمية معينة من غاز ما تناسبا طرديا مع درجة حرارته المطلقة تحت ضغط ثابت الشكل (2-2) وبكتابة قانون شارل رياضيا نحصل على :

$V \alpha T$ .....(2-2)



الشكل (2-2) تغير حجم الغاز مع درجة الحرارة عند ضغط ثابت

ونحصل عند تحويل التناسب الى معادلة و اعادة ترتيبها على

$$\frac{V}{T}=const \Rightarrow \frac{V_1}{T_1}=\frac{V_2}{T_2}$$

مثال : عينة غاز تشغل 250 سم^3 عند درجة حرارة 27°C . ما هو الحجم الذي ستشغله عند درجة 35°C و ذلك اذا لم يكن هناك تغير في الضغط.

	I	f
V	250 cm^3	?
T	300 K	308 K

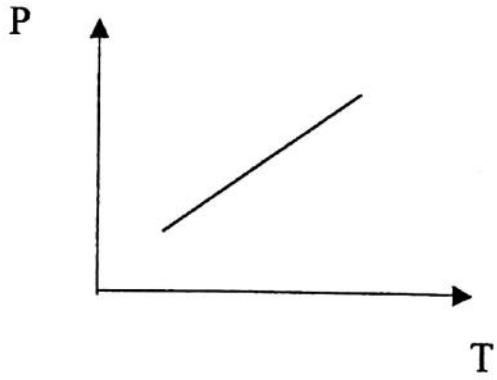
$$\frac{Vi}{Ti}=\frac{Vf}{Tf} \Rightarrow Vf=Vi\frac{Tf}{Ti}=257cm^3$$

3- قانون غاي لوساك Loi de Gay-Lussac

ضغط كمية معينة من الغاز يتناسب طرديا مع درجة حرارته المطلقة اذا ما تم ابقاء الحجم ثابتا الشكل (3-2).

$$P \alpha T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2\text{-}3)$$

$$P \alpha T \quad \frac{P}{T}=const \Rightarrow \frac{P_1}{T_1}=\frac{P_2}{T_2}$$



الشكل (3-2)

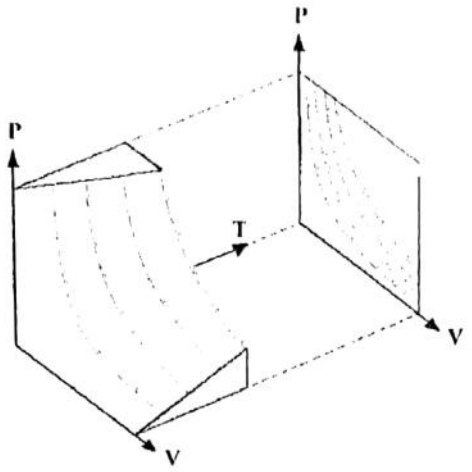
مثال : ما هو ضغط الغاز الذي كان اصلا 115Kpa اذا ما خفضت درجة الحرارة من 35°C الى 25°C مع ابقاء الحجم ثابتا.

$$\frac{Pi}{Ti}=\frac{Pf}{Tf} \Rightarrow Pf=111KPa$$

4- القانون الموحد للغازات

من الممكن دمج المعادلات المناظرة لقانون بويل، قانون شارل و قانون غاي لوساك في معادلة منفردة يستفاد منها للعديد من الحسابات و هذه هي :

$$\frac{PiVi}{Ti}=\frac{PfVf}{Tf} \qquad \text{.....(2-4)}$$



الشكل (4-2)

ملاحظة: عندما نتعامل مع الغازات من المفيد ان نعرف مجموعة مرجعية في ظروف درجة الحرارة و الضغط و هذه الظروف هي المعروفة بالضغط و درجة الحرارة النظاميتين

(Standard Temperatur and Pressur) أو باختصار STP و هي 0°C (273K) و 1 atm

5- مبدأ افوقادرو (علاقة الحجم بالمقدار)

ينص قانون أفوقادرو الذي نشر عام 1811 على أنه :

تحت ظروف ثابتة من الضغط و درجة الحرارة تحتوي الحجوم المتساوية من الغازات اعدادا متساوية من الجزيئات.

و بما ان اعداد متساوية من الجزيئات تعني اعداد متساوية من المولات فعدد المولات لاي غاز يرتبط مباشرة بحجمه

$$V \propto n \qquad \text{.....(2-5)}$$

و قد وجد بالتجربة أن متوسط الحجم الذي يحتله واحد مول من غاز عند STP هو 22.4 لتر و يعرف بالحجم المولاري لغاز مثالي عند STP

6- قانون الغاز المثالي (معادلة الحالة للغازات المثالية)

إلى الآن قمنا بمناقشة ثلاث علاقات للحجم يخضع لها الغاز المثالي و هي :

قانون بويل $V\alpha\frac{1}{P}$ (عند ثبات T,n)

قانون شارل $V\alpha T$ (عند ثبات P,n)

قانون افوقادرو $V\alpha n$(عند ثبات T,P)

بإمكاننا توحيد هذه العلاقات لنحصل على $V\alpha\frac{nT}{P}$ ..... (2-6)

و نختصر المعادلة الى علاقة رياضية عن طريق ثابت تناسب R يدعى ثابت الغاز العام أو الثابت العام للغازات .

وتكتب عادة $V=\frac{nRT}{P}$

$$\boxed{PV=nRT} \quad \text{.....(2-7)}$$

و المعادلة عبارة عن نص رياضي لقانون الغاز المثالي و حتى نستعمل قانون الغاز المثالي يجب أن يكون لدينا قيمة لثابت الغاز R

من المعادلة $PV=nRT$ و لمول واحد من الغاز عند STP يكون $R=\frac{PV}{nT}$

حيث $P=101325Pa=101325Nm^{-2}$ و $V=22,4l=0,0224m^3$ و $T=273K$

$$R=\frac{101325Nm^{-2}\times0,0224m^3}{1mol\times273K}=8,314N.m.mol^{-1}.K^{-1}$$

و حيث أن $1J=1Nm\Rightarrow R=8,314J.mol^{-1}.K^{-1}$

و بما أن $1cal=4,18J\Rightarrow R=2cal/mol.K$

و عندما يعبر عن P بـــ atm و الحجم باللتر يكون $R=0,082l.atm/mol.K$

مثال

1.33 غ من غاز تشغل 560 سم3 عند 1 جو و 298 كلفن . ما هو عدد المولات الموجودة؟ و ما هي كتلته المولارية؟

$$n=\frac{PV}{RT}=\frac{1\times0.560}{0.082\times298}=0.0229mol$$

$$M=\frac{m}{n}=\frac{1.33}{0.0229}=58.1g/mol$$

حساب الكثافة :

$$d=m/V \quad (2\text{-}8)$$

علاقة كثافة الغاز بكتلته المولية

$$d = 29 \cdot M \qquad (2\text{-}9)$$

حيث M هي الكتلة المولية للغاز

مثال: حدد كثافة غاز H_2S عند 27°م و 2 جو.

$PV=nRT \quad n=m/M \quad PV=nRT/M$
$d=m/V=PM/RT= 2.(34)/0.082(300)=2.76g/l$

قانون دالتون للضغوط الجزئية :

إن جزيئات غاز مثالي لا تبالي بوجود بعضها بعض إلا عندما تتصادم و ذلك لعدم وجود تجاذب بينها و في مزيج من الغازات يتصرف كل منها باستقلالية و يمارس ضغطا مماثلا لذلك الذي يمكن أن يمارسه لو كان وحده و التأثير التراكمي للضغوط الجزئية المنفردة هو الضغط الكلي.

و يعرف الضغط الجزئي Pi المنسب للمكون I الموجود' الموجود في خليط من الغازات المثالية هو الضغط الناتج من هذا المكون فيما لو احتل وحده و في نفس درجة الحرارة كل الحجم المحتل من طرف الخليط.

- حسب قانون الغازات المثالية $PV=nRT$ .....(أ)
- حسب قانون دالتون للغاز I $P_i V=n_i RT$ .....(ب)

معناه

$$P_1 V=n_1 RT$$
$$P_2 V=n_2 RT$$
$$P_3 V=n_3 RT$$

$$(P_1+P_2+P_3)V=(n_1+n_2+n_3)RT$$
$$(P_1+P_2+P_3)V=\sum n_i RT=nRT$$

بالمقارنة نجد $P_1+P_2+P_3=P \Rightarrow \sum P_i=P$

ومنه نستنتج أن الضغط الكلي المطبق من طرف خليط غازات مثالية يساوي إلى مجموع الضغوط الجزئية لمكونات هذا الخليط وهو قانون دالتون الذي وضعه عام 1801

علاقة الضغط الجزئي بدلالة الكسر المولي:

بقسمة (أ) على(ب) $\frac{P_i V}{PV}=\frac{n_i RT}{nRT}\Rightarrow\frac{P_i}{P}=\frac{n_i}{n}=xi\Rightarrow P_i=x_i P$ ...(2-10)

حيث أن Xi هو الكسر المولي للغاز و أن الكسر المولي هو مقدار ليس له وحدة يعبر عن نسبة عدد مولات الغاز إلى عدد المولات الكلية لمكونات الخليط الموجودة. ويكون الكسر المولي دائما أقل من الواحد ويكون مجموع الكسور المولية دائما يساوي الواحد

$Xi = n_i/n_T \quad , \quad \sum Xi=1$

$$P_i=\frac{n_i RT}{V} \qquad P=\sum_i P_i=\sum_i \frac{n_i RT}{V}=\frac{RT}{V}\sum_i n_i \qquad \frac{n_i}{\sum_i n_i}=\frac{P_i}{P}=x_i$$

مثال1 :

في خليط من الغازات كان الضغط الجزئي للهيدروجين 200 مم زئبق ولثاني أكسيد الكربون 150 مم زئبق و للميثان 320 مم زئبق .ما هو الضغط الكلي ؟ و ما هي الكسور المولية للمكونات الثلاثة؟

$P_{total} = 200+150+320=670mmHg$

$X_{H2}=\frac{200}{670}=0.298$, $X_{CO2}=\frac{150}{670}=0.224$, $X_{CH4}=\frac{320}{670}=0.478$

مثال 2 :

أثبت أن النسبة الحجمية لغازين تكون قبل مزجهما و عند درجة الحرارة و الضغط نفسيهما مساوية للنسبة الضغطية بعد مزج الغازين.

الحل :

قبل المزج ، تكون T و P متماثلتين للغازين :

$$\frac{V_1}{V_2}=\frac{n_{11}RT/P}{n_2RT/P}=\frac{n_1}{n_2}$$

بعد المزج تكون، T و V متماثلتين :

$$\frac{P_1}{P_2}=\frac{n_{11}RT/V}{n_2RT/V}=\frac{n_1}{n_2}$$

و انطلاقا من هذا الإثبات ، تبين أن التعبير " النسبة المئوية الحجمية" و " النسبة المئوية الضغطية " متناظران و أن " النسبة المئوية للضغط الجزئي" يمكن أن تستخدم كمرادف لهما.

مسائل :

ملاحظة : يرمز اختصارا للشروط النظامية للضغط ودرجة الحرارة القياسيتين

بـــ (STP) وهما $P= 1\ atm$, $t = 0°c$

2-1- علما أن مول واحد من غاز مثالي يشغل حجما قدره 22.4 لتر عند STP

أ – أحسب قيمة الثابت R للغازات المثالية :

1 – بـــ l.atm/k.mol

2 – في جملة الوحدات الدولية (SI)

3 – بـــ cal/k.mol

ب– أستنتج معامل التحويل لـــ l.atm بالجول ثم بالحريرة

يعطى $1atm = 1.01.105Pa$

2-2- (أ) عينة غاز تشغل 250 ملل عند درجة 27 ° م فما هو الحجم الذي ستشغله عند درجة 35°م إذا لم يكن هناك تغيير في الضغط.

(ب) ما هو ضغط الغاز الذي كان أصلا 115Kpa إذا ما خفضت درجة الحرارة من 35°c إلى 25°c مع إبقاء الحجم ثابتا(ج) ما هو الحجم المتوقع لغاز عند STP إذا وجد أنه يشغل حجما يساوي 255 ملل عند 25°c و ضغط 85KPa .

(د) ما هو الحجم الذي يشغله 25 غ من O2 عند 20°c وضغط يعادل 89 KPa

2-3- ملأ طالب في المختبر وعاء سعته 250 ملل بغاز غير معروف الى أن تم الحصول على ضغط مقداره 1atm ووجد بعدئذ أن عينة الغاز تزن 0.164g أحسب الكتلة المولية للغاز إذا كانت درجة الحرارة في المختبر تساوي 25°م.

2-4- سجل مقياس درجة الحرارة عند قمة جبل 0°C وسجل البارومتر 710 مم زئبق ، تكون درجة الحرارة في اسفل الجبل 30°C والضغط 760 مم زئبق. قارن كثافة الهواء عند القمة مع كثافته في اسفل الجبل . ملاحظة تتناسب الكثافة تناسبا عكسيا مع الحجم.

2-5- الى أي درجة حرارة ينبغي أن تسخن عينة من غاز النيون كي يتضاعف ضغطه إذا انخفض الحجم الأصلي للغاز عند 75°C بنسبة 15%

2-6- على افتراض الضغط نفسه في كل حالة، احسب كتلة الهيدروجين اللازمة لنفخ بالون الى حجم معين V عند 100°C إذا لزم 3.5 غ من الهليوم لنفخ بالون الى نصف حجمه 0.5V عند 25°C .

2-7- إناء ذو جدران غير قابلة للتشوه مقسم الى حجرتين 4 لتر و 2 لتر يتواجد الهيدروجين في الحجرة الأولى تحت ضغط 10atm و في الثانية النتروجين تحت ضغط قدره 7atm ، درجة الحرارة تبقى ثابتة خلال التجربة ننزع الحاجز بين الحجرتين:

أ – ما هو الضغط في الإناء. ب – ما هي الضغوط الجزئية للغازات في الخليط وكذا كسورهما المولية

2-8- لبالون حجم مقداره 2 dm3 في الداخل عند درجة حرارة تساوي 25 °c فإذا أخذ الى الخارج في أحد أيام الشتاء الباردة جدا عندما كانت درجة الحرارة تساوي 29°c - ، ماذا سيكون حجمه ؟ أفترض أن ضغط الهواء داخل البالون ثابت.

2-9- وعاء حجمه 3 لتر يحتوي على 2.73 مول من غاز O_2 و 1.23 مول من الكربون الصلب عند درجة حرارة 25 °م

أ- ما هو الضغط الكلي في الوعاء قبل التفاعل

ب- يتفاعل الكربون مع الأكسجين لإعطاء غاز CO_2 حيث يتم التفاعل تحت درجة حرارة ثابتة.

1 – كم يصبح الضغط الكلي في الوعاء.

2 – ما هي الضغوط الجزئية للغازات في الخليط.