

حالات المادة

توجد المادة على شكل ثلاث حالات ، هي الحالة الغازية، والحالة السائلة، والحالة الصلبة. وتتوقف الحالة التي توجد عليها المادة على عاملين رئيسيين هما الضغط ودرجة الحرارة، ومثال ذلك أن الماء يكون على هيئة جليد في درجات الحرارة المنخفضة، ويوجد على هيئة سائل في درجات الحرارة المتوسطة، ويكون على هيئة غاز (بخار) في درجات الحرارة العالية.

الحالة الغازية:

تتميز الحالة الغازية للمادة بأن جزيئات الغازات تكون بعيدة بعضها عن بعض مما يقلل من قوى التجاذب بينها، وهي شديدة الحساسية لكل تغير في الضغط أو في درجات الحرارة، وتتحرك جزيئاتها في حركة عشوائية وبسرعات عالية جداً بحيث تشغل أي حيز توضع فيه مهما كانت قلة عدد جزيئات الغاز، ويعتبر حجم الغاز هو حجم الإناء الموجود فيه. والماء من أشهر المواد على وجه الأرض وأعظمها نفعاً وفائدة وبدونها لا تكون هناك حياة، ويعرف في الحالة الصلبة بالتلج (ice) وفي الحالة السائلة بالماء (water) وفي الحالة الغازية بالبخار (steam) أو بخار الماء عند $T = 0.01 \text{ } ^\circ\text{C}$ ($273.01 \text{ } ^\circ\text{K}$) . $P = 0.006 \text{ atm}$ (4.579 mmHg) وتسمى هذه النقطة بالنقطة الثلاثية (triple Point) وهي درجة الحرارة والضغط التي يوجد عندهما الماء بحالاته الثلاث بخار (L) ، صلب (g) ، سائل (S) ، في حين أن درجة الحرارة التي يوجد عندها الماء بحالتيه الصلبة والسائلة هي عند (1 atm) ، $(0 \text{ } ^\circ\text{C})$ وهي درجة انصهار أو تجمد الماء.

وتتنقسم العناصر التي تتواجد كغازات تحت ظروف الضغط العادي وعددها 11 عنصراً الى نوعين: غازات ثنائية الذرة وهي خمسة عناصر: الهيدروجين H_2 ، الأزوت N_2 الأكسجين O_2 ، الفلور F_2 ، الكلور Cl_2 . وغازات أحادية الذرة وهي الغازات الخاملة. التي تشمل الهيليوم He ، النيون Ne ، الأرجون Ar ، الكريبتون Kr ، الزينون Xe ، الرادون Ra .

وتتنقسم الغازات الى نوعين، النوع الأول يسمى بالغازات المثالية (Ideal Gases) وهي الغازات التي تتبع مجموعة قوانين الغازات في ظروف واسعة المدى. ويعرف النوع الثاني من الغازات باسم الغازات الحقيقية (Real gases)، وهي الغازات التي تتبع قوانين الغازات في ظروف محددة من الضغط ودرجة الحرارة، وغالباً ما يكون ذلك عند الضغوط المنخفضة وعند درجات الحرارة العالية، وهي تنحرف عن هذه القوانين تحت الضغوط العالية وعند درجات الحرارة المنخفضة. وتتشابه جميع الغازات في سلوكها، وفي عدم وجود شكل ثابت أو حجم معين لها، وهي تتصف بصغر كثافتها وقلة لزوجتها مما يؤدي الى سهولة انتشارها وقدرتها

على ملء الفراغ أو الإناء الحاوي لها. وقوة التجاذب بين جزيئات الغازات تكاد لا تذكر، وتعتبر مهملة تقريباً، ويمكن لجميع الغازات أن يمتزج بعضها ببعض امتزاجاً تاماً ولا يكون بينها حدود فاصلة وهي لذلك تكوّن معاً مزائج متجانسة.

بعض المواد مثل الزجاج لها مظهر المواد الصلبة وكثيراً من خواصها، إلا أنها عند درجات حرارة معينة تختلف في خواصها عن المواد الصلبة ولذلك تعتبر هذه المواد من السوائل فوق المبردة. ويمكن بالتسخين أن تزداد الطاقة الحركية للجزيئات المكونة للمواد الصلبة، وتتغلب الطاقة الحركية هذه على قوى التجاذب بين الجزيئات وبالتالي تتحول المواد بالتسخين من الصلابة إلى السيولة ثم إلى الحالة الغازية.

قوانين الغازات:

تتميز الغازات بتأثر حجمها بالتغيرات التي تحدث بدرجة الحرارة أو بالضغط الواقعة عليها، وتحكم هذه التغيرات قوانين خاصة تعرف باسم قوانين الغازات، وتنطبق هذه القوانين تماماً على ما يعرف بالغاز المثالي ولكنها تنطبق في حدود معينة على الغازات الحقيقية.

وبالنسبة للمتغيرات الثلاثة، وهي الضغط، ودرجة الحرارة، والحجم، فإنه يلزم إبقاء واحد منها ثابتاً حتى يمكن استنتاج تأثير المتغير الثاني على المتغير الثالث، وفيما يلي وصف للقوانين التي تبين سلوك الغاز اتجاه المتغيرات.

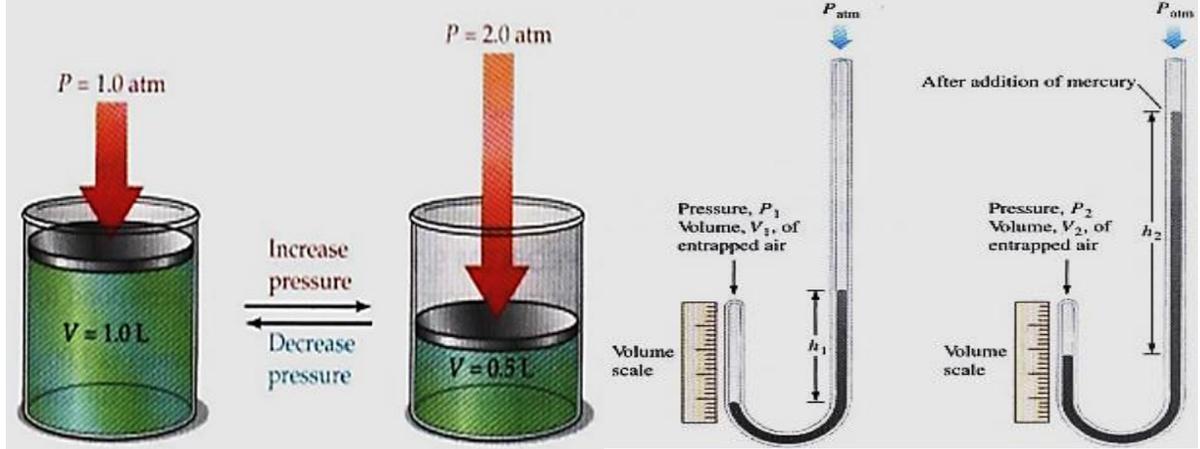
ملاحظات:

- جزيئات الغاز توجد على مسافات بعيدة نسبياً عن بعضها البعض.
- تكون قوى التجاذب بين جزيئات الغاز ضعيفة جداً حيث أن كل جزيء يتحرك بصورة مستقلة تقريباً عن الجزيئات الأخرى.
- الغازات قابلة للانضغاط بسهولة بسبب المسافات الكبيرة بين جزيئاتها مقارنة بحجوم جزيئاتها.
- تتمدد الغازات لئلا الفراغ الموجودة فيه.
- يمكن تغيير حجم الغاز بتغيير درجة الحرارة أو الضغط أو الاثنين معاً.

- الغازات التي لا تتفاعل كيميائياً قابلة للانتشار والامتزاج مع بعضها البعض امتزاجاً تاماً. وتزداد سرعة الانتشار بزيادة درجة الحرارة وانخفاض الضغط.
- تمارس الغازات ضغطاً على جدران المكان الموجودة فيه.
- كثافة الغازات منخفضة جداً مقارنة مع نفس العناصر في الحالات السائلة أو الصلبة.
- لا يوجد حد أعلى لمدى درجات الحرارة التي يمكن للمادة أن توجد خلاله في الحالة الغازية.
- يوصف سلوك الغازات وفقاً لأربعة متغيرات هي درجة الحرارة والضغط والحجم وكمية الغاز.

قانون بويل: Boyle's Law

توصل العالم الإنكليزي روبرت بويل عام 1662 الى هذا القانون من بعض التجارب التي كان يجريها على الغازات، وهو يبين العلاقة بين حجم الغاز والضغط الواقع عليه عند ثبات درجة الحرارة. وينص قانون بويل على أنه: " عند ثبات درجة الحرارة، يتناسب حجم كمية معينة من غاز عكساً مع الضغط الواقع عليه " الشكل 1.



الشكل 1

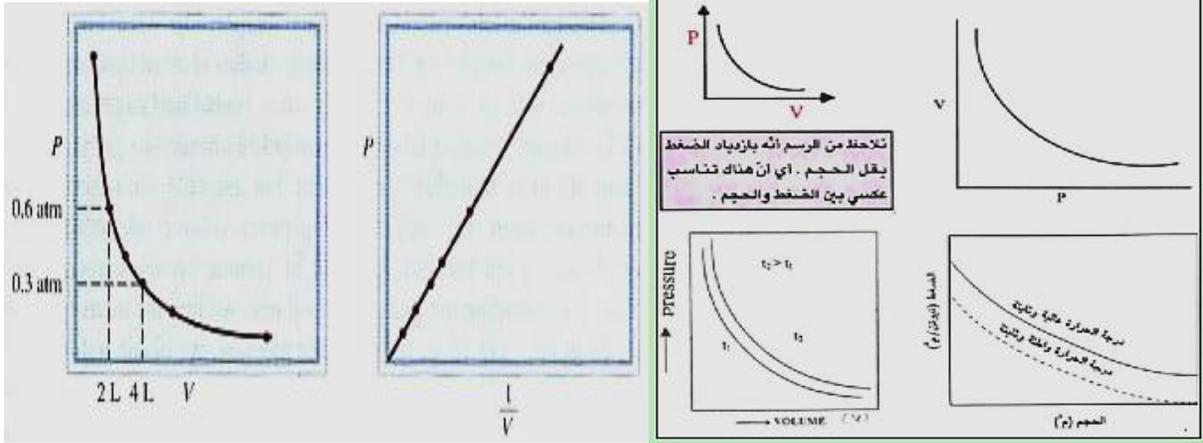
ويمكن التعبير عنه رياضياً كما يلي:

$$V \propto \frac{1}{P} \Rightarrow V = k \times \frac{1}{P} \Rightarrow V \times P = k$$

حسب القانون بثبوت درجة الحرارة

حيث V حجم الغاز، و P ضغط الغاز، و k ثابت تناسب، تعتمد قيمته على كمية الغاز المستخدمة ودرجة الحرارة التي أجريت عندها التجربة.

ويمكن تمثيل قانون بويل بيانياً (الشكل 2)، ويمثل هذا المنحني التغير المثالي لحجم الغاز مع ضغطه عند ثبات درجة الحرارة. ويسمى الغاز الذي يخضع لهذه العلاقة بالغاز المثالي (الكامل).

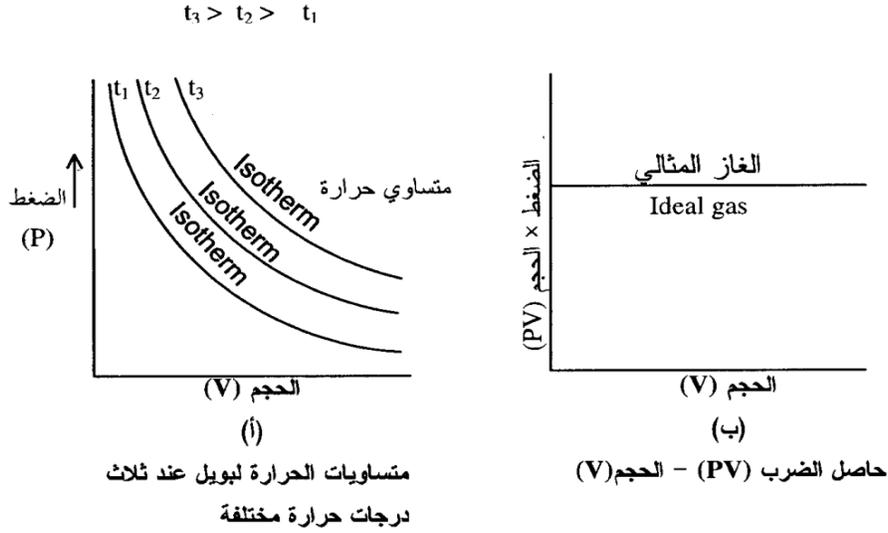


الشكل 2

وعندما يتحول الغاز بعملية ثبات درجة الحرارة (من شروط أولية) حالة محددة بالقيمتين الابتدائيتين (V_1, P_1) الى شروط نهائية حالة أخرى لها قيمتان جديدتان (V_2, P_2) ونظراً لثبات حاصل جداء $(P \times V)$ فإنه يمكن كتابة قانون بويل على الشكل التالي:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \dots = k \quad \Rightarrow \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$$

وبما أن حاصل ضرب الضغط في الحجم يساوي كمية ثابتة عند درجة حرارة ثابتة، لذا فإنه عند رسم العلاقة بين PV على محور العينات و V على محور السينات فإنه يجب أن يكون الخط مستقيماً أفقياً، شكل (3) ب) وهذا الرسم البياني يمثل بوضوح سلوك الغاز الذي يتبع قانون بويل، والغاز الذي يخضع لقانون بويل بشكل كامل تحت جميع الظروف يدعى بالغاز المثالي، علماً بأن فكرة المثالية هذه هي فكرة نظرية بحتة.



الشكل 3

ويسمى المنحني الذي يمثل تغير حجم الغاز مع ضغطه عند ثبوت درجة الحرارة بمنحني متساوي درجة الحرارة لبويل (Isotherm). ومن الواضح أننا نحصل للغاز الواحد على عدة متساويات درجة الحرارة حسب الدرجة التي تجري عندها التجربة وحسب كمية الغاز المستخدمة الشكل (3 أ).

قانون شارل: Charl's Law

تتمدد جميع المواد عندما تتعرض للحرارة، ويختلف مستوى هذا التمدد من مادة الى أخرى، ولكن هذا التمدد يكون واضحاً بصفة خاصة في الغازات. ويمكن عملياً قياس الزيادة في الحجم بزيادة درجة الحرارة، وذلك بوضع كمية ثابتة من غاز في أسطوانة مزودة بمكبس منزلق، وحيث أن الكتلة فوق قمة المكبس ثابتة، فإن العينة من الغاز تبقى عند ضغط ثابت. ويلاحظ أنه كلما سخن الغاز، فإن المكبس يتحرك للخارج، ويزداد الحجم.

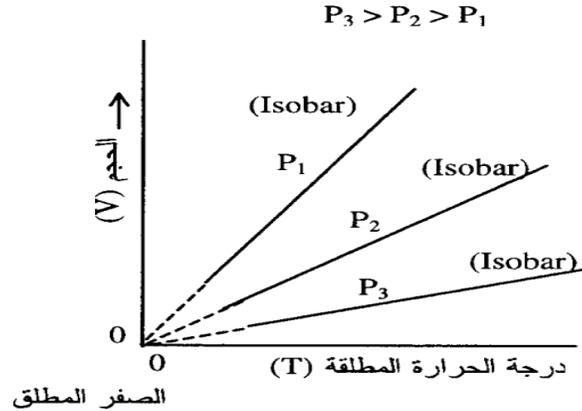
وفي عام 1787 م وضع العالم الفرنسي شارل قانوناً يعبر عن تغير حجم الغاز مع درجة الحرارة عند ثبوت الضغط وكمية الغاز. وهنا قام شارل بتثبيت الضغط وكمية الغاز، وأبقى المتغيران الحجم ودرجة الحرارة، فوجد أنه اذا تم تسخين غاز مع المحافظة على ثبات الضغط، يتمدد الغاز (يزيد حجمه) وأن معدل التمدد مع كل زيادة لدرجة الحرارة يبقى ثابتاً. وكان معدل الزيادة نفسه لجميع الغازات التي درسها. ونص هذا القانون: " عند ثبوت الضغط وكمية الغاز يتناسب حجم كتلة معينة من غاز تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة ". ويعبر عن هذا القانون كما يلي:

$$V \propto T \Rightarrow V = k T \Rightarrow \frac{V}{T} = k$$

إن علاقة حجم الغاز (V) بدرجة الحرارة (T) التي تمت دراستها من قبل العالم الفرنسي تشارل، وطورها (gay-Lussac) في عام 1802م، تبين العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة للغازات. وتنص هذه العلاقة على أنه: " عند ضغط ثابت، يزداد (أو ينخفض) حجم كمية معينة من أي غاز بمقدار ثابت قدره $\frac{1}{273.15}$ من حجمها الأصلي عند درجة الصفر المئوي كلما ازدادت (أو انخفضت) درجة حرارة الغاز بمقدار درجة مئوية واحدة." وإذا تغيرت درجة الحرارة من T_1 الى T_2 فان الحجم سيتغير من V_1 الى V_2 وعند ثبوت الضغط ستصبح العلاقة:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = k$$

وبرسم العلاقة بين حجم الغاز V ودرجة حرارته المطلقة T نحصل على خط مستقيم يمر بنقطة المبدأ كما هو موضح بالشكل 4 :



الشكل 4

وبما أن جميع النقاط المرسومة على هذا الخط قد تم الحصول عليها عند ضغط ثابت فإنه يطلق على مثل هذا الخط اسم متساوي الضغط لشارل (Isobar). ونلاحظ أن جميع الخطوط تكون منقطة عند درجات الحرارة المنخفضة بالقرب من الصفر المطلق حتى الوصول الى نقطة المبدأ أي عند V و T يساويان الصفر المطلق، وذلك لأنه عند هذه الدرجة المنخفضة من الحرارة تتحول كل الغازات الى الحالة السائلة أو الصلبة وعندئذ تخرج عن كونها غازات ولا ينطبق عليها قوانين الغازات.

قانون الحجم الثابت: أمونتوس Amontons's Law

إذا سخن حجم معين من الغاز في إناء محكم الإغلاق، فإن حجم هذا الغاز لن يتغير، ولكن جزيئات هذا الغاز سوف تزداد حركتها بارتفاع درجة الحرارة، وتزداد شدة صدماتها على جدار الإناء، وبالتالي فإن ضغط الغاز سوف يزداد بارتفاع درجة الحرارة ما دام حجم هذا الغاز بقي ثابتاً.

وقد وجد أمونتوس أنه "عند حجم ثابت فإن ضغط كمية معينة من غاز يتناسب طردياً مع درجة حرارته المطلقة" ويزداد (أو ينخفض) ضغط كمية معينة من أي غاز بمقدار ثابت قدره $\frac{1}{273.15}$ من ضغطه الأصلي كلما ازدادت (أو انخفضت) درجة حرارة الغاز بمقدار درجة مئوية واحدة. ويكتب رياضياً بالشكل:

$$P \propto T \Rightarrow P = k T$$

حيث k ثابت تناسب وتعتمد قيمته على كمية الغاز وعلى قيمة الحجم المثبت. ومنه:

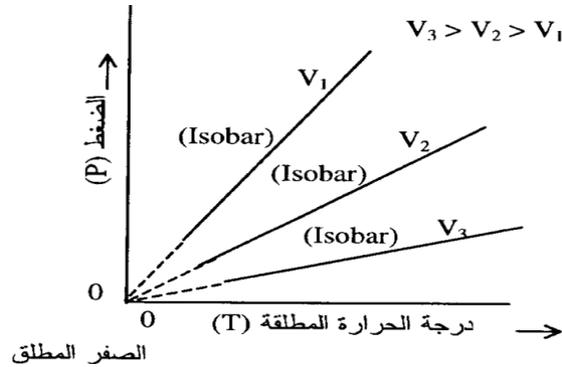
$$\frac{P}{T} = k$$

وإذا تغيرت درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 والضغط من P_1 إلى P_2 عند ثبوت الحجم فإن المعادلة تصبح:

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

وبرسم العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة المطلقة عند ثبوت الحجم نحصل على خط مستقيم كما في

الشكل 5 وكل خط في المنحني يسمى منحني متساوي الحجم Isochore.



الشكل 5

قانون أفوكادرو: Avogadro's Law

قام أفوكادرو بتثبيت درجة الحرارة والضغط وأبقى على المتغيران الوحيدان الحجم وعدد الجزيئات فوجد أنه " عند نفس الشروط من الضغط ودرجة الحرارة تحتوي الحجم المتساوية (V) من الغازات المختلفة على نفس العدد من الجزيئات (N) أو الذرات في حالة الغازات وحيدة الذرة ".

وتقع أهمية هذا القانون في أنه يساعد على تتبع التغيرات في عدد الجزيئات التي تحدث أثناء تفاعل كيميائي، وذلك بقياس التغيرات في الحجم الكلي (أو الضغط). ولا تكون هذه العلاقة صحيحة إلا إذا قيست كمية الغاز بعدد المولات (n). ويمكن أن يصاغ قانون أفوكادرو بالشكل التالي: " إن حجم الغاز عند درجة حرارة وضغط ثابتين يتناسب طردياً مع عدد المولات للغازات ". أي:

$$V \propto n \Rightarrow V = k n \Rightarrow \frac{V}{n} = k$$

وهذا يعني أن مضاعفة عدد المولات يضاعف حجم الغاز عند نفس الظروف من الحرارة والضغط. وقد وجد أفوكادرو أن المول الواحد لأي غاز أو بخار يحتوي على عدد ثابت من الجزيئات وهو: 6.023×10^{23} جزيء حقيقي، ويعرف هذا العدد بعدد أفوكادرو.

قانون الغازات العام:

وجدنا من قانون بويل أنه عند ثبات درجة الحرارة وعدد المولات أن:

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

ومن قانون شارل عند ثبات الضغط وعدد المولات أن:

$$V \propto T$$

وكذلك وجدنا من قانون أفوكادرو عند ثبات الضغط ودرجة الحرارة أن:

$$V \propto n$$

وبتطبيق قانون النسبة والتناسب في الرياضيات نجد أن v يتناسب طردياً مع جداء المتغيرات جميعها:

$$V \propto n \cdot T \cdot \frac{1}{P} \Rightarrow V = k \cdot n \cdot T \cdot \frac{1}{P} \Rightarrow P \cdot V = n \cdot k \cdot T$$

حيث k ثابت تناسب ونرمز له بالرمز R ويسمى بثابت الغازات العام وبالتالي نحصل على قانون الغازات العام التالي:

$$P.V = n.R.T$$

يتضح من هذه العلاقة أنها تحتوي أربعة متغيرات وهي: الضغط والحجم ودرجة الحرارة عدد الجزيئات. والغازات التي تخضع لهذه العلاقة تعرف باسم الغازات المثالية، أما الغازات التي تنحرف عنها فتعرف باسم الغازات الحقيقية. وإذا طبقنا هذه العلاقة على نفس العينة من الغاز أي نفس عدد المولات تحت ظرفين مختلفين من الضغط والحجم ودرجة الحرارة، فإنه يمكن الحصول على العلاقة التالية:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

بحيث إذا عرفنا قيم خمسة متغيرات منها، فإنه يمكن حساب المتغير السادس بسهولة.

تعيين قيمة ثابت الغازات العام R:

يعرف R باسم ثابت الغازات العام، لأن قيمته تكون ثابتة بالنسبة لجميع الغازات. ولاستخدام هذه المعادلة في حل المسائل الخاصة بالغازات المثالية، لابد من تحديد قيمة هذا الثابت. ولا بد من معرفة أن للثابت R وحدات مختلفة تحسب كما يلي:

$$P V = n R T \quad \Rightarrow \quad R = \frac{P V}{n T}$$

ولابد من الإشارة إلى أن الوحدات التي تستخدم للجداء $P V$ في الكيمياء الفيزيائية دائماً هي وحدات الطاقة، وتكون درجة الحرارة المستخدمة هي الدرجة المطلقة، أما وحدات الطاقة فيمكن أن تكون بشكل عام إما اللتر جو، أو الأرغمة، أو الجول، أو الكالوري.

قيمة R بوحدة اللتر جو:

بفرض أنه لدينا جملة غازية تتكون من 1 mol من غاز مثالي موجود في الشروط النظامية، حيث يكون حجمه 22.4 L والضغط 1 atm ودرجة الحرارة $273.15 K^{\circ}$ ، وبالتعويض في العلاقة السابقة نجد:

$$R = \frac{1 \times 22.4}{1 \times 273.15} = 0.082 \quad \frac{L \times atm}{mol \times K^{\circ}}$$

قيمة R بوحدة النيوتن:

في هذه الحالة سنستخدم وحدة الضغط باسكال (N/m^2) ووحدة الحجم (m^3) أي تصبح وحدة R هي:

$$R = \frac{101325 \times 0.0224}{1 \times 273.15} = 8.314 \frac{N \times m}{mol \times K^{\circ}}$$

قيمة R بوحدة الجول:

الجول هو قوة قدرها نيوتن واحد مضروبة في مسافة قدرها 1 m أي: $1 J = N \cdot m$

ومنه بالتعويض في العلاقة السابقة نحصل على:

$$R = 8.314 \frac{N \times m}{mol \times K^{\circ}} \Rightarrow R = 8.314 \frac{J}{mol \times K^{\circ}}$$

وبالتالي عند التطبيق في معادلة الغاز المثالي بوحدة الجول فيجب أن نستخدم للضغط وحدة باسكال (Pa) وللحجم وحدة متر مكعب m^3 .

قيمة R بوحدة الكالوري:

غالباً ما تستعمل في مسائل الكيمياء الحرارية والترموديناميك وحدة للطاقة تسمى بالسعر الحراري

(Calorie)، حيث أن العلاقة بين الكالوري والجول: $1 Cal = 4.184 J$

وبالتالي لإيجاد قيمة R بوحدة الكالوري نعوض:

$$R = \frac{8.314 \frac{J}{mol K^{\circ}}}{4.18 \frac{J}{Cal}} = 1.987 \frac{Cal}{mol K^{\circ}}$$

قيمة R بوحدة الأрге:

الأرغ هي وحدة كمية صغيرة من الطاقة والعلاقة بين الأрге والجول هي: كل واحد جول يعادل

$$1 \text{ Joule} = 10^7 \text{ erg} \quad : 10^7 \text{ أرغ}$$

$$R = 8.314 \times 10^7 \text{ erg/mol.K}^{\circ} \quad \text{ومنه:}$$

نجد مما سبق أن للثابت R قيم متعددة حسب طبيعة الوحدات المستعملة في التعبير عنها بما يناسب التطبيقات المختلفة. ففي مسائل تمدد الغازات حيث يعبر عن الضغط بالجو والحجم بالليتر يجب استخدام قيمة

R بوحدة الجو لـيتر، أما في عمليات حساب العمل الميكانيكي أو الطاقة اللازمة لتحريك مكبس تؤخذ قيمة R الأرغه وفي مسائل الكيمياء الحرارية والترموديناميك يعبر عن R بالكالوري.