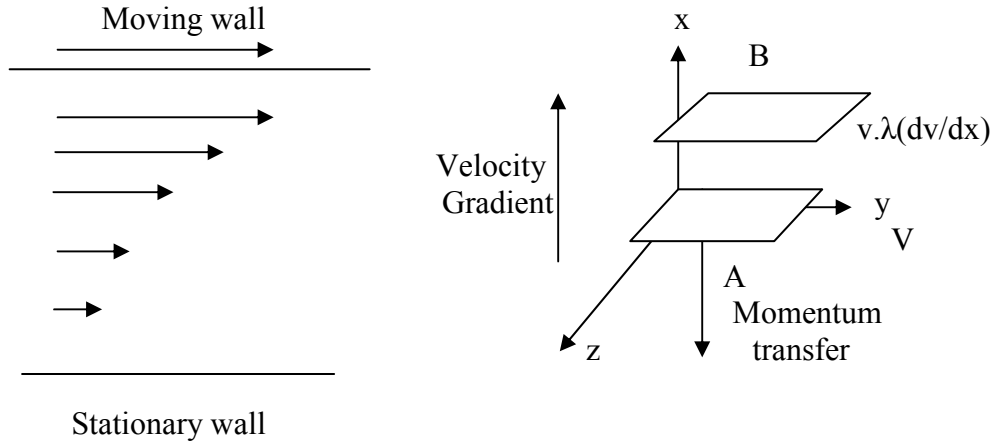


## 2.3.2) لزوجة الغازات (The Viscosity of Gases)

إن التفسير الجزيئي للزوجة هو انه نتيجة لانتقال زخم بين المستويات أو الطبقات الغازية انظر الشكل (6.2) أدناه



الشكل (6.2) نموذج للنظرية الحركية للزوجة الغاز

فعندما تفتقر الجزيئات نحو الأعلى (من الطبقة A الذي يفترض أنها بطيئة الحركة إلى طبقة B السريعة) فإنها تعمل على تقليل سرعة الجزيئات في الطبقة B وسينتج عن ذلك انخفاض في الزخم ومن ناحية أخرى فان الجزيئات المتجهة نحو الأسفل (من الطبقة B إلى A) ستساهم في زيادة سرعة جزيئات طبقة A وبالتالي إلى زيادة زخمها. إن نقل الزخم يحدث فقط بعد أن تقطع الجزيئات معدل مسافة  $\frac{2}{3}\lambda$  وبذا يكون الاختلاف في السرعة بين طرفي المسافة المذكورة مساويا إلى  $\frac{2}{3}\lambda \cdot dv/dx$  حيث  $dv/dx$  تشير إلى التغير في السرعة (ويدعى أيضا بانحدار السرعة velocity gradient) فلو أخذنا جزيئة ذي كتلة m تتحرك من الطبقة B إلى الأخرى A فان مقدار من الزخم الزائد  $\Delta S$  سينتقل إلى الطبقة A وهو:

$$\Delta S = m ( v + \frac{2}{3}\lambda \cdot dv/dx ) - m v \quad (28.2)$$

وبعد التبسيط تصبح هذه المعادلة كالاتي :

$$\Delta S = m ( \frac{2}{3}\lambda ). dv/dx \quad (29.2)$$

وبما إن عدد الجزيئات التي تقطع مسافة  $\frac{2}{3}\lambda$  بوحدة الزمن هو  $\frac{1}{2} N^* \bar{C}$  (إن العامل  $\frac{1}{2}$  يشير إلى إن في كل طبقة نصف الجزيئات تتجه نحو الأعلى (أو الأسفل) أما النصف الأخر فيأخذ الاتجاه المعاكس ) عندئذ يمكن كتابة الزخم الكلي المنتقل بالثانية بوحدة المساحة (وهو يدعى بالفيض الزخمي  $J_s$ ) هو

$$J_s = ( \frac{1}{2} N^* \bar{C} ) m ( \frac{2}{3}\lambda ). dv/dx = \frac{1}{3} \cdot N^* \lambda m \bar{c} \cdot dv/dx \quad (30.2)$$

هذا الفيض الزخمي ( $J_s$ ) = القوة الاحتكاكية  $f$  ( القوة المعيقة ) بوحدة المساحة اللازمة للمحافظة على وجود تغير في السرعة بين الطبقات الغازية ) المعبر عنها بالمعادلة التالية

$$f \propto dv/dx \quad (31.2)$$

$$f = \eta dv/dx \quad (32.2)$$

حيث تمثل  $\eta$  ( تلفظ ايتا , eta ) معامل اللزوجة أو ببساطة يدعى اللزوجة و يربط معادلتى (30.2) و (32.2) على اعتبار إن  $J_s = f$  نحصل على

$$\eta = \frac{1}{3} \cdot N^* \lambda m \bar{C} \quad (33.2)$$

ولكن الكثافة  $\rho = N^* m$  عندئذ

$$\eta = \frac{1}{3} \cdot \rho \lambda \bar{C} \quad (34.2)$$

توحي المعادلة ( 34.2 ) بأن قياس اللزوجة يجعل من الممكن حساب قيمة متوسط المسار الحر من معرفة الكثافة والسرعة للغاز .  
وإذا عوضنا عن  $\lambda$  في معادلة (33.2) ينتج لنا :

$$\eta = \frac{1}{3} \cdot N^* m \left( \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 N^*} \right) \bar{C} = \frac{m \bar{C}}{3 \sqrt{2} \pi \sigma^2} \quad (35.2)$$

يتضح لنا من المعادلة (35.2) أن لزوجة الغاز لا تعتمد على كثافته وان السبب الفيزيائي لهذا هو انه في حالة الكثافة الواطئة يحدث الانتقال في الزخم على مسافة كبيرة أي إن عدد قليل من الجزيئات سيقفز من طبقة إلى أخرى مع نقل زخم أعظم وذلك بسبب كبر معدل المسار الحر ونتيجة لذلك فان عدد الجزيئات ومعدل المسار الحر يعادل بعضها البعض وبالتالي تبقى الكثافة مستقلة عن اللزوجة . أو أن الأخيرة لا تعتمد على الكثافة (ولا ينطبق ما ذكر أعلاه على الغازات الحقيقية . حيث وجدت اللزوجة في تزايد مع الكثافة ) .

وعند ملاحظة المعادلة (35.2) يتبين لنا أن اللزوجة تعتمد على درجة الحرارة  $T$  من خلال متوسط السرعة  $C$  الذي يتناسب مع الجذر التربيعي لدرجة الحرارة  $(T^{1/2})$  وعليه نتوقع  $\eta$  أن تتغير مع  $T^{1/2}$  أيضا . يمكن تفسير هذه الظاهرة على أساس انه عند الدرجات الحرارية العالية فان الزخم سينتقل بصورة سريعة خلال مساحة معينة . وعندئذ فالقوة يجب أن تزداد من اجل الحفاظ على حركة طبقات الغاز (زيادة القوة تعني زيادة اللزوجة) . إن سلوك اللزوجة في حالة النظام الغازي هذه تظهر بصورة مغايرة لما نعرفه عن سلوك السائل . حيث يكون الجريان أكثر سهولة ( أقل لزوجة ) عند ازدياد درجة الحرارة . والسبب يعود إلى إن لزوجة السائل مسيطر عليها من قبل القوى بين الجزيئات وحتى تزداد عملية الجريان تحتاج الجزيئات إلى طاقة من اجل الهروب من جاراتها وهذه الطاقة موجودة بدرجة أكبر في حالة الدرجات الحرارية العالية مما هو عليه في حالة الدرجات الحرارية الواطئة .

وقد وضحت التجارب أيضا بان اللزوجة لا تعتمد على الضغط عند دراسة اللزوجة على مدى واسع من الضغوط حيث ظهرت اللزوجة ثابتة عندما درس غاز الاركون على مدى من الضغوط بين 0.01atm و 50 atm . يمكن تلخيص الاستنتاجات التي مر ذكرها أعلاه والتي هي :

- تزداد لزوجة الغاز بازدياد درجة الحرارة .
  - لا تعتمد لزوجة الغاز على الضغط ( على مدى واسع من الضغوط ) .
- ومن الطرق المهمة لإيجاد اللزوجة هي تلك المعتمدة على صيغة بويزل formula Poiseuille's في جريان المائع خلال أنبوبة ذات نصف قطر  $(r)$  كما يلي :

$$dv / dt = ( P_1^2 - P_2^2 ) \pi r^4 / 16 L \eta P_0 \quad (36.2)$$

حيث  $v$  يمثل الحجم الجاري و  $dv / dt$  هي سرعة جريان الغاز أما  $P_1$  ,  $P_2$  فيمثلا الضغطين عند نهايتي أنبوبة طولها  $L$  في حين  $P_0$  تشير إلى الضغط الذي عنده يقاس الحجم .

**مثال (12.2):** إذا كان قطر التصادم لغاز HI عند درجة حرارة 289K وضغط 1atm يساوي  $5.55 \times 10^{-10}$  m احسب معامل اللزوجة لهذا الغاز ؟  
الحل: نجد كتلة الجزيء أولاً كما يلي :

$$m = \frac{M \text{ (وزن جزيئي)}}{N \text{ (عدد أفوكادرو)}} = \frac{0.128 \text{ Kg mol}^{-1}}{6.023 \times 10^{23} \text{ molecules mol}^{-1}} = 2.125 \times 10^{-25} \text{ kg}$$

ثم نجد  $\bar{c}$  كما يلي

$$\bar{c} = [8RT / \pi M]^{1/2} = \left[ \frac{8 (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (289\text{K})}{3.14 (0.128 \text{ kg mol}^{-1})} \right]^{1/2} = 222 \text{ m s}^{-1}$$

ملاحظة: عندما تكون وحدات السرعة  $\text{ms}^{-1}$  يجب أن تكون وحدات وزن الجزيئي بـ  $\text{kg mol}^{-1}$   
 $1\text{J} = 1\text{Kg m}^2 \text{s}^{-2}$  لأنه  $(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) R$ ,  
ولإيجاد معامل اللزوجة  $\eta$  نستخدم المعادلة (35.2) :

$$\eta = \frac{m \bar{c}}{3 \sqrt{2} \pi \sigma^2} = \frac{(2.125 \times 10^{-25} \text{ kg}) (222 \text{ m s}^{-1})}{3 \sqrt{2} (3.14) (5.55 \times 10^{-10} \text{ m})^2} = 1.72 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

**مثال (13.2) :**

إذا كانت لزوجة غاز الأوكسجين عند درجة حرارة 298K وضغط 1atm تساوي  $1.92 \times 10^{-4}$  Poise احسب سرعة جريان هذا الغاز خلال أنبوبة قطرها الداخلي يساوي  $0.368 \text{ cm}$  وطولها  $220 \text{ cm}$  وان الضغط عند كل نهاية من الأنبوبة هو  $1 \text{ atm}$  ,  $2 \text{ atm}$  ؟  
الحل :

$$\eta = 1.92 \times 10^{-4} \text{ Poise ( g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 1.92 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$r = 0.368 / 2 = 0.184 \text{ cm} = 1.84 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$L = 220 \text{ cm} = 2.2 \text{ m}$$

$$P_1 = 2 \text{ atm} , P_2 = 1 \text{ atm} , P_0 = 1 \text{ atm}$$

$$P_1^2 - P_2^2 = 2^2 - 1^2 = 3 \text{ atm}^2 = 3 (1.01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2})^2$$

$$= 3.08 \times 10^{10} \text{ N}^2 \text{ m}^{-4}$$

والآن نستخدم المعادلة (36.2)

$$dv / dt = (P_1^2 - P_2^2) \pi r^4 / 16 L \eta P_0$$

$$= \frac{(3.08 \times 10^{10} \text{ N}^2 \text{ m}^{-4}) (3.14) (1.84 \times 10^{-3} \text{ m})^4}{16 (2.2 \text{ m}) (1.92 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}) (1 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2})}$$

$$= 1.6 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

**مثال (14.2) :**

إذا كانت لزوجة غاز  $\text{CO}_2$  تساوي  $15 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  عند درجة حرارة  $289 \text{ K}$  وضغط  $1 \text{ atm}$  . احسب قطر الكرة الصلدة لغاز  $\text{CO}_2$  ؟

الحل : نجد  $\bar{C}$  كما يلي

$$\bar{C} = [8RT / \pi M]^{1/2} = \left[ \frac{8 (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (289 \text{ K})}{3.14 \times 0.044 \text{ kg mol}^{-1}} \right]^{1/2} = 0.379 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$$

$$m = \frac{M \text{ (وزن جزيئي)}}{N \text{ (عدد أفوكادرو)}} = \frac{0.044 \text{ Kg mol}^{-1}}{6.023 \times 10^{23} \text{ molecules mol}^{-1}} = 7.3 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\eta = 15 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} = \frac{(7.3 \times 10^{-26} \text{ kg molecule}) (0.379 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1})}{3 \sqrt{2} (3.14) \sigma^2}$$

$$\sigma = 24.2 \times 10^{-10} \text{ m}$$

**مثال (15.2) :** لزوجة غاز الهيدروجين عند الصفر المئوي هي  $(8.41 \times 10^{-5} \text{ poise})$  . عين متوسط المسار الحر للجزيئة عند تلك الدرجة الحرارية وضغط  $1 \text{ atm}$  ؟

الحل :

إذا  $\eta$  باليواز والكثافة  $\rho$  في الغرامات / سم<sup>3</sup> ،  $C$  تكون بالسم / ثانية . لتعيين  $\rho$  ، بما أن الظروف قياسية (درجة الحرارة الصفر المئوي والضغط  $1 \text{ جو}$  ) . فأن مول واحد  $(2 \text{ gm})$  من الهيدروجين يشغل حجم  $22400 \text{ cm}^3$  .

$$\rho = 2 / 22400 = 8.9 \times 10^{-5} \text{ gm / cm}^3$$

$$\bar{C} = [8RT / \pi M]^{1/2} = \left[ \frac{8 \times 8.314 \times 10^7 \times 273}{3.14 \times 2} \right]^{1/2} = 1.7 \times 10^5 \text{ cm s}^{-1}$$

ملاحظة: عندما تكون وحدات السرعة  $\text{cm s}^{-1}$  يجب أن تكون وحدات وزن الجزيئي بـ

$\text{g mol}^{-1}$  وثابت الغاز  $R (8.314 \times 10^7 \text{ erg K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$  لان  $1 \text{ erg} = 1 \text{ g cm}^2 \text{ s}^{-2}$

بتعويض قيم  $\eta$  ،  $\rho$  ،  $c$  في المعادلة (34.2) نحصل على معدل المسار الحر ( $\lambda$ )

$$\eta = \frac{1}{3} \cdot \rho \cdot c \cdot \lambda$$

$$8.41 \times 10^{-5} \text{ gm.cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = \frac{1}{3} \cdot (8.9 \times 10^{-5} \text{ gm / cm}^3) (1.7 \times 10^5 \text{ cm s}^{-1}) \lambda$$

$$\lambda = 1.76 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

### 3.3.2) الأيصالية الحرارية Thermal Conductivity

تشير الأيصالية الحرارية إلى انتقال الطاقة نتيجة للتغير في درجة الحرارة. التوصيل الحراري للغاز عولج بنفس الطريقة كلزوجته. نفرض إن الطبقة العليا والسفلى في الشكل (6.2) في حالة سكون ولكن عند درجات حرارية مختلفة أي انه يوجد تغير في درجة الحرارة بدلا من التغير في السرعة للغاز. فان سرعة الانتقال الحراري  $J$  (الفيض الطاقي) يتناسب مع التغير الحراري ( الانحدار الحراري Thermal gradient )  $d T / dx$  ويمكن التعبير عنه بالعلاقة الرياضية التالية :

$$J = - K ( d T / dx ) \quad (37.2)$$

حيث  $K$  ( كبا  $Kappa$  ) هي معامل الأيصالية الحرارية .

ولكي يسهل التمييز بين رمز الفيض الكتلي والطاقي نشير إلى الفيض الكتلي بالرمز  $J_{mass}$  أو  $J_m$  والفيض الطاقي أو الحراري بالرمز  $J_h$  أو  $J_{heat}$ .

وألان إذا افترضنا إن كل جزيئة تحمل كمية من الطاقة مقدارها  $\epsilon$  ( ايبسلون  $epsilon$  ) فان

$$J_h = \epsilon J_m \quad (38.2)$$

وباستخدام المعادلة (19.2) تصبح المعادلة (38.2) بالشكل التالي

$$J_h = - D \epsilon ( dc / dx ) \quad (39.2)$$

وبما إن التركيز الطاقي  $U$  يساوي كمية الطاقة التي تحملها الجزيئة ( $\epsilon$ ) مضروبة في التركيز  $C$  عندئذ يمكن كتابة المعادلة (39.2) بالصيغة التالية :

$$J_h = - D ( dU / dx ) \quad (40.2)$$

هذه المعادلة تبين أن الفيض الطاقي يتعين بواسطة التغير في التركيز الطاقي ( $dU / dx$ ) وبما أن الأخير يمكن التعبير عنه بدلالة التغير الحراري وذلك باستخدام العلاقة التالية

$$( dU / dx ) = ( n / v ) C_{v,m} ( d T / dx ) \quad (41.2)$$

حيث  $C_{v,m}$  تمثل السعة الحرارية المولارية عند ثبوت الحجم. عندئذ يمكن كتابة المعادلة (40.2) بالصيغة التالية

$$J_h = - D ( n / v ) C_{v,m} ( d T / dx ) \quad (42.2)$$

والإشارة السالبة في المعادلة أعلاه تشير إلى انه إذا كان التغير في درجة الحرارة ( $d T / dx$ ) موجبا" فان جريان الحرارة سيكون في الاتجاه  $x$  السالب وهو اتجاه الحرارة المنخفضة .  
وألان نربط معادلتني (42.2) و(37.2) لنحصل على :

$$K = D ( n / v ) C_{v,m} \quad (43.2)$$

وعند التعويض عن  $D$  بما يساويها من معادلة (27.2) يمكننا عندئذ كتابة معادلة (43.2) كالآتي :

$$K = \frac{1}{3} \cdot \lambda \bar{C} ( n / v ) C_{v,m} \quad (44.2)$$

وعند التعويض عن متوسط المسار الحر  $\lambda$  بالمقدار  $\pi \sigma^2 N^* / \sqrt{2}$  (حيث  $N^*$  هي عدد الجزيئات في وحدة الحجم. و عدد الجزيئات يساوي كمية الغاز مضروبة بعدد افوكادرو). يمكننا إذن كتابة المعادلة (44.2) بالشكل التالي :

$$K = \frac{1}{3} \left( \frac{\bar{C} \cdot C_{v,m}}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 N} \right) \quad (45.1)$$

حيث  $N$  هو عدد افكادرو، اختفى الحد  $(n/v)$  وذلك لان  $N^*$  تم التعويض عنها  $(n N/v)$ .

**مثال (16.2) :**

احسب معامل الايصالية الحرارية عند درجة حرارة الغرفة لغاز الاركون الذي يمتلك سعة حرارية مولارية  $C_{v,m} = 12.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  وقطر تصادم  $\sigma = 3.54 \times 10^{-10} \text{ m}$ .

الحل:

اولاً نجد  $\bar{C}$

$$\bar{C} = [8RT / \pi M]^{1/2} = \left[ \frac{8 (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (289\text{K})}{3.14 \times (0.004 \text{ kg mol}^{-1})} \right]^{1/2} = 379 \text{ m s}^{-1}$$

ثم نطبق المعادلة (45.2)

$$K = \frac{1}{3} \left( \frac{\bar{C} \cdot C_{v,m}}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 N} \right)$$

$$= \frac{1}{3} \left[ \frac{(379 \text{ m s}^{-1}) (12.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})}{\sqrt{2} (3.14) (3.54 \times 10^{-10} \text{ m})^2 (6.023 \times 10^{23} \text{ molecules mol}^{-1})} \right]$$

$$= 1.62 \times 10^{-2} \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

## مسائل

1- معامل الانتشار بروتين المايوكلوبين myoglobin عند درجة حرارة 20°C يساوي  $D_{20,w} = 11.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  في الماء . ضمن معدل الزمن اللازم لجزيئة المايوكلوبين للانتشار مسافة 10µm، الذي يتطلبه حجم الخلية.  
الحل :  $(t = I^2 / 2 D = 0.44 \text{ sec})$

2- إذا كان معامل اللزوجة لغاز النتروجين  $(1.78 \times 10^{-4} \text{ poise} = 1.78 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})$  عند 1 atm و 25°C . احسب ما يلي:-

1- عدد الجزيئات في  $1 \text{ m}^3$  عند 1 atm و 25°C (الجواب  $2.491 \times 10^{25}$ )

2- معدل السرعة  $(0.475 \times 10^3 \text{ m s}^{-1})$

3- الكتلة لجزيئة واحدة  $(4.65 \times 10^{-26} \text{ kg})$

4- قطر التصادم  $\sigma$   $(3.74 \times 10^{-10} \text{ m})$

5- معدل المسار الحر  $(6.50 \times 10^{-8} \text{ m})$

6-  $Z_1$   $(7.31 \times 10^9 \text{ collision s}^{-1})$

7-  $Z_{11}$   $(8.99 \times 10^{34} \text{ collisions m}^{-3} \text{ s}^{-1})$

3- إذا كان قطر التصادم لجزيئة الأوكسجين يساوي  $(0.361 \text{ nm} = 3.61 \times 10^{-10} \text{ m})$  عند 25°C . ما مقدار معدل المسار الحر عند (a) ضغط 1 atm (b) 0.1 Pa .  
الجواب (a)  $7.02 \times 10^{-8} \text{ m}$  (b)  $0.071 \text{ m} = 7.1 \text{ cm}$

4- قطر التصادم  $\sigma$  لجزيئة الهيدروجين يساوي تقريبا  $2.5 \text{ \AA}$  or  $2.5 \times 10^{-8} \text{ cm}$  . لغاز  $\text{H}_2$  عند 0°C و 1 atm ، احسب ما يلي :-

1- سرعة جذر معدل مربع السرعة.

2- الطاقة الحركية الانتقالية لمول واحد من جزيئات  $\text{H}_2$  .

3- عدد جزيئات  $\text{H}_2$  في  $1 \text{ cm}^3$  من الغاز.

4- معدل المسار الحر.

5- عدد التصادمات لكل جزيئة  $\text{H}_2$  في الثانية الواحدة ( $Z_1$ ).

6- عدد التصادمات الكلية في ثانية واحدة في سم<sup>3</sup> من الغاز ( $Z_{11}$ ) .

7- معامل اللزوجة ( $\eta$ ) .

5- احسب معدل المسار الحر لغاز النتروجين عند 1 atm و 25 °C . الجواب . 65nm .

6- (a) احسب معدل المسار الحر لغاز الهيدروجين ( $\sigma = 0.247 \text{ nm}$ ) عند 1 atm و 0.1 pa عند 25 °C . الجواب : 0.152m ,  $1.50 \times 10^{-7}$

(b) اعد الحسابات لغاز الكلور ( $\sigma = 0.496 \text{ nm}$ ) . الجواب : 0.037 m ,  $3.72 \times 10^{-8}$

7- احسب عدد التصادمات لكل  $\text{cm}^2/\text{sec}$  لجزيئات الأوكسجين مع الجدار عند 1 atm و 25 °C . الجواب :  $2.73 \times 10^{23}$

الفصل الثالث  
الكيمياء الحركية (سرعة التفاعلات الكيميائية)