

## نظريّة الطاقة الحركيّة للغازات:

نعتمد على قانون بويل الذي ينص على أن حجم  $v$  للغاز ذات كتلة معينة  $m$  يتّناسب عكسيًا مع ضغطه  $P$

$$v, m \propto \frac{1}{P}$$

إذا كانت درجة الحرارة ثابت  $(T)$  أي ان حاصل ضرب الضغط  $P$  مع الحجم  $V$  يساوي مقدار ثابت

$$constant = \alpha$$

$$\rho = \frac{m}{v} , \quad v = \frac{m}{\rho} , \quad P = \frac{m}{\rho}$$

$$\frac{P}{\rho} = \frac{constant}{m}$$

قانون شارل: إن الحجم  $v$  غاز عند حجم  $v$  وضغط  $P$  بثبوت  $T$

قانون شارل للغازات :

هو أحد أهم القوانين الفيزيائية التي تتعلق بالغازات، وبشكلٍ خاص يتحدد عن الغاز المثالي، والذي ينصُّ على ما يلي: عند

ضغط ثابت، فإن حجم كتلة معينة من غازٍ مثاليٍ يزداد أو ينقص بنفس المقدار عند زيادة ونقصان درجة حرارته ( Kelvin)، أي

أنَّ حجم كمية معينة من الغاز تحت ضغطٍ ثابتٍ تتغيَّر طرديًّا مع درجة الحرارة، ولقد قام (جوزيف لويس غاي-لوساك) في

العام ١٨٠٢م، بإظهار هذا القانون والذي يعود فضل اكتشافه إلى أعمال وتجارب (جاك شارل) من عام ١٧٨٧م غير المنشورة،

ويعطى القانون من خلال العلاقة الآتية . ( $V = constant \times T$ )

## الخصائص العامة للغازات :

لكلّ حالةٍ من حالات المادة الثلاث: الصلبة، والسائلة، والغازية خصائص معينة تتميّز بها عن غيرها، وسنعرض هنا صفات

جزئيات العناصر الغازية والمركبات الغازية :- تتحرّك جزيئات الغاز حرّكةً عشوائيةً، وتصطدم خلال تلك الحركة مع بعضها

البعض مما يؤدي إلى تبادل الطاقة فيما بينها. يوجد فراغات ومسافات كبيرة بين جزيئات الغاز .. طاقتها الحركية كبيرة، وكثافتها

قليلة، والتي تتناسب طردياً مع ارتفاع درجات الحرارة، أي أنه كلما ارتفعت درجة الحرارة قلت كثافة المادة وبالتالي تزداد

طاقتها الحركية. تتميّز بأنّ عامل انصهارها كبير بالمقارنة مع الحالتين السائلة والصلبة، ومن تطبيقات هذه الخاصية استعمال

إطارات العربات التي تتنفس بضغط الهواء من داخلها، ويكون الهواء خليطاً من غازاتٍ تسلك مسلكاً فيزيائياً بنفس طريقة

الأكسجين النقيّ، أو النيتروجين النقيّ أو أيّ مادة غازية أخرى، ويمكن ضغط كمية من الهواء بمقادير يتراوح من ضعفين إلى

ثلاثة أضعاف من حجم الإطار، وإذا ثقب الإطار فإنَّ الهواء الفائض سيدفع للخارج ويميز هذا السلوك جميع الغازات. تتمثل

بصفة التميّز عند ارتفاع الضغط إلى مستوياتٍ عاليةٍ جداً، وإن كان متفاوتاً تبعاً لنوع العنصر أو المركب الغازي.

**الظروف الفيزيائية للغازات:**

لقد كان العالم الفرنسي (شارل) قد أوجد علاقة بين حجم ودرجة حرارة الغاز، حيث إله اكتشف أنَّ حجم كمية معينة من غاز

عند ضغط ثابت يزداد زيادةً خطيةً مع درجة الحرارة، وظهر له على ورقة الرسم البياني أنَّ الخط يمتد ليمر ب نقطة  $273,15^{\circ}\text{C}$

$^{\circ}\text{C}$ ، لذلك وفي سنة ١٨٤٨م، اقترح العالم (كليفن) مقياس الحرارة المطلقة وسمى (مقياس كليفن)، وعلى هذا المقياس فإنْ zero

Kelvin يسمى الصفر المطلق وهو يساوى  $0^{\circ}\text{C}$ . العوامل المتغيرة لحالة الغاز، أو الظروف الفيزيائية له وهي:

درجة الحرارة . ( Temperature ) الضغط . ( Pressure ) الحجم . ( Volume ) كمية الغاز ويعبر عنها بالمولات

(moles) .

**تطبيقات على قانون شارل:**

ارتفاع بالونات الهواء الساخن، وذلك بسبب أنَّ الهواء يتمدّد بمجرد التسخين، فيصبح الهواء الدافئ في البالون أقلَّ كثافة من

الهواء البارد في المحيط الخارجي للبالون عند نفس الضغط، وهذا الاختلاف في الكثافة هو الذي يجعل البالون يصعد لأعلى.

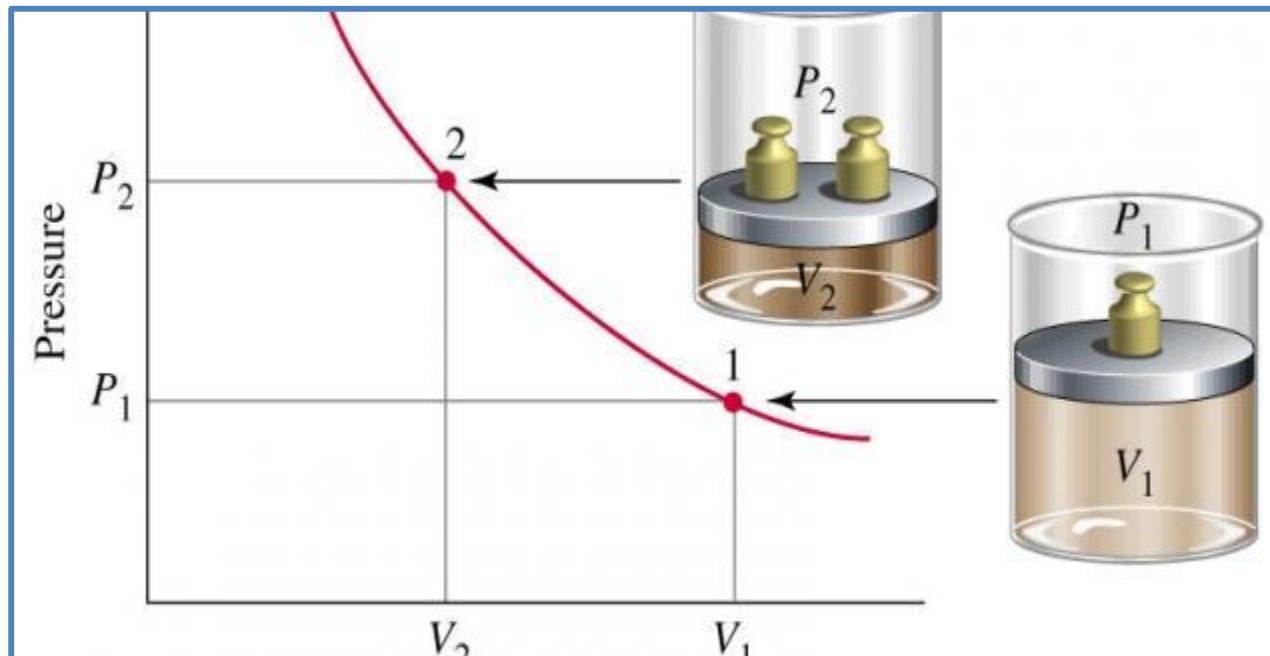
وعلى النقيض من ذلك فإن البالون يحدث له انكمash في حال تبريد الغاز.

**ملاحظات:**

- ان جميع الغازات تخضع لقانون بويل عندما يكون الضغط واطي وعليه عندما يكون الضغط عالي سيخضع لقانون

شارل

٢. ان الغاز المثالي يخضع لقانون بويل تحت جميع الظروف عندما يكون الضغط مثالي



$$\frac{PV}{T} = \text{constant}$$

في نظامين

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

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \text{const.}$$

$$\frac{P_2 V_2}{T_2} = \text{const.}$$

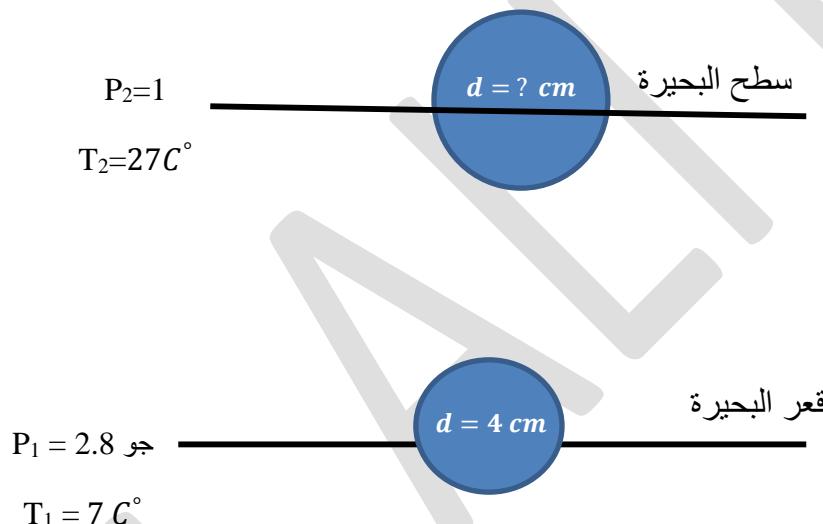
$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

مثال/

في قعر بحيرة حيث درجة الحرارة  $7^{\circ}C$  والضغط كان يساوي 2.8 جو ارتفعت فقاعة هواء قطرها 4 cm من قعر البحيرة

إلى سطح البحيرة حيث كانت درجة الحرارة  $27^{\circ}C$  فكم يصبح قطر الفقاعة عند السطح

الحل/



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

$$V_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{4}{2}\right)^3 = 33.49 \text{ cm}^3$$

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

$$\frac{2.8 \times 33.49}{7} = \frac{1 \times V_2}{27}$$

$$2.8 (27)V_2 = 139.36 \times 7 \rightarrow V_2 = 361.7 \text{ cm}^3$$

$$V_2 = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$361.7 = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3$$

$$3.1 = 4.19 \left(\frac{d^3}{8}\right)$$

$$d^3 = 86.33 \rightarrow d = 8.84 \text{ cm}$$

نلاحظ كبر قطر فقاعة الهواء الكروية .... لماذا ؟ ناقش النتيجة ..

### السعه الحرارية للغازات تحت حجم ثابت

يمكن حساب السعة الحرارية للغازات المختلفة تحت حجم ثابت بالاعتماد على نموذج الطاقة الحركية للغاز المثالي، حيث تعرف السعة الحرارية المولارية تحت حجم ثابت  $C_v$  على أنها كمية الحرارة الممتصة بواسطة مول من الغاز عند رفع درجة حرارته درجة مئوية واحدة بتخفيضه تحت حجم ثابت. حيث تمثل هذه الكمية معدل زيادة الطاقة لمول واحد من الغاز.

ان مقدار الطاقة الحركية لغاز احادي الذرة يساوي

$$E = \frac{3}{2} RT$$

وباستخدام اصطلاح المشتقه الجزئية فان:

$$\begin{aligned} C_v &= \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R \\ &= 12.47 \text{ J.K}^{-1}.mol^{-1} \end{aligned}$$

اما في حالة كون الغاز ثانوي الذرة فان قيمة الطاقة الحركية تساوي

$$E = \frac{3}{2} RT + RT + RT = 3.5 R$$

وبذلك فان السعة الحرارية سوف تساوي

$$C_v = \left( \frac{\partial (3.5 RT)}{\partial T} \right)_v = 3.5 R$$

$$= 29.1 \text{ } J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

ويمكن الحصول على كميات مماثلة للجزئيات المتعددة الذرات.

عند مقارنة قيم السعات الحرارية المتوقعة مع القيم المحسوبة عملياً للغازات احادية الذرة، يلاحظ وجود تطابقاً جيداً بين هذه

القيم وكما هو واضح في الجدول التالي:

المقاسة $C_v$	المحسوبة $C_v$	الغاز
12.47	12.47	<b>He</b>
12.47	12.47	<b>Ne</b>
20.5	29.1	<b>H<sub>2</sub></b>
21.05	29.1	<b>O<sub>2</sub></b>
28.82	54.06	<b>CO<sub>2</sub></b>
25.23	49.87	<b>H<sub>2</sub>O</b>

إلا أنه يوجد تناقضاً في حالة الجزيئات متعددة الذرات حيث لا تتطابق قيم السعة الحرارية المحسوبة مع القيم المقاسة عملياً.

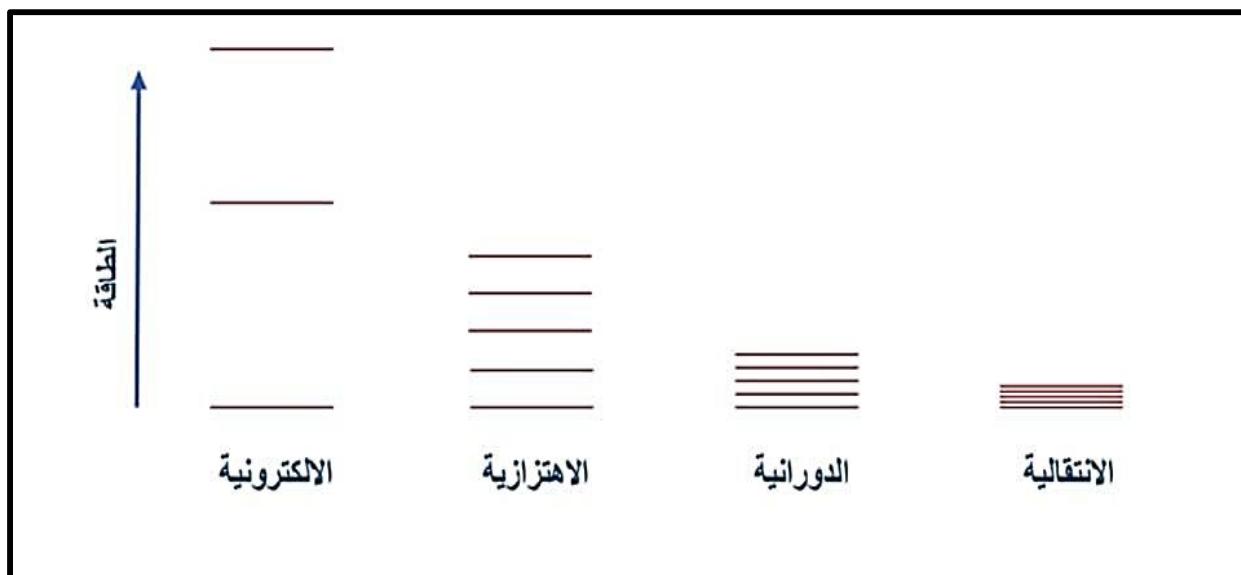
ويمكن تفسير هذا التناقض من خلال معرفتنا بأن الجزيئة تمتلك حركات انتقالية ودورانية واهتزازية والكترونية، وأن

الجزيء تمتلك مستويات طاقية (Energy levels) ترتبط بكل نوع من أنواع الحركة وذلك استناداً إلى ميكانيك الكم. إن

الفرق بين مستويات الطاقة الالكترونية أكبر بكثير من الفرق بين المستويات الاهتزازية، وهذه بدورها أكبر من الفرق بين

المستويات الدورانية، أما الفرق بين مستويات الطاقة الانتقالية فهو صغير جداً بحيث أن هذه المستويات تبدو وكأنها غير

مفصلة عن بعضها أو بمعنى آخر متصلة، وكما موضح في الشكل التالي:



ان وجه الارتباط بين هذه المستويات وبين السعة الحرارية يمكن استيعابه من خلال معرفة أن الطاقة الممتصة من قبل الجزيئات نتيجة لتسخينها تعمل على تسريع الانواع المختلفة من الحركة ، وبذلك فان السعة الحرارية تمثل مدى ما يستوعبه النظام من طاقة او مدى ما يخزنها النظام من طاقة فمثلا يمكن للطاقة أن تخزن جزئيا للحركة الاهتزازية ، أي أنها يمكن أن تستخدم لتزيد من انتقال الجزيئات الى مستوى طاقة اهتزازي أعلى . او تخزن جزئيا للحركة الدورانية ، أي أن الطاقة تستخدم لتنقل الجزيئات الى المستويات الأعلى. حيث يلاحظ من خلال الشكل أعلاه انه من السهل اثارة الجزيئه الى مستوى الطاقة الدوراني من اثارتها إلى مستوى الطاقة الاهتزازي أو الإلكتروني

وباستخدام قانون التوزيع لبولتزمان فان عدد الجزيئات عند درجة  $298^{\circ}\text{K}$  في المستويات الانتقالية والدورانية يكون تقريبا موزعا بالتساوي على كافة مستويات الطاقة وفي حالة المستويات الاهتزازية تكون اغلب الجزيئات في مستوى الطاقة الواطئ مع وجود قليل من الجزيئات في المستويات العالية ، أما في المستويات الإلكترونية فان جميع الجزيئات تكون في المستوى الواطئ.

ما سبق يتضح لنا أنه عند درجة حرارة الغرفة يمكن لكل من الحركات الانتقالية والدورانية أن تساهم في السعة الحرارية للجزئيات. فمثلاً لجزئية الاوكسجين  $O_2$  ، اذا أخذنا بنظر الاعتبار الحركات الانتقالية والدورانية واهملنا كل من الحركات الاهتزازية والالكترونية ، فإن طاقة النظام تصبح:

$$E = \frac{3}{2}RT + RT + RT = 2.5R$$

$$C_v = 2.5R = 20.79 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

وهذه القيمة مقاربة للفيزياء المقاسة عملياً عند درجة حرارة الغرفة وهي  $21.05 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  ، اما عند درجات الحرارة العالية فان الحركة الاهتزازية تبدأ بالمساهمة في السعة الحرارية، وعند درجات تزيد عن  $K^{1500}$  فان الحركة الالكترونية تلعب دوراً مهماً وتدخل ضمن حسابات السعة الحرارية.

مثال/

احسب السعة الحرارية تحت حجم ثابت لجزئية الاستيلين  $C_2H_2$  على فرض ان الجزيئة صلدة وخطية

الحل/

$$E = \frac{3}{2}RT + RT + RT = 2.5R$$

$$C_v = 2.5R = 2.5 \times 8.314 = 20.79 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

### السعة الحرارية للغازات تحت ضغط ثابت

عندما يسخن الغاز في اسطوانة مزودة بمكبس متحرك فانه من الواضح ان الغاز سيتمدد وينجز شغلا. وتعرف السعة الحرارية للغازات تحت ضغط ثابت بانها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من الغاز درجة مئوية واحدة تحت ضغط ثابت. وتعطى بالعلاقة التالية:

$$C_p = C_v + R$$

حيث  $C_p$  تمثل السعة الحرارية تحت ضغط ثابت، حيث يمكن من خلال هذه العلاقة حساب السعة الحرارية للغازات المختلفة.