

نظرية الطاقة الحركية للغازات:

نعتمد على قانون بويل الذي ينص على ان حجم v للغاز ذات كتلة معينة m يتناسب عكسياً مع ضغطه P

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

إذا كانت درجة الحرارة ثابتة (T) constant أي ان حاصل ضرب الضغط P مع الحجم V يساوي مقدار ثابت $P.V = \text{constant} = \alpha$

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

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

قانون شارل: ان الحجم v غاز عند حجم v وضغط P بثبوت T $v, m \propto T$

قانون شارل للغازات :

هو أحد أهم القوانين الفيزيائية التي تتعلق بالغازات، وبشكل خاص يتحدث عن الغاز المثالي، والذي ينص على مايلي: عند ضغط ثابت، فإن حجم كتلة معينة من غاز مثالي يزداد أو ينقص بنفس المقدار عند زيادة ونقصان درجة حرارته (كلفن)، أي أن حجم كمية معينة من الغاز تحت ضغط ثابت تتغير طردياً مع درجة الحرارة، ولقد قام (جوزيف لويس غاي-لوساك) في العام ١٨٠٢م، بإظهار هذا القانون والذي يعود فضل اكتشافه الى أعمال وتجارب (جاك شارل) من عام ١٧٨٧م غير المنشورة،

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

الخصائص العامة للغازات :

لكل حالة من حالات المادة الثلاث: الصلبة، والسائلة، والغازية خصائص معينة تتميز بها عن غيرها، وسنعرض هنا صفات جزيئات العناصر الغازية والمركبات الغازية :- تتحرك جزيئات الغاز حركة عشوائية، 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 تناسباً طردياً مع ازدياد درجات الحرارة، أي أنه كلما ارتفعت درجة الحرارة قلت كثافة المادة وبالتالي تزداد طاقتها الحركية. تتميز بأن عامل انضغاطها كبير بالمقارنة مع الحالتين السائلة والصلبة، ومن تطبيقات هذه الخاصية استعمال إطارات العربات التي تنتفخ بضغط الهواء من داخلها، ويكون الهواء خليطاً من غازات تسلك مسلكاً فيزيائياً بنفس طريقة الأكسجين النقي، أو النيتروجين النقي أو أي مادة غازية أخرى، ويمكن ضغط كمية من الهواء بمقدار يتراوح من ضعفين إلى ثلاثة أضعاف من حجم الإطار، وإذا ثقب الإطار فإن الهواء الفائض سيدفع للخارج ويميز هذا السلوك جميع الغازات. تتمتع بصفة التميع عند ارتفاع الضغط إلى مستويات عالية 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 إنّه اكتشف أنّ حجم كمية معينة من غاز عند ضغط ثابت يزداد زيادةً خطيّة مع درجة الحرارة، وظهر له على ورقة الرسم البيانيّ أنّ الخط يمتدُّ ليمرّ بنقطة $-273,15$ عند $^{\circ}\text{C}$ ، لذلك وفي سنة ١٨٤٨م، اقترح العالم (كلفن) مقياس الحرارة المطلقة وسُمي (مقياس كلفن)، وعلى هذا المقياس فإنّ zero Kelvin يسمى الصفر المطلق وهو يساوي $-273,15^{\circ}\text{C}$. العوامل المتغيّرة لحالة الغاز، أو الظروف الفيزيائية له وهي: درجة الحرارة . (Temperature) الضغط . (Pressure) الحجم . (Volume) كمية الغاز ويعبر عنها بالمولات (moles) .

تطبيقات على قانون شارل:

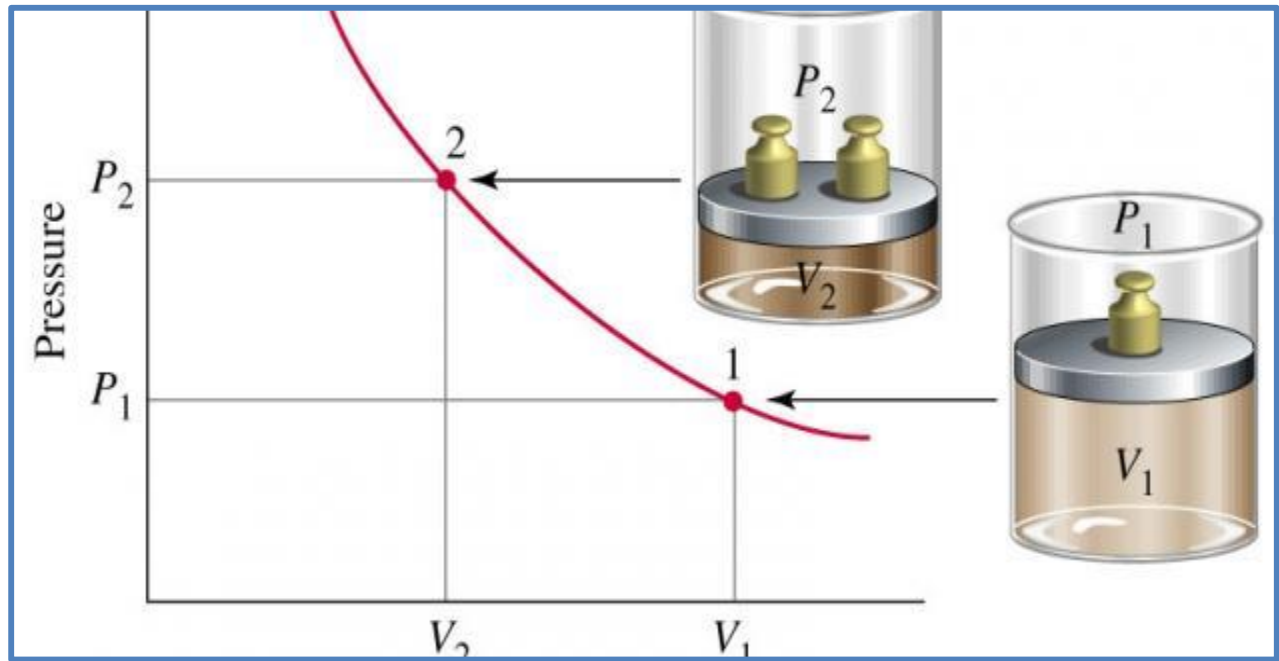
ارتفاع بالونات الهواء الساخن، وذلك بسبب أنّ الهواء يتمدّد بمجرد التسخين، فيصبحُ الهواء الدافئ في البالون أقلّ كثافة من الهواء البارد في المحيط الخارجي للبالون عند نفس الضّغط، وهذا الاختلاف في الكثافة هو الذي يجعل البالون يصعد لأعلى. وعلى التّقيض من ذلك فإن البالون يحدث له انكماش في حال تبريد الغاز.

ملاحظات:

١. ان جميع الغازات تخضع لقانون بويل عندما يكون الضغط واطى 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

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

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

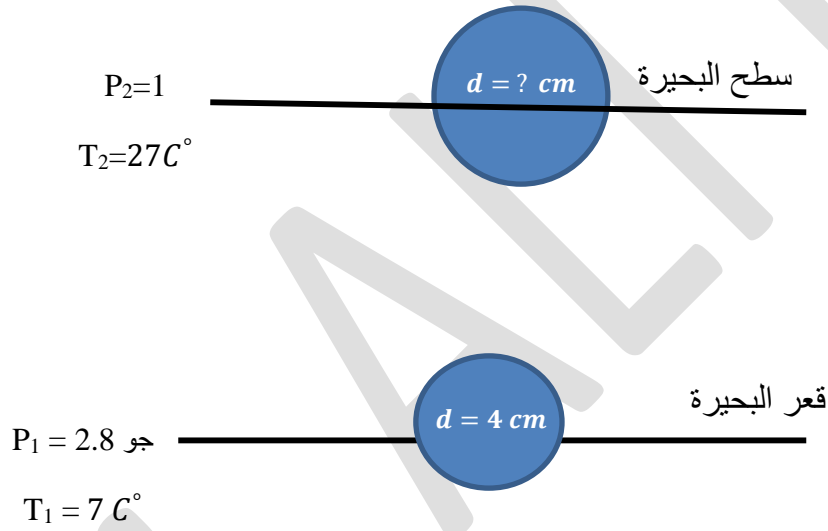
$$\frac{P_2 V_2}{T_2} = \text{const.}$$

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

مثال/

في قعر بحيرة حيث درجة الحرارة $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ والضغط كان يساوي 2.8 جو ارتفعت فقاعة هواء قطرها 4 cm من قعر البحيرة الى سطح البحيرة حيث كانت درجة الحرارة $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ فكم يصبح قطر الفقاعة عند السطح

الحل/



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

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

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

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

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

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

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

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

$$d^3 = 86.33 \rightarrow d = 8.84 \text{ cm}$$
السطح عند الكرة قطر

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

السعة 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 انها كمية الحرارة الممتصة بواسطة مول من الغاز عند رفع درجة حرارته درجة مئوية واحدة بتسخينه 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 المشتقة الجزئية فان:

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R$$

$$= 12.47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

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

وبذلك فان السعة الحرارية سوف تساوي

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

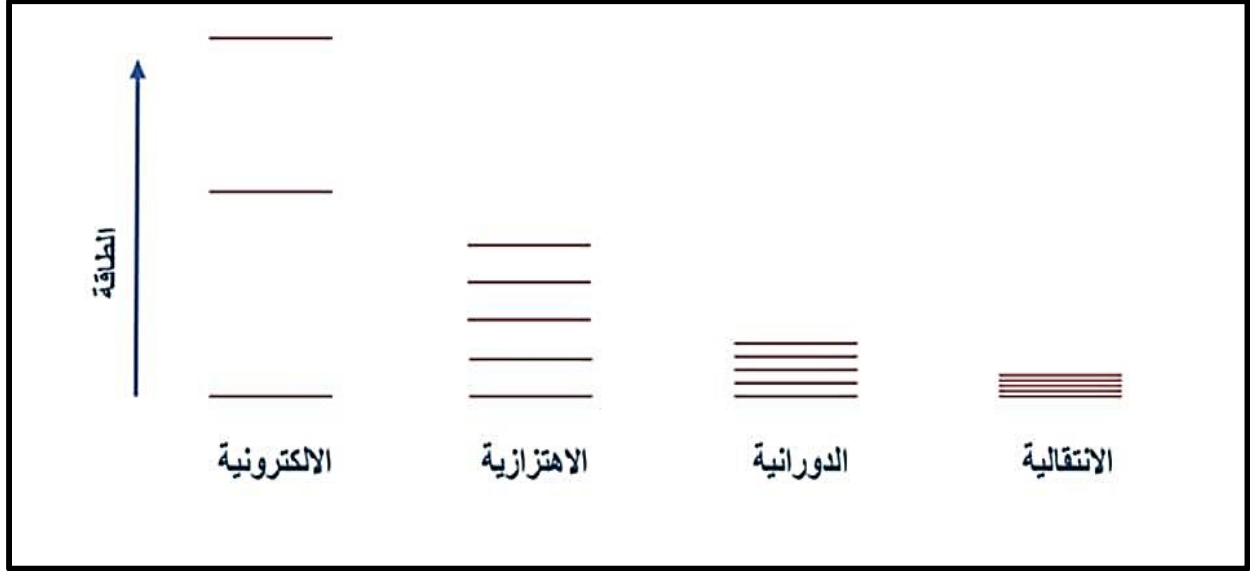
$$= 29.1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

ويمكن الحصول على كميات مماثلة للجزيئات المتعددة الذرات.

عند مقارنة قيم السعات الحرارية المتوقعة مع القيم المقاسة عمليا للغازات احادية الذرة، يلاحظ وجود تطابق جيدا بين هذه القيم وكما هو واضح في الجدول التالي:

الغاز	المحسوبة C_v	المقاسة C_v
He	12.47	12.47
Ne	12.47	12.47
H ₂	29.1	20.5
O ₂	29.1	21.05
CO ₂	54.06	28.82
H ₂ O	49.87	25.23

الا انه يوجد تناقضا في حالة الجزيئات متعددة الذرات حيث لا تتطابق قيم السعة الحرارية المحسوبة مع القيم المقاسة عمليا. ويمكن تفسير هذا التناقض من خلال معرفتنا بان الجزيئة تمتلك حركات انتقالية ودورانية واهتزازية والكترونية، وان الجزيئة تمتلك مستويات طاقة (Energy levels) ترتبط بكل نوع من انواع الحركة وذلك استنادا الى ميكانيك الكم. ان الفرق بين مستويات الطاقة الالكترونية اكبر بكثير من الفرق بين المستويات الاهتزازية، وهذه بدورها اكبر من الفرق بين المستويات الدورانية، اما الفرق بين مستويات الطاقة الانتقالية فهو صغير جدا بحيث ان هذه المستويات تبدو وكأنها غير مفصولة عن بعضها او بمعنى اخر 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 يخزنه النظام من طاقة فمثلا يمكن للطاقة أن تخزن جزئيا للحركة الاهتزازية ، أي أنها يمكن أن تستخدم لتزيد من انتقال الجزيئات الى مستوى طاقة اهتزازي اعلى . او تخزن جزئيا للحركة الدورانية ، أي أن الطاقة تستخدم لتنتقل الجزيئات الى المستويات الأعلى. حيث يلاحظ من خلال الشكل أعلاه انه من السهل اثاره الجزيئة الى مستوى الطاقة الدوراني من اثارها إلى مستوى الطاقة الاهتزازي أو الالكتروني

وباستخدام قانون التوزيع لبولتزمان فان عدد الجزيئات عند درجة 298°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 عدد قليل من الجزيئات في المستويات العالية ، أما في المستويات الالكترونية فان جميع الجزيئات تكون في المستوى الواطئ.

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

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

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

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

مثال/

احسب السعة الحرارية تحت حجم ثابت لجزيئة الاستيلين C_2H_2 على فرض ان الجزيئة صلبة وخطية

الحل/

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

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

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.