الموضوع : الحرارة وخواص المادة
الفصل الثالث:الغازات

تتكون الغازات من جزيئات صغيرة, تكون الجزيئات مستقلة تقريباً بعضها عن البعض , أي لا تؤثر بعضها على البعض الآخر بأي قوى ما عدا في لحظات تصادمها. كما انها في حركة مستمرة وتتجول في الفضاء (space) متصادمة مع بعضها من دون ان تتلاصق نتيجة هذا التصادم. تكون الطاقة الحركية لجزيئات الغاز كافية للتغلب على القوى الضئيلة التي تربط بين هذه الجزيئات. كما وتكون جزيئات الغاز متباعدة كثيراً عن بعضها, اذ يقدر معدل المسافة بين الجزيئات بعشرة امثال قطر الجزيئة تقريباً. تكون سرعة جزيئات الغاز (في الأحوال الاعتيادية) مقاربة لسرعة الصوت في الهواء (أي 300 الى 400 متر في الثانية), وبناء على ذلك يكون المعدل الزمني لعدد التصادمات بين جزيئات الغاز بحدود 10^9 تصادم لكل ثانية. وتؤدي التصادمات بين جزيئات الغاز وجدران الوعاء الذي يحتويه الى تكوين الضغط المؤثر على هذه الجدران. ان تباعد جزيئات الغاز بعضها عن البعض الاخر بمسافات اكبر من اقطار هذه الجزيئات ادى الى انعدام الاحتكاك الداخلي بينها, والى هذا السبب ايضاً تعزى قابلية الغازات على الانكماش لكونها لا تمتلك شكلاً محدداً ولا حجماً ثابتاً, اذ تملأ جزيئات الغاز كل أنحاء الوعاء الذي توضع فيه.

ان التغيرات التي تطرأ (اثناء تصادم الجزيئات) على قيمة واتجاه سرعة أحد الجزيئات يقابله تغير معاكس (مضاد) في قيمة سرعة الجزيئة الثانية واتجاهها, اذ يكون معدل التغير في القيمة والاتجاه لسرع الجزيئات المختلفة مساوياً للصفر, وعلى هذا الأساس يكون للكتلة المعينة المتزنة من الغاز وعند درجة الحرارة الثابتة ما يأتي:

1- تكون اتجاهات حركة الجزيئات موزعة بالتساوي على جميع الاتجاهات.
2- يكون معدل الطاقة الحركية لجميع جزيئات الغاز متساوية, ويعتمد على درجة الحرارة.

الغاز المثالى The Ideal Gases

الغاز المثالي هو الغاز الذي تكون جزيئاته متناهية في الصغر (نقطية), تامة المرونة, ينعدم بينها الاحتكاك لأنها لا تؤثر في بعضها البعض باية قوى, ان الغاز المثالي غير موجود في الحقيقة.

الغاز الحقيقى The Real Gases

هو الغاز الذي تكون جزيئاته صغيرة ومتباعدة بعضها عن بعض. وعند الظروف الاعتيادية من

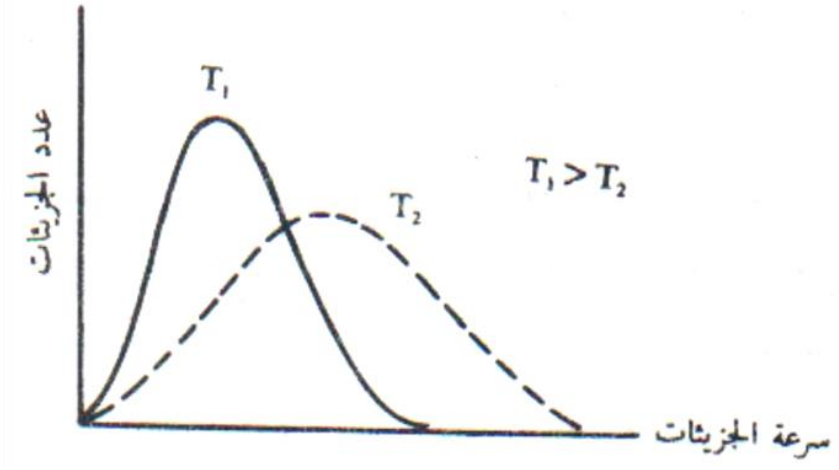
ضغط ودرجة حرارة تقترب خواص الغازات الخفيفة من خواص الغاز المثالي, بشرط أن تكون درجة الحرارة اعلى بكثير من درجة حرارة تسييل الغاز.

النظرية الحركية للغازات The Kinetic Theory of Gases

ان الكثير من خواص الغازات يمكن توقعها بالاعتماد على اساسيات النظرية الحركية للغازات. تعتمد هذه النظرية على الفرضيات الرئيسة التي يمكن اجمالها في النقاط الآتية:

1- تتكون الغازات من جزيئات متناهية في الصغر (كتلة نقطية), أي انها تملك كتلة ولا تملك حجماً.
2- اهمال القوى المؤثرة بين جزيئات الغاز, ما عدا لحظة التصادم.
3- تكون حركة الجزيئات عشوائية ومستمرة وبخطوط مستقيمة بين التصادمات.
4- تكون جزيئات الغاز تامة المرونة, كما ويكون التصادم بين هذه الجزيئات مرناً ايضاً, اذ تهمل الطاقة المفقودة عند التصادم بين الجزيئات او عند التصادم مع جدران الوعاء الذي يحتويها, كما وتحفظ الطاقة الحركية خلال التصادم, وقد يحصل تبادل بين الجزيئات للطاقة المذكورة. ان الوقت المستغرق خلال التصادم يكون قصير جداً يمكن اهماله.
5- ان درجة حرارة الغاز هي مقياس لمتوسط الطاقة الحركية التي تمتلكها جزيئاته نتيجة لحركتها.

ان سرعة جزيء معين تتغير باستمرار نتيجة للتصادم مع الجزيئات الأخرى أو مع جدران الوعاء الذي يحتويها, كما وتختلف قيم سرعة الجزيئات بعضها عن البعض عند اية لحظة من الزمن, وتبعاً لذلك ستختلف طاقتها الحركية. وهذا يعني ان هناك مدى واسعاً جداً لسرع الجزيئات عند اية درجة حرارية. ان توزيع سرع الجزيئات وبالتالي طاقاتها الحركية تتبع توزيعاً معيناً يعرف بتوزيع ماكسويل – بولتزمان. الشكل (1) يوضح هذا النوع من التوزيع.



الشكل (1) تغير عدد الجزيئات مع سرعتها كدالة لدرجة الحرارة

ان الطاقة الحركية للجزيئات تتناسب طردياً مع مربع سرعتها.

يتساوى معدل الطاقة الحركية للجزيئات المختلفة عند درجة الحرارة نفسها, فإذا فرضنا ان m_1 و m_2 تمثلان كتلة جزيئتين من غازين مختلفين, فعند درجة الحرارة نفسها يكون:

$$\frac{1}{2}m_1 v_1^2 = \frac{1}{2}m_2 v_2^2 \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

حيث أن v_1^2 و v_2^2 تمثلان متوسط قيم مربع سرع الجزيئتين, وعلية فان:

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \qquad \text{..... (2)}$$

عدد افوكادرو **Avogadro's Number (N_A)**

تحتوي الحجوم المتساوية للغازات جميعها على نفس العدد من الجزيئات, بشرط ان تكون تحت الظروف نفسها من ضغط ودرجة حرارة. وبناء على ما تقدم فان عدد افوكادرو من جزيئات أي غاز تشغل الحجم نفسه تحت الظروف نفسها من ضغط ودرجة حرارة.

وعلى وجه الدقة فان المول الواحد من أي غاز تحت الظروف القياسية من ضغط ودرجة حرارة سوف يشغل الحجم نفسه الذي مقداره 22.4 لتر.

يعد عدد افوكادرو ذا أهمية اساسيه وبخاصة عند التعامل مع الذرات والجزيئات, وغالباً ما يرمز لعدد افوكادرو بـ (N_A). وهذا العدد يعني ان الكتلة الذرية او الجزيئية (الوزن الذري او الجزيئي) من المادة يحتوي على عدد محدد من الذرات او الجزيئات هو عدد افوكادرو. ونورد هنا بعض الأمثلة لتوضيح فكرة عدد افوكادرو والوزن الذري والوزن الجزيئي ومنها: ان الكتلة الذرية للهيدروجين تساوي (1) وهذا يعني ان كيلوغرام واحد من غاز الهيدروجين يحتوي على عدد افوكادرو (N_A) من ذرات الهيدروجين.

وبما ان الكتلة الذرية (الوزن الذري) للاوكسجين تساوي 16, فان هذا يعني 16 كيلوغرام من غاز الاوكسجين يحتوي على افوكادرو من ذرات الاوكسجين والشيء نفسه يقال عن الكتلة الجزيئية (الوزن الجزيئي), فإذا أخذنا الماء (H_2O) فان الكتلة الجزيئية (الوزن الجزيئي) له يساوي 18 . أي ان 18 كيلوغرام من الماء يحتوي على عدد افوكادرو من جزيئات الماء.

ان احسن قيمة تجريبية لعدد افوكادرو هي :

$N_A = 6.022 \times 10^{26}$ particles / Kg.mol

وبما ان الكيلوغرام الواحد يساوي 1000 غرام, فان

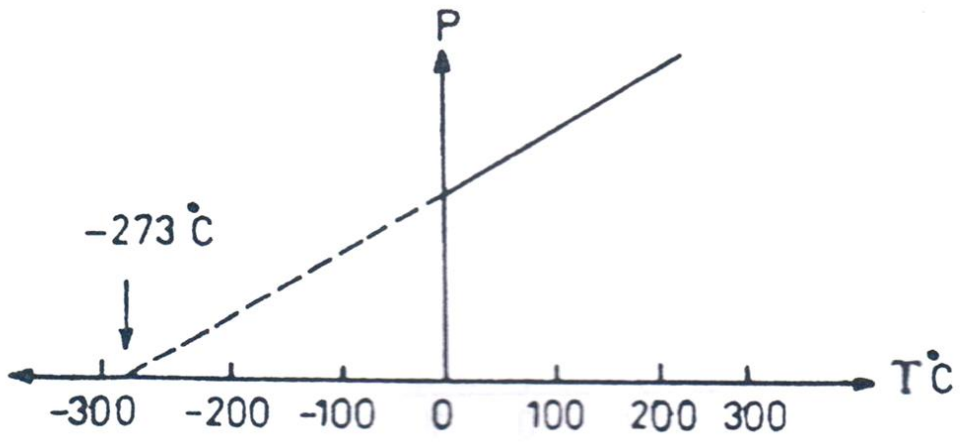
$N_A = 6.022 \times 10^{23}$ particles / g.mol

وغالباً ما يستخدم مصطلح المول عوضاً عن الجزيء الغرامي.

قانون الغاز Gas Law

يعد قانون الغاز الذي يحكم سلوك الهواء وكثير من الغازات بسيطاً ويمكن تحقيقه تجريباً. يعتمد قانون الغاز على ثلاثة متغيرات هي الضغط ودرجة الحرارة وعدد الجزيئات في وحدة الحجوم.

عند تسخين كمية من الغاز محبوسة في وعاء مغلق (الحجم ثابت) فان ضغطها سوف يزداد زيادة خطية مع درجة الحرارة, شرط الا يكون الغاز قريباً من ظروف اسالته من ضغط ودرجة حرارة. ان العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة في هذه الحالة تكون علاقة خطية وكما هو مبين في الشكل (2), إن امتداد الخط المستقيم سيقطع محور درجة الحرارة عند درجة الحرارة (-273.15^oC)



الشكل (2) علاقة ضغط الغاز مع درجة حرارته عند ثبوت الحجم

عند ثبوت حجم الغاز فان:

$P \alpha T$

$P = (constant) \times T$ ..... (3)

بشرط أن يعبر عن قيمة درجة الحرارة بالمقياس الكلفني (المطلق).

أما عند تسخين الكمية نفسها من الغاز تحت ضغط ثابت فان حجمها سيتغير تغيراً خطياً مشابهاً الى التغير السابق, وسنحصل على علاقة خطية بين حجم الغاز ودرجة الحرارة, وان امتداد الخط المستقيم سوف يقطع محور درجة الحرارة مرةً أخرى عند درجة حرارة (-273.15°C) . يبين الشكل (3) العلاقة بين حجم الغاز ودرجة الحرارة ويوضح ان انكماش الغاز تحت ضغط ثابت سيصاحبه انخفاض في درجة حرارته. وباستخدام المقياس الكلفني (المطلق) يكون

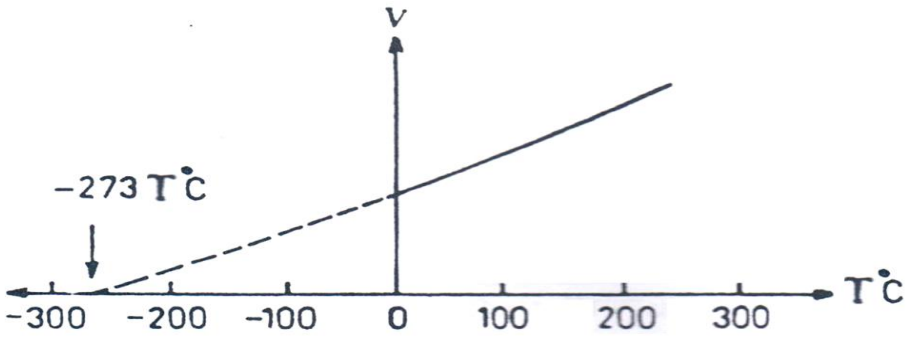
$$V \alpha T$$

عند ثبوت الضغط المسلط على الغاز

$$V = (\text{constant}) \times T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

يمكن إعادة صياغة العلاقتين السابقتين بعلاقة واحدة وهي

$$PV = (\text{constant}) \times T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$



الشكل (3) علاقة حجم الغاز مع درجة حرارته عند ثبوت الضغط

يتبع الغاز هذه المعادلة بشرط ان تكون قيم كل من الضغط المسلط على الغاز ودرجة حرارته بعيدين عن قيم شروط اسالته.

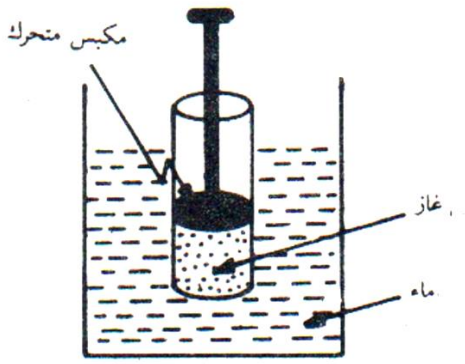
إن قانون الغاز المثالي ينطوي على قانونين ثانويين وهما:

قانون بويل Boyle's Law

ـ وينص على انه حاصل ضرب ضغط كمية محدودة من غاز في حجمها يجب ان تكون كمية ثابتة في حالة التمدد او الانكماش بشرط ثبوت درجة الحرارة, أي انه:

PV = constant (عند ثبوت درجة الحرارة)

يمكن التحقق من صحة هذا القانون وذلك بوضع كمية محددة من الغاز في اسطوانة ذات مكبس متحرك محاطة بمادة ذات درجة حرارة ثابتة (كحمام الماء مثلاً) وذلك للمحافظة على درجة حرارة ثابتة للغاز. كما الشكل (4).



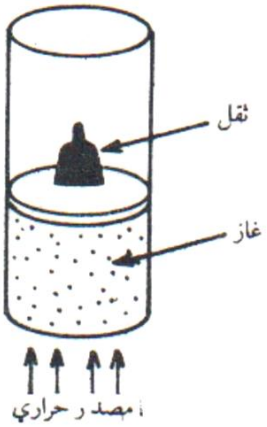
الشكل (4) التحقق من قانون بويل

قانون شارل Charle's Law

وينص على انه ثبوت الضغط فان نسبة حجم كمية من الغاز الـى درجـة حرارته المطلقة تبقى ثابتة في حالة التسخين او التبريد, أي ان:

$$\frac{V}{T} = \text{cons tan t} \quad (\text{عند ثبوت الضغط})$$

يمكن التحقق من هذه العلاقة وذلك بوضـع كميـة محـددة مـن الغـاز فـي اسطوانة ذات مكبس متحرك ووضـع ثقـل ثابـت فـوق المكـبس. ثـم يسـخن الغاز لأجل تغيير درجة حرارته كما في الشكل (5).



الشكل (5) التحقق من قانون شارل

ثابت الغاز The Gas Constant (R)

يطلق على القانون الاتي

$$P\,V = (\text{constant})\,T \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

بقانون الغاز المثالي. تمثل P ضـغط كميـة معينـة مـن الغـاز المثـالي و V حجم الغاز و T درجة حرارة الغاز المطلقة. وتم تحديد قيمة الكميـة الثابتـة (constant) تجريبياً فوجد بانها مساوية الى (nR), أي ان

$$\text{constant} = n R \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

تمثل n عدد الجزيئات الكيلوغرامية أو الغرامية (المولات) من الغاز الموجود في الحجم V, اما R فتمثل ثابت الغاز. ان احسن قيمة تم ايجادها لثابت الغاز مساوية الى:

$$R = 8314 \text{ J/Kmol.k}$$

أو

$$R = 8.314 \text{ J/mol.k}$$

قانون الغاز المثالي The Ideal Gas Law

يمكن الان اعادة كتابة قانون الغاز, كما في الصيغة الآتية:

$$P V = n R T \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

وغالباً ما يطلق على هذا القانون. قانون الغاز المثالي او العام.

هناك عدة نقاط مهمة يجب مراعاتها عند تطبيق هذا القانون واهمها:

1- ان قيمة درجة الحرارة T يجب ان تكون دائماً بالدرجة الكلفنية.
2- استخدام الوحدات المناسبة لمختلف الكميات المستخدمة.
3- ان قيمة R تكون اما
(أ) مساوية الى 8314 في حالة كون (n) تمثل عدد الجزيئات الكيلوغرامية في الحجم V

(ب) مساوية الى 8.314 في حالة كون (n) تمثل عدد الجزيئات الغرامية في الحجم V.

4- يجب ان يكون الحجم الذي تشغله جزيئات الغاز نفسها صغيراً جداً (مهملاً) مقارنة بالحجم الذي يشغله الغاز.

5- يجب ان يكون الغاز بعيدا عن شروط اسالته من ضغط ودرجة حرارة.

ولتحقيق هذا الشرط يجب ان تكون درجة حرارة الغاز عالية لدرجة حرارية تكفي لان يكون عدداً قليلاً جداً من الجزيئات ترتبط ببعضها. وهذا يعني ان تكون الطاقة الحركية الانتقالية لجزيئات الغاز كبيرة بالمقارنة بالطاقة التي تعمل على التصاق الجزيئات مع بعضها. ان عملية التصاق الجزيئات مع بعضها تعني تكاثف الغاز وتحوله الى سائل.

ان مجالات استخدام قانون الغاز المثالي وتطبيقاته واسعة جداً ومفيدة ومن أهمها:

1- استخدام القانون المذكور في تعريف مقياس كلفن لدرجات الحرارة.
2- استخدام قانون الغاز المثالي لإيجاد قيم P او V او T او n اذا كانت جميع الكميات معلومة ما عدا واحدة.
3- استخدام قانون الغاز المثالي لإيجاد قيم P او V او T او n تحت شروط أخرى بشرط ان تكون معلومة تحت شروط معينة.

معادلة فاندرفالز Vander Waals Equation

توصل فاندرفالز الى معادلة العازات الحقيقية والتي هي :

$$(P+\frac{a}{V^2})(V-b)=R\,T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (9)$$

حيث تمثل كل من a و b كميات ثابتة تختلف قيمتها من غاز الى آخر. ويتم إيجاد قيمهما تجريبياً.

الطاقة الداخلية للغاز The Potential Energy of Gas (E)

يمكن التعبير عن ضغط الغاز بدلالة الكتلة ومعدل مربع سرعة الجزيئات كما في المعادلة الآتية:

$$PV=\frac{N\,m\,\bar{v}^2}{3} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (10)$$

ومن خلال مقارنة هذه المعادلة مع المعادلة العامة للغازات (او قانون الغاز المثالي) الذي يعبر عنه كما يأتي:

$$P\,V = N\,k_B\,T \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (11)$$

K_B : يمثل ثابت بولتزمان (Boltzmann Constant)

ومن خلال مساواة الطرف الأيمن للمعادلتين في أعلاه نجد العلاقة الآتية:

$$\frac{N\,m\,\bar{v}^2}{3} = N\,k_B T$$

$$\frac{m\,\bar{v}^2}{3} = k_B T \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (12)$$

إن هذه المعادلة تبين ان معدل مربع السرعة تعتمد على درجة الحرارة.

يمكن الحصول على معدل الطاقة الحركية من العلاقة السابقة وذلك بقسمة طرفي المعادلة على (2) نجد ان:

$$\frac{1}{2}\,m\,\bar{v}^2 = \frac{3}{2}\,k_B T \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (13)$$

ويمكن الحصول على الطاقة الحركية الكلية الانتقالية لجميع الجزيئات من خلال ضرب طرفي المعادلة السابقة بـ (N), أي ان

$$\frac{1}{2}\,m\,\bar{v}^2\,N = \frac{3}{2}\,N\,k_B T \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (14)$$

إن الطاقة الحركية للغاز المثالي هي نفسها الطاقة الكلية, وعليه فان

$$E = K.E = \frac{3}{2}\,N\,k_B T \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (15)$$

إن هذه المعادلة تمثل الطاقة الحركية لغاز مثالي احادي الذرة, وهي تعني ان الذرات او الجزيئات تملك طاقة حركية انتقالية ولكنها لا تملك طاقة داخلية. ان الغازات الحقيقية الخاملة أحادية الذرة كالهليوم والاركون والكربتون وغيرها تتصرف (تقريباً) بهذه الطريقة. اما الغازات ثنائية الذرة كالأوكسجين والنتروجين فأنها تتصرف بطريقة مختلفة, إذا انها تخزن مقداراً من الطاقة الإضافية في حركة ذراتها الداخلية ضمن التركيب الجزيئي لها. تعتبر جزيئات الغاز الثنائي الذرة متكونة من كرتين نقطيتين متصلتين مع بعضهما بنابض حلزوني له القابلية على الانضغاط والتمدد. وفي الحالتين كلتيهما تخزن طاقة فضلاً عن الطاقة الحركية الانتقالية للجزيء. ويمكن للجزيء ان يدور. أي انه سيمتلك طاقة دورانية. وقد وجد ان مركبات الحركتين كلتيهما الانتقالية والدورانية للحركة العشوائية للجزيء تمتلك معدل طاقة حركية مساوية الى ($\frac{1}{2} k_B T$) وهذا ما يعرف بنظرية التوزيع المتساوي.

وطبقاً لهذه النظرية فان مركبات الطاقة الحركية الدورانية ستمتلك مقداراً من الطاقة مساويا الى ($\frac{1}{2} k_B T$) لكل منهما, وبتعبير آخر فان مجموع معدل الطاقة الحركية الدورانية تساوي ($k_B T$) وان الطاقة الحركية الكلية للجزيئة الواحدة ستساوي

$$K_B T + \frac{3}{2} K_B T = \frac{5}{2} k_B T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (16)$$

ولمجموع الجزيئات فان هذه الطاقة ستساوي

$$E = \frac{5}{2} N k_B T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (17)$$

وبجب أن نتذكر من انه تم إهمال طاقات أخرى كالطاقة الاهتزازية لذرات الجزيئة الثنائية, فضلاً عن إهمال الطاقة الناتجة من تغير قوة الربط بين الذرات المذكورة. ويمكن تعريف الطاقة الداخلية للغاز: على انها تمثل جميع أنواع الطاقات التي تملكها الذرات او الجسيمات الأخرى المكونة للمادة.

الحرارة النوعية للغازات The specific Heat of Gases

عند تسخين غاز ما, فان درجة حرارته سترتفع وستزداد معها ايضاً الطاقة الداخلية للغاز ويزداد ضغطه واذا سمح له ان يتمدد فانه سينجز شغلاً. ان قيمة الحرارة النوعية للغاز تعتمد على ما اذا كان الوعاء الذي يحتوي الغاز سيسمح للغاز بالتمدد ام لا. وبصورة عامة فان للغاز نوعين من الحرارة النوعية وهما كما يأتي:

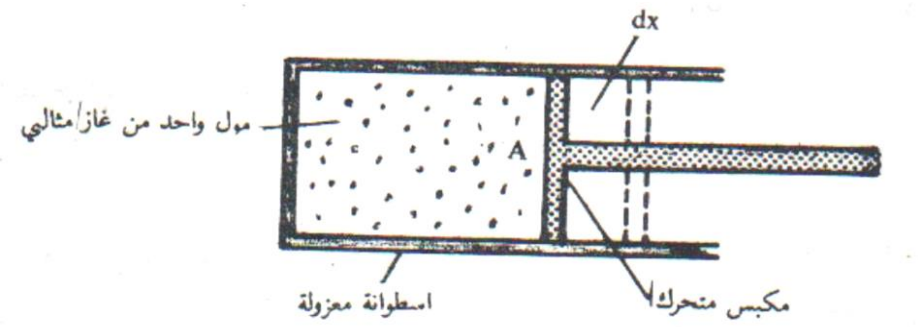
1- الحرارة النوعية عند الضغط الثابت C_P.
2- الحرارة النوعية عند الحجم الثابت C_V.

ويقصد بهما كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من الغاز درجة حرارية واحدة مع بقاء ضغطه او حجمه ثابتاً على التوالي, وقد وجد ان C_P اكبر من C_V للغازات. والسبب في ذلك يعود الى ان الحرارة التي يزود بها الغاز ذو الحجم الثابت ستؤدي الى زيادة طاقته الداخلية, اما الحرارة التي يزود بها الغاز ذو الضغط الثابت فأنها ستؤدي الى رفع طاقتة الداخلية فضلاً عن قيامها بإنجاز شغل من خلال تمدد الغاز (زيادة حجمه) ضد الضغط الثابت المسلط عليه.

العلاقة بين Cp و CV للغاز المثالي

The Relation between CV and Cp

لنأخذ مولاً واحداً من غاز مثالي ونضعه في اسطوانة ذات مكبس طليق الحركة كما في الشكل(6), ولنفرض أن مساحة المكبس تساوي (A) وازيح مسافة مقدارها (dx), نتيجة لتزويد الغاز بكمية من الحرارة مقدارها (dQ), وهذا يعني ان حجم الغاز قد ازداد من (V) إلى (V + dV) نتيجة لارتفاع درجة حرارة من T الى (T + dT).



الشكل(6) التحقق من العلاقة بين C_P و C_V

إن القوة التي يسلطها الغاز على المكبس تساوي (PA), والتي ستنجز شغلاً (dW) يعطى بالعلاقة الآتية:

$$dW = PAdx = pdV \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (18)$$

ان كمية الحرارة (dQ) ستؤدي الى رفع درجة حرارة مول واحد من الغاز درجة حرارية واحدة, ومن تعريف الحرارة النوعية المولية عند الضغط الثابت C_P فان

الارتفاع في درجة الحرارة x C_P x عدد المولات = dQ

$$dQ = C_P\, dT \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (19)$$

أما الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من الغاز درجة حرارية واحدة عند ثبوت الحجم فانها ستؤدي الى رفع طاقته الداخلية (dU), ومن تعريف الحرارة النوعية المولية عند الحجم الثابت C_V نجد ان

$$dU = C_V\, dT \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (20)$$

وباستخدام القانون الأول للثرموداينمك والذي ينص على ان

$$dQ = dU + dW \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (21)$$

وبالتعويض عن قيم dW و dQ وdU بما يساويهما من المعـادلات (18) و (19) و (20) نجد أن

$C_P\, dT = C_V\, dT + PdV$ ..... (22)

وعندما نطبق القانون العام للغاز المثالي على المرحلتين الابتدائية والنهائية لمول واحد من الغاز نجد ان

$PV = RT$

$P\,(V + dV) = R(T + dT)$

وبالطرح نجد أن

$PdV = RdT$ ..... (23)

وبالتعويض في المعادلة (22) نجد أن

$C_P\, dT = C_V\, dT + RdT$ ..... (24)

أي أن

$C_P - C_V = R$ ..... (25)

والتـي تسـاوي (8.314J/mol.K) أو تقريبـا (2cal/ mol.K). وهكـذا نجد ان C_P اكبر من C_V بحوالي (2cal / mol.K).

ان العلاقة السابقة تصح بصورة تقريبية لجميع الغازات الحقيقية.

حساب Cp و CV للغاز المثالي (احادي الذرة)

ان الزيادة في الطاقة الداخلية (dU) لمول واحد من الغاز المثالي تحت الحجم الثابت نتيجة لارتفاع درجة حرارته بمقدار dT تعطى بالعلاقة الآتية:

$$dU = C_V\, dT \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (26)$$

وبما أن الطاقة الداخلية للغاز المثالي احادي الذرة تتكون كلياً من الطاقة الحركية الانتقالية نجد ان

$$dU = \frac{3}{2} R\, dT \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (27)$$

وبمقارنة المعادلتين (26) و(27) نجد أن

$$C_V = \frac{3}{2} R \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (28)$$

وبما أن

$$C_P = R + C_V \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (29)$$

إذن

$$C_P = R + \frac{3}{2} R = \frac{5}{2} R \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (30)$$

وللغاز المثالي ثنائي الذرة نجد ان

$$C_V = \frac{5}{2} R \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (31)$$

$$C_P = \frac{7}{2} R \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (32)$$

إن نسبة C_P إلى C_V يرمز لها بـ (γ), أي أن

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (33)$$

إن هذه النسبة تظهر في معادلة حساب سرعة الصوت في الغاز وفي معادلات التغيرات الثرموديناميكية . كما يمكن أن تفيد هذه النسبة في إعطائها معلومات عن عدد ذرات جزيئة الغاز. الجدول (2) يبين بعض قيم (γ) التجريبية التقريبية, والتي غالباً ما تقل قيمتها بارتفاع درجة الحرارة.

الجدول (1) يبين قيم C_P و C_V و C_V - C_P لبعض الغازات المعروفة بوحدات cal/mole. K عند الظروف الاعتيادية من ضغط ودرجة الحرارة

الغاز	Cp	Cv	(Cp – Cv)
الهيليوم (H_e)	4.98	3.00	1.98
الارگون (A_r)	5.00	3.00	2.00
الاوكسجين (O_2)	6.95	4.96	1.99
النتروجين (N_2)	6.95	4.96	1.99
اول اوكسيد الكاربون CO	6.95	4.93	2.02
ثنائي اوكسيد الكاربون CO_2	8.75	6.74	2.01
الميثان CH_4	8.49	6.48	2.01

الجدول (2) يبين بعض قيم (γ)

نوعية الجزيء	قيمة γ
احادي الذرة	1.67
ثنائي الذرة	1.40
متعدد الذرات	1.30

الانتروبي The Entropy

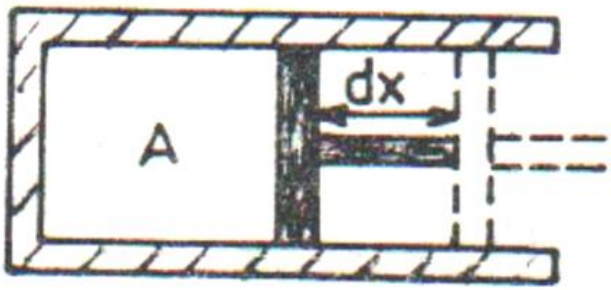
ان الانتروبي هي مقياس لعدم الانتظام (أي مقياس للفوضى). ان العلاقة التي تربط بين مقدار التغير في الانتروبي (ΔS) , وكمية الحرارة (Q Δ) التي تنتقل الى النظام عند درجة حرارته المطلقة T تعطى بالعلاقة الآتية:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (34)$$

ΔS تكون موجبة اذا كانت الحرارة تنتقل الى النظام (اذ انه يكتسب انتروبيا), أي تزداد الفوضى والعشوائية في حركة ذراته وجزيئاته.

الشغل المنجز بواسطة الغاز

لو أخذنا كتلة معينة من غاز محصورة في وعاء اسطواني مجهز بمكبس ذي مساحة مقطع عرضي مقدارها (A) كما في الشكل (7).



الشكل (7) الشغل المنجز بواسطة الغاز

ان الحرارة يمكن ان تنتقل من والى الغاز خلال جدران الاسطوانة. فإذا كان الجهاز والغاز الذي بداخله في حاله توازن حراري مع المحيط, وكان للغاز حجم ابتدائي مقدارها V_i وضغط ابتدائي مقداره P_i. يمكن انجاز شغل على الغاز عن طريق ضغطة بوساطة المكبس, كما يمكن انجاز شغل من قبل الغاز عن طريق تمدده ودفعه للمكبس الى الخارج. فإذا وصل الجهاز الى حالة توازن حراري نهائية وكان حجمه النهائي V_f وضغطه النهائي P_f.

فان الشغل الذي ينجزه الغاز يتمدد ضد المكبس ويحركة مسافة مقدارها dx هو:

$$dW = F \cdot dx \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (35)$$

بما ان

$$F = PA$$

فان

$$dW = PA \cdot dx \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (36)$$

بما ان

$$Adx = dV$$

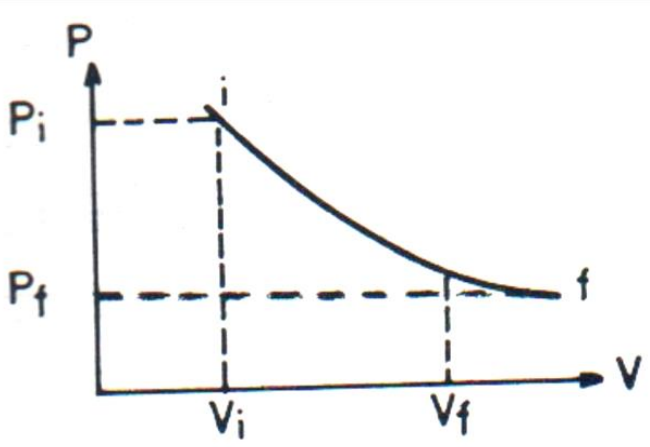
فان

$$dW = P\, dV \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (37)$$

اذ تمثل (dV) الزيادة التفاضلية في الحجم. ومن تكامل العلاقة في أعلاه يمكن الحصول على الشغل الكلي المنجز, أي ان:

$$W = \int dW = \int_{V_i}^{V_f} P dV \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (38)$$

ولأجل أجراء هذا التكامل يجب معرفة كيفية تغير الضغط مع الحجم. لان الشغل المنجز لا يعتمد فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للجهاز وإنما يعتمد ايضاً على الحالات المتوسطة بينهما, أي على المسار. انظر الى الشكل (8)



الشكل (8) الشغل وعلاقته بالمسار

ضغط الغاز المثالي The Ideal Gas Pressure

ان تصادم جزيئات الغاز مع جدران الوعاء الذي يحتويه يولد ما يعرف بضغط الغاز, وذلك نتيجة لقوة الناتجة عن هذا التصادم, ونظراً لوجود بلايين التصادمات خلال الثانية الواحدة فان القوة الناتجة عن هذه التصادمات ستكون:

1- ثابتة تقريباً.
2- ويكون متوسط القوة عمودياً على السطح.

وان القوة العمودية المؤثرة على وحدة المساحة من جدران الوعاء تسمى بضغط الغاز وان وحدات الضغط هي ($Pa = N/m^2$). إن متوسط الضغط على جدران الوعاء الحاوي على الغاز تعطى بالمعادلة الآتية:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1}{3}\,(n_o)\,m\,\overline{v}^2 = \frac{2}{3}\,(n_o)(\frac{1}{2}\,m\,\overline{v}^2) \quad \text{..... (39)}$$

حيث أن (n_o) تمثل عدد الجزيئات في وحدة الحجوم و v سرعة جزيئات الغاز و m كتلة الجزيئة. وبما ان (n_o) تمثل عدد الجزيئات في وحدة الحجوم فان الضغط يساوي ثلثي متوسط الطاقة الحركية لجزيئات الغاز في وحدة الحجوم.

وبمقارنة النتيجة السابقة مع معادلة الغاز المثالي (PV = nRT) فإننا سنجد ان :

$$\frac{1}{3}(n_o)\, m\bar{v}^2 = \frac{nRT}{V} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (40)$$

وبإعادة ترتيب هذه المعادلة يمكن الحصول على درجة الحرارة (T), أي ان

$$T = \frac{(n_o V)\, m\bar{v}^2}{3nR} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (41)$$

إن (n_oV) يمثل العدد الكلي للجزيئات في الحجم (V) و n تمثل عدد الجزيئات الغرامية (المولات) في الحجم نفسه و (nN_A) تمثل ايضاً العدد الكلي للجزيئات في الحجم (V), أي ان:

$$n_oV = n\, N_A \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (42)$$

فنحصل على

$$T = \frac{2N_A}{3R}\left(\frac{1}{2} m\bar{v}^2\right) \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (43)$$

وكذلك

$$\frac{R}{N_A} = K_B = 1.38 \times 10^{-23} J/K \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (44)$$

يمكن التعبير عن درجة الحرارة المطلقة للغاز المثالي بما يأتي :

$$T = (\frac{1}{2} m \bar{v}^2)(\frac{2N_A}{3R}) = (\frac{1}{2} m \bar{v}^2)(\frac{2}{3K_B}) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (45)$$

وهذا يعني انه امكن التعبير عن درجة الحرارة المطلقة بدلالة الطاقة الحركية الانتقالية لجزيئات الغاز.

مسائل الفصل الثالث

س1: جد الحجم الذي يشغله جزيء كيلوغرامي واحد من غاز النتروجين (N_2) تحت الظروف القياسية من ضغط ودرجة حرارة. علماً ان الكتلة الجزيئية للنتروجين تساوي (28).

الحل:

ان الظروف القياسية من ضغط ودرجة حرارة هي

$$P = 1.01 \times 10^5 \ N/m^2$$

$$T = 273 \ K$$

وباستخدام قانون الغاز المثالي

$$PV = nRT$$

ولإيجاد الحجم

$$V = \frac{nRT}{P}$$

وبما أن

$$n = 1Kmol \ , \ R = 8314 \ J/Kmol.K$$

$$V = \frac{1\text{Kmol x } 8314\,\text{J/Kmol.K x } 273\,\text{K}}{1.013\text{x}10^5\,\text{N/m}^2}$$

$$V = 22.4\,\text{m}^3$$

س2: جد قيمة متوسط سرعة جزيئات الأوكسجين في الهواء في الظروف العيارية من ضغط ودرجة حرارة

الحل:

إن الظروف القياسية (العيارية) من ضغط ودرجة حرارة هي

$P = 1.01 \times 10^5\ N/m^2$

$T = 273\ K$

وباستخدام المعادلة (43) لإيجاد قيمة (v^2) نجد ان

$$v^2 = \frac{3RT}{N_A m}$$

يمكن إيجاد قيمة (m) لجزيئات الأوكسجين باستخدام الكتلة الجزيئية لغاز الأوكسجين المساوية الى (32), أي ان:

$$m = \frac{32}{N_A}$$

أي أن

$$mN_A = 32$$

وبالتعويض في المعادلة السابقة:

$$\nu^2 = \frac{3RT}{32}$$

$$\nu^2 = \frac{3 \text{x} 8314 \text{x} 273}{32} = 212786.4375 \ m^2/s^2$$

$$\nu = 461.2878 \ m/s$$

س3: جد مقدار التغير في الانتروبي عند انصهار مكعب من الثلج كتلته (20 g) في درجة حرارة (0^oC).

الحل:

يمكن إيجاد كمية الحرارة اللازمة لصهر الجليد من العلاقة الآتية:

$Q = m L$

L : تمثل الحرارة الكامنة لانصهار الجليد في درجة 0^oC وتساوي 80 cal/g

$Q = 20g \text{ x } 80 \text{ cal/g}$

$Q = 1600 \text{ cal}$

$Q = 1600 \text{ cal x } 4.186 \text{ J/cal} = 6697.6 \text{ J}$

يمكن إيجاد مقدار التغير في الانتروبي عند درجة حرارة 0^oC من العلاقة الآتية:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{Q}{T}$$

$$\Delta S = \frac{6697.6\ J}{273 K}$$

$$\Delta S = 24.53\ J/K$$

حيث تم التعويض عن $0\ ^oC$ بـ $273K$

س4: جد مقدار التغير في الانتروبي لمول واحد من غاز حجمه الابتدائي يساوي $1000\ cm^3$ موضوع داخل اسطوانة ذات مكبس متحرك, اذا تمدد الغاز الى حجم نهائي يساوي $2000\ cm^3$ مع ثبوت درجة الحرارة.

الحل:

باستخدام المعادلة الآتية

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W$$

إذا كان التغير في درجة الحرارة يساوي صفر فان $\Delta U = 0$, أي ان

$$\Delta Q = \Delta W = P\Delta V$$

وبما أن

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

فان

$$\Delta S = \int \frac{\Delta Q}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{PdV}{T}$$

وباستخدام قانون الغاز المثالي

$$PV = n R T$$

وبما أن

$$n = 1$$

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{V}$$

وعليه فان

$$\Delta S = \int_{V_i}^{V_F} R \frac{dV}{V} = R \ \ln V \Big|_{V_i}^{V_F}$$

$$\Delta S = R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = 8.314 J / K \ln \frac{2000 cm^3}{1000 cm^3}$$

$$\Delta S = 5.76 \ J / K$$

ويساوي مقدار التغير في الانتروبي

س5 : جد قيمة كل من C_P و C_V لغاز الأوكسجين عند الظروف القياسية, اذا علمت ان نسبة C_P الى C_V تساوي 1.40.

الحل:

للغاز المثالي تكون

$$C_P - C_V = 8.314 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

ولكن

$$\frac{C_P}{C_V} = 1.4$$

$$C_P = 1.4\ C_V \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

وبالتعويض عن (2) في (1) نحصل على

$$1.4 C_V - C_V = 8.314$$

$$0.4\ C_V = 8.314$$

$$C_V = \frac{8.314}{0.4}$$

$$C_V = 20.785 J/mol.K$$

وعليه فان C_P تساوي

$$C_P = 20.785 + R$$

$$C_P = 20.785 + 8.314$$

$$C_P = 29.099 J/mol.K$$