

الطاقة الداخلية للغاز:

الطاقة الداخلية للمادة (الغاز): هي مجموع الانواع المختلفة من الطاقات التي تمتلكها ذرات أو جزيئات المادة. ولذا فان الطاقة الداخلية تعتمد فقط على متغيرات الحالة للغاز، وبالتالي يكون التعبير عنها بدلالة اثنين من المتغيرات الاساسية (الحجم- الضغط- درجة الحرارة). اي يمكن كتابتها في احدى الصور الاتية

$$U = F(T, V)$$

$$U = F(T, P)$$

$$U = F(P, V)$$

هذا ويصاحب انتقال الغاز من حالة اتزان الى اخرى تغير دائم في الطاقة الداخلية له ويعطى الفرق بين الطاقة الداخلية ΔU في حالة الاتزان النهائية U_2 وحالة الاتزان الابتدائية U_1 كما ياتي

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

وبالنسبة للغاز المثالي فان الطاقة الداخلية للغاز تعبر **فقط عن مجموع الطاقات الحركية لجزيئات الغاز** إذ ان طاقة الوضع (الطاقة الكامنة) الناشئة عن قوى التجاذب تكون **صغيرة جداً**. وتبعاً لفروض النظرية الجزيئية للغازات المثالية فانها تساوى **صفر**، وبناءً عليه فان الطاقة الداخلية تعتمد فقط على **درجة الحرارة المطلقة**.

ان الطاقة الحركية K.E. لغاز مثالي احادي الذرة هي نفسها الطاقة الكلية E وتعطى بالعلاقة:

$$E = K.E. = \frac{3}{2} N k_B T$$

إذ ان N تمثل عدد الجزيئات، k_B ثابت بولتزمان، T درجة الحرارة المطلقة. نستنتج من هذه المعادلة ان **الذرات والجزيئات تمتلك طاقة حركية انتقالية** ولكنها لا تمتلك طاقة داخلية. ان معظم الغازات الخاملة تتصرف على هذا الشكل.

الحرارة النوعية للغازات:

ان الحرارة ليست دالة للحالة فان كمية الحرارة **dQ** المنتقلة الى النظام في عملية ثرموداينمكية تعتمد على مسار تلك العملية. وبناءً على ذلك فان السعة الحرارية لنظام ما ايضا تعتمد على مسار العملية، بيد ان عدد المسارات الممكنة عدد غير محدد مما يفقدها اهميتها ولذلك يتوجب علينا ان نحدد الطريقة التي يتم بها انتقال الحرارة الى النظام. واسهل الطرق واكثرها شيوعاً هي اما ان نجعل حجم النظام أو الضغط المسلط عليه ثابتاً وبهذا نكون قد حددنا تعريف السعة الحرارية:

$$C = dQ / dT$$

عند تسخين غاز ما، فإن درجة حرارته سترتفع وستزداد معها الطاقة الداخلية للغاز ويزداد ضغطه وإذا سمح له ان **يتمدد** فانه **سينجز شغلا**.

وبصورة عامة للغاز نوعين من الحرارة النوعية:

- ١- الحرارة النوعية عند الضغط الثابت C_p
- ٢- الحرارة النوعية عند الضغط الحجم C_v

الفرق بين C_p و C_v للغاز المثالي:

إذا كانت كمية الحرارة Q المضافة للنظام تحت حجم ثابت كافية لرفع درجة حرارته درجة حرارية واحدة فإن هذه الحرارة مساوية للسعة الحرارية لحجم ثابت C_v .

اما كمية الحرارة المساوية للسعة الحرارية تحت ضغط ثابت C_p فتساوي كمية الحرارة السابقة مضافا لها كمية من الطاقة تتيح للنظام ان يتمدد لكي يحافظ على ضغطه.

وبناء على ما تقدم فإن **السعة الحرارية لضغط ثابت يجب ان تكون اكبر منها لحجم ثابت**.

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 فانها ستؤدي الى **رفع طاقته الداخلية فضلا عن قيامها بانجاز شغل** من خلال تمدد الغاز (زيادة حجمه ضد الضغط الثابت المسلط عليه).

ومن القانون الأول للثرموداينمك:

$$dQ = dU + PdV \quad (1)$$

إذا كانت كمية الحرارة للنظام تحت حجماً ثابتاً فإن القانون الأول يكتب بالصيغة الاتية

$$dQ = dU + 0$$

$$dQ = dU$$

بما ان

$$C_V = \frac{dQ}{dT}$$

$$dQ = C_V dT$$

$$\therefore dQ = dU$$

$$dU = dQ = C_V dT \quad (2)$$

اما اذا كانت كمية الحرارة مضاف للنظام تحدث تحت ضغط ثابت

$$C_P = \frac{dQ}{dT}$$

$$dU = dQ = C_P dT \quad (3)$$

بتعويض المعادلات (2)، (3) في المعادلة (1) نحصل على

$$C_P dT = C_V dT + PdV \quad (4)$$

تطبيق قانون الغاز المثالي عن المرحلتين الابتدائية والنهائية لمول واحد من الغاز (n=1mole)

$$PV = RT$$

اذا تغيرت درجة الحرارة بمقداراً صغير (T+ dT) فان هذا التغيير يؤدي الى تغييراً قليل بالنسبة للحجم (V+ dV).

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

$$PV + P dV = RT + R dT$$

وبالتعويض عن RT بـ PV نحصل على

$$PdV = R dT \quad (5)$$

بتعويض معادلة (5) في المعادلة (4) نحصل على

$$C_P dT = C_V dT + R dT \quad (6)$$

بتقسيم طرفي المعادلة (6) على dT وترتيبها نحصل

$$C_P = C_V + R$$

$$\therefore C_P - C_V = R$$

وبما ان (R=8.31J/mole .K) أو يساوي تقريبا (R=2cal/mole .K) وهذا يعني ان C_p اكبر من C_v بحوالي (2 cal /mole . K). ان المعادلة رقم (5) تصح بصورة تقريبية على جميع الغازات الحقيقية.

أمثلة محلولة:

١. عينة من غاز مثالي، فإذا كان حجمه 5L تحت ضغط قدره **15atm** فاحسب حجم هذا الغاز إذا صار ضغطه **3atm**، باعتبار درجة الحرارة ثابتة.

الحل: يمكن حل هذه المسألة بقانون بويل مباشرة كما يأتي

$$\begin{aligned} P_1 V_1 &= P_2 V_2 \\ 15 \text{atm} \times 5 \text{L} &= 3 \text{atm} \times V_2 \\ V_2 &= 75(\text{atm} \cdot \text{L}) / 3(\text{atm}) = 25 \text{L} \end{aligned}$$

٢. اسطوانة ذات مكبس متحرك تحتوي على 540 cm^3 من غاز الاوكسجين تحت ضغط يساوي **63.3kPa** فإذا تحرك المكبس حتى اصبح حجم نفس الكتلة 325 cm^3 فاحسب الضغط النهائي داخل الاسطوانة.

الحل بتطبيق قانون بويل

$$\begin{aligned} P_1 V_1 &= P_2 V_2 \\ P_2 &= P_1 (V_1 / V_2) \\ P_2 &= 63.3 \text{kPa} (540 \text{ cm}^3 / 325 \text{ cm}^3) \\ P_2 &= 105.17 \text{kPa} \end{aligned}$$

٣. ما الحجم النهائي (V_2) لعينة من غاز حجمها الابتدائي (V_1) يساوي 650 cm^3 عند 25°C اذا سخنت الى 400°C بفرض ان الضغط ثابت.

الحل بتطبيق قانون شارلز

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

$$V_2 = V_1 T_2 / T_1$$

$$V_2 = (650 \times (400 + 273)) / (25 + 273) = 437450 / 298 = 1467.95 \text{ cm}^3$$

٤. عينة غاز تشغل 100L عند 24°C تحت ضغط **80 kPa** ، عند اي درجة حرارة سيشغل الغاز 20 L ، اذا زدنا الضغط الى **107 kPa** .

الحل

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

$$T_2 = P_2 V_2 T_1 / P_1 V_1$$

$$T_2 = 107 \text{kPa} \times 20 \text{L} \times 297 \text{K} / 80 \text{kPa} \times 100 \text{L}$$

$$T_2 = 79.4475 \text{K}$$