جامعة الانبار
كلية التربية الأساسية / حديثة
قسم العلوم العامة

اسم التدريسي: اوس زبن عبدالمجيد

المرحلة الدراسية: الثانية – كيمياء

الفصل الدراسي: الاول

اسم المادة باللغة العربية: الكيمياء الفيزياوية

اسم المادة باللغة الإنكليزية: Physical chemistry

اسم المحاضرة باللغة العربية: السعة الحرارية

اسم المحاضرة باللغة الإنكليزية: Heat capacity

السعة الحرارية للغازات تحت حجم ثابت C_v :

يمكن حساب السعة الحرارية للغازات المختلفة تحت حجم ثابت بالاعتماد على نموذج الطاقة الحركية للغاز المثالي حيث تعرف السعة الحرارية المولارية تحت حجم ثابت على أنها **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 غاز أحادي الذرة يساوي : $\frac{3}{2}RT$

وباستخدام اصطلاح المشتقة الجزيئيه فان : $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R$ = 12.47 J.K^{-1}.mol^{-1}

أما في حالة كون الغاز ثنائي الذرة فإن قيمة الطاقة الحركية تساوي :

$$E= 3/2RT + RT + RT = 3.5RT$$

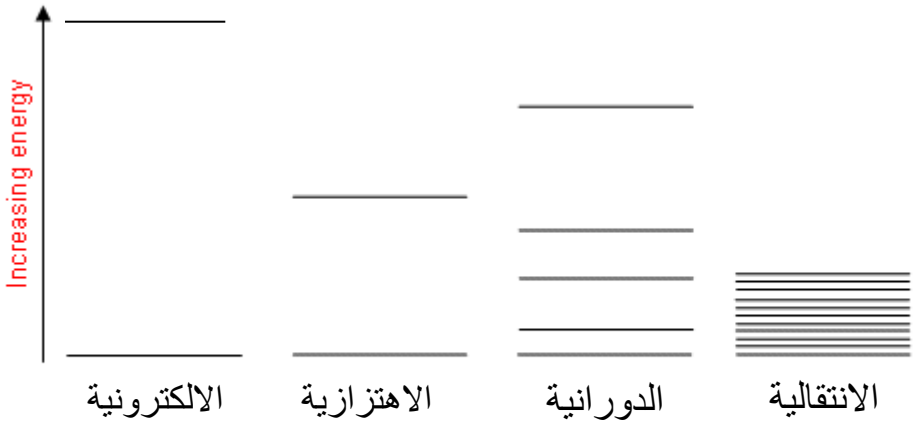
وبذلك فإن السعة الحرارية سوف تساوي

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial(3.5RT)}{\partial T} = 3.5R = 3.5x8.314 = 29.1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

ويمكن الحصول على كميات مماثلة للجزيئات متعددة الذرات ، وعند مقارنة قيم السعات الحرارية المتوقعة مع القيم المقاسة عمليا للغازات احادية الذرة يلاحظ وجود تطابقا جيدا بين هذه القيم وكما هو موضح في الجدول التالي:

الغاز	C_v النظرية	C_v العملية
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_2O	49.87	25.23

إلا أنه يوجد تناقضا في حالات الجزيئات متعددة الذرات حيث لا تتطابق قيم السعة الحرارية المحسوبة مع القيم المقاس عمليا ويمكن تفسيرهذا التناقض من خلال معرفتنا بأن الجزيئه تمتلك حركات انتقالية ودورانية واهتزازية والكترونية مكممة، وأن الجزيئه تمتلك مستويات طاقية ترتبط بكل نوع من أنواع الحركة وذلك استنادا الى ميكانيك الكم وان الفرق بين مستويات الطاقة الالكترونية اكبر بكثير من الفرق بين مستويات الطاقة الاهتزازية وهذه بدورها أكبر من الفرق بين مستويات الطاقة الدورانية أما الفرق بين مستويات الطاقة الانتقالية فهو صغير جدا بحيث ان هذه المستويات تبدو وكانها غير مفصوله عن بعضها او بمعنى اخر متصله فعندما يمتص نظاما ما حرارة من المحيط فان هذه الطاقة تعمل على تسريع الانواع المختلفة من الحركات وكما هو موضح بالشكل:



ان وجه الارتباط بين هذه المستويات وبين السعة الحرارية التي هي مقدار ما يستوعبه النظام من طاقة او مدى ما يخزنه النظام من طاقة يمكن استيعابها من خلال معرفة أن الطاقة الممتصة من قبل الجزيئات نتيجة تسخينها تعمل على تسريع الأنواع المختلفة من الحركة وبذلك فإن السعة الحرارية تمثل مدى ما يستوعبه النظام من طاقة أو مدى ما يخزنه النظام من طاقه فمثلا يمكن للطاقة أن تخزن جزئيا للحركة الاهتزازية أي انها يمكن ان تستخدم لتزيد من انتقال الجزيئات إلى مستوى طاقة اهتزازي اعلى او تخزن جزئيا للحركة الدورانية أي أن الطاقة تستخدم لتنقل الجزيئات الى المستويات الاعلى حيث يلاحظ من خلال الشكل أعلاه أنه من السهل إثارة الجزيئه إلى مستوى الطاقة الدوراني من اثارتها الى مستوى الطاقة الاهتزازي او الإلكتروني، وباستخدام قانون التوزيع لبولتزمان فإن عدد الجزيئات عند درجة 298°K في المستويات الانتقالية والدورانية يكون تقريبا موزعة 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 الالكترونيه فان جميع الجزيئات تكون في المستوى الواطئ ، مما سبق يتضح لنا أنه عند درجة حرارة الغرفة يمكن لكل من الحركات الانتقالية الدورانية أن

تساهم في السعة الحرارية للجزيئات فمثلا لجزيئة الاوكسجين اذا اخذنا بنظر الاعتبار الحركات الانتقالية الدورانية واهملنا كل الحركات الاهتزازية والالكترونيه فإن طاقة النظام تصبح:

$$E= 3/2\ RT + RT = 2.5RT$$

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

وهذه القيمة مقاربه القيمة المقاسة عمليا عند درجة حرارة الغرفه وهي $21.05J.K^{-1}.mol^{-1}$ أما عند درجات الحرارة العالية فإن الحركات الاهتزازية تبدأ بالمساهمة في السعة الحرارية وعند درجات تزيد عن 1500K فإن الحركة الالكترونيه تلعب دورا مهما وتدخل ضمن حسابات السعة الحرارية.

مثال احسب السعة الحرارية تحت حجم ثابت لجزيئة الاستيلين على فرض أن الجزيئه صلدة وخطيه

ج/ بما أن الجزيئة صلدة لذا تهمل الحركة الاهتزازية

$$E=3/2RT+RT=2.5RT$$

$$C_v=2.5R=2.5x8.314=20.79J.K^{-1}.mol^{-1}$$

السعة الحرارية للغاز تحت ضغط ثابت :

عندما يسخن الغاز في اسطوانة مزودة بمكبس متحرك فإنه من الواضح أن الغاز سيتمدد وينجز شغلا وتعرف السعة الحرارية للغاز تحت ضغط ثابت **بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من الغاز درجة مئوية واحدة تحت ضغط ثابت** وتعطى بالعلاقة :

$$C_P=C_v+R$$

حيث C_P تمثل السعة الحرارية تحت ضغط ثابت ، ويمكن من خلال هذه العلاقة حساب السعة الحرارية للغازات المختلفة. ونلاحظ ان السعه الحراريه C_P ل HCl النظرية أعلى من العمليه بسبب الاهتزاز الداخلي لذلك فان غاز النيتروجين N_2 والاكسجين O_2 واحادي اكسيد الكربونCO تكون السعة الحراريه بثبوت الضغط العمليه مقاربة للنظريه بسبب امتلاكها اواصر ثنائيه وثلاثيه مما يجعلها صلده أكثر من الاصرة المفردة في HCl . وفي Cl_2 يظهر بالدليل القاطع وجود الاهتزاز الداخلي حيث ان القيمة العملية 34.1 اما النظرية 29.04 ، وكذلك الحال في H_2S و CH_4 التي تعتبر غير صلدة ولها اهتزاز داخلي .

سؤال قارن بين C_P و C_v لجزيئة الاوكسجين O_2 عند درجات الحرارة العالية والواطئة؟

1- عند T واطئة لا يوجد حركة اهتزازية لذا فان :

$$E_{total}=E_{trans}+E_{rot} = 3/2RT+RT =2.5RT$$

$$C_v=2.5x8.314=20.78\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$C_P= 20.78+8.314 = 29.09\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

2- عند T عالية يوجد حركة اهتزازية :

$$E_{total}= E_{trans}+ E_{rot}+E_{Vib} = 3/2RT + RT + (3x2-5)RT =7/2RT$$

$$C_v= 7/2\ x\ 8.314 = 29.1\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$C_P= 29.1 + 8.314 = 37.41\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$