كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء فيزيائية١

المحاضرة : **الثانية** /نظري/د.سمير معروف

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

٢٠٢٦

٢١

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

$$\Delta U_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \qquad (68\text{-}1)$$

عندما يكون تغير درجة الحرارة صغيرا يمكن اعتبار قيمة C_V ثابتة وبالتالي يمكن مكاملة العلاقة السابقة بعد إخراج C_V من تحت إشارة التكامل ويكون بالتالي:

$$\Delta U_V = C_V \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$= C_V (T_2 - T_1) \qquad (69\text{-}1)$$

أما إذا كانت C_V تابعة لدرجة الحرارة فيجب التعويض عن قيمة C_V بتابعية الحرارة وإجراء التكامل.

يمكن من خلال العلاقة السابقة أن نكتب:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (70\text{-}1)$$

2-17-1: تغيرات الطاقة الداخلية تحت ضغط ثابت (الإنتالبية *Enthalpy*)

تحدث معظم التحولات الكيميائية تحت ضغط ثابت (عادة الضغط الجوي). تنجز التحولات في هذه الحالة عملا، فإذا لم يكن هناك إلاّ عمل التمدد فتعطى عبارة العمل في هذه الحالة بالعلاقة:

$$W = P_{ex}(V_2 - V_1)$$

إذا تبادلت الجملة كمية من الحرارة q_p مع الوسط الخارجي يكون تغير الطاقة الداخلية وفق القانون الأول في الترموديناميك هو:

$$\Delta U_p = U_2 - U_1 = q_p - W = q_p - P_{ex}(V_2 - V_1) \qquad (71\text{-}1)$$

وبإعادة ترتيب هذه العلاقة يمكن أن نكتب:

$$q_p = (U_2 - U_1) + P_{ex}(V_2 - V_1) \qquad (72\text{-}1)$$

أي أن كمية الحرارة الممتصة من قبل الجملة في هذه الحالة (تحت ضغط ثابت) هو معيار تغير الطاقة الداخلية وعمل التمدد بالنسبة للضغط الخارجي، ويمكن أن نكتب:

$$q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \qquad (73\text{-}1)$$

تدعى المقدار $U + PV$ بالإنتالبية ويرمز له بـ H وتدعى أيضا بالمحتوى الحراري وهو تابع حالة لأنه يعرف بتوابع حالة للجملة هي U ، V ، P وبالتالي لا تتعلق قيمته بالطريق الذي تسلكه الجملة ويأخذ قيمة محددة في حالة معطاة ويعرف بالعلاقة:

$$H = U + PV \qquad (74\text{-}1)$$

وبالتعويض في العلاقة (73-1) نحصل على:

$$q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \qquad (75\text{-}1)$$

أي أن كمية الحرارة المتبادلة في تحول يتم تحت ضغط ثابت هي قياس مباشر لتغير انتالبية الجملة وذلك عندما لا يكون هناك عمل إلاّ العمل الميكانيكي الناتج عن تغير الحجم. ما أن $dq = CdT$ فإنه عند ضغط ثابت يكون $dq_p = C_p dT$ وحيث أن $q_p = \Delta H$ (أو $dq_p = dH_p$) فإن:

$$C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \qquad (76\text{-}1)$$

بفرض أن H تابع لكل من P ، T فيمكن أن نكتب:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \qquad (77\text{-}1)$$

وبالتعويض عن C_p من العلاقة *(1-76)* في العلاقة *(1-77)* نجد:

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \qquad (78\text{-}1)$$

ويمكن من خلال العلاقتين *(1-64)* و *(1-70)* أن نكتب dU بتابعية C_l بالشكل:

$$dU = C_l dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \qquad (79\text{-}1)$$

1-17-3: تغير الطاقة الداخلية في التحولات الكظومة

Variation of internal energy in adiabatic changes

التحول الكظوم (*adiabatic*) هو التحول الذي لا تتبادل فيه الجملة الحرارة مع الوسط الخارجي أي $dq = 0$ واستنادا إلى القانون الأول في الترموديناميك يكون:

$$dU = -dW \Rightarrow \Delta U = -W \qquad (80\text{-}1)$$

مثال (5):

احسب تغير الطاقة الداخلية لجملة غازية تتألف من $50g$ من ثاني أكسيد الكربون في أثناء تمددها من $V_1 = 12.5lit$ إلى الحجم $V_2 = 24.5lit$ عند الدرجة $25\ ^oC$ علما أن التمدد يتم في مسعر كظوم وحيث أن التحول عكوسي.

الحل:

وفقا للقانون الأول وحيث التحول كظوم يكون $dq = 0$ وبالتالي:

$$\Delta U = -W$$

وبالتالي يكون تغير الطاقة الداخلية مساويا إلى العمل الذي تقوم بـــه الجملـــة بالقيمة المطلقة ومعاكسا بالإشارة وبالتالي:

$$W = nRT\ ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$= \left(\frac{50g}{44g.mol^{-1}}\right).(8.3\ J.mol^{-1}.K^{-1})(298K)ln\frac{24.5}{12.5}$$

$$= 1900.7\ J$$

وبالتالي $\Delta U = -1900.7\ J$

أي أن الجملة تفقد جزءا من طاقتها الداخلية.

مثال (6):

وجد أنه عند مرور تيار كهربائي شدته $0.5A$ من مولد قوته المحركة $12V$ لمدة خمس دقائق في مقاومة على تماس مع المـــاء وعنـــد الـــضغط $1atm$ يتبخـــر $0.798g$ من الماء فاحسب الطاقة الداخلية المولرية والإنتالبية المولرية لتبخر الماء.

الحل:

يحدث التحول الآتي:

$$H_2O(\ell) \rightarrow H_2O\ (g)$$

فيكون تغير الطاقة الداخلية مساويا إلى:

$$\Delta U_{evap} = q_{evap} - W_{evap}$$

لكن q تساوي العمل الكهربائي الذي تقوم بـــه المقاومـــة أي $q_{evap}=It.\Delta\phi$ ويكون العمل خلال التبخر مساويا عمل التمدد عندما يتحول الماء من سائل إلى بخار

وتعطى قيمته $W_{evap}=P_{ex}\Delta V$ (العمل ضد ضغط خارجي ثابت). لكن حجم الماء السائل مهملا بالنسبة لحجم البخار وبفرض أن الماء يسلك سلوك الغاز المثالي يكون:

$$\Delta V = V_g - V_L \sim V_g \Rightarrow P\Delta V \sim nRT$$

وبالتالي:

$$\Delta U_{evap} = It\Delta\phi - nRT$$

لكن:

$$n = (0.798\ g) / (18\ g/mol)$$

$$= 0.044\ mol$$

وبالتعويض يكون لدينا:

$$\Delta U_{evap}=(0.5A)(300sec)(12V) - (0.044mol)(8.3J/K.mol)(373K)$$

$$= 1664\ J$$

ويكون تغير الطاقة الداخلية المولرية مساويا:

$$\Delta U_{evap,m} = (1664\ J)/(0.044\ mol) = 37300\ J/mol$$

$$= 37.3\ K_e\ j/mol$$

بما أن $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ يكون:

$$\Delta H = \Delta U + nRT = I.t.\Delta\phi$$

$$= 1664 + 0.044 \times 8.3 \times 373$$

$$= 1800\ J$$

$$\Delta U_{evap,m} = (1800J)/(0.044mol) = 40909\ J = 40.9kJ/mol$$

بما أن إشارة الطاقة موجبة هذا يعني أن الجملة يجب أن تمتص كمية من الحرارة كي يحدث التبخر.

4-17-1: تغير الطاقة الداخلية بتابعية درجة الحرارة.

Variation of the internal energy vs temperature

وجدنا سابقا أن تغير الطاقة الداخلية مع درجة الحرارة عند حجم ثابت يعطى بالعلاقة $dU = C_I dt$ فكيف تتغير الطاقة الداخلية مع درجة الحرارة عند ثبات الضغط؟.

بالعودة إلى العلاقة *(1-79)* والتي تكتب بالشكل:

$$dU = C_I dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_I dV$$

بتقسيم طرفي العلاقة على dT وعند ضغط ثابت نجد:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_I + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_I \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (81\text{-}1)$$

يمثل المقدار $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ معدل تغير الحجم بتابعية درجة الحرارة عند ضغط ثابت، من جهة أخرى لدينا مفهوم معامل التمدد الحراري عند ضغط ثابت وهو يعرف بالعلاقة الآتية:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (82\text{-}1)$$

وهو معدل تغير الحجم مع درجة الحرارة من أجل واحدة الحجوم وعند ضغط ثابت، وبالتعويض في العلاقة *(1-81)* نجد:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_V + \alpha V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \qquad (83\text{-}1)$$

تعتبر هذه العلاقة عامة تطبق على كافة الجمل، ويمكن بوساطتها معرفة تغير الطاقة الداخلية بتابعية درجة الحرارة عند ثبات الضغط.

تفسير الحد $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$: عندما تنضغط المادة بصورة متساوية الدرجة، يزداد التأثير المتبادل بين الجزيئات، وتساهم هذه التأثيرات المتبادلة في الطاقة الداخلية للجملة، وبالتالي فإن المعامل $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ هو معيار كيفية تمير التأثيرات المتبادلة عندما يتغير الحجم. من المتوقع أن يكون هذا المعامل في الغازات أصغر منه في الأجسام الصلبة، لأن التأثيرات المتبادلة بين جزيئات الغاز لا يكون مهما، وخاصة في حالة الضغوط المنخفضة.

مثال (7):

يبلغ معامل التمدد الحراري عند الدرجة $300K$ لغاز النيون المقدار $3.3\times10^{-3}K^{-1}$ وللنحاس $5.01\times10^{-5}K^{-1}$، احسب تغير الحجم عند تسخين $50cm^3$ من كل من المادتين بمقدار خمس درجات.

الحل:

يعطى تغير الحجم من العلاقة *(1-82)* بالشكل:

$$dV = \alpha V dT$$

$$\Rightarrow \Delta V \approx \alpha V \Delta T$$

وبالتالي:

من أجل Ne:

$$\Delta V \approx (3.3\times 10^{-3}K^{-1})(50cm^3)(5K) = 0.83cm^3$$

من أجل Cu:

$$\Delta V \approx (5.01\times 10^{-5}K^{-1})(50cm^3)(5K) = 0.0125cm^3$$

1-17-5: تغير الإنتالبية مع درجة الحرارة

Variation of enthalpy with temperature

تجري معظم العمليات تحت ضغط ثابت، ورأينا أن تغير الإنتالبية مع درجة الحرارة وتحت ضغط ثابت يعطى بالعلاقة $dH = C_P dT$، لكن كيف تصبح هذه العلاقة عندما تتغير درجة الحرارة ويتغير الضغط، لكن يبقى الحجم ثابتا.

بالعودة إلى العلاقة *(1-78)* أي:

$$dH = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

وبتقسيم طرفي العلاقة على dT وعند ثبات الحجم نجد:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_P + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (84\text{-}1)$$

يمكن كتابة المشتق الجزئي $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V$ بدلالة المشتقات الجزئية الأخرى، (أنظر العلاقة بين المشتقات الجزئية) وحيث P و V و T ترتبط بعضها مع بعض، ومن خلال ذلك يمكن أن نكتب:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \qquad (85\text{-}1)$$

لكن $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V$ من خلال تعريف معامل التمدد الحراري متساوي الضغط ويمثل الحد $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ معدل تغير الحجم بتابعية الضغط عند درجة حرارة ثابتة، ويرتبط ذلك بمعامل الانضغاط متساوي الدرجة ويعطى بالعلاقة:

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \qquad (86\text{-}1)$$

يجب التنويه إلى أن المقدار $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ يأخذ دوما قيمة سالبة لأنه يتناقص الحجم بازدياد الضغط وبالتالي فإن المقدار β موجب دوما.

نجد من العلاقة *(1-86)* أن $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\beta V$ وبالتعويض في العلاقة *(1-85)* نجد:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\alpha V}{-\beta V}\right)_P = \frac{\alpha}{\beta} \qquad (87\text{-}1)$$

وبالتعويض في العلاقة *(1-84)* نحصل على:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_P + \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)_\alpha \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \qquad (88\text{-}1)$$

الجدول *(1-2)*: قيم α و β لبعض المركبات الصلبة والسائلة

المادة	$\alpha \times 10^4 (K^{-1})$	$\beta \times 10^6 (atm^{-1})$
Pb	*0.861*	*2.3*
Cu	*0.501*	*0.7*

H_2O	2.1	45.6
CCl_4	12.4	107
C_6H_6	12.4	96.3
C_2H_5OH	11.2	112
Hg	1.82	3.4

18-1: العلاقة بين (C_V, C_P)

The relation between C_P and C_V

ترتبط السعات الحرارية تحت حجم ثابت C_V وتحت ضغط ثابت C_P بكل من الطاقة الداخلية والإنتالبية، واستنادا إلى هذا الارتباط يمكن إيجاد علاقة تربط بين السعات الحرارية. تختلف قيمة C_P عن C_V وذلك لأنه يلزم عمل لتغير حجم الجملة عندما يكون الضغط ثابتا وليس الحجم، ويصرف الثاني لإضعاف الروابط (امتطاطها) في المادة.

يمكن من خلال تعريف كل من C_P و C_V (انظر سابقا) أن نكتب:

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (89\text{-}1)$$

لدينا علاقة الإنتالبية بالطاقة الداخلية $H = U + PV$ وباشتقاق هذه العلاقة بالنسبة لدرجة الحرارة وعند ضغط ثابت نجد:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (90\text{-}1)$$

بالتعويض في العلاقة *(1-89)* نحصل على:

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (91\text{-}1)$$

لقد وجدنا سابقا أن: $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ وبتعويض هذه العلاقة في العلاقة السابقة نجد:

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

وبالاختصار وإعادة الترتيب نحصل على العلاقة الآتية:

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (92\text{-}1)$$

تعتبر هذه العلاقة عامة من أجل أية مادة.

يمكن كتابة العلاقة السابقة بدلالة α و β وحيث $\alpha V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

وبالتعويض في العلاقة *(1-92)* نجد:

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\alpha . V \qquad (93\text{-}1)$$

لدينا علاقة ترموديناميكية بالشكل $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ وحيث $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta}$ فيكون:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{\alpha}{\beta} - P \qquad (94\text{-}1)$$

وبالتعويض في العلاقة *(1-93)* نحصل على:

$$C_P - C_V = \frac{\alpha^2}{\beta} T.V \qquad (95\text{-}1)$$

بما أن التمدد الحراري للمواد الصلبة والسائلة يكون صغيرا فستكون قيمة C_P قريبة جدا من قيمة C_V، وتكون β صغيرة وبالتالي للحد $\frac{\alpha^2}{\beta}$ قيمة معتبرة، وعلى اعتبار أن $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ هو قياس لكيفية تغير التأثيرات المتبادلة بين الجزيئات عند تغير الحجم، وحيث تكون الذرات (أو الجزيئات) في المواد الصلبة والسائلة متقاربة جدا وضغطها يتطلب طاقة كبيرة وبالتالي فيمكن أن تكون قيمة $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ كبيرة، لذلك يمكن أن يكون الاختلاف بين C_P و C_V كبيرا وقد يصل إلى *30%*.

من أج-ل الغاز الكامل والدى ثبات الدرجة:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$C_P - C_V = P.\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

ومن أجل

$$PV = nRT$$

$$P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = nR$$

أو:

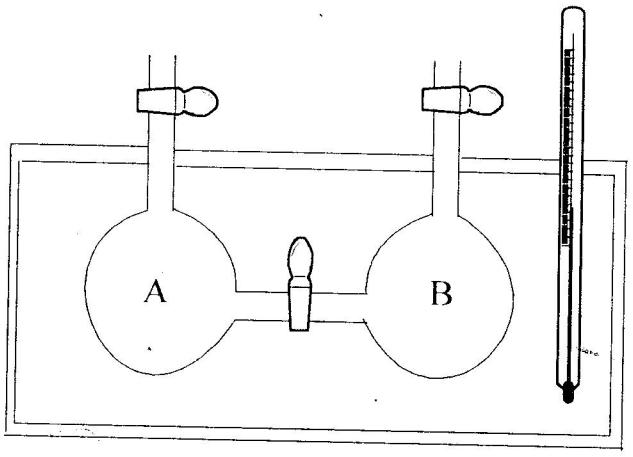
$$C_P - C_V = nR$$

$$\overline{C}_P - \overline{C}_V = R$$

حيث $\overline{C}_V$ ، $\overline{C}_P$ منسوبة لمول من الغاز الكامل

19-1: مفعول جول *Joule effect*

قام جول *(1845)* بتجربة لقياس تغير الطاقة الداخلية لغاز بتابعية تغير الحجم عند درجة حرارة ثابتة، أي تحديد $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$. استخدم جول الجهاز المبين في الشكل *(1-14)*، الذي يتألف من وعائين A يحتوي على هواء عند الضغط $\sim 20\times10^5 Pa$ متصل بوعاء B وهو مفرغ تماما. استخدم جول ضغوطا منخفضة لاعتبار الغاز مثاليا.



الشكل *(1-14)*: جهاز جول لتمدد الغاز.

وضعت الجملة $(B+A)$ في حمام مائي معزول تماما وعند درجة حرارة ثابتة وتركت الجملة لبلوغ التوازن الحراري. بعد حصول التوازن الحراري فتح الصمام بين الوعائين A و B ولم يلاحظ جول أي تغير في درجة حرارة الماء، وعلى اعتبار أن الوعاء B مفرّغ تماما فيحصل تمدد للغاز في هذا الوعاء ضد الفراغ وبالتالي يكون $W = 0$ وطالما لم تتغير درجة الحرارة، إذن لا يوجد تبادل حراري

مع الوسط الخارجي وبالتالي $q=0$ واستنادا إلى القانون الأول في الترموديناميك يكون $\Delta U = 0$.

استنتج جول أن الطاقة الداخلية لغاز كامل مستقلة عن حجمه وضغطه وتتعلق هذه الطاقة بدرجة حرارة الغاز فقط أي:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad , \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0 \qquad (96\text{-}1)$$

تستنتج من ذلك أن قوى التماسك بين جزيئات الغاز المثالي تكون معدومة.

لدينا سابقا العلاقة:

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

وعلى اعتبار أن الطاقة الداخلية تابع حالة، واستنادا إلى علاقات المشتقات الجزئية التي ذكرت سابقا، يكون تغير الطاقة الداخلية هو نفسه عند تغير حالة الجملة، وذلك فيما إذا تغيرت درجة الحرارة أولا ثم الحجم أو العكس، أي:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T$$

وبما أن $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ للغاز المثالي يكون:

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad (97\text{-}1)$$

تدل هذه النتيجة على أن C_V تابع لدرجة الحرارة فقط، لكنها تكون مستقلة عن درجة الحرارة في الغاز المثالي، وهذا يتوافق مع التجربة في الجزيئات وحيدة الذرة، بينما تتعلق C_V بدرجة الحرارة من أجل الجزيئات متعددة الذرات، وهذا ما سنوضحه لاحقا.

1-20: التمدد المتساوي الدرجة للغاز

Isothermal expansion of gas

وجدنا سابقا أن الطاقة الداخلية لغاز مثالي مستقلة عن حجم وضغط الغاز وتتعلق فقط بدرجة الحرارة، وبالتالي من أجل تمدد أو انضغاط الغاز المثالي عند درجة حرارة ثابتة (متساوي الدرجة) واستنادا إلى القانون الأول في الترموديناميك نستطيع أن نكتب:

$$dU = 0 \Rightarrow dq = dW = PdV \qquad (98\text{-}1)$$

إذا كانت العملية الجارية (تمدد أو انضغاط) لا عكوسة بالنسبة للضغط الخارجي يكون:

$$dq = dW = P_{ex}dV$$

وبمكاملة هذه العلاقة من أجل تغير محدود نحصل على:

$$q = W = P_{ex}(V_2 - V_1) = P_{ex}.\Delta V \qquad (99\text{-}1)$$

أما إذا كانت العملية الجارية عكوسة أي $P_{ex} = P_{in}$ فيمكن كتابة العلاقة *(98-1)* بالشكل الآتي:

$$dq_r = dW_r = PdV$$

وعلى اعتبار الضغط لا يكون ثابتا ومن أجل مكاملة العلاقة السابقة، نعوض عن قيمة الضغط من معادلة الحالة للغازات المثالية وبالتالي:

$$dq_r = dW_r = nRT\frac{dV}{V} \qquad (100\text{-}1)$$

ومن أجل تغير محدود نحصل على العلاقة الآتية:

$$q_r = W_r = nRT\,ln(V_2/V_1) \qquad (101\text{-}1)$$

يمكن كتابة هذه العلاقة بتابعية الضغط باستخدام قانون بويل-ماريوت حيث $V_2/V_1 = P_1/P_2$ وبالتالي:

$$q_r = W_r = nRTln\frac{P_1}{P_2} \qquad (102\text{-}1)$$

نلاحظ من العلاقتين الأخيرتين أنه في حالة التمدد يكون $V_2>V_1$ و $P_1>P_2$ وبالتالي قيمة العمل تكون موجبة، أما في حالة الانضغاط يكون $V_2<V_1$ و $P_1<P_2$ وبالتالي قيمة العمل سالبة (هذا ما تم الاصطلاح عليه منذ البداية).

21-1: العلاقة بين C_P وC_V لغاز مثالي:

The relation between C_P and C_V for ideal gas

عادة يتم إيجاد الفرق $C_P - C_V$ ويمكن الحصول على هذا الفرق بطرائق مختلفة:

1- من خلال تعريف السعة الحرارية تحت ضغط ثابت (علاقتها بالإنتالبية) وتعريف السعة الحرارية تحت حجم ثابت (علاقتها بالطاقة الداخلية) نستطيع أن نكتب:

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (103\text{-}1)$$

يمكن أن نكتب هذه العلاقة بالشكل:

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_I + P\right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (104\text{-}1)$$

(انظر الفقرة *(1-18)*).

ووجدنا سابقا أن الطاقة الداخلية للغاز المثالي مستقلة عن حجم الغاز وبالتالي تصبح العلاقة السابقة بالشكل:

$$C_P - C_V = P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

ومن معادلة الحالة للغاز المثالي يمكن أن نكتب المشتق الجزئي $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$ وبالتالي نحصل على العلاقة الآتية:

$$C_P - C_V = nR \qquad (105\text{-}1)$$

2- من تعريف الإنتالبية حيث $dH = dU + d(P.V)$ وعند ضغط ثابت وباستخدام العلاقتين *(1-70)* و *(1-76)* نجد:

$$C_P dT = C_I dT + PdV \qquad (106\text{-}1)$$

ومن معادلة الحالة للغاز المثالي حيث $PdV = nRdT$ وبالتعويض نحصل على:

$$C_P dT = C_I dT + nRdT$$

أو

$$(C_P - C_V)dT = nRdT$$

وبالتالي:

$$C_P - C_V = nR$$

3- باستخدام العلاقة *(1-95)* أي:

$$C_P - C_V = \frac{\alpha^2}{\beta} T.V \qquad (107\text{-}1)$$

ومن أجل الغاز المثالي لدينا:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \qquad (108\text{-}1)$$

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{P} \qquad (109\text{-}1)$$

وبالتعويض في العلاقة *(1-107)* نجد:

$$C_P - C_V = \frac{P}{T^2} T.V = nR \qquad (110\text{-}1)$$

ومن أجل مول واحد يكون لدينا:

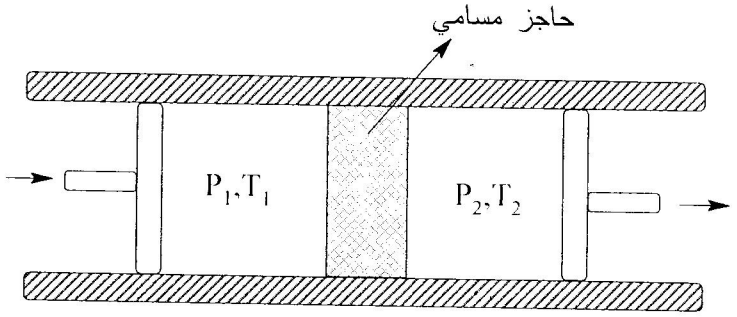
$$C_{P,m} - C_{V,m} = R \qquad (111\text{-}1)$$

1-22: مفعول جول- تومسون

Joule-Thomson effect

رأينا سابقا في تجربة جول أنه لم يستطع الكشف عن أي تغير حراري عند تمدد غاز، وبالتالي فإن قوى التأثير المتبادلة بين جزيئات الغاز تكون معدومة، إلاّ أن

عدم الكشف عن التغير في درجة الحرارة يعود سببه إلى أن السعة الحرارية للماء كبيرة. لذلك طور العالمان جول وتومسون (كيلفن فيما بعد) في الفترة (1852-1862) طريقة أكثر حساسية لكشف التأثيرات المتبادلة بين جزيئات الغاز، ودرسا تغير درجة الحرارة عندما يجبر غاز في أسطوانة وعند الضغط P_1 والدرجة T_1 بالمرور عبر حاجز مسامي إلى أسطوانة أخرى يكون فيها P_2 و T_2، كما في الشكل (1-15)، وبحيث يكون الجهاز معزولا تماما وحيث $P_1 > P_2$.



الشكل (1-15): مخطط جهاز جول-تومسون.

يكون نفوذ الغاز عبر الحاجز المسامي بطيئا بشكل يبلغ فيه الغاز حالة التوازن عند الضغط P_2 في اللحظة التي يصل فيها إلى الأسطوانة الثانية، وبما أن الجهاز معزول تماما فليس هناك تبادل حراري مع الوسط الخارجي.

نفترض في الحالة الابتدائية أن كل الغاز في الأسطوانة الأولى عند الضغط P_1 والحجم V_1 ودرجة الحرارة T_1 وعند نهاية التجربة وبعد عبور الغاز الحاجز المسامي بشكل كلي إلى الاسطوانة الثانية يصبح للغاز الضغط P_2 والحجم V_2 و T_2، وبما أن $q=0$ ومن القانون الأول في الترموديناميك يكون:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = - W \qquad (1\text{-}112)$$

فتكون محصلة العمل الذي يقوم به الغاز مساوية:

$$W = W_2 + W_1 = P_2V_2 - P_1V_1 \qquad (113\text{-}1)$$

(قيمة W_1 سالبة لأنه عند انتقال الغاز من الأسطوانة الأولى إلى الثانية عبر الحاجز المسامي يحتاج إلى عمل يطبق عليه من الوسط الخارجي (المكبس)) وبتعويض العلاقة *(113-1)* في العلاقة *(112-1)* نجد:

$$U_2 - U_1 = -(P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$= P_1V_1 - P_2V_2$$

أو

$$U_2 + P_2V_2 = U_1 + P_1V_1 \qquad (114\text{-}1)$$

وبما أن $H = U + P.V$ وبالتالي يكون:

$$H_2 = H_1 \Rightarrow dH = 0 \qquad (115\text{-}1)$$

أي أن العملية تمت بثبات الإنتالبية، وبالتالي فإن تغير الإنتالبية مستقل عن الضغط والحجم وتتعلق فقط بدرجة الحرارة، ونستطيع أن نكتب:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \qquad (116\text{-}1)$$

يمكن توضيح العلاقة بين مفعول جول-تومسون وقوى التأثير المتبادلة بين جزيئات الغاز من خلال العلاقة التي مر ذكرها سابقا أي:

$$dH = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

ووجدنا أن $dH = 0$ حسب تجربة جول-تومسون، فيمكن أن نستنتج أن:

$$C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = 0 \qquad (117\text{-}1)$$

أو

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{C_P}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \qquad (118\text{-}1)$$

يدعى المقدار $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ بمعامل جول-تومسون ونرمز له بـ μ_{JT} أي:

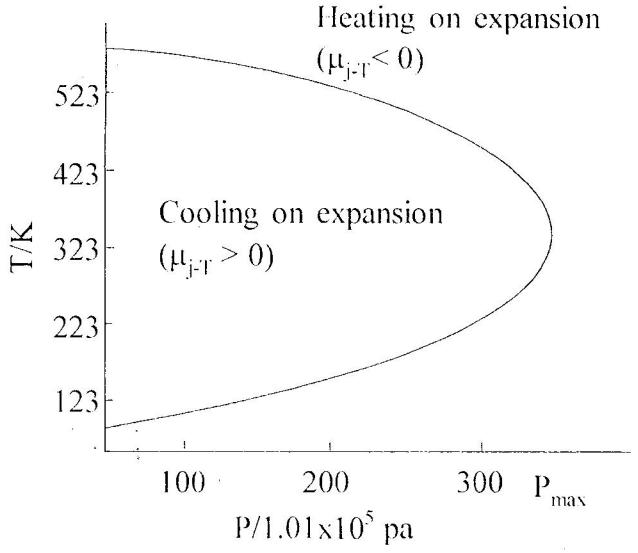
$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{C_P}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \qquad (119\text{-}1)$$

عندما يتمدد الغاز إما أن يبرد أو يسخن، فإذا برد الغاز، فهذا يعني أن هناك عملا قد تم للتغلب على قوى التجاذب بين الجزيئات وبالتالي تكون قيمة μ_{JT} موجبة، أما إذا سخن الغاز تكون قيمة μ_{JT} سالبة. يكون في الغالب μ_{JT} موجبا وبالتالي فإن الغاز يبرد أثناء التمدد، وهذا مانلاحظه عند خروج الغاز من منفاخ الدراجة أو اسطوانة هواء مضغوط وذلك عبر ثقب صغير، فتكون درجة حرارة الغاز الناتج أقل من درجة حرارة المنفاخ أو الأسطوانة.

يبين الشكل *(1-61)* تغيرات إشارة معامل جول-تومسون بتابعية درجة الحرارة والضغط لغاز النتروجين.

نلاحظ أنه عندما يكون الضغط مرتفعا جدا يحدث تسخين الغاز فقط عند التمدد، لكن وعند الضغوط المنخفضة يسخن الغاز عند الدرجات المرتفعة وكذلك عند الدرجات المنخفضة جدا، بينما يبرد الغاز في مجال الدرجات المتوسطة.

تدعى درجة الحرارة التي تتغير عندها إشارة معامل جول-تومسون من أجل غاز معين بدرجة حرارة الانقلاب *(inversion temperature)*. تتمتع تجربة جول-تومسون بأهمية صناعية كبيرة، وذلك بتطبيقها على تبريد الغازات وتمييعها. تعمل المبردات على مبدأ ناتج من تجربة جول-تومسون، وهو أن الغاز عندما يتمدد عند درجة أخفض من درجة انقلابه فإنه سيبرد.



الشكل *(1-16)*: تغير μ_{JT} بتابعية درجة الحرارة والضغط لغاز النتروجين.

يعتبر المقدار $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ (كما في حالة $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$) هو معيار لقياس قوى التأثير المتبادلة بين جزيئات الغاز، ويكون هذا المقدار سالبا عندما تكون قوى التجاذب هي المسيطرة ويكون موجبا عندما تكون قوى التدافع عي الغالبة.

مثال *(8)*:

يسمح لغاز ثاني أكسيد الكربون بالتمدد بصورة كظومة خلال صمام ضيق من الضغط $50atm$ إلى مجال حيث يبقى الضغط $1atm$، فإذا علمت أن درجة حرارة الغاز تنخفض من الدرجة 25^oC إلى الدرجة -39^oC أثناء التمدد فاحسب قيمة μ_{JT}.

الحل:

بما أن العملية كظومة يكون dT/dP هو التدرج بثبات الإنتالبية وبالتالي:

$$\mu_{JT} \approx \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{-39-25}{1-50} = \frac{-64K}{-49atm}$$

$$\approx 1.3\ K/atm$$

23-1: التمدد الكظوم *adiabatic expansion*

تدعى العمليات التي تتم في الجمل المعزولة حراريا بشكل كامل، أي الجمل التي لا تتبادل الحرارة مع الوسط الخارجي بالعمليات الكظومة ويكون $dq = 0$، ولقد ساهمت هذه العمليات بشكل كبير في تطوير العديد من مفاهيم الترموديناميك الحراري، استنادا لذلك ومن أجل تغير لا متناه في الصغر يصبح القانون الأول في الترموديناميك بالشكل الآتي:

$$dU = -dW \qquad (120\text{-}1)$$

يمكن من خلال هذه العلاقة حساب العمل خلال التحول الكظوم وذلك بعد معرفة تغير الطاقة الداخلية والعكس صحيح.

وبالتالي يكون:

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = -\int dW \qquad (121\text{-}1)$$

إذا كان العمل في هذه العملية هو فقط عمل حجم – ضغط يكون عندئذ $dW = PdV$ ويكون:

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ex}\,dV \qquad (122\text{-}1)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -W \qquad (123\text{-}1)$$

تكون طاقة الغاز المثالي الداخلية تابعا فقط لدرجة الحرارة وبالتالي:

$dU=C_V dT$، وهكذا عندما يتمدد الغاز المثالي بشكل كظوم معاكسا لضغط خارجي، يكون تناقص درجة الحرارة مرتبطا ببساطة بتغير الطاقة الداخلية، وإذا كانت C_V مستقلة عن درجة الحرارة يكون:

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = U_2 - U_1 = C_V \int_{T_1}^{T_2} dT \qquad (124\text{-}1)$$

$$\Delta U = C_V (T_2 - T_1) \qquad (125\text{-}1)$$

وبما أن $q=0$ يكون $W = -\Delta U$ أي:

$$W = - C_V (T_2 - T_1) \qquad (126\text{-}1)$$

تدل هذه العلاقة على أن العمل الذي تقوم به الجملة خلال التمدد الكظوم يتناسب مع فرق درجة الحرارة، وتنطبق هذه العلاقة على كافة التحولات الكظومة (تمدد أو انضغاط) للغاز سواء كانت هذه التحولات عكوسة أو لا عكوسة. نلاحظ أيضا من هذه العلاقة أنه إذا كانت إشارة العمل موجبة (الجملة تقوم بعمل على الوسط الخارجي) يكون $T_2<T_1$ وذلك بغض النظر عن الطريقة التي تم فيها التحول (عكوس أو لا عكوس)، وبالتالي فإن أي فرق في قيمة العمل (عكوس أو لا عكوس) يجب أن ينتج عن القيم المختلفة لكل من T_1 و T_2 ونوضح ذلك بدراسة الحالات الآتية:

1- إذا تم التحول بالنسبة لضغط خارجي معدوم (تمدد ضد فراغ) فلا يوجد عمل في هذه الحالة أي $W = 0$ و بالتالي يكون $\Delta T = 0$ ويكون التحول في هذه الحالة كظوما متساوي الدرجة.

2- إذا جرى التحول بالنسبة لضغط خارجي ثابت (تحول لا عكوس) فيكون العمل الذي يقوم به الغاز على الوسط الخارجي مساويا $P_{ex}.\Delta V$ وتؤول العلاقة *(126-1)* إلى الشكل الآتي:

$$- C_V \Delta T = P_{ex}.\Delta V \qquad (127\text{-}1)$$

أو

$$\Delta T = - P_{ex} \cdot \Delta V / C_V \qquad (128\text{-}1)$$

ونلاحظ في هذه الحالة أنه $\Delta V>0$ (تمدد) فتكون $\Delta T<0$ أي تتناقص درجة الحرارة، وإذا كان $\Delta V<0$ (انضغاط) تكون $\Delta T>0$ أي تزداد درجة الحرارة.

مثال (9):

يفلت غاز مثالي أحادي الذرة في الضغط $1bar$ والدرجة $273K$، فيتمدد بشكل كظوم معاكسا لضغط ثابت قدره $0.315\ bar$ إلى أن يتضاعف حجمه والمطلوب:

$a-$ ما هو مقدار تغير الحجم المولي للغاز؟

$b-$ ما هو مقدار العمل الناتج في هذه العملية؟

$c-$ ما هي درجة الحرارة النهائية؟

$d-$ ما هو تغير الطاقة الداخلية المولية للغاز؟

الحل:

$-a$ → 26

$$\overline{V_1} = \frac{RT}{P_1} = (0.082 lit.atm.\ K^{-1} mol^{-1})(273K)/(1bar)$$

$$= 22.7 lit.mol^{-1}$$

$$\overline{\Delta V} = 2\overline{V_1} - \overline{V_1} = \overline{V_1} = 22.7 lit.mol^{-1}$$

$-b$ 27

$$W = P_{ex}\overline{\Delta V} = (0.315x10^{5}Pa)(22.7x10^{-3}m^{3}.mol^{-1})$$

$$= 715.4\ J/mol$$

$-c$

$$W = -\ C_{V}\cdot \Delta T \Rightarrow \Delta T = -\frac{W}{C_{V}}$$

$$\Delta T = -\ \frac{715.4J.mol^{-1}}{3/2\times 8.314JK^{-1}.mol^{-1}} = -57.4K$$

$$\Delta T = T_2 - T_1 \Rightarrow T_2 = T_1 + \Delta T$$

$$= 273 + (-57.4) = 215.8\ K$$

$$\overline{\Delta U} = \overline{C_{V}}\ \Delta T$$

$$= \frac{3}{2}\times 8.314\ J.K^{-1}.\ mol^{-1}\times(-57.4)$$

$$= -715.4\ J.mol^{-1}$$

أو

$$\Delta U = -W = -715.4\ J.mol^{-1}$$

مثال (10):

يسمح لكمية $2mol$ من غاز الأرغون في أسطوانة سطح مقطعها $5cm^2$ وعند الضغط $5atm$ بالتمدد بصورة كظومة بالنسبة لضغط خارجي قدره $1atm$ فإذا كانت درجة حرارة الغاز $300K$، احسب درجة حرارة الغاز النهائية وذلك إذا دفع الغاز مكبس الأسطوانة:

$a-$ مسافة قدرها $10cm$ ، $b-$ مسافة قدرها $10m$.

الحل:

يعبر عن تغير حجم الغاز من خلال جداء انتقال المكبس x في مساحة سطح المكبس A أي $\Delta V = A .x$ وتكون السعة الحرارية للغاز مساوية $C_v = 2C_{V,m}$ وبالتالي يكون:

$-a$

$$\Delta T = -\frac{P_{ex}\Delta V}{C_V}$$

$$= -\frac{(1atm)(5cm^2 \times 10cm)}{(2mol)\times(12.5J/K.mol)}$$

$$= -\frac{(1.013\times10^5 N/m^2)(5\times10^{-5} m^3)}{25J/K}$$

$$= -0.203K$$

$$(N.M = J)$$

وبالتالي:

$$\Delta T = T_2 - T_1 \Rightarrow T_2 = 300 - 0.203 = 299.797\ K$$

$$\Delta U = -W = -C_v.\ \Delta T = -(25J/K)(-0.203K) = 5.1\ J$$

$-b$

$$\Delta T = -\frac{(1.013\times10^5)(5\times10^{-4} m^3)}{25} = -20.3K$$

وبالتالي

$$T_2 = 279.7K$$

$$\Delta U = - W = -(25)(-20.3) = 510\ J$$

3- إذا جرى التحول بصورة عكوسة فيكون الضغط الخارجي في كل مرحلة من مراحل التحول مساويا لضغط الغاز وحيث $P = \frac{nRT}{V}$ فيكون:

$$\Delta U = - W \Rightarrow C_V.dT = - PdV \qquad (129\text{-}1)$$

أو

$$C_V.dT = - nRT\frac{dV}{V}$$

وبإعادة الترتيب يكون:

$$C_V.\ \frac{dT}{T} = - nRT\frac{dV}{V}$$

وبمكاملة هذه العلاقة نجد:

$$C_V ln\frac{T_2}{T_1} = -nR\,ln\frac{V_2}{V_1} = nR\,ln\frac{V_1}{V_2}$$

أو

$$\frac{C_V}{nR}.ln\frac{T_2}{T_1} = ln\frac{V_1}{V_2} \Rightarrow \frac{C_{V,m}}{R}.ln\frac{T_2}{T_1} = ln\frac{V_1}{V_2}$$

وبالتالي:

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_{V,m}/R} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right) \qquad (130\text{-}1)$$

أو

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/C_{V,m}} \qquad (131\text{-}1)$$

بالتعويض عن قيمة R بدلالة السعات الحرارية $(R = C_P - C_V)$ وباعتبار $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ وبعد إجراء الترتيب والاصلاح نحصل على العلاقة:

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right) \qquad (132\text{-}1)$$

تربط هذه العلاقة بين درجات الحرارة والحجوم خلال التحول الكظومي العكوس لغاز مثالي ويكون العمل الأعظمي خلال التمدد الكظوم:

$$W = -\Delta U = -C_V(T_2 - T_1) = -C_V T_1\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/C_{V,m}} - 1\right] \qquad (133\text{-}1)$$

$$W = C_V T_1\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right] \qquad (134\text{-}1)$$

يمكن الحصول على العلاقة بين الحجوم والضغوط خلال التحول الكظوم العكوسي انطلاقا من العلاقة *(131-1)* ومعادلة الحالة للغاز المثالي أي:

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

وبالتعويض نحصل على:

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right)\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/C_{V,m}}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{(R/C_{V,m})+1}$$

لكن

$$\frac{R}{C_{V,m}} + 1 = \frac{R + C_{V,m}}{C_{V,m}} = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} = \gamma$$

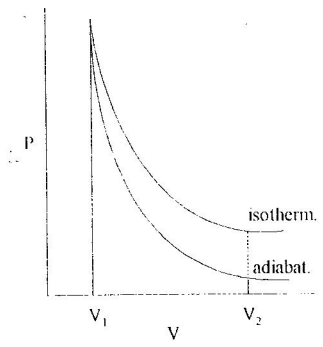
وبالتالي:

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} \Rightarrow$$

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma} = const \qquad (135\text{-}1)$$

تدعى هذه العلاقة بمعادلة لابلاس-بواسون للتحول الكظوم العكوسي للغـــاز المثالي.

بما أن $\gamma > 1$ لجميع الغازات فإن تناقص الضغط مع الحجم ســيكون أكبــر (لأن $P \sim \frac{1}{V^{\gamma}}$) منه في حالة التمدد متساوي الدرجة $P \sim \frac{1}{V}$ ويوضح ذلك الشكل الآتي:



الشكل *(1-17)*: علاقة الضغط بالحجم في حالة التحول العكوسي والكظوم.

أيضا يمكن إيجاد العلاقة بين درجات الحرارة والضغوط، وذلك انطلاقا من العلاقة *(135-1)* بعد تعويض الحجم من معادلة الحالة للغاز المثالي ويكون:

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)=\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \qquad (136\text{-}1)$$

وتعطى عبارة العمل بدلالة تغيرات الضغط للتحول الكظوم العكوسي بالعلاقة:

$$W=C_1T_1\left[1-\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}\right] \qquad (137\text{-}1)$$

مثال *(11)*:

سمح لمول من غاز مثالي بالتمدد بشكل كظوم وعكوس من الحجم $V_1=22.7lit$ إلى الحجم $V_2 = 45.4lit$ عند الدرجة 0^oC والضغط 10^5Pa ونتيجة ذلك انخفض الضغط حتى القيمة $0.315x10^5Pa$، احسب درجة الحرارة النهائية والعمل المنجز إذا علمت أن $C_V=\frac{3}{2}R$.

الحل:

لحساب درجة الحرارة النهائية نطبق العلاقة:

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}=\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

لذلك لا بد من حساب γ حيث:

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

$$C_P = C_V + R = 20.785\ J/K.mol$$

$$\gamma = 1.667$$

$$T_2 = T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$T_2 = (237K)\left(\frac{22.7l}{45.4l}\right)^{1.667-1} = 172.07K$$

نحسب العمل من العلاقة:

$$W = C_V T_1\left[1-\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right]$$

$$= \frac{3}{2}(8.3J/K.mol)(237K)\left[1-\left(\frac{22.7l}{45.4l}\right)^{1.667-1}\right]$$

$$= 1261\ J/mol$$

أو من العلاقة:

$$W = -C_V (T_2 - T_1)$$

$$= -\frac{3}{2}(8.3\ J/mol.K)(172.07 - 273)K$$

$$= 1261\ J/mol$$

مثال (12):

غاز مثالي سعته الحرارية المولرية تحت حجم ثابت $C_{V,m}=12.6\ J/K$ وعند الضغط $1atm$ والدرجة 25^oC خضع لتحول عكوسي وكظوم فتغير حجمه من $0.5lit$ إلى $1lit$ والمطلوب:

آ – ما هي درجة حرارة الغاز النهائية، وما هو العمل الذي قام به الغاز وما هي الطاقة الداخلية؟ وقارن مع التحول إذا كان متساوي الدرجة.

ب – ما هو الضغط النهائي للغاز وأوجد تغير الإنتالبية خلال التمدد.

الحل:

آ – يمكن حساب درجة حرارة الغاز النهائية من العلاقة:

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/C_{V,m}}$$

$$\frac{R}{C_{V,m}} = \frac{8.3J/K.mol}{12.6J/K.mol} = 0.662$$

$$T_2 = T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/C_{V,m}}$$

$$= (298K)\left(\frac{0.5l}{1l}\right)^{0.662} = 188K$$

لحساب العمل أو الطاقة الداخلية نستخدم العلاقة:

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = -W \Rightarrow W = -nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

يجب حساب n من معادلة الحالة للغاز المثالي:

$$n = \frac{P_1V_1}{RT_1} = \frac{(1atm)(0.5l)}{(0.082l.atm/K.mol)(298K)} = 0.02mol$$

وبالتعويض يكون:

$$W = -nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$= -(0.02mol)(12.6J/K.mol)(188-298)K$$

$$= 27.7\,J$$

$$\Rightarrow \Delta U = -27.7\,J$$

إذا كان التحول متساوي الدرجة خلال التمدد يكون:

$$W = nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$= (0.02)(8.3)(298)\ln\frac{1}{0.5} = 34.3\,J$$

أما

$$\Delta U = 0$$

نلاحظ أن العمل الذي يقوم به الغاز على الوسط الخارجي في حالة التمدد متساوي الدرجة أكبر منه في حالة التمدد الكظوم

ب – نحسب الضغط النهائي من العلاقة:

$$P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma}$$

نحسب γ أولا:

$$C_{P,m} - C_{V,m} = R$$

$$C_{P,m} = C_{V,m} + R = 12.6 + 8.3 = 20.9\,J/K.mol$$

$$\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} = \frac{20.9}{12.6} = 1.66$$

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma}$$

$$= (1atm)(0.5l/1l)^{1.66}$$

$$= 0.32\ atm$$

يمكن حساب تغير الإنتالبية من العلاقة:

$$H = U + PV = U + nRT$$

$$\Delta H = \Delta U + nR(T_2 - T_1)$$

$$= -27.7J + (0.02mol)(8.3\ J/K.mol)(188 - 298)K$$

$$= -46\ J$$

لو كان التحول متساوي الدرجة لكان $P_2 = 0.5\ atm$ و $\Delta H_T = 0$.

تمارين ومسائل

1- يخضع غاز مثالي إلى معادلة الحالة للغاز المثالي، فأثبت صحة العلاقتين الآتيتين:

$$a) \quad \frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V}$$

$$b) \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$$

2 – استنادا إلى القانون الأول في الترموديناميك، استنتج العلاقة:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V$$

3 – أوجد العلاقة بين الضغوط ودرجات الحرارة خلال تحول كظوم عكوسي لغاز مثالي.

4 – يخضع غاز حقيقي إلى معادلة فاندر فالس، أوجد علاقة العمل الذي يقوم به هذا الغاز خلال تحول عكوسي متساوي الدرجة.

5 – مول من غاز مثالي أحادي الذرة عند الضغط $P_1 = 2atm$ و $T_1=273K$ يخضع لتحول عكوسي خلال طريق معرف بالعلاقة $P/V = a$ حيث a مقدار ثابت، إلى الضغط $P_2 = 40\ atm$ والمطلوب:

آ – احسب T_2 , V_2 , V_1.

ب – احسب $W , q , \Delta H , \Delta U$.

ح – احسب السعة الحرارية للغاز خلال هذا الطريق.

6 – سمح لمول من غاز بالتمدد ضد مكبس يتحمل ضغط مقداره $0.4\ atm$ فإذا كان الضغط الابتدائي مساويا $10\ atm$ والنهائي مساويا $0.4\ atm$، وبقيت درجة الحرارة ثابتة عند الدرجة 0^oC والمطلوب.

آ – كم تبلغ قيمة الطاقة التي انتقلت إلى الوسط الخارجي أثناء عملية التمدد؟

ب – ما قيمة التغير الحاصل في الطاقة الداخلية والإنتالبية للغاز.

ح – احسب قيمة كمية الحرارة التي اكتسبتها جملة الغاز من الوسط الخارجي.

7 – مول من غاز مثالي سعته الحرارية المولرية $C_{V,m} = 12.5\ J/K.mol$ في الحالة الابتدائية عند الشروط النظامية $(P_1 = 1\ atm\ ,\ T_1 = 273\ K)$ يخضع لتحول عكوسي بحيث يتضاعف حجمه، إن طبيعة العملية غير معروفة ولكن

$$q = 1670\ J \qquad , \qquad \Delta H = 2100\ J$$

آ – احسب $W\ ,\ \Delta U\ ,\ P_2\ ,\ T_2$.

ب – بفرض أن الغاز انتقل إلى الحالة النهائية السابقة بعمليتين عكوستين الأولى متساوية الحجم والثانية متساوية الدرجة فاحسب ΔH ، ΔU ، q ، W من أجل هذا الطريق.

8 – ليتر من الهواء كتلته الجزيئية 28.2 و $C_V = 5/2\ R$ ، $C_P = 7/2\ R$ سخن هذا الغاز بإعطائه كمية من الحرارة قدرها $40J$ والمطلوب:

آ – ما هو الحجم النهائي إذا بقي الضغط ثابتا عند القيمة $1\ atm$؟

ب – ما هو الضغط النهائي إذا بقي الحجم ثابتا عند القيمة $1\ lit$؟

9 – مول من غاز مثالي سعته الحرارية $(C_{V,m} = 21\ J/K.mol)$ عند الشروط النظامية، خضع هذا الغاز للدورة العكوسة الآتية:

آ – من الحالة (1) إلى الحالة (2) سخن عند حجم ثابت إلى ضعف الدرجة الابتدائية.

ب – من الحالة (2) إلى الحالة (3) بتمدد كظوم إلى أن عاد إلى الدرجة الابتدائية.

ح – من الحالة (3) إلى الحالة (4) بانضغاط متساوي الدرجة، والمطلوب:

احسب كلا من q , W , ΔU , ΔH من أجل الخطوات الثلاث ومن أجل الدورة بالكامل.

10 – يتحول جزيء غرامي واحد من الماء السائل إلى بخار (عند الدرجة $100^{o}C$ والضغط $1\ atm$) وإذا كان بخار الماء يسلك سلوك الغاز المثالي، والمطلوب:

آ – كم تبلغ قيمة عمل التمدد الذي يقوم به بخار الماء ضد الضغط الجوي

ب – ما هو التغير في الطاقة الداخلية للماء؟ إذا علمت أن حرارة تبخير الماء عند درجة الغليان تساوي $40.6\ kJ/mol$.

11 – يخضع غاز حقيقي إلى معادلة ڤاندر ڤالس، أوجد قيم كل من:

α و β و β/α.

12 – إذا علمت أن الثوابت β و α لكل من النحاس والبنزن هي:

Cu: $\alpha = 0.501x10^{-4}K^{-1}$; $\beta = 0.7x10^{-6}atm^{-1}$

C_6H_6: $\alpha = 12.4x10^{-4}K^{-1}$; $\beta = 96.3x10^{-6}atm^{-1}$

والمطلوب:

آ – احسب الفرق $C_{P,m} - C_{V,m}$ لكل منهما وكذلك من أجل $500g$ لكل منهما.

ب – احسب الفرق $q_P - q_V$ اللازم لتسخين $500g$ من كل منهما $50K$.

ح – احسب قيمة $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ لكل من النحاس والبنزن. علما أن كثافة النحاس $8.97\ g/cm^3$ والبنزن $0.99\ g/cm^3$.

13- يحوي وعاء كمية $1kg$ من ماء يغلي عند الضغط $1\ atm$ وسخن إلى أن تبخر بشكل كامل فاحسب: q , W , ΔU , ΔH من أجل العملية علما بأن بخار الماء يسلك سلوك الغاز المثالي وحجم الماء السائل مهمل، وأن

$$\Delta H_{eVap}(373K) = 40.6kJ/mol$$

14 – تحوي أسطوانة مزودة بمكبس على $2\ mol$ من غاز ثاني أكسيد الكربون عند الدرجة 25^oC والضغط $10\ atm$، وحيث أن سطح مقطع الأسطوانة $10cm^2$ سمح للغاز بالتمدد وبصورة كظومة بالنسبة للضغط الخارجي $1\ atm$، وخلال ذلك انتقل المكبس مسافة قدرها $20\ cm$، فاحسب ΔH , ΔU , W , q , ΔT من أجل التمدد علما $C_{V,m} = 28.8\ J/K.mol$.

15 – يخضع مول من غاز مثالي أحادي الذرة إلى دورة كاملة تتألف من الخطوات العكوسة الآتية:

a – انضغاك متساوي الدرجة من الضغط $2\ atm$ والحجم $10\ lit$ إلى الضغط $20\ atm$ والحجم $1\ lit$.

b – تمدد متساوي الضغط إلى أن يعود الغاز إلى حجمه الأصلي $10\ lit$ بحيث تتغير درجة الحرارة من T_1 إلى T_2.

c – يبرد الغاز تحت حجم ثابت إلى أن يعود الغاز إلى ضغطه الأصلي ودرجة حرارته الأصلية.

يمكن تمثيل الخطوات الثلاث السابقة بالشكل:

16 – يسخن الميتان (الذي يعتبر هنا غازا مثاليا) الموجود في البداية عند الدرجة 25^oC والضغط $1\ atm$ تحت ضغط ثابت إلى أن يتضاعف حجمه. يعطى تغير السعة الحرارية المولرية بتغير درجة الحرارة بالعلاقة:

$$\overline{C_p} = 22.34 + 48.1 \times 10^{-3}\ T$$

حيث $\overline{C_p}$ مقدرة بـ $J.K^{-1}.mol^{-1}$ احسب : ΔH و ΔU .

17 – يحتوي خزان على $20\ lit$ من غاز مضغوط عند الضغط $10\ atm$ والدرجة 25^oC. احسب العمل عندما يترك الغاز ليتمدد بشكل عكوس إلى الضغط $1atm$ وذلك بشكل متساوي الدرجة وبشكل كظوم.

18 – يترك مول من الأرغون ليتمدد بشكل كظوم وعكوس من الضغط $10atm$ والدرجة $298K$ إلى الضغط $1atm$. احسب درجة الحرارة النهائية للأرغون ومقدار العمل الناتج.

19 – احسب الازدياد في درجة الحرارة والضغط النهائي للهليوم عند ضغط مول بشكل كظوم وعكوس من $44.8\ lit$ إلى $22.4\ lit$ في الدرجة 0^oC.

20 – يتمدد غاز مثالي أحادي الذرة عند الدرجة $289K$ والضغط $1\ atm$ في عملية عكوسة كظومة إلى ضغط نهائي قدره $0.5\ atm$. أحسب q لكل مول و W لكل مول و ΔU.

21 – يضغط مول واحد من الهيدروجين في الدرجة 25^oC والضغط $1atm$ بشكل كظوم وعكوس إلى حجم $5\ lit$. احسب وبفرض أن الغاز مثالي:

آ – درجة الحرارة النهائية ب – الضغط النهائي ح – مقدار العمل المبذول على الغاز.

مكتبة A to Z