



# الجامعة السورية الخاصة مقرر الكيمياء الفيزيائية

PT2015

لطلاب كلية هندسة البترول  
تابع القانون الأول في термодинамик  
المحاضرة ٥



## ٧- السعة الحرارية C : Heat capacities of gases

► عندما تتلقى منظومة كمية من الطاقة على شكل حرارة تتغير حالتها ويظهر ذلك على شكل ارتفاع في درجة حرارتها . ومن أجل كميات متناهية في الصغر نجد أن درجة حرارة المنظومة تتغير بمقادير متناسبة مع كمية الحرارة المقدمة للمنظومة ، ولذلك نكتب :

$$dq \propto dT \Rightarrow dq = \text{coefficient} \times dT$$

► إن قيمة المعامل (Coefficient) تعتمد على تركيب المنظومة وحالتها ، ومن الملائم كتابة العلاقة السابقة على النحو الآتي :

$$dq = C \cdot dT \implies C = dq/dT \quad (2.37)$$

► ويدعى المعامل C بالسعة الحرارية وهو يمثل نسبة الطاقة الحرارية المتبادلة بين المنظومة والوسط المحيط  $dq$  إلى تغير درجة حرارة المنظومة الموافق  $dT$  بشرط أن لا يرافق ذلك تفاعل كيميائي أو تحول طوري ، وتعرف السعة الحرارية المولية بأنها السعة مقسمة على عدد المولات في المنظومة.



- عندما تكون السعة الحرارية كبيرة نجد أن كمية الطاقة المقدمة إلى المنظومة لن تُحدث سوى تغير ضئيل في درجة الحرارة ، ونقول : إن المنظومة تتمتع بسعة حرارية كبيرة (للماء مثلاً سعة حرارية كبيرة بمعنى أن كمية كبيرة من الطاقة تلزمها لجعله ساخناً، ونسقىد من هذه الخاصة في عمليات التدفئة المركزية حيث يمكن بواسطة الماء نقل كميات كبيرة من الطاقة عبر أنابيب التوزيع أو المشعات) .
- وعندما تكون السعة الحرارية صغيرة تُحدث نفس كمية الطاقة تغيراً أكبر في درجة الحرارة ونصف المنظومة بأنها ذات سعة حرارية صغيرة (المعادن مثلاً وخاصة النحاس ، ولهذا تستخدم في صنع المبادرات الحرارية ) .
- تعتمد السعة الحرارية على طبيعة المادة وعلى الشروط التي يتم من خلالها تبادل الطاقة .



$$H = U + P V$$

- ولنفرض أننا نتعامل مع منظومة غازية ذات حجم ثابت ، وهي غير قادرة على إنجاز أي نوع من العمل ، فالطاقة اللازمة لرفع درجة حرارتها بالمقدار  $dT$  تعادل  $(C_V \cdot dT)$  حيث ميزناها بالحرف  $V$ .
- وبالمقابل نقول : إذا كانت المنظومة الغازية ذات ضغط ثابت فإنها عندما تتلقى حرارة تتمدد لحفظ على الضغط ثابتاً وستكون الطاقة اللازمة لإحداث فرق في الحرارة  $dT$  هي  $(C_P \cdot dT)$  ، حيث ميزناها بالحرف  $P$ .
- يتبيّن لنا مما سبق أن  $(C_V$  و  $C_P)$  ليستا متعادلتين في المنظومات الغازية لأن جزءاً من الطاقة قد استهلك في حالة الضغط الثابت لإنجاز عمل، بينما في حالة الحجم الثابت تصرف كامل الطاقة المقدمة إلى المنظومة لرفع درجة حرارتها فقط (لأن المنظومة لا تستطيع تنفيذ عمل ميكانيكي بسبب ثبات الحجم) .



► إن السعة الحرارية في ضغط ثابت وحجم ثابت تعرِيفان خاصان للحالة العامة ، ولذلك نقول :

$$dq_v = C_v \cdot dT \quad (\text{في حجم ثابت لا يوجد عمل})$$
$$dq_p = C_p \cdot dT \quad (\text{في ثابت ضغط لا يوجد سوى عمل ميكانيكي } PV)$$

► نلاحظ أن السعة الحرارية عند حجم ثابت  $C_v$  تُعرف عند انعدام أي نوع من أنواع العمل، ولذلك يمكن أن نقول : إنها تعمل على زيادة الطاقة الداخلية عندما نقدم للمنظومة كمية من الحرارة (والعكس صحيح). ونعبر عن ذلك بما يأتي :

$$dw = 0 \implies dU = (dq)_V$$
$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.38)$$



- كلما زاد عدد الذرات في الجزيئة أي كلما كبرت الجزيئة كبرت سعتها الحرارية وزادت بارتفاع درجة الحرارة.
- من تعريف السعة الحرارية نرى أنها تتعلق بدرجة الحرارة أيضاً، ويعبر عن هذه العلاقة بتمثيل  $C_P$  كتابع لدرجة الحرارة من أجل مول واحد ومن الشكل :

$$C_P = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \quad (2.39)$$

حيث  $a$  و  $b$  و  $c$  ثوابت تُحدد قيمتها تجريبياً وهي منشورة في المراجع لكثير من المواد، ويوضح الجدول (٢-٢) بعضها، ويجب الملاحظة أيضاً أنه من أجل المواد السائلة والصلبة فإن  $(C_p \approx C_v)$ .



الجدول (٢-٢) : السعة الحرارية المولية عند ضغط ثابت بدلالة درجة الحرارة من

$$C_p \text{ (J/mol.K)} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \cdot (300 - 1500 \text{ K})$$

	$a$ $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$b$ $10^{-3} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$c$ $10^{-7} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{H}_2(g)$	29.066	-0.836	20.113
$\text{O}_2(g)$	25.503	13.612	-42.553
$\text{Cl}_2(g)$	31.696	10.144	-40.375
$\text{N}_2(g)$	26.984	5.910	-3.376
$\text{HCl}(g)$	28.166	1.809	15.465
$\text{H}_2\text{O}(g)$	30.206	9.936	11.14
$\text{CO}_2(g)$	26.648	42.262	-142.4
$\text{CH}_4(g)$	14.143	75.495	-179.64
$\text{C}_2\text{H}_6(g)$	9.404	159.836	-462.28



## ١-٧ - السعة الحرارية للغازات :

- إن الطاقة الحركية لجزيئه غاز مثالي تمثل بدرجة عالية من الدقة بمجموع مساهمات الطاقات : الانتقالية و الدورانية والاهتزازية بالإضافة إلى طاقة الالكترونات، ولذلك يجب أن نأخذ هذه المساهمات بعين الاعتبار .
  - تختلف الغازات في بنيتها ، فمنها ما هو أحادي الذرة ، ومنها ما هو ثنائي الذرة أو ثلاثي الذرة أو متعدد الذرات ذو بنية خطية أو غير خطية ، ولا بد من دراسة كل حالة على حدى.
- (١) الغاز المثالي وحيد الذرة : تُعدُّ الذرات وفق النظرية الحركية للغازات كرات مرنَّة تتحرك داخل الوعاء الذي يحويها وتساوي طاقتها الحركية طاقة الحركة الانتقالية ( $\frac{3}{2}RT$ ) حيث لا تستهلك طاقة في الدوران أو الاهتزاز في الذرة الواحدة وهي مستقلة عن الضغط والكتلة المولية لغاز مثالي ، ولذلك يمكن أن نكتب :



$$U_{tr.} = \frac{3}{2} RT \quad (2.40)$$

► وهذه هي الطاقة الداخلية للغاز بالنسبة إلى طاقته الداخلية عند درجة الصفر المطلق ، ولذلك نكتب :

$$U - U_0 = \frac{3}{2} RT \quad (2.41)$$

► وطبقاً للمعادلة (2.32) ( $H = U + PV$ ) ، فإن انتالبياً غاز مثالي أكبر من الطاقة الداخلية بالمقدار  $PV$  (أو  $RT$ ) من أجل مول واحد ، ولذلك نجد :

$$H - H_0 = \frac{3}{2} RT + RT = \frac{5}{2} RT \quad (2.42)$$

► وبالتالي فإن مساهمة الطاقة الانتقالية في السعة الحرارية لغاز مثالي وحيد الذرة ستكون :



$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial (\frac{3}{2}RT)}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R = 12,472 \text{ J/mol.K}$$

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial (\frac{5}{2}RT)}{\partial T} \right)_P = \frac{5}{2} R = 20,786 \text{ J/mol.K} \quad (2.43a)$$

► الجدولان (١ و ٢) يوضحان أن  $C_P$  للغازات الذرية ثابتة وتساوي  $20,786 \text{ J/mol. K}$  ومستقلة عن درجة الحرارة فيما عدا الغازات التي

يمكن إثارة الكتروناتها مثل  $O(g)$ .

٢) الغاز المثالي ثنائي الذرة (أو متعدد الذرات ذو البنية الخطية) :

إن المعادلة (2.43a) يمكن تفسيرها على الشكل الآتي : بما أننا نحتاج إلى ثلاثة إحداثيات مستقلة لتحديد الحركة الانتقالية ( مثلاً نحتاج إلى ٣ مركبات للسرعة  $v$  في الإحداثيات الديكارتية ) فيمكننا القول إنّ الجزيئة تملك ٣ درجات حرية انتقالية وكل منها يساهم بالمقدار  $\frac{1}{2} RT$



في الطاقة الانتقالية ، وهذا هو مبدأ التوزع المتساوي في الطاقة من الطاقة (RT/2) توافق كل درجة حرية في الجزيئة وسنرى الآن كيف يطبق هذا المبدأ على الحركة الدورانية فقط (مع اهمال الحركة الاهتزازية).

تماك الجزيئة ثنائية الذرة حركات انتقالية و اهتزازية و دورانية وتتوزع الطاقة الكلية فيما بينها ، ويتغير موضع مثل هذه الجزيئه في الفراغ بخمس إحداثيات : ٣ للحركة الانتقالية و ٢ للحركة الدورانية هذا إذا افترضنا أن طول الرابطة بين ذرتين الغاز ثابت أي أهملنا الإهتزاز ( وإذا لم يكن كذلك نضيف درجتي حرية أخرى إلى الحركة الاهتزازية ) و لا تساهم الحركة الاهتزازية في طاقة مثل هذه الجزيئه ( طول الرابطة ثابت ) ومن الأمثلة عليها الغازات ( $N_2$  ,  $O_2$  ,  $H_2$ ) وتصبح الطاقة الإجمالية لهذا النوع من الجزيئات على النحو الآتي :



$$U - U_o = 3 \times \frac{1}{2} RT + 2 \times \frac{1}{2} RT = \frac{5}{2} RT$$

$$H - H_o = \frac{5}{2} + RT = \frac{7}{2} RT$$

ويمكن حساب السعة الحرارية على النحو الآتي :

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial \left( \frac{5}{2} RT \right)}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{2} R = \frac{5}{2} \times 8,314 = 20,785 \text{ J/mol . K}$$

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial \left( \frac{7}{2} RT \right)}{\partial T} \right)_P = \frac{7}{2} R = \frac{7}{2} \times 8.314 = 29,099 \text{ J/mol.K}$$



► ومن أجل جزيء ثانوي الذرة يهتز (طول رابطته غير ثابت مثل NO, CO) وكما أسلفنا نضيف درجتي حرية للحركة الاهتزازية لأننا نحتاج إلى زاويتين لتوضع محاور الجزيئة بالنسبة إلى الإحداثيات ، وبذلك يصبح لدينا :

$$U - U_o = \frac{5}{2} RT + RT = \frac{7}{2} RT$$

$$H - H_o = \frac{7}{2} RT + RT = \frac{9}{2} RT$$

ونحسب السعات الحرارية كما سبق حيث نجد :

$$C_V = \frac{7}{2} R = 29,099 \text{ J/mol . K}$$

$$C_P = \frac{9}{2} R = 37,413 \text{ J / mol . K}$$



وكما نلاحظ من الجدول (٣-٢) فإن مجموع مساهمات الحركة الانتقالية والدورانية يقودنا إلى قيم صحيحة للسعة  $C_P$  من أجل  $O_{2(g)} \cdot H_{2(g)}$  عند الدرجة 298 K.

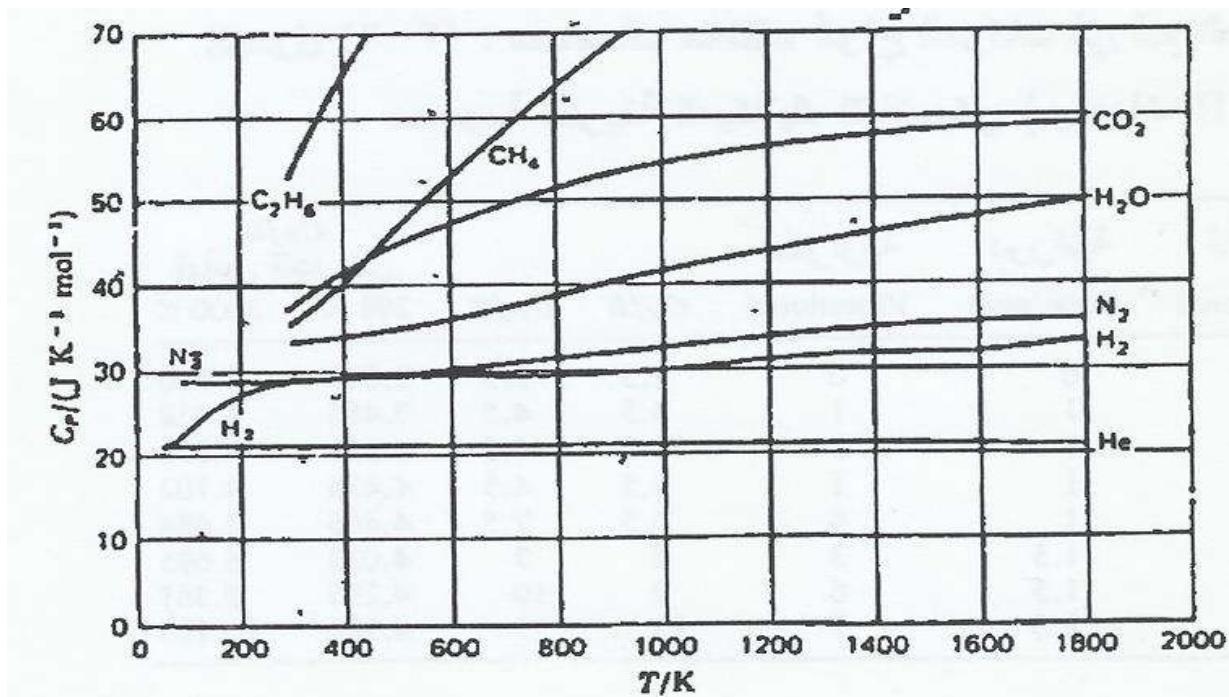
الجدول (٣-٢) : مساهمات مختلف أنواع الحركات في قيم السعة الحرارية محسوبة بطريقة الميكانيك الكلاسيكي (بواحدات R).

الجزيئة Molecule	انتقالية Translational	دورانية Rotational	اهتزازية Vibrational	$\frac{C_P}{R}$		قياس تجريبي $\frac{298\text{ K}}{3000\text{ K}}$	
				$C_V/R$	$C_P/R$	298 K	3000 K
H	1.5	0	0	1.5	2.5	2.500	2.500
$H_2$	1.5	1	1	3.5	4.5	3.468	4.458
$O_2$	1.5	1	1	3.5	4.5	3.533	4.806
$I_2$	1.5	1	1	3.5	4.5	4.435	4.702
$CO_2$	1.5	1	4	6.5	7.5	4.466	7.484
$H_2O$	1.5	1.5	3	6	7	4.038	6.695
$NH_3$	1.5	1.5	6	9	10	4.285	9.561
$CH_4$	1.5	1.5	9	12	13	4.286	12.195



▶ ويبيّن الشكل (٥-٢) أيضاً أن السعة الحرارية للهيدروجين تتناقص تحت 300 K وعند درجة غليانه تقترب من القيمة المتوقعة لغاز أحادي الذرة ، ونلاحظ أن السعات الحرارية للغازين  $O_2$  ،  $H_2$  تبدأ بالازدياد فوق

400 K



الشكل (٥-٢) : تأثير درجة الحرارة على السعة الحرارية المولية لبعض الغازات عند ضغط ثابت .



► وكذلك فإن السعة الحرارية لبعض الجزيئات ثنائية الذرة أو متعددة الذرات يمكن حسابها بتقرير جيد بعد الأخذ بكل أنواع الحركات.

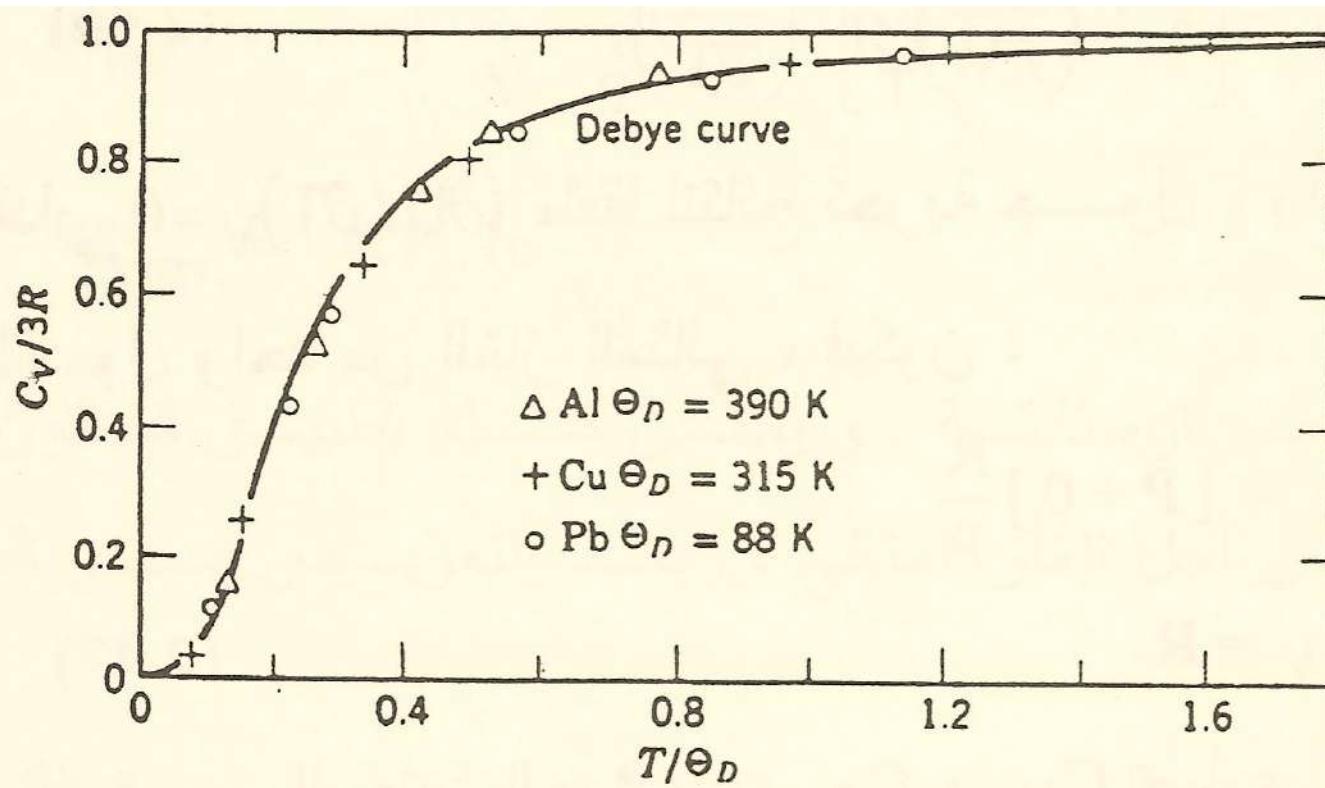
► سنكتفي بهذه المناقشة التي سلطت الضور على أن السعة الحرارية للجزيئه تتعلق ببنية الجزيء وتحديداً عدد الذرات فيه حيث يمكن الاستفادة من المناقشات السابقة في تحديد قيمة السعة الحرارية لأي غاز.

► يوضح الشكل (٢-٥) تأثير درجة الحرارة على السعة الحرارية المولية لبعض الغازات عند ضغط ثابت.



## ٦-٢ - السعة الحرارية للمواد الصلبة : Heat capacities of solids :

- تساوي السعة الحرارية للعناصر الصلبة الأثقل من البوتاسيوم عند درجة حرارة الغرفة وأعلى منها حوالي  $(26,8 \text{ J/mol K})$  وكان أول من أشار إلى هذه العلاقة (Dulong and petit) عام (١٨١٩ م).
- تملك العناصر الصلبة الموجودة في بداية الجدول الدوري سعة حرارية منخفضة عند درجة حرارة الغرفة.
- كما أن السعة الحرارية لكل المواد الصلبة تقترب من الصفر كلما اقتربت درجة الحرارة من الصفر المطلق.
- لقد تبين أنه إذا رسمنا السعة الحرارية للعناصر الصلبة بدلالة  $(T/\theta_D)$  (حيث  $\theta_D$  درجة حرارة ديبى) لكل عنصر فقد وجدت علاقة بينها وبين درجة الحرارة كما يوضح ذلك الشكل (٦-٢).



شكل (٦-٢) : علاقة السعة الحرارية لعدة عناصر صلبة بدلالة  $T/\Theta_D$



► بيّن ( Debye ) أن السعة الحرارية عند درجة منخفضة من الحرارة تتناسب مع مكعب النسبة ( $T/\theta_D$ ) ، وفق العلاقة :

$$C_V = 464,5 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

حيث T درجة الحرارة المطلقة و  $\theta_D$  هي درجة حرارة ( Debye ) وتدعى أيضا درجة الحرارة المميزة وهي من مرتبة (100-400 K) ولها قيمة ثابتة من أجل كل عنصر .

► وتجدر الملاحظة أنه من أجل المواد الصلبة يمكن إفتراض أن :

$$(C_P \approx C_V)$$



٦-٣- هل توجد علاقة بين  $C_P$  و  $C_V$  لغاز مثالي :

نفترض تغيراً يحصل في منظومة يحدث فيها عمل ميكانيكي (PV) فقط ، وبالعودة إلى المعادلة (2.22) الآتية مفترضين أن الضغط ثابت ، نجد :

$$dq = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot dT + \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \cdot dV \quad (2.45)$$

وبتقسيم هذه المعادلة على  $dT$  بثبات  $P$  نجد :

$$\left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.45)$$



وباشتقاق معادلة الغاز المثالي بالنسبة لدرجة الحرارة مع ثبات الضغط من أجل مول واحد نجد:

$$P V = RT \quad V = RT/P$$

$$(\partial V / \partial T)_p = R/P$$

وبناء على ما تقدم نحصل على المعادلة (2.46) :

$$C_P - C_V = \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.46)$$

إن المقدار  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$  طبقاً لنتائج تجربة جول من أجل غاز مثالي ، وكذلك بينما ان المقدار  $(\partial V / \partial T)_p = R/P$  ، فنجد بعد التعويض :



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

$$C_P - C_V = [ P + 0 ] \frac{R}{P}$$

$$C_p - C_V = R \quad (2.47)$$

► أي أن الفرق بين السعتين الحراريتين  $C_p$  و  $C_V$  يساوي إلى  $R$  أي العمل الموفق لتمدد مول واحد من غاز مثالي عند ضغط ثابت عندما ترتفع درجة حرارته درجة مئوية واحدة.

► عندما نسخن جزيئة غرامية من غاز مثالي عند ضغط ثابت فإن العمل الناتج عن دفع مكبس هو ( $P \cdot \Delta V = R \cdot \Delta T$ ) ومن أجل درجة حرارة واحدة فالعمل يساوي ( $R$ ) وهي كمية الطاقة التي تلزم لتسخين مول واحد من غاز مثالي درجة واحدة عند ضغط ثابت إضافة لما يلزم لتسخينه درجة واحدة عند حجم ثابت.



$$C_P - C_V = \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.46)$$

► إذا دققنا النظر في المعادلة (2.46) نلاحظ أن الطرف الأيمن منها موجب، لذلك يكون:

- $(C_P > C_V)$

► بقي أن نلاحظ أن  $(C_p - C_V \neq R)$  من أجل غاز حقيقي وذلك لوجود قوى تأثير متبادلة بين الجزيئات، وأن  $(C_P \approx C_V)$  للمواد الصلبة والسائلة.



## 8- حساب عمل التمدد العكوسى متساوي الدرجة لغاز مثالى:

Reversible isothermal expansion of a perfect gas

► عندما يتمدد الغاز عبر سلسلة من التغيرات المتناهية في الصغر فإن ضغط الغاز يبقى ثابتاً (بحدود التغيرات المتناهية في الصغر) في كل خطوة وفي مثل هذا التحول تحدث سلسلة من الحالات التوازنية المتنالية .

► إذا سمحنا للغاز بالتمدد بسرعة فإن الضغط ودرجة الحرارة لن يكونا متجانسين عبر حجم الغاز وهذا ليس بتحول عكوسى.

► فإذا تم التمدد عكوسياً عند درجة حرارة ثابتة ، فإن الضغط من أجل (1 مول) يُعطى بالعلاقة ( $P = R T/V$ ) حيث  $V$  هو الحجم المولى ، وبالتعويض في العلاقة (2.11) السابقة نجد :



$$w = \int dw = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV \quad (2.11)$$

$$W_{rev.} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} \cdot dV = - RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = - RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$
$$W_{rev.} = - RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.48)$$

طالما بقيت درجة الحرارة ثابتة. و يمكن كذلك تطبيق قانون بويل ( $P_1V_1 = P_2V_2$ ) من أجل الغاز المثالى، وبعد التعويض في المعادلة السابقة (2.48) نجد :

$$W_{rev.} = - R T \ln \frac{P_1}{P_2} = + R T \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (2.49)$$

وفي التحولات المتساوية الدرجة فإن الطاقة الداخلية أو الانتالبية لا تتغير ،  
أي أن ( $\Delta U = 0$  ;  $\Delta H = 0$ ) لغاز مثالى ، فيكون ( $W = - q$ )  
ولذلك يمكن ان نكتب :



$$q_{rev} = - RT \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} = + RT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (2.50)$$

► وباستخدام معادلة فاندرفالس (1.11) من أجل مول واحد فإن العمل يمكن حسابه من العلاقة الآتية :

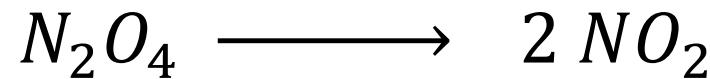
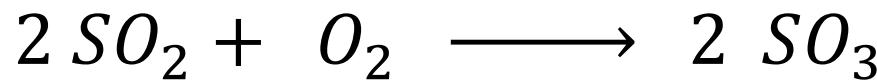
$$w_{erv} = - \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) \cdot dV$$

$$w_{erv} = -RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} + a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$



٢-٨ - العملية التي تتم عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين:  
تجري عملية تمدد وانضغاط المزيج الغازي في شروط تساوي درجة الحرارة والضغط عندما يتغير عدد مولات المزيج الغازي  $n$  ويحدث ذلك في الحالتين الآتيتين :

١- نتائج لتفاعل كيميائي مثلًا :



٢- نتائج تحول فيزيائي مثل عملية تبخر السوائل ، وبعد تكامل علاقة العمل ينتج  $W = -P \Delta V$  ، وباستخدام معادلة الحالة للغازات المثالية، نجد أن :  $W = -\Delta n R T$  ، حيث :  $\Delta n$  التغير في عدد مولات الغاز نتيجة لتفاعل الكيميائي، ويمكن أن تكون هذه القيمة سالبة أو موجبة وذلك حسب عدد المولات الداخلة والنا出来的 عن التفاعل.



### ٣-٨ - معادلة الغاز المثالي في التحول الكظومي للغاز:

#### Adiabatic processes with gases

- العملية الكظومية هي التي لا تتبادل أي كمية من الطاقة مع الوسط المحيط لأن المنظومة تكون معزولة عن محيطها فتكون ( $q = 0$ ) ويصبح القانون الأول ( $dU = dW$ ) .
- إذا كان العمل الميكانيكي (  $P V$  ) هو الشكل الوحيد الذي تقدمه المنظومة للوسط المحيط ، فيكون : ( $dU = - P_{ext.} \cdot dV$ ) .
- إذا خضعت المنظومة لعملية تمدد فإن  $dV$  سيكون موجباً بينما  $dU$  ستكون سالبة، وهذا فإذا كان التمدد ضد ضغط خارجي  $P_{ext.}$  تقدم المنظومة العمل إلى الوسط المحيط بها وينفذ العمل على حساب الطاقة الداخلية للغاز، وإن إنخفاض الطاقة الداخلية يعادل العمل المنجز وتتخفض كذلك درجة حرارة الغاز .



$$(dU = dw = - P_{ext.} \cdot dV)$$

تطبق على أي تحول كظوم سواء كان عكوسياً أم غير عكوسياً إذا كان الشكل الوحيد للعمل هو العمل الميكانيكي ( $PV$ ) .

إذا كان الضغط الخارجي المطبق مساوياً للصفر (تمدد كظوم إلى الفراغ) فإن العمل يساوي الصفر وبالتالي فإن الطاقة الداخلية لا تتغير.  
وبتكامل العلاقات السابقة نجد :

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext.} \cdot dV$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = w \quad (2.52)$$



► ومن أجل الغاز المثالي فإن الطاقة الداخلية تابعة لدرجة الحرارة فقط ولذلك نكتب المعادلة (2.14) بالشكل ( $dU = C_V \cdot dT$ ) . وبما أن  $C_V$  مستقلة عن درجة الحرارة لغاز مثالي في المجال الحراري المدروس فيمكن أن نكتب :

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} C_V \cdot dT$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = C_V(T_2 - T_1) \quad (2.53)$$

وبما أن ( $q = 0$ ) فإن العمل يساوي  $\Delta U$  ويعطى بالعلاقة :

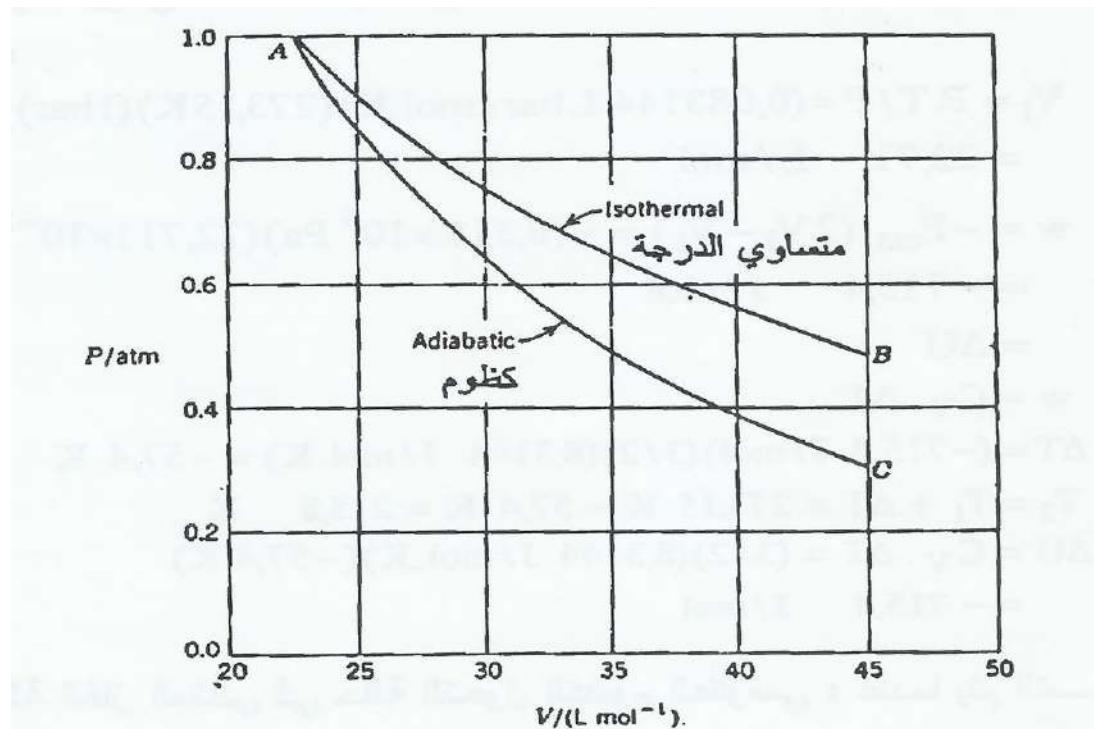
$$w = \int_{T_1}^{T_2} C_V \cdot dT = C_V(T_2 - T_1) \quad (2.54)$$

حيث يطبق القسم الأيمن من المعادلة (2.54) عندما تكون  $C_V$  مستقلة عن درجة الحرارة.

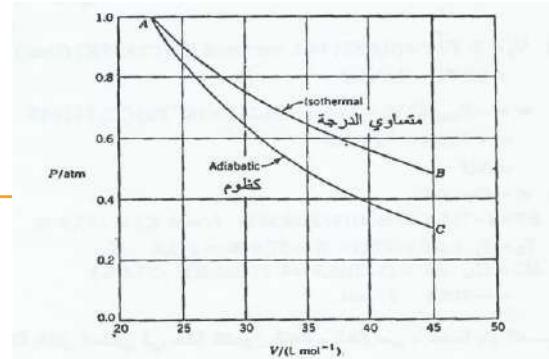


- إن العلاقة (2.54) تطبق على التمدد الكظوم للغاز المثالي عندما تكون  $C_V$  ثابتة سواء كان التحول عكوسياً أم غير عكوسياً .
- عند تمدد الغاز في التحول الكظوم فإن درجة الحرارة النهائية  $T_2$  ستكون أقل من درجة الحرارة الابتدائية  $T_1$  وسيكون العمل الذي نفذته المنظومة سالباً وتم على حساب الطاقة الداخلية للغاز .
- إذا تم ضغط الغاز كظومياً فإنه سوف يسخن ويحدث عكس ما تم عند التمدد.

► عندما يتمدد الغاز كظومياً إلى حجم أكبر وضغط أقل فإن الحجم سيكون أقل مما لو كان التمدد متساوي الدرجة إلى نفس قيمة الضغط ، ويوضح الشكل (٧-٢) تمثيل علاقة الضغط بالحجم من أجل تمدد متساوي الدرجة وأخر كظوم.



الشكل (٧-٢) : تمدد متساوي الدرجة وأخر كظوم لغاز مثالي وحيد الذرة .



الشكل (٧-٢) : تمدد متساوي الدرجة وآخر كظوم لغاز مثالي وحيد النرة .

► العمل الناتج عن تمدد الغاز بشكل عكوس ومتساوي الدرجة يُمثل بالمساحة الواقعية تحت المنحنى AB وهي أكبر من العمل الذي يُنجز بشكل عكسي وكظوم والممثل بالمساحة الواقعية تحت المنحنى AC .

► إن الطاقة اللازمة لإنجاز عمل في تحول متساوي الدرجة تُمتص من الخزان الحراري الملائم للمنظومة ، أما الطاقة اللازمة لإنجاز عمل في تمدد كظوم فإنها تستمد من الطاقة الداخلية للغاز الأمر الذي يسبب انخفاض درجة حرارة الغاز أي أنه يبرد .



ولكن  $dU = C_V \cdot dT$  نعوض فنجد :

$$C_V \cdot dT = -P dV = -\frac{RT}{V} dV$$

نعيد ترتيب هذه العلاقة بتقسيم طرفيها على  $T$  ونستبدل  $R$  بما يساويها من الفرق بين السعتين الحراريتين لغاز مثالي ثم نقسم الطرفين على  $C_V$  :

$$C_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V} = -(C_P - C_V) \frac{dV}{V}$$

$$\frac{dT}{T} = - \left( \frac{C_P - C_V}{C_V} \right) \frac{dV}{V}$$

وبفرض أن  $(C_P/C_V = \gamma)$  وأن السعة الحرارية لا تتغير كثيراً في مجال درجة الحرارة المدرس، يكون :



$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}$$

وبتكامل العلاقة السابقة من ( $V_2 \leftarrow V_1$ ) ومن ( $T_2 \leftarrow T_1$ ) نجد :

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

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad (2.55)$$

وبالاستفادة من قانون الغازات العام بعد تطبيقه على الحالتين الأولية والنهائية،  
نجد :

$$\frac{P_2}{P_1} \frac{V_2}{V_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \implies \frac{P_2}{P_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma$$



$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} \Rightarrow P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma} \quad (2.56)$$

إذن وجدنا حتى الآن أن :

$$\begin{aligned} \left(\frac{T_2}{T_1}\right) &= \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} & \Leftrightarrow \left(\frac{T_1}{T_2}\right) &= \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \\ \left(\frac{P_2}{P_1}\right) &= \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} & \Leftrightarrow \left(\frac{P_1}{P_2}\right) &= \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma} \end{aligned} \quad (2.57)$$



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

٢) إيجاد العلاقة بين درجة الحرارة و الضغط في التحول الكظوم :  
من العلاقة (2.56) وبعد جذر الطرفين للأقصى  $\gamma$  نجد :

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma \implies \frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{-1} \iff \frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\gamma x \frac{1}{\gamma}} \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{-\frac{1}{\gamma}}$$

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

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



► إن الانتالبيّة خاصة سعويّة، وسوف نستخدمها في مختلف القوانين من أجل مول واحد لتغدو خاصة شدّيّة، ومن أجل منظومة لا يحدث فيها تفاعل كيميائي وذات كتلة محددة، فإنه من المناسب أن نعدّ  $H$  تابع لدرجة الحرارة والضغط  $H=f(T,P)$  وبما أن  $H$  تابع حالة فيمكن تفاضله كما يأتي :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \cdot dP \quad (2.34)$$

وبق أن عرفنا السعة الحرارية كالتالي:

$$C_p \equiv \frac{dq_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$



٣ - لنقارن ميل منحنى التحول متساوي الدرجة ومنحنى التحول الكظوم:  
ويتم ذلك كما يأتي :

آ) تحول متساوي الدرجة (قانون بويل)  
نشتق بالنسبة لكافية المتغيرات :

$$P \, dV + V \, dP = 0$$

$$P \, dV = - V \, dP \implies \frac{dP}{dV} = - \frac{P}{V}$$

ب) تحول كظوم :

$$P \cdot \gamma \cdot V^{\gamma-1} \cdot dV + V^\gamma \cdot dP = 0$$

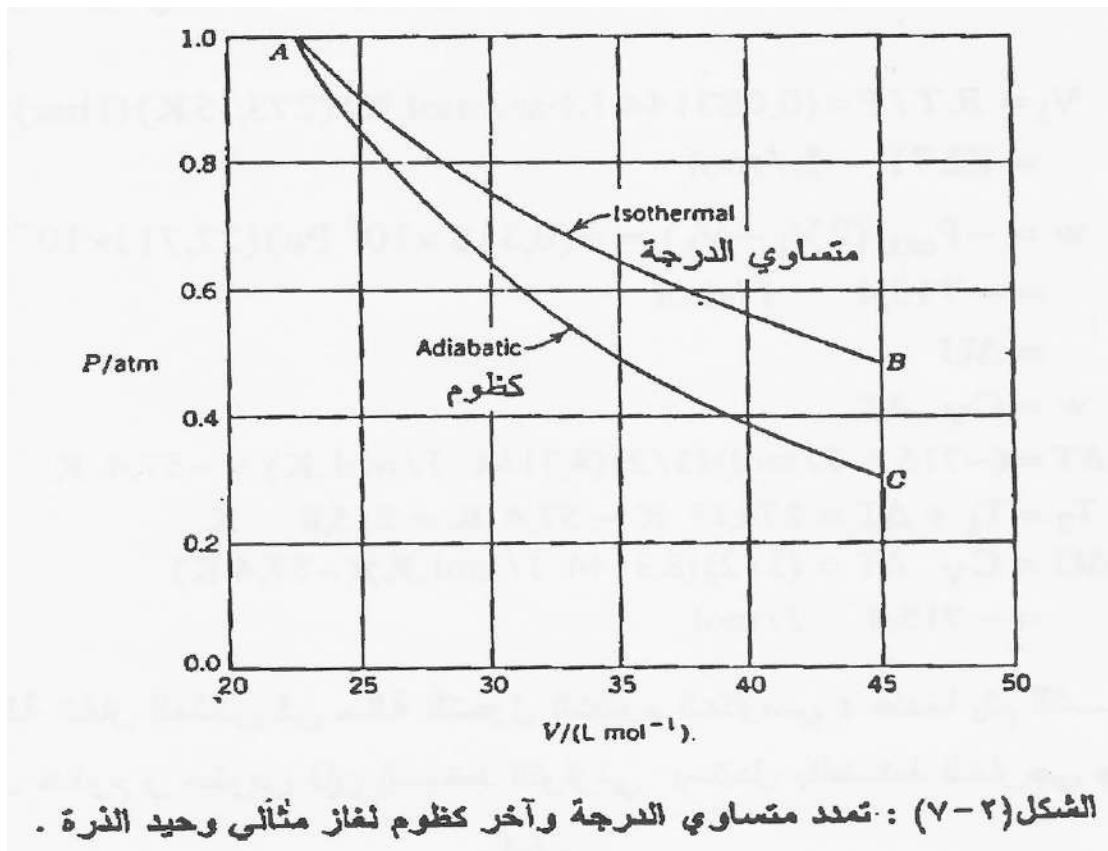
$$\gamma P V^{\gamma-1} \cdot dV = - V^\gamma \cdot dP$$

$$\frac{dP}{dV} = - \frac{\gamma \cdot V^{\gamma-1} \cdot P}{V^\gamma} = - \gamma \frac{P}{V}$$



ولدى مقارنة الميلين نلاحظ أن :  
لأن  $(1 < \gamma)$

$$\left( -\gamma \frac{P}{V} < -\frac{P}{V} \right)$$





## ٤ - حساب العمل في التحول الكظوم :

$$dU = dw = -P \cdot dV = -C_V \cdot dT \Leftrightarrow PV^\gamma = C^\circ$$

$$w = - \int C_V dT = C_V (T_2 - T_1) \Leftrightarrow P = \frac{C^\circ}{V^\gamma} = C^\circ V^{-\gamma}$$

$$w = - \int P \cdot dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{C^\circ}{V^\gamma} \cdot dV = - \int_{V_1}^{V_2} C^\circ V^{-\gamma} \cdot dV$$

$$= -C^\circ \left[ \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]_{V_1}^{V_2} = - \left[ \frac{C^\circ V_2^{1-\gamma} - C^\circ V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right] = - \left[ \frac{C^\circ V_2 \cdot V_2^{-\gamma} - C^\circ V_1^{-\gamma} V_1^\gamma}{1-\gamma} \right]$$

$$= - \left[ \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-\gamma} \right] = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{1-\gamma} = \frac{RT_1 - RT_2}{1-\gamma}$$

$$w = n \frac{R(T_1 - T_2)}{(1-\gamma)} \quad (2.59)$$

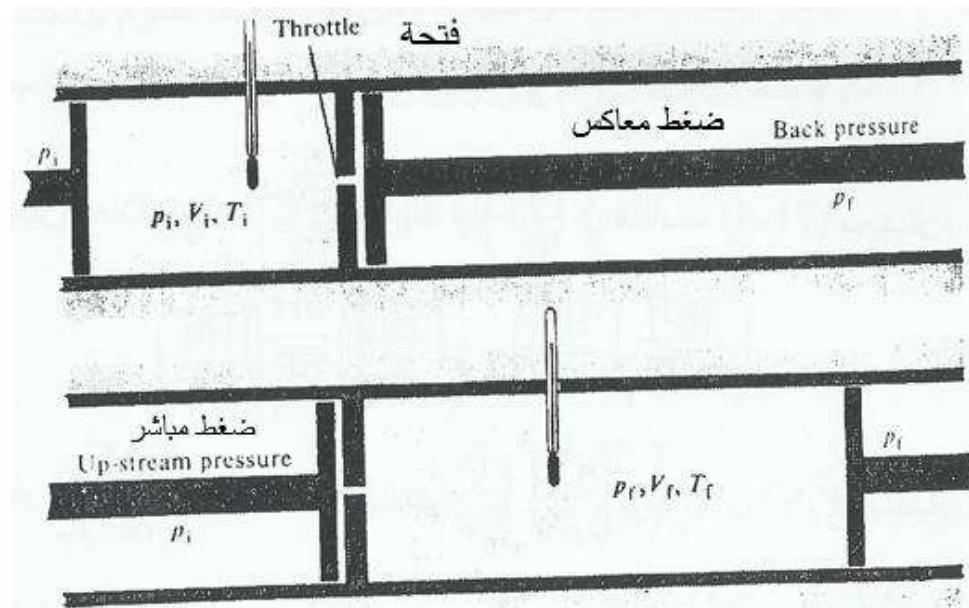


## ١٠ - مفعول جول - تومسون : The Joule - Thomson Effect :

درس العالمان جول و تومسون ( بين ١٨٥٢ و ١٨٦٢ م ) سلسلة من الخواص الترموديناميكية للغازات عامة وللغازات المثالية خاصة ، وفي تجربتهما الشهيرة التالية درسا العلاقة بين تغير درجة حرارة الغاز عند تمدده عبر حاجز مسامي ( أو ثقب ) إلى منطقة ذات ضغط أقل وذلك باستخدام الجهاز الموضح بالشكل ( ٨-٢ ) .

الجهاز : عبارة عن منظومة مؤلفة من اسطوانة معدنية مزودة بمكبسين قابلين للانزلاق بسهولة بينهما حاجز يقسم الاسطوانة إلى حجرتين ، وفيه ثقب صغير ( أو هو حاجز مسامي ) وكامل جسم الاسطوانة معزول بشكل جيد عن الوسط المحيط .

► تُملأ الحجرة اليسرى بكمية من غاز ما درجة حرارته  $T_i$  وسيشغل حجماً مقداره  $V_i$  فيؤثر المكبس بضغط مقداره  $P_i$  ولتكن الحجرة اليمنى خالية من الغاز لكن مكبسها يخضع لضغط خارجي مقداره  $P_f$  مع العلم أن  $(P_i > P_f)$ .



الشكل(٨-٢) : رسم مبسط للجهاز المستخدم في تجربة جول تومسون



- نفترض مرور كمية من الغاز من الحجرة اليسرى الى اليمنى عبر الثقب . ولذلك سيصبح ضغط الغاز فيها  $P_f$  ودرجة حرارته  $T_f$  وحجمه  $V_f$  .
- ١- الغاز الذي انتقل من الحجرة اليسرى الى الحجرة اليمنى عند الدرجة  $T_i$  الثابتة والضغط الثابت  $P_i$  تغير حجمه من ( $V_i \leftarrow 0$ ) ليكون الغاز قد تلقى عملاً مقداره ( $+P_i V_i$ ) .
- ٢- الغاز الذي وصل الى الحجرة اليمنى تمدد عند درجة حرارة ثابتة  $T_f$  تختلف عن  $T_i$  وضد ضغط ثابت  $P_f$  تغير حجمه من ( $V_f \leftarrow 0$ ) فيكون العمل الذي قدمه ( $-P_f V_f$ ) .
- ٣- العمل الكلي بسبب هذا الانتقال يساوي الى مجموع قيمتي العمل في الحجرتين :

$$W = P_i V_i - P_f V_f$$



► لما كان الجهاز معزولاً فالمنظومة لن تتبادل الحرارة مع الوسط الخارجي فيكون ( $q = 0$ ) وبالتالي نجد أن تغير الطاقة الداخلية للغاز في عملية انتقال مول واحد من الحجرة اليسرى إلى الحجرة اليمنى هو :

$$\Delta U = U_f - U_i = +w = P_i V_i - P_f V_f$$

$$U_f + P_f V_f = U_i + P_i V_i$$

$$H_f = H_i \Rightarrow H_f - H_i = 0$$

$$H = \text{const.} \quad (2.60)$$

► إذن فالتمدد حدث دون تغير في الانتالبيه أي : تبقى انتالبيه المنظومة ثابتة في تمدد جول تومسون للغاز المثالى .

الفارق الأساسي بين تجربة جول وتجربة جول تومسون هي أنه في الأولى تبقى الطاقة الداخلية ثابتة ( بتغير  $P$  ،  $V$  ) بينما في الثانية تبقى الانتالبيه ثابتة ( بالرغم من تغير  $P$  ،  $T$  ) . ويقال هنا إن التحول يتم بشكل متساوي الانتالبيه ( Isenthalpic ) .



٤ - اللافت للنظر في هذه التجربة هو أن درجة حرارة الغاز تنخفض بمقدار يتناسب مع هبوط الضغط وهذه الخاصة ( $\Delta T \propto \Delta P$ ) لهبوط درجة الحرارة بانخفاض الضغط هي جوهر تجربة ( جول تومسون ) وحين نضيف شرط ثبات الانثالبية ونأخذ قيماً محدودة لا متناهية في الصغر للمقدار  $\Delta P$  فيمكننا ان نعرف معامل جول تومسون:

:  $\mu_{JT}$  ( Joule Thomson Coefficient)

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (2.61)$$

إن إشارة  $\mu_{JT}$  وقيمتها تعتمدان على طبيعة الغاز وعلى الشروط التي يخضع لها ، ونميز الحالات التالية :



- آ) إذا كان ( $0 > \mu_{JT}$ ) يبرد لغاز بالتمدد ( $-\Delta T, -\Delta P$ ) وتنخفض درجة حرارته بانخفاض الضغط .
- ب) اذا كان ( $0 < \mu_{JT}$ ) يسخن الغاز بالتمدد ( $+\Delta T, -\Delta P$ ) وترتفع درجة حرارة الغاز بانخفاض الضغط.
- ج) عند درجة حرارة الغرفة يكون ( $0 > \mu_{JT}$ ) ولمعظم الغازات باستثناء الهيليوم والنيون، ويفسر ذلك بسبب الفرق في قوى التأثير المتبادلة ونتيجة سيطرة إحدى القوتين : التجاذب أو التدافع ( التجاذب يكفيء  $0 > \mu_{JT}$  والتدافع يكفيء  $0 < \mu_{JT}$ ).
- د) إن معامل جول تومسون يساوي الصفر لغاز مثالي ( $0 = \mu_{JT}$ ) وذلك بسبب غياب قوى التأثير المتبادلة بين جزيئات الغاز ، ومن أجل الغازات الحقيقية فإنه لا يساوي الصفر ( $0 \neq \mu_{JT}$ ) بسبب قوى التأثير المتبادلة.



هـ) لاحظ العالمان جول وتومسون اثناء تمدد غاز الهيدروجين أن درجة حرارته الابتدائية تزداد عند تمده إذا كانت أعلى من  ${}^{\circ}\text{C}$  (78-) وأنها تنخفض إذا كانت أدنى من هذه الدرجة.

► إذن تمثل الدرجة ( ${}^{\circ}\text{C}$  78-) الدرجة التي تتغير عندها إشارة معامل جول تومسون من (+ إلى -) وتدعى بدرجة انقلاب الغاز  $T_i$  (Inversion Temperature) الشكل (٢-٩).

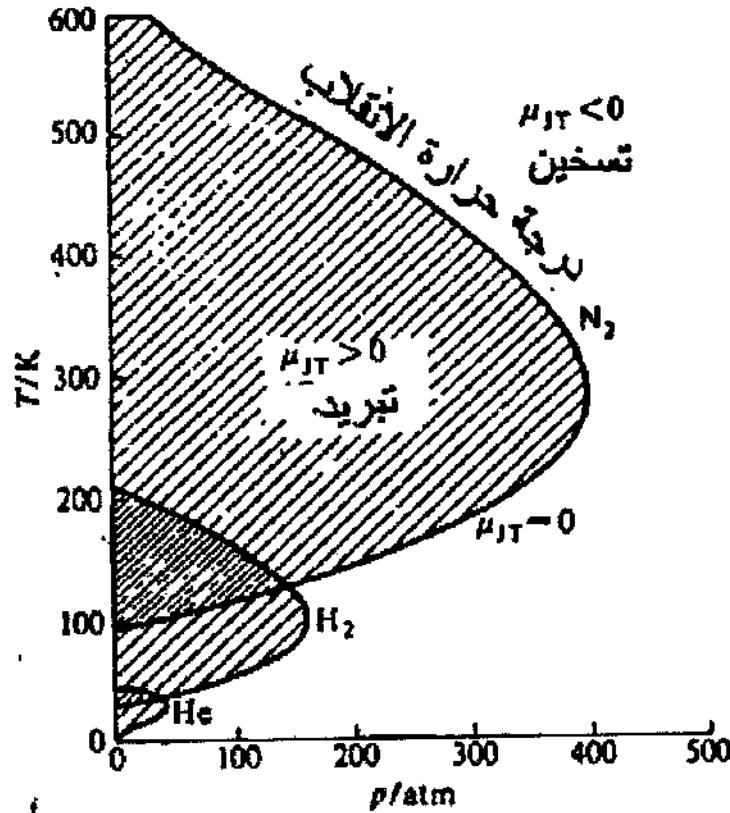
► ويوضح الجدول (٣-٢) قيم درجات الانقلاب لبعض الغازات. ومن أجل غاز تنطبق عليه معادلة فاندرفالس، فإن

$$\left( T_i = \frac{2a}{b} \right)$$

وإن ( $T_i = 2T_B$ ) حيث  $T_B$  هي درجة بويل.



$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$



الشكل (٩-٢) : علاقه الضغط بدرجة الحرارة المطلقة (منحنيات الانقلاب) لثلاثة غازات :



## ٥ - قياس معامل جول تومسون :

يتم بشكل غير مباشر عبر قياس معامل جول تومسون المتساوي درجة الحرارة  $T$  ( $\partial H / \partial P$ ) وكلما العاملين تربطهما العلاقة الآتية :

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = - \mu_{JT} \cdot C_P$$

تنتج هذه العلاقة من الاشتراك الجزئي للتابع  $H = f(P, T)$

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



## مسألة(١) :

احسب العمل الناتج عند تبخر (180 g) من الماء عند الضغط الجوي النظامي ودرجة الحرارة (100 °C) مهملًاً حجم الماء السائل مقارنة بحجم البخار مع العلم أن بخار الماء يسلك سلوك الغاز المثالي.

**الحل :**

يعطى العمل بالعلاقة :

$$w = -P(V_g - V_l) = -n R T$$

وباعتبار أن ( $V_g \gg V_l$ ) حجم الماء الغازي(بخار) أكبر بكثير من حجم الماء السائل نجد بعد حساب عدد مولات الماء أن:

$$n = \frac{180}{18} = 10 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} W &= - (10 \text{ mol}) . (8.314 \text{ J/mol K}) . (273.15 \text{ K} + 100 \text{ K}) \\ &= - 31023.7 \text{ J} = - 31.024 \text{ KJ} \end{aligned}$$



## مسألة (٢):

احسب الطاقة الحركية لجسم كتلتة ٨٠ كغ ويتحرك بسرعة ١٨ م/ث .

$$K_E = 1/2 \cdot m \cdot V^2$$

$$K_E = (1/2) \cdot (80 \text{ Kg}) \cdot (18 \text{ m/s})^2 = 12900 \text{ J}$$

لاحظ أن الطاقة الحركية تتناسب مع مربع السرعة ، بمعنى إذا زادت سرعة الجسم إلىضعف، فإنه يحتاج أربع أضعاف المسافة التي كان يحتاجها عند سرعته البطيئة عند الكبح . وهذا

ما يغيب عن كثير من قادة المركبات.



- مسألة (٣) :

- خزان حجمه (  $V = 2 \text{ m}^3$  ) يملاً بزيت كثافته (  $d = 850 \text{ Kg/m}^3$  ) . أحسب كتلة الزيت في الخزان ؟ .
- الحل : نفكر بأن الجواب يجب أن يكون بالكيلو غرام ، فإذا فكرنا في العلاقة التي تربط بين الكتلة (الوزن) والحجم فإنها الكثافة : (  $m = d \cdot V$  ) ومنها نجد أن الكتلة  $m$  تساوي (  $m = d \cdot V$  ) ، وبتطبيق هذه العلاقة يتم حذف المقدار  $m^3$  ، وهكذا نجد :

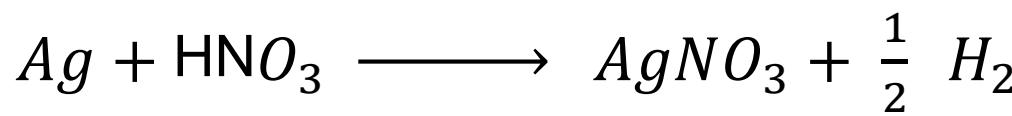
$$m = (850 \text{ Kg/m}^3) \cdot (2 \text{ m}^3) = 1700 \text{ Kg}$$



## مسألة(٤) :

احسب العمل الناتج عند اذابة (540 g) من الفضة في حمض الأزوت عند الدرجة (25 °C) وذلك عندما يجري التفاعل :

- (a) في وعاء مفتوح.
- (b) في وعاء مغلق.



## الحل :

من المعادلة نجد أن تفاعل مول واحد من معدن الفضة يحرر نصف مول من غاز الهيدروجين.

$$n_{Ag} = \frac{540}{108} = 5 \text{ mol} \implies n_{H_2} = 2.5 \text{ mol}$$

$$W = -P\Delta V = -PV = -n R T$$

$$W = -2.5 \times 8.314 \times 298 = -6194 \text{ J}$$

وهو العمل الذي تتجزه الجملة اذا كان الوعاء مفتوحاً.

اما اذا كان الوعاء مغلقاً فالعمل عندئذ يساوي الصفر وذلك لأن حجم الجملة لا يمكن ان يزداد وبالتالي لا يمكن ان تنتج عملاً.



$$Pa = \frac{N}{m^2} = \frac{Kg}{m.s^2} ; \quad j = N.m = Kg.m^2/s^2$$

## مسألة (٥) :

ما هو الحجم الذي يشغله (100 g) من غاز الأكسجين عند الدرجة (18 °C) والضغط (105 kPa) .؟؟؟.

الحل :

$$P V = n R T ; \quad T = 18 + 273 = 291 \text{ K} ; \quad n = \frac{100}{32} = 3.13 \text{ (mol)}$$

$$\begin{aligned} V &= \frac{n R T}{P} = \frac{(3.13 \text{ mol}) \cdot \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}\right) \cdot (291 \text{ K})}{105 \times 10^3 \text{ Pa}} \\ &= 0.072 \left( \frac{(\text{mol}) \cdot \left( \frac{\text{Kg m}^2}{\text{s}^2 \cdot \text{mol.K}} \right) \cdot \text{k}}{\left( \frac{\text{Kg}}{\text{m.s}^2} \right)} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= 0.072 \text{ (m}^3\text{)} = 0.072 \text{ (m}^3\text{)}.1000 \\ &= 72 \text{ L} \end{aligned}$$



مسألة (٦)

يتbxr. 1 mol من الماء السائل عند الدرجة (100 °C) وضغط (40.69 KJ /mol) . إذا علمت أن حرارة تbxr الماء تساوي (1.0 atm ) . فما قيمة المقادير الآتية :

- (a)  $W_{rev}$  ; (b)  $q$  ; (c)  $\Delta U$  ; (d)  $\Delta H$

## الحل:

بفرض أن بخار الماء يسلك سلوك الغاز المثالي ، وأن حجم السائل يهمل بالنسبة لحجم الغاز نجد أن:

$$W_{\text{rev.}} = - \int_1^2 P \, dV = -P[Vg - V\ell] = -P(Vg) = -R \, T$$

$$a) W_{\text{rev.}} = -(8.314 \text{ joul./mol.k})(373.15\text{k}) = -3102.37 \text{ j/mol} \\ = -3.102 \text{ Kj}$$



b) باعتبار أن الجملة تمتص حرارة من الوسط الخارجي فإشارتها موجبة، أي أن :

$$q = 40.69 \text{ k joul./mol.}$$

$$\begin{aligned} c) \Delta U &= q + W = 40.69 \frac{Kj}{mol} + (-3.101 \frac{Kj}{mol}) \\ &= 37.58 \text{ Kj/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d) \Delta H &= \Delta U + \Delta(PV) \\ &= 37.58 \text{ kj/mol.} + 3.101 \text{ kj/mol} = 40.69 \text{ Kj/mol} \end{aligned}$$



مسألة (٧) :

أسطوانة من الفولاذ حجمها (5 L) تحتوي على (600 g) من غاز الايتان  $(C_2H_6)_g$ . احسب درجة الحرارة التي يمكن أن تتحملها هذه الاسطوانة عندما تُسخّن دون أن يتجاوز الضغط فيها (70 atm.) علماً أن عامل الانضغاط يساوي (  $Z = 0.61$  ) .

$$Z = \frac{PV}{nRT}$$

$$T = \frac{PV}{nRz} = \frac{(70.0 \text{ atm})(5.0 \text{ liter})}{\left(\frac{600}{30} \text{ mol.}\right)\left(0.0821 \frac{\text{atm.liter}}{\text{mol.k}}\right)(0.61)}$$

$$T = 349.43 \text{ K}$$



## مسألة (٩) :

وزنت أسطوانة من الهيدروجين حجمها ( 1.0 liter ) ، فتبين أنها تحتوي على ( 5 moles ) . ما الضغط داخل الأسطوانة عند الدرجة ( 25 °C ) ?? . أحسبه وفق ما يأتي :

a) القانون العام للغازات المثالية.

b) معادلة فان در فالس . وبفرض أن معادلة فان در فالس تعطي الجواب الصحيح ما هي النسبة المئوية لليخطة المركب باستعمال قانون الغازات المثالي علمًا أن :

$$a = 0.2476 \quad \text{bar(liter/mol.)}$$

$$b = 0.02661 \quad (\text{liter/mol})$$



a)  $PV = nRT$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(5\text{mol.}) \left( 0.0821 \frac{\text{atm.liter}}{\text{mol.k}} \right) (298.15 \text{k})}{1.0\text{liter}} = 122.39 \text{ atm.} = 124 \text{ bar.}$$

b)  $\left( p + \frac{a n^2}{V^2} \right) (V - n b) = n R T \Rightarrow P = \frac{n R T}{V - n b} - \frac{a n^2}{V^2}$

$$P = \frac{(5\text{mol.}) \left( 0.0831 \frac{\text{bar.liter}}{\text{mol.k}} \right) (298.15 \text{k})}{\left( 1 - 5\text{mol.} \times 0.02661 \frac{\text{liter}}{\text{mol.}} \right)} - \frac{0.2476 \text{ bar} \left( \frac{\text{liter}}{\text{mol.}} \right) (5)^2 \text{mol.}^2}{(1 \text{ liter})^2}$$

$$P = 142.96 \text{ bar} - 6.19 \text{ bar} = 136.77 \text{ bar} = 135 \text{ atm}$$

الخطأ المرتكب:  $(12.61/135) \times 100 = 9.34 \text{ \%}$



مسألة (١٠) :

احسب العمل الأعظمي الناتج عند تمدد مولين من غاز مثالي تمدداً عكوسياً من الحجم (2.24 L) إلى الحجم (22.4 L) عند درجة حرارة (25 °C).

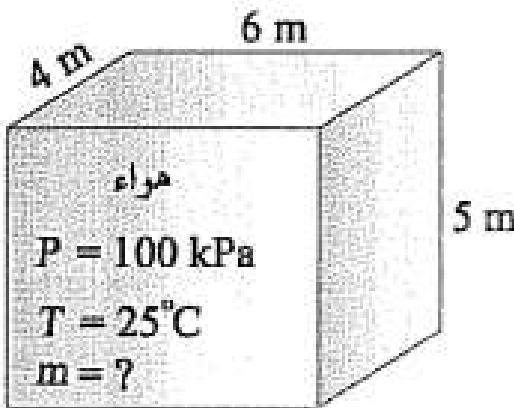
الحل :

يحسب العمل في هذه الحالة من العلاقة :

$$W = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

وبالتعويض نجد :

$$\begin{aligned} &= -(2 \text{ mol}) \cdot (8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) \cdot \ln \left( \frac{22.4 \text{ L}}{2.24 \text{ L}} \right) \\ &= - 11.41 \text{ KJ} \end{aligned}$$



**مسألة (١١) :**  
غرفة ابعادها موضحة في الشكل المرفق  
تحوي هواء محدد ضغطه ودرجة حرارته.

**المطلوب :**  
حساب كتلة الهواء في الغرفة.

**الحل :**

درجة الحرارة المطلقة (سلم كلفن) هي :  $T = 25 + 273 = 298 \text{ k}$

حجم الحجرة هو :  $V = (4 \text{ m}).(5 \text{ m}).(6 \text{ m}) = 120 \text{ m}^3$

بتعويض هذه القيم في المعادلة (2.18) يمكن حساب كتلة هواء الحجرة  
كالآتي :

$$m = \frac{PV}{RT} = \frac{(100 \text{ kpa})(120 \text{ m}^3)}{\left[0.287 \frac{\text{kpa} \cdot \text{m}^3}{\text{Kg} \cdot \text{K}}\right](298 \text{ K})} = 140.3 \text{ Kg}$$



مسألة (١٢) :

سمح لجزيئه غرامية من غاز مثالي وحيد الذرة موجودة عند الضغط (1bar) ودرجة الحرارة (273,15 K) بالتمدد بشكل كظوم ضد ضغط ثابت (0,315 bar) حتى تضاعف حجمها .

(a) ما مقدار العمل الذي نفذه الغاز ؟

(b) ما هي درجة الحرارة النهائية ؟.

(c) ما مقدار التغير في الطاقة الداخلية للغاز ؟ علمًاً أن ( $C_V = 3/2R$ )

$$\begin{aligned} a) V_1 &= RT/P = (0,083144 \text{Lbar/mol.K})(273,15 \text{K})(1 \text{bar}) \\ &= 22,71 \text{L/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} w &= -P_{ext.}(2V_1 - V_1) \\ &= -(0,315 \times 10^5 \text{Pa})(22,711 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{mol}) \\ &= -715,4 \text{J/mol} \end{aligned}$$



$$b) \quad W = \Delta U = C_V \cdot \Delta T$$

$$\Delta T = \left( -715.4 \frac{J}{mol} \right) / \left( \frac{3}{2} \right) \left( 8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \right) = -57.4 \quad K$$

$$T_2 = T_1 + \Delta T = 273.15 \text{ } K - 57.4 \text{ } K = 215.8 \text{ } K$$

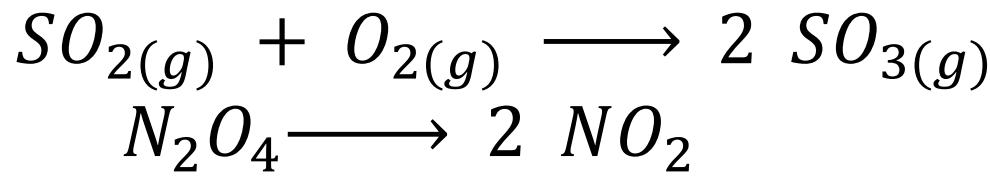
$$c) \quad \Delta U = C_V \cdot \Delta T = \left( \frac{3}{2} \right) \left( 8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \right) (-57.4 \text{ } K) = -715.4 \text{ } J/mol$$



## ٦- العمليات التي تتم عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين :

تجري عملية تمدد أو انضغاط الخليط الغازي في مثل هذه العمليات عندما يكون الضغط و درجة الحرارة ثابتين ونتيجة لتغير عدد مولات الخليط الغازي (  $n$  )، ويحدث ذلك في الحالتين الآتتين:

١- نتيجة لتفاعل كيميائي ، مثلاً:



٢- نتيجة تحول فيزيائي مثل عملية تبخر السوائل، ومن العلاقة (2.10)

وبعد التكامل نجد :  $-P \cdot \Delta V = W$  وباستخدام معادلة الحالة

$W = \Delta n \cdot R \cdot T$  للغازات المثالية نجد أن :

حيث :  $\Delta n$  هي التغير الحاصل في عدد مولات الغاز نتيجة لتفاعل الكيميائي أو التحول الفيزيائي، ويمكن أن تكون هذه القيمة موجبة أو سالبة وذلك عسب عدد مولات المواد الداخلة في التفاعل والناطة عنه.

---

شكراً لإنصاتكم