

جامعة بنها

كلية العلوم

دور يناير ٢٠١٤

نموذج إجابة مادة: ديناميكا حرارية

الفرقة: الثانية (كيمياء)

(تخلف)

د. / صلاح عيد إبراهيم حمزة

تاريخ الامتحان: ٢٠١٣/١٢/٢١

١. (أ) استنتج قانون التغير الأديباتيكي للغاز المثالي.

الإجابة

قانون التغير الأديباتيكي للغاز المثالي

أثناء التغير الأديباتيكي يكون الغاز معزولا عن الوسط المحيط بحيث لا يأخذ ولا يعطى الوسط المحيط أي كمية حرارة أي أن  $dQ = 0$ . ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية

$$dQ = C_V dT + PdV$$
 نحصل على

$$-PdV = C_V dT (= dU) \quad (36)$$

أي أن الشغل المبذول يقابلة تغير في الطاقة الداخلية للغاز. الإشارة السالبة تعنى أنه بزيادة الحجم (تمدد) تنخفض درجة حرارة الغاز وبتقليل الحجم (انكماش) ترتفع درجة الحرارة.

لنحاول إيجاد قانون التغير الأديباتيكي:

$$\therefore dQ = 0$$

$$\therefore C_V dT + PdV = 0 \quad (37)$$

لنتخلص من  $dT$  بالتفاضل الكلي للقانون العام:

$$\therefore PV = RT$$

$$\therefore PdV + VdP = RdT$$

$$dT = \frac{PdV + VdP}{R} \quad (38)$$

بالتعويض في العلاقة (٣٧):

$$C_V \left[ \frac{PdV + VdP}{R} \right] + PdV = 0$$

$$C_V [PdV + VdP] + R PdV = 0$$

$$R = C_P - C_V \text{ ولكن}$$

$$C_V [PdV + VdP] + (C_P - C_V) PdV = 0$$

$$\therefore C_V VdP + C_P PdV = 0 \quad (39)$$

بقسمة طرفي المعادلة السابقة على  $C_V VP$  نحصل على:

$$\frac{dP}{P} + \frac{C_P}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

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

$$\therefore \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad (40)$$

بتكامل طرفي العلاقة العليا نحصل على

$$\int \frac{dP}{P} + \gamma \int \frac{dV}{V} = 0$$

$$\ln P + \gamma \ln V = \text{const.}$$

$$\ln PV^\gamma = \text{const.}$$

أي أن الحجم والضغط أثناء التغير الأديباتيكي يخضعان للعلاقة

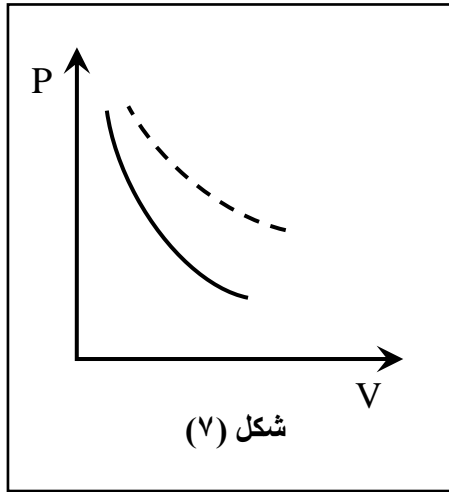
$$PV^\gamma = \text{const.} \quad (41)$$

بالأخذ في الاعتبار القانون العام  $PV = RT$  فإنه ليس من الصعب استنتاج العلاقات التي

ترتبط المتغيرات الأخرى أثناء التغير الأديباتيكي وهي:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (42)$$

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{const.} \quad (43)$$



في الشكل المقابل المنحنى المتقطع يمثل التغير الأيزوثيرمي ( $T = \text{const.}$ ) والمنحنى المتصل يمثل التغير الأديباتيكي ( $Q = \text{const.}$ ). واضح أن ميل المنحنيات الأديباتيكية أكبر من ميل المنحنيات الأيزوثيرمية.

١. (ب) غازان أحدهما له الخواص ( $P_1, V_1, T_1$ ) والآخر ( $P_2, V_2, T_2$ ) أستنتج معادلة للضغط عندما نجمع كلا الغازين في حجم قدرة  $V$  عند درجة حرارة  $T$ .

الإجابة

$$n = n_1 + n_2$$

$$\frac{PV}{RT} = \frac{P_1V_1}{RT_1} + \frac{P_2V_2}{RT_2}$$

$$P = \frac{T}{V} \left[ \frac{P_1V_1}{T_1} + \frac{P_2V_2}{T_2} \right]$$

٢. (أ) عرف كلا من: درجة الحرارة - درجة الحرية

الإجابة

درجة الحرارة هي مقياس للطاقة الداخلية  
درجة الحرية هي عدد الطرق التي يصرف فيها الجزء الطاقة

٢. (ب) استنتج الشغل المبذول أثناء تغير حجم الغاز المثالي تغيراً أديباتيكيًا.

الإجابة

لنوجد الآن الشغل المبذول أثناء تمدد الغاز أديباتيكيًا أو الشغل المبذول بواسطة القوى الخارجية لكبس الغاز أديباتيكيًا. لنأخذ واحد جرام-جزء من الغاز المثالي ونفرض أن حجم الغاز تغير من  $V_1$  إلى  $V_2$  وأن التغير أديباتيكي. إذن الشغل المبذول هو

$$W = \int_{V_1}^{V_2} dW = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (4\epsilon)$$

ولكن قانون التغير الأديباتيكي هو

$$PV^\gamma = \text{const.}$$

والذي يمكن صياغته في الصورة

$$PV^\gamma = P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = \text{const.}$$

حيث  $P_1, P_2$  هما ضغط الغاز قبل وبعد التغير،  $P$  ضغط الغاز أثناء التغير:

$$\therefore P = \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} \quad (4\sigma)$$

بالتعويض في المعادلة (4\epsilon) نحصل على:

$$\begin{aligned} W &= P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV \\ &= P_1 V_1^\gamma \left[ \frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{V_1}^{V_2} \\ &= \frac{P_1 V_1^\gamma}{\gamma-1} \left[ \frac{1}{V^{\gamma-1}} \right]_{V_2}^{V_1} \\ &= \frac{P_1 V_1}{\gamma-1} V_1^{\gamma-1} \left[ \frac{1}{V^{\gamma-1}} \right]_{V_2}^{V_1} \end{aligned}$$

من القانون العام  $P_1 V_1 = RT_1$  وبالتالي فإن

$$W = \frac{RT_1}{\gamma-1} \left[ \left( \frac{V_1}{V} \right)^{\gamma-1} \right]_{V_2}^{V_1}$$

حيث  $T_1$  درجة حرارة الغاز قبل التغير

$$\therefore W = \frac{RT_1}{\gamma-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] \quad (46)$$

إذا كانت كتلة الغاز  $M$  فإن العلاقة الأخيرة تأخذ الشكل

$$A = \frac{M}{\gamma} \frac{RT_1}{\gamma-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] \quad (47)$$

واضح أن الشغل المبذول أثناء التمدد الأديباتيكي من  $V_1$  إلى  $V_2$  أقل من الشغل المبذول أثناء التمدد الأيزوثيرمي من  $V_1$  إلى  $V_2$  أيضا. وهذا واضح في من شكل (٧). فالشغل يساوي المساحة المحصورة بين المنحنى والمحور. واضح أن المساحة تحت المنحنى الأيزوثيرمي أكبر من مثيلتها تحت المنحنى الأديباتيكي.

٣. (أ) وضح كيف استطاع فان ديرفال استنتاج معادلة لوصف الغاز الحقيقي مع استنتاج القيم الحرجة  $(P_c, V_c, T_c)$ .

الإجابة

### تصحيح حجم الغاز

الحجم  $V$  في القانون المثالي  $PV = RT$  هو حجم الوعاء الموضوع به الغاز. غير أن الواقع غير ذلك. فالحجم المسموح للجزيئات بالحركة داخله أقل من حجم الوعاء بمقدار يتناسب مع الحجم الذي تشغله الجزيئات ذاتها. إذن الحجم  $V$  يجب استبداله بالحجم  $(V - b)$  حيث  $b$  هي ذلك الجزء من حجم الوعاء الغير مسموح للجزيئات بالحركة فيه.

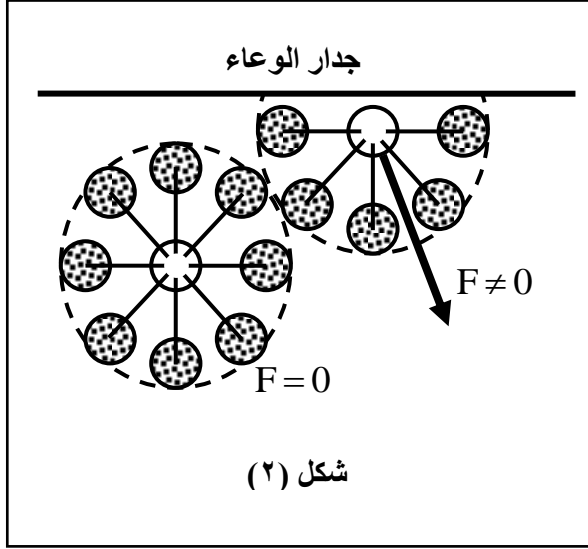
$$V \Rightarrow (V - b) \quad (1)$$

واضح أن  $b$  تتناسب مع حجم الجزيئات الذاتي.

### تصحيح ضغط الغاز

من المعروف أن ضغط الغاز يرجع إلى دفع الجزيئات لجدران الإناء الحاوي له. في حالة الغاز الحقيقي يوجد بين جزيئاته قوى جاذبة، ويقع كل جزيء قريب من الجدران تحت تأثير القوى الجزيئية التي تجذبه للداخل فتقل سرعته وبالتالي يقل ضغط الغاز.

فإذا أخذنا جزيئا داخل الغاز فإن



الجزيئات تحيطه من جميع الجهات وتؤثر عليه بقوى متساوية وعليه فإن محصلة هذه القوى تساوى صفراً. أما إذا كان الجزيء موجوداً عند السطح فإن الجزيئات لا تحيطه من جميع الجهات ولذلك

فإن محصلة القوى المؤثرة عليه لا تساوى صفراً. ويكون اتجاه المحصلة إلى داخل الغاز كما في شكل (٢). وبناء على ما سبق يكون الضغط المقاس أقل من الضغط المثالي لو لم تكن هناك قوى جزيئية جاذبة. ولذلك لتصحيح ضغط الغاز المثالي فإنه يلزم إضافة مقدار من الضغط إلى الضغط المقاس. وقد وجد فان دير فال أن المقدار المضاف يساوى  $a/V^2$  حيث  $a$  ثابت. وبذلك تصبح معادلة الغاز الحقيقي هي

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (2)$$

هذه المعادلة تعرف بمعادلة فان دير فال أو معادلة الغاز الحقيقي. الثوابت  $a, b$  تعرف بثوابت فان دير فال وهي تتغير من غاز لآخر.

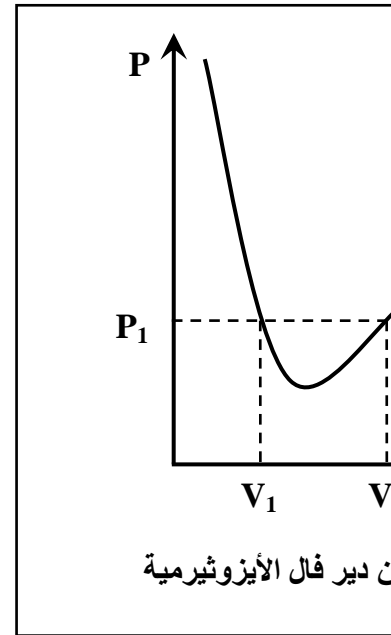
### منحنيات فان دير فال الأيزوثيرمية

عند فك معادلة فان دير فال فإننا نحصل على معادلة من الدرجة الثالثة في الحجم

وهي:

$$PV^3 - (Pb + RT)V^2 + aV - ab = 0 \quad (6)$$

ولهذه المعادلة ثلاثة جذور إما أن تكون جميعا حقيقية أو يكون واحدا حقيقي والآخران تخيليان. لتوضيح ذلك نرسم علاقة بيانية بين  $P, V$  عند درجة حرارة ثابتة (أي نرسم منحنى أيزوثيرمي) ونقارن بينه وبين التجربة. أولا نلاحظ أن المنحنيات المستنتجة من معادلة فان دير فال تختلف اختلافا بسيطا عن زميلتها المستنتجة من القانون المثالي كما في شكل (٤). ثانيا المنحنى يحتوى على نقطة نهاية عظمى ونقطة نهاية صغرى. ولذلك فعند ضغط  $P_1$  مثلا يكون للحجم ثلاث قيم  $V_1, V_2, V_3$ . بديهي أن أقل حجم  $V_1$  هو حجم الغاز وهو في الحالة السائلة وأكبر حجم  $V_3$  هو حجم الغاز في الحالة الغازية. أي أن معادلة فان دير فال تستطيع وصف الغاز في حالته الغازية والسائلة وتصفه كذلك أثناء التحول بين الحالتين.

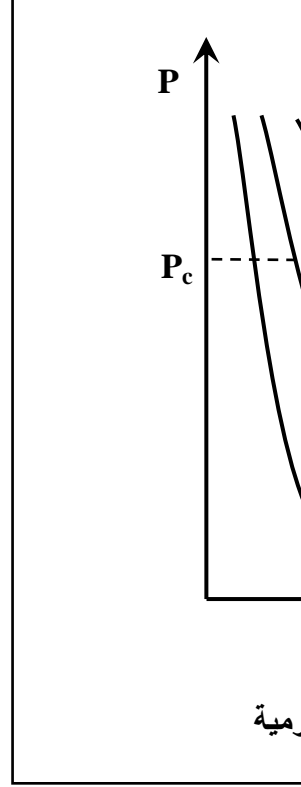


### درجة الحرارة الحرجة والحالة الحرجة

سندرس في هذا البند كيفية تغير المنحنيات الأيزوثيرمية لفان دير فال مع تغير درجة الحرارة، شكل (٥) يوضح هذه الكيفية. ونلاحظ أنه كلما ارتفعت درجة الحرارة كلما اقتربت نقطة النهاية العظمى من نقطة النهاية الصغرى، حتى نصل إلى درجة حرارة معينة  $T_c$  تنطبق عندها

النقطتين ويتحولان إلى نقطة انقلاب. هذه الدرجة تعرف بالدرجة الحرجة وعندها نجد أن

$$V_1 = V_2 = V_3 = V_c$$



ويجب أن نأخذ في الاعتبار أن القيم الحرجة  $P_c$ ,  $V_c$ ,  $T_c$  قيم هامة جدا من الناحية العملية.

فقد وجد أنه فوق الدرجة الحرجة  $T_c$  يستحيل إسالة الغاز مهما كانت قيمة الضغط الواقعة عليه.

ولذلك يجب تحديد هذه القيم بدقة عالية وتسجيلها في جداول خاصة. ونوضح فيما يلي كيفية

حساب القيم الحرجة  $P_c$ ,  $V_c$ ,  $T_c$  من معادلة فان دير فال والتي يمكن كتابتها على الصورة

التالية:

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V^2} \quad (7)$$

يلاحظ من شكل (٥) أن المنحنى له نهاية عظمى وأخرى صغرى حيث الميل يساوى الصفر:

$$\frac{dP}{dV} = 0 \quad (٨)$$



بتفاضل المعادلة رقم (٧) مع الأخذ في الإعتبار أن P متغير بالنسبة للحجم V نحصل على:

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0$$

$$\therefore \frac{RT}{(V-b)} = \frac{2a(V-b)}{V^3} \quad (9)$$

بالتعويض من معادلة (٩) في (٧) نحصل على

$$P = \frac{2a(V-b)}{V^3} - \frac{a}{V^2}$$

$$\therefore P = \frac{a(V-2b)}{V^3} \quad (10)$$

المعادلة (١٠) تعطينا كل نقط النهاية العظمى والصغرى وهى أيضا تعطينا معادلة المنحنى

الذي يمر بهذه النقط (المنحنى المنقط) ويمكن الحصول على إحداثيات النقطة الحرجة (قمة

المنحنى النقطى) بتفاضل المعادلة (١٠) بالنسبة للحجم ومساواتها بالصفر

$$\frac{dP}{dV} = \frac{V^3 a - 3a(V-2b)V^2}{V^6} = \frac{2a(3b-V)}{V^4}$$

عند الحجم الحرج فإن  $\left(\frac{dP}{dV}\right)_{V_c} = 0$  وبالتالي فإن

$$3b - V_c = 0$$

$$V_c = 3b \quad (11)$$

وهى قيمة الحجم الحرج

لحساب درجة الحرارة الحرجة  $T_c$

بالتعويض بالحجم الحرج  $V_c$  في المعادلة (٩) نحصل على درجة الحرارة الحرجة:

$$\frac{RT}{(V-b)} = \frac{2a(V-b)}{V^3}$$

$$\frac{RT}{(3b-b)} = \frac{2a(3b-b)}{27b^3}$$

$$\frac{RT}{2b} = \frac{4ab}{27b^3}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (12)$$

لحساب الضغط الحرج  $P_c$

بالتعويض بالحجم الحرج  $V_c$  والدرجة الحرجة  $T_c$  في معادلة فان دير فال (٧) نحصل على

الضغط الحرج:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2}$$

$$P_c = \frac{RT_c}{(V_c-b)} - \frac{a}{V_c^2}$$

$$= \frac{8a/27b}{2b} - \frac{a}{9b^2}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (13)$$

٣. (ب) آلة حرارية مثالية تعمل تبعا لدورة كارنوت، احسب كفاءته الآلة إذا علمت أن الشغل

المبدول في الدورة الواحدة هو 300J وان المبرد استقبل كمية حرارة تساوي 3.2Kcal.

الإجابة

$$\eta = \frac{W}{Q_o} = \frac{W}{W + Q_1} = \frac{300}{300 + (3.2/4.2)} =$$

#### ٤. (أ) عرف العملية العاكسة والغير عاكسة.

##### الإجابة

العملية الغير عاكسة: إذا وجدت مجموعة عند حالة اتزان حراري ثم أبعدت عنها وتركت لذاتها فإن التجربة تبين أن المجموعة ستعود تلقائيا لحالة الاتزان الحراري. عند تلامس جسمين لهما درجتي حرارة مختلفة (حالة عدم اتزان) نجد أن درجتي حرارتهما تتساوى بمرور الوقت تلقائيا (أي يصلان لحالة الاتزان). ولكن العملية العكسية لا تتم إلا إذا تدخلت قوى خارجية.

- الغاز تلقائيا يتوزع توزيعا منتظما داخل الوعاء المحتوى عليه وهذه هي حالة الاتزان. ولكن يستحيل على الغاز من تلقاء نفسه أن يتجمع في جزء من الوعاء أكثر من الأجزاء الأخرى.

العملية العاكسة هي ذلك التغير في حالة المجموعة الذي إذا تم في الاتجاه العكسي فإنه يعود بالمجموعة إلى حالتها الأولى مار بنفس الحالات التي مرت بها المجموعة أثناء التغير في الاتجاه الأمامي ولكن بترتيب عكسي وأثناء ذلك لا يحدث أي تغير في حالة الوسط المحيط بالمجموعة. مثل

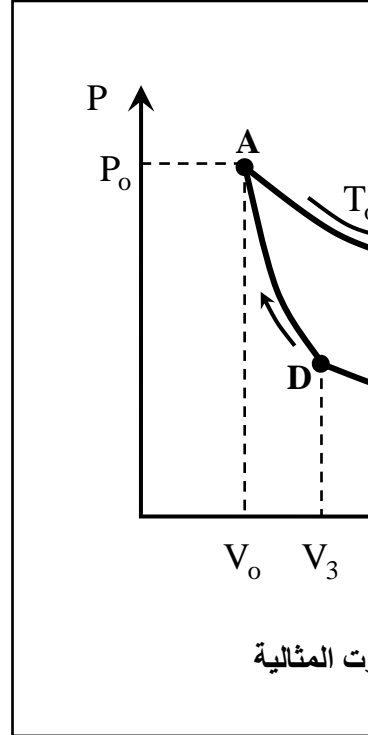
- العمليات الميكانيكية التي لا يشارك فيها الاحتكاك

#### ٤. (ب) اشرح دورة كارنوت مع إيجاد كفاءتها وإثبات أنها لا تعتمد على مادة الشغل.

##### الإجابة

دورة كارنوت هي الدورة التي يتم عن طريقها تحويل الطاقة الحرارية إلى شغل ميكانيكي بأفضل طريقة ممكنة بمعنى أن الشغل الناتج يكون أكبر ما يمكن. كما رأينا من قبل لتحويل الحرارة إلى شغل يلزم مصدر للحرارة (الذي سنأخذ منه الحرارة) ومبرد (درجة حرارته أقل من المصدر) ومادة الشغل لنقل الحرارة من المصدر إلى المبرد وبذل شغل أثناء ذلك. سنفرض أن المصدر والمبرد لهما سعة حرارية كبيرة بحيث أن درجتي حرارتهما لا تتأثران عند أخذ كمية

حرارة من المصدر وعند إعطاء المبرد كمية الحرارة. ولكن كيف ستقوم مادة الشغل ببذل شغل أثناء نقلها الحرارة من المصدر إلي المبرد؟ الإجابة فيما يلي:- سندرس دورة واحدة لمادة الشغل كما هو موضح بيانيا في شكل (٤)



١. يوضع الغاز (مادة الشغل) على المصدر الحراري حتى تصبح درجة حرارة الغاز  $T_0$  (النقطة A). ثم يسمح للغاز بالتمدد وهو فوق المصدر تمدا أيزوثيرميا. ولكي يحتفظ الغاز بنفس درجة الحرارة  $T_0$  فإنه يمتص من المصدر كمية من الحرارة مقدارها  $Q_0$  وتكون حالة الغاز قد وصلت إلي النقطة B.
٢. بعد وصول الغاز إلي النقطة B يتم عزله عن الوسط الخارجي ثم يترك ليتمدد أديباتيكيا فتتخفض درجة حرارته تبعا لذلك حتى تصل إلي  $T_1$  (النقطة C).

٣. بعد وصول درجة حرارة الغاز إلي  $T_1$  (النقطة C) نجعل الغاز يلامس المبرد الذي

درجة حرارته  $T_1$ . ثم يضغط الغاز مع ثبوت درجة حرارته فيطرد كمية من الحرارة  $Q_1$

إلي المبرد وذلك من نقطة C إلى D.

٤. يعزل الغاز عن الوسط الخارجي ثم يضغط حتى ترتفع درجة حرارته من  $T_1$  إلي  $T_0$

والتي كان عليها في البداية. أي تصل حالة الغاز إلي النقطة A مرة أخرى.

وبهذه العمليات الأربع يكون الغاز قد أتم دورة كاملة ويكون الشغل الكلي في هذه الدورة ممثلاً

بالمساحة المحصورة بين التغيرات الأربعة أي مساحة الشكل ABCD. نلاحظ أنه في خلال

العمليات الأربع لم تسمح بحدوث عملية التوصيل الحراري وذلك لأنها عملية غير عاكسة ولا

ينتج عنها شغل ميكانيكي كما أنها تؤدي إلي فقد الطاقة الحرارية.