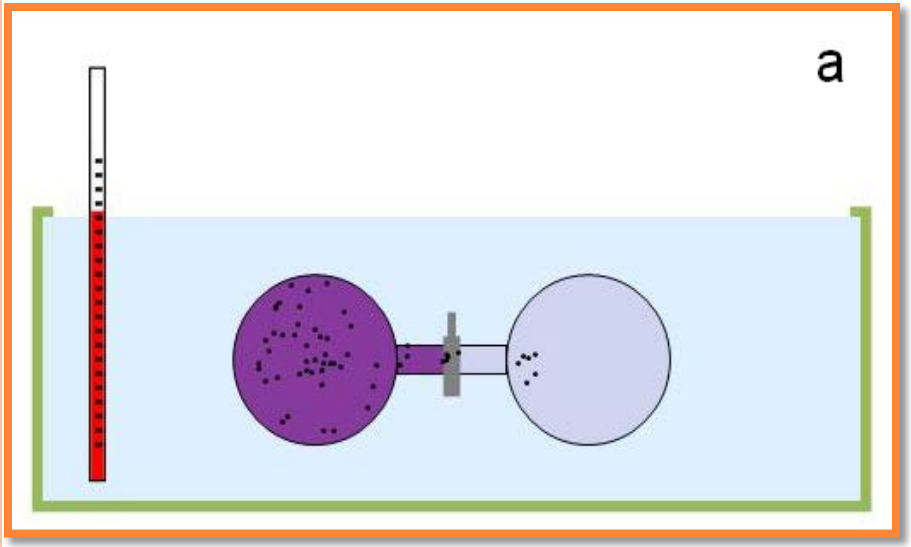
الديناميكا الحرارية

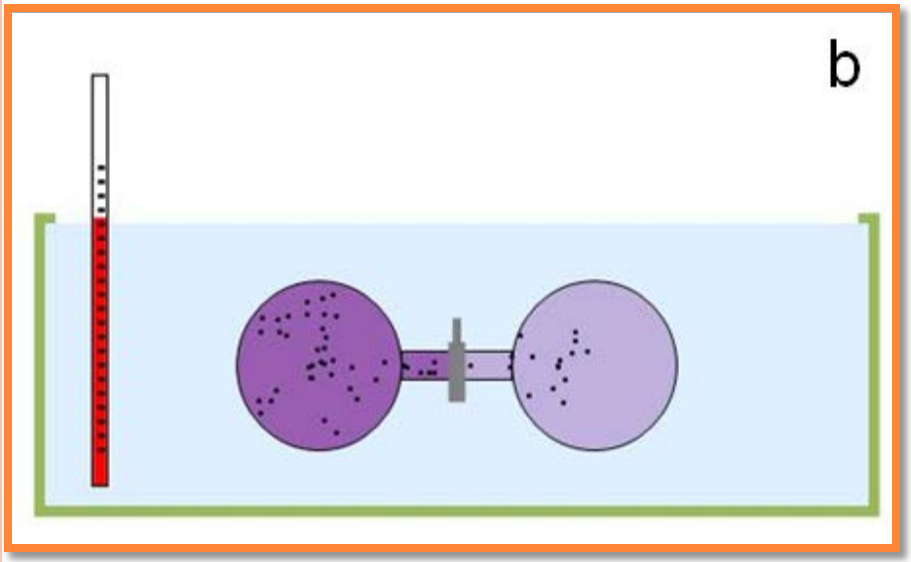
Thermodynamics

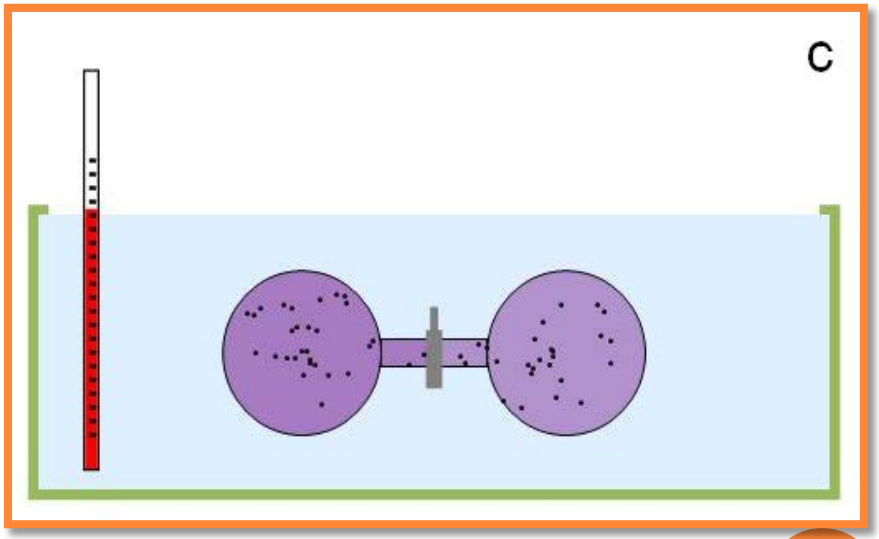
Part 2

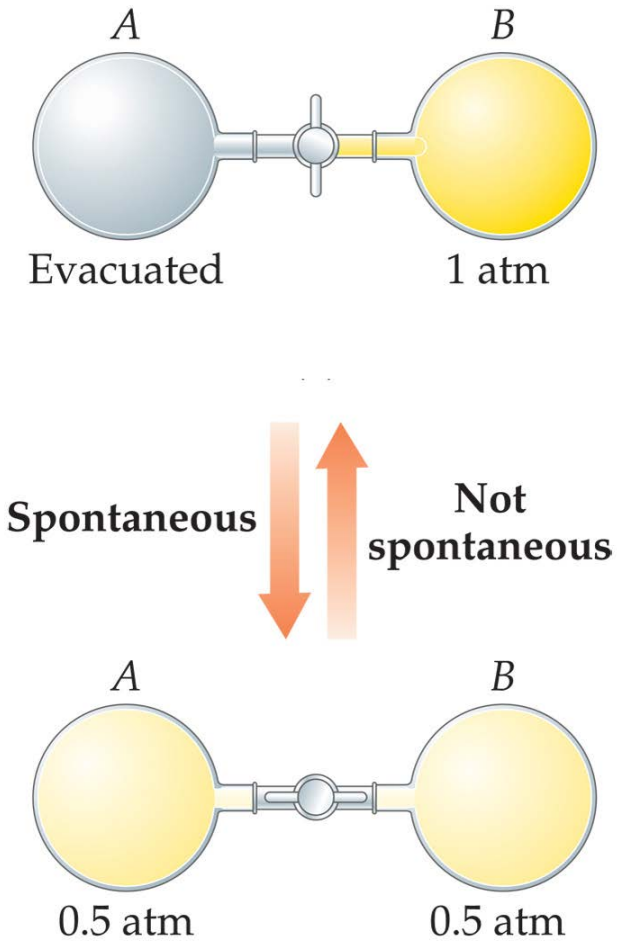
الطاقة الداخلية للغازات المثالية

تجربة جول








A
B
Evacuated
1 atm
Spontaneous
Not spontaneous
A
B
0.5 atm
0.5 atm

وقد لاحظ جول أن درجة الحرارة لم يحدث بها تغير

بما أن الغاز يتمدد ضد فراغ بمعنى أن الضغط المعاكس = صفر فإن الغاز لايبذل شغلا

ويكون $W = P.V = 0.V = 0$

وحيث أنه لم يحدث إمتصاص أو إنطلاق للحرارة فتكون $q = 0$

وتبعا للقانون الاول للديناميكا الحرارية تكون $q = \Delta E + W$ وبالتالي فإن قيمة $\Delta E = 0$ وعليه فلايوجد أى تغير فى الطاقة الداخلية للغاز المثالى كنتيجة للتمدد الحر

وعليه يكون التفاضل الكامل للقيمة E والتي هى دالة للحجم والحرارة

$$E = f(V,T)$$

$$E = (\frac{\partial E}{\partial V})_T \cdot dV + (\frac{\partial E}{\partial T})_V \cdot dT = 0 \qquad \Rightarrow (1)$$

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة نحصل على العلاقة التالية:

$$(\frac{\partial E}{\partial V})_T = -(\frac{\partial E}{\partial T})_V \cdot (\frac{\partial T}{\partial V})_U \qquad \Rightarrow (2)$$

وحيث أنه وجد فى تجربة جول أن $(\delta T/\delta V)_E=0$

$$(\frac{\partial E}{\partial V})_T = 0 \qquad \Rightarrow (3)$$

بمعنى أن الطاقة الذاتية لاتعتمد على الحجم عند ثبوت درجة الحرارة وهذا يدل على أن طاقة الغاز دالة لدرجة الحرارة فقط

العلاقة السابقة إحدى الخصائص المهمة للغازات المثالية والتي تكون قوى التجازب بين جزيئاتها = صفر

وللغازات الحقيقية تكون القيمة لاتساوى الصفر $(\delta E/\delta V)_T$

تأثير الضغط والحرارة على السعات الحرارية للغازات المثالية

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) \qquad \Rightarrow (1)$$

وبالمثل يمكن إثبات أن الانثلبى هو دالة لدرجة الحرارة فقط وأن السعة الحرارية عند ضغط ثابت هى دالة لدرجة الحرارة فقط

$$H = E + P.V \qquad \Rightarrow (2)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \left[\frac{\partial (PV)}{\partial V}\right]_T \qquad \Rightarrow (3)$$

وللغاز المثالى تكون

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad \Rightarrow (4)$$

$$\left[\frac{\partial (PV)}{\partial V}\right]_T = 0 \qquad \Rightarrow (5)$$

لذا نجد أن

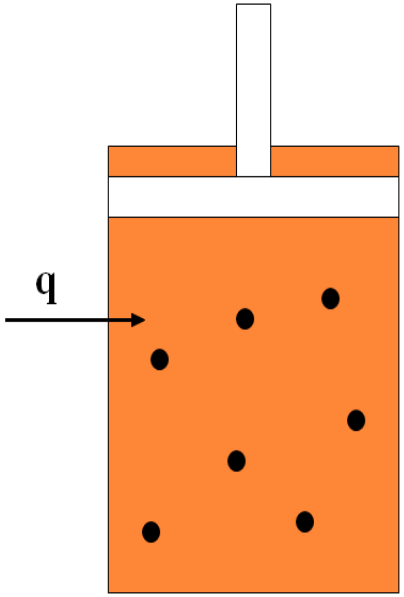
$$(\frac{\partial H}{\partial V})_T = 0 \qquad \Rightarrow (6)$$

وبذلك فإنه للغاز المثالي تكون

$$C_P = \frac{dH}{dT} \qquad \Rightarrow (7)$$

المعادلات 1 و7 هى معادلات صحيحة للغازات المثالية بغض النظر عن نوع العملية التى تتم للغازات المثالية فإن القيم C_P, H, C_V, E هى دوال لدرجة الحرارة فقط ولاتعتمد على الضغط أو الحجم

العملية الايزوثيرمالية



فى العملية الايزوثيرمالية تبقى الحرارة ثابتة خلال العملية كلها

بما أن الطاقة الداخلية للغاز المثالى تختلف بإختلاف درجة الحرارة

لذلك ثبات درجة الحرارة يعنى ثبات قيمة E

$$\Delta E=0$$

من القانون الاول للديناميكا الحرارية

$$\Delta E=q-W$$

وبما أن

$$\Delta E=0$$

لذلك

$$q=W$$

وهكذا يكون الشغل الكلى المبذول فى تمدد الغاز من حجم V_1 الى حجم V_2 هو

$$q = W = \int_{V1}^{V2} PdV \qquad (1)$$

ففى العملية الايزوثيرمالية نحصل على الشغل المبذول على حساب الحرارة الممتصة والعكس صحيح

أقصى شغل نحصل عليه فى العملية الايزوثيرمالية الانعكاسية (تمدد الغاز) كالاتى:

$$W_{max} = \int_{V1}^{V2} PdV \qquad (2)$$

فللغاز المثالى يكون

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V} \qquad (3)$$

بالتعويض عن قيمة P من المعادلة 3 فى المعادلة 2

$$W_{max} = \int_{V1}^{V2} \frac{nRT}{V} dV \qquad (4)$$

$$W_{max} = \int_{V1}^{V2} \frac{nRT}{V} dV$$

$$= nRT \int_{V1}^{V2} \frac{dV}{V}$$

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

$$= 2.303 nRT \log \frac{V_2}{V_1} \qquad (5)$$

المعادلة السابقة تعطى الشغل الأقصى المبذول فى عمليـــة التمـــدد الأيزوثيرمـــالى الإنعكاسى لعدد "n" مول من غاز مثالى من حجم ابتدائى V_1 إلى حجـــم نـــهائى V_2 عنـــد درجة حرارة ثابتة.

وحيث أن الحرارة ثابتة، فإن:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} \qquad (6)$$

لذلك فالمعادلة 5 تأخذ الصورة التالية

$$W_{max} = 2.303nRT \log \frac{P_2}{P_1} \qquad (7)$$

وللغازات الحقيقية فإن $\Delta E \neq o$ تحت الظروف الأيزوثيرمالية، وذلك بسبب أن الطاقة الداخلية ستتغير نتيجة للتغير فى الحجم أو الضغط حتى لو كانت الحرارة ثابتة، وأيضا نفس الكلام يقال عن ΔH.

أحسب الشغل الاقصى المبذول بعملية تمدد أيزوثيرمالية انعكاسية لعدد 2 مول من غاز النيتروجين من 10 لتر إلى 20 لتر عند 25°C .

$$W_{max} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= 2.303\ nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$

وحيث أن:

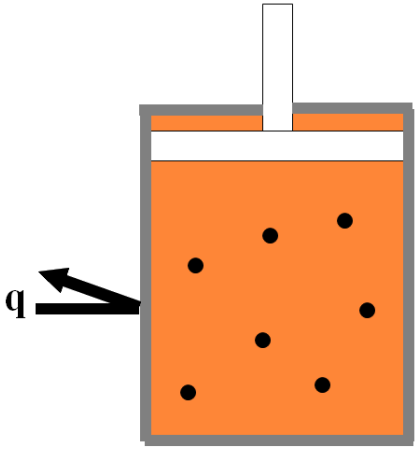
$n = 2$ moles; $V_2 = 20$ litres; $V_1 = 10$ litres

$R = 1.987$ cal/deg/mole and $T = 298.2°K$

$$W_{max} = 2.303 \times 2 \times 1.987 \times 298.2 \log \frac{20}{10}$$

$$W_{max} = 822 \text{ cal.}$$

العملية الاديباتيكية



- هى عملية لايحدث فيها تبادل حرارة بين النظام والوسط المحيط
- الشغل المبذول لتمدد الغاز يكون على حساب الطاقة الداخلية والتى تقل قيمتها وبالتالى تنخفض درجة الحرارة
- إذا بذل شغل على الغاز فإن الطاقة الداخلية تزيد وبالتالى ترتفع درجة الحرارة

نفرض أنه لدينا 1 مول من غاز مثالى

فى العملية الاديباتيكية تكون q=0

$$dE = q - W = 0 - W = - W \qquad (1)$$

وحيث أن

$$dE = C_V \, dT \qquad (2)$$

$$C_V \, dT = - PdV \qquad (3)$$

وللغاز المثالى نجد أن $P = \frac{RT}{V}$

وبالتعويض عن P بقيمتها السابقة نحصل على المعادلة:

$$\therefore C_v.dT = -RT\frac{dV}{V} \qquad (4)$$

يلاحظ أن C_V هنا لا تعتمد على درجة الحرارة.

وبالنسبة لعملية يتم فيها تمدد الغاز من حجم V_1 عند درجة حرارة T_1 إلى حجم V_2 عند درجة T_2، نحصل على التالى:

$$C_V \int_{T1}^{T2} \frac{dT}{T} = -R \int_{V1}^{V2} \frac{dV}{V} \qquad (5)$$

$$\frac{C_V}{R} . \ln \frac{T_2}{T_1} = -\ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (6)$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_V} \qquad (7)$$

وللغاز المثالى حيث العلاقة بين C_P, C_V هى

$$C_P - C_V = R$$

$$\therefore \quad \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{Cp-Cv}{Cv}} \qquad (8)$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \qquad (9)$$

حيث

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

بأخذ مقلوب لوغاريتم الطرفين فى المعادلة رقم 9

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \qquad (10)$$

$$T_2(V_2)^{\gamma-1} = T_1(V_1)^{\gamma-1} \qquad (11)$$

لواحد مول من غاز مثالي تكون المعادلة : $PV = RT$

$$\therefore T = \frac{PV}{R}$$

بالتعويض عن قيمة T في المعادلة رقم 11 نحصل على

$$\therefore \quad \frac{P_2V_2}{R}(V_2)^{\gamma-1} = \frac{P_1V_1}{R}(V_1)^{\gamma-1} \qquad (12)$$

$$P_2 V_2^{\gamma} = P_1 V_1^{\gamma} \qquad (13)$$

أى أن $PV^{\gamma} = \text{const}$

وبالتعويض أيضا عن قيمة V بالعلاقة $\frac{RT}{P}$

$$\therefore \quad P_2 \left(\frac{RT_2}{P_2}\right)^{\gamma} = P_1 \left(\frac{RT_1}{P_1}\right)^{\gamma}$$

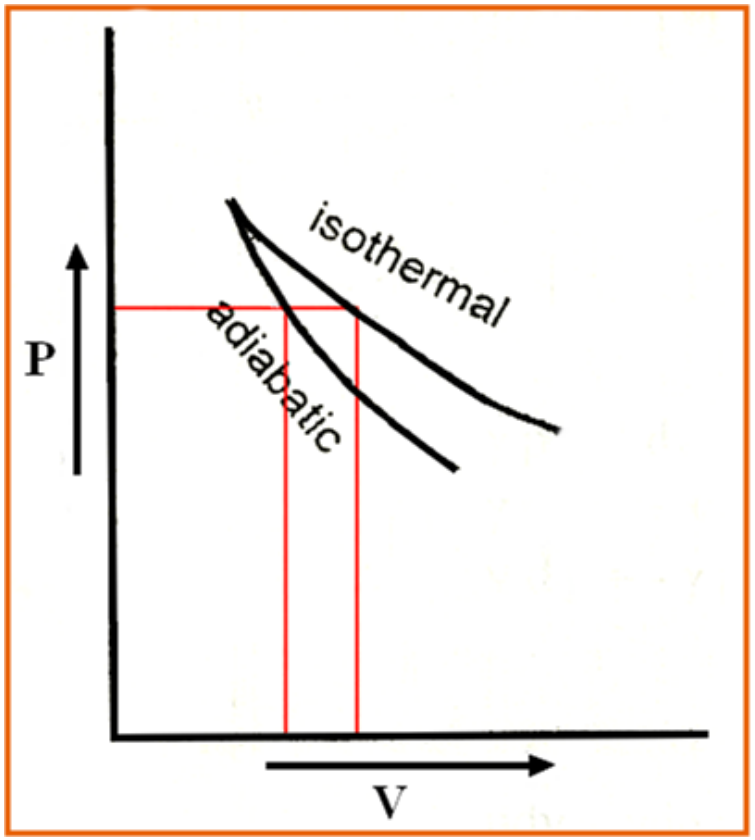
$$T_2^{\gamma} P_2^{1-\gamma} = T_1^{\gamma} P_1^{1-\gamma} \qquad (14)$$

العلاقات الثلاثة السابقة يمكن تلخيصها كالاتى:

$$TV^{\gamma-1} = \text{constant} \qquad (15)$$

$$PV^{\gamma} = \text{constant} \qquad (16)$$

$$T^{\gamma} P^{\gamma-1} = \text{constant} \qquad (17)$$

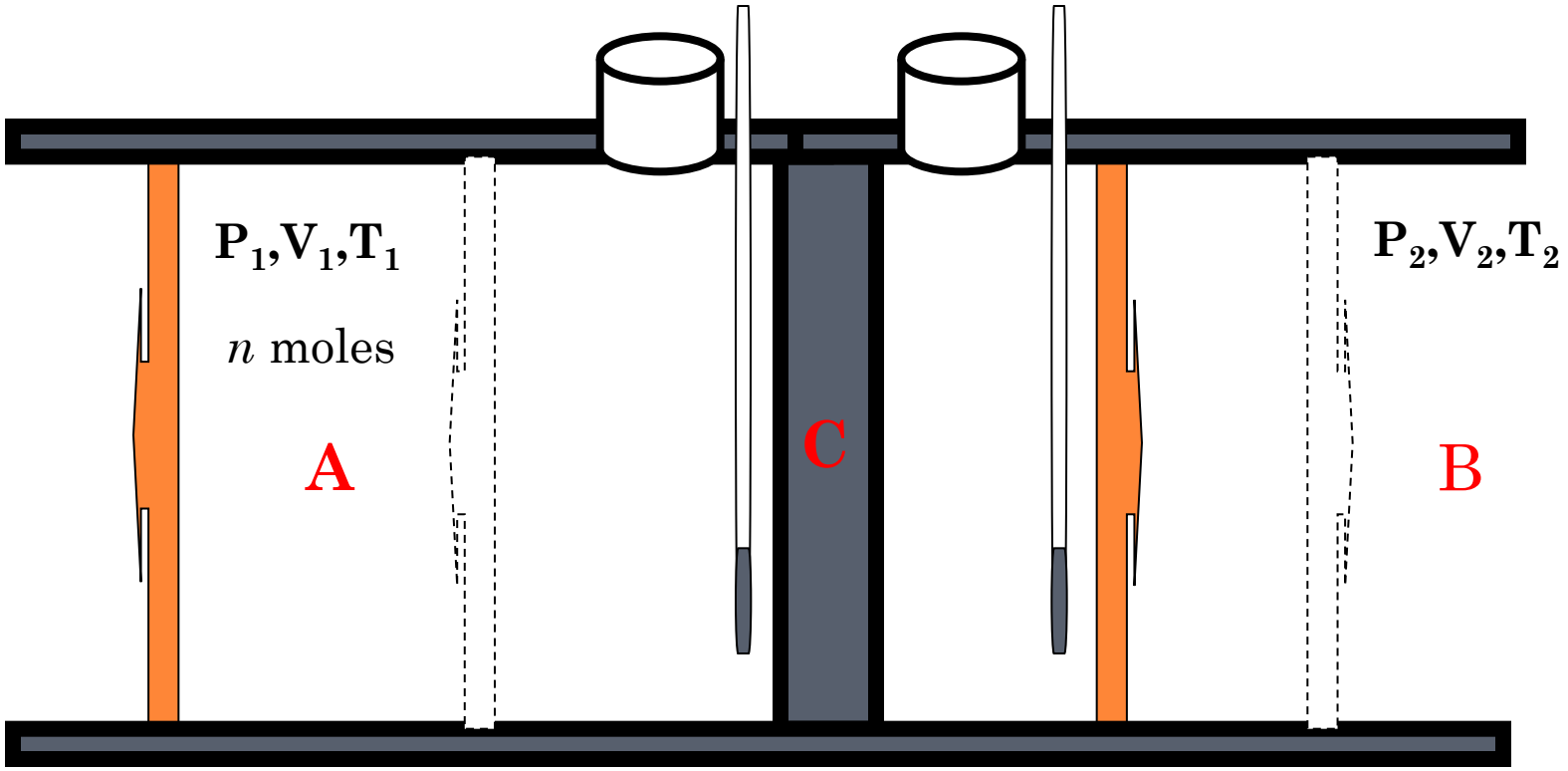


فى التغير الايزوثيرمالى فإن (ثابت = PV)
وبالنسبة التغير الاديباتيكى فإن: $PV^{\gamma} = const.$
حيث $\gamma > 1$. وإذا عقدنا مقارنة بين الشغل الانعكاسى الناتج من التمدد الأديابتى والايزوثيرمالى. لوحظ أنه إذا بدأنا بغاز له نفس الضغط والحجم الابتدائى. فإن التمدد الايزوثيرمالى يؤدى إلى قيمة نهائية للضغط أعلى من تلك التى فى التمدد الاديباتيكى. وهذا موضح فى الشكل المقابل.

والسبب فى ذلك هو أن التمدد الاديبـــاتيكى يكون عادة مصحوبا بانخفاض فى الحرارة، وهـــذا يؤدى إلى تقلـــص الضغط . ولكـــن فـــى التمـــدد الايزوثيرمالى تكون الحرارة ثابتة.

تأثير جول وتمبسون

تجربة جول وتمبسون للحاجز المسامى



الغاز الموجود فى منطقة الضغط العالى A يسمح له بالمرور خلال الحاجز المسامى C الى المنطقة ذاتالضغط المنخفض B ثم تقاس الحرارة

حيث أن النظام معزول حراريا والعملية من النوع الأديباتيكي تكون $q = 0$

الشغل المبذول على الغاز قبا أن يسمح له بالتمدد هو:

$$W1 = P_1V_1$$

الشغل المبذول بالغاز للتمدد هو:

$$W_2 = P_2V_2$$

الشغل الكلى التام W هو:

$$W = W_2 - W_1$$
$$W = P_2V_2 - P_1V_1$$

وحيث أن العملية تتم أديباتيكيا فإن:

$$q = 0$$

بتطبيق القانون الاول للديناميكا الحرارية

$$\Delta E = -W$$

$$E_2 - E_1 = -W = -(P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$E_2 + P_2V_2 = E_1 + P_1V_1$$

وحيث أن $H = E + PV$

$$H_2 = H_1$$

ويبقى المحتوى الحرارى للنظام ثابتا $\Delta H = 0$ فى أثناء تمدده خلال الحاجز المسامى

معامل جول وتمبسون U_{JT}

هو معدل التغير فى درجة الحرارة بتغير الضغط الذى يشاهد عند مرور الغاز من ضغط عالى الى ضغط منخفض

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

$$\because H = f(T, P)$$

$$\therefore dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T . dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P . dT$$

بما أن $dH = 0$

$$\therefore \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P . \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$$

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة

$$\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\left(\frac{(\partial H / \partial P)_T}{(\partial H / \partial T)_P}\right)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\left(\frac{(\partial H / \partial P)_T}{C_P}\right)$$

$$U_{JT} = -\frac{1}{C_P}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

$\left(\frac{\partial H}{C_P}\right)_T$ وعليه يمكن حساب من القيمة

وحيث أن $H = E + PV$

$$\therefore U_{JT} = -\frac{1}{C_P}[(\frac{\partial E}{\partial V})_T.(\frac{\partial V}{\partial P})_T + (\frac{\partial PV}{\partial P})_T]$$

وهذه العلاقة هى علاقة عامة يمكن تطبيقها على أي غاز

وللغازات المثالية تكون:

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

$$\left(\frac{\partial PV}{\partial P}\right)_T = 0$$

وعليه يكون معامل جول وتمبسون = صفر بمعنى أن تمدد الغاز المثالى خلال حاجز مسامى لايتبعه تغير فى درجة الحرارة