

جامعة بنها

كلية العلوم

دور يناير ٢٠١٥

نموذج إجابة مادة: ديناميكا حرارية

الفرقة: الثانية (رياضة)

د. / صلاح عيد إبراهيم حمزة

تاريخ الامتحان: ٢٠١٥/١/١٢

١) يغير الغاز المثالي حجمه بطريقتين، أيزوثيرميا (إذا احتفظ بدرجة حرارته ثابتة) وأديباتيكيا (إذا احتفظ بكمية حرارته ثابتة). خذ هذه العبارة في الاعتبار واستنتج قانون تغير حجم الغاز المثالي في كلتا الحالتين.

----- 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

$$dQ = C_V dT + PdV \text{ نحصل على}$$

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

أي أن الشغل المبذول يقابله تغير في الطاقة الداخلية للغاز. الإشارة السالبة تعنى أنه بزيادة

الحجم (تمدد) تنخفض درجة حرارة الغاز ويتقليل 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

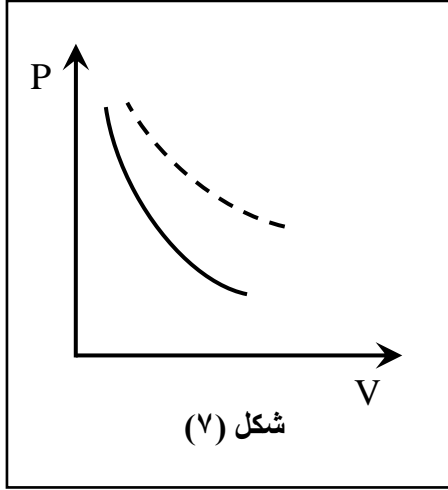
$$PV^\gamma = \text{const.} \quad (41)$$

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

تربط 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.

قانون التغير الأيزوثيرمي

التغير الأيزوثيرمي هو التغير الذي يحدث للغاز مع الاحتفاظ بدرجة حرارته ثابتة

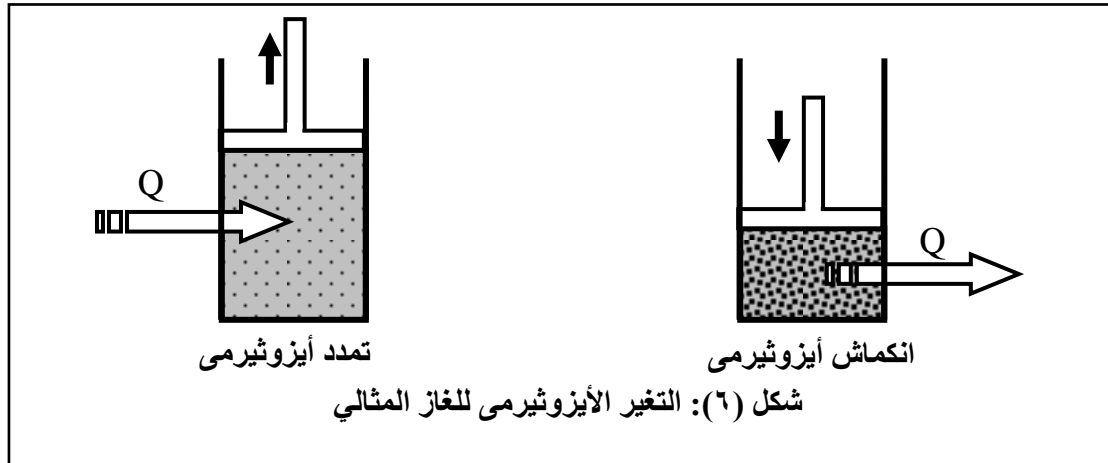
$$T = \text{const} \quad (30)$$

ولحدوث ذلك يوضع الغاز في اسطوانة جيدة التوصيل للحرارة مع تغيير حجمه ببطء لإعطاء

فرصة لحدوث تبادل حراري بين الغاز والوسط الخارجي المحيط كما في شكل (٦). وحيث أن

درجة حرارة الغاز ثابتة فإن العلاقة بين ضغط الغاز وحجمه هي:

$$PV = RT = \text{const} \quad (31)$$



(٢) إستطاع فان ديرفال إستنتاج معادلة رياضية تصف الغازات الحقيقية وذلك بإضافة بعض التعديلات على معادلة الغاز المثالي. إشرح هذه العبارة بالتفصيل مع إستنتاج القيم الحرجة (P_c, V_c, T_c)

----- الإجابة -----

تصبح حجم الغاز

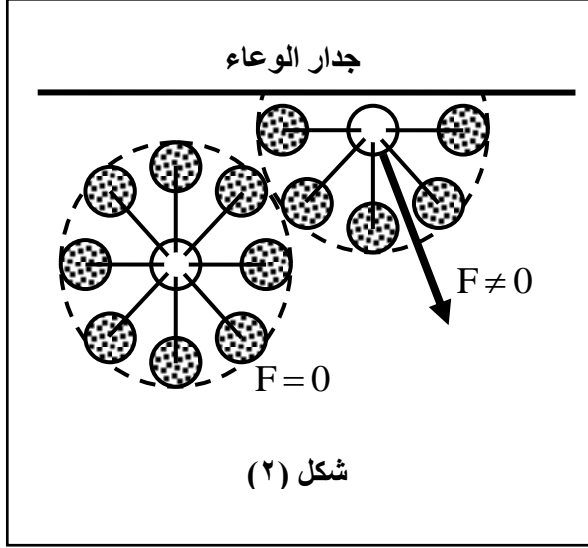
الحجم V في القانون المثالي $PV = RT$ هو حجم الوعاء الموضوع به الغاز. غير أن الواقع غير ذلك. فالحجم المسموح للجزيئات بالحركة داخله أقل من حجم الوعاء بمقدار يتناسب مع الحجم الذي تشغله الجزيئات ذاتها. إذن الحجم V يجب استبداله بالحجم $(V - b)$ حيث b هي ذلك الجزء من حجم الوعاء الغير مسموح للجزيئات بالحركة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

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

واضح أن b تتناسب مع حجم الجزيئات الذاتي.

تصبح 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 جزيئاً 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.

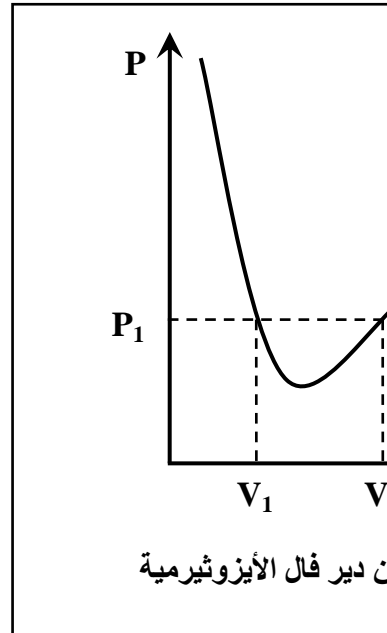
منحنيات فان دير فال الأيزوثيرمية

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

وهي:

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

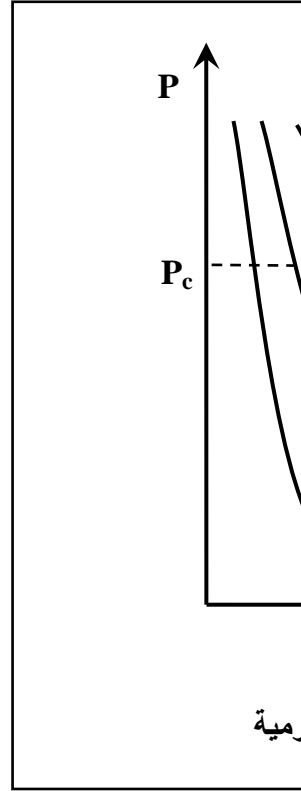
ولهذه المعادلة ثلاثة جذور إما أن تكون جميعا حقيقية أو يكون واحدا حقيقي والآخران تخيليان. لتوضيح ذلك نرسم علاقة بيانية بين P, V عند درجة حرارة ثابتة (أي نرسم منحنى أيزوثيرمي) ونقارن بينه وبين التجربة. أولا نلاحظ أن المنحنيات المستنتجة من معادلة فان دير فال تختلف اختلافا بسيطا عن زميلتها المستنتجة من القانون المثالي كما في شكل (٤). ثانيا المنحنى يحتوي 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 T_c , V_c , P_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 T_c , V_c , P_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 الاعتبار أن P متغير بالنسبة للحجم V نحصل على:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dV} &= -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \\ \therefore \frac{RT}{(V-b)} &= \frac{2a(V-b)}{V^3} \end{aligned} \quad (٩)$$

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

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

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

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

المنحنى النقطي) 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

$$3b - V_c = 0$$

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

وهي قيمة الحجم الحرج

لحساب درجة الحرارة الحرجة T_c

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

$$\begin{aligned}\frac{RT}{(V-b)} &= \frac{2a(V-b)}{V^3} \\ \frac{RT}{(3b-b)} &= \frac{2a(3b-b)}{27b^3} \\ \frac{RT}{2b} &= \frac{4ab}{27b^3} \\ T_c &= \frac{8a}{27Rb}\end{aligned}\quad (12)$$

لحساب الضغط الحرج P_c

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

الضغط الحرج:

$$\begin{aligned}P &= \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} \\ P_c &= \frac{RT_c}{(V_c-b)} - \frac{a}{V_c^2} \\ &= \frac{8a/27b}{2b} - \frac{a}{9b^2} \\ P_c &= \frac{a}{27b^2}\end{aligned}\quad (13)$$