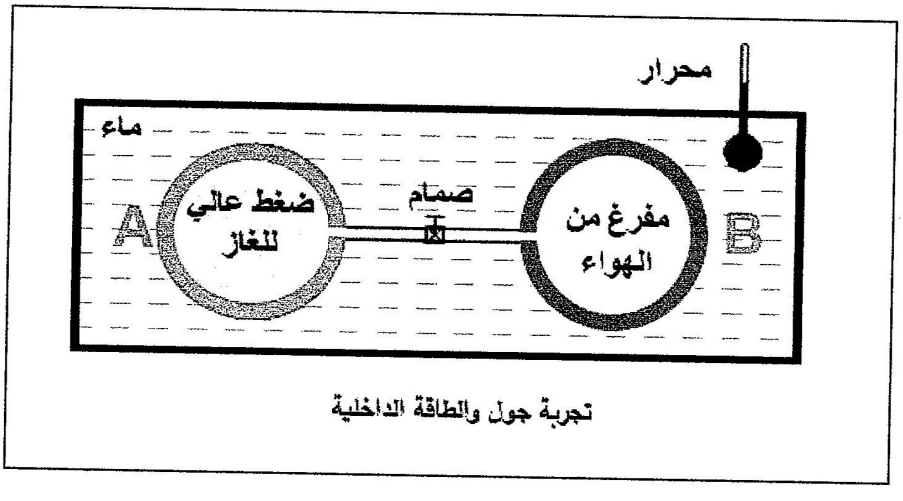
تجربة جول :

قام العالم جول بتجربة عام 1843 بهدف الحصـول على درجات الحرارة المنخفضـة اللازمة لأسـالة الهواء والغازات الاخرىز ولتحقيق ذلك أخذ وعائين A و Bمتسـاويين بالحجم متصلين مع بعضهما بواسطة صمام ومغمورين في الماء في درجة حرارة معينة ومن ثم قام بعزل النظام بحيث لايمكن تبادل الحرارة مع المحيط ثم ملأ الوعاء A بغاز مضـغوط وفرغ الوعاء B من الهواء تماما وعند فتح الصـمام يتمدد الغاز لكي يشـغل الحجم كله A و B وقد لاحظ أن درجة الحرارة T بعد التمدد لا تتغير أي ان dt= صـفر وهذا دليل على عدم حصـول تبادل حراري أي ان dq تسـاوي صـفرا . وبما ان التمدد حصـل في الفراغ لذلك فأن dw = صـفر واسـتنادا الى القانون الأول للثرموديناميك فأن du تسـاوي صـفرا في درجة الحرارة الثابتة. والشكل التالي يوضح التجربة.



تجربة جول والطاقة الداخلية

س::: ما النتيجة التي كان يتوقعها العالم جول من اجراء تجربته؟

الجواب::::

توقع عند فتح الصمام بين الوعائين انتقال الغاز من الوعاء الموجود فيه الى الوعاء المفرغ من الهواء وبالتالي:

1- تغير في حجم الغاز 2- انجاز شغل نتيجة تمدد الغاز

3- صرف طاقة نتيجة انجاز شغل يستمدها من المحيط والذي يتمثل بحوض الماء مما يؤدي الى انخفاض درجة حرارة الماء الموجود في الحوض.

س::::: ما النتائج التي حصل عليها جول وهل أدت النتائج الى نجاح التجربة او فشلها

الجواب::::

1- عدم حدوث تغير في درجة الحرارة حيث T_1 قبل التمدد تساوي T_2 بعد التمدد وبذلك فأن ΔT = صفر وذلك يعني عدم امتصاص وانبعاث طاقة أي أن $q=0$

2-تغير في حجم الغاز بسبب تمدد الغاز الى الوعاء الثاني

3-ان عدم امتصاص أو انبعاث طاقة يعني عدم انجاز شغل ($W=0$) وذلك لان الوعاء الثاني مفرغ من الهواء($P=0$) وعندما يتمدد الغاز لا يلاقي أية مقاومة:

$$w = P\Delta V = 0 * \Delta V = 0$$

$$\Delta U = q + w \rightarrow \Delta U = 0 + 0 \rightarrow \Delta U = 0$$

أي أن مقدار التغير في الطاقة الداخلية يساوي صفرا عند ثبوت درجة الحرارة بالرغم من تغير الحجم وهذه النتيجة أدت الى فشل تجربة جول (عدم حدوث انخفاض في درجة الحرارة).

اثبات ان مقدار التغير في الطاقة الداخلية يساوى صفرا عند ثبوت درجة الحرارة مع ثبات الحجم (عدم تغير الحجم).

$$\because U = f(T, V)$$

$$dU = (\partial U/\partial T)_V \, dT + (\partial U/\partial V)_T \, dV$$

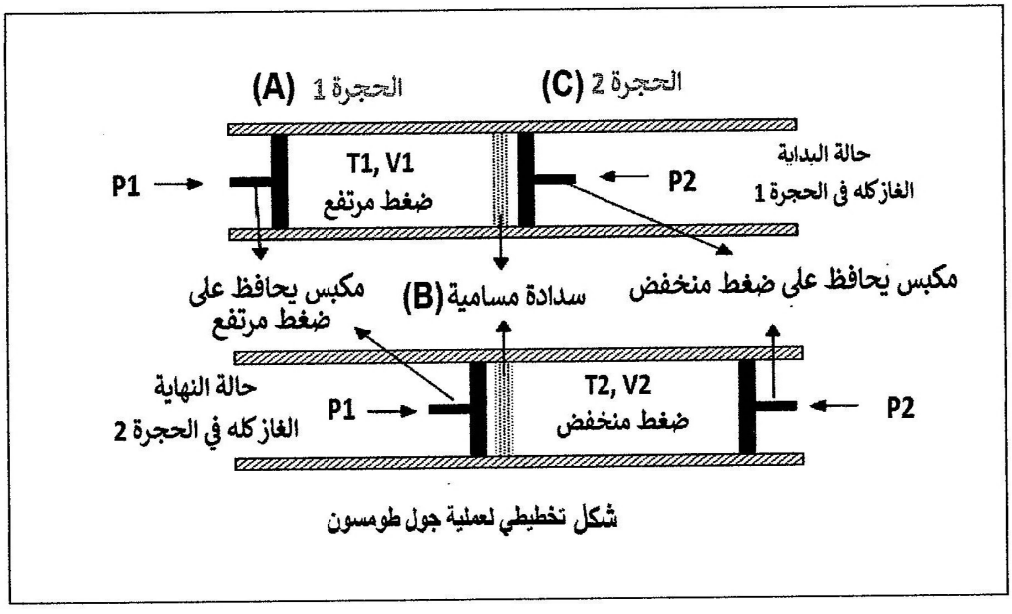
$dU = 0$ من تجربة جول حصلنا على

$$0 = (\partial U/\partial T)_V \, dT + (\partial U/\partial V)_T \, dV$$

$$\therefore (\partial U/\partial T)_V \, dT = 0$$

تجربة جول – ثومسون:

أجرى جول وثومسون سلسلة من التجارب يسمح فيها لغاز عند ضغط مرتفع (P1) كي يتمدد خلال صمام أو سدادة مسامية الى منطقة ذات ضغط منخفض (P2) وتوضح التجربة بالمخطط التالي



شكل تخطيطي لعملية جول طومسون

س/ ماهي مكونات جهاز تجربة جول – ثومسون؟

تكون جهاز جول – ثومسون من اسطوانة تم عزلها حراريا وتحتوي على مكبسين وفي الوسط تم تثبيت سدادة مسامية (B) تسمح بعبور الغاز من الحجرة أو الجزء A عند انضغاطه بالمكبس وتحت الظروف (V_1, T_1,P_1) الى الجزء C و ينجز شغل مقداره W1و يعاني تمدد ويكون تحت الظروف (V_2, T_2,P_2)و ينجز شغل مقداره W2 . (لاحظ الشكل التخطيطي أعلاه).

س/ ما نتيجة تجربة جول – ثومسون؟

ج/ ان نتيجة التجربة التي أجراها جول – ثومسون هو ثبات الانثالبي ($H_1=H_2$)

أي أن التغير في الانثالبي يساوي صفرا بالرغم من حدوث تغير في الضغط . أي ان التغير في الانثالبي لا يعتمد على التغير في الضغط عند ثبوت درجة الحرارة ويمكن اثبات ذلك كما يلي:

يندفع الغاز من الجزء A وتحت الظروف (V_1, T_1,P_1) من خلال الحاجز المسامي B وينجز شغل على الغاز مقداره :

$W_1 = P_1V_1$ ---------1 (انضغاط)

الى المنطقة C وفي هذه المنطقة يعاني تمدد أي ينجز شغل على المكبس تحت الظروف (V_2, T_2, P_2)

$W_2 = P_2V_2$ ---------2 (تمدد)

ولحساب الشغل الكلي المنجز من قبل الغاز

$W = W_1 + W_2$

$W = P_1V_1 + (-P_2V_2)$

$W = P_1V_1 - P_2V_2$ ----3

∵ النظام الموضوع تحت التجربة معزول حراريا أي أن $q=0$

$\Delta U = q + W$

∴ $\Delta U = W$ -------4

بتعويض معادلة 4 في المعادلة 3 نحصل على

$\Delta U = P_1V_1 - P_2V_2$

$U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2$

وبأعادة ترتيب المعادلة الاخيرة نحصل على

$U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2$

∵ $H = U + PV$

∵ $H_1 = H_2 \rightarrow \Delta H = 0$

يمكن التعبير عن التغير في الانثالبي بدلالة الحرارة والضغط (التغير في درجة الحرارة والضغط)

$H = f(T, P)$

$dH = (\partial H/\partial T)_P \, dT + (\partial H/\partial P)_T \, dp$ -------5

∵ $dH = 0 \rightarrow$ صفر = المعادلة 5

فالنتيجة التي حصل عليها جول وثومسون من تجربتهما هو ثبوت الانثالبي بالرغم من حدوث تغير في الضغط أي أن التغير في الانثالبي لا يعتمد على التغير في الضغط بثبوت درجة الحرارة أي أن

$$(\partial H/\partial P)_T \, dP = 0$$

س/ ما هي العلاقات الرياضية للعمليات الاديباتيكية؟

$$T_1 = (V_2/V_1)^{\gamma-1} . T_2 \text{ ------1}$$

$$T_2 = (V_1/V_2)^{\gamma-1} . T_1 \text{ -----2}$$

$$P_1 = (V_2/V_1)^{\gamma} . P2 \text{ -------3}$$

$$P_2 = (V_1/V_2)^{\gamma} . P1 \text{ ------4}$$

$W = nCv(T_2-T_1)$ حساب الشغل من القانون

$C_p = 5/2*R$ (لغاز مثالي أحادي الذرة)

$C_v = 3/2*R$ (لغاز مثالي أحادي الذرة)

$\gamma = C_p / C_v$ تدعى نسبة الحرارة النوعية(بدون وحدات)

$$C_p - C_v = R$$

س/ احسب الضغط النهائي لعينة من بخار الماء تمددت عكسيا وأديباتيا من 87.3 تور و $500cm^3$ الى حجم نهائي $3.0\ dm^3$

الجواب/

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

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

$$P_2 = 87.3\ Torr . (500x10^{-3}\ dm^3/3.0\ dm^3)^{1.3}$$

$$P_2 = 8.5\ Torr$$

س// احسب قيم q و w و ΔU و ΔH ل 2.25 مول من غاز مثالي خضع لتمدد أديباتيكي عكسي من حجم ابتدائي $5.50\ m^3$ الى حجم نهائي $25.0\ m^3$ ودرجة الحرارة الابتدائية 275 كلفن بافتراض Cv= 3/2R

ج///

بما أن العملية أديباتيكية أذن q=0

Cp - Cv = R

Cp – 3/2R = R

Cp = 5/2R

Cp= 3/2R +2R/2=5/2R

γ = Cp/Cv = 5/3

γ = Cp/Cv

= 5/2R x 2/3R= 5/3

$T_2 = (V_1/V_2)^{\gamma-1}$

$T2 = (25.0\ m^3/5.50\ m^3)^{1.66-1}$ x 275 K

= $(0.22)^{0.66}$ x 275 K = 0.368 x 275K

=101.2 K

$\Delta U = W = nCv\ \Delta T$

$= 2.25mol \times [(3 \times 8.314\ J/mol.K)/2] \times (101.2K - 275K)$

$= -4876.78J$

$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$

$\Delta H = -4876.78J + [2.25\ mol \times 8.314J/mol.K] \times (101.2 - 275K)$

$\Delta H = -4876.78J + (-3251.18J) = -8127.96J$

مقارنة العمليات الايزوثيرمية والعمليات الاديباتيكية

	العمليات الايزوثيرمية	العمليات الاديباتيكية
1	تتم في نظام غير معزول حراريا.	تتم في نظام معزول حراريا عن المحيط الخارجي.

2	النظام يتبادل الطاقة مع المحيط الخارجي (q≠0)	بسبب عزل النظام حراريا فأنه لايتبادل الطاقة مع المحيط الخارجي (q=0)
3	0 = ΔT←T2= T1	0≠ΔT←T2≠ T1
4	0= ΔH وΔU	0≠ ΔH وΔU

س1/ يتمدد مول واحد من غاز مثالي تحت ضغط (1atm)ودرجة حرارة (300K) بعملية أديباتيكية عكسية الى أن يصبح حجم الغاز مساوي الى (49.2L)فأذا علمت أن قيمة السعة الحرارية

$Cv = 12.54\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

احسب $P_2, T_2, q, \Delta U, W$

n=1

P_1= 1atm , T_1= 300K, V_2 = 49.2L

$P_2 = (V_1/V_2)^{\gamma}.P_1$

1- حساب الحجم الابتدائي (V1)

$P_1V_1 = nRT_1 \rightarrow \mathbf{V_1 = nRT_1/P_1}$

V_1= 1mol * (0.082 atm.L/mol.K)* (300K)/ 1atm

$V_1 = 24.6L$

2- حساب نسبة الحرارة النوعية (γ)

$\gamma = Cp/Cv$

∵ Cp= Cv+R

$Cp = 12.54\ J.mol^{-1}.K^{-1} + 8.314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

$Cp = 20.85\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

$\gamma = \gamma = Cp/Cv = 20.85\ J.mol^{-1}.K^{-1}/12.54\ J.mol^{-1}.K^{-1} = 1.66$

3- حساب الضغط النهائيP_2

$P_2 = (V_1/V_2)^{\gamma}. P_1 \rightarrow (24.6L/49.2L)^{1.66} * 1atm$

$= 0.316$ atm

4- حساب درجة الحرارة النهائية T_2

$T_2 = (V_1/V_2)^{\gamma-1}.T_1$

$T_2 = (24.6L/49.2L)^{1.66-1}.300K$

$T2 = 189.6K$

5- حساب الحرارة q

بما أن عملية التمدد أديباتيكية أي يكون النظام معزول حراريا لا يمتص ولا يبعث طاقة لذلك فأن $q = 0$

6- حساب ΔU

$\Delta U = q+w$

$q = 0 \rightarrow \Delta U = w \rightarrow nCv(T_2-T_1)$

$\Delta U = w = 1mol * 12.54\ J.mol^{-1}.K^{-1} * (189.6K - 300K)$

$= 1mol * 12.54\ J.mol^{-1}.K^{-1} * (-110.4K)$

$= -1384.41J$

مناقشة النتائج

الاشارة السالبة للشغل تعني أن الغاز أنجز شغل على المحيط أي أنه عانى تمدد

أن درجة الحرارة النهائيةT_2 أدنى من درجة الحرارة الابتدائيةT_1

لأن النظام معزول حراريا عن المحيط الخارجي(اديباتيكي) لا يتبادل الحرارة لذلك تقل T_2عن T_1

بما أن T_2 أدنى من T_1 لذى فأن الطاقة الحركية لجزيئات الغاز تقل وبذلك يقل عدد اصطدامات الجزيئات مع جدران الوعاء

س2/ مول من الغاز المثالي عند 25 °C وضغط واحد جو تمدد اديباتيا وعكوسيا الى ثلاثة أمثال حجمه الابتدائي فما درجة الحرارة النهائية؟ $C_v = 28\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

$V_2 = 3V_1$, $n=1$, $T_1 = 25+273 = 298K$

$P_1 = 1\ atm$, $C_v = 28\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1}$

$C_p = Cv + R = (28+8.31)\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

$C_p = 36.31\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

$\gamma = C_p/Cv = 36.31\ J.mol^{-1}.K^{-1}/28\ J.mol^{-1}.K^{-1} = 1.3$

$T_2 = T_1(V_1/V_2)^{\gamma-1} = 298(1/3)^{0.3} \rightarrow T_2 = 214K$

س3/ اسطوانة مغلقة بمكبس متحرك تحتوي على غاز، في اثناء اجراء معين يفقد الغاز (1055 kJ) من الحرارة وتزداد طاقته الداخلية بمقدار(210kJ) احسب الشغل المنتقل وهل الاجراء المذكور تمدد أم انضغاط؟

$Q - W = \Delta U$

$-1055 - W = 210 \Rightarrow \therefore W = -1265\ kJ$

الاشارة السالبة للشغل تعني أن الغاز أنجز شغل على المكبس أي أنه عانى تمدد.

س5/ مول واحد من غاز مثالي (أحادي الذرة) تحت ضغط واحد بار بدرجة 273.15 مطلقة سمح له بالتمدد أديباتيا ضد ضغط خارجي قدره 0.315 بار حتى تضاعف حجمه. احسب ما يأتي:

1- مقدار الشغل المبذول على الغاز

2- درجة الحرارة النهائية للغاز بعد التمدد الاديباتيكي

3- مقدار التغير في الطاقة الداخلية للغاز

حيث أن السعة الحرارية بثبوت الحجم (Cv)تساوي 3/2R

ج/

1- حساب الشغل المبذول والطاقة الداخلية للنظام

$V_1 = RT/P_1 = 1mol\ (0.083\ bar.L/mol.K) * (273K)/1bar = 22.65\ L$

$\Delta W = P * \Delta V = -P_{ex} * (2V_1 - V_1)$

$2*22.65 - 22.65 = 22.65L$

$= - (0.315X10^5\ Pa)X(22.65 \times 10^{-3}\ m^3)$

$713.47J.\ mol^{-1}$

$\Delta U = -913.47J/mol$

$1bar = 1 \times 10^5 Pa$

W

$kg/m.s^2 \times m^3/1 = kg.m^2/s^2$

Pa joul

2- حساب درجة الحرارة النهائية للنظام

$W = C_v\Delta T \rightarrow \Delta T = W/C_v$

$\Delta T = (-713.47/3/2 * 8.314) = -57.21K$

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

$T_2 = 273.15 + (-57.21) = 215.9K$

كما يمكن حساب التغير في الطاقة الداخلية من خلال العلاقة

$\Delta U = w = C_v * \Delta T$, $Cv = 3/2R$

$\Delta U = 3/2R * \Delta T = 3/2 * 8.314 * (-57.21) = -713.47\ J.mol^{-1}$

س6/ تمددت ثلاثة مولات من غاز الهيليوم موضوعة في اسطوانة مساحة مقطعها العرضي cm^2 7 أديباتيا ضد ضغط خارجي ثابت يساوي 1 جو فتحرك المكبس الذي يسد الاسطوانة مسافة 1.4 متر فأذا كانت درجة الحرارة الابتدائية للغاز تساوي 298K (على فرض سلوك الغاز سلوك الغاز المثالي) كم تكون درجة الحرارة النهائية له.

ج/ في هذه الحالة التمدد يكون أديباتيا وغير أنعكاسي

ولهذا نستخدم المعادلة الاتية

$$W = -P_{ex}\,\Delta V$$

1atm=101325N/m²
1m=100cm
$1m^2 = 10^4\ cm^2$
1J=Nm

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta U = w = nCv\,\Delta T$$

$$nCv\,\Delta T = -Pex\,\Delta V \rightarrow \Delta T = (-P_{ex}\,\Delta V)/nCv$$

$$\Delta T = -\frac{1.013\times10^5 Nm^{-2} \times (7\times10^{-4} m^2 \times 1.4m)}{(3mol) \times (12.47 J.K^{-1}.mol^{-1})}$$

$$J = \frac{kg \cdot m^2}{s^2} = N \cdot m = Pa \cdot m^3$$

$$\Delta T = -2.65K$$

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

$T_2 = 298 + (-2.65) = 295.35K$

س7/ مكبس يتحرك في اسطوانة تحتوي على غاز ضغطه $690\ kN/m^2$ إزداد الحجم بثبوت الضغط من $0.003m^3$ الى $0.024m^3$ أوجد مقدار الطاقة الداخلية لمحتويات الاسطوانة اذا كانت تشع الى المحيط طاقة حرارية مقدارها 6 kJ

تشع طاقة حرارية تعني تبعث طاقة ولذلك توضع اشارة سالبة عند الحساب

$W = P\Delta V$

$\Delta U = Q - W = Q - P\Delta V$

$= (-6) - [690\ (0.024 - 0.003)] = -20.49\ kJ$

س8/ يحدث تفاعل كيميائي في اناء مساحة مقطعه العرضي 50.0سم2. نتيجة رد الفعل ، يتم دفع المكبس الى 15 سم مقابل ضغط خارجي قدره 121 كيلو باسكال. احسب الشغل.

ج/ يحدث التمدد ضد ضغط خارجي ثابت ولذلك فالشغل يحسب من العلاقة:

$W = -P_{ex} . \Delta V$

التغير في الحجم يساوي حاصل ضرب الازاحة الخطية للمكبس مع مساحة المقطع العرضي لأناء التفاعل

$\Delta V = (50\ cm^2) \times (15\ cm) \times (1m/100cm)^3$

$= 7.5 \times 10^{-4}\ m^3$

$W = -(121 \times 10^3\ Pa) \times (7.5 \times 10^{-4}\ m^3)$

$= -91\ J\ (1Pam^3 = 1J)$

س9/ تتمدد عينة مكونة من 2 مول من غاز الهيليوم عند 22 سيليزي من $22.8\ dm^3$ الى $31.7\ dm^3$ (يسلك كغاز مثالي)

أ/ بشكل عكوس ب/ مقابل ضغط خارجي ثابت يساوي الضغط النهائي للغاز

ج/ التمدد الحر (مقابل ضغط خارجي = صفر)

احسب q وw و ΔH و ΔU للعمليات الثلاثة .

ج/ لجميع الحالات $\Delta U = 0$

حيث تعتمد الطاقة الداخلية للغاز المثالي فقط على درجة الحرارة.

من تعريف الانثالبي $H=U+PV$

لذلك فأن

$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta(nRT)$ (للغاز المثالي)

$\therefore \quad \Delta H = 0$ لجميع العمليات للغاز المثالي عند ثبوت درجة الحرارة

أ/ $\Delta U = \Delta H = 0$

$W = -nRT \ln(V_f/V_i)$

$= -(2.00mol) \times (8.3145J.K^{-1}.mol^{-1}) \times (22+273)K \times \ln (31.7dm^3/22.8dm^3)$

$= -1.62x10^3\ J$

$q = -w = 1.62x10^3\ J$

ب/ $\Delta U = \Delta H = 0$

$W = -P_{ex}\ \Delta V$

والضغط الخارجي في هذه الحالة يمكن حسابه من قانون الغاز المثالي

$PV = nRT$

$P = nRT/V$

$P = [(2.00mol) \times (8.3145\ J.K^{-1}.mol^{-1}) \times (22+273)K] / 31.7\ dm^3 \times (10\ dm/m)^3$

$P = 1.55 \times 10^5\ Pa$

$W = -(1.55 \times 10^5\ Pa) \times (31.7 - 22.8)dm^3 / (10\ dm\ .m^{-1})^3$

$= -1.38 \times 10^3\ J$

$q = -w = 1.38 \times 103\ J$

ج/ $\Delta U = \Delta H = 0$

$W = 0$ (free expansion)

$q = \Delta U - w = 0 = 0 - 0 = 0$

$J = Kg.m^2/S^2$
$0.0317m^3$
$Kg.m^2/S^2 \times m^{-3} = Pa = Kg/m.S^2$
$J = Pa\ .\ m^3$
$Pa = Kg/m.S^2$
$8.9\ m^3 = (31.7 - 22.8)dm^3 / (10\ dm\ .m^{-1})^3$

(التمدد الايزوثيرمي الحر للغاز المثالي يكون كذلك أديباتيا)