

الباب السادس

الخصائص الحرارية للمادة

*Thermal Properties of Matter*

obeikandi.com

## 6.1- الغاز المثالي The Ideal Gas

نعلم أن ذرات الغازات أكثر تباعداً من ذرات الموائع والجوامد وينتج من ذلك أن القوى بين ذراتها أضعف من غيرها وأن القوانين التي تحدد سلوك الغازات أبسط من تلك التي تحدد سلوك الموائع والجوامد.

وكان قانون بويل Boyle's Law من أول ما عرف من القوانين المغسرة للتغيرات المشاهدة في الغازات . وينص على أنه لغاز كتلته ثابتة عند درجة حرارة ثابتة إذا غير حجمه فإنه يتغير ضغطه تبعاً لذلك إلا أن حاصل ضربهما يبقى ثابتاً دائماً. فإذا رمزنا للضغط المطلق بالرمز  $P$  وللحجم بالرمز  $V$  فإن :

$$V_1P_1 = V_2P_2 = \dots = \text{constant} \quad (6.1)$$

وهذا القانون يبقى صحيحاً ما لم تقترب درجة الحرارة من تلك التي عندها يتكاثف الغاز. كذلك وجد أنه إذا بقي الضغط ثابتاً فإن الحجم يتناسب طردياً مع درجة الحرارة وهو ما عُرف بقانون شارلز ولوساك Charles and Gay Lussac Law وهذا ما أمكن تلخيصه في قانون عام أصبح يُعرف بقانون الغاز المثالي وله الصيغة :

$$PV = nRT \quad (6.2)$$

حيث  $n$  هو عدد الجرامات الجزيئية (المولات) وقد سبق تعريفها ولها الصيغة :

$$n = \frac{m}{M} \quad (6.3)$$

و  $m$  هي كتلة الغاز و  $M$  هو وزنه الجزيئي أما الثابت  $R$  فإن له نفس القيمة لكل الغازات ولهذا سمي بالثابت العام للغازات Universal Gas Constant أما قيمة  $R$  العددية فإنها تعتمد على وحدات كل من  $T$  و  $V$  و  $P$  فإذا أخذناها في الوحدات الدولية (SI Units) أو مشتقاتها فإن :

$$R=8.314 \text{ J/mol.K}=8.314 \times 10^7 \text{ erg/mol.K} =1.99 \text{ cal/mol.K}$$

أما إذا قيس الضغط بوحدة الضغط الجوي و قيس الحجم باللتر فإن :

$$R = 0.0821 \text{ l.atm/mol.K}$$

وغالباً ما يُكتب قانون الغازات بدلالة العدد الكلي للجزيئات  $N$

حيث

$$n = \frac{N}{N_A} \quad (6.4)$$

ليصبح القانون

$$PV = \frac{N}{N_A} RT$$

وله الصيغة النهائية

$$PV = N k T \quad (6.5)$$

حيث  $N_A$  هو عدد أفوجادرو Avogadro's Number والذي يعرف بأنه

عدد ذرات الكربون في 12 جراماً من الكربون  $C_{12}$  ولها القيمة Boltzmann

$$\text{Constant. هو ثابت بولتزمان } k = \frac{R}{N_A} \text{ و } N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ M/mol}$$

### مثال 6.1

غاز مثالي حجمه  $100.0 \text{ cm}^3$  عند درجة حرارة  $20.0^\circ\text{C}$  وضغط  $100.0 P_a$

أ- احسب عدد الجرامات الجزيئية ( العدد المولي  $n$  ).

ب- احسب عدد الجزيئات في الوعاء.

**الحل:**

أ- عدد الجرامات الجزيئية  $n$  هو:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(100.0 P_a)(10.0^{-4} m^3)}{(8.314 \text{ J/mol.K})(293.0 \text{ K})} = 4.11 \times 10^{-6} \text{ moles}$$

ب- عدد الجزيئات في الوعاء هو :

$$N = n N_A = 4.11 \times 10^{-6} \text{ moles} \times 6.023 \times 10^{23} \text{ molecules/moles}$$

$$= 2.475 \times 10^{18} \text{ molecules}$$

### مثال 6.2

احسب حجم واحد جرام جزيئي من أي غاز مثالي عند درجة الحرارة والضغط القياسيين ( $P=1.0\text{atm}$ ,  $T=273.0\text{K}$ )

الحل :

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1\text{mol})(8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(273.0\text{K})}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

$$= 0.0244 \text{ m}^3$$

أو نستخدم اللتر مع الضغط الجوي

$$V = \frac{(1\text{mol})(0.08207 \text{ atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(273.0\text{K})}{1 \text{ atm}} = 22.41 \text{ l} = 0.0224 \text{ m}^3$$

### مثال 6.3

وعاء به هواء حجمه  $0.2\text{m}^3$  تحت ضغط داخلي  $5.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  وعند درجة حرارة  $35.0^\circ \text{C}$ .

أ- احسب كتلة الهواء .

ب- احسب حجم الهواء إذا أصبح تحت درجة الحرارة والضغط القياسيين.

الحل :

أ- حيث إن الهواء خليط من الأكسجين والنيتروجين وغازات أخرى فإن متوسط

وزنه الجزيئي هو  $28.8 \text{ g/mol}$

الضغط على الهواء داخل الوعاء هو:

$$P = P_{air} + P_{gauge}$$

$$= (1.013 \times 10^5 + 5.0 \times 10^5) Pa = 6.013 \times 10^5 Pa$$

$$m = nM \quad \text{وحيث إن الكتلة تعطى بالعلاقة}$$

فإننا نحسب  $n$  من القانون العام

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{6.013 \times 10^5 Pa \times 0.2 m^3}{(8.314 J/mol \cdot K)(308 K)} = 46.96 \text{ mol}$$

$$m = 46.96 \text{ mol} \times 28.8 \text{ g/mol} = 1.3525 \text{ kg}$$

$$T = 273.0 K \text{ وحرارة } P = 1.0 \text{ atm} \quad \text{ب- الحجم تحت}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = 1.052 m^3$$

### مثال 6.4

استنتج علاقة الضغط الجوي بالارتفاع عن سطح الأرض. ( للتسهيل افرض أن درجة الحرارة ثابتة مع الارتفاع. انظر المسألة 6.10 حيث درجة الحرارة متغيرة)

**الحل:**

نعلم من علاقات الموائع أن:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A} = \frac{V\rho g}{A} = \frac{-Ay\rho g}{A} = -y\rho g$$

أي أن:

$$\frac{P}{y} = -\rho g$$

أو

$$\frac{dP}{dy} = -\rho g$$

حيث  $\rho$  هي الكثافة وأضفنا الإشارة السالبة لتدل أن الضغط يقل بزيادة الارتفاع. ومن القانون العام للغازات لدينا

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT$$

وكذلك

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}$$

وبالتعويض نجد أن

$$\frac{dP}{dy} = -\frac{PMg}{RT}$$

بفصل المتغيرات ثم إجراء التكامل

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT} \int_{y_1}^{y_2} dy$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{Mg}{RT} (y_2 - y_1)$$

نفرض الضغط عند  $y = 0.0$  هو  $P_0$  وعليه يكون:

$$P = P_0 e^{-Mgy/RT} \quad (6.6)$$

وللحصول على قيمة عددية للضغط على ارتفاع معين نفرض أن  $y = 8882.0m$  وهي تمثل قمة ارتفاع أفيرست وبالتعويض في المعادلة (6.6) نجد

$$P = 0.333 \text{ atm}$$

أن الضغط عند قمة أفيرست يعادل فقط ثلث الضغط عند مستوى سطح

البحر.

## 6.2 النموذج الجزيئي للضغط في الغاز المثالي

## Molecular model for the Pressure of an Ideal Gas

للوصول إلى صيغة نحسب بها ضغط الغاز المثالي بدلالة متوسط سرعة جزيئاته نضع بعض الفرضيات التي تعين للوصول إلى ذلك:

1- نفرض أن عدد الجزيئات كبير جداً وكذلك المسافة بينها كبيرة مقارنة بأبعاد الجزيئات. أي أن حجمها صغير جداً مقارنة بحجم الوعاء.

2- حركة الجزيئات تخضع لقوانين الحركة لنيوتن لكن حركتها عشوائية بمعنى أن الجزيئات تتحرك في كل الاتجاهات و بسرعات مختلفة لكن الاحتمال متساوٍ في توزيع السرعات على المحاور الثلاثة.

3- نعتبر أن تصادم الجزيئات مع بعضها ومع الجدران تصادماً مرناً كذلك نعتبر كلاً من طاقة الحركة وكمية الحركة محفوظة .

4- نعتبر القوى بين الجزيئات مهملة والقوى غير المهمة هي قوى التصادم فقط.

5- الغاز تحت الدراسة نقي أي أن الجزيئات متماثلة.

6- نعتبر الغاز مع الجدران في حالة اتزان حراري. وعليه فإن الحائط يبعث من الجزيئات ما يساوي عدد ما يمتصه .

والآن نعتبر عدد الجزيئات  $N$  وحجم الوعاء  $V$  ونعتبره هنا مكعب ضلعه  $d$ . ونعتبر جزيئاً يتحرك على أحد المحاور وليكن  $x$  ويصطدم الوجه العمودي على محور  $x$  وعليه فإن التغير في كمية الحركة هو:

$$\Delta P_x = m v_x + m v_x = 2m v_x$$



ومن أجل أن يعمل الجزيء الواحد تصادمين فإن عليه أن يقطع مسافة قدرها  $2d$  في زمن قدره  $\Delta t$  ولكن في هذا الزمن قطع الجزيء مسافة قدرها  $v_x \Delta t$  أي

$$\Delta t = \frac{2d}{v_x} \quad \text{أن}$$

وحيث إن التغير في كمية الحركة = الدفع

$$F \Delta t = 2 m v_x \quad \text{فإن}$$

حيث  $F$  هي القوة المؤثرة على السطح ، والتي تعطى بعد التعويض عن  $\Delta t$

بالآتي :

$$F = m v_x^2 / d$$

مجموع الضغط الواقع على الجدار من كل الجزيئات هو :

$$P = \frac{\sum F}{A} = \frac{m}{d^3} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 \quad (6.7)$$

حيث  $v_{x1}$  ،  $v_{x2}$  ، ... تمثل مركبات السرعة للجزيئات 1 ، 2 ، 3 ، ... ،

وحيث إن متوسط  $v_x^2$  هو

$$\bar{v}_x^2 = \frac{v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots}{N}$$

والحجم هو  $V = d^3$  فإن :

$$P = \frac{Nm}{V} \bar{v}_x^2 \quad (6.8)$$

وحيث إن مربع السرعة يعطى بدلالة مركباتها

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

وكذلك فإنه لا يوجد اتجاه مفضل بالنسبة للجزيئات وعليه فإن :

$$\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2$$

وبالتعويض عن قيمتها في المعادلة (6.7) يصبح الضغط

$$P = \frac{1}{3} \frac{Nm\bar{v}^2}{V} \quad (6.9)$$

الكمية  $Nm$  هي الكتلة الكلية للغاز والتي تساوي  $nM$  ومنه فإن الضغط يمكن أن يُكتب بالصورة

$$P = \frac{1}{3} \frac{nM \bar{v}^2}{V} \quad (6.10)$$

ويمكن إعادة ترتيب المعادلة (6.9) لتُكتب بالصيغة

$$P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left( \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right) \quad (6.11)$$

وهذه المعادلة تفيد أن الضغط يتناسب طردياً مع عدد الجزيئات لكل وحدة حجم وكذلك مع متوسط الطاقة الحركية للجزيء الواحد.

### 6.3 قانون تساوي توزيع الطاقة

#### Law of Equipartition of Energy

أثبتنا في الفصل السابق أن

$$P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left( \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right)$$

والتي تكتب بالصيغة المألوفة

$$PV = \frac{2}{3} N \left( \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right) \quad (6.12)$$

وبمقارنة هذه المعادلة بالمعادلة التجريبية الواردة سلفاً ، معادلة (6.5) ،

نجد أن درجة الحرارة تعطى بالصيغة

$$T = \frac{2}{3k} \left( \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right) \quad (6.13)$$

وبإعادة الترتيب نجد أن:

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT \quad (6.14)$$

وهذا يعني أن متوسط طاقة الحركة للجزيء الواحد تساوي  $\frac{3}{2} kT$ .

$$\bar{v}_x^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2 \quad \text{وحيث إن}$$

فإن:

$$\frac{1}{2} m \bar{v}_x^2 = \frac{1}{2} kT$$

أي أن متوسط طاقة الحركة على محور  $x$  هو  $\frac{1}{2} kT$  وكذلك متوسط طاقة

الحركة على محور  $y$  هو  $\frac{1}{2} kT$  وكذلك متوسط طاقة الحركة على محور  $z$  هو

$\frac{1}{2} kT$ . وهذا ما عرف بقانون توزيع الطاقة الحركية للجزيء الواحد.

الطاقة الكلية لعدد  $N$  جزيء هي (الطاقة الداخلية)

$$E = N \left( \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right) = \frac{3}{2} N kT = \frac{3}{2} n RT \quad (6.15)$$

حيث استخدمنا  $k = \frac{R}{N_A}$  لثابت بولتزمان و  $n = \frac{N}{N_A}$  لعدد المولات في الغاز.

وهذه النتيجة مع المعادلة (6.11) تتضمن أن الضغط يعتمد فقط على عدد الجزيئات

في وحدة الحجم ودرجة الحرارة. من المعادلة (6.14) نحصل على جذر متوسط

السرعة  $v_{\text{rms}}$  " Root mean square "

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (6.16)$$

وهذه المعادلة تُظهر أن الغازات الخفيفة أسرع من الغازات الثقيلة عند نفس درجة الحرارة.

ويعطي الجدول (6.1) بعض الغازات مع جذر متوسط السرعة عند درجة حرارة واحدة

جدول (6.1) جذر متوسط السرعة عند درجة حرارة ثابتة

الغاز	الوزن الجزيئي (g/mol)	$v_{rms}$ عند $20^\circ C$ (m/s)
H <sub>2</sub>	2.02	1902.0
He	4.0	1352.0
H <sub>2</sub> O	18.0	637.0
Ne	20.1	603
N <sub>2</sub> or CO	28.0	511.0
NO	30.0	494.0
CO <sub>2</sub>	44.0	408.0
SO <sub>2</sub>	48.0	390.0

### مثال 6.5

وعاء حجمه  $0.3m^3$  يحوي  $2.0 moles$  من غاز الهيليوم عند درجة حرارة  $2.0^\circ C$ . اعتبر الغاز مثالياً واحسب :

أ- الطاقة الكلية الداخلية .

ب- احسب متوسط طاقة الحركة للجزيء الواحد .

الحل:

أ- نستخدم المعادلة (6.15) مع التعويض بقيمتي درجة الحرارة و الوزن الجرامي ،  $n = 2.0 \text{ moles}$  ،  $T = 293.0 \text{ k}$  ،

نحصل على

$$E = \frac{3}{2}nRT = \frac{3}{2}(2\text{moles})(8.314\text{J/mol.K})(293.0\text{K})$$

$$= 7.31 \times 10^3 \text{ J}$$

ب- نستخدم المعادلة (6.14)

$$\frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/k})(293\text{k})$$

$$= 6.07 \times 10^{-21} \text{ J}$$

مثال 6.6

إذا كان الوزن الجزيئي للهيليوم هو  $4.0\text{g/mol}$  فاحسب جذر متوسط السرعة للذرات عند درجة حرارة  $20.0^\circ \text{ C}$  .

الحل:

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{(3 \times 8.314 \text{ J/mol.K})(293.0\text{K})}{4.0 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}}$$

$$= 1.352 \times 10^3 \text{ m/s}$$

6.4 السعة الحرارية لغاز مثالي

### Heat Capacity of an Ideal Gas

رأينا في الفصل السابق أن الطاقة الحركية للغاز هي  $E = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT$

وبزيادة درجة الحرارة فإن الطاقة الداخلية للجزيئات تزداد ونرمز للطاقة بالرمز  $U$  ليعبر عن الطاقة الداخلية بعد زيادة درجة الحرارة بالتسخين مع ثبات الحجم

$$U = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$$

ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية نجد أن الطاقة المكتسبة هي :

$$Q = \Delta U = \frac{3}{2} nR\Delta T \quad (6.17)$$

لكن

$$Q = n C_v \Delta T$$

حيث  $C_v$  هي السعة الحرارية المولية عند حجم ثابت و بمقارنة المعادلتين

نستنتج قيمة السعة الحرارية المولية

$$C_v = \frac{3}{2} R \quad (6.18)$$

نلاحظ أن هذه الصيغة تعطي قيمة ثابتة لـ  $C_v$  قدرها  $C_v = 12.471 \text{ J/mol.k}$

وذلك لكل الجزيئات أحادية الذرة وهذه نتيجة ممتازة مقارنة بالقيم المقاسة لهذه

الغازات مثل الهيليوم والأرجون انظر الجدول (6.2) وحيث إن :

$$\Delta U = Q = n C_v \Delta T$$

فإن السعة الحرارية المولية تكتب تفاضلياً بالصيغة

$$C_v = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} \quad (6.19)$$

والآن نفرض أن الضغط ثابت ورفعنا درجة الحرارة بمقدار  $\Delta T$  نجد أن الزيادة

في كمية الحرارة هي :

$$Q = n C_p \Delta T \quad (6.20)$$

حيث  $C_p$  هي السعة الحرارية المولية عند ضغط ثابت. وحيث إن الحجم يزيد

هنا فإن الشغل المبذول من قبل الغاز هو  $W = P \Delta V$  (في الحالة السابقة كان الشغل

= صفر لثبات الحجم) وعليه فإن الزيادة في الطاقة الداخلية تعطى بالعلاقة :

$$\Delta U = Q - W = nC_p \Delta T - P \Delta V \quad (6.21)$$

ومن قانون الغاز المثالي العام ،  $PV = nRT$  ، فإنه في حالة الضغط الثابت

يكون  $P\Delta V = nR\Delta T$  وبالتعويض بها في المعادلة ( 6.21 ) نحصل على :

$$nC_v \Delta T = nC_p \Delta T - nR\Delta T$$

أو

$$C_p - C_v = R \quad (6.22)$$

وحيث إن  $R$  موجب فإن  $C_p$  أكبر من  $C_v$

وحيث إن

$$C_v = \frac{3}{2} R = 12.471 \text{ J/mol.k}$$

فإن

$$C_p = \frac{5}{2} R = 20.785 \text{ J/mol.k}$$

وهي نتيجة ممتازة مقارنة بالقيم للغازات عند القيم القياسية. النسبة بين هاتين

السعتين هي :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1.67 \quad (6.23)$$

هذه القيمة وقيمة  $C_p$  على اتفاق تام مع القيمة المقاسة للجزيئات أحادية الذرة

ولكنها ليست كذلك مع الغازات ذات الجزيئات متعددة الذرات. انظر الجدول

(6.2).

جدول (6.2) السعة الحرارية المولية لمجموعة من الغازات

الغاز	$C_p$	$C_v$	$C_p - C_v$	$\gamma$
غازات أحادية الذرة				
<i>He</i>	20.8	12.5	8.33	1.67
<i>Ar</i>	20.8	12.5	8.33	1.67
<i>Ne</i>	20.8	12.7	8.12	1.64
<i>Kr</i>	20.8	12.3	8.49	1.69
غازات ثنائية الذرة				
<i>H<sub>2</sub></i>	28.8	20.4	8.33	1.41
<i>N<sub>2</sub></i>	29.1	20.8	8.33	1.40
<i>CO</i>	29.3	21.0	8.33	1.40
<i>Cl<sub>2</sub></i>	34.7	25.7	8.96	1.35
غازات عديدة الذرات				
<i>CO<sub>2</sub></i>	37.0	28.5	8.50	1.30
<i>SO<sub>2</sub></i>	40.4	31.4	9.00	1.29
<i>H<sub>2</sub>O</i>	35.4	27.0	8.37	1.30
<i>CH<sub>4</sub></i>	35.5	27.1	8.41	1.31

## مثال 6.7

أسطوانة تحوي أربعة جرامات جزئية (4.0 moles) من الهيليوم عند درجة حرارة 300.0K .

أ- احسب كمية الحرارة التي يجب إضافتها للغاز لتصل درجة حرارته 500.0K إذا سخن الغاز في وعاء ثابت الحجم.



ب- احسب كمية الحرارة التي يجب إضافتها للغاز عند ضغط ثابت لتصل درجة الحرارة  $500.0K$ .

**الحل:**

أ- عند زيادة كمية الطاقة مع ثبات الحجم فإن  $W = 0.0$

وتستخدم العلاقة

$$Q_1 = \frac{3}{2} nR \Delta T = n C_V \Delta T$$

لكن

$$= 12.471 \text{ J/mol.K } C_V \text{ و } \Delta T = 200.0K$$

وعليه فإن

$$Q_1 = (4 \text{ moles})(12.471 \text{ J/mol.K})(200.0K)$$

$$= 9.97 \times 10^3 \text{ J}$$

ب- حيث إن

$$C_p = 20.785 \text{ J/mol.K}$$

فإن

$$Q_2 = n C_p \Delta T$$

$$Q_2 = (4.0 \text{ moles})(20.785 \text{ J/mol.K})(200.0K) = 1.663 \times 10^4 \text{ J}$$

**مثال 6.8**

في المثال السابق احسب الشغل المبذول من قبل الغاز في هذه العملية.

**الحل :**

$$W = Q_2 - Q_1 = 1.663 \times 10^4 - 9.97 \times 10^3$$

$$= 6.66 \times 10^3 \text{ J}$$

## مثال 6.9

أثبت أنه في حال الغاز المثالي تام العزل ، adiabatic يكون  $PV^\gamma = D$  حيث  $D$  ثابت و  $\gamma$  ثابت يعتمد على نوع الغاز (انظر الجدول 6.2)

## الحل:

في حالة عزل الغاز المثالي عن الوسط المحيط لا يتم انتقال أي حرارة منه أو إليه وفي هذه الحالة فإن أي تغيير في أحد المتغيرات  $T$  و  $V$  و  $P$  يتبعه تغيير في البقية. وحيث إن الغاز معزول فإن  $\Delta Q = 0.0$ .

الشغل المبذول من قبل الغاز هو  $dW = PdV$  وحيث إن الطاقة الداخلية للغاز تعتمد فقط على درجة الحرارة فإن التغيير في الطاقة الداخلية هو:

$$dU = nC_v dT = -PdV$$

من معادلة الغاز المثالي  $PV = nRT$  نحصل على:

$$PdV + VdP = nRdT$$

بالتعويض عن  $dT$  نجد أن:

$$PdV + VdP = -\frac{R}{C_v} PdV$$

نعوض عن  $R = C_p - C_v$  ونقسم على  $PV$  لنحصل على:

$$\begin{aligned} \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} &= -\left(\frac{C_p - C_v}{C_v}\right) \frac{dV}{V} \\ &= (1 - \gamma) \frac{dV}{V} \end{aligned}$$

أي أن:

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

وبالتكامل نحصل على :

$$\ln P + \gamma \ln V = \text{constant}$$

أي أن :

$$PV^\gamma = \text{Constant} = D$$

أي أن :

$$P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma \quad (6.24)$$

وهو المطلوب. حيث  $i, f$  تعني حالتي الغاز الابتدائية والنهائية.

### مثال 6.10

أسطوانة بها هواء عند درجة حرارة  $20.0^\circ \text{C}$  ضُغِطت من حالة أولى فيها الضغط  $1.0 \text{ atm}$  والحجم  $0.8 \text{ m}^3$  إلى حالة ثانية فيها الحجم  $0.06 \text{ m}^3$  افرض أن الهواء غاز مثالي له  $\gamma = 1.4$  وأن التضاضغ معزول adiabatic. احسب الضغط النهائي ودرجة الحرارة النهائية .

**الحل:**

بالتعويض في المعادلة (6.24) نجد أن الضغط النهائي :

$$P_f = P_i \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^\gamma = 1 \text{ atm} \left( \frac{0.8}{0.06} \right)^{1.4} \\ = 37.6 \text{ atm}$$

وحيث إن العلاقة  $PV = nRT$  دائماً صالحة أثناء التحول وحيث إنه لم يفقد

أي جزء من الغاز فإنه يمكن استخدام المعادلة (6.24) لحساب درجة الحرارة

النهائية :

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f}$$

$$T_f = \frac{P_f V_f}{P_i V_i} T_i = \frac{(37.6 \text{ atm})(0.06 \text{ m}^3)}{(1.0 \text{ atm})(0.8 \text{ m}^3)} \\ = 826.0 \text{ k} = 553.0^\circ \text{C}$$

## 6.5 قانون ماكسويل للتوزيع العددي للسرعات

### MAXWELL'S LAW FOR THE DISTRIBUTION OF VELOCITIES

في مثال سابق درسنا تغير الضغط بتغير الارتفاع ووصلنا إلى العلاقة:

$$P = P_o e^{-mgy/RT}$$

حيث  $P_o$  هو الضغط عند  $y = 0.0$  أي أكبر ضغط، لكن من قانون الغاز

المثالي رأينا أن:

$$PV = NkT$$

حيث  $N$  هو عدد الجزيئات و  $k$  هو ثابت بولتزمان، أي أنه عند الحجم

ودرجة الحرارة الثابتين فإن  $P$  تتناسب طردياً مع  $N$  وبالتعويض عن  $P$  ينتج أن:

$$N = N_o e^{-mgy/RT} \quad (6.25)$$

وهي علاقة تربط بين عدد الجزيئات عند سطح الأرض وعددها على ارتفاع  $y$

وهو **قانون بولتزمان للتوزيع**.

وحيث إن حركة الجزيئات عشوائية في عمود هواء ارتفاعه  $y$  فإنه في حالة

الاتزان الحراري يُعبر عند شريحة في أعلى الارتفاع تيارات من الهواء أحدهما إلى

أعلى والآخر إلى أسفل ويتساوى عدد الجزيئات فيهما.

عند سطح الأرض  $y = 0$  يستطيع جزيء سرعته  $v_o$  أن يرتفع مسافة

وفقاً لقوانين الحركة. وعندما يصل إلى أقصى ارتفاع تتحول طاقته إلى طاقة مخزونة قدرها  $mgy$  ثم يسقط بعدها الجزيء تحت تأثير الجاذبية.

وهذا يعني أن الجزيئات التي تستطيع الوصول إلى ارتفاع قدره  $y$  هي التي لها سرعة ابتدائية  $\sqrt{2gy}$ .

نفرض أن دالة التوزيع للسرعات هي  $f(v)$  وعدد الجزيئات التي لها سرعات بين  $v_0$  و  $v_0 + dv_0$  عند سطح الأرض هي  $Nf(v_0)dv_0$

عدد الجزيئات التي تعبر ارتفاع  $dy$  في الثانية هي :

$$N_1 = \int_0^{\infty} v_0 N_0 f(v_0) dv_0$$

وقد اخترنا حد التكامل  $v_0$  لأن الجزيئات التي لها سرعة أقل من  $v_0$  لا تصل إلى أعلى ارتفاع  $y$ .

عدد الجزيئات التي تعبر نفس الطبقة،  $dy$ ، إلى أسفل هي :

$$N_2 = \int_0^{\infty} v N f(v) dv$$

لكن عدد الجزيئات في التيارين واحد  $N_1 = N_2$

$$\int_0^{\infty} v_0 N_0 f(v_0) dv_0 = \int_0^{\infty} v N f(v) dv$$

وبالتعويض عن  $N$  من المعادلة (6.25) وإزالة التكامل يكون :

$$N_0 f(v_0) v_0 dv_0 = N_0 e^{-mgy/RT} f(v) v dv$$

لكن من قوانين الحركة نعلم أن :

$$v^2 = v_0^2 - 2gy$$

ومنها :

$$v dv = v_0 dv_0$$

ويحذف  $v dv$  و  $v_0 dv_0$  من الطرفين نجد أن :

$$f[\sqrt{v^2 + 2gy}] = e^{-mgy/RT} f(v) \quad (6.26)$$

وهذه معادلة اعتمادية Functional Equation لا تتحقق إلا إذا كان للدالة

$f(v)$  الصورة :

$$f(v) = A e^{-E/RT}$$

حيث  $E$  هي طاقة الحركة للجزيء وتعرف الدالة  $f(v)$  بدالة التوزيع العددي

لماكسويل.

## 6.6 الرطوبة Humidity

يوجد في الجو كمية ضئيلة من بخار الماء مقارنة بالأكسجين والنيتروجين ونسبي

وزن الرطوبة الموجودة في متر مكعب من الهواء بالرطوبة المطلقة Absolute

Humidity أما الرطوبة النسبية Relative Humidity فنعني بها النسبة بين

وزن بخار الماء في حجم معين من الهواء ووزن بخار الماء اللازم لكي يتشبع هذا

الحجم عند نفس درجة الحرارة.

وحيث إن :

$$\text{الوزن} = \text{الحجم} \times \text{الكثافة} \times \text{الجاذبية}$$

فإن :

$$\text{الرطوبة النسبية} = \frac{\text{كثافة البخار في حجم معين من الهواء}}{\text{كثافة البخار المشبع}} \times 100$$

$$= 100 \times \frac{\rho_1}{\rho_2}$$

من قانون بويل لدينا:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$P_1 \frac{m}{\rho_1} = P_2 \frac{m}{\rho_2}$$

حيث  $\rho_1, \rho_2$  هما الكثافة في الحالتين

أي أن:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (6.27)$$

أي أن:

$$\text{الرطوبة النسبية} = \frac{\text{ضغط بخار الماء في حجم معين من الهواء}}{\text{ضغط البخار المشبع في نفس درجة الحرارة}} \times 100$$

$$= \frac{P_1}{P_2} \times 100 \quad (6.28)$$

علمًا بأن ضغط بخار الماء في حجم معين من الهواء عند درجة حرارة البخار المشبع = ضغط بخار الماء عند نقطة الندى.

### مثال 6.11

إذا كان ضغط بخار الماء في الجو هو  $0.012 \times 10^5 \text{ Pa}$  ودرجة الحرارة هي  $20.0^\circ \text{C}$  فاحسب الرطوبة النسبية.

الحل :

من الجدول (6.3) نجد أن ضغط البخار المشبع عند درجة  $20.0^{\circ} C$  هو  $0.0233 \times 10^5 Pa$  وعليه فإن الرطوبة النسبية

$$R.Hum = \frac{0.012 \times 10^5 Pa}{0.0233 \times 10^5 Pa} \times 100 = 52\%$$

جدول (6.3) ضغط بخار الماء المشبع عند درجات حرارة مختلفة

$T (C^{\circ})$	ضغط البخار $\times 10^5 Pa$	$T (C^{\circ})$	ضغط البخار $\times 10^5 Pa$
0.0	0.00610	120.0	1.99
5.0	0.00868	140.0	3.61
10.0	0.01190	160.0	6.17
15.0	0.01690	180.0	10.0
20.0	0.02330	200.0	15.5
40.0	0.07340	220.0	23.2
60.0	0.19900		
80.0	0.47300		
100.0	1.01000		

مثال 6.12

احسب الرطوبة النسبية في يوم درجة حرارته  $40.0^{\circ} C$  علماً بأن الندى يتشكل عند درجة الصفر المئوي.



الحل :

$$100 \times \frac{\text{ضغط بخار الماء عند درجة الحرارة الجزئي}}{\text{ضغط بخار الماء عند درجة حرارة الجو}} = \text{الرطوبة النسبية}$$

ضغط بخار الماء عند درجة  $40.0^{\circ}C$  هو  $0.0734 \times 10^5 Pa$

ضغط بخار الماء الجزئي = ضغط البخار عند تشكل الندى

$$= 0.0061 \times 10^5 Pa$$

$$R.Hum = 100.0 \times \frac{0.0061}{0.0734} = 8.31 \%$$

\* \* \*

## مسائل

1- كم العدد التقريبي لجزيئات الهواء في حجم قدره الوحدة عند درجة الحرارة والضغط القياسيين .

احسب الحجم الذي يشغله جزيء واحد .

2- لوحدة الحجم من الهواء ، احسب عدد المولات في الظروف القياسية .

3- وعاء حجمه  $0.5 m^3$  به أكسجين تحت ضغط داخلي  $1.0 \times 10^6 Pa$  ودرجة حرارة  $27.0^\circ C$  ، احسب كتلة الأكسجين .

4- احسب النسبة بين كثافتي الماء والأكسجين عند الشرطين القياسيين .

5- خزان حجمه  $0.2 m^3$  ملئ بالأكسجين عند ضغط داخلي  $5.0 \times 10^5 Pa$  ودرجة حرارة  $50.0^\circ C$  وفيما بعد وجد نتيجة التسرب أن الضغط الداخلي أصبح  $2.5 \times 10^5 Pa$  ودرجة الحرارة  $35.0^\circ C$

1 - احسب كتلة الأكسجين قبل التسرب .

2 - احسب كتلة الأكسجين المتسرب .

6- وعاء حجمه  $2.0l$  مزود بمحبس يحوي أكسجين عند درجة حرارة  $27.0^\circ C$  وضغط جوي. سخن الوعاء إلى درجة  $100.0^\circ C$  وكان المحبس أثناءها مفتوحاً . بعدها قُفل المحبس وُبُرد الوعاء إلى درجة حرارته الأصلية :

1- احسب الضغط النهائي داخل الوعاء .

2- احسب كتلة الغاز المتبقي في الوعاء .

7- أسطوانة بها هواء حجمه  $1000.0\text{cm}^3$  عند الضغط الجوي ودرجة الحرارة  $27.0^\circ\text{C}$  ضُغَط ليصبح الضغط الداخلي  $4.0 \times 10^6\text{Pa}$  والحجم  $100.0\text{cm}^3$ . احسب درجة الحرارة في هذه الحالة .

8- وعاء به  $2.0\text{g}$  من الأكسجين تحت ضغط كلي  $10.0\text{atm}$  ودرجة حرارة  $50.0^\circ\text{C}$  وبعد زمن وجد أن الضغط أصبح نصف السابق ودرجة الحرارة  $27.0^\circ\text{C}$ . عين كتلة الأكسجين المتبقي.

9- باروميتر طول أنبوبته  $1.0\text{m}$  ومساحة مقطعها  $20.0\text{cm}^2$ . يرتفع بها الزئبق إلى  $70.0\text{cm}$  وكانت درجة الحرارة  $30.0^\circ\text{C}$  والجزء في أعلى الأنبوبة مفرغ. أدخل أكسجين إلى الجزء العلوي فانخفض الزئبق ليصبح ارتفاعه  $60.0\text{cm}$ ، احسب كتلة الأكسجين المضاف .

10- في الطبقات السفلى من الغلاف الجوي وجد أن درجة الحرارة تتغير مع الارتفاع تبعاً للعلاقة الخطية التالية :

$$T = T_0 - \alpha y$$

حيث  $T_0$  هي درجة الحرارة عند سطح الأرض و  $T$  هي درجة الحرارة عند الارتفاع  $y$  .

اثبت أن الضغط يعطى بالعلاقة :

$$\ln\left(\frac{P_0}{P}\right) = \left(\frac{Mg}{\alpha R}\right) \ln\left(\frac{T_0}{T_0 - \alpha y}\right)$$

11- أ- لجزيئات غاز مثالي اثبت أن

$$-1 \quad \overline{v^2} \neq v^2 \quad -2 \quad \overline{v} \neq v_{rms}$$

ب- احسب جذر متوسط السرعة لغاز الأكسجين عند درجة حرارة  $25.0^\circ C$ .

ج- احسب سرعة الصوت في الغلاف الجوي عند الشرطين القياسيين

$$\rho = 1.3 \text{ kg/m}^3$$

12- تمدد مول واحد من غاز مثالي عند ضغط ثابت ودرجة حرارة  $40.0^\circ C$  من

حجم  $8.0l$  إلى حجم  $15.0l$ .

أ- احسب الشغل المبذول من تمدد الغاز.

ب- احسب درجة الحرارة النهائية للغاز.

13- إذا تمدد غاز مثالي في عملية شبه متوازنة ومتساوية في كمية الحركة ينخفض

ضغطه من  $0.12 \times 10^5 \text{ Pa}$  إلى  $0.10 \times 10^5 \text{ Pa}$  ، وتخفض درجة حرارته

من  $27.0^\circ C$  إلى  $7.0^\circ C$  . هل الغاز أحادي الذرة أم ثنائي الذرة ؟

14- أسطوانة بها هيليوم كتلته  $10.0g$  ودرجة حرارته  $273.0K$  . احسب الطاقة

اللازمة لرفع درجة حرارته إلى  $400.0K$  مرة مع حجم ثابت والأخرى مع

ضغط ثابت . عين الشغل المبذول في هذه العملية .

15- أسطوانة بها غاز النيون المعزول حرارياً . كانت درجة حرارته  $15.0^\circ C$

وحجمه  $0.5 \text{ m}^3$  وتحت ضغط جوي  $2.0 \text{ atm}$  . ضغط ليصبح حجمه  $0.1 \text{ m}^3$ .

احسب الضغط النهائي ودرجة الحرارة النهائية.

16- غرفة مغلقة حجمها  $400.0 m^3$  ودرجة الحرارة فيها  $20.0^\circ C$  ، والرطوبة داخلها  $89\%$  شغل مزيل الرطوبة في هذه الغرفة لتقليل الرطوبة فيها ، افترض أن درجة الحرارة ثابتة .

احسب كتلة الماء الواجب إزالتها لكي تنخفض الرطوبة إلى  $40\%$  .

17- الرطوبة النسبية في غرفة  $77\%$  عند درجة حرارة  $20.0^\circ C$  . احسب التغير في الرطوبة النسبية إذا انخفضت درجة الحرارة إلى  $15.0^\circ C$  في نفس الغرفة .

18- احسب الرطوبة النسبية في يوم درجة حرارته  $20.0^\circ C$  ويتشكل الندى فيه عند درجة حرارة  $5.0^\circ C$  .

19- عين درجة حرارة تشكل الندى في يوم درجة حرارته  $20.0^\circ C$  والرطوبة النسبية فيه  $52\%$  .

\* \* \*