

الفصل الثاني

معادلة الحالة و الغاز المثالي

1-2 معادلة الحالة Equation of State

معادلة الحالة للمادة هي معادلة تبين العلاقة بين الضغط (P) والحجم (V) ودرجة الحرارة (T) لتلك المادة، ولكل مادة متجانسة سواء صلبة أو سائلة أو غازية معادلة حالة خاصة بها.

2-2 الغاز المثالي Ideal Gas

الغاز المثالي :- هو نموذج فيزيائي ثرموديناميكي لتصرف المادة في الحالة الغازية. حيث يفرض هذا النموذج عدم وجود تفاعل بين جزيئات الغاز وأن جزيئات الغاز نقطية، لذا فإنه مناسب لوصف غازات ذات الكثافة منخفضة، كما ينطبق على الغازات الخاملة مثل الهيليوم والنيون والأرغون التي لا تكوّن جزيئات وتكون ذراتها منفردة. هذا النموذج اكتشف في القرن التاسع عشر.

وهو الغاز الذي تنطبق عليه الشروط التالية:

- 1- حجم جزيئات الغاز تهمل نسبة لحجم الوعاء الذي يحتويه ويكون تحت ضغط منخفض.
- 2- التصادم بين جزيئات الغاز تصادم مرّن (الطاقة الحركية الكلية بعد التصادم مساوية لطاقة الحركة الكلية قبل التصادم).
- 3- حركة جزيئات الغاز تكون حركة عشوائية في حالة غياب المؤثر الخارجي (قوى التجاذب والتنافر بين الجزيئات ضعيفة).
- 4- الطاقة الداخلية للغاز تساوي صفر.

5- تكون النسبة $\frac{PV}{T}$ ثابتة عند جميع قيم الضغط ودرجة الحرارة.

6- لا يمكن تسويله مهما ارتفع الضغط المسلط عليه او انخفضت درجة حرارته.

فالغاز المثالي هو غاز افتراضي لتسهيل التعامل مع الكثير من المتغيرات في المواضيع التي يتناولها علم الثرموداينمك. والفرضيات أو الشروط الثلاثة الأولى هي التي تجعل الغاز الحقيقي إذا وجد في هذه الظروف يتصرف كغاز مثالي. وفيما يلي شرح لهذه الفرضيات الثلاث:

1- حجم جزيئات الغاز مهملة بالنسبة للوعاء الذي يحتويه أي تحت ضغط منخفض:

لا يمكن أن يوجد غاز ندرسه إلا وجد في وعاء وإذا قمنا بحساب حجم جزيئات الغاز وقارناها بحجم الوعاء نجده مهملا وهذا يتحقق عندما يكون ضغط الغاز منخفض. أما إذا وجد في ظروف من الضغط العالي مثل غاز في جرة (كغاز الفرن المستخدم للطهي) فهو لن يتصرف كغاز مثالي ولا يمكن أن نهمل حجم الغاز بالنسبة للجرة.

2- التصادمات بين جزيئات الغاز تصادمات مرنة:

هذا يفترض ان الجزيئات لا تفقد أي من طاقتها عندما تتصادم مع بعضها البعض.

3- حركة جزيئات الغاز حركة عشوائية دون مؤثرات خارجية:

الحركة العشوائية هي تلك الحركة التي لا تخضع لأي قانون فيزيائي يمكن أن يتنبأ بها وهذه الجزيئات تتحرك بهذه الطريقة ولا يمكن أن نعرف مسار أي جزيء وكيف سيكون، لذلك نفترض ان حركة الجزيئات حركة عشوائية.

طبعا هذه الفرضيات تتحقق في ظروف محددة وذلك للاقترب قدر الإمكان لوضع قانون يحكم متغيرات الغاز (الضغط والحجم ودرجة الحرارة).

ان الغاز المثالي لا وجود له في الطبيعة ولكن في علم الفيزياء يتم وضع مثل هذه الفرضيات لتسهيل دراسة تأثير المتغيرات الفيزيائية في ظروف مثالية ولتسهيل المعادلات الرياضية والوصول الى علاقات رياضية تحكم تصرف الغاز المثالي ثم يتم مقارنتها مع الغاز الحقيقي. والمتغيرات الفيزيائية هنا هي درجة الحرارة والحجم والضغط.

درس العديد من العلماء العلاقة بين الضغط والحجم ودرجة الحرارة ووضعت قوانين عديدة تحدد طبيعة العلاقة بين هذه الخواص، واهم هذه القوانين هي:

1- قانون بويل **Boyle**: يتناسب ضغط الغاز عكسيا مع الحجم عند ثبوت درجة الحرارة.

$$P \propto \frac{1}{V} \quad PV = constant \quad , \quad T = constant \quad \dots\dots\dots(1)$$

ويمكن ان يكتب بصيغة اخرى وهي:

$$\boxed{P_1 V_1 = P_2 V_2} \quad \dots\dots\dots(2)$$

2- قانون شارل **Charle**: يتناسب حجم الغاز طرديا مع درجة حرارته المطلقة عند ثبوت الضغط.

$$V \propto T \quad \frac{V}{T} = constant \quad , \quad P = constant \quad \dots\dots\dots(3)$$

ويمكن ان يكتب بصيغة اخرى وهي:

$$\boxed{\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}} \quad \dots\dots\dots(4)$$

3- قانون كاي لوساك **Gay-Lussacs**: يتناسب ضغط الغاز طرديا مع درجة حرارته المطلقة بثبوت الحجم.

$$P \propto T \quad \frac{P}{T} = constant \quad , \quad V = constant \quad \dots\dots\dots(5)$$

ويمكن ان يكتب بصيغة اخرى وهي:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

.....(6)

ومن العلاقة بين P, V, T نجد ان:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

.....(7)

مثال (1):

وعاء اسطواني يحتوي على غاز مثالي عند درجة حرارة 27°C وضغط 1 atm. حجم الغاز هو 10 L. كبس الغاز الى نصف حجمه الاصلي. عندئذ ارتفعت درجة حرارة الى 47°C. ما هو الضغط الجديد؟ وما عدد مولات الغاز الموجود في الوعاء؟

الحل

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\frac{P_2 \times 5}{273 + 47} = \frac{1 \times 10}{273 + 27}$$

$$\Rightarrow P_2 = 2.133 \text{ atm}$$

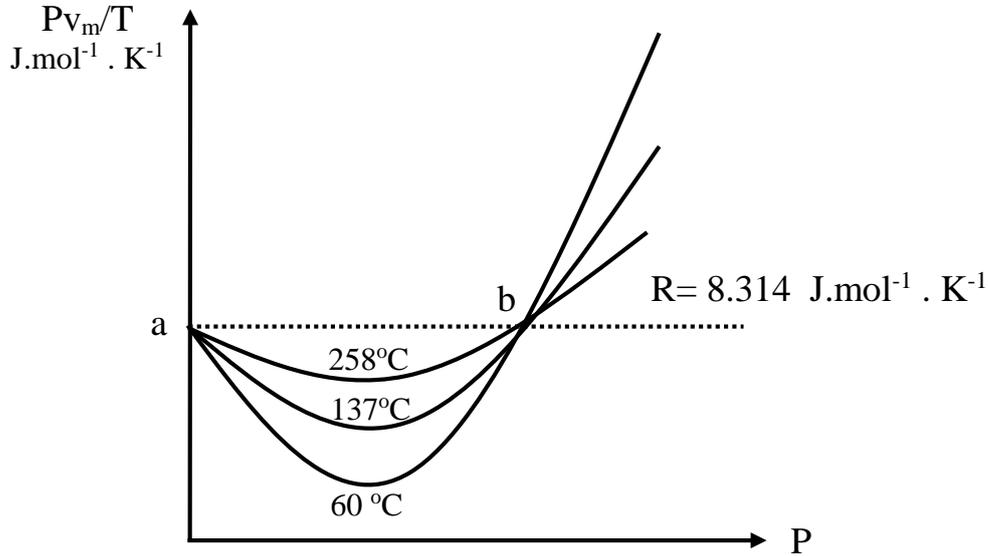
$$P V = n R T$$

$$\Rightarrow n = \frac{PV}{RT} = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{101325 \times \text{N.m}^{-2} \times 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}} = 0.406 \text{ mol}$$

1-2-2 معادلة الحالة للغاز المثالي Equation of State for Ideal Gas

في بعض العمليات الترموداينميكية قد يعاني الغاز تغيراً في الضغط والحجم ودرجة الحرارة في آن واحد. لذلك لا يمكن تطبيق قانون بويل الذي يشترط ثبوت درجة الحرارة ولا قانون شارل الذي يشترط ثبوت الضغط او قانون كاي لوساك الذي يفترض ثبوت الحجم. عندئذ نحتاج الى قانون او معادلة جديدة تربط بين هذه المتغيرات.

لنفرض ان ضغط وحجم ودرجة حرارة كتلة معينة من الغاز قد قيست في ظروف متغيرة كثيرة ثم حسبت النسبة $\left(\frac{Pv_m}{T}\right)$ في كل ظرف ورسم خط بياني يمثل الاحداثي الصادي فيه $\left(\frac{Pv_m}{T}\right)$ والاحداثي السيني (P) كما موضح في الشكل (1-2).



الشكل (1-2): العلاقة بين Pv_m/T و P في عدة ظروف

يظهر من الرسم ما يلي:

- 1- تتجمع جميع المنحنيات في نقطة واحدة وهي (a) على الاحداثي الصادي مهما كانت درجة الحرارة.
- 2- تتجمع جميع المنحنيات لجميع الغازات الاخرى تماما في نفس النقطة (b) وهذه النقطة لها قيمة واحدة لجميع الغازات وتدعى الثابت العام للغازات (R).

ويسمى احيانا بثابت الغازات المولي وهو حاصل ضرب عدد أفوكادرو (N_A) في ثابت بولتزمان (k_B) اي ان:

$$R = N_A \cdot k_B \dots\dots\dots(8)$$

اي ان الغاز يتصرف طبقا للمعادلة البسيطة التالية:

$$\frac{Pv_m}{T} = R \dots\dots\dots(9)$$

وبما ان الحجم المولي v_m يساوي حاصل قسمة الحجم الكلي على عدد المولات:

$$v_m = \frac{V}{n} \dots\dots\dots(10)$$

حيث أن:

عدد المولات = n ، الحجم المولي = v_m ، الحجم الحقيقي = V
فأذن العلاقة (9) تصبح بالشكل التالي:

$$\boxed{PV=nRT} \dots\dots\dots \{ \text{معادلة الحالة للغاز المثالي (10)} \}$$

2-2-2 حساب الثابت العام للغازات R

بما ان المول الواحد من اي غاز في الظروف القياسية (0 °C1 , atm) يشغل حجم قدره
22.414 L فأذن:

$$\begin{aligned} T(K) &= 273 + 0(C^\circ) \\ T &= 273 K \\ R &= \frac{Pv_m}{T} \left[\frac{\text{atm} \cdot \frac{L}{\text{mol}}}{K} \right] \\ &= \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2} \times 22.414 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}}{273 K} \\ &= 8.3142 \frac{J}{\text{mol} \cdot K} \end{aligned}$$

ولها قيم اخرى باستخدام وحدات اخرى:

$$R = 8314 \frac{J}{\text{kmol} \cdot K} \quad \text{or} \quad 0.08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot K} \quad \text{or} \quad 1.987 \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} \cdot K} \quad \text{or} \quad 1987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot K}$$

3-2-2 ثابت الغازات النوعي

ينطبق ثابت الغازات العام على الغازات المثالية مثل الهيليوم والنيون والكريبتون وهي غازات أحادية الذرات، أي لا تكوّن جزيئات. أما الغازات الحقيقية مثل الأوكسجين والنيتروجين وثنائي أوكسيد الكربون فهي لا تتكون من ذرات منفردة وإنما تتواجد تلك الغازات الحقيقية في هيئة جزيئات. فمثلا يتكون جزيء الأوكسجين من ذرتين، ويتكون جزيء

ثاني أكسيد الكربون من ثلاثة ذرات (ذرة كربون متحدة بذرتين أو كسجين)، تلك الغازات الحقيقية يمكنها حمل طاقة داخلية (في الجزيئات نفسها) بالإضافة إلى طاقتها الحركية الانتقالية العشوائية. لهذا فإن الثابت العام للغازات الذي ينطبق على الغازات المثالية يصف سلوك الغاز الحقيقي تحت الاختبار.

فعندما نقسم ثابت الغازات العام R على الكتلة المولية لغاز حقيقي نصل إلى ما يسمى "ثابت الغازات النوعي" لهذا الغاز الحقيقي، فهو يعتمد على نوع الغاز الحقيقي وتركيب الجزيء منه. يرمز لثابت الغاز النوعي بالرمز R_s أو R_{spec} ونظرا لأن الكتلة المولية M هي الشائعة لوصف غاز فإنه من الأفضل عدم استخدام ثابت الغازات النوعي واستبداله بثابت الغازات العام مع استخدام الكتلة المولية للغاز.

4-2-2 صيغ اخرى لمعادلة الحالة للغاز المثالي

يمكن كتابة معادلة الحالة للغاز المثالي بصيغ اخرى. فبما ان الحجم النوعي v_s يساوي حاصل قسمة الحجم الكلي V على الكتلة m اي ان:

$$v_s = \frac{V}{m} \dots\dots\dots(11)$$

$$V = mv_s \dots\dots\dots(12)$$

وبما ان :

$$PV = nRT$$

نعوض معادلة (12) في معادلة الحالة للغاز المثالي فنحصل على :

$$Pmv_s = nRT$$

$$Pv_s = \frac{n}{m} RT \dots\dots\dots(13)$$

وبما ان كتلة اي مادة تساوي حاصل ضرب عدد المولات n في الوزن الجزيئي للمادة اي ان:

$$m = nM \dots\dots\dots(14)$$

$$\frac{1}{M} = \frac{n}{m}$$

اذن معادلة (13) تصبح:

$$Pv_s = \frac{R}{M} T \quad \dots\dots\dots(15)$$

وبما ان ثابت الغازات النوعي R_s لغاز معين يساوي:

$$R_s = \frac{R}{M}$$

اذن:

$$Pv_s = R_s T \quad \dots\dots\dots(16)$$

or

$$PV = m R_s T \quad \dots\dots\dots(17)$$

ان قيمة ثابت الغاز العددية هي ثابتة لأي غاز يسلك سلوك غاز مثالي ويمكن حسابها بقياس الحجم النوعي للغاز عند ضغط ودرجة حرارة معينة لذلك يمكن كتابة معادلة الحالة للغاز المثالي بدلالة الكثافة.

فبما ان الكثافة ρ تساوي حاصل قسمة الكتلة m على الحجم V اي ان :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{v_s} \quad \dots\dots\dots(18)$$

اذن يمكن كتابة معادلة الحالة للغاز المثالي بصيغة اخرى:

$$P = \rho R_s T \quad \dots\dots\dots(19)$$

مثال (2):

احسب عدد جزيئات غاز الاوكسجين O_2 الموجودة في وعاء حجمه 0.0655 m^3 تحت ضغط 2 atm ودرجه حراره 260°C

الحل

$$T=273 + 260 =533 \text{ K}^\circ$$

$$P=2 \text{ atm} = 2 \times 1.01325 \times 10^5 = 2.0265 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{2.0265 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \times 0.0655 \text{ m}^3}{8.3145 \frac{\text{Nm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 533 \text{ K}} = 2.995 \text{ mol}$$

عدد الجزيئات N يساوي حاصل ضرب عدد المولات n بعدد افوكادروا N_A فأذن:

$$N = n N_A$$

$$N=2.9952 \text{ mol} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ molecule/mol} = 1.805 \times 10^{24} \text{ molecules}$$

مثال (3):

إذا كانت كثافة الهواء (Kg/m^3 1.293) تحت ضغط مقداره (1 atm) عند درجة حرارة الصفر السيليزي (0°C) جد مقدار ثابت الغاز النوعي للهواء ؟

الحل

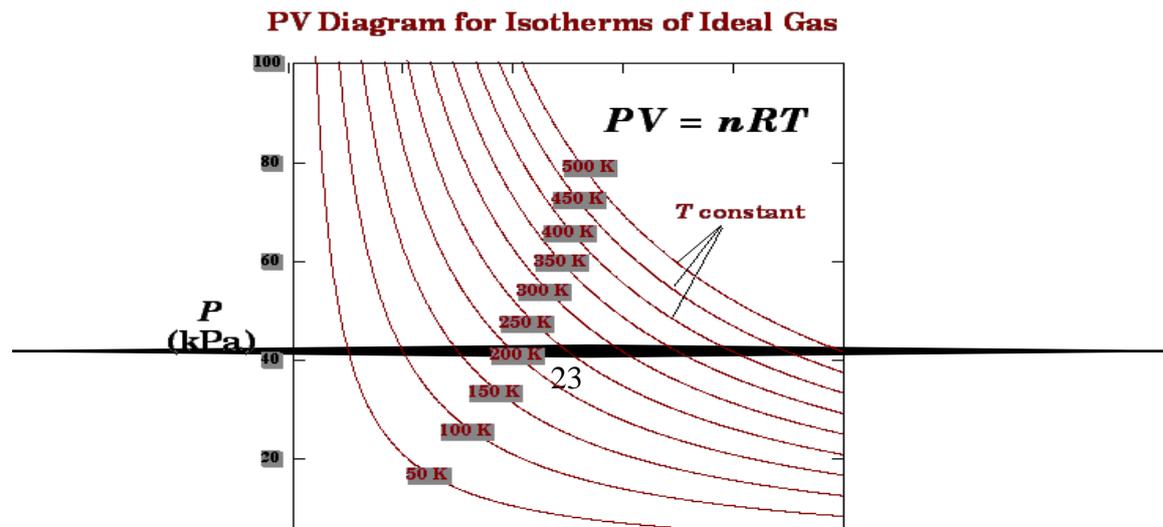
$$T=273+0 =273 \text{ K}^\circ$$

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

$$R_s = \frac{Pv_s}{T} = \frac{P}{T\rho} = \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2}{273 \text{ K} \times 1.293 \text{ Kg/m}^3} = 287.044 \text{ J.Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

5-2-2 مراحل انضغاط الغاز المثالي

إذا فرضنا ان الضغط المسلط على غاز مثالي موجود في مكبس قد ازداد مع الحفاظ على درجة الحرارة ثابتة فإن الحجم سوف يتغير مع الضغط وفق معادلة الحالة للغاز المثالي وكما موضح في الشكل (2-2).



الشكل (2-2): مراحل انضغاط الغاز المثالي عند درجات حرارة مختلفة.

كل منحنى من المنحنيات السابقة يمثل درجة حرارة مختلفة وهنا العلاقة بين الضغط والحجم تخضع لمعادلة الحالة للغاز المثالي لذا نقول ان الغاز الذي يتصرف بهذا الشكل هو غاز مثالي.

3-2-3 الغاز الحقيقي Real Gas

عند كبس غاز فان الجزيئات تقترب أكثر من بعضها البعض، لذا ستبدي سلوك مغاير عن سلوك الغاز المثالي. فيتولد مجال قوة متبادلة بينها مما يجعل الغاز يتحول الى سائل. وهذا ما دفع بالعلماء لمحاولة ايجاد معادلات حالة عديدة لتفسير سلوك الغاز غير المثالي او ما يسمى بالغاز الحقيقي لوصف العلاقة بين P, V, T بشكل اكثر دقة من معادلة الحالة للغاز المثالي. وتقسم هذه المعادلات الى ثلاثة انواع وهي:

- 1- المعادلة العامة واشهرها معادلة فاندرفال والتي هي تحسين لمعادلة الحالة للغاز المثالي.
- 2- معادلات تجريبية واشهرها معادلة بتي- برجمان.
- 3- معادلات نظرية تستند على النظرية الحركية للغازات والميكانيك الاحصائي.

فالغاز الحقيقي هو غاز يكون بعيدا عن سلوك الغاز المثالي عند ارتفاع الضغط او انخفاض درجة الحرارة او الاثنان معا وتكون النسبة $\frac{PV}{T}$ غير ثابتة.

1-3-2 معادلة فاندرفال للغاز الحقيقي Vander Weal Equation for Real Gas

حاول فاندرفال الحصول على معادلة للغازات الحقيقية بتحويل معادلة الحالة للغاز المثالي واقترح فرضيتين وهما:

$$(p) = \frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{n^2a}{V^2}$$

حيث a مقدار ثابت يعتمد على نوع الغاز.

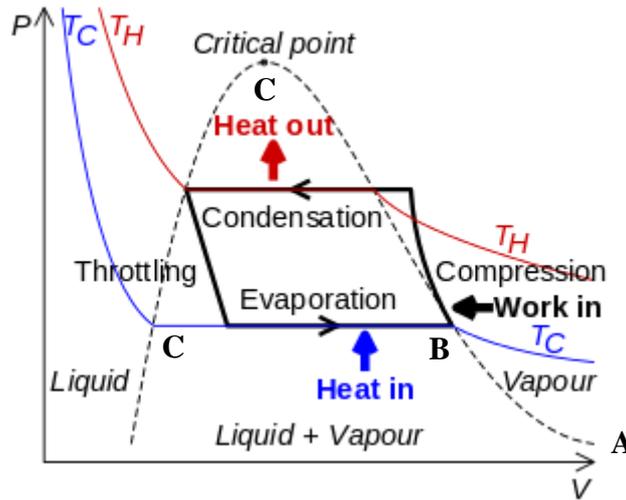
والتوابت a و b يمكن ان تحسب من معرفة درجة الحرارة الحرجة T_c والضغط الحرج P_c للغاز باستخدام المعادلات التالية:

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad \text{and} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad \dots\dots\dots(25)$$

معادلة فاندرفال صحيحة في المنطقة السائلة والبخارية وبالقرب من النقطة الحرجة واعلى منها.

2-3-2 مراحل انضغاط الغاز الحقيقي

مراحل انضغاط الغاز الحقيقي موضحة في الشكلين (3-2) و (4-2)



الشكل (3-2): مراحل انضغاط الغاز الحقيقي

فلو اخذنا وعاء ووضعنا فيه ماء بدرجة حرارية معينة ثم سحب الهواء منه فالماء سيتبخّر كله ويصبح بخار غير مشبع في النقطة A وان ضغط البخار في هذه الظروف سيكون 1 atm. الان لو كبس البخار غير المشبع مع بقاء درجة الحرارة T ثابتة فأن الضغط P سيزداد حتى يصبح البخار مشبعا في النقطة B، إذا استمر الكبس فسوف يتكاثف البخار مع بقاء P ثابت طالما ان درجة الحرارة T بقت ثابتة.

فالخط المستقيم BC يمثل شرط تساوي درجة الحرارة وتساوي الضغط لبخار الماء. ويسمى هذا الضغط الثابت بضغط البخار (Vapor pressure). عند اي نقطة بين B و C سيكون الماء والبخار في توازن حراري وهو خط التبخر. في حين عند النقطة C يتواجد فقط الماء السائل او السائل المشبع (Saturated Liquid).

الان لكبس الماء السائل نحتاج ضغط كبير لذا يكون الخط CD في الغالب شاقولي. فهو يمر بعدة مراحل وهي :

A → B عبارة عن بخار غير مشبع في النقطة A يتحول لبخار مشبع في النقطة B فهو يمثل طور البخار.

B → C يتكاثف البخار مع بقاء الضغط P ثابت، فالخط المستقيم BC يمثل شرط تساوي الضغط ودرجة الحرارة وفيه يكون الطورين البخار والسائل في حالة توازن حراري ويسمى بخط التبخر.

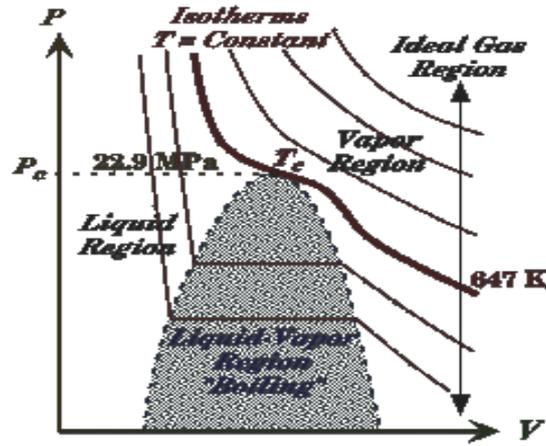
C → D يتحول السائل الغير مشبع الى سائل مشبع فهو يمثل الطور السائل

ان المسار ABCD هو مسار نموذجي لتساوي درجة الحرارة في عدة عمليات متعاقبة لمادة نقية. عند درجات حرارة اخرى فان التصرف العام يبقى نفسه لكن الخطوط التي تمثل التوازن بين الطورين السائل والبخار فستبدو أقصر كلما ارتفعت درجة الحرارة حتى تصل الى درجه حرارية معينة تسمى درجة الحرارة الحرجة T_c التي فوقها لا يوجد اي تمييز بين السائل والبخار، والضغط والحجم عند هذه النقطة الثابتة يسميان بالضغط والحجم الحرج على التوالي.

تقع جميع النقاط التي يكون عندها السائل مشبع على منحنى تشبع السائل وتقع جميع النقاط التي يكون عندها البخار مشبع على منحنى تشبع البخار وكلاهما يلتقيان عند النقطة الحرجة.

ان خطوط تساوي درجة الحرارة التي تقع فوق النقطة الحرجة هي منحنيات مستمرة تقترب عند

الحجوم الكبيرة والضغط الواطئة من خطوط تساوي درجة الحرارة للغاز المثالي



الشكل (4-2): مراحل انضغاط الغاز الحقيقي عند درجات حرارة مختلفة.

فعند أعلى درجة حرارة (أعلى من الدرجة الحرجة) يتحول الغاز الحقيقي إلى غاز مثالي. وعند درجة الحرارة الحرجة T_c تتساوى الحجم النوعية للسائل المشبع وللبخار المشبع.

درجة الحرارة الحرجة: هي الدرجة التي عندها يصعب تمييز المادة في حالتها السائلة عن البخارية. أو هي درجة الحرارة التي يمكن دونها أن يسال الغاز بالانضغاط وأعلى لا يمكن.

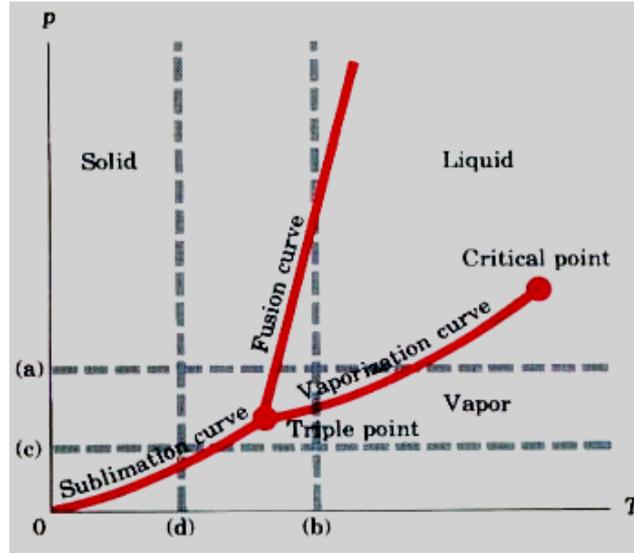
حرارة التبخر: هي كمية الحرارة اللازمة لتغيير وحدة الكتلة من المادة من طور السائل إلى طور الحالة البخارية.

حرارة الانصهار: هي كمية الحرارة اللازمة لتغيير وحدة الكتلة من المادة من الطور الصلب إلى الطور السائل.

4-2 مخطط الطور Phase Diagram

إن مستويات الـ (PVT) صعبة التحليل والقراءة لأنها تمثل ثلاثة أبعاد، ولجعل الأمر أكثر سهولة وأوضح يمكن التعامل مع مسقط هذه المستويات على إحداثي الضغط ودرجة الحرارة، فنحصل

على الشكل (5-2) التالي الذي يعرف بالـ Phase Diagram



الشكل (2-5): مخطط الطور

نلاحظ أن كل نقطة على هذا المخطط تمثل حالة واحدة للمادة أما النقاط على المنحنيات الغامقة المتصلة فتمثل تواجد حالتين معاً للمادة. وهذه المنحنيات تسمى منحنيات التوازن Equilibrium Curves والتي تحدد قيم الضغط ودرجة الحرارة التي يمكن ان تتواجد عندها المادة في الحالة الصلبة أو الحالة السائلة أو الحالة الغازية.

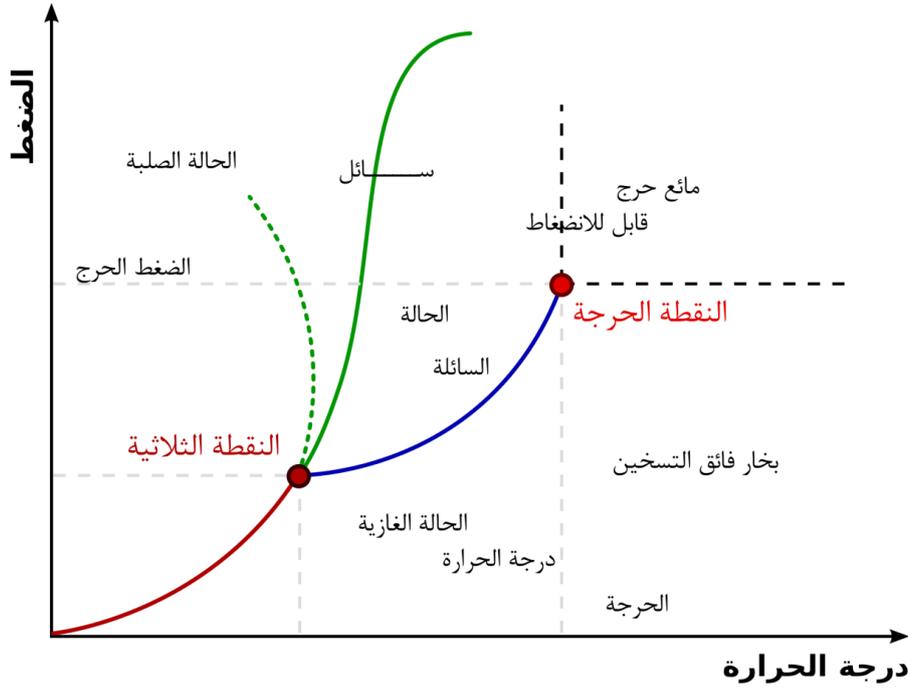
ومنحنيات التوازن هي منحنى التبخر Vaporization Curve يفصل بين الحالة الغازية والسائلة ومنحنى الانصهار Fusion Curve يفصل بين الحالة السائلة والصلبة ومنحنى التسامي Sublimation Curve يفصل بين الحالة الغازية والصلبة. تمثل الخطوط المنقطة a و c عمليات عند ثبوت الضغط بينما الخطوط d و b تمثل عمليات عند ثبوت درجة الحرارة والتقاطع بين الخطوط المنقطة والمنحنيات الغامقة تحدد نقطة الانصهار ونقطة الغليان.

وهناك معادلة تعرف بأسم معادلة كلاسيوس- كلايرون و تستخدم لتعيين ميل أي منحنى من المنحنيات الثلاثة وهي:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} \dots\dots\dots(26)$$

حيث ان $\frac{dP}{dT}$ يمثل ميل المنحنيات و L هي حرارة التحول ويمكن ان تكون حرارة التحول للبخار او الانصهار او التسامي و T هي درجة حرارة التحول.

ملاحظة: يكون ميل منحنى التسامي والتبخر موجب لجميع المواد اما منحنى الانصهار فانه يكون موجب لمعظم المواد ويشذ عن هذا السلوك الماء حيث يكون الميل سالب . كما في الشكل (2-6)



الشكل (2-6): مخطط الطور للمادة وللماء.

مثال (4):

عين ميل منحنى الانصهار للماء اذا علمت الحرارة النوعية للانصهار هي $L=80 \text{ cal/g}$ وان $T=273 \text{ K}$ وان $V_1=1.09 \text{ cm}^3$ و $V_2=1 \text{ cm}^3$. ثم عين ميل منحنى التبخر اذا علمت $L=540 \text{ cal/g}$, وان $T=373 \text{ K}$ و $V_1=1 \text{ cm}^3$ و $V_2=167 \text{ cm}^3$.
الحل:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} = \frac{80}{273(1 - 1.09)} = -3.256 \frac{\text{cal}}{\text{K.cm}^3 \cdot \text{g}}$$

ميل منحنى الانصهار

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} = \frac{540}{373(167 - 1)} = 0.0087 \frac{\text{cal}}{\text{K.cm}^3 \cdot \text{g}}$$

ميل منحنى التبخر

5-2 النقطة الثلاثية والنقطة الحرجة Triple Point and Critical Point

كما هو موضح في الشكلين السابقين (5-2) و (6-2) ان نقطة تقاطع منحنيات التوازن الثلاثة تعطي النقطة الثلاثية (Triple Point) للمادة وهي النقطة التي تتواجد فيها الحالات الثلاث للمادة (الحالة الصلبة، والحالة السائلة، والحالة الغازية) وذلك عند درجة حرارة وضغط محددتين مع ثبوت الحجم،

وتكون تلك الحالات للمادة في حالة اتزان ديناميكي حراري. وتتميز كل مادة بنقطة الثلاثية الخاصة بها طبقا لخواصها الطبيعية والكيميائية.

وهذا يعني أنه بالنسبة للماء، يتواجد الماء والبخار والثلج جميعا عند النقطة الثلاثية بدون أن تتغير نسبة تواجدهم. ويحدث ان يتبخر الثلج مباشرة إلى بخار بدون أن يتحول أولا إلى ماء ثم إلى بخار، وذلك ما يُعرف بالتسامي، كما يمكن عند تلك النقطة تحول السائل إلى بخار، والثلج إلى ماء. كما يمكن للثلاثة عمليات العكسية أن تحدث في نفس الوقت، وهذا ما يعني أن الثلاثة حالات توجد في حالة اتزان. أي يمكن للماء في نفس الوقت أن يتحول إلى ثلج، والبخار إلى ثلج وماء. والمهم هنا أن الكمية من كل حالة تظل ثابتة لا تتغير. أما عند خفض درجة الحرارة عن تلك الدرجة أو رفع الضغط عن تلك النقطة الثلاثية فتظل الثلاثة حالات موجودة مع تغير نسبها. وبحسب تغييرنا لتلك الظروف من درجة حرارة وتغيير للضغط، تبدأ إحدى الحالات في الاختفاء ويتبقى حالتين اثنتين في حالة اتزان. فمثلا عند رفع درجة الحرارة ورفع الضغط عن النقطة الثلاثية، تبدأ مرحلة اختفاء الثلج ويصبح الماء والبخار في حالة التوازن.

الجدول التالي يوضح درجة الحرارة والضغط للنقطة الثلاثية لعدد من المواد.

Triple-point data		
Substance	Temperature, K	Pressure, 10 ⁵ Pa
Hydrogen (normal)	13.84	0.0704
Deuterium (normal)	18.63	0.171
Neon	24.57	0.432
Nitrogen	63.18	0.125
Oxygen	54.36	0.00152
Ammonia	195.40	0.0607
Carbon dioxide	216.55	5.17
Sulfur dioxide	197.68	0.00167
Water	273.16	0.00610

أما النقطة الحرجة **Critical Point** فهي النقطة التي تكون في نهاية منحنى التبخر والتي بعدها لا يمكن تحويل البخار إلى سائل وتسمى درجة الحرارة والضغط عندها بدرجة الحرارة الحرجة والضغط الحرج.

علل: لماذا يقترب سلوك الغاز الحقيقي من الغاز المثالي اذا تجنب درجات الحرارة المنخفضة والضغط العالي؟

ج: عند انخفاض الضغط تكون جزيئات الغاز متباعدة بحيث يمكن اهمال حجمها بالنسبة الى حجم الغاز وكذلك اهمال قوى التجاذب بينها بسبب تباعدها. كذلك يؤدي ارتفاع درجة الحرارة الى زيادة سرعة الجزيئات مما يقلل من اهمية قوى التجاذب بين الجزيئات.

6-2 معدل معامل التمدد الحجمي Expansion Average Coefficient Volume

معامل التمدد الحجمي (β) يعرف على انه هو النسبة بين التغيير في الحجم الى التغيير في درجة الحرارة بثبوت الضغط لوحدة الحجم.

معدل معامل التمدد الحجمي = التغيير في الحجم لوحدة الحجم / التغيير في درجة الحرارة

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \dots\dots\dots(27)$$

وحداته هي مقلوب وحدة درجة الحرارة .

7-2 الانضغاطية الايزوثرمية Isothermal Compressibility Γ

هي النسبة بين مقدار التغيير في الحجم الى مقدار التغيير في الضغط بثبوت درجة الحرارة لوحدة الحجم ويعبر عنه بالعلاقة.

$$\Gamma = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \dots\dots\dots(28)$$

وحداته مقلوب وحدة الضغط.

ملاحظة: الاشارة السالبة موجودة لان العلاقة بين الحجم والضغط هي علاقة عكسية.

ومن خلال معادلة (27) و(28) نستطيع الحصول على:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\beta}{\Gamma} \quad \dots\dots\dots(29)$$

ويمكن التعبير عن التغيير المتناهي في الصغر في الضغط بدلالة الكميات الفيزيائية T, V لذلك

فان

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV$$

او

$$dP = \frac{\beta}{\Gamma} dT - \frac{1}{\Gamma V} dV \quad \dots\dots\dots(30)$$

وعند ثبوت الحجم يكون

$$dP = \frac{\beta}{\Gamma} dT \quad \dots\dots\dots(31)$$

وإذا جعلنا درجة الحرارة تتغير بمقدار محدود من (T_1) الى (T_2) عند ثبوت الحجم فان الضغط سيتغير من (P_1) الى (P_2) وإذا اجرينا التكامل بين هاتين الحالتين نحصل على

$$P_2 - P_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\beta}{\Gamma} dT$$

$$P_2 - P_1 = \frac{\beta}{\Gamma} (T_2 - T_1) \quad \dots\dots\dots(32)$$

ويمكن حساب الضغط النهائي من هذه المعادلة .

مثال (5):

كتلة من الزئبق عند حجم ثابت وضغط قدره (1) جو ودرجة حرارة صفر سيليزي. فإذا ارتفعت درجة الحرارة الى 10 سيليزي، كم يكون الضغط النهائي؟ حيث ان قيم كلا من (β) و (Γ) للزئبق وهما في مدى من درجة الحرارة من الصفر الى 10 سيليزي ثابتان وقيمهما على التوالي هما :

$$\beta = 181 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$$

$$\Gamma = 3.87 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$$

الحل

$$T_2 - T_1 = 10 \text{ }^\circ\text{C} = 10 \text{ deg}$$

باستخدام العلاقة (32)

$$P_2 - P_1 = \frac{\beta}{\Gamma} (T_2 - T_1)$$

$$P_2 - 1 = \frac{181 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}}{3.87 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}} \times 10 \text{ deg}$$

$$= 468 \text{ atm} \Rightarrow P_2 = 468 + 1 = 469 \text{ atm}$$

مثال (6):

اثبت ان لمول واحد من الغاز المثالي يكون:

- a- $\Gamma = 1/P$
- b- $\beta = 1/T$

:- الحل

Part a

$$PV=nRT \Rightarrow PV=RT$$

نفاضل الطرفين

$$P\delta V + V\delta P = R\delta T$$

نقسم على δP

$$P \frac{\partial V}{\partial P} + V \frac{\partial P}{\partial P} = R \frac{\partial T}{\partial P}$$

$$P \frac{\partial V}{\partial P} + V = R \frac{\partial T}{\partial P}$$

عند ثبوت درجة الحرارة

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

$$\frac{P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}{V} + 1 = 0 ,$$

$$P \left(\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right) = -1 \quad * -1$$

$$\Gamma = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \text{ حيث}$$

$$P \left(-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right) = 1$$

$$\therefore P\Gamma = 1$$

$$\therefore \Gamma = \frac{1}{P}$$

Part b

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$PV=RT$$

$$P\delta V + V\delta P = R\delta T \quad \text{نفاضل الطرفين}$$

نقسم على δT

$$P \frac{\partial V}{\partial T} + V \frac{\partial P}{\partial T} = R$$

عند ثبوت الضغط

$$P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + 0 = R \quad \text{V بالقسمة على}$$

$$\frac{P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{V} + 0 = \frac{R}{V}$$

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{حيث}$$

$$P \frac{1}{V} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] = \frac{R}{V}$$

$$P\beta = \frac{R}{V}, \quad PV = \frac{R}{\beta}$$

$$PV=RT \quad \therefore RT = \frac{R}{\beta} \quad T = \frac{1}{\beta} \quad \therefore \beta = \frac{1}{T}$$

مثال (7) :

توصي معادلة الحالة التقريبية لغاز حقيقي تحت ضغط قليل بان تاخذ في الاعتبار الحجم المحدد للجزيئات و تكون على الصورة $P(V-b)=RT$ حيث R و b ثوابت.

$$\beta = \frac{\frac{1}{T}}{1 + \frac{bP}{RT}}$$

اثبت ان

الحل

$$PV - Pb = RT$$

$$P\delta V + V\delta P - b\delta P = R\delta T \quad \text{بتفاضل الطرفين}$$

بالقسمة على δT

$$P \frac{\partial V}{\partial T} + V \frac{\partial P}{\partial T} - b \frac{\partial P}{\partial T} = R \frac{\partial T}{\partial T}$$

$$P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + 0 - 0 = R \quad \text{عند ثبوت الضغط}$$

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \beta V$$

$$P\beta V = R$$

$$\beta = \frac{R}{PV} \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$PV = RT + bP \quad \dots\dots\dots(2) \quad \text{من معادلة الحالة}$$

نعوض 2 في 1

$$\beta = \frac{R}{RT + bP} \quad \div RT$$

$$\beta = \frac{1}{T \left(1 + \frac{bP}{RT} \right)}$$

مثال (8):

توصي معادلة الحالة التقريبية لغاز حقيقي تحت ضغط قليل بان تأخذ في الاعتبار الحجم المحدد للجزيئات و تكون على الصورة $P(V-b) = RT$ حيث R و b ثوابت.

$$\Gamma = \frac{\frac{1}{P}}{1 + \frac{bP}{RT}}$$

اثبت ان

الحل

$$PV - Pb = RT$$

$$P\partial V + V\partial P - b\partial P = R\partial T$$

عند ثبوت درجة الحرارة فان

$$P\partial V + V\partial P - b\partial P = 0$$

$$P\partial V + (V - b)\partial P = 0$$

$$\therefore \frac{\partial V}{\partial P} = \frac{-(V - b)}{P}$$

$$\Gamma = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$\therefore \Gamma = -\frac{1}{V} \left(\frac{-(V - b)}{P} \right)$$

$$\therefore \Gamma = \frac{1}{V} \left(\frac{(V - b)}{P} \right)$$

.....(2)

من المعادلة

$$P(V - b) = RT$$

$$V - b = \frac{RT}{P}$$

وان

$$PV - Pb = RT$$

$$PV = RT + Pb$$

نعوض في المعادلة (2)

$$\therefore \Gamma = \frac{RT/P}{RT + Pb}$$

نقسم على RT البسط والمقام

$$\therefore \Gamma = \frac{1/P}{1 + \frac{Pb}{RT}}$$

مثال (9) :

معادن معامل تمدده الحجمي $5 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ وانضغاطيته الايزوثيرمية $1.2 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ ودرجة حرارته 20°C وضغطه 1 atm يغطي المعدن غلاف مهمل التمدد و الانضغاطية وهذا الغلاف يحافظ على درجة حرارة المعدن .

- a - كم يصبح الضغط النهائي اذا رفعت درجة حرارة المعدن الى 32°C ؟
b - اذا اصبح ضغط الغلاف 1200 atm ، كم تصبح درجة حرارة المعدن ؟

الحل:

Part (a)

$$(P_2 - P_1) = \frac{\beta}{\Gamma} (T_2 - T_1)$$

$$(P_2 - P_1) = \frac{5 \times 10^{-6}}{1.2 \times 10^{-6}} (32 - 20)$$

$$P_2 = 51 \text{ atm}$$

Part (b)

$$(1200 - 1) = \frac{5 \times 10^{-6}}{1.2 \times 10^{-6}} (T_2 - 20)$$

$$T_2 - 20 = 1199 \times \frac{1.2}{5} \quad \Rightarrow \quad T_2 = 308^\circ\text{C}$$

مثال (10) :

اذا كان الحجم دالة للضغط و درجة الحرارة في نظام (PVT) اثبت ان:

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \Gamma dP$$

الحل:

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

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \Gamma = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$(dV = \beta V dT - \Gamma V dP) \quad \div V$$

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \Gamma dP$$

مثال (11):

إذا كان الحجم دالة للضغط ودرجة الحرارة في نظام (PVT) اثبت ان:

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \beta(T_2 - T_1) - \Gamma(P_2 - P_1)$$

الحل :-

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

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

لدينا

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \Gamma = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$dV = V\beta dT - V\Gamma dP$$

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \Gamma dP$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \int_{T_1}^{T_2} \beta dT - \int_{P_1}^{P_2} \Gamma dP$$

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \beta(T_2 - T_1) - \Gamma(P_2 - P_1)$$

مثال (12):

دورق زجاجي حجمه (200 cm³) مملوء تماما بالزئبق عند (20°C). ما مقدار الزئبق الذي سوف ينسكب عندما ترتفع درجة الحرارة النظام الى (100°C). اذا علمت ان معامل التمدد الحجمي للزجاج (1.2 × 10⁻⁵ deg⁻¹) و معامل التمدد الحجمي للزئبق (18.1 × 10⁻⁵ deg⁻¹)

الحل
الزيادة في حجم الزجاج

$$\Delta V_g = \beta_g \times V_g (T_2 - T_1)$$

$$\begin{aligned} \Delta V_g &= 1.2 \times 10^{-5} \times 200 \times (100 - 20) \\ &= 0.192 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

الزيادة في حجم الزئبق

$$\Delta V_{Hg} = \beta_{Hg} \times V_{Hg} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta V_{Hg} = 18.1 \times 10^{-5} \times 200 \times (100 - 20) = 2.89 \text{ cm}^3$$

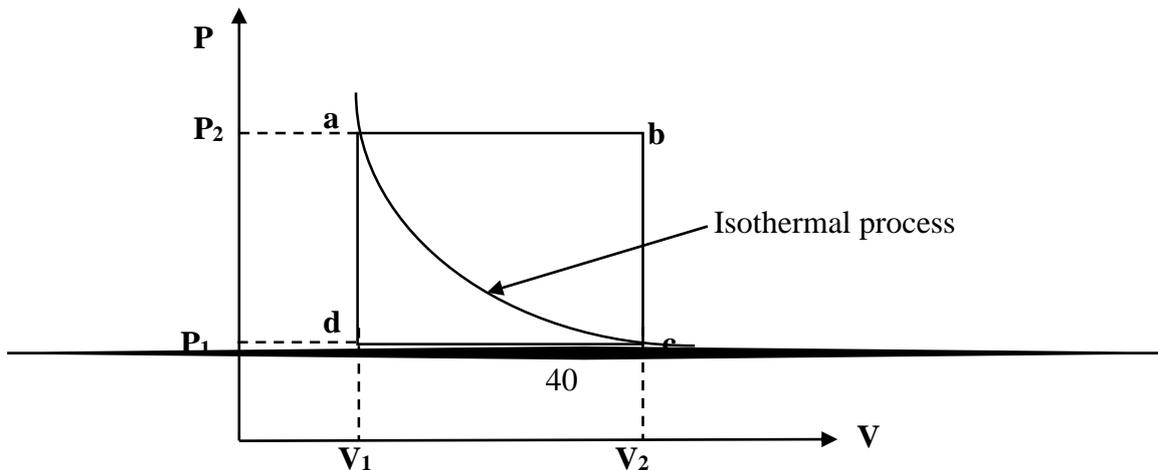
حجم الزئبق الذي سينسكب هو

$$\Delta V_{Hg} - \Delta V_g = 2.941 - 0.192 = 2.749 \text{ cm}^3$$

$$\Delta V_{Hg} - \Delta V_g = 2.89 - 0.192 = 2.698 \text{ cm}^3$$

مثال (13):

واحد كيلو مول من غاز مثالي مر بالعمليات الترموداينميكية الموضحة في الشكل. حيث P_1 و $P_2 = 4 \times 10^5 \text{ Pa}$ و $P_2 = 10 \times 10^5 \text{ Pa}$ ، $V_1 = 2.5 \text{ m}^3$ جد كل من T_a , T_d , T_b , T_c .



$$1- P_2 V_1 = R T_a$$

$$10 \times 10^5 \times 2.5 = 8314 \times T_a$$

$$T_a = 300 \text{ K}$$

$$T_c = 300 \text{ K}$$

$$2- T_d = ?$$

$$P_1 V_1 = R T_d$$

$$4 \times 10^5 \times 2.5 = 8314 \times T_d$$

$$T_d = 120 \text{ K}$$

لحساب T_b نقوم بما يلي:

$$P_1 V_2 = R T_c$$

$$4 \times 10^5 \times V_2 = 8314 \times 300$$

$$V_2 = 6.25 \text{ m}^3$$

$$P_2 V_2 = R T_b$$

$$10 \times 10^5 \times 6.25 = 8314 \times T_b$$

$$T_b = 750 \text{ K}$$