الفصل الثاني

معادلات الحالة

Equations of State

1-2 معادلات ا الة - حالة النظام - خصائص النظام Equations of state

معادلة ا الة الديناميكا ا رارية هي معادلة رياضية تربط بين متغ ات نظام ترموديناميكي ما. تظهر التجربة ديناميكا ا رارة أن تثبيت بعض ا تغ ات يؤدي إ أن ا تغ ات الباقية ب أنْ تأخذَ قيماً دة، أي لاعشوائية. وا ثال على ذلك هو وضع غازٍ مع وعاء مغلق دد ا جم V موجود على درجة حرارة دة T. تثبيت ا جم يع ثبات كتلة الغاز m ا مكن استخدامها و هذه ا الة وبتثبيت T فإن ضغط الغاز P داخل الوعاء يأخذ قيمةً دة.

يمكن التعب رياضياً عن العلاقة ا تربط بين ا تغ ات الأربعة السابقة كما يلي:

$$f\,(P,V,T,m) = 0 \qquad (1\text{-}2)$$

تسمى ا عادلة السابقة معادلة ا الة للنظام. قد يلزمنا بعض الأنظمة إضافة متغ ات أُخرى يثُ تتضمنها معادلة ا الة - مثل مساحة وسطح الشد سطح سائل- ار، ا غنطة وكثافة التدفق مادة مغناطيسية ...- . سوف نعت هنا أنظمة يمكن وصفها باستخدام ا تغ ات الأربعة السابقة. يمكن، ويفضل، كتابة معادلة ا الة 2-1 السابقة باستخدام متغ ات مركزة للنظام وذلك باستبدال ا جـ ـم V با جم النوعي، الغرامي أو ا و ، v وتصبح ا عادلة 2-1 على الصيغة:

$$f\,(P,v,T) = 0 \qquad (2\text{-}2)$$

تكون معادلة ا الة عادة معقدة بعض الشيء؛ ونلجأُ إ ثيل العلاقة بين ا تغ ات بيانياً لفهمها. سوف نرى الفقرة التالية تعريفاً للغاز ا ثا ومعادلة ا الة له. ثُم نتطرق عادلة حالة مشهورة هي معادلة فان در فالس وأخ اً عادلة ا الة ادة حقيقية. سوف ندرس باستفاضة التمثيل البيا عادلة ا الة للغاز ا ثا وللغازات ا قيقية فيما يسمى بسطوح PVT كما سوف نعرف التمددية والانضغاطية ونتعلم كيف تكتب معادلة ا الة باستخدام هذين ا فهومين.

2-2 معادلة ا الة لغاز مثا Equation of state for an ideal gas

يمثل الشكل البيا التا (2-1) النتائج ا خ ية ال صل عليها عند وضع غاز ثا أكسيد الكربون حجم V و ت درجات حرارة تلفة $T_3 > T_2 > T_1$. يمثل ا ور الأفقي ضغط الغاز ا قاس وا ور العمودي قيمة ا تغ Pv/T (حيث v تمثل ا جم النوعي ا و). نلاحظ من هذا الشكل أن:

ا نحنيات النا ة ملساء smooth؛

تؤول ا نحنيات الثلاثة إ نفس النقطة أياً كانت درجة ا رارة عندما تؤول P إ الصفر؛

تثبت التجربة أن ا نحنيات ا ماثلة ا ستخرجة باستخدام غازات أُخرى تؤدي إ نفس ا لاحظات. تسمى القيمة الثابتة ال يؤول إليها ا تغ Pv/T عندما تؤول P إ الصفر "ثابت الغاز الكو " أو ثابت الغاز ا ثا (ideal gas constant) ويستخدم ا رف R للدلالة عليه. أي أن:

$$\lim_{P \to 0} \frac{P\,v}{T} = R = 8.3143 \text{ kJ kilomole}^{-1} \text{ K}^{-1} \qquad (3\text{-}2)$$

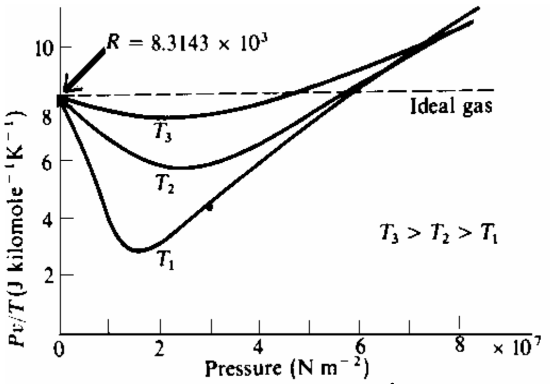
هذا يع أنه عند ضغوط منخفضة يمكن أنْ نكتب:

$$P\,v = R\,T \qquad (4\text{-}2)$$

أو

$$P\,V = n\,R\,T \qquad (5\text{-}2)$$

تسمى ا عادلة السابقة معادلة ا الة لغاز مثا ويمثل ا ط ا نقط الشكل (2-1) العلاقة بين $P\,v\,/\,T$ و P لغاز مثا وال تع أن العلاقة بينهما خطية.



الشكل 1-2: $P = f(Pv/T)$ لثا أكسيد الكربون لثلاث درجات حرارة $T_3 > T_2 > T_1$

مثال 1-2:

أ) استخدم الشكل 1-2 لتقدير ا جم النوعي ا و لثا أكسيد الكربون عند ضغط $P = 3 \times 10^7$ N.m^{-2} ودرجة حرارة $T_1 = 340$ K.

ب) ما هو عدد ا ولات الذي ويه وعاء حجمه 0.5 m^3 ت الضغط ودرجة ا رارة السابقين؟

ج) كم كيلومول توي الوعاء السابق لو كان الغاز مثالياً؟

ا ل:

أ) من الشكل 1-2 د أن قيمة Pv/T ا رادفة للضغط $P = 3 \times 10^7$ N.m^{-2} تساوي تقريباً:

4.5×10^{-3} J kilomole^{-1} K^{-1}

أي أن:

$$\frac{Pv}{T}(P = 3\times10^7) = 4.5 \text{ kJ kilomole}^{-1}\text{K}^{-1}$$

وبالتا فإن:

$$v = \frac{4.5\times10^3\times340}{3\times10^7} = 51\times10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kilomole}^{-1}$$

ب)

$$n = \frac{V}{v} = \frac{0.5}{51\times10^{-3}} = 9.8 \text{ kilomole}$$

ج) لو كان الغاز مثالياً فإن:

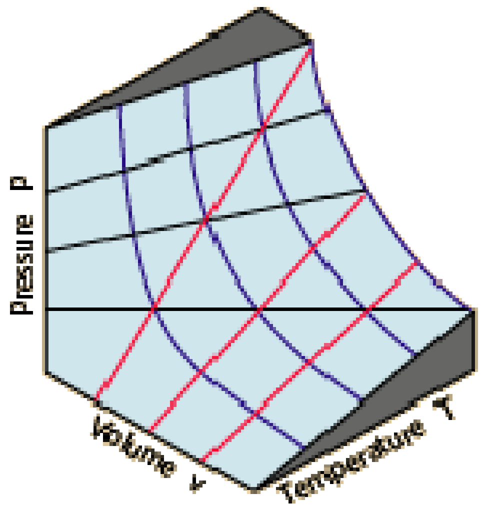
$$n_{IG} = \frac{PV}{RT} = \frac{3\times10^7\times0.5}{8.3143\times10^3\times340} = 5.3 \text{ kilomole}$$

والفرق الذي ظهر ب عدد ا ولات ب و ج يع أن الغاز ليس مثالياً.

3-2 سطح P-v-T لغاز مثا

إذا مثلنا بيانياً العلاقة بين ا تغ ات الثلاثة معادلة ا الة لنظام P-v-T مستوى ديكار اوره الثلاثة تمثل P و v و T فإن الشكل الناتج عبارة عن سطح. حالة الغاز ا ثا نسمي هذا السطح "سطح P-v-T لغاز مثا". لكي نفهم طبيعة هذا السطح دعنا نرسم مسقطيه على مستوى P v ومستوى P T على التوا .

يمثل الشكل 2-2 التا سطح P-v-T لغاز مثا .



الشكل 2-2: سطح P-v-T لغاز مثا .

1-3-2 مسقط سطح P-v-T لغاز مثا على ا ستوى P-v

عند درجة حرارة ثابتة تكتب معادلة ا الة لغاز مثا على الصورة التالية:

$$P = \frac{\text{constant}}{v} \qquad (6\text{-}2)$$

أي أن ا نحـ الذي يمثل الضغط بدلالة ا جم النوعي عبارة عن "قطع ناقص متكافئ الأضلاع (equilateral hyperbola) - أُنظر الشكل 2-2. كان روبرت بويل (Robert Boyle) هو من

اكتشف (1660) أن حاصل ضرب الضغط ا جم لكتلة ثابتة من غاز حقيقي ت درجة حرارة ثابتة يبقى تقريباً ثابتاً. أي P v = R T وتعرف هذه العلاقة بقانون بويل.

2-3-2 مسقط سطح P-v-T لغاز مثا على ا ستوى P-T

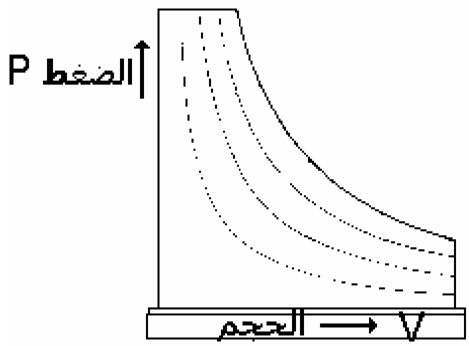
وعند حجم ثابت فإن العلاقة ب الضغط P ودرجة ا رارة T خطية:

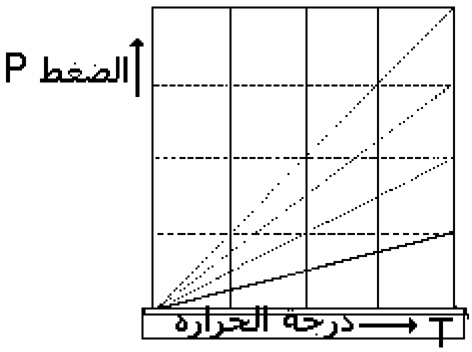
$$P = \text{constant} \times T = \left(\frac{nR}{V}\right) T = \left(\frac{R}{v}\right) T$$

وتكون العلاقة خطية أيضاً ب v و T عند ضغط ثابت.

$$V = \text{constant} \times T = \left(\frac{nR}{P}\right) T$$

3-3-2 مسقط سطح P-v-T لغاز مثا على ا ستوى P-T





الشكل 2-3: مسقط السطح P-v-T على ا ستوى P v

الشكل 2-4: مسقط السطح P-v-T على ا ستوى P T

كل حالة اتزان كنة للغاز ا ثا ممثّلة بنقطة على هذا السطح، وتمثل كل نقطة على السطح حالة اتزان تملة للغاز ا ثا . يمثل كل خط من ا طوط عملية شبه ساكنة، لأن كل خط عبارة عن سلسلة من حالات الاتزان.

4-2 معادلات ا الة لغاز حقيقي

1-4-2 معادلة فان در فالس The Van der Waals equation

هناك نوعان من معادلات ا الة ال اقترحت لتفس سطوح P-v-T للغازات ا قيقية:

- تلك ا بنية على التجربة (empirical) وال تستنج معاملا ا منها،
- وتلك ا ُستمدة من نظرية الغاز أو النظرية ا ركية kinetic theory.

يشترك النوعان خاصية مهمة جداً وهي أن هذه ا عادلات ب أنْ تؤول إ معادلة ا الة لغاز حقيقي عند حجوم نوعية كب ة نسبياً. من بين هذه ا عادلات تتميز معادلة فان در فالس التالية من حيثُ بساطتها و نفس الوقت قدرتها على تفس ظواهر كث ةٍ خاصة بالغازات.

$$\boxed{\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=R\,T} \qquad (7\text{-}2)$$

حيثُ a و b ثابتان لغازٍ ما. تلف قيمة الثابتين من غاز لآخر و ا دول 2-1 التا قيمة a و b لبعض الغازات.

ا ادة		a (J m^3 kilomole^{-2})	b (m^3 kilomole^{-1})
ا يليوم	He	3.44×10^3	0.0234
ا يدروج	H_2	24.8	0.0266
الأكسج	O_2	138	0.0318
ثا أُكسيد الكربون	CO_2	366	0.0429
ا اء	H_2O	580	0.0319
الزئبق	Hg	292	0.0055

ا دول 2-1: قيم ثاب فان در فالس a و b

2-4-2 معادلة فان در فالس تؤول إ معادلة ا الة لغاز مثا عندما يصبح ا جم النوعي كب اً

معادلة فان در فالس من النوع الثا الذي ذكرناه بداية هذه الفقرة أي من المُعادلات الـ تعتمد على النظرية الـ ركية. بفضل النظرية الـ ركية -و فيزياء الـ زيئات molecular physics- يظهر الـ د a/v^2 عند أخذ القوى بين جزيئات الغاز (intermolecular forces) بعين الاعتبار والثابت b يتناسب طردياً مع الـ جم الذي تله هذه الـ زيئات. على الرغم من ذلك فإننا سوف نتعامل مع معادلة فان در فالس الآن وكأنها من النوع الأول التجري . عندما يصبح الـ جم النوعي كب اً يصبح حجم الـ زيء مهملاً بالنسبة للحجم الكلي للغاز وتؤول القوى بين الـ زيئات -الـ تزداد المسافة بينها- إ الصفر عندما تؤول v إ قيم كب ة ولذا فإن الـ د a/v^2 يصبح مهملاً أمام P والثابت b مهملاً بالنسبة للمتغ v وتؤول معادلة فان در فالس كما هو متوقع ومطلوب إ معادلة الـ الة لغاز مثا : $P\,v = R\,T$.

3-4-2 سطح P-v-T لغاز فان در فالس

يبين الشكل 2-5-1 سطح P-v-T لغاز فان در فالس والشكل 2-5-2 مسقط هذا السطح على المستوى P-v لعدد من الأيزوحراريات. نستطيع كتابة معادلة فان در فالس بدلالة v و قواها (أي v، v^2 و v^3) كما يلي:

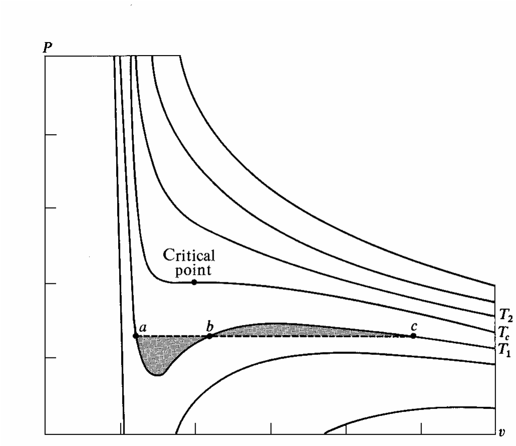
$$P\,v^3 - (P\,b + R\,T)\,v^2 + a\,v - a\,b = 0 \qquad (8\text{-}2)$$

أي أن هذه المعادلة تكعيبية v ، ولقيم P و T معينة فإن ذه المُعادلة ثلاثة جذور وواحد منها ب أنْ يكون حقيقياً. هناك ثلاث حالات بالنسبة للزوج P و T:

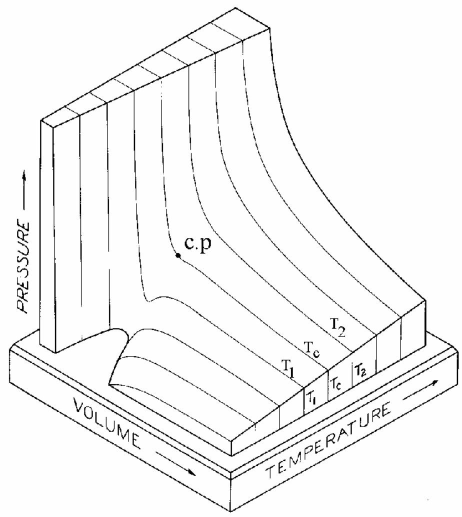
- عند درجات الـ رارة المنخفضة، مثل T_1 الشكل 2-5-2 يوجد ثلاثة جذور حقيقية دى مع من

قيم الضغط.

- بزيادة درجة ا رارة فإن ا ذور الثلاثة تقترب من بعضها حتى نصل إ درجة حرارة دة هي T_c ، تسمى درجة ا رارة ا رجة تصبح ا ذور الثلاثة عندها متساوية وتسمى هذه النقطة : النقطة ا رجة (النقطة c.p - و ا ا رف الأول من كل من الكلمتين critical point)
- فوق درجة ا رارة ا رجة هذه لا يوجد إلا جذر حقيقي واحد لأية قيمة للمتغ P.



Isotherms of a van der Waals gas.



الشكل 2-5-1: سطح P-v-T لغاز فان در فالس

الشكل 2-5-2: مسقط سطح P-v-T لغاز فان در فالس على ا ستوى P-v

2-4-4 صيغة أخرى عادلة ا الة ادة حقيقية

من صيغ معادلة ا الة ا ستخدمة للتعب عن حالة غاز حقيقي الصيغة التالية:

$$\mathbf{P}v = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \qquad (9\text{-}2)$$

حيثُ A، B و C، ... دوال تعتمد على درجة ا رارة وتدعى " $v$irial coefficients".

عند افتراض قانون قوة ب جزيئات الغاز فإن الاشتقاق النظري لمعادلة ا الة يؤدي إ معادلة على الصيغة

السابقة. فللغاز ا ثا مثلاً، من الواضح أن ا عامل A(T) يساوي RT وأن ا عاملات الباقية B، C، ... تساوي صفراً. و حالة غاز فان در فالس فإن بالإمكان جعل معادلة فان در فالس على الصيغة (2-9) ، وذلك بكتابتها باستخدام النظرية الزوجية binomial theorem.

سوف نرتب أولاً معادلة فان در فالس يثُ يظهر ا د $P\,v$ على ا عادلة كالتا :

$$\mathbf{P}\,v = \mathbf{R\,T}\left(\mathbf{1} - \frac{\mathbf{b}}{v}\right)^{-1} - \frac{\mathbf{a}}{v}\ \ldots \qquad (10\text{-}2)$$

وباستخدام النظرية الزوجية:

$$\left(1 - \frac{b}{v}\right)^{-1} = 1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \ldots \qquad (11\text{-}2)$$

فإننا نستطيع كتابة معادلة فان در فالس على الصيغة:

$$P\,v = R\,T + \frac{R\,T\,b - a}{v} + \frac{R\,T\,b^2}{v^2} + \ldots \qquad (12\text{-}2)$$

أي أن الثوابت A، B و C هي:

$$A(T) = R\,T\,,\quad B(T) = R\,T\,b - a\,,\quad C(T) = R\,T\,b^2 \qquad (13\text{-}2)$$

5-2 سطوح P-v-T للمواد ا قيقية

1-5-2 أطوار ا ادة

تتواجد ا ادة أطوار ثلاثة هي: الصلابة، السيولة والغازية، وتعتمد هذه الأطوار على متغ ات ث موديناميكية. و أغلب الأحوال يكون الضغط وا جم ا تغ ان اللذان يحددان حالة ا ادة.

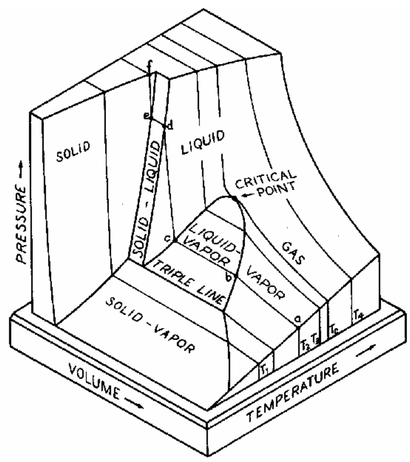
- طور الصلابة- أو ا الة الصلبة للمادة: تز الذرات حول نقاط ثابتة توزيعها منتظم (كما ا الة البلورية crystals) أو عشوائي غ منتظم (amorphous). يكون شكل ا ادة وا جم الذي تله ثابتان هذه ا الة.
- طور السيولة- أو ا الة السائلة للمادة-: وفيها لا يكون للمادة شكلٌ ثابت إذْ تأخذ شكل الوعاء الذي ويها ولكن يبقى ا جم ثابتاً.
- طور الغازية- أو ا الة الغازية للمادة-: وفيها تكون ا ادة مائعة قابلة للإنضغاط والتمدد. يتغ ا جم هنا حسب حجم الوعاء الذي وي الغاز. هذه الفقرة سوف نعت الغازات وندرس سطوح P v T ا.

2-5-2 ا صائص العامة لسطح P-v-T ادة حقيقية

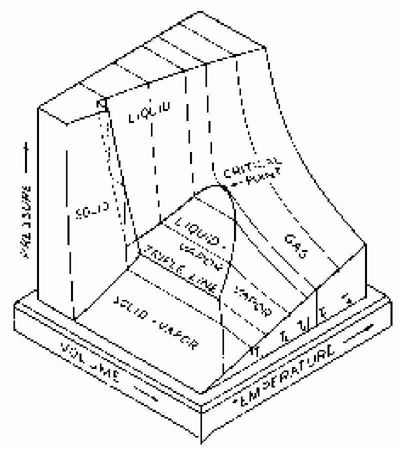
يمثلُ الشكلان 2-6-1 و 2-6-2، على الترتيب، مقطعاً وصفياً من سطح P-v-T ادة تتقلص بالت يد (مثل ثا أكسيد الكربون CO_2). و ادة تتمدد بالت يد (مثل ا اء H_2O).

بشكل عام يمكن ملاحظة ما يلي:

- تتواجد ا ادة ا قيقية طور الغاز عند درجات حرارة عالية جداً وضغوط منخفضة فقط. عند درجات حرارة عالية جداً وضغوط عالية تتحول ا ادة إ طور السائل أو طور الصلب.
- بعض مناطق السطح، أي ضمن مدى دد للمتغ ات الث موديناميكية لا توجد ا ادة إلا طور واحد: صلب، سائل أو غاز (أو ار).
- مناطق أُخرى من السطح تتواجد ا ادة طورين حالة اتزان آنٍ واحد: صلب-سائل، سائل-غاز وغاز-صلب.



الشكل 2-6-1: سطح P-v-T ادة تتقلص بالت يد (مثل CO_2)



الشكل 2-6-2: سطح P-v-T ادة تتمدد بالت يد (مثل ا اء H_2O)

وعلى طول خط وحيدٍ يسمى ا ط الثلاثي تتعايش أطوار ا ادة الثلاثة معاً.

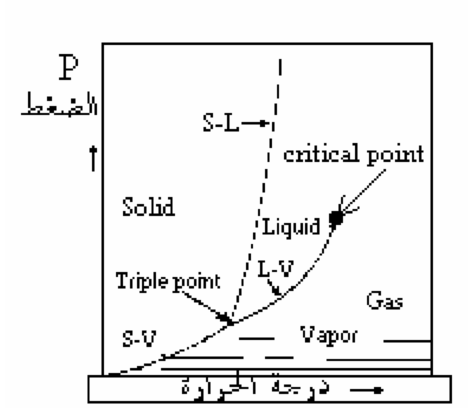
كما حالة الغاز ا ثا فإن كل خط من ا طوط يمثلُ عمليةً شبه ساكنة أو سلسلةً من حالات الاتزان. وتمثل ا طوط ا تصلة الشكلين 2-6-1 و 2-6-2 عمليات أيزوحرارية.

تمثل ا ناطق ا ظللة ما يسمى بالسطوح ا سطرة ruled surfaces والسبب هذه التسمية هو أنه إذا وضعنا حافة مستوية (حافة مسطرة) بشكلٍ موازٍ للمحور v فإنها ستلامس السطح يع نقاط هذه السطوح ا سطرة.

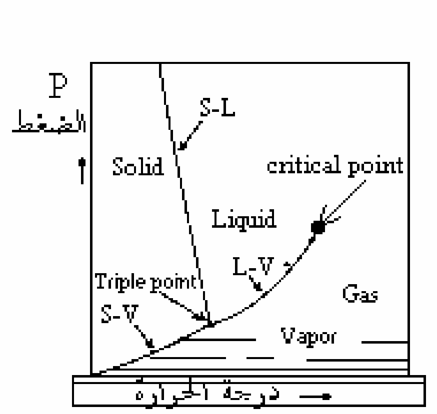
3-5-2 مسقط سطح P-v-T ادة حقيقية على ا ستوى P-T

يمثل الشكلان 2-6-3 و 2-6-4 مسقطا الشكل 2-6-1 و 2-6-2 على ا ستوى P-T ونلاحظ ما يلي:

- يل ا طوط ا تمثل تعايش الطورين صلب-غاز و الطورين سائل-غاز إ اليم وإ الأعلى ا التين (التقلص والتمدد بالت يد).



الشكل 2-6-3: مسقط السطح الشكل 2-6-1 على ا ستوى PT



الشكل 2-6-4: مسقط السطح الشكل 2-6-2 على ا ستوى PT

- يل ا طوط ا تمثل تعايش الطورين صلب-سائل إ الأعلى وإ اليم حالة ا واد ا تتقلص بالت يد وإ الأعلى وإ اليسار حالة ا واد ا تتمدد بالت يد. تاج لتفس هذه ا اصية إ مفاهيم متقدمة سنراها لاحقاً.

يكون مسقط ا ط الثلاثي على ا ستوى P-T عبارة عن نقطة وحيدة تسمى النقطة الثلاثية triple point. وكنا قد ذكرنا الفصل الأول أن نقطة ا اء الثلاثية هي النقطة ا عيارية الثابتة ا أُعطيت ا القيمة 273.16 K.

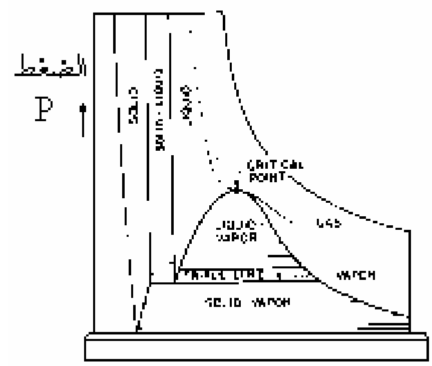
يبين ا دول 2-2 التا إحداثيات النقطة الثلاثية لبعض ا واد.

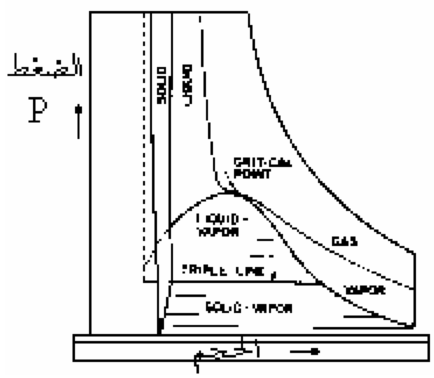
ا ادة		درجة حرارة النقطة الثلاثية T(K)	الضغط Torr
ا يليوم 4	He (4)	2.186	38.3
ا يدروج	H_2	13.84	52.8
الدوت يوم	D_2	18.63	128
النيون	Ne	24.57	324
الأكسج	O_2	54.36	1.14
الأمونيا	NH_3	195.40	45.57
ثا أكسيد الكربون	CO_2	216.55	3880
ثا أكسيد الك يت	SO_2	197.68	1.256
ا اء	H_2O	273.15	4.58

ا دول 2-2: إحداثيات النقطة الثلاثية لبعض ا واد

2-5-4 مسقط سطح P-v-T ادة حقيقية على ا ستوى P-v

زيدٍ من التوضيح، يمثل الشكلان 2-6-5 و 2-6-6 مسقطا الشكل 2-6-1 و 2-6-2 على ا ستوى P-v و لاحظات الصا ة حالة ا سقط على ا ستوى P-T هي نفسها كاملةً.





الشكل 2-6-5: مسقط السطح الشكل 2-6-1 على ا ستوى Pv

الشكل 2-6-6: مسقط السطح الشكل 2-6-2 على ا ستوى Pv

5-5-2 ولات ا ادة (تغ ات حالة ا ادة)

لنأخذ الشكل 2-6-1 وندرس العملية ال عل النظام يتحول من ا الة ا عرفة بالنقطة a حتى النقطة f على طول الأيزوحراري T_2. لنتخيل ا ادة صورة أسطوانة مغلقة كبس متحرك. تكون ا ادة طور الغاز (أو البخار). إذا بدأنا بزيادة الضغط رويداً فإن ا جم سوف يتناقص-بشكل اثل لتصرف غاز مثا تقريباً-. عندما نصل إ النقطة b تبدأُ قطرات (من السائل) سائلة بالظهور الأسطوانة وهنا تبدأ ا ادة بالانفصال إ طورين- ما كثافتان تلفتان على الرغم من كو ما ت نفس الضغط ونفس درجة ا رارة. يكون ا جم النوعي ا رادف طور البخار هو ا جم النوعي عند النقطةb و طور السائل عند النقطة c.

مع تناقص ا جم على طول ا ط bc يبقى الضغط ثابتاً، تتناقص نسبة ا ادة طور الغاز باستمرار وتتزايد نسبتها طور السائل باستمرار. هذا ا زء من العملية حيثُ يتواجد الغاز والسائل حالة اتزان يسمى البخار البخار ا ُشبع والسائلُ السائلَ ا شبع ، ويسمى ضغطهما ضغط البخار ا شبع والذي يعتمد على درجة ا رارة ويزداد بازديادها. يطلق اسم منح ضغط البخار vapor pressure curve على ا نح L-V الشكل 2-6-3 والذي هو مسقط السطح سائل-غاز. يكون الشكل العام ذا ا نح واحداً ميع ا واد ولكن ضغط البخار تلف عند درجة حرارة معينة من مادة إ أُخرى وبشكلٍ ملموس. فضغط البخار للزئبق يساوي 1.2 mTorr عند درجة حرارة 20 ^{0}C يساوي 0.0012 Torr مقابل 42.960 Torr لثا أكسيد الكربون عند نفس درجة ا رارة.

عند النقطة c تكون ا ادة سائلةً اماً. لتخفيض ا جم من v_c إ v_d فإنه يلزم ضغط عالٍ جداً لأن السوائل صعبة الانكماش. تنفصل ا ادة إ طورين عند النقطة d وتبدأُ بلّورات الصلب بالتشكل ويبقى الضغط ثابتاً بين d و e ثابتاً (العملية أيزوبارية). عند النقطة e تصبح ا ادة صلبة اماً ويبدأُ ا جم بالتناقص بشكل بسيط مع زيادة الضغط إلا إذا كان هناك أكثر من شكل للصلب. ا ليد مثال على مادة صلبة ذات أشكال متعددة

حيثُ شوهدت سبعة من هذه الأشكال ت ضغط عالٍ جداً. إذا زيد حجم النظام الآن (ابتداءً من النقطة f) فإن التغ ات السابقة دث الا اه ا عاكس.

6-5-2 النقطة ا رجة Critical point

إذا اعت نا نفس العمليات السابقة على درجة حرارة أعلى $T_3 > T_2$ فإن التحول من طور البخار إ السيولة (مكافئ النقطة b) يستوجب حجماً نوعياً أقلّ وضغطاً أك العملية (a-b)، ويكون ا جم النوعي عند c' أك منه عند c. عند درجة حرارة معينة T_c ، وال تسمى درجة ا رارة ا رجة، يصبح ا جم النوعي للسائل ا شبع وا جم النوعي للبخار ا شبع متساويين.

بعد T_c لا يوجد فصل بين طورين تلفي الكثافة عملية ضغط حجم كب أيزوحرارية، ع أنه لا يمكن فصل طور السائل. صل الفصل إ طور الغاز والصلب عند ضغوط عالية جداً. تسمى القيمة ا شتركة للحجم النوعي للسائل ا شبع وا جم النوعي للبخار ا شبع ا جم النوعي ا رج v_c والضغط ا رادف الضغط ا رج P_c. تعرف النقطة ا رجة بأنها النقطة على سطح P-v-T ال إحداثيا ا هي (P_c , v_c , T_c) .

يعطي ا دول 2-3 التا القيم ا رجة لبعض ا واد. ° تشاهد نقاط حرجة للسطح سائل-صلب أي أن هناك دوماً فرقاً دداً بين ا جم النوعي (أو الكثافة) بين السائل والصلب عند درجة ا رارة نفسها والضغط نفسه. لا يلغي هذا احتمال وجود مثل هكذا نقاط حرجة عند درجات حرارة عالية.

7-5-2 تسييل غاز - دراسة مستفيضة

لنعد إ النقطة a ولنعت عملية ضغط الغاز أيزوحرارياً. إذا كانت جدران الأسطوانة شفافة فإننا سوف نرى التكثيف إ طور السائل عند النقطة b، عندما يلتقي الأيزوحراري مع السطح (ار-سائل) ونرى و طور

السائل وتلاشي طور البخار.

عند b يكون كل البخار قد ول إ سائل. الآن يمكننا إجراء نفس العملية "باللّف" من وراء النقطة ا رجة- هذه العملية ليست أيزوحرارية لأننا ننتقل من أيزوحراري إ أيزوحراري آخر.

تكون ا الة النهائية للنظام واحدةً ا التين لكن بفصل النظام إ طورين ا الة الأو وبدون هذا الفصل ا الة الثانية، وتكون خواص النظام خواص مائع تام النقطة b ا التين. يمكن ويل البخار إ سائل دون ا رور بالتكثيف ولكن ليس هناك خط فاصل واضح بين جزئي السطح (السائل و"البخار").

الفرق بين كلم ار وغاز مصطنع وغ ضروري؛ فكلا ا ما نفس ا صائص. البخار يستخدم للتعب عن وضع الاتزان بين غاز وسائله (البخار ا شبع) أو للتعب عن غاز عند درجة حرارته ا رجة.

ا ادة		درجة ا رارة ا رجة T_c (K)	الضغط ا رج P_c ($N.m^{-2}$)	ا جم النوعي ا رج v_c (m^3 $kilomole^{-1}$)
ا يليوم 3	He(3)	3.34	1.15	0.0726
ا يليوم 4	He(4)	5.25	1.16×10^5	0.0578
النيتروج	N_2	126.2	33.6	0.091
الأكسج	O_2	154.8	50.2	0.078
ثا أكسيد الكربون	CO_2	304.2	73.0	0.094
ا اء	H_2O	647.4	209.0	0.056

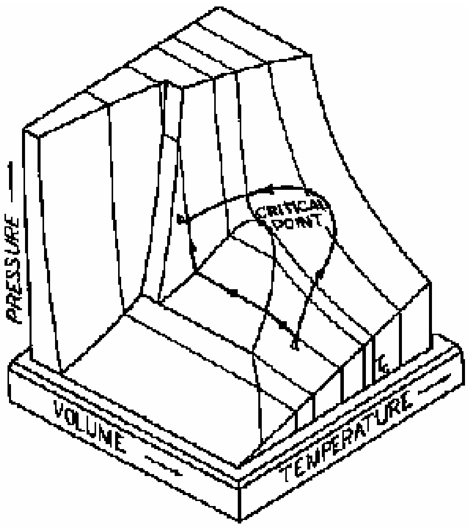
ا دول 2-3: إحداثيات النقطة ا رجة لبعض ا وائع.

عندما تكون درجة حرارة غاز ت ضغط مع أك من درجة حرارة الإشباع عند هذا الضغط فإننا نقول أن الغاز "فوق مسخن" superheated والبخار يسمى " اراً فوق مسخن". ليس بالضرورة أنْ تكون درجة حرارة غاز فوق مسخن عالية. يكون النيتروج ا وجود ا واء "فوق مسخن " دوماً عند درجة حرارة ا و العادية إذْ أن درجة حرارة إشباع النيتروج عند ضغط قيمته $P = 0.8$ bar (الضغط ا زئي ا وي للنيتروج الذي يشكل 7% من ا واء) تساوي $-197.9\ ^{\circ}C$.

2-5-8 تغ ا الة عملية أيزوبارية: الغليان والتجمد

لنعد إ سطح P-V-T ادة تتقلص بالت يد ونتابع العملية الأيزوبارية عند الضغط P_1 ال ضع ا النظام ب النقطتين a و b، (الشكل 2-7). افترض أن لدينا وعاءً به سائل مفتوحاً وأن P_1 تساوي الضغط ا وي (النقطة a). إذا زدنا درجة ا رارة ت ضغط ثابت فإننا سوف نتحرك و النقطة b على نفس الأيزوبار. عندما نصل النقطة b ينفصل النظام إ طورين واحد النقطة b والآخر النقطة c. يصبح ا جم النوعي لطور البخار أكبر بكث منه للطور السائل ويتزايد حجم النظام بشكل كب ملموس وهذا هو الغليان.

إذا كان الوعاء مفتوحاً فإن البخار سينتشر ا و. عند درجة حرارة الغليان T_b ال يتساوى عندها ضغط البخار مع الضغط ا ارجي يمكن اعتبار الشكل 2-6-3 بأنه منح نقطة الغليان. حالة ا اء حيثُ ميل ا ط ا ُمثل للطور صلب-سائل الا اه ا عاكس وعند $P_1 = 1$ atm تكون درجة ا رارة عند b هي $T_b = 373$ K. يلُ منح ضغط البخار إ اليم يثُ أن الزيادة الضغط ا ارجي تزيد من درجة حرارة الغليان وبالعكس أي أن خفض الضغط يقلل من درجة حرارة الغليان.



الشكل 2-7-1: عملية أيزوبارية سطح P-v-T ادة تتقلص بالت يد.

إذا خفضنا درجة ا رارة عند a فإن العملية تقودنا إ النقطة d على الأيزوبار P_1. عند d ينفصل النظام إ

طورين d و e (الشكل يكون ا جم النوعي للصلب أقل من السائل) ويتناقص ا جم وهذا هو التجميد-بنفس الطريقة يمثل منح عملية التجميد عند P_1 و ت درجة حرارة التجميد T_f. إذا كان ا ط الذي يمثل اتزان الطورين صلب-سائل يلُ إ الأعلى وا اليم فإن الضغط يرتفع عند درجة حرارة التجميد وبالعكس.

9-5-2 التسامي Sublimatin

لا يتواجد طور السائل عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة النقطة الثلاثية أو ضغط أقل من ضغط هذه النقطة. ولا تظهر ا ادة إلا طورين عند هذه النقطة: الغاز والصلب. ويتم التحول من طور إ آخر بدون ا رور حالة السيولة عند درجة حرارة تسمى درجة حرارة التسامي. لا يمكن مشاهدة عملية التسامي حالة ا اء الظروف ا وية الطبيعية، ولا يمكن ا صول على CO_2 السائل ت الضغط ا وي لأن درجة حرارة وضغط النقطة الثلاثية ا على التوا T_3=-56.6 °C و P_3=5.2 bar.

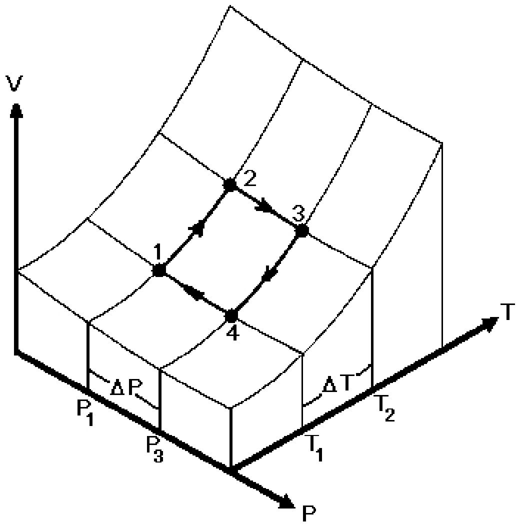
عند تسخ CO_2 الصلب (ا ليد ا اف) عند الضغط ا وي فإنه يتسامى ويتحول إ البخار مباشرةً. وإذا أردنا ا صول على CO_2 السائل ت درجة ا رارة العادية (الغرفة) فإنه يلزمنا ضغوط عالية جداً وتستخدم تنكات خاصة لنقل ثا أكسيد الكربون السائل وا وي كمية كب ة من السائل لوطة ببعض البخار.

تستخدم الأحرف الثلاثة NTP وهي اختصار لـ Normal Temperature & Pressure عند ا ديث عن الظروف ا وية الطبيعية $T = 20\ ^0C$ و $P = 1$ atm.

6-2 التمددية والإنضغاطية Expansivity and Compressibility

1-6-2 مقدمة: دراسة رياضية لسطح P-V-T

نذكر بأن معادلة ا الة لنظام ث موديناميكي PVT هي علاقة بين الضغط، ا جم ودرجة ا رارة لأية حالة اتزان ذا النظام. ونذكر أيضاً بأن هذه ا عادلة تمثل نظام إحداثيات قائم (ديكار) بسطح والشكل التا يبين مثل هكذا سطح لصلب أو لسائل-ا ور العمودي V مبالغٌ فيه للتوضيح-.



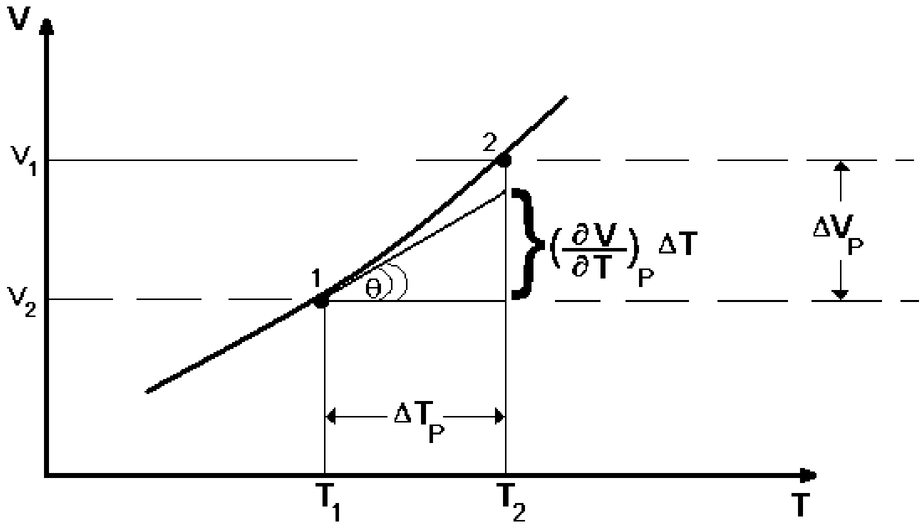
الشكل 2-7-2: سطح P-v-T لصلب أو لسائل

يزداد ا جم عند زيادة درجة ا رارة إذا كان الضغط ثابتاً. إذا نظرنا إ الأيزوبار P_1 الذي تنتمي له النقطتان 1 و 2 ($T_2 > T_1$) فإننا نرى أن $V_2 > V_1$.

يتناقص ا جم عند زيادة الضغط بثبوت درجة ا رارة. إذا نظرنا إ الأيزوحراري T_2 الذي تنتمي إليه النقطتان 2 و 3 ($P_3 > P_2$) فإننا نرى أن $V_3 > V_2$.

عند حل معادلة ا الة $f\,(P,V,T,m) = 0$ بإ اد جذورها فإن واحداً من ا تغ ات الثلاثة (ا جم مثلاً)

يعطى بدلالة ا تغ ين P و T وقيمة V ليست إلا ارتفاع السطح عن مستوى P-T لأي زوج من قيم P و T. بدلاً من الارتفاع السابق، يمكن وصف السطح يله أية نقطة. هذا يع رياضياً ديد ميل خطوط تقاطع السطح- أية نقطة- مع مستويات ذات ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة. يمثل الشكل 2-8 التا تقاطع السطح الشكل السابق مع ا ستوى ا عرف بالضغط الثابت P_1. بعبارة أُخرى، يمثل الشكل تغ V كدالة لدرجة ا رارة للمنحى الأيزوباري P_1.



الشكل 2-8: تقاطع سطح P-v-T مع ا ستوى ا عرف بالضغط الثابت P_1.

إحداثيات النقطتين 1 و 2 هي (V_1 , P_1 , T_1) و (V_2 , P_1 , T_2) على الترتيب

ميل ا نحى أية نقطة يع ميل ا ماس للمنحى عند تلك النقطة أي ظل الزاوية θ الشكل والذي يساوي

هنا $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ وال هي ا ُشتقة ا زئية للحجم بالنسبة لدرجة ا رارة.

حالة الغاز ا ثا مثلاً حيثُ $P V = n R T$ فإن: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P} = constant$

كما قلنا سابقاً فإن الرمز السفلي (P هنا) يع أن ا ُشتقة ا زئية مأخوذة عند ضغط ثابت وأن ا جم معرف بدلالة P و T. الديناميكا ا رارية قد تاج لاستخدام متغ ات أُخرى بالإضافة للضغط ودرجة ا رارة

وا جم و ذا نستخدم الرمز السفلي (الذي لا حاجة له من وجهة نظر رياضية).

لا ينطبق ميل "ا بل" الواصل بين النقطتين 1 و 2 على ميل ا ماس للمنح ولكنهما يقتربان جداً من بعضهما إذا كان ΔT_P يؤول إ الصفر أي أن ميل ا نح الذي نريد هو:

$$\lim_{\Delta T_P \to 0} \frac{\Delta V_P}{\Delta T_P} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (14\text{-}2)$$

أو

$$\lim_{\Delta T_P \to 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Delta T_P = \Delta V_P \qquad (15\text{-}2)$$

إذا كانت dV_P و dT_P تمثلان $\lim\limits_{\Delta T_P \to 0} \Delta V_P$ و $\lim\limits_{\Delta T_P \to 0} \Delta T_P$ فإن:

$$(dV)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT_P \qquad (16\text{-}2)$$

2-6-2 التمددية

تعرف التمددية β أو معامل دد ا جم بالعلاقة التالية:

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_P \qquad (17\text{-}2)$$

وحدة β هي K^{-1} ، وبالنسبة لغازٍ مثا فإن β تعطى بالعلاقة:

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{d(RT/P)}{dT}\right)_P = \frac{R}{PV} = \frac{1}{T} \qquad (18\text{-}2)$$

وال تع أن β تعتمد فقط على درجة ا رارة وتساوي معكوس T. نستطيع كتابة العلاقة 2-17 على

الصورة التالية:

$$\beta = \left(\frac{dV/V}{dT}\right)_P \qquad (19\text{-}2)$$

وال تع أن التمددية ليست إلا اية "نسبة التمدد ا جم" لتغ درجة ا رارة مقداره وحدة واحدة عند ضغط ثابت.

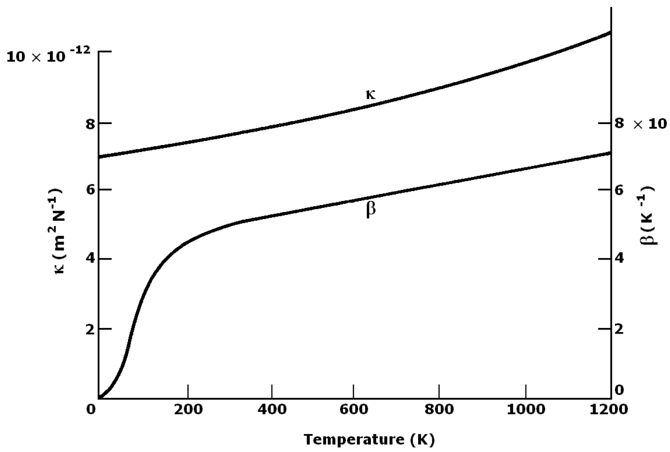
عندما توجد صعوبة ديد ا يل فإننا نعرف "القيمة ا توسطة للتمددية" دى منتهٍ $\Delta T = T_2 - T_1$ كالتا :

$$\bar{\beta} = \left(\frac{V_2 - V_1/V_1}{T_2 - T_1}\right)_P = \frac{1}{V_1}\frac{\Delta V_P}{\Delta T_P} \qquad (20\text{-}2)$$

وال تساوي ميل ا ط ا ستقيم الواصل بين النقطتين 1 و 2 مقسوماً على V.

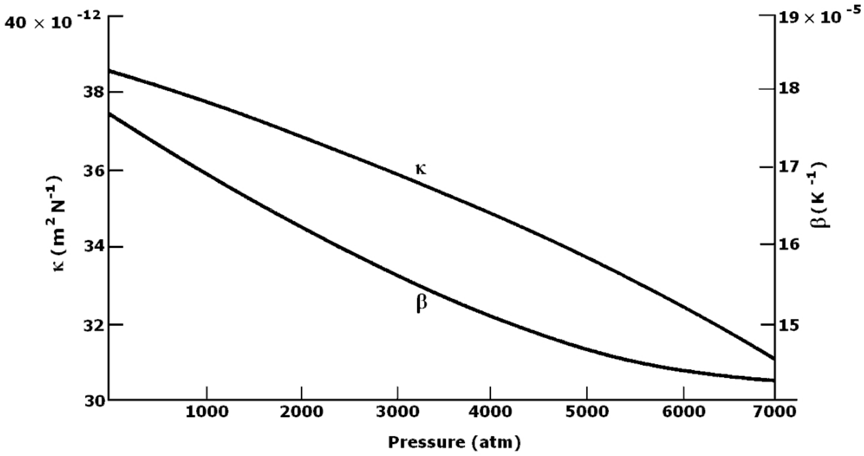
ا أن ميل الأيزوبار وا جم يتغ ان من نقطة لأخرى فإن التمددية تعتمد على كل من درجة ا رارة والضغط.

يبين الشكل 2-9 التا كيف تتغ دية النحاس مع درجة ا رارة عند $P = 1$ atm للمدى 0-1200 K. تؤول β إ الصفر عندما تؤول T إ الصفر للمعادن.



الشكل 2-9: دية النحاس عند $P = 1$ atm للمدى 0-1200 K

ويبين الشكل 2-10 التا تغ β للزئبق مع الضغط عند $T = 0$ 0C.



الشكل 2-10: تغ دية الزئبق عند $T = 0\ ^\circ C$

لاحظ أن نقطة الأصل لا تظهر على الشكل وأنّ β لا تتغ إلاّ قليلاً بتغير الضغط حتى 7000 atm.

2-6-3 التمددية حالة ا اء وللمواد الصلبة

لك ا اء السائل كثافةً قصوى وحجماً نوعياً أد عند $T = 4\ ^\circ C$. يتناقص ا جم النوعي بين $0\ ^\circ C$ و $4\ ^\circ C$ عند زيادة درجة ا رارة وتكون دية ا اء هنا سالبة ح تكون تساوي صفراً عند $T = 4\ ^\circ C$.

بالنسبة للمواد الصلبة فإن جداول خواص ا واد تعطي قيم التمددية ا طية للمواد الصلبة ورمزها α وا عـ رفة بالعلاقة:

$$\alpha = 3\beta \qquad (2\text{-}21)$$

وهذه القيم تكون عادةً متوسطة دى (لفترة) T قريبة من درجة حرارة الغرفة وعند ضغط يساوي الضغط ا وي ولا تعطي فكرةً تفصيلية كاملةً عن العلاقة اُعقدة ال تصف اعتماد ا جم على ا رارة والضغط.

2-6-4 الانضغاطية الأيزوحرارية Isothermal compressibility

لنعتـ تغيراً ا جم ادة عند تغير الضغط ت درجة حرارة ثابتة، كالعملية ال تنقل النظام الشكل من

النقطة 2 إ النقطة 3 ء الأيزوحراري T_2. نستطيع أنْ نكتب هنا معادلةً شبيهةً با عادلة 2-9 بوضع الرموز ا ناسبة ويعبر با عادلة التالية عن التغ ا جم العملية الأيزوحرارية ال ضع ا النظام من النقطة 2 إ النقطة 3:

$$\lim_{\Delta P_T \to 0} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \Delta P_T = \Delta V_T \qquad (22\text{-}2)$$

إذا كانت dVT و dPT تمثلان $\lim_{\Delta P_T \to 0} \Delta V_T$ و $\lim_{\Delta P_T \to 0} \Delta P_T$ فإن:

$$(dV)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP_T \qquad (23\text{-}2)$$

نعرف كما بالنسبة لـ β، الانضغاطية الأيزوحرارية κ بأنها ميل الأيزوحراري عند أية نقطة مقسوماً على ا جم أي:

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dP}\right)_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dP}\right)_T \qquad (24\text{-}2)$$

تأخذ الإشارة السالبة تعريف κ الاعتبار أن ا جم يتناقص بزيادة الضغط عند T ثابتة، وبالتا فإن $\kappa > 0$. وحدة κ هي معكوس وحدة الضغط أي $N^{-1}\ m^2$. بالنسبة لغاز مثا فإن الإنضغاطية هي:

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{d(RT/P)}{dP}\right)_T = \frac{RT}{P^2} = \frac{1}{P} \qquad (25\text{-}2)$$

وبنفس الطريقة نعرف الإنضغاطية ا توسطة بالتا :

$$\bar{\kappa} = -\frac{1}{V_1}\frac{\Delta V_T}{\Delta P_T} \qquad (26\text{-}2)$$

تعتمد الإنضغاطية-مثل التمددية- على درجة ا رارة والضغط. يبين الشكل 2-9 أيضاً تغ κ مع T للنحاس والشكل 2-10 تغ κ مع P للزئبق.

7-2 أ ية β و κ - اشتقاق معادلة ا الة

حتى الآن اعتـ نا عمليات دثُ ت ضغط ثابت (من النقطة 1 إ النقطة 2 الشكل 2-7) أو عند درجة حرارة ثابتة (من النقطة 2 إ النقطة 3 نفس الشكل). لنعتـ الآن أن حالـ النظام ليستا على نفس الضغط ولا ت درجة ا رارة كا التين 1 و 3. يعتمد فرق ا جم بين ا التين على ا التين نفسهما فقط ولا يعتمد إطلاقاً على العملية الـ مر ا النظام بين هاتين ا التين.

من الواضح أن تغـ ا جم ΔV من 1 إ 3 يساوي التغـ ا جم من 1 إ 2.

ΔV_P زائداً التغـ ا جم من 2 إ 3 ΔV_T أي أن $\Delta V = \Delta V_P + \Delta V_T$ وعندما تؤول ΔP و ΔT إ الصفر فإننا نستطيع أنْ نكتب تفاضل التغـ ا جم باستخدام ا عادلتين 2-9 و 2-14 كما يلي:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \qquad (27\text{-}2)$$

أو

$$dV = \beta\, V\, dT \ - \ \kappa\, V\, dP \qquad (28\text{-}2)$$

أو

$$\frac{dV}{V} = \beta\, dT \ - \kappa\, dP \qquad (29\text{-}2)$$

لنفرض أننا وجدنا يـاً أن $\beta = \frac{1}{T}$ وأن $\kappa = \frac{1}{P}$. بالتعويض ا ُعادلة 2-29 لدينا هذه ا الة:

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \qquad (30\text{-}2)$$

أو

$$\frac{dV}{V} - \frac{dT}{T} + \frac{dP}{P} = 0 \qquad (31\text{-}2)$$

وبتكامل الطرفين نجد:

$$\ln V - \ln T + \ln P = \ln A = \text{constant} \qquad (32\text{-}2)$$

أو

$$\frac{P\,V}{T} = n\,R = (\exp A) \qquad (33\text{-}2)$$

وهذه ليست إلا معادلة الحالة لغاز مثالي بأخذ الثابت $A = \ln(nR)$

معادلة الحالة لصلب أو لسائل باستخدام β و κ

بتكامل طرفي المُعادلة $dV = \beta\ V\ dT - \kappa\ V\ dP$ بين نقطتين (P_0, V_0, T_0) و (P, V, T) تنتميان للسطح P-V-T نجد أن:

$$\int_{V_0}^{V} dV = V - V_0 = \int_{T_0}^{T} \beta\, V\, dT - \int_{P_0}^{P} \kappa\, V\, dP \qquad (34\text{-}2)$$

إذا اعتبرنا الحقيقة الفيزيائية (التجريبية) أن تغير حجم صلب أو سائل بتغير الضغط أو درجة الحرارة صغير وأنه بالتقريبٍ أولي يمكن اعتبار V ثابتاً ويساوي V_0 في الطرف الأيسر وإذا اعتبرنا β و κ ثابتين فإن:

$$V = V_0\,[1 + \beta\,(T - T_0) - \kappa\,(P - P_0)] \qquad (35\text{-}2)$$

وبالتالي فإن قياس التمددية والإنضغاطية ومعرفة الظروف (الشروط) الابتدائية P_0 , V_0 , T_0 كافية لتحديد معادلة الحالة لصلب وسائل تحت التقريب السابق.

8-2 تطبيق آخر: إ اد الثوابت ا رجة لغاز فان در فالس

على الرغم من بساطة معادلة فان در فالس، فإن غاز فان در فالس له نقطة حرجة وسطح $P-v-T$ له خصائص ترادف منطقة سائل- ار لغاز حقيقي. النقطة ا رجة هي نقطة التقاء ا ذور الثلاثة ا قيقية للمعادلة. عند درجات حرارة ت درجة ا رارة ا رجة لا يظهر ا زء الأفقي-والذي يمكن أنْ يتعايش فيه طور السائل وطور البخار لغاز حقيقي- أيزوحراريات فان در فالس.

ومع ذلك فيمكننا ت ير ا ط الأفقي abc الشكل 2-6-1 بر ه كضغط يثُ تكون ا ناطق ا ُظللة متساوية. تمثل النقطتان a و c عندها ا جم النوعي للسائل ا شبع وللبخار ا شبع على التوا .

إن ميل مسقط منحـ أيزوحراري على مستوى $P-v$ يعطى بالعلاقة $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$. وبالنظر إ الشكل 2-6-1 فإننا نرى أنه عند النقطة ا رجة لا يكونُ ا يل فقط يساوي صفراً وإنما تكون النقطة نقطة انعطاف أيضاً، حيثُ يتجه الأيزوحراري إ الأعلى (ويكون مقعراً) وإ يسار النقطة ويتقعر إ الأسفل إ ينها وهذا يع أن ا شتقة (ا زئية) الأو وا شتقة الثانية للمتغ P بالنسبة للمتغ v عند النقطة ا رجة تساوي كل منهما صفراً أي:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0 \qquad (36\text{-}2)$$

إن إحدى خصائص معادلة فان در فالس العملية هو أنه يمكن حلها لـ P وبالتا فإنه يمكن حساب ا شتقات ا زئية بالنسبة للضغط P بسهولة. فلدينا:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \qquad (1\text{-}37\text{-}2)$$

أي أن:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} \qquad (2\text{-}37\text{-}2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} \qquad (3\text{-}37\text{-}2)$$

عند $T = T_c$ و $v = v_c$ (أي عند درجة ا رارة ا رجة وا جم النوعي ا رج) فإن ا عادلتين السابقتين تساويان صفراً، أي أن:

$$-\frac{RT_c}{(v_c-b)^2} + \frac{2a}{{v_c}^3} = 0 \qquad (1\text{-}38\text{-}2)$$

$$\frac{2RT_c}{(v_c-b)^3} - \frac{6a}{{v_c}^4} = 0 \qquad (2\text{-}38\text{-}2)$$

من ا عادلة 2-38-1 د أن: $\frac{\mathbf{RT_c}}{(v_c-\mathbf{b})^2} = \frac{\mathbf{2a}}{{v_c}^3}$ وبوضع هذه القيمة ا عادلة 2-36-b صل على:

$$\frac{2}{(v_c-b)} \times \frac{2a}{{v_c}^3} = \frac{6a}{{v_c}^4} \qquad (39\text{-}2)$$

أي أن: $2v_C = 3v_C - 3b$ وبالتا أن:

$$v_c = 3b \qquad (40\text{-}2)$$

وبتعويض قيمة v_c ا عادلة 2-38-1 د T_c بدلالة R وثاب فان در فالس a و b:

$$T_c = \frac{2a}{27b^3} \times \frac{4b^2}{R} = \frac{8a}{27Rb} \qquad (41\text{-}2)$$

ومن معادلة فان در فالس د قيمة الضغط ا رج والذي يساوي:

$$P_c = \frac{8a/27b}{2b} - \frac{a}{9b^2} = \frac{a}{27b^2} \qquad (42\text{-}2)$$

تستخدم العلاقات الثلاث السابقة لتحديد قيمة كل من a و b لغاز ما بدلالة قيم الثوابت ا رجة ا قاسة يأ.

- مقارنة معادلة فان در فالس عادلة ا الة ادة حقيقية

مع ذلك ولأن لدينا ثلاث معادلات جهولين a و b فإن الأخ ين قد يأخذان أكثر من قيمة فبقسمة ا عادلة 41-2 على ا عادلة 42-2 (وباستخدام ا عادلة 40-2 د أن $b = v_c/3$) د أن:

$$b = \frac{R\,T_c}{8P_c}$$

وهذا يع أننا لا صل على نفس القيمة للثابت b بتعويض قيم v_c، T_c و P_c العلاقتين السابقتين، أي أننا لا نستطيع أنْ "نطِّبق" سطح فان در فالس على سطح مادة حقيقية عند النقطة ا رجة. وبطريقة مكافئة يمكن أنْ تنطبق قيمة اثنين من ا تغ ات ولكن ليس الثلاثة معاً! هناك طريقةٌ أُخرى للمقارنة ب سطح فان در فالس وسطح مادة حقيقية. لنحسب القيمة Pv/RT عند النقطة ا رجة. بالنسبة لغاز فان در فالس لدينا:

$$\frac{P_c\,v_c}{R\,T_c} = \frac{a}{27\,b^2} \times 3\,b \times \frac{27\,b}{8\,a} = \frac{3}{8} = 0.375 \qquad (43\text{-}2)$$

وهذه العلاقة صا ة لأية مادة من "طراز" فان در فالس عند النقطة ا رجة. يبين ا دول 2-4 التا قيم النسبة $P_c\,v_c\,/\,R\,T_c$ لبعض ا واد. لا تطابق هذه القيم القيمة ا توقعة حسب فان در فالس إلا أنها ليست بعيدة عنها و ذا تعت معادلة فان در فالس تقريباً جيداً لوصف حالة ا ادة.

$P_c\,v_c\,/\,R\,T_c$		ا ادة
0.327	He	ا يليوم
0.306	H_2	غاز ا يدروج
0.292	O_2	غاز الأكسج
0.277	CO_2	ثا أكسيد الكربون
0.233	H_2O	ا اء
0.909	Hg	الزئبق

ا دول 2-4: $P_c\,v_c\,/\,R\,T_c$ لبعض ا واد

9-2 صيغة أخرى لمعادلة فان در فالس باستخدام ا جم والضغط ودرجة ا رارة عند النقطة ا رجة

بالإمكان كتابة معادلة فان در فالس دونَ أنْ يظهر الثابتان a و b، وذلك باستخدام الكميات التالية: $\mathbf{P_r = P / P_c}$ ، $\boldsymbol{v_r = v / v_c}$ و $\mathbf{T_r = T / T_c}$ والـ تسمى الضغط المُصغر ، ا جم النوعي المُصغر ودرجة ا رارة المُصغرة (Reduced Pressure, specific volume and temperature). وتكتب معادلة فان در فالس بدلالة ا تغ ات ا ديدة على الصورة:

$$\left(P_r + \frac{3}{v_r^2}\right)(3\,v_r - 1) = 8\,T_r \qquad (44\text{-}2)$$

وهكذا اختفى الثابتان a و b وأصبحت العلاقة صا ة لأي غاز فان در فالس. تكون إحداثيات النقطة ا رجة سطح P_r-v_r-T_r هي (1,1,1). تسمى العلاقة 2-44 قانون ا الات ا ترادفة، بافتراض أن الغازات ا قيقية خاضعة لتقريب فان در فالس. نقول أن مادتين موجودتان حالتين مترادفتين إذا كان الضغط وا جم النوعي ودرجة ا رارة لكل منهما يساوي نفس النسبة (أو المُضاعف) من الضغط ا رج وا جم النوعي ا رج ودرجة ا رارة ا رجة للمادتين.

10-2 العلاقة بين المُشتقّات ا زئية

لقد رأينا أن فرق ا جم بـ حالـ اتزان متجاورتين لنظامٍ ما يكتب على الصورة:

$$\mathbf{dV} = \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \mathbf{T}}\right)_{\mathbf{P}} \mathbf{dT} + \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \mathbf{P}}\right)_{\mathbf{T}} \mathbf{dP} \qquad (45\text{-}2)$$

وهذه العلاقة تفترض أن V دالة تعتمد على P و T. وبنفس الطريقة وباعتبار أن P دالة تعتمد على ا جم V وعلى درجة ا رارة T فإن:

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \qquad (46\text{-}2)$$

بتعويض dP السابقة ا عادلة 2-45 د أن:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \qquad (1\text{-}47\text{-}2)$$

$$\left[1 - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right] dV = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] dT \qquad (2\text{-}47\text{-}2)$$

هذه ا عادلة صا ة لأية حالتين متجاورتين، وخاصةً التين عند درجة ا رارة نفسها -أي حالتان تنتميان لنفس الأيزوحراري- ولكن ما حجمان تلفان أي إذا كان $dT = 0$ و $dV \neq 0$ و هذه ا الة فإن الطرف الأيسر من ا عادلة السابقة يساوي صفراً ولدينا العلاقة التالية:

$$\left[1 - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right] dV = 0 \qquad (1\text{-}48\text{-}2)$$

أو:

$$\left[1 - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right] = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \qquad (2\text{-}48\text{-}2)$$

وبطريقة مشا ة اماً وعندما تكون $dV = 0$ و $dT \neq 0$، أي عندما يكون الطرف الأ ن يساوي صفراً، فإن العلاقة التالية ب أنْ تكون صحيحة:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \qquad (3\text{-}48\text{-}2)$$

وبوضع ا عادلة 2-48-2 ا عادلة ال تليها، أي 2-48-3، د العلاقة التالية:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1 \qquad (49\text{-}2)$$

تسمى ا عادلة 2-49 السابقة "قاعدة السلسلة Chain rule ". تربط هذه القاعدة بين اُشتقات ا زئية تغ ات ا الة ال ترتبط معاً عادلة ا الة: f(P,V,T) = 0.

- تطبيق

لنفرض أننا نريد حساب زيادة الضغط النا ة عن زيادة درجة ا رارة لنظام حجمه ثابت، أي أننا نريد حساب ا شتقة ا زئية $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$. من العلاقة 2-46:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = -\frac{\beta V}{-\kappa V} = \frac{\beta}{\kappa} \qquad (50\text{-}2)$$

أي أن عرفتنا للنسبة بين التمددية والانضغاطية، و ا كميتان تقاسان يأً، نستطيع معرفة $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$. إن العلاقة السابقة تع أن زيادة الضغط النا ة عن زيادة درجة ا رارة لنظام حجمه ثابت تتناسب طردياً مع β وعكسياً مع κ. باستخدام مفاهيم ا شتقات ا زئية الرياضية، تعمم العلاقتان السابقتان لأي نظام ث موديناميكي متغ ات ا الة له هي z,y,x وال ترتبط عادلة ا الة $f(x,y,z) = 0$ وتكتبان على الصيغتين التاليتين:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \qquad (51\text{-}2)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \qquad (52\text{-}2)$$

تعميم تعريف ا اصية الث موديناميكية

إن تفاضل أي متغ (خاصية) لنظام ث موديناميكي (مثل dV أو dT أو dP) تفاضلٌ تام. وبشكل عام، وهذا تعميم لتعريف ا اصية الث موديناميكية، نقول أن متغيراً ما هو خاصية لنظام ث موديناميكي إذا وفقط إذا كان تفاضله تفاضلاً تاماً. (انظر ا لمحق A2 حول التفاضل التام والديناميكا ا رارية)