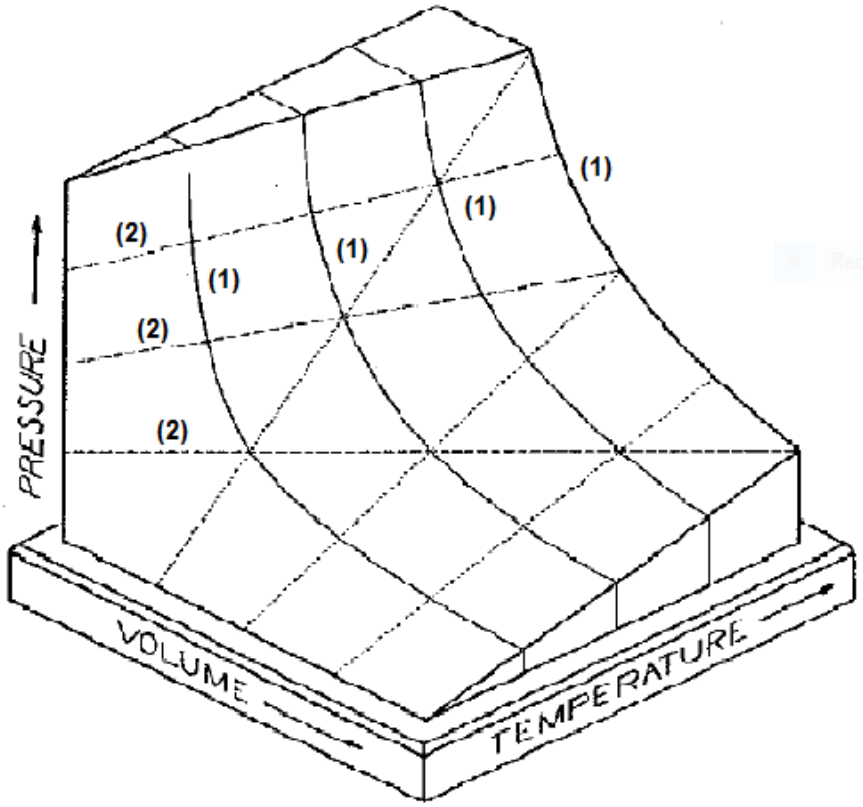
الفصل الخامس

خصائص المواد النقية:-

تتواجد المادة بحالة صلبة اوسائلة او غازية وقد تتواجد في طورين في ان واحد او بثلاثة اطوار عند النقطة الثلاثية *Triple point* تحت ضغط وحجم معينين.

تمثيل معادلة الحالة للغاز المثالي بالرسم في مخطط *PVT* :-

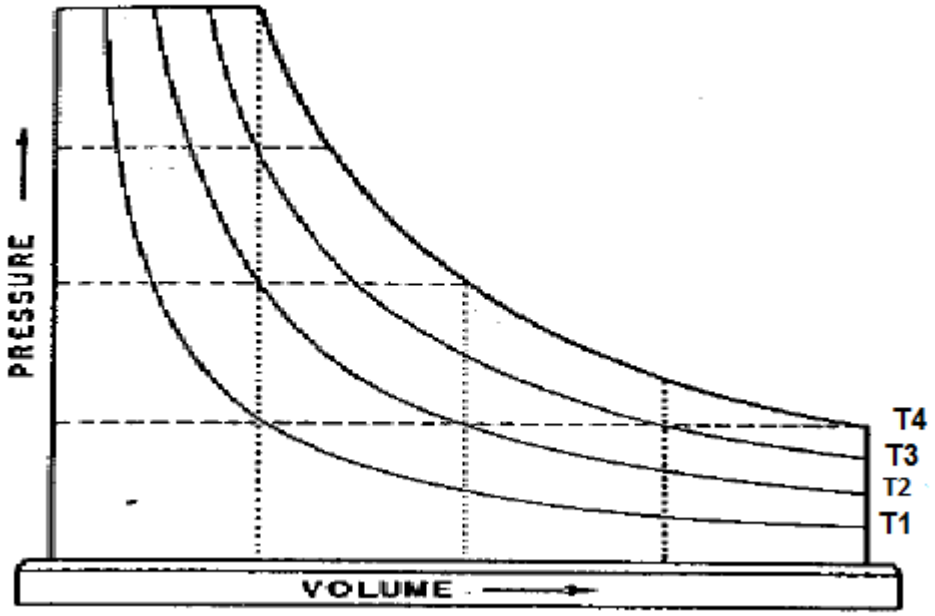
يمكن تمثيل حالات الاتزان التي يمر بها الغاز على السطح P-V-T حيث تمثل كل حالة اتزان بنقطة على هذا السطح كما مبين بالشكل:



الشكل (1) يمثل سطح *P-V-T* لغاز مثالي

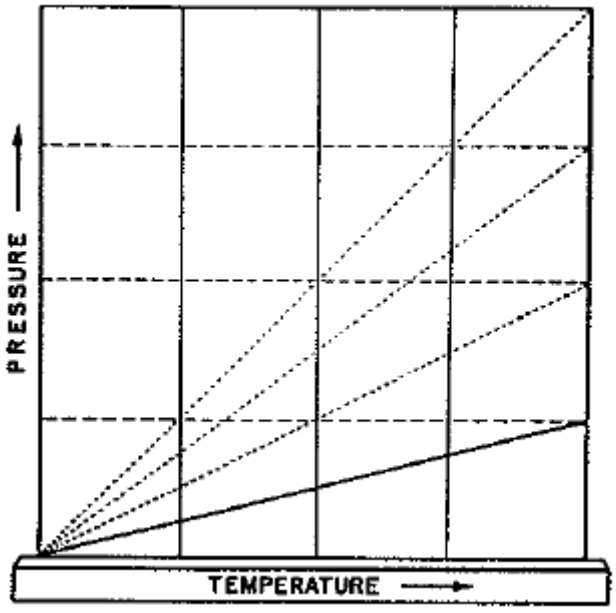
الخطوط المتصلة (1) تمثل عملية ايزوثيرمية (ثبوت درجة الحرارة) وهي تمثل قانون اي العلاقة بين الضغط والحجم عند ثبوت درجة الحرارة ($P_1V_1 = P_2V_2$) . اما الخطوط المنقطة (2) تمثل العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة عند ثبوت الضغط اي قانون شارل

($\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$), اما بقية الخطوط فهي تشير العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة عند ثبوت الحجم اي قانون غاي لوساك ($\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$)
ولورسمنا العلاقة بين P-V فقط سنحصل على الشكل الاتي:



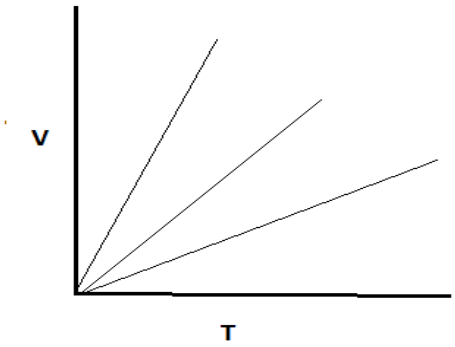
الشكل (2) يمثل مسقط سطح *P-V-T* لغاز مثالي على المستوي *P-V*

اما اذا رسمنا العلاقة بين *P-T* فقط فنحصل على الشكل:



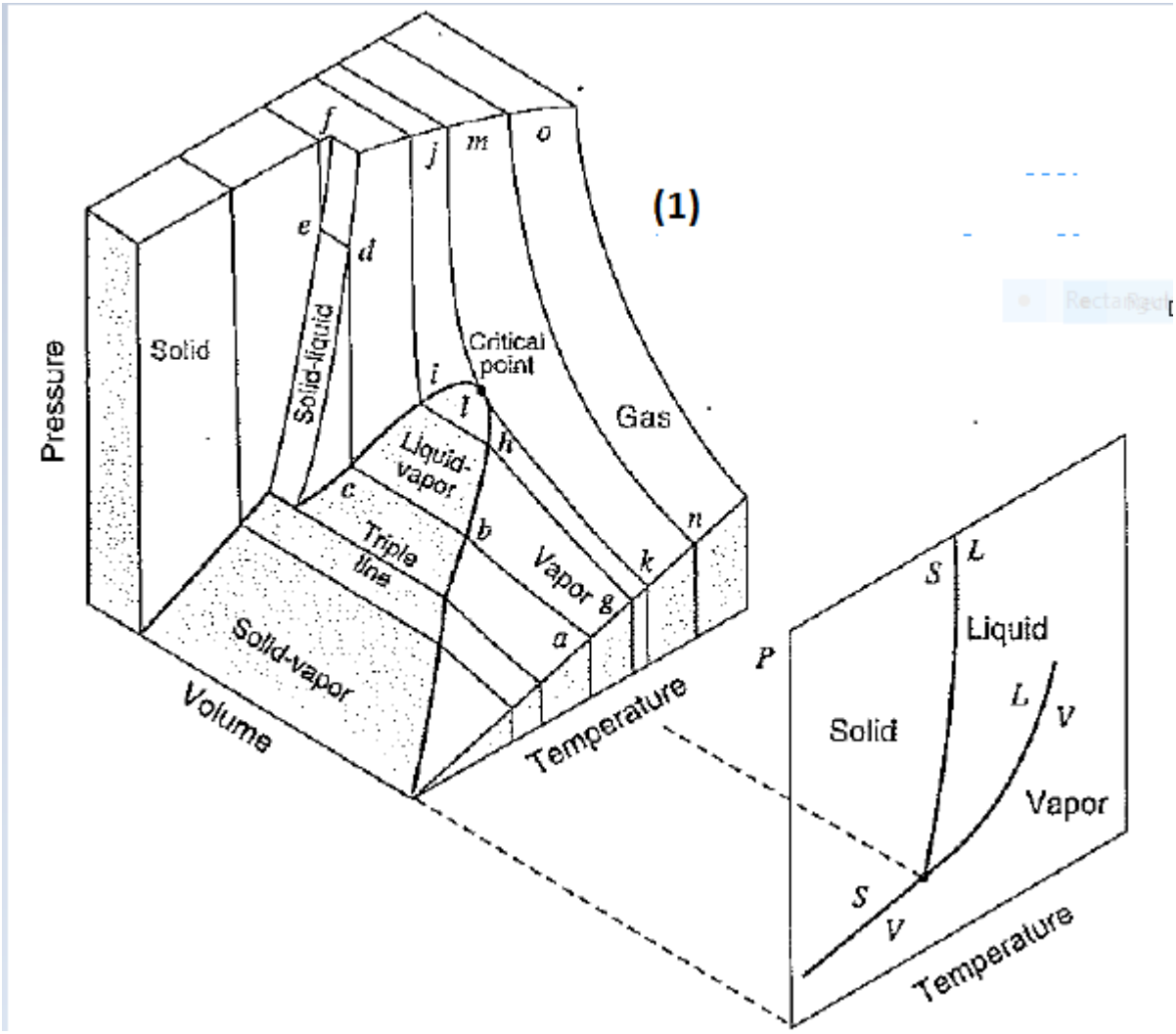
الشكل (3) يمثل مسقط سطح *P-V-T* لغاز مثالي على المستوي *P-T*

ومن الواضح انه من الشكل (1) اذا عرف اي متغيرين فيمكن ببساطة معرفة المتغير الثالث من خلال المساقط الافقية والعمودية التي تلتقي عند نقطة معينة لتعيين المتغير المجهول . ان اي عملية يمر بها الغاز تمثل بحالات توازن متتالية اي ان العملية يجب ان تجرى ببطء شديد ليكون هناك الوقت الكافي لانتظام احداثيات النظام وتساويها جميع نقاط الغاز اي انها عملية عكوسة.

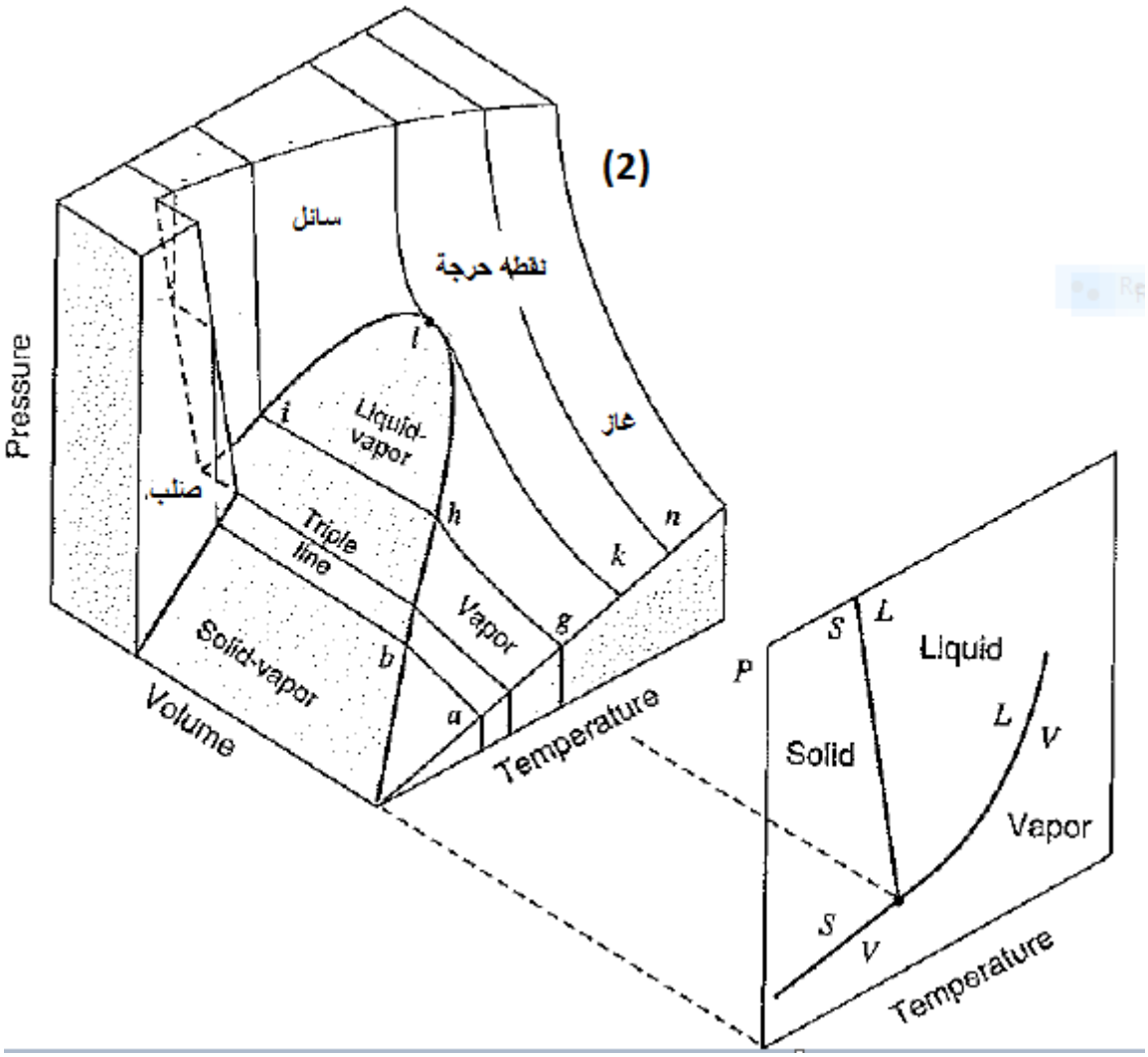


مخطط الضغط – الحجم – درجة الحرارة لمادة نقية :-

المواد الحقيقية (الغازات) تقترب في سلوكها من الغازات المثالية عند الضغوط الواطئة ودرجات الحرارة العالية, اما عند زيادة الضغط وانخفاض درجات الحرارة فالغازات الحقيقية تتحول من حالتها الغازية الى حالة السيولة او الحالة الصلبة وتبقى لاية كتلة ثابتة من المادة علاقة معينة بين ضغطها وحجمها ودرجة حرارتها والتي يمكن تمثيلها بالرسم بالسطح P-V-T . والشكل الاول يمثل السطح P-V-T لمادة حقيقية تنكمش عند الانجماد مثل CO_2 اما الشكل الثاني فلمادة تتمدد عند الانجماد مثل الماء.



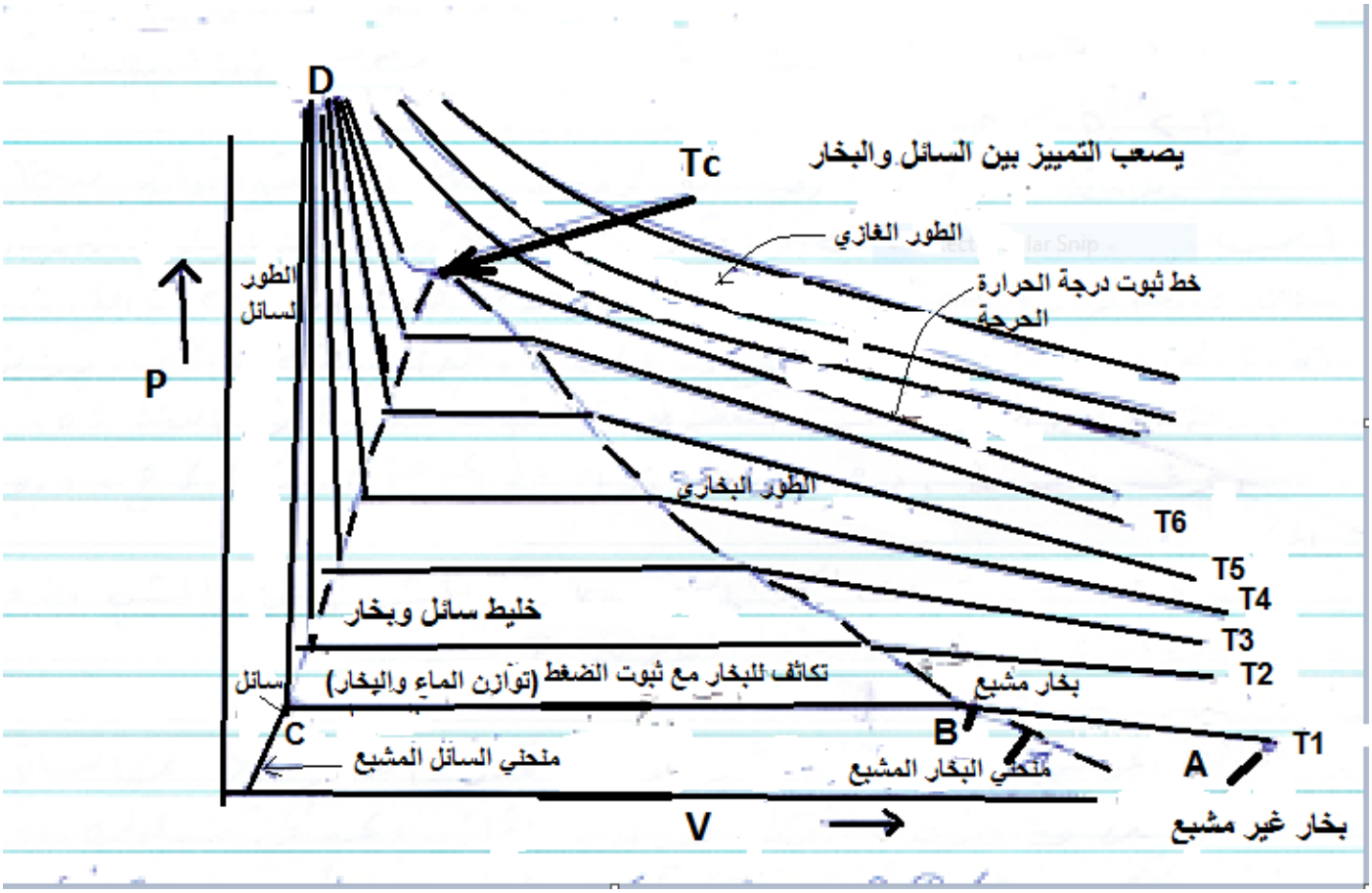
والشكل الثاني:



ان دراسة هذين الشكلين تبين ان هناك مناطق يمكن ان تتواجد فيها المادة في طور واحد وهي منطقة الحالة الصلبة ,السائلة ,الغازية , البخار , اما المناطق الاخرى فهي صلب – سائل او صلب – بخار اي طوران في ان واحد في اتزان ثرموداينميكي وعلى امتداد خط يسمى الخط الثلاثي *Triple point* تتواجد ثلاثة اطوار سوية. ان اي خط على السطح يمثل عملية شبه ساكنة *quasistatic* ممكنة الحدوث او حالات اتزان متعاقبة وهذه الخطوط تمثل عمليات ايزوثيرمية.

مخطط الحجم – الضغط لمادة نقية :-

لصعوبة الرسم في الابعاد الثلاثية اصبح شائعا استعمال مسقط السطح (*P-V-T*) على المستويات (P-T) و (P-V) .



الشكل (6) يمثل خطوط تساوي درجة الحرارة لمادة نقية

لتوضيح العمليات المبينة في الشكل : لو وضع 1 كغم من الماء عند درجة 94°C في وعاء حجمه $2m^3$ وفرغ منه جميع الهواء فان الماء سوف يتبخر كليا ويكون الماء في ظرف يسمى البخار غير المشبع وان ضغط البخار في هذه الحالة يكون اقل من 1 جو وتمثل هذه الحالة النقطة A . ولو امكن كبس البخار ببطئ مع بقاء درجة الحرارة ثابتة فان الضغط سيرتفع حتى يصير البخار مشبعا وهو ماتمثله النقطة B اذا استمر الكبس عندئذ يحدث تكاثف للبخار مع ثبوت الضغط (ايسوباريك) مع بقاء T ثابتة ويمثل الخط BC خط تساوي P,T ويطلق على هذا الضغط ضغط البخار . عند اي نقطة بين B وC يكون الماء والبخار في توازن حراري اما عند النقطة C فيتواجد الماء السائل فقط او السائل المشبع. ولما كان كبس الماء يتطلب زيادة كبيرة في الضغط فان الخط CD يكون شاقوليا اغلب الاحيان . عند اي نقطة على الخط CD يكون الماء سائلا وعند اي نقطة على الخط AB سيكون في طور البخار اما عند BC فهناك توافق حراري بين الطورين السائل والبخار. ان المسار ABCD يمثل مسار نموذجي لتساوي درجة الحرارة في عدة عمليات متعاقبة لمادة نقية على الخط البياني P-V وهذه العمليات تعاد نفسها لدرجات حرارية اخرى وضغوط اخرى مناظرة بحيث تكون $T_1 < T_2 < T_3$ وهكذا بالنسبة للضغط $P_1 < P_2 < P_3$. يلاحظ من الشكل (6) ان الخطوط BC التي تمثل التوازن بين الطور السائل وطور البخار تصبح اقصر كلما ارتفعت درجة الحرارة حتى تصل الى درجة حرارة معينة (درجة الحرارة الحرجة critical point) ومافوق هذه الدرجة T_C لايوجد تمييز بين السائل والبخار ويسمى الخط بخط تساوي درجة الحرارة الحرجة وتسمى النقطة التي تمثل نهاية خطوط التبخر بالنقطة الحرجة. يعرف الضغط ودرجة الحرارة عند النقطة الحرجة بالضغط الحرج ودرجة الحرارة الحرجة. عند T_C تتساوى الحجوم النوعية للسائل المشبع وللبخار المشبع ويرمز للحجم النوعي الحرج V_C والضغط المناظر له P_C .

الحالة الحرجة :- هي الحالة التي لايمكن تمييز البخار فيها عن السائل واعلى من هذه النقطة يسلك الغاز الحقيقي سلوك الغاز المثالي .

منحني التبخر:- هو المنحني الذي يفصل الحالة السائلة عن البخارية.

منحني الانصهار:- هو المنحني الذي يفصل الحالة الصلبة عن السائلة.

منحني التسامي :- هو المنحني الذي يفصل الحالة الصلبة عن البخارية.

النقطة الثلاثية:- وهي النقطة التي تتواجد فيها الاطوار الثلاثة للمادة الصلب – السائل – البخار في حالة توازن ثرموداينميكي وهي تمثل نقطة تقاطع منحني التسامي والتبخر ويرمز لها T_P .

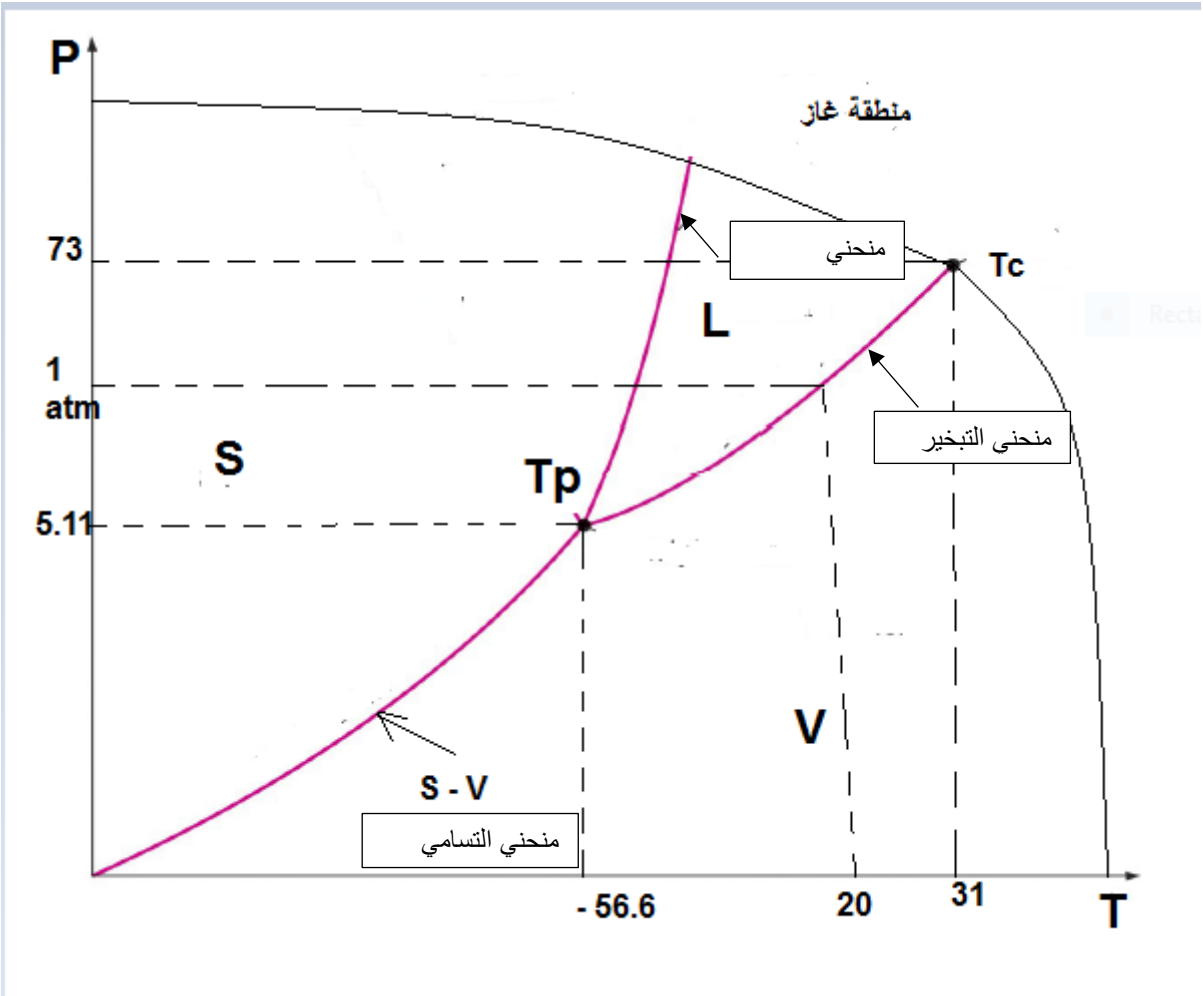
حرارة التحول :- وهي كمية الحرارة اللازمة لتحول المادة من طور الى اخر دون تغير درجة حرارتها .

الحرارة الكامنة للانصهار:- وهي كمية الحرارة لتحول المادة من الحالة الصلبة الى السائلة عند درجة انصهارها الطبيعية مثلا للماء يتطلب تحول 1 غرام من الجليد في درجة الصفر السيليزي الى ماء في نفس درجة الحرارة 80 سعرة حرارية . $Q = ml_{12}$

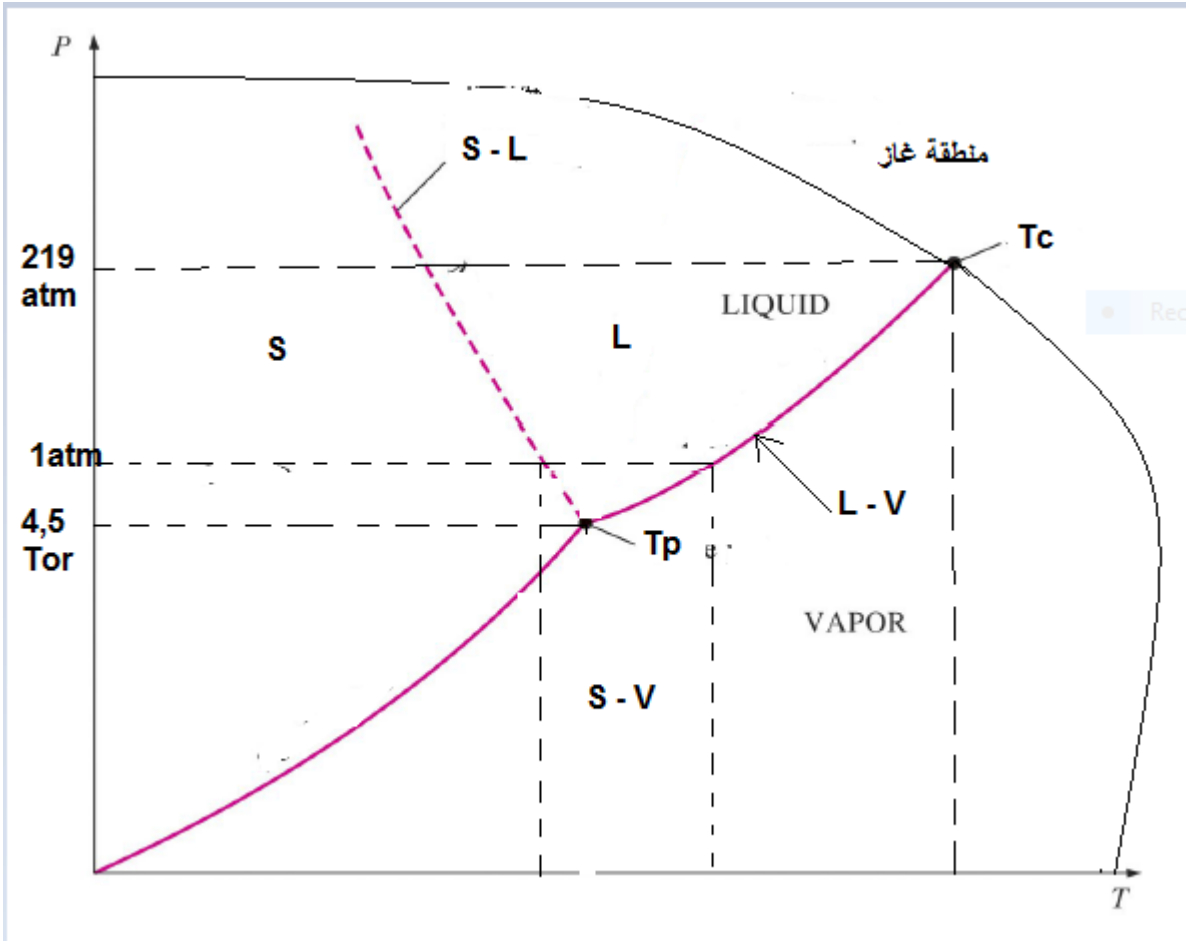
الحرارة الكامنة للتبخر :- وهي كمية الحرارة اللازمة لتحول المادة عند طورها السائل الى الطور البخاري عند نقطة الغليان الطبيعية فمثلا لتحول الماء من سائل درجة حرارته 100℃ الى بخار بنفس الدرجة الحرارية تتطلب 540 سعرة حرارية $Q = ml_{23}$.

$$1\ cal = 4.18\ Joul \approx 4.2\ Joul$$

مخطط الضغط – درجة الحرارة لمادة نقية :-



شكل (7) علاقة الضغط – درجة الحرارة لمادة نقية تنكمش بانخفاض درجة الحرارة مثل CO_2



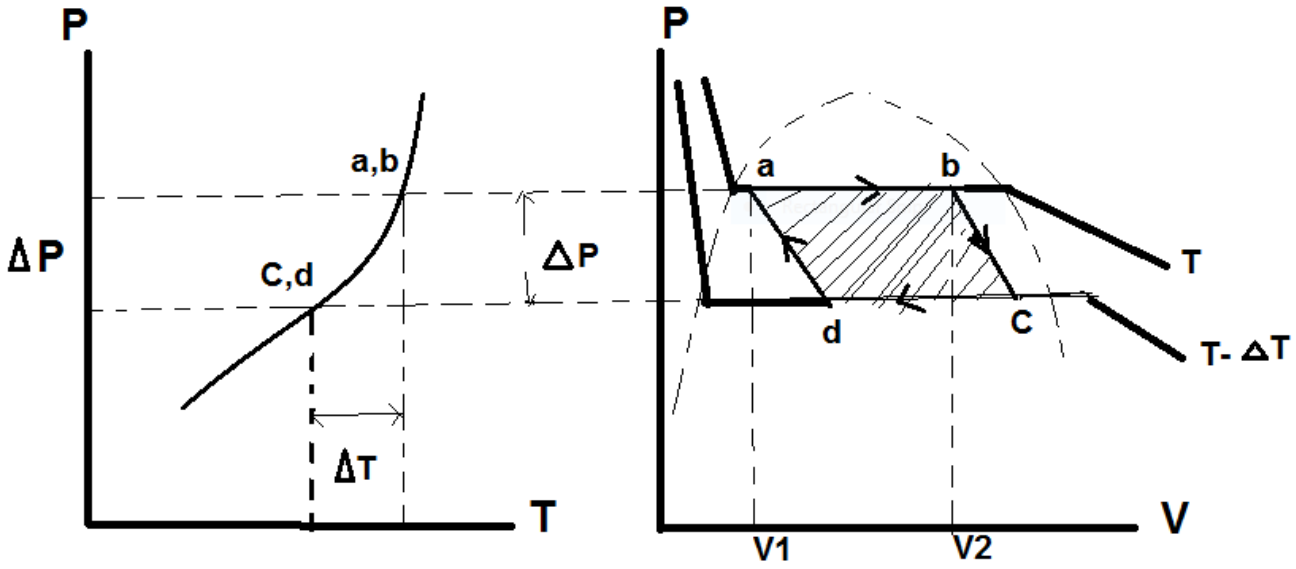
شكل (8) علاقة الضغط – درجة الحرارة لمادة نقية تتمدد بانخفاض درجة الحرارة مثل الماء H_2O

يتم الحصول على الشكل اعلاه عند قياس ضغط البخار لمادة صلبة عند درجات حرارية مختلفة حتى الوصول الى النقطة الثلاثية T_P ثم يقاس ضغط البخار للسائل حتى الوصول الى النقطة الحرجة T_C . اذا ماضغطت مادة عند النقطة الثلاثية حتى تلاشى البخار ورفع الضغط على مزيج الصلب والسائل الناتج وجب تغيير درجة الحرارة لكي يحصل الاتزان بين الصلب والسائل . وقد ادت قياسات الضغط ودرجة الحرارة الى الحصول منحني ثالث على السطح P-T يبدأ عند النقطة الثلاثية ويستمر الى غير تحديد . تقع النقطة الممثلة للتواجد المشترك للصلب والبخار على منحني التسامي وللسائل والبخار على منحني التبخر وللسائل والصلب على منحني الانصهار . بالنسبة لمخطط الماء فان منحنى التسامي يسمى بخط الصقيع ومنحني التبخير بخط البخار اما منحني الانصهار فيسمى بخط الثلج.

يلاحظ من الشكلين (7) (8) ان ميل منحني التسامي والتبخير لكل المواد يكون موجبا اما ميل منحني الانصهار فيكون موجبا للمواد التي تتمدد بالانصهار وهي تمثل غالبية المواد وهناك تستثني من هذه القاعدة فتنكمش بالانصهار مثل الماء حيث يكون ميل منحني الانصهار لها سالبا . تسمى المادة غازا اذا لم يكن لها سطح حر وكان المحدد لحجمها هو حجم الاناء الحاوي لها وكانت درجة حرارتها اعلى من درجة الحرارة الحرجة اما خلاف ذلك فيسمى بخار وتعني كلمة بخار في بعض الاحيان ان الغاز في درجة حرارة اوطأ من الحرجة وتعني في احيان اخرى الغاز المتوازن مع الحالة السائلة اي بخار مشبع.

معادلة كلاسيوس وكلابيرون :-

يعبر عن الحرارة الكامنة للانصهار ℓ_{12} والحرارة الكامنة للتبخر ℓ_{23} والحرارة الكامنة للتسامي ℓ_{13} ويعبر عن معادلة كلاوسيوس – كلابيرون بميل منحنيات التوازن بين حالات مادة نقية كما مبين في المخطط التالي:-



الشكل (9) عمليات لتغيرات طفيفة لاشتقاق معادلة كلاوسيوس - كلابيرون

نفرض وجود سائل وبخار في حالة توازن تحت ضغط P في اسطوانة موضوعة فوق مستودع حراري كبير درجة حرارته T لتبقى درجة حرارة النظام ثابتة. وتمثل النقطة(a) في الشكل 9 هذه الحالة ثم يتمدد الى النقطة b وخلال هذه العملية تتحول كتلة m من السائل الى بخار حيث تمتص كمية حرارة مقدارها ($Q = m\ell_{23}$) ثم تجري عملية تمدد اديباتيكية صغيرة الى النقطة C وخلالها ينخفض الضغط بمقدار ΔP وتنخفض درجة الحرارة بقدار ΔT . ثم تجري على النظام عملية كبس مع بقاء درجة الحرارة ثابتة الى النقطة d واخيرا نكمل الدورة على النظام بعملية كبس اديباتيكي الى النقطة(a) . اذا كانت تغيرات الضغط ودرجة الحرارة صغيرة يمكن تقريب المساحة المظللة الى مساحة مستطيل ويكون الشغل مساوي الى مساحة المستطيل .

$$W = \Delta P(V_2 - V_1) = \Delta P m(v_2 - v_1) \qquad as\ v = \frac{V}{m} \quad \dots\dots\dots\dots (1)$$

حيث v_2 الحجم النوعي للبخار و v_1 الحجم النوعي للسائل.

ان كفاءة هذه الدورة ستكون : $\frac{W}{Q_{abs}}$ اي الشغل الى الحرارة الممتصة ..... (2) وان اجراء هذه الدورة ان العملية عكوس تقارب دورة كارنو لذلك الكفاءة مساوية الى

$$\frac{T_2 - T_1}{Q_{abs}} = \frac{\Delta T}{T} \dots\dots\dots\dots\dots (3)$$

او ان

$$\frac{W}{Q_{abs}} = \frac{\Delta T}{T} \dots\dots\dots\dots\dots (4)$$

وبتعويض معادلة (1) نحصل على :-

$$\frac{\Delta m(v_2 - v_1)}{Q_{abs}} = \frac{\Delta T}{T} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (5)$$

وفي النهاية تقترب $\Delta T, \Delta P$ من dT, dP ونحصل على :-

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\ell_{23}}{T(v_2 - v_1)} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (6)$$

من هذه المعادلة نجد ان ميل منحني ضغط البخار $\frac{dP}{dT}$ يعتمد على حرارة التبخر , درجة الحرارة والفرق بين الحجم النوعي لكل من البخار والسائل ويمكن تطبيق هذه المعادلة على منحنيات التوازن الاخرى مع تبديل حرارة التحول بما يناسب التحويل وتغيير الحجوم النوعية فتصبح المعادلة (6) بصورة عامة:-

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\ell}{T(v_2 - v_1)} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (7)$$

حيث ℓهي حرارة التحول و v_2, v_1 الحجم النوعي الابتدائي والنهائي واذا كانت حرارة التحول موجبة ودرجة الحرارة كذلك موجبة فان اشارة $\frac{dP}{dT}$ تعتمد فقط على $(v_2 - v_1)$ فعند تحول السائل الى بخار او تحول الصلب الى بخار يكون الفرق بين الحجوم النوعية $(v_2 - v_1)$ موجبة وبذلك تكون اشارة $\frac{dP}{dT}$ موجبة وترتفع منحنيات التوازن منحدرة نحو اليمين وكما ان $(v_2 - v_1)$ تكون موجبة للمواد التي تتمدد عند الانصهار مثل CO_2 حيث يرتفع منحني توازن (الصلب – السائل) منحدرا نحو اليمين . اما المواد التي تتقلص عتد الانصهار كالماء فان $(v_2 - v_1)$ تصبح سالبة وان $\frac{dP}{dT}$ سالبة لذلك يكون منحني التوازن السابق (الصلب – السائل) يرتفع منحدرا نحو اليسار كما في الشكلين (7) و (8) .

مثال :- احسب درجة حرارة غليان الماء عند ضغط *770 Tor* مع العلم ان الماء يغلي في درجة $100℃$ عند الضغط الاعتيادي $760Tor$ وحرارة تحول الماء في هذه الدرجة *2253Joul* وحجم غرام واحد من بخار الماء المشبع في هذه الدرجة $1671cm^3$.

الجواب/ من المعادلة

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\ell_{23}}{T(v_2 - v_1)}$$

حيث v_1 تمثل حجم غرام واحد من الماء وهو يساوي $1cm^3$ و v_2 حجم غرام واحد من بخار الماء المشبع $=1671cm^3$ لذلك:-

$$(v_2 - v_1) = 1670cm^3$$

$$T = 100 + 273 = 373°K, \quad 1Joul = 10^7 erg$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{2253x10^7 erg}{373Kx(167010^3)} = 3.62x10^4 \frac{dyne}{cm^3.K}$$

اي ان ضغط بخار الماء في درجة 100 مئوية يزداد بمعدل $3.62x10^4 \frac{dyne}{cm^3.K}$ فاذا فرضنا ان المعدل ثابت في مدى تغيرات قليلة في درجة الحرارة فيمكن ابدال $\frac{dP}{dT}$ الى $\frac{\Delta P}{\Delta T}$ اي ان :- $\frac{\Delta P}{\Delta T} = 3.62x10^4$ لذلك :

$$\Delta P = 770 - 760 = 10 \text{ Tor} = 1.33x10^4 \frac{dyne}{cm^2}, \quad \Rightarrow \Delta T = \frac{\Delta P}{3.62x10^4} = \frac{1.33x10^4}{3.62x10^4} = 0.367$$

فتصبح درجة الحرارة الجديدة : $\Delta T = T_2 - T_1, \quad T_2 = \Delta T + T_1$

$$= 100 + 0.367 = 100.367℃$$

وهي درجة الغليان الماء الجديدة عند الضغط 770 Tor.

مثال/ عند اي درجة حرارية ينصهر الجليد عندما تكون الزيادة في الضغط المسلط عليه بمقدار 40 atm علما ان الحرارة الكامنة لانصهار الجليد $3.36x10^5 \frac{J}{kg}$. والحجم النوعي للجليد $1.09x10^{-3} \frac{m^3}{kg}$.

الجواب/ من المعادلة :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\ell_{12}}{T(v_2 - v_1)}$$

ومن المعلومات التالية : v_1=1.09x10^{-3} للجليد وكذلك v_2=1x10^{-3} للماء وايضا T=273 K و dP= 40atm.

$$\frac{40x1.0133x10^5 \frac{N}{m^2}}{dT} = \frac{3.36x10^5 \frac{J}{kg}}{273(1-1.09)x10^{-3} \frac{m^3}{kg}}$$

$$dT = \frac{0.995x10^5}{-3.367x10^5} = -0.296 \Rightarrow T_2 = T_1 + \Delta T = 273 - 0.296 = 272.7\ K$$

مثال/ احسب درجة غليان الماء عند ضغط $10^5 \frac{N}{m^2}$ علما ان الماء يغلي عند 100℃ وضغط *1 atm* . علما التغير في الحجم النوعي $1670 \frac{cm^3}{g}$ والحرارة الكامنة للتبخير $\ell_{23} = 22.6x10^5 \frac{J}{kg}$.

الجواب/

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\ell_{23}}{T(v_2 - v_1)}$$

$$\frac{(1-1.0132)10^5 \frac{N}{m^2}}{dT} = \frac{22.6x10^5 \frac{J}{kg}}{373K(1670x10^{-6} \frac{m^3}{kg})} \Rightarrow dT = -0.3638 \Rightarrow T_2 = 373 - 0.3638$$

$$= 372.62\text{K}$$

مثال / احسب مقدار الانخفاض *dT* في نقطة انصهار الجليد الناتج من زيادة الضغط المسلط على الجليد بمقدار *1atm* علما ان الحرارة الكامنة للانصهار للجليد $80 \frac{cal}{g}$ والاحجام النوعية لكيلوغرام من الجليد والماء في درجة 0℃ هي $1.091x10^{-3}m^3$ و $1x10^{-3}m^3$ على التوالي.

الجواب/

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\ell_{12}}{T(v_2 - v_1)}$$

P_1=1atm و P_2=1atm+1atm=2atm

$$\frac{1.0132x10^5}{dT} = \frac{80 \frac{cal}{g} x4.18x1000 \frac{J}{kg}}{273(1-1.091)10^{-3}m^3}$$

$$dT = \frac{-2517.092}{334400} = -0.007527$$

مثال/ احسب مقدار الضغط اللازم تسليطه على الجليد لخفض نقطة انصهاره درجة سيليزية واحدة علما ان الحرارة الكامنة للانصهار هي $\ell_{12} = 3.36x10^5 \frac{J}{kg}$ **-: والاحجام النوعية لكيلوغرام واحد من الجليد والماء في درجة** $0℃$ **هي** $1.091x10^{-3}m^3$ **و** $1x10^{-3}m^3$ **على التوالي.**

الجواب/

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\ell_{12}}{T(v_2 - v_1)}$$

$$\Delta T = 272 - 273 = -1K \Rightarrow P_1 = 1.0312x10^5 \frac{N}{m^2}$$

$$\frac{dP}{-1} = \frac{3.36x10^5}{273(1-1.091)x10^{-3}} \Rightarrow dP = \frac{-3.36x10^5}{-0.024843} = 135x10^5 \frac{N}{m^2} = P_2 - P_1$$

$$P_2 = dP + P_1 = 136.267x10^5 \frac{N}{m^2}$$