

## الباب الثاني

### معادلات الحالة

أولاً : المتغيرات المؤكدة والشاملة:

يعرف المتغير المؤكد An intensive variable بأنه: المتغير الذي قيمته لا تتوقف على كتلة المجموعة، مثل: الضغط، ودرجة الحرارة، والكثافة، وكلها أمثلة للمتغير المؤكد بالنسبة لأي مجموعة متجانسة في حالة اتزان .

أما الحجم فيتناسب مع كتلة المجموعة التي هي قيد الدرس، لذا فهو مثلاً للمتغير الشامل An extensive variable ، وهناك متغيرات أخرى شاملة مثل: الطاقة الداخلية، والإنتروبي .

وعندما يقسم المتغير الشامل على كتلة المجموعة m ، أو عدد جزيئاته n ، فإنه يتحول إلى متغير مؤكد ، وفي معظم الحالات يفضل كتابة معادلات الديناميكا الحرارية جميعها بدلالة المتغيرات المؤكدة ، حيث لا تعتمد المعادلات على كتلة أي مجموعة خاصة .

كما أن نسبة المتغير الشامل إلى كتلة المجموعة تسمى « القيمة النوعية specific value » للمتغير . وسنرمز للمتغيرات الشاملة بحروف كبيرة، بينما الحروف الصغيرة لقيمتها النوعية المناظرة . فإذا رمزنا لحجم المجموعة الكلي بالرمز V للحجم النوعي، أو الحجم لوحدة الكتل (الحجم النوعي الجزيئي) بالرمز v فإن  $v = \frac{V}{m}$  ، والحجم النوعي يكون مساوياً لمقلوب الكثافة  $\rho$  ، من التعريف التالي :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{V/m} = \frac{1}{v}$$

يتضح لنا من المعادلة السابقة أن كثافة المادة في الحالة المعطاة لا تعتمد على الكتلة ولذلك فإنها متغير مؤكد، وكذلك الحجم النوعي أيضاً . كما أن نسبة المتغير الشامل إلى عدد جزيئات المجموعة n تسمى بالقيمة النوعية molal specific value .

وسنرمز بحروف صغيرة للقيم النوعية الجزيئية  $v$  ، وعلى سبيل المثال: يكتب

$$v = \frac{V}{n} \text{ الحجم النوعي المولي}$$

وليس هناك أي تعارض من استعمال نفس الرمز  $v$  لتمثيل  $\kappa$  ل  $m$  . ن الحجم .  
لوحة الكتلة، أو الحجم لكل مول . فإذا لم يذكر  $v$  في المعادلة، فيمكننا أن نستعمل

$$\frac{V}{n} \text{ أو } \frac{V}{m} \text{ ، حيث سبق أن أوضحنا أن :}$$

$$v = \frac{V}{n} = \frac{V}{m}$$

ولكن عدد مولات المجموعة  $n$  يكون مساويا للكتلة الكلية  $m$  مقسوما على

الوزن الجزيئي  $M$  ؛ لذا فالحجم النوعي المولي يمكن كتابته كما يلي :

$$v = \frac{V}{m/M} = M \frac{1}{\rho}$$

وبذلك يمكننا أن نعرف الحجم النوعي المولي بأنه: حاصل ضرب الـ وزن

الجزيئي في مقلوب الكثافة . وعدد استخدام الوحدات المترية يقصد بكلمة جزيء

mole كيلو جرام - جزيئي، بمعنى أن، الكتلة بالكيلو جرامات تساوي عدديا الوزن

الجزيئي، أي أن: جزيء الأوكسجين  $O_2$  يساوي 32 كيلو جرام من الأوكسجين .

## ثانيا : معادلات الحالة :

يعرف المتغير: معادلة الحالة لمادة ما هي العلاقة بين ضغطها وحجمها

النوعي ودرجة حرارتها . ومن خبراتنا نعلم أنه توجد معادلة لكل مادة متجانسة

سواء، كانت صلبة، أو سائلة ، أو غازية . فمثلاً كثافة كتلة نحاسية تتعین بمعرفة

درجة حرارتها والضغط الواقع عليها .

بينما من الصعب التعبير عن هذه المعادلة بأي صورة تحليلية بسيطة، لكننا

يمكن كتابتها على صورة دالة كما يلي:

$$F(p, v, T) = 0$$

ومن السهل حل هذه المعادلة لكل مادة بالنسبة إلى  $v$  (أو  $\rho$ ) إذا علم الـ ضغط

الواقع عليها  $P$  ، ودرجة حرارتها  $T$  . وشكل الدالة عموما معقد، وغالبا يعبر عنه

بمتسلسلات القوى Power series .

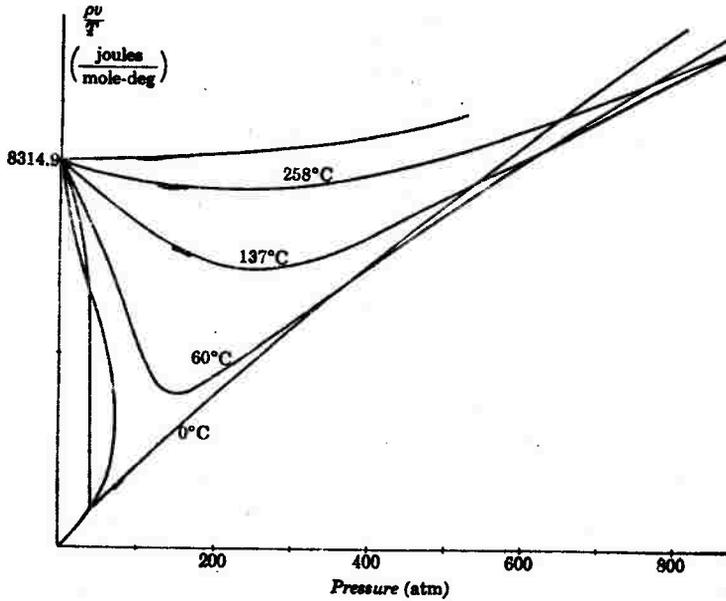
### ثالثاً : معادلة الحالة لغاز مثالي :

لإيجاد معادلة الحالة لغاز مثالي ما علينا إلا أن نقوم بعدة قياسات لكل م.ن. من: الضغط، والحجم، ودرجة الحرارة، والكتلة. وسوف نستخدم الحجم النوعي الجزيئي

$$v \text{ بدلاً من الحجم الحقيقي } V \text{ حيث } v = \frac{V}{n} .$$

وبأخذ جميع النتائج عند درجة الحرارة المطلقة  $T$  . نحسب النسبة  $pv/T$  لكل قياس ، ونمثلها بيانياً؛ بحيث يكون محور الصادات يمثل هذه النسب، بينما محور الصادات يمثل الضغط، والضغط يعبر عنه بنيوتين  $^2/m$  ، والحجم النوعي الجزيئي  $^3$  / كجم - مول .

ولقد وجد عملياً أن هذه أنسب جميعها تقع على منحنى واحد ، ولكل درجة حرارة منحنى خاص بها ، والمنحنيات الخاصة بغاز ثاني أكسيد الكربون عند درجات الحرارة المختلفة موضحة بالشكل التالي :



القيمة المحدودة للنسبة  $pv/T$  تكون غير معتمدة على  $T$

ويمكن غض النظر حالياً عن المنطقة الموجودة أعلى نقطة الأصل نظراً لأنها خاصة بالغاز في الحالة السائلة . وبفحص الشكل السابق نجد أن جميع المنحنيات تتلاقى في نقطة واحدة على محور الصادات مهما اختلفت درجات الحرارة .

كما وجد أن جميع المنحنيات لجميع الغازات الأخرى تتلاقى عند نفس النقطة، أي: إن هذه النقطة مشتركة لجميع الغازات، وتسمى بالثابت العام للغازات، ويرمز لها بالرمز R ، حيث R لمختلف الوحدات تأخذ القيم الآتية :

$$R = 8.3149 \times 10^3 \text{ \{Joules / Kgm - mol - deg (mks)\}}$$

$$R = 8.3149 \times 10^7 \text{ \{erg/ gm - mol - deg (cgs)\}}$$

$$R = 0.08206 \text{ \{later - atm/gm - mol - deg (Chemist)\}}$$

وتبعاً لذلك عند الضغوط المنخفضة يمكن كتابة:

$$Pv/T = R , pv = RT \quad \text{or} \quad PV = nRT \dots$$

لجميع الغازات حيث R لها القيم المذكورة سابقاً.

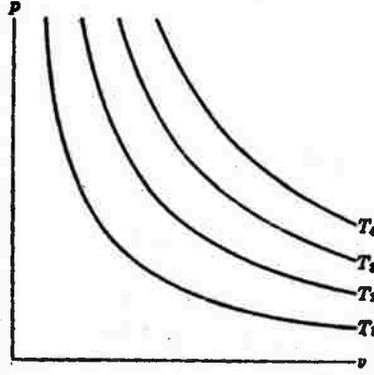
كما وجد عملياً أن النسبة  $pV/T$  عند الضغوط المنخفضة لها نفس القيمة R لجميع الغازات ، وأصبح الفرض الملائم للغاز المثالي أن تكون النسبة  $pV/T = R$  لجميع الضغوط ودرجات الحرارة . وحينئذ تكون معادلة الحالة للغاز مثالي كالتالي . يلي :  $pV = RT$  .

وفي حالة الغاز المثالي تنطبق جميع المنحنيات الموضحة في الشكل السابق، وتصنع خطاً أفقياً يقطع محور الصادات عند النقطة  $R = 8.3149$  . وبتطبيق الشروط القياسية . حيث يكون الضغط P يساوي واحد ضغط جوي، ويساوي أيضاً  $1.01320 \times 10^5$  نيوتن / م<sup>2</sup>، ودرجة الحرارة المطلقة  $T = 273.16$  كلفن = صفر مئوي .

ويكون الحجم النوعي المولي للغاز المثالي  $v = RT/P$

$$= \frac{8.3149 \times 10^3 \times 273.16}{1.01325 \times 10^5} = 22.4146 \text{ m}^3 / \text{kgm.mol}$$

وعند ثبوت درجة الحرارة يكون حاصل ضرب الضغط في الحجم النوعي للغاز مثالي مساوياً كمية ثابتة . وإذا مثلنا العلاقة بين الحجم النوعي والضغط كما في الشكل التالي، فإننا نحصل على منحنى قطع زائد لأي درجة حرارة معينة . ولمختلف درجات الحرارة نحصل على العديد من منحنيات القطع الزائد، كما هو مبين في الشكل التالي :



المنحنيات الحرارية لغاز مثالي

والغازات الحقيقية أيضا لها نفس السلوك عند الضغط المنخفضة، وهذه الحقيقة اكتشفها روبرت بويل عام ١٦٦٠، وتعرف بقانون بويل Boyle's law. وعند ثبوت الضغط فإن الحجم النوعي لغاز مثالي يزداد خطيا مع درجة الحرارة، أو عند ثبوت الحجم فإن الضغط يزداد خطيا مع درجة الحرارة (النتيجة الأخيرة مهمة لتعريف درجة الحرارة المطلقة والغاز المثالي). والغازات الحقيقية تقريبا لها نفس السلوك، وهذه الحقيقة عرفت منذ عدة سنوات بقانون شارل وجاي لوساك.

#### رابعا : صور أخرى لمعادلات الحالة :

كثير من المعادلات تصف العلاقة  $p - v - T$  بين المتغيرات. الحقيقة أكثر دقة من معادلة الحالة لغاز مثالي. وبعض هذه المعادلات تجريبي empirical بينما البعض الآخر اشتق مع الأخذ بنظر الاعتبار خصائص الجزيئي.

ومنها معادلة فان در فال Van der Valls الألماني حيث أضاف تصحيحين: الأول: خاص بضغط الغاز، والثاني: خاص بحجمه وصورة المعادلة هي:  $(v - b)$

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) = RT$$

حيث  $a$ ،  $b$  ثوابت للغاز الواحد، ولكنها تختلف من غاز لآخر، والجدول التالي يوضح ذلك :

Substance	$a$ $n\text{-m}^4/(\text{kgm-mole})^2$	$B$ $\text{m}^3/\text{kgm-mole}$
He	$3.44 \times 10^2$	0.0234
H <sub>2</sub>	24.8	0.0266
O <sub>2</sub>	138	0.0318
CO <sub>2</sub>	366	0.0249
H <sub>2</sub> O	580	0.0319
Hg	292	0.0055

a و b ثوابت لمعادلة فان درفال ، حيث الضغط بوحدات نيوتن/ متر مربع ،  
والحجم بوحدات المتر المكعب ، كعم - مول و T درجة الحرارة بالكلفن .  
وسوف نوضح فيما بعد أن الحد  $a/v^2$  نتيجة لوجود قوى التجاذب بين جزيئات  
الغاز الحقيقي التي تظهر أهميتها عند الضغوط الصغيرة ، والحد b يتناسب م.ع  
الحجم الذي تشغله الجزيئات نفسها، وسنعتبر معادلة فان درفال معادلة تجريبية .  
وكما سنرى في حالة الحجم النوعية الكبيرة يمكن إهمال الحد  $a/v^2$  مقارنة  
بالنسبة للضغط p ، وكذلك الحد b يمكن إهماله مقارنة بالحجم v . وبالتالي تؤول  
معادلة فان درفال إلى معادلة الحالة للغاز المثالي ، وعموما عندما تكون الحجم  
النوعية كبيرة، فجميع المعادلات تؤول إلى معادلة الحالة للغاز المثالي .  
ويمكن وضع معادلة فان درفال في الصورة الافتراضية على النحو التالي :

$$pv = RT \left(1 - \frac{b}{v}\right) - \frac{a}{v}$$

باستخدام نظرية ذات الحدين فإن:

$$\left(1 - \frac{b}{v}\right) - 1 = 1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \dots$$

بالتعويض نحصل على صورة أخرى، فمعادلة فان درفال :

$$Pv = RT + \left(\frac{RTb - a}{v}\right) + \frac{RTb^2}{v^2} + \dots$$

\* \* \*

## الأسئلة

1 - كم كيلو جرام من الهواء توجد في حجرة أبعادها  $10m \times 10m \times 30m$  تحت الشروط القياسية؟ علماً بأن متوسط الوزن الجزيئي للهواء يساوي 29 . كما أن كتلة واحد كيلو جرام - جزيء هي 29 كيلو جرام . وما وزن الهواء بالرطل؟ .

2 - وعاء حجمه  $0.5m^3$  يحتوي على أكسجين تحت ضغط 150 ضد ضغط جوي، ودرجة حرارة  $20^\circ C$  . باعتبار أن الأكسجين يسلك سلوك الغاز المثالي .  
 (a) كم كيلو جرام - جزيء من الأكسجين توجد في الوعاء؟  
 (b) كم كيلو جرام من الأكسجين توجد في الوعاء؟  
 (c) كم رطل من الأكسجين توجد في الوعاء؟  
 (d) أوجد الضغط إذا ارتفعت درجة الحرارة إلى  $500^\circ C$  .  
 (e) عند درجة حرارة  $20^\circ C$  ، كم جزيء يمكن سحبها من الوعاء قبل انخفاض الضغط إلى 15 ضغط جوي؟

3 - أسطوانة بها مكبس متحرك تحتوي على غاز مثالي، تحت ضغط  $p_1$  ، وحجم نوعي  $v_1$  ، ودرجة حرارة  $T_1$  . وأن الضغط والحجم يتزايد في وقت واحد ، أي عند كل لحظة تكون العلاقة بين  $p$  و  $v$  ممثلة بالمعادلة  $p = Kv$  . حيث  $K$  مقدار ثابت .

(a) عبر عن قيمة  $K$  بدلالة الضغط  $p_1$  ودرجة الحرارة  $T_1$  وثابت الغاز العام  $R$  .

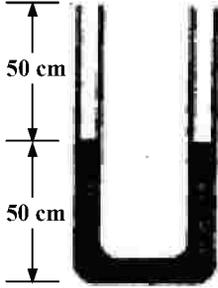
(b) ارسم منحنى يمثل العملية أعلاه في المستوى  $p - v$  ؟

(c) أوجد درجة الحرارة عندما يتضاعف الحجم الذروي إذا كانت درجة الحرارة  $T = 200^\circ K$  .

4 - يعرف واحد ضغط جوي (قياسي) بأنه: الضغط الناتج بواسطة عمود من الزئبق طوله 76 سم عند درجة الصفر المئوي، وتحت تأثير التعجيل الأرضي  $g = 980.665 \text{ cm/sec}^2$  .

(a) لماذا يجب تحديد درجة الحرارة والتعجيل الأرضي في هذا التعريف؟

(b) احسب الضغط بوحدة  $n/m^2$  الحادث بواسطة عمود من الزئبق، طولها 76 سم، وكثافته  $13.6 \text{ gm/cm}^3$  ، عند نقطة يكون فيها التعجيل  $g = 980 \text{ cm/sec}^2$  .



5 - أنبوبة على شكل حرف U كالمبينة في الشكل التالي. مساحة مقطعها منتظم ويساوي  $1 \text{ cm}^2$  بها زئبق إلى العمق المبين . فإذا كان ارتفاع البارومتر 75 سم زئبق، كما أن أعلى الجهة اليسرى من الأنبوبة مغطى ، والطرف الأيمن وصل بغرفة الهواء . أي مستوى ينخفض سطح الزئبق في الطرف الأيسر ، عند ثبوت درجة الحرارة .

6 - في الشكل السابق إذا أغلق الطرف العلوي للأنبوبة حرف U . (a) فإذا كانت درجة الحرارة الابتدائية  $300^\circ\text{K}$  ، أوجد درجة الحرارة T عندما يكون طول عمود الهواء في الطرف الأيسر 60 سم . كما أن الضغط 75 سم زئبق يظل ثابت حسب قراءة البارومتر . (b) ارسم العمليات الحرارية عند  $300^\circ\text{K}$  وعند درجة حرارة T ، في المستوى  $p-v$  ، ثم وضح سلوك المنحنى الذي يمثل العملية التي خلالها تحدث التغيرات في الطرف الأيسر كلما زادت درجة حرارته .

7 - إذا كان لدينا أنبوبة على شكل حرف J مساحة مقطعها منتظم وتحتوي على هواء تحت ضغط جوي . وكان ارتفاع البارومتر  $h_0$  . صب زئبق في النهاية المفتوحة حاصراً الهواء في النهاية المغلقة . ما ارتفاع عمود الزئبق  $h$  في الطرف المغلق عندما يملأ الطرف المفتوح بزئبق ؟ بفرض أن درجة الحرارة ثابتة واعتبار الهواء غاز مثالي ، مع إهمال  $h_0 = 75 \text{ cm}$  ، أي تأثير لانحناء عند القاع . وكمثل عددي اعتبر أن زئبق  $h_1 = 20 \text{ cm}$  و  $h_2 = 200 \text{ cm}$  .

8 - احسب الحجم النوعي الجزيئي لغاز ثاني أكسيد الكربون  $\text{CO}_2$  من الشكل ..... تحت ضغط 300 ضغط جوي ودرجة حرارة  $60^\circ\text{C}$  . (a) تحت هذا الضغط ودرجة الحرارة . كم جزيء من ثاني أكسيد الكربون توجد في وعاء حجمه  $0.5 \text{ m}^3$  ؟

(b) كم جزيء يوجد في الوعاء إذا كان ثاني أكسيد الكربون غاز مثالي؟

٩ - وعاء يحتوي على غاز ثاني أكسيد الكربون  $CO_2$  عند درجة حرارة  $137^\circ C$

والحجم النوعي . احسب الضغط مقداراً بالضغط الجوي لما يأتي:

(a) من معادلة الغاز مثالي.

(b) من معادلة فان درفال.

(c) من معادلة بتي - برجمان.

(d) احسب الذ.سبة  $pV/T$  بوح. دات  $K$   $Joules/Kgm-mole-deg$  لا. ثلاث

ضغوط التي أوجدناها أعلاه ، ثم قارنها بالقيم التجريبية.

١٠ - في جميع ما يسمى بالغازات ثنائية الذرة تتفصل بعض جزيئاتها إلى ذرات

منفصلة ، وتزداد هذه النسبة من الجزيئات بزيادة درجة الحرارة، فالغاز ككل

يتكون من جزيئات ثنائي الذرة وجزيئات أحادية الذرة ، ومع ذلك كل منهما

يمكن أن يعامل كغاز مثالي ، ولكن الخليط لا يمكنه ذلك؛ لأن عدد الجزيئات

تختلف باختلاف درجة الحرارة . ومدى انفصال الغاز ثنائي الذرة  $S$  تعرف

كنسبة الكتلة  $m_1$  للغاز الأحادي الذرة إلى الكتلة الكلية  $m$  للمجموعة حيث :

$$S = m_1/m$$

(a) بين أن معادلة حالة الغاز تكون على الصورة :

$$pV = (S + 1) (m/M_2) RT$$

حيث  $M_2$  الوزن الجزيئي للغاز ثنائي الذرة . بفرض أن الغاز يخضع لقانون

دالتون، أي: أن الضغط المقاس  $P$  يساوي مجموع الضغوط الجزيئية كما لو كانت

كل منها يشغل الحجم الكلي  $V$  .

(b) الجدول أدناه يحتوي على القيم المقاسة للنسبة  $pV/m$  لبخار اليود عند

ثلاث درجات مختلفة . احسب ووضح بيانياً نسبة الانفصال كدالة لدرجة الحرارة .

$T(^{\circ}C)$	800	1000	1200
$\frac{pV}{m} \cdot \frac{Joules}{Kgm}$	$3.72 \times 10^4$	$5.08 \times 10^4$	$7.30 \times 10^4$

\* \* \*