

## معادلات الحالة :-

الحالة أي كيان تتغير تغيراً تاماً بمجرد معرفة جميع الخواص التي يمتلكها الكيان في تلك الحالة وكل خاصية من تلك الخواص قيمه واحدة محددة في كل حاله وعلية يمكن تعريف الخاصية بالترتيب أي كمية تعتمد على حالة الكيان فقط ولا تعتمد على ما في الكيان أو طريقته ومولة إلى تلك الحالة، أي ان قيم الخواص تغير حالة الكيان وبالتالي فإن حالة الكيان تحدد قيم الخواص.

ليس من الضروري دائماً كتابة كل خواص الكيان لتعريف حالته بل هنالك عدد محدد من عدد الخواص التي يتم تغيرها لتعريف حالة الكيان واللازمة التي ترتبها الحالة وهي عدد الخواص الضرورية لتغير حالة الكيان تدعى بمعادلات الحالة.

خلال هذا الفصل يتم التركيز على معادلات الحالة للمواد النقية لا سيما تتابع البرص أو عدد من الخواص المتقلة لتغير حالتها بالمقارنة مع المواد الأخرى أو عدد واحد بعبارة أخرى ان التغيرات الكمية والطاقية والجاذبية فان حالة أي ~~مادة~~ مادة نقية يمكن وصفها تغيراً تاماً من خلال الخواص المألوفة وهي الكتلة والضغط والحجم ودرجة الحرارة.

لقد تم استخراج عدد كبير من معادلات الحالة للفازات بعبارة مبسطة على النظرية الحركية للفازات والبعض الآخر مبني على أساس تجريبي، ورغم ان هذه المعادلات ترتب نفس المتغيرات (الخواص) إلا ان أشكالها والنويات التي تتضمنها تختلف من واحد لآخر، وكل هذه المعادلات تعتبر معادلات تجريبية ولا يمكن توقع نويات يجب استخدامها المختبر. وهناك أشكال خاصة لمعادلات الحالة للفازات مثل:

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

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

$$PV = F(P, T)$$

وهذا الذي عدمه يمكن معادلة الحالة ولكن أبسطها على الإطلاق هي معادلة الحالة للغاز المثالي. أما الموارد الأكثر تعقيداً من المواد النقية البسيطة فإنها تحتاج إلى معادلات الحالة التي قد تتضمن مواضع أخرى لمناظرة. في هذه الفصول سيتم التركيز على معادلة الحالة للغازات التي تشكل من رتبة العلاقة الرياضية بين الخواص  $P$  و  $V$  و  $T$ .

### معادله الحالة العامة للغازات :-

نفرض ان لدينا كيان غازي بـ كتلته  $m$  وكمية الغاز التي يكون فيها  $n$  بديلاً لعدد المولات (المول هو كمية المادة التي لها كتلة تساوي عددياً وزناً الجزيئي) فمثلاً لو كان الوزن الجزيئي للغاز  $M$  فإن  $m = nM$  ولنفرض ان حجم الوعاء هو  $V$  ودرجة حرارة الغاز وخصائصه هو  $T$  و ضغط الغاز  $P$  فإن هناك علاقة خاصة تربط بين المتغيرات  $P$  و  $V$  و  $T$  و  $m$  و  $n$  وهذه العلاقة يمكن التعبير عنها رياضياً بالادلة :-

$$F(P, V, T, m) = 0 \quad \text{--- (1)}$$

ومن الممكن اختزال عدد المولات  $n$  ببدل الكتلة  $m$  وتصبح المعادلة

$$F(P, V, T, n) = 0 \quad \text{--- (2)}$$

ان اثنى من المعادلتين اعلاه تمثل معادله الحالة للمادة ولكن المعادلة (2) أكثر شمولاً لأنها تضم عدد المولات  $n$  والكتلة  $m$  وذلك تأتي من كون المول الواحد له نفس عدد جزيئات الطبيعة بحيثوي على نفس العدد من الجزيئات بينما نفس الكتلة  $m$  لا تتسوي على نفس العدد من الجزيئات. ومن الممكن اختزال المعادلة (2) الى الشكل التالي :-

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

ان هذه المعادلة تكفي لوصف العلاقة الكمية بين الجوامع التي تقع في حالة  
الكميان البسيط كما قلنا مثلاً، ولكننا لا تكفي لوصف حالة الكميان المعقد  
الذي يحتاج الى جوامع اخرى.

### معادلة الحالة للنار المثالي :-

ان النار المثالي هو غاز افتراضي (نظري) افتراضا وجوده  
لتسهيل دراستنا في الترموديناميكيا وكذلك كتقريب بسيط للغاز  
الغازات الحقيقية خاصة عندما تكون تحت ضغط ودرجة حرارة

من الممكن تكوين معادلة الحالة للنار المثالي بطريقتين :-

- الطريقة النظرية
- الطريقة التجريبية.

الطريقة الاولى تستند على التليل الرياضي المعتمد على فرضيات  
النظرية العامة للغازات المثالية، وهذه النظرية تفترض وجود  
سودج من الغاز متوزعة الشروط التالية :-

1- ان قيمة هذا الغاز تحتوي على عدد كبير جداً من الجزيئات (عدد الجزيئات  
في  $k \text{ mole}$  اي عدد أفوكادرو يساوي  $6.03 \times 10^{26}$  جزيء و الجسيم  
الذي ينغله هذا العدد من الجزيئات تحت الشروط القياسية 22.4 لتر)

2- ان جزيئات الغاز تلك سلوك جسيمات كروية مهيولة الحجم ومرة  
تماماً وفي حالة حركة عشوائية مستمرة، اي ان ابعاد الجزيء الواحد  
مهيولة بالمقارنة مع المسافات الفاصلة بين الجزيئات وتصادم الجزيئات  
يح بعضها ومع جدران الوعاء يغير تصادماً متراً تماماً.

- الجزيئات مستقلة تماماً عن بعضها البعض وليس هناك اي تفاعل  
أجسام التفاعل فيما بينها اي ليس هناك قوى متبادلة بين

الجزئيات حارة تلك التي تحدث في أثناء التصادم المباشر  
وعلى فان حركة الجزئيات في الفراغ ما بين التصادمات تكون  
منتظمة وبخطوط مستقيمة.

4- الحجم الذي تشغله الجزئيات يمكن اهماله تماماً  
5- متوسط الطاقة الحركية الاثقالية للجزئيات يمثل معياراً مباشراً  
لدرجة حرارة الغاز

6- بفعل القوى الخارجية تشر جزئيات الغاز بانتظام في كل  
أجزاء الفضاء الذي تشغله وتتحرك بانتظام في كل الاتجاهات  
7- زمن التصادم بين الجزئيات صغير بالمقارنة مع الفترة الزمنية الفاصلة  
بين التصادمات.

ان الغاز الذي يخضع لهذه الشروط يدعى بالغاز المثالي او الغاز  
الكامل ولكن للأغراض التمهيلية يكفي ان يتبع الغاز الشرطين الثالث  
والرابع لكن يدعى غازاً مثالياً.

وهذا هو تعريف آخر للغاز المثالي وهو الغاز الذي يتبع القوانين  
التالية:

1- قانون بويل :- ينص على ان ضغط كتلة معينة من الغاز يتناسب عكسياً  
مع حجم الغاز عند ثبوت درجة الحرارة  
(T ثابتة)  $PV = \text{ثابت}$

2- قانون شارل :- ان حجم كتلة معينة من الغاز يتناسب طردياً مع  
درجة حرارة الغاز المطلقة عند ثبوت كتلة الغاز والضغط ثابت

$$V/T = \text{ثابت} \quad (P \text{ ثابت})$$

3- قانون دالتون :- وينص على ما يلي يعتبر أي غاز مزاجاً بالنسبة  
لأي غاز آخر ممزوج معه.

فاذا وضعت عدة غازات مثالية لا تتفاعل كيميائياً مع بعضها في وعاء  
واحد فان كل واحد منها يتصرف في ذلك الوعاء كما لو كان وحده ان يتصرف  
بوجود الغازات الاخرى ويكون الضغط الكلي للمزيج مساوياً

المجموع الضغط الجزئية للغازات المكونة له أي أن :-

$$P = \sum P_i = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

حيث أن  $P$  = الضغط الكلي للمزيج  
 $P_1, P_2, P_3, \dots$  تمثل الضغوط الجزئية للغازات التي يتألف

منها المزيج  
 قانون أفوكادرو :- الحجم المتساوي من الغازات المختلفة تحت نفس الظروف من درجة الحرارة والضغط تحتوي على نفس العدد من الجزيئات

قانون جول :- الطاقة الداخلية للغاز المثالي تعتمد فقط على درجة حرارة الغاز أي أن

$$U = f(T)$$

و من ذلك لا يخفى أن الغازات الحقيقية تحت شروط خاصة لا تصرف كثيراً عن هذه القوانين ، لذلك اشتقنا معادلة الحالة للغاز المثالي مستفيدة على الجزيئات التي ترد لحلولها للغاز المثالي ولها الزمن تحت الضغط الذي يبلغه الغاز على جدران الوعاء الذي يحتويه حيث أن تصادم الجزيئات مع جدران الوعاء ينتج عنه تغير في زخم الجزيئات وصية قانون نيوتن الثاني في الحركة فإن معدل تغير الزخم لكل وحدة مساحة صلدة على سطح الجدار يساوي القوة التي يمارسها الغاز على هذه المساحة وهذه تساوي الضغط حيث أن :-

$$P = \frac{1}{3} m \left( \frac{N}{V} \right) \bar{v}^2 \quad \text{--- (4) (Prove)}$$

حيث أن  $m$  كتلة الجزيء الواحد واليه  $N/V$  تمثل عدد الجزيئات في وحدة الحجم و  $\bar{v}^2$  تمثل متوسط مربع سرعة الجزيئات

$$pV = \frac{1}{3} mN \bar{v}^2 \quad \text{المعادلة (4) تصبح!}$$

$$= \frac{2}{3} N \left( \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right) \quad \text{--- (5)}$$

حيث ان  $\frac{1}{2} m \bar{v}^2$  تمثل متوسط الطاقة الحركية للجزيء الواحد.

ومن السهل الحاصل للاختلاف ان متوسط الطاقة الحركية للجزيئات يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة للغاز

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 \propto T$$

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \text{ثابت} \times T \quad \text{--- (6)}$$

ان مقدار الثابت يساوي  $\frac{3}{2} k$  (النظرية الحركية للغازات)

حيث ان  $k$  يمثل ثابت بولتزمان  
حيث ان  $R$  ثابت الغاز و  $N_0$  عدد أفوكادرو

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} \frac{R}{N_0} T \quad \text{--- (7)}$$

وبتعيين (7) في (5) نحصل على!

$$pV = \frac{2}{3} N \frac{3}{2} \frac{R}{N_0} T$$

$$= \frac{N}{N_0} RT \quad \text{--- (8)}$$

حيث ان النسبة  $N/N_0$  تمثل عدد المولات  $n$

وعليه تصبح المعادلة (8) كالآتي:

$$pV = nRT$$

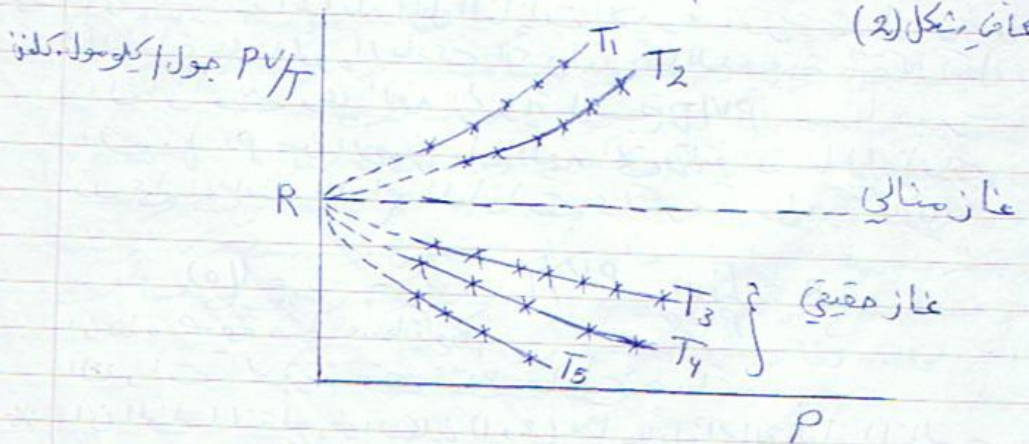
$$pV = RT \quad \text{--- (9)}$$

حيث ان  $R = 8.317$  جول لكل كيلومول كلنا

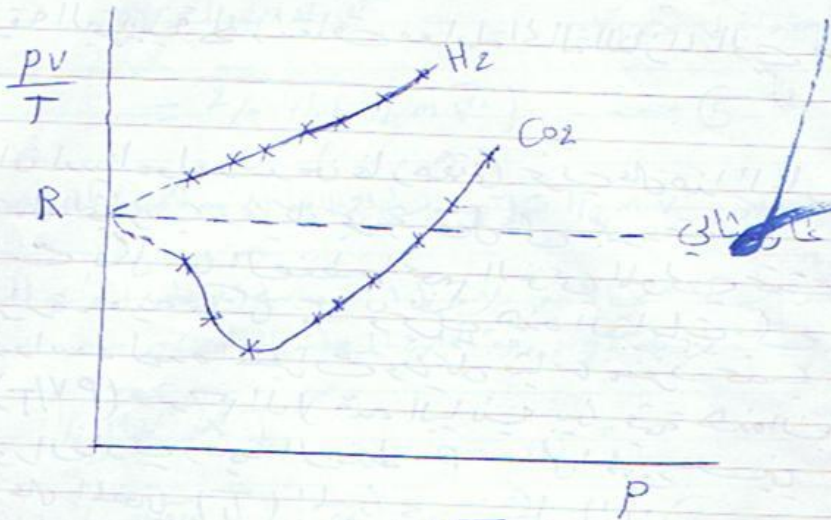
الطريقة التجريبية لاستنتاج معادلة الحالة للغاز المثالي

نفرض ان لدينا مول واحد من غاز حقيقي تجريبي على هذا الغاز سلسلة من التجارب ويترك تجريبي تحت على مجموعة من الضغوط والحرارة المولية تحت درجة حرارة معينة ولكن  $T_1$  وتزوي هذه القياسات على صياح واسم هذه المقترحات ويترك صياح منفرد حسب النسبة  $(PV/T)$  ونرسم العلاقة البيانية بين قيمة هذه النسبة على المحور العمودي وقيمة الضغط  $P$  على المحور السيني فنحصل على المنحنى  $(T_1)$  المبين في الشكل (1) نفس نتائج التجارب تحت درجة حرارة مختلفة ولكن  $T_2$  ونرسم العلاقة البيانية فنحصل على المنحنى  $(T_2)$  ونفس الطريقة نحصل على المنحنيات  $(T_3)$  و  $(T_4)$  و  $(T_5)$  وقد لوحظ ان الغازات الحقيقية عند درجة حرارة الغرفة لا تظهر نفس المنحنيات تماما بل هنالك بعض الاختلافات في التفاصيل.

ففي حالة غاز الهيدروجين فان قيمة  $(PV/T)$  تزداد تدريجيا بزيادة الضغط أما في حالة غاز  $CO_2$  فان  $(PV/T)$  تقل أولا بزيادة الضغط ثم تزداد قيمتها بعد ذلك بزيادة الضغط كما في الشكل (2)



شكل (1)



شكل (2)

أما الخصائص المميزة لهذه المعينات هي الشكلين (1) و(2) هي :-

- 1- أن التبع يقع على منحنيات مستقيمة وبسيطة فيما كانت طبيعة الغاز أو درجة حرارته
- 2- أن هذه المعينات تقترب من بعضها البعض كلما قل الضغط وتلتقي عند أدنى ضغط واحد على المحور السيني فيما كانت درجة الحرارة
- 3- أن المعينات المماثلة لكل الغازات الأخرى تقترب تماماً من نفس النقطة على المحور السيني أي أن هناك قيمة مشتركة لكل الغازات وهي القيمة الحدية للـ  $PV/T$  عندما يقترب الضغط  $P$  من الصفر وأن القيمة التي تلتقي عندها المعينات تدعى بالثابت العام للغازات وتعرفه رياضياً كما يلي :-

$$R = \lim_{P \rightarrow 0} PV/T \quad (10)$$

أن هذه صيغة فقط عندما تكون

الغازات الحقيقية حتى ضغط واطئ جداً.

- \* أن الزلل المنقطع في الشكل (10) يمثل معادلة الحالة للغاز المثالي.
- لذلك فإن  $(PV/T)$  للغاز المثالي واحدة تماماً مما كانت قيمة  $P$  و  $T$ .