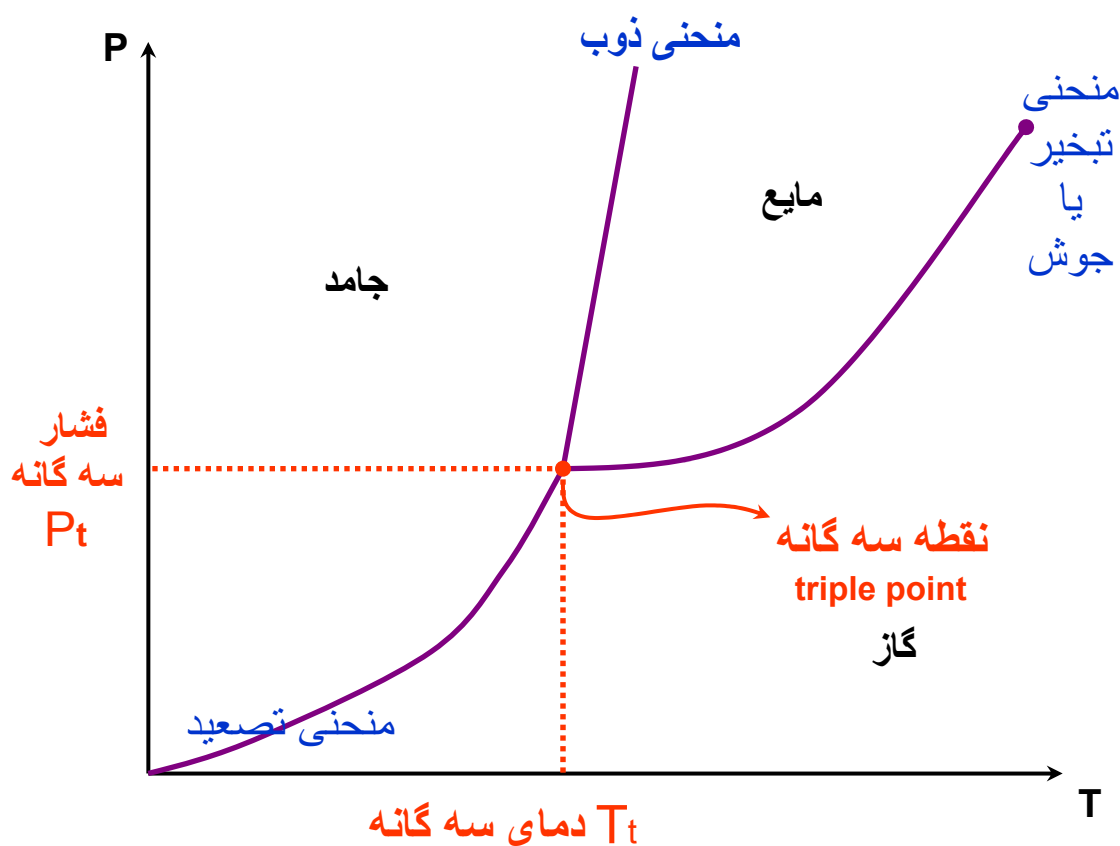
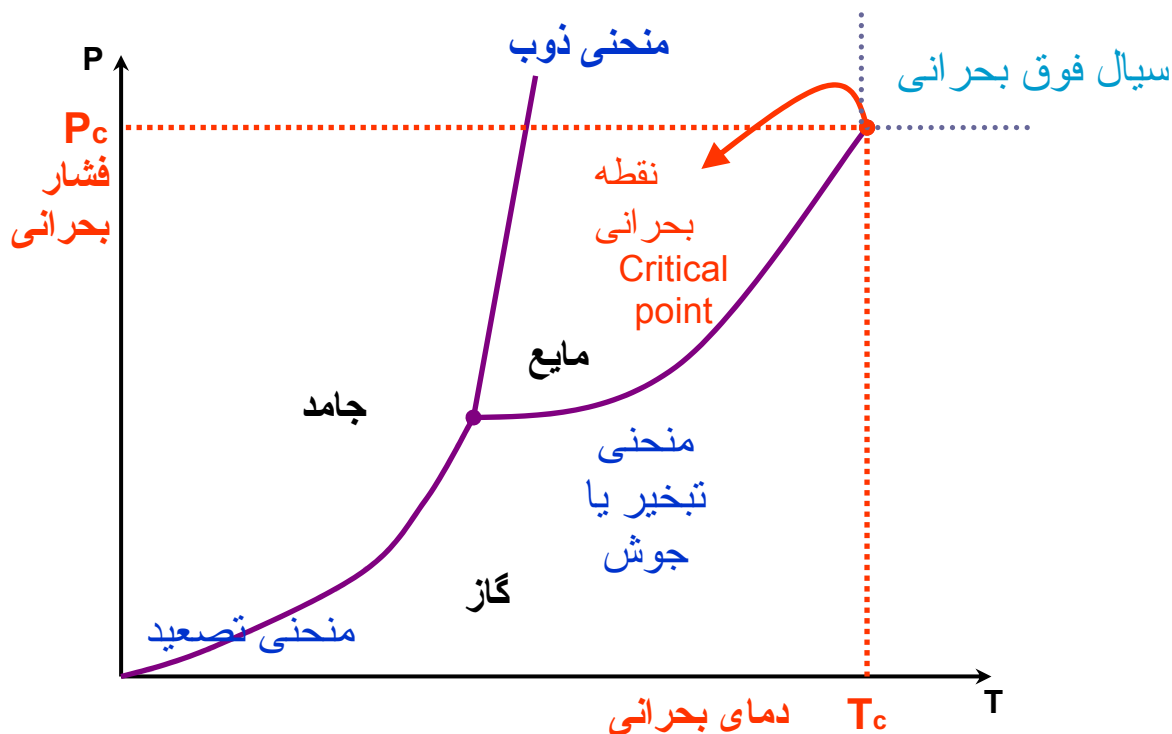


برای توضیح رفتار یک جسم خالص نمودار P-T آن را بررسی میکنیم:

یک جسم جامد را با دمای T_1 در نظر میگیریم. این جسم را تحت فشار p قرار میدهیم. ذره ذره به جسم گرما میدهیم. دما شروع به بالا رفتن میکند ولی فشار ثابت میماند. که نمودار آن در دستگاه P-T یک خط افقی میشود. و چون ذره ذره به آن گرما میدهیم، خط آن کاملاً پرمیشود. یعنی ما رورسیبل گرما داده ایم. این روند همچنان ادامه میابد تا زمانی که دیگر دما ثابت میشود و تغییر فاز رخ میدهد. این روند تا زمانی ادامه پیدا میکند تا تمام جسم ذوب شود. حال مایعی با دمای T و فشار P داریم. اگر ذره ذره به آن گرما دهیم، دمايش بالا میرود. این روند تا وقتی ادامه می یابد که اولین حباب ایجاد شود که این نقطه، نقطه جوش است. از این به بعد هم دما ثابت میماند تا همه مایع بخار شود. گرمای مورد نیاز برای تبخیر، گرمای نهان تبخیر نام دارد. به دلیل اینکه این گرما محسوس نیست، گرمای نهان نام دارد. یعنی باعث تغییر دما یا فشار نمیشود که قابل حس باشد. به گرماهای دیگر که باعث تغییر دما یا فشار شوند، گرمای محسوس گفته میشود.





حال برای فهم نمودار به چند تعریف میپردازیم:

نقطه جوش نرمال: اگر نقطه جوش هر ماده را در فشار 1 atm به دست آوریم، به آن نقطه جوش نرمال گوئیم.

منحنی تبخیر یا منحنی جوش: منحنی ای که دو فاز مایع و بخار با هم در تعادلند. این منحنی همواره صعودی است.

منحنی ذوب: منحنی ای که دو فاز جامد و مایع با هم در تعادلند.

نقطه ای که این دو منحنی همدیگر را قطع میکنند، **نقطه سه گانه** نام دارد که هر سه فاز جامد، مایع، گاز با هم در تعادلند.

منحنی تبخیر از نقطه سه گانه شروع میشود و به نقطه بحرانی ختم میشود. ولی منحنی ذوب ادامه دارد. سمت راست منحنی تبخیر، فاز گاز است و ناحیه میان منحنی تبخیر و ذوب، فاز مایع و سمت چپ منحنی ذوب نیز مربوط به فاز جامد میباشد.

حال اگر جسم جامدی دما و فشارش از دما و فشار نقطه سه گانه کمتر باشد، بدون اینکه از ناحیه وسط که مربوط به مایع کمپرس است عبور کند، به بخار تبدیل میشود. مانند نفتالین. که در واقع تعادلی است بین جامد و بخار که به آن منحنی تصعید میگویند.

حال فرض میکنیم بخار داغ داریم که دارای دمای T و فشار p است که فشار p همان فشار پیستونی است که روی آن قرار گرفته است. در این آزمایش دما را ثابت نگاه داشته و فشار را زیاد میکنیم اگر یک وزنه اضافه کنیم، فشار زیاد میشود و دما بالا میرود و اگر ظرف عایق نباشد، انتقال حرارت اتفاق می افتد و دما همچنان ثابت میماند. حال یک بخار جدید داریم که فشار آن بیشتر شده پس سوپرهیتی آن کاهش یافته است. حال چنانچه ذره ذره اضافه کنیم، یک خط قائم داریم و چون ذره ذره اضافه شده پس رورسیبل لست و یک خط کاملاً "پر است. این روند ادامه مییابد تا به منحنی تبخیر برسد در این هنگام درون سیستم یک قطره مایع ایجاد میشود یعنی سیستم ما دوفازی میشود و اگر به همین ترتیب ادامه یابد، مایع اضافه میشود تا زمانی که صد در صد درون ظرف مایع داشته باشیم.

باید به این نکته توجه شود که بخار میتواند یا توسط تراکم در دمای ثابت یا سرد کردن در فشار ثابت مایع شود. ولی گازها در دمای ثابت با افزایش فشار قابل کندانس شدن نیستند.

ولی در فشار ثابت (البته اگر فشار، از فشار نقطه سه گانه بیشتر باشد) میتوان دما را کم کرد و آن را مایع کرد.

در توضیح نمودار باید گفت:

در گازها: دما از T_C بیشتر و فشار از P_C کمتر است.

در بخار: دما از T_C کمتر و فشار از P_C کمتر است.

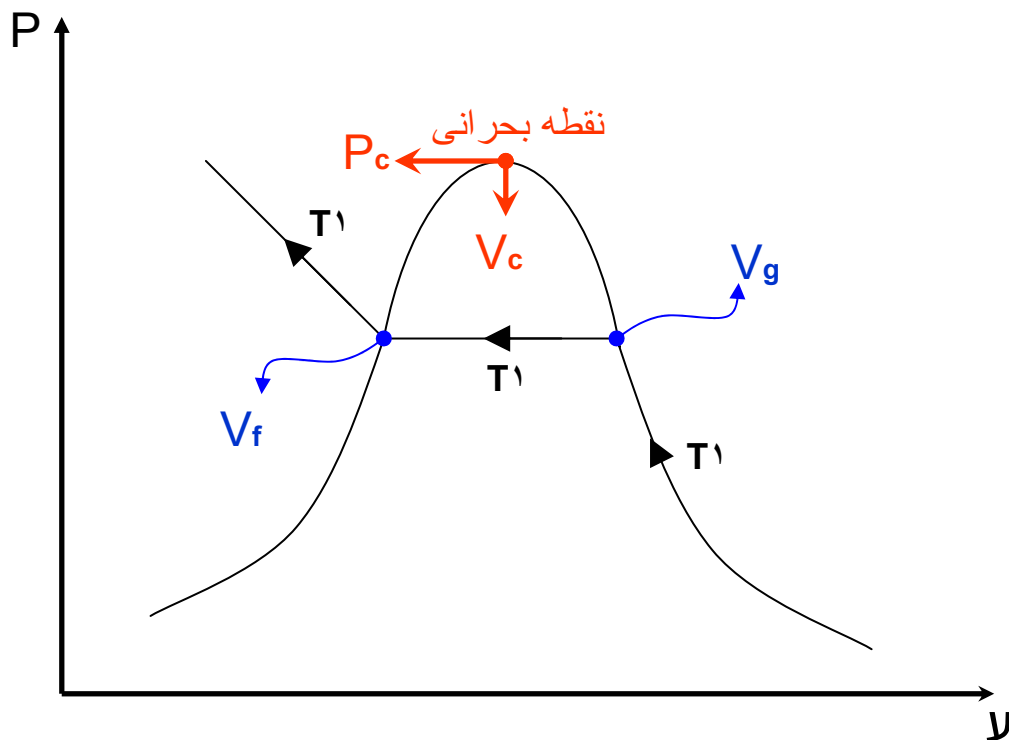
البته ناحیه ای هم وجود دارد که فشار از P_C بیشتر و دما از T_C بیشتر است که به این ناحیه، ناحیه فوق بحرانی یا فوق سیال گوییم که این ناحیه هم مانند گاز نمیتواند کندانس شود.

حال اگر برای بررسی تغییرات حجم، نمودار $P-V$ را در نظر بگیریم، نمودار آن گنبدی شکل است که زیر گنبد ناحیه دو فاز است یعنی بخار و مایع اشباع وجود دارد. ولی بیرون آن تک فاز و به ازای هر P, T تابع V است یا V تابع P است.

V_g حجم بخار اشباع است و V_f حجم مایع اشباع است.

هر نقطه از V_g تا V_f نشان دهنده یک V است که کیفیت آن با داشتن حجم به دست می آید.

$$V = xV_g + (1-x)V_f$$



حال اگر به مایع اشباع وزنه اضافه کنیم، به مایع کمپرس تبدیل میشود.

هر چه از طرف نقطه سه گانه به طرف نقطه بحرانی برویم، V_g کم میشود و V_f زیاد میشود. و اگر تمام V_g ها و تمام V_f ها را به هم وصل

کنیم، یک شکل گنبدی میشود که شاخه سمت راست، تغییرات V_g بر حسب p و شاخه سمت چپ، تغییرات V_f بر حسب p است.

زیر ناحیه گنبد، ناحیه دو فاز است و با رسم یک خط افقی میتوان V_g و V_f را به دست آورد که در این ناحیه فقط یک درجه آزادی داریم.

$$v = xv_g + (1-x)v_f$$

بالاترین نقطه این منحنی، نقطه بحرانی نام دارد که در نقطه بحرانی، ما فقط یک فاز داریم. یعنی فازی که هم بخار اشباع و هم مایع اشباع است و $hf = hg$ و $vf = vf$

حال اگر ناحیه بیرون گنبد را در نظر بگیریم، به ازای هر p, T تابع v است یا v تابع p است به عبارتی: v تابعی از T و p است.

$$V = V(T, p)$$

که این معادله حالت است و اگر از آن دیفرانسیل بگیریم:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p .dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T .dp$$

اگر فشار را ثابت بگیریم، و دما را زیاد کنیم،

$$T_2, T_1 = (V_2 - V_1) / (T_2 - T_1) = \text{متوسط افزایش حجم به ازای افزایش دما بین } T_2, T_1$$

و اگر از آن حد بگیریم،

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} (V_2 - V_1) / (T_2 - T_1) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

شدت افزایش حجم به ازای افزایش دمای واحد دما را در هر نقطه .

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \cdot 1/v = \beta$$

β را شدت افزایش حجم واحد حجم به ازای افزایش دمای واحد دما در هر نقطه می نامیم. که یک خاصیت intensive در اصل intensive است.

برای گاز کامل میتوان به راحتی β را محاسبه کرد.

$$Pv = RT$$

$$v = RT / P \rightarrow \beta = R / (P \cdot v) = 1/T$$

فقط برای گاز کامل $\beta = 1/T$ است. که البته T مطلق است.

برای مایعات و گاز واقعی β تابعی از T, P است.

β برای گازها و بخارها همیشه مثبت است. چون هیچ بخار و گازی نیست که دما را زیاد کنیم و فشار را ثابت نگاه داریم، حجم کم شود.

اما بتا برای مایعات ممکن است منفی شود. مانند آب از دمای ۰ درجه سانتیگراد تا ۴ درجه سانتیگراد.

متغیر دیگری هم داریم که شدت کاهش حجم واحد حجم به ازای افزایش فشار واحد فشار است.

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \cdot 1/v$$

همیشه منفی است چون هیچ ماده ای (گاز، مایع، جامد، بخار) وجود ندارد که اگر دما ثابت باشد و فشار افزایش یابد، حجم کم نشود یا اگر فشار کم شود، حجم زیاد نشود.

به دلیل اینکه مثبت شود، یک علامت منفی جلوی آن میگذاریم که k مثبت شود.

$$k = - \left(\frac{\delta v}{\delta p} \right) T \cdot 1/v$$

k برای گاز کامل برابر است با $1/p$.

ولی برای گاز واقعی و مایعات و بخارها، k تابعی از T, p است. k نیز مانند β یک خاصیت ترمودینامیکی است.

حال که k و β را تعریف کردیم، میتوانیم بگوییم:

$$dv = \beta v dT - k v dp$$

$$dv/v = \beta dT - k dp$$

این رابطه برای همه گازها و مایعات درست است. چون شرطی گذاشته نشده است. ولی ما از این رابطه برای مایعات استفاده میکنیم. چرا؟

این رابطه به صورت انتگرالی آن نیز استفاده میشود.

با فرض اینکه بتا ثابت باشد: $\text{Log}(v/v_1) = \beta (T - T_1) - k (p - p_1)$

$$v_1 = (T_1, p_1)$$

حجم مخصوص مایع در

β در مایعات کوچک و تغییرات آن نیز ناچیز است. ولی در گازها، β بزرگ است.

β و k با هم قابل مقایسه نیستند چون دو بعد متفاوتند ولی از نظر فیزیکی، k کوچکتر است چون v تابع ضعیفی از دما و تابع ضعیفتری از فشار است.

پس در مورد مایعات میتوان گفت: β در مایعات کوچک است و k خیلی کوچک است.

تهیه کننده: مینا علیانی