

التحولات الطورية في السوائل

د. فيصل مدهن¹ د. علي ملحم²

الملخص:

ان دراسة حالة المادة السائلة تقود الى العديد من المسائل المعقدة في الفيزياء الحرارية والجزئية , ويعود هذا التعقيد الى الطبيعة المزدوجة والمتناقضة لطبيعة السوائل ,حيث تجمع الصفات الكامنة في الغازات مع الصفات الكامنة في الاجسام الصلبة . ان عدم وجود علاقة عامة تصف بدقة سلوك السوائل, تدفع الباحثين في هذا المجال إلى اعتماد شروط خاصة للحصول على نتائج مقبولة. يعتبر هذا البحث دراسة مرجعية نظرية للتحولات الطورية في السوائل وعلاقة البارامترات الترموديناميكية بهذه التحولات, كذلك فقد تم تبيان علاقة توازن الضغط مع درجة الحرارة عند تعايش طورين . كما تطرق البحث لعرض بعض المخططات الطورية , وتم عرض التحولات الطورية لسائل الهليوم عند درجات الحرارة المنخفضة قرب الصفر المطلق .

الكلمات المفتاحية:

التحولات الطورية – المخططات الطورية – التوازن الطوري

1 أستاذ مساعد في قسم العلوم الأساسية , كلية الهندسة المدنية , الجامعة الوطنية الخاصة, حماه , سورية
2 مدرس في قسم العلوم الأساسية , كلية الهندسة المدنية , الجامعة الوطنية الخاصة, حماه , سورية

ABSTRACT:

Studying the state of liquid matter leads to many complicated issues in thermal and molecular physics. This complication is due to the dual and contradictory nature of liquids, as the characteristics inherent in gases are combined with the characteristics inherent in solid bodies. The lack of a general equation that accurately describes the behavior of fluids forces the researchers in this field to adopt special conditions to obtain acceptable results. This research is considered a theoretical reference study of the phase transformations in liquids and the relationship of thermodynamic parameters to these transformations. The balance between pressure and temperature when two phases coexist has also been demonstrated. The research presented some phase diagrams, and the phase transitions of helium ions at low temperatures near absolute zero were also presented.

phase transformations , phase diagrams , phase equilibria

1 assistant prof. in the Science department, faculty of civil engineering , Al-Wataniya Private University, Hama, Syria University, Hama, Syria

2 . lecturer in the Science department, faculty of civil engineering , Al-Wataniya Private University, Hama

يهدف هذا البحث لدراسة التحولات والتوازنات الطورية في السوائل عند الحدود المتاخمة بين الطورين (منطقة التعايش)، وعلاقة هذه التحولات بالبارامترات الترموديناميكية، وكذلك طبيعة هذه

الانتقالات والشروط المحددة لها . ونظرا لندرة المراجع المتعلقة بالدراسة الجزيئية للسوائل بشكل عام , وانه بعد اعمال لاندائو وكلايرون وبريدجمان في القرن العشرين , لا توجد أبحاث جوهريه قدمت إضافات علمية جديدة نظرية كانت ام تجريبية وخاصة عند درجات الحرارة المنخفضة . ونرغب في تقديم هذا البحث عله يحفز الباحثين للغمل في هذا المجال .

مقدمة

التصورات الأساسية عن الحالات الطورية والتحولات فيها

يفهم عادة عند الحديث عن الحالات الطورية أو الأطوار, اختلاف حالات المادة الكلية . فمن أجل وصف البنية وصفات المواد يعتمد صياغة الأوساط المستمرة والتي تقترن بسمات الظاهرة المدروسة . واعتمادا على الشروط الفيزيائية التي تحدد ببعض البارامترات كالضغط والحجم ودرجة الحرارة, فان المادة يمكن أن تتواجد في مختلف حالات المادة الكلية مثل غاز مع سائل وجسم صلب. فاذا كانت الجملة الفيزيائية مؤلفة من بعض الأطوار , فانه يعبر عنها بدقة وبشكل منفصل عن الأطوار الأخرى من خلال الحدود التي تظهر بشكل واضح كحد فاصل بين الأطوار. وتعتبر الجملة المكونة من طورين مثلا مميذا, مثل السائل مع البخار المشبع , أو السائل مع البلورات الصلبة . الا أن السائل والأجسام الصلبة غير المتبلورة لا تعتبر حالات طورية مختلفة , لأنه عند تغير الشروط الفيزيائية فان تحول المادة من حالة متكاملة الى أخرى , يمكن أن يتم مع تغير مستمر للصفات الفيزيائية وهذا يعني أنه لا يمكن تحديد لحظة التحول الطوري .

عند تغير الشروط الفيزيائية فان كل مادة يمكن أن تبدو في مختلف الحالات الطورية كأن يتحول السائل الى بخار عن طريق التسخين أو عن طريق الامتطاط . فعند تسخين السائل تزداد درجة الحرارة T حتى درجة الحرارة T_{ϕ} التي لا تبلغ فيه الوصول الى البخار , وأن درجة الحرارة T_{ϕ} لكلا الطورين تبقى ثابتة , وعند ذلك لا يتغير الضغط P (يبقى ثابتا في الجملة سائل وبخار) وبعد أن يصبح السائل كله بخارا, فان التسخين يؤدي الى زيادة درجة حرارة الجملة, وعند امتطاط السائل فان الضغط يتناقص حتى الحد P_{ϕ} وبعد ذلك نلاحظ انتقال السائل الى بخار عند ثبات قيمة الضغط P_{ϕ} اذا بقيت درجة الحرارة T ثابتة في المقدار للجملة سائل وبخار , وبعد ذلك وحيث أن السائل كله قد تحول الى بخار فان الامتطاط يؤدي الى تناقص الضغط في الجملة. تعتبر عملية التحول الطوري حادثة عكوسة (تتم في الاتجاهين), فعند تناقص درجة حرارة البخار أو تزايد الضغط فيه فانه يلاحظ انتقال طوري للبخار في السائل عند قيمة الضغط P_{ϕ}

ودرجة الحرارة T_ϕ نفسها . كذلك نلاحظ قانونية مشابهه عند الانتقال الطوري للسائل في الحالة البلورية الصلبة , وأيضاً عند انتقال الطور الصلب في البخار , حيث تتم عملية الانتقال الطوري عند قيم الضغط P_ϕ ودرجة الحرارة T_ϕ .

ان عكوسية التحولات الطورية تبين إمكانية التوازن الطوري بين طورين مختلفين , فإذا كانت كتلة الجملة الكلية M وكتلة الطور الأول M_1 وكتلة الطور الثاني M_2 فان $M = M_1 + M_2$. ان شرط التوازن الطوري يتم عند تحقق التوازن الميكانيكي بين كلا الطورين , فإذا كانت الحدود بين الطورين سطحية فان التوازن الميكانيكي يتحقق عند تساوي الضغط على الحدود في الطورين

$$P_1 = P_2 = P_\phi \quad (1)$$

وبما أن التحول الطوري يتم عند درجة الحرارة T_ϕ فانه في حالة التوازن الطوري على الحدود يكون :

$$T_1 = T_2 = T_\phi \quad (2)$$

عند الانتقالات الطورية والتوازنات الطورية للجملة ذات الطورين من المناسب استخدام الكمون الترموديناميكي لجيبس أو الانتالبية الحرة [1,2]. فعندما تكون الحدود بين الأطوار سطحية , وعند الانتقالات الطورية فان الطاقة السطحية لا تتغير , ويعبر عن زيادة الكمون الترموديناميكي بالعلاقة الآتية :

$$d\phi = -SdT + VdP + \mu_1 dM_1 + \mu_2 dM_2 \quad (3)$$

حيث μ_1 و μ_2 الكمون الكيميائي للطور الأول والثاني على الترتيب .

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial \phi}{\partial M_1} \right)_{T, P, \mu_2} \quad (4)$$

$$\mu_2 = \left(\frac{\partial \phi}{\partial M_2} \right)_{T, P, \mu_1} \quad (5)$$

وبما أنه في التحولات الطورية يكون $dT = dP = 0$ يمكن كتابة العلاقة (3) بالشكل الآتي:

$$d\phi = \mu_1 dM_1 + \mu_2 dM_2 \quad (6)$$

تجري التحولات الطورية عادة , كما في جميع العمليات الترموديناميكية في الطبيعة , بتناقص الكمون الترموديناميكي للجملة الكلية , والذي يعتبر حالة خاصة للمبدأ العام وهو سعي انتروبية الجملة المعزولة للقيمة العظمى [3] . لذلك عند التحولات الطورية يكون $d\phi < 0$, ومن جراء انحفاظ الكتلة في الجملة فان $dM_1 = -dM_2$ وبالتالي تتحقق المتراجحة الآتية :

$$(\mu_1 - \mu_2) dM_1 < 0 \quad (7)$$

ومن هنا ينتج أن $dM_1 < 0$ عندما $\mu_1 > \mu_2$ وأن $dM_1 > 0$ عندما $\mu_1 < \mu_2$ أي أنه عند التحولات الطورية للمادة يحصل تناقص الكمون الكيميائي في الطور .

في حالة التوازن الطوري لا يتغير الكمون الترموديناميكي للجملة $d\phi = 0$, وبالاغتماد على العلاقة (6) نحصل على الشرط الذي يبين توازن الكمون الكيميائي .

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) \quad (8)$$

ان العلاقات (1) و (2) و (8) تعطي شروط التوازن الطوري لتعايش الطورين . وبما أنه في حالة التوازن الطوري فان البارامترين (T, P) يملكان قيما متساوية في كلا الطورين , وأن شرط تساوي الكمون (8) يتحدد بالتابع المتعلق بهذه البارامترات, والذي يمكن أن نعبر عن بارامتر معين بدلالة الآخر وبالتالي يمكن أن نكتب

$$P = P_\phi(T) \quad (9)$$

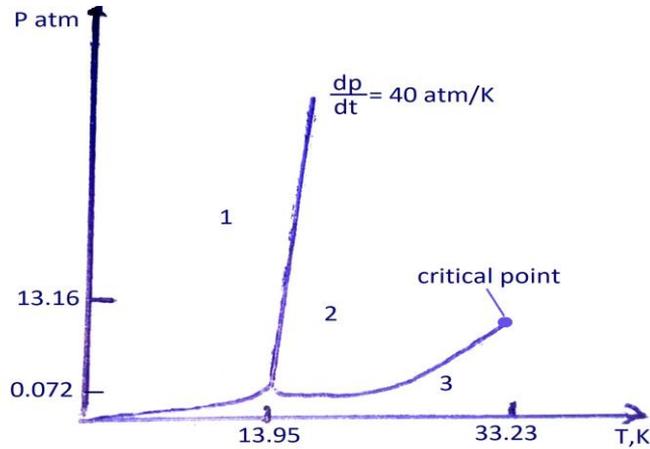
والتي تصف علاقة توازن الضغط مع توازن درجة الحرارة عند تعايش الطورين . وكذلك

$$T = T_\phi(P) \quad (10)$$

والتي تصف علاقة توازن درجة الحرارة مع توازن الضغط عند تعايش الطورين . ان الدليل ϕ في العلاقتين (9) و (10) يدل أن التابع الموافق يصف العملية عند التوازن الطوري .

المخططات الطورية

يطلق تسمية المخطط الطوري على مجموع منحنيات التوازنات الطورية التي تحدد كل الإمكانيات للحالة الطورية للمادة . يظهر الشكل (1) رسما للمخطط الطوري للهيدروجين الطبيعي [4] .



الشكل (1) المخطط الطوري للهيدروجين الطبيعي

وفيه تظهر منحنيات التوازنات الطورية للسائل مع البخار , والسائل مع البلورة , والبلورة مع البخار وأن نقطة تقاطع هذه المنحنيات تمثل النقطة الثلاثية, التي تتسم بالبارامترات $T = 13,95 K$ و $P = 0,072 atm$. ان منحنى التوازن الطوري للسائل مع البخار عند زيادة درجة الحرارة ينتهي عند النقطة الحرجة التي بارامتراتها $T_{cr} = 33,23 K$ و $P_{cr} = 13,16 atm$.

من الشكل نلاحظ وجود منحنى غير خطي للبخار المشبع في حين يعتبر منحنى الانصهار عمليا تابعا خطيا لدرجة الحرارة في مجال ازدياد الضغط حتى مئات الضغوط الجوية , ويكون معامل التناسب $\frac{dP_{\phi}}{dT} \cong \frac{40 atm}{K}$. وبشكل مشابه تكون المخططات الطورية للهيدروجين المعدل الارثوهيدروجين والباراهيدروجين , ولا تختلف كثيرا بارامترات الهيدروجين الطبيعي مع الباراهيدروجين كما هو موضح في الجدول (1) , الذي يبين درجة الحرارة والضغط في النقطة الثلاثية والنقطة الحرجة , وأيضا درجة حرارة الغليان T_{bo} عند ضغط $1,0 atm$ [4] .

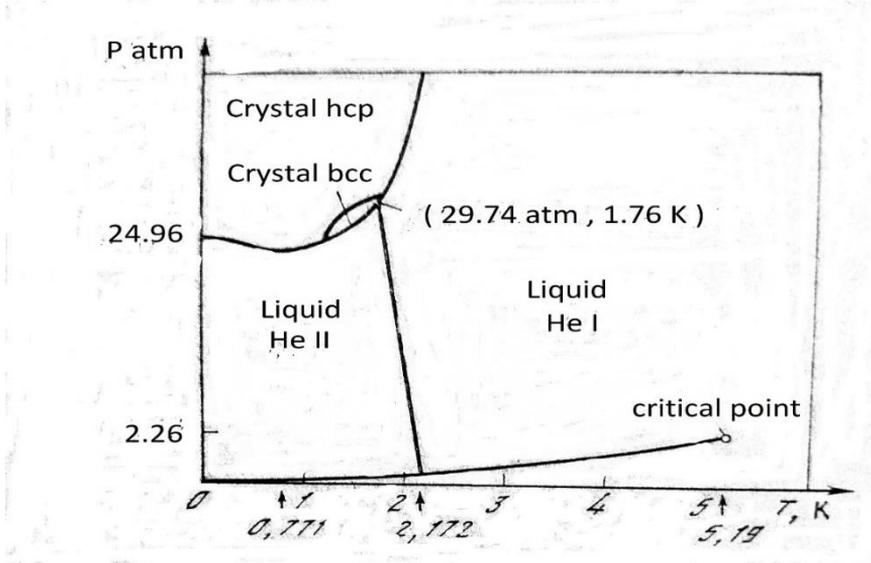
جدول (1) البارامترات الترموديناميكية للهيدروجين الطبيعي والباراهيدروجين

المادة	$T_{TP} K$	$P_{TP} atm$	$T_{cr} K$	$P_{Tcr} atm$	$T_{bo} K$	$\frac{dP_{\phi}}{dT} \frac{atm}{K}$
الهيدروجين الطبيعي	13,95	0,072	33,23	13,16	20,38	40,57
الباراهيدروجين	13,8	0,069	32,98	12,93	20,29	40,73

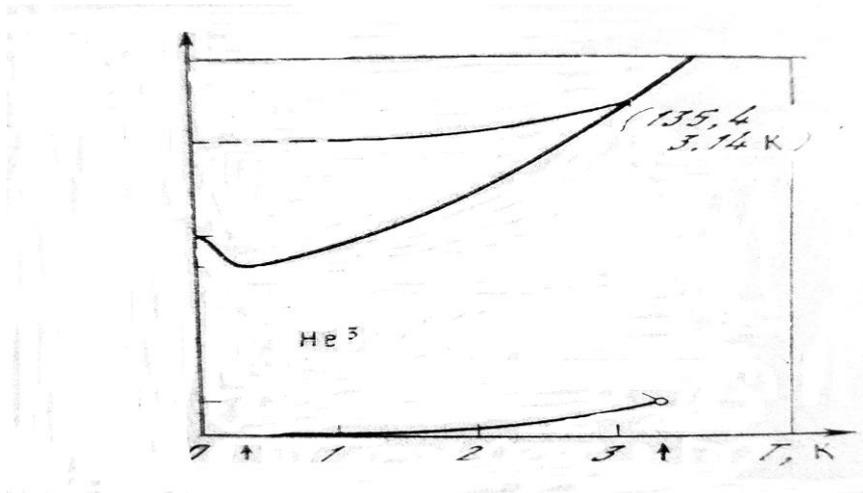
يعتبر الباراهيدروجين أكثر أهمية من الهيدروجين المعدل , وهذا مرتبط بأن معظم الاستخدامات العملية والتقنية يستخدم بشكل خاص الباراهيدروجين . ان السمة المميزة لبنية الباراهيدروجين تتلخص بان جزيئاته تتألف من ذرتي هيدروجين ذات سبينات متعاكسة للنواة , وفي الوقت نفسه تكون سبينات النواة للارثوهيدروجين متوازية , وأن الهيدروجين الطبيعي يتكون من مزيج تقريبا 75% من الارثوهيدروجين و 25% من الباراهيدروجين . وفي عملية الغليان (تقريبا $20 K$) يبدأ تحول الهيدروجين الى الباراهيدروجين , وعند الصفر المطلق يتواجد فقط الباراهيدروجين حيث يتحول كل الارثوهيدروجين الى الباراهيدروجين .

ان ما سبق أعلاه لشكل المخطط الطوري للهيدروجين يوافق بشكل كمي المخططات الطورية لكثير من المواد الأخرى التي تملك بنية جزيئية بسيطة مثل الهيدروجين الثقيل , النيون , الأروت , الأكسجين , الأرجون , الكريبتون , الكسينون , وعمليا كل المواد السائلة المبردة أو السوائل ذات درجات الحرارة المنخفضة . يختلف المخطط الطوري للهليوم عن هذه المواد . فكما هو معروف

فان الهليوم يمكن أن يتواجد في حالتين نظيرتين هما H_e^3 و H_e^4 [5] . ويوضح الشكل (2) و (3) المخطط الطوري لهما .



الشكل (2) المخطط الطوري للهليوم 4



الشكل (3) المخطط الطوري للهليوم 3

يملك الهليوم العادي H_e^4 نقطة حرجة بارامتراتهما $T_{cr} = 5.19 K$ و $P_{cr} = 2,26 atm$,
 ودرجة الغليان عند ضغط $1,0 atm$ مساوية $T_{bo} = 4,2 K$, أما النظير H_e^3 فله نقطة حرجة
 بارامتراتهما $T_{cr} = 3,3 K$ و $P_{cr} = 1,13 atm$ ودرجة الغليان $T_{bo} = 3,2 K$.

ان الهليوم H_e^4 ونظيره H_e^3 يبقيان في الحالة السائلة عند تناقص درجة الحرارة حتى عند الصفر
 المطلق. وهذا يفسر بأنه قرب الصفر المطلق تبدأ ظهور القوانين الكوانتية للحالات الطاقية في
 الذرات [6] . يحدث الانتقال الطوري الكومومي عند تغير مفاجئ في التابع الموجي المتعدد
 الجسيمات للسوية الأرضية , ويصنف هذا الانتقال كانتقال طوري مستمر أو من المرتبة الثانية .
 يعزى سبب حدوث الانتقالات الطورية الكومومية الى الترجحات الكومومية , فعند درجات الحرارة
 فوق الصفر المطلق يكون هناك تنافس بين الترجحات الحرارية التي هي من مرتبة ثابت بولتزمان
 والترجحات الكومومية التي هي من مرتبة ثابت بلاك . وعند درجات حرارة قريبة جدا من الصفر
 المطلق تصبح الترجحات الحرارية ضعيفة جدا , وتلعب الترجحات الكومومية الدور الأكبر عند
 تغير أحد الوسطاء , وبالتالي يمكن أن يحدث الانتقال الطوري الكومومي الذي يظهر تغيرات غير
 متوقعة في خواص المادة مثل الحصول على سائل لا يخضع لاحصاء فيرمي أو حالة من
 الناقلية الفائقة . ومن الأمثلة على الانتقالات الطورية الكومومية نجدها عند دراسة الخواص
 المغناطيسية للمركب $C_ePd_2Si_2$, فعند درجات الحرارة المنخفضة والضغط النظامي يكون
 طور المركب في حالة المغناطيسية الحديدية المتعاكسة (Antiferromagnetic) , ومن جراء
 تطبيق الضغط على المركب الذي يقلل من التأثيرات المتبادلة للمغناطيسية الحديدية المتعاكسة ,
 وقبل أن تختفي الخواص المغناطيسية المتعاكسة تظهر حالة ناقل فائق والذي يعتبر انتقال طوري
 كمومي تمكن من الظهور فقط عند غياب المغناطيسية [7,8].

واعتمادا على ما سبق فإنه حتى عند درجة الصفر المطلق يوجد مطال لما يسمى الذبذبة
 الصفيرية للذرات . ففي حالة الهليوم فان مطال هذه الذبذبات يفوق المسافة بين الذرات في المادة
 , وهو مقترن بتأثيرات متبادلة ضعيفة جدا بين ذراته , لذلك فان الهليوم يبقى في الحالة السائلة .
 أما حالة بقية المواد (على سبيل المثال الهيدروجين) فان التأثيرات المتبادلة بين الذرات تكون
 واضحة بشكل ملحوظ , وعند تناقص درجة الحرارة فانها تقود الى التجمد باكرا وقبل أن يبدأ
 ظهور التذبذبات الصفيرية .

وكما للهليوم H_e^4 فان الهليوم H_e^3 لا يملك نقطة ثلاثية, وأن تحول الهليوم H_e^4 في الطور
 الصلب يمكن فقط عندما يتعرض الى ضغط حوالي $25 atm$ قرب الصفر المطلق , وأيضا
 عند قيم كبيرة للضغط مع تزايد درجة الحرارة . أما في الهليوم H_e^3 , فمن أجل تشكل الطور

الصلب قرب الصفر المطلق يتطلب ارتفاع الضغط حتى 30 atm [9] . ان تصلب الهليوم يفسر بأنه عند تطبيق ضغط كبير تتناقص سعة الذبذبة الصفرية بسرعة كبيرة بالمقارنة مع المسافات بين الذرات . وفي مجال الحالة الصلبة فان كلا النظيرين للهليوم له بنية بلورية مختلفة على المخطط (P , T) . يوضح الشكل (2) و (3) حجوم البنية المكعبة المركزية bcc والبنية hcp . وعلى هذين الشكلين لم يعرض إمكانية ظهور بنية مكعبة مركزية الوجوه fcc , والتي يمكن أن تظهر عند ضغوط عالية جدا تفوق 10^3 atm من أجل الهليوم He^4 , وتقوم $1,510^3 \text{ atm}$ من أجل الهليوم He^3 , كما أن الهليوم He^4 وكذلك الهليوم He^3 لهما ضغط أصغري (نهاية صغرى) على منحنى الانصهار عند درجة حرارة $0,77 \text{ K}$ و $0,32 \text{ K}$ على الترتيب , وأن طبيعة هذه النهاية الصغرى مرتبطة بالمؤثرات الكمية التي تتميز بها [9] . يعتبر الهليوم السائل الوحيد في الطبيعة الذي يتسم بظهور المؤثر الكمي قرب درجة الصفر المطلق , لذلك يطلق عليه في كثير من الأحيان السائل الكمي (الكوانتي).

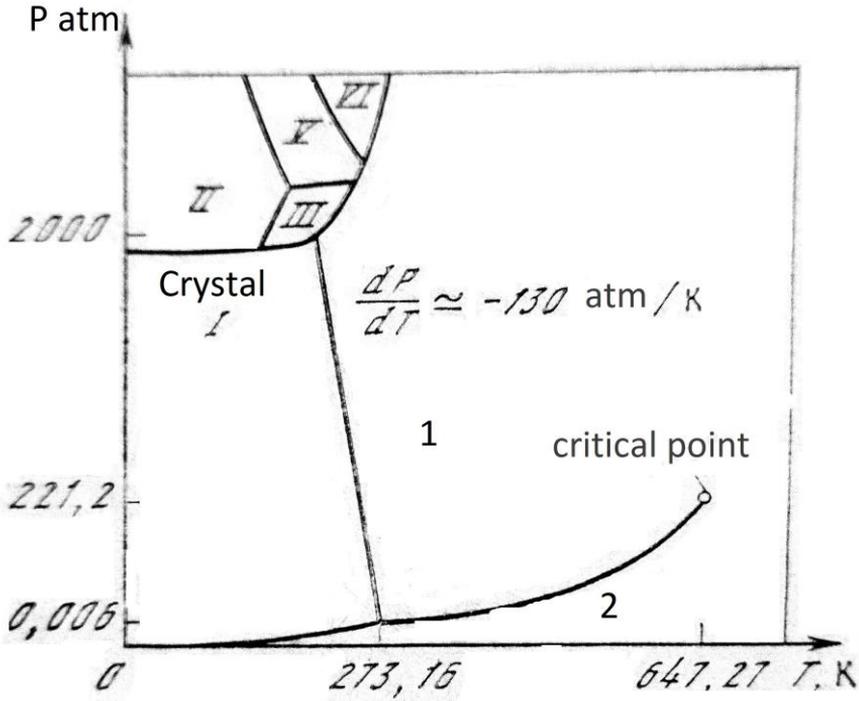
تكن الأهمية الخاصة لسائل الهليوم بأن المؤثر الكمي يقود الى جملة من الظواهر الماكروسكوبية والتي تظهر بشكل تجريبي . فعند تبريد سائل الهليوم He^4 لدرجة حرارة أدنى من $T = 2,172 \text{ K}$ يحصل انتقال من أحد الأشكال المسمى (I - He) الى الشكل الآخر المسمى (II - He) , حيث يختلف احدهما عن الآخر في الصفات الفيزيائية .

يلاحظ انتقال طوري لسائل الهليوم والذي يسمى الانتقال λ , وأنه عند درجة الحرارة T_λ التي قيمتها $2,127 \text{ K}$ يحصل قفزة للسعة الحرارية لسائل الهليوم , والشكل (2) يبين علاقة السعة الحرارية النوعية للهليوم مع درجة الحرارة والذي يذكرنا بالرمز اليوناني λ , وأن درجة الحرارة للانتقال λ تتناقص لتصل الى القيمة $1,76 \text{ K}$ مع تزايد الضغط قرب منحنى الانصهار .

ان الخاصية الأساسية للانتقال λ هو أنه عند درجة حرارة $T < T_\lambda$ فان He^4 يصبح سائل ذو سيولة مفرطة مع لزوجة صغيرة جدا وشذوذ كبير في الناقلية الحرارية . ان منحنى الانتقال λ على المخطط الطوري يفصل هذا السائل (II - He) غير المألوف عن السائل (I - He) المألوف . نشير هنا أن هذا الانتقال لا يعتبر اعتياديا , هنا يتشكل الطوران المختلفان في السائل دوت تغير في اجمالي حالة المادة , وهو ما تمت دراسته وعرضه تجريبيا من قبل العالم كاييتسا [10] والذي تم تفسيره في اعمال لاندوا [11] .

أما عند الماء فان المخطط الطوري يبين التحولات الطورية كما في الشكل (4) , والذي يظهر المناطق I , II , III , VI , V , التي تدل على التحولات البلورية للماء , حيث يوافق المجال I الماء

العادي , ونحصل على التحولات الأخرى فقط من خلال زيادة الضغط بآلاف الضغط الجوي , والتي تم الحصول عليها تجريبيا في أعمال بريدجمان [12] .



الشكل (4) المخطط الطوري للماء (1- للسائل , 2 - للبخار)

ان الاختلاف الرئيسي للمخططات الطورية للماء عن المخططات الطورية للمواد البسيطة مثل المخطط الطوري للهيدروجين (الشكل 1) يكمن في أن منحنى انصهار الماء يعتبر تابع ذو قيمة سالبة للمعامل التناسبي للضغط مع درجة الحرارة (الحديث هنا يتعلق بمنحنى الانصهار للتحويل الطوري I) , حيث أن قيمة معامل التناسب للماء $dP_{\phi}/dT \cong -130 \frac{\text{atm}}{\text{K}}$. نلاحظ أيضا من المخطط الطوري أنه مع ازدياد الضغط تتناقص درجة حرارة انصهار الماء , وهذه الحقيقة تلعب دورا مهما عند التحرك على الجليد , فعند الوزن الكبير فان الزلاجة تسبب انصهار الجليد .

ان الماء ليس وحده الذي يتصف بأن منحنى الانصهار يحقق المتراجحة $dP_{\phi}/dT < 0$. هذا السلوك نجده في مواد عديدة مثل زهر الحديد والبسموت والجرمانيوم والغالسيوم التي تتسم بأنها عند التجمد لا يتناقص حجمها بل يتزايد حجمها . هذه الحقيقة تفسر كون الجليد يطفو على سطح الماء [12].

توازنات التحولات الطورية

أشرنا سابقا أن تساوي الكمون الكيميائي عند التوازن الطوري (8) يحدد علاقة الضغط بدرجة الحرارة عند التحولات الطورية . من أجل الحصول على علاقة دقيقة $P_{\varphi}(T)$ أو $T_{\varphi}(P)$ من الضروري معرفة العلاقة التحليلية للكمونات الكيميائية لكلا الطورين المتعايشين . الا أنه في معظم الحالات فان العبارة الدقيقة للتابع $\mu(T, P)$ غير معروف بشكل عام , وعندما توجد علاقة معروفة فانها تكون فقط من أجل اكثر الجمل بساطة [13] , لذلك فان معادلة منحنى التوازن (9) و (10) لاتعد علاقة شاملة في شكل واضح , يمكن الحصول فقط على المعادلة التفاضلية لمنحنى التوازن الطوري .

من العلاقة (8) ينتج أنه عند التوازن الطوري تتحقق العلاقة الاتية :

$$d\mu_1(T, P) = d\mu_2(T, P) \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\right)_T dP \quad (12)$$

يمكن إعادة صياغة المعادلة (12) حيث نعتبر أن الكمون الكيميائي للجمل المتجانسة يساوي الانتالبية الحرة أو الكمون الترموديناميكي لجيبس [14] .

$$\mu(T, P) = \psi(T, P) \quad (13)$$

حيث ψ الانتالبية الحرة للجمل , ويعبر عنها بالشكل الاتي :

$$\psi = U - TS + PV \quad (14)$$

حيث U, S, V , قيم الطاقة الداخلية والانتروبية وحجم واحدة الكتل للمادة .

نحصل على تفضل الانتالبية على النحو الاتي : [1]

$$d\psi = -SdT + VdP \quad (15)$$

وبالاستفادة من العلاقة (13) و (15) ينتج :

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P = -S , \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = V \quad (16)$$

وبتعويض العلاقة (16) في (12) مع الاخذ بعين الاعتبار أن الضغط ودرجة الحرارة تجري على طول منحنى التوازن الطوري للطورين , وبالتالي نحصل على المعادلة التفاضلية الآتية :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2} \quad (17)$$

حيث S_1, S_2, V_1, V_2 هي قيم الانتروبية وحجم واحدة الكتل لكلا الطورين .

تعتبر المعادلة (17) معادلة عامة كونها تصف التحولات الطورية للاوساط المختلفة . نلاحظ هنا أنه يوجد انتقال طوري من الطور الأول في الطور الثاني , والذي يتم فيه تغير الانتروبية والحجم النوعي (أو الكثافة) بشكل قفزي , أي عندما $S_1 \neq S_2$ و $V_1 \neq V_2$. مثل هذا

الانتقال يسمى الانتقال الطوري من المرتبة الأولى (من النوع الأول) . وبسبب التوافق مع العلاقة (16) فان قفزة S و V تتطابق مع قفزة المشتق الأول للكيمياء . والى هذا الانتقال الطوري من النوع الأول يكون انتقال سائل - بخار , بلورة - سائل , بلورة - بخار . أي كل التحولات الطورية التي تتم بتغيير حالات المادة الكلية . وعند هذا الانتقال يتم امتصاص أو انبعاث الطاقة المرتبط مع قفزة الانتروبية , وبا أن الانتقال الطوري يجري من خلال ثبات درجة الحرارة ,فانه عند زيادة الانتروبية يكون :

$$S_2 - S_1 = \frac{L}{T} \quad (18)$$

حيث L هي حرارة الانتقال الطوري من الطور الأول في الثاني . فعندما يحصل امتصاص حرارة فان L تعتبر مقدارا موجبا , وعند انبعاث الحرارة فان L تعتبر مقدارا سالبا . وتسمى L عادة الحرارة الكامنة (حرارة التبخر - حرارة الانصهار) .

بما أنه عند الانتقال الطوري من النوع الأول $S_1 \neq S_2$ $L \neq 0$, وبتعويض العلاقة (18) في (17) نحصل على صيغة الانتقال الطوري من المرتبة الأولى

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\phi = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} \quad (19)$$

والتي تسمى صيغة كلايرون - كلاوزيوس .

عند التحول الطوري للسائل في البخار فان حجم البخار V_2 اكبر من حجم السائل V_1 , وهنا يحصل امتصاص للحرارة ($L > 0$) لذلك فان $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\phi > 0$ وبالتالي فان درجة حرارة

الغليان تتزايد تماما بتزايد الضغط . أيضا عند الانتقال الطوري للبلورة الى سائل ($L > 0$)

الا أنه يمكن أن يتزايد أو يتناقص الحجم عند الانصهار . كما يمكن ملاحظة اما تزايد درجة حرارة الانصهار عند تزايد الضغط ($\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\phi > 0$) , مثل الهيدروجين , الأزوت , الأكسجين ,

أو انخفاض درجة الحرارة عند تزايد الضغط ($\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\phi < 0$) , مثل الماء , حديد الزهر , البزموت .

يوجد انتقالات طورية من الطور الأول في الآخر والذي لا يتطلب حرارة انتقال طوري بسبب أنه في هذه الحالة لا يتم قفزات للانتروبية أو للحجم ($L = 0$) . فاذا استخدمنا الصيغة (17) ,

فان القسم الأيمن يكون غير محدود (عدم تعيين) , ولازالة عدم التعيين نفاضل البسط والمقام بالنسبة لدرجة الحرارة أو بالنسبة للضغط وبما أنه في البسط والمقام المقادير V_2, V_1, S_2, S_1 وهي نفسها تعتبر مشتقات للكيمياء , فان عدم التعيين سوف يختفي اذا وجدت القفزة ليس

في المشتق الأول ولكن في المشتق الثاني للكيمونات الكيميائية عند التحولات الطورية ، والتي تمكننا من كتابة العلاقة الترموديناميكية الآتية [2]:

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T , \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{C_p}{T} , \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P \partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P , \quad (20)$$

حيث السعة الحرارية النوعية للمادة تحت ضغط ثابت .

من العلاقة (20) ينتج أن المشتق الثاني للكيمونات الكيميائية يحدد بدقة معينة الانضغاطية والسعة الحرارية وعامل التمدد الحراري للمادة المتجانسة (وحيدة النوع) . ان الانتقالات الطورية التي من خلالها لا يحصل تغير الحجم بشكل قفزي وأيضا لا امتصاص أو اصدار حرارة الانتقال الطوري ، ولكن قفزة لتغيرات الانضغاطية أو السعة الحرارية أو عامل التمدد الحراري تسمى الانتقال الطوري من المرتبة الثانية (من النوع الثاني) [3] .

نشير هنا أن المعادلة التفاضلية المتعلقة بالضغط ودرجة الحرارة على طول منحنى التوازن الطوري عند الانتقال الطوري من النوع الثاني يمكن التعبير عنها من خلال العلاقتين الآتيتين :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_\phi = -\frac{\left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V_2}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial V_1}{\partial P}\right)_T} \quad (21)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\phi = \frac{\left(\frac{C_{p2} - C_{p1}}{T}\right)}{\left(\frac{\partial V_2}{\partial t}\right)_P - \left(\frac{\partial V_1}{\partial t}\right)_P} \quad (22)$$

والتي يطلق عليهما معادلات ايرنست .

يعد انتقال الهليوم العادي (He - I) في الهليوم المفرط (He - II) مثالا على الانتقال الطوري من المرتبة الثانية . وكما أشرنا سابقا فان هذا الانتقال يتم بقفزة للسعة الحرارية والتي تلاحظ في الدراسات التجريبية هي الانتقال λ في الهليوم السائل . وكما ينتج من المعادلة (22) فان مثل هذه القفزة يجب أن تتصاحب أيضا مع قفزة لعامل التمدد الحراري فقط عندما يكون المقدار $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\phi$ عند الانتقال الطوري لانهائي . كما أن الانتقال الطوري من المرتبة الثانية نجده في التحولات متعددة الأشكال للماء البلوري الصلب والتي لا يكون عندها تغير في الحالة الكلية للمادة .

مما سبق يمكن الاستنتاج ان التحولات الطورية للمادة يمكن ان تتم عبر التحول من المرتبة الأولى وكذلك من المرتبة الثانية ، وبالتالي يمكننا التحكم بهذا التحول كونه ناشرا للحرارة او ماصا للحرارة .

- 1 – Зоммефельд А . Термодинамика и статистическая Физика . М.: Изд-во иностр.лит.1955.480 с
- 2 – Леонтович М .А. Введение в Термодинамику .М.; Л.; Гостехиздат.1955 .200 с
- 3 – Ромер Ю . Б.; Рывкин Л.Ш. Термодинамика статистическая Физика и кинетика . М.: Наука . 1972 . 400 с
- 4 – Малков М . Данилов И . Б . Зелъдович А . Г . Справочник по Физикотехническим основам криогеники . М .: Энергия .1973 392 с .
- 5 – Кеезом В . Гелий . М .: Изд-во иностр . лит.1949 . 542 с .
- 6 – Ландау Л . Д .; Лифшиц Е .М . Квантовая механика . М.; Наука . 1974 . 752 с .
- 7 – Nature Physics , Vol . 4 , No . 3 March 2008 .
- 8 – S. Sachder , Quantum Phase Transition ,Cambridg Univer. Press 2011
- 9 – Есельсом Б .Н ;Григорьев В .Н .; Иванцов В .Г . Растворы кваитовых жидкостей $\text{H}_e^3 - \text{H}_e^4$.; Наука .1973 .
- 10 – Капица П . Л . Сверхтекучесть гелия – II .-Докл .АН СССР ; 1938, Т.28 ; No 1 ; с 21 – 34 .
- 11 – Ландау Л . Д .Теория сверхтекучести гелия – II .- ЖЭТФ, 1941, т .11, No 6 .с .592 -616 .
- 12 – Френкель Я . И . Кинетической кавитации в жидкостях . Л .: Наука, 1975 .592 с .
- 13 – Левич В .Г . Физико-химическая гидродинамика . М .: Физматгиз ,1959 .700 с
- 14 – Ландау Л . Д .; Лифшиц Е .М . Статистическая Физика . М .: Наука , 1964 .586 с .

