------مجلة علوم الرافدين، المجلد 26، العدد 1، ص86-100، 2017------

الخصائص الثرمودانميكية للنحاس تحت الضغط العالي ودرجات الحرارة المختلفة

جنان فخر الدين احمد **إسراء شكر محمود**

قسم الفيزياء / كلية التربية / جامعة الموصل

(أستلم 30 /7 /2013 ؛ قُبل 28 /10 / 2013)

الملخص

تم دراسة الخواص المرنة للنحاس (الانضغاطية انخفضت من 1-0.6 ،معامل التمدد الحجمي، ومشتقة معامل التمدد الحجمي بالنسبة للضغط)باستخدام معادلات الحالة (Vient, Shanker, Poirier, Birch- Murnghan)EOSs وقورنت النتائج مع البيانات التجريبية كذلك تم دراسة تأثير الحرارة العالية والضغط العالي على اربع خواص ثرموداينميكية للنحاس باستخدام معادلة الحالة الحرارية لكومر ومعادلة اندرسن كما درست الطاقة التذبذبية للذرات E_D والسعة الحرارية تحت حجم ثابت C_V باستخدام نظرية ديباي مع الاخذ بنظر الاعتبار تغير درجة حرارة ديباي مع الضغط، واخيرا تم حساب منحني الانصهار للنحاس باستخدام معادلة الحالة الحرارية (لماي – كرونشين – ديباي المبنية على معادلات الحالة المذكورة) و معادلة الحالة لكومر وقانون لندمان في الانصهار وكذلك حساب ميل منحني الانصهار مع الضغط، لقد وجد ان درجات الانصهار تزداد مع الضغط والعلاقة بينهما غير خطية كما ان ميل المنحني يقل تدريجياً مع زيادة الضغط وان مقدار تغير منحني الانصهار مع الضغوط العالية يكون قليل، قورنت النتائج مع بعض البيانات التجريبية وكانت النتائج متوافقة.

الكلمات الدالة: النحاس، معادلات الحالة، الانصهار، منحني الانصهار، منحني الانضغاطية.

Thermodynamical Properties of Copper Under High Pressure and Different Temperatures

Janan F. Ahmad **Esraa Sh. Mahmood**

Department of Physics/ College of Education/ University of Mosul

ABSTRACT

The elastic properties such as (compressibility range from (1 to 0.6 values), isothermal bulk modulus and pressure derivative of isothermal bulk modulus) have been computed using (vinet, Birch – Murghun, Shanker, poireior)EOSs, the results were compared with the experimental data. The effect of high temperature and pressure on the four thermodynamic properties for copper have been studied. The vibration energy of atoms (E_D) in a solid copper (Cu) and heat capacity at a constant volume (C_V) have been evaluated using Debye model and the effect of pressure on Debye temperature. Finally , melting curve representing the variation of melting (Tm) with pressure have been Calculated for copper by using Mie Gruneison – Debye equation (based on the above equation of states), Lindemann and Kumer equations, also the melting gradient was computed. It is found that melting temperature increases with pressure in a non-linear manner such that the melting gradient decreases gradually with increase in pressure. The results were found in good fitting with experimental data.

Keywords: Copper, equation of state, melting curve, compression curve.

المقدمة

تلعب معادلة الحالة (EOS) للصلب وهي علاقة تربط بين (الضغط والحجم ودرجة الحرارة) دور مهم في المواد العالية الكثافة لان معلومات معادلة الحالة لها اهمية مركزية في الفهم العمومي لتصرف وتطبيقات المواد العالية الكثافة، ويمكن تطبيق معادلة الحالة بنجاح لتوضيح الخواص الثرموداينميكية للمعادن على مدى واسع من درجات الحرارة العاليـة ومـن الـضغط العالي.

في هذا البحث استخدمت معـادلات الحالـة (Birch-Murnghan EOS, Shanker EOS, Vinet EOS, Poirier EOS) المبنية على اسس نظرية مختلفة لدراسة الخواص المرنة عند ضغوط عالية ومختلفة، ومن هذه الخواص (الانضغاطية في مدى V/Vo=1 الى V/Vo=0.6) ومعامل التمدد الحجمي B، ومشتقة معامل التمدد الحجمي بالنسبة للضغط $\bar{B}$ ، كذلك دراسـة الخواص الثرموداينميكية تحت تأثير مدى واسع من درجات الحرارة العالية والضغوط العالية ومن هـذه الخـواص (الحجـم الحراري Vth، الضغط الحراري Pth، معامل التمدد الحراري الحجمي α_v، الانصهار) حيث ان الضغط الحراري Pth هـو كمية فيزياوية يلعب دور اساسي في حساب معادلة الحالة الحرارية وان معادلة كومر الحرارية لها دور كبير في حساب الحجم الحراري، وستدرس الطاقة التذبذبية E_D للذرات والسعة الحرارية تحت حجم ثابت C_V باستخدام نموذج ديباي مع الاخذ بنظر الاعتبار تغير درجة حرارة ديباي مع الضغط.

اخيراً سيدرس منحني الانصهار والذي يمثل تغير درجات الانصهار مع الضغط للنحاس باستخدام معادلة الحالـة الحراريـة (لماي – كرونشين ديباي المبنيـة علـى معـادلات الحالـة (Vient EOS , Shanker EOS , Poirier EOS, Birch-Murnghan EOS) مع قانون لندمان في ايجاد درجات الانصهار، حيث ان زيادة الضغط يـؤدي الـى ارتفـاع درجـات الانصهار وأن العلاقة بين درجات الانصهار والضغوط هي غير خطية كما سيتم تحليل ميل منحـني الانـصهار $\frac{dTm}{dp}$ مـع الضغط مع التوضيح بان معامل كرونشين يعتمد على الحجم ومقارنة منحني الانصهار المحسوب للنحاس مع البيانات التجريبية ومع منحني الانصهار لباحثين يعملون في هذا المجال.

التفاصيل النظرية

التفاصيل النظرية لمعادلات الحالة

(i) معادلة بيرخ ـ مرنكهان

تعتمد معادلة الحالة لبرخ مرنكهان (Birch, 1947) على افتراض أن طاقة مطاوعة المادة الصلبة تحت الضغط العالي يمكن التعبير عنها بمتوالية تايلر في المطاوعة المتناهية لاويلر والذي يعرف كما يلي (Angel, 2001)

$$E_e = \frac{1}{2}[x^{-2/3} - 1] \quad \text{...(1)}$$

وان معادلة بيرخ مرنكهان تكتب بالصيغة التالية (Gaurav *et al*, 2002)

$$P_{B-M} = \frac{3}{2}B_o(x^{-7/3} - x^{-5/3})\left[1 + \frac{3}{4}(B_o' - 4)(x^{-2/3} - 1)\right]. \quad \text{...........(2)}$$

إذ أن:

$$x = \frac{V_P}{V_o}$$

B_o = معامل المرونة ألحجمي عند درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي

B_o'= مشتقة B_o بالنسبة للضغط

(ii) معادلة فينت

تستعمل معادلة فينت للانضغاطية العالية (Vinet *et al*., 1986, 1987a)، ويمكن اشتقاق معادلة فينت من جهد ريدبرك (Rydberg Potential) التي هي:

$$E(r) = A\left[1 - f\left(1 - \frac{r}{a}\right)\right] exp f\left(1 - \frac{r}{a}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \ldots.\ (3)$$

إذ عد فينت وعدد من الباحثين ان طاقة الجهد E المعتمد على المسافة بين الذرات (r) يعطى بالمعادلة (Poirier, 2000)

$$E(r) = A'(1 + a'r)exp(-br) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

وبمقارنة هذه المعادلة مع المعادلة (3) يتبين بأنهما متساويان إذ أن:

$$A' = A(1 - f)e^f$$

$$A = \delta_T + 1$$

$$a' = \frac{f}{a(1 - f)}$$

$$b = f/a$$

حيث ان A',a', b هي ثوابت تابعة للصاب

وان δ_T معامل اندرسون وهو دالة للانضغاطية

وباستخدام معادلة (4) أعطى فينت وعدد من الباحثين توضيحاً عن معادلة الحالة والتي عرفت بمعادلة الحالة لفينت.

ويعبر عن معادلة فينت بدلالة الحجم النوعي بالمعادلة (Gaurav *et al*., 2002):

$$P(V) = 3B_o x^{-\frac{2}{3}}(1 - x^{1/3})exp\left[\frac{3}{2}(B_o' - 1)\{1 - x^{1/3}\}\right] \quad \ldots\ldots\ (5)$$

تعرف المعادلة (5) بالمعادلة العامة لفينت وهي كثيرة الاستعمال في الأدبيات العلمية (Poirier, 2000; Vinet *et al*., 1987, a, b)

(iii) المعادلة اللوغارتمية

يمكن اشتقاق المعادلة اللوغارتمية من استخدام متسلسلة تايلر للطاقة الحرة للشبيكة بدلالة مطاوعة هينكي Hencky (Strain) كما في حالة معادلة الحالة لبرخ مرنكهان التي اشتقت من متسلسلة تايلر للطاقة الحرة المعتمدة على مطاوعة أويلر (Euler Strain) لكن التباعد في هذه المعادلة يكون أفضل مما هو عليه في معادلة الحالة لبرخ ـ مرنكهان. وقد اقترحت المعادلة اللوغارتمية من قبل (Poirier and Tarentola, 1998) إذ أن مطاوعة هينكي تعطى بالصيغة التالية (Reiner, 1969):

$$E_H = \frac{1}{3}\ln(x) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (6)$$

وتعطى معادلة بويرر بالصيغة الآتية (Gaurav *et al*., 2002):

$$P = B_o \frac{1}{x}\left[ln\frac{1}{x} + \frac{(B_o' - 2)}{2}\left(ln\frac{1}{x}\right)^2\right] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

(iv) معادلة شانكير

قدم شانكير وعدد من الباحثين معادلة حالة تعتمد على طاقة الجهد بين الذرات لثابت القوة القصير المدى المعتمد على الحجم. (Poirier, 2000; Born and Huang, 1954) ويعرف ثابت القوة القصير المدى كما يلي:

$$A = \frac{1}{3}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial E}{\partial r}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

حيث E هي طاقة الجهد للشبيكة وهي دالة لـ (r) وتعطى معادلة شانكير كما يلي (Gaurav *et al.*, 2002):

$$P = B_o \frac{x^{-4/3}}{t}\left[\left(1 - \frac{1}{t} + \frac{2}{t^2}\right)\{\exp(ty) - 1\} + y\left(1 + y - \frac{2}{t}\right)\exp(ty)\right] \quad ......(9)$$

حيث أن:

$$t = B_o' - \left(\frac{8}{3}\right)$$

y = 1-x

معامل المرونة

يمثل معامل المرونة الحجمي (B_T) مقياساً لمقاومة المادة للانضغاط المنتظم. ويعرف بأنه الزيادة فـي الـضغط التـي تـرادف تقلـصاً معينـاً فـي الحجـم ويقـاس بوحـدات الـضغط الأساسـية مثـل الباسـكال. ويعبـر عنـه بالـصيغة (Gaudoiu and Foulkes., 2002; Cui *et al.*, 2004):

$$B_T = V\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} = -V\frac{\partial P}{\partial V} \quad ....(10)$$

والمعادلات هي (Gaurav *et al.*, 2002):

$$B_{T_{B.M}} = \frac{1}{2}B_o\left(7x^{-\frac{7}{3}} - 5x^{-\frac{5}{3}}\right) + \frac{3}{8}B_o(B_o' - 4)\left(9x^{-9/3} - 14x^{-7/3} + 5x^{-5/3}\right) \quad ......(11)$$

$$B_{T_{vinet}} = B_o x^{-\frac{2}{3}}\left[1 + \left\{\frac{2}{3}(B_o' - 1)x^{\frac{1}{3}} + 1\right\}\left(1 - x^{\frac{1}{3}}\right)\right] \times \exp\left[\frac{3}{2}(B_o' - 1)\left(1 - x^{1/3}\right)\right] \quad ....(12)$$

$$B_{T_{Sh}} = B_o x^{-1/3}(1 + y + y^2)\exp(ty) + \frac{4}{3}P_{Sh} \quad ....(13)$$

حيث ان:

$$t = B_o' - \left(\frac{8}{3}\right)$$

y = 1-x

$$B_{T_{Poirier}} = B_o x^{-1}\left[1 + (B_o' - 1)\ln(x^{-1}) + \left(\frac{B_o' - 2}{2}\right)(\ln x^{-1})^2\right] \quad ....(14)$$

مشتقة معامل المرونة الحجمي

تعطى مشتقة معامل المرونة الحجمي (B_T') بالنسبة للضغط لمعادلات الحالة المختلفة وتأثير الضغط العالي عليها كالتالي (Gaurav *et al.*, 2002):

$$B'_{T_{B.M}} = \frac{B_o}{8B_o'}\left[(B_o' - 4)\left(81x^{-\frac{9}{3}} - 98x^{-\frac{7}{3}} + 25x^{-\frac{5}{3}}\right) + \frac{4}{3}\left(49x^{-7/3} - 25x^{-5/3}\right)\right] \quad ......(15)$$

$$B'_{T_{vinet}} = \frac{1}{3}\left[\frac{x^{1/3}(1-\eta) + 2\eta x^{2/3}}{1 + (\eta x^{1/3} + 1)(1 - x^{1/3})} + \eta x^{1/3} + 2\right] \quad ....(16)$$

$$\eta = \frac{3}{2}(B_o' - 1)$$

$$B'_{T_{Sh}} = \frac{4}{3} + \left(1 - \frac{4}{3}\frac{P_{Sh}}{B_{T_{Sh}}}\right) \times \left[\frac{1}{3} + x\left\{t + \frac{(1+2y)}{1+y+y^2}\right\}\right] \quad ....(17)$$

$$B'_{T\,Poirier} = \frac{B_0}{B_{T\,Poirier}} x^{-1}[B'_0 + (2B'_0 - 3)\ln x^{-1} + \left(\frac{B'_0 - 2}{2}\right)(\ln x^{-1})^2] \quad \dots (18)$$

دراسة الخصائص الثرمودانيميكية للنحاس تحت درجات أعلى من درجة حرارة الغرفة وعند ضغوط عالية

الطاقة الداخلية التذبذبية

لقد افترض ديباي في نظريته للحرارة النوعية للمواد الصلبة أن ذرات المادة الصلبة تتذبذب تذبذباً جماعياً، أي عد حركة الشبيكة ككل، بدلاً من اعتبار كل ذرة تذبذب بصورة مستقلة عن بعضها البعض كما افترضها أينشتاين في نظريتهِ (Kittel,1986)وقد حسبت الطاقة الداخلية التذبذبية بعد الاخذ بنظر الاعتبار تاثير الضغط على درجة حرارة ديباي من معادلة (21) وعلية فإن الطاقة الكلية للمتذبذبات يعبر عنها بالصيغة:

$$E_D = \frac{9RT^4}{\Theta_P^3} \int_0^{X_m} \frac{X^3}{e^X - 1} dX \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (19)$$

إذ أن

$$X = \frac{\hbar\omega}{K_B T}$$

$$X_m = \omega_D = \frac{\Theta_P}{T}$$

R = الثابت العام للغازات، Θ_P = درجة حرارة ديباي (Debye temperature) عند ضغط محدد، ω_D = تردد ديباي (Debye frequency) وهو أقصى قيمة للتردد الزاوي وان تردد ديباي يعتبر قيمة ثابتة لجميع الأنماط سواء كانت طولية أو مستعرضة.

السعة الحرارية للنحاس عند ضغوط عالية ودرجات حرارة مختلفة

السعة الحرارية هي قابلية المادة لخزن الطاقة الحرارية خلال تغير درجة الحرارة درجة مئوية واحدة. ويمكن إيجادها بعد الاخذ بنظر الاعتبار تاثير الضغط على درجة حرارة ديباي وكما يلي

$$C_V = 9R\left(\frac{T}{\Theta_P}\right)^3 \int_0^{\Theta_P/T} \frac{X^4 e^X}{(e^X - 1)^2} dx \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots(20)$$

إذ أن: إن زيادة الإجهاد على البلورة يؤثر على الحجم المولاري وبدوره يؤثر على درجة حرارة ديباي(Kumar and Dass,1986) وكما في المعادلة

$$\Theta_P = \Theta_D\left(\frac{V_P}{V_o}\right)^{-\gamma} \quad \text{---------------------------------}(21)$$

$\Theta_D = 343\ ^\circ K$ درجة حرارة ديباي عند الضغط الجوي

$\Theta_P = 549.65\ ^\circ K$ درجة حرارة ديباي عند الضغط P = 105GPa

$\Theta_P = 669.3\ ^\circ K$ درجة حرارة ديباي عند الضغط P = 240GPa

معامل التمدد الحراري ألحجمي للنحاس (α_V) تحت تاثير درجات الحرارة العالية والضغط العالي

يعرف معامل التمدد الحراري ألحجمي على أنه النسبة بين التغير النسبي للحجم إلى التغير في درجة الحرارة عند ثبوت الضغط وحسب المعادلة:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dT}\right)_P \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (22)$$

وان وحدة α_V هي (K^{-1})

ونستطيع كتابة العلاقة (22) على الصورة التالية:

$$\alpha = \left[\frac{dV/V}{dT}\right]_P \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (23)$$

لقد استخدمنا معادلة كومر لإيجاد معامل التمدد الحراري ألحجمي α_V عند درجات حرارة أعلى من درجة حرارة الغرفة. باستخدام معادلة (Singh and Kumar, 2004)

$$\frac{\alpha}{\alpha_o} = \frac{(B_o'+1)[1+\alpha_o(B_o'+1)(T-T_o)]}{(B_o'+2)-[1-\alpha_o(B_o'+1)(T-T_o)]} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (24)$$

حيث أن:

T = درجات الحرارة المختلفة لمدى من K(300-1300)، T_o = درجة حرارة الغرفة مقاسه بوحدة الكلفن ($T_o = 300K$)، α_o = معامل التمدد الحراري ألحجمي عند الضغط الجوي

$\alpha_o = 0.504 * 10^{-4}\ K^{-1}$ (Taravillo *et al*., 2002)

B_o' =5.3 مشتقة معامل المرونة الحجمي للنحاس (Liu *et al*., 2007)

الحجم الحراري

تم حسابه باستخدام معادلة كومر وهي (Kumar and Nand , 2009):

$$V_{Th} = V_o\left[1 - \frac{1}{A}\, ln\left(1 + \frac{A}{B_o}(P - P_{Th})\right)\right] \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (25)$$

الانصهار

يعرف الانصهار من وجهة نظر الديناميكا الحرارية بأنه وضعية توازن المادة بين الحالتين الصلبة والسائلة. فعند انصهار المادة تتعرض الخواص الفيزياوية للمادة (الكثافة، اللزوجة، الخصائص الضوئية، الخصائص الكهربائية وغيرها) لتغيرات مفاجئة. تعد هذِهِ التغيرات من سمات المرتبة الأولى لتبدل طور المادة. وهي أولى المظاهر التي يتم رصدها لتحديد بدء عملية الانصهار. فضلاً عن أن المادة في حالة الانصهار تفقد التراصف الدوري المتواصل الذي تتميز به بلورات المادة الصلبة كما تفقد مقاومتها لإجهاد القص. وهما السمتان اللتان تؤكدان قطعاً حصول عملية الانصهار مما يستوجب توفير الوسائل لرصدهما. وتؤدي دراسة انصهار المعادن دوراً مهماً في فهم آلية القوى الذرية الداخلية نتيجة تحول الطور الصلب- سائل. (علي، 2007)

معادلة منحني الانصهار

ان معادلة الحالة الكلية لمنحني الانصهار عند درجات الانصهار هي(Holzapfel, 2001)

$$P_m(V_m, T_m) = P(V, 300) + P_{Th}(V_m, T_m) \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (26)$$

والتي تعرف بمعادلة ماي كرونشين ديباي. وان P(V, 300) هي معادلات الحالة المرجعيـة عنـد درجـة حـرارة الغرفـة المستخدمة في البحث وهي (بيرخ مرنكهان، فينت ، شانكير، بويرر)، وان $P_{Th}(V_m, T_m)$ تمثل معادلة الـضغط الحـراري، يحسب الضغط الحراري $P_{th}(V_m, T_m)$ عند درجات حرارة $T_m > T_{mo}$ وذلك باستخدام المعادلات التالية:

1- معادلة ماي – كرونشين

$$P_{Th}(V_m, T_m) = \frac{\gamma_m}{V_m} 3R(T_m - T_{mo}) \quad ....(27)$$

إذ أن:

$$\gamma_m = \gamma_{mo} \frac{V_m}{V_{mo}}$$

وان γ_{m0} هي معامل كرونشين الأول عند نقطة الانصهار وان $\frac{V_m}{V_{mo}}$ هي (نسبة الحجم الحراري لكل نقاط الانصهار وعلى طول منحني الانصهار إلى الحجم الحراري عند نقطة الانصهار البدائية عند T_{mo} وعند الضغط (P= 0 Gpa).

2- نحسب معادلة الضغط الحراري بدلالة معامل التمدد الحراري الحجمي ومعامل المرونة الحجمي B_T عند درجة الانصهار T_{mo}

$$P_{Th}(V_m, T_m) = \alpha_T B_T (T_m - T_{mo}) \quad ....(28)$$

3- تحسب معادلة الضغط الحراري بدلالة معامل التمدد الحراري الحجمي α_o ومعامل المرونة الحجمي B_0 عند درجة حرارة الغرفة.

$$P_{Th}(V_m, T_m) = \alpha_o B_o (T_m - T_{mo}) \quad ....(29)$$

حيث ان (Cui and Yu, 2007) استنتج:

$$\alpha_o B_o = \alpha_T B_T \quad ....(30)$$

وقد استخدمنا المعادلات الثلاث في حساب $P_{Th}(V_m, T_m)$ ولاحظنا بان $P_{Th}(T_m)$ تعتمد على درجات الانصهار فقط وقد أعطت المعادلات الثلاثة لـ P_{Th} نتائج متقاربة. وعليه أصبحت معادلة الضغط الحراري الكلي P_m عند الانصهار كالآتي

$$P_m(V_m, T_m) = P(V, 300) + \frac{\gamma_m}{V_m} 3R(T_m - T_{mo}) \quad ....(31)$$

$$P_m(V_m, T_m) = P(V, 300) + \alpha_T B_T (T_m - T_{mo}) \quad ....(32)$$

$$P_m(V_m, T_m) = P(V, 300) + \alpha_o B_o (T_m - T_{mo}) \quad ....(33)$$

ولحساب الحجم عند الانصهار (V_m)

فقد استخدمت المعادلة (25) في حساب الحجم الحراري عند نقاط الانصهار.

حساب درجات حرارة الانصهار

افترض لندمان ان الصلب ينصهر عندما الجذر التربيعي لمتوسط سعة ذبذبة الذرات عند نقطة الاتزان يصبح اكبر من المسافة البينية بين الذرات وقد توصل لندمان الى علاقة بين درجات الانصهار والحجم عند الانصهار تحت ضغوط عالية كما يلي (Dubrovinsky *et al*., 2000 ; Dorogokupes., 2000)

$$T_m = T_{mo} \left(\frac{Vm}{Vm_o}\right)^{2/3} exp\left[\frac{2\gamma_o}{q}\left\{1 - \left(\frac{Vm}{V_{mo}}\right)^q\right\}\right] \quad ....(34)$$

حيث ان

$\gamma_{mo} = 2$(Schlosser.,1989), T_{mo}=1357 K ,V_{mo}=$7.6069*10^{-6}$ m^3/mole $q = 1$

كذلك تم إيجاد منحني الانصهار بين (P_m,T_m) وإيجاد ميل منحني الانصهار باستخدام المعادلة التالية

$$\frac{dT_m}{dP} = 2T_m\left(\gamma_m - \frac{1}{3}\right)/B_m \quad ....(35)$$

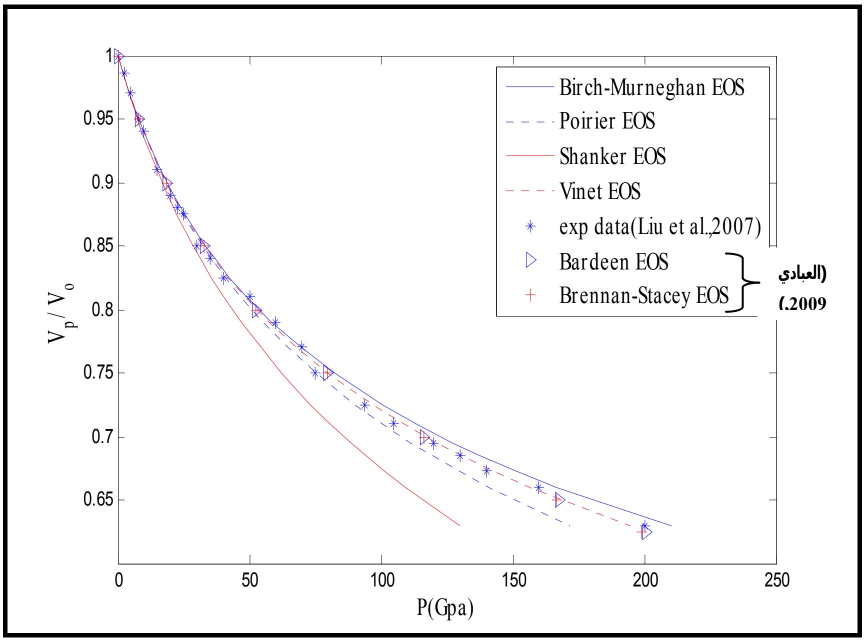
حيث تم حساب B_m كدالة للضغط والحرارة باستخدام معادلة كومر (Kumar and Nand, 2009) وكذلك توضيح بان معامل كرونايشن يعتمد على الحجم (Sunil *et al*., 2013).

النتائج والمناقشة

المحور الأول: حساب منحني الانضغاطية الايزوثرمي للنحاس باستخدام المعادلات (فينت، برخ مرنكهان، شانكير، بويرر) ومع استعمال المعاملات الآتية عند الضغط الجوي ودرجة حرارة الغرفة B'_o, B_o, V_o وكذلك البيانات التجريبية للنحاس (F.C.C) المأخوذة من المصدر (Liu *et al*., 2007) حيث أن:

$V_o = 7.11*10^{-6}$ m^3/mole , B_o = 133 Gpa , $B'_o = 5.3$

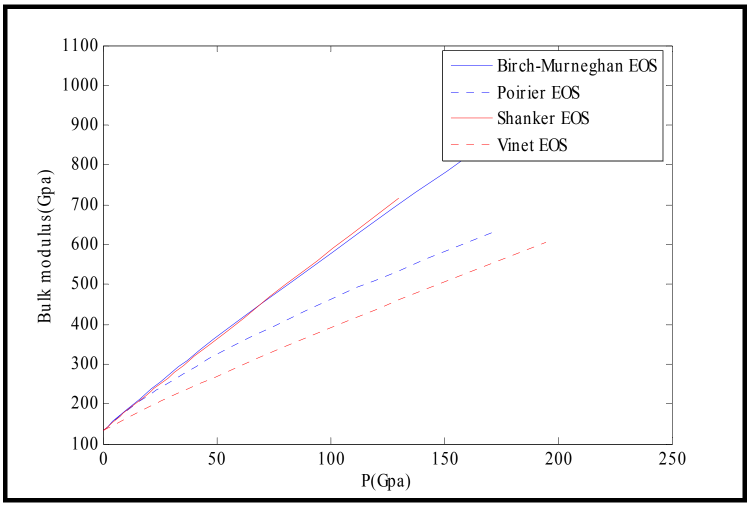
يوضح الشكل (1) مقارنة بين منحني الانضغاطية للنحاس المحسوب وبين البيانات التجريبية التي أخذت من المصدر (Liu *et al*., 2007) و(العبادي، 2009).



الشكل 1: منحني الانضغاطية الايزوثرمي للنحاس من نوع (F.C.C) **المحسوب باستخدام معادلات حالة مختلفة مقارنة مع البيانات التجريبية لكل من (Liu *et al*., 2007) و(العبادي، 2009)**

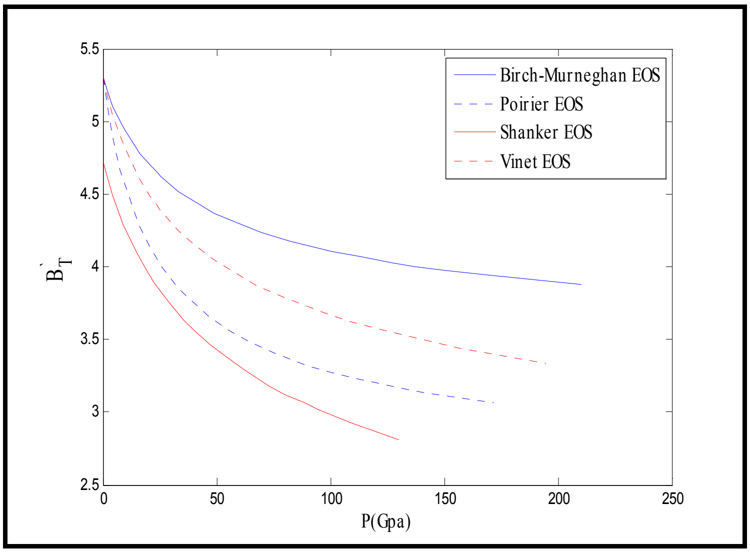
يتضح من الشكل (1) أن المعادلات فينت و بيرخ مرنكهان كانت متفقة مع البيانات التجريبية إلى الضغط 75Gpa ثم تليها معادلة بويرر ومعادلة فينت تقع بين معادلة الحالة لبرخ - مرنكهان وبين معادلة بويرر. ويبين الشكل إن معادلة فينت عند الضغوط العالية هي الأفضل كما هو واضح من الشكل. أما معادلة شانكير فان منحني الانضغاطية لها متفاوت عن البيانات التجريبية عند الضغوط العالية وذلك لان معادلة شانكير تعتمد على طاقة الجهد بين الذرات لثابت القوة القصير المدى المعتمد على الحجم مع ملاحظة أن نتائج المعادلات جميعها كانت منسجمة تماماً مع البيانات التجريبية ومع بعضها البعض للضغوط القليلة نسبياً.

معامل المرونة ألحجمي عند درجة حرارة الغرفة (B_T) ومشتقته بالنسبة للضغط حسبت لنسبة الحجوم المضغوطة المختلفة ($\frac{V_P}{V_o}$) التي تتراوح قيمتها للنحاس بين 1-0.61.



الشكل 2: تغير معامل المرونة الحجمي (B_T) للنحاس مع الضغط العالي

نلاحظ من الشكل (2) ان معامل المرونة الحجمي يزداد مع زيادة الضغط وهذا يثبت صحة زيـادة مقـدار معامـل المرونـة الحجمي B_T مع زيادة الضغط طبقاً للمعادلة $B_T = -V\frac{dP}{dV}$ اذ ان زيادة الضغط عند درجة حرارة ثابتة يؤدي الـى تقلـص الحجم وبدوره يؤدي الى زيادة معامل المرونة الحجمي.



الشكل 3: تغير مشتقة معامل المرونة الحجمي بالنسبة للضغط B'_T مع الضغط العالي.

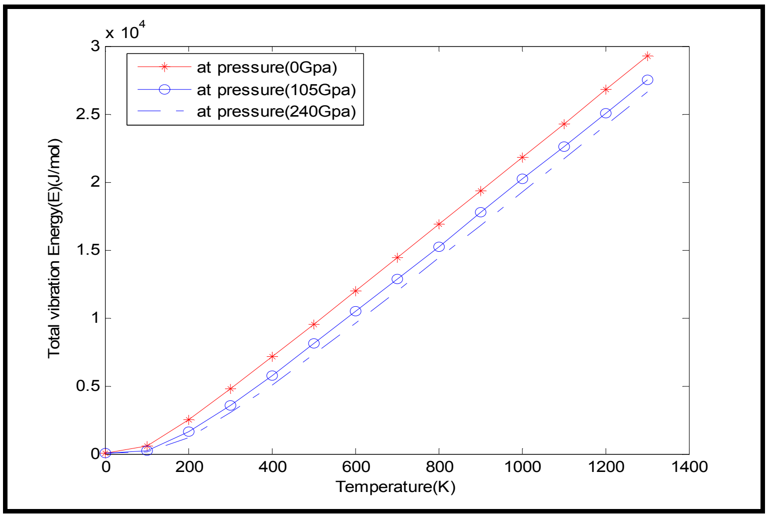
من الشكل (3) نلاحظ بان المشتقة الأولى لمعامل المرونة الحجمي (B'_T) تقل مع ازدياد الضغط وعليـه فـان المـشتقة الثانية لمعامل المرونة الحجمي (B_T) تكون سالبه.

وان منحني B'_T مع الضغط لمعادلة شانكير أكثر انحناء ثم تليها معادلة بويرر ثم معادلة فينت واقل انحناء هو المنحنـي التابع لمعادلة بيرخ مرنكهان.

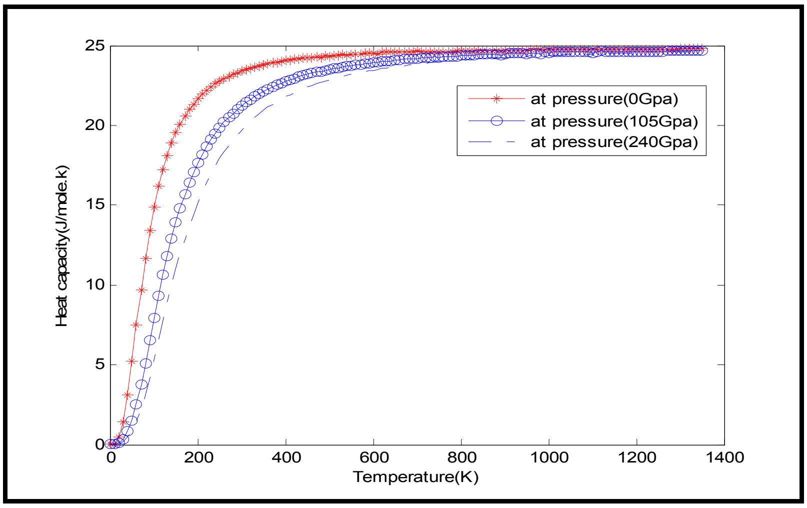
المحور الثاني:

قمنا بحساب الخصائص الديناميكية الحرارية للنحاس لدرجات حرارة تتراوح بين (T_m -300) وعند ضغوط تبـدأ مـن الضغط الجوي ولضغوط مختلفة ومحددة. إذ أن الشكل (4) يمثل تغير طاقة المتذبـذبات للنحـاس لمـدى درجـات الحـرارة

(0-1357 K) وعند ضغوط محددة P= (0, 105, 240) Gpa وكما هو موضح في الشكل (4) حيث يتضح أن المسافة البينية بين الذرات تزداد مع زيادة درجة الحرارة أما عند زيادة الضغط فان المسافة البينية بين الذرات سوف تقل.



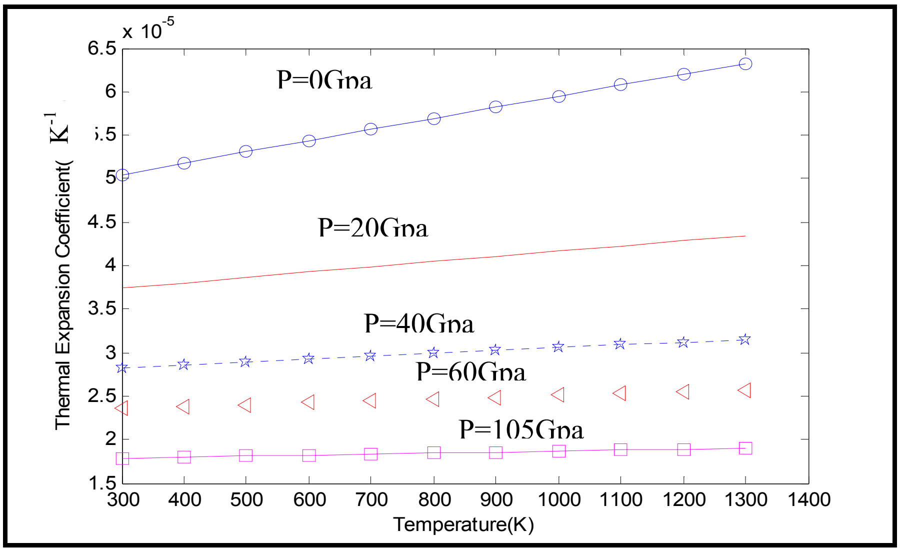
الشكل 4: تغير الطاقة الكلية للمتذبذبات النحاس لمدى درجات الحرارة (0-1357 K)



الشكل 5: تغير السعة الحرارية للنحاس مع درجات الحرارة عند ضغوط محددة P= (0, 105, 240)Gpa

و يظهر من الشكل (5) تغير السعة الحرارية للنحاس مع درجات الحرارة وعند ضغوط محددة، كما هو واضح من الشكل (5) فان Cv تعتمد على (P, T) وان Cv تزداد بشكل حاد مع زيادة درجة الحرارة إلى حد درجة حرارة (200 K) ثم تزداد تدريجيا إلى حد درجة حرارة ديباي أما بعد هذِهِ الدرجة فنلاحظ إن Cv تكون ثابتة أو بمعنى آخر أن زيادة درجة الحرارة ليس له تأثير على Cv بعد درجة حرارة ديباي. ونلاحظ أيضاً من الشكل (5) ان السعة الحرارية عند درجات الحرارة الواطئة $T<\theta_D$ تقل كلما زاد الضغط مع زحف قليل نحو درجات الحرارة العالية. أما عند درجات الحرارة العالية $T>\theta_D$ نلاحظ بأن تأثير الضغط على السعة الحرارية يكون قليل جداً.بصورة عامه ان زيادة الضغط قلل من قابلية المادة على امتصاص الحرارة وذلك نتيجة تقليص الحجم.

الشكل (6) يبين معامل التمدد الحراري ألحجمي للنحاس (α_V) تحت تأثير درجات الحرارة العالية والضغط العالي المحدد.



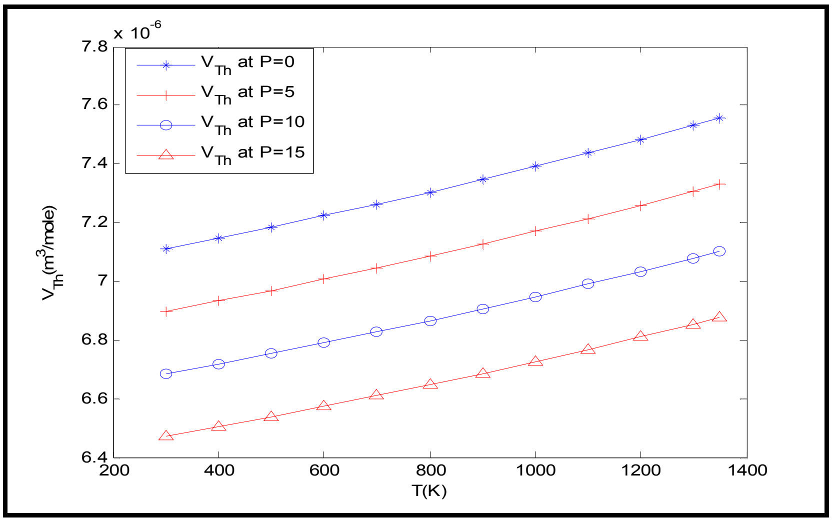
الشكل 6: تغير معامل التمدد الحراري الحجمي (α_V) للنحاس مع درجات الحرارة عند الـضغط (P= 0, 20, 40, 60, 105 Gpa) باستخدام معادلة كومر

من الشكل (6) يتبين بأنه عند الضغط P= 0 Gpa فان معامل التمدد الحراري ألحجمي سوف يزداد مع ارتفاع درجة الحرارة وبشكل خطي.

وعند تسليط ضغوط على المادة فإن معامل التمدد الحراري α_V يزداد مع زيادة درجة الحرارة ولكن هذه الزيادة تكون قليلة جدا أما بالنسبة لتغيره مع الضغط فنلاحظ انه يقل بشكل ملحوظ عند زيادة الضغط المسلط على المادة أي أن الضغط يحد من تمدد المسافات البينية بين الذرات (الأواصر) والتي تتغير نتيجة التسخين.

وفي الشكل (7) تم حساب الحجم الحراري V_{Th} مع درجات حرارة عند ضغوط محددة باستخدام المعادلة (Kumar and Nand, 2009)

$$V_{Th} = V_o\left[1 - \frac{1}{A}\, ln\left(1 + \frac{A}{B_o}(P - P_{Th})\right)\right] \qquad ....(25)$$



الشكل 7: تغير V_{Th} مع درجات الحرارة المختلفة وعند ضغوط محددة

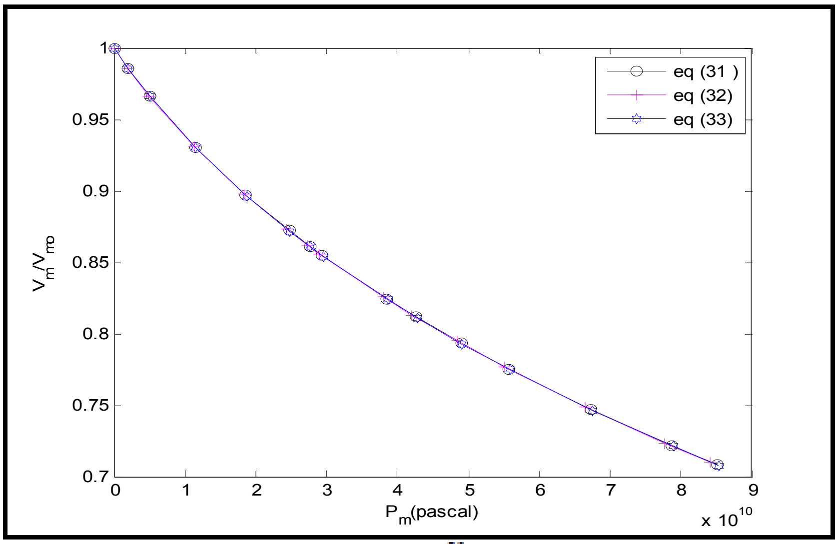
يتبين من الشكل (7) بأن V_{Th} تزداد مع زيادة درجة حرارة عند ضغوط ثابتة. وان V_{Th} تقل مع زيادة الضغط المسلط حسب معادلة كومر وهذا يعني ان الضغط حد من سعة الذبذبة.

المحور الثالث:

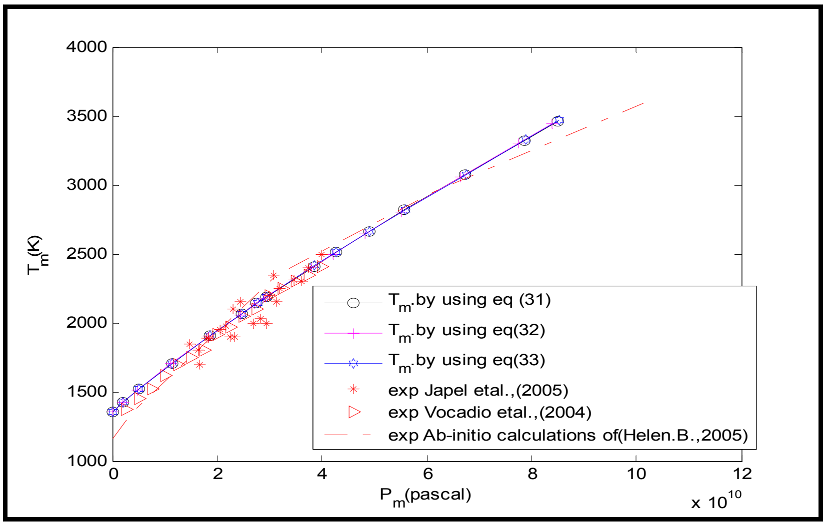
تم دراسة منحني الانصهار للنحاس وذلك بحساب الضغط الحراري P_{Th} مستخدمين المعادلات (31-32-33) و حساب $\frac{V_m}{V_{mo}}$ مستخدمين المعادلة (25) وكما في الشكل (8).

ولحساب منحني الانصهار للنحاس نستخدم معادلة الحالة (27) لحساب ضغط الانصهار P_m ولحساب درجات الانصهار T_m تم استخدام معادلة لندمان (34) وكما في الشكل (9) إذ نلاحظ بان درجات الانصهار تزداد تدريجيا كلما زاد ضغط الانصهار وان مقدار زيادة المنحني عند درجات الحرارة العالية والضغط العالي تكون منخفضة. ونلاحظ مدى التطابق مع بعضها البعض ومع البيانات التجريبية والنظرية لباحثين آخرين استخدموا نظريات أخرى في حساب منحني الانصهار.

كما أن معدل تغير درجات الانصهار بالنسبة للضغط تنخفض تدريجيا مع زيادة الضغط وعند الضغوط العالية فإن مقدار تغير منحني الانصهار مع الضغط يكون قليلاً وكما موضح في الشكل (10).

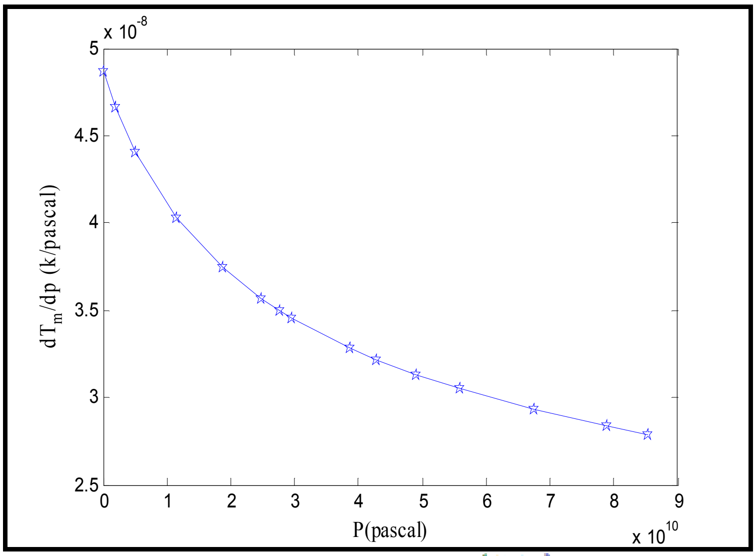


الشكل 8: تغير $\frac{V_m}{V_{mo}}$ مع ضغط الانصهار P_m



الشكل 9: منحني الانصهار للنحاس

الشكل يبين منحني الانصهار للنحاس مقارن مع البيانات التجريبية (Vocadlo *et al*., 2004; Japel *et al*., 2005) والبيانات النظرية (Helen B, 2005)



الشكل 10: تغير $\left(\frac{dT_m}{dP}\right)$ (ميل منحني الانصهار) مع الضغط للنحاس

الاستنتاجات

1- يمكن استخدام معادلة الحالة في حساب منحني الانصهار.

2- معادلة –ماي-كرونشين-ديباي ومعادلة لندمان في الانصهار ومعادلة كومر كان لهم دور كبير في حساب منحني الانصهار للمواد الصلبة العالية الكثافة من نوع F.C.C.

3- عند الضغط P=0 فان E_D تزداد تدريجيا مع درجات الحرارة وبزيادة الضغط ينخفض منحني الطاقة.

4- أما تأثير الضغط على السعة الحرارية فان الضغط يقلل من السعة الحرارية (Cv) عند درجات حرارة أقل من درجة حرارة ديباي $T \leq \theta_D$ أما عند درجات حرارة أعلى من درجة حرارة ديباي $T \geq \theta_D$ فان تأثير الضغط يكون قليلاً جداً أي

نسبة الانخفاض في السعة الحرارية يكون قليل جداً (مقدار خزنها للطاقة الحرارية يقل مع زيادة الضغط وذلك لقصر المسافة البينية بين الذرات).

5- إن زيادة الضغط يحد من تمدد المسافة البينية بين الذرات الناتج من زيادة درجات الحرارة.

6- إن درجات حرارة الانصهار تزداد مع زيادة الضغط العالي المسلط.

المصادر العربية

ألعبادي، زينة وليد حازم (2009). دراسة نظرية للخصائص الثرمودانميكية للنحاس تحت الضغط العالي. رسالة ماجستير، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة الموصل، العراق.

علي، جنان فخر الدين احمد (2007). دراسة تأثير الضغط على بعض المواد الصلبة واحتساب القيم المثلى للمعامل الثاني لكرونسين. أطروحة دكتوراه، قسم الفيزياء، كلية التربية، جامعة الموصل، العراق.

المصادر الأجنبية

Angel, R.J. (2001). "Equations of State". in Hazen, R.M., Downs, R.T.(Eds), high-pressure, high–temperature crystal chemistry. Reviews in Mineralogy and Geochemistry,41, Cited in Angel, R.J., (2001). "EOS-Fit V6. Crystallography Laboratory". Dept. Geological Sciences, Virginia Tech, Blacksburg VA24060, USA.

Birch, F. (1947). Finite elastic strain of cubic crystals. *Physics. Rev*. **71**, 809-824.

Born, M.; Huang, K. (1954). "Dynamical Theory of Crystal Lattices". Oxford University Press, Oxford.

Cui, G.L.; Yu, R.L. (2007).Volume and pressure dependence of Gruneisen parameter γ for solids at high temperatures. *Physica. B*., **390**, 220-224.

Cui, L.G.; Yu, R.L.; Chen, L. (2004). Isothermal bulk modulus for solids at high pressure. *Physica. B.,* **348**, 404-409.

Dorogokupets, P.I. (2000). Thermodynamic functions at zero pressure and their relation to equations of state of minerals. *American mineralogist*, **85**, 329 -337

Dubrovinsky, L.S.; Saxena, S. K.; Dubrovinskaia, N.A.; Rekhi, S.; LE Bihan, T. (2000). Grüneisen parameter of ε-iron up to 300 Gpa from in-sit4 x-ray study. *American mineralogist*, **85** , 386 – 389

Gaudoiu, R.; Foulkes, W.M.C. (2002). Ab initio calculations of bulk moduli and comparison with experiment. *Physica. B*, **66** (5), 052104.

Gaurav, S.; Sharma, B.S.; Sharma, S.B.; Sharma, S.B., Upadhyaya, S.C. (2002). Analysis of equation of state for solids under high compressions. *Physica. B*., **322**, 328-339.

Helen, B. (2005). The melting curve of Copper. M. Sc. Thesis, Planetary Science, Department of Earth Sciences, UCL.

Holzapfel, W.B. (2001). Equation of state for regular solids. *High Pressure Research*, **22**(1), 209-216.

Japel, S.; Schwager, B.; Boehler, R. (2005). Phys. Rev. lett. **95**, 167801. Cited in, Melting curve of copper measured to 16 Gpa using amulti-anvil press, Brand, H.; Dobson, D.P.; Vocadlo, L.; Wood, I.G. (2006). Department of Earth Sciences. **26**(3),185-191.

Jiuxun, S.; Qiang, W.; Lingcang, C.; Fugian, J. (2005). Two universal equation of state for solids satisfying the limiting condition at high pressure. *J. Phys . Chem. Solid Rev*., **66**, 773-782.

Kittel, C. (1986)."Introduction to Solid State Physics".6th ed., John Wiley and Sons, Inc.

Kumar ,M.and Dass, N .,(1986);"On the pressure depenendence of Gruneisen parameter in solids" phys state .sol.(b),133,(101-110)

Kumar, M.; Nand, G. (2009). Temperature dependence of bulk modulus of minerals using equation of state. *J. Phy*. **47**, 867-871.

Liu, Y.B.; Sheng, Li, X.; Feng, Y.L.; Cui, Y.L.; Hou, X. (2007). Thermodynamic properties of Cu under high pressure. *Physica. B.,* **394**, 14-17.

Poirier, J. (2000). "Introduction to the physics of the Earth's interior". 2nd ed. Cambridge University Press.

Poirier, S.P.; Tarantola, A. (1998). Alogarithmic equation of state. *Phys. Earth Planet* Int.; **109**,1-8.

Reiner, M. (1969). "Deformation, Strain and Flow". H. K. Lewis, London, 43 p.

Ronggang, T.; Jiuxum, S.; Chao, Z.; Ming, L. (2007). Three equation of state for solids considering thermal effect. *Physica. B.,* **390**, 167-174.

Schlosser, H. (1989). Pressure dependence of the melting temperature of metals. *Phys. Rev. B.,* **40**, 5929-5935.

Singh, P.P.; Kumar, M. (2004). Temperature dependence of bulk modulus and second-order elastic constants. *Physica, B*., **344**, 41-51.

Sunil,K.:Anand,k.;Shama,B.S.(2013).Pressure dependence of melting temperatures for alkali halids Indian Journal f pure and applied physics vol.51 Jane.2013,p 444-447.

Taravillo, M.; Baonza, V.G.; Rubio, J.E.F.; Nunez, J.; Caceres, M. (2002). The temperature dependence of the equation of state at high pressure revisited: a universal model for solids. *J. Phy.,* **63**, 1705-1715.

Tripathi, P.; Misra, G.; Goyal, S.C. (2006). Equation of State for Group IV-IV Semiconductors. *Solid State Communication*; **139**, 132-137.

Vinet, P.; Ferrante, J.; Rose, J.H.; Smith, J.R. (1987a). Compressibility of solids. *J. Geophys. Res*., **92**, 9319-9325.

Vinet, P.; Ferrante, J.; Rose, J.H.; Smith, J.R. (1987b). Temperature effects on the universal equation of state of solids. *J. Phys. Rev. B*., **35**, 1945-1953.

Vinet, P.; Ferrante, J.; Smith, J.R.; Rose, J. (1986). A universal equation of state for solids. *J. Phys. C*.; **19**, 467-473.

Vocadlo, L.; Alfe, O.; Price, G.D.; Gillan, M.J. (2004). Ab initio melting curve of Copper by the phase coexistence approach. *J. Chem. Phys.,* **120**(6), 2872-2878.