

نقطه ی سه گانه، و فشار - بخار¹

X1-045 (2007/06/29)

mamwad@mailaps.org

محمد خرمی

نقطه ی سه گانه ی هر ماده نقطه ای است که در آن سه فاز - ماده به طور - خالص همزیستی دارند. اما جاهایی دیگری هم هست که سه فاز همزمان وجود داشته باشند، به شرطی که دست کم یکی از این فازها ناخالص باشد. یک مثال همزیستی ی جامد و مایع - خالص و گاز - ناخالص است. فشار - بخار در چنین حالت هایی بررسی می شود.

0 مقدمه

دو فاز - I و II در تعادل - ترمودینامیکی اند وقت ی پتانسیل - شیمیایی ی اجزایی که می توانند بین - این فازها جابه جا شوند، در این دو فاز یک سان باشد:

$$\mu^I = \mu^{II}. \quad (1)$$

در غیر - این صورت ماده از فاز ی که پتانسیل - شیمیایی در آن بیش تر است به فاز ی می رود که پتانسیل - شیمیایی در آن کم تر است. اگر هر دو ی این فازها خالص باشند، پتانسیل ها ی شیمیایی تابع - فقط دما و فشار اند. در این صورت (1) یک رابطه بین - دما (T) و فشار (P) است. به این رابطه خم - همزیستی ی فاز - I و فاز - II می گویند.

همزیستی ی سه فاز - خالص زمان ی رخ می دهد که پتانسیل - شیمیایی ی ماده در هر سه ی این فازها یک سان باشد. در این حالت دو رابطه بین - دما و فشار هست، که یک دما و یک فشار مشخص می کنند. به این نقطه نقطه ی سه گانه می گویند و آن را با (T_t, P_t) نشان می دهند. مثلاً در مورد - نقطه ی سه گانه ی آب - مایع، یخ، و بخار - آب داریم [1]

¹ این مقاله، با اجازه ی نویسنده، از منزل گاه - نویسنده برداشته شده است، و همه ی حقوق - آن برای - نویسنده محفوظ است.

$$T_t = 273.16 \text{ K},$$

$$P_t = 611.73 \text{ Pa.} \quad (2)$$

اما بیرون - خم - همزیستی برای دو فاز - خالص هم می شود دو فاز - همزیست داشت، به شرط - این که دست کم یک ی از این دو فاز ناخالص باشد. یک مثال - همزیستی ی آب - مایع با بخار - آب در هوا است. در این حالت (1) یک رابطه بین - سه متغیر - دما، فشار، و کسر - ماده (درفاز - ناخالص) است. به همین ترتیب، در همزیستی ی سه فاز که یک ی از آنها ناخالص است دو رابطه بین - سه متغیر - دما، فشار، و کسر - ماده است، که یک دما و یک فشار - معین را مشخص نمی کنند.

1 همزیستی ی یک فاز - خالص با بخار

رابطه ی (1) می شود

$$\mu^I(T, P) = \mu^G(T, P, x), \quad (3)$$

که μ^G پتانسیل - شیمیایی ی بخار است. این کمیت تابع - دما، فشار، و کسر - ماده در فاز - گاز است (البته دقیق تر این است که تابع - کسر - همه ی ماده ها ی مختلف در فاز - گاز است). برای مخلوط ها ی گازی ی نزدیک به گاز - کامل، بسته گی ی پتانسیل - شیمیایی ی بخار به فشار (- کلی) و کسر - ماده بسیار ساده است. در این حالت وجود - بقیه ی مواد در فاز - گاز اثری بر پتانسیل - شیمیایی ی ماده ی مورد نظر در فاز - گاز ندارد، یعنی

$$\mu^G(T, P, x) = \mu_0^G(T, P^G), \quad (4)$$

که μ_0^G پتانسیل - شیمیایی ی گاز - خالص و P^G فشار - جزئی ی ماده ی مورد نظر در فاز - گاز است. به P^G فشار بخار - ماده می گوئیم.

رابطه ی (4) یک معادله برای P^G در حالت - تعادل می دهد. به P^G در حالت - تعادل فشار بخار - اشباع می گوئیم و آن را با P_s نشان می دهیم. داریم

$$\mu^I(T, P) = \mu_0^G(T, P_s). \quad (5)$$

بسته گی ی μ به P به این شکل است

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = v, \quad (6)$$

که v حجم - ویژه (مُلی) است. داریم

$$P^G v^G = RT, \quad (7)$$

که R ثابت - گازها است. به این ترتیب،

$$\left(\frac{\partial \mu_0^G}{\partial P^G}\right)_T = \frac{RT}{P^G}, \quad (8)$$

که از آن نتیجه می شود

$$\mu_0^G(T, P^G) = \mu_0^G(T, P') + RT \ln \frac{P^G}{P'}, \quad (9)$$

که P' یک فشار - دلخواه است. به این ترتیب، از معادله‌ها ی (5) و (9) نتیجه می شود

$$\mu^I(T, P) = \mu_0^G(T, P') + RT \ln \frac{P_s}{P'}, \quad (10)$$

یا

$$P_s = P' \exp \left[\frac{\mu^I(T, P) - \mu_0^G(T, P')}{RT} \right]. \quad (11)$$

این معادله P_s را به ازای همه ی مقدارها ی T و P می دهد. البته بر مقدار - P_s یک قید هست و آن این که این مقدار نمی تواند از P بیش تر شود:

$$P_s \leq P. \quad (12)$$

P' دلخواه است. از جمله می شود آن را همان P گرفت. در این صورت شرط - (12) می شود

$$\mu^I(T, P) \leq \mu_0^G(T, P), \quad (13)$$

یعنی پتانسیل - شیمیایی ی ماده در فاز - I باید نابزرگ تر از پتانسیل - شیمیایی ی گاز - خالص باشد. اگر این شرط نقض شود، همه ی ماده بخار می شود.

جایی که پتانسیل - شیمیایی ی ماده در فاز - I با پتانسیل - شیمیایی ی گاز - خالص برابر می شود، خم - همزیستی ی فاز - I و گاز - خالص است. روی این خم فشار (P_c) تابع - دما است:

$$\mu^I(T, P_c) = \mu_0^G(T, P_c). \quad (14)$$

از (6) نتیجه می شود

$$\left\{ \frac{\partial [\mu_0^G(T, P) - \mu^I(T, P)]}{\partial P} \right\}_T = v^G - v^I. \quad (15)$$

به این ترتیب معلوم می‌شود اگر $(v^G - v^I)$ مثبت باشد، $[\mu_0^G(T, P) - \mu^I(T, P)]$ بر حسب فشار صعودی است. پس اگر حجم - ویژه در فاز - گاز - خالص بیش‌تر از حجم - ویژه در فاز - I باشد (که قاعدتاً چنین است) شرط - (13) می‌شود

$$P \geq P_c(T). \quad (16)$$

این شرط یعنی در فشارها ی کم‌تر از $P_c(T)$ فاز - I نداریم. اما در فشارها ی بیش‌تر از $P_c(T)$ هم فاز - I داریم و هم فاز - گاز، که البته فاز - گاز خالص نیست. با استفاده از (14)، مقدار - P_s را به این شکل هم می‌شود نوشت.

$$P_s(T, P) = P_c(T) \exp \left\{ \frac{\mu^I(T, P) - \mu^I[T, P_c(T)]}{RT} \right\}. \quad (17)$$

این رابطه از جمله نشان می‌دهد P_s از P_c نا کوچک‌تر است. از ترکیب - این با (12) نتیجه می‌شود

$$P_c(T) \leq P_s(T, P) \leq P, \quad (18)$$

که البته شرط - سازگاری ی آن (16) است.

داریم

$$\mu^I(T, P) - \mu^I[T, P_c(T)] = \bar{v}^I [P - P_c(T)], \quad (19)$$

که \bar{v}^I مقداری بین - کمینه و بیشینه ی حجم - مولی از $P_c(T)$ تا P است. عملاً جز وقت ی که فاز - I مایع ی نزدیک به نقطه ی بحرانی است، در فشارها ی معمولی طرف - راست - عبارت - بالا بسیار کوچک‌تر از (RT) است. برای یک مایع یا جامد - معمولی در فشارها و دماها ی معمولی، حجم - مولی از مرتبه ی 10^{-3} برابر - حجم - مولی ی گاز ی از همان جنس در همان وضعیت است. پس در این حالت طرف - راست - عبارت - بالا از مرتبه ی $(10^{-3} RT)$ است. به این ترتیب، در چنین حالت‌ها یی

$$P_s(T, P) \approx P_c(T). \quad (20)$$

به طور - خلاصه، اگر فشار از $P_c(T)$ کم‌تر باشد فاز - I باقی نمی‌ماند. وقت ی فشار برابر - $P_c(T)$ است، ماده در فاز - I با گاز - خالص در تعادل است. وقت ی فشار از $P_c(T)$ بیش‌تر شود، ماده در فاز - I با ماده در فاز - گاز در تعادل است، اما گاز خالص نیست و فشار - بخار - ماده در آن بین - P و $P_c(T)$ است.

معادله ی (14) بسته گی ی P_c به T را می‌دهد. این بسته گی را می‌شود به شکل - یک معادله ی

دیفرانسیل نوشت. برای این کار توجه می‌کنیم که

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -s, \quad (21)$$

که s انتروپی Y ویژه (مُلی) است. از (14) نسبت به T مشتق می‌گیریم. نتیجه می‌شود

$$-(s^G - s^I) + (v^G - v^I) \frac{dP_c}{dT} = 0, \quad (22)$$

یا

$$\frac{dP_c}{dT} = \frac{q}{T \Delta v}, \quad (23)$$

که q گرما Y نهان - ویژه (مُلی) Y گذار، و Δv تغییرحجم - ویژه (مُلی) Y گذار است. گذار از فاز I به فاز I - گار نوعاً گرماگیر و با افزایش - حجم همراه است. پس P_c نسبت به T صعودی است. رابطه Y P_c بر حسب T را می‌شود وارون کرد. تعریف می‌کنیم

$$P_c[T_c(P)] := P. \quad (24)$$

اگر T کوچک‌تر از $T_c(P)$ باشد، فاز I در تعادل با گاز - ناخالص داریم، یعنی P_s کم‌تر از P است. اگر T برابر $T_c(P)$ باشد، فاز I در تعادل با گاز - خالص داریم. وقت Y فاز I مایع است، این‌جا است که جوشیدن رخ می‌دهد. اگر T بزرگ‌تر از $T_c(P)$ باشد، فقط گاز داریم.

2 هم‌زیستی Y دو فاز - خالص با بخار

نقطه Y سه‌گانه Y تعادل - فاز I ، فاز II ، و گاز - خالص نقطه Y است که در آن پتانسیل - شیمیایی Y ماده در این سه فاز یک‌سان است:

$$\mu^I(T_t, P_t) = \mu_0^G(T_t, P_t), \quad (25)$$

$$\mu^{II}(T_t, P_t) = \mu_0^G(T_t, P_t), \quad (26)$$

$$\mu^I(T_t, P_t) = \mu^{II}(T_t, P_t). \quad (27)$$

البته فقط دو تا از این معادله‌ها مستقل از هم اند. این معادله‌ها مقدار P_t و T_t را تعیین می‌کنند. اما ممکن است دو فاز I و II در دما T_p و فشار P با هم و با گاز - ناخالص با فشار - جزئی P_p در تعادل باشند. در این حالت داریم

$$\mu^I(T_p, P) = \mu_0^G(T_p, P_p), \quad (28)$$

$$\mu^{\text{II}}(T_p, P) = \mu_0^{\text{G}}(T_p, P_p), \quad (29)$$

$$\mu^{\text{I}}(T_p, P) = \mu^{\text{II}}(T_p, P). \quad (30)$$

باز هم فقط دو تا از این معادله‌ها مستقل از هم اند. معادله ی سه‌وم خم - هم‌زیستی ی فازها ی I و II را می‌دهد. شکل - دیفرانسیلی ی این معادله می‌شود

$$\frac{dT_p}{dP} = \frac{v^{\text{I}} - v^{\text{II}}}{s^{\text{I}} - s^{\text{II}}}. \quad (31)$$

با استفاده از این معادله، مشتق - مثلاً معادله ی (28) نسبت به T_p می‌شود

$$-s^{\text{I}} + \frac{s^{\text{I}} - s^{\text{II}}}{v^{\text{I}} - v^{\text{II}}} v^{\text{I}} = -s^{\text{G}} + v^{\text{G}} \frac{dP_p}{dT_p}, \quad (32)$$

و از آن،

$$\frac{dP_p}{dT_p} = \frac{v^{\text{I}}(s^{\text{G}} - s^{\text{II}}) - v^{\text{II}}(s^{\text{G}} - s^{\text{I}})}{v^{\text{G}}(v^{\text{I}} - v^{\text{II}})}. \quad (33)$$

این رابطه را به این شکل هم می‌شود نوشت:

$$\frac{dP_p}{dP} = \frac{v^{\text{I}}(s^{\text{G}} - s^{\text{II}}) - v^{\text{II}}(s^{\text{G}} - s^{\text{I}})}{v^{\text{G}}(s^{\text{I}} - s^{\text{II}})}. \quad (34)$$

این رابطه‌ها بر حسب - گرماهای نهان - گذار به فاز - گاز می‌شوند

$$\frac{dP_p}{dT_p} = \frac{v^{\text{I}} q^{\text{II}} - v^{\text{II}} q^{\text{I}}}{T_p v^{\text{G}} (v^{\text{I}} - v^{\text{II}})}, \quad (35)$$

$$\frac{dP_p}{dP} = \frac{v^{\text{I}} q^{\text{II}} - v^{\text{II}} q^{\text{I}}}{v^{\text{G}} (q^{\text{II}} - q^{\text{I}})}. \quad (36)$$

3 آب

با استفاده از (23) می‌شود برای گذار - مایع به بخار P_c بر حسب T را حساب کرد. یک تقریب در (23) این است که از حجم - ملی ی آب در برابر - حجم - ملی ی گاز چشم‌پوشیم. گاز را هم کامل می‌گیریم. در این صورت (23) می‌شود

$$\frac{dP_c}{dT} = \frac{q P_c}{R T^2}. \quad (37)$$

اگر q را هم ثابت بگیریم، جواب - معادله ی بالا می‌شود

$$\frac{P_c(T)}{P_c(T')} = \exp \left[\frac{q}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (38)$$

از [1] داریم

$$q(T_0) = 2.5 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{g}}, \quad (39)$$

که T_0 دمای ذوب یخ در فشار یک جو (P_0) است. از این جا نتیجه می شود

$$\frac{P_c(T)}{P_c(T_0)} = \begin{cases} 2.0, & T = 10^\circ \text{C} \\ 7.1, & T = 30^\circ \text{C} \\ 2.1 \times 10^2, & T = 100^\circ \text{C} \end{cases}. \quad (40)$$

نتیجه ی تجربی از [1] این است.

$$\frac{P_c(T)}{P_c(T_0)} = \begin{cases} 2.0, & T = 10^\circ \text{C} \\ 7.0, & T = 30^\circ \text{C} \\ 1.7 \times 10^2, & T = 100^\circ \text{C} \end{cases}. \quad (41)$$

علت تفاوت نتایج ها (به ویژه در $T = 100^\circ \text{C}$) عمدتاً این است که در گستره ی دمایی ی از 0°C تا 100°C مقدار q ثابت نیست. از [1] داریم

$$q(T = 100^\circ \text{C}) = 2.26 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{g}}. \quad (42)$$

با مقدار

$$\bar{q} = 2.4 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{g}}, \quad (43)$$

نتیجه ی نظری در $T = 100^\circ \text{C}$ همان نتیجه ی تجربی می شود.

از (17) و (19) می شود P_s را در دمای T_0 و فشار P_0 حساب کرد. از [1] داریم

$$P_c(T_0) = 0.6 \text{ kPa}. \quad (44)$$

این مقدار بسیار کوچک تر از P_0 (یعنی 10^5 Pa) است. پس از (19) نتیجه می شود

$$\frac{\mu^I(T_0, P_0) - \mu^I[T_0, P_c(T_0)]}{RT_0} = 7.9 \times 10^{-4}. \quad (45)$$

به این ترتیب،

$$\frac{P_s(T_0, P_0)}{P_c(T_0)} - 1 = 7.9 \times 10^{-4}, \quad (46)$$

که (20) را تثبید می کند.

سرانجام، فشار بخار آب در تعادل با آب و یخ را در نظر بگیرد. از (31) داریم

$$\frac{dT_p}{dP} = T_p \frac{v^I - v^{II}}{q^{II} - q^I}. \quad (47)$$

فاز I را آب و فاز II را یخ می‌گیریم. از [1] داریم

$$\begin{aligned} q^I(T_0) &= 2504 \frac{\text{J}}{\text{g}}, \\ q^{II}(T_0) &= 2838 \frac{\text{J}}{\text{g}}, \\ v^I(T_0) &= 1.0002 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}, \\ v^{II}(T_0) &= 1.0909 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}. \end{aligned} \quad (48)$$

از این جا نتیجه می‌شود

$$\frac{dT_p}{dP} = -7.4 \times 10^{-8} \frac{\text{K}}{\text{Pa}}. \quad (49)$$

P_t خیل ی کوچک‌تر از P_0 است. به این ترتیب،

$$T_0 - T_t = -7.4 \times 10^{-3} \text{K}, \quad (50)$$

که نتیجه می‌دهد

$$T_0 = 273.15 \text{K}. \quad (51)$$

برای محاسبه ی فشار بخار در تعادل با آب و یخ، از (36) داریم

$$\frac{dP_p}{dP} = \frac{P_p}{RT} \frac{v^I q^{II} - v^{II} q^I}{q^{II} - q^I}, \quad (52)$$

که در این تقریب که حجم‌ها ی مُلّی، گرماها ی نهان، و T ثابت اند و P_p خیل ی بزرگ‌تر از P_t است می‌شود

$$\frac{P_p(P)}{P_t} = \exp \left(\frac{P}{RT} \frac{v^I q^{II} - v^{II} q^I}{q^{II} - q^I} \right), \quad (53)$$

یا

$$\frac{P_p(P)}{P_t} = \exp (2.5 \times 10^{-9} \text{Pa}^{-1} P). \quad (54)$$

در فشارها ی معمولی نما ی طرف راست بسیار کوچک‌تر از یک است. پس،

$$\frac{P_p(P)}{P_t} - 1 = 2.5 \times 10^{-9} \text{Pa}^{-1} P, \quad (55)$$

که از آن نتیجه می‌شود

$$\frac{P_p(P_0)}{P_t} - 1 = 2.5 \times 10^{-4}. \quad (56)$$

توجه داریم که

$$\begin{aligned} P_t &= P_s(T_t, P_t), \\ P_c(T_0) &= P_s[T_0, (P_c(T_0))]. \end{aligned} \quad (57)$$

از (17) دیده می‌شود

$$\left[\frac{\partial P_s(T, P)}{\partial P} \right]_T = \frac{v^l P_s(T, P)}{RT}. \quad (58)$$

طرف راست - این عبارت برای آب و در نزدیکی نقطه ی سه‌گانه بسیار کوچک (از مرتبه ی 10^{-5}) است. به این ترتیب تفاضل - دو معادله ی (57) می‌شود

$$P_t - P_c(T_0) = \left[\frac{dP_c(T)}{dT} \right]_{T=T_0} (T_t - T_0). \quad (59)$$

با استفاده از (23) و تقریب‌هایی که قبلاً هم به کار رفت، نتیجه می‌شود

$$\frac{P_t}{P_c(T_0)} - 1 = 5.4 \times 10^{-4}. \quad (60)$$

با استفاده از

$$P_p(P_0) = P_s(T_0, P_0), \quad (61)$$

یک نتیجه ی رابطه‌ها ی (46)، (56)، و (60) می‌شود

$$\left[\frac{P_s(T_0, P_0)}{P_c(T_0)} - 1 \right] = \left[\frac{P_s(T_0, P_0)}{P_t} - 1 \right] + \left[\frac{P_t}{P_c(T_0)} - 1 \right], \quad (62)$$

که در واقع نوع ی تحقیق - سازگاری ی نتایج هم هست.

4 مرجع

- [1] "CRC handbook of chemistry and physics", 80th edition (The Chemical Rubber Company, 1999) (6-3)-(6-15)