

نقطه ی سه گانه، و فشار - بخار

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 جاها یی دیگری هم هست که سه فاز هم زمان 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 حالتها یی بررسی می شود.

0 مقدمه

دو فاز I و II در تعادل - ترمودینامیکی اند وقت ی پتانسیل - شیمیایی ی اجزای بی که می توانند بین - این فازها جابه جا شوند، در این دو فاز یکسان 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.

نقطه ی سه گانه، و فشار بخار

همزیستی ی سه فاز - خالص زمان ی رخ می دهد که پتانسیل - شیمیایی ی ماده در هر سه ی این فازها یکسان 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]

$$\begin{aligned} T_t &= 273.16 \text{ K}, \\ P_t &= 611.73 \text{ Pa}. \end{aligned} \quad (2)$$

اما بیرون - خم - همزیستی برا ی 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 (در فاز - ناخالص) است. به همین ترتیب، در همزیستی ی سه فاز که یک ی از آن ها 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

$$\mu^l(T, P) = \mu^g(T, P, x), \quad (3)$$

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). برا ی 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 موردنظر در فاز - گاز است. به P^G فشاربخار - ماده می گوئیم.

رابطه ی (4) یک معادله برا ی P^G در حالت - تعادل می دهد. به P^G در حالت - تعادل فشاربخار - 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 معادله ها 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 ازا ی 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

نقطه ی سه گانه، و فشار بخار

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

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 می شود 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 I و گاز خالص بیش تر از حجم ویژه در فاز I باشد (که قاعدتاً چنین است) شرط (13) می شود

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

این شرط یعنی در فشارها ی کم تر از $P_c(T)$ فاز I نداریم. اما در فشارها ی بیش تر 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 می شود 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 می دهد P_s از P_c نا کوچک تر است. از ترکیب این با (12) نتیجه می شود

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

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 - مِلی 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 کوچک تر از (RT) است. برای یک مایع یا جامد - معمولی در فشارها و دماها ی معمولی، حجم - مِلی از مرتبه ی 10^{-3} برابر - حجم - مِلی ی گازی 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 حالت ها بی

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

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

معادله ی (14) بسته گی ی P_c به T را می دهد. این بسته گی را می شود به شکل - یک معادله ی دیفرانسیل نوشت. برای این کار توجه می کنیم که

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

که s انتروپی ی ویژه (مِلی) است. از (14) نسبت به T مشتق می گیریم. نتیجه می شود

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

یا

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

که q گرما ی نهان - ویژه (مِلی) ی گذار، و Δv تغییر حجم - ویژه (مِلی) ی گذار است. گذار از فاز - I به فاز - گاز نوعاً گرماگیر و با افزایش - حجم همراه است. پس P_c نسبت به T صعودی است.

رابطه ی P_c بر حسب - T را می شود وارون کرد. تعریف می کنیم

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

نقطه ی سه گانه، و فشار بخار

اگر T کوچک تر از $T_c(P)$ باشد، فاز I در تعادل با گاز ناخالص داریم، یعنی P_s کم تر از P است. اگر T برابر $T_c(P)$ باشد، فاز I در تعادل با گاز خالص داریم. وقت ی فاز I مایع است، این جا است که جوشیدن رخ می دهد. اگر T بزرگ تر از $T_c(P)$ باشد، فقط گاز داریم.

2 همزیستی ی دو فاز خالص با بخار

نقطه ی سه گانه ی تعادل فاز I، فاز II، و گاز خالص نقطه ای است که در آن پتانسیل شیمیایی ی 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 معادله ها مستقل از هم اند. این معادله ها مقدار T_t و P_t را تعیین می کنند. اما ممکن است دو فاز I و II در دما ی T_p و فشار P با هم و با گاز ناخالص با فشار جزئی ی P_p در تعادل باشند. در این حالت داریم

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

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

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

باز هم فقط دو تا از این معادله ها مستقل از هم اند. معادله ی سهوم خم همزیستی ی فازها ی I و II را می دهد. شکل دیفرانسیلی ی این معادله می شود

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

با استفاده از این معادله، مشتق مثلاً معادله ی (28) نسبت به T_p می شود

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

واز آن،

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

این رابطه را به این شکل هم می‌شود نوشت:

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

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

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

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

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 چشم پویشیم. 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

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

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

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

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 این نتیجه 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 دما ی 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 بگیرید. 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 می گیریم. از [1] داریم

$$q^I(T_0) = 2504 \frac{\text{J}}{\text{g}},$$

$$q^{II}(T_0) = 2838 \frac{\text{J}}{\text{g}},$$

$$v^I(T_0) = 1.0002 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}},$$

$$v^{II}(T_0) = 1.0909 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}. \quad (48)$$

از این جا نتیجه می شود

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

P_t خیل ی کوچک تر از P_0 است. به این ترتیب،

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

که نتیجه می دهد

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

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 حجم ها ی مُلی، گرماها ی نهان، و T ثابت اند و P_p خیل ی بزرگ تر از P_t است می شود

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

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 کوچک تر 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 می شود

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

توجه داریم که

نقطه ی سه گانه، و فشار بخار

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

از (17) دیده می شود

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

طرف راست این عبارت برا ی آب و در نزدیکی ی نقطه ی سه گانه بسیار کوچک (از مرتبه ی 10^{-5}) است. به این ترتیب تفاضل دومعادله ی (57) می شود

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

با استفاده از (23) و تقریب ها یی که قبلاً هم به کار رفت، نتیجه می شود

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

با استفاده از

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

یک نتیجه ی رابطه ها ی (46)، (56)، و (60) می شود

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

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)