

نقاط همرسی در سیالات چگال با استفاده از معادلات حالت

غلامعباس پارسافر* و سیدرسول نوریان

دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۷۹/۱۲/۱۴ دریافت نسخه نهایی: ۸۰/۲/۱۸)

چکیده

با استفاده از بعضی معادلات حالت جدیدی که در سالهای اخیر برای سیالات چگال استخراج شده است، به طور مشخص قاعده همدماهای خطی (LIR) معادله حالت سیستمهای چگال (DSEOS) و معادله حالت ایم - سانگ - میسون (ISM) و یک معادله حالت جدید نیمه تجربی، نقطه همرسی همدماهای ضریب انبساط پذیری همفشار، α_p ، سیالات چگال بررسی شده است و نشان داده ایم که دقت این معادلات در پیش بینی چنین نقطه‌ای به ترتیب از معادله حالت نیمه تجربی، DSEOS، LIR تا ISM کاهش می‌یابد.

با استفاده از معادله حالت وان در والس به بررسی این نقطه همرسی، از نقطه نظر فیزیکی پرداخته ایم و مشخص شده است که نیروهای دافعه وان در والس و وابستگی دمایی قطر مؤثر مولکولها در پیدایش چنین نقطه‌ای نقش دارند. سرانجام نشان داده ایم که نقاط همرسی ضریب فشار گرمایی همدماها، ظرفیت گرمایی در حجم ثابت همدماها و فشار داخلی همحجمهای یک سیال به هم ربط دارند و نقطه همرسی ضریب کشیدگی کاهش یافته و نقطه همرسی $\frac{1}{T\alpha_p}$ همدماهای یک سیال هر دو در چگالی یکسانی ظاهر می‌شوند.

واژه‌های کلیدی: معادله حالت، ضریب انبساط پذیری همفشار، نقطه همرسی

۱. مقدمه

می‌شود. به خاطر اثر محیط بر روی توزیع بار الکتریکی، بر هم کنش بین دو مولکول در سیال چگال با مقدار آن برای جفت منزوی متفاوت است. به همین دلیل پتانسیل اولی به حالت ترمودینامیکی (فیزیکی) سیستم بستگی دارد و انرژی پتانسیل بر هم کنش کل رانمی‌توان به صورت جمع انرژی پتانسیل بر هم کنش جفتهای موجود در سیستم در نظر گرفت. بدین دلیل متوسط پتانسیل جفت مؤثر معرفی و مورد استفاده قرار گرفته است [۱۰].

با وجود چنین پیچیدگی که در سیالات چگال وجود دارد،

بررسی مولکولی سیستمهای چگال بسیار پیچیده است، زیرا توزیع ابر الکترونی هر مولکول در چنین محیطی شدیداً به حالت ترمودینامیکی (دما و چگالی) سیال بستگی دارد. بررسی ترمودینامیکی و فیزیکی یک سیستم از نقطه نظر مولکولی منوط به دانستن پتانسیل بر هم کنش بین ذرات است. این پتانسیل بر هم کنش برای یک جفت منزوی فقط برای سیستمهای بسیار ساده گازهای نجیب مشخص شده است [۶-۱]. برای مولکولهای پیچیده‌تر به ناچار از مدل‌های ساده‌ای مانند پتانسیلهای کره سخت، چاه مربعی، کره نرم، چاه مثلثی، چاه دوزنقه‌ای، ساترنند، لنارد-جونز و کیهارا [۷-۹] استفاده

* E-mail: Parsafar@cc.iut.ac.ir

استفاده از چند معادله حالت بررسی شده است [۲۰-۲۴]. قواعد دیگری هم شناخته شده‌اند که علاقمندان می‌توانند بعضی از آنها را در مراجع [۱۳] و [۲۰] ملاحظه کنند. با استفاده از بعضی از معادلات حالت تفسیرهای فیزیکی برای بعضی از این قواعد ارایه شده است. مثلاً با استفاده از معادله حالت LIR مشخص شده است که در نقطه همرسی ضریب تراکم پذیری سهم نیروهای جاذبه و سهم نرم نیروهای دافعه در Z یکدیگر را دقیقاً حذف می‌کنند. با وجود چنین حذفی، برای سیال در این نقطه $Z > 1$ است، زیرا سهم سخت دافعه وجود دارد [۲۰]. به عنوان مثال دیگر، از همین معادلات حالت مشخص شده است که در نقطه همرسی ضریب کشیدگی، سهم نرم نیروهای دافعه و سهم نیروهای جاذبه در ضریب کشیدگی کاهش یافته دقیقاً یکدیگر را حذف می‌کنند، حتی رابطه ساده‌ای بین چگالیهای این دو نقطه همرسی به دست آمده است که با داده‌های تجربی توافق دارد [۲۰].

هدف از این کار بررسی قاعده جدیدی است که در نوشتارهای علمی دهه‌های اخیر گزارش شده است. براساس این قاعده، همدماهای ضریب انبساط پذیری هر سیال برحسب فشار یک نقطه همرسی نشان می‌دهند [۲۵-۲۷] و در ضمن همین قاعده برای مخلوطها هم مشاهده شده است [۲۸-۳۲]. اول می‌خواهیم ببینیم که چه معادلات حالتی قادرند چنین نقطه همرسی را پیش بینی کنند. دوم، این معادلات حالت با چه دقتی می‌توانند چنین نقطه‌ای را پیش بینی کنند. در نهایت علاقمندیم که ارتباط بین بعضی از نقاط همرسی را به دست آوریم. سرانجام تلاش می‌کنیم که اهمیت نیروهای جاذبه و دافعه را در پیدایش چنین نقطه‌ای بررسی کنیم.

۱.۲. توانایی معادله حالت LIR در پیش بینی نقطه همرسی ضریب انبساط پذیری هم فشار

معادله حالتی می‌تواند نقطه همرسی ضریب انبساط پذیری هم فشار برحسب فشار را برای همدماهای مختلف یک سیال پیش بینی کند که در رابطه ریاضی

$$\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_p = 0 \quad (3)$$

صدق کند. لذا لازم است ابتدا با استفاده از معادله حالت مورد نظر عبارتی برای α_p محاسبه و آن را در معادله (۳) قرار دهیم تا توانایی آن معادله حالت را در پیش گویی این نقطه همرسی ارزیابی کنیم. با توجه به اینکه معادله حالت LIR و معادلات

آنها از بعضی قواعد کلی تبعیت می‌کنند که موارد مهم آن از این قرار است:

الف - معادله تیت: این اولین قاعده تجربی شناخته شده است. این معادله براساس مشاهدات تجربی تیت بر روی آب دریای شمال در سال ۱۸۸۸ میلادی پیشنهاد شده [۱۱].

ب - رفتار خطی ضریب کشیدگی همدماهای مختلف سیال چگال برحسب فشار که به معادله تیت-مارناگان معروف است. چنین رفتار خطی هم برای مایعات و هم برای جامدات مشاهده می‌شود [۱۲]. در سالهای اخیر مشاهده شده است که سیالهای چگال فوق بحرانی نیز در محدوده بزرگی از فشار چنین رفتاری را نشان می‌دهند [۱۳].

ج - خط زینو: براساس این قاعده رفتار چگالی برحسب دما برای یک سیال وقتی که ضریب تراکم پذیری آن برابر با واحد باشد، خطی است [۱۴-۱۵].

د - قاعده همدماهای خطی (LIR): براساس این قاعده فاکتور تراکم پذیری، Z ، حجم مولی، v و چگالی، $\rho = \frac{1}{v}$ ، با عبارت خطی زیر به هم ربط دارند [۱۶-۱۷].

$$(Z-1)v^2 = A + B\rho^2 \quad (1)$$

که وابستگی دمایی پارامترهای A و B به صورت زیر به دست آمده است:

$$A = A_1 - \frac{A_2}{RT}, \quad B = \frac{B_1}{RT} \quad (2)$$

مشخص شده است که پارامتر A_1 به سهم جاذبه متوسط پتانسیل جفت موثر، B_1 به سهم نرم دافعه این پتانسیل و A_2 به سهم سخت (یا حجم ممنوعه) آن ربط دارد.

ه - نقطه همرسی همدماهای ضریب کشیدگی کاهش یافته برحسب چگالی، براساس این قاعده ضریب کشیدگی کاهش یافته برای همدماهای یک سیال برحسب چگالی در یک نقطه تلاقی مشترک دارند که به آن نقطه همرسی ضریب کشیدگی می‌گویند. این قاعده تجربی برای بیش از ۲۵۰ مایع مختلف بررسی شده است که وجود چنین نقطه‌ای در آنها مورد تایید قرار گرفت [۱۸]. با استفاده از چند معادله حالت مختلف این نقطه همرسی به دست آمده است [۱۹-۲۲].

و - نقطه همرسی ضریب تراکم پذیری برحسب چگالی: براساس این قاعده ضریب تراکم پذیری سیالات چگال (یا چگالی بزرگتر از چگالی بویل) برای همدماهای یک سیال برحسب چگالی یک نقطه تلاقی مشترک دارند که به نقطه همرسی ضریب تراکم پذیری موسوم است. این قاعده جدید با

به صورت زیر ارایه گردید [۳۳]:

$$p \left(\frac{v}{v_0} \right)^{\gamma} = A_0 + A_1 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right) + A_2 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^2 \quad (8)$$

بعدها معلوم شد که این معادله برای سیالات چگال هم کارایی دارد [۲۱] با این تفاوت که وابستگی دمایی پارامترهای معادله حالت به صورت زیر به دست آمده‌اند:

$$A_i = a_i + b_i T + c_i T^2 - d_i T \ln T \quad (9)$$

که ثابتهای a_i , b_i , c_i و d_i به نوع سیال بستگی دارند. براساس این معادله، ضریب انبساط پذیری همفشار عبارت است از:

$$\alpha_p = \frac{A'_0 + A'_1 \rho + A'_2 \rho^2}{2A_0 + 3A_1 \rho + 4A_2 \rho^2} \quad (10)$$

$$A'_i = \frac{dA_i}{dT} = b_i + 2c_i T - d_i \ln T - d_i \quad (11)$$

اگر از معادله (۱۰) مشتقات جزئی $\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_p$ و $\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial \rho} \right)_T$ را محاسبه و نتایج را در معادله (۶) قرار دهیم عبارت پیچیده‌ای حاصل می‌شود که حل تحلیلی آن امکان‌پذیر نیست. لذا با استفاده از معادله (۱۰)، α_p را می‌توان برای همدماهای مختلف و در فشارهای مختلفی به صورت عددی حل کرد. این محاسبات را با استفاده از داده‌های pVT تجربی آرگون [۳۴] انجام داده‌ایم که نتایج آن در شکل ۱ نمایش داده شده است. براساس این شکل معادله DSEOS به خوبی می‌تواند نقطه همرسی را برای این سیال در $K^{-1} = 0.18 \times 10^3$ و $\alpha_p = 0.150$ MPa پیش بینی کند که با مقدار تجربی $p_0 = 140$ MPa و $\alpha_p = 0.102 \times 10^3 K^{-1}$ مقایسه است. چنین محاسباتی برای سایر سیالات نیز انجام شده که نتایج آن در جدول ۱ آورده شده است.

۳.۲. توانایی معادله حالت ISM در پیش بینی نقطه همرسی α_p

معادله حالت ISM از این قرار است [۳۵]:

$$\frac{p}{\rho kT} = 1 - \frac{(\alpha - B_2) \rho}{1 + 0.722 \delta b \rho} + \frac{ap}{1 - \delta b \rho} \quad (12)$$

در این رابطه، δ پارامتر مقیاس است که برای معادل کردن دو طرف رابطه در نظر گرفته شده است. سه پارامتر α , B_2 (ضریب دوم ویربال) و b تابعیت دمایی دارند. برای محاسبه α_p با توجه

حالت مشابه با آن فشار را به طور صریح به صورت تابعی از ρ و T معین می‌کنند، لذا عبارت به دست آمده برای α_p از این معادلات عموماً به صورت تابعی از ρ و T می‌باشند. بنابراین بهتر است که شرط نقطه همرسی را به صورت مناسبتری تبدیل کنیم. برای این منظور از $\alpha_p = \alpha_p(T, \rho)$ داریم:

$$d\alpha_p = \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_\rho dT + \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial \rho} \right)_T d\rho \quad (4)$$

که در فشار ثابت به صورت زیر در می‌آید:

$$\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_\rho + \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial \rho} \right)_T \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (5)$$

چون در نقطه همرسی $\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_p = 0$ است. لذا نتیجه می‌گیریم که:

$$\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_\rho = \alpha_p \cdot \rho \cdot \alpha \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial \rho} \right)_T \quad (6)$$

که α_p , α به ترتیب ضریب انبساط پذیری همفشار و دانسیته سیال در نقطه همرسی است. به عبارت دیگر وجود نقطه همرسی منوط به برابر بودن طرفین معادله (۶) است. با استفاده از معادله حالت LIR برابر است با

$$\alpha_p = \frac{(1 + A_2 \rho^2) R}{RT + 3A_1 RT - 2A_1 \rho^2 + 5B_1 \rho^4} \quad (7)$$

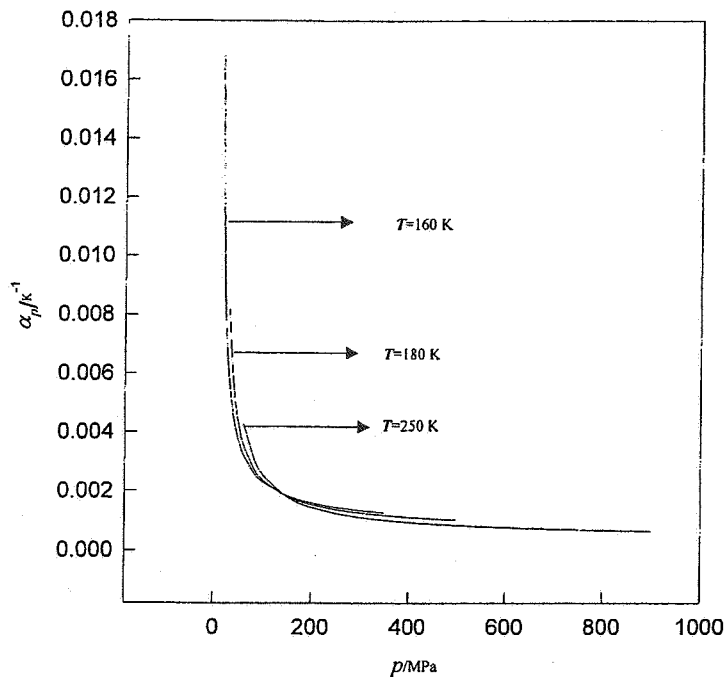
اگر با استفاده از معادله (۷) مشتقات جزئی α_p نسبت به T , ρ محاسبه و در معادله (۶) قرار گیرد معادله بسیار پیچیده‌ای حاصل می‌شود که حل تحلیلی آن امکان‌پذیر نیست. بدین جهت با استفاده از معادله LIR و معادله (۷)، α_p برحسب فشار در دماهای مختلف به صورت عددی برای سیالات مختلف در مرجع [۲۷] محاسبه و ترسیم شده است. به عنوان مثال در صفحه ۸۵ این مرجع نمودار α_p برحسب p برای دی‌متیل بوتان در محدوده دمایی ۳۶۰ تا ۴۶۰ کلوین با استفاده از معادله LIR رسم شده است، این نمودار و نمودارهای مشابه با آن نشان می‌دهد که این معادله حالت دارای دقت پایینی در پیشگویی نقطه همرسی همدماهای α_p برحسب p است.

۳.۲. توانایی معادله حالت DSEOS در پیش بینی نقطه همرسی α_p

در سال ۱۹۹۴ یک معادله حالت عام برای جامدات تحت فشار

جدول ۱. استفاده از معادلات حالت LIR، DSEOS، ISM و یک معادله حالت نیمه تجربی جدید برای محاسبه نقطه همرسی ضریب انبساط پذیری هم فشار همدماهای چندسیال و مقایسه آنها با مقادیر تجربی.

معادله جدید		ISM		LIR		DSEOS		α_p	p_c	
α_p/K^{-1}	p_c/MPa	α_p/K^{-1}	p_c/MPa	α_p/K^{-1}	p_c/MPa	α_p/K^{-1}	p_c/MPa	exp/ K^{-1}	exp/MPa	
$1/1 \times 10^{-3}$	۱۴۵	$1/1 \times 10^{-4}$	۱۲۵۰	$1/5 \times 10^{-3}$	۲۰۰	$1/8 \times 10^{-3}$	۱۵۰	2×10^{-3}	۱۴۰	آرگون
$1/7 \times 10^{-3}$	۸۵	9×10^{-4}	۱۲۰۰	$1/1 \times 10^{-3}$	۱۸۰	$1/6 \times 10^{-3}$	۱۲۰	$1/8 \times 10^{-3}$	۹۰	متان
$4/4 \times 10^{-4}$	۲۳۷	-	-	$4/2 \times 10^{-4}$	۲۷۰	$4/8 \times 10^{-4}$	۲۰۰	$4/5 \times 10^{-4}$	۲۴۰	هگزانول
$5/9 \times 10^{-4}$	۲۱۰	-	-	2×10^{-3}	۲۶۰	$5/8 \times 10^{-4}$	۲۳۰	6×10^{-4}	۲۰۰	دی سولفید کربن



شکل ۱. توانایی معادله حالت DSEOS در پیش بینی نقطه همرسی α_p برای همدماهای ۱۶۰K، ۱۸۰K و ۲۵۰K آرگون.

۴.۲. معرفی یک معادله حالت نیمه تجربی جدید برای محاسبه نقطه

همرسی α_p

یکی از نقاط ضعف معادلاتی که مورد بررسی قرار گرفت این است که نقاط همرسی محاسبه شده در مقایسه با مقدار تجربی تا حدی دارای خطاست. این خطا برای معادله حالت ISM بیشترین و برای DSEOS کمترین است. در این بخش سعی می‌کنیم با ارائه یک معادله حالت نیمه تجربی جدید α_p و در نتیجه نقطه همرسی آن را با دقت بالایی پیشگویی کنیم. برای استخراج این معادله حالت از همان روشی استفاده کردیم که

به رابطه دمایی پیچیده ضرایب معرفی شده ناگزیریم با استفاده از جداول داده شده در هر دما این ضرایب را به صورت عددی جایگزین نماییم. بنابراین نمی‌توان یک عبارت تحلیلی برای α_p به دست آورد. عموماً این معادله نقطه همرسی را در فشارهای بسیار بالا ارائه می‌دهد. مثلاً برای همدماهای آرگون چنین نقطه‌ای را بالاتر از ۱۰۰۰ MPa پیش بینی می‌کند. برای توضیحات بیشتر می‌توانید به مرجع [۲۷] مراجعه کنید.

والس عبارت است از:

$$\alpha_p = \frac{R(1-bp)}{RT - 2\alpha p(1-bp)} \quad (16)$$

با توجه به رابطه‌ای که در نقطه همرسی α_p بر حسب p وجود دارد $\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_p = 0$ و یا رابطه معادل آن (معادله ۶) اگر از این روابط استفاده کنیم عبارت پیچیده‌ای بر حسب T و $\rho_{\cdot\alpha}$ حاصل می‌شود که متاسفانه بررسی تحلیلی آن امکان‌پذیر نیست. به این دلیل مناسبتر است که نقش پارامترهای جاذبه و دافعه وان در والسی را به طور انفرادی بررسی کنیم.

۱.۳. نقش نیروهای دافعه در نقطه همرسی

اگر فرض کنیم بین مولکولهای سیال هیچ گونه جاذبه‌ای وجود نداشته باشد، براساس معادله وان در والس ضریب انبساط پذیری همفشار به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\alpha_p = \frac{1-bp}{T} \quad (17)$$

با محاسبه مشتقات جزئی α_p نسبت به ρ و T :

$$\left[\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_\rho = \frac{bp}{T^2}, \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial \rho} \right)_T = -\frac{b}{T} \right] \quad (18)$$

و جایگزینی آنها در معادله (۶) نتیجه می‌گیریم که:

$$\rho_{\cdot\alpha} = \frac{1}{b} \quad (19)$$

بنابراین با صرف نظر کردن از پارامتر a معادله وان در والس چنین نقطه همرسی را در فشار بینهایت پیش بینی می‌کند (زیرا در $\rho_{\cdot\alpha} = 1/bp$ نامحدود می‌شود).

۲.۳. نقش نیروهای جاذبه در نقطه همرسی α_p

اگر در معادله وان در والس مولکولها را اجرام نقطه‌ای فرض کنیم پارامتر b صفر می‌شود و این معادله به صورت زیر در می‌آید:

$$p = \rho RT - a\rho^2 \quad (20)$$

در نتیجه ضریب انبساط پذیری همفشار چنین به دست می‌آید:

$$\alpha_p = \frac{R}{RT - 2ap} \quad (21)$$

با استفاده از مشتقات جزئی α_p نسبت به دما و چگالی و

معادله حالت LIR استخراج شده است، با این تفاوت که از تقریب ثابت بودن سهم فشار گرمایی غیرایده‌آل A_4 استفاده نشده است، بلکه آن را به صورت تابعی از دما و چگالی و به گونه‌ای در نظر گرفتیم که در چگالیهای پایین نیز معادله حالت دارای کارایی باشد. برای این منظور رفتار این معادله را در چگالیهای کم بر معادله حالت ویرال منطبق نمودیم (برای اطلاعات بیشتر به صفحات ۹۰ تا ۱۰۰ مرجع [۲۵] مراجعه شود). در نهایت مشخص شد که مناسبترین شکل ریاضی معادله حالت از این قرار است:

$$Z = 1 + A_1\rho + A_2\rho^2 + A_3\rho^3 + A_4\rho^4 + A_5\rho^5 + A_6\rho^6 \ln\rho \quad (13)$$

اگر از وابستگی دمایی ظرفیت گرمایی در حجم ثابت استفاده کنیم:

$$C_v = a + bT + cT^2 \quad (14)$$

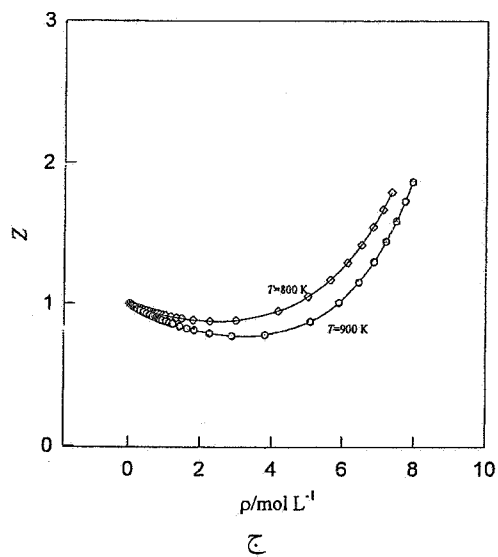
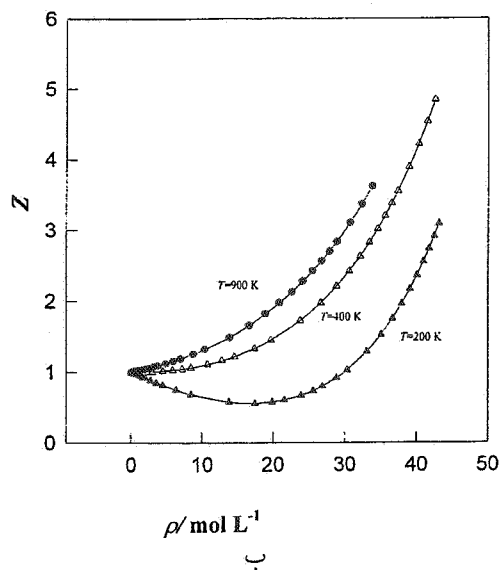
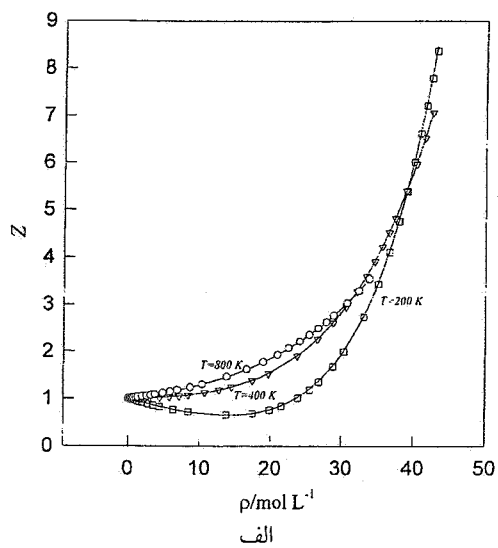
می‌توان ضرایب این معادله حالت را به صورت زیر به دست آورد:

$$A_i = \frac{a_i}{T} + b_i + c_i T + d_i \ln T \quad (15)$$

این معادله حالت رفتار pVT سیالات مختلف را در منطقه یک فازی در کل محدوده چگالی به خوبی پیش بینی می‌کند. به عنوان مثال ضریب تراکم پذیری آرگون، نیتروژن و بنزن برای چند همدمما به ترتیب در شکل‌های ۲.الف، ۲.ب و ۲.ج رسم شده است که با معادله (۱۳) به خوبی وفق داده شده‌اند.

۳. اهمیت نیروهای دافعه و جاذبه در پیدایش نقطه همرسی

همان طور که نقاط همرسی ضریب تراکم پذیری و ضریب کشیدگی به سهم نیروهای جاذبه و دافعه مربوط اند [۲۰] انتظار می‌رود که در نقطه همرسی ضریب انبساط پذیری همفشار بر حسب فشار نیز نیروهای دافعه و جاذبه نقش داشته باشند. معادلات حالت به کار گرفته شده در این کار پیچیده‌تر از آنند که بتوان با استفاده از آنها چنین نقطه همرسی را به طور تحلیلی بررسی کرد به همین دلیل از معادله ساده وان در والس برای این منظور استفاده خواهیم کرد، زیرا که تعداد پارامترهای این معادله کم بوده و همچنین ضرایب آن دارای مفهوم فیزیکی‌اند. ضریب انبساط پذیری همفشار بر مبنای معادله وان در



شکل ۲. انطباق ضریب تراکم پذیری تجربی: الف) آرگون ب) نیتروژن و ج) بنزن برای چند همدمما با معادله (۱۳).

۴. ارتباط بین بعضی از نقاط همرسی

با توجه به نقاط همرسی معرفی شده برای سیالات اکنون این سوال پیش می‌آید که آیا ارتباطی بین این نقاط همرسی وجود دارد یا اینکه این نقاط مستقل از یکدیگرند. به عنوان مثال از معادله حالت LIR نشان داده شده است که چگالی نقطه همرسی ضریب تراکم پذیری $\rho \cdot Z$ و چگالی نقطه همرسی ضریب کشیدگی $\rho \cdot B$ چنین به هم ربط دارند:

$$\left(\frac{\rho \cdot B}{\rho \cdot Z}\right)^2 = 0.6 \quad (26)$$

حال در این بخش می‌خواهیم ارتباط بین سایر نقاط همرسی (در صورت وجود داشتن) را به دست آوریم.

۱.۴. وجود نقطه همرسی برای همدماهای فشار داخلی برحسب چگالی از معادله حالت دقیق ترمودینامیکی زیر (۲۷) شروع می‌کنیم، با توجه به اینکه مشخص شده است که همدماهای ضریب فشار

حرارتی $\gamma_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ یک نقطه همرسی دارند [۳۶]

می‌خواهیم با استفاده از یک سری روابط ریاضی نقاط همرسی دیگری که از آن ناشی می‌شود را به دست آوریم. معادله حالت ترمودینامیکی به طور دقیق عبارت است از:

$$p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\gamma_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \quad (27)$$

با مشتق‌گیری از معادله (۲۷) نسبت به دما در چگالی ثابت نتیجه می‌گیریم که،

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\rho, \gamma} = T \left(\frac{\partial \gamma_V}{\partial T}\right)_{\rho, \gamma} + \gamma_V - \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]_{\rho, \gamma} \quad (28)$$

$\rho \cdot \gamma$ چگالی نقطه همرسی همدمای فشار گرمایی است که با جایگزینی فشار داخلی، $A_{int} = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ و $\gamma_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho$ در معادله (۲۸) ملاحظه می‌شود که،

$$\left[\frac{\partial p_{int}}{\partial T}\right]_{\rho, \gamma} = 0 \quad (29)$$

یعنی در چگالی $\rho \cdot \gamma$ فشار داخلی وابسته به دما نبوده به عبارت

جایگذاری آنها در معادله (۶) می‌توان نشان داد که این معادله نمی‌تواند هیچ نقطه همرسی را برای α_p پیش بینی کند (برای شرط نقطه همرسی نتیجه غیرقابل قبول $T=0$ را می‌دهد).

۳.۳. وابستگی پارامتر b به دما

اگر در معادله وان دروالس از برهمکنش بین مولکولها صرف نظر کنیم ($a=0$) و b را تابعی از دما در نظر بگیریم (توجه کنید که برخلاف نظریه وان دروالس مولکولها واقعاً کره سخت نیستند و بدین دلیل با افزایش دما بیشتر می‌توانند در هم فرو روند و در نتیجه b واقعاً وابسته به T است. بنابراین چنین فرضی کاملاً منطقی به نظر می‌رسد).

$$p = \frac{\rho RT}{1 - b(T)\rho} \quad (22)$$

معادله وان در والس به صورت زیر در می‌آید:

$$\rho = \frac{p}{b(T)\rho + RT} \quad (23)$$

که از آن نتیجه می‌گیریم که:

$$\alpha_p(T, p) = \frac{R + b'(T)p}{b(T)p + RT} \quad (24)$$

که $b'(T) = db/dT$ است و برای نقطه همرسی $\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_p = 0$ نتیجه می‌گیریم که،

$$p \cdot \alpha \left[b(T)b''(T) - b'(T) \right] + p \cdot \alpha \left[b''(T)RT - \gamma b'(T)R \right] - R^2 = 0 \quad (25)$$

از حل این معادله درجه دوم می‌توان فشار را در نقطه همرسی α_p محاسبه کرد. با توجه به معادله (۲۵) به نظر می‌رسد که پارامتر b و وابستگی دمایی آن در پیدایش چنین نقطه همرسی نقش مهمی دارد. چون از یک طرف این نقطه همرسی در چگالیهای بسیار بالا اتفاق می‌افتد که نقش نیروهای دافعه در رفتار سیال مهم است و از طرف دیگر قطر موثر مولکولی کره‌های سخت و در نتیجه b به حالت ترمودینامیکی (به ویژه T) بستگی دارد، البته چنین نتیجه‌گیری کاملاً منطقی به نظر می‌رسد.

$$\left[\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right]_{\rho, B} \frac{1}{RT\rho\alpha_p} + \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_{\rho, B} \left[\frac{\partial \left(\frac{1}{R\rho} \right)}{\partial T} \right]_{\rho, B} + \frac{1}{R\rho, B} \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_{\rho, B} \left[\frac{\partial \left(\frac{1}{T\alpha_p} \right)}{\partial T} \right]_{\rho, B} = 0 \quad (34)$$

از آنجایی که برای سیالات چگال تغییرات فشار نسبت به دما برای همجمله‌ها خطی می‌باشد [۲۰] جمله اول در معادله (۳۴) برابر با صفر شده و جمله دوم که مشتق چگالی نسبت به دما در ρ, B است نیز برابر با صفر است. لذا معادله (۳۴) در نهایت به صورت زیر تبدیل می‌شود:

$$\frac{1}{R\rho, B} \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_{\rho, B} \left[\frac{\partial \left(\frac{1}{T\alpha_p} \right)}{\partial T} \right]_{\rho, B} = 0 \quad (35)$$

با توجه به اینکه $\frac{1}{R\rho, B} \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_{\rho, B}$ مخالف صفر است. نتیجه می‌گیریم که:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{1}{T\alpha_p} \right)}{\partial T} \right]_{\rho, B} = 0 \quad (36)$$

براساس این معادله پیش بینی می‌شود که از ترسیم $\frac{1}{T\alpha_p}$ برحسب چگالی برای همدماهای مختلف یک سیال یک نقطه همرسی مشاهده شده که دقیقاً در همان چگالی ρ, B (نقطه همرسی ضریب کشیدگی کاهش یافته) قرار دارد.

برای ارزیابی این پیش بینی کمیت $\frac{1}{T\alpha_p}$ با استفاده از معادله حالت (۳۴) محاسبه و نتیجه برای آرگون در محدوده دمایی ۱۶۰-۲۲۰K در شکل ۳ رسم شده است. ملاحظه می‌شود که یک نقطه همرسی در چگالی ۳۷ مول بر لیتر وجود دارد که با چگالی نقطه همرسی B_r یکی است [۲۵].

۵. بحث و نتیجه‌گیری

اخیراً با استفاده از معادله حالت عام جامدات [۳۳] نقاط همرسی مختلف جامدات بررسی و تفسیر شده است [۳۶]. در این کار با استفاده از معادلات حالت، DSEOS, LIR, DSM

دیگر در همین چگالی همدماهای ضریب فشار حرارتی یک نقطه همرسی نشان می‌دهند.

۲.۴. نقطه همرسی برای همجمله‌های ظرفیت گرمایی در حجم ثابت مجدداً از معادله ترمودینامیکی (۲۷) شروع می‌کنیم. اگر نسبت به T در حجم ثابت از طرفین این معادله مشتق بگیریم خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\rho, \gamma} = T \left(\frac{\partial \gamma_V}{\partial T} \right)_{\rho, \gamma} + \gamma_V - \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\rho, \gamma} \right]_T \quad (30)$$

حالا با توجه به اینکه نشان دادیم که ضریب فشار گرمایی در چگالی ρ, γ یک نقطه همرسی دارد نتیجه می‌گیریم که:

$$T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{\rho, \gamma} = \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (31)$$

به عبارت دیگر همجمله‌های ظرفیت گرمایی یک سیال یک نقطه همرسی دارند که دقیقاً با نقاط همرسی ضریب فشار گرمایی و فشار داخلی یکی است.

۳.۴. ارتباط بین نقاط همرسی ضریب کشیدگی و ضریب انبساط پذیری همفشار

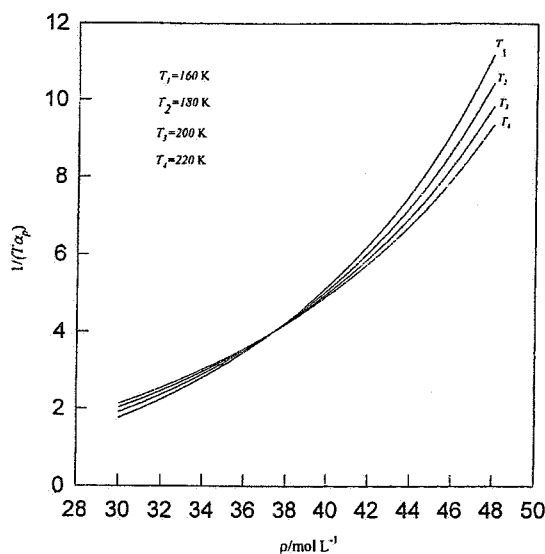
برای یافتن ارتباط بین دو نقطه همرسی، ضریب کشیدگی کاهش یافته، $B_r = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T$ را به صورت زیر بازآرایی می‌کنیم:

$$B_r = -\frac{1}{RT} \left[\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial \rho} \right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_\rho} \right] \quad (32)$$

با توجه به اینکه $\alpha_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$ است می‌توان B_r را برحسب α_p چنین نوشت:

$$B_r = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho}{RT\rho\alpha_p} \quad (33)$$

چون برای نقطه همرسی ضریب کشیدگی رابطه $\left(\frac{\partial B_r}{\partial T} \right)_{\rho, B} = 0$ برقرار است لذا از ادغام این معادله و معادله (۳۰) نتیجه می‌گیریم که،



شکل ۳. بررسی نقطه همرسی $\frac{1}{T\alpha_p}$ با استفاده از معادله حالت (۱۳) برای همحجمهای آرگون در محدوده دمایی ۱۶۰-۲۲۰ K.

می‌کنند، انتظار می‌رود که قطر موثر آنها و در نتیجه b وان در والس با دما کاهش یابد. در این صورت می‌توان انتظار داشت که چنین وابستگی دمایی در رفتار سیال (از جمله نقطه همرسی مورد نظر) اهمیت داشته باشد.

در نهایت نشان دادیم که بعضی از نقاط همرسی به هم ربط دارند. به طور مشخص (بدون استفاده از معادله حالت خاصی) نشان دادیم که نقاط همرسی ضریب فشار گرمایی همدمها، ظرفیت گرمایی در حجم ثابت همدمها و فشار داخلی همحجمهای یک سیال به هم ربط دارند. همچنین نقطه همرسی ضریب کشیدگی کاهش یافته و نقطه همرسی $\frac{1}{T\alpha_p}$ همدمهای یک سیال هر دو در چگالی ρ_{0B} ظاهر می‌شود. نتیجه نهایی با استفاده از معادله حالت نیمه تجربی (۱۳) هم تایید شد (شکل ۳). با استفاده از معادلات حالت می‌توان ارتباط بین بعضی از نقاط همرسی را پیدا کرد و همچنین تفسیر فیزیکی برای این نقاط ارائه داد. به عنوان مثال با استفاده از معادله حالت LIR رابطه بین چگالی نقاط همرسی همدمهای ضریب تراکم پذیری و ضریب کشیدگی کاهش یافته به طور تحلیلی استخراج شده و برای هر یک از این نقاط همرسی تفسیر فیزیکی ارائه شده است [۲۰].

یک معادله نیمه تجربی جدید (ارایه شده در این کار) وجود نقطه همرسی برای ضریب انبساط پذیری همفشار سیالات مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این کار نشان می‌دهد که دقت این معادلات حالت در پیش بینی چنین نقطه‌ای به ترتیب از معادله حالت نیمه تجربی جدید، DSEOS، LIR تا ISM کاهش می‌یابد (جدول ۱ را ملاحظه کنید). معادلات حالت استفاده شده در این کار پیچیده‌تر از آنند که بتوان با استفاده از آنها عبارت تحلیلی برای نقطه همرسی α_p همدمهای یک سیال به دست آورد و در نتیجه امکان تجزیه و تحلیل فیزیکی این نقطه میسر نشد. بدین دلیل برای بررسی نقش نیروهای جاذبه و دافعه، در پیدایش چنین نقطه همرسی از معادله حالت وان در والس استفاده شد. نتایج چنین بررسی نشان داد که نیروهای دافعه و وابستگی دمایی قطر موثر مولکولها (به عنوان کره‌های سخت وان در والس) در پیدایش چنین نقطه همرسی نقش مهمی دارند. از آنجایی که این نقطه همرسی در سیالات بسیار چگال رخ می‌دهد و در چنین حالتی نیروهای دافعه و در نتیجه حجم ممنوعه وان در والس در ساختار و رفتار سیال نقش اصلی را دارد، اهمیت این نیروها در پیدایش چنین نقطه همرسی مورد انتظار است. با توجه به اینکه مولکولها در سیال واقعی کره سخت نیستند، بلکه در اثر افزایش دما بیشتر در یکدیگر نفوذ

مراجع

19. A Boushehri, F-M Tao and E A Mason, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 2711.
20. B Najafi, G Parsafar and S Alavi, *J. Phys. Chem.*, **99**, (1995) 9248.
21. G Parsafar, N Farzi and B Najafi, *Int. J. Thermophys.*, **18**, (1997) 1197.
22. N Farzi and G Parsafar, *J. Phys. Chem.*, **101**, (1997) 8578.
23. G Ihm, Y Song and E A Mason, *J. Chem. Phys.*, **94**, (1991) 3839.
24. S Alavi, G Parsafar, B Najafi, *Int. J. Thermophys.*, **16**, (1995) 1421.
۲۵. نوریان، س. پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۷۸.
26. V Privalko and N A Rekheta, *J. of Thermal Analysis*, **38**, (1992) 1083.
۲۷. ارشادی، ع. پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۷۶.
28. S Randzio, *Chemical Society Reviews* (1995).
29. V G Baonza, *J. Chem. Edu.*, **73**, (1996) 691.
30. V G Baonza, *J. Chem. Therm.*, **25**, (1993) 555.
31. Z I Tomas, *J. Phys. Chem.*, **92**, (1998) 6824.
32. J P Grolire and S Randzio, *Fluid Phase Equilib.*, **133**, (1997) 35.
33. G Parsafar and E A Mason, *Phys. Rev.*, **B. 49** (1994) 3049.
34. R B Stewart, R T Jacobsen and M Jahagiri, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **18**, (1989) 639.
35. G Ihm, Y Song and E A Mason, *Fluid Phase Equilibria*, **75** (1992) 117.
۳۶. پارسافر، غ. ون. فرضی "مجله پژوهش فیزیک" جلد دوم، شماره ۱ (۱۳۷۸) ۴۵.
1. R A Aziz, A R Janzen, and M R Moldover, *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995) 1586.
2. R A Aziz, W J Meath, and A R Allnatt, *Chem. Phys.*, **78** (1983) 295.
3. R A Aziz, *J. Chem. Phys.*, **99** (1993) 4518.
4. S J Boys, *Chem. Phys. Lett.*, **221**, (1994) 464.
5. A K Dham, A R Allnatt, W J Meath and R A Aziz, *Mol. Phys.*, **67**, (1989) 1291.
6. A K Dham, W J Meath and R A Aziz, *Mol. Phys.*, **67**, (1989) 1291.
۷. پارسافر، غلامعباس. "ترمودینامیک آماری: مبانی و کاربردها"، مرکز نشر دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۷۶.
8. G C Maitland, M Rigby, S E. Brian and W A Wakeham, "Intermolecular forces", Oxford University Press, Oxford, U.K. (1987).
9. D A McQuarrie, "Statistical Mechanics", Harper Collins, New York (1976).
10. G Parsafar, F Kermanpour and B Najafi, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 7287.
11. J H Dymond and R Malhotra, *Int. J. Thermophys.*, **9** (1988) 941.
12. J R MacDonald, *Rev. Mod. Phys.*, **40**, (1969) 316.
13. S Alavi, G Parsafar, and B Najafi, *Int. J. Thermophys.*, **16**, (1995) 1421.
14. J Xu and D R Herschbach, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 2307.
15. M C Kutney, M T Reagan, K A Smith and J W Tester, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 9513.
16. G Parsafar, *J. Sci. Islamic. Republic Iran*, **2**, (1991) 111.
17. G Parsafar and E A Mason, *J. Phys. Chem.*, **97**, (1993) 9048.
18. Y-H Hung and J P O Connell, *Fluid Phase Equilib*, **37**, (1987) 75.