

بررسی نقاط تلاقی مشترک منحنیهای همدمای جامدات با استفاده از معادله حالت

غلامعباس پارسا فر و ناهید فرضی
دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

و
گروه شیمی، دانشگاه اصفهان

(دریافت مقاله: ۷۸/۲/۸ دریافت نسخه نهایی: ۷۸/۴/۳۰)

چکیده

با استفاده از یک معادله حالت دقیق و عام که اخیراً برای جامدات به دست آمده است، نقاط تلاقی مشترک منحنیهای همدمای پنج ضریب تراکم پذیری، کشیدگی، انبساط حرارتی، فشار حرارتی و گرونیسن برای سه جامد طلا، سزیم یدید و نمک طعام برحسب چگالی آنها بررسی شده است.

بررسی جامد طلا نشان داده است که منحنیهای همدمای هر یک از پنج ضریب فوق به ازای بخشی از چگالیهای خاص فقط یک نقطه تلاقی مشترک دارند، در حالی که در مورد نمک طعام هیچ یک از منحنیهای همدمای نقطه تلاقی مشترک ندارند. در مورد سزیم یدید منحنیهای همدمای ضریب کشیدگی نقطه تلاقی مشترک ندارند، ولی منحنیهای همدمای ضریب تراکم پذیری یک نقطه تلاقی مشترک و ضریب انبساط حرارتی، فشار حرارتی و گرونیسن هر کدام دو نقطه تلاقی مشترک دارند.

با استفاده از معادله حالت عام جامدات، چگالیهای رای که در آنها منحنیهای همدمای پنج ضریب فیزیکی ذکر شده به نقاط تلاقی مشترک می‌رسند مورد بررسی قرار گرفت، و ثابت گردید که وجود این نقاط تلاقی مشترک به مقادیر نسبی ضرایب معادله حالت برای جامدات مختلف بستگی دارد. گرچه در مورد سه ضریب تراکم پذیری، کشیدگی و انبساط حرارتی، معادله حالت عام جامدات قادر به ارائه یک رابطه تحلیلی ساده برای نقاط تلاقی مشترک نیست، اما از این معادله استنباط می‌شود که در شرایط خاصی که جملات وابسته به دما در رابطه به دست آمده کوچکتر از جملات دیگر باشند، چگالی نقاط تلاقی مشترک به‌طور تحلیلی قابل محاسبه هستند. علی‌رغم این موضوع، معادله حالت عام جامدات به سادگی قادر به ارائه یک رابطه تحلیلی ساده برای نقطه تلاقی مشترک منحنیهای همدمای دو ضریب فشار حرارتی و گرونیسن هست و توانایی ارائه دقیق چگالی نقاط تلاقی مشترک منحنیهای همدمای این دو ضریب با استفاده از پارامترهای معادله امکان‌پذیر است. در این کار نشان داده شده است که نقاط تلاقی مشترک منحنیهای همدمای ضریب گرونیسن به اثرات هماهنگ در جامد مربوط می‌گردد.

۱. مقدمه

ارائه شد [۱] که برای انواع جامدات از قبیل جامدات کوانتومی، عناصر گروه آخر جدول تناوبی، جامدات قطبی، فلزات، در سال ۱۹۹۴ یک معادله حالت کلی برای جامدات تحت فشار

در این کار می‌خواهیم نقاط تلاقی مشترک منحنیهای همدمای پنج ضریب تراکم‌پذیری، کشیدگی، انبساط حرارتی، فشار حرارتی و گرونیسن را برای بعضی از جامدها، بررسی و تجزیه و تحلیل کنیم.

۲. بررسی نقاط تلاقی مشترک با استفاده از معادله حالت

عام جامدات

نقطه تلاقی مشترک یک دستگاه در حالت ترمودینامیکی خاصی واقع می‌شود که ممکن است با استفاده از معادلات حالت مناسب قابل تفسیر باشد. برای مثال قاعده همدمای خطی (موسوم به LIR) برای مطالعه نقاط تلاقی مشترک همدمای دو ضریب تراکم‌پذیری و کشیدگی سیالات چگال مورد استفاده قرار گرفته است [۳]. معلوم شده است که نقاط تلاقی مشترک ضریب تراکم‌پذیری هنگامی اتفاق می‌افتد که نیروهای جاذبه و دافعه بر روی ضریب تراکم‌پذیری سیال دقیقاً یکدیگر را حذف کنند و نقطه تلاقی مشترک ضریب کشیدگی هنگامی اتفاق می‌افتد که اثر این نیروها بر ضریب کشیدگی یکدیگر را خنثی کنند [۴]. از آنجا که معادله حالت عام جامدات، معادله مناسبی برای جامدات تحت فشار در گستره وسیعی از فشار و دما می‌باشد، می‌خواهیم از این معادله حالت برای یافتن نقاط تلاقی مشترک (اگر وجود داشته باشند) استفاده کنیم و سپس آنها را تفسیر کنیم.

۱.۲. نقطه تلاقی مشترک منحنیهای ضریب تراکم‌پذیری

با استفاده از معادله ۱ ضریب تراکم‌پذیری، $Z = \frac{P}{\rho RT}$ به صورت زیر به دست می‌آید:

$$Z = \frac{\rho_0}{RT} \left[A_0 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right) + A_1 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^2 + A_2 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^3 \right] \quad (3)$$

نقطه (نقاط) تلاقی مشترک منحنیهای همدمای ضریب تراکم‌پذیری در صورتی مشاهده می‌شود که $\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho_{OZ}} = 0$ باشد. که در آن چگالی جامد در نقطه (نقاط) تلاقی مشترک است.

جامدات یونی و هیدروکربنها کارایی دارد. این معادله برای دستگاههای دوفازی نیز قابل کاربرد است، به طوری که هر فاز به طور مجزا از چنین معادله حالتی تبعیت می‌کند. این معادله که براساس بسط ویریاال کوتاه شده برای شاخه دافعه انرژی پیوندی و چند رابطه دقیق ترمودینامیکی به دست آمده است از این قرار است

$$p \left(\frac{v}{v_0} \right)^2 = A_0 + A_1 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right) + A_2 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^2 \quad (1)$$

که در آن p و $\rho_0 = 1/v_0$ به ترتیب فشار و حجم حالت مرجع اند. A_0 ، A_1 و A_2 پارامترهای وابسته به دمای معادله هستند که وابستگی دمایی آنها برای دماهای بالاتر از دمای دیبای به صورت زیر معین شده است

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

که در آن a_i ، b_i و c_i ثابتهای مستقل از دما و چگالی هستند. این معادله با اصلاح وابستگی دمایی پارامترهای A ، به سیالات چگال نیز تعمیم داده شده است. معادله حالت تعمیم داده شده به معادله حالت سیستمهای چگال (DSEOS) موسوم است [۲]. از این معادله برای پیش‌بینی چندین قاعده تجربی برای سیالات چگال استفاده شده است. نکته مهمی که از معادله DSEOS استنتاج شده است این است که نقاط تلاقی مشترک منحنیهای همدمای ضریب تراکم‌پذیری و ضریب کشیدگی از مشخصات دمای پایین سیالات چگال اند، که چنین استنباطی با داده‌های تجربی مورد تایید قرار گرفته است [۲].

از آنجا که DSEOS به طور موفقیت آمیزی توانسته است نقاط تلاقی مشترک را برای سیالات چگال پیش‌بینی کند، انتظار می‌رود که این معادله، که در ابتدا برای جامدهای تحت فشار به دست آمده است، بتواند برای محاسبه خواص جامدات تحت فشار مورد استفاده قرار بگیرد و از نتایج محاسبه شده بتوان برای پیش‌بینی نقاط تلاقی مشترک چنین خواصی استفاده کرد. چنین انتظاری هدف اصلی این کار را تشکیل می‌دهد.

جدول ۱. مقدار ثابتهای معادله $A_i(T) = a_i + b_i T - c_i T \ln T$ برای جامدات طلا، سزیم یدید و سدیم کلرید.

جامد	i	a_i , GPa	b_i , GPa · K ⁻¹	c_i , GPa · K ⁻¹
Au	۰	$-152/5 \pm 0/1407$	$0/0377 \pm 9/542 \times 10^{-4}$	$9/589 \times 10^{-5} \pm 1/153 \times 10^{-4}$
	۱	$1/27 \times 10^{-2} \pm 0/2103$	$-0/0452 \pm 1/426 \times 10^{-3}$	$-2/082 \times 10^{-4} \pm 1/724 \times 10^{-4}$
	۲	$23/34 \pm 0/29 \times 10^{-2}$	$1/443 \times 10^{-2} \pm 4/896 \times 10^{-4}$	$8/93 \times 10^{-5} \pm 5/918 \times 10^{-5}$
CsI	۰	$-28/55 \pm 5/442$	$0/279 \pm 0/0785$	$0/0374 \pm 0/01071$
	۱	$32/24 \pm 7/58$	$-0/387 \pm 0/1093$	$-0/0516 \pm 0/0150$
	۲	$-5/555 \pm 2/675$	$0/1292 \pm 0/0386$	$0/0170 \pm 0/0053$
NaCl	۰	$-46/820 \pm 21/89$	$0/196 \pm 0/319$	$0/0227 \pm 0/0439$
	۱	$64/970 \pm 42/47$	$-0/369 \pm 0/618$	$0/0438 \pm 0/0852$
	۲	$-19/11 \pm 20/6$	$0/177 \pm 0/299$	$0/02134 \pm 0/0414$

می باشند. پس برای چنین جامداتی می توان نوشت

$$\sum_{i=0}^2 a_i \left(\frac{\rho_{OZ}}{\rho_0} \right)^i = 0 \quad (6)$$

این یک معادله درجه دوم و مستقل از دما است که چگالی نقاط تلاقی مشترک را به صورت زیر پیش بینی می کند.

$$\frac{\rho_{OZ}}{\rho_0} = \frac{-a_1 \pm [a_1^2 - 4a_0 a_2]^{0.5}}{2a_2} \quad (7)$$

در صورتی که $a_1^2 - 4a_0 a_2 >> 0$ باشد، چگالی در نقطه تلاقی مشترک، ρ_{OZ} ، را می توان با استفاده از مقادیر a_i مندرج در جدول ۱ برای Au، CsI، و NaCl محاسبه کرد. بنابراین وجود نقاط تلاقی مشترک مربوط به محدودیتهای $a_1^2 - 4a_0 a_2 >> 0$ و $a_2 >> c_i T$ می شود.

در شکل ۱ منحنیهای همدمای Z محاسبه شده از معادله ۳ برای جامد Au نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود یک نقطه تلاقی مشترک در چگالی $\rho_{OZ} = 0/0991 \text{ mol cm}^{-3}$ مشاهده می شود که دقیقاً برابر با

با جایگزین کردن A_i ها از معادله ۲ در معادله ۳، $\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right) \rho_{OZ}$ به صورت زیر به دست آورده می شود:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right) \rho_{OZ} = \frac{-\rho_0}{RT^2} \left[\sum_{i=0}^2 (a_i + c_i T) \left(\frac{\rho_{OZ}}{\rho_0} \right)^{i+1} \right] = 0 \quad (4)$$

که می توان این معادله را به اختصار چنین نوشت

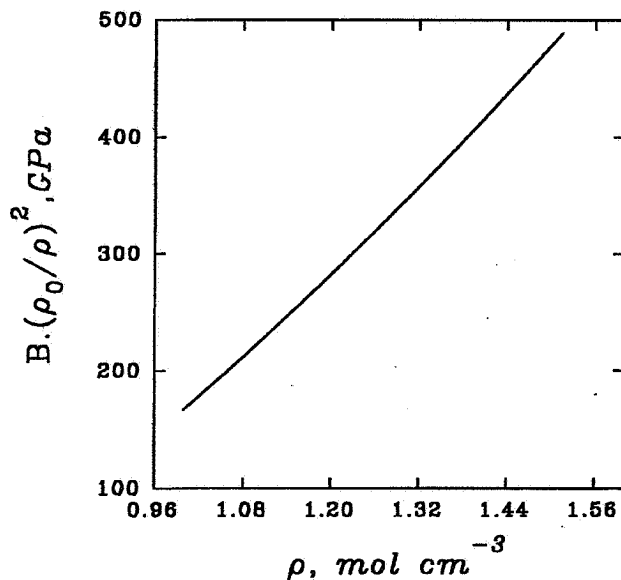
$$\sum_{i=0}^2 (a_i + c_i T) \left(\frac{\rho_{OZ}}{\rho_0} \right)^i = 0 \quad (5)$$

به طور واضح این معادله، یک رابطه درجه دوم نسبت به چگالی است. اگرچه این معادله، ρ_{OZ} را وابسته به دما پیش بینی می کند اما هنگامی که $a_2 >> c_i T$ باشد می توان چگالی (های) منحنیهای همدمای ضریب تراکم پذیری را مستقل از دما به دست آورد. در جدول ۱ ثابتهای a_i و c_i را که از تطبیق دادن A_i ها با معادله ۲ و با استفاده از داده های p-T تجربی جامدهای Au [۵]، CsI [۶] و NaCl [۷] به دست آمده است درج شده اند. با استفاده از داده های جدول ۱ مشاهده می گردد که a_i ها برای تمام جامدات ذکر شده بسیار بزرگتر از $c_i T$ ها

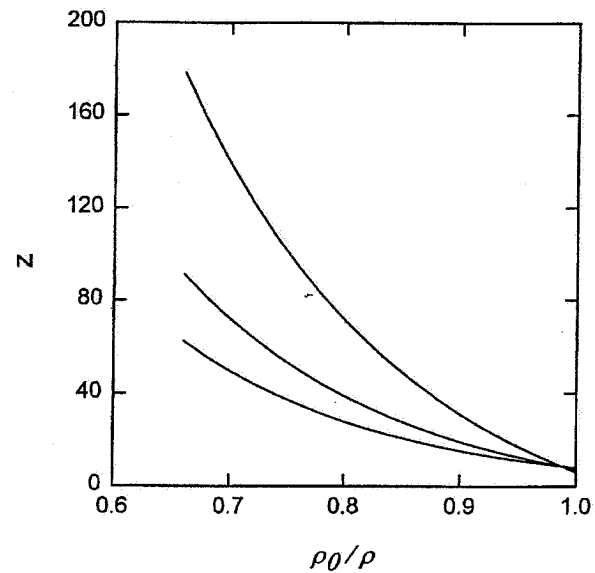
جدول ۲. چگالی در نقاط تلاقی مشترک تجربی و محاسبه شده منحنیهای همدمای

ضریب تراکم پذیری جامدات Au، CsI و NaCl

جامد	ρ , mol cm ⁻³ تجربی	ρ , mol cm ⁻³ محاسبه شده
Au	$0.9914 \pm 1 \times 10^{-5}$	$0.9913 \pm 1 \times 10^{-5}$
CsI	$0.1778 \pm 2 \times 10^{-5}$	$0.1778 \pm 2 \times 10^{-5}$
NaCl	$0.3823 \pm 2 \times 10^{-5}$	$0.3825 \pm 1 \times 10^{-5}$



شکل ۲. نمودار $B(\frac{\rho_0}{\rho})^2$ برحسب $\frac{\rho_0}{\rho}$ برای Au در دمای ۲۹۸ K.



شکل ۱. منحنیهای همدمای ضریب تراکم پذیری طلا برحسب چگالی در محدوده دمایی ۱۰۰۰ تا ۳۰۰۰ کلوین.

۲.۲. نقطه تلاقی مشترک منحنیهای ضریب کشیدگی

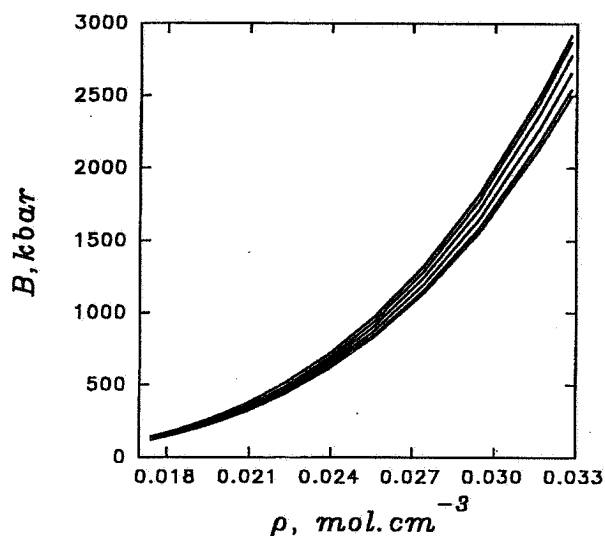
با استفاده از معادله ۱، ضریب کشیدگی، $B = \rho \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$ به صورت زیر به دست می آید

$$B = 2A_0 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^2 + 3A_1 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^3 + 4A_2 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^4 \quad (8)$$

این رابطه نشان می دهد که $B(\frac{\rho_0}{\rho})^2$ تابع درجه دومی برحسب چگالی است. شکل ۲ مطابق $B(\frac{\rho_0}{\rho})^2$ را به صورت یک تابع درجه دوم برحسب $\frac{\rho_0}{\rho}$ را با استفاده از داده های تجربی Au در دمای ۱۰۰۰ K نشان می دهد.

اگر منحنیهای ضریب کشیدگی نسبت به چگالی دارای نقطه

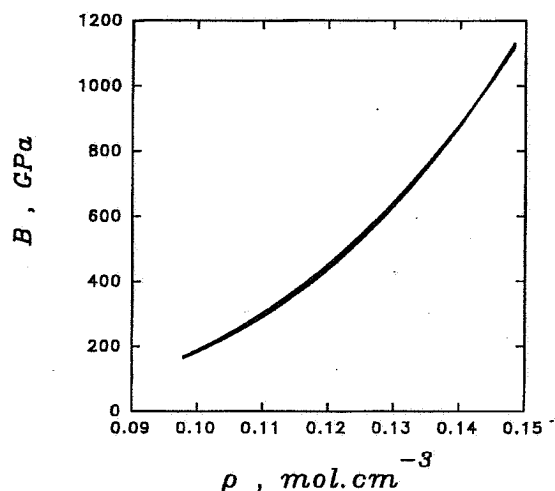
چگالی محاسبه شده از معادله ۷ یعنی $\rho_{OZ} = 0.991 \text{ mol cm}^{-3}$ می باشد. منحنیهای همدمای Z برحسب چگالی برای CsI و NaCl را هم رسم کرده ایم. در این موارد نیز یک نقطه تلاقی مشترک برای هر دو جامد مشاهده کرده ایم. در جدول ۲ چگالی نقاط تلاقی مشترک تجربی و محاسبه شده برای منحنیهای همدمای ضریب تراکم پذیری سه جامد Au، CsI و NaCl درج شده است. باید توجه کرد که توافق بسیار خوب مقادیر تجربی و محاسبه شده بر توانایی معادله ۱ دلالت دارد.



شکل ۴. منحنیهای همدمای ضریب کشیدگی سزیم یدید برحسب چگالی در محدوده دمایی ۲۷۳ تا ۸۷۳ کلوین.

$$\frac{\rho_{OB}}{\rho_0} = \frac{-3b_1 \pm \left[9b_1^2 - 32b_0 b_2 \right]^{1/2}}{8b_2} \quad (12)$$

بر اساس مطالب ذکر شده، به منظور داشتن یک یا دو نقطه تلاقی مشترک برای ضریب کشیدگی، علاوه بر شرط $b_i > c_i(1 + \ln T)$ ، باید مقدار $9b_1^2 - 32b_0 b_2$ نیز مثبت باشد. بنابراین چگالی چنین نقطه‌ای (اگر وجود داشته باشد) می‌تواند از جایگزینی مقادیر b_0 ، b_1 و b_2 محاسبه شود. با استفاده از اطلاعات تجربی p - v - T طلا و معادله ۸ مقدار ضریب کشیدگی را در دماهای گوناگون به دست آورده‌ایم که در شکل ۳ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل نشان داده شده است، به‌طور واضح یک نقطه تلاقی مشترک در $\rho_{OB} = 0.143 \text{ mol cm}^{-3}$ دیده می‌شود که در توافق با مقدار محاسبه شده یعنی $\rho_{OB} = 0.142 \text{ mol cm}^{-3}$ می‌باشد. داده‌های تجربی CsI و NaCl نیز برای چنین بررسی‌ای، مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نتایج حاصله به ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده‌اند. شکل‌های ۴ و ۵ نشان می‌دهند که منحنیهای همدمای ضریب کشیدگی CsI و NaCl نقطه تلاقی مشترک ندارند. مقادیر a_i ، b_i و c_i برای Au، CsI و NaCl



شکل ۳. منحنیهای همدمای ضریب کشیدگی طلا برحسب چگالی در محدوده دمایی ۱۰۰۰ تا ۳۰۰۰ کلوین.

تلاقی مشترک باشند باید $\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{\rho_{OB}} = 0$ باشد، که در آن ρ_{OB} چگالی جامد در نقطه تلاقی مشترک ضریب کشیدگی است. بنابراین با استفاده از معادله ۸ داریم

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{\rho_{OB}} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left[\sum_{i=0}^{\gamma} (i+2) A_i \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{i+2} \right] \right]_{\rho_{OB}} \quad (9)$$

که با جایگذاری مقادیر A_i از رابطه ۲ چنین به دست خواهیم آورد

$$\sum_{i=0}^{\gamma} (i+2) (b_i - c_i - c_i \ln T) \left(\frac{\rho_{OB}}{\rho_0}\right)^{i+2} = 0 \quad (10)$$

به طور آشکار این معادله پیش‌بینی می‌کند که نقطه تلاقی مشترک بستگی به T داشته و ظاهراً چنین نقطه‌ای وجود ندارد. در حالی که اگر مقادیر b_i آنقدر بزرگ باشند که $c_i(1 + \ln T)$ ها در مقایسه با b_i ها قابل صرف نظر کردن باشند، آنگاه معادله ۱۰ به صورت زیر تبدیل می‌شود

$$2b_0 + 3b_1 \left(\frac{\rho_{OB}}{\rho_0}\right)^1 + 4b_2 \left(\frac{\rho_{OB}}{\rho_0}\right)^2 = 0 \quad (11)$$

بنابراین چگالی نقطه تلاقی مشترک برابر است با

که با اعمال شرط وجود نقطه تلاقی مشترک منحنیهای همدمای ضریب انبساط حرارتی یعنی $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_{\rho_{0\alpha}} = 0$ عبارت پیچیده زیر به دست می آید [۸].

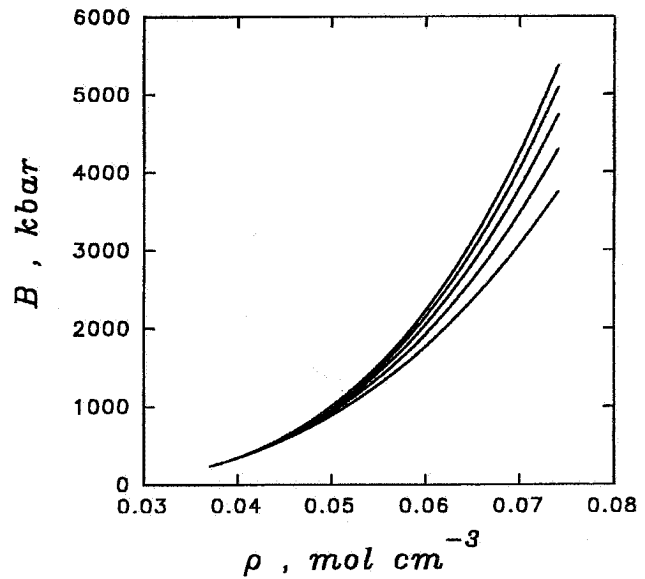
$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_{\rho_{0\alpha}} = \frac{1}{\left(\sum_{i=0}^{\gamma} (i+2) A_i \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^i\right)^2} \left\{ \left(\sum_{i=0}^{\gamma} \frac{-c_i}{T} \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^i\right) \left(\sum_{i=0}^{\gamma} (i+2) A_i \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^i\right) - \left(\sum_{i=0}^{\gamma} (i+2) (b_i - c_i - c_i \ln T) \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^i\right) \left(\sum_{i=0}^{\gamma} (b_i - c_i - c_i \ln T) \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^i\right) \right\} \Bigg|_{\rho_{0\alpha}} = 0 \quad (14)$$

که در آن $\rho_{0\alpha}$ چگالی نقطه تلاقی مشترک ضریب انبساط حرارتی جامد را نشان می دهد. صورت کسر معادله ۱۴ وابسته به T است، پس منحنیهای همدمای α نقطه تلاقی مشترک ندارند. با این وجود اگر وابستگی دمایی جملات واقع در صورت کسر در مقایسه با دیگر جملات قابل نظر باشد معادله ۱۴ می تواند برای پیش بینی چگالی (های) نقطه (نقاط) همرسی α مورد استفاده قرار گیرد. از داده های p-v-T تجربی Au، CsI و NaCl و معادله ۱۳ برای محاسبه ضریب انبساط حرارتی استفاده کرده ایم. نتایج به ترتیب در شکل های ۶، ۷ و ۸ نشان داده شده اند. همان طور که مشاهده می شود منحنیهای همدمای ضریب انبساط حرارتی جامد Au یک نقطه تلاقی مشترک در $\rho_{0\alpha} = 0.149 \text{ mol cm}^{-3}$ ، جامد CsI دو نقطه تلاقی مشترک در $\rho_{0\alpha} = 0.02 \text{ mol cm}^{-3}$ و NaCl نقطه تلاقی مشترک ندارد.

۴.۲. نقطه تلاقی مشترک منحنیهای همدمای دو ضریب

گرونیسن و فشار حرارتی

ضریب گرونیسن، γ ، یک پارامتر مهم است که در خواص ترموفیزیکی جامدات نقش دارد، به ویژه ملاکی برای



شکل ۵. همدمای ضریب کشیدگی کلرید سدیم برحسب چگالی در محدوده دمایی ۲۹۸ تا ۷۷۳ کلوین.

در جدول ۱ درج شده اند.

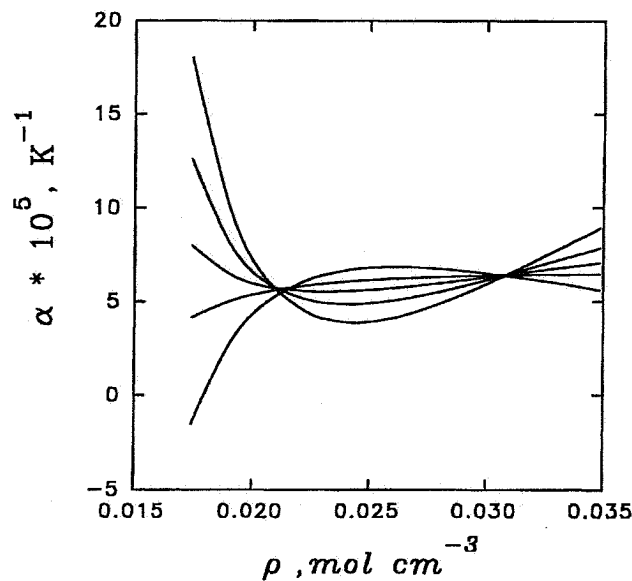
باید توجه داشت که مرتبه بزرگی c_i ها برای طلا 10^{-4} و 10^{-5} است و به همین دلیل $c_i(1+\ln T)$ ها در مقایسه با مقادیر b_i که از مرتبه 10^{-2} می باشد قابل صرف نظر کردن می باشند. بنابراین همان طور که قبلاً ذکر شد ممکن است یک نقطه تلاقی مشترک برای منحنیهای همدمای ضریب کشیدگی Au مشاهده شود. در حالی که در مورد NaCl و CsI بزرگی $c_i(1+\ln T)$ ها (با مرتبه 10^{-2}) در مقایسه با مرتبه بزرگی b_i آنها (10^{-1}) قابل صرف نظر کردن نمی باشند، پس انتظار نداریم که نقطه تلاقی مشترکی را برای این جامدات مشاهده کنیم. این نتیجه گیری با شکل های ۳، ۴ و ۵ کاملاً در توافق است.

۳.۲. نقطه تلاقی مشترک منحنیهای همدمای ضریب

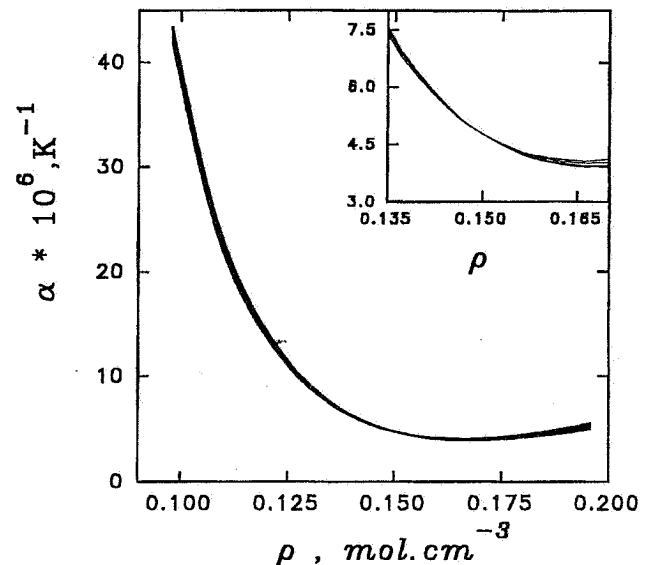
انبساط حرارتی

ضریب انبساط حرارتی، $\alpha = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial T}\right)_\rho$ با استفاده از معادله عام جامدات، به صورت زیر به دست می آید

$$\alpha = \frac{\sum_{i=0}^{\gamma} (b_i - c_i - c_i \ln T) \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^i}{\sum_{i=0}^{\gamma} (i+2) A_i \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^i} \quad (13)$$



شکل ۷. منحنیهای همدمای ضریب انبساط حرارتی سزیم یدید برحسب چگالی در محدوده دمایی ۲۷۳ تا ۸۷۳ کلوین.



شکل ۶. منحنیهای همدمای ضریب انبساط حرارتی طلا برحسب چگالی در محدوده دمایی ۱۰۰۰ تا ۳۰۰۰ کلوین.

در صورتی که نقطه تلاقی مشترک منحنیهای همدمای γ برحسب چگالی وجود داشته باشد باید $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{\rho_{oy}} = 0$ باشد، پس از ۱۷ نتیجه می شود که

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{\rho_{oy}} = \sum_{i=0}^{\gamma} \frac{-c_i}{T} \left(\frac{\rho_{oy}}{\rho_0}\right)^{i+1} = 0 \quad (18)$$

اگر $c_{\gamma} \geq 4c_0$ باشد، آنگاه نقطه ρ_{oy} می تواند چنین محاسبه شود

$$\frac{\rho_{oy}}{\rho_0} = \frac{-c_1 \pm (c_1^2 - 4c_0 c_{\gamma})^{1/2}}{2c_{\gamma}} \quad (19)$$

باید توجه کرد که معادله ۱۹، دو، یک یا هیچ نقطه همرسی را (وابسته به علامت و مقدار $c_{\gamma} - 4c_0$) برای منحنیهای همدمای ضریب گرونیسن پیش بینی می کند. چنین پیش بینی را با استفاده از داده های تجربی Au ، CsI و NaCl آزموده ایم و نتایج را به ترتیب در شکل های ۹، ۱۰ و ۱۱ نشان داده ایم. همان طور که نشان داده شده است یک نقطه تلاقی مشترک در $\rho_{oy} = 0.1659 \text{ mol cm}^{-3}$ برای Au ، دو نقطه تلاقی مشترک در چگالی های $\rho_{oy} = 0.02 \text{ mol cm}^{-3}$ و $\rho_{oy} = 0.032 \text{ mol cm}^{-3}$ برای CsI وجود دارند و نقطه تلاقی

ناهماهنگی در بلور است. γ را در ابتدا گرونیسن معرفی کرد که برحسب ضریب فشار حرارتی از این قرار است

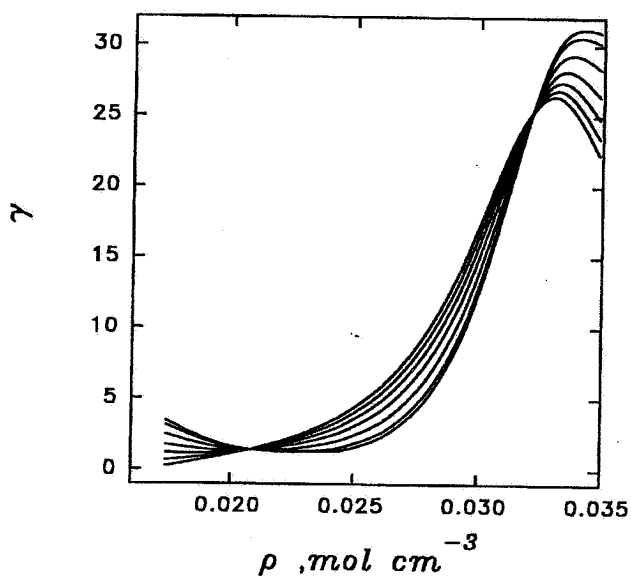
$$\gamma = \frac{\nu}{C_{\nu}} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\nu} \quad (15)$$

که در آن C_{ν} در یک دمای معین می تواند به صورت زیر محاسبه شود [۱]

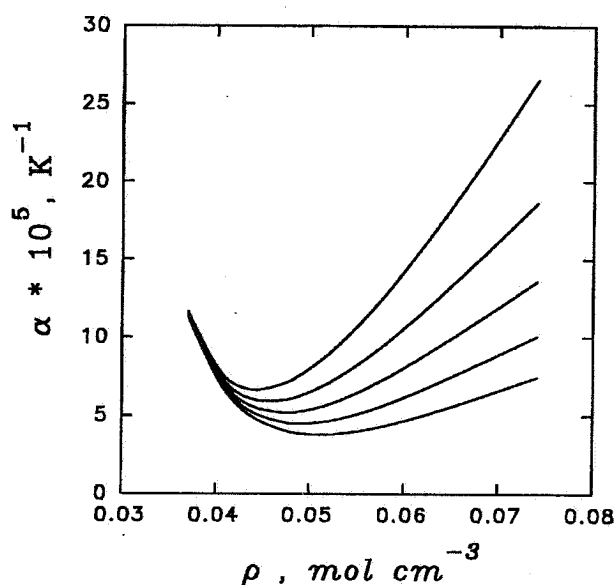
$$C_{\nu}(\rho, T) = C_{\nu_0}(T) + T \int_{\nu_0}^{\nu} \left[\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right]_{\nu} d\nu \quad (16)$$

با استفاده از معادله ۱ و معادلات ۱۵ و ۱۶، γ می تواند به صورت زیر نوشته شود [۸]

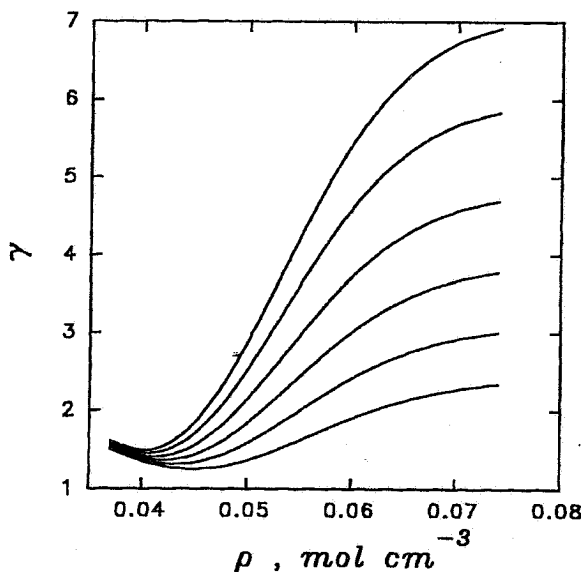
$$\begin{aligned} \gamma = & \left\{ \rho_0 C_{\nu_0} + \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) - 1 \right] c_1 \right. \\ & \left. + \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^2 - 1 \right] \frac{c_2}{2} + \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^3 - 1 \right] \frac{c_3}{3} \right\}^{-1} \\ & \left\{ [b_0 - c_1(1 + \ln T)] \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) + [b_1 - c_1(1 + \ln T)] \right. \\ & \left. \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^2 + [b_2 - c_2(1 + \ln T)] \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^3 \right\} \quad (17) \end{aligned}$$



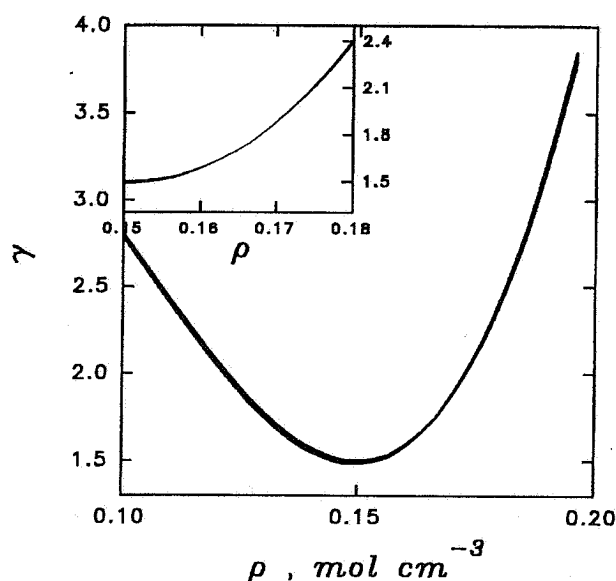
شکل ۱۰. منحنیهای همدمای ضریب گرونیسن سزیم یدید برحسب چگالی در محدوده دمایی ۲۷۳ تا ۸۷۳ کلوین.



شکل ۸. منحنیهای همدمای ضریب انبساط حرارتی سدیم کلرید برحسب چگالی در محدوده دمایی ۲۹۸ تا ۷۷۳ کلوین.



شکل ۱۱. منحنیهای همدمای ضریب گرونیسن سدیم کلرید برحسب چگالی در محدوده دمایی ۲۹۸ تا ۷۷۳ کلوین.



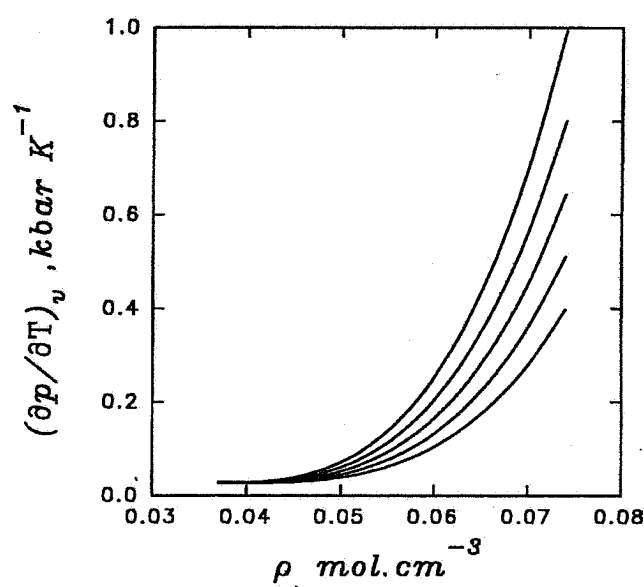
شکل ۹. منحنیهای همدمای ضریب گرونیسن طلا برحسب چگالی در محدوده دمایی ۱۰۰۰ تا ۳۰۰۰ کلوین.

در آن ρ_{0tp} چگالی در نقطه تلاقی مشترک ضریب فشار حرارتی است. با استفاده از معادله حالت عام جامدات ضریب فشار حرارتی به صورت زیر به دست می آید

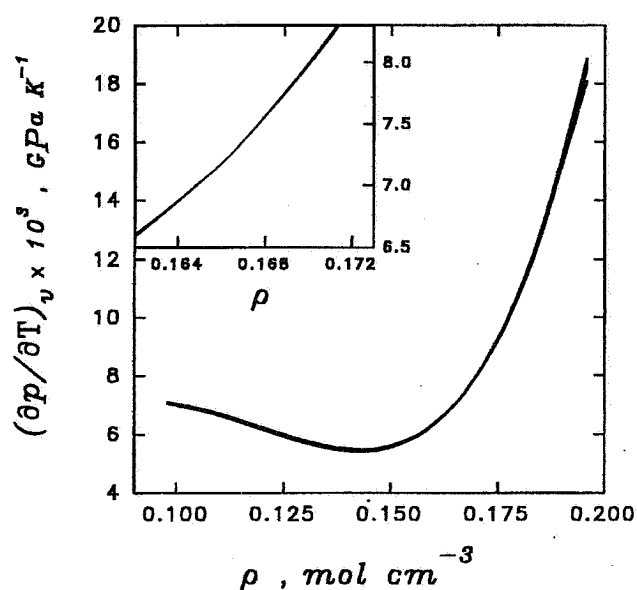
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho = \sum_{i=0}^2 (b_i - c_i - c_i \ln T) \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{i+2} \quad (20)$$

مشترک برای NaCl وجود ندارد. این رفتارها با توجه به مقدار $c_p - 4c_c - c_p^2$ برای جامدات قابل پیش بینی است.

به منظور یافتن نقطه (نقاط) تلاقی مشترک منحنیهای همدمای ضریب فشار حرارتی، باید ρ_{0tp} را برابر با صفر باشد، که



شکل ۱۴. منحنیهای همدمای ضریب انبساط حرارتی سدیم کلرید برحسب چگالی در محدوده دمایی ۲۹۸ تا ۷۷۳ کلوین.



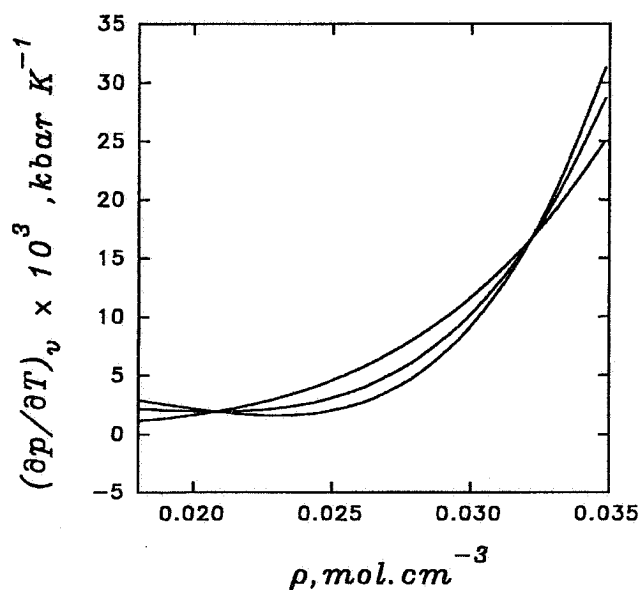
شکل ۱۲. منحنیهای همدمای ضریب انبساط حرارتی طلا برحسب چگالی در محدوده دمایی ۱۰۰۰ تا ۳۰۰۰ کلوین.

به علت اینکه طرف راست معادلات ۱۸ و ۲۱ مشابه یکدیگر است (به جز در ضریب $\left(\frac{p}{\rho}\right)$ ، انتظار داریم که نقاط تلاقی مشترک منحنیهای همدمای دو ضریب گرونیسن و فشار حرارتی در نقطه (نقاط) یکسانی واقع شوند. ضریب فشار حرارتی محاسبه شده به ترتیب در شکل‌های ۱۲، ۱۳ و ۱۴ برای Au، CsI و NaCl نشان داده شده است.

۳. بحث و نتیجه گیری

معادله حالت عام جامدات پیش‌بینی می‌کند که دو، یک یا هیچ نقطه تلاقی مشترک برای منحنیهای همدمای پنج ضریب فشار حرارتی، گرونیسن، تراکم پذیری، کشیدگی و انبساط حرارتی وجود دارد.

اگر چه معادله حالت عام جامدات قادر است یک رابطه تحلیلی مستقل از دما برای چگالی نقطه همرسی دو ضریب گرونیسن و فشار حرارتی ارائه دهد، ولی برای سه ضریب B، Z و α چنین رابطه مستقل از دمایی را به دست نمی‌دهد. با این وجود معادله حالت پیش‌بینی می‌کند که اگر جملات وابسته به دمایی معادلات ۵، ۱۰ و ۱۴ در مقایسه با بقیه جملات قابل



شکل ۱۳. منحنیهای همدمای ضریب فشار حرارتی سزیم پدید برحسب چگالی در محدوده دمایی ۲۷۳ تا ۸۷۳ کلوین.

پس در نقطه (نقاط) تلاقی مشترک ضریب فشار حرارتی داریم

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\rho} \right]_{\rho \cdot t_p} = \sum_{i=0}^{\gamma} -\frac{c_i}{T} \left(\frac{\rho \cdot t_p}{\rho_0} \right)^{i+\gamma} = 0 \quad (21)$$

بوده است. با توجه به این امر جهت تجزیه و تحلیل نقطه تلاقی مشترک منحنیهای همدمای ضریب گرونیسن، نقطه تلاقی مشترک ضریب فشار حرارتی را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

به دلیل اینکه $(\frac{\partial p}{\partial T})_{\rho} = \alpha B$ است، نقطه (نقاط) تلاقی مشترک همدمای ضریب فشار حرارتی به نقاط تلاقی مشترک کمیت‌های α و B ربط دارد (دارند). شرط وجود نقطه تلاقی مشترک در ضریب فشار حرارتی را می‌توان به صورت زیر نشان داد

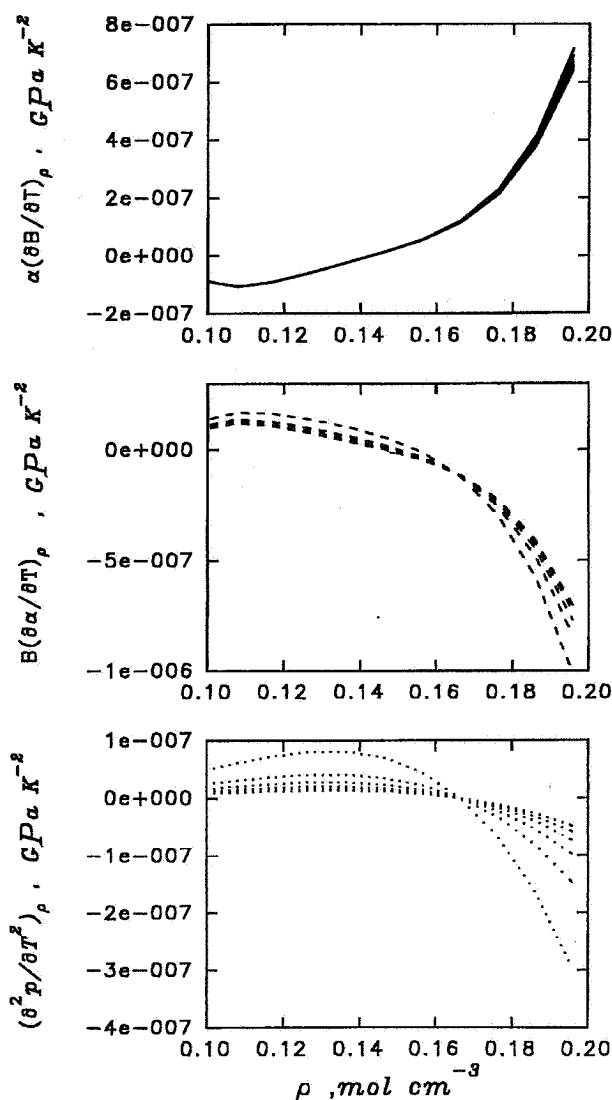
$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{\rho} = \left(\frac{\partial(\alpha B)}{\partial T}\right)_{\rho} = \alpha \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{\rho} + B \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_{\rho} = 0 \quad (22)$$

از این رابطه استنباط می‌شود که در صورتی منحنیهای همدمای ضریب فشار حرارتی دارای نقطه تلاقی مشترک خواهند بود که یا α و B موجود در جملات اول و دوم قسمت سمت راست رابطه ۲۲ یعنی $\alpha \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{\rho}$ و $B \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_{\rho}$ در یک نقطه واحد دارای نقطه تلاقی مشترک باشند یا اینکه این دو جمله در یک چگالی ثابت کاملاً همدیگر را حذف کنند.

در مورد NaCl از آنجا که منحنیهای همدمای α و B نقطه تلاقی مشترک ندارند و نیز جمله‌های $\alpha \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{\rho}$ و $B \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_{\rho}$ در معادله ۲۲ همدیگر را حذف نمی‌کنند، بنابراین انتظار نداریم که منحنیهای همدمای دو ضریب فشار حرارتی و گرونیسن NaCl دارای نقطه تلاقی مشترک باشند. این نتیجه‌گیری با شکل‌های ۱۱ و ۱۴ در توافق است.

در مورد طلا و CsI دو جمله $\alpha \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{\rho}$ و $B \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_{\rho}$ در معادله ۲۲ تقریباً در نقطه تلاقی مشترک ضریب فشار حرارتی، همدیگر را حذف می‌کنند، پس منحنیهای همدمای دو ضریب فشار حرارتی و گرونیسن طلا دارای یک نقطه تلاقی مشترک خواهند بود (شکل‌های ۱۵ و ۱۶ را ملاحظه کنید).

لازم به ذکر است که گرچه منحنیهای همدمای ضریب کشیدگی CsI دارای نقطه تلاقی مشترک نیستند اما منحنیهای همدمای کمیت $\alpha \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{\rho}$ دارای تقریباً دو نقطه تلاقی مشترک هستند شکل ۱۶، که به نظر می‌رسد این امر به علت وجود منحنیهای همدمای کمیت α در این جمله باشد.

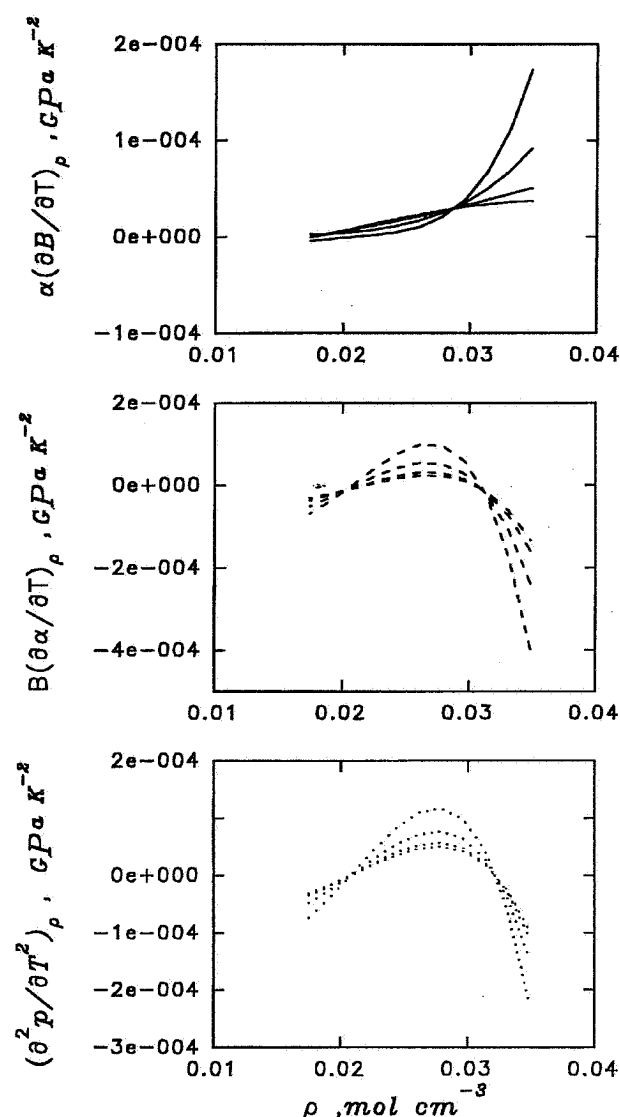


شکل ۱۵. مقایسه جملات مختلف در رابطه ۲۲ برای طلا در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۳۰۰۰ کلوین.

صرف نظر کردن باشند می‌توان یک عبارت را مستقل از دما برای نقاط تلاقی مشترک سه ضریب α ، B ، Z به دست آورد.

همان طور که قبلاً بحث شد چگالی نقطه همرسی دو ضریب فشار حرارتی و گرونیسن یکی است. از آنجایی که طبق رابطه ۱۵ ضریب گرونیسن در چگالی ثابت مستقیماً به ضریب فشار حرارتی مربوط می‌شود چنین نتیجه‌ای قبلاً قابل پیش‌بینی

بر اساس مباحث بالا، بر طبق معادله ۲۲ امکان وجود نقطه همرسی در منحنیهای همدمای ضریب فشار حرارتی (یا ضریب گرونیسن) به امکان وجود نقاط تلاقی مشترک α و B مربوط می شود و از آنجا که در مورد CsI منحنیهای همدمای B دارای نقطه تلاقی مشترک نیستند و چگالی در نقاط تلاقی مشترک ضریب فشار حرارتی نزدیک به چگالی در نقطه تلاقی مشترک α می باشد می توان نتیجه گرفت که نقش اساسی در مورد منحنیهای همدمای ضریب فشار حرارتی (یا ضریب گرونیسن) جامدات طلا و سزیم یدید را کمیت α بازی می کند و از آنجا که در این نقاط $(\frac{\partial \alpha}{\partial T})_p$ مساوی صفر است، و یا به عبارت دیگر جامد در اثر تغییر دما منبسط نمی شود، پس در این نقاط شبکه جامد از خود اثرات هماهنگی را نشان می دهد. بنابراین وجود نقاط تلاقی مشترک در دو ضریب فشار حرارتی و گرونیسن به اثرات هماهنگی در آن چگالی(های) خاص در شبکه جامد مربوط می شود. به عبارت دقیقتر در چنین چگالی ای (چگالیهایی) اثرات ناهماهنگی یکدیگر را کاملاً حذف می کنند.



شکل ۱۶. مقایسه جملات مختلف در رابطه ۲۲ برای سزیم یدید در محدوده دمایی ۲۷۳ تا ۸۷۳ کلوین.

مراجع

1. G A Parsafar and E A Mason, *Phys. Rev. B.*, **49**, 3049, (1994).
2. G A Parsafar, N Farzi and B Najafi., *Int. J. Thermophys.*, **18**(5), 1197, 1997.
3. G A Parsafar and E A Mason, *J. Phys. Chem.*, **97**, 9048, (1993).
4. B Najafi, G A Parsafar and S Alavi, *J. Phys. Chem.*, **99**, 9248, (1995).
5. D L Heinz and Jeanloz, *J. Appl. Phys.*, **55**, 885, (1984).
6. G R Barsch and Z P Chang, "In Accurate Characterization of the Hig-Pressure Environment", Natl. Bur. Stand. U. S. Spec. Publ. No 326 edited by E. C. Lloyd (U. S. GPO. Washington, D.C.), P:173, 1971.
7. R Boehler and G C Kennedy, *J. Phys. Chem. Solids.*, **41**, 517, (1980).
8. N Farzi, Doctoral Thesis, Department of Chemistry, Tarbiat Modarres University, Tehran, Iran, (1997).