Downloaded from ijpr-old.iut.ac.ir at 18:01 IRST on Saturday January 9th 2021

مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران

مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد دوم، شمارهٔ ۱، شهریور ۱۳۷۸

بررسی نقاط تلاقی مشترک منحنیهای همدما در جامدات بااستفاده از معادله حالت

غلامعباس پارسافر و ناهید فرضی
دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان
و
گروه شیمی، دانشگاه اصفهان

(دریافت مقاله: ۷۸/۲/۸ دریافت نسخهٔ 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 نقطهٔ تلاقی مشترک دارند، در حالی که در مورد نمک طعام هیچ یک از منحنیهای همدما نقطهٔ تلاقی مشترک ندارند. در مورد سزیم یدید منحنیهای همدمای ضریب کشیدگی نقطهٔ تلاقی مشترک ندارند، ولی منحنیهای همدمای ضریب تراکم پذیری یک نقطهٔ تلاقی مشترک و ضریب انبساط حرارتی، فشار حرارتی و گرونیسن هر کدام دو نقطهٔ تلاقی مشترک دارند.

با استفاده از معادله حالت عام جامدات، چگالیهایی را 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 تراکم‌پذیری، 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 به‌دست 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 گرونسین 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

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

Downloaded from ijpr-old.iut.ac.ir at 18:01 IRST on Saturday January 9th 2021

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 ویریال کوتاه شده برای شاخه دافعه انرژی پیوندی و چند رابطه دقیق ترمودینامیکی به دست آمده است از این قرار است

$$p\left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^2 = A_0 + A_1\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) + A_2\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^2 \qquad (1)$$

که در آن p و $\nu_0 = 1/\rho_0$ به ترتیب فشار و حجم حالت مرجع‌اند. A_0 ، A_1 و A_2 پارامترهای وابسته به دمای معادله هستند که وابستگی دمایی آنها برای دماهای بالاتر از دمای دبای به صورت زیر معین شده است

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

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 چگال‌اند، که چنین استنباطی با داده‌های تجربی مورد تایید قرار گرفته است [۲].

از آنجا که DSEOS به طور موفقیت آمیزی توانسه 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.

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 همدماهای 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، معادلهٔ 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. نقطهٔ تلاقی مشترک منحنیهای ضریب تراکم‌پذیری

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

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

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

Downloaded from ijpr-old.iut.ac.ir at 18:01 IRST on Saturday January 9th 2021

جدول ۱. مقدارثابتهای معادلهٔ $A_i(T) = a_i + b_iT - c_iT \ln T$ 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	$-۱۵۲/۵ \pm ۰/۱۴۰۷$	$۰/۰۳۷۷ \pm ۹/۵۴۲\times۱۰^{-۴}$	$۹/۵۸۹\times۱۰^{-۵} \pm ۱/۱۵۳\times۱۰^{-۴}$
	۱	$۱/۲۷\times۱۰^{-۲} \pm ۰/۲۱۰۳$	$-۰/۰۴۵۲ \pm ۱/۴۲۶\times۱۰^{-۳}$	$-۲/۰۸۲\times۱۰^{-۴} \pm ۱/۷۲۴\times۱۰^{-۴}$
	۲	$۲۳/۳۴ \pm ۰/۲۹\times۱۰^{-۲}$	$۱/۴۴۳\times۱۰^{-۲} \pm ۴/۸۹۶\times۱۰^{-۴}$	$۸/۹۳\times۱۰^{-۵} \pm ۵/۹۱۸\times۱۰^{-۵}$
CsI	۰	$-۲۸/۵۵ \pm ۵/۴۴۲$	$۰/۲۷۹ \pm ۰/۰۷۸۵$	$۰/۰۳۷۴ \pm ۰/۰۱۰۷۱$
	۱	$۳۲/۲۴ \pm ۷/۵۸$	$-۰/۳۸۷ \pm ۰/۱۰۹۳$	$-۰/۰۵۱۶ \pm ۰/۰۱۵۰$
	۲	$-۵/۵۵۵ \pm ۲/۶۷۵$	$۰/۱۲۹۲ \pm ۰/۰۳۸۶$	$۰/۰۱۷۰ \pm ۰/۰۰۵۳$
NaCl	۰	$-۴۶/۸۲۰ \pm ۲۱/۸۹$	$۰/۱۹۶ \pm ۰/۳۱۹$	$۰/۰۲۲۷ \pm ۰/۰۴۳۹$
	۱	$۶۴/۹۷۰ \pm ۴۲/۴۷$	$-۰/۳۶۹ \pm ۰/۶۱۸$	$۰/۰۴۳۸ \pm ۰/۰۸۵۲$
	۲	$-۱۹/۱۱ \pm ۲۰/۶$	$۰/۱۷۷ \pm ۰/۲۹۹$	$۰/۰۲۱۳۴ \pm ۰/۰۴۱۴$

با جایگزین کردن A_iها از معادله ۲ در معادله ۳، $(\frac{\partial Z}{\partial T})_{\rho_{oz}}$ به‌صورت زیر به دست آورده می‌شود:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\rho_{oz}} = \frac{-\rho_\circ}{RT^۲}\left(\sum_{i=\circ}^{۲}(a_i + c_iT)\left(\frac{\rho_{oz}}{\rho_\circ}\right)^{i+۱}\right) = \circ \quad (۴)$$

که می‌توان این معادله را به اختصار چنین نوشت

$$\sum_{i=\circ}^{۲}(a_i + c_iT)\left(\frac{\rho_{oz}}{\rho_\circ}\right)^{i} = \circ \quad (۵)$$

به طور واضح این معادله، یک رابطه درجه دوم نسبت به چگالی است. اگرچه این معادله، ρ_{oz}را وابسته به دما پیش‌بینی می‌کند اما هنگامی که $a_i >> c_iT$ باشد می‌توان چگالی (های) منحنیهای همدمای ضریب تراکم‌پذیری را مستقل از دما به دست آورد. در جدول ۱ ثابتهای a_i ، a_i و c_i راکه از تطبیق دادن A_iها با معادله ۲ و با استفاده از داده‌های p-ν-T تجربی جامدهای Au [۵]، CsI [۶] و NaCl [۷] به دست آمده است درج شده‌اند. با استفاده از داده‌های جدول ۱ مشاهده می‌گردد که a_iها برای تمام جامدات ذکر شده بسیار بزرگتر از c_iTها می‌باشند. پس برای چنین جامداتی می‌توان نوشت

$$\sum_{i=\circ}^{۲} a_i\left(\frac{\rho_{oz}}{\rho_\circ}\right)^{i} = \circ \quad (۶)$$

این یک معادله درجه دوم و مستقل از دما است که چگالی نقاط تلاقی مشترک را به صورت زیر پیش‌بینی می‌کند.

$$\frac{\rho_{oz}}{\rho_\circ} = \frac{-a_۱ \pm \left[a_۱^۲ - ۴a_\circ a_۲\right]^{\circ/۵}}{۲a_۲} \quad (۷)$$

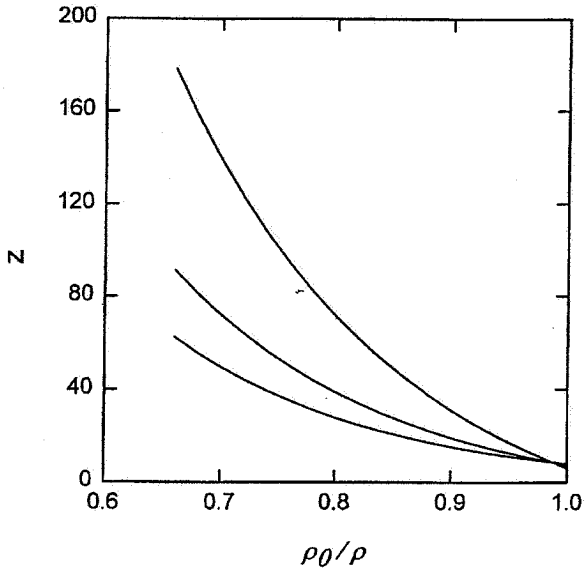
در صورتی که $a_۱^۲ - ۴a_\circ a_۲ >> \circ$ باشد، چگالی در نقطه تلاقی مشترک، ρ_{oz}، را می‌توان با استفاده از مقادیر a_i مندرج در جدول ۱ برای Au ، CsI و NaCl محاسبه کرد. بنابراین وجود نقاط تلاقی مشترک مربوط به محدودیتهای $a_i >> c_iT$ و $a_۱^۲ - ۴a_\circ a_۲ >> \circ$ می‌شود.

در شکل ۱ منحنیهای همدمای Z محاسبه شده از معادله ۳ برای جامد Au نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می‌شود یک نقطه تلاقی مشترک در چگالی ρ_{oz}=۰/۰۹۹۱ mol $cm^{-۳}$ مشاهده می‌شود که دقیقاً برابر با

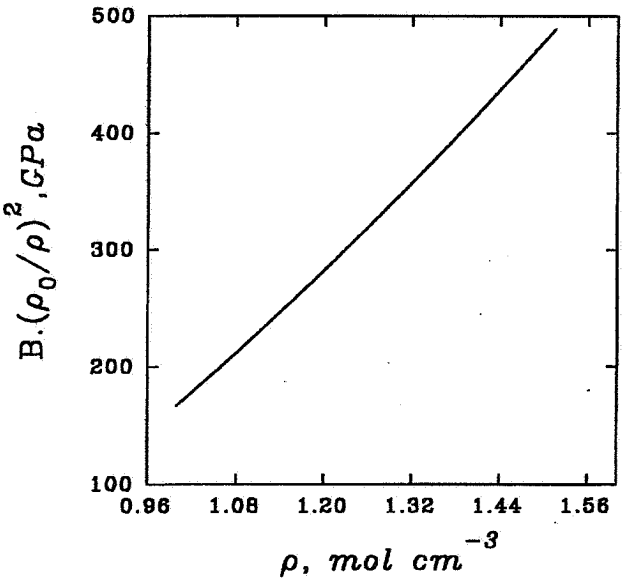
Downloaded from ijpr-old.iut.ac.ir at 18:01 IRST on Saturday January 9th 2021

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	۰/۰۹۹۱۴ ± ۱×۱۰$^{-5}$	۰/۰۹۹۱۳ ± ۱×۱۰$^{-5}$
CsI	۰/۰۱۷۷۸ ± ۲×۱۰$^{-5}$	۰/۰۱۷۷۸ ± ۲×۱۰$^{-5}$
NaCl	۰/۰۳۸۲۳ ± ۲×۱۰$^{-5}$	۰/۰۳۸۲۵ ± ۱×۱۰$^{-5}$



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



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

چگالی محاسبه شده از معادله ۷ یعنی ρ_{oz}=۰/۰۹۹۱ mol cm^{-3} می‌باشد. منحنیهای همدمای Z برحسب چگالی برای CsI و NaCl را هم رسم کرده‌ایم. در این موارد نیز یک نقطه تلاقی مشترک برای هر دو جامد مشاهده کرده‌ایم. 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.

۲.۲. نقطهٔ تلاقی مشترک منحنیهای ضریب کشیدگی

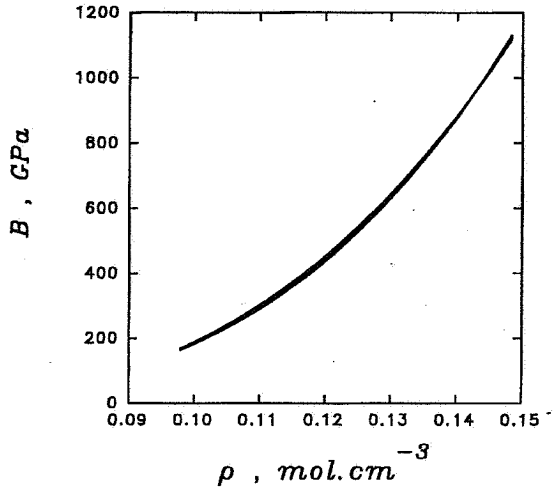
با استفاده از معادله ۱، ضریب کشیدگی، $B=\rho(\frac{\partial p}{\partial \rho})_T$ به صورت زیر به دست می‌آید

$$B = 2A_\circ \left(\frac{\rho}{\rho_\circ}\right)^2 + 3A_1 \left(\frac{\rho}{\rho_\circ}\right)^3 + 4A_2 \left(\frac{\rho}{\rho_\circ}\right)^4 \qquad (8)$$

این رابطه نشان می‌دهد که $B(\frac{\rho_\circ}{\rho})^2$ تابع درجه دومی برحسب چگالی است. شکل ۲ مطابقت $B(\frac{\rho_\circ}{\rho})^2$ را به صورت یک تابع درجه دوم برحسب $\frac{\rho}{\rho_\circ}$ را با استفاده از داده‌های تجربی Au در دمای ۱۰۰۰ K نشان می‌دهد.

اگر منحنیهای ضریب کشیدگی نسبت به چگالی دارای نقطهٔ

Downloaded from ijpr-old.iut.ac.ir at 18:01 IRST on Saturday January 9th 2021



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

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

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

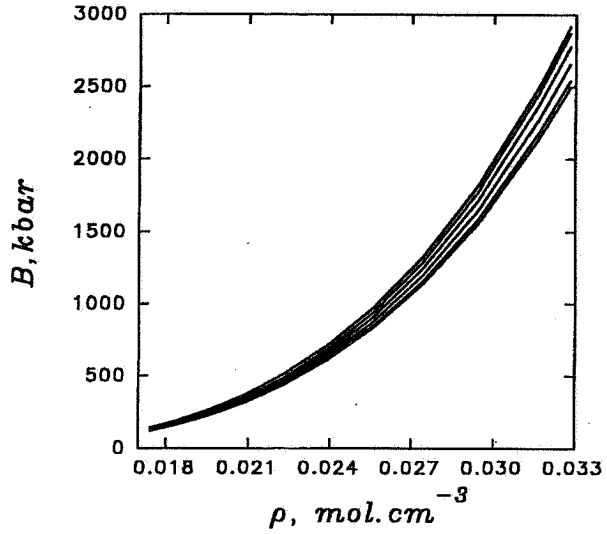
که با جایگذاری مقادیر A_i از رابطه ۲ چنین به دست خواهیم آورد

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

به طور آشکار این معادله پیش‌بینی می‌کند که نقطهٔ 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

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

بنابراین چگالی نقطهٔ تلاقی مشترک برابر است با

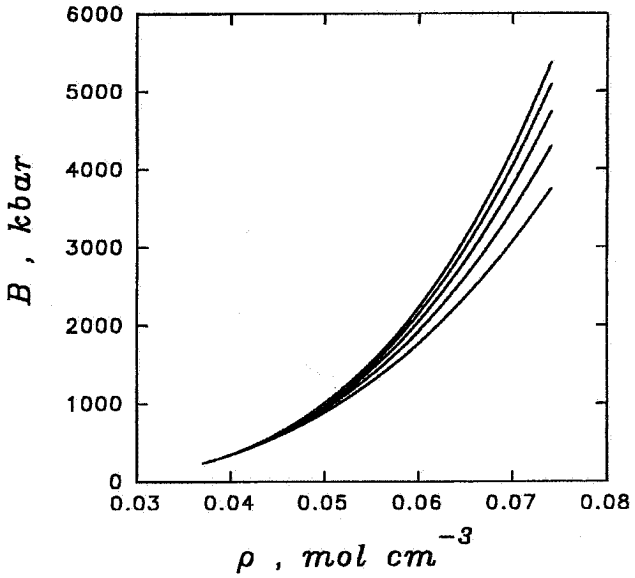


شکل ۴. منحنیهای همدمای ضریب کشیدگی سزیم یدید برحسب چگالی در محدودهٔ دمایی ۲۷۳ تا ۸۷۳ کلوین.

$$\frac{\rho_{OB}}{\rho_0}=\frac{-3b_1\pm\left[9b_1^2-32b_0b_2\right]^{0/5}}{8b_2} \qquad (12)$$

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 $9b_1^2-32b_0b_2$ 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-ν-T طلا و معادله ۸ مقدار ضریب کشیدگی را در دماهای گوناگون به‌دست آورده‌ایم که در شکل ۳ نشان داده شده‌است. همان طور که در این شکل نشان داده شده است، به‌طور واضح یک نقطه تلاقی مشترک در $\rho_{OB}=0/143$ mol cm^{-3} دیده می‌شود که در توافق با مقدار محاسبه شده یعنی $\rho_{OB}=0/142$ 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 همدماهای ضریب کشیدگی CsI و NaCl نقطهٔ تلاقی مشترک ندارند. مقادیر a_i ، b_i و c_i برای Au ، CsI و NaCl

Downloaded from ijpr-old.iut.ac.ir at 18:01 IRST on Saturday January 9th 2021



شکل ۵. همدماهای ضریب کشیدگی کلرید سدیم برحسب چگالی در محدودهٔ دمایی ۲۹۸ تا ۷۷۳ کلوین.

در جدول ۱ درج شده‌اند.

باید توجه داشت که مرتبهٔ 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} می‌باشد قابل صرف نظر کردن می‌باشند. بنابراین همان طور که قبلاً ذکر شد ممکن است یک نقطهٔ تلاقی مشترک برای منحنیهای همدمای ضریب کشیدگی Au مشاهده شود. در حالی که در مورد CsI و NaCl بزرگی $c_i(1+\ln T)$ ها (با مرتبهٔ 10^{-2}) در مقایسه با مرتبهٔ بزرگی b_i آنها (10^{-1}) قابل صرف نظر کردن نمی‌باشند، پس انتظار نداریم که نقطه تلاقی مشترکی را برای این جامدات مشاهده کنیم. این نتیجه گیری با شکلهای ۳، ۴ و ۵ کاملاً در توافق است.

۳.۲. نقطهٔ تلاقی مشترک منحنیهای همدمای ضریب انبساط حرارتی

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

$$\alpha=\frac{\sum_{i=0}^{2}\left(b_i-c_i-c_i\ln T\right)\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^i}{\sum_{i=0}^{2}(i+2)A_i\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^i} \qquad (۱۳)$$

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

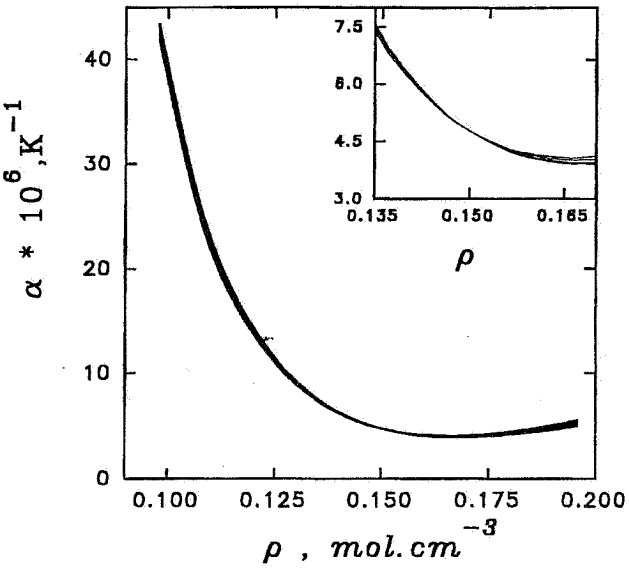
$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_{\rho_{0\alpha}}=\frac{1}{\left(\sum_{i=0}^{2}(i+2)A_i\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^i\right)^2}\left\{\left(\sum_{i=0}^{2}\frac{-c_i}{T}\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^i\right)\left(\sum_{i=0}^{2}(i+2)A_i\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^i\right)-\left(\sum_{i=0}^{2}(i+2)\left(b_i-c_i-c_i\ln T\right)\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^i\right)\left(\sum_{i=0}^{2}\left(b_i-c_i-c_i\ln T\right)\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^i\right)\right\}\Bigg|_{\rho_{0\alpha}}=0 \qquad (۱۴)$$

که در آن $\rho_{0\alpha}$ چگالی نقطهٔ تلاقی مشترک ضریب انبساط حرارتی جامد را نشان می‌دهد. صورت کسر معادله ۱۴ وابسته به T است، پس منحنیهای همدمای α نقطهٔ تلاقی مشترک ندارند. با این وجود اگر وابستگی دمایی جملات واقع در صورت کسر در مقایسه با دیگر جملات قابل صرف نظر باشد معادله ۱۴ می‌تواند برای پیش‌بینی چگالی(های) نقطه (نقاط) همرسی α مورد استفاده قرار گیرد. از داده‌های p-ν-T تجربی Au ، CsI و NaCl و معادله ۱۳ برای محاسبهٔ ضریب انبساط حرارتی استفاده کرده‌ایم. نتایج به ترتیب در شکلهای ۶، ۷ و ۸ نشان داده شده‌اند. همان طور که مشاهده می‌شود منحنیهای همدمای ضریب انبساط حرارتی جامد Au یک نقطهٔ تلاقی مشترک در $\rho_{0\alpha}=0/149\ \mathrm{mol\,cm^{-3}}$، جامد CsI دو نقطهٔ تلاقی مشترک در $\rho_{0\alpha}=0/02\ \mathrm{mol\ cm^{-3}}$ و $\rho_{0\alpha}=0/031\ \mathrm{mol\ cm^{-3}}$ دارند اما در مورد NaCl نقطه تلاقی مشترک ندارد.

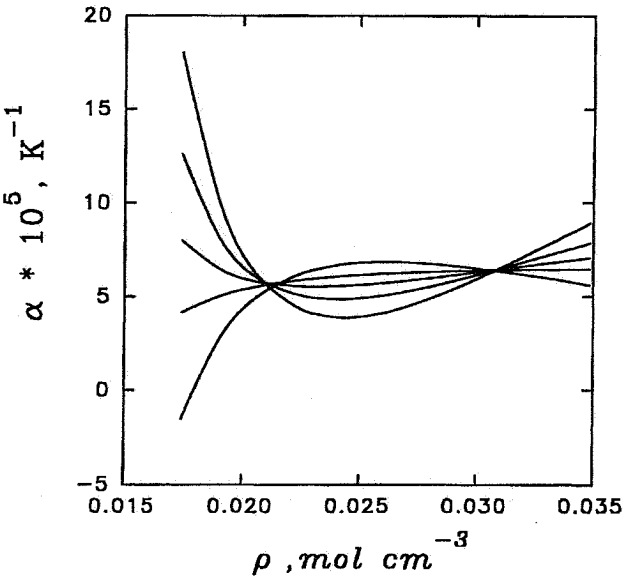
۴.۲. نقطهٔ تلاقی مشترک منحنیهای همدمای دو ضریب گرونیسن و فشار حرارتی

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

Downloaded from ijpr-old.iut.ac.ir at 18:01 IRST on Saturday January 9th 2021



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



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

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

$$\gamma=\frac{\nu}{C_\nu}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\nu \qquad (۱۵)$$

که در آن C_ν در یک دمای معین می‌تواند به صورت زیر محاسبه شود [۱]

$$C_\nu(\rho,T)=C_{\nu_\circ}(T)+T\int_{v_\circ}^{v}\left[\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right]_\nu d\nu \qquad (۱۶)$$

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

$$\gamma=\left\{\rho_\circ C_{\nu_\circ}+\left[\left(\frac{\rho}{\rho_\circ}\right)-۱\right]c_\circ+\left[\left(\frac{\rho}{\rho_\circ}\right)^2-۱\right]\frac{c_۱}{۲}+\left[\left(\frac{\rho}{\rho_\circ}\right)^3-۱\right]\frac{c_۲}{۳}\right\}^{-۱}$$
$$\left\{\left[b_\circ-c_\circ(۱+\ln T)\right]\left(\frac{\rho}{\rho_\circ}\right)+\left[b_۱-c_۱(۱+\ln T)\right]\left(\frac{\rho}{\rho_\circ}\right)^2+\left[b_۲-c_۲(۱+\ln T)\right]\left(\frac{\rho}{\rho_\circ}\right)^3\right\} \qquad (۱۷)$$

در صورتی که نقطهٔ تلاقی مشترک منحنیهای همدمای γ برحسب چگالی وجود داشته باشد باید $\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{\rho_{o\gamma}}=۰$ باشد، پس از ۱۷ نتیجه می‌شود که

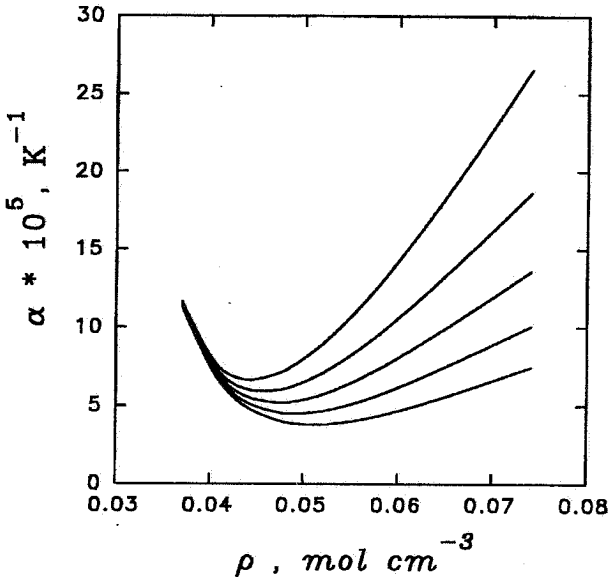
$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{\rho_{o\gamma}}=\sum_{i=۰}^{۲}\frac{-c_i}{T}\left(\frac{\rho_{o\gamma}}{\rho_\circ}\right)^{i+۱}=۰ \qquad (۱۸)$$

اگر $c_۱^2\geq ۴c_\circ c_۲$ باشد، آنگاه نقطهٔ $\rho_{o\gamma}$ می‌تواند چنین محاسبه شود

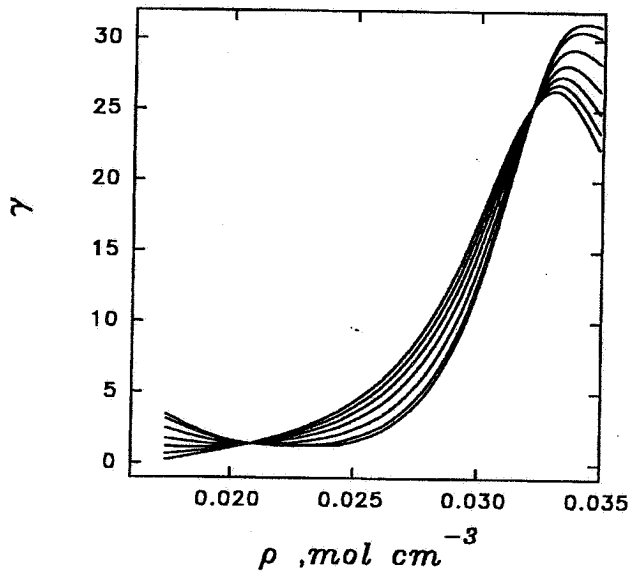
$$\frac{\rho_{o\gamma}}{\rho_\circ}=\frac{-c_۱\pm\left(c_۱^2-۴c_\circ c_۲\right)^{۰/۵}}{۲c_۲} \qquad (۱۹)$$

باید توجه کرد که معادلهٔ ۱۹، دو، یک یا هیچ نقطهٔ همرسی را (وابسته به علامت و مقدار $c_۱^2-۴c_\circ c_۲$) برای منحنیهای همدمای ضریب گرونیسن پیش‌بینی می‌کند. چنین پیش‌بینی را با استفاده از داده‌های تجربی Au ، CsI و NaCl آزموده‌ایم و نتایج را به ترتیب در شکلهای ۹ ، ۱۰ و ۱۱ نشان داده‌ایم. همان طور که نشان داده شده است یک نقطه تلاقی مشترک در $\rho_{o\gamma}=۰/۱۶۵۹\ \mathrm{mol\,cm^{-3}}$ برای Au، دو نقطه تلاقی مشترک در چگالی‌های $\rho_{o\gamma}=۰/۰۲\ \mathrm{mol\,cm^{-3}}$ و $\rho_{o\gamma}=۰/۰۳۲\ \mathrm{mol\,cm^{-3}}$ برای CsI وجود دارند و نقطهٔ تلاقی

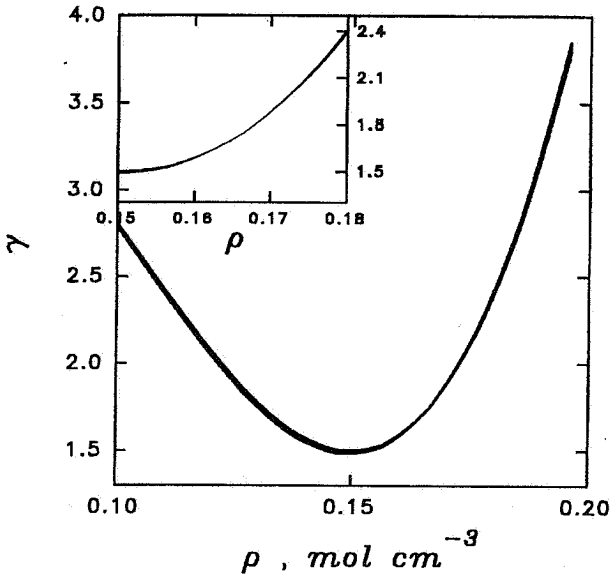
Downloaded from ijpr-old.iut.ac.ir at 18:01 IRST on Saturday January 9th 2021



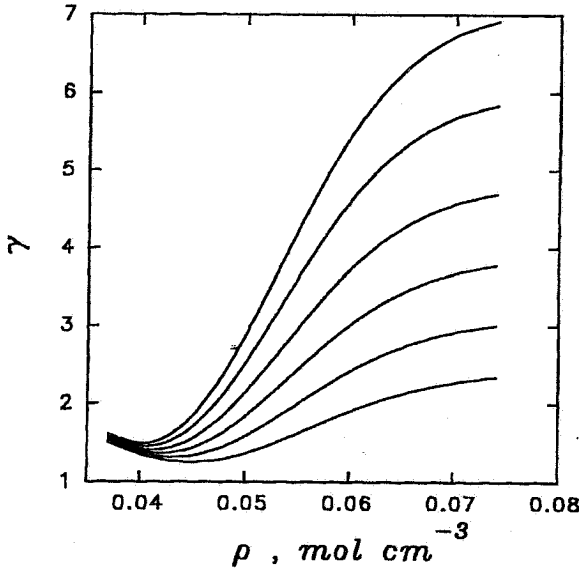
شکل ۸. منحنیهای همدمای ضریب انبساط حرارتی سدیم کلرید برحسب چگالی در محدودهٔ دمایی ۲۹۸ تا ۷۷۳ کلوین.



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



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



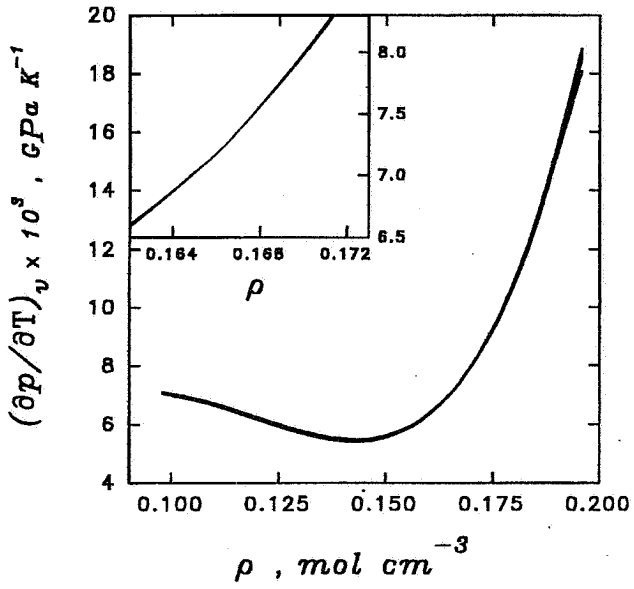
شکل ۱۱. منحنیهای همدمای ضریب گرونیسن سدیم کلرید برحسب چگالی در محدودهٔ دمایی ۲۹۸ تا ۷۷۳ کلوین.

مشترک برای NaCl وجود ندارد. این رفتارها با توجه به مقدار $c_1^2 - 4c_0c_2$ برای جامدات قابل پیش‌بینی است.

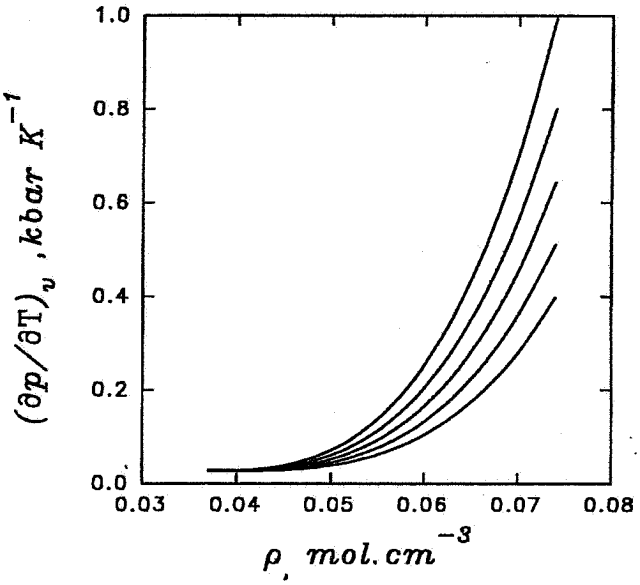
به منظور یافتن نقطه (نقاط) تلاقی مشترک منحنیهای همدمای ضریب فشار حرارتی، باید ρ_{0tp} $[\frac{\partial}{\partial T}(\frac{\partial p}{\partial T})\rho]$ برابر با صفر باشد، که در آن ρ_{0tp} چگالی در نقطه تلاقی مشترک ضریب‌فشار حرارتی است. با استفاده از معادله حالت عام جامدات ضریب فشار حرارتی به صورت زیر به دست می‌آید

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

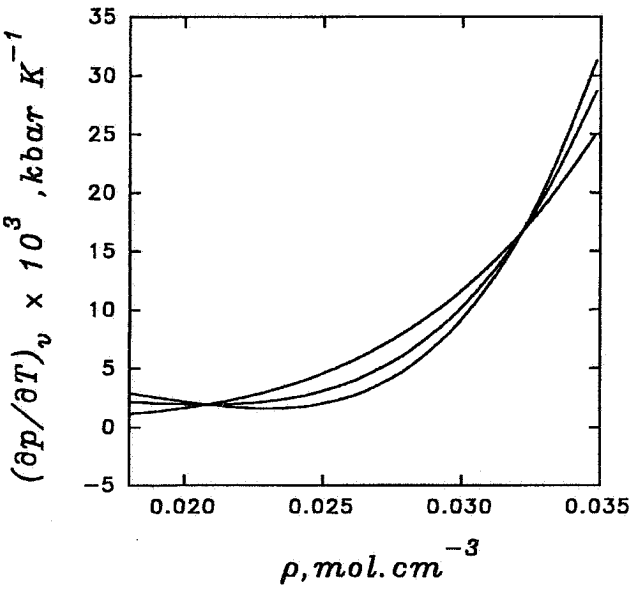
Downloaded from ijpr-old.iut.ac.ir at 18:01 IRST on Saturday January 9th 2021



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



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



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

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

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\rho}\right]\rho_{\circ tp}=\sum_{i=\circ}^{۲}-\frac{c_i}{T}\left(\frac{\rho_{\circ tp}}{\rho_{\circ}}\right)^{i+۲}=\circ \qquad (۲۱)$$

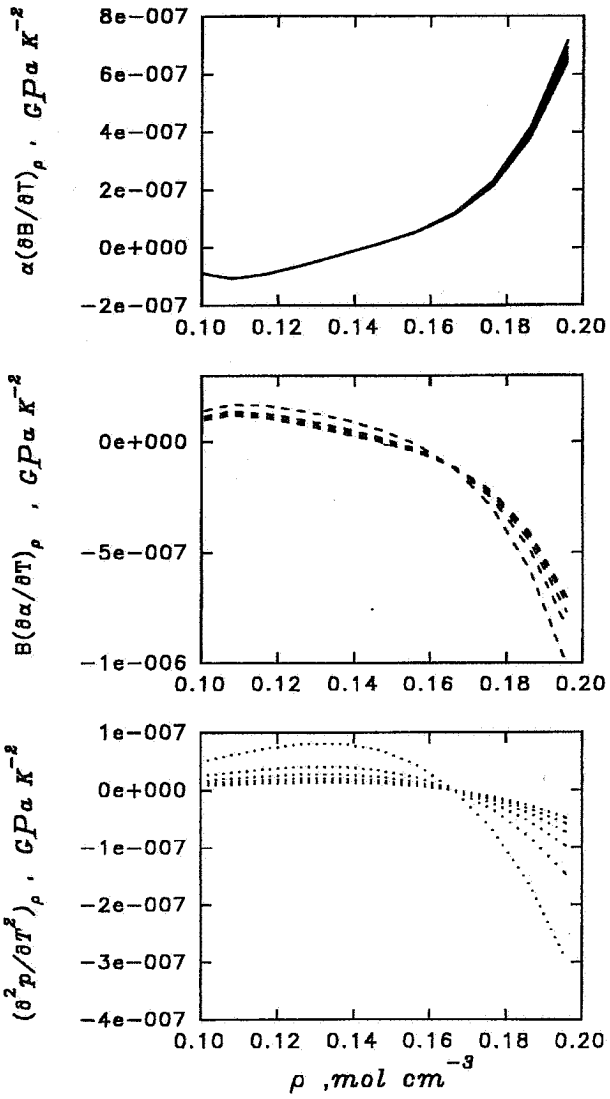
به علت اینکه طرف راست معادلات ۱۸ و ۲۱ مشابه یکدیگر است (به جز در ضریب $\frac{\rho}{\rho_{\circ}}$)، انتظار داریم که نقاط تلاقی مشترک منحنیهای همدمای دو ضریب گرونیسن و فشار حرارتی در نقطه (نقاط) یکسانی واقع شوند. ضریب فشار حرارتی محاسبه شده به ترتیب در شکلهای ۱۲، ۱۳ و ۱۴ برای Au ، CsI و NaCl نشان داده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

۳. بحث و نتیجه‌گیری

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

Downloaded from ijpr-old.iut.ac.ir at 18:01 IRST on Saturday January 9th 2021



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

صرف نظر کردن باشند می‌توان یک عبارت را مستقل از دما برای نقاط تلاقی مشترک سه ضریب Z ، B و α هم 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 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 همدماهای 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

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_\rho=\left(\frac{\partial(\alpha B)}{\partial T}\right)_\rho=\alpha\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_\rho+B\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_\rho=0 \qquad (۲۲)$$

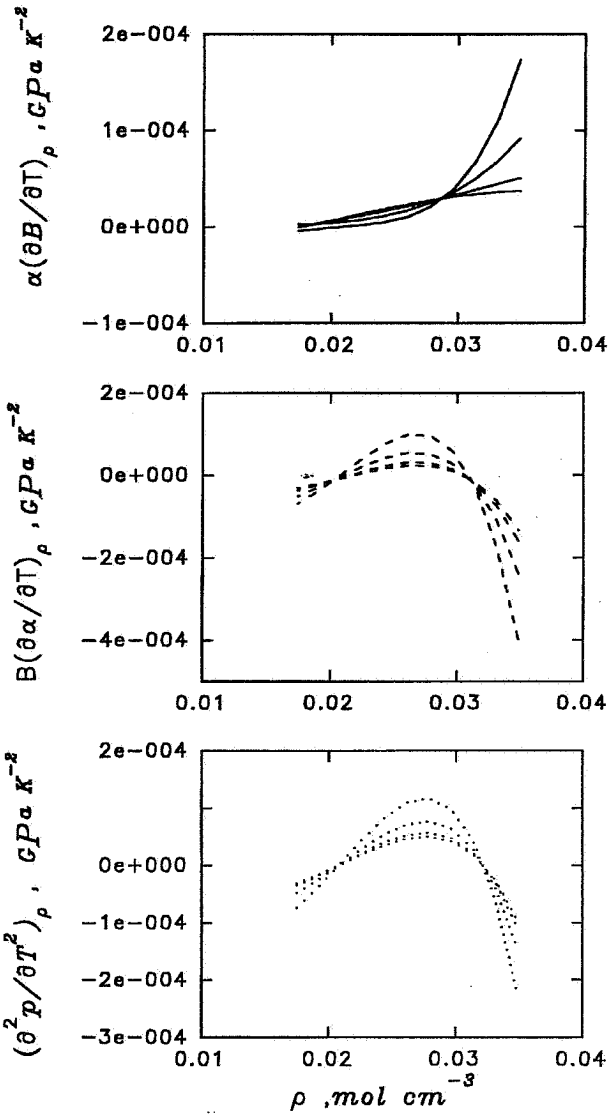
از این رابطه استنباط می‌شود که در صورتی منحنیهای همدمای ضریب فشار حرارتی دارای نقطه تلاقی مشترک خواهند بود که یا α و B موجود در جملات اول و دوم قسمت سمت راست رابطه ۲۲ یعنی $\alpha(\frac{\partial B}{\partial T})_\rho$ و $B(\frac{\partial\alpha}{\partial T})_\rho$ در یک نقطه واحد دارای نقطه تلاقی مشترک 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 $\alpha(\frac{\partial B}{\partial T})_\rho$ و $B(\frac{\partial\alpha}{\partial T})_\rho$ در معادله ۲۲ همدیگر را حذف نمی‌کنند، بنابراین انتظار نداریم که منحنیهای همدمای دو ضریب فشار حرارتی و گرونیسن NaCl دارای نقطهٔ تلاقی مشترک باشند. این نتیجه‌گیری با شکلهای ۱۱ و ۱۴ در توافق است.

در مورد طلا و CsI دو جمله $\alpha(\frac{\partial B}{\partial T})_\rho$ و $B(\frac{\partial\alpha}{\partial T})_\rho$ در معادله ۲۲ تقریب" در نقطهٔ 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 $\alpha(\frac{\partial B}{\partial T})_\rho$ 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.

Downloaded from ijpr-old.iut.ac.ir at 18:01 IRST on Saturday January 9th 2021



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

براساس مباحث بالا، بر طبق معادلهٔ ۲۲ امکان وجود نقطه همرسی در منحنیهای همدمای ضریب فشار حرارتی (یا ضریب گرونیسن) به امکان وجود نقاط تلاقی مشترک α و B مربوط می‌شود 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 می‌باشد می‌توان نتیجه گرفت که نقش اساسی در مورد منحنیهای همدمای ضریب فشار حرارتی (یا ضریب گرونیسن) جامدات طلا و سزیم یدید راکمیت α بازی می‌کند و از آنجا که در این نقاط $(\frac{\partial\alpha}{\partial T})_\rho$ مساوی صفر است، و یا به عبارت دیگر جامد در اثر تغییر دما منبسط نمی‌شود، پس در این نقاط شبکه جامد از خود اثرات هماهنگی را نشان می‌دهد. بنابراین وجود نقاط تلاقی مشترک در دو ضریب فشار حرارتی و گرونیسن به اثرات هماهنگ در آن چگالی(های) خاص در شبکه جامد مربوط می‌شود. به عبارت دقیقتر در چنین چگالی‌ای (چگالیهایی) اثرات ناهماهنگی یکدیگر راکاملاً حذف می‌کنند.

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. Lioyd (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).