

## نقطه ی سه گانه، و فشار - بخار<sup>1</sup>

X1-045 (2007/06/29)

mamwad@mailaps.org

محمد خرمی

نقطه ی سه گانه ی هر ماده نقطه ای است که در آن سه فاز - ماده به طور - خالص همزیستی دارند. اما جاهایی دیگری هم هست که سه فاز همزمان وجود داشته باشند، به شرطی که دست کم یک ی 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.

### 1 مقدمه

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

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

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 برای دو فاز - خالص هم می شود دو فاز - همزیست داشت، به شرط - این که دست کم یک ی از این دو فاز ناخالص باشد. یک مثال - همزیستی ی آب - مایع با بخار - آب در هوا است. در این حالت (1) یک رابطه بین - سه متغیر - دما، فشار، و کسر - ماده (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.

## 2 همزیستی ی یک فاز - خالص با بخار

رابطه ی (1) می شود

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

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

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

که  $\mu_0^G$  پتانسیل شیمیایی ی گاز خالص و  $P^G$  فشار جزئی ی ماده ی موردنظر در فاز گاز است. به  $P^G$  فشاربخار ماده می‌گوییم.

رابطه ی (4) یک معادله برا ی  $P^G$  در حالت تعادل می‌دهد. به  $P^G$  در حالت تعادل فشاربخار اشباع می‌گوییم و آن را با  $P_s$  نشان می‌دهیم. داریم

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

بسته‌گی ی  $\mu$  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 می‌شود

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

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

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

یا

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

این معادله  $P_s$  را به ازای همه ی مقادیر  $T$  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:

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

$P'$  دل بخواه است. از جمله می شود آن را همان  $P$  گرفت. در این صورت شرط (12) می شود

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

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

جایی که پتانسیل شیمیایی ی ماده در فاز  $I$  با پتانسیل شیمیایی ی گاز خالص برابر می شود، خم هم زیستی 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 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 ملی 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 ملی از مرتبه ی  $10^{-3}$  برابر حجم ملی 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 یی

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

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 (مُلی) 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 (مُلی) ی گذار، و  $\Delta v$  تغییر حجم - ویژه (مُلی) ی گذار است. گذار از فاز I به فاز - گار 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

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

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.

### 3 هم زیستی 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 یک سان است:

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

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

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

البته فقط دو تا از این معادله‌ها مستقل از هم اند. این معادله‌ها مقدار  $P_t$  و  $T_t$  را تعیین می‌کنند. اما ممکن است دو فاز I و II در دما 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 معادله‌ها مستقل از هم اند. معادله ی سهوم خم - هم‌زیستی ی فازها ی I و II را می‌دهد. شکل - دیفرانسیلی ی این معادله می‌شود

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

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

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

و از 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

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

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

## 4 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 آب در برابر حجم ملی گاز چشم‌پوشیم. گاز را هم کامل می‌گیریم. در این صورت (23) می‌شود

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

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

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

از [1] داریم

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

که  $T_0$  دمای ذوب یخ در فشار یک جو ( $P_0$ ) است. از این جا نتیجه 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 نتیجه‌ها (به ویژه در  $T = 100^\circ \text{C}$ ) عمدتاً این است که در گستره ی دمایی از  $0^\circ \text{C}$  تا  $100^\circ \text{C}$  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 می‌شود.



از (17) و (19) می‌شود  $P_s$  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 کوچک‌تر از  $P_0$  (یعنی  $10^5 \text{ Pa}$ ) است. پس از (19) نتیجه می‌شود

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

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 تأیید می‌کند.

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 می‌گیریم. 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 می‌شود

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

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

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

که نتیجه 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 حجم‌ها ی مُلی، گرماها ی نهان، و  $T$  ثابت اند و  $P_p$  خیلی بزرگ‌تر 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 کوچک‌تر از یک است. پس،

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

که از آن نتیجه می شود

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

توجه داریم که

$$P_t = P_s(T_t, P_t),$$

$$P_c(T_0) = P_s[T_0, P_c(T_0)]. \quad (57)$$

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 برای آب و در نزدیکی نقطه ی سه گانه بسیار کوچک (از مرتبه ی  $10^{-5}$ ) است. به این ترتیب تفاضل دو معادله 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 های 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 های (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.

## 5 مرجع

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