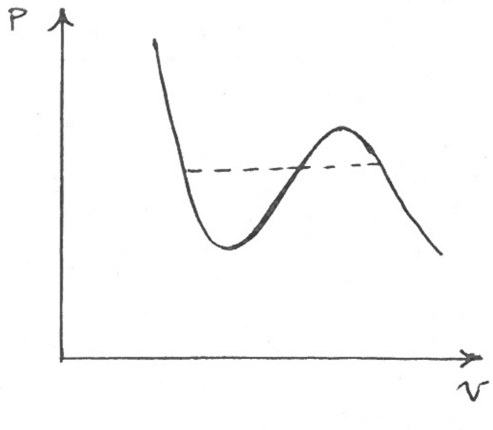
۲۴-۱- واندروالس و نقاط بحرانی

با تغییر شکل رابطه واندروالس آنرا می‌توان بصورت یک رابطه و معادله درجه سوم نشان داد که در اینصورت دارای شکلی مشابه به زیر خواهد بود.



(شکل ۱۹ - ۱)

نسبت به T می‌توان ۳ ریشه و یا یک ریشه داشت، اجازه دهید رابطه را بدان شکل بنویسیم:

$$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT$$

$$\left(\frac{Pv^2+a}{v^2}\right)(v-b)=RT$$

$$Pv^3+av-bPv^2-ab=RTv^2$$

$$v^3-v^2\left(\frac{RT}{P}+b\right)+\frac{av}{P}-\frac{a}{P}b=0$$

$$v^3-\left(\frac{RT}{P}+b\right)v^2+\frac{a}{P}v-\frac{ab}{P}=0 \qquad (1-61)$$

در درجات حرارت بالاتر از T ما یک ریشه و در زیر آن سه ریشه داریم. جواب سه ریشه از لحاظ ریاضی شکل عمومی زیر است:

$$(v-v_1)(v-v_2)(v-v_3)=0 \qquad (1-62)$$

برای v_c حجم بحرانی معادله، یک ریشه خواهد داشت لذا شکل $(v-v_c)^3=0$ خواهد بود. با بسط این رابطه خواهیم داشت که:

$$v^3-3v_cv^2+3v_c^2v-v_c^3=0$$

با مقایسه با رابطه (۶۱-۱) می‌توان ضرایب مشابه را نوشت بصورت:

$$3v_c=b+\frac{RT_c}{P_c} \qquad (1-63)$$

$$3 v_c^2 = \frac{a}{P_c} \qquad (۱-۶۴)$$

$$v_c^3 = \frac{ab}{P_c} \qquad (۱-۶۵)$$

سه معادله و سه مجهول داریم که در آنها میتوان مجهولات را یافت:

از رابطه (۱-۶۴) در (۱-۶۵):

$$v_c = 3b \qquad (۱-۶۶)$$

از جایگزینی (۱-۶۵) در (۱-۶۳):

$$P_c = \frac{a}{27 b^2} \qquad (۱-۶۷)$$

و از (۱-۶۶) در (۱-۶۳)

$$T_c = \frac{8a}{27 b R} \qquad (۱-۶۸)$$

را خواهیم یافت.

مقدار $\frac{RT_c}{P_c v_c} = \frac{R \cdot 8a}{27 b R} \cdot \frac{27 b^2}{a} \cdot \frac{1}{3b} = \frac{8}{3} \simeq 2.67$ خواهد بود.

با مقایسه این عدد با مقادیر آزمایشی که از طریق آزمایشات بدست آمده:

	آزمایش	پیش بینی
H_2	۳/۰۵	۲/۶۷
He	۳/۰۸	۲/۶۷
CO_2	۳/۴۸	۲/۶۷

می بینیم که عدد واندروالسی بدست آمده بعضاً اختلاف زیاد دارد.

اگر مقادیر a و b مشخص باشند، رابطه (۱-۶۰) را میتوان برای یافتن $\bar{v}_c$ ، P_c و T_c بکار برد. از دیدگاه دیگر با داشتن $\bar{v}_c$ ، P_c و T_c میتوان a و b و R را اینگونه یافت:

$$b = \frac{\bar{v}_c}{3} \quad و \quad a = 3 P_c \bar{v}_c^2 \quad و \quad R = \frac{8 P_c \bar{v}_c}{3 T_c} \qquad (روابط ۱-۶۹)$$

چون اندازه گیری $\bar{v}_c$ تجربی دقت ندارد، بهتر است که a و b از طریق P_c و T_c یافته شوند. برای این کار قسمت سوم رابطه (۱-۶۹) را گرفته و برای $\bar{v}_c$ آن را حل می کنیم یعنی:

$$\bar{v}_c = \frac{3 R T_c}{8 P_c}$$

با قراردادن این $\bar{v}$ در قسمت های دیگر رابطه (۱-۶۹) داریم:

$$b = \frac{R T_c}{8 P_c} \quad و \quad a = \frac{27 (R T_c)^2}{64 P_c} \qquad (روابط ۱-۷۰)$$

نکته اصلی قابل ذکر اینکه اندازه گیری R توسط این روش نشانگر عدم تطابق آن با حالت واقعی R است.

کلاً چون رابطهٔ واندروالس خیلی دقیق نیست، نتیجهٔ اخیر زیاد با واقعیت تطبیق ندارد.

جدول زیر ضرایب بحرانی را برای برخی از گازها نشان میدهد:

گاز	P_c, atm	$\bar{V}_c$, lit/mole	T_c, °K
He	۲/۲۶	۰/۰۶۲	۵/۲۵
H_2	۱۲/۸	۰/۰۶۵	۳۳/۲
N_2	۳۳/۶	۰/۰۹	۱۲۶
O_2	۵۰/۳	۰/۰۷۵	۱۵٤
CO_2	۷۳	۰/۰۹۵	۳۰٤
H_2O	۲۱۸	۰/۰۵۷	٦٤۷
Hg	۳۵۵۰	۰/۰٤	۱۹۰۰

۲۵-۱- معادلات دیگر حالت گازها

رابطهٔ واندروالس فقط یکی از روابطی است که برای بیان رفتار P-V-T گازها مطرح شده است. تعدادی از روابط دیگر در جدول زیر داده شده است (جدول ص ۴۵)

از میان روابط جدول Beattie-Bridgeman یا Virial دقیق ترین روابط هستند. رابطهٔ Beattie-Bridgeman شامل ۵ ثابت هستند علاوه بر R که عبارتند از: A_0، a، B_0، b، c. برخی این ثوابت برای برخی گازها در زیر داده شده اند:

گاز					
He	۰/۰۲۱۶	۰/۰۵۹۸٤	۰/۰۱٤	۰/۰	۰/۰۰٤
H_2	۰/۱۹۷۵	-۰/۰۰۵۰۶	۰/۰۲۰۹۶	-۰/۰٤۳۵۹	۰/۰۵۰٤
O_2	۱/٤۹۱۱	۰/۰۲۵۶۲	۰/۰۴۶۲٤	۰/۰۰٤۲۰۸	۴/۸
CO_2	۵/۰۰۶۵	۰/۰۷۱۳۲	۰/۱۰۴۷۶	۰/۰۷۲۳۵	۶۶
NH_3	۲/۳۹۳	۰/۱۷۰۳۱	۰/۰۳٤۱۵	۰/۱۹۱۱۲	۴۷۶/۸۷

نهایتاً اینکه همهٔ این روابط براساس دو نکته‌ای که واندروالس گفته بنا شده‌اند که این دو نکته عبارتند از:

(۱) ملکولهای گاز اندازه دارند. (۲) نیروی جاذبه بین ملکولی داریم.

روابط مربوط به گازهای حقیقی

van der Waals equation:

$$p = RT/(\bar{V} - b) - a/\bar{V}^2$$
$$\pi = 8\tau/(3\varphi - 1) - 3/\varphi^2$$
$$RT_c/p_c\bar{V}_c = 8/3 = 2.67$$

Dieterici equation:

$$p = RTe^{-a/\bar{V}RT}/(\bar{V} - b)$$
$$\pi = \frac{\tau}{2\varphi - 1}e^{2 - 2/\tau\varphi}$$
$$RT_c/p_c\bar{V}_c = e^2/2 = 3.69$$

Berthelot equation:

$$p = RT/(\bar{V} - b) - a/T\bar{V}^2$$
$$\pi = 8\tau/(3\varphi - 1) - 3/\tau\varphi^2$$
$$RT_c/p_c\bar{V}_c = 8/3 = 2.67$$

Modified Berthelot equation:

$$p = (RT/\bar{V})[1 + (9/128\tau - 27/64\tau^3)\pi]$$
$$\pi = \frac{128\tau}{9(4\varphi - 1)} - \frac{16}{3\tau\varphi^2}$$
$$RT_c/p_c\bar{V}_c = 32/9 = 3.56$$

General virial equation:

$$p\bar{V} = RT(1 + B/\bar{V} + C/\bar{V}^2 + D/\bar{V}^3 + \cdots).$$

$B, C, D, \ldots$ are called the second, third, fourth, ... virial coefficients. They are functions of temperature.

Series expansion in terms of pressure:

$$p\bar{V} = RT(1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \cdots)$$

B', C', etc., are functions of temperature.

Beattie-Bridgeman equation:

(1) Virial form $p\bar{V} = RT + \frac{\beta}{\bar{V}} + \frac{\gamma}{\bar{V}^2} + \frac{\delta}{\bar{V}^3}$

(2) Form explicit in the volume: $\bar{V} = \frac{RT}{p} + \frac{\beta}{RT} + \gamma' p + \delta' p^2 + \cdots$

$$\beta = RTB_0 - A_0 - Rc/T^2$$
$$\gamma = -RTB_0b + A_0a - RB_0c/T^2$$
$$\delta = RB_0bc/T^2$$

$$\gamma' = \frac{1}{(RT)^2}\left(\gamma - \frac{\beta^2}{RT}\right)$$
$$\delta' = \frac{1}{(RT)^3}\left[\delta - \frac{3\beta\gamma}{RT} + \frac{2\beta^3}{(RT)^2}\right]$$

$$\pi = \frac{P}{P_c}, \quad \tau = \frac{T}{T_c}, \quad \varphi = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_c}$$

ادامه روابط حالت :

خواص ترمودینامیکی معمولاً با روابط مشتق جزئی P و $\bar{v}$ و T بیکدیگر مربوط می شوند . ازاین جهت این موضوع اهمیت دارد، چونکه مشتق های جزئی براحتی قابل اندازه گیری هستند . مشتق های جزئی دراین زمینه ۶ تا هستند :

$$\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T}\right)_P , \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial P}\right)_T , \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{v}}\right)_T , \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{v}} , \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{v}}\right)_P , \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\bar{v}}$$

رابطه $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}$ نشان میدهد که ۳ تا ازاین مشتق ها متناظر با ۳ تای دیگر هستند :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\bar{v}} = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{v}}} \quad , \quad \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{v}}\right) = \frac{1}{\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T}\right)_P} \quad , \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{v}}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial P}\right)_T}$$

(روابط ۷۱ - ۱)

علاوه براین ارتباط $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_z = -1$ با جاگذینی P و $\bar{v}$ و T بجای x و y و z :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{v}}\right)_T \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\bar{v}} = -1$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{v}} = -\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{v}}\right)_T \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T}\right)_P = -\frac{\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial P}\right)_T}$$ (رابطه ۷۲ - ۱)

فقط دوتا مشتق جزئی مستقل وجود دارد $\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T}\right)_P$ و $\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial P}\right)_T$. ما نیازی چهار مشتق جزئی لازم نیست اندازه گیری شود وازطریق آن دو اندازه گیری می شود.

ما ضریب انبساط حرارتی Thermal expansivity (α) و ضریب تراکم حرارتی Thermal compressibility (k) را اینگونه تعریف می کنیم :

(α = alpha) , (k = kappa)

$$\alpha(T,P) = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P,n} = \frac{1}{\bar{v}}\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T}\right)_P$$ (رابطه ۷۳ - ۱)

$$k(T,P) = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T,n} = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial P}\right)_T$$ (رابطه ۷۴ - ۱)

معمولاً α مثبت است ، می توان ازطریق روابط ترمودینامیکی ثابت کرد که k بایستی همواره مثبت باشد . رابطه (۷۲ - ۱) را میتوان بصورت زیر نوشت :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{v}} = \frac{\alpha}{k}$$ (رابطه ۷۵ - ۱)

مثال ۱ : برای گاز ایده‌آل روابط مربوط به α و k را یافته و نشان دهید که رابطه (۷۵ - ۱) برقرار است :

برای یافتن α و k از رابطه‌های (۷۳-۱) و (۷٤-۱) نیازمند محاسبه مشتق جزئی برای $\bar{v}$ هستیم . برای گاز ایده‌آل داریم : $P\bar{v} = nRT$. بنابراین : $\bar{v} = \dfrac{RT}{P}$

$$\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \qquad \therefore \qquad \alpha = \frac{1}{\bar{v}}\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{\bar{v}}\left(\frac{R}{P}\right) = \frac{1}{T} \qquad \text{(رابطه ۷۶ - ۱)}$$

$$k = -\frac{1}{\bar{v}}\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{\bar{v}}\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{RT}{P}\right)\right]_T = \frac{1}{\bar{v}}\left(\frac{RT}{P^2}\right) = \frac{1}{P} \qquad \text{(رابطه ۷۷ - ۱)}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{v}} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{\bar{v}}\right)\right]_{\bar{v}} = \frac{R}{\bar{v}} = \frac{P}{T} = \frac{\alpha}{k} \qquad \text{(رابطه ۷۸ - ۱)}$$

مثال ۲ : یک مول از گاز حقیقی از معادلهٔ واندروالس تبعیت میکند :

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

اولاً : ضرایب انبساط در فشار ثابت α و در حجم ثابت β را برحسب متغیرهای مستقل حجم v و دمای مطلق T بیان کنید .

ثانیاً : رابطه عمومی بین k ضریب قابلیت تراکم گاز در دمای ثابت و ضرایب α و β و P (فشار) را پیدا کنید. از اینجا ضریب k مربوط به گاز معادلهٔ واندروالس را بدست آورید.

ثالثاً : درحالتی که میتوان از فشار داخلی گاز صرف نظر کرد ، نشان دهید که

$$k = \frac{v}{R}\,\frac{\alpha^2}{\beta}$$

حل :

از معادلهٔ حالت در فشار ثابت دیفرانسیل می‌گیریم :

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)dv - (v - b)\frac{2a}{v^3}\,dv = R\,dT$$

برای اینکه فقط متغیرهای مستقل T و v را حفظ کنیم ، بجای $P + \dfrac{a}{v^2}$ ، $\dfrac{RT}{v-b}$ را قرار میدهیم ولذا داریم :

$$dv\left(\frac{RT}{v-b} - \frac{(v-b)2a}{v^3}\right) = R\,dT$$

و از اینجا نتیجه میشود که :

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{Rv^3(v-b)}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}$$

ضریب انبساط در فشار ثابت $\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ است، پس:

$$\alpha = \frac{Rv^2(v-b)}{RTv^3 - 2a(v-b)^2} \qquad (۱-۷۹)$$

اینک از معادلهٔ حالت گاز در حجم ثابت دیفرانسیل میگیریم:

$$dp(v-b) = R\,dT$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} \qquad (۱-۸۰)$$

از طرف دیگر، P برحسب T و V عبارت است از:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

با دانستن اینکه $\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ است پس:

$$\beta = \frac{1}{\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}} \cdot \frac{R}{v-b}$$

یا:

$$\beta = \frac{Rv^2}{RTv^2 - a(v-b)} \qquad (۱-۸۱)$$

ثانیاً: ضریب تراکم در دمای ثابت بصورت زیر است:

$$k = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

رابطهٔ ریاضی: $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = -1$ با توجه به روابط بین α و β و k بصورت زیر نوشته می‌شود:

$$-kv \cdot \beta p \cdot \frac{1}{\alpha v} = -1$$

و از اینجا نتیجه میگردد: (۱-۸۲)

$$k = \frac{\alpha}{\beta p}$$

ولی، α از رابطه (۱-۷۹) بدست می‌آید و طبق رابطه (۱-۸۰) $p\beta = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}$ است.

بنابراین ضریب تراکم گاز واندروالس در دمای ثابت بصورت زیر است:

$$k = \frac{v^2(v-b)^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2} \qquad (۱-۸۳)$$

ثالثاً: درحالتیکه بتوان از فشار داخلی گاز صرفنظر کرد داریم $a \simeq 0$

پس خواهیم داشت:

$$\alpha = \frac{v-b}{Tv} \quad , \quad \alpha^2 = \frac{(v-b)^2}{T^2v^2} \qquad (۱-۸٤)$$

$\beta = \frac{1}{T}$ است (مانند گاز کامل) و:

$$k = \frac{(v-b)^2}{RTv} \qquad (۱-۸۵)$$

$$T = \frac{1}{\beta} \quad , \quad \frac{k}{\alpha^2} = \frac{Tv}{R}$$

با درنظر گرفتن روابط (۱-۸۴) و (۱-۸۵) داریم:

پس:
$$\frac{k}{\alpha^2} = \frac{v}{\beta R}$$

و بنابراین خواهیم یافت که:
$$k = \frac{v}{R} \cdot \frac{\alpha^2}{\beta} \qquad (۱-۸۶)$$

برای جامدات α معمولاً بین $10^{-5}\,K^{-1}$ و 10^{-4} میباشد. برای مایعات این رقم بین $10^{-2.5}$ و $10^{-3}\,K^{-1}$ میباشد. برای گازها در بین ۱۰۰ و ۱۰۰۰K، $\alpha \approx 10^{-3}K^{-1} - 10^{-2}$ است.

برای جامدات، k بین $10^{-6} - 10^{-5}\,atm^{-1}$ است. برای مایعات $10^{-4}\,atm^{-1}$ ، ۱۰. برای گازهای ایده آل $k \approx 1 - 10^{-1}\,atm^{-1}$ در فشار $P = 1-10\,atm$ میباشد. از روی مقادیر k و α را میتوان تغییرات حجم ناشی از تغییر T و P را محاسبه کرد.

مثال: میزان درصد افزایش حجم حاصله از $10^\circ C$ افزایش درجه حرارت در مایع با $\alpha = 0.001\,K^{-1}$ (مستقل از درجه حرارت). رابطه (۱-۶۵) میدهد: $dv_p = \alpha v\, dT_p$ ، چون ما فقط تقریبی از جواب میخواهیم و از آنجائیکه تغییرات در T و v کوچک هستند میدانیم که نسبت $\frac{dV_p}{dT_p}$ را بصورت $\frac{\Delta V_p}{\Delta T_p}$

$$\frac{\Delta V_p}{V} \approx \alpha\, \Delta T_p = (0.001\,K^{-1})(10K) = 0.01 = 1\%$$

۲۶-۱- حساب انتگرال

قبل از بازآموزی حساب انتگرال اجازه بدهید کمی راجع به قوانین جمع نکاتی را بررسی کنیم.

۱-۲۶-۱- جمع (sums)

طبق تعریف داریم که: (رابطه ۱-۸۷)
$$\sum_{i=1}^{n} a_i = a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_{n-1} + a_n$$

برای مثال:
$$\sum_{i=1}^{3} i^2 = 1^2 + 2^2 + 3^2 = 14$$

برخی از روابط مفید اینها هستند:

$$\sum_{i=1}^{n} c a_i = c \sum_{i=1}^{n} a_i \qquad \sum_{i=1}^{n} (a_i + b_i) = \sum_{i=1}^{n} a_i + \sum_{i=1}^{n} b_i \qquad \text{(رابطه ۱-۸۸)}$$

$$\sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{m} a_i b_i = \sum_{i=1}^{n} a_i \sum_{i=1}^{m} b_i \qquad \text{(رابطه ۱-۸۹)}$$