



مطالعه قاعده‌مندی‌های ترمودینامیکی آب سنگین با استفاده از مدل‌های واندروالس و دیترسی

محسن نجفی*^۱، حمیده سادات کرمانیان^۲

۱. پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۳۶۵، تهران - ایران
۲. گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی: ۴۵۶۱۹۳۴۳۶۷، ابهر - ایران

چکیده: آب سنگین دارای دو اتم هیدروژن سنگین یا دوتریم است. خواص شیمیایی آب سنگین شبیه آب سبک است اما خواص فیزیکی، ترمودینامیکی و هسته‌ای آن‌ها متفاوت هستند. از طرف دیگر، معادله‌ی حالت، ابزار مهم و مناسبی برای بررسی رفتار ترموفیزیکی مواد و پیش‌بینی آن‌ها در شرایط مختلف از نظر فشار، دما و مقدار است. در حال حاضر معادله‌های حالت مختلفی وجود دارند که می‌توان آن‌ها را به‌طور کلی به‌صورت نظری، تجربی و نیمه‌تجربی دسته‌بندی کرد. این کار پژوهشی با توجه به اهمیت آب سنگین و نقش آن در پژوهش‌های مختلف به‌ویژه پژوهش‌های هسته‌ای و کاربرد این ماده در پزشکی و صنعت، بر آن است که قاعده‌مندی‌های ترمودینامیکی این ماده را با استفاده از معادله‌های حالت نیمه‌تجربی مختلف براساس مدل‌های واندروالس و دیترسی به‌دست آورد. داده‌های به‌دست آمده از محاسبات و مقایسه‌ی آن‌ها با داده‌های تجربی مشخص نمود که معادله‌های حالت به‌کار رفته، به‌طور کیفی قاعده‌مندی‌های ترمودینامیکی آب سنگین را به‌خوبی پیش‌بینی می‌کنند اما رفتار کمی آن‌ها متفاوت است.

واژه‌های کلیدی: آب سنگین، قاعده‌مندی‌های ترمودینامیکی، مدل واندروالس، مدل دیترسی

The Study of the Thermodynamic Regularities of Heavy Water Using Van Der Waals and Dieterici Models

M. Najafi*¹, H. Kermanian²

1. Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran
2. Department of Chemistry, Payame Noor University, P.O.Box: 4561934367, Abhar - Iran

Abstract: Heavy water has two heavy hydrogen atoms or deuterium. Chemical properties of heavy water are similar to light water, but their physical, thermodynamic, and nuclear properties are different. On the other hand, the Equation of State (EOS) is an important and suitable tool for studying the thermophysical behavior of materials and predicting them in different conditions in terms of pressure, temperature and amount. At present, there are different equations of state that can be categorized as theoretical, empirical and semi-empirical. Regarding to the importance of heavy water and its role in various researches, in particular nuclear researches, and the application of this material in medicine and industry, the thermodynamic regularities of this material have been studied in this research using different semi-experimental equations of state based on van der Waals and Dieterici models. The comparison between calculations with the experimental data showed that the equations of state predicted the thermodynamic regularities of heavy water well qualitatively, but their quantitative behavior is different.

Keywords: Heavy Water, Thermodynamic Regularities, Van Der Waals Model, Dieterici Model

۱. مقدمه

هیدروژن در میان عناصر از اهمیت زیادی برخوردار بوده و دارای ایزوتوپ‌های مختلف است. ^1H سبک‌ترین و فراوان‌ترین ایزوتوپ است که به عنوان هیدروژن شناخته شده و تنها یک پروتون در هسته‌ی خود دارد. پس از آن دوتریم (^2H) با نماد D و سپس سنگین‌ترین ایزوتوپ هیدروژن (^3H) با نماد T است که به عنوان تریتم شناخته می‌شود. هیدروژن و دوتریم اتم‌های پایدار هستند، در حالی که تریتم با واپاشی بتا به هلیوم-۳ (^3He) تبدیل می‌شود. هیدروژن با اکسیژن ترکیب شده، آب سبک (H_2O) را ایجاد می‌کند. ترکیب مشابه دوتریم و اکسیژن نیز به عنوان دوتریم اکسید (D_2O) یا آب سنگین شناخته شده است. آب سنگین به طور طبیعی در آب‌های کوهی زمین یافت می‌شود اما مقدار آن بسیار کم است. در واقع می‌توان آب سنگین را از جداسازی مولکول‌های آن با فراوانی ۱ در هر ۷۰۰۰ به دست آورد. مطالعه‌ها نشان می‌دهد که محتوی آب سنگین از ۰/۰۱۳۵٪ تا ۰/۰۱۵۴٪ در آب‌های تازه و از ۰/۰۱۴۹٪ تا ۰/۰۱۵۶٪ در آب‌های شور در تغییر است [۱].

خواص فیزیکی آب سنگین با آب سبک تفاوت دارد. با توجه به جای‌گزینی H با D در آب سنگین، انرژی پیوندی پیوندهای اکسیژن و هیدروژن در آب سنگین تغییر می‌کند و در نتیجه خواص فیزیکی و به‌ویژه خواص زیست‌شناختی آن عوض می‌شود. مثلاً گرمای ویژه آب سنگین از آب سبک بیش‌تر است. آب سنگین در مقایسه با آب سبک دیرتر می‌جوشد و زودتر یخ می‌زند. هم‌چنین گرانروی آب سنگین به مراتب بیش‌تر از آب سبک است [۲، ۳]. از جمله تفاوت‌های شایان توجه بین آب سنگین و آب سبک رابطه‌ی آن‌ها با فرایندهای زیستی است. در حالی که آب سبک برای زندگی ضروری است، آب سنگین تا اندازه‌ای سمی است. هم‌چنین نشان داده شده است هنگامی که پستانداران مقدار قابل توجهی از آب سنگین را مصرف می‌کنند تأثیرهای روان‌شناختی ناخواسته در آن‌ها اتفاق می‌افتد [۱].

از لحاظ خواص هسته‌ای نیز این دو متفاوت‌اند. به دلیل تفاوت مشخصه‌های هسته‌ای دوتریم با هیدروژن به لحاظ تکانه‌ی زاویه‌ای و گشتاور مغناطیسی، از آب سنگین و دوتریم در زمینه‌های مختلف پژوهشی نیز استفاده می‌شود. مثلاً هیدروژن معمولی می‌تواند نوترون را جذب کند اما احتمال جذب نوترون توسط

دوتریم کم‌تر از هیدروژن است [۱]. از آب سنگین برای انتقال گرما از قلب رآکتور به مبدل گرمایی نیز استفاده می‌شود. این آب به دلیل داشتن ظرفیت گرمایی بالا توانایی ذخیره‌سازی گرمای بیش‌تری را دارد. هم‌چنین آب سنگین گزینه‌ی مناسبی برای خنک کردن رآکتورهای هسته‌ای است [۴]. یکی از کاربردهای دوتریم استفاده از آن در تولید نوترون در شتاب‌دهنده‌ها و تولید انرژی در رآکتورهای هم‌جوشی است.

در این پژوهش، با توجه به اهمیت آب سنگین و نقش آن در پژوهش‌های مختلف به‌ویژه پژوهش‌های هسته‌ای و کاربرد این ماده در پزشکی و صنعت، قاعده‌مندی‌های ترمودینامیکی این ماده را با استفاده از معادله‌های حالت مختلف براساس مدل‌های واندروالس و دیترسی به‌دست آورد.

۲. معادله‌های حالت

معادله‌های حالت نقش مهمی در طراحی مهندسی شیمی و هم‌چنین مطالعه‌ی تعادل فاز مایع و مخلوط مایع ایفا می‌کنند که به‌طور عمده برای ترکیب‌های خالص و مخلوط، مورد استفاده قرار می‌گیرند. مزیت‌های بسیاری در استفاده از معادله‌های حالت برای محاسبه‌های تعادل فاز وجود دارد. معادله‌های حالت می‌توانند در محدوده‌ی وسیعی از دما و فشار استفاده شوند و هم‌چنین برای محاسبه‌ی خاصیت‌های ترموفیزیکی مایع-بخار، مایع-مایع و تعادل فاز مایع فوق‌بحرانی و سایر خواص ترمودینامیکی استفاده شوند [۵].

عموماً، سه قلمرو معادله‌های حالت می‌توانند مطابق با مبانی آن‌ها در نظر گرفته شوند: نظری، تجربی و نیمه‌تجربی. یک معادله‌ی حالت تجربی معمولاً به چندین داده‌ی تجربی یا پارامترهای تنظیمی احتیاج دارد و از این‌رو کاربردهای آن معمولاً محدود به تعداد معدودی از ماده‌ها می‌شود. یک معادله‌ی حالت نظری وابسته به تعدادی پارامتر مولکولی به‌ویژه تابع پتانسیل بین مولکولی است. معادله‌های حالت نیمه‌تجربی که هم از پارامترهای مولکولی و هم از داده‌های تجربی سود می‌برند، احتمالاً بیش‌ترین استفاده را برای مطالعه‌ی خواص ترمودینامیکی سیال‌ها دارند [۶]. به لحاظ تاریخی، توسعه‌ی معادله‌های حالت ابتدا به‌طور وسیع به‌صورت تجربی بوده است. با این حال، امروزه

جدول ۱. معادله‌های حالت به کار رفته در مدل واندروالس

معادله‌ی حالت	جمله‌ی دافعه (P_{rep})	جمله‌ی جاذبه (P_{att})
پنگ-رابینسون (PR)	$\frac{RT}{V_m - b}$	$\frac{a(T)}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)}$
ردلیچ-وانگ (RK)	$\frac{RT}{V_m - b}$	$\frac{a}{V_m(V_m + b)T^{1/2}}$
سوا-ردلیچ-وانگ (SRK)	$\frac{RT}{V_m - b}$	$\frac{a(T)}{V_m(V_m + b)}$
کارناهان استارلینگ-ردلیچ وانگ (CSRK)	$\frac{RT(1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)}{V_m(1 - \eta)^2}$	$\frac{a(T)}{V_m(V_m + b)}$

جدول ۲. معادله‌های حالت به کار رفته در مدل دیترسی

معادله‌ی حالت	جمله‌ی دافعه (P_{rep})	جمله‌ی جاذبه (P_{att})
دیترسی (D)	$\frac{RT}{V_m - b}$	$\frac{a}{V_m^2}$
دیترسی-کارناهان استارلینگ (DCS)	$\frac{RT(1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)}{V_m(1 - \eta)^2}$	$\frac{a}{V_m^2}$
دیترسی-گوگنهایم (DG)	$\frac{RT}{V_m(1 - \eta)^2}$	$\frac{a}{V_m^2}$

۳. قاعده‌مندی‌های ترمودینامیکی

بررسی سیال‌های چگال از نقطه‌نظر مولکولی بسیار مشکل است. علت این مشکل به دو عامل بستگی دارد: اولاً خاصیت‌های سیال‌های چگال به رفتار جمعی مولکول‌ها مربوط است، ثانیاً معادله‌های به کار رفته برای انرژی برهم‌کنش سیال‌های چگال تقریبی‌اند. اما با وجود تمام این مشکلات، سیال‌ها از مجموعه‌ای از قاعده‌مندی‌های کلی پیروی می‌کنند [۱۵] که این امر تاکنون موضوع پژوهش‌های بسیاری از پژوهش‌گران برای بررسی آن‌ها بوده است. در این مقاله آب سنگین با استفاده از سه مورد از معادله‌های حالت مورد بررسی قرار می‌گیرد که ضمن آن، توانمندی معادله‌های حالت مختلف در پیش‌بینی این قاعده‌مندی‌ها ارزیابی می‌شود.

۱.۳ قاعده‌مندی قطرهای خطی

به طور تجربی مشاهده شده است که چگالی متوسط (ρ_d) یک مایع و بخار آن در حالت تعادل مایع-بخار برحسب دما تقریباً به طور خطی تغییر می‌کند [۱۵]. معادله‌ی چگالی متوسط مایع و بخار این است.

$$\rho_d = \frac{\rho_l + \rho_v}{2} \quad (3)$$

که در آن ρ_l چگالی مایع و ρ_v چگالی بخار تعادلی است.

معادله‌های حالت به‌طور روز افزونی با استفاده از جستارهای نظری در حال فرموله شدن هستند.

در حال حاضر معادله‌های حالت نیمه‌تجربی از فراوان‌ترین معادله‌هایی هستند که در بررسی و مطالعه‌ی خاصیت‌های ترموفیزیکی مواد مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این زمینه، معادله‌ی حالت واندروالس (VdW) اولین معادله‌ی حالت برای پیش‌بینی خاصیت‌های ترمودینامیکی بخار-مایع است. سپس معادله‌ی ردلیچ-وانگ که دقیق‌تر از معادله‌ی واندروالس است پیشنهاد شد. پس از آن معادله‌های حالت سوا و پنگ-رابینسون که فشار بخار و چگالی مایع را دقیق‌تر پیش‌بینی می‌کنند، ارائه شدند. همه‌ی معادله‌های پیش‌گفته در مدل واندروالس هستند یعنی با تغییر برخی جمله‌ها در معادله‌ی واندروالس به‌دست می‌آیند [۶-۱۲]. در معادله‌ی واندروالس که بعدها به مدلی برای ارزیابی دیگر معادله‌های حالت و در عین حال دقیق‌تر تبدیل شد، رفتار ترمودینامیکی مواد ناشی از سهم نیروهای جاذبه و دافعه در فشار کل (P_t) است:

$$P_t = P_{rep} + P_{att} \quad (1)$$

که در آن P_{rep} سهم جمله‌ی دافعه و P_{att} سهم جمله‌ی جاذبه در فشار کل است. دقت معادله‌ی حالت در این مدل منوط به انتخاب دقیق‌تر جمله‌های جاذبه و دافعه است [۵]. اما نوع دیگری از معادله‌های نیمه‌تجربی براساس مدل دیترسی بنا شده است که در آن‌ها سهم نیروهای جاذبه به‌صورت نمایی و به‌صورت حاصل‌ضرب در سهم نیروهای دافعه در فشار کل تعریف می‌شود [۱۳-۱۴]:

$$P_t = P_{rep} e^{\frac{P_{att} V_m}{RT}} \quad (2)$$

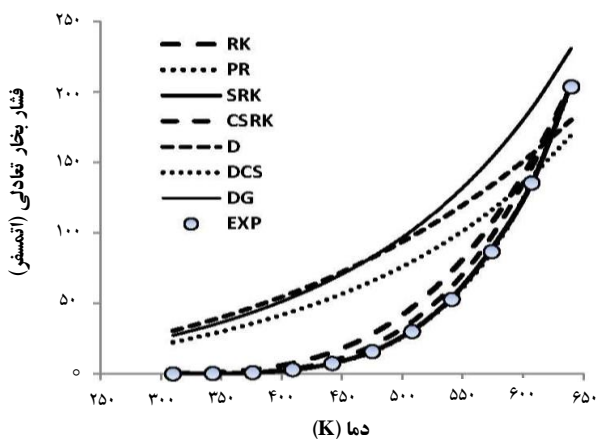
در این مقاله از ۴ معادله‌ی حالت در مدل واندروالس و ۳ معادله‌ی حالت در مدل دیترسی، درج شده به ترتیب در جدول‌های ۱ و ۲، برای مطالعه‌ی قاعده‌مندی‌های ترمودینامیکی آب سنگین استفاده شده است.

در جدول‌های ۱ و ۲، $\eta = b/4V_m$ و ثابت‌های a و b هر یک از معادله‌ها با توجه به ثابت‌های بحرانی هر ماده به‌دست می‌آید.

افزایش دما از نقطه‌ی سه‌گانه تا نزدیکی‌های نقطه‌ی بحرانی، فشار بخار نیز افزایش می‌یابد و از این نقطه‌نظر تمامی معادله‌های حالت رفتار کیفی مناسبی را از خود نشان می‌دهند. مقایسه با داده‌های تجربی روشن می‌سازد که معادله‌های برآمده از مدل واندروالس داده‌های تجربی را بهتر پیش‌بینی می‌کنند و در بین معادله‌های واندروالسی، معادله‌های حالت PR و SRK انطباق بسیار خوبی با داده‌های تجربی دارند. داده‌های تجربی از NIST به‌دست آمده‌اند [۱۷].

شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب قاعده‌مندی قطره‌های خطی و قاعده‌مندی کلایزیوس-کلایزیوس را برای آب سنگین در گستره‌ی نقطه‌ی سه‌گانه تا دمای بحرانی نشان می‌دهند. در مطالعه‌ی این قاعده‌مندی‌ها، آب سنگین در دو فاز مایع و بخار حضور داشته و این دو فاز در دما و فشار ذکر شده در حالت تعادل ترمودینامیکی بودند. شکل ۴ نیز قاعده‌مندی تیت-مارناگان را برای آب سنگین در دمای ۶۴۰K و در محدوده‌ی فشار ۵ atm تا ۵۰ atm نشان می‌دهد. در دما و محدوده‌ی فشار ذکر شده آب سنگین به‌صورت بخار است. کلیه‌ی داده‌های تجربی از NIST به‌دست آمده‌اند [۱۷].

روشن است که معادله‌های به‌دست آمده از هر دو مدل واندروالس و دیترسی هر سه قاعده‌مندی ترمودینامیکی برای آب سنگین را پیش‌بینی نموده و رفتار کیفی مناسبی را از خود نشان می‌دهند. اما در بین معادله‌های فوق، معادله‌ی حالت DG انطباق بهتری با داده‌های تجربی در مورد قاعده‌مندی قطره‌های خطی و معادله‌های حالت PR، SRK و CSRK، داده‌های تجربی را در زمینه‌ی قاعده‌مندی کلایزیوس-کلایزیوس بهتر پیش‌بینی می‌کنند.



شکل ۱. رابطه‌ی بین فشار بخار تعادلی آب سنگین و دما.

۲.۳ قاعده‌مندی کلایزیوس-کلایزیوس

معادله‌ی ترمودینامیکی کلایزیوس-کلایزیوس برای سیستم‌های تک‌جزیی این است.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (۴)$$

اگر از وابستگی دمایی ΔH و همچنین از حجم فاز مایع نسبت به حجم فاز گازی صرف‌نظر شود، با انتگرال‌گیری از معادله‌ی ۴ چنین به‌دست می‌آید.

$$\ln P = A - \frac{B}{T} \quad (۵)$$

روشن است که $\ln P$ برحسب $\frac{1}{T}$ از دمای نقطه‌ی سه‌گانه تا نزدیکی‌های دمای بحرانی، رفتار خطی قابل قبولی را نشان می‌دهد [۱۵].

۳.۳ قاعده‌مندی تیت-مارناگان

معادله‌ی تیت-مارناگان، ضریب کشیدگی (B) هم‌دماهای مختلف سیال را برحسب فشار بیان می‌کند.

$$B = B_0 + B_1'P \quad (۶)$$

که در آن B معکوس تراکم‌پذیری هم‌دما ($B = 1/K$) و برابر با $-V_m(\frac{\partial P}{\partial V_m})_T$ ، B_0 و B_1' به ترتیب، مقدار B و مشتق آن نسبت به فشار در فشار صفر است. رفتار خطی ضریب کشیدگی هم‌دماهای مختلف سیال برحسب فشار به قاعده‌مندی تیت-مارناگان معروف است. چنین رفتار خطی هم برای سیال‌ها و هم برای جامد‌ها مشاهده شده است [۱۵].

۴. نتایج و بحث

برای مطالعه‌ی قاعده‌مندی‌های پیش‌گفته، ابتدا می‌باید فشار بخار تعادلی و چگالی مایع و چگالی بخار اشباع آب سنگین در حالت تعادل مایع-بخار به‌دست آید. در این کار پژوهشی، موردهای پیش‌گفته با توجه به معیار ماکسول و روش محاسبه‌های عددی محاسبه شد [۱۶]؛ در شکل ۱ نتایج به‌دست آمده برای فشار بخار تعادلی نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، با

۵. نتیجه گیری

با وجود تفاوت سیال‌ها در رفتار مولکولی به علت نوع مولکول‌ها و نوع برهم‌کنش‌های مختلف بین مولکول‌ها، همه آن‌ها از یک‌سری قاعده‌مندی‌های ترمودینامیکی پیروی می‌کنند. این رفتارهای یکسان برای سیال‌ها به طریق تجربی ثابت شده و می‌توان با استفاده از معادله‌های حالت آن‌ها را مورد بررسی قرار داد. در این کار پژوهشی برای مطالعه‌ی سه قاعده‌مندی ترمودینامیکی آب سنگین، از هفت معادله‌ی حالت در دو مدل واندروالس و دیترسی استفاده شد. از داده‌های به‌دست آمده از محاسبه‌های انجام شده و مقایسه‌ی آن‌ها با داده‌های تجربی مشخص شد که همه‌ی معادله‌های حالت به‌طور کیفی در پیش‌بینی قاعده‌مندی ترمودینامیکی بسیار مناسب عمل می‌کنند اما رفتار کمی آن‌ها در مقایسه با داده‌های تجربی متفاوت است. در این خصوص بررسی حاضر نشان می‌دهد، که مدل واندروالس در مجموع نتیجه‌های بهتری را در انطباق با داده‌های تجربی ارائه می‌کند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای برای حمایت از این کار تحقیقاتی قدردانی می‌نمایند.

مراجع

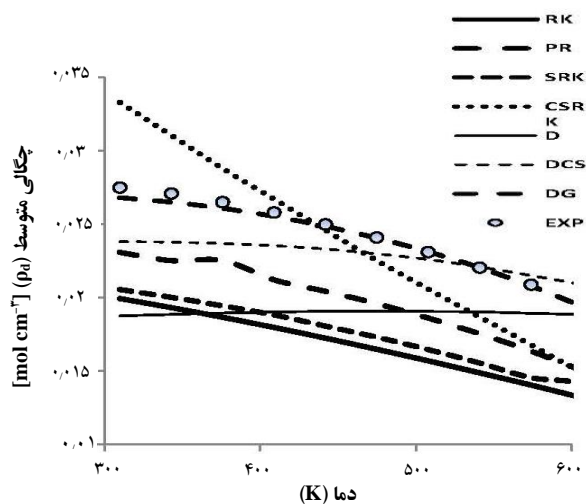
[1] J.A. Ayres, C.A. Trilling, Heavy water and organic fluids as neutron moderator and reflector materials, Nuclear Engineering and Design, 14 (1971) 363-389.

[2] J. Kestin, J.V. Sengers, B. Kamgar-Parsi, J.M.H. Levelt Sengers, Thermophysical Properties of Fluid D₂O, J. Phys. Chem. Ref. Data, 13 (1984) 601-609.

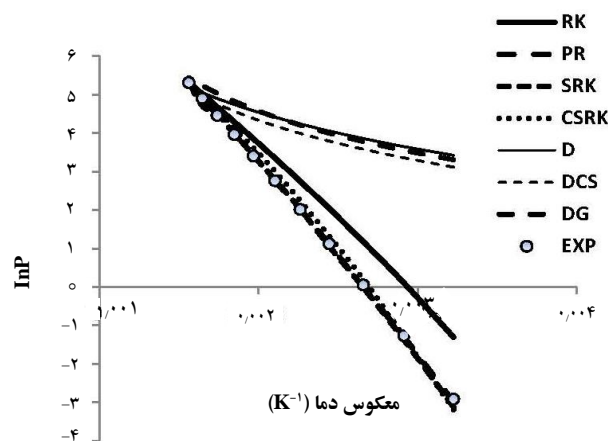
[3] N.G. Polikhronidi, I.M. Abdulagatov, J.W. Magee, G.V. Stepanov, Isochoric Heat Capacity Measurements for Heavy Water Near the Critical Point, International Journal of Thermophysics, 23 (2002) 745-770.

[4] Heavy Water Reactors: Status and projected development, Technical Report Series, IAEA, (2002) 1-160.

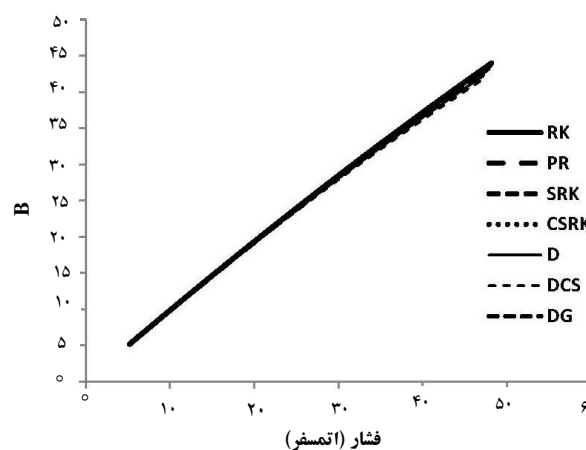
[5] Y.S. Wei and R.J. Sadus, Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria, 46 (2000) 169-196.



شکل ۲. قاعده‌مندی قطره‌های خطی برای آب سنگین در گستره‌ی دمایی نقطه‌ی سه‌گانه تا دمایی بحرانی.



شکل ۳. قاعده‌مندی کلازیوس-کلایرون برای آب سنگین در بازه‌ی دمایی نقطه‌ی سه‌گانه تا دمایی بحرانی.



شکل ۴. قاعده‌مندی تیت-مارناگان برای آب سنگین در محدوده‌ی فشار ۵ تا ۵۰ اتمسفر و در دمایی ۶۴۰ K.

- [6] A. Maghari, L. Hosseinzadeh-Shahri, Evaluation of the performance of cubic equations of state in predicting the regularities in dense fluids, *Fluid Phase Equilibria*, 206 (2003) 287–311.
- [7] J.S. Rowlinson, J.D. Van Der Waals, *On the Continuity of the Gaseous and Liquid States*, Elsevier, Amsterdam (1988) 170.
- [8] O. Redlich, J.N.S. Kwong, On the Thermodynamics of Solutions: An Equation of State, Fugacities of Gaseous Solutions, *Chem. Rev.*, 233 (1949) 171.
- [9] N.F. Carnahan, K.E. Starling, Intermolecular Repulsions and the Equation of State for Fluids, *AIChE J*, 1184 (1972) 171.
- [10] M.M. Abbott, Cubic Equation of State: An Interpretive Review, *Equations of State in Engineering and Research*, Adv. in Chemistry Ser., 182, K.C. Chao and R.L. Robinson eds., American Chemical Society, Washington, DC, (1979).
- [11] D.Y. Peng, D.B. Robinson, A New Two-Constant Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 59 (1976) 171.
- [12] G. Soave, Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State, *Chem. Eng. Sci.*, 27 (1972) 171.
- [13] C. Dieterici, *Ann. Phys. Chem. Wiedemanns Ann.*, 685 (1899) 1460.
- [14] R.J. Sadus, Equations of state for fluids: The Dieterici approach revisited, *J. Chem. Phys*, 115 (2001) 1460.
- [15] G.A. Parsafar, *Statistical Thermodynamics; Theories and Applications*, Esfahan University of Technology, Iran, Second Edition, (2009).
- [16] I. Levin, *Physical chemistry*, sixth edition, Fatemi Publishing, (2010).
- [17] NIST Chemistry WebBook, www.nist.gov.