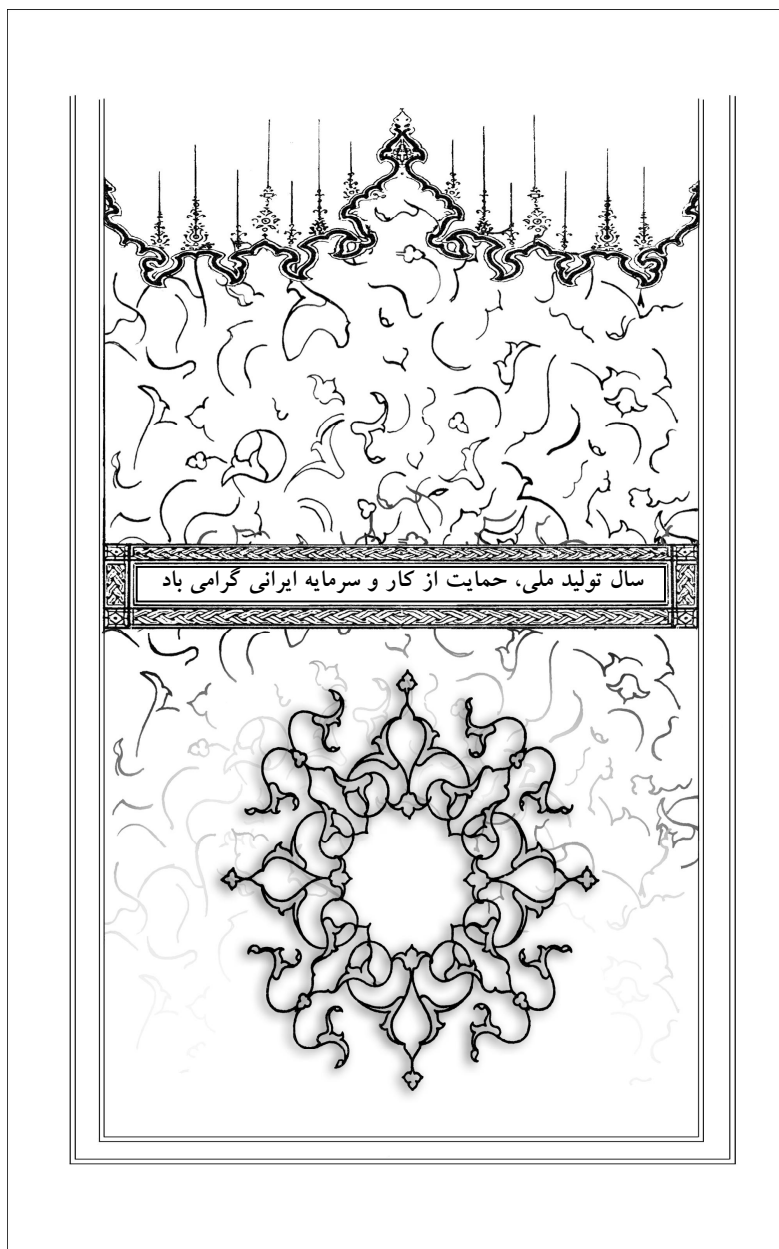


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ







ترمودینامیک ملکولی تعادلات

فازی محلول‌ها

تألیف: دکتر علی حق طلب

همکار: مهندس ابوالفضل شجاعیان



سرشناسه: حق طلب، علی، ۱۳۳۵-

عنوان و نام پدیدآور: ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها/نگارندگان علی حق طلب، ابوالفضل شجاعیان.

مشخصات نشر: تهران: دانشگاه تربیت مدرس، مرکز نشر آثار علمی، ۱۳۹۱.

مشخصات ظاهری: ۶۴۲ ص: مصور، جدول، نمودار.

شابک: ۶-۵۶-۵۳۹۴-۶۰۰-۹۷۸

وضعیت فهرست نویسی: فیپا

یادداشت: عنوان به انگلیسی: Molecular thermodynamics of phase- equilibria of fluids.

یادداشت: واژه‌نامه.

یادداشت: کتابنامه.

یادداشت: نمایه.

موضوع: ترمودینامیک

موضوع: دینامیک مولکولی

موضوع: فاز -- قانون و تعادل

موضوع: محلول‌ها -- ترمودینامیک

شناسه افزوده: شجاعیان، ابوالفضل، ۱۳۶۳-

شناسه افزوده: دانشگاه تربیت مدرس. مرکز نشر آثار علمی

رده‌بندی کنگره: /ح ۷ت ۴ ۱۳۹۱ ۴ QD۵۰۴

رده‌بندی دیویی: ۵۴۱/۳۶۳

شماره کتابشناسی ملی: ۳۰۸۳۲۴۶

## ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

نگارندگان: دکتر علی حق طلب، با همکاری ابوالفضل شجاعیان

ویراستار ادبی و فنی: مرسله برنجی

طراح جلد: سمیرا آفرینش

صفحه‌آرا: سمیه زهانی

ناشر: مرکز نشر آثار علمی دانشگاه تربیت مدرس

شماره انتشار: ۱۴۳/۹

شماره پیاپی: ۱۶۰

تاریخ انتشار: ۱۳۹۱

شمارگان: ۱۰۰۰

ISBN: 978-600-5394-56-6

شابک: ۶-۵۶-۵۳۹۴-۶۰۰-۹۷۸

نوبت چاپ: اول

کارشناس اجرایی: مرسله برنجی

ناظر چاپ: مصطفی جانجانی

لیتوگرافی: ایران گرافیک

چاپ و صحافی: چاپ آفتاب

مرکز پخش: تقاطع بزرگراه‌های آل‌احمد و دکتر چمران،

دانشگاه تربیت مدرس، مرکز نشر آثار علمی، صندوق پستی: ۳۱۸-۱۴۱۱۵

دورنگار: ۸۲۸۸۳۰۳۲

تلفن: ۸۲۸۸۳۰۹۶

بها: ۲۲۵۰۰۰ ریال

صحت مطالب کتاب بر عهده نگارندگان است.

تقدیم به:

رہسویان دانش و جویندگان خرد





## پیشگفتار ناشر

حکایت خواندن و نوشتن، نشان از هویت دینی و ملی ایرانیان است که حضرت حق فرمان را بر خواندن نهاد و این گونه رسالت خاتم خود را آغاز کرد.

دانشگاه تربیت مدرس نیز همگام با رسالت خطیر خود در راستای اجرای بند ۷ آیین نامه پذیرش «کتاب های تألیف و ترجمه ای دانشگاه تربیت مدرس» و با هدف ارائه و نشر نتایج پژوهش های نخبگان جامعه علمی کشور در طی تدریس، تحقیق، راهنمایی و مشاوره پایان نامه های کارشناسی ارشد و رساله های دکتری دانش پژوهان و بهره مندی از آخرین پژوهش ها و یافته های محققان ایران و جهان به منظور تأمین منابع علمی دانشگاه های کشور، منطقه و جهان با سفارش تألیف در این عرصه گام نهاده است.

در این راستا نهمین کتاب سفارش تألیف، با عنوان «ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول ها» تألیف جناب آقای دکتر علی حق طلب عضو هیأت علمی دانشگاه تربیت مدرس با همکاری آقای مهندس ابوالفضل شجاعیان را پیش روی خوانندگان گرامی قرار داده است. امید است نخبگان و صاحب نظران، ضمن یاری رساندن به دانشگاه، پیشنهادهای ارزنده خود را نیز به منظور اجرای موفق و مناسب این طرح، ارائه فرمایند.

با آرزوی توفیق الهی

دکتر یعقوب فتح الهی

معاون پژوهشی و فناوری دانشگاه



# فهرست

پیشگفتار.....	۴
فصل ۱ ترمودینامیک کلاسیک.....	۱
۱-۱ مقدمه.....	۱
۲-۱ اهداف.....	۳
۳-۱ واژه‌ها و مسائل اساسی ترمودینامیک.....	۳
۱-۳-۱ سیستم و محیط.....	۴
۲-۳-۱ سیستم مرکب.....	۴
۳-۳-۱ مرزهای داخلی در سیستم‌های چند فازی.....	۵
۴-۳-۱ حالت تعادلی.....	۶
۴-۱ فرضیه‌های ترمودینامیک کلاسیک.....	۷
۱-۴-۱ فرضیه اول.....	۷
۲-۴-۱ فرضیه دوم.....	۱۰
۳-۴-۱ فرضیه سوم.....	۱۲
۴-۴-۱ فرضیه چهارم.....	۱۵
۵-۱ خلاصه.....	۱۵
پرسش.....	۱۶
منابع.....	۱۸

ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

فصل ۲ تعادلات فازی در سیستم‌های چند فازی .....	۱۹
۱-۲ متغیرهای متمرکز .....	۱۹
۲-۲ معادله حالت .....	۲۱
۳-۲ معیارهای تعادلات فازی در سیستم چند فازی .....	۲۳
۴-۲ معادله اویلر .....	۲۵
۵-۲ معادله گیس- دوهم .....	۲۷
۶-۲ تبدیل لژاندر .....	۳۰
۷-۲ توابع بنیادی انرژی .....	۳۴
۱-۷-۲ تابع بنیادی هلمولتز .....	۳۴
۲-۷-۲ تابع بنیادی آنتالپی .....	۳۵
۳-۷-۲ تابع بنیادی انرژی گیس .....	۳۶
۸-۲ روابط ماکسول .....	۳۹
۹-۲ خلاصه .....	۴۱
پرسش .....	۴۱
منابع .....	۴۳
فصل ۳ خواص ترمودینامیکی مواد خالص و تعادلات حالت .....	۴۵
۱-۳ مقدمه .....	۴۵
۲-۳ معادله بنیادی گیس برای مواد خالص .....	۴۵
۳-۳ خواص حجمی مواد خالص .....	۴۷
۱-۳-۳ ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت ( $C_p$ ) .....	۴۷
۲-۳-۳ تراکم‌پذیری هم‌دما .....	۴۹
۳-۳-۳ ضریب انبساط حرارتی .....	۴۹
۴-۳ رفتار $PVT$ و تئوری حالت‌های متناظر مواد خالص .....	۵۰
۱-۴-۳ تعادلات حالت مکعبی .....	۵۲
۱-۱-۴-۳ معادله حالت ردلیخ - ونگ .....	۵۹
۲-۱-۴-۳ معادله حالت سوآو- ردلیخ - ونگ .....	۶۰
۳-۱-۴-۳ معادله حالت پنگ رابینسون .....	۶۲

## فهرست

۶۴	..... ۴-۱-۳ معادله حالت پاتل - تجا
۶۶	..... ۵-۱-۳ معادله حالت <i>HKM</i>
۶۸	..... ۶-۱-۳ معادله حالت مکعبی انتقال حجم
۷۰	..... ۲-۴-۳ معادلات حالت غیر مکعبی
۷۳	..... ۱-۲-۴-۳ معادله حالت بندیکت - وب - روبین ( <i>BWR</i> )
۷۴	..... ۳-۴-۳ نظریه حالت‌های متناظر
۷۷	..... ۵-۳ خلاصه
۷۷	..... پرسش
۸۰	..... منابع
۸۳	..... فصل ۴ خواص ترمودینامیکی مخلوط‌ها
۸۳	..... ۱-۴ مقدمه
۸۳	..... ۲-۴ روش عمومی و تعریف خواص جزئی مولی
۸۸	..... ۳-۴ خاصیت جزئی مولی از تابع مولی مخلوط
۹۰	..... ۱-۳-۴ به دست آوردن خواص جزئی مولی از روش گرافیکی
۹۲	..... ۲-۳-۴ خواص جزئی مولی در رقت بینهایت
۹۳	..... ۴-۴ معادله عمومی گیس - دوهم
۹۴	..... ۵-۴ معادله گیس - هلمولتز
۹۶	..... ۶-۴ رابطه فوگاسیته و ضریب فوگاسیته برای مخلوط‌ها
۱۰۰	..... ۷-۴ معادله گیس - دوهم برحسب فوگاسیته برای مخلوط‌ها
۱۰۳	..... ۸-۴ معادله گیس - دوهم برحسب ضریب فوگاسیته برای مخلوط‌ها
۱۰۴	..... ۹-۴ معادلات حالت برای مخلوط‌ها
۱۰۵	..... ۱-۹-۴ معادلات حالت مکعبی برای مخلوط‌ها
۱۰۹	..... ۲-۹-۴ قوانین اختلاط با استفاده از مدل‌های ترکیب موضعی
۱۰۹	..... ۱-۲-۹-۴ قانون اختلاط هوران - ویدال
۱۱۱	..... ۲-۲-۹-۴ قانون اختلاط میکلسن در فشار صفر
۱۱۴	..... ۳-۲-۹-۴ قانون اختلاط ونگ - سندلر
۱۱۹	..... ۳-۹-۴ معادله حالت ویریال برای مخلوط‌های گازی

ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

۱۲۲	..... خلاصه ۱۰-۴
۱۲۳	..... پرسش
۱۲۷	..... منابع
۱۲۹	..... فصل ۵ خواص ترمودینامیکی از داده‌های حجمی (معادلات حالت)
۱۲۹	..... ۱-۵ مقدمه
۱۳۱	..... ۲-۵ قانون فاز برای سیستم بسته چند فازی
۱۳۵	..... ۳-۵ خواص ترمودینامیکی یک مخلوط از داده‌های حجمی
۱۳۶	..... ۴-۵ خواص ترمودینامیکی با متغیرهای مستقل $T$ و $P$
۱۳۸	..... ۱-۴-۵ آنتالپی و انرژی داخلی مخلوط با ترکیب معین و دمای ثابت $(H_T)$
۱۴۰	..... ۲-۴-۵ آنتروپی مخلوط با ترکیب معین در دمای ثابت
۱۴۳	..... ۳-۴-۵ انرژی گیس مخلوط و پتانسیل شیمیایی
۱۴۴	..... ۴-۴-۵ ضریب فوگاسیته اجزا در مخلوط
۱۴۴	..... ۵-۴-۵ ضریب فوگاسیته جزء خالص
۱۴۵	..... ۵-۵ قانون فوگاسیته لوییس
۱۴۷	..... ۶-۵ فوگاسیته مایع و یا جامد خالص
۱۵۰	..... ۷-۵ خواص ترمودینامیکی با متغیرهای مستقل $T$ و $V$
۱۵۱	..... ۱-۷-۵ توابع $G, H, A, U$ برای مخلوط در دمای $T$ و ترکیب اجزای معین
۱۵۲	..... ۲-۷-۵ فوگاسیته و ضریب فوگاسیته جزء $i$ در مخلوط
۱۵۴	..... ۳-۷-۵ ضریب فوگاسیته گاز خالص در دمای ثابت
۱۵۵	..... ۸-۵ ضریب فوگاسیته جزء خالص با استفاده از معادله حالت مکعبی
۱۵۷	..... ۹-۵ ضریب فوگاسیته مخلوط با استفاده از معادله حالت مکعبی
۱۵۷	..... ۱-۹-۵ ضریب فوگاسیته مخلوط با معادله واندروالس ( $vdW$ )
۱۶۰	..... ۲-۹-۵ ضریب فوگاسیته مخلوط با معادله پنگ راینسون ( $PR$ )
۱۶۱	..... ۳-۹-۵ ضریب فوگاسیته مخلوط با معادله ردلیخ-ونگ ( $RK$ )
۱۶۳	..... ۳-۹-۵ ضریب فوگاسیته مخلوط با معادله سوآو-ردلیخ-ونگ ( $SRK$ )
۱۶۴	..... ۱۰-۵ خلاصه
۱۶۵	..... پرسش

## فهرست

منابع	۱۶۸
<b>فصل ۶ محاسبات تعادلات فازی</b>	۱۷۱
۱-۶ مقدمه	۱۷۱
۲-۶ دیاگرام فازی برای مواد خالص	۱۷۲
۳-۶ روش دیفرانسیلی برای محاسبات تعادلی بخار-مایع	۱۷۷
۴-۶ تعادل بخار-مایع - جامد محلول اشباع دوجزئی آب + نمک با استفاده از روش دیفرانسیلی	۱۸۰
۵-۶ تعادل بخار - مایع محلول‌های آب+ نمک با غلظت ثابت نمک	۱۸۲
۶-۶ روش انتگرالی برای محاسبات تعادلی بخار - مایع	۱۸۴
۱-۶-۶ روش معادله حالت	۱۸۴
۲-۶-۶ روش معادله حالت برای حلالیت جامدات در سیال‌های فوق بحرانی	۱۸۵
۳-۶-۶ روش ضریب اکتیویته	۱۸۷
۴-۶-۶ محاسبات تعادلی بخار- مایع با استفاده از روش ضریب اکتیویته (روش $\gamma$ - $\rho$ )	۱۹۱
۷-۶ خلاصه	۱۹۳
پرسش	۱۹۴
منابع	۱۹۷
<b>فصل ۷ نیروهای اندرکنش ملکولی و نظریه ملکولی حالت‌های متناظر</b>	۱۹۹
۱-۷ مقدمه	۱۹۹
۲-۷ نیروهای اندرکنش ملکولی	۲۰۰
۳-۷ تابع انرژی پتانسیل	۲۰۳
۴-۷ نیروهای الکترواستاتیک	۲۰۶
۱-۴-۷ ممان دوقطبی دائمی یا دیپل دائمی	۲۰۸
۵-۷ نیروهای الکترواستاتیکی (اندرکنش) در بین ممان دوقطبی دائمی	۲۰۹
۶-۷ نیروهای اندرکنش القایی	۲۱۴
۱-۶-۷ انرژی پتانسیل القایی در بین ملکول‌های قطبی	۲۱۶
۷-۷ نیروهای اندرکنش ملکول‌های غیرقطبی (نیروهای دیسپرشن)	۲۱۷
۸-۷ نیروی کل اندرکنش ملکولی	۲۲۰

## ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازى محلول‌ها

۲۲۲.....	۹-۷ توابع انرژی پتانسیل اندرکنش ملکولی.....
۲۲۳.....	۱-۹-۷ انرژی پتانسیل برای ملکول‌های غیرقطبی.....
۲۲۵.....	۱۰-۷ انواع توابع انرژی پتانسیل.....
۲۳۰.....	۱۱-۷ نظریه ملکولی حالت‌های متناظر.....
۲۳۱.....	۱-۱۱-۷ ضرایب معادله ویریا از توابع پتانسیل.....
۲۳۵.....	۲-۱۱-۷ رابطه تجربی پیتزر- ساناپولوس.....
۲۳۷.....	۳-۱۱-۷ ضریب دوم ویریا برای سیستم‌های قطبی و دارای پیوند هیدروژنی.....
۲۳۸.....	۴-۱۱-۷ ضریب سوم ویریا.....
۲۴۰.....	۵-۱۱-۷ محاسبه ضریب دوم ویریا از تابع پتانسیل.....
۲۴۲.....	۱۲-۷ ضریب فوگاسیته از معادله حالت ویریا.....
۲۴۵.....	۱۳-۷ خلاصه.....
۲۴۶.....	پرسش.....
۲۴۹.....	منابع.....
۲۵۱.....	<b>فصل ۸ توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات.....</b>
۲۵۱.....	۱-۸ مقدمه.....
۲۵۲.....	۱-۱-۸ اکتیویته و ضریب اکتیویته.....
۲۵۴.....	۲-۱-۸ محلول ایده‌آل یا حالت استاندارد.....
۲۵۵.....	۲-۸ ضریب اکتیویته در محلول‌های مایع.....
۲۶۱.....	۱-۲-۸ نرمالیزه کردن ضریب اکتیویته.....
۲۶۵.....	۳-۸ حالت مرجع برحسب مولالیتی.....
۲۶۷.....	۴-۸ خواص اختلاط.....
۲۶۷.....	۱-۴-۸ خواص اختلاط ایده‌آل.....
۲۷۰.....	۲-۴-۸ خواص اختلاط غیر ایده‌آل.....
۲۷۱.....	۵-۸ توابع فزونی.....
۲۷۶.....	۱-۵-۸ ضریب اکتیویته برحسب انرژی فزونی گیس.....
۲۷۹.....	۶-۸ معادله گیس - دوهم برحسب ضریب اکتیویته.....
۲۸۴.....	۷-۸ ضرایب اکتیویته از توابع فزونی در مخلوط‌های دوجزئی.....



## فهرست

۲۹۱	۸-۸ روش‌های اندازه‌گیری ضریب اکتیویته در مخلوط‌ها.....
۲۹۴	۹-۸ محاسبه ضریب اکتیویته از داده‌های تجربی.....
۲۹۶	۱-۹-۸ تبدیل داده‌های فشار کل در تعادلات بخار- مایع هم‌دما.....
۲۹۷	۱-۱-۹-۸ روش بارکر.....
۳۰۱	۲-۹-۸ تبدیل داده‌های نقطه جوش در تعادلات بخار- مایع هم‌فشار.....
۳۰۲	۱۰-۸ اعتبارسنجی داده‌های تعادلی برای سازگاری ترمودینامیکی.....
۳۰۷	۱۱-۸ توابع فزونی و تعادلات فازی مایع- مایع.....
۳۱۱	۱-۱۱-۸ تعادلات مایع- مایع.....
۳۱۵	۲-۱۱-۸ منحنی دماهای کنسول بالا و کنسول پایین.....
۳۱۸	۳-۱۱-۸ محاسبات تعادلات فازی مایع- مایع.....
۳۱۹	۱۲-۸ خلاصه.....
۳۲۱	پرسش.....
۳۲۵	منابع.....
۳۲۷	فصل ۹ نظریه محلول‌ها برای مخلوط‌های غیر الکترولیت.....
۳۲۷	۱-۹ مقدمه.....
۳۳۱	۲-۹ مدل‌های انرژي گیس فزونی.....
۳۳۲	۳-۹ نظریه وان‌لار.....
۳۳۹	۴-۹ نظریه محلول‌های باقاعده.....
۳۴۵	۵-۹ مدل‌های شبکه‌ای.....
۳۵۰	۱-۵-۹ تئوری شبکه‌ای برای مخلوط‌های گرمایی.....
۳۵۱	۲-۵-۹ تئوری شبه شیمیایی گوگنهایم.....
۳۶۲	۳-۵-۹ مدل شبکه‌ای فلوری- هاگینز برای اثر اندازه ملکول‌ها.....
۳۶۳	۶-۹ خلاصه.....
۳۶۴	پرسش.....
۳۶۶	منابع.....
۳۶۹	فصل ۱۰ توابع گیس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی.....
۳۶۹	۱-۱۰ مقدمه.....

## ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازى محلول‌ها

۳۸۰.....	۲-۱۰ مدل ترکیب موضعی ویلسون.....
۳۸۴.....	۳-۱۰ تئوری دو مایع و مدل‌های ترکیب موضعی.....
۳۸۷.....	۳-۱۰ تئوری ترکیب موضعی ویلسون با استفاده از تئوری دو-مایع.....
۳۸۹.....	۳-۳-۱۰ مدل غیر تصادفی دو-مایع ( <i>NRTL</i> ).....
۳۹۲.....	۴-۳-۱۰ مدل یونیکواک ( <i>UNIQUAC</i> ).....
۴۰۲.....	۵-۳-۱۰ مدل‌های ترکیب موضعی <i>UNIQUAC - NRF</i> و <i>NRTL-NRF</i> ، <i>N-Wilson-NRF</i> .....
۴۰۹.....	۴-۱۰ مدل کسر موضعی برای مخلوط‌های چندجزئی.....
۴۰۹.....	۴-۱۰ تابع ویلسون برای مخلوط چندجزئی.....
۴۱۱.....	۴-۱۰ تابع <i>NRTL</i> برای مخلوط چندجزئی.....
۴۱۲.....	۴-۱۰ تابع <i>UNIQUAC</i> برای مخلوط چندجزئی.....
۴۱۳.....	۴-۱۰ توابع غیر تصادفی برای مخلوط‌های چندجزئی.....
۴۱۳.....	۵-۱۰ تخمین ضرایب فعالیت از روش‌های مشارکت گروهی.....
۴۱۶.....	۵-۱۰ روش <i>ASOG</i> (حل تحلیلی گروه‌ها).....
۴۱۸.....	۵-۱۰ روش مشارکت گروهی <i>UNIFAC</i> .....
۴۲۷.....	۵-۱۰ خلاصه.....
۴۲۹.....	پرسش.....
۴۳۱.....	منابع.....
۴۳۳.....	<b>فصل ۱۱ محلول‌های الکترولیت.....</b>
۴۳۳.....	۱-۱۱ مقدمه.....
۴۳۶.....	۲-۱۱ مدلسازی محلول‌های الکترولیت.....
۴۳۷.....	۳-۱۱ ضریب اکتیویته حل‌شونده غیر فرار در محلول و حالت استاندارد.....
۴۴۲.....	۴-۱۱ پتانسیل شیمیایی و اکتیویته متوسط در محلول‌های الکترولیت.....
۴۴۷.....	۵-۱۱ ضریب اسمزی حل‌شونده غیر فرار و الکترولیت‌ها.....
۴۵۰.....	۶-۱۱ تعریف کسر مولی در محلول‌های الکترولیت.....
۴۵۲.....	۷-۱۱ ضریب اسمزی برحسب ضریب اکتیویته متوسط.....
۴۵۸.....	۸-۱۱ آثار دما و فشار بر ضریب متوسط اکتیویته الکترولیت‌ها.....
۴۶۰.....	۹-۱۱ خواص فزونی محلول‌های الکترولیت.....

## فهرست

۱۰-۱۱ اندازه‌گیری تجربی اکتیویته الکترولیت‌ها.....	۴۶۳
۱-۱۰-۱۱ روش اندازه‌گیری فشار اسمزی، فشار بخار و روش ایزوپستیک.....	۴۶۳
۲-۱۰-۱۱ روش‌های اندازه‌گیری حلالیت و کاهش نقطه انجماد.....	۴۶۵
۳-۱۰-۱۱ روش پتانسیل الکتروشیمیایی.....	۴۶۶
۱۱-۱۱ نظریه دبای- هوکل.....	۴۶۹
۱-۱۱-۱۱ نظریه حدی دبای- هوکل.....	۴۷۰
۲-۱۱-۱۱ نظریه دبای- هوکل تعمیم یافته.....	۴۸۰
۳-۱۱-۱۱ نظریه پیتزر- دبای- هوکل.....	۴۸۴
۴-۱۱-۱۱ ضریب اکتیویته حلال بر حسب دبای- هوکل.....	۴۸۶
۱۲-۱۱ خلاصه.....	۴۸۶
پرسش.....	۴۸۸
منابع.....	۴۹۰
<b>فصل ۱۲ مدل‌های محلول‌های الکترولیتی در غلظت‌های بالا..... ۴۹۳</b>	
۱-۱۲ مقدمه.....	۴۹۳
۲-۱۲ مدل‌های فیزیکی.....	۴۹۴
۱-۲-۱۲ مدل برهم‌کنش خاص یونی گوگنهایم.....	۴۹۵
۲-۲-۱۲ مدل بروملی.....	۴۹۵
۳-۲-۱۲ مدل گرافیکی مایسنر.....	۴۹۷
۴-۲-۱۲ مدل اندرکنش یونی پیتزر.....	۵۰۰
۳-۱۲ مدل‌های ترکیب موضعی الکترولیتی.....	۵۰۵
۱-۳-۱۲ مدل ترکیب موضعی چن ( <i>E-NRTL</i> ).....	۵۰۵
۲-۳-۱۲ مدل ترکیب موضعی <i>NRTL - NRF</i> .....	۵۱۶
۳-۳-۱۲ مدل ترکیب موضعی <i>E- UNIQUAC - NRF</i> .....	۵۲۶
۴-۳-۱۲ مدل ترکیب موضعی <i>E- UNIQUAC - NRF</i> برای محلول‌های چندجزئی.....	۵۳۴
۴-۱۲ حلالیت الکترولیت‌ها در مایعات.....	۵۳۷
۱-۴-۱۲ حلالیت الکترولیت‌های ضعیف.....	۵۳۸
۲-۴-۱۲ آثار خروج- نمک و ورود- نمک بر فراریت حل شونده در مایعات.....	۵۳۹

ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

۵۴۲	..... ۱۲-۴-۳ حلالیت نمک‌های قوی در حلال
۵۴۸	..... ۱۲-۵ تعادلات فازی محلول‌های آبی در حضور الکترولیت‌های فرار
۵۵۴	..... ۱۲-۶ حلالیت گازهای اسیدی در محلول آلکانول آمین‌ها
۵۶۱	..... ۱۲-۷ خلاصه
۵۶۳	..... پرسش
۵۶۵	..... منابع
۵۶۹	..... پیوست الف
۵۶۹	..... الف-۱ ضرایب تبدیل و ثابت‌ها
۵۷۰	..... الف-۲ ثابت‌های بنیادی
۵۷۱	..... الف-۳ ضرایب تبدیل واحدها
۵۷۱	..... الف-۳-۱ طول
۵۷۱	..... الف-۳-۲ جرم
۵۷۱	..... الف-۳-۳ نیرو
۵۷۱	..... الف-۳-۴ حجم
۵۷۱	..... الف-۳-۵ انرژی
۵۷۲	..... الف-۳-۶ توان
۵۷۲	..... الف-۳-۷ فشار
۵۷۲	..... الف-۳-۸ ویسکوزیته
۵۷۲	..... الف-۳-۹ ویسکوزیته سینماتیکی
۵۷۲	..... الف-۳-۱۰ دما
۵۷۳	..... پیوست ب
۵۷۳	..... ب-۱ مقادیر بحرانی مواد خالص
۵۷۷	..... پیوست ت
۵۷۷	..... ت-۱ ضرایب معادله آنتوان برای محاسبه فشار بخار مواد خالص
۵۷۹	..... پیوست ث
۵۷۹	..... ث-۱ ثابت حلالیت نمک‌ها ( $K_{sp}$ )
۵۸۱	..... پیوست ج
۵۸۱	..... ج-۱ مشخصات گروه‌های مدل <i>UNIFAC</i> و نمونه محاسبات گروه‌ها

فهرست

۵۸۷	.....	واژه‌نامه فارسی به انگلیسی
۵۹۷	.....	واژه‌نامه انگلیسی به فارسی
۵۹۵	.....	نمایه



## پیشگفتار

ترمودینامیک شاخه‌ای از علوم مدرن محسوب می‌شود که دارای سه بخش ترمودینامیک کلاسیک، ترمودینامیک ملکولی و ترمودینامیک آماری می‌باشد. ترمودینامیک کلاسیک شامل شبکه‌ای از معادلات و روابط ریاضی است که ارتباط مابین خواص ماکروسکوپی مواد شیمیایی را نشان می‌دهد، اما دارای محدودیت بوده و توانایی پیش‌بینی و تخمین خواص میکروسکوپی را ندارد. از طرفی ترمودینامیک آماری به دنبال تعیین روابط مابین خواص ماکروسکوپی و نیروهای اندرکنش ملکولی است که این امر از طریق توابع تقسیم ملکولی حاصل می‌شود. اما توابع تقسیم ملکولی برای سامانه‌های ایده‌آل و یا تقریباً ایده‌آل قابل دسترسی است. بنابراین به نظر می‌رسد که در شرایط حاضر ترمودینامیک آماری برای پیش‌بینی خواص ماکروسکوپی کافی نباشد. ترمودینامیک ملکولی در راستای برطرف کردن کاستی‌ها و محدودیت‌های ترمودینامیک آماری است. در ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی، هدف کاربرد فیزیک ملکولی و شیمی برای پیدا کردن روابط تجربی و پیش‌بینی کننده برای تخمین خواص ماکروسکوپی مواد شیمیایی می‌باشد؛ به عبارتی ترمودینامیک ملکولی علمی مهندسی است که مبانی آن از ترمودینامیک آماری منتج شده است، اما به فیزیک ملکولی و نیروهای اندرکنش ملکول‌ها تکیه دارد که ضمن اینکه کامل است ولی باطن آن براساس داده‌های تجربی است.

## پیشگفتار

آرنولد سومرفیلد عبارت ذیل را درخصوص علم ترمودینامیک بیان کرده است، ترجمه آن عبارت است از:

«ترمودینامیک موضوعی جالب است. ابتدا که مطالعه می‌نمایید به هیچ وجه آن را نمی‌فهمید. مرتبه دوم که می‌خوانید تصور می‌کنید تمام موضوع را فهمیده‌اید مگر یک یا دو نکته را. مرتبه سوم که مطالعه می‌کنید متوجه می‌شوید که هنوز نفهمیده‌اید، اما به آن عادت کرده‌اید به طریقی که شما را به زحمت نمی‌اندازد».

"Thermodynamics is a funny subject. The first time you go through it, you don't understand it at all. The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two small points. The third time you go through it, you know you don't understand it, but by that time you are so used to it, it doesn't bother you anymore". **"Arnold Sommerfield"**

این کتاب برای مهندسان شیمی به‌خصوص دانشجویان تحصیلات تکمیلی تدوین شده است. اما برای سایر دانشجویان علاقه‌مند به ترمودینامیک ملکولی و تعادلات فازی که پیش از این درس ترمودینامیک کلاسیک را در دوره کارشناسی گذرانده‌اند، مفید می‌باشد.

در فصل‌های اولیه کتاب به ترمودینامیک کلاسیک پرداخته شده است. اگر چه ترمودینامیک مهندسی شیمی هم اکنون در حال انتقال است، به طوری که ابزارهای جدید ترمودینامیک آماری و شبیه‌سازی ملکولی ممکن است به تدریج جایگزین روش کلاسیک شود، اما به راستی بسیاری از ابزارهای شبیه‌سازی ملکولی از نقطه نظر کاربردی هنوز برای طراحی مهندسی فرایند کافی نمی‌باشد. به نظر می‌رسد در حال حاضر و برای آینده لازم است تا به ترمودینامیک کلاسیک اعتماد شود و با کمک از فیزیک ملکولی، شیمی فیزیک و ترمودینامیک ملکولی ترمودینامیک کلاسیک توسعه پیدا کند و با استفاده از داده‌های تجربی خواص ماکروسکوپی محصولات شیمیایی پیش‌بینی شود.

در کتاب حاضر توجه اولیه به مخلوط‌های گازی و مایعات شده است. هدف محاسبه فوگاسیته اجزا در چنین مخلوط‌هایی بوده است. تجزیه و تحلیل مخلوط‌ها با استفاده از فوگاسیته اجزا به مهندسان شیمی اجازه می‌دهد که به طراحی تجهیزات فرایندی و فرایندهای جداسازی پردازند.



## ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

در این مجموعه تلاش شده است تا روابط ترمودینامیک کلاسیک از مبانی نظری به صورت کامل و همراه مراحل انشقاق معادلات توضیح داده شود. در شش فصل اول ترمودینامیک کلاسیک با جزئیات مورد بررسی قرار گرفته است.

در فصل اول به فرضیه‌های ترمودینامیک کلاسیک پرداخته شده است، به طریقی که توضیح مفاهیم بنیادی ترمودینامیک در این فصل قرار گرفته است و معادلات بنیادی از طریق فرضیه‌های ترمودینامیک کلاسیک معرفی شده‌اند.

فصل دوم به مبحث تعادلات فازی سیستم‌های چند فازی پرداخته است. در این فصل معیارهای تعادلات فازی در سامانه‌های چند فازی معرفی شده و معادلات ترمودینامیک کلاسیک مانند اویلر، گیبس-دوهم، توابع بنیادی انرژی مانند هلموتز، آنتالپی و گیبس با استفاده از تبدیل لژاندر به دست آمده‌اند.

فصل سوم به معرفی خواص ترمودینامیک مواد خالص و معادلات حالت پرداخته است. در این فصل معادله بنیادی گیبس برای مواد خالص معرفی شده و خواص قابل اندازه‌گیری مواد مانند خواص حجمی که شامل ظرفیت گرمایی و ضریب تراکم‌پذیری هم‌دما و ضریب انبساط حرارتی مورد بررسی قرار گرفته است. رفتار فشار-حجم-دما (PVT) و نظریه حالت‌های متناظر مواد خالص توضیح داده شده است. در انتهای فصل معادلات حالت در سه گروه معادلات مکعبی، غیر مکعبی و حالت‌های متناظر معرفی شده‌اند.

در فصل چهارم خواص ترمودینامیک مخلوط‌ها بررسی شده است. در این فصل به خاصیت مولی جزئی مخلوط‌ها پرداخته شده و معادلات گیبس-دوهم برحسب فوگاسیته و معادلات حالت مکعبی برای مخلوط‌ها به همراه قوانین اختلاط مرتبط مورد بررسی قرار گرفته است. در انتها معادلات حالت ویریال برای مخلوط‌های گازی معرفی شده است.

فصل پنجم به خواص ترمودینامیک از داده‌های حجمی از طریق معادلات حالت پرداخته است. در این فصل معادلات ترمودینامیک کلاسیک برای مخلوط‌ها به دست آمده است. توابع ضریب فوگاسیته با استفاده از معادلات حالت مکعبی ارائه شده است.

در فصل ششم به محاسبات تعادلات فازی به صورت کاربردی پرداخته شده است. در این فصل دیاگرام‌های فازی برای مواد خالص معرفی شده است. روش دیفرانسیلی و انتگرالی برای

## پیشگفتار

محاسبات تعادل بخار- مایع با استفاده از روش‌های معادلات حالت و ضریب اکتیویته معرفی شده است.

فصل هفتم به بررسی نیروهای اندرکنش ملکولی و نظریه ملکولی حالت‌های متناظر پرداخته است. در این فصل نیروهای اندرکنش ملکولی بررسی شده و چهار نیروی الکترواستاتیکی، القایی، دیسپرشن و شیمیایی معرفی شده‌اند. هم‌چنین توابع پتانسیل مختلف نشان داده می‌شوند. در انتها ضریب فوگاسیته با استفاده از معادله ویریال به‌دست آمده است.

فصل هشتم توابع فزونی و فوگاسیته مایعات را مورد بررسی قرار می‌دهد. در این فصل اکتیویته و ضریب اکتیویته معرفی شده و ضریب اکتیویته برحسب مرجع‌های مختلف ارائه شده است. خواص اختلاط مایعات و کاربرد توابع فزونی برای محاسبه آنها مورد بررسی قرار می‌گیرد. روابط لازم برای محاسبه ضریب اکتیویته از داده‌های تجربی نیز ارائه شده است. در انتها تعادلات مایع- مایع مورد بحث قرار می‌گیرد.

در فصل نهم به نظریه محلول‌ها برای مخلوط‌های غیر ایده‌آل پرداخته می‌شود. در این فصل مدل‌های انرژی گیبس فزونی معرفی می‌شوند. مدل‌های شبکه‌ای از جمله مدل شبکه‌ای فلوری- هاگینز در این فصل مورد بررسی قرار می‌گیرد.

در فصل دهم توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی بررسی می‌شود. از آن جایی که مدل‌های ترکیب موضعی در ترمودینامیک ملکولی توسط مهندسان شیمی در چند دهه اخیر توسعه داده شده، در این فصل به طور مفصل به آن پرداخته شده است. هم‌چنین مدل‌های جدید غیر تصادفی نیز برای اولین بار در این مجموعه معرفی شده است. در انتها مدل‌های مشارکت گروهی مانند ASOG و UNIFAC مورد بررسی قرار گرفته است.

در فصل یازدهم به محلول‌های الکترولیت پرداخته می‌شود. در این فصل مبانی ترمودینامیک محلول‌های الکترولیت به خصوص اکتیویته یون‌ها در محلول‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد. نظریه دبای- هوکل به صورت کامل معرفی و معادلات آن به‌دست آمده است.

فصل دوازدهم به نظریه محلول‌های الکترولیت برای غلظت‌های بالا پرداخته است. مدل‌های مختلف نیمه تجربی و تجربی برای محاسبه اکتیویته الکترولیت‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. مدل‌های اکتیویته الکترولیت‌ها برای مخلوط‌های غلیظ نمک‌ها، اسیدها و بازها معرفی شده‌اند. مدل اندرکنش-یونی پیتزر برای مخلوط‌های دوجزئی و چندجزئی مورد بررسی قرار

## ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

گرفته است. مدل‌های ترکیب موضعی انرژی گیبس در حالت ملکولی و الکترولیتی و انشقاق معادلات مرتبط به صورت مفصل مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. کاربرد مدل‌های الکترولیتی در تعادلات فازی مانند حلالیت نمک‌ها در حلال‌ها، حلالیت نمک‌های ضعیف و شیرین‌سازی گاز ترش طبیعی که کاربرد وسیعی در صنعت دارد- در انتها بررسی شده است. در انتها لازم است از خانواده خود که در طول سالیان از حمایت و صبر آنها برخوردار بوده‌ام، سپاسگزاری نمایم. هم‌چنین لازم است از دانشجویان قبلی و فعلی که در سال‌های گذشته در توسعه نظریه‌های جدید به اینجانب کمک کرده‌اند، تشکر نمایم. از آقای ابوالفضل شجاعیان که با تلاش زیاد ظرف یک سال گذشته در تهیه و چاپ این مجموعه به اینجانب کمک کرده‌اند، تشکر فراوان نمایم. در اینجا از استاد سابق خودم آقای پرفسور ورا در دانشگاه مک گیل کانادا که علاقه اینجانب را به ترمودینامیک و تعادلات فازی شکوفا کرده‌اند، تشکر می‌نمایم. امیدوارم با نگارش این کتاب گامی در معرفی ترمودینامیک ملکولی تعادلی برای خوانندگان و دانشجویان تحصیلات تکمیلی فراهم کرده باشم.

علی حق طلب

دانشگاه تربیت مدرس

۱۳۹۱



## ترمودینامیک کلاسیک

### ۱-۱ مقدمه

علم ترمودینامیک یکی از شاخه‌های فیزیک کلاسیک است که در قرن نوزدهم متولد شد. این علم بر اساس اصولی است که به مطالعه رفتار فیزیکی و شیمیایی و بیوشیمیایی مواد می‌پردازد. کلمه ترمودینامیک از دو قسمت که شامل پیشوند «ترمو» و قسمت دیگر، یعنی «دینامیک» تشکیل شده است. مفهوم «ترمو» به گرما اشاره می‌کند و «دینامیک» به معنای حرکت می‌باشد که در این جا کلمه ترمودینامیک به مفهوم توسعه دادن قدرت از گرما است. در آغاز ترمودینامیک به بررسی حرکت گرما برای تولید انرژی مکانیکی می‌پرداخت. تبدیل انرژی گرمایی به انرژی مکانیکی کاربرد وسیعی در فرایندهای صنعتی مانند توربین‌ها و موتورهای بخار دارد. اما امروزه در مهندسی شیمی ترمودینامیک به مطالعه خواص فیزیکی و ترمودینامیکی مخلوط‌های وسیعی از مواد مختلف می‌پردازد. در صنایع شیمیایی به‌خصوص در صنایع نفت، گاز، پتروشیمی، صنایع دارویی، صنایع پلاستیک، پلیمرها و صنایع زیست‌فناوری به فرایندهایی برخورد می‌شود که همراه با واکنش در حلال‌های مایع، مخلوط‌های متنوعی از محصولات تولید می‌شود که برای جداسازی و خالص‌سازی آنها نیاز به اطلاعات دقیق ترمودینامیکی و ترموفیزیکی است. بنابراین ترمودینامیک نقش اصلی در مهندسی شیمی ایفا

## ۲ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلولها

می‌کند که در عملیات واحد مانند جداسازی فیزیکی (تقطیر و استخراج) و جداسازی شیمیایی (شیرین کردن گاز طبیعی) کاربرد وسیعی دارد. از ابزارهای طراحی فرایندها، داشتن داده‌های مربوط به خواص فیزیکی و ترمودینامیکی سیال خالص و مخلوط سیال است. در این فرایندها اغلب با تعادلات بخار-مایع، مایع-مایع و ... مواجه هستیم. بیش از ده‌ها هزار مخلوط شیمیایی موجود است که داده‌های فیزیکی و ترمودینامیکی آنها از راه آزمایش‌های دقیق به دست آمده است. مدلسازی داده‌های آزمایشگاهی و استفاده از آن برای انجام محاسبات تعادلی از اهداف اصلی ترمودینامیک می‌باشد.

امور کاربردی که در ترمودینامیک مهندسی شیمی به آن پرداخته می‌شود، عبارت است از:

۱- طراحی فرایندها و طراحی اندازه تجهیزات فرایندی با استفاده از داده‌های قابل اعتماد ترمودینامیکی؛

۲- امور مربوط به فناوری‌های جدید منتج شده از مهندسی شیمی مانند فناوری زیستی، فرایندهای مواد الکترونیکی و فرایندهای پلیمری؛

۳- اموری که مربوط به فرایندهای سنتی در مهندسی شیمی است، مانند فرایندهای استخراج نفت و ذغال سنگ برای رعایت امور ایمنی، آلودگی و تعیین استاندارد برای بالا بردن بازدهی.

برای مدلسازی داده‌های تجربی در ترمودینامیک، به موارد زیر پرداخته می‌شود:

۱- محاسبات تعادلات فازی مانند بخار-مایع، مایع-مایع؛

۲- تهیه روابط برای خواص فیزیکی سیالها مانند دانسیته، گرمای ویژه، ویسکوزیته و ضرایب نفوذ حرارتی و جرمی؛

۳- محاسبات و مدلسازی مخلوط مایعات متنوع مانند مخلوط‌های پلیمرها، الکترولیت‌ها و غیر الکترولیت‌ها؛

۴- محاسبات و مدلسازی پدیده‌های خاص مانند سیالات فوق بحرانی.

## ۲-۱ اهداف

اهداف در این فصل به صورت ذیل ارائه می شود:

- ۱- آشنایی با واژه‌های اساسی در ترمودینامیک مانند انرژی داخلی، انرژی گرمایی، سیستم (سامانه)، حالت تعادلی، سیستم‌های مرکب یا چند فازی و ... .
- ۲- آشنایی با فرضیه‌های<sup>۱</sup> ترمودینامیکی
- ۳- کاربرد فرضیه‌ها در ترمودینامیک کلاسیک
- ۴- معادلات بنیادی در ترمودینامیک

## ۳-۱ واژه‌ها و مسائل اساسی ترمودینامیک

در ترمودینامیک از واژه‌ها و مسائل زیر برای بررسی، توصیف و تغییرات در فرایند استفاده می شود.

- ۱- انرژی داخلی
- ۲- فاز یا سیستم ساده
- ۳- حالت تعادلی
- ۴- سیستم مرکب یا چند فازی
- ۵- مرزهای داخلی سیستم
- ۶- موازنه انرژی (قانون اول)

ترمودینامیک به تغییرات در حالت‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی مواد می پردازد. زمانی که بر اثر حرارت دمای یک سیستم تغییر می کند، در حقیقت تغییر در انرژی داخلی سیستم رخ می دهد. بنابراین تغییر انرژی داخلی یک ماده عبارت است از مقدار انرژی ذاتی که همراه با ماده مورد نظر می باشد. از طرفی انرژی داخلی همراه با ماده شامل دو گونه انرژی است که یکی مربوط به «انرژی حرکت ملکول‌ها» و دیگری مربوط به «انرژی اندرکنش ملکول‌ها» می باشد. انرژی حرکت ملکول‌های یک ماده ناشی از حرکت جنبشی ملکول‌ها است که به سه نوع از حرکت‌های انتقالی، چرخشی و نوسانی ملکول‌ها می پردازد. انرژی اندرکنش ملکولی ناشی از نیروهای جاذبه و دافعه در بین ملکول‌ها می باشد؛ به طور مثال برای گاز آرمانی

#### ۴ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

(ایده‌آل) نیروهای اندرکنش ملکولی قابل اغماض بوده است، به طوری که انرژی داخلی فقط ناشی از انرژی جنبشی ملکول‌ها می‌باشد.

#### ۱-۳-۱ سیستم و محیط

به ناحیه‌ای از فضا که تحت مطالعه قرار می‌گیرد، «سیستم» گفته می‌شود. سیستم ممکن است حجمی معینی در فضا و یا جرم معینی از یک ماده باشد. فضا یا ناحیه خارج از سیستم را «محیط» می‌نامند. در ترمودینامیک سیستم ساده خواص زیر را دارد:

- سیستم ساده از نظر ظاهر یا ماکروسکوپی ظاهری «همگن» دارد. مانند مواد خالص، هوا، آب.

- سیستم ساده همسانگرد (ایزوتروپیک)<sup>۱</sup> است؛ یعنی خواص فیزیکی آن در تمام جهتها یکسان است.

- از نظر شیمیایی سیستم ساده خنثی است؛ یعنی هیچ‌گونه واکنش شیمیایی درون آن انجام نمی‌شود.

- سیستم ساده بدون بار الکتریکی می‌باشد؛ یعنی بار آن خنثی است.

- کشش سطحی در سیستم ساده اغماض می‌شود.

- سیستم ساده فاقد میدان الکتریکی است؛ یعنی در معرض میدان الکتریکی قرار نمی‌گیرد.

در ترمودینامیک به سیستم ساده کلمه «فاز» نیز اطلاق می‌شود؛ به عبارتی فازهای یک ماده می‌تواند گاز (بخار)، مایع یا جامد باشد.

#### ۱-۳-۲ سیستم مرکب

سیستم مرکب از دو یا چند سیستم ساده تشکیل شده است؛ به عبارتی سیستم مرکب همان سیستم چند فازی است که به طور مثال از دو فاز مایع و بخار و یا سه فاز مایع ۱، مایع ۲ و بخار تشکیل شده است. اگر مقداری آب در محفظه بسته‌ای داشته باشیم، آب بخار شده و یک سیستم مرکب دوفازی از تعادل بخار-مایع به وجود می‌آید. در مثالی دیگر، اگر به ظرف

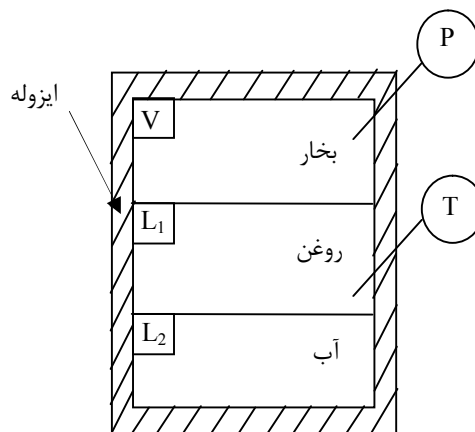
---

1. Isotropic



ف ۱، ترمودینامیک کلاسیک ۵

مذکور مقداری روغن مایع اضافه شود، سیستم سه فازی روغن + آب + بخار تشکیل خواهد شد. در شکل ۱-۱ شماتیک یک سیستم سه فازی مرکب نشان داده شده است.



شکل ۱-۱ سیستم مرکب که از ۳ سیستم ساده تشکیل شده است

### ۳-۳-۱ مرزهای داخلی در سیستم‌های چند فازی

برای توصیف یک سیستم چند فازی نیاز به تعریف مرزهای داخلی یا دیواره‌های بین سیستم‌های ساده تشکیل دهنده یک سیستم مرکب می‌باشد. بنابراین «مرز» یا دیواره عبارت است از عاملی که سیستم را از محیط خود جدا کرده و یا عاملی که دو سیستم ساده یا دو فاز را از همدیگر تفکیک می‌کند. مرزهای داخلی می‌توانند به انواع زیر تقسیم شوند:

۱- مرز واقعی یا موهومی: در یک استوانه و پیستون، مرز مابین داخل استوانه از محیط به وسیله پیستون جدا می‌شود. بنابراین پیستون یک مرز واقعی است. از طرفی در یک محفظه بخار-مایع، مرز مابین بخار و مایع درون ظرف یک مرز موهومی است.

۲- مرز باز یا بسته (غیر مجاز برای عبور ماده): در مثال استوانه و پیستون، پیستون یک مرز بسته برای عبور ماده است. اما در مثال تعادل بخار-مایع در محفظه بسته، مرز مابین بخار و مایع یک مرز باز است؛ یعنی اجازه تبادل جرم بین دو فاز بخار و مایع را برقرار می‌کند.

## ۶ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازى محلولها

۳- مرز متحرک یا صلب: در مثال استوانه و پیستون، پیستون مرز متحرک است که باعث تبادل انرژی مکانیکی مابین سیستم (گاز فشرده در داخل استوانه) و محیط می‌شود.

۴- مرز هم‌دما یا آدیاباتیک: به مرز سیستم مرکبی که تبادل گرمایی مابین فازها در آن انجام شود، «مرز هم‌دما» گفته می‌شود. اما در سیستم‌های مرکب ایزوله - که یکی از سیستم‌ها از سیستم دیگر ایزوله شده باشد - به طوری که تبادل گرمایی مابین دو سیستم مذکور انجام نشود، دیواره «مرز آدیاباتیک» گفته می‌شود.

با توجه به تعاریف مرز در عبارتهای بالا می‌توان سیستم‌های ترمودینامیکی را به حداقل سه گروه زیر تقسیم کرد:

- ۱- سیستم‌های باز که تبادل جرم و انرژی با محیط خود دارند.
- ۲- سیستم‌های بسته که تبادل جرم با محیط خود نداشته ولی می‌توانند تبادل انرژی داشته و تغییر حجم دهند.
- ۳- سیستم‌های ایزوله که هیچ‌گونه تبادل جرم، انرژی و حجم با محیط خارج را ندارند.

### ۱-۳-۴ حالت تعادلی

از مفاهیم مهم در ترمودینامیک «حالت تعادل» است. در این جا به مفهوم حالت تعادل ترمودینامیکی پرداخته می‌شود. به سیستمی تعادلی گفته می‌شود که خواص شیمیایی و فیزیکی آن نسبت به زمان تغییر نکند، به طوری که تحت تبادل جرم و حرارت با محیط خود نبوده و تغییر حجم نداشته باشد. به چنین حالتی از سیستم «حالت تعادلی» اطلاق می‌شود. طبیعت دقیق تعادلی سیستم به نوع سیستم و مرز آن با محیط بستگی دارد. از طرفی باید توجه داشت که مابین «حالت تعادلی» و «حالت پایا» تفاوت وجود دارد. در حالت پایا خواص فیزیکی و شیمیایی سیستم نسبت به زمان تغییر نمی‌کند، اما سیستم همواره با محیط خود تبادل جرم، انرژی و کار خواهد داشت.

## ف ۱، ترمودینامیک کلاسیک ۷

هدف از ترمودینامیک مطالعه رفتار و حالت تعادلی یک سیستم است؛ به عبارتی اگر در یک سیستم چند فازی ایزوله، مرزهای داخلی برداشته و یا جابه‌جا شوند، سیستم از حالت تعادلی خارج شده و به تدریج به حالت تعادلی ثانویه در شرایط جدید می‌رسد. در ترمودینامیک چگونگی تغییرات در حالت تعادلی مورد نظر نمی‌باشد بلکه مسئله توصیف رفتار تعادلی بدون در نظر گرفتن زمان است.

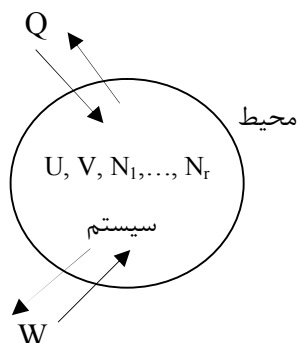
### ۱-۴ فرضیه‌های ترمودینامیک کلاسیک

برای توصیف کمی حالت‌های تعادلی یک سیستم ساده از فرضیه‌های ترمودینامیکی استفاده می‌شود. از طرفی برای توسعه نظریه‌ها و مدل‌های ترمودینامیکی نیاز به فرضیه‌های اولیه می‌باشد، به طوری که قوانین و نظریه‌ها بر پایه آن قرار گرفته باشد و برای فرایندهای مهندسی استفاده شود. فرضیه‌های زیر بر اساس مشاهدات آزمایشگاهی و ساده کردن توصیف یک سیستم پیشنهاد و توسعه داده شده است. در بخش‌های بعد کاربرد فرضیه‌ها برای توسعه نظریه‌ها و معادلات ترمودینامیک کلاسیک مورد بررسی قرار می‌گیرد.

#### ۱-۴-۱ فرضیه اول<sup>۱</sup>

برای یک سیستم ساده (فاز) حالت‌های خاصی به نام حالت‌های تعادلی وجود دارد که چنین حالت‌هایی را به طور کامل می‌توان به ظاهر ماکروسکوپی با سه متغیر مقداری مانند انرژی داخلی ( $U$ )، حجم ( $V$ ) و تعداد مول‌های عناصر یا مواد موجود ( $N_1, N_2, \dots, N_r$ ) در سیستم توصیف کرد.

برای مثال سیستم ساده‌ای را بر اساس شکل ۱-۲ در نظر بگیرید که با متغیرهای مقداری  $U, V, N_1, N_2, \dots, N_r$  توصیف شده است. همان‌گونه که در شکل ملاحظه می‌شود، سیستم با محیط خارج از خود از راه مرز مشترک تبادل گرمایی و کار انجام می‌دهد.



شکل ۱-۲ تبادل کار و گرما بین سیستم و محیط

همان‌گونه که در بخش قبل اشاره شد، اگر سیستم تحت تبادل گرما با محیط خود قرار گیرد؛ یعنی مرز بین سیستم و محیط جابه‌جا شود، سیستم از حالت تعادل اولیه خارج شده و بعد از مدتی دوباره به حالت تعادل ثانویه با شرایط جدید خواهد رسید؛ به‌طور مثال آزمایش استوانه و پیستون را در نظر بگیرید که سیستم حاوی گاز محبوس شده در استوانه باشد. اگر استوانه و پیستون در حمام ترموستاتیکی قرار داده شود، به‌طوری‌که با حمام تبادل گرمایی داشته باشد. اگر دمای حمام از دمای استوانه بیش‌تر باشد، باعث خواهد شد که دمای استوانه افزایش پیدا کرده تا به حالت تعادل برسد، به‌طوری‌که دمای حمام و استوانه یکسان خواهد بود. در این حالت انرژی داخلی گاز درون پیستون افزایش پیدا کرده و این امر منجر به خارج‌شدن سیستم از حالت تعادلی گاز شده و پیستون را به حرکت در خواهد آورد. با بیانی دیگر یک فرایند انبساطی در استوانه انجام خواهد شد. پس بر اساس قانون اول ترمودینامیک می‌توان نوشت:

$$dE = \delta Q - \delta W \quad (\text{نمایش دیفرانسیلی}) \quad (1-1)$$

که  $E$  انرژی کل سیستم شامل انرژی کل داخلی، انرژی پتانسیل و انرژی سینتیکی می‌باشد. در حالتی که فقط انرژی کل داخلی سیستم مورد نظر باشد، خواهیم داشت:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (2-1)$$

ف ۱، ترمودینامیک کلاسیک ۹

یا

$$\Delta U = Q - W \quad (\text{نمایش محدود}) \quad (۳-۱)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \text{تغییر در انرژی داخلی گاز} \quad (۴-۱)$$

که در روابط بالا  $Q$  گرمای تبادل شده سیستم با محیط و  $W$  کار اعمال شده از سیستم به محیط می‌باشد. بر اساس تعریف کار می‌توان نوشت:

$$\delta W = -\vec{F}_{ext} \cdot d\vec{l} \quad (۵-۱)$$

که  $d\vec{l}$  دیفرانسیل بردار جابه‌جایی پیستون است و  $\vec{F}$  نیروی خارجی وارد شده از محیط به سیستم می‌باشد. اگر سطح مقطع پیستون  $A$  فرض شود، خواهیم داشت:

$$\delta W = +(P_{ext} A) dl \quad (۶-۱)$$

توجه داشته باشید که در این جا ضرب داخلی دو بردار جابه‌جایی و نیروی خارجی برداشته شده است. تغییر علامت نیز به واسطه این است که زاویه بین دو بردار  $۱۸۰^\circ$  درجه بوده که کسینوس آن منفی می‌باشد. پس کار انجام شده عبارت است از:

$$\delta W = P_{ext} dV \quad (۷-۱)$$

که در رابطه بالا  $V$  حجم گاز است. پس قانون اول ترمودینامیک به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$dU = \delta Q - P_{ext} dV \quad (۸-۱)$$

یا

$$\Delta U = Q - P_{ext} \Delta V \quad (۹-۱)$$

## ۱۰ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

باید توجه داشت که برای سیستم‌های تعادلی پیچیده به بیش از سه پارامتر  $U, V, N_i$  برای توصیف حالت تعادلی سیستم لازم است. بنابراین از فرضیه اول می‌توان نتیجه گرفت که حالت تعادلی هر سیستم ساده فقط با سه متغیر مقداری<sup>۱</sup> توصیف می‌شود. حال سؤالی مطرح می‌شود که چگونه می‌توان حالت تعادل نهایی یک سیستم را توصیف کرد. از مشاهدات تجربی می‌توان به این نکته توجه کرد که معیار تعادلی یک سیستم ساده را می‌توان برحسب اصل بیشینگی<sup>۲</sup> بیان کرد. به عبارتی حالت تعادلی زمانی است که با تغییر پارامترهای  $U, V, N_i$  کمیته یا تابعی از سیستم بیشینه و یا کمینه شود. این تابع فرضی را می‌توان در فرضیه دوم تعریف کرد.

### ۱-۴-۲ فرضیه دوم<sup>۳</sup>

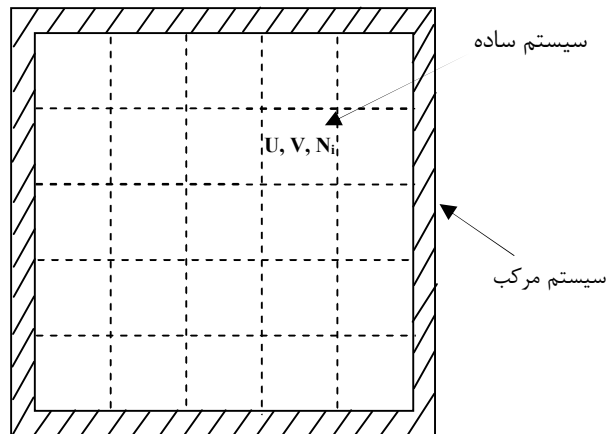
برای هر سیستم مرکب تابعی بنام آنترپی ( $S$ ) برحسب پارامترهای مقداری  $U, V, N_i$  وجود دارد، به طوری که این تابع برای همه حالت‌های تعادلی موجود بوده و خواص زیر را دارد. اگر مرزهای داخلی یک سیستم مرکب برداشته شود، متغیرهای  $U, V, N_i$  تغییر کرده و باعث می‌شود که مقدار آنترپی سیستم مرکب در حالت تعادلی بیشینه شود. پس می‌توان تابع آنترپی را برای سیستم به صورت زیر تعریف کرد:

$$S = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (10-1)$$

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که تابع آنترپی فقط برای حالت‌های تعادلی وجود دارد. تابع بالا «تابع بنیادی» نامیده می‌شود. مفهوم بنیادی به این معنا است که اگر این تابع (آنترپی) برای یک سیستم شناخته شده باشد، می‌توان تمام اطلاعات ترمودینامیکی یا به عبارتی خواص ترمودینامیکی سیستم را از آن به دست آورد. در بخش‌های بعدی اهمیت تابع بنیادی آنترپی بیش تر بررسی شده و نشان داده خواهد شد که چگونه می‌توان خواصی مانند دما، فشار و پتانسیل شیمیایی را از این تابع استنتاج کرد. از طرفی چون فرضیه دوم برای یک سامانه مرکب تعریف شده است، لازم است تا یک سیستم مرکب به صورت شماتیک بر اساس شکل ۱-۳ نشان داده شود.

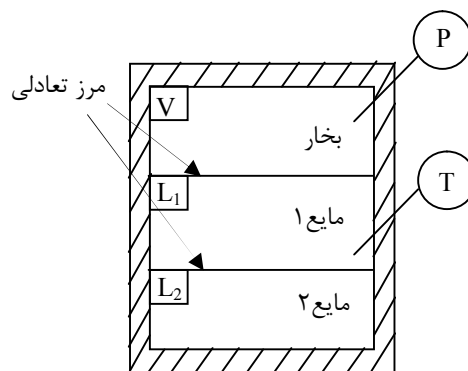
---

1. Extensive  
2. Extremum  
3. Postulate 2



شکل ۱-۳ سیستم مرکب که از تعداد  $n$  سیستم ساده تشکیل شده است

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، سیستم مرکب از تعداد  $n$  سیستم ساده تشکیل شده است، به طوری که مرز داخلی بین دو سیستم ساده به صورت موهومی در شکل ۱-۴ نشان داده شده است، برای مثال اگر سیستم مرکبی از سه فاز بخار، مایع ۱ و مایع ۲ بر اساس شکل زیر تشکیل شده باشد، ملاحظه می‌شود که مرز داخلی مابین سه فاز به صورت موهومی است، به طوری که تبادل جرم و انرژی و تغییر حجم از راه مرزهای داخلی امکان‌پذیر است.



شکل ۱-۴ سیستم تعادلی بخار-مایع ۱-مایع ۲

۱-۴-۳ فرضیه سوم<sup>۱</sup>

آنتروپی یک سیستم مرکب جمع‌پذیر است به طوری که آنتروپی چنین سیستمی از جمع آنتروپی‌های سیستم‌های ساده تشکیل‌دهنده آن سیستم مرکب به دست می‌آید؛ به عبارتی آنتروپی یک سیستم مرکب مجموع آنتروپی‌های سیستم‌های ساده اولیه می‌باشد. هم‌چنین آنتروپی یک تابع پیوسته و مشتق‌پذیر بوده و از نظر جبری تابعی اکیداً صعودی بر حسب انرژی محسوب می‌شود. پس آنتروپی یک سیستم مرکب به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$S_C = \sum_{i=1}^{\lambda} S_i = S_1 + S_2 + \dots + S_{\lambda} \quad (11-1)$$

که در رابطه بالا  $S_i$  آنتروپی سیستم ساده « $i$ » و  $S_C$  آنتروپی کل سیستم مرکب است. اگر بر اساس شکل ۱-۳ تمام سیستم‌های ساده یکسان باشند و تعداد آن‌ها  $\lambda$  باشد، می‌توان نوشت:

$$S_1 = S_2 = S_3 = \dots = S_{\lambda} = S \quad (12-1)$$

$$S_C(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (13-1)$$

که آنتروپی هر سیستم ساده به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$S_i = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (14-1)$$

بنابراین می‌توان گفت که آنتروپی یک سیستم ساده تابعی «هموژن و درجه یک» از پارامترهای مقداری سیستم می‌باشد. از طرفی با فرض این که برای یک سیستم ساده آنتروپی تابعی اکیداً افزایشی بر حسب انرژی است، پس می‌توان نوشت:



ف ۱، ترمودینامیک کلاسیک ۱۳

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, N_2, \dots, N_r} > 0 \quad (15-1)$$

در بخش‌های بعدی توضیح داده خواهد شد که عکس این مشتق به صورت تعریف دمای مطلق برای یک سیستم ساده تعریف می‌شود.

از طرفی چون تابع آنتروپی پیوسته، مشتق‌پذیر و اکیداً افزایشی است، پس این تابع به‌عنوان تابع پیوسته «یک به یک» شناخته شده است، به طوری که عکس این تابع نیز خواص یکسان با تابع آنتروپی دارد. پس در حجم و تعداد مول‌های یکسان عکس تابع آنتروپی به صورت تابع انرژی شناخته می‌شود. چون تابع آنتروپی تابعی «یک به یک» است پس تابع انرژی نیز تابعی «یک به یک» بوده و تمام خواص تابع آنتروپی را دارد. در نتیجه می‌توان دو تابع بنیادی را به صورت زیر تعریف کرد:

$$S = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (16-1)$$

که اگر فقط برای  $U$  حل شود خواهیم داشت:

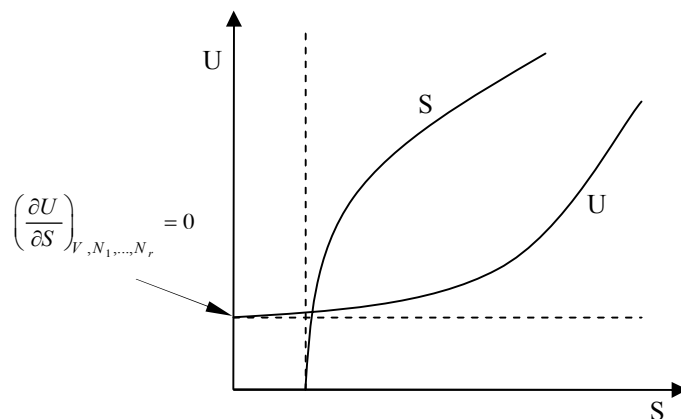
$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (17-1)$$

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت اگر تابع انرژی داخلی برحسب پارامترهای  $S$ ،  $V$  و  $N_i$  برای یک سیستم ساده موجود باشد، می‌توان تمام اطلاعات و خواص ترمودینامیکی این سیستم ساده را به دست آورد. چگونگی استنتاج خواص ترمودینامیکی دیگر مانند دما، فشار و پتانسیل شیمیایی در بخش‌های بعدی توضیح داده خواهد شد. از خواص تابع انرژی می‌توان رابطه دیفرانسیلی زیر را نوشت:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, N_2, \dots, N_r} > 0 \quad (18-1)$$

۱۴ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

شکل ۱-۵ شماتیک دو تابع آنترپی و انرژی داخلی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، دو تابع عکس یکدیگر می‌باشند. در این صورت می‌توان نتیجه گرفت که برای یک سیستم در حالت تعادلی آنترپی آن بیشینه است، اما انرژی آن کمینه خواهد بود، این موضوع «اصل بیشینگی» نامیده می‌شود.



شکل ۱-۵ نمودار انرژی داخلی برحسب آنترپی

از طرفی با توجه به این‌که در یک سیستم مرکب آنترپی جمع‌پذیر است، پس می‌توان نتیجه‌گیری کرد که انرژی یک سیستم مرکب نیز جمع‌پذیر بوده و مجموع انرژی سیستم‌های ساده اولیه تشکیل‌دهنده آن می‌باشد؛ یعنی:

$$U_C = \sum_{i=1}^{\lambda} U_i = U_1 + U_2 + \dots + U_{\lambda} \quad (19-1)$$

به عبارتی اگر تمام سیستم‌های ساده یکسان باشند، خواهیم داشت:

$$U_C(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_r) = \lambda U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (20-1)$$

که  $U$  و  $U_C$  به ترتیب انرژی داخلی سیستم ساده و انرژی کل سیستم مرکب است.

### ۱-۴-۴ فرضیه چهارم<sup>۱</sup>

آنروپی هر سیستمی در صفر مطلق، یعنی زمانی که  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} = 0$  می‌باشد، ناپدید<sup>۲</sup> می‌شود؛ به عبارتی در دمای صفر مطلق، آنروپی هر سیستمی صفر است. این فرضیه ادامه فرضیه نرست<sup>۳</sup> است که به‌عنوان قانون سوم ترمودینامیک شناخته می‌شود. در حقیقت فرضیه چهارم آخرین فرضیه ترمودینامیک کلاسیک است، به‌طوری‌که کل ترمودینامیک به این فرضیه وابسته نمی‌باشد. در فصل آینده توضیح داده خواهد شد که چگونه خواص و معادلات ترمودینامیک کلاسیک را می‌توان از سه فرضیه اولیه استنتاج کرد.

### ۱-۵ خلاصه

امروزه در مهندسی شیمی ترمودینامیک به مطالعه خواص فیزیکی و ترمودینامیکی مخلوط‌های وسیعی از مواد مختلف می‌پردازد. در صنایع شیمیایی به‌خصوص در صنایع نفت، گاز، پتروشیمی، صنایع دارویی، صنایع پلاستیک، پلیمرها و صنایع زیست‌فناوری فرایندهایی مشاهده می‌شود که همراه با واکنش در حلال‌های مایع، مخلوط‌های متنوعی از محصولات تولید می‌شود که برای جداسازی و خالص‌سازی آن‌ها نیاز به اطلاعات دقیق ترمودینامیکی و ترموفیزیکی است. از فرضیه اول می‌توان نتیجه گرفت که حالت تعادلی هر سیستم ساده فقط با سه متغیر مقداری توصیف می‌شود. در فرضیه دوم برای هر سیستم مرکب تابعی به‌نام آنروپی ( $S$ ) برحسب پارامترهای مقداری  $U$ ،  $V$  و  $N_i$  وجود دارد، به‌طوری‌که این تابع برای همه حالت‌های تعادلی موجود بوده و مقدار آن بیشینه می‌باشد.

در فرضیه سوم، آنروپی یک سیستم مرکب با جمع آنروپی‌های هر کدام از سیستم‌های ساده تشکیل‌دهنده آن سیستم مرکب به دست می‌آید؛ به‌عبارتی آنروپی یک سیستم مرکب مجموع آنروپی‌های سیستم‌های ساده اولیه می‌باشد. هم‌چنین آنروپی یک تابع پیوسته و

---

1. Postulate 4  
2. Vanish  
3. Nernst

## ۱۶. ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

مشتق‌پذیر بوده و از نظر جبری تابعی اکیداً صعودی برحسب انرژی محسوب می‌شود و در فرضیه چهارم آنتروپی هر سیستمی در صفر مطلق ناپدید می‌شود.

### پرسش

۱- یک ظرف بسته شامل آب، روغن و هوا در دمای اتاق در نظر بگیرید. اگر سیستم این‌گونه تهیه شود که نخست آب در ظرف ریخته شده و سپس روغن به صورت یک لایه روی آب اضافه شود، آیا این سیستم یک سیستم ساده است یا یک سیستم مرکب؟ اگر مرکب است، هر کدام از زیر سیستم‌ها و مرزهای داخلی را نام ببرید. اگر ظرف بشدت تکان داده شود، آیا سیستم ساده است یا مرکب؟ توضیح دهید.

۲- درون یک سیلندر و پیستون گازی با فشار  $P$  قرار دارد. سطح مقطع پیستون  $10$  سانتی‌متر مربع است. پیستون به میزان  $1\text{mm}$  به سمت داخل رانده می‌شود. کار لازم برای برگرداندن پیستون به مکان اولیه خود برابر  $0.25\text{cal}$  می‌باشد. میزان فشار را برحسب اتمسفر محاسبه کنید.

۳- معادله بنیادی برای سیستم  $A$  به صورت

$$S_A = \left( \frac{R^2}{v_0 \theta} \right)^{1/3} [N_A V_A U_A]^{1/3}$$

و برای سیستم  $B$  به صورت زیر است.

$$S_B = \left( \frac{R^2}{v_0 \theta} \right)^{1/3} [N_B V_B U_B]^{1/3}$$

ف ۱، ترمودینامیک کلاسیک ۱۷

که در روابط بالا  $\theta, v_0$  مقادیر ثابت می‌باشند. معادله بنیادی برای سیستم مرکب  $A + B$  را به‌دست آورید.

۴- یک سیستم را در نظر بگیرید که تغییرات آدیاباتیکی داشته باشد، به طوری که تغییر در فشار سیستم بر اثر تغییر در حجم (در تعداد مول‌های ثابت) از رابطه زیر پیروی می‌کند.

$$P = k V^{1/3}$$

که  $k$  مقدار ثابت می‌باشد. کار انجام شده روی سیستم و هم‌چنین شار گرمایی خالص داده شده به سیستم در هر یک از سه فرایند زیر را محاسبه کنید. هر فرایند از حالت  $A$  با فشار  $32 \text{ atm}$  و حجم  $1 \text{ lit}$  شروع شده و در حالت  $B$  با فشار  $1 \text{ atm}$  و حجم  $8 \text{ lit}$  خاتمه می‌پذیرند.

**فرایند الف:** سیستم از حالت حجم اولیه تا حجم نهایی در فشار ثابت  $32 \text{ atm}$  منبسط می‌شود. به سیستم گرما داده می‌شود تا فشار ثابت بماند. سپس حجم ثابت نگه داشته شده و گرما از سیستم گرفته شده تا فشار تا  $1 \text{ atm}$  کاهش پیدا کند.

**فرایند ب:** حجم سیستم افزایش یافته و گرمای لازم نیز تأمین می‌شود تا فشار به صورت خطی نسبت به حجم تا فشار نهایی کاهش پیدا کند.

**فرایند ج:** دو مرحله فرایند الف جابه‌جا انجام شوند. نخست در حجم ثابت فشار تا میزان نهایی کاهش پیدا کند و در مرحله بعد در فشار ثابت حجم تا مقدار نهایی خود ( $8 \text{ lit}$ ) افزایش پیدا کند.

۵- نشان دهید اگر رفتار یک سیستم تک فاز ساده طوری باشد که در یک فرایند آدیاباتیکی مقدار  $PV^k$  (یک مقدار ثابت مثبت) ثابت باشد، انرژی داخلی با استفاده از رابطه زیر به‌دست می‌آید:

$$U = \frac{1}{k+1} PV + Nf (PV^k / N^k)$$

که  $f$  یک تابع دلخواه است.

تذکر: نشان دهید که در هر فرایند آدیاباتیکی  $U - \frac{1}{k+1}PV$  یک مقدار ثابت است.

۶- یک مخزن ذخیره به حجم  $1m^3$  شامل هوا در فشار  $1bar$  و دمای  $300K$  می‌باشد. قرار است هوای درون این مخزن به وسیله یک کمپرسور تخلیه شود. مخزن ذخیره در دمای ثابت  $K$   $300$  تحت تبادل گرمایی از راه دیواره‌های خود قرار دارد. کمپرسور هوا را در فشار  $1bar$  تخلیه می‌کند و به صورت هم‌دما در دمای  $300K$  کار می‌کند. کل کار انجام شده به وسیله کمپرسور چه میزان می‌باشد؟  
فرض کنید که کمپرسور به صورت برگشت‌پذیر کار می‌کند و هوا را نیز یک گاز ایده‌آل در نظر بگیرید.

## منابع

- [1] Callen, H. B.; Thermodynamics; John Wiley & Sons, 1960.
- [2] Prausnitz, J. N., R. N. Lichtenhaler, and E. G. Agevedo; Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria; 3th edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1999.
- [3] Smith, J. M., H. C. Van ness and M. M. Abbott; Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics; 7th edition, McGraw-hill, 2005.
- [4] Tester, J. W. and M. Modell; Thermodynamics and Its Applications; 3th edition, Prentice-Hall, PTR, 1997.

## ۲

# تعادلات فازی در سیستم‌های چند فازی

## ۱-۲ متغیرهای متمرکز<sup>۱</sup>

در فصل قبل توضیح داده شده که معادله بنیادی انرژی از فرضیه اول به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (1-2)$$

همان‌گونه که پیش از این اشاره شد، معادله بنیادی انرژی معادله‌ای پیوسته و مشتق‌پذیر می‌باشد. سپس با استفاده از حساب دیفرانسیل می‌توان اولین دیفرانسیل معادله مذکور را به شرح زیر نوشت:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, N_2, \dots, N_r} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, N_2, \dots, N_r} dV + \sum_{j=1}^r \left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_{i \neq j}} dN_j \quad (2-2)$$

در معادله بالا ملاحظه می‌شود که سه نوع دیفرانسیل جزئی تعریف شده است. با مقایسه با قانون اول و دوم ترمودینامیک، دیفرانسیل‌های جزئی مذکور به شرح زیر معرفی می‌شوند:

---

1. Intensive variables

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} \equiv T \quad (\text{دمای مطلق}) \quad (۳-۲)$$

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \dots, N_r} \equiv P \quad (\text{فشار مطلق}) \quad (۴-۲)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S, V, N_{i \neq j}} \equiv \mu_j \quad (\text{پتانسیل شیمیایی}) \quad (۵-۲)$$

با جایگزاری روابط مذکور در معادله (۲-۲) خواهیم داشت:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j \quad (۶-۲)$$

بنابراین از روابط (۳-۲)، (۴-۲) و (۵-۲) تعاریف «دمای مطلق»، «فشار» و «پتانسیل شیمیایی» استنتاج می‌شود؛ به عبارتی دمای مطلق یک سیستم ساده، تغییرات انرژی داخلی سیستم (بسته) نسبت به آنروپی آن است. به همین ترتیب فشار یک سیستم ساده (بسته)، منهای تغییرات انرژی داخلی سیستم نسبت به حجم در آنروپی ثابت می‌باشد. پتانسیل شیمیایی هر یک از مواد سازنده یک سیستم ساده از تغییرات انرژی داخلی نسبت به تغییرات مولی ماده مورد نظر به دست می‌آید. پس می‌توان نتیجه‌گیری کرد پتانسیل شیمیایی یک ماده تنها برای سیستم باز و یا احتمالاً سیستمی که در آن واکنش انجام می‌شود، قابل تعریف می‌باشد. پس معادله (۶-۲) برای یک سیستم بسته به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$dU = TdS - PdV \quad (۷-۲)$$

که این معادله از ترکیب قانون اول و دوم ترمودینامیک نیز به دست می‌آید. از مقایسه معادله مذکور با قوانین اول و دوم ترمودینامیک می‌توان نتیجه گرفت که:



ف ۲، تعادلات فازی در سیستم‌های چند فازی ۲۱

$$\delta Q = T dS \quad (\text{دیفرانسیل گرمای تبادلی سیستم}) \quad (۸-۲)$$

$$\delta W_{mech} = -P dV \quad (\text{دیفرانسیل کار انجام شده سیستم}) \quad (۹-۲)$$

پس برای یک سیستم باز می‌توان نوشت:

$$dU = \delta Q + \delta W_{mech} + \delta W_{Chem} \quad (۱۰-۲)$$

که دیفرانسیل کار شیمیایی سیستم عبارت است از:

$$\delta W_{Chem} = \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j \quad (۱۱-۲)$$

از طرفی به معادله (۶-۲) معادله بنیادی دیفرانسیلی گفته می‌شود. برای به دست آوردن معادله بنیادی دیفرانسیلی آنتروپی از معادله (۶-۲) می‌توان نوشت:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV - \sum_{j=1}^r \frac{\mu_j}{T} dN_j \quad (۱۲-۲)$$

## ۲-۲ معادله حالت<sup>۱</sup>

توابع دما، فشار و پتانسیل شیمیایی مربوط به یک سیستم تابعی از متغیرهای میدانی  $S, V, N_1, N_2, \dots, N_r$  هستند. این سه پارامتر به صورت روابط زیر تعریف می‌شوند:

$$T = T(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (۱۳-۲)$$

---

1. Equation of state

$$P = P(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (۱۴-۲)$$

$$\mu_j = \mu_j(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (۱۵-۲)$$

روابط (۱۳-۲) تا (۱۵-۲) به‌عنوان پارامترهای متمرکز بیان می‌شوند. از طرفی این سه معادله برحسب متغیرهای مقداری<sup>۱</sup> نیز به‌عنوان معادله‌های حالت ترمودینامیکی شناخته می‌شوند. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود داشتن هر یک از معادله‌های حالت مذکور برای داشتن اطلاع کامل ترمودینامیکی یک سیستم کافی نمی‌باشد. برای دسترسی به تمام اطلاعات ترمودینامیکی یک سیستم نیاز به معادله بنیادی  $U$  یا هر سه معادله حالت مذکور به‌طور همزمان می‌باشد. براساس فرضیه سوم ترمودینامیک توابع آنتروپی و انرژی تابع درجه یک می‌باشند. در این صورت معادله‌های حالت  $P, T$  و  $\mu_i$  تابع هموزن درجه صفر می‌باشند. اگر یک سیستم مرکب (چند فازی) را براساس شکل ۱-۳ (در فصل قبل) در نظر گرفته شود برای انرژی و آنتروپی سیستم مذکور خواهیم داشت:

$$U_C(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_r) = \lambda U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (۱۶-۲)$$

$$S_C(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (۱۷-۲)$$

همان‌طور که در بالا اشاره شد، این دو تابع هموزن درجه یک می‌باشند. اما برای پارامترهای متمرکز (معادله‌های حالت) خواهیم داشت:

$$T_C(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_r) = T(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (۱۸-۲)$$

$$P_C(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_r) = P(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (۱۹-۲)$$

---

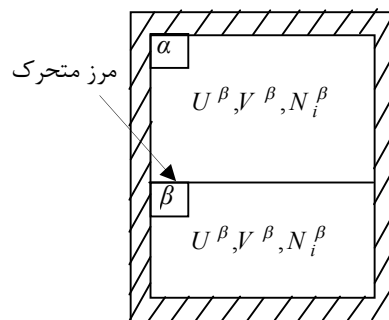
1. Extensive variables

ف ۲، تعادلات فازی در سیستم‌های چند فازی ۲۳

ملاحظه می‌شود که دما و فشار یک سیستم مرکب با دما و فشار سیستم‌های ساده تشکیل‌دهنده آن یکسان می‌باشد. پس به این دلیل دما، فشار و پتانسیل شیمیایی توابع همگن درجه صفر می‌باشند.

### ۳-۲ معیارهای تعادلات فازی در سیستم چند فازی

یک سیستم مرکب دو فازی که از فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  تشکیل شده است، در شکل ۱-۲ مشاهده می‌شود. فرض کنید که سیستم مرکب مذکور ایزوله بوده و با محیط خارج هیچ‌گونه تبادل جرم، انرژی و حجم نداشته باشد. علاوه بر این فرض می‌شود که در مرز دو فاز تبادل جرم و انرژی داشته و مرز بین دو فاز متحرک بوده به طوری که حجم هر کدام از فازها قابل تغییر است. براساس شکل هر کدام از سیستم‌های ساده مذکور با  $U, V, N_i$  توصیف شده‌اند.



شکل ۱-۲ سیستم مرکب دو فازی که از دو فاز تشکیل شده است.

انرژی، حجم و تعداد مول‌های سیستم دو فازی مذکور را به صورت زیر می‌توان نوشت:

$$U = U^\alpha + U^\beta = \text{ثابت}$$

$$V = V^\alpha + V^\beta = \text{ثابت} \quad (20-2)$$

$$N_i = N_i^\alpha + N_i^\beta = \text{ثابت}$$

۲۴ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

چون سیستم دو فازی ایزوله می‌باشد؛ در نتیجه انرژی، حجم و مول‌های هر ماده ثابت است، پس می‌توان نوشت که  $dN_i = 0, dV = 0, dU = 0$ .  
حال می‌توان نتیجه گرفت که:

$$dN_i^\alpha = -dN_i^\beta ; \quad dV^\alpha = -dV^\beta ; \quad dU^\alpha = -dU^\beta \quad (21-2)$$

از طرفی اگر از روابط بنیادی آنتروپی استفاده شود، براساس فرضیه دوم ترمودینامیک آنتروپی سیستم دو فازی بیشینه است، پس خواهیم داشت:

$$dS = 0 ; \quad dS^\alpha + dS^\beta = 0 \quad (22-2)$$

با جایگزینی رابطه (۲۱-۲) برای هر یک از فازها در رابطه (۲۲-۲)، خواهیم داشت:

$$\left( \frac{dU^\alpha}{T^\alpha} + \frac{P^\alpha}{T^\alpha} dV^\alpha - \sum_{j=1}^r \frac{\mu_j^\alpha}{T^\alpha} dN_j^\alpha \right) + \left( \frac{dU^\beta}{T^\beta} + \frac{P^\beta}{T^\beta} dV^\beta - \sum_{j=1}^r \frac{\mu_j^\beta}{T^\beta} dN_j^\beta \right) = 0 \quad (23-2)$$

با استفاده از روابط (۲۱-۲) می‌توان نوشت:

$$\left( \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) dU^\alpha + \left( \frac{P^\alpha}{T^\alpha} - \frac{P^\beta}{T^\beta} \right) dV^\alpha - \sum_{j=1}^r \left( \frac{\mu_j^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu_j^\beta}{T^\beta} \right) dN_j^\alpha = 0 \quad (24-2)$$

حال زمانی رابطه (۲۴-۲) برقرار خواهد بود که روابط زیر حکمفرما باشند:

$$\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} = 0 \quad \therefore T^\alpha = T^\beta \quad \text{تعادل حرارتی} \quad (25-2)$$

ف ۲، تعادلات فازی در سیستم‌های چند فازی ۲۵

$$\frac{P^\alpha}{T^\alpha} - \frac{P^\beta}{T^\beta} = 0 \quad \therefore P^\alpha = P^\beta \quad \text{تعادل مکانیکی} \quad (26-2)$$

$$\frac{\mu_j^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu_j^\beta}{T^\beta} = 0 \quad \therefore \mu_j^\alpha = \mu_j^\beta \quad \text{تعادل شیمیایی} \quad (27-2)$$

ملاحظه می‌شود که معیارهای تعادل برای یک سیستم مرکب چند فازی به صورت زیر نوشته می‌شوند.

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi = T \quad (28-2)$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\pi = P \quad (29-2)$$

$$\mu_j^\alpha = \mu_j^\beta = \dots = \mu_j^\pi \quad (30-2)$$

## ۲-۴ معادله اویلر<sup>۱</sup>

در قسمت قبل توضیح داده شد که چگونه با استفاده از فرضیه‌های ترمودینامیک می‌توان تعادل یک سیستم مرکب چند فازی را بررسی کرد. در این جا به روابط مهم‌تری برای بررسی سیستم‌های چند فازی پرداخته می‌شود.

فرض هموژن و درجه یک بودن تابع بنیادی  $U$  و یا  $S$  اجازه می‌دهد که یک رابطه مفید به نام رابطه اویلر برای یک سیستم ساده به دست آید، به طوری که این رابطه ارتباط بین متغیرهای مقداری  $N_j, V, U, S$  و متغیرهای متمرکز  $\mu_j, P, T$  را برقرار می‌کند.

در این جا براساس شکل ۱-۳ از فصل قبل، سیستم مرکبی در نظر گرفته شود که از  $\lambda$  سیستم ساده تشکیل شده است. پس انرژی سیستم مرکب بر حسب انرژی سیستم ساده به صورت زیر نوشته می‌شود:

---

1. Euler equation

$$U_C(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_r) = \lambda U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (۳۱-۲)$$

در این صورت اگر از دو طرف معادله مذکور دیفرانسیل‌گیری شود:

$$dU_C(\lambda S, \lambda V, \lambda N_j) = d[\lambda U(S, V, N_j)] \quad j = 1, 2, \dots, r \quad (۳۲-۲)$$

با استفاده از تعریف دیفرانسیل کل برحسب دیفرانسیل جزئی، برای سمت چپ معادله مذکور خواهیم داشت:

$$dU_C(\lambda S, \lambda V, \lambda N_j) = \left[ \frac{\partial U_C}{\partial(\lambda S)} \right] d(\lambda S) + \left[ \frac{\partial U_C}{\partial(\lambda V)} \right] d(\lambda V) + \sum_{j=1}^r \left[ \frac{\partial U_C}{\partial(\lambda N_j)} \right]_{N_{i \neq j}} d(\lambda N_j) \quad (۳۳-۲)$$

حال اگر از رابطه (۳۳-۲) نسبت به  $\lambda$  مشتق بگیریم خواهیم داشت:

$$\frac{dU_C(\lambda S, \lambda V, \lambda N_j)}{d\lambda} = \left[ \frac{\partial U_C}{\partial(\lambda S)} \right] \frac{d(\lambda S)}{d\lambda} + \left[ \frac{\partial U_C}{\partial(\lambda V)} \right] \frac{d(\lambda V)}{d\lambda} + \sum_{j=1}^r \left[ \frac{\partial U_C}{\partial(\lambda N_j)} \right]_{N_{i \neq j}} \frac{d(\lambda N_j)}{d\lambda} \quad (۳۴-۲)$$

با مشتق‌گیری از رابطه (۳۲-۲) نسبت به  $\lambda$  و ترکیب آن با معادله (۳۴-۲) رابطه زیر به دست می‌آید:

$$U(S, V, N_j) = S \left[ \frac{\partial U_C}{\partial(\lambda S)} \right] + V \left[ \frac{\partial U_C}{\partial(\lambda V)} \right] + \sum_{j=1}^r N_j \left[ \frac{\partial U_C}{\partial(\lambda N_j)} \right] \quad (۳۵-۲)$$

ف ۲، تعادلات فازی در سیستم‌های چند فازی ۲۷

رابطه (۳۵-۲) برای هر تعداد از  $\lambda$  ها صادق است، پس برای  $\lambda = 1$  که  $U = U_C$  می‌باشد می‌توان نوشت:

$$U(S, V, N_j) = S \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_j} + V \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_j} + \sum_{j=1}^r N_j \left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_{i \neq j}} \quad (۳۶-۲)$$

با استفاده از تعاریف  $\mu_j, P, T$  برای مشتق‌های جزئی، در نهایت رابطه (۳۶-۲) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$U = TS - PV + \sum_{j=1}^r N_j \mu_j \quad (۳۷-۲)$$

رابطه (۳۷-۲) «معادله اویلر» نامیده می‌شود. این معادله در فصل‌های بعدی برای به دست آوردن معادله‌های جدید بنیادی از آن استفاده خواهد شد. شکل آنتروپی معادله اویلر با استفاده از معادله (۳۷-۲) به شکل زیر به دست می‌آید:

$$S = \left( \frac{1}{T} \right) U + \left( \frac{P}{T} \right) V - \sum_{j=1}^r \left( \frac{\mu_j}{T} \right) N_j \quad (۳۸-۲)$$

## ۲-۵ معادله گیبس - دوهم<sup>۱</sup>

در قسمت‌های قبل توضیح داده شد که سه پارامتر  $\mu_j, P, T$  معادل یکی از تابع بنیادی  $S$  و یا  $U$  می‌باشند. پس بین این سه پارامتر رابطه‌ای علاوه بر معادله بنیادی برقرار است، به طوری که تغییرات هر یک از این پارامترها را به پارامترهای دیگر مرتبط می‌سازد. از طرفی ملاحظه می‌شود که برای یک ماده خالص نیز پتانسیل شیمیایی آن تابعی از دما و فشار آن ماده می‌باشد.

---

1. Gibbs-Duhem equation

۲۸ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

با استفاده از معادله اویلر (۳۷-۲) می‌توان رابطه دیفرانسیلی زیر را نوشت:

$$dU = d(TS) - d(PV) + \sum_{j=1}^r d(N_j \mu_j) \quad (۳۹-۲)$$

در این صورت با استفاده از معادله بنیادی دیفرانسیلی (۶-۲) و ترکیب آن با معادله (۳۹-۲) رابطه بسیار مهم زیر حاصل می‌شود.

$$\sum_{j=1}^r N_j d\mu_j = -SdT + VdP \quad (۴۰-۲)$$

با تعریف  $s = \frac{S}{n_t}$ ،  $v = \frac{V}{n_t}$  و  $x_j = \frac{N_j}{n_t}$  رابطه زیر به دست می‌آید

$$\sum_{j=1}^r x_j d\mu_j = -sdT + vdP \quad (۴۱-۲)$$

رابطه‌های (۴۰-۲) و (۴۱-۲) معادله گیس-دوهم نامیده می‌شوند.

رابطه گیس-دوهم در ترمودینامیک کلاسیک کاربردهای متعددی دارد، به‌طور مثال با استفاده از معادله (۴۱-۲) برای یک سیستم ساده خالص در دمای ثابت می‌توان نوشت:

$$d\mu_i = vdP \quad ; \quad T = \text{ثابت} \quad (۴۲-۲)$$

اگر سیستم از رابطه گاز ایده‌آل پیروی کند، در این صورت خواهیم داشت:

$$d\mu_i^{ig} = RTd \ln P \quad ; \quad T = \text{ثابت} \quad (۴۳-۲)$$



ف ۲، تعادلات فازی در سیستم‌های چند فازی ۲۹

با انتگرال‌گیری از معادله بالا خواهیم داشت:

$$\mu_i^{ig}(T, P) - \mu_i^{ig,0}(T, P^0) = RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (۴۴-۲)$$

با استفاده از تعریف فوگاسیته لوییس<sup>۱</sup> برای ماده خالص به رابطه زیر می‌رسیم:

$$d\mu_i^0 = RT d \ln f_i^0 ; T = \text{ثابت} \quad (۴۵-۲)$$

در این صورت با انتگرال‌گیری از رابطه بالا، پتانسیل شیمیایی یک سیستم ساده خالص به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\mu_i^0(T, P) = \mu_i^*(T, P^0) + RT \ln \frac{f_i^0}{P^0} \quad (۴۶-۲)$$

که در رابطه بالا  $f_i^0$  فوگاسیته سیستم خالص و  $\mu_i^*$  پتانسیل سیستم در دمای سیستم و فشار مرجع ( $P^0$ ) می‌باشد.

معادله‌های (۴۱-۲) و (۴۶-۲) برای مخلوط ایده‌آل گازها و مخلوط گازهای واقعی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$d\mu_i^{ig} = RT d \ln p_i ; T = \text{ثابت} \quad (۴۷-۲)$$

$$d\mu_i = RT d \ln f_i ; T = \text{ثابت} \quad (۴۸-۲)$$

که  $p_i = \gamma_i P$  فشار جزئی گاز در مخلوط ایده‌آل و  $f_i$  فوگاسیته گاز در مخلوط گاز واقعی است. فوگاسیته و ضریب فوگاسیته ( $\varphi_i$ ) به صورت‌های زیر نوشته می‌شوند.

1. Lewis fugacity

$$f_i = y_i \varphi_i P$$

$$\varphi_i = \frac{f_i}{y_i P} \quad ; \quad \lim_{P \rightarrow 0} \varphi_i = 1 \quad (۴۹-۲)$$

برای یک سیستم چندجزئی در دمای ثابت  $T$  (که تغییرات فشار قابل اغماض باشد) معادله گیبس-دوهم به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\sum_{i=1}^r x_i d\mu_i = 0 \quad ; \quad T = \text{ثابت} \quad (۵۰-۲)$$

حال اگر معادله بالا برای سیستم دوجزئی نوشته شود، در صورتی که پتانسیل شیمیایی یکی از مواد از راه آزمایش به دست آید، آن‌گاه پتانسیل شیمیایی ماده دیگر از رابطه (۵۲-۲) به دست می‌آید.

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad ; \quad T = \text{ثابت} \quad (۵۱-۲)$$

$$d\mu_2 = \frac{-x_1}{1-x_1} d\mu_1 \quad ; \quad \mu_2 = \int \frac{-x_1}{1-x_1} d\mu_1 + C \quad ; \quad C = \text{ثابت انتگرالگیری} \quad (۵۲-۲)$$

## ۶-۲ تبدیل لژاندر<sup>۱</sup>

در قسمت‌های قبل در خصوص اصل بیشینگی توضیح داده شد که برای یک سیستم تعادلی انرژی داخلی سیستم کمینه و آنتروپی آن بیشینه می‌باشد. حال این دو اصل به صورت دیگر بیان می‌شود.

---

1. Legendre transformation

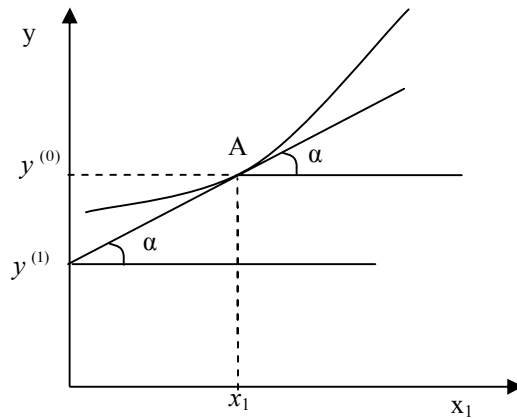
## ف ۲، تعادلات فازی در سیستم‌های چند فازی ۳۱

الف- اصل پیشینه آنروپی: برای سیستمی که کل انرژی داخلی آن معین باشد، وقتی که مرزهای داخلی آن برداشته شود، زمانی به تعادل خواهد رسید که آنروپی آن بیشینه شود.

ب- اصل کمینه انرژی: برای سیستمی که کل آنروپی آن معین باشد، وقتی که مرزهای داخلی آن برداشته شود زمانی به تعادل خواهد رسید که انرژی داخلی آن کمینه شود.

بنابراین حالت تعادلی یک سیستم برحسب آنروپی بیشینه و انرژی داخلی کمینه قابل بررسی است. اما دو کمیت آنروپی و انرژی داخلی برای سیستم واقعی قابل اندازه‌گیری نمی‌باشند. همان طور که گفته شد انرژی داخلی و آنروپی کمیت‌های مقدراری هستند. اما کمیت‌های دما، فشار و پتانسیل شیمیایی که از توابع انرژی داخلی و آنروپی به دست می‌آیند، کمیت‌های متمرکز می‌باشند. از طرفی در آزمایشگاه فقط کمیت‌های متمرکز قابل اندازه‌گیری هستند و کمیت‌های مقدراری  $U$  و  $S$  قابل اندازه‌گیری نمی‌باشند. حال سوالی که مطرح می‌شود این است که چگونه می‌توان توابع مناسب بنیادی پیشنهاد نمود که قابل اندازه‌گیری در آزمایشگاه بوده به طوری که کمیت‌های متمرکز را بتوان به راحتی از آنها به دست آورد. بنابراین می‌خواهیم از تابع بنیادی  $U = U(S, V, N_j)$ ، توابع بنیادی جدیدی را به دست آوریم که قادر باشیم مقادیر آن‌را از طریق متغیرهای قابل اندازه‌گیری محاسبه کنیم. در تابع بنیادی  $U$ ، متغیرهای  $S$ ،  $V$  و  $N_j$  به عنوان متغیرهای طبیعی تابع مذکور شناخته شده‌اند، که کمیت آنروپی قابل اندازه‌گیری نیست. در این جا باید تأکید کرد که نمی‌توان فرضیه جدیدی را ابداع کرد به طوری که متغیرهای طبیعی آن قابل اندازه‌گیری باشند. هر تابع جدیدی که ابداع شود باید از تابع  $U$  با متغیرهای  $S$ ،  $V$  و  $N_j$  مشتق شده باشد. این مسئله یک موضوع ریاضی است که به وسیله لژاندر به صورت زیر پیشنهاد شده است.

تابع  $\gamma = \gamma(x_1, x_2, \dots, x_k)$  را که یک تابع بنیادی پیوسته و جبری است، در نظر بگیرید. متغیرهای این تابع که در پراپرتی ارائه شده‌اند، همه متغیرهای طبیعی تابع  $\gamma$  می‌باشند. حال تابع  $\gamma$  را براساس شکل ۲-۲ برحسب  $x_1$  رسم می‌کنیم، به طوری که سایر متغیرهای آن، یعنی  $x_2, x_3, \dots, x_k$  ثابت باشند.



شکل ۲-۲ نمودار تابع  $y$  بر حسب  $x_1$  و تبدیل لژاندر آن

نقطه  $A$  به مختصات  $(x_1, y^{(0)})$  را روی منحنی تابع  $y$  ملاحظه کنید. نقطه  $A$  غلطان بوده و می‌تواند هر نقطه روی تابع  $y$  باشد. در نقطه  $A$  خط مماس بر تابع را رسم می‌کنیم، به طوری که محور  $y$  را در عرض از مبدأ  $y^{(1)}$  قطع کند. حال با در نظر گرفتن زاویه  $\alpha$  روی منحنی، ضریب زاویه خط مماس از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\xi_1 = \left( \frac{\partial y}{\partial x_1} \right)_{x_2, x_3, \dots} = \tan \alpha \quad (53-2)$$

که با توجه به شکل خواهیم داشت:

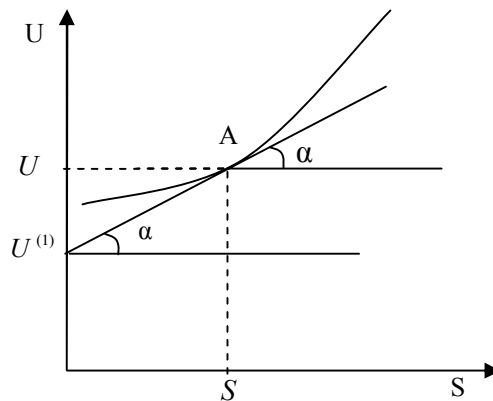
$$\tan \alpha = \frac{y^{(0)} - y^{(1)}}{x_1} = \xi_1 \quad (54-2)$$

با جابه‌جایی معادله بالا می‌توان نوشت:

ف ۲، تعادلات فازی در سیستم‌های چند فازی ۳۳

$$y^{(1)} = y^{(0)} - \xi_1 x_1 \quad (55-2)$$

رابطه (۵۵-۲) را «تبدیل لژاندر» گویند. همان طور که ملاحظه می‌شود نقطه  $A$  روی منحنی را می‌توان با دو روش مختصاتی توصیف کرد. روش اول با مختصات  $(x_1, y^{(0)})$  و در روش دوم با مختصات  $(\xi_1, y^{(1)})$  توصیف می‌شود. رابطه (۵۵-۲) ارتباط بین این دو مختصات را نشان می‌دهد. حال تابع بنیادی انرژی داخلی  $U = U(S, V, N_j)$  را در نظر بگیرید. اگر متغیرهای  $V$  و  $N_j$  ثابت نگاه‌داشته شوند، تابع  $U$  برحسب متغیر  $S$  مطابق شکل ۳-۲ رسم می‌شود.



شکل ۳-۲ نمودار تابع بنیادی انرژی داخلی برحسب آنترپی

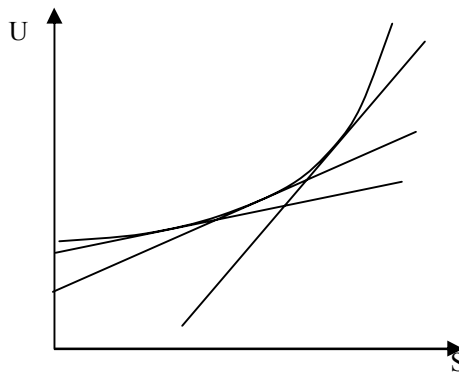
نقطه  $A$  را با مختصات  $(S, U)$  روی منحنی در نظر بگیرید. خط مماس در این نقطه محور  $U$  را با عرض از مبدأ  $U^{(1)}$  قطع می‌کند. ضریب زاویه خط مماس براساس شکل ۳-۲ به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} = \tan \alpha \quad ; \quad \tan \alpha = \frac{U - U^{(1)}}{S} \quad (56-2)$$

با مساوی قرار دادن دو معادله مذکور بالا خواهیم داشت:

$$U^{(1)} = U - TS \quad (57-2)$$

ملاحظه می‌شود که مختصات نقطه  $A$  روی منحنی  $U$  به صورت‌های  $(S, U)$  و  $(T, U^{(1)})$  نشان داده می‌شود. رابطه (۵۷-۲) بین این دو مختصات را تبدیل لژاندر گویند. با توجه به بحث تبدیل لژاندر ملاحظه می‌شود که یک منحنی را می‌توان به دو روش رسم کرد. روش اول - که همان روش کلاسیک است - با استفاده از مختصات نقاط مختلف منحنی قابل رسم می‌باشد. در روش دوم با استفاده از تبدیل لژاندر، داشتن ضریب زاویه و عرض از مبدأ هر خط مماس، می‌توان تمام خطوط مماس را رسم کرد. منحنی مورد نظر همانند شکل ۴-۲ طوری رسم می‌شود که هر نقطه آن بر یکی از خطوط مماس، مماس باشد.



شکل ۴-۲ رسم نمودار انرژی داخلی برحسب آنترنپی با استفاده از تبدیل لژاندر، داشتن ضریب زاویه و عرض از مبدأ

## ۷-۲ توابع بنیادی انرژی

### ۱-۷-۲ تابع بنیادی هلمولتز<sup>۱</sup>

با استفاده از تبدیل لژاندر برای معادله  $U$  و استفاده از معادله (۵۷-۲) می‌توان یک تابع بنیادی جدیدی به نام رابطه بنیادی هلمولتز به صورت زیر تعریف کرد:

1. Helmholtz

ف ۲، تعادلات فازی در سیستم‌های چند فازی ۳۵

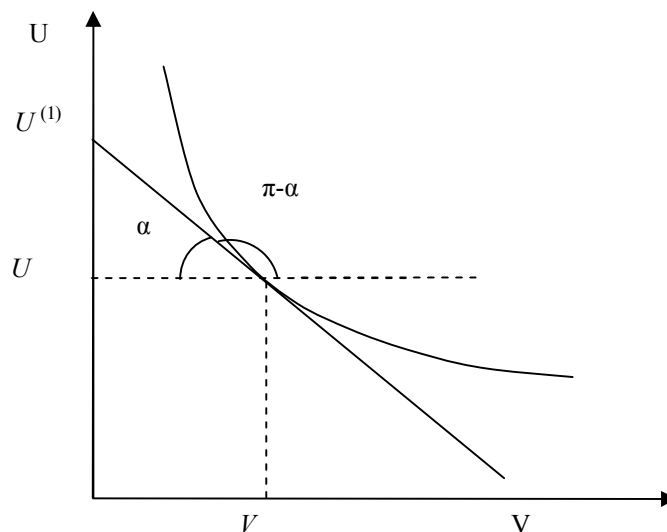
$$A = U - TS \quad (۵۸-۲)$$

در این جا همان‌گونه که پیش از این توضیح داده شد با تبدیل لژاندر، متغیر  $S$  به متغیر  $T$  تبدیل شده است، به طوری که معادله جدید بنیادی به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$A = A(T, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (۵۹-۲)$$

### ۲-۷-۲ تابع بنیادی آنتالپی<sup>۱</sup>

حالا اگر در تابع بنیادی  $U$ ، آنتروپی و مول‌های سیستم ثابت باشند، می‌توان تغییرات انرژی  $U$  را برحسب  $V$  رسم کرد، بنابراین می‌توان تبدیل لژاندر را به صورت شکل ۲-۵ نشان داد.



شکل ۲-۵ نمودار تابع بنیادی انرژی داخلی برحسب حجم و تبدیل لژاندر آن

۳۶ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

$$\tan(\pi - \alpha) = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} = -P \quad (60-2)$$

$$\tan \alpha = -\tan(\pi - \alpha) = \frac{U^{(1)} - U}{V} = P \quad (61-2)$$

پس معادله (۶۱-۲) به صورت زیر نوشته می شود:

$$U^{(1)} = U + PV \quad (62-2)$$

به این ترتیب معادله بنیادی جدید به صورت زیر تعریف می شود:

$$H = U + PV \quad (63-2)$$

که معادله (۶۳-۲) تابع بنیادی آنتالپی نامیده می شود و به صورت زیر نمایش داده می شود:

$$H = H(S, P, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (64-2)$$

همان گونه که ملاحظه می شود در تابع جدید متغیر  $P$  به جای متغیر  $V$  در تابع قدیم  $U$  قرار گرفته است.

### ۳-۷-۲ تابع بنیادی انرژی گیبس<sup>۱</sup>

در قسمت های قبل، توابع بنیادی هلمولتز و آنتالپی با استفاده از تبدیل لژاندر درجه یک از تابع بنیادی انرژی داخلی به دست آمد. در این بخش تبدیل لژاندر عمومی چند درجه ای به صورت زیر بیان می شود:

---

1. Gibbs



ف ۲، تعادلات فازی در سیستم‌های چند فازی ۳۷

$$y^{(k)} = y^{(0)} - \sum_{i=1}^k \xi_i x_i \quad ; \quad \xi_i = \left( \frac{\partial y^{(0)}}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}} \quad (65-2)$$

که معادله (۶۵-۲) تبدیل لژاندر درجه  $k$  نامیده می‌شود.

در این صورت اگر تبدیل لژاندر درجه دو را برای تابع بنیادی  $U$  بنویسیم، خواهیم داشت:

$$U^{(2)} = U - \xi_1 x_1 - \xi_2 x_2 \quad (66-2)$$

که با تعیین و جایگزینی متغیرهای معادله (۶۶-۲) خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} x_1 = S, \quad x_2 = V, \quad \xi_1 = T, \quad \xi_2 = -P \\ U^{(2)} = U - TS + PV \end{aligned} \quad (67-2)$$

با استفاده از معادله (۶۷-۲)، تابع جدید بنیادی انرژی گیبس به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$G = U - TS + PV = H - TS \quad (68-2)$$

$$G = G(T, P, N_1, \dots, N_r) \quad (69-2)$$

روابط دیفرانسیلی هر چهار تابع بنیادی انرژی به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j \quad (70-2)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j \quad (71-2)$$

۳۸ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j \quad (۷۲-۲)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j \quad (۷۳-۲)$$

برای سیستم‌های بسته، توابع مذکور به صورت زیر نوشته می‌شوند:

$$dU = TdS - PdV \quad (۷۴-۲)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (۷۵-۲)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (۷۶-۲)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (۷۷-۲)$$

با استفاده از تعاریف دیفرانسیل کل و مشتقات جزئی برای هر یک از توابع بنیادی می‌توان روابط زیر را نوشت:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, N_j} \quad (۷۸-۲)$$

$$-P = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_j} = \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, N_j} \quad (۷۹-۲)$$

$$V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, N_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N_j} \quad (۸۰-۲)$$

ف ۲، تعادلات فازی در سیستم‌های چند فازی ۳۹

$$-S = \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, N_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_j} \quad (۸۱-۲)$$

$$\mu_j = \left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_{i \neq j}} = \left( \frac{\partial H}{\partial N_j} \right)_{S, P, N_{i \neq j}} = \left( \frac{\partial A}{\partial N_j} \right)_{T, V, N_{i \neq j}} = \left( \frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T, P, N_{i \neq j}} \quad (۸۲-۲)$$

## ۲-۸ روابط ماکسول<sup>۱</sup>

برای یک تابع پیوسته و مشتق‌پذیر مانند  $F = F(x, y)$ ، دیفرانسیل کل به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy \quad (۸۳-۲)$$

که

$$M = \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_y \quad \text{and} \quad N = \left( \frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \quad (۸۴-۲)$$

اگر تابع  $F$  یک تابع کامل<sup>۲</sup> باشد، رابطه زیر برقرار است:

$$\left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_y \quad (۸۵-۲)$$

در این صورت اگر توابع پیوسته و مشتق‌پذیر بنیادی زیر را در نظر بگیریم:

- 
1. Maxwell
  2. Exact function

۴۰ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

$$\begin{aligned} U &= U(S, V, N_1, \dots, N_r) \\ H &= H(S, P, N_1, \dots, N_r) \\ A &= A(T, V, N_1, \dots, N_r) \\ G &= G(T, P, N_1, \dots, N_r) \end{aligned} \quad (۸۶-۲)$$

می‌توان با استفاده از رابطه (۸۵-۲) معادله‌های کامل زیر را برای هر کدام از توابع مذکور نوشت:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} \quad (۸۷-۲)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N} \quad (۸۸-۲)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{P,N_j} \quad (۸۹-۲)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} \quad (۹۰-۲)$$

روابط (۸۷-۲) تا (۹۰-۲) را روابط ماکسول می‌گویند. روابط مفید دیگر به صورت زیر حاصل می‌شوند:

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T}\right)_{P,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{T,P,N_i} \quad (۹۱-۲)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial N_j}\right)_{T,P,N_i} \quad (۹۲-۲)$$

## ۲-۹ خلاصه

معادله‌های حاکم و مفاهیم تعادلات فازی در سیستم‌های چندجزئی، یکی از مباحث مهم در ترمودینامیک است. با استفاده از معادله بنیادی انرژی داخلی و مشتق‌گیری به صورت جزئی از این معادله تعاریف «دمای مطلق»، «فشار» و «پتانسیل شیمیایی» استخراج می‌شود. پتانسیل شیمیایی هر یک از مواد سازنده یک سیستم ساده از تغییرات انرژی داخلی نسبت به تغییرات مولی ماده مورد نظر به دست می‌آید. پس می‌توان نتیجه‌گیری کرد پتانسیل شیمیایی یک ماده تنها برای سیستم باز و یا احتمالاً سیستمی که در آن واکنش انجام می‌شود، قابل تعریف می‌باشد. همچنین با استفاده از معادله حالت می‌توان خواص و متغیرهای غیر قابل اندازه‌گیری را با استفاده از متغیرهای قابل اندازه‌گیری به دست آورد. برخلاف آنتروپی و انرژی داخلی، دما و فشار یک سیستم مرکب با دما و فشار سیستم‌های ساده تشکیل دهنده آن یکسان می‌باشد. همچنین نشان داده شد که معیارهای تعادل برای یک سیستم مرکب چند فازی عبارت از برابری دما، فشار و پتانسیل شیمیایی اجزا در فازها می‌باشد.

از فرض هموژن و درجه یک بودن تابع بنیادی  $U$  و یا  $S$ ، یک رابطه مفید به نام رابطه اوایلر برای یک سیستم ساده به دست آمد، به طوری که این رابطه ارتباط بین متغیرهای مقدراری  $S, U, V, N_j$  و متغیرهای متمرکز  $\mu_j, P, T$  را برقرار می‌کند. از تبدیل لژاندر برای به دست آوردن توابع جدید بنیادی مفیدی مانند توابع انرژی بنیادی هلمهولتز، آنتالپی و گیبس استفاده شد. معادله‌های دیفراسیلی توابع مذکور به دست آمد و سپس روابط ماکسول از آنها مشتق شد.

## پرسش

۱- رابطه آنتروپی، برای یک گاز ایده‌آل تک اتمی (مانند  $He, Ne, Kr$  در فشارهای پایین)

به صورت زیر است:

$$S = N \left[ S^0 + R \ln \left\{ \left( \frac{U}{U^0} \right)^{3/2} \frac{V}{V^0} \right\} \right]$$

۴۲ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

در این رابطه  $V^0, U^0, S^0$  مقادیر ثابت هستند که به حالت مینا یا استاندارد مربوط می‌شوند. با توجه به رابطه انرژی داخلی (۱-۲) سه معادله حالت به شکل معادله‌های (۳-۲) تا (۵-۲) به دست آورید.

۲- انبساط آیزنتروپیک (برگشت‌پذیر و آدیاباتیک) یک سیال خالص با رابطه زیر بیان می‌شود:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \alpha_S = \text{ضریب آیزنتروپیک}$$

عبارتی برای ضریب آیزنتروپیک برحسب متغیرهای قابل اندازه‌گیری و یا مشتق‌های آنها به دست آورید.

۳- عبارت  $(\partial S/\partial P)_{T, N_i}$  را برحسب متغیرهای  $PVTN$  یا مشتقات آنها بنویسید.

۴- عبارت زیر را به فرم تبدیل لژاندر تابع انرژی داخلی بنویسید.

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right]_{P, N_i}$$

۵- معادله  $y^0 = f(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r)$  را در نظر بگیرید. تبدیل لژاندر و مشتقات

آنها برحسب مختصات زیر به دست آورید:

الف:  $f(T, V, \mu_1, \dots, \mu_r)$

ب:  $f[(1/T), V, N_1, \dots, N_r]$

ف ۲، تعادلات فازی در سیستم‌های چند فازی ۴۳

۶- در دمای پایین مخلوطی از آب و مقدار اضافی کلرید فریک، فاز جامد  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  را تشکیل می‌دهد. اگر تعادل در سیستم ایزوله‌ای شامل آب و کلرید فریک طوری برقرار شود که فاز گاز فقط شامل بخار آب، فاز مایع فقط شامل آب و کلرید فریک و فاز جامد شامل  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  باشد، شرایط تعادل را که بر این سیستم حاکم است، به‌طور کامل و روشن بیان کنید (از یونیزه شدن کلرید فریک در محلول صرف نظر کنید)

۷- یک گاز غیر ایده‌آل با ظرفیت گرمایی ثابت  $C_v = 12.56 J/mol K$  دستخوش انبساط آدیاباتیک برگشت‌پذیر می‌شود. رفتار گاز مورد نظر از معادله حالت واندروالس تبعیت می‌کند:

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

که  $a = 0.1362 (J m^3)/(mol^2)$  و  $b = 3.215 \times 10^{-5} m^3/mol$  می‌باشد. عبارتی برای تغییرات دمایی انرژی داخلی گاز به‌دست آورید و مقدار آن را در حجم گاز  $0.1 m^3$ ، تعداد مول‌های 400 و دمای  $294 K$  محاسبه کنید.

۸- یک مخزن صلب با حجم 0.03 مترمکعب تا فشار خیلی پایین تخلیه شده و سپس در حمامی با دمای پایت 244 کلوین قرار داده می‌شود. مقدار 0.5 گرم یخ خالص درون تانک قرار داده می‌شود. در 244 کلوین، تغییر آنتروپی بین بخار آب اشباع و یخ  $11.62 J/g K$  و فشار بخار یخ  $42.8 N/m^2$  گزارش شده است.

الف: برای فرایند تبخیر یخ  $\Delta U, T \Delta S, \Delta A$  و  $Q$  را محاسبه کنید. چه بخشی از یخ در حالت تعادل تبخیر شده است؟

ب: در این مورد به چه نتایجی درباره معیارهای تعادل کلی می‌توان رسید؟

منابع

[1] Callen H. B.; Thermodynamics; John Wiley & Sons, 1960.

- [2] Prausnitz J. N., R. N. Lichtenhaler, and E. G. Agevedo; Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria; 3th edition., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1999.
- [3] Smith, J. M., H. C. Van ness and M. M. Abbott; Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics; 7th edition, McGraw-Hill, 2005.
- [4] Tester, J. W. and M. Modell; Thermodynamics and Its Applications; 3th edition, Prentice-Hall, PTR, 1997.



## خواص ترمودینامیکی مواد خالص و معادلات حالت

### ۱-۳ مقدمه

در فصل قبل روابط بنیادی و توابع پتانسیل شامل  $S$ ،  $U$ ،  $H$ ،  $A$  و  $G$  به دست آمدند و معادلات بین خواص مقداری و متمرکز نشان داده شد. هم‌چنین روابط گیبس - دوهم و ماکسول بررسی شدند.

در این فصل نخست به خواص ترمودینامیکی مواد و سیستم‌های خالص پرداخته می‌شود. خواصی مانند ظرفیت گرمایی ویژه، تراکم‌پذیری هم‌دما و ضریب انبساط حرارتی تعریف می‌گردد. سپس معادلات حالت مکعبی به‌طور مفصل بررسی و توضیح داده می‌شوند. هم‌چنین معادلات حالت غیر مکعبی مانند معادله ویریال معرفی شده و شکل‌های مختلف آن بررسی می‌شود.

### ۲-۳ معادله بنیادی گیبس<sup>۱</sup> برای مواد خالص

برای یک سیستم ساده تک فازی - که از یک ماده خالص تشکیل شده است - متغیرهای مستقل برای تابع انرژی گیبس  $T$ ،  $P$  و  $N$  هستند. متغیرهای مذکور مناسب می‌باشد، زیرا

---

1. Gibbs fundamental equation

#### ۴۶ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

در آزمایشگاه قابل اندازه‌گیری هستند. بنابراین معادله بنیادی گیبس برای یک ماده خالص به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$G = G(T, P, N) \quad (۱-۳)$$

و در شکل دیفرانسیلی به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (۲-۳)$$

که با استفاده از حساب دیفرانسیل خواهیم داشت:

$$-S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N} = -S(T, P, N) \quad (۳-۳)$$

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N} = V(T, P, N) \quad (۴-۳)$$

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P} = \mu(T, P) \quad (۵-۳)$$

توجه شود که معادلات (۳-۳) تا (۵-۳) به ترتیب آنتروپی، حجم و پتانسیل شیمیایی هستند و به آن‌ها معادلات حالت ترمودینامیکی اطلاق می‌شود. سه معادله مذکور از تابع بنیادی  $G = G(T, P, N)$  به دست می‌آیند که با داشتن تابع  $G$  یا هر سه معادله حالت می‌توان تمام اطلاعات ترمودینامیکی را برای یک سیستم ساده به دست آورد.

### ۳-۳ خواص حجمی مواد خالص

خواص حجمی مواد خالص، اولین خواص ترمودینامیکی هستند که با آزمایش‌هایی ساده قابل اندازه‌گیری می‌باشند؛ به عبارتی علاوه بر  $P$ ،  $V$  و  $T$  خواصی مانند ظرفیت گرمایی ویژه<sup>۱</sup>، تراکم‌پذیری هم‌دم<sup>۲</sup> و ضریب انبساط حرارتی<sup>۳</sup> قابل اندازه‌گیری در آزمایشگاه هستند. حالا در این جا به تعریف این خواص پرداخته می‌شود.

#### ۱-۳-۳ ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت ( $C_P$ )

ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت، به صورت تغییرات گرمایی سیستم نسبت به دما بر واحد جرم در فشار ثابت تعیین می‌شود. پس ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$C_P = \frac{1}{N} \frac{\delta Q_{rev.}}{dT} \quad (۶-۳)$$

که  $Q_{rev.}$  گرمای برگشتی اضافه شده به سیستم،  $T$  و  $N$  به ترتیب دمای مطلق و تعداد مول‌های ماده خالص می‌باشند. از طریق قانون دوم ترمودینامیک خواهیم داشت:

$$\delta Q_{rev.} = TdS \quad (۷-۳)$$

که با ترکیب دو معادله (۶-۳) و (۷-۳) می‌توان نوشت:

$$C_P = \frac{T}{N} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (۸-۳)$$

- 
1. Special heat capacity
  2. Isothermal compressibility
  3. Coefficient of thermal expansion

۴۸ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

در این صورت با تعریف آنتروپی مولی، یعنی  $s = S/N$  و با فرض این‌که  $N$  (تعداد کل مول‌های سیستم) مقداری ثابت می‌باشد، رابطه (۸-۳) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$C_P = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (9-3)$$

از طرفی با استفاده از قانون زنجیره‌ای می‌توان نوشت:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} = \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{P,N} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (10-3)$$

که در رابطه بالا  $H$ ، آنتالپی سیستم خالص است. در فصل قبل توضیح داده شد که  $\left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{P,N} = \frac{1}{T}$  می‌باشد. پس خواهیم داشت:

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (11-3)$$

که با در نظر گرفتن  $H = N.h$  و  $S = N.s$ ، رابطه (۱۱-۳) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_{P,N} = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (12-3)$$

که  $h$  و  $s$  به ترتیب آنتالپی مولی و آنتروپی مولی ماده خالص می‌باشند. پس با ترکیب معادلات (۹-۳) و (۱۲-۳) خواهیم داشت:

ف ۳. خواص ترمودینامیکی مواد خالص و معادلات حالت ۴۹

$$C_P = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (13-3)$$

به همین ترتیب ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت را نیز به صورت زیر می توان نوشت:

$$C_V = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_{V,N} = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (14-3)$$

که  $u$ ، انرژی داخلی مولی سیستم خالص ساده است.

### ۳-۳-۲ تراکم پذیری هم دما

تراکم پذیری هم دما برای یک ماده خالص به صورت زیر تعریف می شود:

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_{T,N} \quad (15-3)$$

که  $v = V/N$ ، حجم مولی ماده خالص است.

### ۳-۳-۳ ضریب انبساط حرارتی

ضریب انبساط حرارتی نیز برای یک سیستم خالص ساده به صورت زیر تعریف می شود:

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (16-3)$$

باید توجه کرد که چهار خواص  $C_P$ ،  $C_V$ ،  $\alpha$  و  $\beta$  مستقل نمی باشند و رابطه زیر بین

آنها برقرار می باشد:

$$C_V = C_P - \frac{T_V \alpha^2}{\beta} \quad (۱۷-۳)$$

که معمولاً با داشتن  $C_V$ ،  $\alpha$  و  $\beta$  می‌توان  $C_P$  را از رابطه (۱۷-۳) به‌دست آورد.

### ۳-۴ رفتار $PVT$ و تئوری حالت‌های متناظر<sup>۱</sup> مواد خالص

در بخش قبل توضیح داده شد که داشتن اطلاعات  $PVT$  یک ماده خالص اجازه می‌دهد تا خواص حجمی مواد خالص مانند  $C_P$ ،  $C_V$ ،  $\alpha$  و  $\beta$  را به‌دست آورد؛ به‌عبارتی با داشتن خواص  $PVT$  و حجمی می‌توان تمام خواص ترمودینامیکی و انرژی‌های پتانسیل ترمودینامیکی مانند  $H$ ،  $A$  و  $G$  را محاسبه کرد. در این‌جا به رفتار  $PVT$  یک ماده خالص در حالت‌های گاز، مایع و جامد پرداخته می‌شود. بطور کلی رفتار غیر ایده‌آل یا  $PVT$  یک ماده به‌صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$Z = \frac{PV}{NRT} = \frac{P_V}{RT} \quad (۱۸-۳)$$

که  $Z$  ضریب تراکم‌پذیری<sup>۲</sup> است. برای گاز ایده‌آل  $Z = 1$  خواهد بود. برای مایعات در حوالی نقطه بحرانی مقدار  $Z$  در بازه  $0.01 - 0.20$  می‌باشد. برای گازهای واقعی مقدار  $Z$  می‌تواند بیش‌تر و یا کم‌تر از یک باشد. ضریب تراکم‌پذیری در نقطه بحرانی به‌صورت  $Z_c = P_c V_c / RT_c$  تعریف می‌شود که زیرنویس  $C$  به معنی نقطه بحرانی<sup>۳</sup> است. با توجه به جدول ارائه شده در ضمیمه  $B$  کتاب ترمودینامیک اسمیت و وان‌نس، مقدار  $Z_c$  برای مواد معمولی و غیر قطبی معمولاً در بازه  $0.24 - 0.31$  می‌باشد. اما برای مواد قطبی مقدار  $Z_c$  کم‌تر از مقدار آن برای مواد غیر قطبی است.

---

1. Corresponding state theory  
2. Compressibility factor  
3. Critical point

ف ۳، خواص ترمودینامیکی مواد خالص و معادلات حالت ۵۱

رفتار  $PVT$  مواد خالص را معمولاً با معادلات حالت<sup>۱</sup> توصیف می‌کنند. معادلات حالت در ترمودینامیک به گروه‌های زیر تقسیم‌بندی می‌شوند:

۱- معادلات حالت مکعبی<sup>۲</sup>

۲- معادلات حالت غیر مکعبی<sup>۳</sup>

۳- تئوری حالت‌های متناظر<sup>۴</sup>

۴- معادلات حالت ملکولی (آماری)<sup>۵</sup>

معادله حالت مکعبی اولین بار توسط واندروالس<sup>۶</sup> در سال ۱۸۷۳ ارائه شد. این معادله حالت با استفاده از ترمودینامیک آماری بر اساس نیروهای برهم‌کنش مولکولی توسعه داده شد. بعد از معادله حالت واندروالس معادلات حالت مکعبی متعددی در منابع توسعه داده شده‌اند. تمام معادلات حالت مکعبی غیر از واندروالس تجربی می‌باشند. در این بخش به شکل عمومی انواع معادلات حالت و خصوصیات آن‌ها پرداخته می‌شود.

معادلات حالت غیر مکعبی با معرفی معادله حالت ویرال<sup>۷</sup> شروع شد. این گونه معادلات فقط برای گازها قابل استفاده می‌باشند. از طرفی نظریه حالت‌های متناظر نیز برای گاز و بخار استفاده می‌شود. این تئوری رفتار  $PVT$  گازها را به صورت منحنی‌هایی خاص توصیف می‌کند که در قسمت‌های بعدی به آن پرداخته خواهد شد.

برای بسیاری از مواد شدیداً قطبی و سیستم‌های پیچیده مانند مواد پلیمری و الکترولیت‌ها، استفاده از معادلات حالت مکعبی مقدور نیست. به‌علت نیروهای برهم‌کنش ملکولی پیچیده در محلول مواد مذکور برای این گونه سیستم‌ها می‌توان با استفاده از ترمودینامیک آماری و توسعه تابع انرژی هلمولتز، معادله حالت ملکولی مناسبی به‌دست آورد.

- 
1. Equation of state
  2. Cubic equation of state
  3. Non cubic equation of state
  4. Corresponding of state theory
  5. Statistical equation of state
  6. Van der waals
  7. Virial

## ۳-۴-۱ معادلات حالت مکعبی

برای پیش‌بینی رفتار  $PVT$  مواد نیاز به یک معادله حالت عمومی تحلیلی<sup>۱</sup> است که به مهندسان اجازه دهد تا با استفاده از کامپیوتر به طراحی واحدهای عملیاتی در فرایندهای شیمیایی پردازند.

دو نوع روش برای توصیف رفتار  $PVT$  مواد ارائه شده است. یک روش به‌وسیله فیزیکدانان و شیمی فیزیکدانان<sup>۲</sup> ارائه شده و روش دیگر به‌وسیله مهندسان شیمی توسعه داده شده است. در روش اول از مکانیک آماری استفاده شده است و با به‌کارگیری ابزارهایی مانند مونت‌کارلو<sup>۳</sup> یا دینامیک ملکولی<sup>۴</sup>، پارامترهای انرژی برهم‌کنش ملکولی از طریق بهینه‌سازی خواص ماکروسکوپی مانند دما، فشار و ... به‌دست می‌آیند. به‌رحال این روش برای گاز ایده‌آل مناسب است ولی منجر به روابط تحلیلی برای محاسبه خواص سیال‌ها نمی‌شود.

در روش دوم روابط تجربی برای برازش داده‌های آزمایشگاهی مانند دانسیته و فشار بخار مواد خالص ارائه شده است. دو روش تجربی عمومی تاکنون ارائه شده است که روش اول توسعه معادلات حالت مکعبی بر اساس معادله حالت مکعبی واندروالس است. روش دیگر استفاده از معادلات غیر مکعبی ویربال برای پیش‌بینی رفتار  $PVT$  گاز و بخار می‌باشد. در روش اول معادله حالت مکعبی به‌صورت عمومی به شکل زیر بیان شده است:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T, \omega)}{v^2 + k_1bv + k_2b^2} \quad (۱۹-۳)$$

در این جا  $k_1$  و  $k_2$  ثابت‌های عددی هستند که برای هر معادله حالت مکعبی متفاوت می‌باشند. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود معادلات حالت مکعبی دو پارامتر " $a$ " و " $b$ " با نام‌های پارامتر جاذبه و پارامتر دافعه دارند که از طریق خواص بحرانی برای هر ماده خالص

---

1. Analytically  
2. Physical chemistry  
3. Monte carlo  
4. Molecular dynamic



ف ۳. خواص ترمودینامیکی مواد خالص و معادلات حالت ۵۳

به دست می‌آیند. اگر معادله (۱۹-۳) را ساده نماییم، معادله مکعبی برحسب حجم به صورت زیر به دست خواهد آمد:

$$v^3 + \left( k_1 b - b - \frac{RT}{P} \right) v^2 + \left( k_2 b^2 - k_1 b^2 - \frac{RT}{P} k_1 b + \frac{a(T, \omega)}{P} \right) v - \left( k_2 b^3 + \frac{RT}{P} k_2 b^2 + \frac{a(T, \omega)}{P} b \right) = 0 \quad (20-3)$$

در این جا چگونه می‌توان پارامترهای  $a$  و  $b$  را برای هر سیال خالص محاسبه کرد. برای این کار نخست به طور عملی با استفاده از معادله حالت مکعبی فشار یک سیستم خالص را در دمای ثابت برحسب حجم مولی ماده خالص مطابق شکل ۳-۱ رسم می‌کنیم. همان‌گونه که از شکل ۳-۱ مشاهده می‌شود و با استفاده از معیارهای تعادلی دو فاز بخار و مایع برای یک سیستم خالص در دمای ثابت، زمانی دو فاز در تعادل خواهند بود که مساحت بالای منحنی در فشار بخار اشباع با مساحت پایین منحنی برابر باشد. اگر معادله بنیادی برای یک سیستم بسته خالص به صورت زیر نوشته شود:

$$d\mu = sdT + vdP \quad (21-3)$$

با انتگرال‌گیری از معادله بالا خواهیم داشت:

$$\int_L^V d\mu = \int_L^V sdT + \int_L^V vdP = \mu^L - \mu^V = 0 \quad (22-3)$$

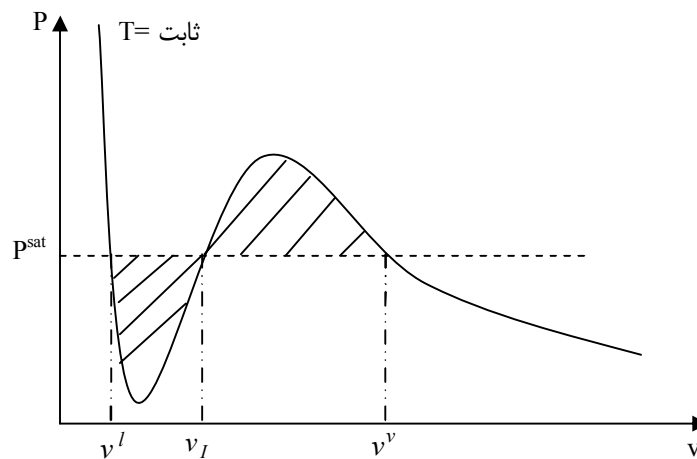
چون دما ثابت می‌باشد،

$$\int_L^V vdP = \int_L^V d(Pv) - \int_L^V Pdv \quad (23-3)$$

پس می‌توان نوشت:

$$P^{sat} (v^V - v^L) - \int_L^V P dv = 0 \quad (24-3)$$

با مقایسه معادلات مذکور ملاحظه می‌شود که مساحت دو ناحیه هاشور خورده برابر می‌باشد.



شکل ۱-۳ شماتیک فشار - حجم با استفاده از معادله حالت مکعبی

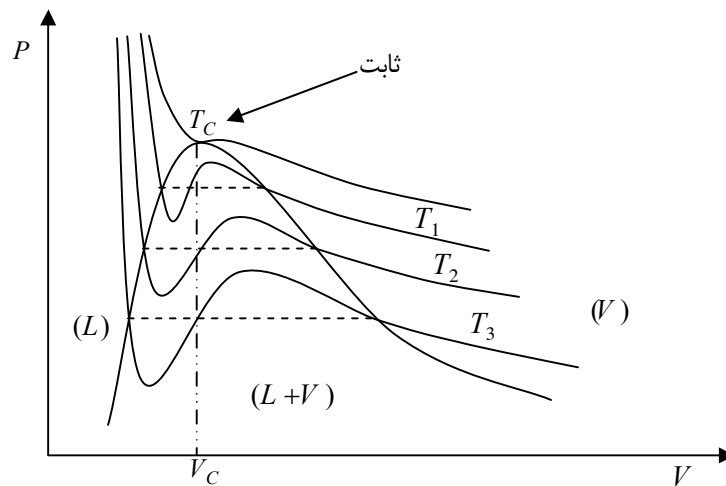
از طرفی ملاحظه می‌شود که در حالت تعادلی و در دمای ثابت، معادله مکعبی سه ریشه به صورت  $v^l$ ،  $v_I$  و  $v^v$  دارد که  $v^v$  حجم مولی بخار اشباع و  $v^l$  حجم مولی مایع اشباع در تعادل هستند. ریشه  $v_I$  کمیت داشته ولی مفهوم فیزیکی ندارد. حال اگر ایزوترم‌های معادله حالت مکعبی بر اساس شکل ۲-۳ رسم شود، می‌توان دیاگرام فازی  $Pv$  را برای یک ماده خالص به دست آورد. بر اساس شکل ۲-۳ ملاحظه می‌شود که تمام ایزوترم‌ها نقاط بیشینه و کمینه دارند، ولی در فشار، حجم و دمای نقطه بحرانی

ف ۳. خواص ترمودینامیکی مواد خالص و معادلات حالت ۵۵

نقاط مذکور برهم منطبق می‌شوند، به طوری که معادله حالت مکعبی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$(v - v_c)^3 = 0 \quad (۲۵-۳)$$

اگر دیاگرام فازی  $Pv$  بر اساس شکل (۲-۳) بررسی شود، ملاحظه می‌شود که سه ناحیه وجود دارد که به ترتیب ناحیه بخار ( $V$ )، ناحیه مایع ( $L$ ) و ناحیه وجود هم‌زمان بخار-مایع ( $L+V$ ) می‌باشند.



شکل ۲-۳ دیاگرام فازی  $Pv$  برای ماده خالص

پارامترهای معادله حالت - که به صورت  $a$  و  $b$  ارائه شده‌اند - به ترتیب به پارامترهای جاذبه و دافعه اطلاق می‌شوند. رفتار  $PVT$  مواد بر اساس نیروهای برهم‌کنش ملکولی قرار دارد که نیروها به دو بخش نیروهای جاذبه و دافعه تقسیم می‌شوند. در فصل‌های بعدی ماهیت نیروهای جاذبه و دافعه بررسی خواهند شد. بنابراین معادله حالت مکعبی زمانی برقرار است که روابط مشتق‌های اول و دوم فشار در نقطه بحرانی برابر صفر باشند.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c, critical} = 0 \quad (26-3)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_c, critical} = 0 \quad (27-3)$$

به این ترتیب با استفاده از معادلات (۲۶-۳) و (۲۷-۳) می‌توان پارامترهای  $a$  و  $b$  را برحسب خواص بحرانی برای هر ماده خالص به‌دست آورد. از طرفی با استفاده از معادله (۲۵-۳) نیز پارامترهای مذکور به‌دست می‌آیند. برای نمونه معادله حالت واندروالس را که با فرض  $k_1 = k_2 = 0$  از معادله حالت عمومی (۱۹-۳) به‌دست می‌آید و به‌شکل زیر نوشته می‌شود، در نظر بگیرید:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (28-3)$$

حالت مکعبی این معادله حالت در نقطه بحرانی به فرم زیر نوشته می‌شود:

$$v^3 - \left(b + \frac{RT_c}{P_c}\right)v^2 + \frac{a}{P_c}v - \frac{ab}{P_c} = 0 \quad (29-3)$$

حال اگر معادله (۲۵-۳) بسط داده شود، می‌توان به معادله زیر دست پیدا کرد:

$$v^3 - 3v_c v^2 + 3v_c^2 v - v_c^3 = 0 \quad (30-3)$$

با مقایسه عبارت‌های متناظر معادلات (۲۹-۳) و (۳۰-۳) می‌توان روابط زیر را نوشت:

ف ۳. خواص ترمودینامیکی مواد خالص و معادلات حالت ۵۷

$$b + \frac{RT_c}{P_c} = 3v_c \quad (۳۱-۳)$$

$$\frac{a}{P_c} = 3v_c^2 \quad (۳۲-۳)$$

$$\frac{ab}{P_c} = v_c^3 \quad (۳۳-۳)$$

با حل سه معادله (۳۱-۳) تا (۳۳-۳)، پارامترهای  $a$  و  $b$  برحسب حجم بحرانی، فشار بحرانی و دمای بحرانی به صورت‌های زیر به دست می‌آید:

$$b = \frac{v_c}{3} = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (۳۴-۳)$$

$$a = \frac{9}{8}RT_c v_c = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

باید توجه داشت که پارامتر  $b$  در بیش‌تر معادلات حالت معادل پارامتر حجمی غیر مشمول کره سخت<sup>۱</sup>  $b^{HS}$  می‌باشد. پس می‌توان نوشت:

$$b = b^{HS} = \frac{2\pi\sigma^3 N_0}{3} = 4b_0 \quad (۳۵-۳)$$

که در رابطه بالا،  $b_0$  حجم ملکولی کره سخت با قطر  $\sigma$  است و  $N_0$  عدد آواگادرو می‌باشد. از طرفی با استفاده از معادله (۳۴-۳) ضریب تراکم‌پذیری در نقطه بحرانی به صورت  $Z_c = 0.375$  برای تمام سیال‌ها به دست می‌آید. ولی برای بسیاری از سیال‌ها، مقدار  $Z_c$  کم‌تر از

---

1. Hard-sphere excluded volume

## ۵۸ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

مقداری است که از معادله حالت واندروالس به دست می‌آید. علاوه بر آن معادله واندروالس نمی‌تواند تخمین صحیحی برای مقادیر ترمودینامیکی مانند آنتالپی و آنتروپی سیال‌ها ارائه کند، زیرا پارامتر  $a$  در معادله واندروالس مستقل از دما بوده و مقداری ثابت می‌باشد. معادله واندروالس به شکل دانسیته به صورت زیر نیز نشان داده می‌شود:

$$Z = 1 + \frac{b\rho}{1-b\rho} - \frac{a\rho}{RT} \quad (36-3)$$

که  $\rho = 1/v$  دانسیته مولی می‌باشد. هم‌چنین معادله واندروالس به صورت مکعبی بر حسب  $Z$  به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + AZ - AB = 0$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2}, \quad B = \frac{bP}{RT} \quad (37-3)$$

از طرفی ضریب تراکم‌پذیری برای یک سیال به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$Z = 1 + Z_{rep} + Z_{att} \quad (38-3)$$

که  $Z_{rep}$  ضریب تراکم‌پذیری دافعه و  $Z_{att}$  ضریب تراکم‌پذیری جاذبه می‌باشند. با مقایسه معادلات (36-3) و (38-3) ملاحظه می‌شود که عبارتهای دوم و سوم در معادله (36-3) بترتیب عبارتهای دافعه و جاذبه در معادله واندروالس می‌باشند. البته در حالتی که گاز ایده‌آل باشد، این دو عبارت ناپدید می‌شود، به طوری که  $Z = 1$  خواهد بود. همان‌گونه که توضیح داده شد، معادله واندروالس معادله مناسبی برای پیش‌بینی رفتار  $PVT$  نمی‌باشد. از این نظر تاکنون معادلات مکعبی متنوعی پیشنهاد شده‌اند. از معادلات مشهور - که

ف ۳. خواص ترمودینامیکی مواد خالص و معادلات حالت ۵۹

کاربرد وسیعی در محاسبات ترمودینامیکی سیال‌ها به‌خصوص هیدروکربورها دارد، می‌توان از معادله حالت ردلیخ- ونگ<sup>۱</sup> و پنگ-رابینسون<sup>۲</sup> نام برد. مارتین<sup>۳</sup> در سال ۱۹۶۷ شکلی عمومی برای پارامترهای  $a$  و  $b$  معادلات حالت مکعبی را به‌صورت زیر ارائه کرد:

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (۳۹-۳)$$

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (۴۰-۳)$$

که در رابطه بالا  $\Omega_b = \lambda_b \bar{Z}_c$  و  $\Omega_a = \lambda_a \bar{Z}_c$  می‌باشند. در این‌جا  $\bar{Z}_c$  ضریب تراکم‌پذیری در نقطه بحرانی است. مقادیر  $\lambda_b$  و  $\lambda_a$  دو عدد ثابت است که برای هر معادله حالت مکعبی، مقادیر متفاوتی دارند. برای مثال، برای معادله حالت واندروالس  $\lambda_a = 0.42187$  و  $\lambda_b = 0.125$  می‌باشند.

### ۳-۴-۱-۱ معادله حالت ردلیخ - ونگ<sup>۴</sup>

با قرار دادن  $k_2 = 0, k_1 = 1$  معادله حالت دو پارامتری  $RK$  (۱۹۴۱) به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T_r)}{v(v+b)} \quad (۴۱-۳)$$

در این‌جا با روش مشابهی که برای معادله حالت واندروالس اعمال شد خواهیم داشت:

- 
1. Redlich- Kwong
  2. Peng-Robinson
  3. Martin
  4. RK EOS

۶۰ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

$$a(T_r) = a_c T_r^{-1/2} \quad (۴۲-۳)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (۴۳-۳)$$

$$a_c = 0.42747 \frac{R^2 T_c^{3/2}}{P_c} \quad (۴۴-۳)$$

در این جا توجه شود که

$$\Omega_b = \frac{2^{1/3} - 1}{3} = 0.08664 \quad (۴۵-۳)$$

$$\Omega_a = \left[ (2^{1/3} - 1) \right]^{-1} = 0.42747 \quad (۴۶-۳)$$

معادله حالت  $RK$  برحسب  $Z$  به صورت زیر به دست می‌آید:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (۴۷-۳)$$

$$A = 0.42747 \frac{P_r}{T_r^{5/2}}, \quad B = 0.08664 \frac{P_r}{T_r}$$

۳-۴-۱-۲ معادله حالت سوآو-ردلیخ-ونگ<sup>۱</sup>

سوآو در سال ۱۹۷۲ معادله حالت  $RK$  را با معرفی تابع جدیدی برای  $a$  به صورت زیر پیشنهاد نمود:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T, \omega)}{v(v+b)} \quad (۴۸-۳)$$

$$a(T, \omega) = a_c \alpha(T_r, \omega)$$

---

1. Soave -Redlich-Kwong- (SRK EOS)



ف ۳. خواص ترمودینامیکی مواد خالص و معادلات حالت ۶۱

که  $T_r = T/T_c$  دمای نقصانی یا کاهیده و  $\omega$  ضریب بی‌مرکزی پیتزر است که به صورت زیر تعریف شده است:

$$\omega = -\log_{10} \left( \frac{P^{sat}}{P_c} \right)_{T_r=0.7} - 1 \quad (۴۹-۳)$$

که  $P^{sat}$  فشار بخار اشباع است. تابع آلفا و سایر پارامترها به صورت زیر تعریف شده‌اند:

$$\alpha_{SRK}(T_r, \omega) = \left( 1 + k(1 - \sqrt{T_r}) \right)^2 \quad (۵۰-۳)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad \& \quad a_c = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (۵۱-۳)$$

گرابوسکی و دابرت با استفاده از داده‌های فشار بخار  $API$ ، معادله دقیق زیر را برای  $k$  به دست آوردند:

$$k = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2 \quad (۵۲-۳)$$

معادله مذکور با معادله اولیه - که به وسیله سوآو پیشنهاد شد - متفاوت می‌باشد. معادله اولیه ارائه شده برای  $k$  به صورت زیر است:

$$k = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (۵۳-۳)$$

۶۲ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

۳-۱-۴-۳ معادله حالت پنگ رایینسون<sup>۱</sup>

پنگ- رایینسون در سال ۱۹۷۶ معادله حالت مکعبی موفقیتی به صورت زیر ارائه داد که در این جا  $k_1=2$  و  $k_2=-1$  می‌باشند.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T, \omega)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (۵۴-۳)$$

$$a(T, \omega) = a_c \alpha(T_r, \omega) \quad (۵۵-۳)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = \left(1 + k(1 - \sqrt{T_r})\right)^2 \quad (۵۶-۳)$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (۵۷-۳)$$

$$a_c = 0.457235 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (۵۸-۳)$$

رابطه  $k$  از طریق برازش داده‌های فشار بخار از نقطه جوش تا نقطه بحرانی به صورت زیر به دست آمده است:

$$k = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26993\omega^2 \quad (۵۹-۳)$$

برای اجزای سنگین، رابطه  $k$  به صورت زیر اصلاح شده است:

ف ۳، خواص ترمودینامیکی مواد خالص و معادلات حالت ۶۳

$$k = 0.3796 + 1.485\omega - 0.1644\omega^2 + 0.01667\omega^3 \quad (60-3)$$

شکل دانسیته معادله حالت پنگ - رایبسون به صورت زیر نشان داده می شود:

$$Z = 1 + \underbrace{\frac{b\rho}{1-b\rho}}_{Z_{rep}} - \underbrace{\frac{a}{bRT} \frac{b\rho}{1+2b\rho-b^2\rho^2}}_{Z_{att}} \quad (61-3)$$

معادله پنگ - رایبسون بر حسب ضریب تراکم پذیری به صورت زیر نوشته می شود:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (62-3)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2}, \quad B = \frac{bP}{RT}$$

قابل توجه است که برای معادله حالت  $RK$  مقدار  $Z_c = 0.333$  و برای معادله حالت  $PR$ ،  $Z_c = 0.307$  می باشد. پیش از این اشاره شد که برای سیال‌ها واقعی مقادیر  $Z_c$  بین  $0.24 < Z_c < 0.31$  است، به طوری که معادله حالت  $PR$  رفتار  $PVT$  سیال‌ها را بهتر می تواند پیش بینی نماید.

برای دقت بیشتر معادله حالت مکعبی دو پارامتری، ماتیاس و کپمن<sup>۱</sup> در سال ۱۹۸۳ رابطه زیر را برای  $\alpha$  پیشنهاد کرد.

$$\alpha(T_r, \omega) = \left[ 1 + C_1(1 - \sqrt{T_r}) + C_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + C_3(1 - \sqrt{T_r})^3 \right]^2 \quad (63-3)$$

که ضرایب  $C_1$ ،  $C_2$  و  $C_3$  با برازش داده‌های فشار بخار به دست می آیند.

۶۴ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلولها

### ۳-۴-۱-۴ معادله حالت پاتل - تجا

پاتل و تجا در سال ۱۹۸۲ عبارت جاذبه معادله حالت پنگ-رابینسون را با اضافه کردن یک پارامتر جدید به صورت زیر اصلاح کردند:

$$P = \frac{RT}{v-b} + \frac{a(T, \omega)}{v(v+b)+c(v-b)} \quad (۶۴-۳)$$

که در این معادله، پارامتر  $c$  به صورت زیر تعریف می شود:

$$c = \Omega_c \frac{RT_C}{P_C} ; \Omega_c = 1 - 3\bar{Z}_C \quad (۶۵-۳)$$

که  $\bar{Z}_C$  ضریب تراکم پذیری تنظیمی است که از برازش داده ها به صورت زیر به دست می آید:

$$\bar{Z}_C = 0.329032 - 0.076799\omega + 0.0211947\omega^2 \quad (۶۶-۳)$$

با اعمال مقدار  $c$  از معادله (۶۵-۳) در نقطه بحرانی پارامترهای دیگر از روابط زیر به دست می آیند.

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\bar{Z}_C)\Omega_b^2 + 3\bar{Z}_C^2\Omega_b - \bar{Z}_C^3 = 0 \quad (۶۷-۳)$$

$\Omega_b$  به عنوان کم ترین ریشه معادله (۶۷-۳) در نظر گرفته شده است، به طوری که مقدار تقریبی به صورت زیر حاصل می شود.

$$\Omega_b = 0.32429\bar{Z}_C - 0.022005 \quad (۶۸-۳)$$

ف ۳. خواص ترمودینامیکی مواد خالص و معادلات حالت ۶۵

و دیگر پارامتر معادله پتل-تجا به صورت زیر به دست می آید:

$$\Omega_a = 3\bar{Z}_C^2 + 3(1 - 2\bar{Z}_C)\Omega_b + \Omega_b^2 + (1 - 3\bar{Z}_C) \quad (۶۹-۳)$$

در حالتی که  $\bar{Z}_C = 0.307$  و یا  $\bar{Z}_C = 0.333$  در نظر گرفته شود، معادله پتل-تجا به ترتیب به معادلات *PR* و *SRK* تبدیل می شود.

مقدار پارامتر  $k$  با برازش داده های فشار بخار مواد خالص به صورت زیر به دست می آید.

$$k = 0.452413 + 1.30982\omega - 0.295937\omega^2 \quad (۷۰-۳)$$

جدول ۱-۳ خلاصه معادلات حالت مکعبی را نشان می دهد.

جدول ۱-۳ مقادیر پارامترهای معادله حالت کلی مکعبی برای معادلات حالت مختلف

CEOS	$\Omega_a$	$\Omega_b$	$a(\text{Tr}, \omega)$	$k_1$	$k_2$	$Z_C$
van der Waals (1890)	0.42187	0.125	1	0	0	0.375
Redlich and Kwong (1949)	0.42747	0.08664	$1/T_r^{0.5}$	1	0	0.333
Soave (1972)	0.42747	0.08664	$\left( \frac{1 + (0.480 + 1.574\omega)^2}{-0.176\omega^2(1 - \sqrt{T_r})} \right)$	1	0	0.333
Peng and Robinson (1976)	0.457235	0.077796	$\left( \frac{1 + (0.37464 + 1.5422\omega)^2}{-0.269926\omega^2(1 - \sqrt{T_r})} \right)$	2	-1	0.307
Patel and Teja (1982)	$3\bar{Z}_C^2 + 3(1 - 2\bar{Z}_C)\Omega_b$ * $+(1 - 3\bar{Z}_C) + \Omega_b^2 = 0$	$\Omega_b^3 + (2 - 3\bar{Z}_C)\Omega_b^2$ * $+ 3\bar{Z}_C^2\Omega_b - \bar{Z}_C^3 = 0$	$\left( \frac{1 + (0.452413 + 1.30982\omega)^2}{-0.295937\omega^2(1 - \sqrt{T_r})} \right)$	-	-	$\bar{Z}_C = 0.329032 - 0.076799\omega$ * $+ 0.0211947\omega^2$

\* کوچک ترین ریشه مثبت از تابع چند جمله ای

معادله حالت مکعبی به صورت دیگر و در حالت کلی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T, \omega)}{(v+nb)(v+mc)} \quad (۷۱-۳)$$

$$a(T, \omega) = a_c \alpha(T_r, \omega)$$

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، معادله حالت (۷۱-۳) دارای ۳ پارامتر  $a$ ،  $b$  و  $c$  می‌باشد که  $c$  پارامتر سوم است که شبیه به پارامتر معادله پاتل و تجا<sup>۱</sup> پیشنهاد شده است. حالت‌های مختلف برای معادلات حالت مکعبی به صورت زیر ارائه می‌شود:

معادله حالت  $SRK$ :  $c = b$  ,  $n = 0$  ,  $m = 1$

معادله حالت  $PR$ :  $c = b$  ,  $n = 1 - \sqrt{2}$  ,  $m = 1 + \sqrt{2}$

معادله حالت  $NM$  ( $Nasrifar \& Moshfeghian$ ):

$c = b$  ,  $n = 1 - \sqrt{3}$  ,  $m = 1 + \sqrt{3}$

معادله حالت  $TST$  ( $Twu, Sim, Tassone$ ):

$c = b$  ,  $n = 0.5$  ,  $m = 3$

### ۳-۴-۵ معادله حالت $HKM$ <sup>۲</sup>

حق‌طلب و همکاران معادله حالت سه پارامتری  $HKM$  را در سال ۲۰۱۰ به صورت معادله (۷۱-۳) ارائه دادند که پارامترهای  $a$ ،  $b$  و  $c$  به صورت زیر به دست می‌آید:

$$a(T, \omega) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r, \omega) \quad (۷۲-۳)$$

---

1. Patel-Teja  
2. Haghtalab-Kamali-Mazloumi

ف ۳. خواص ترمودینامیکی مواد خالص و معادلات حالت ۶۷

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (۷۳-۳)$$

$$c = \Omega_c \frac{RT_c}{P_c} \quad (۷۴-۳)$$

$$\bar{Z}_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} \quad (۷۵-۳)$$

$$n = m = -0.5$$

که مقادیر  $\Omega_a$ ،  $\Omega_b$  و  $\Omega_c$  از معادلات زیر محاسبه می‌شوند:

$$\Omega_c = -2 + 6\bar{Z}_c - 3\Omega_b \quad (۷۶-۳)$$

$$\Omega_b^3 + (1.25 - 3\bar{Z}_c)\Omega_b^2 + (3\bar{Z}_c^2 + 0.5(1 - 3\bar{Z}_c))\Omega_b - \bar{Z}_c^3 = 0 \quad (۷۷-۳)$$

$$\Omega_a = 3\bar{Z}_c^2 - 0.25\Omega_b\Omega_c - 0.5(\Omega_b + \Omega_c)(\Omega_b + 1) \quad (۷۸-۳)$$

برای معادله حالت  $HKM$  ضریب تراکم‌پذیری با برآزش داده‌های فشار بخار اشباع و دانسیته سیال‌ها خالص در نقطه بحرانی به صورت زیر به دست آمده است:

$$\bar{Z}_c = 0.3181 - 0.0375\omega - 0.0300\omega^2 \quad (۷۹-۳)$$

$$(۸۰-۳)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = \exp\left[(4.5298 + 2.8698T_r)(1 - (1.0529 + 0.2065\omega - 0.04787\omega^2)^{\ln T_r})\right]$$

برای استفاده از معادله حالت  $HKM$  با محاسبه  $\bar{Z}_c$ ، نخست از معادله (۳-۷۷) ریشه مثبت  $\Omega_b$  به دست می‌آید و سپس از معادلات (۳-۷۶) و (۳-۷۸)، به ترتیب مقادیر  $\Omega_c$  و  $\Omega_a$  محاسبه می‌شوند. سپس با جاگذاری در معادلات (۳-۷۲) تا (۳-۷۴)، مقادیر پارامترهای  $a$ ،  $b$  و  $c$  محاسبه شده و در معادله حالت (۳-۷۱) جایگزین می‌شوند تا محاسبات برای به دست آوردن حجم مولی فاز بخار و مایع به دست آیند. معادله حالت  $HKM$ ، معادله موفق‌تری برای محاسبات تعادلی بخار-مایع سیستم‌های خالص، دوجزئی و چندجزئی می‌باشد که برای پیش‌بینی رفتار تعادلی سیستم‌های غیر قطبی و قطبی استفاده می‌شود و در مقایسه با معادله حالت  $PR$  نتایج بهتر و دقیق‌تری ارائه می‌کند.

همان‌گونه که ملاحظه شد، در بیش‌تر معادلات حالت مکعبی، عبارت دافعه ( $Z_{rep}$ ) از نوع واندروالس است. عبارت دافعه مذکور به علت آثار حجم غیر مشمول دقت خوبی در پیش‌بینی رفتار  $PVT$  سیال‌های واقعی ندارد. ورا و پراونیتز<sup>۱</sup> در سال ۱۹۷۲ با استفاده از تئوری کره سخت<sup>۲</sup>، یک عبارت جدیدی را که به وسیله کارناهان و استارلینگ<sup>۳</sup> پیشنهاد شده بود، با اضافه کردن به عبارت جذب واندروالس، معادله حالت جدید غیر مکعبی  $CSvdW$  به صورت زیر ارائه کردند:

$$P = \frac{RT}{v} \left( \frac{v^3 + b_0 v^2 + b_0^2 v - b_0^3}{(v - b_0)^3} \right) - \frac{a}{v^2} \quad ; \quad b_0 = \frac{1}{4}b \quad (۳-۸۱)$$

معادله مذکور در ناحیه بحرانی - که سیال به شدت تراکمی است - جواب‌های دقیق ارائه نمی‌دهد.

### ۳-۱-۴-۶ معادله حالت مکعبی انتقال حجم<sup>۴</sup>

مقایسه نتایج معادلات حالت مکعبی با نتایج حجمی آزمایشگاهی نشان می‌دهد که دانسیته یا حجم مولی مایعات همیشه انحرافی منظم با داده‌های تجربی دارد. انحراف در دانسیته مایعات تقریباً مقداری ثابت در

---

1. Vera & Prausnitz  
2. Hard sphere theory  
3. Carnahan & Starling  
4. Volume Shift



ف ۳. خواص ترمودینامیکی مواد خالص و معادلات حالت ۶۹

محدوده وسیعی از فشار تا نقطه بحرانی می‌باشد. پس برای جبران این انحراف به نظر می‌رسد که کم کردن مقدار ثابت  $c$  به‌عنوان ضریب تصحیح از حجم مولی پیش‌بینی شده فاز مایع به‌صورت زیر منطقی به نظر می‌رسد.

$$v^{Cor} = v - c \quad (۸۲-۳)$$

پنلوکس<sup>۱</sup> و همکاران رابطه مذکور را برای معادله حالت  $SRK$  پیشنهاد کردند. در رابطه بالا  $v^{Cor}$  حجم مولی اصلاح شده بوده و  $c$  عبارت تصحیح می‌باشد که مقدار آن در  $T_r = 0.7$  با برازش داده‌های تجربی حجم مولی فاز مایع به‌دست می‌آید. بنابراین می‌توان نوشت که:

$$v^{Cor} = f(T, P) \quad (۸۳-۳)$$

که مقدار  $v$  از معادلات معمول  $SRK$  و یا  $PR$  محاسبه می‌شوند. عبارت تصحیح به‌وسیله پنلوکس به‌صورت زیر پیشنهاد شد.

$$c = 0.40768(0.29441 - Z_{RA}) \frac{RT_C}{P_C} \quad (۸۴-۳)$$

که  $Z_{RA}$  ضریب تراکم‌پذیری راکت است و به‌وسیله اسپنسر و دانر<sup>۲</sup> به‌صورت زیر ارائه شده است.

$$v^S = (RT_C / P_C) Z_{RA}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad (۸۵-۳)$$

---

1. Peneloux  
2. Spencer and Danner

۷۰ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

که  $v^S$  حجم مولی اشباع است.

برای مخلوط‌ها، ضریب تصحیح به صورت زیر پیشنهاد شده است.

$$c = \sum_{i=1}^N x_i c_i \quad (۸۶-۳)$$

که  $x_i$  جزء مولی گونه  $i$  در مخلوط می‌باشد. مارتین معادله حجم انتقال یافته را برای معادله مکعبی و اندروالس به صورت زیر پیشنهاد کرد.

$$P = \frac{RT}{v-t} - \frac{a}{(v+c)^2} \quad (۸۷-۳)$$

که با برازش داده‌های تجربی، بهترین مقادیر برای پارامترهای معادله مذکور به صورت زیر حاصل شد:

$$t = f(\bar{Z}_C, \rho_r), \quad c = \frac{v_C}{8\bar{Z}_C} - t, \quad a = \frac{27}{64} \left( \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \right) T_r^n; n = 0.5 - 1.0 \quad (۸۸-۳)$$

که  $\bar{Z}_C$  در آن، ضریب تراکم پذیری تجربی است.

### ۳-۴-۲ معادلات حالت غیر مکعبی

از معادله‌ها حالت مهمی که مبنای آن تئوری ملکولی بوده و از مکانیک آماری استفاده شده است، معادله حالت ویریال است. این معادله به صورت‌های دوگانه برحسب دانسیته و حجم مولی به شکل‌های زیر ارائه شده است:

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots = 1 + B\rho + C\rho^2 + \dots \quad (۸۹-۳)$$

ف ۳. خواص ترمودینامیکی مواد خالص و معادلات حالت ۷۱

که ضرایب دوم و سوم ویریا به ترتیب به صورت زیر تعریف شده‌اند.

$$B = \lim_{\rho \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_T \quad (۹۰-۳)$$

$$C = \frac{1}{2!} \lim_{\rho \rightarrow 0} \left( \frac{\partial^2 Z}{\partial \rho^2} \right)_T \quad (۹۱-۳)$$

و بر حسب فشار نیز به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (۹۲-۳)$$

$$B' = \frac{B}{RT} \quad ; \quad C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad ; \quad D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3} \quad (۹۳-۳)$$

که ضرایب  $B'$  و  $C'$  به صورت زیر تعریف می‌شوند.

$$B' = \lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T \quad (۹۴-۳)$$

$$C' = \frac{1}{2!} \lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{\partial^2 Z}{\partial P^2} \right)_T \quad (۹۵-۳)$$

۷۲ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

بنابراین معادله حالت ویریاال به شکل فشار به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$P = \frac{RT}{v} + B \frac{RT}{v^2} + C \frac{RT}{v^3} + \dots = RT \left[ \rho + B \rho^2 + C \rho^3 + \dots \right] \quad (۹۶-۳)$$

معادله حالت ویریاال از روش مکانیک آماری به دست می‌آید، به طوری که ضرایب دوم و سوم ویریاال را می‌توان برحسب توابع پتانسیل ملکولی به دست آورد. در این جا ضریب دوم ویریاال به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$B = 2\pi N_0 \int_0^\infty \left[ 1 - e^{-\Gamma(r)/kT} \right] r^2 dr \quad (۹۷-۳)$$

که  $N_0$  عدد آواگادرو<sup>۱</sup>،  $k$  ثابت بولتزمن<sup>۲</sup>،  $\Gamma(r)$  تابع پتانسیل<sup>۳</sup> و  $r$  فاصله بین ملکول‌ها می‌باشد.

در این صورت ضرایب دوم و سوم ویریاال با استفاده از داده‌های تعادلی و  $PVT$  به دست می‌آیند. برای حالت‌هایی که  $P_r = \frac{P}{P_c} < 0.5$  باشد، معادله حالت ویریاال به صورت زیر قابل استفاده است.

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad ; \quad P = \frac{RT}{v - B} \quad (۹۸-۳)$$

روش‌های مختلفی برای محاسبه ضریب دوم ویریاال ارائه شده است. ابوت<sup>۴</sup> در سال ۱۹۸۷ روابط تجربی زیر را پیشنهاد کرد:

$$B = \frac{RT_c}{P_c} \left( B^{(0)} + \omega B^{(1)} \right) \quad (۹۹-۳)$$

- 
1. Avogadro's number
  2. Boltzman's constant
  3. Potential function
  4. Abbott

ف ۳. خواص ترمودینامیکی مواد خالص و معادلات حالت ۷۳

$$B^{(0)} = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad \& \quad B^{(1)} = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad (100-3)$$

برای داشتن روابط دقیق‌تر، محققان روابط تجربی جدیدی را ارائه کرده‌اند که در فصل‌های بعدی توضیح داده خواهد شد.

### ۳-۲-۱- معادله حالت بندیکت-وب-رویبن (BWR)

از معادلات نوع ویریالی که در سال ۱۹۴۰ به وسیله بندیکت و همکارانش ارائه شد، معادله BWR است که به صورت زیر ارائه شد.

$$P = \frac{RT}{v} + \left( B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{v^2} + \frac{(bRT - a)}{v^3} + \frac{a\alpha}{v^6} + \frac{C}{v^3 T^2} \left( 1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) \exp \left[ -\gamma/v^2 \right] \quad (101-3)$$

معادله BWR دارای ۸ پارامتر است که از برازش داده‌های فشار بخار مواد خالص به دست می‌آید. به دنبال آن استرلینگ و هان<sup>۲</sup> در سال ۱۹۷۲ معادله BWRS را به صورت زیر اصلاح کردند.

(102-3)

$$P = \frac{RT}{v} + \left( B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \frac{1}{v^2} + \left( bRT - a - \frac{d}{T} \right) \frac{1}{v^3} + \alpha \left( a + \frac{d}{T} \right) \frac{1}{v^6} + \frac{C}{v^3 T^2} \left( 1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) \exp \left[ -\gamma/v^2 \right]$$

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، آثار ضرایب ویریالی بالاتر با ارائه عبارت‌نمایی در معادله BWR جبران شده است. معادله BWRS برای مدل‌سازی رفتار PVT هیدروکربن‌های سبک و گازها در صنایع نفت و گاز استفاده می‌شود.

---

1. Benedict-Webb-Rubin  
2. Starling & Han

۳-۴-۳ نظریه حالت‌های متناظر<sup>۱</sup>

مفهوم شناخته شده در تئوری حالت‌های متناظر بیان می‌کند زمانی مقادیر خواص ترمودینامیکی سیال‌ها مختلف قابل مقایسه هستند که خواص ترمودینامیکی آن‌ها بر همان خواص در نقطه بحرانی تقسیم شوند. این نظریه به معادله حالت نقصانی زیر منتهی می‌شود.

$$Z = Z(Z_c, P_r, T_r) \quad (۱۰۳-۳)$$

که  $P_r = P/P_c$  و  $T_r = T/T_c$  به ترتیب فشار و دمای نقصانی می‌باشند. اگر  $Z_c$  برای تمام مواد تقریباً یکسان باشد پس  $Z = f(P_r, T_r)$  خواهد بود. تابع  $f$  یک تابع عمومی و فراگیر است. این تابع بیان می‌کند که اگر حالت‌های مواد در شرایط یکسانی از فشار نقصانی ( $P_r$ ) و دمای نقصانی ( $T_r$ ) باشند، بنابراین حجم نقصانی ( $v_r$ ) یا دانسیته نقصانی ( $\rho_r = \rho/\rho_c$ ) یکسانی خواهند داشت.

از کاربردهای این روش، رسم منحنی‌های تعمیم یافته ضریب تراکم‌پذیری ( $Z$ ) به‌عنوان تابعی از  $P_r$  و  $T_r$  می‌باشند و در بسیاری از کتاب‌های ترمودینامیک و شیمی فیزیک نشان داده شده‌اند. مشاهده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد که شکل معادله (۱۰۳-۳) صحیح می‌باشد. تئوری ملکولی گازهای غیر ایده‌آل نیز برای برقرار بودن حالت‌های متناظر مورد استفاده قرار گرفته است. در تئوری انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین ملکول‌ها نشان می‌دهد که یک معادله مشخصه<sup>۲</sup> برای همه مواد صادق می‌باشد، به طوری که از مکانیک آماری معادله (۱۰۳-۳) را می‌توان به دست آورد.

در این جا می‌خواهیم نظریه حالت‌های متناظر را از راه یک معادله حالت مانند واندروالس برای پیش‌بینی رفتار  $PVT$  یک سیال خالص نشان دهیم. در بخش قبل توضیح داده شد که مقادیر  $a$  و  $b$  از معادله حالت واندروالس در نقطه بحرانی به صورت زیر به دست می‌آیند.

---

1. Corresponding state theory  
2. Characteristic equation

ف ۳. خواص ترمودینامیکی مواد خالص و معادلات حالت ۷۵

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c} \quad (۱۰۴-۳)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (۱۰۵-۳)$$

در این صورت اگر معادله واندروالس را به‌طور مجدد برحسب  $P_r$ ،  $T_r$  و  $v_r$  نشان داده شود، این معادله به‌صورت بدون بعد به‌دست می‌آید:

$$P_r = \frac{8T_r}{(3v_r - 1)} - \frac{3}{v_r^2} \quad (۱۰۶-۳)$$

معادله (۱۰۶-۳) یک تابع عمومی و جهانی برای بیان رفتار  $PVT$  تمام گازها می‌باشد. این معادله همان معادله عمومی (۱۰۳-۳) است و برای سیال‌هایی که از معادله حالت واندروالس پیروی می‌کنند، صادق می‌باشد. بر اساس این معادله یک مقدار جهانی برای  $Z_c = 0.375$  برای تمام سیال‌ها ارائه می‌شود و علاوه بر این معادله (۱۰۶-۳) همان نظریه حالت‌های متناظر است که بیان می‌کند اگر سیال‌ها در شرایط یکسانی از  $P_r$  و  $T_r$  باشند،  $v_r$  یکسان خواهند داشت. متأسفانه معادله (۱۰۶-۳) از واقعیت به‌دور است، زیرا مقدار آزمایشگاهی  $Z_c$  برای بسیاری از سیال‌ها واقعی در بازه  $Z_c = 0.27 \pm 0.04$  قرار دارد. حال در این صورت اگر معادله حالت واندروالس برحسب  $Z$  نوشته شود، شکل بدون بعد آن به‌صورت زیر به‌دست می‌آید:

$$Z = \frac{v_r}{v_r - \lambda_b} - \frac{\lambda_a}{T_r v_r} \quad (۱۰۷-۳)$$

که در اینجا  $a = \lambda_a RT_c v_c$ ،  $b = \lambda_b v_c$ ،  $\lambda_b = 1/3$  و  $\lambda_a = 9/8$  می‌باشد. معادله (۱۰۷-۳) را نظریه دو پارامتری حالت‌های متناظر می‌نامند. در این صورت اگر  $\lambda_b = \frac{\Omega_b}{Z_c}$  و  $\lambda_a = \frac{\Omega_a}{Z_c}$  را در معادله (۱۰۷-۳) جایگذاری کنیم، خواهیم داشت:

$$Z = \frac{v_r}{v_r - \Omega_b / \bar{Z}_c} - \frac{\Omega_a / \bar{Z}_c}{T_r v_r} \quad (108-3)$$

معادله (۱۰۸-۳) را نظریه سه پارامتری حالت‌های متناظر می‌نامند.  $\bar{Z}_c$  همان ضریب تراکم‌پذیری آزمایشگاهی است که پیش از این به آن اشاره شد. داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد:

$$\bar{Z}_c \cong 0.291 - 0.080\omega \quad (109-3)$$

که در رابطه بالا  $\omega$  ضریب بی‌مرکزی می‌باشد. با توجه به این‌که معادله عمومی واندروالس رفتار واقعی سیال‌ها را نشان نمی‌دهد، پیتزر<sup>۱</sup>  $\omega$  را به‌عنوان پارامتر سوم وارد معادله واندروالس کرد، به‌طوری‌که رابطه زیر برای ضریب تراکم‌پذیری ( $Z$ ) پیشنهاد شد:

$$Z = Z^{(0)}(T_r, P_r) + \omega Z^{(1)}(T_r, P_r) \quad (110-3)$$

به‌عبارتی  $\omega$  به‌عنوان پارامتر سوم و هم‌چنین به‌عنوان معیاری برای اختلاف در ساختار ملکولی سیالات به‌وسیله پیتزر پیشنهاد شد. توابع  $Z$  و  $P_r$  و نیز توابع  $Z^{(0)}$  و  $Z^{(1)}$  در منابع و کتاب‌های مختلف برای بسیاری از سیالات ارائه شده‌اند. نقص این‌گونه روابط این است که در محاسبه‌های تحلیلی - که نیاز به کامپیوتر برای پیش‌بینی رفتار  $PVT$  سیالات است - کاربرد ندارند.

### ۳-۵ خلاصه

برای یک سیستم ساده تک‌فازی - که از یک ماده خالص تشکیل شده است - معادله بنیادی گیبس به‌صورت  $G = G(T, P, N)$  نوشته می‌شود و در شکل دیفرانسیلی به‌صورت

---

1. Pitzer



ف ۳. خواص ترمودینامیکی مواد خالص و معادلات حالت ۷۷

$dG = -SdT + VdP + \mu dN$  ارائه می‌شود. همچنین خواص حجمی مواد خالص، اولین خواص ترمودینامیکی است که با آزمایش‌هایی ساده قابل اندازه‌گیری می‌باشند؛ به عبارتی علاوه بر  $P$ ،  $V$  و  $T$  خواصی مانند ظرفیت گرمایی ویژه، تراکم‌پذیری هم‌دمای و ضریب انبساط حرارتی قابل اندازه‌گیری در آزمایشگاه می‌باشند. با داشتن خواص  $PVT$  و حجمی می‌توان تمام خواص ترمودینامیکی و انرژی‌های پتانسیل مانند  $H$ ،  $A$  و  $G$  را محاسبه کرد. در ادامه به بررسی رفتار  $PVT$  یک ماده خالص در حالت‌های گاز، مایع و جامد پرداخته شد. معمولاً رفتار  $PVT$  مواد خالص را با معادلات حالت، توصیف می‌کنند. معادلات حالت در ترمودینامیک به گروه‌های زیر تقسیم‌بندی می‌شوند: ۱- معادلات حالت مکعبی؛ ۲- معادلات حالت غیر مکعبی؛ ۳- تئوری حالت‌های متناظر؛ ۴- معادله حالت آماری.

از معادله‌ها حالت مهمی که مبنای آن تئوری ملکولی می‌باشد، معادله حالت ویریا است. این معادله به دو صورت برحسب دانسیته و حجم مولی نشان داده می‌شود. تئوری حالت‌های متناظر به معادله حالت نقصانی  $Z = Z(Z_c, P_r, T_r)$  منتهی می‌شود. این تئوری بیان می‌کند که اگر حالت‌های مواد در شرایط یکسان از فشار نقصانی  $(P_r)$  و دمای نقصانی  $T_r$  باشند، بنابراین حجم نقصانی  $(v_r)$  یا دانسیته نقصانی  $(\rho_r = \rho/\rho_c)$  یکسانی خواهند داشت.

## پرسش

۱- الف: با استفاده از روابط (۳-۹) و (۳-۱۴) در متن کتاب (روابط  $C_p, C_v$ )، نشان دهید که  $C_p - C_v$  می‌تواند به وسیله رابطه‌ای که فقط تابع خواص  $PVT$  می‌باشد، بیان شود.  
ب: با استفاده از نتیجه قسمت الف نشان دهید که برای یک گاز ایده‌آل  $C_p - C_v = R$  می‌باشد.

ج: با استفاده از رابطه به دست آمده در قسمت الف به فرم  $C_p - C_v = f(P, V, T)$ ، آیا این امکان وجود دارد که نسبت  $C_p/C_v$  را به صورت یک تابع صریح از خواص  $PVT$  و مشتق‌های آن‌ها بیان کنیم؟ پاسخ خود را توضیح دهید.

۲- یک گاز خالص در دمای  $300K$  و فشار  $1bar$  دارای ظرفیت گرمایی  $C_v = 30 J/mol K$  می‌باشد. رفتار گاز مورد نظر به وسیله معادله حالت زیر توصیف می‌شود:

$$PV = aT^2; \quad a = 5 \times 10^{-3} \text{ J/mol K}^2$$

الف: ظرفیت گرمایی ( $C_v$ ) گاز مورد نظر را در دمای  $300 \text{ K}$  و فشارهای  $5 \text{ bar}$  و  $50 \text{ bar}$  محاسبه کنید.

ب: مقدار  $\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V}$  را برای سه مول از گاز مورد نظر در دمای  $800 \text{ K}$  و فشار  $9 \text{ bar}$  محاسبه کنید.

ج: یک جریان از گاز ذکر شده می‌تواند به وسیله انبساط در یک شیر فشارشکن یا در یک توربین سرد شود. برای اندازه‌گیری راندمان نسبی این دو فرایند، اغلب عبارت  $(\kappa_H / \kappa_S)$  محاسبه می‌شود که ضرایب آیزنتالپی (یا ژول - تامسون) و آیزوتروپیک به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\kappa_H = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \quad \& \quad \kappa_S = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$$

مقدار  $(\kappa_H / \kappa_S)$  را در دمای  $600 \text{ K}$  و فشار  $3 \text{ bar}$  محاسبه کنید.

۳- با استفاده از معادله حالت پنگ رابینسون نمودار فشار-حجم را برای دی اکسید کربن در ایزوترم‌های کاهش یافته  $T_r = 2.0, 1.1, 1.0, 0.9, 0.8$  رسم کنید. خواص بحرانی و ضریب بی‌مرکزی برای دی اکسید کربن به صورت زیر می‌باشد:

$$T_c = 304.2 \text{ K}, \quad P_c = 73.8 \text{ bar}, \quad v_c = 93.9 \text{ cm}^3/\text{mol}, \quad \omega = 0.225$$

۴- نشان دهید که بین ضرایب ویریال یک سیستم و ضرایب معادله حالت واندروالس روابط زیر برقرار می‌باشد:

$$\text{الف: } B = b - \frac{a}{RT}$$

$$\text{ب: } C = b^2$$

۵- روابط زیر را اثبات کنید.

$$\text{الف: } B' = \frac{B}{RT}$$

$$\text{ب: } C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}$$

$$\text{ج: } D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3}$$

۶- یک مخزن ذخیره که به خوبی ایزوله شده است، به وسیله یک مانع به دو بخش تقسیم شده است. حجم هر کدام از بخش‌ها برابر و  $0.1 \text{ m}^3$  می‌باشد. یکی از بخش‌ها نخست به وسیله  $400$  مول آرگون در دمای  $294 \text{ K}$  پر شده است و بخش دیگر خلأ می‌باشد. در ادامه مانع بین دو بخش برداشته می‌شود و به سیستم اجازه داده می‌شود تا به حالت تعادل برسد. به نظر شما دمای تعادل کم‌تر، بیش‌تر یا برابر دمای اولیه ( $294 \text{ K}$ ) می‌باشد. این دما را محاسبه کنید.

نکته: آرگون در این شرایط یک گاز ایده‌آل نیست. از معادله حالت واندروالس با ضرایب  $a = 0.1362 \text{ Jm}^3/\text{mol}^2$  و  $b = 3.215 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$  استفاده کنید. فرض کنید که  $C_p = 12.56 \text{ J/mol K}$  و مستقل از دما و فشار می‌باشد.

۷- یک مخزن بسته با حجم ثابت را که به وسیله بخار دی‌کلرو دی‌فلورو متان پر شده است، در نظر بگیرید. ما قصد داریم این مخزن را گرم کنیم و می‌خواهیم بدانیم چگونه آنتروپی مولی با فشار تغییر می‌کند. یک رابطه کلی برای  $\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T$  پیدا کنید. فرض کنید که حجم مخزن و تعداد مول‌های بخار و  $C_p$  به صورت تابعی از دما و فشار و یک معادله حالت جزء داده‌های ما می‌باشند.

اگر در آغاز عملیات گرم کردن  $T = 365.8 \text{ K}$ ،  $P = 16.5 \text{ bar}$ ، حجم کل برابر  $1.51 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ، ظرفیت گرمایی  $C_p = 94.9 \text{ J/mol K}$  و ضرایب معادله حالت ردلیخ - ونگ برابر  $a = 20.839 \text{ J m}^3 \text{ K/mol}^2$  و  $b = 6.725 \text{ m}^3/\text{mol}$  باشد، تغییر آنتروپی مولی با فشار را محاسبه کنید.

## منابع

- [1] Abbott, M. M. and J. M. Prausnitz; Fluid Phase Equilib; 37, 29, 1987.
- [2] Benedict, M., G. R. Webb, and L. C. Rubin, J. Chem. Phys., 8, 334. 1940.
- [3] Callen, H. B.; Thermodynamics; John Wiley & Sons, 1960.
- [4] Camahan, N. F. and K. E.; Starling, AIChE J.; 18, 1184; 1972.
- [5] Danesh, A.; "PVT and Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids"; Elsevier science, 1998.
- [6] Haghtalab, A., M. J. Kamali, S. H. Mazloumi and P. Mahmoodi; Fluid Phase Equilib.; 293, 209, 2010.
- [7] Martin, J. J.; Ind. Eng. Chem.; 59 (E), 34, 1967.
- [8] Mathias, P. M. and T. W. Copeman; Fluid Phase Equilib.; 13, 91, 1983.
- [9] Nasrifar, Kh. and M. Moshfeghian, Fluid Phase Equilib.; 190, 73, 2001.
- [10] Patel N. C. and A. S. Teja; Chem. Eng. Sci.; 37, 463, 1982.
- [11] Peng, D. Y. and D. B. Robinson; Ind. Eng. Chem. Fundam; 15, 59, 1976.
- [12] Prausnitz, J. N., R.N. Lichtenhaler, and E. G. Agevedo; Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria; 3th edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1999.
- [13] Redlich, O. and J.N.S. Kwong; Chem. Res.; 44, 233, 1949.
- [14] Smith, J. M., H. C. Van ness and M. M. Abbott; Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics; 7th edition, McGraw-hill, 2005.

ف ٣، خواص ترمودینامیکی مواد خالص و معادلات حالت ٨١

- [15] Soave, G.; *Chem. Eng. Sci.*; 27, 1197, 1972.
- [16] Tester, J. W. and M. Modell; *Thermodynamics and Its Applications*; 3th edition, Prentice-Hall, PTR, 1997.
- [17] Twu C. H., W. D. Sim and V. Tassone; *Fluid Phase Equilib*; 65–74, 183, 2001.
- [18] Twu C. H., W.D. Sim and V. Tassone, *Fluid Phase Equilib*; 194–197, 385, 2002.
- [19] Vera J. H. and J. M. Prausnitz; *Chem. Eng. J.*, 3, 1, 1972.



## خواص ترمودینامیکی مخلوطها

### ۴-۱ مقدمه

در فصل قبل روابط ترمودینامیکی و معادلات حالت برای سیالات خالص ارائه شد. در این فصل به خواص ترمودینامیکی مخلوطها پرداخته می شود و روابط برای سیستمهای چند فاز نیز گسترش داده می شود. مخلوطها به صورت جامد، مایع، بخار و سیال فوق بحرانی وجود دارند. حتی در بعضی مخلوطها مانند محلولهای الکترولیت موادی مانند نمکها، اسیدها و بازها یونیزه می شوند، به طوری که درجه یونیزاسیون نیز در محاسبات خواص ترمودینامیکی داخل می شود.

در این فصل، نخست به خواص مولی جزئی<sup>۱</sup> برای مخلوطها پرداخته می شود، سپس روابط غیر ایده آل سیالها مانند فوگاسیته و ضریب فوگاسیته برای مخلوطها بررسی می شود.

### ۴-۲ روش عمومی و تعریف خواص مولی جزئی

برای اجتناب از تکرار، یک تابع عمومی مقداری  $M$  و یک تابع عمومی متمرکز  $m$  به صورت زیر تعریف می شوند:

---

1. Partial molar properties

$$M = M(T, P, N_1, N_2, \dots, N_n) \quad (1-4)$$

$$m = m(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2-4)$$

در این جا توابع  $M$  و  $m$  به ترتیب خاصیت کل و مولی مخلوط می‌باشند. این خواص و یا توابع ترمودینامیکی به صورت زیر تعریف شده‌اند:

$M : V, S, U, H, A, G$  : خواص مقداری

$m : v, s, u, h, a, g$  : خواص متمرکز

$\bar{m}_i : \bar{v}_i, \bar{s}_i, \bar{u}_i, \bar{h}_i, \bar{a}_i, \bar{g}_i$  خواص جزئی مولی

که در روابط بالا  $m = M/N$  و  $N$  برابر با کل مول‌های سازنده سیستم چند-جزئی و  $\bar{m}_i$  خاصیت مولی جزئی می‌باشند. برای مثال  $G$  انرژی کل گیبس و  $g = G/N$  انرژی گیبس مولی است. از طرفی حروف بزرگ بیانگر خواص مقداری و حروف کوچک نمایانگر خواص متمرکز هستند.

برای توصیف رفتار غیر ایده‌آلی مخلوط‌ها از ضریب فوگاسیته<sup>۱</sup> و ضریب اکتیویته (فعالیت)<sup>۲</sup> استفاده می‌شود. این ضرایب انحراف مخلوط واقعی را از مخلوط ایده‌آل نشان می‌دهند. در ترمودینامیک دو مخلوط مدل<sup>۳</sup> معرفی شده است. مخلوط گاز ایده‌آل و محلول ایده‌آل<sup>۴</sup> که به عنوان مرجع استفاده می‌شوند.

در این جا برای توصیف یک مخلوط از دو نوع مختصات استفاده می‌شود که به شکل‌های زیر نشان داده می‌شود:

$$\begin{aligned} & (T, P, N_1, N_2, \dots, N_n) \\ & (T, P, x_1, x_2, \dots, x_n) \end{aligned} \quad (3-4)$$

- 
1. Fugacity coefficient
  2. Activity coefficient
  3. Model mixture
  4. Ideal solution



ف ۴، خواص ترمودینامیکی مخلوطها ۸۵

$$x_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^n N_i} = \frac{N_i}{N} \quad (۴-۴)$$

که  $N_i$  و  $x_i$  به ترتیب تعداد مولها و کسر مولی گونه  $i$  می‌باشند. هم‌چنین  $N$  تعداد کل مولهای سیستم است و از رابطه  $N = N_1 + N_2 + \dots + N_n$  محاسبه می‌شود. در نوع دوم مختصات که از کسر مولی استفاده می‌شود، کسر مولی  $x_n$  به بقیه کسرهای مولی وابسته خواهد بود که به وسیله رابطه زیر این وابستگی بیان می‌شود:

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad ; \quad x_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_i \quad (۵-۴)$$

از طرفی باید توجه داشت که تابع انرژی مولی گیبس مخلوط ( $g$ ) از اهمیت خاصی برخوردار است، چون متغیرهای طبیعی آن  $P, T$  و کسر مولی می‌باشد که همگی قابل اندازه‌گیری می‌باشند و هم‌چنین یک تابع بنیادی است که از تغییر لژاندر تابع  $U$  به دست آمده و تمام اطلاعات و خواص ترمودینامیکی از این تابع قابل حصول است. در این جا به تعریف خاصیت مولی جزئی پرداخته می‌شود. تابع مقداری (۴-۱) را در نظر بگیرید. تابع مذکور را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$N.m = M(T, P, N_1, N_2, \dots, N_n) \quad (۶-۴)$$

خاصیت مولی جزئی با استفاده از معادله بالا به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\bar{m}_i = \left( \frac{\partial M}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} = \left[ \frac{\partial (N.m)}{\partial N_i} \right]_{T, P, N_{j \neq i}} \quad (۷-۴)$$

$\bar{m}_i$  مشتق جزئی مولی تابع  $M$  برای جزء  $i$  است که در دما، فشار ثابت و هم‌چنین ثابت نگه داشتن تعداد مول بقیه اجزا به دست می‌آید. باید توجه داشت که تمام خواص مولی جزئی از نوع متمرکز هستند که به دما، فشار و کسر مولی سیستم بستگی دارند. از طرفی با نوشتن دیفرانسیل کل تابع (۶-۴) خواهیم داشت:

$$d(N.m) = \left[ \frac{\partial(N.m)}{\partial T} \right]_{P,N} dT + \left[ \frac{\partial(N.m)}{\partial P} \right]_{T,N} dP + \sum \left[ \frac{\partial(N.m)}{\partial N_i} \right]_{T,P,N_{j \neq i}} dN_i \quad (۸-۴)$$

چون  $N$  در عبارت‌های اول و دوم سمت راست معادله (۸-۴) ثابت می‌باشد، پس:

$$d(N.m) = N \left[ \frac{\partial m}{\partial T} \right]_{P,N} dT + N \left[ \frac{\partial m}{\partial P} \right]_{T,N} dP + \sum \left[ \frac{\partial(N.m)}{\partial N_i} \right]_{T,P,N_{j \neq i}} dN_i \quad (۹-۴)$$

با استفاده از تعریف خاصیت جزئی مولی معادله (۷-۴) خواهیم داشت:

$$d(N.m) = N \left[ \frac{\partial m}{\partial T} \right]_{P,N} dT + N \left[ \frac{\partial m}{\partial P} \right]_{T,N} dP + \sum \bar{m}_i dN_i \quad (۱۰-۴)$$

از رابطه (۱۰-۴) برای به دست آوردن معادله عمومی گیس-دوهم در بخش بعد استفاده می‌شود. از طرفی در فصل دوم توضیح داده شد که برای یک سیستم مرکب چند فازی می‌توان نوشت:

$$\lambda M(T, P, N_1, \dots, N_n) = M_C(T, P, \lambda N_1, \dots, \lambda N_n) \quad (۱۱-۴)$$

که  $\lambda$  تعداد سیستم‌های ساده (فاز) می‌باشد. با استفاده از حساب دیفرانسیل - همان‌گونه که در فصل دوم نشان داده شد - می‌توان نوشت:

$$M = \sum \left( \frac{\partial M_C}{\partial (\lambda N_i)} \right)_{T,P,\lambda N_{j \neq i}} \left[ \frac{\partial (\lambda N_i)}{\partial \lambda} \right] \quad (۱۲-۴)$$

ف ۴، خواص ترمودینامیکی مخلوطها ۸۷

با توجه به این که رابطه (۱۲-۴) برای هر تعداد  $\lambda$  صادق است پس برای  $\lambda=1$ ، یعنی یک سیستم تک فازی، معادله (۱۲-۴) به صورت زیر نوشته می شود:

$$M = \sum N_i \left( \frac{\partial M}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \quad (۱۳-۴)$$

پس با استفاده از تعریف معادله (۷-۴) رابطه (۱۳-۴) به صورت زیر نوشته می شود:

$$M = \sum N_i \bar{m}_i \quad (۱۴-۴)$$

با استفاده از تعریف کسر مولی  $x_i = N_i/N$  و معادله (۱۴-۴) خاصیت مولی برای مخلوط به صورت زیر نوشته می شود:

$$m = \sum x_i \bar{m}_i \quad (۱۵-۴)$$

که در رابطه بالا  $m = M/N$  است.

به عنوان مثال اگر تابع  $G$  متناظر با  $M$  در نظر گرفته شود، روابط خواص مولی جزئی به صورت زیر نوشته خواهند شد:

$$G = G(T, P, N_1, \dots, N_n) \quad ; \quad g = G/N \quad (۱۶-۴)$$

$$\bar{g}_i = \left( \frac{\partial (Ng)}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \quad (۱۷-۴)$$

$$G = \sum N_i \bar{g}_i \quad ; \quad g = \sum x_i \bar{g}_i \quad (۱۸-۴)$$

از طرفی چون  $\mu_i = \bar{g}_i$ ، پس انرژی گیبس مولی مخلوطی تک فاز برحسب پتانسیل شیمیایی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$g = \sum x_i \mu_i \quad (19-4)$$

از طرفی برای تابع  $G$  معادلات دیفرانسیلی را نیز به صورت زیر خواهیم داشت:

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dN_i \quad (20-4)$$

$$dg = -sdT + vdP + \sum \mu_i dx_i \quad (21-4)$$

### ۳-۴ خاصیت مولی جزئی از تابع مولی مخلوط

تابع مولی مخلوط به صورت زیر داده می‌شود:

$$m = m(T, P, x_1, \dots, x_{i-1}, \dots, x_n) \quad (22-4)$$

که رابطه کسر مولی جزء  $i$  نسبت به کسر مولی بقیه اجزای موجود در مخلوط به صورت زیر می‌باشد:

$$x_i = 1 - \sum_{j \neq i}^n x_j \quad (23-4)$$

که کل مول‌های مخلوط به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$N = \sum_{k=1}^n N_k = N_1 + N_2 + \dots + N_n \quad (24-4)$$

ف ۴، خواص ترمودینامیکی مخلوطها ۸۹

از طرفی بر اساس تعریف خاصیت مولی جزئی با مشتق گیری از رابطه (۷-۴) خواهیم داشت:

$$\bar{m}_i = m + N \left( \frac{\partial m}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} \quad (۲۵-۴)$$

هم چنین با استفاده از حساب دیفرانسیل می توان نوشت:

$$\left( \frac{\partial m}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} = \sum_{k \neq i} \left( \frac{\partial m}{\partial x_k} \right)_{T, P, x_r, r \neq k, r \neq i} \left( \frac{\partial x_k}{\partial N_i} \right)_{k \neq i} \quad (۲۶-۴)$$

که

$$x_k = \frac{N_k}{N} \quad (۲۷-۴)$$

بنابراین مشتق معادله (۲۷-۴) به صورت زیر نوشته می شود:

$$\left( \frac{\partial x_k}{\partial N_i} \right)_{k \neq i} = -\frac{1}{N} x_k \quad (۲۸-۴)$$

پس با ترکیب معادلات (۲۵-۴)، (۲۶-۴) و (۲۸-۴) خواهیم داشت:

$$\bar{m}_i = m - \sum_{k \neq i} x_k \left( \frac{\partial m}{\partial x_k} \right)_{T, P, x_r, r \neq i, r \neq k} \quad (۲۹-۴)$$

#### ۹۰ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

معادله (۲۹-۴) از روابط مهم برای محاسبه خاصیت مولی جزئی در مخلوط‌ها می‌باشد که در فصل‌های بعدی استفاده می‌شود، برای مثال خواص مولی جزئی برای یک سیستم دو جزئی با استفاده از معادله (۲۹-۴) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\bar{m}_1 = m - x_2 \left( \frac{\partial m}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (۳۰-۴)$$

$$\bar{m}_2 = m - x_1 \left( \frac{\partial m}{\partial x_1} \right)_{T,P} \quad (۳۱-۴)$$

به همین ترتیب برای یک سیستم سه جزئی نیز می‌توان روابط زیر را نوشت:

$$\bar{m}_1 = m - x_2 \left( \frac{\partial m}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_3} - x_3 \left( \frac{\partial m}{\partial x_3} \right)_{T,P,x_2} \quad (۳۲-۴)$$

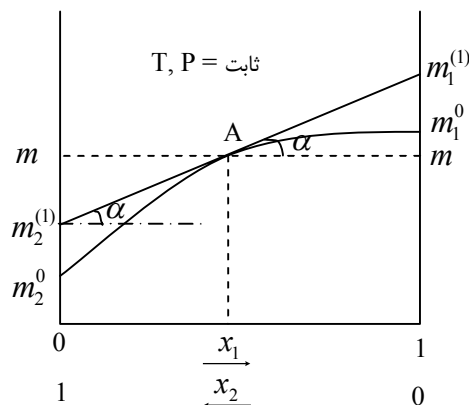
$$\bar{m}_2 = m - x_1 \left( \frac{\partial m}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_3} - x_3 \left( \frac{\partial m}{\partial x_3} \right)_{T,P,x_1} \quad (۳۳-۴)$$

$$\bar{m}_3 = m - x_1 \left( \frac{\partial m}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2} - x_2 \left( \frac{\partial m}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1} \quad (۳۴-۴)$$

#### ۴-۳-۱ به دست آوردن خواص مولی جزئی از روش گرافیکی

معمولاً به دست آوردن خواص جزئی مولی به کمک آزمایش امکان‌پذیر نیست. در آزمایشگاه خاصیت مولی مخلوط قابل اندازه‌گیری است، برای مثال اگر  $m$  بر حسب  $x_1$  برای یک سیستم دو جزئی رسم شود، شکل ۴-۱ خواص مولی جزئی را با استفاده از روش گرافیکی نشان می‌دهد.

ف ۴، خواص ترمودینامیکی مخلوطها ۹۱



شکل ۴-۱ خاصیت  $m$  بر حسب  $x_1$  برای تعیین  $\bar{m}_1$  و  $\bar{m}_2$

همانگونه که در شکل ۴-۱ ملاحظه می‌شود، تابع  $m$  در  $x_1 = 0$  و  $x_2 = 1$  محورهای عمودی را در نقاط  $m_1^0$  و  $m_2^0$  قطع می‌کند. به ترتیب خاصیت مولی اجزای خالص ۱ و ۲ می‌باشند. در این صورت اگر خواسته شود که  $\bar{m}_1$  و  $\bar{m}_2$  را برای مخلوط دو جزئی در نقطه  $A(x_1, m)$  محاسبه شود، با رسم خط مماس در نقطه  $A$  ضریب زاویه در این نقطه به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\left( \frac{\partial m}{\partial x_1} \right)_{T,P} = \tan \alpha = \frac{m - m_2^{(1)}}{x_1} = \frac{m_1^{(1)} - m}{1 - x_1} \quad (35-4)$$

با جابه‌جایی عبارت‌های معادله (۳۵-۴) خواهیم داشت:

$$m_1^{(1)} = m + x_2 \left( \frac{\partial m}{\partial x_1} \right)_{T,P} \quad (36-4)$$

$$m_2^{(1)} = m - x_1 \left( \frac{\partial m}{\partial x_1} \right)_{T,P} \quad (37-4)$$

که توجه شود  $dx_1 = -dx_2$  می‌باشد.

با مقایسه معادلات (۳۶-۴) و (۳۷-۴) با معادلات (۳۰-۴) و (۳۱-۴) خواهیم داشت:

$$\bar{m}_1 = m_1^{(1)} \quad (۳۸-۴)$$

$$\bar{m}_2 = m_2^{(1)} \quad (۳۹-۴)$$

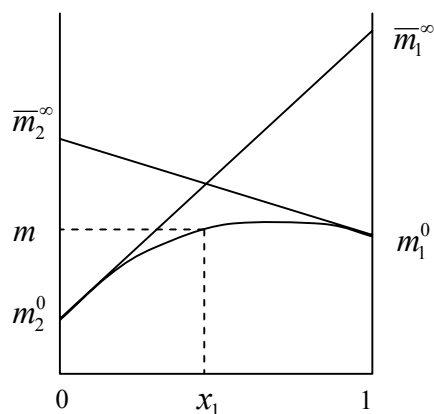
بنابراین با داشتن تابع  $m$ ، می‌توان با استفاده از روش گرافیکی در هر نقطه با رسم خط مماس و محاسبه عرض از مبدأ در محورهای عمودی مقادیر  $\bar{m}_1$  و  $\bar{m}_2$  را محاسبه کرد.

### ۲-۳-۴ خواص مولی جزئی در رقت بینهایت<sup>۱</sup>

خواص مولی جزئی در رقت بینهایت به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\bar{m}_1^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \bar{m}_1, \quad \bar{m}_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \bar{m}_2 \quad (۴۰-۴)$$

از طریق گرافیکی خواص مولی جزئی در رقت بینهایت با رسم خطوط مماس در نقاط  $x_1 = 0$  و  $x_2 = 1$  شکل ۲-۴ به دست می‌آیند.



شکل ۲-۴ خواص مولی جزئی در رقت بینهایت برای یک محلول دوجزئی



ف ۴، خواص ترمودینامیکی مخلوطها ۹۳

### ۴-۴ معادله عمومی گیبس - دوهم<sup>۱</sup>

یک رابطه عمومی برای یک سیستم هموزن که در بین روابط متمرکز برقرار باشد، به صورت زیر به دست می آید:

$$M = Nm = \sum N_i \bar{m}_i \quad (۴۱-۴)$$

$$d(Nm) = \sum \bar{m}_i dN_i + \sum N_i d\bar{m}_i \quad (۴۲-۴)$$

با برابر قرار دادن رابطه‌های (۴۲-۴) و (۴۰-۴) و ساده‌سازی آن معادله زیر به دست می آید:

$$N \left( \frac{\partial m}{\partial T} \right)_{P,N} dT + N \left( \frac{\partial m}{\partial P} \right)_{T,N} dP - \sum N_i d\bar{m}_i = 0 \quad (۴۳-۴)$$

در این صورت اگر طرفین معادله (۴۳-۴) بر  $N$  تقسیم شود، خواهیم داشت:

$$\left( \frac{\partial m}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \left( \frac{\partial m}{\partial P} \right)_{T,x} dP - \sum x_i d\bar{m}_i = 0 \quad (۴۴-۴)$$

که در رابطه بالا  $x_i = N_i/N$  کسر مولی گونه  $i$  در مخلوط می باشد. به رابطه (۴۴-۴) معادله عمومی گیبس - دوهم گفته می شود. در شرایطی که دما و فشار ثابت باشند، معادله گیبس - دوهم به شکل زیر نوشته می شود:

$$\sum x_i d\bar{m}_i = 0 \quad (۴۵-۴)$$

به عنوان مثال اگر  $m = g(T, P, x_1, \dots, x_n)$  باشد، در دما و فشار ثابت خواهیم داشت:

$$\sum x_i d\mu_i = 0 \quad T, P = \text{ثابت} \quad (۴۶-۴)$$

که در رابطه بالا  $\mu_i = \bar{g}_i$  است.

### ۴-۵ معادله گیبس - هلمولتز<sup>۱</sup>

برای تابع گیبس، رابطه بنیادی دیفرانسیلی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dN_i \quad (۴۷-۴)$$

و از طرفی رابطه گیبس - دوهم به صورت زیر می‌باشد:

$$-sdT + vdP - \sum x_i d\mu_i = 0 \quad (۴۸-۴)$$

که در روابط بالا  $s = S/N$ ،  $v = V/N$  و  $x_i = N_i/N$  است.

آثار دما و فشار بر  $\mu = \mu(T, P, N_i)$  با استفاده از روابط ماکسول از معادله (۴۷-۴) به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, N} = - \left( \frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j} = -\bar{s}_i \quad (۴۹-۴)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, N} = \left( \frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j} = \bar{v}_i \quad (۵۰-۴)$$

در این صورت اگر رابطه (۴-۱۹) را در دما و فشار ثابت برای انرژی گیبس نرمال شده بنویسیم:

ف ۴، خواص ترمودینامیکی مخلوطها ۹۵

$$\frac{g}{RT} = \sum x_i \frac{\mu_i}{RT} \quad (51-4)$$

از طرفی بر اساس تعریف تابع گیبس مولی به صورت زیر نوشته می شود:

$$\frac{g}{RT} = \frac{h}{RT} - \frac{s}{R} \quad (52-4)$$

با مشتق گیری از رابطه (۵۲-۴) خواهیم داشت:

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{g}{RT} \right)}{\partial T} \right]_{P, x_i} = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_{P, x_i} - \frac{h}{RT^2} - \frac{1}{R} \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_{T, x_i} \quad (53-4)$$

با توجه به روابط (۹-۳) و (۱۳-۳) و ساده سازی معادله (۵۳-۴) خواهیم داشت:

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{g}{RT} \right)}{\partial T} \right]_{P, x_i} = -\frac{h}{RT^2} \quad (54-4)$$

که با استفاده از قانون زنجیره ای برای  $T$  رابطه (۵۴-۴) به صورت زیر نوشته می شود:

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{g}{T} \right)}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right]_{P, x_i} = h \quad (55-4)$$

که در روابط بالا،  $h$  آنتالپی مولی مخلوط می باشد.

معادلات (۵۴-۴) و (۵۵-۴) به معادلات گیبس-هلمولتز معروف هستند. این معادله‌ها اثر دما را بر تابع گیبس نشان می‌دهد. اثر فشار بر تابع گیبس از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{g}{RT} \right)}{\partial P} \right]_{T, x_i} = \frac{v}{RT} \quad (56-4)$$

با استفاده از معادلات (۵۵-۴) و (۵۶-۴)، معادله (۲۱-۴) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$d \left( \frac{g}{RT} \right) = -\frac{h}{RT^2} dT + \frac{v}{RT} dP + \sum \frac{\mu_i}{RT} dx_i \quad (57-4)$$

و هم‌چنین معادله گیبس-دوهم (۴۸-۴) به صورت زیر نوشته خواهد شد:

$$\sum x_i d \left( \frac{\mu_i}{RT} \right) + \frac{h}{RT^2} dT - \frac{v}{RT} dP = 0 \quad (58-4)$$

به عبارتی برای مواد خالص تغییرات انرژی گیبس مولی بر حسب دما و فشار از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$d \left( \frac{g}{RT} \right) = -\frac{h}{RT^2} dT + \frac{v}{RT} dP \quad (59-4)$$

## ۴-۶ رابطه فوگاسیته و ضریب فوگاسیته برای مخلوط‌ها<sup>۱</sup>

در فصل دوم و سوم توضیح داده شد که رابطه فوگاسیته جزء  $i$  در مخلوط به شکل زیر است.

$$f_i = y_i \varphi_i P \quad (60-4)$$

---

1. Fugacity & fugacity coefficient

ف ۴، خواص ترمودینامیکی مخلوط‌ها ۹۷

و بر اساس تعریف لویس رابطه فوگاسیته با پتانسیل شیمیایی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad ; \quad T = cte \quad (61-4)$$

که  $f_i$ ،  $\varphi_i$  و  $\mu_i$  به ترتیب فوگاسیته، ضریب فوگاسیته و پتانسیل شیمیایی می‌باشند. هم‌چنین می‌دانیم که  $\mu_i = \bar{g}_i$  است. پس اگر از معادله (۶۱-۴) در حدهای  $(P^\#, T)$  و  $(P, T)$  انتگرال گرفته شود، خواهیم داشت:

$$\bar{g}_i - \bar{g}_i^{ig} = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} + RT \ln \frac{P}{P^\#} \quad (62-4)$$

که در رابطه بالا  $f_i^{ig} = y_i P^\#$  فوگاسیته ماده  $i$  در مخلوط گاز ایده‌آل،  $\bar{g}_i$  انرژی گیبس جزئی مولی گونه  $i$  در مخلوط واقعی و  $\bar{g}_i^{ig}$  انرژی گیبس جزئی مولی گونه  $i$  در مخلوط گاز ایده‌آل می‌باشند. معادله (۶۲-۴) را با ضرب کردن در  $y_i$  و با تعریف  $\varphi_i = f_i / y_i P$  می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$g - g^{ig} = RT \sum y_i \ln \varphi_i + RT \ln \frac{P}{P^\#} \quad (63-4)$$

که  $g = \sum y_i \bar{g}_i$  و  $g^{ig} = \sum y_i \bar{g}_i^{ig}$  می‌باشند. از طرفی اگر یک مخلوط به صورت یک شبه ماده خالص در نظر گرفته شود، انرژی مولی گیبس آن برحسب فوگاسیته مخلوط به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$dg = RT d \ln f \quad T = \text{ثابت} \quad (64-4)$$

که  $f$  فوگاسیته مخلوط به صورت شبه ماده خالص می‌باشد. با انتگرال‌گیری از معادله (۶۴-۴) بین حدهای  $(P^\#, T)$  و  $(P, T)$  خواهیم داشت:

$$g - g^{ig} = RT \ln \frac{f}{P^\#} = RT \ln \frac{f}{P} + RT \ln \frac{P}{P^\#} \quad (65-4)$$

با تعریف  $\varphi = f/P$  که ضریب فوگاسیته مخلوط است، رابطه زیر به دست می‌آید:

$$g - g^{ig} = RT \ln \varphi + RT \ln \frac{P}{P^\#} \quad (66-4)$$

با مقایسه رابطه (۶۳-۴) و (۶۶-۴) خواهیم داشت:

$$\ln \varphi = \sum y_i \ln \varphi_i \quad (67-4)$$

بنابراین با استفاده از معادله (۶۷-۴)، ضریب فوگاسیته یک مخلوط بر حسب ضریب فوگاسیته اجزای آن به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\varphi = \varphi_1^{y_1} \varphi_2^{y_2} \dots \varphi_n^{y_n} = \prod_{i=1}^n \varphi_i^{y_i} \quad (68-4)$$

با ضرب دو طرف معادله (۶۶-۴) در  $N$  (کل مول‌ها) و مشتق‌گیری نسبت به  $N_i$  خواهیم داشت:

$$\bar{g}_i - \bar{g}_i^{ig} = RT \left[ \frac{\partial(N \ln \varphi)}{\partial N_i} \right]_{T, P, N_{j \neq i}} + RT \ln \frac{P}{P^\#} \quad (69-4)$$

توجه شود که  $\frac{\partial N}{\partial N_i} = 1$  می‌باشد. از مقایسه معادلات (۶۲-۴) و (۶۹-۴) می‌توان رابطه زیر را به دست آورد:

ف ۴، خواص ترمودینامیکی مخلوطها ۹۹

$$\ln \varphi_i = \left[ \frac{\partial(N \ln \varphi)}{\partial N_i} \right]_{T, P, N_{j \neq i}} \quad (۷۰-۴)$$

ملاحظه می شود که  $\ln \varphi_i$  خاصیت مولی جزئی  $\ln \varphi$  می باشد.

از طرفی با استفاده از معادله (۶۷-۴) می توانیم بنویسیم:

$$\ln f = \sum y_i \ln \frac{f_i}{y_i} \quad (۷۱-۴)$$

و هم چنین از رابطه (۷۰-۴) می توان نوشت:

$$\ln \frac{f_i}{y_i} = \left[ \frac{\partial(N \ln f)}{\partial N_i} \right]_{T, P, N_{j \neq i}} \quad (۷۲-۴)$$

معادلات (۶۷-۴)، (۷۰-۴)، (۷۱-۴) و (۷۲-۴) به صورت خلاصه در جدول ۱-۴ آورده شده اند.

جدول ۱-۴ خواص مولی جزئی برای فوگاسیته در مخلوطها

معادله ها	خاصیت مولی مخلوط ( $m$ )	خاصیت مولی جزئی ماده $i$ ( $\bar{m}_i$ )
(۷۰-۴)، (۶۷-۴)	$\ln \varphi$	$\ln \varphi_i$
(۷۲-۴)، (۷۱-۴)	$\ln f$	$\ln(f_i / y_i)$

در این جا با استفاده از معادله (۲۹-۴) و جدول ۱-۴ می توان رابطه مهم زیر را نوشت:

$$\ln \varphi_i = \ln \varphi - \sum_{k \neq i} y_k \left( \frac{\partial(\ln \varphi)}{\partial y_k} \right)_{T, P, y_r, r \neq i, r \neq k} \quad (۷۳-۴)$$

بنابراین با داشتن  $\varphi$  به کمک داده‌های آزمایشگاهی می‌توان ضریب فوگاسیته اجزا را از رابطه (۷۳-۴) به دست آورد؛ برای مثال برای یک مخلوط دوجزئی خواهیم داشت:

$$\ln \varphi_1 = \ln \varphi - y_2 \left( \frac{\partial(\ln \varphi)}{\partial y_2} \right)_{T,P} \quad (74-4)$$

$$\ln \varphi_2 = \ln \varphi + (1 - y_2) \left( \frac{\partial(\ln \varphi)}{\partial y_2} \right)_{T,P} \quad (75-4)$$

که  $dy_1 = -dy_2$  است. در ادامه و در فصل بعد نشان خواهیم داد که  $\varphi$  از ضریب تراکم پذیری به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\ln \varphi = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP \quad (76-4)$$

#### ۷-۴ معادله گیبس - دهم بر حسب فوگاسیته برای مخلوط‌ها

معادله عمومی گیبس - دهم از رابطه (۴۴-۴) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\sum y_i d \bar{m}_i = \left( \frac{\partial m}{\partial T} \right)_{P,y_i} dT + \left( \frac{\partial m}{\partial P} \right)_{T,y_i} dP \quad (77-4)$$

که  $y_i$  کسر مولی جزء  $i$  می‌باشد. در این صورت با استفاده از جدول ۴-۱ و معادله (۷۷-۴) می‌توان نوشت:

$$\sum y_i d \ln \left( \frac{f_i}{y_i} \right) = \left( \frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_{P,y_i} dT + \left( \frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_{T,y_i} dP \quad (78-4)$$



ف ۴، خواص ترمودینامیکی مخلوط‌ها ۱۰۱

عبارت طرف چپ معادله (۷۸-۴) بعد از ساده‌سازی به صورت  $\sum y_i d \ln f_i$  نوشته می‌شود. از طرفی می‌توان نوشت که:

$$\left( \frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_{T, y_i} = \frac{v}{RT} \quad (۷۹-۴)$$

که  $v$  حجم مولی مخلوط است. از طرفی رابطه (۶۵-۴) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\ln f = \frac{g}{RT} - \frac{g^{ig}}{RT} + \ln P^{\#} \quad (۸۰-۴)$$

با مشتق‌گیری از رابطه (۸۰-۴) نسبت به دما خواهیم داشت:

$$\left( \frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_{P, y_i} = \frac{\Delta h'}{RT^2} \quad (۸۱-۴)$$

که در رابطه (۸۱-۴)

$$\Delta h' = h^{ig} - h \quad (۸۲-۴)$$

که در این جا از رابطه گیبس - هلمولتز استفاده شده است:

$$-\frac{h^{ig}}{RT^2} = \left[ \frac{\partial \left( \frac{g^{ig}}{RT} \right)}{\partial T} \right]_{P, y_i} \quad (۸۳-۴)$$

$$-\frac{h}{RT^2} = \left[ \frac{\partial \left( \frac{g}{RT} \right)}{\partial T} \right]_{P, y_i} \quad (۸۴-۴)$$

با جایگذاری روابط (۷۹-۴) و (۸۱-۴) در معادله (۷۸-۴) معادله گیبس-دوهم برحسب فوگاسیته به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\sum y_i d \ln f_i = \frac{\Delta h'}{RT^2} dT + \frac{v}{RT} dP \quad (۸۵-۴)$$

با توجه به این‌که  $h = \sum y_i \bar{h}_i$ ،  $h^{ig} = \sum y_i \bar{h}_i^{ig}$  و  $v = \sum y_i \bar{v}_i$  می‌باشند، پس معادله (۸۵-۴) را به صورت زیر می‌توان نوشت:

$$\sum y_i \left[ d \ln f_i - \frac{(h_i^{ig} - \bar{h}_i)}{RT^2} dT - \frac{\bar{v}_i}{RT} dP \right] = 0 \quad (۸۶-۴)$$

که  $h_i^{ig}$  آنتالپی جزء  $i$  خالص در حالت گاز ایده‌آل می‌باشد. به دلیل این‌که  $y_i \neq 0$ ، پس معادله بالا زمانی برقرار است که داشته باشیم:

$$d \ln f_i = \frac{(h_i^{ig} - \bar{h}_i)}{RT^2} dT + \frac{\bar{v}_i}{RT} dP \quad (۸۷-۴)$$

در این صورت اگر  $f_i = f_i(T, P, y_i)$  باشد، آثار دما و فشار با استفاده از رابطه (۸۷-۴) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{P, y_i} = \frac{h_i^{ig} - \bar{h}_i}{RT^2} \quad (۸۸-۴)$$

ف ۴، خواص ترمودینامیکی مخلوطها ۱۰۳

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T, y_i} = \frac{\bar{v}_i}{RT} \quad (۸۹-۴)$$

۸-۴ معادله گیبس - دوهم بر حسب ضریب فوگاسیته برای مخلوطها

با استفاده از معادله (۶۰-۴) می توان نوشت:

$$d \ln f_i = d \ln y_i + d \ln \phi_i + d \ln P \quad (۹۰-۴)$$

با ضرب دو طرف معادله (۹۰-۴) در  $y_i$  رابطه زیر به دست می آید:

$$\sum y_i d \ln f_i = \sum y_i d \ln y_i + \sum y_i d \ln \phi_i + d \ln P \sum y_i \quad (۹۱-۴)$$

که عبارت اول سمت راست معادله برابر با صفر است. با استفاده از معادله (۸۵-۴) برای طرف چپ معادله (۹۱-۴)، این معادله به صورت زیر ساده می شود:

$$\sum y_i d \ln \phi_i = \frac{\Delta h'}{RT^2} dT + \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{P}\right) dP \quad (۹۲-۴)$$

در این صورت مانند بحث قبلی داریم که  $\Delta h' = \sum y_i (h_i^{ig} - \bar{h}_i)$  و  $v = \sum y_i \bar{v}_i$ ؛ با قرار دادن این عبارتها در معادله (۹۲-۴) و بعد از ساده سازی می توان نوشت:

$$d \ln \phi_i = \frac{h_i^{ig} - \bar{h}_i}{RT^2} dT + \left(\frac{\bar{v}_i}{RT} - \frac{1}{P}\right) dP \quad (۹۳-۴)$$

اگر  $\phi_i = \phi_i(T, P, y_i)$  در نظر گرفته شود، با استفاده از رابطه (۹۳-۴) آثار دما و فشار بر ضریب فوگاسیته به صورت زیر به دست می آید:

$$\left(\frac{\partial \ln \phi_i}{\partial T}\right)_{P, y_i} = \frac{h_i^{ig} - \bar{h}_i}{RT^2} \quad (94-4)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \phi_i}{\partial P}\right)_{T, y_i} = \frac{\bar{v}_i}{RT} - \frac{1}{P} \quad (95-4)$$

به همین ترتیب برای ضریب فوگاسیته مخلوط می‌توان نوشت:

$$\left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial T}\right)_{P, y_i} = \frac{\Delta h'}{RT^2} \quad (96-4)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial P}\right)_{T, y_i} = \frac{Z - 1}{P} \quad (97-4)$$

که  $Z = Pv/RT$  است.

## ۹-۴ معادلات حالت برای مخلوط‌ها

در فصل قبل به بررسی معادلات حالت برای مواد خالص پرداخته شد. در این قسمت معادلات حالت مکعبی و ویریال برای مخلوط‌ها تعمیم داده می‌شود. کاربرد معادلات حالت برای مخلوط‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. چون در سیستم تعادلی بخار-مایع در صنایع شیمیایی به‌خصوص در واحدهای طراحی عملیات جداسازی همیشه مواجه شدن با مخلوط‌های مواد در فازهای بخار، مایع و جامد وجود دارد. در این‌گونه موارد کاربرد معادلات حالت برای تمام فازهای تعادلی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. نخست در این بخش معادلات حالت مکعبی برای مخلوط‌ها توضیح داده می‌شود و سپس کاربرد معادله ویریال برای مخلوط‌های گاز مورد بررسی قرار می‌گیرد. در هر دو گروه معادله حالت برای تعمیم آن‌ها به مخلوط‌ها از قوانین اختلاط<sup>۱</sup> استفاده می‌شود.

ف ۴، خواص ترمودینامیکی مخلوطها ۱۰۵

### ۴-۹-۱ معادلات حالت مکعبی برای مخلوطها

معادلات حالت مکعبی برای مخلوطها به صورت زیر نوشته می شود.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T, \omega)}{v^2 + k_1bv + k_2b^2} \quad (۹۸-۴)$$

که  $a$  و  $b$  به ترتیب پارامترهای جاذبه و دافعه برای مخلوطها می باشند. هم چنین  $v$ ، حجم مولی مخلوط است. در این صورت با استفاده از قوانین اختلاط مقادیر  $a$  و  $b$  برحسب پارامترهای  $b_i$ ،  $a_i$  از مواد خالص به دست آورده می شود. در این جا از نظریه تک سیالی<sup>۱</sup> استفاده شده است، به طوری که مخلوط به عنوان یک شبه تک سیال بررسی می شود. واندروالس نخست با استفاده از این نظریه قوانین اختلاط را به صورت زیر برای پارامترهای  $a$  و  $b$  ارائه داد.

$$a = \left[ \sum x_i (a_i)^{1/2} \right]^2 \quad (۹۹-۴)$$

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (۱۰۰-۴)$$

در این جا به عنوان مثال برای یک مخلوط دوجزئی خواهیم داشت:

$$b = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad (۱۰۱-۴)$$

$$a = \left( x_1 a_1^{1/2} + x_2 a_2^{1/2} \right)^2 = x_1^2 a_1 + 2x_1 x_2 \sqrt{a_1 a_2} + x_2^2 a_2 \quad (۱۰۲-۴)$$

## ۱۰۶ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

با آزمون این قوانین اختلاط و تطبیق آن با آزمایش ملاحظه شد که قوانین مذکور به‌خصوص برای  $a$  دقت خوبی ندارند. به‌دنبال آن با استفاده از قوانین کلاسیک ترکیبی و اختلاط ویریال روابط تجربی زیر برای  $a$  ارائه می‌شود.

$$a = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j a_{ij} \quad (۱۰۳-۴)$$

که  $a_{ij}$  از قانون ترکیبی<sup>۱</sup> زیر به‌دست می‌آید:

$$\begin{aligned} a_{ij} &= \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad i \neq j \\ a_{ii} &= a_i \quad \& \quad a_{jj} = a_j \\ k_{ii} &= k_{jj} = 0 \end{aligned} \quad (۱۰۴-۴)$$

برای سیستم‌های هیدروکربن‌ها معمولاً  $k_{ij} = 0.1 - 0.2$  است. به  $k_{ij}$  پارامتر برهم‌کنش دوجزئی<sup>۲</sup> اطلاق می‌شود.  $k_{ij}$  تابعی از دما در نظر گرفته می‌شود و معمولاً مستقل از ترکیب اجزاء ( $x_i$ ) می‌باشد. از این‌رو بعضی قوانین ترکیبی پیشنهاد شده است که  $k_{ij}$  را تابعی از کسر مولی در نظر می‌گیرند، برای مثال کاربرد قوانین اختلاط در محاسبه حجم مولی جزئی با استفاده از معادله حالت ردلیخ - ونگ به‌صورت زیر ارائه شده است.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{1/2}v(v+b)} \quad (۱۰۵-۴)$$

اگر  $V = Nv$  در نظر گرفته شود که  $V$  حجم کل مخلوط باشد، رابطه بالا به‌صورت زیر خواهد شد:

$$P = \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{T^{1/2}V(V + Nb)} \quad (۱۰۶-۴)$$

- 
1. Combining rule
  2. Binary interaction parameter

ف ۴، خواص ترمودینامیکی مخلوطها ۱۰۷

در این جا روابط (۹۹-۴) و (۱۰۰-۴) به صورت زیر نوشته می شوند:

$$N^2 a = \left[ \sum_{i=1}^n N_i a_i^{1/2} \right]^2 \quad (107-4)$$

$$Nb = \sum_{i=1}^n N_i b_i \quad (108-4)$$

در این صورت حجم مولی جزئی را به صورت زیر تعریف می کنیم:

$$\bar{v}_j = \left( \frac{\partial V}{\partial N_j} \right)_{T, P, N_{k \neq j}} \quad (109-4)$$

از طرفی معادله حالت مکعبی به صورت حجم صریح، یعنی  $V = V(T, P, x_i)$  ارائه نشده است. در صورتی که نیاز به این شکل از معادلات حالت وجود دارد ولی متأسفانه معادله حالت مکعبی بر حسب  $P$  صریح می باشد؛ یعنی به صورت  $P = P(T, V, x_i)$  ارائه شده است. پس لازم است که معادله (۱۰۹-۴) با استفاده از قوانین حساب دیفرانسیل به صورت زیر نوشته شود.

$$\bar{v}_j = - \frac{\left( \frac{\partial P}{\partial N_j} \right)_{T, V, N_{k \neq j}}}{\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T, N}} \quad (110-4)$$

مخرج کسر معادله (۱۱۰-۴) با استفاده از معادله حالت (۱۰۶-۴) به آسانی به دست می آید:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T, N} = - \frac{NRT}{(V - Nb)^2} + \frac{N^2 a (2V + Nb)}{T^{1/2} V^2 (V + Nb)^2} \quad (111-4)$$

از این رو صورت کسر مشتق (۱۱۰-۴) نیاز به کار بیش‌تر دارد. نخست لازم است که از پارامترهای  $a$  و  $b$  به صورت زیر مشتق گرفته شود:

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial}{\partial N_j} (N^2 a) \right]_{T, V, N_{k \neq j}} &= \frac{\partial}{\partial N_j} \left[ \left( \sum_{i=1}^n N_i a_i^{1/2} \right)^2 \right]_{T, V, N_{k \neq j}} \\ &= 2 \left[ \sum_{i=1}^n N_i a_i^{1/2} \right] a_j^{1/2} \\ &= 2N a^{1/2} a_j^{1/2} \end{aligned} \quad (112-4)$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial N_j} (N b) \right]_{T, V, N_{k \neq j}} = \frac{\partial}{\partial N_j} \left( \sum_{i=1}^n N_i b_i \right)_{T, V, N_{k \neq j}} = b_j \quad (113-4)$$

بنابراین با مشتق‌گیری از معادله (۱۰۶-۴) نسبت به  $N_j$  خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial P}{\partial N_j} \right)_{T, V, N_{k \neq j}} &= RT \left[ \frac{1}{V - Nb} + \frac{N b_j}{(V - Nb)^2} \right] \\ &\quad - \frac{1}{T^{1/2} V} \left[ \frac{2N a^{1/2} a_j^{1/2}}{V + Nb} - \frac{N^2 a b_k}{(V + Nb)^2} \right] \end{aligned} \quad (114-4)$$

پس با استفاده از روابط (۱۱۱-۴) و (۱۱۴-۴) می‌توان حجم جزئی مولی را از رابطه (۱۱۰-۴) به دست آورد.

قوانین اختلاط پیشرفته مانند  $EOS/G^E$  که برای مخلوط‌های قطبی و به شدت غیر ایده‌آل استفاده می‌شود، در ادامه توضیح داده می‌شود.



#### ۴-۹-۲ قوانین اختلاط با استفاده از مدل‌های ترکیب موضعی

هوران و ویدال<sup>۱</sup> در سال ۱۹۷۹ قوانین اختلاط جدیدی را برحسب معادلات ترکیب موضعی پیشنهاد کردند. در توسعه این‌گونه قوانین، آن‌ها انرژی فزونی گیبس را به ضریب فوگاسیته اجزا در محلول به‌صورت زیر ارائه کردند.

$$\frac{g^E}{RT} = \ln \varphi - \sum_{i=1}^n x_i \ln \varphi_i = \sum_{i=1}^n x_i \ln \gamma_i \quad (۴-۱۱۵)$$

که در رابطه بالا،  $\varphi$  ضریب فوگاسیته مخلوط و  $\varphi_i$  ضریب فوگاسیته جزء خالص  $i$  است.  $\gamma_i$  ضریب اکتیویته جزء " $i$ " می‌باشد که در فصول بعد به آن پرداخته خواهد شد. نکته جدید و مورد توجه معادله مذکور، ارتباط ضریب اکتیویته به ضریب فوگاسیته از طریق معادله حالت می‌باشد. برای سیالات غیر قطبی و نرمال معمولاً از قوانین اختلاط - که بر اساس قوانین تک سیال و اندروالس (1-vdW) می‌باشد- استفاده می‌شود. اما برای مخلوط‌های پیچیده مانند سیالات به‌شدت قطبی و غیرمتقارن مانند هیدروکربن‌های سنگین قوانین اختلاط و اندروالس قابلیت پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی مخلوط‌ها را با دقت بالا ندارند. در حالت‌های پیچیده نمی‌توان از ضریب فوگاسیته برای فاز مایع استفاده کرد. در این‌گونه حالت‌ها از ضریب اکتیویته برای رفتار سیال مایع استفاده می‌شود. از طرفی در محاسبات تعادلات فازی استفاده از ضریب فوگاسیته برای هر دو فاز مایع و گاز مورد توجه بوده است. در این روش جدید، هوران و ویدال از امتیاز ضریب اکتیویته برای توسعه قوانین اختلاط جدید استفاده کردند، به‌طوری‌که بتوان در فاز مایع برای سیالات قطبی و پیچیده نیز از معادلات حالت مکعبی استفاده کرد.

#### ۴-۹-۲-۱ قانون اختلاط هوران- ویدال

اولین فعالیت سازمان یافته برای توسعه قوانین اختلاط جدید  $EOS/G^E$  به‌وسیله هوران و ویدال ارائه شد. فرض اساسی که آن‌ها انجام دادند استفاده از فشار بینهایت به‌عنوان فشار مرجع بود. برای پارامتر  $b$  مخلوط نیز از رابطه ساده خطی زیر استفاده کردند.

$$b = \sum x_i b_i \quad (116-4)$$

این روش که راه حل سوم و جدیدی علاوه بر دو روش ضریب فوگاسیته ( $\varphi$ ) و ضریب اکتیویته ( $\gamma-\varphi$ ) است، به روش معادله حالت / تابع گیبس فزونی ( $EOS/G^E$ ) شناخته می‌شود. نقطه شروع این روش برابری انرژی گیبس فزونی از معادله حالت با انرژی گیبس فزونی از معادله ضریب اکتیویته در یک فاز مرجع می‌باشد. بنابراین می‌توان نوشت:

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_P^{EOS} \approx \left(\frac{g^E}{RT}\right)_P^{\gamma_i} \quad (117-4)$$

که فشار مرجع ( $P$ ) مناسب می‌تواند فشار بینهایت پیشنهاد شده به وسیله هوران - ویدال و یا ونگ - سندلر<sup>۱</sup> باشد. معادله  $g^E$  از معادله حالت با محاسبه ضریب فوگاسیته از معادله (۴-۱۱۵) به دست می‌آید. هوران و ویدال از معادله حالت  $SRK$  برای به دست آوردن انرژی فزونی گیبس در روش  $EOS/g^E$  استفاده کردند. در حالتی که فشار بینهایت باشد،  $\nu \rightarrow b$  خواهد بود. در این حالت عبارت‌های ترکیبی و حجم فزونی در فشار بینهایت حذف خواهد شد. در مدل هوران- ویدال از معادلات انرژی گیبس مانند  $NRTL$  و  $UNIQUAC$  استفاده شد و نتایج خوبی به دست آمد.

نکته‌ای که باید به آن توجه کرد استفاده از پارامترهای مدل‌های ترکیب موضعی است که در فشار پایین (اتمسفر) به دست آمده‌اند؛ در صورتی که در فرضیه‌ها از فشار بینهایت برای به دست آوردن قوانین اختلاط استفاده شده است. پس لازم است برای استفاده از معادله‌ها  $g^E$ ، پارامترها دوباره در فشار بینهایت با داده‌های آزمایشگاهی برازش شوند. روش هوران و ویدال جواب‌های بسیار خوبی برای اجزای قطبی و سامانه‌هایی که پیوندهای هیدروژنی دارند، ارائه می‌کند. از نقاط مثبت قانون اختلاط هوران- ویدال دقت آن در محاسبات تعادلی مایع- مایع برای سامانه‌های آب - هیدروکربن است. از نقاط ضعف این قانون اختلاط استفاده نکردن از پارامترهای موجود در بانک داده‌های  $DECHEMA$  برای مدل‌های  $UNIQUAC$  و  $UNIFAC$  می‌باشد. در مدل‌های

ف ۴، خواص ترمودینامیکی مخلوط‌ها ۱۱۱

مذکور عبارتهای ترکیبی برای آنتروپی وجود دارد که در مدل هوران-ویدال اغماض شده است. باید توجه داشت که پارامترهای مدل *UNIQUAC* و *UNIFAC* در فشارهای پایین به دست آمده است. جدول ۲-۴ توابع  $EOS/G^E$  را با استفاده از معادلات حالت *vdW*، *SRK* و *PR* نشان می‌دهد. همان‌گونه که جدول ۲-۴ نشان می‌دهد،  $a$  از قانون اختلاط برحسب  $g^{E,\infty}$  محاسبه می‌شود.

جدول ۲-۴ توابع  $EOS/G^E$  و  $a_{mix}(P^\infty)$  برای معادلات حالت *vdW*، *SRK* و *PR*

<i>EOS</i>	$g^E/RT$	$a(P^\infty)$ mixing rule
<i>vdW</i>	$\sum x_i \left( \frac{v_i - b_i}{v - b} \right) + \frac{P}{RT} (v - \sum x_i v_i) + \left[ \frac{1}{RT} \left( \sum x_i \frac{a_i}{v_i} - \frac{a}{v} \right) \right]$	$\frac{a}{b} = \sum x_i \frac{a_i}{b_i} - g^{E,\infty}$
<i>SRK</i>	$\sum x_i \ln \left( \frac{v_i - b_i}{v - b} \right) + \frac{P}{RT} (v - \sum x_i v_i) + \left\{ \frac{1}{RT} \left[ \sum x_i \frac{a_i}{b_i} \ln \left( \frac{v_i + b_i}{v_i} \right) - \frac{a}{b} \ln \left( \frac{v + b}{v} \right) \right] \right\}$	$\frac{a}{b} = \sum x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{g^{E,\infty}}{\ln 2}$
<i>PR</i>	$\sum x_i \ln \left( \frac{v_i - b_i}{v - b} \right) + \frac{P}{RT} (v - \sum x_i v_i) + \left\{ \frac{1}{RT 2\sqrt{2}} \left[ \sum x_i \frac{a_i}{b_i} \ln \left( \frac{v_i + (1 + \sqrt{2})b_i}{v_i + (1 - \sqrt{2})b_i} \right) - \frac{a}{b} \ln \left( \frac{v + (1 + \sqrt{2})b}{v + (1 - \sqrt{2})b} \right) \right] \right\}$	$\frac{a}{b} = \sum x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{g^{E,\infty}}{\lambda}$ $\lambda = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left( \frac{2 + \sqrt{2}}{2 - \sqrt{2}} \right)$

#### ۴-۹-۲-۲ قانون اختلاط میکل‌سن در فشار صفر<sup>۱</sup>

فشار مرجع صفر با معرفی مدل‌های *MHV 2*<sup>۲</sup> و *PSRK*<sup>۳</sup> ارائه شد. استفاده از فشار صفر به‌عنوان فشار مرجع نخست به‌وسیله مولر-آپ<sup>۴</sup> معرفی شد. بعدها میکل‌سن و همکارانش آن را برای به‌دست آوردن قوانین اختلاط استفاده کردند. در قانون اختلاط جدید می‌توان از

1. Michelsen approach
2. Modified Huron & Vidal second order
3. Predictive Soave – Redlich – Kwong
4. Muller-up

معادلات  $UNIFAC$  و  $UNIQUAC$  - که پارامترهای آن در بانک اطلاعاتی وجود دارد - استفاده شود. از طرفی قانون اختلاط میکلسن با مدل‌های ضریب اکتیویته موجود که هم‌زمان عبارت‌های ترکیبی و باقیمانده دارد، سازگار می‌باشد. برای به‌دست آوردن قانون اختلاط میکلسن لازم است در استفاده از معادلات حالت مکعبی از نوع واندروالس ( $vdW, SRK, PR$ ) فشار را برابر صفر ( $P=0$ ) قرار داد. در این حالت انرژی گیس فزونی مدل ضریب اکتیویته به‌صورت زیر حاصل می‌شود.

$$\left(\frac{g^{E,\gamma}}{RT}\right)_{P=0} = q^e(\alpha) - \sum x_i q_i^e(\alpha_i) - \sum x_i \ln\left(\frac{b}{b_i}\right) \quad (118-4)$$

$$\alpha = \frac{a}{bRT}, \alpha_i = \frac{a_i}{b_i RT} \quad (119-4)$$

با توجه به تعاریف (۱۱۵-۴) و (۱۱۷-۴) ضریب اکتیویته را از ضرایب فوگاسیته به‌صورت زیر می‌توان به‌دست آورد.

$$RT \ln \gamma_i = \ln \frac{\varphi_i}{\varphi_i^0} = \left( \frac{\partial (Ng^E/RT)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (120-4)$$

که  $\varphi_i$  و  $\varphi_i^0$  به‌ترتیب ضرایب فوگاسیته جزء  $i$  در مخلوط و به‌صورت خالص می‌باشند. بنابراین استفاده از معادله (۱۱۵-۴) روش مناسبی است برای محاسبه  $a$  در معادله حالت به‌طوری که رابطه جدیدی برای قانون اختلاط به‌دست آورد. در این‌جا تابع  $q^e(\alpha)$  بستگی به نوع معادله حالت استفاده شده دارد و فقط برای حالتی تعریف می‌شود که  $\alpha > \alpha_{lim}$  باشد.  $\alpha$  و  $\alpha_{lim}$  برای معادلات حالت  $SRK$  و  $PR$  در جدول (۳-۴) داده شده است. مقدار  $u_0$  با قرار دادن فشار صفر در معادله حالت مکعبی و تبدیل آن به معادله حالت درجه دوم به‌دست می‌آید. نخست با داشتن مقدار  $u_0$  و سپس بر اساس جدول (۳-۴) با به‌دست

ف ۴، خواص ترمودینامیکی مخلوطها ۱۱۳

آوردن رابطه  $q(\alpha)$  و جایگذاری آن در معادله (۴-۱۱۸) و داشتن پارامترهای مدل ترکیب موضعی مانند  $NRTL$  با سعی و خطا می‌توان مقدار  $\alpha = a/bRT$  را محاسبه کرد. برای به‌دست آوردن  $a$  لازم است تا مقدار  $b = \sum x_i b_i$  و پارامتر اولیه  $a_i$  و  $b_i$  برای هر جزء محاسبه شود.

جدول ۴-۳ تابع  $q(\alpha)$  و  $q_{lim}$  در مدل میکلسن ( $u_0 = v/b$  در فشار صفر)

EOS	$q^e(\alpha), \alpha = \frac{a}{bRT}$	$\alpha_{lim}$
SRK	$q(\alpha) = -1 - \ln(u_0 - 1) - \alpha \ln\left(\frac{u_0 + 1}{u_0}\right)$	$3 + 2\sqrt{2}$
PR	$q(\alpha) = -1 - \ln(u_0 - 1) - \frac{\alpha}{2\sqrt{2}} \ln\left(\frac{u_0 + (1 + \sqrt{2})}{u_0 + (1 - \sqrt{2})}\right)$	$4 + 2\sqrt{2}$

وهل و میکلسن معادله جدیدی به‌نام ( $MHV 2$ ) که اصلاح شده مدل هوران-ویدال است، به‌صورت زیر ارائه کردند.

$$q_1 \left[ \alpha - \sum x_i \alpha_i \right] + q_2 \left[ \alpha^2 - \sum x_i \alpha_i^2 \right] = \left( \frac{g^E}{RT} \right)_0 + \sum x_i \ln \left( \frac{b}{b_i} \right) \quad (۴-۱۲۱)$$

که برای معادله  $SRK$ ،  $q_1 = -0/4783$  و  $q_2 = -0/0047$  ( $10 < \alpha < 13$ ) و برای معادله  $PR$ ،  $q_1 = -0/4347$  و  $q_2 = -0/003654$  می‌باشد. هونگ و سندلر در سال ۱۹۹۳ اشاره کردند که اگر چه قانون اختلاط  $MHV 2$  پیش‌بینی خوبی مانند  $G^E$  (ضریب اکتیویته) در دانسیته‌های بالا دارد، اما هنوز حد پایین دانسیته کم را نقض می‌کند. در حد پایین دانسیته کم، ضریب دوم ویریال باید برحسب جزء مولی از نوع درجه دوم باشد که قانون  $MHV 2$  آن را نقض می‌کند. علاوه بر این نقض پیش‌گویی  $MHV 2$  با افزایش دما و فشار انحراف آن نسبت به داده‌های تجربی بیش‌تر می‌شود. در قسمت بعد مدل ونگ - سندلر توضیح داده می‌شود که نقص‌های مذکور را تا اندازه‌ای مرتفع می‌کند.

#### ۴-۹-۲-۳ قانون اختلاط ونگ - سندلر

ونگ و سندلر در سال ۱۹۹۲ توضیح دادند که قانون اختلاط هوران-ویدال مانند قانون اختلاط وابسته به ترکیب اجزا حد دانسیته پایین را - که شرط مکانیک آماری است - به طوری که ضریب دوم ویریا بر حسب جزء مولی درجه دوم می‌شود، نقض می‌کند. علاوه بر نقض مذکور، در قانون اختلاط هوران-ویدال،  $g^E$  در فشار بینهایت محاسبه شده است، به طوری که حجم فزونی به سمت صفر میل می‌کند که این فرضیه  $v^E = 0$  مناسب نیست. همیشه در قانون هوران - ویدال  $b = \sum x_i b_i$  تعریف شده است.

به دنبال آن به وسیله دیگران ملاحظه شد که استفاده از  $P \rightarrow \infty$  برای تابع  $A^E$  (انرژی فزونی هلمولتز) لازم نیست؛ به عبارتی می‌توان از  $A^E$  به جای  $G^E$  استفاده کرد چون  $A^E$  به فشار کم‌تر حساسیت نشان می‌دهد. ونگ و سندلر یک قانون اختلاط جدید - که مستقل از دانسیته بود - توسعه دادند، به طوری که درجه سوم بودن معادله حالت مکعبی را نگه داشته و بر اساس تابع  $A^E$  استوار است. بنابراین استفاده از  $A^E$  به جای  $G^E$  دلخواه است چون در دمای ثابت و فشار ثابت به  $G^E$  بر اساس رابطه زیر ارتباط دارد.

(۱۲۲-۴)

$$g^E(T, P = 1\text{bar}, x_i) = a^E(T, P = 1\text{bar}, x_i) = a^E(T, P = \infty, x_i) = a_{\infty}^E(T, a_i)$$

بنابراین استفاده از  $a^E$  باعث می‌شود که پارامترهای معادلات حالت سنتی، یعنی  $a$  و  $b$  به طریقی محاسبه شود تا مقدار صحیح انرژی هلمولتز فزونی  $a^E$  را در فشار بینهایت فراهم کند و در ضمن حالت درجه دوم ضریب دوم ویریا نیز برقرار باشد. پس قانون اختلاط ونگ-سندلر در دانسیته کم و زیاد برقرار است. برای فرمولاسیون قانون اختلاط ونگ-سندلر نخست وابسته بودن ضریب دوم ویریا به جزء مولی و به صورت مرتبه دوم بر اساس رابطه زیر ارائه می‌شود.

$$B(T) = b - \frac{a}{RT} \quad (۱۲۳-۴)$$

ف ۴، خواص ترمودینامیکی مخلوطها ۱۱۵

معادله (۴-۱۲۳) نشان می‌دهد که چگونه ضریب دوم ویریا به پارامترهای معادله حالت مکعبی ارتباط دارد.  $a$  و  $b$  پارامترهای معادله حالت مکعبی برای یک مخلوط به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (۴-۱۲۴)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j \left( \frac{b_i + b_j}{2} \right) \quad (۴-۱۲۵)$$

چون وابستگی ضریب دوم ویریا به جزء مولی درجه دوم است، پس با استفاده از قوانین اختلاط برای ضریب دوم ویریا می‌توان پارامتر  $b$  را به صورت زیر به دست آورد.

$$B = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}(T) \quad (۴-۱۲۶)$$

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (۴-۱۲۷)$$

پس خواهیم داشت:

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \frac{a}{b RT}} \quad (۴-۱۲۸)$$

از طرفی  $\left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}$  که ضریب دوم ویریا وابسته به جزء مولی از قانون ترکیبی زیر به دست می‌آید.

$$B_{ij} = \frac{B_{ii} + B_{jj}}{2} (1 - k_{ij}) \quad (129-4)$$

$$\left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} = \frac{\left[\left(b - \frac{a}{RT}\right)_i + \left(b - \frac{a}{RT}\right)_j\right]}{2} (1 - k_{ij}) \quad (130-4)$$

که  $k_{ij}$  پارامتر دو جزئی اندرکنش ویريال می‌باشد. این پارامتر معمولاً از برازش داده‌های بخار-مایع که  $g^E$  برحسب جزء مولی در دمای ثابت موجود است، به دست می‌آید. معمولاً  $g^E$  در  $x_1 = 0.5$  برای برازش  $k_{ij}$  استفاده می‌شود. با استفاده از معادله پنگ-راینسون، انرژی هلموتز فزونی به صورت زیر حاصل می‌شود.

$$a_\infty^E = \left[ \frac{a}{b} - \sum x_i \frac{a_i}{b_i} \right] C, \quad C = -0.6232 \quad (131-4)$$

با جایگذاری معادله (131-4) در رابطه (128-4) پارامترهای  $a$  و  $b$  به صورت زیر به دست می‌آید.

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij}}{\left[ 1 - \sum x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{a_\infty^E}{0.6232 RT} \right]} \quad (132-4)$$

$$a = b \left[ \sum x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{a_\infty^E}{0.6232} \right] \quad (133-4)$$

در حالت کلی برای هر معادله حالت مکعبی، مقدار  $a$  از رابطه زیر به دست می‌آید.



ف ۴، خواص ترمودینامیکی مخلوطها ۱۱۷

$$a = b \left[ \sum x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{a_\infty^E}{C} \right] \quad (134-4)$$

مقدار  $C$  برای معادلات حالت مختلف، متفاوت است.

در محاسبات تعادل‌های بخار-مایع با استفاده از روش معادله حالت (روش فی)، ضریب فوگاسیته با استفاده از معادله حالت  $PR$ ، به صورت زیر حاصل می‌شود.

$$\ln \phi_i = -\ln \left[ \frac{P(v-b)}{RT} \right] + \frac{1}{b} \left( \frac{\partial(n_i b)}{\partial n_i} \right) \left( \frac{Pv}{RT} - 1 \right) + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( \frac{a}{bRT} \right) \left[ \frac{1}{an_i} \left( \frac{\partial(n^2 a)}{\partial n_i} \right) - \frac{1}{b} \left( \frac{\partial(n_i b)}{\partial n_i} \right) \right] \ln \left[ \frac{v+b(1-\sqrt{2})}{v+b(1+\sqrt{2})} \right] \quad (135-4)$$

که در رابطه بالا

$$\left( \frac{\partial(n_i b)}{\partial n_i} \right)_{T, n_j} = \frac{1}{1-D} \left[ \frac{1}{n_i} \left( \frac{\partial(n_i^2 Q)}{\partial n_i} \right) \right] - \frac{Q}{(1-D)^2} \left[ 1 - \left( \frac{\partial(n_i D)}{\partial n_i} \right) \right] \quad (136-4)$$

$$\frac{1}{n_i} \left( \frac{\partial(n_i^2 a)}{\partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}} = RTD \left( \frac{\partial n_i b}{\partial n_i} \right) + RTb \left( \frac{\partial n_i D}{\partial n_i} \right) \quad (137-4)$$

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (138-4)$$

$$D = \frac{1}{C} \frac{g^E}{RT} + \sum_{i=1} x_i \frac{a_i}{RTb_i} \quad (139-4)$$

$$\frac{1}{n_i} \left( \frac{\partial n_i^2 Q}{\partial n_i} \right) = 2 \sum_{j=1} x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (۱۴۰-۴)$$

$$\left( \frac{\partial n_i D}{\partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}} = \frac{a_i}{RT b_i} + \frac{1}{CRT} \left( \frac{\partial n_i g^E}{\partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}} \quad (۱۴۱-۴)$$

مثال: با استفاده از قانون ونگ - سندلر و معادله حالت *PRSV* محاسبات تعادل‌های فاز بخار-مایع برای سیستم دوجزئی ۲-پروپانول (۱) و آب (۲) را در  $80^\circ C$  محاسبه کنید. با استفاده از روش فی، رابطه تعادلی بخار-مایع به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$y_i \phi_i^v = x_i \phi_i^l \quad (۱۴۲-۴)$$

با استفاده از روابط (۱۲۲-۴) و (۱۳۴-۴) برای  $a$  می‌توان نوشت:

$$a^v = b^v \left( \frac{g^{Ev}}{C} + y_1 \frac{a_{11}}{b_1} + y_2 \frac{a_{22}}{b_2} \right) \quad (۱۴۳-۴)$$

$$a^l = b^l \left( \frac{g^{El}}{C} + x_1 \frac{a_{11}}{b_1} + x_2 \frac{a_{22}}{b_2} \right) \quad (۱۴۴-۴)$$

که  $g^{Ev}$  و  $g^{El}$  به ترتیب انرژی فزونی مولی فاز بخار و مایع می‌باشد؛ برای  $g^E$  از رابطه انرژی مولی گیبس فزونی *NRTL* به صورت زیر استفاده می‌شود. این معادله در فصل‌های آینده بیشتر معرفی خواهد شد.

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + G_{21} x_2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + G_{12} x_1} \right) \quad (۱۴۵-۴)$$

ف ۴، خواص ترمودینامیکی مخلوطها ۱۱۹

که  $G_{ij} = \exp(-\alpha\tau_{ij})$  می‌باشد. برای یک مخلوط دوجزئی، سه پارامتر  $\tau_{12}$ ،  $\tau_{21}$  و  $\alpha$  موجود است که معمولاً  $\alpha = 0.2$  در نظر گرفته می‌شود. برای سیستم مورد نظر  $\tau_{12} = 0.1759$  و  $\tau_{21} = 2.1028$  است. پارامترهای ضربدری در معادله حالت  $PRSV$  به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$\left(b - \frac{a}{RT}\right)_{12} = \frac{1}{2}(b_1 + b_2) - \frac{1}{RT}(a_{11}a_{22})^{1/2}(1 - k_{12}) \quad (146-4)$$

برای به دست آوردن پارامتر  $k_{12}$  با برازش داده‌های تعادلی بخار-مایع لازم است تا از تابع هدف به صورت زیر استفاده شود.

$$\sigma = \sum_{data} \left( \frac{a_{EOS}^E}{RT} - \frac{g^{El}}{RT} \right) \quad (147-4)$$

که در معادله بالا، مجموعه برای تمام نقاط داده‌ها در دمای داده شده  $30^\circ C$  می‌باشد.  $a_{EOS}^E$  معادله انرژی فزونی هلمولتز معادله حالت به صورت زیر در فشار  $P = \infty$  به دست می‌آید.

$$a_{EOS}^E = \frac{a^l}{b^l} - x_1 \frac{a_{11}}{b_1} - x_2 \frac{a_{22}}{b_2} \quad (148-4)$$

با بهینه‌سازی و برازش داده‌ها، مقدار  $k_{12} = 0.3644$  به دست می‌آید.

### ۴-۹-۳ معادله حالت ویریال برای مخلوط‌های گازی

برای مخلوط‌های گاز از معادله ویریال به شکل زیر استفاده می‌شود:

۱۲۰ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} = 1 + B\rho + C\rho^2 \quad (149-ع)$$

که در این جا  $\rho$  دانسیته مخلوط گازی است. همچنین  $B$ ,  $C$ , ضرایب دوم و سوم ویریال برای مخلوط گازی می‌باشند و از قوانین اختلاط به صورت زیر به دست می‌آیند:

$$B = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j B_{ij} \quad (150-ع)$$

که برای یک سیستم دوجزئی، رابطه (۱۵۰-ع) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \quad (151-ع)$$

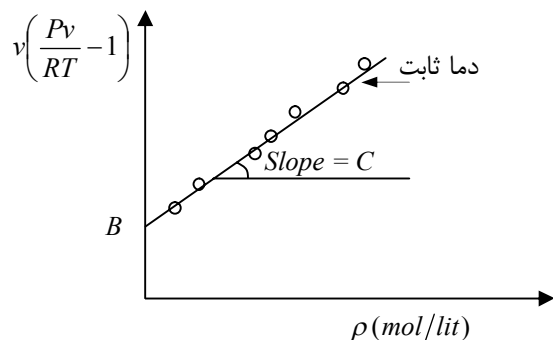
$$B_{11} = B_1 \quad ; \quad B_{22} = B_2 \quad (152-ع)$$

$B_1$  و  $B_2$ ، ضریب دوم ویریال برای مواد خالص است که می‌توان از تبدیل داده‌های  $PVT$  سیال خالص با استفاده از روش گرافیکی بر اساس معادله زیر به دست آورد:

$$v \left( \frac{Pv}{RT} - 1 \right) = B + \frac{C}{v} \quad (153-ع)$$

بر اساس شکل ۴-۳ اگر طرف چپ معادله بالا برحسب  $\rho = 1/v$  رسم شود، ضریب زاویه خط رسم شده ضریب سوم ویریال و عرض از مبدأ خط ضریب دوم ویریال را نشان می‌دهد.

ف ۴، خواص ترمودینامیکی مخلوطها ۱۲۱



شکل ۳-۴ به دست آوردن ضریب دوم و سوم ویریال با تبدیل داده‌های  $PVT$  سیال خالص

از طرفی دیگر همان‌طور که در فصل قبل توضیح داده شد می‌توان از معادلات (۳-۶۸) و (۳-۶۹) برای محاسبه ضریب دوم و ویریال استفاده کرد. برای محاسبه  $B_{12}$  نیز می‌توان از روابط مذکور استفاده نمود، از این‌رو در این حالت نیاز است که  $P_{c12}$ ،  $T_{r12}$  و  $\omega_{12}$  محاسبه شوند و سپس از روابط مذکور استفاده شود.

$$B_{12} = \frac{RT_{c12}}{P_{c12}} (B^{(0)} + \omega_{12} B^{(1)}) \quad (۴-۱۵۴)$$

در این‌جا

$$T_{c12} = (T_{c1} T_{c2})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (۴-۱۵۵)$$

$$\omega_{12} = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} \quad (۴-۱۵۶)$$

$$P_{c12} = \frac{RT_{c12} (Z_{c1} + Z_{c2}) / 2}{\left[ \left( v_{c1}^{1/3} + v_{c2}^{1/3} \right) / 2 \right]^3} \quad (۴-۱۵۷)$$

که  $k_{ij}$  پارامتر برهم‌کنش دوجزئی است که از برازش داده‌های تعادلی به‌دست می‌آید. روابط تجربی دقیق‌تر برای به‌دست آوردن ضریب دوم ویريال در فصل‌های بعد توضیح داده خواهد شد. ضریب سوم ویريال نیز از رابطه زیر به‌دست می‌آید:

$$C = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n y_i y_j y_k C_{ijk} \quad (158-4)$$

که برای یک سیستم دوجزئی به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$C = y_1^3 C_{111} + 3y_1^2 y_2 C_{112} + 3y_1 y_2^2 C_{122} + y_2^3 C_{222} \quad (159-4)$$

$$C_{111} = C_1 \quad ; \quad C_{222} = C_2$$

همان‌گونه که نشان داده می‌شود، ضرایب اول و چهارم معادله (۱۵۹-۴)  $C_{111}$  و  $C_{222}$ ، از ضریب سوم ویريال برای مواد خالص به‌دست می‌آیند. در این صورت ضرایب دوم و سوم معادله نیاز به روابط خاص دارد که از داده‌های آزمایشگاهی به‌دست می‌آیند. این روابط در فصل‌های بعدی توضیح داده خواهند شد.

## ۴-۱۰ خلاصه

خواص یک جزء در مخلوط ثابت نیست و به‌صورت تابعی از ترکیب درصد مخلوط می‌باشد. خواص اجزا در مخلوط به‌صورت خواص مولی جزئی تعریف می‌شود. باید توجه داشت که تمام خواص مولی جزئی از نوع متمرکز هستند که به دما، فشار و کسر مولی سیستم بستگی دارند. معمولاً به‌دست آوردن خواص مولی جزئی از راه آزمایش امکان‌پذیر نیست. در آزمایشگاه خاصیت مولی مخلوط قابل اندازه‌گیری است. یکی از راه‌های یافتن خواص مولی جزئی برای مخلوط استفاده از روش گرافیکی و استفاده از خط مماس در نقطه مورد نظر می‌باشد. دو معادله مهم در ترمودینامیک معادلات گیبس - دوهم و گیبس - هلموتز می‌باشند. معادله گیبس - هلموتز

ف ۴، خواص ترمودینامیکی مخلوط‌ها ۱۲۳

آثار دما را بر تابع گیس نشان می‌دهد. هم‌چنین معادله گیس - دوهم برحسب فوگاسیته و ضریب فوگاسیته ارائه شدند. از طرفی  $\ln \phi_i$  خاصیت مولی جزئی  $\ln \phi$  و  $\ln(f_i/y_i)$  خاصیت مولی جزئی  $\ln f$  می‌باشند. در ادامه معادلات حالت مکعبی و ویریال برای مخلوط‌ها تعمیم داده شد. در هر دو گروه معادله حالت، برای تعمیم آن‌ها به مخلوط‌ها از قوانین اختلاط استفاده می‌شود. با استفاده از قوانین اختلاط مقادیر  $a$  و  $b$  در معادله حالت مکعبی و  $C$ ,  $B$  در معادله ویریال برای مخلوط‌ها برحسب پارامترهای  $a$ ,  $b$  و  $C$ ,  $B$  از مواد خالص به دست آمد. برای این منظور از نظریه تک سیالی استفاده شد، به طوری که مخلوط به عنوان یک شبه تک سیال بررسی می‌شود. در انتها قوانین اختلاط  $EOS/G^E$  توضیح داده شد.

## پرسش

۱- معادله عمومی گیس - دوهم را برای  $M = H$  بنویسید ( $H$  آنتالپی کل می‌باشد). سعی کنید معادله‌ها را ساده کرده و برحسب پارامترهای قابل اندازه‌گیری  $PVT$  بنویسید.

۲- برای یک محلول دوتایی فرض می‌شود که:

$$m^E = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2)]$$

که در این جا  $A$  و  $B$  ثابت‌هایی در دما و فشار معین می‌باشند.

الف: عباراتی برای خواص جزئی مولی  $\bar{m}_1^E$  و  $\bar{m}_2^E$  به دست آورید.

ب: نشان دهید که معادلات  $\bar{m}_1^E$  و  $\bar{m}_2^E$  با معادله گیس - دوهم سازگار است.

ج: مقادیر  $\bar{m}_1^E$  و  $\bar{m}_2^E$  را در رقت بینهایت محاسبه کنید.

۳- آنتالپی مخلوط مایعی شامل دو جزء (۱) و (۲) در دمای  $25^{\circ}C$  و فشار  $1 \text{ atm}$  به وسیله

معادله زیر بیان می‌شود.

$$h = 100x_1 + 150x_2 + x_1 x_2 (10x_1 + 5x_2)$$

در این جا  $h$  واحد  $cal/gr\ mol$  دارد.

الف: عباراتی برای  $\bar{h}_1$  و  $\bar{h}_2$  بر حسب  $x_1$  به دست آورید.

ب: مقادیر آنتالپی ( $h$ ) را برای جزء خالص ۱ و ۲ به دست آورید.

ج: مقدار آنتالپی مولی جزئی را در رقت بینهایت برای اجزای ۱ و ۲ به دست آورید.

۴- فرایند تبرید یک مخلوط هم مولار آرگون (۱) و اتان (۲) را در دمای  $110\ K$  در نظر بگیرید. برای طراحی یک فرایند جداسازی احتیاج به حدسی درباره آنتالپی اختلاط مخلوط می‌باشد. این حدس را با استفاده از معادله حالت واندروالس با قوانین اختلاط،  $b = \sum_i x_i b_i$  و  $a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$  با  $a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij})$  به دست آورید. فرض کنید  $v = \sum_i n_i v_i$  و به این دلیل که فشار پایین است،  $\Delta U_{mix} = \Delta H_{mix}$  می‌باشد. داده‌ها به شرح زیر است:

	$v$ at $110\ K$ ( $cm^3\ mol^{-1}$ )	$a$ ( $bar\ cm^6\ mol^{-2}$ )	$b$ ( $cm^3\ mol^{-1}$ )
Argon	32.2	$1.04 \times 10^6$	25.0
Ethane	48.5	$4.17 \times 10^6$	49.3

داده‌های ضریب دوم ویریال برای این مخلوط بیانگر این مطلب می‌باشد که  $k_{ij} (i \neq j) = 0.1$  است.

۵- اگر یک مول اسید سولفوریک خالص  $N_w$  مول آب رقیق شود، گرمای تولیدی تقریباً برابر با رابطه زیر است.

$$Q(kJ) = \frac{74.78 N_w}{N_w + 1.7983} \quad (18^\circ C, N_w < 20)$$



ف ۴، خواص ترمودینامیکی مخلوط‌ها ۱۲۵

مشق آنتالپی محلول نسبت به آب و نسبت به اسید برای یک محلول شامل ۴۰ درصد مولی اسید چه میزان می‌باشد؟

۶- در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  و فشار جزئی  $1\text{bar}$ ، حلالیت اتان در آب بسیار کم می‌باشد: کسر مولی تعادلی  $x_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0.33 \times 10^{-4}$ . میزان حلالیت اتان در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  زمانی که فشار جزئی  $35\text{bar}$  است، چه میزان است؟ در  $25^{\circ}\text{C}$  ضریب تراکم‌پذیری اتان با استفاده از رابطه تجربی زیر بیان می‌شود:

$$Z = 1 - 7.63 \times 10^{-3} P - 7.22 \times 10^{-5} P^2$$

که  $P$  برحسب  $\text{bar}$  می‌باشد. در  $25^{\circ}\text{C}$  فشار اشباع اتان  $42.07\text{bar}$  و فشار اشباع آب  $0.0316\text{bar}$  است.

۷- یک مخلوط گازی شامل ۵۰ درصد مولی  $A$  و ۵۰ درصد مولی  $B$  می‌باشد. برای جداسازی این مخلوط، نخست مخلوط را به اندازه کافی سرد می‌کنند تا مایع شود سپس مخلوط مایع متراکم به برج تقطیری با فشار  $1\text{bar}$  فرستاده می‌شود. در آغاز فرایند سرد کردن (بدون این که میعانی صورت بگیرد) با استفاده از فرایند اختناق ژول - تامسون مخلوط را تا  $200\text{K}$  سرد می‌کنند. اگر دمای بالادست شیر اختناق  $300\text{K}$  باشد، فشار مورد نیاز برای بالادست شیر چه میزان خواهد بود؟  
خواص حجمی این مخلوط گازی به وسیله رابطه زیر بیان می‌شود:

$$v = \frac{RT}{P} + 50 - \frac{10^5}{T}$$

که در رابطه بالا  $v$  حجم مولی مخلوط با واحد  $\text{cm}^3/\text{mol}$  است. گرمای ویژه گاز ایده‌آل به شرح زیر می‌باشد:

$C_p \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$	
<i>A</i>	29.3
<i>B</i>	37.7

۸- حجم مولی یک مخلوط با مول‌های مساوی از دی اکسید کربن (۱) و پروپان (۲) را در دمای  $340^{\circ}\text{F}$  و فشار  $2000 \text{ psia}$  با استفاده از معادله حالت ردلیخ-ونگ به دست آورید. مقدار تجربی به دست آمده  $3.190 \text{ ft}^3/\text{lb mol}$  است.

<i>ij</i>	$b_i \text{ (ft}^3/\text{lb mol)}$	$a_{ij} \text{ (psia ft}^3 \text{ K}^{1/2}/\text{lb mol}^2\text{)}$
11	0.4761	322990
22	1.0038	913430
12	-	555210

۹- یک مخلوط گازی شامل 70 درصد مولی  $\text{CH}_4$  (۱) و 30 درصد مولی  $\text{CO}_2$  (۲) از یک شیر انبساط ژول-تامسون عبور می‌کند. مخلوط گاز در فشار  $70 \text{ bar}$  و دمای  $40^{\circ}\text{C}$  به شیر وارد می‌شود و در فشار  $1 \text{ bar}$  از آن خارج می‌شود. آیا  $\text{CO}_2$  در این فرایند مایع می‌شود. فرض کنید که ظرفیت گرمایی مستقل از دما می‌باشد.

$$B_{11} = 42.5 - 16.75 \times 10^3 T^{-1} - 25.05 \times 10^5 T^{-2}$$

$$B_{12} = 40.4 - 25.39 \times 10^3 T^{-1} - 68.7 \times 10^5 T^{-2}$$

$$B_{22} = 41.4 - 19.50 \times 10^3 T^{-1} - 37.3 \times 10^5 T^{-2}$$

که  $B$  و  $T$  به ترتیب واحدهای  $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  و  $K$  دارند. معادله فشار بخار برای  $\text{CO}_2$  خالص و  $C_p$  برای گاز ایده‌آل به شرح زیر است:

$$\ln P^s \text{ (bar)} = 10.807 - \frac{1980.24}{T} \quad (234\text{K} < T < 303\text{K})$$

ف ٤، خواص ترمودینامیکی مخلوطها ١٢٧

$$C_{P,1} = 35.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{P,2} = 37.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

## منابع

- [1] Callen, H. B.; Thermodynamics; John Wiley & Sons, 1960.
- [2] Dahl S. and M.L. Michelsen, AIChE J., 1990, 36(12), 1829.
- [3] Huang H. and S.I. Sandler, Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 32, 1498.
- [4] Huron M.J. and J. Vidal, Fluid Phase Equilib.; 1979, 3, 255.
- [5] Kontogeorgis G. M. and G. K. Folas; Thermodynamic Models for Industrial Applications: from Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories; John Wiley & Sons Ltd, 2010.
- [6] Michelsen M.L.; Fluid Phase Equilib.; 1990, 60, 47.
- [7] Michelsen M.L.; Fluid Phase Equilib; 1990, 60, 213.
- [8] Prausnitz, J. N., R.N. Lichtenhaler, and E.G. Agevedo; Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria; 3th edition., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1999.
- [9] Pedersen K.S., M.L. Michelsen and A.O. Fredheim; Fluid Phase Equilib.; 1996, 126, 13.
- [10] Smith, J. M., H. C. Van ness and M. M. Abbott; Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics; 7th edition, McGraw-hill, 2005.
- [11] Tester, J. W. and M. Modell; Thermodynamics and Its Applications; 3th edition, Prentice-Hall, PTR, 1997.

- [12] Van Ness H. C. and M. M. Abbott; Classical Thermodynamics of Non-electrolyte Solutions; 2th edition, McGraw-Hill, 1981.
- [13] Vidal J.; Chem. Eng. Sci.; 1978, 33, 787.
- [14] Wong D.S.H. and S.I. Sandler; AIChE J.; 1992, 38(5), 671.
- [15] Wong D.S.H. and S.I. Sandler; Chem. Eng. Sci.; 1992, 33, 787.

## خواص ترمودینامیکی از داده‌های حجمی (معادلات حالت)

### ۱-۵ مقدمه

خواص ترمودینامیکی مواد خالص و مخلوط‌ها در تعادلات فازی بخار-مایع و مایع-مایع از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. معمولاً خواص ترمودینامیکی سیالات شامل آنتروپی ( $S$ )، انرژی داخلی ( $U$ )، آنتالپی ( $H$ )، انرژی هلمولتز ( $A$ ) و انرژی گیبس ( $G$ ) می‌باشند، به طوری که خواص مذکور قابل اندازه‌گیری در آزمایشگاه نبوده و معمولاً با استفاده از ترمودینامیک کلاسیک از اندازه‌گیری خواص حرارتی<sup>۱</sup> و خواص حجمی<sup>۲</sup> به دست می‌آیند. خواص حرارتی مانند ظرفیت‌های گرمایی ( $C_p, C_v$ ) با استفاده از کالیمتری برحسب دما اندازه‌گیری می‌شوند، ولی خواص حجمی ( $PVT$ ) در دمای ثابت برحسب فشار یا دانسیته مواد اندازه‌گیری می‌شوند. از طرفی دیگر، اگر تغییر فاز از جامد به مایع و یا از مایع به بخار نیز در ماده‌ای اتفاق افتد، لازم است گرمای نهان ذوب<sup>۳</sup> یا گرمای نهان تبخیر<sup>۴</sup> نیز اندازه‌گیری شود.

- 
1. Thermal properties
  2. Volumetric properties
  3. Fusion
  4. Vaporization

مواد خالص و مخلوط‌ها در سه حالت بخار، مایع و جامد وجود دارند، به طوری که خواص ترمودینامیکی آن‌ها به عنوان تابعی از دما، فشار و ترکیب نسبت به یک مرجع به عنوان مثال گاز ایده‌آل در دما و ترکیب<sup>۱</sup> یکسان و در فشاری مشخص (به عنوان مثال یک بار) بیان می‌شوند. این تابع نسبی<sup>۲</sup> - که خواص را نسبت به گاز ایده‌آل بیان می‌کند - به عنوان تابع باقیمانده<sup>۳</sup> یا تابع انحراف<sup>۴</sup> گفته می‌شود، برای مثال ضریب فوگاسیته یک تابع نسبی است چون رفتار مایعات و یا گازها نسبت به گاز ایده‌آل سنجش می‌شود، به طوری که مقدار آن در حالت ایده‌آل برابر یک می‌باشد.

در فصل قبل برای محاسبات تعادلات فازی، تساوی پتانسیل شیمیایی هر کدام از مواد در حال تعادل به عنوان معیار تعادلی بررسی شد. در فصل بعد نشان داده خواهد شد که به جای پتانسیل شیمیایی می‌توان از فوگاسیته به عنوان معیار مناسب‌تری از تعادلات فازی استفاده کرد. فوگاسیته دو مزیت نسبت به پتانسیل شیمیایی دارد. نخست این که مقدار فوگاسیته همیشه مثبت است در صورتی که مقدار پتانسیل شیمیایی می‌تواند مثبت و یا منفی باشد. از طرفی فوگاسیته را می‌توان به طور مستقیم از معادله حالت محاسبه کرد. به هر حال فوگاسیته از پتانسیل شیمیایی حاصل می‌شود و به دنبال آن پتانسیل شیمیایی از تابع گیس به دست می‌آید. برای تابع گیس لازم است که آنتالپی و آنتروپی را قبلاً بر حسب دما و فشار داشته باشیم. هم‌چنین پتانسیل شیمیایی از تابع هلموتز نیز در بعضی از مواقع حاصل می‌شود. پس محاسبه تابع هلموتز ( $A$ ) بر حسب دما، حجم و ترکیب اجزا برای یک مخلوط لازم می‌باشد. در این فصل نشان خواهیم داد که چگونه توابع  $G, A, H, S, U$  با استفاده از روابط ماکسول و داده‌های حجمی حاصل می‌شوند. هم‌چنین نشان داده می‌شود که از توابع  $G, A$  می‌توان پتانسیل شیمیایی را به دست آورد و در نتیجه فوگاسیته و ضریب فوگاسیته با استفاده از معادلات حالت به وسیله تابع پتانسیل شیمیایی به دست می‌آیند.

در این فصل نخست قانون فازها<sup>۵</sup> توضیح داده می‌شود. سپس برای یک مخلوط همگن و یک فازی در ترکیب ثابت نشان داده می‌شود که با استفاده از روابط ترمودینامیک کلاسیک

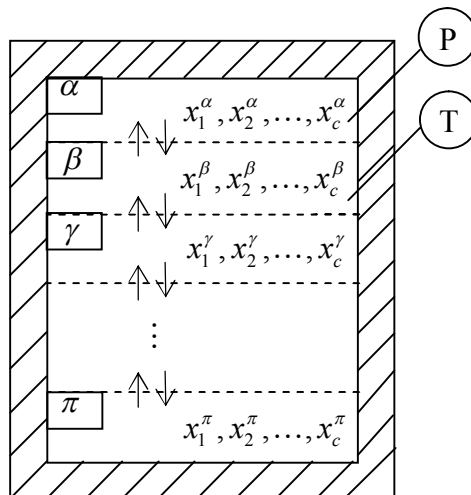
- 
1. Composition
  2. Relative function
  3. Residual function
  4. Departure function
  5. Phase rule

ف ۵، خواص ترمودینامیکی از داده‌های حجمی ... ۱۳۱

چگونه خواص ترمودینامیکی با استفاده از معادلات حالت حاصل می‌شوند. هم‌چنین نشان داده می‌شود که چگونه فوگاسیته مواد خالص در حالت مایع و جامد بر حسب دما و فشار به دست می‌آیند.

## ۲-۵ قانون فاز برای سیستم بسته چند فازی

در فصل‌های قبل برای تعادلات فازی، دو فاز توضیح داده شد که معیارهای تعادلی برای مواد سازنده سیستم برابری دما، فشار و پتانسیل شیمیایی در دو فاز می‌باشند. برای تعیین کمی حالت تعادلی دو یا چند فاز همگن، لازم است متغیرهای معین تعیین شده و متغیرهای نامعین محاسبه شوند. حال یک سیستم چند فازی ناهمگن در حال تعادل را بر اساس شکل ۱-۵ در نظر بگیرید.



شکل ۱-۵ سیستم بسته همگن چند فازی در حال تعادل

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، سیستم مرکب چند فازی ایزوله است، از این‌رو در داخل سیستم، هر یک از فازها با دیگر فازها تبادل جرمی، حرارتی و جابه‌جایی مرزها خواهند





ف ۵، خواص ترمودینامیکی از داده‌های حجمی ... ۱۳۳

در این جا سیستم مرکب چند فازي مورد نظر  $\pi$  فاز دارد که در هر فاز  $(C - 1)$  کسر مولی از اجزای سازنده موجود است. از این رو در این جا سؤالی مطرح می‌شود که چه تعداد از متغیرهای کل سیستم را باید از قبل معین کرد تا بتوان متغیرهای باقیمانده را با استفاده از روابط تعادلی محاسبه کرد. قانون فاز، پاسخ‌گوی سؤال مذکور است. در این قانون نشان داده می‌شود که چه تعداد از خواص متمرکز برای یک سیستم تعادلی باید معین شود که حالت تعادلی سیستم کاملاً مشخص باشد. به عبارتی قانون فاز به صورت زیر بیان می‌شود:

$$F = C - \pi + 2 \quad (5-5)$$

+۲ تعداد فازها - تعداد اجزا = تعداد خواص مستقل متمرکز (متغیرهای معین)

که قانون مذکور - معادله (۵-۵) - به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$F = C - \pi + 2 \quad (6-5)$$

در این صورت چگونه رابطه (۶-۵) حاصل می‌شود و چه شرایطی برای آن باید قائل بود؟ در زیر چگونگی به دست آوردن معادله (۶-۵) توضیح داده می‌شود. فرضیه‌هایی که در این جا باید در نظر گرفت نشان می‌دهد که هیچ واکنشی شیمیایی در سیستم اتفاق نمی‌افتد و از طرفی هیچ رابطه خاصی در بین اجزا برقرار نیست. در این جا لازم است که تعداد درجه آزادی<sup>۱</sup> به صورت زیر تعریف شود:

$$F = N_V - N_R \quad (7-5)$$

که  $N_V$  تعداد کل متغیرهای مستقل و  $N_R$  تعداد کل معادلات تعادلی است؛ به عبارتی درجه آزادی یک سیستم همان تعداد متغیرهایی است که باید از قبل برای سیستم مورد نظر معین<sup>۲</sup>

---

1. Number Degree of freedom  
2. Fix

۱۳۴ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

کرد تا بتوان با داشتن این متغیرها، متغیرهای نامعین دیگر را به دست آورد. بنابراین با توجه به روابط تعادلی (۳-۵) خواهیم داشت:

$$N_R = (\pi - 1)C \quad (۸-۵)$$

که  $N_R$ ، تعداد روابط تعادلی پتانسیل شیمیایی را برای کل سیستم نشان می‌دهد؛ به عبارتی برای هر جزء، تعداد  $(\pi - 1)$  معادله تساوی پتانسیل شیمیایی وجود دارد. از طرفی تعداد متغیرهای کل سیستم به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$N_V = (C - 1)\pi + 2 \quad (۹-۵)$$

به عبارتی بر اساس معادله (۹-۵)، تعداد کسرهای مولی مستقل اجزا برای هر فاز  $(C - 1)$  خواهد بود. عدد ۲ نمایانگر متغیرهای  $T, P$  است، پس با جایگذاری روابط (۸-۵) و (۹-۵) در معادله (۷-۵)، خواهیم داشت.

$$F = (C - 1)\pi + 2 - C(\pi - 1) \quad (۱۰-۵)$$

که در نهایت بعد از ساده‌سازی رابطه (۱۰-۵) به معادله (۶-۵) خواهیم رسید. معادله (۶-۵) را «قانون فاز» می‌گویند. همان‌گونه که اشاره شد، قانون فاز برای سیستمی است که فاقد واکنش شیمیایی باشد. در این صورت اگر تعداد واکنش‌ها در سیستم چند فازی تعادلی به صورت « $r$ » نشان داده شود، برای هر واکنش شیمیایی یک معادله تعادلی به تعداد معادله‌ها اضافه می‌شود، به‌طور مثال برای واکنش زیر خواهیم داشت:



$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (۱۲-۵)$$

ف ۵، خواص ترمودینامیکی از داده‌های حجمی ... ۱۳۵

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \quad (13-5)$$

که برای واکنش مذکور،  $a_i$  اکتیویته جزء  $i$ ،  $K$  ثابت تعادل شیمیایی<sup>۱</sup> و  $\Delta G^0$  تغییرات تشکیل انرژی گیبس<sup>۲</sup> واکنش (۱۱-۵) اطلاق می‌شود. بنابراین به‌ازای هر واکنش، یک معادله تعادل شیمیایی اضافه می‌شود. حال برای  $r$  واکنش شیمیایی قانون فاز به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$F = (C - r) - \pi + 2 \quad (14-5)$$

به عبارتی به‌ازای هر واکنش از تعداد درجه‌های آزادی یک واحد کم می‌شود. در شرایط خاص برای بعضی از فرایندها امکان دارد برای برخی از اجزا در بین کسرهای مولی محدودیت‌هایی اعمال شود، برای مثال در نقطه هم‌جوشانی<sup>۳</sup> همیشه کسر مولی اجزا در دو فاز بخار و مایع یکسان خواهد بود. در چنین شرایطی به تعداد روابط محدود کننده به معادلات سیستم اضافه می‌شود. اگر تعداد این گونه روابط خاص را  $R$  بنامیم پس قانون فاز به‌صورت زیر نوشته می‌شود.

$$F = (C - r - R) - \pi + 2 \quad (15-5)$$

در فصل بعد و در بخش محاسبات تعادلات فازی به کاربرد قانون فاز پرداخته خواهد شد.

### ۳-۵ خواص ترمودینامیکی یک مخلوط از داده‌های حجمی

مخلوطی از گاز یا مایع (یا جامد) را در نظر بگیرید که دارای  $C$  جزء بوده و دما ( $T$ )، فشار ( $P$ ) و حجم ( $V$ ) داشته باشد. در این مخلوط تک فازی هیچ واکنش شیمیایی اتفاق نمی‌افتد و در یک سیستم بسته ایزوله در تعادل می‌باشد. با استفاده از قانون فاز خواهیم داشت:

- 
1. Chemical equilibrium constant
  2. Change of gibbs energy formation
  3. Azeotrope

$$F = C + 2 - \pi = C + 2 - 1 = C + 1 \quad (16-5)$$

متغیرها:  $x_1, x_2, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_c, T, P$

پس تعداد کل متغیرهای مستقل به صورت زیر نوشته می شود:

$$N_V = C + 2 \quad (17-5)$$

به عبارتی تعداد کل متغیرها  $(C + 2)$  است که  $(C + 1)$  آن باید از قبل معین باشد. حال اگر فرض شود که  $(C - 1)$  کسرهای مولی از قبل داده شده باشد، پس تعداد درجه آزادی در این حالت به صورت  $F = (C + 2) - (C + 1) = 2$  خواهد بود، به عبارتی از متغیرهای معادلات حالت یعنی  $T, V, P$ ؛ دو متغیر باید از قبل تعیین شود تا بتوان حالت تعادلی سیستم را تعریف یا معین کرد. در این صورت دو حالت در این جا پیشنهاد می شود. حالت اول، متغیرهای  $(T, P)$  تعیین شود یا در حالت بعدی متغیرهای  $(T, V)$  به عنوان متغیرهای مستقل داده شود. در این جا چگونگی به دست آوردن خواص ترمودینامیکی برای هر یک از حالت‌های ذکر شده بررسی می شود.

### ۵-۴ خواص ترمودینامیکی با متغیرهای مستقل $T$ و $P$

برای یک مخلوط تک فازی که کسر مولی اجزای آن معین است، در دمای ثابت و با استفاده از رابطه بنیادی فصل دوم برای آنتالپی می توان نوشت:

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dN_i \quad (18-5)$$

در ترکیب ثابت  $dN_i = 0$  است پس با مشتق‌گیری از معادله (۱۸-۵) نسبت به فشار در دمای ثابت خواهیم داشت:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, N} = T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, N} + V \quad (19-5)$$

ف ۵، خواص ترمودینامیکی از داده‌های حجمی ... ۱۳۷

در این صورت با استفاده از رابطه ماکسول  $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$  خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,N} = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} + V \quad (20-5)$$

بنابراین با استفاده از روابط ماکسول و رابطه (۲۰-۵) اثر فشار بر آنتالپی و آنتروپی در دمای ثابت از روابط زیر حاصل می‌شود.

$$dH_T = \left[ V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} \right] dP \quad (21-5)$$

$$dS_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} dP \quad (22-5)$$

که  $N$ ، تعداد کل مول‌های اجزا و زیر نویس « $T$ » دمای ثابت را در معادلات بالا نشان می‌دهند. در شرایطی که دما نیز تغییر کند، تغییرات آنتالپی از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$dH_T = \left[ V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} \right] dP + C_P dT \quad (23-5)$$

باید توجه داشت که در اینجا از معادله (۲۱-۵) در دمای ثابت برای به‌دست آوردن خواص ترمودینامیکی مخلوط با ترکیب معین استفاده می‌شود. حال در این بخش نشان خواهیم داد که چگونه با انتگرال‌گیری از معادلات (۲۱-۵) و (۲۲-۵) می‌توان آنتالپی و آنتروپی را برای مخلوط تک فازی تعادلی به‌دست آورد. در ادامه با داشتن  $H_T$  و  $S_T$  برای مخلوط مذکور، خواص دیگر از روابط زیر به‌دست می‌آیند.

$$U = H - PV \quad (24-5)$$

$$A = H - PV - TS \quad (25-5)$$

$$G = H - TS \quad (26-5)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} \quad (27-5)$$

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = \mu_i - \mu_i^0 \quad (28-5)$$

علایم در مرجع استاندارد به صورت زیر شرح داده می‌شود:

$s_i^0 = 1bar$  آنترپپی مولی جزء خالص  $i$  به صورت گاز ایده‌آل در دمای  $T$  و فشار

$h_i^0 = 1bar$  آنتالپی مولی جزء خالص  $i$  به صورت گاز ایده‌آل در دمای  $T$  و فشار

$$\mu_i^0 = h_i^0 - Ts_i^0, f_i^0 = P^0 = 1bar \quad (29-5)$$

$y_i = N_i / N = i$  کسرمولی جزء

در این جا با انتگرال‌گیری از معادلات (۲۱-۵) و (۲۲-۵) خواص ترمودینامیکی  $S$  و  $H$  را به صورت زیر به دست می‌آوریم.

### ۵-۴-۱ آنتالپی و انرژی داخلی مخلوط با ترکیب معین و دمای ثابت $(H_T)$

با توجه به این که آنتالپی یک تابع حالت<sup>۱</sup> است و مستقل از مسیر<sup>۲</sup> می‌باشد، بنابراین با توجه به شکل ۲-۵ می‌توانیم به جای مسیر اصلی از مسیرهای ۱، ۲، و ۳ به شرح زیر عمل کنیم.

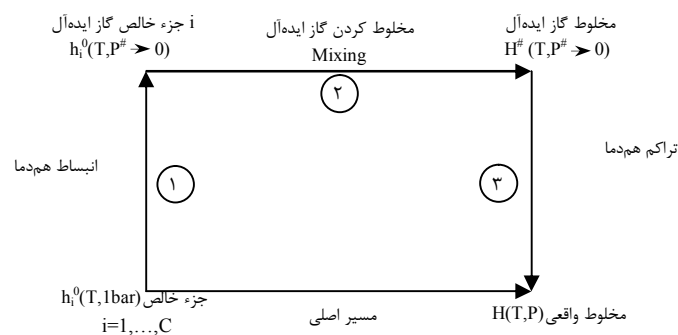
1. State function  
2. Path

ف ۵. خواص ترمودینامیکی از داده‌های حجمی ... ۱۳۹

الف- نخست به عنوان مرجع، آنتالپی هریک از اجزا ( $h_i^0$ ) را به صورت خالص در دمای  $T$  و فشار  $1\text{ bar}$  در نظر می‌گیریم.

ب- در مرحله ۱ (انبساط هم‌دما)¹، هر جزء را در دمای ثابت به فشار صفر ( $P^\# \rightarrow 0$ ) منبسط می‌کنیم، به طوری که آنتالپی هر جزء گاز ایده‌آل به صورت  $h_i^0(T, P^\# \rightarrow 0)$  خواهد بود. چون دما ثابت است،  $h_i^0$  تغییر نمی‌کند.

ج- در مرحله ۲ (مخلوط کردن)، گازهای ایده‌آل را در فشار صفر و دمای  $T$  مخلوط می‌کنیم به طوری که یک مخلوط گاز ایده‌آل² در فشار صفر و دمای  $T$  حاصل می‌شود؛ یعنی  $H^\# = \sum N_i h_i^0$  خواهد بود.



شکل ۵-۲ مخلوط کردن اجزا مختلف با ترکیب معین و دمای ثابت

د- در مرحله سوم (تراکم هم‌دما)³، مخلوط گاز ایده‌آل را در فشار صفر و دمای  $T$  به دما و فشار سیستم متراکم می‌کنیم، به طوری که بتوان به شرایط مخلوط واقعی دست پیدا کرد. بنابراین در این حالت، آنتالپی مخلوط با انتگرال‌گیری از رابطه (۵-۲۱) به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\int_{H^\#}^H dH_T = \int_{P^\# \rightarrow 0}^P \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} \right] dP \quad (۳۰-۵)$$

1. Isothermal Expansion
2. Ideal gas mixture
3. Isothermal Compression

پس آنتالپی مخلوط به صورت نهایی زیر نوشته می‌شود:

$$H_T = \int_0^P \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} \right] dP + \sum N_i h_i^0 \quad (31-5)$$

با داشتن آنتالپی، انرژی داخلی مخلوط به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$U_T = \int_0^P \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} \right] dP - PV + \sum N_i h_i^0 \quad (32-5)$$

### ۵-۴-۲ آنتروپی مخلوط با ترکیب معین در دمای ثابت

برای به دست آوردن آنتروپی مخلوط با ترکیب معین در دمای ثابت با توجه به روش قبل از اجزای خالص در دمای  $T$  و فشار  $1 \text{ bar}$  شروع می‌کنیم. بنابراین از مسیرهای ۱، ۲ و ۳ بر اساس مراحل زیر عمل می‌شود.

مرحله ۱- انبساط هم‌دما: آنتروپی کل مواد خالص در دمای  $T$  و فشار  $1 \text{ bar}$  بر اساس  $S_T^0 = \sum N_i s_i^0$  می‌باشد. انبساط هر کدام از اجزای خالص از فشار ۱ بار به فشار صفر ( $P^\# \rightarrow 0$ ) در دمای ثابت تغییرات آنتروپی به شکل زیر خواهد داشت. نخست تغییرات آنتروپی گاز ایده‌آل برحسب دما و فشار از معادله زیر حاصل می‌شود.

$$ds_T^{ig} = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \quad (33-5)$$

بنابراین در مرحله انبساط هم‌دما برای هر جزء خالص خواهیم داشت:

$$\Delta s_T^{ig} = -R \ln \frac{P^\#}{1} = -R \ln P^\# \quad (34-5)$$



ف ۵، خواص ترمودینامیکی از داده‌های حجمی ... ۱۴۱

پس آنتروپی جزء خالص بعد از انبساط عبارت است از:

$$s_i^\# = s_i^0 - R \ln P^\# \quad (35-5)$$

مرحله ۲- مخلوط کردن هم‌دما: در این مرحله مخلوط کردن گازهای ایده‌آل انجام می‌شود. با توجه به این‌که در این مرحله مخلوط گاز ایده‌آل وجود دارد، بنابراین فشار هر جزء از حالت خالص ( $P^\#$ ) به فشار جزئی ( $P_i = y_i P^\#$ ) تقلیل پیدا می‌کند. در این صورت آنتروپی هر جزء به صورت آنتروپی جزئی مولی به صورت  $\bar{s}_i^\#$  نشان داده می‌شود. پس تغییرات آنتروپی در مرحله مخلوط کردن به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Delta S_T^\# = -R \ln \frac{y_i P^\#}{P^\#} = -R \ln y_i \quad (36-5)$$

بنابراین آنتروپی مولی جزئی به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\bar{s}_i^\# = s_i^\# - R \ln y_i \quad (37-5)$$

با جایگذاری رابطه (۳۵-۵) در رابطه (۳۷-۵) خواهیم داشت:

$$\bar{s}_i^\# = s_i^0 - R \ln P^\# - R \ln y_i \quad (38-5)$$

بنابراین آنتروپی مخلوط گاز ایده‌آل به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$S_T^\# = \sum N_i \bar{s}_i^\# = \sum N_i s_i^0 - R \sum N_i \ln P^\# - R \sum N_i \ln y_i \quad (39-5)$$

در این جا با توجه به این که  $\ln P^\#$  نامعین است، از یک انتگرال واسطه‌ای به شکل زیر استفاده می‌شود:

$$\int_{P^\# \rightarrow 0}^P \frac{NR}{P} dP = NR \ln P - NR \ln p^\# \quad (۴۰-۵)$$

که خواهیم داشت:

$$NR \ln P^\# = NR \ln P - \int_{P^\# \rightarrow 0}^P \frac{NR}{P} dP \quad (۴۱-۵)$$

که با جایگذاری (۴۱-۵) در (۳۹-۵) می‌توان نوشت:

$$S_T^\# = \sum N_i s_i^0 - NR \ln y_i - NR \ln P + \int_0^P \frac{NR}{P} dP \quad (۴۲-۵)$$

مرحله ۳- تراکم هم‌دما: در این مرحله مخلوط گاز ایده‌آل در دمای  $T$  و فشار صفر به فشار واقعی به صورت هم‌دما فشرده می‌شود، به طوری که تغییرات آنروپی کل سیستم از راه زیر به دست می‌آید:

$$\int_{S_T^\#}^{S_T} dS_T = \int_0^P - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} dP \quad (۴۳-۵)$$

$$S_T = S_T^\# - \int_0^P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} dP \quad (۴۴-۵)$$

با جایگذاری از معادله (۴۲-۵) در (۴۴-۵) خواهیم داشت:

ف ۵، خواص ترمودینامیکی از داده‌های حجمی ... ۱۴۳

$$S_T = \int_0^P \left[ \frac{NR}{P} - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP - R \sum N_i \ln y_i P + \sum N_i s_i^0 \quad (45-5)$$

### ۳-۴-۵ انرژی گیس مخلوط و پتانسیل شیمیایی

با توجه به این که آنتالپی و آنتروپی مخلوط در بخش‌های قبل حاصل شدند، در این مرحله انرژی گیس مخلوط در دمای ثابت به صورت زیر به دست می‌آید:

$$G_T = H_T - TS_T \quad (46-5)$$

با جایگذاری روابط (۳۱-۵) و (۴۵-۵) در معادله (۴۶-۵)، انرژی گیس به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$G_T = \int_0^P \left( V - \frac{NRT}{P} \right) dP + RT \sum N_i \ln y_i P + \sum N_i (h_i^0 - Ts_i^0) \quad (47-5)$$

در ادامه انرژی هلمولتز نیز به شکل زیر به دست می‌آید:

$$A_T = \int_0^P \left( V - \frac{NRT}{P} \right) dP + RT \sum N_i \ln y_i P - PV + \sum N_i (h_i^0 - Ts_i^0) \quad (48-5)$$

در این جا با استفاده از تعریف پتانسیل شیمیایی  $\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}}$ ، خواهیم داشت:

$$\mu_i = \int_0^P \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} - \frac{RT}{P} \right] dP + RT \ln y_i P + (h_i^0 - Ts_i^0) \quad (49-5)$$

باید توجه کرد که با مشتق‌گیری از معادله (۴۷-۵)، مشتق  $\sum N_j \left( \frac{\partial \ln y_i P}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}}$  برابر صفر می‌شود. در این صورت با استفاده از تعریف  $\mu_i^{ig,0} = h_i^0 - Ts_i^0$  معادله (۴۹-۵) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\mu_i - \mu_i^{ig,0} = \int_0^P \left[ \bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right] dP + RT \ln y_i P \quad (50-5)$$

### ۵-۴-۵ ضریب فوگاسیته اجزا در مخلوط

با توجه به تعریف فوگاسیته می‌توان نوشت:

$$\mu_i = \mu_i^{ig,0} + RT \ln \frac{f_i}{P^0} \quad (51-5)$$

با توجه به این که فشار مرجع ( $P^0$ ) یک بار می‌باشد بنابراین با جایگذاری رابطه (۵۱-۵) در (۵۰-۵) خواهیم داشت:

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_0^P \left( \bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (52-5)$$

که  $\bar{v}_i$  حجم مولی جزئی و  $\phi_i$  ضریب فوگاسیته جزء « $i$ » می‌باشد.

### ۵-۴-۵ ضریب فوگاسیته جزء خالص

در شرایطی که مخلوط، گاز خالص یا مایع خالص باشد، پس  $\bar{v}_i = v_i$  و  $y_i = 1$  خواهد بود. از این رو معادله (۵۲-۵) را می‌توان به صورت زیر می‌توان نوشت:

ف ۵. خواص ترمودینامیکی از داده‌های حجمی ... ۱۴۵

$$RT \ln \left( \frac{f}{P} \right)_{i, \text{Pure}} = \int_0^P \left( v_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (53-5)$$

از طرفی  $v_i = \frac{ZRT}{P}$ ، پس معادله (۵۳-۵) را نیز می‌توان به صورت زیر به دست آورد:

$$RT \ln \varphi_{i, \text{pure}} = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP \quad (54-5)$$

که  $Z$  ضریب تراکم‌پذیری و  $\varphi_{i, \text{pure}} = f/P$ ، ضریب فوگاسیته جزء خالص در دمای  $T$  و فشار  $P$  می‌باشد. همان‌گونه که از معادله (۵۲-۵) استنباط می‌شود، برای محاسبه ضریب فوگاسیته نیاز به محاسبه  $\bar{v}_i$  است. محاسبه  $\bar{v}_i$  از راه آزمایش برای تعداد معدودی از مواد خالص و یا مخلوط‌ها وجود دارد. از طرفی محاسبه  $\bar{v}_i$  با استفاده از معادله حالت آسان نیست چون معادله حالت به ندرت و به صورت صریح برحسب حجم، یعنی  $v = v(T, P, x_i)$  وجود دارد. اغلب، معادله حالت مکعبی برحسب حجم بوده و به صورت صریح نسبت به فشار  $P = P(T, V, x_i)$  ارائه شده است. در فصل قبل نشان داده شد که چگونه  $\bar{v}_i$  با استفاده از معادله حالت ردلیخ-ونگ به دست می‌آید.

## ۵-۵ قانون فوگاسیته لوییس<sup>۱</sup>

در این جا نشان داده می‌شود که فوگاسیته یک جزء در یک مخلوط گاز چگونه محاسبه می‌شود. فرض کنید که یک مخلوط گاز از قانون آماگات<sup>۲</sup> پیروی کند. قانون آماگات بیان می‌کند که در دمای ثابت و فشار داده شده، حجم کل یک مخلوط گاز تابع خطی از تعداد مول‌های گاز می‌باشد؛ یعنی حجم کل به صورت زیر نوشته می‌شود:

---

1. Lewis fugacity rule  
2. Amagat's law

$$V = \sum N_i v_i \quad (55-5)$$

که  $v_i$  حجم مولی گاز خالص  $i$  در دما و فشار سیستم در همان فاز می‌باشد. این قانون را به صورت دیگری نیز می‌توان بیان کرد؛ یعنی اگر چند گاز در دما و فشار ثابت به صورت هم‌دما مخلوط شوند، حجم کل گازها تغییر نخواهد کرد. چون حجم کل تغییر نمی‌کند، پس  $\bar{v}_i$  برابر حجم مولی گاز خالص  $v_i$  خواهد بود. در این صورت می‌توان نوشت:

$$\bar{v}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} = v_i \quad (56-5)$$

پس معادله (52-5) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_0^P \left( v_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (57-5)$$

با مقایسه معادلات (53-5) و (57-5) خواهیم داشت:

$$f_i = y_i f_{i, pure} \quad (58-5)$$

معادله (58-5) به قانون «فوگاسیته لوییس» معروف است.

به واسطه فرض‌های ساده شونده، قانون فوگاسیته لوییس دقت کافی برای محاسبه فوگاسیته گازها را در مخلوط ندارد. اما این قانون در فشارهای بسیار بالا تقریباً جواب‌های مناسب ارائه می‌کند. چون گازها در فشارهای بالا به صورت شبه مایع است و در اثر مخلوط شدن تغییر حجم ندارد؛ برای مثال مخلوط نیتروژن و بوتان در  $171^\circ C$  نشان می‌دهد که در ۶۹۰ بار حجم مخلوط مذکور تابعی خطی از کسر مولی گاز بوتان می‌باشد. اما نکته‌ای که باید توجه داشت

ف ۵، خواص ترمودینامیکی از داده‌های حجمی ... ۱۴۷

این است که در فشارهای پایین‌تر؛ قانون آماگات صادق نمی‌باشد. در صورتی که شرط استفاده از این قانون صادق بودن در تمام فشارها تا فشار مورد نظر می‌باشد.

## ۵-۶ فوگاسیته مایع و یا جامد خالص

معادله (۵-۵۳) محدود به فاز گاز نمی‌شود بلکه می‌توان از آن برای به‌دست آوردن فوگاسیته یک مایع و یک جامد خالص استفاده کرد. فوگاسیته مایعات خالص به‌عنوان حالت استاندارد برای محاسبه ضریب اکتیویته در مخلوط مایعات مورد استفاده گسترده قرار می‌گیرد. برای محاسبه فوگاسیته یک مایع خالص در دمای داده شده  $T$  و فشار  $P$ ، انتگرال معادله (۵-۵۳) را به دو انتگرال بر اساس شکل زیر تقسیم می‌کنیم:

$$RT \ln \frac{f_i^c}{P} = \int_0^{P_i^{sat}} \left( v_i^v - \frac{RT}{P} \right) dP + \int_{P_i^{sat}}^P \left( v_i^c - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (5-59)$$

که بالانویس‌های « $v$ » و « $c$ » به‌ترتیب حالت بخار و فاز چگال<sup>۱</sup> را نشان می‌دهد. بالانویس « $sat$ » نمایانگر حالت اشباع<sup>۲</sup> است. بنابراین معادله (۵-۵۹) فوگاسیته فاز مایع خالص،  $f_i^c$ ، یعنی فاز چگال را ارائه می‌کند. مفهوم فیزیکی معادله (۵-۵۹) نشان می‌دهد که نخست جزء  $i$  در دمای  $T$  به‌صورت گاز ایده‌آل بوده سپس تحت فرایند فشاری به نقطه اشباع در فشار  $P_i^{sat}$  می‌رسد، سپس در فشار ثابت بخار به مایع اشباع در فشار  $P_i^{sat}$  قرار گرفته و در پایان مایع اشباع فشرده شده تا به فشار  $P$  می‌رسد؛ به‌عبارتی بخار گاز ایده‌آل چهار مرحله را برای رسیدن به مایع چگال خالص طی می‌کند. در این صورت با استفاده از معادله (۵-۵۳) از انتگرال اول، فوگاسیته بخار اشباع حاصل می‌شود. پس معادله (۵-۵۹) را با انتگرال‌گیری به‌صورت زیر می‌توان نوشت:

$$RT \ln \frac{f_i^c}{P} = RT \ln \phi_i^{sat} + \int_{P_i^{sat}}^P v_i^c dP - RT \ln \frac{P}{P_i^{sat}} \quad (5-60)$$

---

1. Condensed  
2. Saturated

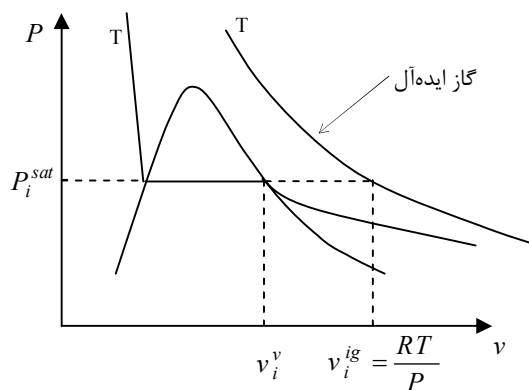
که  $\phi_i^{sat} = f_i^{sat} / P_i^{sat}$  می‌باشد. با ساده‌سازی معادله (۶۰-۵) خواهیم داشت:

$$f_i^c = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \left[ \int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i^c dP}{RT} \right] \quad (61-5)$$

بنابراین با استفاده از معادله (۶۱-۵) فوگاسیته جزء چگال یا مایع (جامد) خالص را می‌توان محاسبه کرد. لازم است عبارت  $\phi_i^{sat}$  و عبارت نمایی<sup>۱</sup> معادله (۶۱-۵) بررسی بیشتر شود. ضریب فوگاسیته اشباع جزء  $i$  به صورت زیر به دست می‌آید.

$$\phi_i^{sat} = \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^{P_i^{sat}} \left( v_i^v - \frac{RT}{P} \right) dP \right] \quad (62-5)$$

اگر به دیاگرام فازی  $Pv$  جزء  $i$  بر اساس شکل ۳-۵ توجه شود، ملاحظه می‌شود که  $\left( v_i^v - \frac{RT}{P} \right) < 0$  خواهد بود. بنابراین ضریب فوگاسیته اشباع جزء  $i$  همیشه کوچک‌تر یا مساوی یک می‌باشد ( $\phi_i^{sat} \leq 1$ ).



شکل ۳-۵ دیاگرام فازی  $Pv$  برای جزء خالص  $i$  و مقایسه با گاز ایده‌آل



ف ۵، خواص ترمودینامیکی از داده‌های حجمی ... ۱۴۹

از طرفی عبارت نمایی انتگرال در معادله (۶۱-۵) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$P.C = \exp \left[ \int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i^c dP}{RT} \right] \quad (63-5)$$

که رابطه (۶۳-۵) را برای اصلاح فشار به عنوان «اصلاح پوایتینگ»<sup>۱</sup> شناخته شده است و مقدار آن همیشه بزرگ‌تر از یک می‌باشد ( $P.C \geq 1$ ). در شرایطی که فشار نزدیک به فشار اشباع باشد، حجم مولی جزء چگال ( $v_i^c$ ) نسبت به فشار تغییر پیدا نمی‌کند؛ به عبارتی مایعات در فشار پایین غیر تراکمی هستند. پس معادله (۶۳-۵) به صورت زیر ساده می‌شود:

$$P.C = \exp \left[ \frac{v_i^c (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (64-5)$$

بنابراین فوگاسیته مایع چگال در دمای  $T$  و فشار  $P$  به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$f_i^c = P_i^{sat} \varphi_i^{sat} \exp \left[ \frac{v_i^c (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (65-5)$$

در شرایطی که فشار سیستم به فشار اشباع نزدیک باشد (همان‌گونه که در بالا بررسی شد) حاصل ضرب  $\varphi_i^{sat} (P.C) \approx 1$  خواهد بود، پس فوگاسیته مایع خالص در فشار نزدیک فشار اشباع برابر با فشار اشباع خواهد بود.

$$f_i^c \cong P_i^{sat} \quad (\text{در فشار پایین}) \quad (66-5)$$

---

1. Poynting correction

## ۷-۵ خواص ترمودینامیکی با متغیرهای مستقل $T$ و $V$

مشابه قسمت قبل برای یک مخلوط با ترکیب اجزای معین که کسرمولی آنها ثابت است، با استفاده از معادله بنیادی برای انرژی داخلی  $U(S, V, N_i)$  خواهیم داشت:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dN_i \quad (67-5)$$

با استفاده از رابطه ماکسول برای سیستم مذکور (ثابت  $N_i$ ) می‌توان نوشت:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, N} - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, N} - P \quad (68-5)$$

پس تغییرات انرژی داخلی در دمای ثابت برحسب حجم به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$dU_T = \left[ T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, N} - P \right] dV \quad (69-5)$$

به همین ترتیب با استفاده از رابطه ماکسول، تغییرات آنتروپی در دمای ثابت برحسب حجم به صورت زیر خواهد بود:

$$dS_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, N} dV \quad (70-5)$$

در این جا با انتگرال‌گیری از معادلات (۶۹-۵) و (۷۰-۵) توابع  $U_T$  و  $S_T$  به دست می‌آید. سپس با داشتن این دو تابع، توابع دیگر یا خواص ترمودینامیکی مخلوط از راه معادلات زیر حاصل می‌شود:

ف ۵. خواص ترمودینامیکی از داده‌های حجمی ... ۱۵۱

$$H = U + PV \quad (۷۱-۵)$$

$$A = U - TS \quad (۷۲-۵)$$

$$G = U + PV - TS \quad (۷۳-۵)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} \quad (۷۴-۵)$$

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = \mu_i - \mu_i^0 \quad (۷۵-۵)$$

### ۵-۷-۱ توابع $G, A, H, U$ برای مخلوط در دمای $T$ و ترکیب اجزای معین

برای به دست آوردن انرژی داخلی  $U(T, V)$  سه مرحله را مانند قسمت قبل طی می‌کنیم.

مرحله ۱- انبساط: نخست از اجزای خالص در دمای  $T$  و فشار یک بار شروع می‌کنیم. سپس هریک از اجزا به صورت هم‌دما منبسط شده تا به فشار صفر ( $P^\# \rightarrow 0$ ) برسند. نظر به این که گاز ایده‌آل است، بنابراین انرژی داخلی گازها در دمای ثابت بر اثر انبساط تغییر نخواهد کرد. پس انرژی داخلی مجموع گازهای خالص به صورت  $U^0 = \sum N_i u_i^0$  خواهد بود.

مرحله ۲- مخلوط‌سازی: گازهای خالص را به صورت هم‌دما مخلوط می‌شود تا مخلوط گاز ایده‌آل بوجود بیاید. در این حالت نیز چون دما ثابت است، مجموع کل انرژی داخلی مخلوط گاز ایده‌آل به صورت  $U^{ig} = \sum N_i u_i^0$  خواهد بود.

مرحله ۳- فشرده‌سازی مخلوط: در این حالت مخلوط گاز ایده‌آل در دمای  $T$  و فشار صفر ( $P^\# \rightarrow 0$ ) به صورت هم‌دما به فشار  $P$  فشرده می‌شود، به طوری که تغییرات انرژی داخلی از رابطه (۶۹-۵) به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\int_{U^{ig}}^{U_T} dU = \int_{V^{ig} \rightarrow \infty}^V \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} - P \right] dV \quad (۷۶-۵)$$

بنابراین با جابه‌جایی حد انتگرال معادله (۷۶-۵) خواهیم داشت:

$$U_T = \int_V^\infty \left[ P - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} \right] dV + \sum N_i u_i^0 \quad (۷۷-۵)$$

با استفاده از معادلات (۷۱-۵) و (۷۷-۵) آنتالپی مخلوط حاصل می‌شود:

$$H_T = \int_V^\infty \left[ P - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} \right] dV + PV + \sum N_i u_i^0 \quad (۷۸-۵)$$

به همین ترتیب با استفاده از روابط (۷۰-۵) تا (۷۳-۵) خواص دیگر مخلوط به دست می‌آیند:

$$S_T = \int_V^\infty \left[ \frac{NR}{V} - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} \right] dV + R \sum N_i \ln \frac{V}{N_i RT} + \sum N_i s_i^0 \quad (۷۹-۵)$$

$$A_T = \int_V^\infty \left[ P - \frac{NRT}{V} \right] dV - RT \sum N_i \ln \frac{V}{N_i RT} + \sum N_i (u_i^0 - Ts_i^0) \quad (۸۰-۵)$$

$$G_T = \int_V^\infty \left[ P - \frac{NRT}{V} \right] dV - RT \sum N_i \ln \frac{V}{N_i RT} + PV + \sum N_i (u_i^0 - Ts_i^0) \quad (۸۱-۵)$$

### ۷-۲-۵ فوگاسیته و ضریب فوگاسیته جزء $i$ در مخلوط

برای به‌دست آوردن ضریب فوگاسیته جزء  $i$  در مخلوطی با دمای  $T$  و ترکیب اجزای معین لازم است تا پتانسیل شیمیایی با استفاده از رابطه زیر به دست آید.

ف ۵. خواص ترمودینامیکی از داده‌های حجمی ... ۱۵۳

$$\mu_i = \left( \frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T, Y, N_{j \neq i}} \quad (۸۲-۵)$$

پس با مشتق‌گیری از رابطه (۸۰-۵) خواهیم داشت:

$$\mu_i = \int_V^\infty \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, Y, N_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln \frac{V}{N_i RT} + RT + (\mu_i^0 - Ts_i^0) \quad (۸۳-۵)$$

ملاحظه می‌شود که مشتق  $\left( \frac{\partial N}{\partial N_i} \right)_{T, Y, N_{j \neq i}} = 1$  می‌باشد.

از طرفی خواهیم داشت:

$$\mu_i^{ig,0} = g_i^0 = h_i^0 - Ts_i^0 = u_i^0 + (Pv)^0 - Ts_i^0 = u_i^0 + RT - Ts_i^0 \quad (۸۴-۵)$$

در معادله (۸۳-۵) عبارت زیر را بر حسب ضریب تراکم‌پذیری می‌نویسیم:

$$\ln \left( \frac{V}{N_i RT} \right) = \ln \left( \frac{PV}{NRT} \frac{1}{y_i P} \right) = \ln Z - \ln(y_i P) \quad (۸۵-۵)$$

پس با استفاده از معادلات (۸۴-۵) و (۸۵-۵)، معادله (۸۳-۵) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\mu_i - \mu_i^{ig,0} = \int_V^\infty \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, Y, N_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z + RT \ln(y_i P) \quad (۸۶-۵)$$

در این صورت برای حالتی که مخلوط گاز ایده‌آل باشد، پس  $Z = 1$  بوده و  
 است. بنابراین معادله (۸۶-۵) برای مخلوط گاز ایده‌آل به صورت زیر  
 نوشته می‌شود.

$$\mu_i^{ig} - \mu_i^{ig,0} = RT \ln(y_i P) \quad (\text{مخلوط گاز ایده‌آل}) \quad (۸۷-۵)$$

از طرفی برای فوگاسیته جزء  $i$  در یک مخلوط واقعی می‌توان از رابطه زیر استفاده کرد.

$$\mu_i - \mu_i^{ig,0} = RT \ln \frac{f_i}{P^0} = RT \ln f_i \quad (۸۸-۵)$$

بنابراین با جایگذاری رابطه (۸۸-۵) در معادله (۸۶-۵)، ضریب فوگاسیته جزء  $i$  در  
 مخلوط به صورت زیر نوشته خواهد شد.

$$RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = RT \ln \phi_i = \int_V^\infty \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \quad (۸۹-۵)$$

### ۳-۷-۵ ضریب فوگاسیته گاز خالص در دمای ثابت

برای یک گاز خالص  $i$  در دمای ثابت پتانسیل شیمیایی به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$g_i = \mu_{i,pure} = \frac{G_T}{N_i} \quad (۹۰-۵)$$

از طرفی با استفاده از معادله (۸۱-۵) خواهیم داشت:

ف ۵. خواص ترمودینامیکی از داده‌های حجمی ... ۱۵۵

$$G_T = \int_V^\infty \left( P - \frac{N_i RT}{V} \right) dV - RT N_i \ln \frac{V}{N_i RT} + PV + N_i (u_i^0 - Ts_i^0) \quad (91-5)$$

پس با استفاده از رابطه (۹۰-۵) معادله (۹۱-۵) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\mu_{i,pure} = \int_V^\infty \left( \frac{P}{N_i} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \frac{V}{N_i RT} + \frac{PV}{N_i} + (u_i^0 - Ts_i^0) \quad (92-5)$$

بر اساس تعریف ضریب فوگاسیته برای جزء خالص  $i$  خواهیم داشت:

$$\mu_{i,pure} - \mu_i^{ig,0} = RT \ln \left( \frac{f}{P} \right)_{i,pure} = RT \ln \varphi_{i,pure} \quad (93-5)$$

نظر به این که  $Z = \frac{PV}{N_i RT}$  می‌باشد، پس می‌توان رابطه  $\ln \frac{V}{N_i RT} = \ln Z - \ln P$  را نوشت. در این صورت با استفاده از این رابطه و با ترکیب معادلات (۹۳-۵) و (۹۲-۵) خواهیم داشت:

$$RT \ln \varphi_{i,pure} = RT \ln \left( \frac{f}{P} \right)_{i,pure} = \int_V^\infty \left( \frac{P}{N_i} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln Z + RT (Z - 1) \quad (94-5)$$

که معادله (۹۴-۵) ضریب فوگاسیته گاز خالص یا بخار خالص  $i$  را محاسبه می‌کند.

### ۵-۸ ضریب فوگاسیته جزء خالص با استفاده از معادله حالت مکعبی

برای محاسبه ضریب فوگاسیته بخار خالص و یا مایع خالص از معادله (۹۴-۵) استفاده می‌شود. در این صورت نیاز به یک معادله حالت مناسب به صورت  $P = P(T, V, x_i)$  برای

فاز مایع و  $P = P(T, V, y_i)$  برای فاز بخار می‌باشد، برای مثال اگر از معادله حالت واندروالس به صورت زیر استفاده شود.

$$Z = \frac{Z}{Z-B} - \frac{A}{Z} \quad (95-5)$$

در این صورت معادله (95-5) به شکل مکعبی و به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$Z^3 - (B+1)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (96-5)$$

این معادله سه ریشه دارد که دو ریشه  $Z^v$  و  $Z^l$  به ترتیب برای بخار خالص و مایع خالص می‌باشند. بنابراین با استفاده از معادله واندروالس، ضریب فوگاسیته بخار خالص و مایع خالص به کمک رابطه (96-5) به شکل زیر به دست می‌آیند:

$$\ln\left(\frac{f^v}{P}\right)_{pure} = (Z^v - 1) - \ln(Z^v - B) - \frac{A}{Z^v} \quad (\text{استفاده از vdW EOS}) \quad (97-5)$$

$$\ln\left(\frac{f^l}{P}\right)_{pure} = (Z^l - 1) - \ln(Z^l - B) - \frac{A}{Z^l} \quad (\text{استفاده از vdW EOS}) \quad (98-5)$$

به همین ترتیب معادله پنگ رابینسون را بر حسب  $Z$  می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{معادله PR}) \quad (99-5)$$



ف ۵، خواص ترمودینامیکی از داده‌های حجمی ... ۱۵۷

با جایگذاری معادله پنگ رابینسون - از فصل قبل - در معادله (۵-۹۴) و با پیدا کردن ریشه‌های معادله (۵-۹۹) برای  $Z^l$  و  $Z^v$  ضرایب فوگاسیته برای بخار خالص و یا مایع خالص به صورت زیر به دست می‌آیند.

(۵-۱۰۰)

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{f^v}{P}\right)_{pure} &= (Z^v - 1) - \ln\left(Z^v - \frac{bP}{RT}\right) - \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \ln\left[\frac{Z^v + (1+\sqrt{2})bP/RT}{Z^v + (1-\sqrt{2})bP/RT}\right] \\ &= (Z^v - 1) - \ln(Z^v - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln\left[\frac{Z^v + (1+\sqrt{2})B}{Z^v + (1-\sqrt{2})B}\right] \end{aligned}$$

( استفاده از PR EOS )

$$\ln\left(\frac{f^l}{P}\right)_{pure} = (Z^l - 1) - \ln(Z^l - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln\left[\frac{Z^l + (1+\sqrt{2})B}{Z^l + (1-\sqrt{2})B}\right] \quad (۵-۱۰۱)$$

( استفاده از PR EOS )

### ۵-۹ ضریب فوگاسیته مخلوط با استفاده از معادله حالت مکعبی

با استفاده از معادله حالت مکعبی می‌توان ضریب فوگاسیته اجزا را در یک مخلوط با استفاده از معادله (۵-۸۹) به دست آورد. در این جا معادلات حالت مکعبی واندروالس ( $vdW$ )، پنگ رابینسون ( $PR$ )، ردلیخ-ونگ ( $RK$ ) و سواو-ردلیخ-ونگ ( $SRK$ ) بررسی می‌شود.

### ۵-۹-۱ ضریب فوگاسیته مخلوط با معادله واندروالس ( $vdW$ )

مخلوطی را در نظر بگیرید که رفتار حجمی آن از معادله واندروالس به شکل زیر پیروی می‌کند.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (۵-۱۰۲)$$

که  $v = V/N$  حجم مولی است. با جایگذاری  $v$  در معادله (۱۰۲-۵) خواهیم داشت:

$$P = \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} \quad (103-5)$$

نخست برای محاسبه ضریب فوگاسیته لازم است تا مشتق فشار را نسبت به مول‌های جزء مورد نظر به‌دست آورد، پس خواهیم داشت:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} = \frac{RT}{V - Nb} + \frac{NRT \left( \frac{\partial(Nb)}{\partial N_i} \right)_{N_{j \neq i}}}{(V - Nb)^2} - \frac{1}{V^2} \left( \frac{\partial(N^2 a)}{\partial N_i} \right)_{N_{j \neq i}} \quad (104-5)$$

در این صورت با استفاده از معادله ضریب فوگاسیته (۸۹-۵) و با جایگذاری معادله (۱۰۴-۵)، بعد از انتگرال‌گیری خواهیم داشت:

$$RT \ln \varphi_i = RT \ln \frac{V - Nb}{V} \Big|_V^\infty - NRT \left( \frac{\partial(Nb)}{\partial N_i} \right) \frac{1}{(V - Nb)} \Big|_V^\infty + \left( \frac{\partial(N^2 a)}{\partial N_i} \right) \frac{1}{V} \Big|_V^\infty - RT \ln Z \quad (105-5)$$

بعد از گرفتن حد از معادله (۱۰۵-۵) ملاحظه می‌شود که حد عبارت‌های مذکور در  $V \rightarrow \infty$  به‌صورت زیر به‌دست می‌آید.

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \ln \frac{V - Nb}{V} = \ln 1 = 0 \quad ; \quad \lim_{V \rightarrow \infty} \ln \frac{1}{V - Nb} \rightarrow 0 \quad ; \quad \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \rightarrow 0$$

ف ۵، خواص ترمودینامیکی از داده‌های حجمی ... ۱۵۹

بنابراین معادله (۱۰۵-۵) بعد از حدگیری به صورت زیر نوشته می شود:

(۱۰۶-۵)

$$RT \ln \varphi_i = RT \ln \frac{V}{V - Nb} + NRT \left( \frac{\partial(Nb)}{\partial N_i} \right) \frac{1}{(V - Nb)} - \left( \frac{\partial(N^2a)}{\partial N_i} \right) \frac{1}{V} - RT \ln Z$$

در این قسمت لازم است تا مشتق‌های پارامترهای معادله حالت در معادله (۱۰۶-۵) معین شود. در فصل قبل روابط اختلاط برای پارامترهای  $a, b$  به صورت زیر نشان داده شد.

$$b = \sum y_i b_i \quad ; \quad Nb = \sum N_i b_i \quad (107-5)$$

$$a = \sum_i^c \sum_j^c y_i y_j a_i a_j \quad ; \quad N^2 a = \sum_i^c \sum_j^c N_i N_j a_i a_j \quad (108-5)$$

بنابراین با مشتق‌گیری از رابطه (۱۰۷-۵) خواهیم داشت:

$$\left( \frac{\partial(Nb)}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial N_i} (\sum N_i b_i)_{T, V, N_{j \neq i}} = b_i \quad (109-5)$$

پیش از این در فصل ۴ توضیح داده شد که مشتق  $N^2 a$  به صورت زیر نوشته می شود.

$$\left( \frac{\partial(N^2 a)}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} = 2 \left( \sum_j N_j a_j^{1/2} \right) a_i^{1/2} \quad (110-5)$$

پس با جایگذاری روابط (۱۰۹-۵) و (۱۱۰-۵) در معادله (۱۰۶-۵) خواهیم داشت:

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{V}{V - Nb} + \frac{NRTb_i}{(V - Nb)} - \frac{2 \left( \sum_j N_j a_j^{1/2} \right) a_i^{1/2}}{V} - RT \ln Z \quad (111-5)$$

سپس با تقسیم دو طرف معادله (۱۱۱-۵) بر  $RT$  و جایگذاری  $V = Nv$  خواهیم داشت:

$$\ln \phi_i = \ln \frac{f_i}{y_i P} = \ln \frac{v}{v - b} + \frac{b_i}{(v - b)} - \frac{2 \sqrt{a_i} \sum_{j=1}^c y_j \sqrt{a_j}}{RTv} - \ln Z \quad (112-5)$$

بنابراین در آغاز برای محاسبه ضریب فوگاسیته یک جزء در یک مخلوط لازم است که  $v$  (حجم مولی مخلوط) از معادله حالت مکعبی برای فاز داده شده محاسبه شود. برای محاسبه  $v$ ، مقادیر  $a, b$  با استفاده از قوانین اختلاط باید محاسبه شود. همچنین  $Z$  (ضریب تراکم‌پذیری مخلوط) نیز با استفاده از معادله حالت مکعبی باید پیش از این محاسبه گردد. سپس با داشتن  $v$ ،  $Z$  و  $a_i$ ،  $b_i$  و جایگذاری در معادله (۱۱۲-۵) می‌توان ضریب فوگاسیته را برای جزء مورد نظر محاسبه کرد.

محاسبه‌ها در یک مخلوط سه جزئی با  $(x_{C_2H_6} = 0.3, x_{CH_4} = 0.5, x_{H_2} = 0.2)$  در دمای  $50^\circ C$  و فشار  $30.3$  بار برای ضریب فوگاسیته هیدروژن با استفاده از معادله (۱۱۲-۵) انجام شد. فوگاسیته هیدروژن  $114/5$  بار به دست می‌آید که این مقدار با مقایسه  $60/8$  بار از گاز ایده‌آل و  $72/3$  بار از قانون فوگاسیته لویی، جواب بهتری ارائه می‌دهد، هر چند که معادله واندروالس معادله حالت مناسبی برای محاسبه خواص مخلوط‌ها نیست.

### ۵-۹-۲ ضریب فوگاسیته مخلوط با معادله پنگ حالت رابینسون (PR)

معادله حالت مکعبی پنگ رابینسون به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a \alpha}{(v + (1 + \sqrt{2})b)(v + (1 - \sqrt{2})b)} \quad (113-5)$$

ف ۵، خواص ترمودینامیکی از داده‌های حجمی ... ۱۶۱

$$b = \sum y_i b_i \quad (114-5)$$

$$a\alpha = \sum_i^c \sum_j^c y_i y_j (a\alpha)_{ij} \quad (115-5)$$

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j} \quad (116-5)$$

$$A = \frac{a\alpha P}{R^2 T^2} \quad (117-5)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad ; \quad B_i = \frac{b_i P}{RT} \quad (118-5)$$

با مشتق‌گیری و جایگذاری معادله  $PR$  در معادله (۸۹-۵) ضریب فوگاسیته جزء  $i$  به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left( \frac{2 \sum_{j=1}^c y_j a_{ij}}{a\alpha} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \frac{Z+B(1+\sqrt{2})}{Z+B(1-\sqrt{2})} \quad (119-5)$$

### ۳-۹-۵ ضریب فوگاسیته مخلوط با معادله حالت ردلیخ-ونگ ( $RK$ )

معادله حالت  $RK$  مشابه معادلات دیگر حالت، به صورت زیر ارائه می‌شود.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)} \quad (120-5)$$

$$a = \sum_i^c \sum_j^c y_i y_j a_{ij} = \left( \sum y_i \sqrt{a_i} \right)^2 \quad (121-5)$$

$$b = \sum y_i b_i \quad (122-5)$$

$$A = \frac{aT^{-1/2} P}{R^2 T^2} = \frac{aP}{R^2 T^{5/2}} \quad (123-5)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (124-5)$$

شکل مکعبی معادله حالت  $RK$  به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$v^3 - \frac{RT}{P} v^2 + \left( \frac{a}{\sqrt{TP}} - \frac{bRT}{P} - b^2 \right) - \frac{ab}{\sqrt{TP}} = 0 \quad (125-5)$$

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (126-5)$$

$$A = \left( \sum y_i \sqrt{A_i} \right)^2 \quad ; \quad A_i = \frac{a_i P}{R^2 T^{5/2}} \quad (127-5)$$

$$B = \sum y_i B_i \quad ; \quad B_i = \frac{b_i P}{RT} \quad (128-5)$$

با مشتق‌گیری از معادله (۱۲۰-۵) و جایگذاری در معادله (۸۹-۵) ضریب فوگاسیته جزء  $i$  به صورت زیر به دست خواهد آمد.

ف ۵. خواص ترمودینامیکی از داده‌های حجمی ... ۱۶۳

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) + \frac{1}{bRT^{3/2}} \left( \frac{ab_i}{b} - 2\sqrt{aa_i} \right) \ln \left( \frac{v+b}{v} \right) \quad (129-5)$$

۳-۹-۵ ضریب فوگاسیته مخلوط با معادله حالت سوآو-ردلیخ-ونگ (SRK)

معادله حالت مکعبی سوآو-ردلیخ-ونگ به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)} \quad (130-5)$$

$$a_i = \frac{0.42748R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (131-5)$$

$$b_i = \frac{0.0866RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (132-5)$$

$$a\alpha = \sum_i^c \sum_j^c y_i y_j (a\alpha)_{ij} \quad (133-5)$$

$$b = \sum y_i b_i \quad (134-5)$$

$$\alpha_i = (1 + (0.48508 + 1.55171\omega_i - 0.15613\omega_i^2)(1 - T_{ri}^{0.5}))^2 \quad (135-5)$$

شکل مکعبی معادله حالت SRK به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (136-5)$$

$$A = \left( \sum y_i \sqrt{A_i} \right)^2 \quad ; \quad A_i = \frac{a_i P}{R^2 T^2} \quad (137-5)$$

$$B = \sum y_i B_i \quad ; \quad B_i = \frac{b_i P}{RT} \quad (138-5)$$

با مشتق‌گیری از معادله (۱۳۰-۵) و جایگذاری در معادله (۸۹-۵)، ضریب فوگاسیته جزء  $i$  به صورت زیر به دست خواهد آمد.

$$\ln \varphi_i = \frac{B_i}{B} (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{B} \left( \frac{2 \sum_k y_i (a\alpha)_{ik}}{a\alpha} - \frac{B_i}{B} \right) \ln \left( \frac{Z+B}{Z} \right) \quad (138-5)$$

بنابراین در این فصل، خواص ترمودینامیکی مواد خالص و مخلوط‌ها با استفاده از معادلات حالت مکعبی بررسی شد و روابط آن‌ها برای  $\mu_i, G, A, H, U, S$  و  $\varphi_i$  به دست آمد. در پایان نیز معادلات ضریب فوگاسیته برای معادلات حالت واندروالس، پنگ‌راینسون، ردلیخ - ونگ و سواو - ردلیخ - ونگ برای مواد خالص و مخلوط‌ها محاسبه شد.

## ۱۰-۵ خلاصه

خواص ترمودینامیکی مواد خالص و مخلوط‌ها در تعادل‌های فازی بخار-مایع و مایع-مایع از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. معمولاً خواص ترمودینامیکی سیال‌ها شامل آنترپی، انرژی داخل، آنتالپی، انرژی هلمولتز و انرژی گیبس می‌باشند. یکی از مفاهیم در ترمودینامیک تعادل‌های فازی، قانون فاز است. این قانون نشان می‌دهد که چه تعداد از خواص متمرکز برای یک سیستم تعادلی باید معین شود که حالت تعادلی سیستم به‌طور کامل مشخص شود. یک مخلوط تک فازی که کسرمولی اجزای آن معین است و در آن واکنش شیمیایی اتفاق نمی‌افتد، دو درجه آزادی دارد. بنابراین از متغیرهای باقیمانده، یعنی



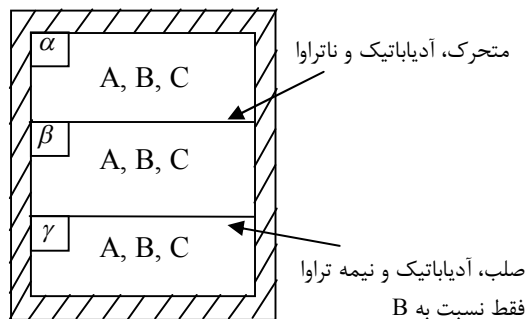
ف ۵، خواص ترمودینامیکی از داده‌های حجمی ... ۱۶۵

$T, V, P$ ، دو متغیر باید از قبل تعیین شود تا بتوان حالت تعادلی سیستم را تعریف یا معین کرد. دو روش کلی برای تعیین خواص ترمودینامیکی وجود دارد، حالت اول متغیرهای  $(T, P)$  معین شود. در حالت دوم نیز متغیرهای  $(T, V)$  به عنوان متغیرهای مستقل داده شود.

در حالت اول با استفاده از رابطه بنیادی فصل دوم برای آنتالپی و استفاده از روابط ماکسول دو رابطه برای آنتالپی و آنتروپی به دست می‌آید که در ادامه خواص دیگر ترمودینامیکی برای این حالت از این دو رابطه استنتاج می‌شود. برای حالت دوم مشابه قسمت قبل از معادله بنیادی انرژی داخلی برای به دست آوردن روابطی برای انرژی داخلی و آنتروپی استفاده می‌شود که در ادامه با استفاده از آن‌ها بقیه خواص مخلوط محاسبه می‌شود. با استفاده از یک معادله حالت مناسب (برای مثال واندروالس، پنگ‌رابینسون، ردلیخ - ونگ و سواو - ردلیخ - ونگ که در انتها توضیح داده شده‌اند) و استفاده از روابط به دست آمده در دو قسمت قبل می‌توان روابطی برای خواص ترمودینامیکی از جمله ضریب فوگاسیته برای اجزای خالص و مخلوط‌ها محاسبه کرد. زمانی که مخلوط گاز از قانون آماگات پیروی می‌کند، فوگاسیته یک جزء در یک مخلوط گاز خالص را می‌توان با استفاده از قانون فوگاسیته لوییس به صورت  $f_i = y_i f_{i,pure}$  محاسبه کرد.

## پرسش

۱- در شکل زیر (شکل ۵-۴)، سیستم مرکب ایزوله نشان داده شده است. این سیستم که شامل سه فاز به همراه اجزای  $A$ ،  $B$  و  $C$  در هر فاز می‌باشد. کم‌ترین تعداد خواص مورد نیاز را برای اینکه سیستم مرکب به طور کامل توصیف شود، تعیین کنید، آن‌گاه پیشنهاد کنید چگونه این خواص باید انتخاب شوند.



شکل ۵-۴ شکل سؤال ۱

۲- برای هر کدام از دو بخش الف و ب به شرح ذیل، مجموعه‌ای از  $n+2$  متغیر مستقل را (که شامل  $n+2-\pi-r$  متغیر متمرکز می‌شود) تعیین کنید. فرض کنید که در آغاز فقط واکنشگرها به نسبت ضرایب استوکیومتری در سیستم وجود دارند. هم‌چنین فاز بخار ایده‌آل می‌باشد.

الف-  $A(g)+B(g)\leftrightarrow C(s)$  در  $(B,A)$  حل نمی‌شوند.

ب-  $A(g)+B(g)\leftrightarrow C(g)+D(g)$

۳- یک مخلوط گازی متشکل از  $m$  گاز را در نظر بگیرید که از قانون فوگاسیته لویس پیروی کند. نشان دهید که فوگاسیته مخلوط،  $f$  برای این مخلوط به وسیله رابطه زیر بیان می‌شود:

$$f = \prod_{i=1}^m f_{i,pure}^{y_i}$$

که در رابطه بالا  $y_i$  کسر مولی جزء  $i$ ،  $f_{pure i}$  فوگاسیته جزء خالص  $i$  در دما و فشار کل مخلوط می‌باشد.

۴- داده‌های آزمایشگاهی برای محدوده فشار ۰ تا ۵۰ بار نشان می‌دهد که فوگاسیته گاز خالص به وسیله رابطه تجربی زیر بیان می‌شود:

ف ۵، خواص ترمودینامیکی از داده‌های حجمی ... ۱۶۷

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = -cP - dP^2$$

که  $P$  فشار برحسب بار و  $c$  و  $d$  ثوابتی هستند که فقط وابستگی دمایی دارند و برای محدوده ۶۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد از روابط زیر به دست می‌آیند:

$$c = -0.067 + \frac{30.7}{T}$$

$$d = 0.0012 - \frac{0.416}{T}$$

که  $T$  دما برحسب کلوین است. در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۳۰ بار، آنتالپی مولی گاز نسبت به گاز ایده‌آل در همان دما را به دست آورید.

۵- با استفاده از معادله حالت ویریال به شکل فشار صریح، ضریب فوگاسیته جزء  $i$  در مخلوط را محاسبه کنید. (از ضریب چهارم و بیش‌تر ویریال صرف‌نظر کنید).

۶- نشان دهید که ضریب فوگاسیته جزء  $i$  در مخلوط زمانی که از معادله حالت ویریال به صورت حجم صریح استفاده شود، به شکل زیر است (از ضریب سوم و بالاتر ویریال صرف‌نظر کنید).

$$\ln \varphi_i = \left( 2 \sum_{j=1}^m y_j B_{ij} - B \right) \frac{P}{RT}$$

۷- یک مخلوط دوجزئی با اجزای (۱) و (۲) را در نظر بگیرید. تغییرات انرژی هلمولتز مولی به وسیله رابطه زیر داده شده است:

$$\frac{\Delta a}{RT} = \ln \frac{v}{v-b} - y_1 \ln \frac{v}{y_1 RT} - y_2 \ln \frac{v}{y_2 RT}$$

که  $v$  حجم مولی مخلوط و  $b$  عدد ثابتی برای مخلوط است که فقط به ترکیب بستگی دارد و  $\Delta a$  تغییرات انرژی هلمولتز مولی به صورت هم‌دما از حالت استاندارد (گازهای ایده‌آل مخلوط نشده خالص در فشار ۱ بار) تا حجم مولی  $v$  می‌باشد. وابستگی ترکیب برای  $b$  به صورت  $b = v_1 b_1 + v_2 b_2$  است. در این صورت عبارتی برای فوگاسیته جزء ۱ در مخلوط به دست آورید.

۸- معادلات (۷۹-۵) و (۸۳-۵) در متن درس را اثبات کنید.

۹- با استفاده از معادله (۸۹-۵) و معادله حالت پنگ رابینسون، معادله ضریب فوگاسیته برای مخلوط، یعنی معادله (۱۱۹-۵) را به دست آورید.

۱۰- با استفاده از معادله (۸۹-۵) و معادله حالت سواو-ردلیخ-ونگ، معادله ضریب فوگاسیته برای مخلوط، یعنی معادله (۱۳۸-۵) را به دست آورید.

## منابع

- [1] Peng, D.Y. and D.B. Robinson; Ind. Eng. Chem. Fundam; 1976, 15, 59.
- [2] Prausnitz, J. N., R.N. Lichtenhaler, and E.G. Agevedo; Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria; 3th edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1999.
- [3] Raa, J.D. and A. L. Mühlbauer; Phase Equilibria (Measurement and Computation); Taylor and Francis, 1998.
- [4] Redlich, O. and J.N.S. Kwong, Chem. Res., 1949, 44, 233.
- [5] Sandler, S. I.; Chemical and Engineering Thermodynamics; 3th edition, John Wiley & Sons, Inc., 1999.

ف ۵، خواص ترمودینامیکی از داده‌های حجمی ... ۱۶۹

- [6] Smith, J. M., H. C. Van ness and M. M. Abbott; Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics; 7th edition, McGraw-hill, 2005.
- [7] Soave, G., Chem. Eng. Sci., 1972, 27, 1197.
- [8] Tester, J. W. and M. Modell; Thermodynamics and Its Applications; 3th edition, Prentice-Hall, PTR, 1997.
- [9] Van Ness H. C. and M. M. Abbott; Classical Thermodynamics of Non-electrolyte Solutions; 2th edition, McGraw-Hill, 1981.
- [10] Walas, S. M.; Phase Equilibria in Chemical Engineering; Butterworth, Boston, 1985.



## محاسبات تعادلات فازی

### ۱-۶ مقدمه

هدف از این فصل ارائه روش عمومی و مبنایی برای بررسی و محدودیت تعادلات فازی مواد خالص و مخلوطها می باشد. در تمام فرایندهای مهندسی شیمی برای طراحی و کارایی واحدهای عملیاتی، نیاز به اطلاعات و رفتار تعادلی تک فازی و چند فازی مواد مختلف وجود دارد، برای مثال تعادلات بخار-مایع<sup>۱</sup> در برجهای تقطیر و مایع - مایع<sup>۲</sup> در برجهای استخراج، کاربرد وسیعی در فرایندهای جداسازی دارند. هم چنین تعادلات مایع - جامد<sup>۳</sup> در فرایند بلورینگی<sup>۴</sup> و فراورش مواد اهمیت خاصی دارند. هدف از رفتار تعادلات فازی، در سیستمی چند فازی بررسی و محاسبه توزیع اجزا در میان فازهای تعادلی می باشد.

در فصل دوم معیارهای برقراری تعادلات فازی توضیح داده شد که برابری دما، فشار و پتانسیل شیمیایی اجزا برای تمامی فازها، شرط لازم می باشد. در این صورت شرطهای کافی، تبادل جرم و انرژی در بین فازهای تعادلی است. پس تعادلات فازی برای سیستمهای چند فازی و ساده صادق می باشد.

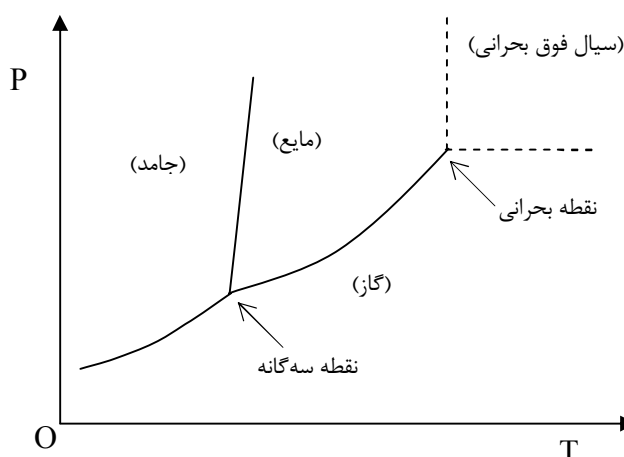
- 
1. Vapor liquid equilibria
  2. Liquid-liquid equilibria
  3. Solid-liquid equilibria
  4. Crystallization

برای ساده کردن بررسی ریاضی تعادل فازی که در فصل‌های قبل نیز به آن پرداخته شد، لازم است دوباره از نقطه نظر قانون گیبس استفاده شده و سپس به بررسی دیاگرام فازی برای مواد خالص و چندجزئی پرداخته شود. پس در این فصل چارچوب معین برای مسائل تعادلات فازی که کاربرد متعددی در فرایندهای شیمیایی دارد توصیف شده و بررسی خواهد شد.

## ۶-۲ دیاگرام فازی<sup>۱</sup> برای مواد خالص

در این قسمت معادلاتی که خواص مواد را در فازهای مختلف تعادلی به یکدیگر مربوط می‌کند، برای مواد خالص توسعه داده می‌شود. این گونه معادله‌ها به صورت گرافیکی و با استفاده از دیاگرام‌های فازی توصیف می‌شوند. دیاگرام‌های فازی رفتار ترمودینامیکی مواد را برحسب دما، فشار، حجم و ترکیب (کسر مولی) توصیف می‌کنند.

برای مواد خالص کسر مولی یا ترکیب اجزا مفهومی ندارد، اما در بین  $T, V, P$  هر ماده خالصی، روابطی برقرار است که به صورت دیاگرام فازی در شکل ۶-۱ نشان داده شده است.



شکل ۶-۱ دیاگرام فازی  $PT$  برای یک ماده خالص



ف ۶. محاسبات تعادلات فازی ۱۷۳

از طرفی بر اساس قانون فاز گیبس تعداد درجه‌های آزادی بستگی به تعداد فازهای تعادلی دارد، پس برای یک سیستم تک‌جزئی خواهیم داشت:

$$F = C - \pi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2 \quad \text{سیستم تک فازی}$$

$$F = 1 - 2 + 2 = 1 \quad \text{سیستم دو فازی}$$

$$F = 1 - 3 + 2 = 0 \quad \text{سیستم سه فازی}$$

در این صورت ملاحظه می‌شود اگر ماده خالص به صورت تک فازی، یعنی بخار، مایع یا جامد باشد، تعداد درجه‌های آزادی دو خواهد بود. در این حالت دما و فشار به‌عنوان متغیرهای متمرکز باید تعیین شود تا دیگر خواص ترمودینامیکی از راه روابط ترمودینامیک کلاسیک که در فصل پنجم به آن پرداخته شده است، محاسبه شوند. در شرایطی که یک سیستم دو فازی تعادلی بخار-مایع (VLE) یا جامد-مایع (SLE) داشته باشیم، درجه آزادی یک خواهد بود. در این شرایط بر اساس شکل ۶-۱، تعادل بخار-مایع را تبخیر<sup>۱</sup> یا میعان<sup>۲</sup>، تعادل مایع - جامد را ذوب یا انجماد<sup>۳</sup> و تعادل گاز - جامد را تصعید<sup>۴</sup> یا چگالش می‌گویند. برای هر کدام از حالت‌های تعادلی، منحنی تعادلی آن در شکل ۶-۱ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که با معین بودن دما (T) یا فشار اشباع (P<sup>sat</sup>) می‌توان رفتار تعادلی دو فاز هم‌زمان را بررسی کرد. بالاخره در شرایطی که سه فاز بخار-مایع-جامد در حال تعادل باشند، تنها یک نقطه تعادلی وجود خواهد داشت. به آن نقطه سه‌گانه<sup>۵</sup> گفته می‌شود که برای هر ماده به‌وسیله طبیعت خود ماده به وجود می‌آید، در این حالت درجه آزادی صفر خواهد بود؛ به عبارتی در نقطه سه‌گانه، حالت ماده خالص خارج از کنترل می‌باشد. برای به‌دست آوردن دیاگرام فازی برای یک جزء خالص در حالت تعادلی بخار-مایع (با استفاده از معیارهای تعادلی) می‌توان نوشت:

$$\begin{aligned} T^v &= T^l = T \\ P^v &= P^l = P^{sat} \\ \mu^v &= \mu^l \end{aligned} \quad (1-6)$$

- 
1. Vaporization
  2. Condensation
  3. Freezing
  4. Sublimation
  5. Triple point

با استفاده از تعریف فوگاسیته لوییس، پتانسیل شیمیایی را برحسب فوگاسیته برای دو فاز بخار و مایع به شکل زیر می‌توان نوشت:

$$\mu^v = \mu^{\circ v} + RT \ln \frac{f^v}{f^{\circ v}} \quad (2-6)$$

$$\mu^l = \mu^{\circ l} + RT \ln \frac{f^l}{f^{\circ}} \quad (3-6)$$

که  $\mu^{\circ l}$  و  $\mu^{\circ v}$  پتانسیل شیمیایی و استاندارد در دمای  $T$  و فشار ۱ بار فرض می‌شود. به همین ترتیب  $f^{\circ l}$  و  $f^{\circ v}$  نیز فوگاسیته در دمای  $T$  و فشار ۱ بار می‌باشد. پس فرض می‌شود که  $\mu^{\circ v} = \mu^{\circ l}$  و  $f^{\circ v} = f^{\circ l} = 1 \text{ bar}$  می‌باشند. در این صورت با استفاده از تساوی  $\mu^v = \mu^l$  می‌توان معیار برابری فوگاسیته را برای حالت تعادلی به صورت زیر نوشت:

$$f^v = f^l \quad (4-6)$$

بنابراین اگر از دو طرف معادله (۴-۶) دیفرانسیل لگاریتم بگیریم، خواهیم داشت:

$$d \ln f^v = d \ln f^l \quad (5-6)$$

با استفاده از حساب دیفرانسیل، چون فوگاسیته فقط تابعی از  $T, P$  می‌باشد، پس با بسط معادله (۵-۶) می‌توان نوشت:

$$\left( \frac{\partial \ln f^v}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial \ln f^v}{\partial P} \right)_T dP = \left( \frac{\partial \ln f^l}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial \ln f^l}{\partial P} \right)_T dP \quad (6-6)$$

در فصل قبل آثار دما و فشار بر فوگاسیته به صورت زیر برای مواد خالص ارائه شد.

ف ۶. محاسبات تعادلات فازی ۱۷۵

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_P = \frac{h^{ig} - h}{RT^2} \quad ; \quad \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T = \frac{v}{RT} \quad (7-6)$$

بنابراین با استفاده از روابط (۷-۶)، معادله (۶-۶) برای یک جزء خالص به شکل زیر ارائه می شود:

$$\left(\frac{v^v - v^l}{RT}\right) dP = \left(\frac{h^v - h^l}{RT^2}\right) dT \quad (8-6)$$

پس با جابه جایی عبارت های معادله (۸-۶) خواهیم داشت:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{lv} = \frac{h^v - h^l}{T(v^v - v^l)} = \frac{\Delta h^{vap}}{T \Delta v^{vap}} \quad (9-6)$$

که  $\Delta h^{vap} = h^v - h^l$  گرمای نهان تبخیر و  $\Delta v^{vap} = v^v - v^l$  تغییر حجمی فازی مایع - بخار می باشند. به معادله (۹-۶)، معادله کلازیوس - کلاپیرون<sup>۱</sup> اطلاق می شود. از طرفی برای فازهای بخار و مایع می توان نوشت:

$$\Delta v^{vap} = v^v - v^l = \frac{RT}{P}(Z^v - Z^l) = \frac{RT}{P} \Delta Z^{vap} \quad (10-6)$$

که معادله (۱۰-۶) تغییر حجمی مولی دو فاز را بر حسب تغییر ضریب تراکم پذیری نشان می دهد. پس با ترکیب معادلات (۹-۶) و (۱۰-۶) خواهیم داشت:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{LV} = \frac{P \Delta h^{vap}}{RT^2 \Delta Z^{vap}} \quad (11-6)$$

---

1. Clausius-clapeyron

معادله (۱۱-۶) ضریب زاویه خط مماس را بر منحنی تعادلی بخار-مایع در نقطه  $(T, P)$  نشان می‌دهد. با بررسی‌های انجام شده ملاحظه می‌شود که با افزایش دما،  $\Delta Z$  کاهش پیدا می‌کند، به طوری که در نقطه بحرانی،  $\Delta Z$  ناپدید خواهد شد ( $\Delta Z = 0$ ). در حقیقت در نقطه بحرانی  $\Delta h = 0$  خواهد بود.

در این صورت معادله (۱۱-۶) را می‌توان به صورت زیر نیز نوشت:

$$\left[ \frac{d \ln P^{sat}}{d(1/T)} \right]_{LV} = - \frac{\Delta h^{vap}}{R \Delta Z^{vap}} \quad (12-6)$$

از طرفی معمولاً نسبت تغییرات  $\Delta h^{vap}$  به  $\Delta Z^{vap}$  با افزایش دما مقداری ثابت در نظر گرفته می‌شود، به طوری که می‌توان فرض زیر را اعمال کرد.

$$\frac{\Delta h^{vap}}{R \Delta Z^{vap}} \approx B \quad (13-6)$$

که  $B$  عدد ثابت تقریبی است مقدار آن و برای هر ماده خالص متفاوت می‌باشد. بنابراین با جایگذاری رابطه (۱۳-۶) در رابطه (۱۲-۶) و انتگرال‌گیری خواهیم داشت:

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T} \quad (14-6)$$

که  $A$  ثابت انتگراسیون می‌باشد. معادله (۱۴-۶) یک رابطه ساده است و می‌تواند برای پیش‌بینی یا برازش فشار بخار مایعات خالص استفاده شود، لیکن از دقت بالایی برخوردار نیست. آنتوان<sup>۱</sup> برای برازش دقیق‌تر داده‌های فشار بخار مواد خالص، رابطه زیر را ارائه داد.

---

1. Antoine

ف ۶. محاسبات تعادلات فازی ۱۷۷

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{C + T} \quad (15-6)$$

در معادله (۱۵-۶)  $T$  برحسب درجه سلسیوس ( $^{\circ}C$ ) می‌باشد. از طرفی اگر رابطه (۱۳-۶) را برحسب دما بسط دهیم، خواهیم داشت:

$$\frac{\Delta h^{vap}}{R\Delta Z^{vap}} = B + DT + ET^2 + \dots \quad (16-6)$$

با جایگذاری رابطه (۱۶-۶) در معادله (۱۲-۶) خواهیم داشت:

$$\left[ \frac{d \ln P^{sat}}{dT} \right]_{lv} = \frac{B}{T^2} + \frac{D}{T} + E + \dots \quad (17-6)$$

با انتگرال‌گیری از رابطه (۱۷-۶) معادله تجربی کاملی برای محاسبه فشار بخار برحسب دما به دست می‌آید. پروازنیتز رابطه دقیق‌تری برای برازش فشار بخار مواد خالص به صورت زیر ارائه کرد.

$$\ln P^{sat} = C_1 + \frac{C_2}{C_3 + T} + C_4 T + C_5 T^2 + C_6 \ln T \quad (18-6)$$

که  $T$  دما برحسب کلون است. بنابراین همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، دیاگرام فازی بخار-مایع از رابطه (۱۱-۶) یا (۱۲-۶) قابل دسترس می‌باشد.

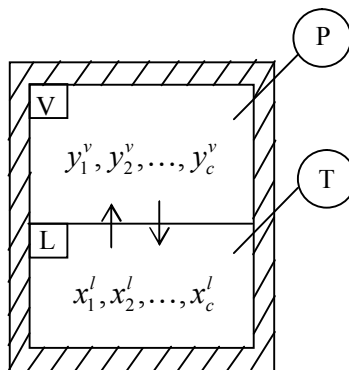
### ۳-۶ روش دیفرانسیلی<sup>۱</sup> برای محاسبات تعادلی بخار-مایع

مشابه مواد خالص برای بررسی تعادل فازی مخلوط‌ها و به دست آوردن روابط مابین خواص ترمودینامیکی دو فاز تعادلی هم‌زمان، دو روش دیفرانسیلی و انتگرالی ارائه شده است. هر چند

---

1. Differential approach

در بیش‌تر محاسبات تعادلی، روش دیفرانسیلی کاربرد کم‌تری دارد، اما اشاره به این روش برای شناخت بهتر محاسبات تعادلی لازم و ضروری است. هم‌چنین برای بررسی تعادلی یک سیستم، دو فاز تعادلی بخار-مایع (VLE) بر اساس شکل ۶-۲ در نظر گرفته می‌شود.



شکل ۶-۲ سیستم تعادلی بخار-مایع یک مخلوط چندجزئی

معیارهایی تعادلی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\begin{aligned} T^v &= T^l = T \\ P^v &= P^l = P \\ \mu_i^v &= \mu_i^l \quad i=1,2,\dots,c \end{aligned} \quad (19-6)$$

از طرفی با استفاده از تعریف فوگالیسته خواهیم داشت:

$$\mu_i^v = \mu_i^{\circ v} + RT \ln \frac{f_i^v}{f_i^{\circ v}} \quad (20-6)$$

$$\mu_i^l = \mu_i^{\circ l} + RT \ln \frac{f_i^l}{f_i^{\circ l}} \quad (21-6)$$

ف ۶. محاسبات تعادلات فازی ۱۷۹

با فرض  $\mu_i^{ov} = \mu_i^{ol}$  یا  $\mu_i^{ov} \neq \mu_i^{ol}$  و استفاده از رابطه‌های (۶-۱۹)، (۶-۲۰) و (۶-۲۱) می‌توان به رابطه برابری فوگالیسته هر جزء در دو فاز بخار و مایع به صورت زیر دست پیدا کرد:

$$f_i^v = f_i^l \quad (۶-۲۲)$$

بنابراین رابطه تعادلی برای تعادل بخار-مایع منجر به برابری فوگالیسته هر جزء، یعنی رابطه (۶-۲۲) می‌باشد. رابطه مذکور را به صورت زیر نیز می‌توان نوشت:

$$\ln f_i^v = \ln f_i^l \quad (۶-۲۳)$$

در فصل چهارم توضیح داده شد که تغییرات دیفرانسیل فوگالیسته بر حسب دما و فشار به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$d \ln f_i^v = \frac{h_i^{ig} - \bar{h}_i^v}{RT^2} dT + \frac{\bar{v}_i^v}{RT} dP + \left( \frac{\partial \ln f_i^v}{\partial y_i} \right)_{T,P} dy_i \quad (۶-۲۴)$$

$$d \ln f_i^l = \frac{h_i^{ig} - \bar{h}_i^l}{RT^2} dT + \frac{\bar{v}_i^l}{RT} dP + \left( \frac{\partial \ln f_i^l}{\partial x_i} \right)_{T,b} dx_i \quad (۶-۲۵)$$

در این جا ملاحظه می‌شود  $f_i^l = f_i(T, P, x_i)$   $f_i^v = f_i(T, P, y_i)$  می‌باشند.

در این صورت با ترکیب معادلات (۶-۲۳) تا (۶-۲۵) خواهیم داشت:

$$-\frac{\bar{h}_i^v - \bar{h}_i^l}{RT^2} dT + \frac{\bar{v}_i^v - \bar{v}_i^l}{RT} dP + \left( \frac{\partial \ln f_i^v}{\partial y_i} \right) dy_i - \left( \frac{\partial \ln f_i^l}{\partial x_i} \right) dx_i = 0 \quad (۶-۲۶)$$

معادله (۶-۲۶) یک معادله دیفرانسیلی برای محاسبات تعادلی بخار-مایع است که  $x_i$  کسر مولی جزء  $i$  در فاز مایع و  $y_i$  کسر مولی جزء  $i$  در فاز بخار می‌باشند در این جا کاربرد این معادله را در مثالی برای یک سیستم دوجزئی آب و نمک بیش تر توضیح خواهیم داد.

## ۶-۴ تعادل بخار- مایع - جامد محلول اشباع دوجزئی آب + نمک با استفاده از روش دیفرانسیلی

در این بخش محلولی دوجزئی از آب و نمک بررسی می‌شود. در این صورت ملاحظه می‌شود که نمک فقط در فاز مایع حل می‌شود و فقط آب در هر دو فاز بخار و مایع موجود می‌باشد. همچنین یک فاز جامد نیز به صورت رسوب نمک در سیستم موجود است. پس در این جا روابط تعادلی برای جزء آب و نمک این گونه بیان می‌شود.

$$\begin{aligned} d \ln f_w^v &= d \ln f_w^l \\ d \ln f_s^s &= d \ln f_s^l \end{aligned} \quad (۶-۲۷)$$

معادله (۶-۲۶) را برای جزء آب برای تعادل بخار- مایع به صورت زیر می‌نویسیم:

$$-\frac{\bar{h}_w^v - \bar{h}_w^l}{RT^2} dT + \frac{\bar{v}_w^v - \bar{v}_w^l}{RT} dP + \left( \frac{\partial \ln f_w^v}{\partial y_w} \right)_{T,P} dy_w - \left( \frac{\partial \ln f_w^l}{\partial x_w} \right)_{T,P} dx_w = 0 \quad (۶-۲۸)$$

نظر به این که فاز بخار از آب خالص می‌باشد،  $dy_w = 0$  خواهد بود. همچنین  $\bar{h}_w^v = h_w^v$  و  $\bar{v}_w^v = v_w^v$  است، پس معادله (۶-۲۸) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$-\frac{h_w^v - \bar{h}_w^l}{RT^2} dT + \frac{v_w^v - \bar{v}_w^l}{RT} dP = \left( \frac{\partial \ln f_w^l}{\partial x_w} \right)_{T,P} dx_w \quad (۶-۲۹)$$

معادله مشابه (۶-۲۹) را برای تعادل مایع - جامد می‌نویسیم:



ف ۶. محاسبات تعادلات فازی ۱۸۱

$$-\frac{h_s^s - \bar{h}_s^l}{RT^2} dT + \frac{v_s^s - \bar{v}_s^l}{RT} dP = \left( \frac{\partial \ln f_s^l}{\partial x_s} \right)_{T,P} dx_s \quad (30-6)$$

که زیر نویس "s" نمایانگر نمک است.  $h_s^s$  و  $v_s^s$  به ترتیب آنتالپی مولی و حجم مولی نمک جامد خالص می‌باشد. برای به دست آوردن دیاگرام فازی یا رابطه بین  $P$  و  $T$ ، لازم است تا معادلات (۲۹-۶) و (۳۰-۶) هم‌زمان حل شود. حال دو طرف معادله (۲۹-۶) را در  $x_w$  و دو طرف معادله (۳۰-۶) را در  $x_s$  ضرب کرده و سپس دو معادله را با هم جمع می‌کنیم. طرف راست معادله حاصل به صورت زیر نوشته می‌شود که همان معادله گیبس دهم است.

$$x_w \left( \frac{\partial \ln f_w^l}{\partial x_w} \right)_{T,P} dx_w + x_s \left( \frac{\partial \ln f_s^l}{\partial x_s} \right) dx_s = 0 \quad (31-6)$$

پس با اعمال معادله گیبس دهم و جابه‌جایی عبارت‌ها در معادله مذکور خواهیم داشت:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{SLVE} = \frac{x_w (h_w^v - \bar{h}_w^l) + x_s (h_s^s - \bar{h}_s^l)}{T [x_w (v_w^v - \bar{v}_w^l) + x_s (v_s^s - \bar{v}_s^l)]} \quad (32-6)$$

در این صورت اگر فرض شود  $v_w^v \gg \bar{v}_w^l$ ،  $v_w^v = \frac{RT}{P}$  و همچنین از طرفی  $v_s^s \cong \bar{v}_s^l$  باشد، پس معادله (۳۲-۶) به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$\left[ \frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right]_{SLVE} = - \frac{x_w (h_w^v - \bar{h}_w^l) + x_s (h_s^s - \bar{h}_s^l)}{R x_w} \quad (33-6)$$

در حقیقت عبارت صورت در طرف راست معادله (۳۳-۶) تغییرات آنتالپی برای تبخیر مقدار  $x_w$  از آب را نشان می‌دهد، به طوری که هم‌زمان  $x_s$  مول از نمک به صورت کریستال در

فاز آب تشکیل شود. از طرفی آنتالپی اختلاط برای حل  $x_s$  مول نمک در آب به شکل زیر به دست می‌آید.

$$\Delta h^{mix} = x_w(\bar{h}_w^l - h_w^l) + x_s(\bar{h}_s^l - h_s^s) \quad (34-6)$$

که  $h_w^l$  آنتالپی آب خالص در  $P, T$  می‌باشد. از طرفی با اضافه کردن و کم کردن  $x_w h_w^l$  به صورت سمت راست معادله (۳۴-۶) خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} x_w(h_w^v - \bar{h}_w^l) + x_s(h_s^s - \bar{h}_s^l) + x_w h_w^l - x_w h_w^l &= -\Delta h^{mix} + x_w h_w^v - x_w h_w^l \\ &= -\Delta h^{mix} + x_w \Delta h_w^{vap} \end{aligned} \quad (35-6)$$

با جایگذاری (۳۵-۶) در معادله (۳۳-۶) خواهیم داشت:

$$\left[ \frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right]_{SLVE} = \frac{\Delta h^{mix}}{R x_w} - \frac{\Delta h_w^{vap}}{R} \quad (36-6)$$

بنابراین با انجام آزمایش برای محلول‌های اشباع آب و نمک در دما، فشارهای مختلف و داشتن گرمای نهان تبخیر آب، می‌توان گرمای اختلاط محلول آب و نمک را با استفاده از معادله (۳۶-۶) به دست آورد.

## ۵-۶ تعادل بخار - مایع محلول‌های آب + نمک با غلظت ثابت نمک

در این جا غلظت نمک در فاز مایع ثابت می‌باشد، اما دما یا فشار تغییر می‌کند. از طرفی فاز بخار نیز آب خالص خواهد بود. پس  $dy_w = dx_w = 0$  می‌باشند. پس معادله (۲۹-۶) به صورت زیر نوشته می‌شود:

ف ۶. محاسبات تعادلات فازی ۱۸۳

$$-\frac{h_w^v - \bar{h}_w^l}{RT^2} dT + \frac{v_w^v - \bar{v}_w^l}{RT} dP = 0 \quad (37-6)$$

بنابراین از معادله (۳۷-۶) خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = \frac{h_w^v - \bar{h}_w^l}{T(v_w^v - \bar{v}_w^l)} \quad (38-6)$$

توجه شود که  $h_w^v$  آنتالپی بخار آب اشباع در دمای  $T$  نیست، چون فشار سیستم متناظر با فشار بخار اشباع نمی‌باشد. اما تغییرات فشار ( $P$ ) و فشار اشباع ( $P^{sat}$ ) خیلی کم بوده و می‌توان از آن اغماض کرد. سپس با اضافه کردن و کم کردن  $h_w^l$  به صورت طرف راست معادله (۳۸-۶) خواهیم داشت:

$$h_w^v - \bar{h}_w^l = \underbrace{(h_w^v - h_w^l)}_{\Delta h_w^{vap}} + \underbrace{(h_w^l - \bar{h}_w^l)}_{\Delta \bar{h}_w^l} \quad (39-6)$$

پس با فرض  $v_w^v \gg v_w^l$  و  $v_w^v = \frac{RT}{P}$  و ترکیب معادلات (۳۸-۶) و (۳۹-۶) خواهیم داشت:

$$\left[\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)}\right]_{LV, x_s} = \frac{-(\Delta h_w^{vap} - \Delta \bar{h}_w^l)}{R} \quad (40-6)$$

پس در تئوری با استفاده از معادله (۴۰-۶) می‌توان از داده‌های  $P-T$  برای محلول مایع با غلظت ثابت نمک، آنتالپی مولی جزئی را از داده‌های اختلاط به دست آورد، اما این روش دقیق نمی‌باشد و ترجیحاً استفاده از کالری متری برای اندازه‌گیری آنتالپی اختلاط روش مطمئن‌تری می‌باشد.

## ۶-۶ روش انتگرالی برای محاسبات تعادلی بخار - مایع

در روش انتگرالی به جای دیفرانسیل‌گیری، به‌طور مستقیم از برابری فوگاسیته برای محاسبات تعادلی استفاده می‌شود. بنابراین برای تعادل دو فاز بخار و مایع از رابطه برابری فوگاسیته بر اساس رابطه زیر استفاده می‌شود.

$$f_i^v = f_i^l \quad (۴۱-۶)$$

در این صورت دو روش زیر برای محاسبات تعادلی بخار-مایع پیشنهاد شده است که هر روش بستگی به طبیعت اجزا دارد.

۱- روش معادله حالت (  $\varphi$ -Approach )

۲- روش ضریب اکتیویته برای سیال‌های چگال (  $\gamma$ - $\varphi$  Approach )

## ۶-۶-۱ روش معادله حالت

در این روش فوگاسیته هر جزء در فازهای بخار و مایع به‌صورت زیر نوشته می‌شود.

$$f_i^v = y_i \varphi_i^v P \quad (\text{فاز بخار}) \quad (۴۲-۶)$$

$$f_i^l = x_i \varphi_i^l P \quad (\text{فاز مایع}) \quad (۴۳-۶)$$

که  $x_i$  و  $y_i$  کسرهای مولی جزء  $i$  به‌ترتیب در فازهای مایع و بخار می‌باشند. حال با جایگذاری روابط (۴۲-۶) و (۴۳-۶) در (۴۱-۶) خواهیم داشت:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^l}{\varphi_i^v} \quad (۴۴-۶)$$

ف ۶. محاسبات تعادلات فازی ۱۸۵

در این جا ملاحظه می شود که  $K_i$  مقدار نسبت اجزاء ( $K$  - value) برای جزء  $i$  می باشد. در این روش با استفاده از معادلات زیر ضرایب فوگاسیته برای هر دو فاز محاسبه می شوند.

$$\ln \phi_i^v = \frac{1}{RT} \int_{v^v}^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, Y, N_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z^v \quad (۴۵-۶)$$

$$\ln \phi_i^l = \frac{1}{RT} \int_{v^l}^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, Y, N_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z^l \quad (۴۶-۶)$$

با توجه به معادلات (۴۵-۶) و (۴۶-۶) مشخص می شود که با داشتن معادله حالت مناسب می توان ضرایب فوگاسیته را محاسبه کرد. معادلات ضریب فوگاسیته برای معادلات حالت  $SRK$  و  $RK, PR, vdW$  در فصل پنجم ارائه شدند.

روش معادله حالت، زمانی استفاده می شود که معادله حالت استفاده شده برای هر دو فاز مایع و بخار در محدوده وسیعی از دما و فشار و در تمام محدوده کسر مولی اجزای صادق باشد. به طور معمول از این روش برای محاسبه تعادلات بخار-مایع هیدروکربن ها و الفین ها در صنایع نفت و گاز استفاده می شود. برای سیستم های حاوی اجزای شدیداً قطبی مانند آب، اسیدهای کربوکسیلیک و دیگر مواد قطبی استفاده از معادله حالت ممکن است مناسب نباشد. در قسمت بعد روش ضریب اکتیویته برای چنین سیستم هایی ارائه خواهد شد.

## ۶-۶-۲ روش معادله حالت برای حلالیت جامدات در سیال های فوق بحرانی<sup>۱</sup>

حلالیت جامدات در سیال های فوق بحرانی کاربرد وسیعی در صنایع جداسازی برای استخراج مواد با ارزش مانند داروها، اسانس ها و غیره دارد. عبارت فوق بحرانی به این مفهوم است که فاز حلال در دما و فشار بالای نقطه بحرانی حلال خالص قرار دارد. فرض شود  $\alpha$  فاز سیال

فوق بحرانی باشد و  $\beta$  فاز جامد در نظر گرفته شود و هم‌چنین جزء  $i$  به‌عنوان حل‌شونده باشد، پس می‌توان فوگاسیته جزء  $i$  را در هر دو فاز به‌شکل زیر تعریف کرد.

$f_i^\alpha$ : فوگالیسته جزء  $i$  (جامد) در فاز سیال فوق بحرانی

$f_i^\beta$ : فوگالیسته جزء جامد  $i$  در فاز جامد (فوگاسیته جامد خالص)

بنابراین در حالت تعادل جامد-مایع خواهیم داشت:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (۴۷-۶)$$

$$f_i^\alpha = \varphi_i^\alpha(P, T, x_i) P x_i \quad (۴۸-۶)$$

$x_i$  = حلالیت جزء جامد  $i$  در فاز سیال فوق بحرانی

$\varphi_i^\alpha$  = ضریب فوگاسیته جزء جامد  $i$  در سیال فوق بحرانی

$$f_i^\beta = f_i^{solid} = P_i^{sat} \phi_i(T, P_i^{vap}) \exp \left[ \int_{P_i^{vap}}^P \frac{v_i^\beta}{RT} dP \right] \quad (۴۹-۶)$$

در این جا فاز جامد خالص فرض شده است و به‌عنوان ماده چگال خالص در نظر گرفته می‌شود. پس معادله (۴۹-۶) فوگاسیته ماده چگال جامد خالص را نشان می‌دهد که در فصل پنجم به آن پرداخته شد. هم‌چنین فشار بخار جزء جامد را بیان می‌کند. در اینجا ضریب فوگاسیته بخار بالای جامد را  $\phi_i(T, P_i^{vap}) = 1$  در نظر گرفته شده است. حال با ترکیب معادلات (۴۷-۶) تا (۴۹-۶) حلالیت جامد در فاز فوق بحرانی به‌صورت زیر محاسبه می‌شود.

$$x_i = \left( \frac{P_i^{vap}}{P} \right) \frac{1}{\phi_i^\alpha} \left\{ \exp \left[ \frac{v_i^\beta}{RT} (P - P_i^{vap}) \right] \right\} \quad (50-6)$$

همان طور که ملاحظه می‌شود حلالیت جامدات در سیال فوق بحرانی از حاصل ضرب سه عبارت زیر تشکیل شده است. عبارت اول حلالیت ایده‌آل را به صورت  $x_i = P_i^{vap} / P$  نشان می‌دهد. عبارت دوم اثر غیر ایده‌آلی را با  $\phi_i^\alpha$  توصیف می‌کند و عبارت سوم اثر اصلاح پوینتینگ<sup>۱</sup> را نشان می‌دهد. در شرایطی که فشار خیلی بالا باشد،  $\phi_i^\alpha$  خیلی کوچک خواهد بود که نمایانگر افزایش حلالیت است. به‌طور معمول برای محاسبه  $\phi_i^\alpha$  از معادله پنگ-رابینسون به همراه معادله ضریب فوگاسیته ارائه شده در فصل پنجم استفاده می‌شود.

### ۳-۶-۶ روش ضریب اکتیویته<sup>۲</sup>

در فصل پنجم فوگاسیته جزء  $i$  در مخلوط مایع غیر ایده‌آل و به‌صورت خالص در دما و فشار یکسان به شکل روابط انتگرالی زیر ارائه شد.

$$RT \ln \frac{f_i^c}{x_i P} = \int_0^P \left( \bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (\text{جزء } i \text{ در مخلوط}) \quad (51-6)$$

$$RT \ln \frac{f_{i,pure}}{P} = \int_0^P \left( v_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (\text{جزء خالص } i) \quad (52-6)$$

در این صورت با کم کردن دو معادله بالا از یکدیگر، معادله جدید زیر به‌دست می‌آید.

$$RT \ln \frac{f_i^c}{x_i f_{i,pure}} = \int_0^P (\bar{v}_i - v_i) dP \quad (53-6)$$

---

1. Poynting correction  
2. Activity coefficient

که  $f_i$  و  $f_{i,pure}$  به ترتیب فوگاسیته جزء  $i$  در مخلوط چگال مایع و به صورت مایع خالص در دما و فشار یکسان می‌باشند. از این‌رو با جابه‌جایی عبارت‌های معادله (۵۳-۶) خواهیم داشت.

$$f_i^c = x_i \left\{ \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{v}_i - v_i) dP \right] \right\} f_{i,pure} \quad (54-6)$$

از طرفی معادله (۵۴-۶) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$f_i^c = x_i \gamma_{i,\circ} f_{i,pure} \quad (55-6)$$

که  $\gamma_{i,\circ}$  ضریب اکتیویته نامیده می‌شود که از مقایسه معادلات (۵۴-۶) و (۵۵-۶) و از خواص حجمی به صورت زیر به دست می‌آید.

$$\gamma_{i,\circ} \equiv \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{v}_i - v_i) dP \right] \quad (56-6)$$

پس با استفاده از معادله (۵۵-۶)، ضریب اکتیویته به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$\gamma_{i,\circ} = \frac{f_i^c}{x_i f_{i,pure}} \quad (57-6)$$

که در این‌جا زیر نویس « $\circ$ » نمایانگر انحراف جزء  $i$  در محلول نسبت به قانون ایده‌آل لوییس-راندال می‌باشد. بنابراین ضریب اکتیویته، کمیتی است که انحراف رفتار غیرایده‌آل مخلوط‌های مایع را از رفتار ایده‌آل لوییس-راندال<sup>۱</sup> نشان می‌دهد. در شرایطی که محلول ایده‌آل باشد، ضریب اکتیویته یک بوده و فوگاسیته جزء  $i$  در حالت ایده‌آل به صورت زیر نوشته می‌شود.



ف ۶. محاسبات تعادلات فازی ۱۸۹

$$f_i^{id} = x_i f_{i,pure} \quad (58-6)$$

به عبارتی محلول‌های مایع را می‌توان به صورت «محللول رقیق ایده‌آل» و «محللول غیر ایده‌آل» تقسیم کرد؛ برای مثال اگر محلولی دوجزئی از اجزای ۱ و ۲ را در نظر گرفته شود، به طوری که کسر مولی جزء ۱ بیش‌تر از ۰/۹ باشد، فوگاسیته جزء ۱ به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$f_1^{id} = x_1 f_{1,pure} \quad (59-6)$$

در این صورت با استفاده از قانون گیس-دوهم که در فصل چهارم به آن پرداخته شد، می‌توان فوگاسیته جزء ۲ را از رابطه زیر به دست آورد.

$$d \ln f_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln f_1^{id} \quad (60-6)$$

با جایگذاری معادله (۵۹-۶) در معادله (۶۰-۶) و پس از انتگرال‌گیری خواهیم داشت:

$$f_2^{id} = x_2 H_{21} \quad (61-6)$$

که رابطه (۶۱-۶) را قانون هنری<sup>۱</sup> می‌نامند و  $H_{21}$  ثابت هنری جزء ۲ در جزء ۱ می‌باشد که فقط تابعی از دما در نظر گرفته می‌شود. بنابراین در محلول‌های ایده‌آل - که غلظت اجزا برای یک جزء بیش‌تر از ۹۰ درصد باشد- فوگاسیته اجزا از روابط لوییس-راندال و هنری به دست می‌آیند و در این گونه محلول‌ها ضرایب اکتیویته برای هر دو جزء برابر یک فرض می‌شود. فوگاسیته اجزا برای محلول‌های غیر ایده‌آل، به طور مثال برای یک سیستم دوجزئی از روابط زیر به دست می‌آید.

---

1. Henry's law

$$f_1 = x_1 \gamma_{1,\circ} f_{1,pure} \quad (62-6)$$

$$f_2 = x_2 \gamma_{2,\circ} f_{2,pure} \quad (63-6)$$

ضریب اکتیویته جزء ۲:  $\gamma_{2,\circ}$  ؛ ضریب اکتیویته جزء ۱:  $\gamma_{1,\circ}$

بنابراین برای محاسبه ضرایب اکتیویته لازم است فوگاسیته نخست از مواد خاص محاسبه شود. دو روش برای محاسبه فوگاسیته مواد خالص استفاده می‌شود. در روش اول از جداول خواص آنتالپی و آنتروپی استفاده می‌شود و در روش دوم، استفاده از معادله حالت مکعبی به شرح زیر می‌باشد.

۱- استفاده از جدول‌های آنتالپی و آنتروپی:

با استفاده از تعریف پتانسیل شیمیایی خواهیم داشت:

$$d\mu_{i,pure} = dg_{i,pure} = RT d \ln f_{i,pure} \quad (64-6)$$

با انتگرال‌گیری از معادله (۶۴-۶) با حدهای  $(P^\circ, T)$  تا  $(P, T)$  خواهیم داشت:

$$\int_{g_i^\circ}^{g_i} dg_{i,pure} = RT \int_{P^\circ}^P d \ln f_{i,pure} \quad (65-6)$$

$$\left( g_i - g_i^\circ \right)_{pure} = RT \ln \frac{f_{i,pure}}{P^\circ} \quad \text{یا} \quad \frac{\left( g - g^\circ \right)_{pure}}{RT} = \ln \frac{f_{i,pure}}{P^\circ} \quad (66-6)$$

از طرفی با استفاده از تعریف انرژی گیبس خواهیم داشت:

$$\left( g_i - g_i^\circ \right)_{pure} = \left( h_i - h_i^\circ \right) - T \left( s_i - s_i^\circ \right) \quad (67-6)$$

پس با ترکیب معادلات (۶۶-۶) و (۶۷-۶)، عبارت زیر به دست می‌آید:

ف ۶. محاسبات تعادلات فازی ۱۹۱

$$f_{i,pure} = \exp \left[ \frac{h-h^\circ}{RT} - \frac{s-s^\circ}{R} + \ln P^\circ \right] \quad (6-68)$$

بنابراین با داشتن مقادیر  $P^\circ = 1$ ،  $s^\circ(T, 1bar)$  و  $h^\circ(T, 1bar)$  و محاسبه  $s$  و  $h$  در دمای داده شده و با استفاده از جداول می‌توان مقدار  $f_{i,pure}$  را محاسبه کرد.  
۲- استفاده از معادله حالت:

روش دیگر برای محاسبه فوگاسیته جزء خالص، استفاده از فوگاسیته فاز چگال است که در فصل قبل به آن پرداخته شد، پس خواهیم داشت:

$$f_{i,pure} = P_i^{sat} \varphi_i^{sat} \exp \left[ \frac{v_i^\circ (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (6-69)$$

ضریب فوگاسیته اشباع  $\varphi_i^{sat}$  در نقطه اشباع در دمای  $T$  به دست می‌آید که با استفاده از روابط ضریب فوگاسیته در فصل پنجم برای جزء خالص می‌توان محاسبه کرد.

### ۶-۶-۴ محاسبات تعادلی بخار-مایع با استفاده از روش ضریب اکتیویته (روش $\gamma - \varphi$ )

برای یک سیستم تعادلی بخار-مایع، معیار تعادلی تساوی فوگاسیته اجزا در فازهای بخار و مایع بودند که با رابطه (۶-۴۱) نشان داده شد. برای بسیاری از سیستم‌های تعادلی مخلوط‌ها، معادلات حالت برای محاسبه رفتار غیر ایده‌آل فاز مایع مناسب نمی‌باشد؛ به عبارتی رفتار غیر ایده‌آلی بسیاری از مخلوط‌ها مانند آلدهیدها، الکل‌ها، اسیدهای کربوکسیلیک، نیتریل‌ها، محلول‌های پلیمری و محلول‌های الکترولیتی با معادلات حالت مرسوم مکعبی یا ویریال قابل پیش‌بینی نمی‌باشند. پس برای محاسبات تعادلی بخار-مایع این‌گونه مخلوط‌ها از روش ضریب اکتیویته استفاده می‌شود. در این صورت برای فاز بخار مانند روش قبل از معادلات حالت استفاده می‌شود. برای فاز مایع نیز از ضریب اکتیویته برای محاسبه فوگاسیته اجزا به شرح زیر استفاده خواهد شد.

$$f_i^v = y_i \varphi_i P \quad (\text{فاز بخار}) \quad (70-6)$$

$$f_i^l = x_i \gamma_{i,\circ} f_{i,pure} \quad (\text{فاز مایع}) \quad (71-6)$$

که

$$\gamma_{i,\circ} = \gamma_i(T, P, x_i) \quad (72-6)$$

$$f_{i,pure} = f_i^\circ(T, P) \quad (73-6)$$

با جایگذاری روابط (70-6) و (71-6) در معادله (61-6) و استفاده از رابطه (69-6) خواهیم داشت:

$$y_i \varphi_i P = x_i \gamma_{i,\circ} \varphi_i^{sat} p_i^{sat} \exp \left[ \frac{v_i^c (P - p_i^{sat})}{RT} \right] \quad (74-6)$$

$$\varphi_i^{sat} = \varphi_i(T, p_i^{sat}) \quad , \quad p_i^{sat} = p_i^{sat}(T)$$

سیس مقدار  $K_i$  تعادلی به صورت زیر نوشته می شود:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^{sat} P_i^{sat}}{\varphi_i P} \gamma_{i,\circ} \exp \left[ \frac{v_i^c (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (75-6)$$

در شرایطی که فشار پایین بوده و دما دور از نقطه بحرانی باشد، خواهیم داشت:

$$y_i \varphi_i P = x_i \gamma_{i,\circ} P_i^{sat} \quad (76-6)$$

معادله (76-6) به صورت گسترده برای برازش داده‌های تعادلی بخار-مایع استفاده می شود.

## ف ۶. محاسبات تعادلات فازی ۱۹۳

اگر فشار به اندازه کافی پایین باشد، به طوری که فاز بخار ایده‌آل در نظر گرفته شود ( $\phi_i = 1$ ). پس معادله (۷۶-۶) ساده‌تر شده و به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$y_i P = x_i \gamma_i \circ P_i^{sat} \quad (77-6)$$

معادله (۷۷-۶) برای سیستم‌هایی که در فشار اتمسفری باشند، اما فاز مایع غیر ایده‌آل باشد، استفاده می‌شود. مانند محاسبات تعادلی بخار-مایع محلول‌های پلیمری در فشار پایین، الکترولیت‌ها، پروتئین‌ها و غیره.

در شرایطی که فاز مایع ایده‌آل در نظر گرفته شود، به خصوص برای محلول‌هایی که اجزای مشابه و ساختار شیمیایی یکسانی دارند، معادله تعادلی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$P_i = y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (78-6)$$

که معادله (۷۸-۶) همان معادله قانون راول است و  $P_i$  فشار جزئی می‌باشد.

## ۷-۶ خلاصه

در تمام فرایندهای مهندسی شیمی برای طراحی و کارایی واحدهای عملیاتی، نیاز به اطلاعات و رفتار تعادلی تک‌فازی و چند فازی مواد مختلف می‌باشد. معادلاتی که خواص مواد را در فازهای مختلف تعادلی به یکدیگر مربوط می‌کند، به صورت گرافیکی با استفاده از دیاگرام‌های فازی توصیف می‌شوند. مشابه مواد خالص برای بررسی تعادل فازی مخلوط‌ها و به دست آوردن روابط در بین خواص ترمودینامیکی دو فاز تعادلی هم‌زمان، دو روش دیفرانسیلی و روش انتگرالی ارائه شده است.

یکی از معیارهایی که در محاسبات تعادلی می‌تواند به جای پتانسیل شیمیایی استفاده شود، فوگاسیته است، برای مثال تعادل بخار-مایع برابری فوگاسیته در دو فاز بخار و مایع الزامی است ( $f_i^v = f_i^l$ ). در روش دیفرانسیلی از مشتقات فوگاسیته استفاده می‌شود. در روش

انتگرالی به جای دیفرانسیل‌گیری، به‌طور مستقیم از برابری فوگاسیته برای محاسبات تعادلی استفاده می‌شود. دو روش زیر برای محاسبات تعادلی بخار-مایع پیشنهاد شده است که هر روش بستگی به طبیعت اجزای دارد:

۱- روش معادله حالت ( $\varphi$  Approach)؛

۲- روش ضریب اکتیویته برای سیال‌های چگال ( $\gamma - \varphi$  Approach).

روش معادله حالت، زمانی قابل استفاده است که معادله حالت استفاده شده برای هر دو فاز مایع و بخار در محدوده وسیعی از دما و فشار و در تمام محدوده کسر مولی اجزا صادق باشد. حالیت جامدات در سیال فوق‌بحرانی را می‌توان به کمک روش معادله حالت از حاصل ضرب سه عبارت به صورت زیر محاسبه کرد. عبارت اول حالیت ایده‌آل را به صورت  $x_i = P_i^{vap} / P$  نشان می‌دهد. عبارت دوم اثر غیر ایده‌آلی را در فاز فوق بحرانی با  $\varphi_i^\alpha$  توصیف می‌کند و عبارت سوم اثر اصلاح پوایتینگ را نشان می‌دهد. برای سیستم‌های حاوی اجزای شدیداً قطبی، ممکن است که استفاده از معادله حالت مناسب نباشد. در این حالت از ضریب اکتیویته استفاده می‌شود. برای محاسبه ضرایب اکتیویته لازم است تا نخست فوگاسیته مواد خاص محاسبه شود. برای این کار دو روش وجود دارد که عبارتند از ۱- استفاده از جداول خواص آنتالپی و آنتروپی و ۲- استفاده از معادله حالت مکعبی.

## پرسش

۱- برای یک مخلوط دوجزئی ( $A$ ) و ( $B$ ) - که در هر دو فاز  $\alpha$  و  $\beta$  وجود دارند-

روابطی برای مشتقات  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{x_A^\alpha}$ ،  $\left(\frac{\partial P}{\partial x_A^\beta}\right)_T$  و  $\left(\frac{\partial T}{\partial x_A^\beta}\right)_P$  به دست آورید.

۲- با استفاده از روابط به دست آمده از سؤال ۱، نشان دهید که برای یک نقطه جوش

آزنوتروپ کمینه در دمای ثابت، فشار در غلظت آزنوتروپی بیشینه می‌باشد.

۳- با این فرض که فشار اشباع مایع - بخار برای سیال‌های معمولی به وسیله رابطه

زیر بیان شود:

ف ۶. محاسبات تعادلات فازی ۱۹۵

$$\log_{10} P^{sat} = A + \frac{B}{T}$$

فرمول ادمايستر<sup>۱</sup> را برای تعیین ضریب بی‌مرکزی - که به صورت زیر است، به دست آورید:

$$\omega = \frac{3}{7} \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) \log_{10} P_c - 1$$

در معادله بالا  $\theta = T_b/T_c$  می‌باشد که در آن  $T_b$  نقطه جوش نرمال می‌باشد.

۴- مطالعات آزمایشگاهی روی تعادل بخار-مایع هم‌دمای یک مخلوط سه‌جزئی انجام شده است. مقادیر اندازه‌گیری شده شامل کسر مولی مایع و کسر مولی بخار تمامی اجزا به همراه فشار کل و دمای مطلق می‌باشد. با توجه به این اندازه‌گیری‌ها مشخص کنید که چگونه می‌توان ضریب اکتیویته را برای جزء ۱ محاسبه کرد. همه اجزاء در دمای  $T$  مایع می‌باشند و فشار اشباع جزء ۱ به وسیله نماد  $P_1^{sat}$  نشان داده می‌شود. حجم مولی مایع جزء ۱،  $v_1'$  می‌باشد.

فرض کنید برای فاز بخار که از معادله حالت ویریا به شکل زیر استفاده می‌شود:

$$Z = 1 + \frac{B_{mix}P}{RT}$$

تمامی ضرایب ویریا مورد نیاز  $B_{ij}$  در دسترس می‌باشد.

۵- در دمای  $300\text{ K}$ ، برخی از داده‌های آزمایشگاهی برای مخلوط‌های رقیق مایع اجزای ۱ و ۲ در دسترس می‌باشد. برای این دو جزء  $H_{1,2} = 2\text{ bar}$  و  $H_{2,1} = 1.6\text{ bar}$  است. ترکیب بخار را در حالت تعادل با مخلوط هم‌مولار مایع در دمای  $300\text{ K}$  محاسبه کنید. فرض شود فاز بخار ایده‌آل است و در  $300\text{ K}$ ، فشار بخار اجزای خالص به صورت زیر می‌باشد.

فشار بخار (بار)	
جزء خالص ۱	۱/۰۷
جزء خالص ۲	۱/۳۳

۶- فوگاسیته و ضریب فوگاسیته بخار را در دمای  $400^\circ F$  و فشار  $150 \text{ psia}$  با استفاده از جدول بخار تعیین کنید.

۷- یک محلول مایع دو جزئی با اجزای (۱) و (۲) در نظر بگیرید. در دمای ثابت (و فشارهای پایین) جزء ۱ در محدوده کسر مولی  $0 \leq x_1 \leq a$  از قانون هنری پیروی می‌کند. نشان دهید که جزء ۲ در محدوده کسر مولی  $(1-a) \leq x_1 \leq 1$  از قانون راولت پیروی می‌کند.

۸- در  $18^\circ C$  و فشار جزئی  $1 \text{ atm}$ ، کسر مولی تعادلی پروپان در آب  $x_p = 0.49 \times 10^{-4}$  می‌باشد. فشار اشباع پروپان در این دما  $7.967 \text{ atm}$  و برای آب  $0.02 \text{ atm}$  است. در  $18^\circ C$  ضریب تراکم‌پذیری پروپان به وسیله رابطه زیر داده شده است:

$$Z = 1.0 - 0.0177P - 2.85 \times 10^{-4} P^2$$

در رقت بالا، فوگاسیته پروپان در فاز مایع از قانون هنری و بر اساس رابطه زیر به دست می‌آید.

$$f_p^L = Hx_p$$

که در رابطه بالا  $H$  ثابت هنری می‌باشد و در این جا فقط به صورت تابعی از دما در نظر گرفته می‌شود. حلالیت پروپان در آب و در دمای  $18^\circ C$  زمانی که فشار جزئی پروپان در آب برابر با  $5 \text{ atm}$  باشد، چه میزان است؟

تذکر: در  $18^\circ C$  از حضور آب در فاز گاز صرف نظر کنید ( $y_p = 1$ ).

۹- فشار بخار نرمال-هگزان را در دمای  $477/6 \text{ K}$  و با استفاده از معادله حالت  $SRK$  محاسبه کنید. مقادیر پیش‌بینی شده دانسیته بخار و مایع اشباع را نیز محاسبه کنید.



## منابع

- [1] Callen, H. B.; Thermodynamics; John Wiley & Sons, 1960.
- [2] Danesh, A.; PVT and Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids; Elsevier science, 1998.
- [3] Daubert, T. E.; Chemical Engineering Thermodynamics; McGraw-hill, 1985.
- [4] Prausnitz, J. N., R. N. Lichtenhaler, and E. G. Agevedo; Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria; 3th edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1999.
- [5] Sandler, S. I.; Chemical and Engineering Thermodynamics; 3th edition, John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [6] Smith, J. M., H. C. Van ness and M. M. Abbott; Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics; 7th edition, McGraw-hill, 2005.
- [7] Tester, J. W. and M. Modell; Thermodynamics and Its Applications; 3th edition, Prentice-Hall, PTR, 1997.
- [8] Van Ness, H. C. and M. M. Abbott; Classical Thermodynamics of Non-electrolyte Solutions; 2th edition, McGraw-Hill, 1w-Hill, 1981.





# نیروهای اندرکنش ملکولی و نظریه ملکولی

## حالاتهای متناظر

### ۷-۱ مقدمه

خواص ترمودینامیکی اجزای خالص و مخلوط‌ها بستگی به ساختار ملکولی مواد سازنده آن جزء و یا مخلوط دارد. خواص ترمودینامیکی گازهای خالص یا مخلوط گازهای ایده‌آل فقط بستگی به انرژی سینتیکی ملکول‌ها داشته و نیروی‌های اندرکنش ملکولی قابل اغماض می‌باشد. اما برای مواد خالص چه به صورت گاز یا بخار در فشار بالا و برای مواد چگال مانند مایعات و جامدات نیروهای اندرکنش ملکولی<sup>۱</sup> نقش محوری در خواص ترمودینامیکی این گونه مواد ایفا می‌کند، به خصوص برای مخلوط‌ها که نیروهای اندرکنش ملکولی بین اجزای موجود در مخلوط متفاوت می‌باشند.

حال باید توجه کرد که هدف در ترمودینامیک کلاسیک به دست آوردن خواص ماکروسکوپی یک ماده خالص یا مخلوط می‌باشد (خواصی که در فصل پنجم به آن پرداخته شد). پس چگونه از اطلاعات نیروهای اندرکنش ملکولی می‌توان به خواص ماکروسکوپی دست پیدا کرد؛ به عبارتی روابطی کمی که ارتباط بین نیروهای اندرکنش ملکولی و خواص ماکروسکوپی را بیان می‌کنند از

راه مکانیک آماری<sup>۱</sup> حاصل می‌شود و این‌گونه روابط برای سیستم‌های تعادلی از روش ترمودینامیک آماری<sup>۲</sup> به دست می‌آیند. در این فصل هدف وارد شدن به مبحث ترمودینامیک آماری نمی‌باشد، اما روابط مهم اندرکنش ملکولی بررسی شده و نشان داده خواهد شد که با داشتن دانش این‌گونه نیروها به شکل مناسب می‌توان داده‌های تعادل فازی را تعمیم داد. نظریه‌های اندرکنش ملکولی تصویری کیفی و نیمه کمی ارائه می‌کند که برای فهم تعادلات فازی مناسب می‌باشند. پس با اطلاعات محدود از این نیروها می‌توان به‌عنوان مثال برای تغییر و همبستگی داده‌های آزمایشگاهی در تعیین ضریب ویریا<sup>۳</sup> بهره گرفت.

در این فصل نخست به نیروهای اندرکنش ملکولی پرداخته می‌شود، سپس توابع انرژی پتانسیل معرفی می‌گردد. در خاتمه نظریه ملکولی حالت‌های متناظر توضیح داده شده و کاربرد آن برای محاسبه ضریب ویریا<sup>۳</sup> بررسی می‌شود.

## ۲-۷ نیروهای اندرکنش ملکولی

در سال ۱۸۷۳ که واندروالس معادله حالت مکعبی را برای گازهای تراکم‌پذیر ارائه کرد، به نیروهای دافعه<sup>۴</sup> که در فاز مایع مابین ملکول‌ها حاکم است، اشاره‌ای نشده بود. واندروالس معادله خود را بر اساس نیروهای جاذبه در بین کره‌های سخت<sup>۵</sup> و حجم یا اندازه ملکول‌ها قرار داد که نخست به صورت زیر ارائه شد.

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (1-7)$$

همان‌گونه که پیش از این نیز اشاره شد، پارامتر  $a$  مربوط به قدرت نیروهای جاذبه بین ملکولی و پارامتر  $b$  مربوط به کاهش حجم قابل دسترس ملکول‌ها به واسطه اندازه معین آن‌ها می‌باشد. به دنبال آن در مطالعات مربوط به نیروهای اندرکنش ملکولی ملاحظه شد که نیروهای

- 
1. Statistical mechanics
  2. Statistical thermodynamics
  3. Virial coefficient
  4. Repulsive forces
  5. Hard sphere

دافعه بین ملکول‌ها در فاز مایع از اهمیت خاصی برخوردار بوده و به‌عنوان نیروهای برد کوتاه<sup>۱</sup> شناخته می‌شود. از طرفی سؤالی که مطرح می‌شود این است که نیروهای اندرکنش بین ملکولی بصورت تجربی قابل اندازه‌گیری می‌باشند. این‌گونه نیروها را می‌توان از خواص توده‌ای<sup>۲</sup> سیال‌ها اندازه‌گیری کرد. برای گازها و سیال‌های رقیق - که اندرکنش بین ملکول‌ها به‌صورت جفتی<sup>۳</sup> و یا به‌صورت دوتایی<sup>۴</sup> می‌باشند- با استفاده از روش پراکنش نوری<sup>۵</sup> نیروهای مذکور ممکن است قابل اندازه‌گیری باشد. اما برای مایعات که ملکول‌های آن در حالت تراکمی و چگال<sup>۶</sup> می‌باشند، این نیروها به‌ندرت قابل اندازه‌گیری است.

زمانی که یک ملکول در حوالی یک ملکول دیگر قرار می‌گیرد، نیروهای جاذبه و دافعه به‌طور قوی بر رفتار آن‌ها تأثیر می‌گذارد. اگر نیروهای جاذبه وجود نداشته باشند، هیچ‌گاز و یا بخاری به مایع و یا جامد تبدیل نخواهد شد. هم‌چنین مواد چگال در صورت وجود نداشتن نیروهای دافعه هرگز مقاومتی نسبت به نیروهای فشاری<sup>۷</sup> نشان نمی‌دادند. خواص شکلی<sup>۸</sup> و ساختاری ملکول‌های سازنده یک ماده تأثیر زیادی بر نیروهای جاذبه و دافعه در بین آن‌ها دارد به‌روشی که خواص مذکور را از خواص ماده به‌صورت مولکول‌های ایزوله<sup>۹</sup> تفکیک می‌کند؛ برای مثال انرژی یا گرمای نهان تبخیر برای یک مایع از خواص شکلی است، اما گرمای ویژه یک گاز در فشار پایین خاصیت شکلی نمی‌باشد.

منشأ نیروهای اندرکنش ملکولی از چهار میدان زیر می‌باشد؛

۱- میدان گرانشی<sup>۱۰</sup>

۲- میدان الکترومغناطیسی<sup>۱۱</sup>

۳- میدان (نیروهای قوی) هسته‌ای<sup>۱۲</sup>

- 
1. Short range
  2. Bulk
  3. Pairwise
  4. Dimer
  5. Light scattering
  6. Condensed
  7. Compression
  8. Configurational properties
  9. Isolated
  10. Gravitational field
  11. Electromagnetic field
  12. Strong Nuclear forces

۴- میدان (نیروهای) ضعیف هسته‌ای<sup>۱</sup>

میدان‌های گرانشی و مغناطیسی منشأ اصلی و مهم نیروهای اندرکنش ملکولی است. نیروهای قوی هسته‌ای ناشی از اندرکنش پروتون‌ها و نوترون‌های درون هسته اتم می‌باشند و در فاصله  $10^{-4} \text{ nm}$  مؤثر می‌باشد. نیروهای ضعیف هسته‌ای ناشی از میدان الکترومغناطیسی بوده و نقش مهمی در نیروهای اندرکنش ملکولی ندارند. عوامل اصلی نیروهای اندرکنش ملکولی عبارت از:

۱- بار الکتریکی ذرات

۲- الکترون‌ها

۳- پروتون‌ها

بنابراین نوع و ساختار مواد در کیفیت نیروهای اندرکنش ملکولی نقش مهمی ایفا می‌کند. مواد به صورت آلی و غیر آلی می‌باشند. نیروهای اندرکنش ملکولی برای مواد هیدروکربون‌ها، الفین‌ها و ... متفاوت از نیروهای بین ملکول‌های موادی مانند الکل‌ها، کربوکسیلیک اسیدها و ... می‌باشند. در سیستم‌های یونی مانند الکترولیت‌ها به واسطه حضور ذرات باردار (یون‌ها) نیروهای اندرکنش ملکولی طبیعت دوگانه دارند. در بخش‌های بعدی به تقسیم‌بندی نیروهای ملکولی پرداخته خواهد شد. نیروهای اندرکنش ملکولی به‌طور عمده از دو بخش نیروهای برد کوتاه<sup>۲</sup> و برد بلند<sup>۳</sup> تشکیل شده‌اند. نیروهای دافعه<sup>۴</sup> در بازه نیروهای برد کوتاه و نیروهای جاذبه<sup>۵</sup> در بازه برد بلند قرار دارند. نیروهای دافعه به‌واسطه تداخل ابر الکترونی دو ملکول به وجود می‌آیند. نیروهای اندرکنش ملکولی دارای انواع مختلفی می‌باشند. در این جا به صورت اختیاری نیروهای اندرکنش ملکولی بر اساس موارد زیر تقسیم‌بندی می‌شود.

۱- نیروهای الکترواستاتیک<sup>۱</sup>: این‌گونه نیروها در بین ذرات باردار (یون‌ها)، دی‌پل‌ها<sup>۶</sup> و یا

ممان دوقطبی‌های دائمی، چهارقطبی‌ها<sup>۸</sup> و دی‌پل‌های بالاتر اتفاق می‌افتد.

- 
1. Weak Nuclear Forces
  2. Short Range
  3. Long Range
  4. Repulsive Forces
  5. Attractive Forces
  6. Electrostatic
  7. Dipole
  8. Quadra Pole

ف ۷، نیروهای اندرکنش ملکولی و ... ۲۰۳

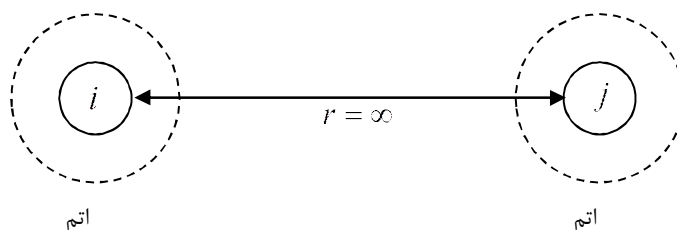
۲- **نیروهای القایی:** این گونه نیروها مابین دی‌پل‌های دائمی و یک دی‌پل القایی اتفاق می‌افتد. زمانی که یک ملکول در معرض یک میدان الکتریکی قرار بگیرد، الکترون‌های ملکول مورد نظر قطبی<sup>۱</sup> شده و در آن یک دی‌پل القایی به وجود می‌آید.

۳- **نیروهای لندن<sup>۲</sup>:** نیروهای لندن به نیروهای جاذبه (نیروهای دیسپرشن)<sup>۳</sup> و یا نیروهای دافعه در بین ملکول‌های غیر قطبی اطلاق می‌شود.

۴- **نیروهای مخصوص (شیمیایی)<sup>۴</sup>:** نیروهای مخصوص به نیروهای پیوندهای هیدروژنی و نیروهای پیوندهای شیمیایی اطلاق می‌شود.  
در این فصل به توصیف هر کدام از نیروهای مذکور پرداخته می‌شود، از این رو لازم است تا نخست به تابع انرژی پتانسیل پرداخته شود.

## ۳-۷ تابع انرژی پتانسیل<sup>۵</sup>

ملکول‌ها دارای انرژی سینتیکی بوده و این ناشی از سرعت آن‌ها نسبت به یک نقطه به‌عنوان مرجع مختصات می‌باشد. علاوه بر آن ملکول‌ها انرژی پتانسیل داشته که ناشی از محل قرار گرفتن آن‌ها نسبت به یکدیگر می‌باشند. دو ملکول یا اتم کروی را که متقارن بوده و فاصله آن‌ها از یکدیگر بینهایت است، بر اساس شکل ۱-۷ در نظر بگیرید.



شکل ۱-۷ فاصله بینهایت دو اتم  $i$  و  $j$

1. Polarize
2. London force
3. Dispersion force
4. Chemical or specific forces
5. Potential energy function

ملاحظه می‌شود که این دو اتم و یا دو ملکول برهم اثری ندارند، بنابراین انرژی کل آن‌ها به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$E_{Tot}(\infty) = E_i + E_j \quad (۲-۷)$$

که  $E_i$  و  $E_j$  انرژی‌های همراه اتم‌ها یا ملکول‌های  $i$  و  $j$  می‌باشند. حال اگر دو ملکول یا دو اتم در فاصله  $r$  از یکدیگر قرار بگیرند، بر همدیگر اثر گذاشته و جاذبه در بین آن‌ها اتفاق می‌افتد که انرژی پتانسیل در بین آن‌ها به صورت  $\Gamma_{ij}$  نشان داده می‌شود. پس انرژی کل در فاصله  $r$  عبارت است از:

$$E_{Tot}(r) = E_i + E_j + \Gamma_{ij} \quad (۳-۷)$$

بنابراین با کم کردن دو معادله (۳-۷) و (۲-۷) از یکدیگر خواهیم داشت:

$$\Gamma_{ij}(r) = E_{Tot}(r) - E_{Tot}(\infty) \quad (۴-۷)$$

به عبارتی دیگر انرژی پتانسیل مابین دو ذره عبارت است از مقدار انرژی لازم که دو ذره را از فاصله بینهایت به فاصله  $r$  برساند. از طرفی انرژی پتانسیل مربوط به نیروهای اندرکنش در بین دو ذره (ملکول، اتم و یا یون) می‌باشد که می‌توان آنرا از رابطه زیر محاسبه کرد.

$$\Gamma_{ij}(r) = \int_r^\infty F_{ij}(r) dr \quad (۵-۷)$$

با مشتق‌گیری از رابطه (۵-۷) خواهیم داشت:

$$F_{ij}(r) = -\frac{d\Gamma_{ij}(r)}{dr} \quad (۶-۷)$$



ف ۷، نیروهای اندرکنش ملکولی و ... ۲۰۵

که  $F_{ij}(r)$  تابع نیروی اندرکنش ملکولی در بین ذرات  $i$  و  $j$  می‌باشد. حال اگر دو ذره یکسان باشند خواهیم داشت:

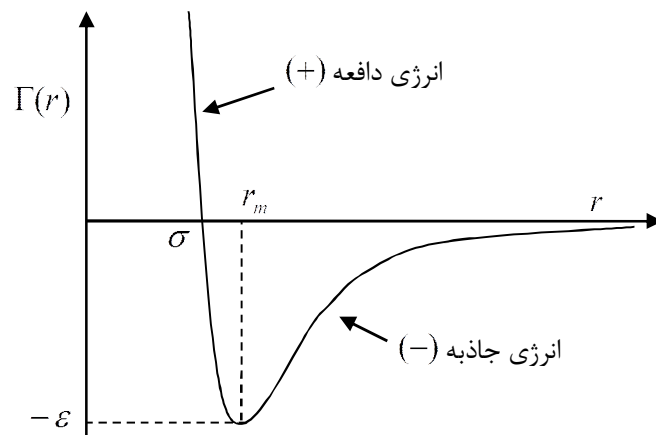
$$F(r) = -\frac{d\Gamma(r)}{dr} \quad (7-7)$$

علامت منفی نشان می‌دهد برای این که دو ذره را که در فاصله  $r$  از یکدیگر قرار گرفته‌اند تا فاصله بینهایت باید از یکدیگر جدا کرد، در این صورت لازم است تا کار انجام شود. چون انرژی پتانسیل لازم با دور شدن دو ملکول کاهش پیدا می‌کند، از این رو مشتق منفی می‌باشد. شکل ۷-۲ تابع انرژی پتانسیل در بین دو ملکول یکسان را برحسب فاصله بین دو ملکول نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود نخست انرژی برای جذب ملکول‌ها از نوع جاذبه می‌باشد. اما وقتی که ملکول‌ها به یکدیگر نزدیک می‌شوند، ابرهای الکترونی ملکول‌ها در یکدیگر تداخل کرده و نیروهای دافعه حاکم می‌شوند، در این صورت ملکول‌ها از همدیگر دفع خواهند شد. علامت نیروهای جاذبه منفی و نیروهای دافعه مثبت است.

برای ذراتی که کروی و متقارن باشند مانند اتم‌های آرگون، نیروهای اندرکنش ملکولی به فاصله نسبی در بین آن‌ها بستگی دارد. اما برای ملکول‌های غیر کروی و قطبی حرکت آن‌ها به زاویه چرخش و تقارن نداشتن آن‌ها بستگی دارد. پس در حالت کلی نیروهای ملکولی به دیگر مختصات نیز بستگی داشته و به صورت زیر تعریف می‌شوند.

$$\vec{F}(r, \theta, \phi) = -\vec{\nabla}\Gamma(r, \theta, \phi) \quad (8-7)$$

که  $\nabla$  اپراتورگرادیان است و  $r, \theta, \phi$  مختصات کروی تابع انرژی پتانسیل می‌باشند. همان‌گونه که از شکل ۷-۲ ملاحظه می‌شود، فاصله در بین دو ذره را در انرژی جاذبه کمینه  $\epsilon$  و  $\sigma$  فاصله مابین دو ذره در زمانی که انرژی پتانسیل ناپدید شده، نشان می‌دهند. هم‌چنین قسمت منحنی زیر محور  $r$  به عنوان انرژی پتانسیل جاذبه و قسمت منحنی بالای محور  $r$  مربوط به انرژی پتانسیل دافعه می‌شود.



شکل ۷-۲ منحنی انرژی پتانسیل در بین دو ذره غیر باردار

در بخش‌های بعدی این فصل به معرفی و بررسی انواع انرژی پتانسیل پرداخته می‌شود. برای ساده‌سازی فرض می‌شود که ذرات (یون‌ها، اتم‌ها و ملکول‌ها) در فضای خلأ<sup>۱</sup>، یعنی در فضای آزاد<sup>۲</sup> می‌باشند. اما برای نیروهای الکترواستاتیکی که ممکن است در فضای غیر خلأ وجود داشته باشد، از ثابت دی‌الکتریک<sup>۳</sup> یا ضریب خلأ نسبی<sup>۴</sup> استفاده می‌شود.

## ۷-۴ نیروهای الکترواستاتیک<sup>۵</sup>

نیروهای الکترواستاتیک به نیروهای بین یون‌ها یا ذرات باردار نقطه‌ای<sup>۶</sup> یا در بین ممان دوقطبی دائمی اطلاق می‌شود. دو ذره باردار نقطه‌ای  $i$  و  $j$  را در نظر بگیرید که بار الکتریکی آنها به ترتیب  $q_i$  و  $q_j$  بوده و در فاصله  $r$  از یکدیگر در محیطی خلأ قرار گرفته‌اند. بر اساس قانون کولمب<sup>۷</sup> نیروهای بین این دو ذره باردار از رابطه زیر به دست می‌آیند.

- 
1. Vacuum
  2. Free space
  3. Dielectric constant
  4. Relative permittivity
  5. Electrostatic force
  6. Point charge
  7. Coulomb

ف ۷، نیروهای اندرکنش ملکولی و ... ۲۰۷

$$F_{ij} = -\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (9-7)$$

که در بعضی مواقع به رابطه (۹-۷) قانون معکوس مربع فاصله<sup>۱</sup> نیز اطلاق می‌شود. در رابطه (۹-۷)،  $F$  برحسب نیوتن<sup>۲</sup>،  $q$  برحسب کولمب،  $r$  برحسب متر و  $\epsilon_0$  که ضریب نفوذ دی‌الکتریک خلأ بوده و مقدار آن برابر با  $8.85419 \times 10^{-12} C^2 J^{-1} m^{-1}$  می‌باشد. با انتگرال‌گیری از رابطه (۹-۷) و با استفاده از معادله ۵-۷ خواهیم داشت:

$$\Gamma_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (10-7)$$

که  $q_i = Z_i e$ ،  $q_j = Z_j e$  و  $Z_j$  ظرفیت بار یونی<sup>۳</sup> و  $e$  بار الکترون بوده که مقدار آن برابر با  $e = 1.60218 \times 10^{-19} C$  می‌باشد. در سیستم  $cgS$ <sup>۴</sup> قانون کولمب به صورت زیر نوشت می‌شود.

$$F_{ij} = -\frac{q_i q_j}{r^2} \quad (11-7)$$

که  $F$  برحسب دین<sup>۵</sup>،  $r$  برحسب سانتی‌متر،  $q$  برحسب  $(erg\ cm)^{1/2}$  و هم‌چنین  $e = 4.8024 \times 10^{-10} (erg\ cm)^{1/2}$  می‌باشد که در کتاب ترمودینامیک ملکولی پروازنیتز و دیگران به آن اشاره شده است. در این صورت قانون کولمب برای فضای معمولی (غیر خلأ) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Gamma_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (12-7)$$

- 
1. Inverse-square law
  2. Newton
  3. Ionic valance
  4. Centimeter-Gram-Second
  5. Dyne

که  $\epsilon$  ضریب نفوذ مطلق دی‌الکتریک<sup>۱</sup> نامیده می‌شود و به صورت  $\epsilon = \epsilon_0 D$  نوشته می‌شود. در این جا  $D$  ثابت دی‌الکتریک یا ضریب نفوذ نسبی می‌باشد که بدون بعد است. مقدار  $D$  در خلاً یک است، اما مقدار آن همیشه بزرگ‌تر از یک می‌باشد. برای آب در  $25^\circ C$  مقدار آن برابر با  $D_{water} = 78.41$  اندازه‌گیری شده است، برای مثال انرژی پتانسیل اندرکنش در بین یون‌های  $Na^+$  و  $Cl^-$  در فاصله  $2.76 \text{ \AA}$  یا  $r = 0.276 \text{ nm}$  که برابر با مجموع شعاع‌های دو یون مذکور می‌باشد،  $-8.36 \times 10^{-19} \text{ J}$  است که این مقدار انرژی برابر با  $200kT$  می‌باشد و  $k$  ثابت بولتزمن<sup>۲</sup> است. نیروهای برهم‌کنش الکترواستاتیکی در بین یون‌ها متناسب با عکس مربع فاصله در بین دو یون می‌باشد. بنابراین اثر این نیروها در فاصله بیش‌تر در بین دو ذره مؤثر می‌باشند در صورتی‌که سایر نیروهای برهم‌کنش ملکولی در فاصله‌های کم‌تری اثر دارند. بنابراین به نیروهای الکترواستاتیکی، نیروهای برد بلند گفته می‌شود و این نیروها سهم مهمی در انرژی شکلی یا ساختاری کریستال‌های نمکی دارند. وجود این گونه نیروها باعث دمای بالای ذوب بلورهای نمکی می‌شود. در فصل ترمودینامیک الکترولیت‌ها توضیح داده خواهد شد که به‌واسطه حضور نیروهای الکترواستاتیکی توسعه نظریه‌های ترمودینامیکی برای محلول‌های الکترولیت مقداری پیچیده‌تر از محلول‌های غیر الکترولیت می‌باشد.

### ۷-۴-۱ ممان دوقطبی دائمی یا دی‌پل دائمی

بار الکتریکی در یون‌ها به صورت بار نقطه‌ای ظاهر می‌شود. اما در بعضی از ملکول‌های قطبی نامتقارن، بار الکتریکی به صورت نقطه‌ای نبوده بلکه پخش می‌باشد، به طوری‌که بار الکتریکی (الکترون‌ها) به صورت نامنظم حول هسته با بار مثبت توزیع شده‌اند. در چنین ملکول‌هایی فرض می‌شود که دو ناحیه با بار مثبت  $+q$  در هسته ملکول‌ها و بار منفی  $-q$  در ناحیه تجمع الکترون‌ها خواهیم داشت. اگر فاصله مابین دو بار مثبت و منفی به صورت  $d$  فرض شود، ممان دوقطبی یا دی‌پل به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$\mu = qd$$

(۷-۱۳)

---

1. Absolute permittivity  
2. Boltzman constant

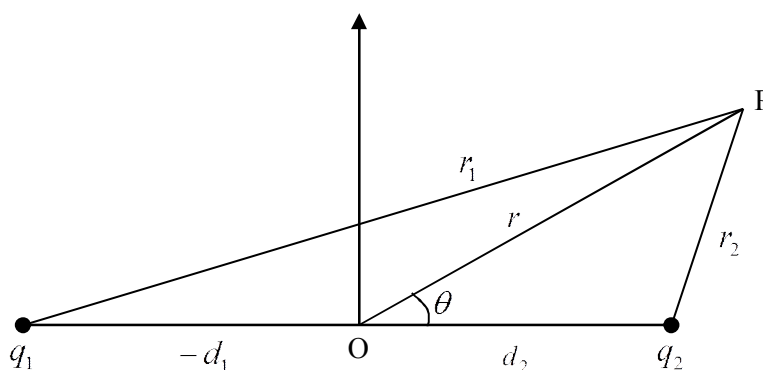
ف ۷، نیروهای اندرکنش ملکولی و ... ۲۰۹

که  $\mu$  ممان دوقطبی نامیده شده و واحد آن در سیستم CGS، دبای<sup>۱</sup> می‌باشد، به‌طور مثال  $\mu$  برای گاز CO برابر 1.64 دبای و برای  $SO_2$  برابر 9.07 دبای می‌باشد. ممان دوقطبی برای گازهای غیر قطبی مانند آرگون نزدیک به صفر است. ملکول‌های نامتقارن مانند CO و HCl ممان دوقطبی دائمی<sup>۲</sup> دارند. به‌طور کلی نیروهای الکترواستاتیکی در بین دو ممان دوقطبی برقرار می‌باشد. به انرژی پتانسیل در بین ممان دوقطبی‌ها، انرژی ترتیبی<sup>۳</sup> یا انرژی مرتبه یک گفته می‌شود.

## ۷-۵ نیروهای الکترواستاتیکی (اندرکنش) در بین ممان دوقطبی

### دائمی

ملکول‌های قطبی مانند CO،  $CO_2$ ،  $SO_2$ ،  $C_6H_5Cl$  و غیره ممان دوقطبی دائمی دارند. در این بخش به آنالیز نیروهای الکترواستاتیکی اندرکنش در بین دوقطبی‌ها پرداخته می‌شود؛ به‌عنوان مثال فرض شود که در یک ملکول قطبی دو ناحیه بارهای  $q_1$  و  $q_2$  بر اساس شکل ۷-۳ وجود داشته باشد.



شکل ۷-۳ بارهای  $q_1$  و  $q_2$  در یک ملکول قطبی

- 
1. Debye
  2. Permanent dipole
  3. Orientation

اگر فرض شود که توزیع بارها خطی است، پس پتانسیل الکترواستاتیکی در نقطه  $P$  در ملکول مورد نظر که فاصله آن از مرکز جرم ملکول  $r$  باشد، بر اساس قانون کولمب به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{q_1}{r_1} + \frac{q_2}{r_2} \right) \quad (14-7)$$

در این صورت با استفاده از روابط مثلثاتی می‌توان نوشت:

$$\phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{q_1}{(r^2 + d_1^2 + 2d_1r \cos\theta)^{1/2}} + \frac{q_2}{(r^2 + d_2^2 - 2d_2r \cos\theta)^{1/2}} \right) \quad (15-7)$$

با بسط معادله (۱۵-۷) خواهیم داشت:

$$\phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{q}{r} + \frac{\mu \cos\theta}{r^2} + \frac{Q(3\cos^2\theta - 1)}{2r^3} + \dots \right) \quad (16-7)$$

که

$$q = q_1 + q_2 \quad \text{ممان صفر توزیع بار:}$$

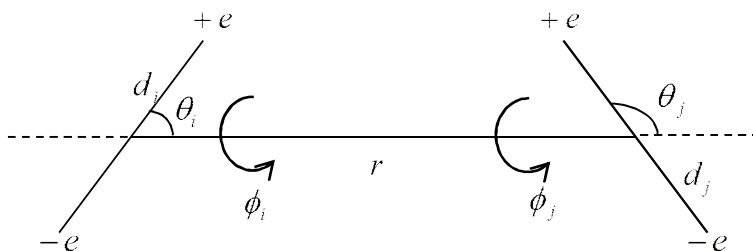
$$\mu = q_2 d_2 + q_1 d_1 \quad \text{ممان دو قطبی:}$$

$$Q = q_1 d_1^2 + q_2 d_2^2 \quad \text{ممان چهار قطبی:}$$

باید توجه داشت که ممان دو قطبی در ملکول‌هایی شبیه  $CO$  و ممان چهار قطبی در ملکول‌هایی مانند  $CO_2$  اتفاق می‌افتد. در این صورت این جا نیروی الکترواستاتیکی اندرکنش در بین دو ملکول قطبی بررسی می‌شود.

دو ملکول قطبی  $i$  و  $j$  - که در فاصله  $r$  از یکدیگر قرار دارند- را بر اساس شکل ۷-۴ در نظر گرفته شود. در این جا  $q_1 = e$  و  $q_2 = -e$  برای دو ملکول مذکور در نظر گرفته شده است. هم‌چنین فاصله بین بارهای دو ملکول  $i$  و  $j$  به ترتیب  $d_i$  و  $d_j$  فرض می‌شوند. هم‌چنین در این جا فرض شده است که فاصله  $r$  در بین ممان‌های دو قطبی بسیار بیش‌تر از

$d_i$  و  $d_j$  می‌باشند.  $\theta$  و  $\phi$  زاویه‌های ترتیبی و آرایش محورهاى دو قطبى را نشان می‌دهند. با استفاده از معادله (۷-۱۶) در حالتی که  $r$  بسیار بیش‌تر از  $d_i$  و  $d_j$  باشند، انرژی پتانسیل در بین دو ممان قطبى به صورت زیر به دست می‌آید.



شکل ۷-۴ آرایش قرار گرفتن دو ممان قطبى برای دو ملکول قطبى

$$\Gamma_{ij} = -\frac{\mu_i \mu_j}{4\pi\epsilon_0 r^3} [2 \cos \theta_i \cos \theta_j - \sin \theta_i \sin \theta_j \cos(\phi_i - \phi_j)] \quad (۷-۱۷)$$

همان‌گونه که از معادله (۷-۱۷) ملاحظه می‌شود، انرژی پتانسیل بیشینه و کمینه دارد که بستگی به نحوه آرایش قرار گرفتن بارهای الکتریکی هر کدام از ملکول‌ها در کنار یکدیگر می‌باشند. ملاحظه می‌شود که بینهایت حالت‌های مختلفی وجود دارد که ملکول‌ها در جهت‌ها و آرایش‌های مختلفی در یک سیستم قرار می‌گیرند. پس برای به دست آوردن انرژی پتانسیل در بین این‌گونه ملکول‌های قطبى نیاز به متوسط‌گیری<sup>۱</sup> می‌باشد. در این‌جا از متوسط‌گیری بولتزمن به صورت زیر استفاده می‌شود:

$$\bar{\Gamma} = \frac{\int \Gamma [\exp(-\Gamma/kT)] d\Omega}{\int [\exp(-\Gamma/kT)] d\Omega} \quad (۷-۱۸)$$

که  $d\Omega = \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi$  و  $\phi = \phi_1 - \phi_2$  می‌باشد.

۲۱۲ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

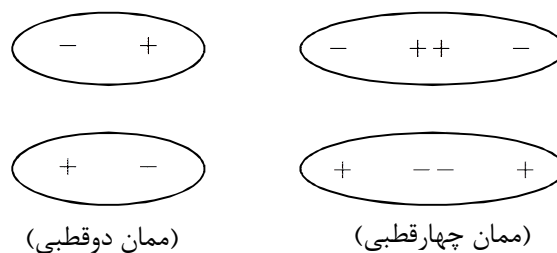
پس با جایگذاری رابطه (۷-۱۷) در معادله (۷-۱۸)، مقدار متوسط انرژی پتانسیل در بین دو ملکول قطبی  $i$  و  $j$  به صورت زیر به دست می‌آید.

$$\bar{\Gamma}_{ij} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 kT} \frac{1}{r^6} + \dots \quad (۷-۱۹)$$

که در رابطه (۷-۱۹) برای اندرکنش در بین دو قطبی‌ها، از عبارتهای مرتبه بالاتر صرف نظر شده است. حال اگر معادله (۷-۱۹) را برای یک جزء خالص با ممان دو قطبی  $\mu = \mu_i = \mu_j$  نوشته شود، خواهیم داشت:

$$\bar{\Gamma} = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 kT} \frac{1}{r^6} + \dots \quad (۷-۲۰)$$

ملاحظه می‌شود که انرژی پتانسیل برای یک ماده خالص قطبی متناسب با درجه چهارم ممان دو قطبی آن ماده می‌باشد. برای ملکول‌هایی که ممان چهارقطبی دارند، انرژی پتانسیل الکترواستاتیکی نیز به همین ترتیب به دست می‌آید. ملکولی مانند  $CO_2$  را در نظر بگیرید. شکل ۷-۵ ممان‌های دو قطبی و چهارقطبی خطی را نشان می‌دهد.



شکل ۷-۵ تصویر فرضی ممان‌های دو قطبی و چهارقطبی در یک ملکول

در این جا اگر بارها در یک ملکول به صورت  $e$  بوده و فاصله آن‌ها از مرکز جرم ملکول  $d$  باشد، ممان چهارقطبی به صورت زیر تعریف می‌شود:



ف ۷، نیروهای اندرکنش ملکولی و ... ۲۱۳

$$Q = \sum_i e_i d_i^2 \quad (\text{چهار قطبی خطی}) \quad (21-7)$$

اندازه‌گیری ممان چهارقطبی مشکل بوده و برای تعداد کمی از ملکول‌ها اندازه‌گیری شده است، به‌طور مثال برای  $O_2$ ،  $-1.3(cm^2)$  و برای  $N_2O$  مقدار آن برابر با  $-10(cm^2)$  می‌باشد. هم‌چنین انرژی پتانسیل در بین یک ممان دوقطبی و یک ممان چهارقطبی با روش قبل از راه متوسط‌گیری بولتزمن به‌صورت زیر حاصل می‌شود.

$$\bar{\Gamma}_{ij} = -\frac{\mu_i^2 Q_j^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 kT} \frac{1}{r^8} + \dots \quad (\text{انرژی اندرکنش ممان دوقطبی } i \text{ - ممان چهارقطبی } j) \quad (22-7)$$

که  $\mu_i$  ممان دوقطبی برای ملکول  $i$  و  $Q_j$ ، ممان چهارقطبی برای ملکول  $j$  می‌باشند. به همین ترتیب انرژی پتانسیل متوسط در بین دو ممان چهارقطبی  $i$  و  $j$  به‌صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\bar{\Gamma}_{ij} = -\frac{7}{40} \frac{Q_i^2 Q_j^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 kT} \frac{1}{r^{10}} + \dots \quad (\text{انرژی اندرکنش چهارقطبی } i \text{ - ممان چهارقطبی } j) \quad (23-7)$$

بنابراین از معادلات (۱۹-۷)، (۲۲-۷) و (۲۳-۷) می‌توان نتیجه گرفت که:

$$\bar{\Gamma}_{\mu\mu} \propto \frac{1}{r^6} \quad ; \quad \bar{\Gamma}_{\mu Q} \propto \frac{1}{r^8} \quad ; \quad \bar{\Gamma}_{QQ} \propto \frac{1}{r^{10}}$$

که علامت  $\propto$  به معنی تناسب است و  $\mu$  و  $Q$  به‌ترتیب ممان دوقطبی و چهارقطبی می‌باشند. پس توجه می‌شود که انرژی پتانسیل در بین ممان‌های قطبی دائمی با عکس درجه توانی شش و بالاتر فاصله بین دوقطبی یا چهارقطبی دائمی متناسب است، در صورتی که انرژی

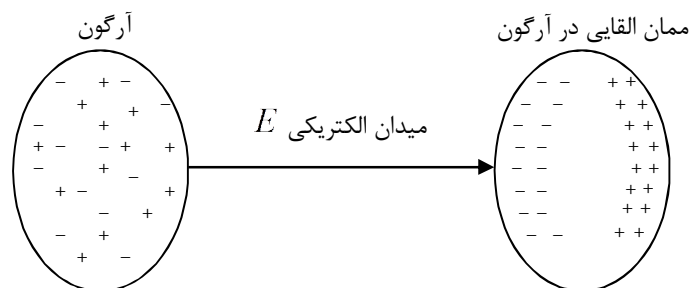
الکترواستاتیکی در بین یون‌های متناسب با نسبت عکس مربع فاصله می‌باشد؛ به عبارتی انرژی پتانسیل اندرکنش در بین ملکول‌های قطبی از نوع نیروهای برد کوتاه می‌باشند.

### ۶-۷ نیروهای اندرکنش القایی<sup>۱</sup>

ملکول‌های غیر قطبی مانند آرگون و متان ممان دوقطبی دائمی ندارند. اما زمانی که این‌گونه ملکول‌های غیرقطبی در یک میدان الکتریکی قرار بگیرند، الکترون‌ها تحریک شده و از محل خود به ناحیه‌ای از ملکول جابه‌جا می‌شوند. بنابراین بر اساس شکل ۶-۷ دو ناحیه‌ای که دارای بارهای مثبت و منفی دارند، در ملکول مذکور به وجود می‌آیند.

با بارگذاری موضعی در ملکول‌های غیر قطبی مانند آرگون، یک ممان دوقطبی القایی به وجود می‌آید که مقدار آن به قدرت میدان الکتریکی  $E$  بستگی دارد، پس ممان القایی دوقطبی برحسب میدان الکتریکی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\mu_{ind} = \alpha E \quad (۲۴-۷)$$



شکل ۶-۷ ممان القایی در آرگون

که پارامتر  $\alpha$  عامل قطبیت<sup>۲</sup> نامیده می‌شود. عامل قطبیت برای هر ماده متفاوت می‌باشد. این عامل نشان می‌دهد که چگونه الکترون‌ها تحت تأثیر میدان الکتریکی جابه‌جا می‌شوند. ضریب

1. Induction  
2. Polarization factor

ف ۷، نیروهای اندرکنش ملکولی و ... ۲۱۵

مذکور از راه داده‌های ثابت دی‌الکتریک یا ضریب پراکنش (انکسار) نور اندازه‌گیری می‌شود. در ملکول‌های نامتقارن عامل قطبیت تابعی از آرایش نسبی ملکول‌ها نسبت به جهت میدان الکتریکی می‌باشد. انرژی یک ممان دوقطبی القایی در یک ملکول خنثی (غیر قطبی) به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\Gamma_{ind} = -\int_0^E \mu_{ind} dE \quad (25-7)$$

که  $\mu_{ind}$  ممان دوقطبی القایی در یک ملکول خنثی می‌باشد. در این صورت با جایگذاری معادله (۲۴-۷) در معادله (۲۵-۷) خواهیم داشت:

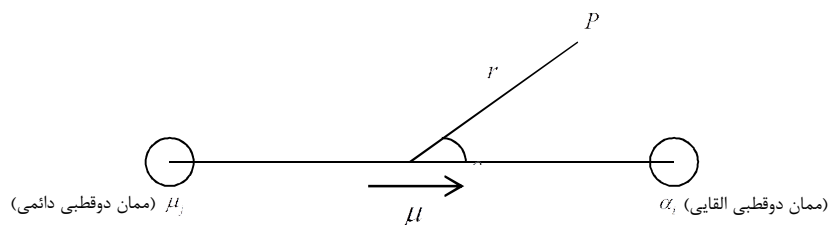
$$\Gamma_{ind} = -\frac{1}{2} \alpha E^2 \quad (26-7)$$

انرژی پتانسیل القایی در بین یک ممان دوقطبی دائمی و یک ممان دوقطبی القایی از روش زیر به دست می‌آید. فرض کنید که یک ملکول غیر قطبی  $i$  در میدان الکتریکی ناشی از یک ملکول قطبی  $j$  قرار گیرد. نیروی اندرکنش در بین ممان دوقطبی القایی و ممان دوقطبی دائمی همیشه از نوع جاذبه می‌باشد. از طرفی رابطه در بین پتانسیل الکتریکی دائمی  $\phi$  و میدان الکتریکی در نقطه  $P$  به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} \phi \quad (27-7)$$

که  $\phi$  در نقطه  $P$  بر اساس شکل ۷-۷ به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu \cos\theta}{r^2} \quad (28-7)$$



شکل ۷-۷ ممان دو قطبی القایی از ممان دو قطبی دائمی

در  $\theta = 0$ ، برای میدان الکتریکی خواهیم داشت:

$$E = |\vec{E}| = \frac{\mu_j}{2\pi\epsilon_0 r^3} \quad (29-7)$$

بنابراین با ترکیب معادلات (۲۶-۷) و (۲۹-۷) و متوسط‌گیری خواهیم داشت:

$$\bar{\Gamma}_{ind} = -\frac{\mu_j^2 \alpha_i}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (30-7)$$

که رابطه (۳۰-۷) انرژی پتانسیل متوسط در بین ممان دو قطبی دائمی و ممان دو قطبی القایی را نشان می‌دهد.

### ۷-۶-۱ انرژی پتانسیل القایی در بین ملکول‌های قطبی

در ملکول‌های قطبی نیز زمانی که در معرض یک میدان الکتریکی ناشی از ملکول‌های قطبی قرار بگیرند، ممان دو قطبی القایی به وجود می‌آید. بنابراین در سیستم‌های قطبی نیز نیروهای اندرکنش القایی نیز وجود دارد؛ به عبارتی ملکول‌های قطبی به واسطه میدان الکتریکی دائمی که دارند باعث جابه‌جایی الکترون‌ها در ملکول‌های خود شده و یک نیروی اندرکنش القایی در

آنها به وجود می‌آید. پس با استفاده از معادله (۷-۳۰) انرژی پتانسیل متوسط القایی در بین ملکول‌های قطبی  $i$  و  $j$  به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\bar{\Gamma}_{i,j} = -\frac{(\alpha_i \mu_j^2 + \alpha_j \mu_i^2)}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} \quad (۳۱-۷)$$

ملاحظه می‌شود که  $\alpha_j$  و  $\alpha_i$  به ترتیب عوامل قطبیت ناشی از میدان‌های الکتریکی ملکول‌های  $i$  و  $j$  می‌باشند. به همین ترتیب ممان چهارقطبی دائمی نیز باعث قطبی شدن ملکول‌های قطبی و غیر قطبی می‌شوند. پس انرژی پتانسیل القایی ناشی از ممان‌های چهارقطبی ناشی از ملکول‌های  $i$  و  $j$  نیز به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\bar{\Gamma}_{i,j} = -\frac{3}{2} \frac{(\alpha_i Q_j^2 + \alpha_j Q_i^2)}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^8} \quad (۳۲-۷)$$

### ۷-۷ نیروهای اندرکنش ملکول‌های غیر قطبی (نیروهای دیسپرشن)<sup>۱</sup>

تا سال ۱۹۳۰م. اطلاعات کافی در خصوص نیروهای اندرکنش در بین ملکول‌های غیر قطبی گزارش نشده بود. این نکته که چگونه رفتارهای ملکول‌های غیر قطبی مانند آرگون حتی در فشارهای متوسط از رفتار گاز ایده‌آل فاصله دارد، به عنوان معمای مطرح بود. لندن<sup>۲</sup> در سال ۱۹۳۰ فرضیه‌ای ارائه داد که نشان می‌داد در بین ملکول‌های غیر قطبی نیز نیروهای اندرکنش وجود دارد. او این فرضیه را ارائه کرد که دانسیته الکترون‌ها در یک ملکول غیر قطبی نسبت به زمان متغیر است، به طوری که الکترون لحظه‌ای در ملکول در ناحیه‌ای تجمع کرده و باعث توزیع بارهای منفی حول هسته ملکول شده و این امر منجر به تشکیل یک ممان دوقطبی لحظه‌ای یا موقتی می‌شود. این ممان دوقطبی مرتب لحظه‌ای تغییر کرده و باعث ایجاد یک میدان الکتریکی در ملکول می‌شوند. در اثر ظاهر شدن موقتی میدان الکتریکی در ملکول‌ها

---

1. Dispersion force  
2. London

منجر به ممان قطبی القایی در دیگر ملکول‌ها می‌شود. لندن با استفاده از مکانیک کوانتم نشان داد که انرژی پتانسیل اندرکنش دو ملکول  $i$  و  $j$  در فاصله  $r$  از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$\bar{\Gamma}_{i,j} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} \left( \frac{h\nu_i^\circ h\nu_j^\circ}{h\nu_i^\circ + h\nu_j^\circ} \right) \quad (۳۳-۷)$$

که در رابطه بالا،  $h$  ثابت پلانک<sup>۱</sup> و  $\nu^\circ$  مشخصه فرکانس الکتریکی برای هر ملکول در حالت حالت غیر برانگیخته می‌باشد.  $\nu^\circ$  با ضریب انکسار نور،  $n$  و فرکانس نور  $\nu$  به صورت زیر ارتباط دارد:

$$n - 1 = \frac{C}{\nu^{\circ 2} - \nu^2} \quad (۳۴-۷)$$

که  $C$  مقداری ثابت می‌باشد. رابطه (۳۴-۷) نشان می‌دهد که  $\nu^\circ$  به انکسار نور بستگی دارد، به طوری که عنوان نیروهای دیسپرشن (پراکندگی یا پراکنش) از همین کلمه پراکندگی نور یا انکسار نور منتج شده است. نشان داده شده است که برای یک ملکول  $i$  حاصل ضرب  $h\nu_i^\circ$  برابر با پتانسیل یونیزاسیون اولیه،  $I_i$  می‌باشد. پس معادله (۳۳-۷) را به صورت زیر می‌توان نوشت:

$$\Gamma_{ij} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{(4\pi\epsilon_0)^2} \left( \frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \right) \frac{1}{r^6} \quad (۳۵-۷)$$

در شرایطی که یک جزء خالص  $i$  وجود داشته باشد؛ یعنی ملکول  $i$  برابر ملکول  $j$  باشد، پس خواهیم داشت:

---

1. Planck's constant

ف ۷، نیروهای اندرکنش ملکولی و ... ۲۱۹

$$\Gamma_{ii} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_i^2 I_i}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (36-7)$$

نیروهای لندن (دیسپرشن) فقط برای نیروهای جاذبه اندرکنش ملکولی برای ملکول‌های غیر قطبی وجود دارد. معادله (۳۶-۷) نشان می‌دهد که پتانسیل انرژی لندن متناسب با عکس توان ششم فاصله بین ملکول‌ها می‌باشد. از طرفی مشاهده می‌شود که انرژی پتانسیل لندن نسبت به « $\alpha$ » حساس‌تر از « $I$ » می‌باشد. به‌رحال نیروی‌های لندن در فاصله‌های بسیار کم در بین ملکول‌ها عمل کرده و بسیار ضعیف‌تر از نیروهای الکترواستاتیکی یونی می‌باشند. از این نظر تبخیر محلول‌های غیر قطبی خیلی با انرژی کم‌تری انجام می‌شود. از طرفی مشاهده شده است که  $I$  از یک ملکول به ملکول دیگر تغییرات چندانی ندارد. بنابراین رابطه (۳۵-۷) برای مخلوط  $i$  و  $j$  به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Gamma_{ij} = k' \frac{\alpha_i \alpha_j}{r^6} \quad (37-7)$$

و برای ملکول‌های خالص  $i$  و  $j$  در معادله (۳۷-۷) به‌ترتیب به‌صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\Gamma_{ii} = k' \frac{\alpha_i^2}{r^6} \quad ; \quad \Gamma_{jj} = k' \frac{\alpha_j^2}{r^6} \quad (38-7)$$

که  $k'$  یک ثابت تناسب می‌باشد. در این صورت با مقایسه روابط (۳۷-۷) و (۳۸-۷) خواهیم داشت:

$$\Gamma_{ij} = (\Gamma_{ii} \Gamma_{jj})^{1/2} \quad (39-7)$$

پس رابطه (۷-۳۹) نشان می‌دهد که انرژی پتانسیل لندن برای یک مخلوط دوجزئی برابر با متوسط هندسی انرژی پتانسیل هر کدام از اجزای خالص می‌باشد. در حقیقت رابطه (۸-۳۹) مبنای نظری برای محاسبه دما یا به عبارتی قوانین ترکیبی در معادلات حالت برای گازها و مایعات می‌باشد؛ برای مثال دمای بحرانی یک مخلوط دوتایی را به صورت  $T_{C_{12}} = (T_{C_1} T_{C_2})^{1/2}$  نوشته و محاسبه می‌کنند.

## ۷-۸ نیروی کل اندرکنش ملکولی

در بخش‌های قبلی بررسی شد که نیروهای اندرکنش ذرات به صورت نیروهای الکترواستاتیکی، نیروهای القایی و نیروهای دیسپرشن (لندن) می‌باشند. پس مجموع کل نیروهای جاذبه اندرکنش به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$\Gamma_{ii} = \Gamma_{ii}^{elec} + \Gamma_{ii}^{ind} + \Gamma_{ii}^{disp} \quad (۷-۴۰)$$

که بالانویس‌ها در معادله (۷-۴۰) به ترتیب به معنی الکترواستاتیکی یا ممان «دوقطبی»، «القایی» و «دیسپرشن» می‌دهند. در این صورت با جایگذاری معادلات (۷-۲۰)، (۷-۳۰) و (۷-۳۶) در عبارت‌های طرف راست معادله (۷-۴۰) خواهیم داشت:

$$\Gamma_{ii} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \left[ \frac{2}{3} \frac{\mu^4}{kT} + \frac{2\mu_{ind}^2 \alpha}{1} + \frac{3\alpha_i^2 I}{4} \right] \frac{1}{r^6} \quad (۷-۴۱)$$

معادله (۷-۴۱) را به صورت زیر می‌توان ساده کرد:

$$\Gamma_{ii} = -\frac{B}{r^6} \quad (۷-۴۲)$$



ف ۷، نیروهای اندرکنش ملکولی و ... ۲۲۱

که  $B$  مقداری ثابت است و شامل تمام عبارتهای طرف راست معادله (۷-۴۱) غیر از معکوس  $r^6$  می‌باشد. پس ثابت  $B$  از مشارکت سه عبارت ممان دوقطبی، ممان القایی و ممان دیسپرشن به دست می‌آید. مقادیر هرکدام از عبارتهای مذکور در کتاب ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی سیالها نوشته پراوژنیتز و همکاران آورده شده است.

با توجه به شکل ۷-۲ ملاحظه می‌شود که تغییرات نیروهای دافعه نسبت به فاصله بین ذرات خیلی حساس و شدید می‌باشد. اما درخصوص طبیعت نیروهای دافعه، همانند نیروهای جاذبه اطلاعات کافی در دسترس نمی‌باشد. بررسی‌های نظری پیشنهاد می‌کند که تابع انرژی پتانسیل دافعه به صورت یک تابع نمایی از فاصله در بین ذرات ملکولی باشد. در این صورت مانند نیروهای جاذبه، یک تابع معکوس توانی به صورت زیر برای انرژی پتانسیل دافعه پیشنهاد شده است:

$$\Gamma_{ii} = \frac{A}{r^n} \quad (۷-۴۳)$$

که  $A$  یک مقدار ثابت مثبت می‌باشد و مقدار  $8 < n < 16$  پیشنهاد شده است. بنابراین انرژی کل پتانسیلی اندرکنش ملکولی به صورت مجموع نیروهای جاذبه و دافعه به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$\Gamma_{total} = \Gamma_{repulsive} + \Gamma_{attractive} = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \quad (۷-۴۴)$$

که  $A, B, n, m$  مقادیر ثابت مثبت می‌باشند و  $n > m$  است. این رابطه نخست توسط «مای»<sup>۱</sup> در سال ۱۹۰۳م. ارائه شد و به طور گسترده به وسیله لنارد- جونز مورد تحقیق قرار گرفت. معادله (۷-۴۴) مبنای محاسبات خواص شیمی فیزیک قرار گرفت و برای محاسبه خواص ترمودینامیکی و خواص انتقالی یا نفوذی بسیاری از گازهای غیر قطبی رقیق استفاده شد.

---

1. Mie

## ۷-۹ توابع انرژی پتانسیل اندرکنش ملکولی<sup>۱</sup>

برای مدل‌سازی سیال‌های واقعی با استفاده از مکانیک آماری نیاز به شکل ریاضی تابع انرژی پتانسیل اندرکنش ملکولی می‌باشد. برای یک سیستم انرژی کل پتانسیلی برای همه اندرکنش‌های ملکولی باید مشخص شود؛ به عبارتی چگونگی فیزیک اندرکنش ملکول‌ها باید معین شود. دانش موجود از این‌گونه اندرکنش‌ها ناشی از دو روش زیر می‌باشد:

۱- روش کوانتومی<sup>۲</sup>: در این روش از مکانیک کوانتومی با استفاده از تابع موج شرودینگر برای محاسبه نیروها یا پتانسیل اندرکنش ملکولی استفاده می‌شود.

۲- روش اندازه‌گیری<sup>۳</sup>: در این روش ضریب دوم ویرال، ویسکوزیته و ضریب نفوذ<sup>۴</sup> از روش طیف سنجی<sup>۵</sup> و پراش اشعه ملکولی<sup>۶</sup> اندازه‌گیری می‌شوند. انرژی کل پتانسیل یا انرژی کل ساختاری<sup>۷</sup> از انرژی‌های اندرکنش دوتایی، سه‌تایی و بالاتر تشکیل شده است که به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Gamma_{tot} = \sum_{i \neq j} \Gamma_{ij} + \sum_{i \neq j \neq k} \Delta\Gamma_{ijk} + \dots \quad (45-7)$$

که  $\Gamma_{ij}$  انرژی پتانسیل یا جفتی ملکول‌های  $i$  و  $j$  می‌باشد.  $\Delta\Gamma_{ijk}$  انرژی پتانسیل اضافی از اندرکنش سه‌جزئی ملکول‌ها است. با فرض جمع‌پذیری دوگانه‌ای<sup>۸</sup> انرژی اندرکنش ملکولی، انرژی کل به صورت زیر نوشته می‌شود. در این‌جا از اندرکنش سه‌تایی و بالاتر صرف‌نظر شده است.

- 
1. Intermolecular Potential Energy Function
  2. Quantum Method
  3. Measurement Method
  4. Diffusivity
  5. Spectroscopy
  6. Molecular Beam Scattering
  7. Configurational
  8. Pairwise

ف ۷، نیروهای اندرکنش ملکولی و ... ۲۲۳

$$\Gamma = \sum_{\text{pairs}} \Gamma_{ij} = \sum_{i \neq j} \Gamma_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \Gamma_{ij} \quad (۴۶-۷)$$

که مفهوم جمع‌پذیری دوگانه‌ای، یعنی فرض شود که  $\Gamma_{ij} = \Gamma_{ji}$  و انرژی پتانسیل کل همراه با ذره  $i$  برابر با  $2\Gamma_{ij}$  می‌باشد.

جمع‌پذیری دوگانه‌ای برای سیستم‌های رقیق و دانسیته پایین جواب‌های قابل قبولی ارائه می‌دهد، اما در دانسیته‌های خیلی بالا ممکن است خطاهای محاسباتی بالا رود.

### ۷-۹-۱ انرژی پتانسیل برای ملکول‌های غیر قطبی

بر اساس معادله (۴۴-۷)، «مای» انرژی پتانسیلی را به صورت تابع زیر ارائه داد:

$$\Gamma = \frac{\varepsilon (n^n / m^m)^{1/(n-m)}}{n-m} \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^m \right] \quad (۴۷-۷)$$

که در این معادله، انرژی پتانسیل برحسب متغیر بدون بعد  $(\sigma/r)$  ارائه شده است. در  $r_{\min}$ ،  $\Gamma$  کمینه می‌باشد؛ به طوری که این انرژی کمینه به صورت  $\varepsilon = -\Gamma_{\min}$  نشان داده می‌شود. هم‌چنین در  $\Gamma = 0$ ، مقدار  $r = \sigma$  می‌باشد.

لندن با استفاده از نظریه نیروهای دیسپرشن نشان داد که  $m = 6$  می‌باشد. اما برای  $n$  از نظر تئوری، عددی پیشنهاد نشده است که به طور معمول  $n = 12$  را در نظر می‌گیرند. با جایگذاری مقادیر مذکور در معادله (۴۷-۷) خواهیم داشت:

$$\Gamma = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (۴۸-۷)$$

به معادله (۴۸-۷) معادله پتانسیل لنارد- جونز گفته می‌شود. این معادله انرژی پتانسیل مابین دو ملکول غیر قطبی را به فاصله بین آن‌ها مرتبط می‌کند. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، معادله (۴۸-۷) دو پارامتر  $\mathcal{E}$  و  $\sigma$  دارد که  $\mathcal{E}$  همیشه مثبت است و زمانی که در  $-1$  ضرب شود، انرژی کمینه را نشان می‌دهد. با توجه به این که  $\sigma$  و  $r_{\min}$  خیلی نزدیک به یکدیگر می‌باشند، رابطه زیر در بین آن‌ها برقرار است.

$$\sigma = \left(\frac{6}{n}\right)^{1/(n-6)} r_{\min} \quad (49-7)$$

مقدار  $n$ ،  $r_{\min}$  و  $\sigma$  را از داده‌های ضریب دوم و بیرال و یا روش‌های طیفی<sup>۱</sup> می‌توان محاسبه کرد. معادله لنارد- جونز و یا مای برای سیستم‌های رقیق حاوی دو ملکول کروی غیر قطبی مناسب می‌باشد، اما برای سیستم‌های چگال با دانسیته بالا که دور از نقطه سه‌گانه باشند، لازم است اندرکنش با نزدیک‌ترین ملکول‌های همسایه یک ملکول در نظر گرفته شود. در این صورت یک ملکول در نظر گرفته می‌شود که  $Z$  ملکول در نزدیک‌ترین همسایگی آن وجود داشته باشد. پس برای  $N$  ملکول انرژی پتانسیل کل به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Gamma_{tot} = \frac{1}{2} N Z \Gamma \quad (50-7)$$

که  $\Gamma$  انرژی پتانسیل یک جفت ملکول ایزوله می‌باشد. ضریب  $1/2$  برای اجتناب از شمارش دوگانه جفت‌ها است. در این صورت با استفاده از معادله (۴۴-۷) خواهیم داشت:

$$\Gamma_{tot} = \frac{1}{2} N Z \left[ \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \right] \quad (51-7)$$

ف ۷، نیروهای اندرکنش ملکولی و ... ۲۲۵

معادله (۷-۵۱) فقط برای اولین همسایگی یک ملکول یا اندرکنش جفتی اولین همسایه استفاده می‌شود. برای لایه‌های بعدی، ملکول‌ها در همسایگی بعدی از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$\Gamma_{tot} = \frac{1}{2} NZ \left[ \frac{S_n A}{r^n} - \frac{S_m B}{r^m} \right] \quad (7-52)$$

که معادله (۷-۵۲) برای سیستم‌های چگال استفاده شده و ثابت‌های  $S_n$  و  $S_m$  را به‌طور دقیق می‌توان از راه هندسه کریستال‌های جامد محاسبه کرد. مقادیر عددی  $S_n$  و  $S_m$  برای واحدهای کریستالی مختلف در کتاب ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی سیال‌های نوشته پراونیتز و همکاران آورده شده است.

## ۷-۱۰ انواع توابع انرژی پتانسیل

مدل‌ها یا توابع متعددی برای انرژی پتانسیل ارائه شده است. معمولاً این توابع در محاسبه خواص ترمودینامیکی مواد، با توجه به نوع مواد، از اهمیت خاصی برخوردار است؛ به‌طور مثال برای محاسبه ضرایب ویریل نیاز به داشتن توابع مناسب انرژی پتانسیل می‌باشد. در این بخش توابع مختلف انرژی پتانسیل معرفی می‌شوند:

۱- پتانسیل گاز ایده‌آل<sup>۱</sup>: ساده‌ترین و بدیهی‌ترین تابع پتانسیل، پتانسیل گاز ایده‌آل که به صورت  $\Gamma = 0$  می‌باشد. مقدار انرژی پتانسیل در تمام فواصل اندرکنش ملکولی ( $r^*$ ) صفر می‌باشد. در شکل ۷-۸ الف، تابع پتانسیل گاز ایده‌آل نشان داده شده است.

۲- پتانسیل کره سخت<sup>۲</sup>: در این مدل انرژی پتانسیل جاذبه یا نیروهای اندرکنش جاذبه صفر در نظر گرفته شده، به طوری که فقط برای نیروهای دافعه، ملکول‌ها به صورت توپ‌های بیلیارد به‌عنوان کره‌های سخت بدون انعطاف در نظر گرفته شده است. بر اساس شکل ۷-۸ ب-

---

1. Ideal gas potential  
2. Hard-sphere potential

ب وقتی مولکول‌ها در فاصله  $\sigma$  و بیش تر قرار می‌گیرند، انرژی اندرکنش آن‌ها صفر در نظر گرفته می‌شود. اما زمانی که فاصله بین آن‌ها مساوی و یا کم‌تر از  $\sigma$  باشد، انرژی پتانسیل دافعه آن‌ها بینهایت خواهد بود. پس  $\Gamma(r)$  به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$\Gamma(r) = \begin{cases} \infty & ; \quad r \leq \sigma \\ 0 & ; \quad r > \sigma \end{cases} \quad (53-7)$$

۳- پتانسیل ساترلند<sup>۱</sup>: بر اساس نظریه لندن نیروهای دیسپرشن پتانسیل جاذبه با عکس مرتبه ششم فاصله متناسب می‌باشد. بنابراین برای نیروهای دافعه پتانسیل کره سخت و برای نیروهای جاذبه پتانسیل لندن به صورت زیر ارائه شده است.

$$\Gamma(r) = \begin{cases} \infty & ; \quad r \leq \sigma \\ \frac{-k}{r^6} & ; \quad r > \sigma \end{cases} \quad (54-7)$$

در شکل ۷-۸-ج پتانسیل ساترلند نشان داده شده است.

۴- پتانسیل چاه مربعی<sup>۲</sup>: پتانسیل چاه مربعی یک تابع تقریبی برای انرژی پتانسیل واقعی اندرکنش ملکولی است. پتانسیل لنارد-جونز پیچیده بوده و از نظر ریاضی محاسبات انتگرال‌گیری آن مشکل می‌باشد. استفاده از انرژی پتانسیل چاه مربعی غیر واقعی است، زیرا در تابع ناپیوستگی وجود دارد. اما شکل ساده ریاضی آن کاربردهای مناسب در محاسبات ضرایب ویریا و دیگر خواص ترمودینامیکی دارد. پتانسیل چاه مربعی به صورت زیر ارائه شده است:

$$\Gamma(r) = \begin{cases} \infty & ; \quad r \leq \sigma \\ -\varepsilon & ; \quad \sigma < r \leq R\sigma \\ 0 & ; \quad r > R\sigma \end{cases} \quad (55-7)$$

---

1. Sutherland potential  
2. Square-well potential

ملاحظه می‌شود که مدل سه پارامتر  $\sigma$ ،  $\varepsilon$  و  $R$  دارد. در شکل ۷-۸-د، تابع مذکور نشان داده شده است.

**۵- پتانسیل لنارد-جونز:** همان طور که در معادله (۷-۴۸) نشان داده شد، تابع لنارد-جونز رفتار واقعی پتانسیل مولکول‌های غیر قطبی را نشان می‌دهد. در این تابع انرژی دافعه شیب واقعی دارد و به سمت بینهایت میل می‌کند. شکل انرژی دافعه به این صورت را پتانسیل کره نرم<sup>۱</sup> گفته می‌شود. پتانسیل لنارد-جونز دو پارامتر  $\sigma$  و  $\varepsilon$  دارد که در شکل ۷-۸-ه نشان داده شده است.

**۶- پتانسیل کیهارا<sup>۲</sup>:** پتانسیل کیهارا ملکول را به صورت کره سخت در نظر گرفته است که یک لایه لاستیکی روی آن قرار گرفته باشد. مدل مذکور به مدل لنارد-جونز بسیار شبیه می‌باشد، اما فاصله بین ملکول‌ها را به عنوان فاصله مابین مرکز ملکول‌ها در نظر نگرفته بلکه به عنوان فاصله مابین سطح یا مرز ملکول‌ها مورد توجه قرار گرفته است. مدل کیهارا برای ملکول‌های کروی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Gamma(r) = \begin{cases} \infty & ; r \leq 2\sigma \\ 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right)^{12} + \left( \frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right)^6 \right] & ; r > \sigma \end{cases} \quad (۷-۵۶)$$

که  $a$  شعاع کره ملکولی بوده و  $\varepsilon$  عمق چاه انرژی و  $\sigma$  قطر برخورد<sup>۳</sup> دو ملکول است در زمانی که  $\Gamma = 0$  باشد. بنابراین پتانسیل کیهارا سه پارامتر  $\sigma$ ،  $a$  و  $r$  دارد.

**۷- پتانسیل نمایی شش<sup>۴</sup>:** این مدل نیز برای ملکول‌های غیر قطبی پیشنهاد شده است. در این جا برای پتانسیل دافعه از شکل نمایی به صورت زیر استفاده شده است.

---

1. Soft sphere potential  
2. Kihara potential  
3. Collision diameter  
4. Exp-6 potential

$$\Gamma(r) = \frac{\varepsilon}{1-(6/\gamma)} \left\{ \frac{6}{\gamma} \exp \left[ \gamma \left( 1 - \frac{r}{r_{\min}} \right) \right] - \left( \frac{r_{\min}}{r} \right)^6 \right\} \quad (57-7)$$

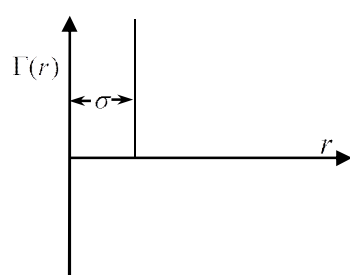
این پتانسیل سه پارامتر تنظیمی  $\varepsilon$ ،  $\gamma$  و  $r_{\min}$  دارد که  $\varepsilon$  کمینه انرژی پتانسیل در  $r_{\min}$  را نشان می‌دهد. در شرایطی که  $\gamma = \infty$  باشد، مدل پتانسیل ساترلند به دست خواهد آمد. در شکل ۷-۸-ز مدل مذکور نشان داده شده است.

۸- پتانسیل استوک مایر<sup>۱</sup> برای ملکول‌های قطبی: تمام توابع پتانسیلی که در قسمت‌های قبل به آن‌ها اشاره شد، برای ملکول‌های غیر قطبی کاربرد دارد. برای پتانسیل ملکول‌های قطبی که انرژی پتانسیل ناشی از ممان دوقطبی دائمی دارند، استوک مایر یک مدل پتانسیل که اصلاح شده مدل لنارد-جونز است، پیشنهاد کرد. در این مدل برای بخش قطبی یک عبارت اضافی ارائه شده است. در مدل استوک مایر، تابع نه فقط به فاصله اندرکنش ملکولی بستگی دارد بلکه هم‌چنین به آرایش نسبی به لحاظ چرخشی بودن آن نیز وابسته است. مدل پتانسیل مذکور به صورت زیر نوشته می‌شود:

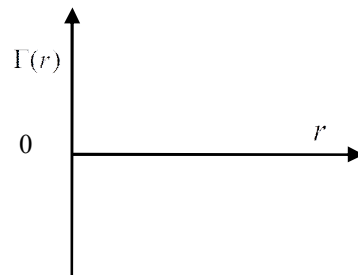
$$\Gamma(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \frac{\mu^2}{r^3} F_{\theta}(\theta_1, \theta_2, \theta_3) \quad (58-7)$$

که  $\theta_i$  زاویه ترتیبی<sup>۲</sup> یا آرایشی ملکول‌ها می‌باشد.  $F_{\theta}$  تابعی از  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  بوده که وضعیت نسبی دو ممان دوقطبی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، مدل دو پارامتر  $\sigma$  و  $\varepsilon$  دارد. مقدار ممان دوقطبی ( $\mu$ ) به عنوان ثابت فیزیکی جداگانه اندازه‌گیری می‌شود.

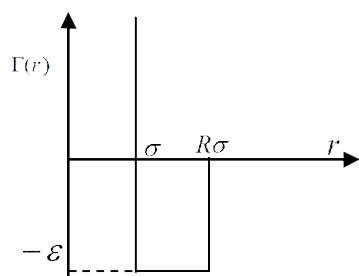




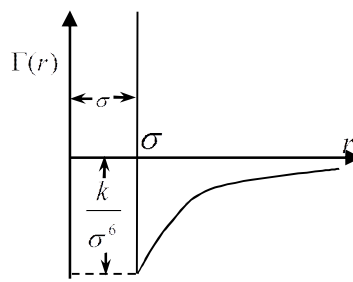
ب- مدل کره سخت



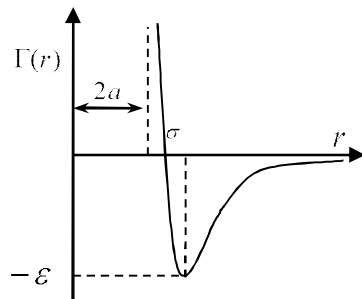
الف- مدل گاز ایده‌آل



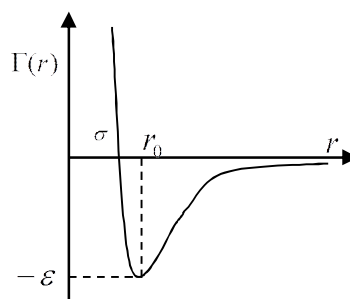
د- مدل چاه مربعی



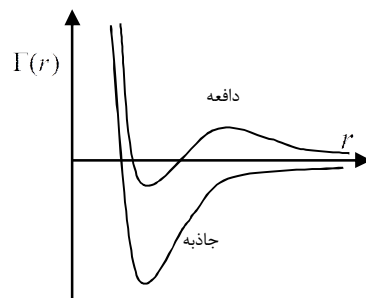
ج- مدل ساترلند



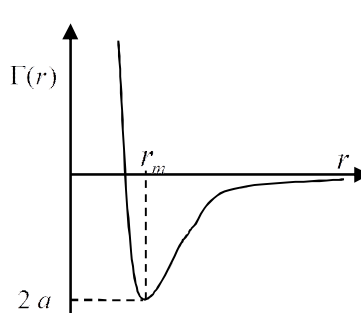
و- مدل کیهارا



ه- مدل لئارد-جونز



ح- مدل استوک مایر



ز- مدل پتانسیل نمایی - شش

شکل ۷-۸ توابع پتانسیل

۷-۱۱ نظریه ملکولی حالت‌های متناظر<sup>۱</sup>

نظریه ماکروسکوپی حالت‌های متناظر به وسیله واندروالس با ارائه معادله حالت مکعبی ارائه شد که در فصل پنجم به آن اشاره شد. معادله حالت متناظر واندروالس قابل تعمیم به تمام معادلات مکعبی می‌باشد. واندروالس برای اصل پیوستگی در گازها و مایعات نشان داد که در نقطه بحرانی مشتق اول و دوم، فشار نسبت به حجم مولی برابر صفر است.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T,C,P} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T,C,P} = 0 \quad (59-7)$$

در فصل سوم نشان داده شد که با بدون بعد کردن معادله حالت مکعبی واندروالس، یک تابع عمومی<sup>۲</sup> برای تمام مواد به صورت زیر به دست می‌آید.

$$F(T_r, P_r, v_r) = 0 \quad (60-7)$$

که خواص نقصانی به صورت  $T_r = T/T_C$ ،  $P_r = P/P_C$  و  $v_r = v/v_C$  می‌باشند. تابع (۷-۶۰) مبنای نظریه حالت‌های متناظر می‌باشد. نظریه حالت‌های متناظر در شکل ماکروسکوپی آن بر اساس خواص ماکروسکوپی سیال‌ها مانند دما، فشار و حجم قرار دارد. اما نظریه حالت‌های متناظر ملکولی یا میکروسکوپی بر اساس انرژی پتانسیل ملکول‌ها قرار داشته است که در این بخش به آن پرداخته می‌شود. در بخش قبل توضیحات کافی در خصوص انرژی پتانسیل ( $\Gamma(r)$ ) ارائه شد. بر اساس شکل ۷-۹ اگر انرژی پتانسیل بدون بعد در نظر گرفته شود، به صورت زیر نوشته می‌شود:

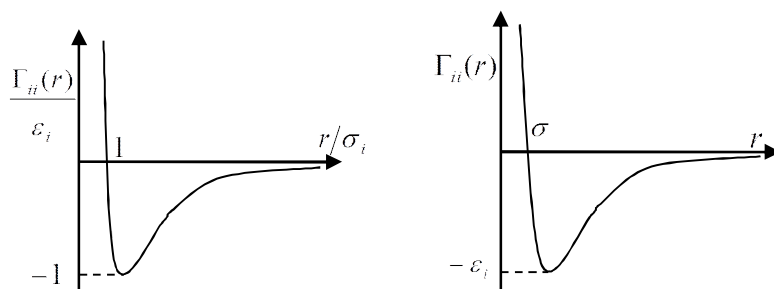
$$\frac{\Gamma_{ii}}{\varepsilon_i} = F\left(\frac{r}{\sigma_i}\right) \quad (61-7)$$

---

1. Molecular theory of corresponding state  
2. Universal function

معادله (۶۱-۷) یک تابع عمومی از انرژی پتانسیل ملکولی نرمال شده برحسب فاصله بدون بعد بین ملکول‌ها می‌باشد که  $r/\sigma$  را فاصله نقصانی یا کاهیده می‌گویند. در زمانی که تابع پتانسیل برای یک ماده معین می‌شود، با استفاده از ترمودینامیک آماری می‌توان خواص ماکروسکوپی ساختاری (شکلی) ماده را به دست آورد. بنابراین یک تابع عمومی انرژی پتانسیل منجر به یک تابع عمومی از خواص نقصانی ماده می‌شود.

در این بخش به ترمودینامیک یا مکانیک آماری پرداخته نمی‌شود، اما چگونگی به دست آوردن ضرایب ویریال با استفاده از نظریه حالت‌های متناظر و توابع انرژی پتانسیل بررسی می‌شود.



ب- انرژی پتانسیل بدون بعد ملکول‌های  $i$

الف- انرژی پتانسیل ملکول‌های  $i$

شکل ۹-۷ انرژی پتانسیل بدون بعد (نظریه حالت‌های متناظر)

### ۷-۱۱-۱ ضرایب معادله ویریال از توابع پتانسیل

در فصل چهارم معادله حالت ویریال معرفی و بررسی شد. چون یک رابطه مستقیم در بین ضرایب ویریال و انرژی پتانسیل اندرکنش ملکولی وجود دارد، بنابراین از نقطه نظر تئوری حالت‌های متناظر ملکولی، ضرایب ویریال را می‌توان برحسب ثابت‌های خواص بحرانی با استفاده از تبدیل و برازش کردن داده‌های ماکروسکوپی مانند دما، فشار و حجم به دست آورد. در این بخش چند رابطه تجربی<sup>۱</sup> برحسب خواص نقصانی برای ضرایب ویریال ارائه می‌شود.

هم‌چنین باید توجه کرد که روابط تجربی بیش‌تر برای ضریب دوم ویریاال توسعه داده شده است، اما برای ضریب سوم ویریاال به علت غیر قابل جمع‌پذیری نیروهای ملکولی روابط تجربی مناسب ارائه نشده است. از طرفی داده‌های آزمایشگاهی بیش‌تر برای گازهای غیر قطبی است، در این صورت دانش کافی برای نیروهای قطبی در دسترس نیست. با استفاده از مکانیک آماری در کتاب هیل<sup>۱</sup> در سال ۱۹۸۶، ضرایب دوم و سوم ویریاال برحسب پتانسیل ملکولی به‌صورت زیر به‌دست می‌آیند.

$$B = 2\pi N_A \int_0^\infty [1 - e^{-\Gamma(r)/kT}] r^2 dr \quad (62-7)$$

$$C = \frac{-8\pi^2 N_A^2}{3} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{|r_{12}-r_{13}|}^{r_{12}+r_{13}} f_{13} f_{13} f_{23} r_{12} r_{13} r_{23} dr_{12} dr_{13} dr_{23} \quad (63-7)$$

که  $f_{ij} = \exp\left(\frac{-\Gamma_{ij}}{kT} - 1\right)$  بوده،  $k$  ثابت بولتزمن و  $N_A$  عدد آوگادرو می‌باشد. توجه شود که معادلات (۶۲-۷) و (۶۳-۷) فقط برای ملکول‌های متقارن و کروی و غیر باردار صادق هستند. در این صورت با استفاده از نظریه حالت‌های متناظر می‌توان نوشت:

$$\frac{\Gamma}{\varepsilon} = F\left(\frac{r}{\sigma}\right) \quad (64-7)$$

که  $\varepsilon$  انرژی مشخصه و  $\sigma$  اندازه مشخصه ملکول خالص می‌باشد. هم‌چنین  $F$  تابع عمومی از فاصله نقصانی می‌باشد. در این صورت اگر تابع پتانسیل (۶۴-۷) در معادله ضریب ویریاال (۶۲-۷) قرار داده شود، خواهیم داشت:

$$\frac{B}{2\pi N_A \sigma^3} = \int_0^\infty \left[ 1 - \exp\left(\frac{-\varepsilon F(r/\sigma)}{kT}\right) \right] (r/\sigma)^2 d(r/\sigma) \quad (65-7)$$

ف ۷، نیروهای اندرکنش ملکولی و ... ۲۳۳

ملاحظه می‌شود که دو طرف معادله (۶۲-۷) بر  $\sigma^3$  و  $N_A$  تقسیم شده است. از طرفی فرض شود که  $\sigma^3$  متناسب با حجم بحرانی  $v_C$  بوده و  $\varepsilon/k$  نیز متناسب با دمای بحرانی  $T_C$  می‌باشد. پس معادله (۶۵-۷) به صورت عمومی زیر خلاصه شود.

$$\frac{B}{v_C} = F_B \left( \frac{T}{T_C} \right) \quad (۶۶-۷)$$

که  $F_B$  یک تابع عمومی برحسب دمای بحرانی برای ضریب دوم ویریل می‌باشد. در حقیقت معادله (۶۶-۷) بیان می‌نماید که این یک تابع تعمیم‌یافته عمومی از دمای نقصانی بوده که با انتگرال‌گیری از معادله (۶۵-۷) به دست آمده است. از طرف دیگر می‌توان با داشتن داده‌های آزمایشگاهی، این تابع عمومی ( $F_B$ ) را از راه تبدیل داده‌ها<sup>۱</sup> با برآزش ضریب دوم ویریل برحسب  $T_r$  به دست آورد. برای مثال مک‌گلاشان<sup>۲</sup> و پوتر<sup>۳</sup> داده‌های ضریب دوم ویریل را برای گازهای متان، آرگون، کریپتون و زنون برحسب  $T_r$  برآزش کرده و تابع تجربی زیر را به دست آوردند.

$$\frac{B}{v_C} = 0.430 - 0.886T_r^{-1} - 0.694T_r^{-2} \quad (۶۷-۷)$$

معادله (۶۷-۷) از داده‌های اجزای خالص به دست آمده است، اما ضرایب دوم ویریل برای مخلوط‌ها نیز از تابع مذکور قابل محاسبه می‌باشد. برای مخلوط‌ها ضریب دوم ویریل از رابطه زیر - که در فصل پنجم به آن اشاره شد- به دست می‌آید.

$$B_{mix} = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (۶۸-۷)$$

- 
1. Data reduction
  2. McGlashan
  3. Potter

برای اجزای خالص ضرایب دوم ویریا، یعنی  $B_{ij}$  و  $B_{ii}$  از رابطه (۶۷-۷) محاسبه می‌شود، اما برای تعیین ضریب  $B_{ij}$  نیاز به اطلاعات در نقطه بحرانی برای مخلوط می‌باشد؛ به عبارتی دیگر  $B_{ij}$  از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\frac{B_{ij}}{v_{Cij}} = F_B \left( \frac{T}{T_{Cij}} \right) \quad (۶۹-۷)$$

برای به دست آوردن متغیرهای معادله (۶۹-۷) از روابط زیر استفاده می‌شود:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (۷۰-۷)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2} \quad (۷۱-۷)$$

که با فرض  $\varepsilon \propto T_{Ci}$  و  $\sigma_i \propto v_{Ci}^{1/3}$  خواهیم داشت:

$$v_{Cij} = \frac{1}{8}(v_{Ci}^{1/3} + v_{Cj}^{1/3})^3 \quad (۷۲-۷)$$

$$T_{Cij} = (T_{Ci} T_{Cj})^{1/2} \quad (۷۳-۷)$$

رابطه (۷۳-۷) برای سیستم‌های متقارن صادق می‌باشد و برای سیستم‌های نامتقارن دوجزئی از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$T_{C12} = (T_{C1} T_{C2})^{1/2} \left[ \frac{8(v_{C1} v_{C2})^{1/2}}{(v_{C1}^{1/3} + v_{C2}^{1/3})^3} \right]^q \left[ \frac{2(I_1 I_2)^{1/2}}{I_1 + I_2} \right] \quad (۷۴-۷)$$

ف ۷، نیروهای اندرکنش ملکولی و ... ۲۳۵

که  $I_1$  و  $I_2$  پتانسیل یونیزاسیون بوده و  $q$  یک مقدار ثابت مثبت می‌باشد. مقادیر در براکت‌ها کوچک‌تر از یک می‌باشند؛ برای مثال در سیستم آرگون/ نیتروژن در صفر درجه سلسیوس،  $B_{mix} = -16.5(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$  محاسبه شده است، در صورتی که مقدار آزمایشگاهی آن برابر با  $B_{mix} = -16.3(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$  است.

مک‌گلاشان رابطه تجربی دیگری را برای ملکول‌های بزرگ‌تر مانند آلکان‌ها<sup>۱</sup> و آلفا-الفین‌ها<sup>۲</sup> تا حداکثر هشت اتم کربن به صورت زیر پیشنهاد داد:

$$\frac{B}{v_C} = 0.430 - 0.886T_r^{-1} - 0.694T_r^{-2} - 0.0375(n-1)T_r^{-4.5} \quad (7-75)$$

که برای تعداد اتم کربن در یک ملکول می‌باشد. واضح است برای متان که  $n = 1$  می‌باشد، عبارت آخر حذف می‌شود. برای آلفا-الفین‌ها که  $n > 4$  باشد، به صورت زیر ارائه شده است:

$$v_C (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}) = 25.07 + 50.38n + 0.479n^2 \quad (7-76)$$

که برای  $v_{C12}$  مقدار  $n_{12} = \frac{1}{2}(n_1 + n_2)$  استفاده می‌شود.

### ۷-۱۱-۲ رابطه تجربی پیتزر-ساناپولوس<sup>۳</sup>

در فصل سوم به تئوری دو پارامتری حالت‌های متناظر اشاره شد، به طوری که روابط تجربی بخش قبل برای محاسبه ضریب دوم ویریا به دست آمد. پیتزر برای ملکول‌های نامتقارن، ضریب یا پارامتری مرکزی<sup>۴</sup> ( $\omega$ ) را پیشنهاد کرد. اشاره شد که نظریه سه پارامتری حالت‌های متناظر بر اساس  $T_C$ ،  $P_C$  و  $\omega$  می‌باشد. بنابراین ضریب دوم ویریا را می‌توان بر حسب یک تابع عمومی سه پارامتری به صورت زیر ارائه کرد:

1. Alkanes
2.  $\alpha$ -Olefins
3. The Pitzer-Tsonopoulos correlation
4. Acentric factor

$$\frac{B}{N_A \sigma^3} = F_{\omega} \left( \frac{kT}{\varepsilon} \right) \quad (۷۷-۷)$$

مانند حالت قبل که  $v_C \propto \sigma^3$  و همچنین  $v_C \propto \frac{RT_C}{P_C}$  و  $\frac{\varepsilon}{k} \propto T_C$  خواهیم داشت:

$$\frac{BP_C}{RT_C} = F_{\omega} \left( \frac{T}{T_C} \right) \quad (۷۸-۷)$$

شرایب<sup>۱</sup> و پیترز رابطه تجربی زیر را برای تابع (۷۸-۷) ارائه کردند:

$$\frac{BP_C}{RT_C Z_C} = C_1 + C_2 T_r^{-1} + C_3 T_r^{-2} + C_4 T_r^{-6} \quad (۷۹-۷)$$

$$C_i = C_{i,0} + \omega C_{i,1} ; i = 1, 2, 3, 4 \quad (۸۰-۷)$$

که ثابت‌های  $C_{i,0}$  و  $C_{i,1}$  برای تعداد زیادی از اجزای غیر قطبی و یا کمی قطبی با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده است. برای اجزای قطبی مانند آب، آمونیاک و الکل‌ها رابطه تجربی بالا ارائه شده است. ساناپولوس در سال‌های ۱۹۷۴، ۱۹۷۵ و ۱۹۷۸. رابطه جدیدتری به صورت زیر بر اساس داده‌های تجربی ارائه کردند:

$$\frac{BP_C}{RT_C} = F^{(0)}(T_r) + \omega F^{(1)}(T_r) \quad (۸۱-۷)$$

که توابع  $F^{(0)}$  و  $F^{(1)}$  به شکل‌های تجربی زیر پیشنهاد شده است:

$$F^{(0)}(T_r) = 0.1445 - \frac{0.330}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8} \quad (۸۲-۷)$$



ف ۷، نیروهای اندرکنش ملکولی و ... ۲۳۷

$$F^{(1)}(T_r) = 0.0637 + \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8} \quad (۸۳-۷)$$

رابطه تجربی مذکور برای سیال‌های نرمال<sup>۱</sup> که اندازه ملکول‌های آنان متوسط بوده و غیر قطبی یا کمی قطبی هستند، مناسب می‌باشد. اما برای سیستم‌هایی که پیوند هیدروژنی دارند، مناسب نیستند. باید توجه داشت که برای گازهای کوانتومی مانند هلیم، هیدروژن و نئون داده‌های خوب آزمایشگاهی موجود می‌باشد که در ضمیمه کتاب ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی سیال‌های نوشته پراونیتز و همکاران ذکر شده است.

### ۷-۱۱-۳ ضریب دوم ویریا برای سیستم‌های قطبی و دارای پیوند هیدروژنی

برای سیستم‌هایی که اجزای قطبی داشته و همچنین ممکن است اندرکنش در بین آنها از نوع پیوندهای هیدروژنی باشد، ساناپولوس رابطه تجربی زیر را پیشنهاد کرد:

$$\frac{BP_C}{RT_C} = F^{(0)}(T_r) + \omega F^{(1)}(T_r) + F^{(2)}(T_r) \quad (۸۴-۷)$$

که تابع  $F^{(2)}(T_r)$  به صورت تجربی زیر ارائه شده است.

$$F^{(2)}(T_r) = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8} \quad (۸۵-۷)$$

که پارامترهای  $a$  و  $b$  را به راحتی نمی‌توان از داده‌ها به صورت تعمیم یافته به دست آورد. برای سیال‌های قطبی که پیوند هیدروژنی ندارند،  $b = 0$  است. اما برای پارامتر  $a$  برحسب ممان دوقطبی برای کتون‌ها، آلدهیدها، آلکیل نیتریل‌ها، اترها، استرها و اسیدهای کربوکسیلیک رابطه به صورت زیر پیشنهاد شده است.

$$a = -2.14 \times 10^{-4} \mu_R - 4.308 \times 10^{-21} (\mu_R)^8 \quad (۸۶-۷)$$

اما رابطه زیر برای آلکیل هالیدها، مرکاپتان‌ها، سولفیدها و دی‌سولفیدها ارائه شده است:

$$a = -2.188 \times 10^{-11} (\mu_R)^4 - 7.831 \times 10^{-21} (\mu_R)^8 \quad (۸۷-۷)$$

که  $\mu_R$  ممان دوقطبی نقصانی است و به صورت زیر تعریف شده است:

$$\mu_R = 0.9869 \times 10^5 \frac{\mu^2 P_C}{T_C^2} \quad (۸۸-۷)$$

که معمولاً  $\mu$  برحسب دبای،  $P_C$  برحسب بار و  $T_C$  برحسب کلوین می‌باشد. برای آب  $a = -0.0109$  می‌باشد.

### ۷-۱۱-۴ ضریب سوم ویريال

داده‌های قابل اعتماد برای ضریب سوم ویريال گازهای خالص و ضرایب سوم ویريال برای مخلوط گازها کمیاب می‌باشد. از طرفی به علت وجود نداشتن نتایج مناسب آزمایشگاهی و نظریه حالت‌های متناظر صحیح، ارائه یک رابطه مناسب برای ضریب سوم ویريال مشکل می‌باشد. ضریب سوم ویريال کاملاً فرضیه جمع‌پذیری دوتایی انرژی پتانسیل را پوشش نمی‌دهد. به هر حال چندین رابطه تجربی حالت‌های متناظر برای ضریب سوم ویريال نقصانی پیشنهاد شده است. این گونه روابط برای گازهای خالص و مخلوط گازها به صورت زیر ارائه شده است.

$$C_r = \frac{CP_C^2}{(RT_C)^2} = F^{(0)}(T_r) + \omega F^{(1)}(T_r) \quad (۸۹-۷)$$

ف ۷، نیروهای اندرکنش ملکولی و ... ۲۳۹

که توابع  $F^{(1)}(T_r)$  و  $F^{(0)}(T_r)$  از داده‌های آزمایشگاهی با روش‌های همبستگی داده‌ها به دست می‌آیند. بشر<sup>۱</sup> و لیل مزک<sup>۲</sup> برای سیال‌های قطبی، رابطه زیر را ارائه دادند:

$$C_r = F^{(0)}(T_r) + \omega F^{(1)}(T_r) + \mu_R^x F^{(1)}(T_r) \quad (۹۰-۷)$$

که  $\mu_R$  ممان دوقطبی نقصانی و  $x$  یک نمای تجربی وابسته به ماده مورد نظر می‌باشند. توابع  $F^{(1)}(T_r)$  و  $F^{(0)}(T_r)$  به وسیله اوربی و ورا<sup>۳</sup> به صورت زیر پیشنهاد شده است:

$$F^{(0)}(T_r) = 0.01407 + \frac{0.02432}{T_r^{2.8}} - \frac{0.00313}{T_r^{1.5}} \quad (۹۱-۷)$$

$$F^{(1)}(T_r) = -0.02676 + \frac{0.01770}{T_r^{2.8}} + \frac{0.040}{T_r^{3.0}} - \frac{0.003}{T_r^{6.0}} - \frac{0.00228}{T_r^{10.5}} \quad (۹۲-۷)$$

برای مخلوط گازها، ضریب متقاطع<sup>۴</sup> سه تایی ویریاال بر حسب ضریب متقاطع دوتایی ویریاال به صورت تقریبی زیر پیشنهاد شده است:

$$C_{ijk} = (C_{ij} C_{jk} C_{ik})^{1/3} \quad (۹۳-۷)$$

که

$$C_{ij} = v_{C_{ij}}^2 F_C \left( \frac{T}{T_{C_{ij}}}, \omega_{ij} \right) \quad (۹۴-۷)$$

- 
1. Beshler
  2. Lielmezc
  3. Orbey & Vera
  4. Cross

که  $F_C$  یک تابع تجربی عمومی برای ضریب سوم ویریاال جزء خالص است. هم‌چنین می‌باشد.

$$\omega_{ij} = (\omega_i + \omega_j) / 2$$

### ۷-۱۱-۵ محاسبه ضریب دوم ویریاال از تابع پتانسیل

توابع پتانسیل به اندازه کافی در بخش‌های قبلی معرفی و توضیح داده شدند. در این صورت می‌توان با داشتن توابع مختلف پتانسیل ضریب دوم ویریاال را به صورت زیر محاسبه کرد:

۱- تابع پتانسیل گاز ایده‌آل: در این جا  $\Gamma = 0$  بوده، پس  $B = 0$  می‌شود.

۲- تابع پتانسیل کره سخت

با جایگذاری رابطه (۷-۵۳) در رابطه (۷-۶۲)، ضریب دوم ویریاال به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$B = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 \quad (۷-۹۵)$$

ضریب دوم ویریاال  $B_{ij}$  برای مخلوط‌ها به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$B_{ij} = \frac{2}{3} \pi N_A \left( \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \right)^3 \quad (۷-۹۶)$$

محاسبه ضریب ویریاال با مدل کره سخت، ساده‌سازی بیش از اندازه از ملکول‌های واقعی است. همان‌گونه که از روابط بالا ملاحظه می‌شود، برای یک گاز ضریب دوم ویریاال را مستقل از دما فرض می‌کند که با نتایج آزمایشگاهی توافق ندارد. اما برای گازهایی مانند هلیوم و

هیدروژن که ملکول‌های کروی ساده دارند، در نزدیکی دمای معمولی اتاق نیروی جاذبه ضعیف بوده است، اما انرژی سینتیکی ملکول‌ها زیاد می‌باشد. محاسبه ضریب ویریال برای این‌گونه گازها نتایج مناسبی ارائه می‌دهد.

۳- تابع پتانسیل چاه مربعی: با جایگذاری رابطه (۷-۵۵) در رابطه (۷-۶۲)، ضریب دوم ویریال به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$B = b_0 R^3 \left( 1 - \frac{R^3 - 1}{R^3} \exp \frac{\varepsilon}{kT} \right) \quad (۷-۹۷)$$

این مدل با سه پارامتر تنظیمی  $\varepsilon$ ،  $\sigma$  و  $R$ ، ضریب دوم ویریال مناسب‌تری پیش‌بینی می‌کند و مقدار بیشینه نیز برای آن مشاهده نمی‌شود.

۴- مدل‌های ساترلند و لنارد-جونز: ضریب دوم ویریال با پتانسیل ساترلند نتایج بسیار بهتری از مدل کره سخت ارائه می‌دهد و به نسبت داده‌های آزمایشگاهی را به خوبی برازش می‌کند. اما در دماهای بالا به سمت یک مقدار ثابت میل می‌کند که مغایر با داده‌های آزمایشگاهی می‌باشد. از طرفی در دماهای خیلی بالاتر از دمای بحرانی از یک بیشینه ضعیف عبور می‌کند. در این صورت این نقطه بیشینه به ندرت در محاسبات تعادلی مشاهده می‌شود (هلیم استثنا می‌باشد).

استفاده از پتانسیل لنارد - جونز برای محاسبه ضریب دوم ویریال ساده نمی‌باشد. چون با جایگذاری پتانسیل مذکور در معادله مکانیک آماری مربوط به آن، انتگرال‌گیری به صورت تحلیلی امکان‌پذیر نمی‌باشد و معمولاً انتگرال‌گیری عددی انجام شده و مشاهده می‌شود که ضریب دوم ویریال بدون بعد متناسب با  $\sigma^3$  بوده و برای  $T$  متناسب با  $\varepsilon$  می‌باشد.

## ۷-۱۲ ضریب فوگاسیته از معادله حالت ویریا

معادله حالت ویریا برای گازها، بخارهای خالص و هم‌چنین مخلوط گازها در محاسبات تعادلات فازی استفاده می‌شود. در فصل پنجم با استفاده از ترمودینامیک کلاسیک، رابطه زیر برای محاسبه ضریب فوگاسیته ارائه شد.

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (98-7)$$

هم‌چنین معادله حالت ویریا به صورت دو شکل زیر در فصل چهارم ارائه شد:

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots = 1 + B'P + C'P + \dots \quad (99-7)$$

که

$$B = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j B_{ij} \quad (100-7)$$

$$C = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m y_i y_j y_k C_{ijk} \quad (101-7)$$

در این صورت با داشتن  $P = \frac{N_i RTZ}{V}$  و با مشتق‌گیری از این رابطه داریم:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} = \frac{RT}{V} \left[ \frac{\partial (N_i Z)}{\partial N_i} \right]_{T, V, N_{j \neq i}} \quad (102-7)$$

ف ۷، نیروهای اندرکنش ملکولی و ... ۲۴۳

با جایگذاری معادله (۷-۱۰۲) در معادله (۷-۹۸) و با استفاده از روابط (۷-۱۰۰) و (۷-۱۰۱)، ضریب فوگاسیته به صورت زیر به دست می آید.

$$\ln \varphi_i = \frac{2}{v} \sum_{j=1}^m y_j B_{ij} + \frac{3}{2v^2} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m y_j y_k C_{ijk} - \ln Z \quad (۷-۱۰۳)$$

که برای یک سیستم دوجزئی، ضرایب فوگاسیته از معادله (۷-۱۰۳) به صورت های زیر محاسبه می شود.

$$\ln \varphi_1 = \frac{2}{v} (y_1 B_{11} + y_2 B_{12}) + \frac{3}{2v^2} (y_1^2 C_{111} + 2y_1 y_2 C_{112} + y_2^2 C_{122}) - \ln Z \quad (۷-۱۰۴)$$

$$\ln \varphi_2 = \frac{2}{v} (y_2 B_{22} + y_1 B_{12}) + \frac{3}{2v^2} (y_2^2 C_{222} + 2y_1 y_2 C_{122} + y_1^2 C_{112}) - \ln Z \quad (۷-۱۰۵)$$

معادله (۷-۱۰۳) معادله مناسبی برای محاسبه ضریب فوگاسیته مواد خالص و مخلوطها می باشد مشروط به اینکه ضرایب دوم و سوم ویريال برای مواد خالص موجود باشند. از محدودیت های معادله مذکور وجود نداشتن داده های کافی برای ضرایب سوم ویريال می باشد. معمولاً به علت وجود نداشتن اطلاعات کافی از ضریب سوم ویريال، معادله (۷-۱۰۳) به صورت ساده تر زیر استفاده می شود.

$$\ln \varphi_i = \frac{2}{v} \sum_{j=1}^m y_j B_{ij} - \ln Z \quad (۷-۱۰۶)$$

$$Z = 1 + \frac{B}{v} \quad (۷-۱۰۷)$$

در فشارهای پایین، ضریب فوگاسیته مخلوط از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$\ln \phi = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP \quad (108-7)$$

که

$$Z = 1 + \left( \frac{B}{RT} \right) P \quad (109-7)$$

می‌باشد، برای مثال ضریب فوگاسیته جزء اشباع از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\ln \phi_{i,pure}^{sat} = \frac{B_i P_i^{sat}}{RT} \quad (110-7)$$

بنابراین با جایگذاری رابطه (109-7) در رابطه (108-7) خواهیم داشت:

$$\ln \phi = \frac{B P}{RT} \quad (111-7)$$

که  $\phi$  ضریب فوگاسیته مخلوط گاز می‌باشد. در فصل چهارم ضریب فوگاسیته اجزا از ضریب فوگاسیته مخلوط گاز به صورت زیر ارائه شد:

$$\ln \phi_i = \ln \phi - \sum_{k \neq i} y_k \left( \frac{\partial \ln \phi}{\partial y_k} \right)_{T,P,y_r, r \neq k, r \neq i} \quad (112-7)$$

در این صورت با استفاده از رابطه اختلاط (100-7) و جایگذاری رابطه (111-7) در رابطه (112-7) و مشتق‌گیری خواهیم داشت:



ف ۷، نیروهای اندرکنش ملکولی و ... ۲۴۵

$$\ln \varphi_i = \frac{P}{RT} \left[ 2 \sum_{k=1}^m y_k B_{ik} - B \right] \quad (۱۱۳-۷)$$

که برای سیستم‌های دو جزئی خواهیم داشت:

$$\ln \varphi_1 = \frac{P}{RT} [B_{11} + y_2^2 \delta_{12}] \quad (۱۱۴-۷)$$

$$\ln \varphi_2 = \frac{P}{RT} [B_{22} + y_1^2 \delta_{12}] \quad (۱۱۵-۷)$$

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \quad (۱۱۶-۷)$$

توجه شود که معادله (۱۱۳-۷) در بعضی مواقع مناسب‌تر از معادله (۱۰۶-۷) برای مخلوط گازها می‌باشد چون به‌طور مستقیم از فشار را به جای حجم مولی مخلوط استفاده می‌شود. به‌هرحال هر دو معادله مذکور برای مخلوط گازها در دانسیته پایین و متوسط کاربرد داشته و در بازه دانسیته کم‌تر از نصف دانسیته در نقطه بحرانی مناسب می‌باشد.

### ۱۳-۷ خلاصه

در مطالعات مربوط به نیروهای اندرکنش ملکولی ملاحظه شد که علاوه بر نیروهای جاذبه، نیروهای دافعه بین ملکول‌ها در فاز مایع از اهمیت خاصی برخوردار بوده و به‌عنوان نیروهای برد کوتاه شناخته می‌شود. نیروهای اندرکنش ملکولی را می‌توان از خواص توده‌ای سیال‌ها اندازه‌گیری کرد. برای گازها و سیال‌های رقیق که اندرکنش بین ملکول‌ها به‌صورت جفتی می‌باشد و یا به‌صورت دوتایی می‌باشند، با استفاده از روش پراکنش نوری ممکن است قابل اندازه‌گیری باشد. اما به‌ندرت برای مایعات که ملکول‌های آن در حالت تراکمی و چگال می‌باشند، قابل اندازه‌گیری است. منشأ نیروهای اندرکنش ملکولی چهار میدان گرانشی، میدان الکترومغناطیسی، نیروهای قوی هسته‌ای و نیروهای ضعیف هسته‌ای می‌باشند.

ملکول‌ها انرژی سینتیک دارند که این ناشی از سرعت آن‌ها نسبت به یک نقطه به‌عنوان مرجع مختصات می‌باشد. علاوه بر آن ملکول‌ها نیز انرژی پتانسیل دارند که ناشی از محل قرار گرفتن آن‌ها نسبت به یکدیگر می‌باشد. مدل‌ها یا توابع متعددی برای انرژی پتانسیل ارائه شده است. معمولاً این با توجه به نوع مواد توابع در محاسبه خواص ترمودینامیکی مواد از اهمیت خاصی برخوردارند. مدل‌های توابع پتانسیل مهم عبارتند از:

۱- پتانسیل گاز ایده‌آل؛

۲- پتانسیل کره سخت؛

۳- پتانسیل ساترلند؛

۴- پتانسیل چاه مربعی؛

۵- پتانسیل لnard - جونز؛

۶- پتانسیل کیهارا؛

۷- پتانسیل نمایی شش؛

۸- پتانسیل استوک مایر.

نظریه حالت‌های متناظر در شکل ماکروسکوپی آن بر اساس خواص ماکروسکوپی سیال‌ها مانند دما، فشار و حجم قرار دارد. اما نظریه حالت‌های متناظر ملکولی یا میکروسکوپی بر اساس انرژی پتانسیل ملکول‌ها بوده و از روابط مربوط به انرژی پتانسیل استفاده می‌شود. هم‌چنین یک رابطه مستقیم بین ضرایب ویریا و انرژی پتانسیل اندرکنش ملکولی وجود دارد؛ در این صورت از نقطه نظر تئوری حالت‌های متناظر ملکولی، ضرایب ویریا را می‌توان برحسب ثابت‌های خواص بحرانی با استفاده از تبدیل و برازش داده‌های ماکروسکوپی مانند دما، فشار و حجم به‌دست آورد. با به‌دست آوردن ضرایب ویریا دوجزئی می‌توان ضریب فوگاسیته را از معادله حالت ویریا محاسبه کرده و مسائل تعادلات فازی را بررسی کرد.

## پرسش

۱- مطالعات آزمایشگاهی نشان می‌دهد زمانی که دو ملکول در فاصله  $1\text{nm}$  از یکدیگر قرار گرفته‌اند، نیروی جاذبه بین آن‌ها  $2 \times 10^{-8}\text{dyne}$  می‌باشد. اکنون با استفاده از این نتیجه

ف ۷، نیروهای اندرکنش ملکولی و ... ۲۴۷

می‌خواهیم نیروی جاذبه بین دو ملکول  $B$  در همان فاصله از یکدیگر را تخمین بزنیم. اطلاعات ما درباره ماده  $B$  کم است، اما می‌دانیم که ملکول آن کوچک و غیر قطبی است. هم‌چنین داده‌های بحرانی عبارتند از:

$T_c (K)$	$v_c (cm^3 mol^{-1})$	
۱۹۱	۹۹	متان
۳۰۰	۱۲۵	ماده $B$

با استفاده از تئوری نیروهای بین ملکولی و تئوری حالت‌های متناظر، نیروی جاذبه بین دو ملکول ماده  $B$  را زمانی که فاصله آن‌ها از یکدیگر  $2nm$  می‌باشد، محاسبه کنید.

۲- یک ملکول کروی و غیر قطبی با شعاع  $3 \text{ \AA}$  در مرکز خود یک ممان دو قطبی  $2debye$  دارد. این ملکول درون یک محلول غیر قطبی مایع که ثابت دی‌الکتریک برابر با  $3.5$  دارد، حل می‌شود. انرژی را که برای جدا کردن این ملکول از محلول مورد نیاز است، محاسبه کنید.

۳- الف) فرضیه‌های تئوری ملکولی حالت‌های متناظر چیست؟

ب) آیا پتانسیل کیهارا برخی از این فرضیه‌ها را نقض می‌کند؟

ج) هیدروژن از کدام یک از این فرضیه‌ها (اگر وجود دارد) تبعیت نمی‌کند؟

د) آیا تئوری ملکولی حالت‌های متناظر چیزی برای بیان در مورد  $C_p$  (گرمای ویژه در فشار ثابت) دارد؟ اگر وجود دارد آن را بیان کنید.

۴- یک مخلوط یک مولی گازی در  $-100^\circ C$  شامل  $1mol\%CO_2$  و  $99mol\%H_2$  می‌باشد. مخلوط به صورت دمای ثابت تا فشار  $60bar$  فشرده می‌شود. آیا  $CO_2$  رسوب می‌کند؟ اگر رسوب می‌کند به چه مقدار؟

نکته: در  $-100^\circ C$  فشار بخار اشباع  $CO_2$  جامد و خالص،  $0.1392bar$  و حجم مولی  $CO_2$  جامد  $27.6cm^3 mol$  می‌باشد.

- ۵- برپایه پتانسیل استوک مایر، یک تئوری حالت‌های متناظر برای مواد قطبی به دست آورید. چه تعداد پارامترهای کاهیده وجود دارد و آن‌ها کدام‌ها می‌باشند؟
- ۶- با استفاده از رابطه تجربی عمومی پیتزر، موارد زیر را محاسبه کنید:  
الف- انرژی تبخیر استیلن در  $0^\circ\text{C}$ .
- ب- ضریب دوم ویریا ل مخلوطی شامل 80 درصد مولی بوتان و 20 درصد مولی نیتروژن در درجه حرارت  $261\text{K}$ . (مقدار آزمایشگاهی برابر با  $-172\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$  می‌باشد).
- ج- آنتالپی مخلوط (در  $200\text{K}$  و  $100\text{bar}$ ) یک مول متان، یک مول نیتروژن و یک مول هیدروژن.
- ۷- معادله ویریا ل به صورت فاکتور تراکم‌پذیری به شکل یک بسط توانی از چگالی به شکل زیر داده می‌باشد:

$$Z = 1 + B\rho + C\rho^2 + \dots$$

به دلیل این‌که از فشار به عنوان متغیر مستقل مناسب‌تر است تا استفاده می‌شود، شکل دیگر معادله ویریا ل به صورت زیر می‌باشد:

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots$$

الف- رابطه‌ای بین ضرایب ویریا ل  $B'$  و  $C'$  با ثابت‌های  $a$  و  $b$  در معادله حالت ردلیخ - ونگ بیابید.

ب- مخلوطی گازی از اتیلن و نیتروژن با کسر مولی  $y_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.2$  در نظر بگیرید. با شروع از معادله ویریا ل به صورت بسط توانی از فشار، فوگاسیته اتیلن در دمای  $50^\circ\text{C}$  و فشار  $50\text{bar}$  را محاسبه کنید. از ضرایب ویریا ل مرتبه سوم و بالاتر صرف نظر کنید. برای ضریب دوم ویریا ل از رابطه‌ای - که در قسمت «الف» برای معادله ردلیخ - ونگ به دست آمد- همراه با قواعد متداول اختلاط استفاده کنید.

ف ۷، نیروهای اندرکنش ملکولی و ... ۲۴۹

نکته: از داده‌های حجمی آزمایشگاهی، فوگاسیته اتیلن در شرایط ذکر شده در بالا  $8.87 \text{ bar}$  می‌باشد.

۸- یک گاز را که پتانسیل اندرکنش ملکولی آن از رابطه زیر تبعیت کند، در نظر بگیرید:

$$\Gamma = \begin{cases} \infty & ; r \leq \sigma \\ \frac{-A}{r^n} & ; r > \sigma \end{cases}$$

که  $A$  و  $n$  مقادیر ثابتی هستند.

الف- عبارتی برای ضریب دوم ویریال این گاز در دمای بالا به دست آورید.

ب- مقادیر مجاز  $n$  در این عبارت و ارتباط بین  $dB/dT$  و قسمت جاذبه پتانسیل را تعیین کنید.

۹- ضریب دوم ویریال را برای یک سیستم خالص که رفتاری مشابه سیال کره‌سخت و همانند یک سیال چاه مربعی ( $R\sigma = 1.5\sigma$ ) دارد، محاسبه کنید. چه اتفاقی برای  $B(T)$  زمانی که دما بسیار بالا باشد (برای مثال در  $T = 1000 \text{ K}$ ) می‌افتد؟

## منابع

- [1] Hill, T. L.; An Introduction to Statistical Thermodynamics; Reading: Addison-Wesley, 1986.
- [2] Kihara, T.; Rev. Mod. Phys.; 1936, 25, 831.
- [3] Kihara, T.; Adv. Chem. Phys.; 1958, 1, 276.
- [4] Kihara, T.; Adv. Chem. Phys.; 1936, 5, 147.
- [5] McGlashan, D. R. and D. J.B. Potter; Proc. R. Soc. (Lond.); 1962, A267, 478.
- [6] McGlashan, D. R. and C. J. Wormald; Trans. Faraday Soc.; 1964, 60, 648.
- [7] Prausnitz, J. N., R. N. Lichtenhaler, and E. G. Agevedo; Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria; 3th edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1999.

- [8] Sandler, S. I.; Chemical and Engineering Thermodynamics; 3th Edition, John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [9] Smith, J. M., H. C. Van ness and M. M. Abbott; Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics; 7th Edition, McGraw-Hill, 2005.
- [10] Schreiber, D. R. and K. S. Pitzer; Fluid Phase Equilibria; 1989, 46, 113.
- [11] Tester, J. W. and M. Modell; Thermodynamics and Its Applications; 3th edition, Prentice-Hall, PTR, 1997.
- [12] Tsoumpoulos, C. and J. M. Prausnitz; Chem. Eng. J.; 1970, 1, 273.
- [13] Tsoumpoulos, C.; AIChE J.; 1974, 20, 263.
- [14] Tsoumpoulos, C.; AIChE J.; 1975, 21, 827.
- [15] Tsoumpoulos, C., AIChE J., 1978, 24, 1112.
- [16] Tsoumpoulos, C. and J. L. Heidman; Fluid Phase Equilibria; 1990, 57, 261.
- [17] Van Ness, H. C. and M. M. Abbott; Classical Thermodynamics of Non-electrolyte Solutions; 2th edition, McGraw-Hill, 1w-Hill, 1981.



## توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات

### ۸-۱ مقدمه

در فصل ششم محاسبات تعادلات فازی بررسی شد. در روش استفاده از معادلات حالت برای محاسبه فوگاسیته اجزا در دو فاز تعادلی بخار و مایع به داده‌های حجمی در بازه وسیعی از گاز ایده‌آل تا مایع چگال نیاز می‌باشد. متأسفانه داده‌های حجمی برای مخلوط‌های چگال بسیار کم است. روش دیگر برای محاسبه فوگاسیته اجزا در مایعات استفاده از توابع فزونی می‌باشد. با داشتن توابع فزونی می‌توان ضریب اکتیویته را محاسبه کرد. به این ترتیب فوگاسیته در مایعات از رابطه زیر حاصل می‌شود.

$$f_i^l = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (۸-۱)$$

در این فصل نخست به معرفی اکتیویته و ضریب اکتیویته پرداخته می‌شود. سپس محلول ایده‌آل به عنوان مرجع بررسی بیش‌تر می‌شوند. در ادامه به معرفی تابع گیبس فزونی پرداخته و معادلاتی که از این تابع حاصل می‌شود، مانند ضریب اکتیویته، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

هم‌چنین به معرفی روش‌های اندازه‌گیری ضریب اکتیویته در مخلوط‌ها پرداخته و چگونگی محاسبه ضریب اکتیویته از انواع مختلف داده‌های آزمایشگاهی تعادلات بخار-مایع توضیح داده می‌شود. در پایان توابع گیبس فزونی ساده و تجربی معرفی می‌شوند و سازگاری داده‌ها برای محاسبه ضریب اکتیویته مورد بررسی قرار خواهد گرفت و توابع فزونی و امتزاج‌پذیری در خصوص تعادلات مایع-مایع و معادلات حاکم بر آن‌ها توضیح داده می‌شود.

### ۸-۱-۱ اکتیویته و ضریب اکتیویته<sup>۱</sup>

اکتیویته یا فعالیت یک کمیت ترمودینامیکی است که برای توصیف فوگاسیته یا پتانسیل شیمیایی اجزا در فاز مایع و جامد استفاده می‌شود. برای تعریف اکتیویته نیاز به انتخاب یک حالت مرجع<sup>۲</sup> وجود دارد که برای مایعات، حالت مرجع محلول ایده‌آل در دما و فشار سیستم می‌باشد. پس تعریف اکتیویته به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\bar{g}_i(T, P, x_1, \dots, x_{n-1}) - \bar{g}_i^\circ(T, P) = RT \ln a_i \quad (۲-۸)$$

که  $\bar{g}_i$  انرژی گیبس مولی جزئی جزء  $i$  در محلول واقعی و  $\bar{g}_i^\circ$  انرژی گیبس جزئی مولی جزء  $i$  در محلول ایده‌آل است.  $a_i$  نیز اکتیویته جزء  $i$  در مخلوط می‌باشد.  $T$  و  $P$  دما و فشار واقعی مخلوط می‌باشند. از طرفی پیش از این در فصل چهارم، رابطه فوگاسیته به صورت زیر ارائه شد.

$$\bar{g}_i - \bar{g}_i^\circ = \mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (۳-۸)$$

بنابراین با مقایسه معادلات (۲-۸) و (۳-۸)، اکتیویته جزء  $i$  بر حسب فوگاسیته به صورت زیر تعریف می‌شود:

---

1. Activity and activity coefficient  
2. Reference state



ف ۸، توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۲۵۳

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (۴-۸)$$

که  $f_i$  فوگاسیته جزء  $i$  در مخلوط و  $f_i^\circ$  فوگاسیته جزء خالص در دما و فشار سیستم، یعنی  $f_i^\circ = f_i(T, P)$  می‌باشد. در شرایطی که محلول ایده‌آل باشد  $a_i = x_i$  است؛ یعنی خواهیم داشت:

$$\bar{g}_i^{id} - \bar{g}_i^\circ = RT \ln x_i \quad (۵-۸)$$

که  $\bar{g}_i^\circ$  انرژی گیبس جزئی مولی جزء خالص  $i$  می‌باشد. برای بیش‌تر مخلوط‌های غیر ایده‌آل انحراف اکتیویته از محلول ایده‌آل توسط ضریب اکتیویته به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (۶-۸)$$

که با جایگذاری معادله (۴-۸) و (۶-۸) خواهیم داشت:

$$\gamma_i = \frac{f_i}{x_i f_i^\circ} \quad (۷-۸)$$

در رابطه بالا  $f_i^\circ$  فوگاسیته فاز خالص مایع چگال در  $T$  و  $P$  سیستم می‌باشد که در فصل پنجم به آن پرداخته شد. در حقیقت معادله (۷-۸) انحراف از محلول ایده‌آل لوییس-راندال را توصیف می‌کند. در حالتی که  $\gamma_i = 1$  باشد، محلول ایده‌آل خواهد بود. در این صورت با فرض یک برای ضریب اکتیویته تعریف محلول ایده‌آل کامل نمی‌باشد. پس لازم است حالت استاندارد مشخص یا انتخاب شود.

۸-۱-۲ محلول ایده‌آل یا حالت استاندارد<sup>۱</sup>

برای توصیف طبیعت در علم جدید معمولاً از پدیده آرمانی و یا ایده‌آل استفاده می‌شود. در ترمودینامیک نیز برای توصیف واقعی محلول‌ها از یک مرجع ایده‌آل یا حالت استاندارد استفاده می‌شود. حالت ایده‌آل ممکن است واقعی بوده و در طبیعت قابل دسترسی باشد و یا در شرایطی ممکن است به صورت ریاضی آن را تعریف کرد. برای محلول‌های مایع و یا جامد، محلول ایده‌آل مخلوطی است که فوگاسیته اجزا در آن متناسب با یک غلظت مناسب مانند کسر مولی، کسر حجمی و غیره باشد. بنابراین در دما و فشار ثابت، فوگاسیته جزء  $i$  در محلول ایده‌آل به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$f_i^{id} = R_i x_i \quad (۸-۸)$$

$R_i$ ، یک ثابت تناسب است که تابعی از دما و فشار می‌باشد و مستقل از کسر مولی  $x_i$  فرض می‌شود. انتخاب‌های زیادی می‌توان برای محلول ایده‌آل فرض کرد. اما در ترمودینامیک کلاسیک، دو محلول ایده‌آل که از قانون لوییس - راندال و قانون هنری پیروی می‌کنند، مورد استفاده وسیع قرار گرفته است. بنابراین فوگاسیته جزء  $i$  در محلول ایده‌آل به صورت‌های زیر نوشته می‌شود:

$$f_i^{LR} = f_i^\circ x_i \quad ; \quad R_i = f_i^\circ = f_i^\circ(T, P) \quad (\text{لوییس - راندال}) \quad (۹-۸)$$

$$f_i^H = H_i x_i \quad ; \quad R_i = H_i(T, P) \quad (\text{قانون هنری}) \quad (۱۰-۸)$$

که  $f_i^\circ$  فوگاسیته جزء خالص  $i$  در حالت مایع (چگال) می‌باشد و  $H_i$  ثابت هنری است، به طوری که هر دو کمیت‌های مذکور تابعی از دما در فشار سیستم می‌باشند؛ یعنی

---

1. Ideal solution or standard state

ف ۸، توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۲۵۵

$f_i^\circ = f_i(T, P)$  و  $H_i = H_i(T, P)$  هستند. آثار دما و فشار نیز بر  $f_i^\circ$  به صورت زیر در فصل های قبلی به دست آمد.

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^\circ}{\partial T}\right)_P = \frac{h_i - h_i^\circ}{RT^2} \quad ; \quad \left(\frac{\partial \ln f_i^\circ}{\partial P}\right)_T = \frac{v_i}{RT} \quad (11-8)$$

### ۸-۲ ضریب اکتیویته در محلول های مایع

برای محلول های مایع واقعی از ضریب اکتیویته به عنوان معیار انحراف از حالت ایده آلی استفاده می شود، پس برای جزء  $i$  در محلول مایع در فشار و دمای ثابت می توان نوشت:

$$\mu_i(T, P, x_i) - \mu_i^\circ(T, P) = RT \ln \gamma_{i,\circ} + RT \ln x_i \quad (12-8)$$

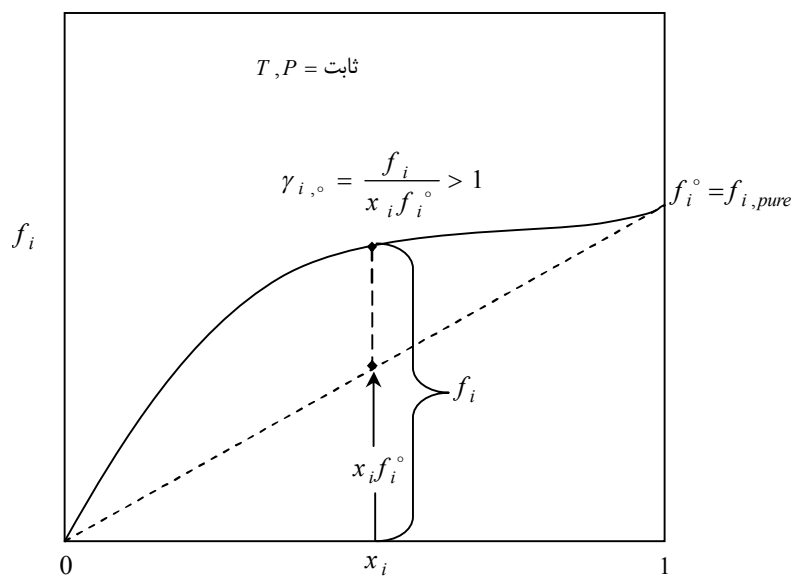
$$\gamma_{i,\circ} = \frac{f_i(T, P, x_i)}{f_i^{LR}} = \frac{f_i(T, P, x_i)}{x_i f_i^\circ(T, P)} \quad (13-8)$$

در شکل ۸-۱ فوگاسیته جزء  $i$  بر حسب کسر مولی و هم چنین ضریب اکتیویته نشان داده شده است. ملاحظه می شود که بر اساس شکل ۸-۱ داریم:

$$f_i^\circ = \lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{f_i}{x_i} \quad (14-8)$$

در این جا وقتی  $x_i \rightarrow 1$ ، پس  $\gamma_{i,\circ} \rightarrow 1$  می شود. ضریب اکتیویته بر حسب قانون لوییس-راندال (قانون راول) نامیده می شود. ضرایب اکتیویته برای یک سیستم دوجزئی (۱) و (۲) به صورت زیر نوشته می شود؛

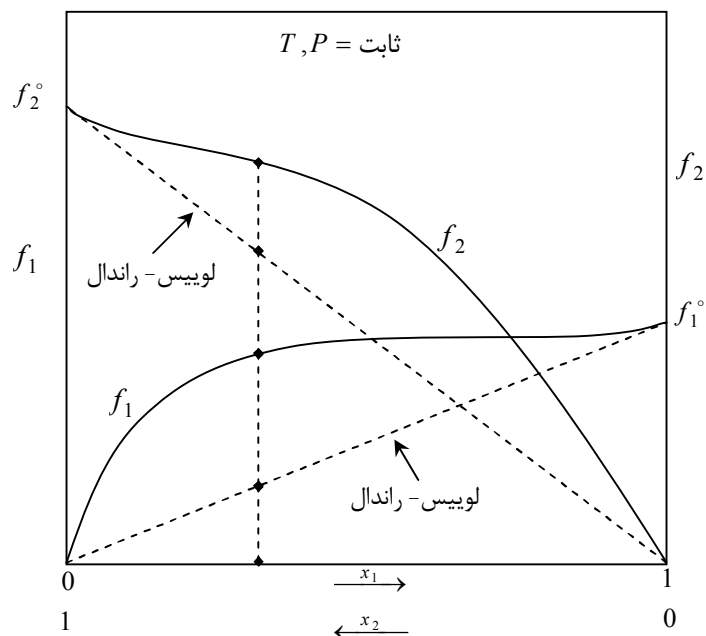
$$\gamma_{1,\circ} = \frac{f_1}{x_1 f_1^\circ} \quad ; \quad \gamma_{2,\circ} = \frac{f_2}{x_2 f_2^\circ} \quad (15-8)$$



شکل ۸-۱- فوگاسیته جزء  $i$  و ضریب اکتیویته در مخلوط دوجزئی

هم‌چنین بر اساس شکل ۸-۲ فوگاسیته اجزای ۱ و ۲ برحسب کسرهای مولی  $x_1$  و  $x_2$  رسم شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} x_1 \rightarrow 1 \quad , \quad \gamma_1 &\rightarrow 1 \\ x_2 \rightarrow 1 \quad , \quad \gamma_2 &\rightarrow 1 \end{aligned} \quad (16-8)$$



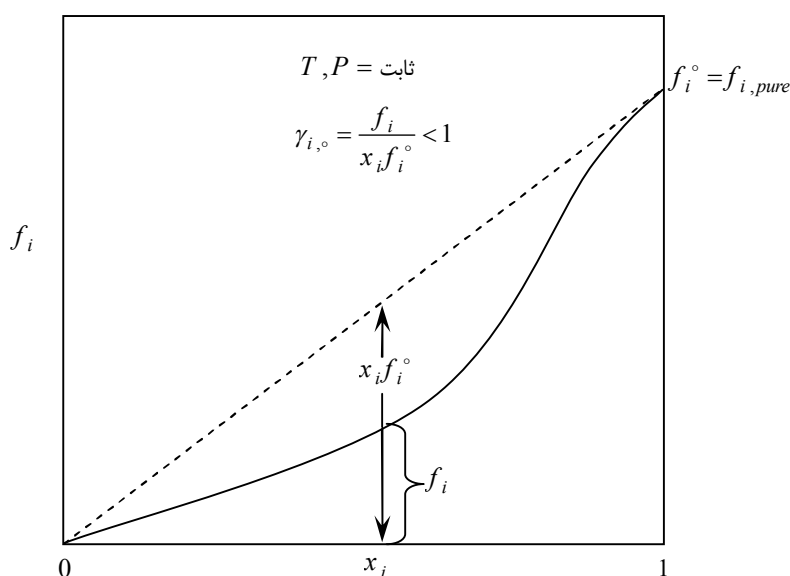
شکل ۲-۸ فوگاسیته اجزای ۱ و ۲ برحسب کسر مولی در محلول دوجزئی

ضریب اکتیویته لوییس-راندال برای محلول‌هایی استفاده می‌شود که اجزا به هر نسبتی از حالت رقیق تا حالت غلیظ در هم حل شده یا به عبارتی امتزاج‌پذیر<sup>۱</sup> باشند. از طرفی بعضی از محلول‌ها انحراف مثبت ( $\gamma_i > 1$ ) از قانون لوییس-راندال دارند، مانند آنچه در شکل‌های ۱-۸ و ۲-۸ نشان داده شده است. اما بعضی از محلول‌ها انحراف منفی از قانون مذکور دارند. شکل ۳-۸ انحراف منفی از قانون لوییس-راندال را نشان می‌دهد که در این حالت  $\gamma_i < 1$  می‌باشد.

برای بعضی از محلول‌ها نمی‌توان ضرایب اکتیویته لوییس-راندال را استفاده کرد. در این گونه از سیستم‌ها اجزا با هر نسبتی در یکدیگر حل نشده‌اند، به طوری که ممکن است حالت خالص یک جزء در شرایط  $T$  و  $P$  سیستم در طبیعت موجود نباشد؛ به عنوان مثال حلالیت گازها در

1. Miscible

مایعات را در نظر بگیرید. در این جا نمی‌توان از ضریب اکتیویته لوییس-راندال برای گاز در محلول استفاده کرد. در این صورت گاز مایع خالص به‌عنوان محلول استاندارد در دما و فشار سیستم ممکن است موجود نباشد.



شکل ۳-۸ انحراف منفی از قانون لوییس-راندال برای فوگاسیته  $i$  در محلول دوجزئی

مثال دیگر حلالیت الکترولیت‌ها و پلیمرها در حلال‌ها را می‌توان در نظر گرفت که نمی‌توان از ضرایب اکتیویته لوییس-راندال برای الکترولیت‌ها و در بعضی مواقع برای پلیمرها استفاده کرد. برای توصیف انحراف این‌گونه محلول‌ها از حالت ایده‌آل، از محلول ایده‌آلی که از قانون هنری تبعیت کند، استفاده می‌شود. در این صورت ضریب اکتیویته برای جزء  $i$  به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\gamma_i^* = \frac{f_i(T, P, x_i)}{x_i H_{ij}(T, P)} \quad (17-8)$$

ملاحظه می‌شود که بر اساس شکل ۸-۴ خواهیم داشت:

$$H_{ij} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i}{x_i} \quad (18-8)$$

که  $\gamma_i^*$  ضریب اکتیویته برحسب قانون هنری بوده و  $H_{ij}$  ثابت هنری می‌باشد. در این جا خواهیم داشت:

$$\gamma_i^* \rightarrow 1 \quad ; \quad x_i \rightarrow 0 \quad (19-8)$$

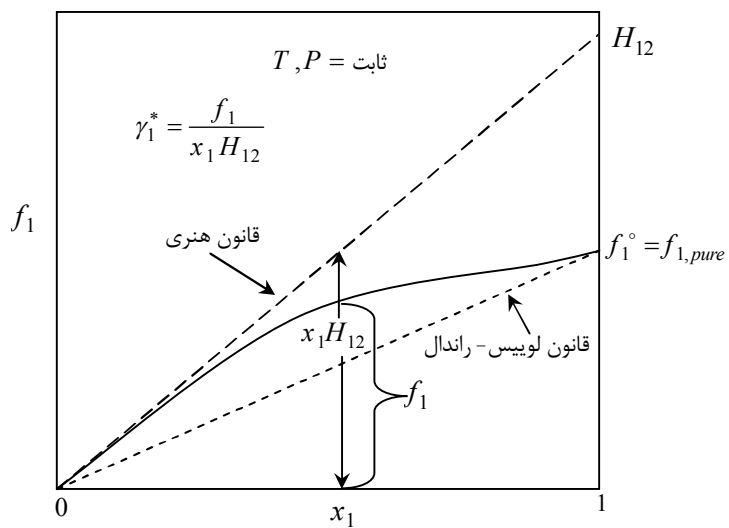
بنابراین برای محلول‌های دوجزئی که یکی حلال (۱) و دیگری حل شونده (۲) می‌باشد، ضریب اکتیویته به صورت زیر برای اجزای مذکور تعریف می‌شود:

$$\gamma_{1,0} = \frac{f_1}{x_1 f_1^0} \quad ; \quad (\gamma_{1,0} \rightarrow 1 \quad ; \quad x_1 \rightarrow 1) \quad (20-8)$$

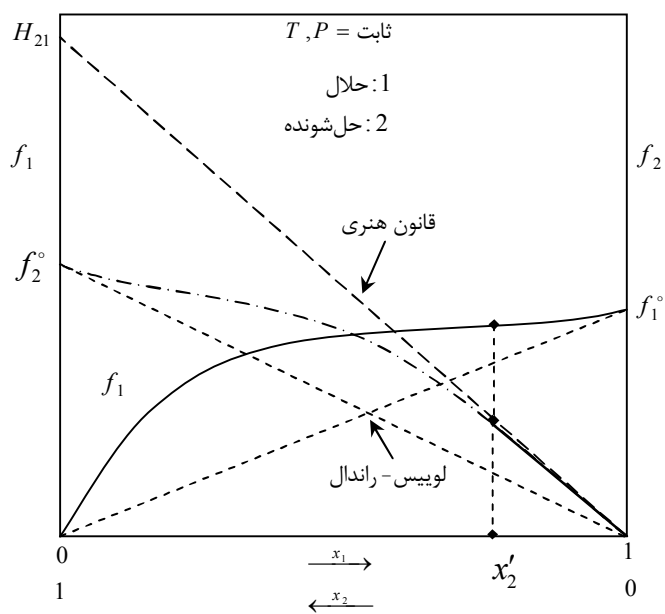
$$\gamma_2^* = \frac{f_2}{x_2 H_{21}} \quad ; \quad (\gamma_2^* \rightarrow 1 \quad ; \quad x_2 \rightarrow 0) \quad (21-8)$$

که  $H_{21}$  ثابت هنری جزء ۲ در حلال ۱ می‌باشد.

شکل ۸-۴ ضریب اکتیویته برحسب هنری را برای جزء  $i$  نشان می‌دهد. در این جا فرض شده است که جزء ۱ به عنوان حل شونده می‌باشد. شکل ۸-۵ ضریب اکتیویته لوییس-رانداال ( $\gamma_{1,0}$ ) و هنری ( $\gamma_2^*$ ) را برای یک محلول دوجزئی نشان می‌دهد. همان گونه که از شکل مذکور ملاحظه می‌شود، حلالیت جزء ۲ در محلول حداکثر  $x_2^0$  می‌باشد و  $f_2^0$  مقدار واقعی ندارد. بنابراین می‌توان گفت که  $\gamma_{i,0}$  انحراف از مایع تقریباً خالص یا غلیظ را نشان می‌دهد ولی  $\gamma_i^*$  انحراف از محلول بینهایت رقیق<sup>۱</sup> را بیان می‌کند. بهر حال ملاحظه می‌شود که مرجع استاندارد برای یک جزء در یک محلول ممکن است دو گونه باشد، در این صورت مقادیر  $\gamma_{i,0} \neq \gamma_i^*$  می‌باشند.



شکل ۸-۴ ضریب اکتیویته هنری در محلول دوجزئی ۱ و ۲



شکل ۸-۵ قانون لوییس-راندال و قانون هنری برای محلول دوجزئی



### ۸-۲-۱ نرمالیزه کردن ضریب اکتیویته

ملاحظه می‌شود که ضریب اکتیویته  $\gamma_{i_0}$  و  $\gamma_i^*$  برای یک جزء از دو راه به سمت مقدار یک میل می‌کند. یکی از راه قانون لوییس-راندال (رائول) و دیگری از قانون هنری؛ به طوری که مقدار آن‌ها متفاوت می‌باشد. معمولاً زمانی که رفتار ایده‌آل برای تمام اجزا از قانون رائول پیروی کنند، ضریب اکتیویته به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\gamma_i \rightarrow 1 ; x_i \rightarrow 1 \quad (i=1,2) \quad (۲۲-۸)$$

به قانون یا رابطه (۲۲-۸) نرمالیزه کردن<sup>۱</sup> یا تحت یک قاعده درآوردن گفته می‌شود؛ به طور مثال برای محلول دوجزئی ۱ و ۲ خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} \gamma_1 &\rightarrow 1 ; x_1 \rightarrow 1 \\ \gamma_2 &\rightarrow 1 ; x_2 \rightarrow 1 \end{aligned} \quad (۲۳-۸)$$

به نرمالیزه کردن (۲۳-۸)، قرارداد «نرمالیزه کردن متقارن»<sup>۲</sup> گفته می‌شود. اما اگر در محلول اجزای ۱ و ۲ ضرایب اکتیویته به صورت زیر فرموله یا نرمالیزه شود:

$$\begin{aligned} \gamma_1 &\rightarrow 1 ; x_1 \rightarrow 1 \\ \gamma_2^* &\rightarrow 1 ; x_2 \rightarrow 0 \end{aligned} \quad (۲۴-۸)$$

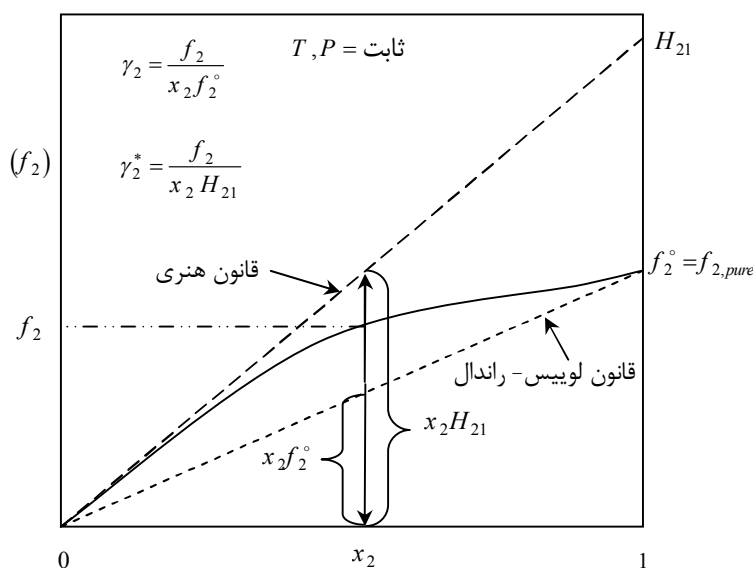
به نرمالیزه کردن (۲۴-۸)، قرارداد «نرمالیزه کردن نامتقارن»<sup>۳</sup> گفته می‌شود. از این رو در محلول دوجزئی ۱ و ۲ ضریب اکتیویته جزء ۲ به صورت  $\gamma_2$  و  $\gamma_2^*$  بیان می‌شود که  $\gamma_2$  انحراف از حالت ایده‌آل لوییس-راندال (رائول) بوده و  $\gamma_2^*$  انحراف از حالت رقت بینهایت می‌باشد؛ به عنوان مثال حلالیت نمک  $NaCl$  در آب را در نظر بگیرید. برای آب قرارداد متقارن استفاده می‌شود ( $\gamma_{H_2O} \rightarrow 1, x_{H_2O} \rightarrow 1$ )، اما برای نمک قرارداد نامتقارن استفاده می‌شود ( $\gamma_{NaCl}^* \rightarrow 1, x_{NaCl} \rightarrow 0$ ). در این صورت از جهت سازگاری در استفاده از ضرایب اکتیویته لازم است تا ضرایب اکتیویته هر دو (آب و نمک) تحت یک قاعده و از یک محلول استاندارد

- 
1. Normalization
  2. Symmetric normalization convention
  3. Unsymmetric normalization convention

تبعیت کرد، به عبارتی  $\gamma_{NaCl}^*$  را باید برحسب  $\gamma_{NaCl}$  در  $x_{NaCl} \rightarrow 1$  بیان نمود؛ به‌عنوان مثال در استفاده از قانون گیبس-دوهم ضرایب اکتیویته برای تمام اجزا لازم است تا از یک مرجع استاندارد پیروی شود. بنابراین باید ضریب اکتیویته نامتقارن را به ضریب اکتیویته متقارن و بالعکس تبدیل کرد. این عمل را نرمالیزه کردن ضرایب اکتیویته<sup>۱</sup> گویند. در این جا شکل ۸-۶ برای جزء ۲ ملاحظه شود. همان‌گونه که مشاهده می‌شود ضرایب  $\gamma_2$  و  $\gamma_2^*$  برحسب محلول‌های استاندارد رائل و قانون هنری نشان داده شده‌اند. با توجه به شکل ۸-۶ ضریب اکتیویته جزء ۲ در حالت‌های متقارن و غیر متقارن به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\gamma_2 = \frac{f_2}{x_2 f_2^\circ} \quad ; \quad f_2 = x_2 \gamma_2 f_2^\circ \quad (۲۵-۸)$$

$$\gamma_2^* = \frac{f_2}{x_2 H_{21}} \quad ; \quad f_2 = x_2 \gamma_2^* H_{21} \quad (۲۶-۸)$$



شکل ۸-۶ ضریب اکتیویته متقارن و غیر متقارن جزء ۲ برای محلول دوجزئی ۱ و ۲

ف ۸ توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۲۶۳

با توجه به این که فوگاسیته جزء (۲) در کسر مولی  $x_2$ ،  $T$  و  $P$  ثابت بوده و بستگی به مرجع استاندارد ندارد، پس از روابط (۲۵-۸) و (۲۶-۸) می توان نوشت:

$$\gamma_2 f_2^\circ = \gamma_2^* H_{21} \quad ; \quad \frac{\gamma_2^*}{\gamma_2} = \frac{f_2^\circ}{H_{21}} \quad (۲۷-۸)$$

رابطه (۲۷-۸) را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^* + \ln \frac{H_{21}}{f_2^\circ} \quad (۲۸-۸)$$

که

$$\begin{aligned} \gamma_2 &\rightarrow 1 \quad ; \quad x_2 \rightarrow 1 \\ \gamma_2^* &\rightarrow 1 \quad ; \quad x_2 \rightarrow 0 \end{aligned} \quad (۲۹-۸)$$

حالا در این جا دو حالت بررسی می شود.

حالت اول: در شرایطی که کسر مولی جزء ۲ به سمت صفر میل کند، با گرفتن حد از معادله (۲۸-۸) خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} \lim \ln \gamma_2 &= \lim \ln \gamma_2^* + \lim \ln \frac{H_{21}}{f_2^\circ} \\ x_2 &\rightarrow 0 \quad x_2 \rightarrow 0 \quad x_2 \rightarrow 0 \end{aligned} \quad (۳۰-۸)$$

از معادله (۳۰-۸) ملاحظه می شود که مقادیر  $H_{21}$  و  $f_2^\circ$  به دما و فشار وابسته بوده است، پس در شرایطی که دما و فشار ثابت باشند، مقدار آن همواره تغییر نخواهد کرد. در این صورت بعد از حدگیری از معادله بالا می توان نوشت:

$$\ln \gamma_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \ln \gamma_2^* + \ln \frac{H_{21}}{f_2^\circ} \quad (۳۱-۸)$$

با توجه به شرط (۲۹-۸) عبارت اول از طرف راست برابر صفر می‌شود، پس از رابطه (۳۱-۸) می‌توان نوشت:

$$\ln \frac{H_{21}}{f_2^\circ} = \ln \gamma_2^\infty \quad (۳۲-۸)$$

با جایگذاری رابطه (۳۲-۸) در رابطه (۲۸-۸) خواهیم داشت:

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^* + \ln \gamma_2^\infty \quad (۳۳-۸)$$

بنابراین رابطه (۳۳-۸) را به شکل‌های زیر می‌توان نوشت:

$$\ln \gamma_2^* = \ln \gamma_2 - \ln \gamma_2^\infty \quad \text{یا} \quad \gamma_2^* = \frac{\gamma_2}{\gamma_2^\infty} \quad (۳۴-۸)$$

رابطه (۳۴-۸) معادله نرمالیز کردن ضریب اکتیویته در قرارداد غیر متقارن است.  $\gamma_2^\infty$  ضریب اکتیویته جزء ۲ در رقت بینهایت می‌باشد.

حالت دوم: در این حالت کسر مولی جزء ۲ به سمت یک میل داده می‌شود. پس از معادله (۲۸-۸) خواهیم داشت:

$$\lim_{x_2 \rightarrow 1} \ln \gamma_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 1} \ln \gamma_2^* + \lim_{x_2 \rightarrow 1} \ln \frac{H_{21}}{f_2^\circ} \quad (۳۵-۸)$$

بعد از اعمال حد و با استفاده از شرط (۸-۲۹) خواهیم داشت:

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^* - \lim_{x_2 \rightarrow 1} \ln \gamma_2^* \quad \text{یا} \quad \gamma_2 = \frac{\gamma_2^*}{\lim_{x_2 \rightarrow 1} \gamma_2^*} \quad (۸-۳۶)$$

معادله (۸-۳۶) رابطه نرمالیزه کردن ضریب اکتیویته در قرارداد متقارن است. در محاسبات تعادلات فازی، معادله (۸-۳۴) مفیدتر می‌باشد. از این معادله در بخش‌های بعدی استفاده خواهد شد.

### ۸-۳ حالت مرجع برحسب مولالیتی

تا این جا ضریب اکتیویته بر مبنای کسر مولی بررسی شد. به این گونه ضرایب اکتیویته که برحسب کسر مولی تعریف می‌شود، به عنوان ضریب اکتیویته «معقول» یا «منطقی»<sup>۱</sup> نامیده می‌شوند، اما اگر ضریب اکتیویته بر اساس مولالیتی<sup>۲</sup> یا مولاریتی<sup>۳</sup> پایه‌گذاری شود، به آن «عملی» یا «کاربردی»<sup>۴</sup> می‌گویند. مولالیتی معمولاً برای توصیف کمی حلالیت الکترولیت‌ها یا پلیمرها در حلال به کار می‌رود که به صورت تعداد مول ماده حل‌شونده در یک کیلوگرم حلال تعریف می‌شود. فرمول‌بندی ضریب اکتیویته مولالیتی مانند ضریب اکتیویته کسر مولی است که بر اساس قرار داد نامتقارن بوده و برای آن محلول ایده‌آل یا استاندارد در رقت بینهایت شبیه قانون هنری در نظر گرفته می‌شود. در این جا فوگاسیته برحسب ضریب اکتیویته مولالیتی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$f_i = \gamma_i^m m_i f_i^+ (T, P, m_i = 1) \quad (۸-۳۷)$$

- 
1. Rational
  2. Molality
  3. Molarity
  4. Practical

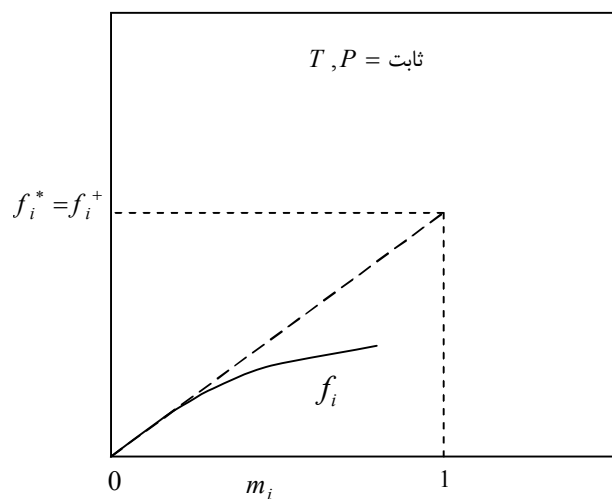
که  $m_i$  مولالیت ماده حل شونده و  $\gamma_i^m$  ضریب اکتیویته مولالیتی است. در این جا محلول مرجع یا ایده‌آل به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$f_i^{id} = m_i f_i^+ (T, P, m_i = 1) \quad (38-8)$$

که  $f_i^+$  فوگاسیته حالت مرجع می‌باشد و عبارت است از حالت یک محلول فرضی که مولالیت آن در  $T$  و  $P$  سیستم برابر یک باشد ( $m_i = 1$ ). پس ضریب اکتیویته مولالیت به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\gamma_i^m = \frac{f_i}{m_i f_i^*} \rightarrow 1 \quad ; \quad m_i \rightarrow 0 \quad (39-8)$$

که این حالت استاندارد فوگاسیته حالت استاندارد به صورت  $f_i^* = f_i^+$  در رقت بینهایت بر اساس شکل ۷-۸ به دست می‌آید.



شکل ۷-۸ حالت مرجع در مولالیت یک برای ضریب اکتیویته مولالیتی

## ۸-۴ خواص اختلاط<sup>۱</sup>

یک محلول از مخلوط کردن اجزای خالص آن محلول حاصل می‌شود. هر جزء خالص خواص منحصر به خود را دارد و ساختار شیمیایی آن نیز ممکن است با جزء دیگر متفاوت باشد؛ به‌طور مثال بعضی مواد قطبی بوده و نیروهای اندرکنش ملکولی آن با مواد غیر قطبی متفاوت است. پس مخلوط کردن مواد قطبی یا غیر قطبی منجر به اندرکنش ملکولی متفاوت نسبت به اجزای خالص می‌شود.

بنابراین تغییرات در خواص ترمودینامیکی مخلوط‌ها اجتناب‌ناپذیر است. از خواص مهم مخلوط‌ها حجم، آنتالپی، آنتروپی و انرژی گیبس را می‌توان نام برد. اگر اجزای تشکیل‌دهنده مخلوط از نظر ساختاری شباهت داشته یا مشابه باشند (به‌عنوان مثال مخلوط مواد غیر قطبی مانند بنزن و سیکلوهگزان که ساختار شبیه به هم دارند) مخلوط کردن این‌گونه مواد در حجم و آنتالپی اختلاط آن‌ها تغییر چندانی حاصل نمی‌شود. در این صورت خواص اختلاط آنتروپی و انرژی گیبس آن‌ها تغییر می‌کند. حالا در این‌جا به دو نوع اختلاط ایده‌آل<sup>۲</sup> و غیر ایده‌آل<sup>۳</sup> پرداخته می‌شود.

## ۸-۴-۱ خواص اختلاط ایده‌آل

تغییرات خواص اختلاط<sup>۴</sup> چند جزء خالص در دمای  $T$  و فشار  $P$  به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Delta m = m(T, P, x_1, \dots, x_c) - \sum_{i=1}^c x_i m_i \quad , \quad m : v, h, s, g, u \quad (8-40)$$

که  $m_i$  خواص مولی اجزای خالص بوده و  $m$  خاصیت مولی مخلوط است و برحسب خواص جزئی مولی به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

- 
1. Mixing properties
  2. Ideal mixing
  3. Non ideal mixing
  4. Mixing change properties

$$m = \sum_{i=1}^c x_i \bar{m}_i \quad (۴۱-۸)$$

بنابراین خواهیم داشت:

$$\Delta m = \sum_{i=1}^c x_i (\bar{m}_i - m_i) \quad (۴۲-۸)$$

اگر  $m = v$  تعریف شود:

$$\Delta v = \sum_{i=1}^c x_i (\bar{v}_i - v_i) \quad (۴۳-۸)$$

معمولاً برای اختلاط ایده‌آل  $\bar{v}_i = v_i$  است، پس می‌توان نوشت:

$$\Delta v^{id} = 0 \quad T, P = \text{ثابت} \quad (۴۴-۸)$$

به‌همین ترتیب تغییرات اختلاط آنتالپی به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Delta h = \sum_{i=1}^c x_i (\bar{h}_i - h_i) \quad (۴۵-۸)$$

که برای اختلاط ایده‌آل،  $\bar{h}_i = h_i$  است، پس خواهیم داشت:

$$\Delta h^{id} = 0 \quad T, P = \text{ثابت} \quad (۴۶-۸)$$

در این صورت برای تغییرات انرژی گیبس اختلاط می‌توان نوشت:



ف ۸ توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۲۶۹

$$\Delta g = \sum_{i=1}^c x_i (\bar{g}_i - g_i^\theta) \quad (۴۷-۸)$$

معادله (۴۷-۸) برحسب پتانسیل شیمیایی به صورت زیر نوشته می شود:

$$\Delta g = \sum_{i=1}^c x_i (\mu_i - \mu_i^\theta) \quad (۴۸-۸)$$

از طرفی بر اساس تعریف فوگاسیته می توان نوشت:

$$\Delta g = RT \sum_{i=1}^c x_i \ln \frac{f_i}{f_i^\theta} \quad (۴۹-۸)$$

که برای حالت اختلاط ایده آل خواهیم داشت.

$$\Delta g^{id} = RT \sum_{i=1}^c x_i \ln \frac{f_i^{id}}{f_i^\theta} = RT \sum_{i=1}^c x_i \ln \frac{x_i f_i^\theta}{f_i^\theta} \quad (۵۰-۸)$$

در این جا برای فوگاسیته ایده آل از رابطه  $f_i^{id} = x_i f_i^\theta$  استفاده شده است که  $f_i^\theta$  می تواند به صورت  $f_i^\circ$  نوشته شود. پس تغییرات اختلاط ایده آل انرژی گیس به صورت زیر حاصل می شود؛

$$\Delta g^{id} = RT \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i \quad (۵۱-۸)$$

با استفاده از رابطه  $\Delta s = -(\partial \Delta g / \partial T)_{P,x}$ ، تغییرات اختلاط ایده آل آنتروپی به صورت زیر به دست می آید.

$$\Delta S^{id} = -R \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i \quad (52-8)$$

### ۲-۴-۸ خواص اختلاط غیر ایده‌آل

برای خواص اختلاط محلول‌های واقعی از حالت‌های استاندارد برای هر جزء شروع می‌کنیم. پس برای تغییرات اختلاط انرژی گیبس می‌توان نوشت.

$$\Delta g = g - g^\circ = \sum x_i \bar{g}_i - \sum x_i g_i^\theta = \sum x_i (\bar{g}_i - g_i^\theta) \quad (53-8)$$

که رابطه بالا به صورت زیر بسط داده می‌شود:

$$\Delta g = \sum x_i (\mu_i - \mu_i^\theta) = RT \sum x_i \ln \frac{f_i}{f_i^\theta} = RT \sum x_i \ln \frac{x_i \gamma_{i,\theta} f_i^\theta}{f_i^\theta} \quad (54-8)$$

که بعد از ساده‌سازی خواهیم داشت.

$$\Delta g = RT \sum x_i \ln x_i + RT \sum x_i \ln \gamma_{i,\theta} \quad (55-8)$$

که زیر نویس « $\theta$ » حالت استاندارد را نشان می‌دهد. این حالت می‌تواند حالت ایده‌آل لوییس-راندال یا قانون هنری باشد. به همین ترتیب با مشتق‌گیری رابطه (۵۵-۸) نسبت به دما، تغییرات اختلاط آنتروپی حاصل می‌شود.

$$\Delta s = -R \sum x_i \ln x_i - R \sum x_i \ln \gamma_{i,\theta} - RT \sum x_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_{i,\theta}}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (56-8)$$

از طرفی برای  $\Delta h$  و  $\Delta v$  خواهیم داشت:

ف ۸، توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۲۷۱

$$\Delta h = \Delta g + T\Delta s \quad (57-8)$$

$$\Delta h = -RT^2 \sum x_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_{i,\theta}}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (58-8)$$

$$\Delta v = \left( \frac{\partial \Delta g}{\partial P} \right)_{T,x} \quad (59-8)$$

$$\Delta v = RT \sum x_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_{i,\theta}}{\partial P} \right)_{T,x} \quad (60-8)$$

ملاحظه می‌شود در حالتی که اختلاط ایده‌آل باشد،  $\gamma_{i,\theta} = 1$  است؛ در نتیجه  $\Delta h^{id} = \Delta v^{id} = 0$  می‌باشد. از طرفی برای محلول‌های پلیمر خواص اختلاط به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Delta h \cong 0 \quad ; \quad \Delta v \cong 0 \quad (61-8)$$

$$\Delta s = -R \sum x_i \ln x_i - R \sum x_i \ln \gamma_{i,\theta} \quad (62-8)$$

$$\Delta g = RT \sum x_i \ln x_i + RT \sum x_i \ln \gamma_{i,\theta} \quad (63-8)$$

به مخلوط‌های پلیمری، محلول‌های «نیمه ایده‌آل» اطلاق می‌شود.

## ۸-۵ توابع فزونی<sup>۱</sup>

ضرایب اکتیویته از داده‌های حجمی به‌ندرت حاصل می‌شود. اما از توابع فزونی می‌توان ضرایب اکتیویته را محاسبه کرد. توابع فزونی خواص ترمودینامیکی محلول‌های واقعی هستند

که به صورت توابع پسماند یا فزونی نسبت به حالت محلول‌های ایده‌آل در دما و فشار یکسان با ترکیب محلول واقعی تعریف می‌شوند. پس برای محلول‌های ایده‌آل تمام توابع فزونی صفر می‌باشند. بنابراین یک تابع فزونی برای خواص مقداری به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$M^E = M(T, P, x_1, \dots, x_c) - M^{id, \theta}(T, P, x_1, \dots, x_c) \quad ; \quad M = V, S, U, H, A, G \quad (64-8)$$

خواص مولی فزونی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$m^E = m(T, P, x_1, \dots, x_c) - m^{id, \theta}(T, P, x_1, \dots, x_c) \quad ; \quad m = v, s, u, h, a, g \quad (65-8)$$

که  $m^E = M^E/N$  بوده و  $N$  تعداد کل مول‌های سیستم است. خواص جزئی مولی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\bar{m}_i^E = \left( \frac{\partial M^E}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial (Nm^E)}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} \quad (66-8)$$

از طرفی با مشتق‌گیری از رابطه (۶۴-۸) خواهیم داشت:

$$\bar{m}_i^E = \bar{m}_i - \bar{m}_i^{id, \theta} \quad (67-8)$$

با ضرب دو طرف معادله (۶۷-۸) در  $x_i$  و جمع بستن خواهیم داشت:

$$m^E = \sum x_i \bar{m}_i - \sum x_i \bar{m}_i^{id, \theta} = m - m^{id, \theta} \quad (68-8)$$

که

$$m^E = \sum x_i \bar{m}_i^E \quad ; \quad m = \sum x_i \bar{m}_i \quad ; \quad m^{id, \theta} = \sum x_i \bar{m}_i^{id, \theta} \quad (69-8)$$

ف ۸ توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۲۷۳

توابع فزونی برای انرژی گیبس، آنتالپی، حجم و آنتروپی در حالت‌های کل و مولی به صورت‌های زیر نوشته می‌شوند:

$$G^E = G - G^{id} \quad ; \quad g^E = g - g^{id} \quad (۷۰-۸)$$

$$H^E = H - H^{id} \quad ; \quad h^E = h - h^{id} \quad (۷۱-۸)$$

$$V^E = V - V^{id} \quad ; \quad v^E = v - v^{id} \quad (۷۲-۸)$$

$$S^E = S - S^{id} \quad ; \quad s^E = s - s^{id} \quad (۷۳-۸)$$

تمام خواصی که مابین خواص مقداری برقرار است، همان خواص هم برای خواص فزونی نیز نوشته می‌شود:

$$H^E = U^E + PV^E \quad (۷۴-۸)$$

$$G^E = H^E - TS^E \quad (۷۵-۸)$$

$$A^E = U^E - TS^E \quad (۷۶-۸)$$

همچنین روابط مشتق جزئی برای توابع فزونی مانند توابع کل به صورت ذیل می‌باشند:

$$\left( \frac{\partial G^E}{\partial T} \right) = -S^E \quad (۷۷-۸)$$

$$\left( \frac{\partial(G^E/T)}{\partial(1/T)} \right) = H^E \quad (78-8)$$

$$\left( \frac{\partial G^E}{\partial P} \right) = V^E \quad (79-8)$$

روابط بین تغییرات اختلاط توابع فزونی از راه معادله (۶۷-۸) به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\bar{m}_i^E = \bar{m}_i - \bar{m}_i^{id,\theta} = (\bar{m}_i - m_i) - (\bar{m}_i^{id,\theta} - m_i) \quad (80-8)$$

که  $m_i$ ، خواص مولی جزء خالص  $i$  می‌باشد، پس با ضرب دو طرف معادله (۸۰-۸) در  $x_i$  و جمع بستن خواهیم داشت:

$$m^E = \sum x_i \bar{m}_i^E = \underbrace{\sum x_i (\bar{m}_i - m_i)}_{\Delta m} - \underbrace{\sum x_i (\bar{m}_i^{id,\theta} - m_i)}_{\Delta m^{id}} \quad (81-8)$$

پس خواهیم داشت.

$$m^E = \Delta m - \Delta m^{id} \quad (82-8)$$

حالا در این جا معادله (۸۱-۸) برای حجم نوشته می‌شود:

$$v^E = \Delta v - \underbrace{\Delta v^{id}}_0 ; \quad v^E = \Delta v \quad (83-8)$$

به همین ترتیب برای آنتالپی به دست می‌آید:

$$h^E = \Delta h - \underbrace{\Delta h^{id}}_0 ; \quad h^E = \Delta h \quad (84-8)$$

ف ۸ توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۲۷۵

که  $\Delta h$ ،  $\Delta v$  به ترتیب تغییرات اختلاط حجمی و آنتالپی می‌باشد. در این صورت برای آنتروپی می‌نویسیم.

$$s^E = \Delta s - \Delta s^{id} \quad (۸۵-۸)$$

پس با جایگذاری معادله (۸۵-۸) برای  $\Delta s^{id}$  خواهیم داشت:

$$s^E = \Delta s + R \sum x_i \ln x_i \quad (۸۶-۸)$$

به همین ترتیب برای انرژی گیس خواهیم داشت:

$$g^E = \Delta g - \Delta g^{id} \quad (۸۷-۸)$$

$$g^E = \Delta g - RT \sum x_i \ln x_i \quad (۸۸-۸)$$

به‌عنوان مثال برای یک محلول دوجزئی انرژی گیس فزونی به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$g^E = \Delta g - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (۸۹-۸)$$

به‌عبارتی تغییرات اختلاط انرژی گیس مولی برای مخلوط دوجزئی به‌صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\Delta g = g^E + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (۹۰-۸)$$

و انرژی گیس مولی یک محلول دوجزئی به‌صورت زیر نوشته می‌شود.

$$g = g^E + (x_1 g_1 + x_2 g_2) + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (۹۱-۸)$$

که  $g$  انرژی گیبس مولی مخلوط بوده و  $g_1 = \mu_1^\circ$  و  $g_2 = \mu_2^\circ$  برای اجزا خالص می‌باشد.

### ۸-۵-۱ ضریب اکتیویته برحسب انرژی فزونی گیبس

با استفاده از رابطه (۸-۶۷) برای انرژی گیبس جزئی مولی خواهیم داشت:

$$\bar{g}_i^E = \bar{g}_i - \bar{g}_i^{id,\theta} = \mu_i - \mu_i^{id,\theta} \quad (۸-۹۲)$$

که  $\theta$  نمایانگر حالت استاندارد می‌باشد، پس با استفاده از تعریف فوگاسیته، معادله (۸-۹۲) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \frac{f_i}{f_i^{id,\theta}} = RT \ln \frac{x_i \gamma_{i,\theta} f_i^\theta}{x_i f_i^\theta} \quad (۸-۹۳)$$

که  $f_i^\theta$ ، فوگاسیته استاندارد می‌باشد، پس بعد از ساده‌سازی خواهیم داشت:

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_{i,\theta} \quad (۸-۹۴)$$

از طرفی بر اساس رابطه (۸-۶۶) خواهیم داشت:

$$\bar{g}_i^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial (N g^E)}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \quad (۸-۹۵)$$

با ترکیب معادلات (۸-۹۴) و (۸-۹۵)، از مشتق‌گیری تابع فزونی گیبس ضریب اکتیویته به صورت زیر حاصل می‌شود:



ف ۸ توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۲۷۷

$$\ln \gamma_{i,\theta} = \left( \frac{\partial (G^E/RT)}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial (Ng^E/RT)}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \quad (96-8)$$

همچنین از روابط (۶۹-۸) و (۹۴-۸) می توان نوشت:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_{i,\theta} \quad (97-8)$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum N_i \ln \gamma_{i,\theta} \quad (98-8)$$

از طرفی با استفاده از رابطه زیر (که در فصل چهارم توضیح داده شد) ضریب اکتیویته به صورت زیر حاصل می شود:

$$\bar{m}_i^E = m^E - \sum x_j \left( \frac{\partial m^E}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_r, r \neq i, r \neq j} \quad (99-8)$$

$$\ln \gamma_{i,\theta} = \frac{g^E}{RT} - \sum x_j \left( \frac{\partial (g^E/RT)}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_r, r \neq i, r \neq j} \quad (100-8)$$

اثر دما و فشار بر ضریب اکتیویته از روابط ذیل به دست می آید. بر اساس رابطه گیبس - هلمولتز خواهیم داشت:

$$\frac{h^E}{RT^2} = - \left( \frac{\partial (g^E/RT)}{\partial T} \right)_{P,x_i} \quad (101-8)$$

از طرفی داریم:

$$h^E = \sum x_i \bar{h}_i^E \quad (102-8)$$

که  $\bar{h}_i^E$  آنتالپی فزونی جزئی جزء  $i$  می‌باشد، پس با جایگذاری روابط (۹۷-۸) و (۱۰۲-۸) در معادله (۱۰۱-۸) و برداشتن مجموعه از روی آن خواهیم داشت:

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_{i,\theta}}{\partial T} \right)_{P,x_i} = -\frac{\bar{h}_i^E}{RT^2} \quad ; \quad \bar{h}_i^E = \bar{h}_i - h_{i,pure} \quad (103-8)$$

از طرفی بر اساس رابطه (۷۸-۸) خواهیم داشت:

$$\bar{s}_i^E = -\left( \frac{\partial \bar{g}_i^E}{\partial T} \right)_{P,x_i} \quad (104-8)$$

که با جایگذاری رابطه (۹۴-۸) در (۱۰۴-۸) می‌توان نوشت:

$$\bar{s}_i^E = -\frac{\partial}{\partial T} (RT \ln \gamma_{i,\theta}) \quad (105-8)$$

اثر فشار بر ضریب اکتیویته به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\bar{v}_i^E = \left( \frac{\partial \bar{g}_i^E}{\partial P} \right)_{T,x_i} \quad ; \quad \bar{v}_i^E = \bar{v}_i - v_{i,pure} \quad (106-8)$$

با استفاده از رابطه (۹۴-۸) می‌توان نوشت:

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_{i,\theta}}{\partial P} \right)_{T,x_i} = \frac{\bar{v}_i^E}{RT} \quad ; \quad (P_i^\theta = P) \quad (107-8)$$

ف ۸ توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۲۷۹

معادله (۸-۱۰۷) زمانی صادق است که فشار مرجع فشار سیستم باشد. در شرایطی که فشار مرجع مقداری ثابت برای مثال  $P_i^\theta$  و یا فشار اشباع هر جزء، یعنی  $P_i^{sat}$  باشد؛ اثر فشار بر ضریب اکتیویته به صورت زیر حاصل می شود:

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_{i,\theta}}{\partial P} \right)_{T,x_i} = \frac{\bar{v}_i}{RT} ; \quad P_i^\theta = \text{ثابت} \quad (۸-۱۰۸)$$

روابط (۸-۱۰۷) و (۸-۱۰۸) در بخش بعد بیش تر بررسی می شود.

### ۸-۶ معادله گیبس - دوهم بر حسب ضریب اکتیویته

در فصل سوم معادله گیبس - دوهم عمومی به صورت زیر ارائه شد:

$$\sum x_i d\bar{m}_i = \left( \frac{\partial m}{\partial T} \right)_{P,N} dT + \left( \frac{\partial m}{\partial P} \right)_{T,N} dP \quad (۸-۱۰۹)$$

که  $m = g^E$  و  $\bar{m}_i = \bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i$  در نظر گرفته می شود، پس خواهیم داشت:

$$\sum x_i d \ln \gamma_{i,\theta} = \left( \frac{\partial (g^E/RT)}{\partial T} \right)_{P,N} dT + \left( \frac{\partial (g^E/RT)}{\partial P} \right)_{T,N} dP \quad (۸-۱۱۰)$$

با استفاده از رابطه (۸-۱۰۳):

$$\sum x_i d \ln \gamma_{i,\theta} = -\frac{h^E}{RT^2} dT + \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial g^E}{\partial P} \right)_{T,N} dP \quad (۸-۱۱۱)$$

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، مشتق انرژی گیس فزونی نسبت به فشار معین نیست. برای به دست آوردن آن می‌توان نوشت:

$$g^E = g - g^{id,\theta} = g - \sum x_i \bar{g}_i^{id,\theta} \quad (112-8)$$

با مشتق‌گیری از رابطه (۱۱۲-۸) خواهیم داشت:

$$\left( \frac{\partial g^E}{\partial P} \right)_{T,N} = \left( \frac{\partial g}{\partial P} \right)_{T,N} - \sum x_i \left( \frac{\partial \bar{g}_i^{id,\theta}}{\partial P} \right)_{T,N} \quad (113-8)$$

با استفاده از قانون زنجیره‌ای، رابطه (۱۱۳-۸) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\left( \frac{\partial g^E}{\partial P} \right)_T = v - \sum x_i \left( \frac{\partial \bar{g}_i^{id,\theta}}{\partial P_i^\theta} \right)_{T,N} \frac{dP_i^\theta}{dP} \quad (114-8)$$

که

$$\left( \frac{\partial \bar{g}_i^{id,\theta}}{\partial P_i^\theta} \right)_{T,N} = v_i^\theta \quad (115-8)$$

پس رابطه (۱۱۴-۸) به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\left( \frac{\partial g^E}{\partial P} \right)_{T,x} = v - \sum x_i v_i^\theta \left( \frac{dP_i^\theta}{dP} \right) \quad (116-8)$$

سه انتخاب برای  $P_i^\theta$  در نظر گرفته می‌شود که به صورت زیر توضیح داده می‌شود:

ف ۸ توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۲۸۱

- ۱- انتخاب اول: ثابت  $P_i^\theta = P_i^{sat}$  برای تمام اجزا باشد که در این صورت  $dP_i^\theta/dP=0$  است.
  - ۲- انتخاب دوم:  $P_i^\theta = P_i^{sat}$  برای تمام اجزا در نظر گرفته می شود چون دما ثابت است، پس  $dP_i^{sat}/dP=0$  می باشد.
  - ۳- انتخاب سوم:  $P_i^\theta = P$  در نظر گرفته شود که در این حالت  $dP_i^\theta/dP=1$  است.
- بنابراین برای انتخاب های اول و دوم خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial g^E}{\partial P}\right)_{T,N} = v \quad (117-8)$$

و برای انتخاب سوم:

$$\left(\frac{\partial g^E}{\partial P}\right)_{T,N} = v - \sum x_i v_i^\theta = v^E \quad (118-8)$$

پس با جایگذاری روابط (۱۱۷-۸) و (۱۱۸-۸) در معادله (۱۱۱-۸) خواهیم داشت:

$$\sum x_i d \ln \gamma_{i,\theta} = -\frac{h^E}{RT^2} dT + \frac{v}{RT} dP \quad (\text{معادله «گیس - دوهم» انتخاب های ۱ و ۲}) \quad (119-8)$$

$$\sum x_i d \ln \gamma_{i,\theta} = -\frac{h^E}{RT^2} dT + \frac{v^E}{RT} dP \quad (\text{معادله «گیس - دوهم» انتخاب ۳}) \quad (120-8)$$

معادله (۱۱۹-۸) و (۱۲۰-۸) روابط گیس-دوهم بر حسب ضریب اکتیویته می باشند. حال اگر حالت ایده آل لوییس-راندال را حاکم کنیم، پس  $v^E = \Delta v$  و  $h^E = \Delta h$  خواهد بود. در این صورت معادله (۱۲۰-۸) به صورت زیر نوشته می شود:

$$\sum x_i d \ln \gamma_{i,\theta} = -\frac{\Delta h}{RT^2} dT + \frac{\Delta v}{RT} dP \quad (121-8)$$

در شرایطی که دمای سیستم ثابت باشد (ثابت  $T$ ) و آثار فشار قابل اغماض باشد، به طوری که  $\Delta v \cong 0$  در نظر گرفته شود، خواهیم داشت:

$$\sum x_i d \ln \gamma_{i,\theta} = 0 \quad (122-8)$$

معادله (۱۲۲-۸) رابطه مهمی است که در بخش‌های بعدی بررسی خواهد شد. حالا در این جا می‌توان نوشت:

$$\Delta h = \sum x_i (\bar{h}_i - h_i^\theta) \quad (123-8)$$

پس با جایگزینی رابطه (۱۲۳-۸) در رابطه (۱۲۱-۸)، معادله گیبس-دوهم دوباره به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\sum x_i \left[ d \ln \gamma_{i,\theta} - \frac{h_i^\theta - \bar{h}_i}{RT^2} dT - \frac{\bar{v}_i - v_i^\theta (dP_i^\theta / dP)}{RT} dP \right] = 0 \quad (124-8)$$

بنابراین رابطه (۱۲۴-۸) زمانی برقرار است که معادله زیر، یعنی عبارت داخل کروشه مساوی صفر باشد:

$$d \ln \gamma_{i,\theta} = \frac{h_i^\theta - \bar{h}_i}{RT^2} dT + \frac{\bar{v}_i - v_i^\theta (dP_i^\theta / dP)}{RT} dP \quad (125-8)$$

پس با مشتق‌گیری جزئی از رابطه (۱۲۵-۸) خواهیم داشت:

ف ۸ توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۲۸۳

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_{i,\theta}}{\partial T} \right)_{P,N} = \frac{h_i^\theta - \bar{h}_i}{RT^2} = -\frac{\bar{h}_i^E}{RT^2} \quad (126-8)$$

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_{i,\theta}}{\partial P} \right)_{T,N} = \frac{\bar{v}_i - v_i^\theta (dP_i^\theta / dP)}{RT} \quad (127-8)$$

ملاحظه می‌شود که با انتخاب‌های ۱ و ۲ معادله (۱۰۸-۸) و با انتخاب ۳ معادله (۱۰۷-۸) حاصل می‌شوند. در شرایطی که حالت استاندارد محلول ایده‌آل در رقت بینهایت باشد، فوگاسیته محلول ایده‌آل برحسب قانون هنری به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$f_j^{id,\infty} = x_j H_{ji} \quad (128-8)$$

که  $H_{ji}$  ثابت هنری جزء  $j$  در حلال  $i$  می‌باشد. پس خواهیم داشت:

$$d \ln f_j^{id,\infty} = d \ln H_{ji} \quad ; \quad x_j = \text{ثابت} \quad (129-8)$$

با مشتق‌گیری از رابطه (۱۲۹-۸) می‌توان نوشت:

$$\left( \frac{\partial \ln H_{ji}}{\partial T} \right)_{P,N} = \left( \frac{\partial \ln f_j^{id,\infty}}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (130-8)$$

از طرفی پیش از این در فصل پنجم نشان داده شد:

$$\left( \frac{\partial \ln f_j^{id,\infty}}{\partial T} \right)_{P,N} = \frac{h_j^{ig} - \bar{h}_j^\infty}{RT^2} \quad (131-8)$$

سپس اثر دما بر ثابت هنری به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\left( \frac{\partial \ln H_{ji}}{\partial T} \right)_{P,N} = \frac{h_j^{ig} - \bar{h}_j^\infty}{RT^2} \quad (132-8)$$

به همین ترتیب اثر فشار بر ثابت هنری با استفاده از روابط زیر حاصل می‌شوند:

$$\left( \frac{\partial \ln f_j^{id,\infty}}{\partial P} \right)_{T,N} = \frac{\bar{v}_j^\infty}{RT} \quad (133-8)$$

$$\left( \frac{\partial \ln H_{ji}}{\partial P} \right)_{T,N} = \frac{\bar{v}_j^\infty}{RT} \quad (134-8)$$

از رابطه (۱۳۴-۸) ثابت هنری در فشار بالای اتمسفر به صورت زیر به دست می‌آید:

$$H_{ji}(T,P) = H_{ji}(T,1bar) \exp \int_1^P \frac{\bar{v}_j^\infty}{RT} dP \quad (135-8)$$

## ۷-۸ ضرایب اکتیویته از توابع فزونی در مخلوط‌های دوجزئی

انرژی گیس مولی  $g^E$  یک مخلوط در دمای ثابت بستگی به ترکیب محلول داشته و در مقیاس کم به فشار وابسته می‌باشد. در فشارهای پایین و متوسط و دور از نقطه بحرانی محلول، اثر فشار قابل اغماض می‌باشد. محلولی دوجزئی ملاحظه شود که خواص فزونی آن نسبت به حالت استاندارد مایع خالص به دست آمده است. حالت مرجع و محلول استاندارد در دما و فشار مخلوط می‌باشند. برای چنین مخلوط غیر ایده‌الی شرایط مرزی به صورت زیر نوشته می‌شود:



ف ۸، توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۲۸۵

$$\begin{aligned} g^E = 0 & ; x_1 = 0 , x_2 = 1 \\ g^E = 0 & ; x_1 = 1 , x_2 = 0 \end{aligned} \quad (136-8)$$

داده‌های آزمایشگاهی  $g^E$  در فشارهای پایین از روابط زیر محاسبه می‌شوند:

$$g^E = RT \sum_{i=1}^c x_i \ln \gamma_i \quad (137-8)$$

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \quad (138-8)$$

که  $P$  فشار تعادلی کل سیستم،  $y_i$  و  $x_i$  کسرهای مولی فازهای بخار و مایع می‌باشند. البته باید توجه داشت که معادله (۱۳۸-۸) در فشارهای پایین و اتمسفری صادق می‌باشد. روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری داده‌های تجربی ارائه شده است که در بخش‌های بعدی به آن‌ها پرداخته خواهد شد. داده‌های تجربی گستردگی زیاد دارد که به ساختار اجزای تشکیل‌دهنده مخلوط‌ها مربوط است. برای توصیف داده‌ها و مرتبه غیر ایده‌آلی آن‌ها از لگاریتم نسبت ضریب‌های اکتیویته اجزای مخلوط دوجزئی استفاده می‌شود. از طرفی روابط بسیار ساده تا روابط پیچیده برای ضریب اکتیویته پیشنهاد شده است. برای محلول‌های دوجزئی یک چند جمله‌ای برای انرژی گیس مولی به صورت زیر ارائه شده است:

$$g^E = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 + \dots] \quad (139-8)$$

رابطه (۱۳۹-۸) به معادله بسط ردلیخ - کیستر<sup>۱</sup> معروف است. معمولاً روابط ساده‌تری از معادله مذکور با حذف ثابت‌های معادله پیشنهاد شده است. دو معادله یا مدل ضریب اکتیویته که بیش‌تر مورد استفاده قرار گرفته است، عبارتند از:

---

1. Redlich-kister expansion

۱- معادله دو پسوندی مارگولس<sup>۱</sup>

۲- معادله دو پارامتری بسط ردلیخ - کیستر

در این جا نخست به معادله دو پسوندی یا یک پارامتری مارگولس پرداخته می‌شود. پس با استفاده از معادله (۸-۱۳۹) و فرض  $B = C = D = \dots = 0$  خواهیم داشت.

$$g^E = Ax_1x_2 \quad (۸-۱۴۰)$$

در این صورت با استفاده از معادله (۸-۹۶) روابط ضرایب اکتیویته برای محلول دوجزئی به صورت زیر حاصل می‌شوند.

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2 \quad (۸-۱۴۱)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2 \quad (۸-۱۴۲)$$

که  $A = A(T)$  می‌باشد. ضرایب اکتیویته در رقت بینهایت از معادلات (۸-۱۴۱) و (۸-۱۴۲) به صورت زیر به دست می‌آیند:

$$\gamma_1^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 0, x_2 \rightarrow 1} \gamma_1 = \exp\left(\frac{A}{RT}\right) \quad (۸-۱۴۳)$$

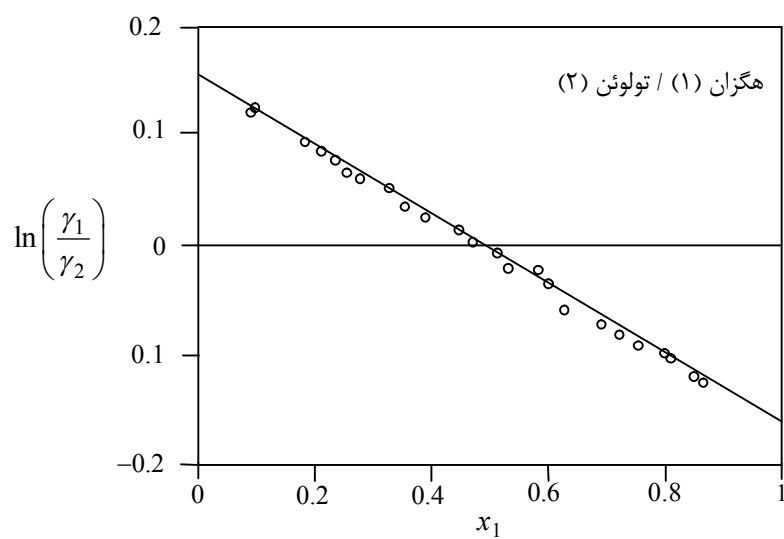
$$\gamma_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0, x_1 \rightarrow 1} \gamma_2 = \exp\left(\frac{A}{RT}\right) \quad (۸-۱۴۴)$$

ف ۸ توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۲۸۷

حالا در این جا اگر معادلات (۸-۱۴۱) و (۸-۱۴۲) را از هم کم کرده و ساده کنیم، خواهیم داشت:

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{A}{RT}(1-2x_1) \quad (۸-۱۴۵)$$

ملاحظه می شود که لگاریتم نسبت ضرایب اکتیویته تابعی خطی از کسر مولی می باشد. برای توصیف و چگونگی رفتار غیر ایده آل مخلوط های دوجزئی لگاریتم نسبت ضرایب اکتیویته برحسب کسر مولی جزء ۱ رسم می شود؛ به عنوان مثال منحنی مذکور برای سیستم هگزان (۱) / تولوئن (۲) در فشار ۱۰۱۳ بار بر اساس شکل ۸-۸ رسم شده است.



شکل ۸-۸ نسبت ضرایب اکتیویته برای مخلوط ساده هگزان(۱)/ تولوئن(۲) در فشار ۱۰۱۳ بار

ملاحظه می‌شود که خط مستقیمی داده‌های مذکور را برازش کرده است، به طوری که مخلوط ساده مذکور معادله دو پسوندی مارگولس برای محاسبه ضرایب اکتیویته چنین مخلوطی مناسب می‌باشد.

برخی از سیستم‌های دوجزئی از معادله دو پسوندی (یک پارامتری) مارگولس تبعیت نمی‌کنند، به طوری که رفتار آن‌ها بسیار پیچیده بوده و لازم است معادلات مناسب‌تری برای برازش داده‌های ضرایب اکتیویته استفاده شود. از دیگر معادلات تجربی معادله دو پارامتری مارگولس یا بسط ردلیخ - کیستر به شرح زیر می‌باشد:

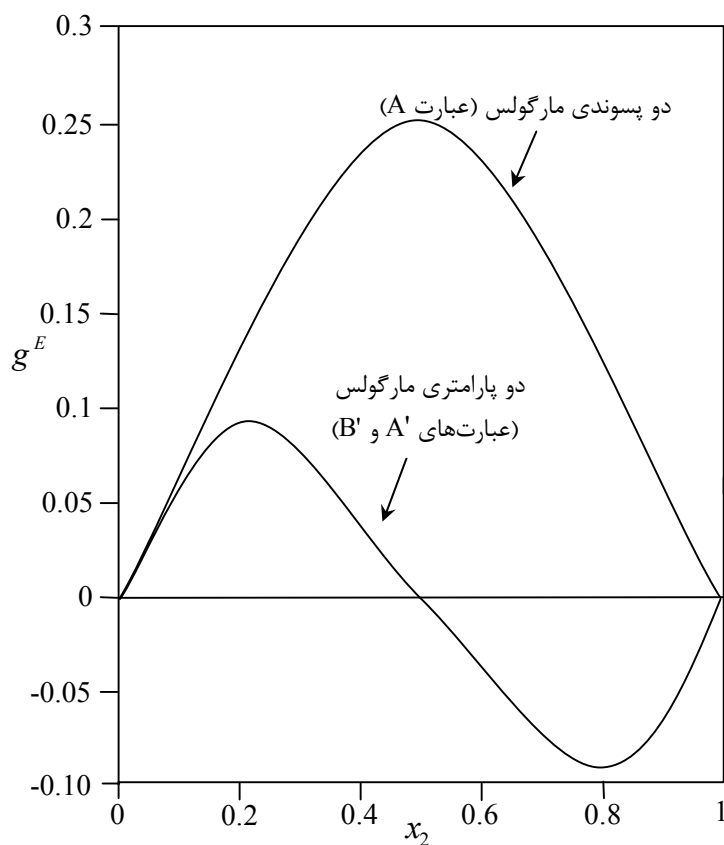
$$g^E = x_1 x_2 [A' + B'(x_1 - x_2)] \quad ; \quad C = D = \dots = 0 \quad (146-8)$$

که با مشتق‌گیری جزئی از معادله (۱۳۶-۸) روابط زیر برای ضرایب اکتیویته حاصل می‌شوند.

$$\ln \gamma_1 = (A' + 3B')x_2^2 - 4B'x_2^3 \quad (147-8)$$

$$\ln \gamma_2 = (A' - 3B')x_1^2 + 4B'x_1^3 \quad (148-8)$$

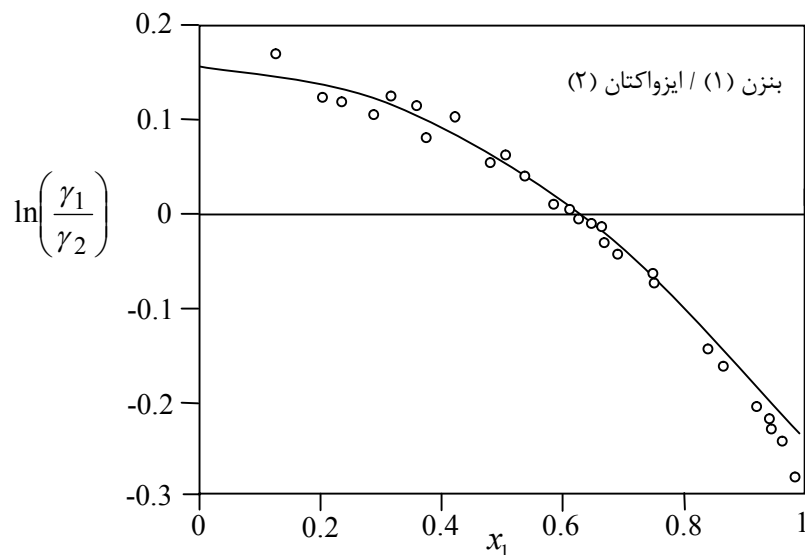
به طور کلی  $g^E$  برحسب کسر مولی  $x_2$  برای معادلات (۱۴۰-۸) و (۱۴۶-۸) در شکل ۹-۸ مشاهده می‌شود.



شکل ۸-۹ توابع  $g^E$  برای مدل های دو پسوندی مارگولس و دو پارامتری ردلیخ-کیستر

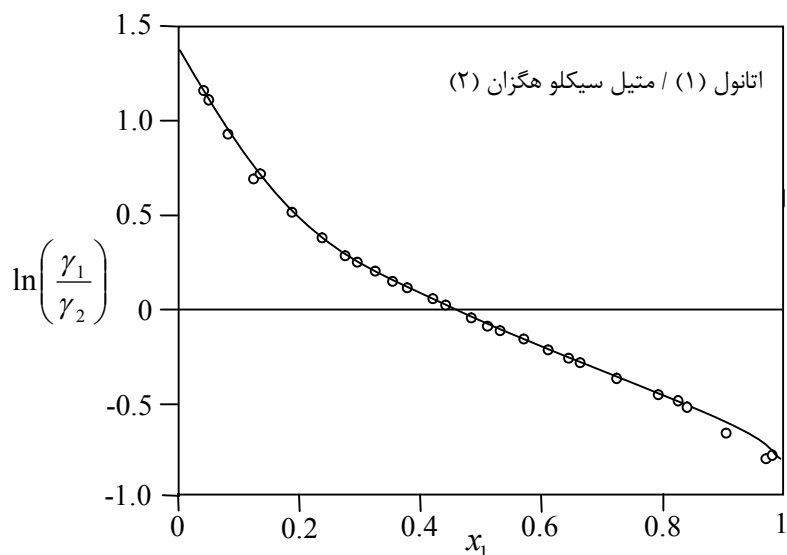
داده های آزمایشگاهی برای محلول های دارای پیچیدگی بیش تر یا نیمه ایده آل مانند سیستم بنزن (۱) / ایزواکتان (۲) در فشارهای کل مختلف ۰/۹۸۱ تا ۱/۰۱۳ بار در شکل ۸-۱۰ نشان داده شده است. همان گونه که از شکل ملاحظه می شود، منحنی نسبت ضرایب اکتیویته خطی نبوده و با استفاده از مدل دو پارامتری مارگولس به صورت  $A'/RT = 0.433$  و  $B'/RT = 0.104$  با استفاده از برازش داده ها حاصل شده است. ملاحظه می شود که نسبت های حجم مولی بنزن / ایزواکتان متفاوت می باشند و بیش تر از نسبت حجم مولی هگزان / تولوئن است.

بنابراین اثر اندازه ملکولی در غیر ایده‌آل بودن محلول نقش مهمی دارد. در گروهی از سیستم‌های دوتایی، رفتار سیستم خیلی پیچیده و به عبارتی محلول خیلی غیر ایده‌آل می‌باشد. در این گونه سیستم‌ها، لگاریتم نسبت ضرایب اکتیویته نه فقط خطی نیست بلکه منحنی آن نقطه عطف نیز دارد. به طور معمول رابطه چهار پارامتری ردلیخ - کیستر برای برازش داده‌های آن‌ها لازم می‌باشد. این گونه سیستم‌ها پیوندهای هیدروژنی دارند و ساختار آن‌ها قطبی می‌باشد؛ به عنوان مثال سیستم دوتایی اتانول (۱) / متیل سیکلو هگزان (۲) را می‌توان نام برد. شکل ۸-۱۱ نسبت ضرایب اکتیویته را برای چنین سیستمی در ناحیه دمایی  $30-35^{\circ}C$  نشان می‌دهد. از سیستم‌های دیگر می‌توان برای مثال اسید استیک / آب را نام برد که کاملاً غیر قطبی است و پیوندهای هیدروژنی دارد، اما این سیستم دارای شکل سهموی در  $g^E$  می‌باشد. علی‌رغم سهموی بودن، رفتار سیستم بسیار پیچیده می‌باشد و  $h^E$  و  $Ts^E$  آن‌ها نامتقارن است.



شکل ۸-۱۰ نسبت ضرایب اکتیویته برای مخلوط نیمه غیر ایده‌آل بنزن (۱) / ایزواکتان (۲) در فشارهای

۰/۹۸۱-۱/۰۱۳ بار و دمای ۲۵ درجه فارنهایت



شکل ۸-۱۱ نسبت ضرایب اکتیویته برای مخلوط بسیار پیچیده اتانول (۱) / متیل سیکلو هگزان (۲) در بازه  $30-35^{\circ}C$

### ۸-۸ روش‌های اندازه‌گیری ضریب اکتیویته در مخلوط‌ها

روش‌های مختلفی برای محاسبه غیر مستقیم ضرایب اکتیویته ارائه شده است. باید توجه داشت ضرایب اکتیویته به طور مستقیم قابل اندازه‌گیری نمی‌باشند. معمولاً برای توصیف تعادل بخار-مایع برای سیستمی لازم است که کسر مولی یا ترکیب اجزای آن در دو فاز مایع و بخار اندازه‌گیری شده و هم‌چنین دما و فشار معین شود. از طرفی اندازه‌گیری تعادلات بخار-مایع مشکل می‌باشد، به طوری که توجه و دقت خاص برای اندازه‌گیری لازم است. پدیده‌های تعادلات بخار-مایع تنوع زیادی در مواد دارند. بعضی از مواد در تعادل‌ها نقطه هم‌جوشانی<sup>۱</sup> دارند. در تعادلات فشار بالای حلالیت گازها در مایعات، در حوالی نقطه بحرانی گازهای غیر امتزاج‌پذیر وجود دارند. از طرفی در تعادلات گاز

1. Azeotrope

طبیعی در فشار بالا پدیده چگالش وارونگی<sup>۱</sup> به وقوع می‌پیوندد. به‌طور معمول اندازه‌گیری تعادلات بخار-مایع به دو گروه «اندازه‌گیری تعادلات بخار-مایع (VLE) در فشار پایین» و «اندازه‌گیری تعادلات بخار-مایع (VLE) در فشار بالا» تقسیم می‌شوند.

هدف در این بخش اشاره خیلی مختصر به انواع و روش‌های اندازه‌گیری تعادلات بخار-مایع می‌باشد. توضیح و بحث درخصوص جزئیات این‌گونه روش‌ها خارج از اهداف این فصل است. روش‌های اندازه‌گیری تعادلات بخار-مایع در فشار پایین به‌صورت زیر ارائه شده است:

۱- روش‌های سکونی یا ایستایی<sup>۲</sup>

۲- اندازه‌گیری ضرایب اکتیویته در رقت بینهایت<sup>۳</sup>

۳- روش‌های نقطه شبنم یا نقطه جوش<sup>۴</sup>

۴- روش‌های دینامیکی (چرخش مجدد جریان)<sup>۵</sup>

با استفاده از هر کدام از روش‌های مذکور داده‌های زیادی برای مواد مختلف در منابع علمی ارائه شده است. از میان روش‌های بالا، روش استاتیکی به‌صورت گسترده برای اندازه‌گیری تعادلات بخار-مایع استفاده شده است. داده‌های روش استاتیک به‌صورت‌های زیر اندازه‌گیری شده است:

۱- داده‌های تعادل بخار-مایع هم‌دما (P-x-y)<sup>۶</sup>

۲- داده‌های فشار تعادل بخار-مایع هم‌دما (P-x یا P-y)

۳- داده‌های تعادل بخار-مایع ایزوبار (T-x-y)<sup>۷</sup>

۴- داده‌های نقطه شبنم یا نقطه جوش (T-x یا T-y)

1. Retrograde condensation
2. Static vle method
3. Infinite dilute activity coefficient
4. Dew point / or bubble point method
5. Dynamic method / recirculation of flow
6. Isothermal vle
7. Isobaric vle



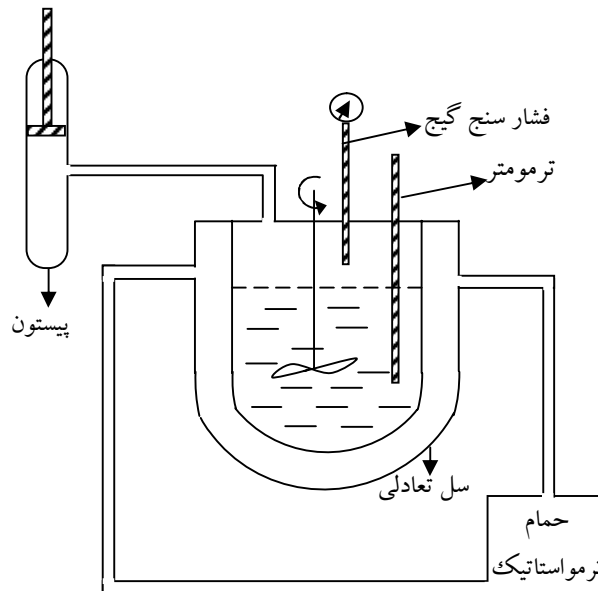
روش‌های اندازه‌گیری همراه با دستگاه‌های مورد نیاز در کتاب تعادل فازی دیوید رال<sup>۱</sup> و آندرس مول باورر<sup>۲</sup> به‌طور مفصل توضیح داده شده است. در این‌جا مختصری به روش استاتیکی گیبس و وان نس<sup>۳</sup> پرداخته می‌شود.

در روش استاتیکی لازم است تا اجزای خالص نخست گاززدایی<sup>۴</sup> شوند به‌صورتی که تمام هوا و گازهای موجود در فاز مایع باید از راه یک سیستم خلأ از محلول خارج شوند. این بخش مهم‌ترین و سخت‌ترین قسمت روش استاتیکی است. در روش استاتیکی معمولاً ترکیب فاز بخار اندازه‌گیری نمی‌شود. در فشار کل حجم فاز بخار خیلی کم در نظر گرفته می‌شود. به‌طور معمول داده‌ها به‌صورت هم‌دما و یا هم‌فشار اندازه‌گیری می‌شوند. در این روش معمولاً داده‌های هم‌فشار راحت‌تر به‌دست می‌آیند؛ به‌عبارتی فشار سیستم همیشه ثابت نگه داشته و دمای نقطه جوش و یا دمای نقطه شبنم اندازه‌گیری می‌شود.

در این روش معمولاً از معادله گیبس - دوهم برای سازگاری داده‌ها استفاده می‌شود. چون فشار بخار پایین است، معمولاً از عبارت  $v^E/RT$  صرف نظر می‌شود. گیبس و وان‌نس در ۱۹۷۲ از یک سل تعادلی استاتیکی که به یک پیستون وصل می‌شد، استفاده کردند. مایعات قبل از ریختن درون سل از راه سیستم خلأ گاززدایی می‌شوند. هم‌چنین مایعات در سل نیز توسط پمپ خلأ گاززدایی می‌شوند. معمولاً حجم سل حدود  $100\text{ cm}^3$  می‌باشد. بر اساس شکل ۸-۱۲ سل را درون یک حمام ترمواستاتیکی برای آزمایش هم‌دما قرار می‌دهند. نخست فشار بخار اجزای خالص (مایعات خالص) با استفاده از مانومتر یا سنسور فشار<sup>۵</sup> اندازه‌گیری می‌شود. می‌شود. سپس با اضافه کردن جزء دوم به سل و گاززدایی سیستم، فشار بخار دوباره اندازه‌گیری می‌شود. یک همزن نیز همواره در محلول برای ثابت نگه‌داشتن حالت تعادلی قرار دارد. در این حالت داده‌های فشار بخار به‌صورت  $P-x$  اندازه‌گیری می‌شوند. به این ترتیب از داده‌های فاز بخار صرف نظر می‌شود.

---

1. David real  
2. Muhlbaurer  
3. Van nes  
4. Degasing  
5. Pressure transducer



شکل ۸-۱۲ دستگاه اندازه‌گیری تعادلات فازی بخار-مایع استاتیکی

### ۸-۹ محاسبه ضریب اکتیویته از داده‌های تجربی

همان طور که در بخش قبل توضیح داده شد، داده‌های تجربی به صورت‌های مختلف  $P-x$ ،  $P-x-y$ ،  $T-x$  یا  $T-y$  با روش استاتیکی حاصل می‌شود. در یک مخلوط خواص مولی جزئی از راه معادله گیبس-دوهم به یکدیگر مرتبط می‌شوند. سپس بعد از محاسبه ضریب اکتیویته از داده‌های تجربی می‌توان صحت داده‌ها را به کمک معادله گیبس-دوهم بررسی کرد؛ به طور مثال در بعضی از مواقع برای سیستم‌های پلیمری و الکترولیت‌ها فقط داده‌های حلال قابل اندازه‌گیری می‌باشند. سپس با استفاده از معادله گیبس-دوهم می‌توان ضریب اکتیویته جزء حل‌شونده یعنی پلیمرها و یا الکترولیت‌ها را محاسبه کرد. هم‌چنین ضریب اکتیویته را از داده‌های تعادلی  $P-x-y$  می‌توان به صورت زیر محاسبه کرد:

$$\gamma_i = \frac{f_i^v}{x_i f_i^\circ} \quad (8-149)$$

ف ۸ توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۲۹۵

که  $f_i^v$  فوگاسیته فاز بخار برای جزء  $i$ ،  $f_i^\circ$  فوگاسیته مایع چگال و  $x_i$  کسر مولی فاز مایع می‌باشد. برای محلول‌های مایع از محلول استاندارد به صورت قانون راتول استفاده می‌شود، پس در فشارهای پایین معادله (۸-۱۴۹) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \quad (۸-۱۵۰)$$

که در این جا فاز بخار ایده‌آل در نظر گرفته شده است. اگر ضریب اکتیویته یک جزء از معادله (۸-۱۴۹) محاسبه شده باشد، آن‌گاه ضریب اکتیویته جزء دوم از معادله گیس-دوهم به صورت زیر به دست می‌آید:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad ; \quad v^E = 0, T = \text{ثابت} \quad (۸-۱۵۱)$$

با جابه‌جایی عبارت‌های معادله (۸-۱۵۱) و مشتق‌گیری خواهیم داشت:

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} = x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_2} \quad (۸-۱۵۲)$$

اگر داده‌های فشار بخار تعادلی برای جزء ۱ به صورت  $\gamma_1 = \gamma_1(x_2)$  به دست آمده باشد، داده‌های جزء دوم با استفاده از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$\frac{d \ln(\gamma_1/\gamma_2)}{dx_2} = \frac{1}{x_2} \frac{d \ln \gamma_1}{dx_2} \quad (۸-۱۵۳)$$

با فرض یک چند جمله‌ای برای  $\ln \gamma_1$  برحسب  $x_2$  می‌توان نوشت:

$$\ln \gamma_1 = \alpha_2 x_2^2 + \alpha_3 x_2^3 + \dots \quad (154-8)$$

با مشتق‌گیری از رابطه (۱۵۴-۸) و جایگذاری در معادله (۱۵۳-۸) خواهیم داشت:

$$\frac{d \ln(\gamma_1/\gamma_2)}{dx_2} = \frac{1}{x_2} (2\alpha_2 x_2 + 3\alpha_3 x_2^2 + \dots) \quad (155-8)$$

سپس با انتگرال‌گیری از معادله (۱۵۵-۸) و با استفاده از شرایط مرزی  $x_2 = 1$  ؛  $\gamma_2 = 1$  خواهیم داشت:

$$\ln \gamma_2 = \left( \alpha_2 + \frac{3}{2} \alpha_3 + \dots \right) x_1^2 - (\alpha_3 + \dots) x_1^3 + (\alpha_4 + \dots) x_1^4 \quad (156-8)$$

به این ترتیب ضریب اکتیویته جزء ۲ برحسب ثابت‌های ضریب اکتیویته جزء ۱ به صورت تابع چندجمله‌ای از کسر مولی ماده ۱ به دست می‌آید. در ادامه تبدیل داده‌های فشار تعادلی در دمای ثابت و داده‌های نقطه جوش در فشار ثابت برای محاسبه ضریب اکتیویته بررسی می‌شود.

### ۸-۹-۱ تبدیل داده‌های فشار کل در تعادلات بخار-مایع هم‌دما<sup>۱</sup>

در این‌جا با استفاده از روش استاتیکی داده‌های تعادلی به صورت  $P-x_1$  برای یک سیستم دوجزئی به دست می‌آید. داده‌های فشار بخار کل در دمای ثابت برای محلول با کسر مولی معین حاصل می‌شود. در این‌جا با تغییر کسر مولی فاز مایع در دمای ثابت، فشار کل فاز بخار اندازه‌گیری می‌شود داده‌های فاز بخار مانند کسر مولی اندازه‌گیری نمی‌شوند، هم‌چنین فاز بخار ممکن است ایده‌آل در نظر گرفته شود. چگونگی تبدیل داده‌ها<sup>۲</sup> به وسیله روش عددی بارکر<sup>۱</sup> به صورت زیر توسعه داده شده است:

1. Isothermal total-pressure  
2. Data reduction

### ۸-۹-۱-۱ روش بارکر

در این قسمت داده‌های تجربی فشار کل بخار به صورت  $P_i^{\text{exp}} - x_1$  نشان داده می‌شوند. فشار حباب محاسباتی از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$P_i^{\text{cal}} = x_1 \gamma_1 P_1^{s'} + x_2 \gamma_2 P_2^{s'} \quad (157-8)$$

فشار بخار اصلاح شده مایع خالص ۱  $P_1^{s'}$

فشار بخار اصلاح شده مایع خالص ۲  $P_2^{s'}$

که  $P_1^{s'}$  و  $P_2^{s'}$  با استفاده از معادله ویریال برای فاز بخار به صورت زیر محاسبه می‌شوند:

$$P_1^{s'} = P_1^{\text{sat}} \exp \left[ \frac{(v_1^l - B_{11})(P - P_1^{\text{sat}}) - P \delta_{12} y_2^2}{RT} \right] \quad (158-8)$$

$$P_2^{s'} = P_1^{\text{sat}} \exp \left[ \frac{(v_2^l - B_{22})(P - P_2^{\text{sat}}) - P \delta_{12} y_1^2}{RT} \right] \quad (159-8)$$

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

معادلات (۱۵۷-۸) تا (۱۵۹-۸) زمانی صادق است که رفتار بخار تعادلی مواد خالص و مخلوط مایع از معادله حالت ویریال با ضریب دوم تبعیت کنند. هم‌چنین مقادیر  $v^l$ ،  $B$ ،  $P^{\text{sat}}$  و  $\delta_{12}$  برای مواد خالص موجود باشند. با استفاده از برابری فوگاسیته اجزا در حالت تعادل می‌توان کسر مولی اجزا را در فاز بخار به صورت زیر به دست آورد.

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{s'}}{P} \quad ; \quad y_2 = \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{s'}}{P} \quad (160-8)$$

برای محاسبه ضریب اکتیویته در فاز مایع برحسب کسر مولی از مدل‌ها و روابط تجربی متعدد می‌توان استفاده کرد. در این جا ضریب اکتیویته برای جزء ۱ به صورت زیر استفاده می‌شود.

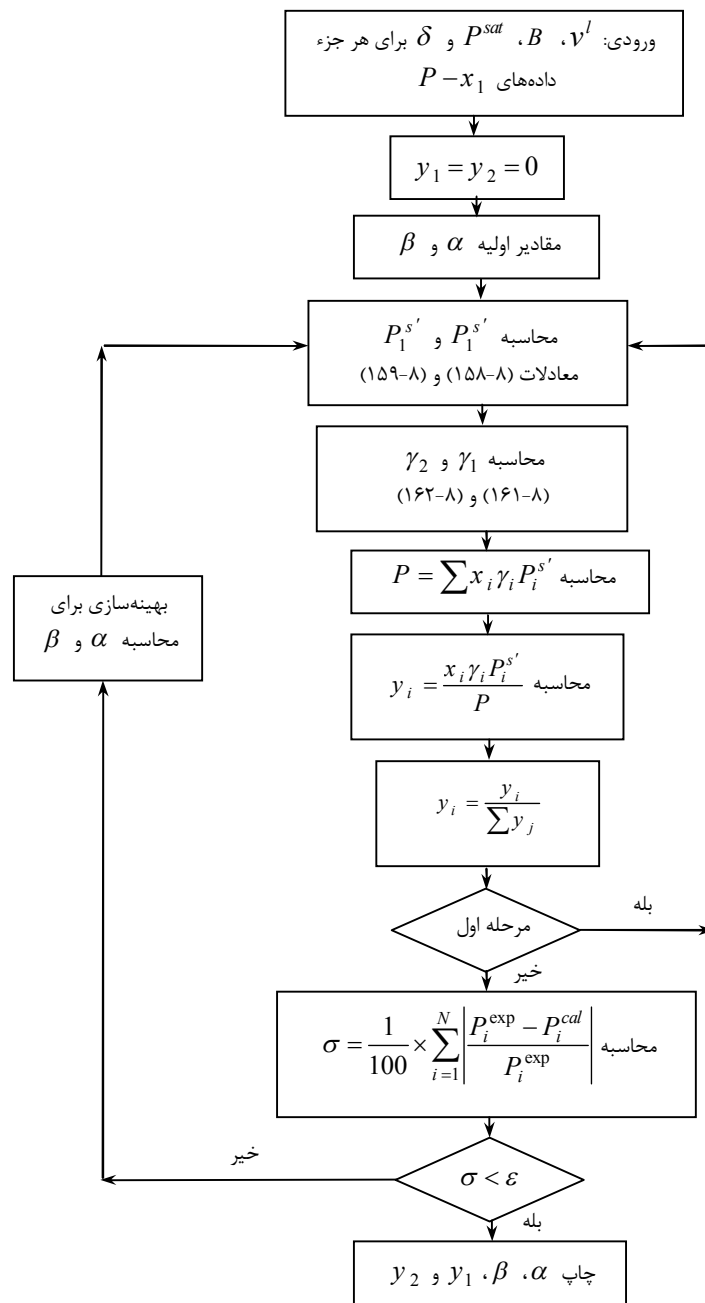
$$\ln \gamma_1 = \alpha x_2^2 + \beta x_2^3 \quad (161-8)$$

که با استفاده از معادله گیبس - دوهم خواهیم داشت:

$$\ln \gamma_2 = \left( \alpha + \frac{3}{2} \beta \right) x_1^2 - \beta x_1^3 \quad (162-8)$$

که  $\alpha$  و  $\beta$  پارامترهای تنظیمی مدل می‌باشند و از راه بهینه‌سازی داده‌های  $P-x_1$  به دست می‌آیند. باید توجه داشت که در مرحله اول محاسبات، مقادیر  $y_1$  و  $y_2$  در معادلات (۱۵۸-۸) و (۱۵۹-۸) برابر صفر در نظر گرفته می‌شوند، به طوری که  $P_1^{s'} = P_1^{sat}$  و  $P_2^{s'} = P_2^{sat}$  می‌باشند. در مرحله دوم که ضرایب اکتیویته محاسبه شدند، کسر مولی اجزا در فاز بخار با استفاده از روابط (۱۶۰-۸) حاصل می‌شوند.

برای به دست آوردن پارامترهای تنظیمی  $\alpha$  و  $\beta$  لازم است تا معادلات (۱۵۷-۸) تا (۱۶۲-۸) هم‌زمان با هم حل شوند. در اصل با داشتن دو نقطه  $x_1$  و  $P$  می‌توان پارامترهای تنظیمی را محاسبه کرد، اما با توجه به این که در عمل بیش از دو نقطه داده  $P-x_1$  موجود است، می‌توان مقادیر  $\alpha$  و  $\beta$  را از راه بهینه‌سازی داده‌ها با استفاده از تابع هدف محاسبه کرد. روش محاسبات به صورت تقریب‌های جایگزینی<sup>۱</sup> انجام می‌شود. شکل ۸-۱۳ روند نمای محاسبات را نشان می‌دهد.



شکل ۸-۱۳ روش بارکر برای بهینه‌سازی و تبدیل داده‌ها

همان‌گونه که در روندنمای ۸-۱۳ نشان داده شده است، نخست کسر مولی در فاز بخار صفر در نظر گرفته می‌شود. محاسبات  $P_1^{s'}$  و  $P_2^{s'}$  انجام می‌شود که در اولین مرحله می‌توان  $P_1^{s'} = P_1^{sat}$  و  $P_2^{s'} = P_2^{sat}$  را در نظر گرفت.

پس از فرض مقادیر اولیه برای  $\alpha$  و  $\beta$  ضرایب اکتیویته، یعنی  $\gamma_1$  و  $\gamma_2$  محاسبه شده و سپس فشار کل از رابطه (۸-۱۵۷) به دست می‌آید. سپس مقادیر  $y_1$  و  $y_2$  محاسبه می‌شود و محاسبات دوباره شروع می‌شود، اما در مراحل بعدی مقادیر  $P_1^{s'}$  و  $P_2^{s'}$  با داشتن  $y_1$ ،  $y_2$  و  $P$  انجام می‌شود. محاسبات چند مرحله تکرار شده تا اختلاف فشار محاسباتی و فشار آزمایشگاهی بسیار کم شود. این عمل با استفاده از یک برنامه عددی و با استفاده از کامپیوتر انجام می‌شود. برای بهینه‌سازی پارامترهای  $\alpha$  و  $\beta$  لازم است تا از یک الگوریتم مانند نلدر-مید<sup>۱</sup> یا دیگر برنامه‌های بهینه‌سازی استفاده شود: هم‌چنین ضرایب اکتیویته از داده‌های معادله ویریال و فشار بخار به صورت زیر نیز محاسبه می‌شود.

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{y_1 P}{x_1 P_1^{sat}} + \frac{(B_{11} - v_1^l)(P - P_1^{sat})}{RT} + \frac{P y_2^2 \delta_{12}}{RT} \quad (۸-۱۶۳)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{y_2 P}{x_2 P_2^{sat}} + \frac{(B_{22} - v_2^l)(P - P_2^{sat})}{RT} + \frac{P y_1^2 \delta_{12}}{RT} \quad (۸-۱۶۴)$$

معادلات (۸-۱۶۳) و (۸-۱۶۴) در بهینه‌سازی استفاده نمی‌شوند.

هرمسن<sup>۲</sup> با استفاده از معادله دو پارامتری مارگولس (که در فصل قبل به آن اشاره شد) و با کاربرد روش بارکر محاسبات تعادلی بخار-مایع را برای سیستم بنزن(۱)/سیکلوپنتان(۲) با داشتن داده‌های  $P-x_1$  در سه دمای مختلف انجام داد. نتایج در جدول ۸-۱ آورده شده است.

1. Nelder-mead  
2. Hermesen



ف ۸، توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۳۰۱

جدول ۸-۱ پارامترهای معادله دو پارامتری مارگولس برای سیستم بنزن(۱)/سیکلوپنتان(۲)

	۲۵ °C	۳۵ °C	۴۵ °C
A'	۰/۴۵۵۹۸	۰/۴۲۴۶۳	۰/۴۰۰۸۵
B'	-۰/۰۱۸۱۵	۰/۰۱۶۲۷	۰/۰۲۱۸۶

۸-۹-۲ تبدیل داده‌های نقطه جوش در تعادلات بخار-مایع هم‌فشار<sup>۱</sup>

در بخش قبل توضیح داده شد که چگونه از داده‌های  $P-x_1$  هم‌دما می‌توان داده‌های  $y-x$  را برای یک سیستم دوجزئی به دست آورد. در این بخش نشان داده می‌شود که چگونه داده‌های  $T-x_1$  را می‌توان به داده‌های  $x-y$  تبدیل کرد. قبل از ارائه الگوریتم برای تبدیل داده‌ها لازم است تا دو حالت قبل، یعنی داده‌های ایزوترمال و حالت فعلی، یعنی داده‌های ایزوبار را با استفاده از معادله گیبس-دوهم توضیح دهیم:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = \frac{\Delta v}{RT} dP \quad (P-x_1 \text{ هم‌دما}) \quad (۱۶۵-۸)$$

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = -\frac{\Delta h}{RT^2} dT \quad (T-x_1 \text{ هم‌فشار}) \quad (۱۶۶-۸)$$

ملاحظه می‌شود که برای تبدیل داده‌ها  $P-x_1$  نیاز به عبارت  $\Delta v$  برای اصلاح ضریب اکتیویته است و برای تبدیل داده‌های  $T-x_1$  نیاز به عبارت  $\Delta h$  برای اصلاح ضرایب اکتیویته داریم. معمولاً  $\Delta v$  در فشارهای متوسط و پایین قابل اغماض است ولی  $\Delta h$  مقدار آن در فشارهای متوسط محسوس می‌باشد. از این نظر تبدیل داده‌های  $P-x_1$  مفیدتر بوده و از دقت بیشتری نسبت به تبدیل داده‌های  $T-x_1$  برخوردار می‌باشد. به هر حال در فشارهای پایین می‌توان از  $\Delta v$  و  $\Delta h$  صرف‌نظر کرد. در این جا روش تبدیل داده‌های  $T-x_1$  به  $y-x$  را توضیح داده و از عبارت تصحیح  $T-x_1$  صرف‌نظر شود. در اینجا فرض می‌شود که فاز گاز ایده‌آل بوده و از معادله یک پارامتری مارگولس به صورت زیر استفاده می‌شود:

1. Isobaric boiling point data

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2 \quad (167-8)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2$$

که  $A = A(T)$  می‌باشد. در این جا هدف به دست آوردن  $y-x$  از داده‌های  $T-x_1$  با استفاده از بهینه‌سازی پارامتر  $A$  می‌باشد که فشار کل از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$P = x_1 P_1^{sat} \exp\left(\frac{A}{RT} x_2^2\right) + x_2 P_2^{sat} \exp\left(\frac{A}{RT} x_1^2\right) \quad (168-8)$$

برای هر مقدار  $T-x_1$  با سعی و خطا می‌توان یک مقدار برای  $A$  از معادله (168-8) محاسبه کرد. در اصل داده‌های نقطه جوش در یک نقطه برای محاسبه پارامتر  $A$  در مخلوط کافی است. اما برای محاسبات دقیق  $A$  لازم است که مجموعه داده‌های  $T-x_1$  در چند کسر مولی استفاده شود. با استفاده از معادلات چند پارامتری برای ضریب اکتیویته لازم است تا برای هر کسر مولی و با داشتن  $T$ ، معادله (168-8) حل شده و با سعی و خطا مقادیر پارامترها محاسبه شود و متوسط آن به دست آید. به هر حال روش تبدیل داده‌های  $T-x_1$  به  $x-y$  روش مشکلی به نظر می‌رسد و دارای خطا می‌باشد.

## ۸-۱۰ اعتبارسنجی داده‌های تعادلی برای سازگاری ترمودینامیکی<sup>۱</sup>

برای تعیین صحت داده‌های ضرایب اکتیویته استفاده از معادله گیبس - دوهم مفید است. اگر داده‌های تجربی برای ضرایب اکتیویته موجود باشد، می‌توان با جایگذاری در معادله گیبس - دوهم به صحت داده‌ها پی برد. در صورتی که داده‌ها در معادله مذکور صادق نباشند، در نتیجه داده‌ها صحیح نخواهند بود. متأسفانه بسیاری از داده‌های تعادلی در منابع علمی صحیح نیستند، زیرا از رابطه گیبس - دوهم پیروی نمی‌کنند. هر چند برقراری معادله گیبس - دوهم برای داده‌های تعادلی، در بعضی مواقع دلیل صحیح بودن آن‌ها ممکن است نباشد، اما برای آزمون داده‌های تعادلی لازم است تا با استفاده از رابطه گیبس - دوهم

---

1. Thermodynamic consistency

ف ۸، توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۳۰۳

سازگاری ترمودینامیکی آنها را بررسی کرد. در این جا محلول دوجزئی ۱ و ۲ که ضرایب اکتیویته آنها  $\gamma_1$  و  $\gamma_2$  می باشد، بررسی می شود. معمولاً از دو روش زیر برای سازگاری ترمودینامیکی داده ها استفاده می شود:

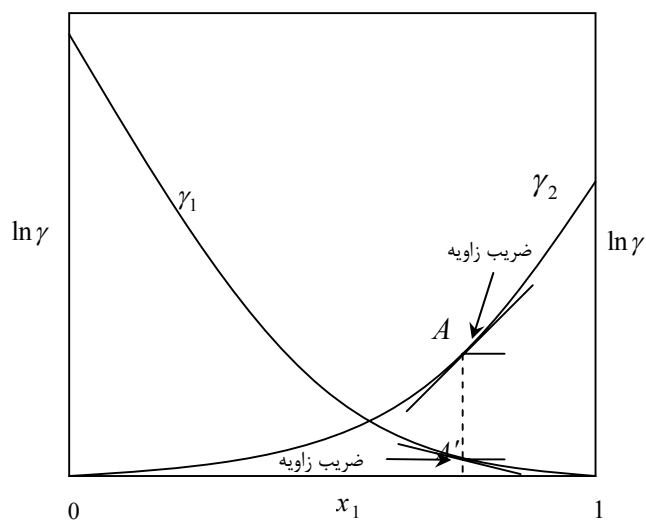
۱- روش دیفرانسیلی<sup>۱</sup>

۲- روش انتگرال گیری یا آزمون مساحت<sup>۲</sup>

در روش اول برای هر نقطه  $(x_1, \gamma_1)$  داده های ضرایب اکتیویته با استفاده از ضریب زاویه های منحنی  $\ln \gamma_1$  و  $\ln \gamma_2$  بر حسب کسر مولی بررسی می شود، به طوری که باید ضریب زاویه ها در رابطه زیر صدق کند.

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} = x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_2} \quad (8-169)$$

در شکل ۸-۱۴ ضریب زاویه ها در نقاط  $A$  و  $A'$  باید در معادله (۸-۱۶۹) صادق باشد.



شکل ۸-۱۴ آزمون دیفرانسیلی داده های  $\gamma_1$  و  $\gamma_2$  (آزمون نقطه به نقطه)

1. Differential method
2. Integral method or area test

### ۳۰۴ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

در آزمون انتگرالی یا آزمون مساحت کل، داده‌ها به‌طور یک‌جا بررسی شده و سازگاری ترمودینامیکی آن‌ها با استفاده از معادله گیبس - دوهم بررسی می‌شود. برای یک مخلوط دوجزئی، معادله فزونی گیبس به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad (170-8)$$

با مشتق‌گیری از رابطه (۱۷۰-۸) خواهیم داشت:

$$\frac{d\left(\frac{g^E}{RT}\right)}{dx_1} = x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + \ln \gamma_1 + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} + \ln \gamma_2 \frac{dx_2}{dx_1} \quad (171-8)$$

با استفاده از رابطه گیبس - دوهم مجموع عبارتهای اول و سوم در سمت راست معادله (۱۷۱-۸) برابر صفر خواهد شد و چون  $dx_1 = -dx_2$  پس خواهیم داشت:

$$\frac{d\left(\frac{g^E}{RT}\right)}{dx_1} = \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) \quad (172-8)$$

معادله (۱۷۱-۸) در حالتی استفاده می‌شود که فشار خیلی پایین بوده و از  $\Delta v$  و  $\Delta h$  صرف‌نظر شود، اما در حالت کلی می‌توان نوشت:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = \frac{\Delta v}{RT} dP - \frac{\Delta h}{RT^2} dT \quad (\text{معادله گیبس - دوهم}) \quad (173-8)$$

پس معادله (۱۷۱-۸) با استفاده از معادله (۱۷۳-۸) به‌صورت زیر نوشته می‌شود.

ف ۸ توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۳۰۵

$$\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) = \frac{d\left(\frac{g^E}{RT}\right)}{dx_1} - \frac{\Delta v}{RT} \frac{dP}{dx_1} + \frac{\Delta h}{RT^2} \frac{dT}{dx_1} \quad (174-8)$$

معادله (۱۷۴-۸) برای آزمون دیفرانسیل استفاده می‌شود. که برای آزمون مساحت از معادله (۱۷۴-۸) انتگرال گرفته می‌شود.

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = \int_{x_1=0}^{x_1=1} d\left(\frac{g^E}{RT}\right) - \int_{P_2^{sat}}^{P_1^{sat}} \frac{\Delta v}{RT} dP + \int_{T_2^{sat}}^{T_1^{sat}} \frac{\Delta h}{RT^2} dT \quad (175-8)$$

که انتگرال عبارت اول در سمت راست به صورت زیر ساده می‌شود:

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{x_1=1} - \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{x_2=1} = 0 \quad (176-8)$$

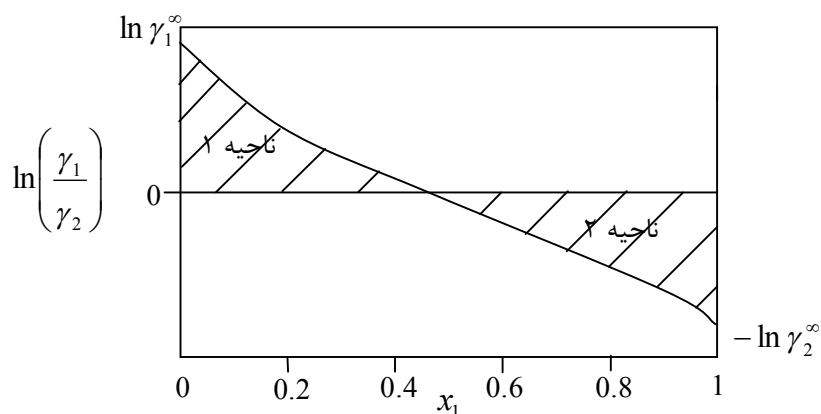
بنابراین معادله (۱۷۵-۸) به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = - \int_{P_2^{sat}}^{P_1^{sat}} \frac{\Delta v}{RT} dP + \int_{T_2^{sat}}^{T_1^{sat}} \frac{\Delta h}{RT^2} dT \quad (177-8)$$

به رابطه (۱۷۷-۸) معادله انتگرالی برای سازگاری ترمودینامیکی اطلاق می‌شود. حال اگر دما ثابت باشد و  $\Delta v = 0$  در فشارهای متوسط و پایین در نظر گرفته شود، پس معادله مذکور به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 \approx 0 \quad (178-8)$$

معادله (۱۷۸-۸) به معادله آزمون مساحت برای سازگاری ترمودینامیکی اطلاق می‌شود. در شکل ۸-۱۵ این آزمون را به صورت شماتیکی برای داده‌های  $\gamma_1$  و  $\gamma_2$  نشان می‌دهند.



شکل ۸-۱۵ آزمون مساحت برای سازگاری ترمودینامیکی داده‌های ضرایب اکتیویته  $\gamma_1$  و  $\gamma_2$

در این جا ملاحظه می‌شود که مقادیر عرض از مبدأ در نقاط  $x_1 = 0$  و  $x_2 = 0$  به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \left( \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) = \ln \gamma_1^\infty - \ln(1) = \ln \gamma_1^\infty \quad (۱۷۹-۸)$$

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \left( \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) = \ln(1) - \ln \gamma_2^\infty = -\ln \gamma_2^\infty \quad (۱۸۰-۸)$$

همان گونه که از شکل ۸-۱۵ استنباط می‌شود، زمانی معادله (۱۷۸-۸) برقرار خواهد بود که مساحت زیر منحنی در بالای محور  $x_1$  با مساحت پایین محور یکسان باشد؛ یعنی مساحت ناحیه ۱ = مساحت ناحیه ۲ باشد.

متأسفانه از آزمون مساحت نمی‌توان نتیجه یا تصمیم گرفت که مجموعه داده‌های ترمودینامیکی ضرایب اکتیویته کاملاً سازگار بوده یا نیستند، چون همان طور که از معادله

## ف ۸، توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۳۰۷

(۱۷۷-۸) نشان داده می‌شود که نسبت ضرایب اکتیویته برای آزمون مساحت استفاده می‌شود، نسبت مذکور از رابطه زیر حاصل می‌شود.

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \left( \frac{\phi_1 y_1}{\phi_2 y_2} \right) \left( \frac{x_2 P_2^{sat}}{x_1 P_1^{sat}} \right) \quad (۱۸۱-۸)$$

همان‌گونه که از معادله (۱۸۱-۸) استنباط می‌شود، عبارت فشار کل بخار از معادله نسبت ضرایب اکتیویته حذف شده است. هر چند در محاسبات  $\phi_1$  و  $\phi_2$  به کار می‌روند ولی فشار کل در این جا اثر ثانویه دارد. تنها داده‌های  $x_i$ ،  $y_i$  و  $P_i^{sat}$  لازم است تا نسبت  $(\gamma_1/\gamma_2)$  رسم شود. رسم  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  برحسب  $x_1$  نسبت به پراکندگی داده‌های  $y-x$  حساس می‌باشد، اما کم‌تر درباره سازگاری داخلی داده‌ها حساسیت نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد که آزمون دیفرانسیلی بررسی نقطه به نقطه داده‌ها برای سازگاری ترمودینامیکی داده‌ها مؤثرتر باشد.

## ۸-۱۱ توابع فزونی و تعادلات فازی مایع-مایع<sup>۱</sup>

در بخش‌های قبل به مخلوط‌های کاملاً امتزاج‌پذیر<sup>۲</sup> پرداخته شد. مایعاتی که در اثر مخلوط شدن کاملاً امتزاج‌پذیر بوده و یک فاز را تشکیل می‌دهند. در این بخش به مخلوط‌هایی پرداخته می‌شود که تشکیل دو فاز مایع تعادلی داده و هر جزء مایع در فاز دیگر امتزاج‌پذیری جزئی<sup>۳</sup> دارد. در دما و فشار ثابت، حالت پایدار برای یک مخلوط در انرژی گیبس کمینه اتفاق می‌افتد. آنالیز پایداری ترمودینامیکی نشان می‌دهد که یک مخلوط مایع به دو فاز مایع جدا از هم تقسیم می‌شوند. اگر انرژی گیبس سیستم کم‌تر از مخلوط یک فازی شود، در هر کدام از فازهای مایع یک جزء درصد بیش‌تری نسبت به درصد آن در فاز دیگر مایع دارد.

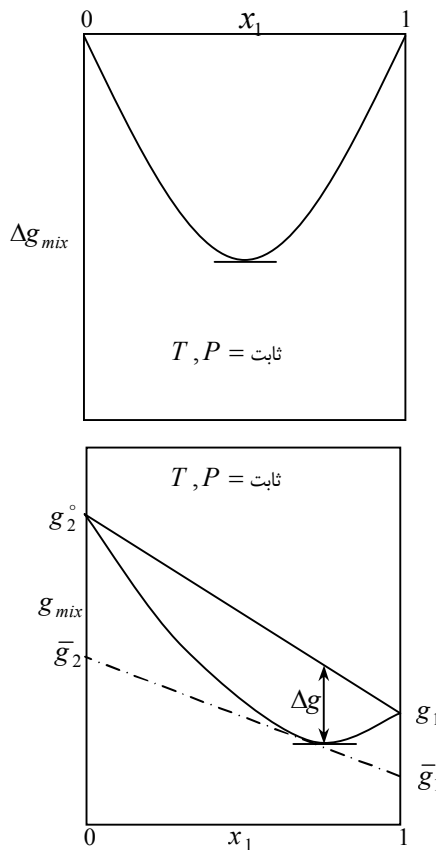
حالا در این جا یک مخلوط مایع دو جزئی ۱ و ۲ در نظر گرفته شود. بر اساس شکل ۸-۱۶، اگر اجزای مایع دو مخلوط کاملاً درهم امتزاج‌پذیر باشند، در این حالت انرژی گیبس مخلوط کمینه خواهد بود. هم‌چنین تغییرات اختلاط انرژی گیبس سیستم نیز کمینه خواهد بود. اما در شرایطی که

---

1. Liquid-liquid equilibrium  
2. Miscible  
3. Partial miscible

۳۰۸ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

هر جزء در جزء دیگر کاملاً امتزاج‌پذیر نباشد، بر اساس شکل ۸-۱۷، دو فاز مایع تشکیل می‌شود. در این حالت انرژی گیس کل یا تغییرات اختلاط انرژی گیس سیستم در کسر مولی  $x_1$  در نقطه  $a$  قرار داشته و انرژی گیس مولی کل سیستم به صورت زیر نوشته می‌شود:



شکل ۸-۱۶ انرژی گیس مولی و تغییرات مخلوطی انرژی گیس مخلوط دوجزئی کاملاً امتزاج‌پذیر

$$g_{(a)} = \Delta g_a + x_1 g_{1,pure} + x_2 g_{2,pure} \quad (۸-۱۸۲)$$

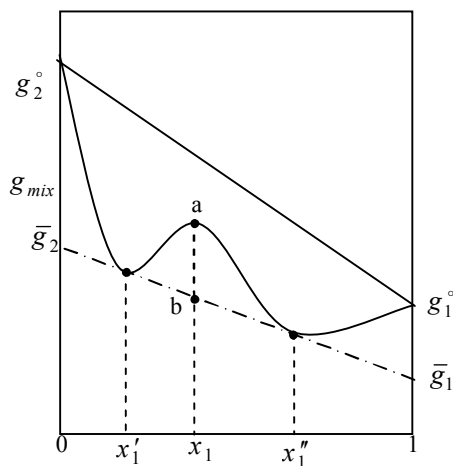
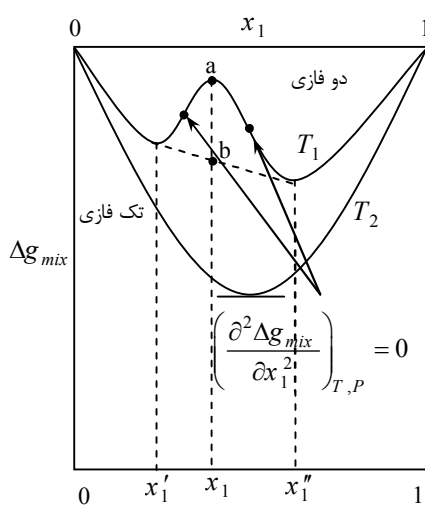
اما اگر مخلوط کل به دو فاز مایع تقسیم شود، در این حالت کسر مولی جزء ۱ در هر کدام از فازها به صورت  $x'_1$  و  $x'_2$  نشان داده می‌شود. در این حالت انرژی گیس سیستم یا تغییرات اختلاط انرژی



ف ۸ توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۳۰۹

گیس در نقطه  $b$  نشان داده می‌شود؛ به عبارتی  $\Delta g$  یا  $g$  در کم‌تر از مقدار آن در مخلوط قرار می‌گیرد، به طوری که انرژی گیس مولی برای مخلوط دو فازی در نقطه  $b$  به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$g_{(b)} = \Delta g_b + x_1 g_{1,pure} + x_2 g_{2,pure} \quad (۱۸۳-۸)$$



شکل ۸-۱۷ انرژی گیس مولی و تغییرات مخلوطی انرژی گیس مخلوط دو جزئی با امتزاج‌پذیری جزئی

۳۱۰ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

همان‌گونه که از شکل ۸-۱۷ ملاحظه می‌شود، زمانی یک مخلوط دو فازی تشکیل می‌شود که منحنی تغییرات مخلوطی انرژی گیبس ( $\Delta g$ ) برحسب کسر مولی به صورت مقعر به طرف پایین باشد. در این حالت برای چنین منحنی از نقطه نظر حساب دیفرانسیل خواهیم داشت:

$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} < 0 \quad (184-8)$$

از طرفی چون

$$\Delta g = g - (x_1 g_1^\circ + x_2 g_2^\circ) \quad (185-8)$$

می‌باشد، پس رابطه (۸-۱۸۴) با مشتق‌گیری از (۸-۱۸۵) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta g}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} < 0 \quad (186-8)$$

از طرفی تابع فزونی گیبس برحسب  $\Delta g$  به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$g^E = \Delta g - \Delta g^{id} \quad (187-8)$$

$$\Delta g = g^E + RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (188-8)$$

پس با جایگذاری رابطه (۸-۱۸۸) در (۸-۱۸۶) خواهیم داشت:

$$\left( \frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} + RT \left( \frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) < 0 \quad (189-8)$$

ف ۸، توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۳۱۱

از رابطه (۸-۱۸۹) می‌توان نتیجه گرفت برای یک مخلوط ایده‌آل که  $g^E = 0$  می‌باشد، رابطه زیر برقرار است:

$$\frac{RT}{x_1 x_2} < 0 \quad (\text{غیر ممکن}) \quad (۸-۱۹۰)$$

رابطه (۸-۱۹۰) غیر ممکن است، زیرا همواره مقدار آن مثبت است، در نتیجه هیچ مخلوط ایده‌آلی به دو فاز تقسیم نمی‌شود. بنابراین رابطه (۸-۱۸۹) یک معیاری برای ناپایداری یک مخلوط مایع و تبدیل آن به دو فاز مایع می‌باشد.

### ۸-۱۱-۱ تعادلات مایع - مایع

در مطالعه و بررسی ناپایداری مخلوط‌های مایع، سه سؤال اساسی به شرح زیر مطرح است:

- ۱- اگر شرایط دما، فشار و ترکیب یک مخلوط مایع  $(T, P, x)$  مشخص باشد، آیا مخلوط پایدار (یک فازی) و یا ناپایدار (دو فازی) می‌باشد؟
- ۲- چگونه دما و ترکیب (کسر مولی) یک مخلوط دوجزئی ناپایدار را می‌توان تعیین کرد؛ به عبارتی شرایط شروع ناپایداری<sup>۱</sup> چگونه پیش‌بینی می‌شود؟
- ۳- محاسبه تعادلات مایع - مایع چگونه انجام می‌شود؛ به عبارتی اگر مخلوطی در دما و فشار معین تشکیل دو فاز مایع بدهد، چگونه ترکیب اجزا در هر فاز محاسبه می‌شود؟

پاسخ سؤال اول از راه معادله ناپایداری (۸-۱۸۹) مشخص می‌شود؛ به عبارتی اگر تابع فزونی انرژی گیبس برای یک مخلوط در دمای داده شده معین باشد، با جایگذاری معادله  $g^E$  در رابطه (۸-۱۸۹) می‌توان ناپایداری سیستم را بررسی کرد.

برای پاسخ به سؤال دوم که چگونه شرایط ناپایداری برای یک مخلوط مایع مشخص می‌شود، لازم است تا روابط زیر در نقطه بحرانی برای ناپایداری مخلوط برقرار باشد.

$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial^2 \Delta g}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} = 0 \quad (۸-۱۹۱)$$

۳۱۲ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

$$\left(\frac{\partial^3 g}{\partial x_1^3}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^3 \Delta g}{\partial x_1^3}\right)_{T,P} = 0 \quad (192-8)$$

$$\left(\frac{\partial^4 g}{\partial x_1^4}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^4 \Delta g}{\partial x_1^4}\right)_{T,P} > 0 \quad (193-8)$$

به‌عنوان مثال اگر تابع فزونی انرژی گیبس به‌صورت ساده زیر ارائه شود:

$$g^E = Ax_1x_2 \quad (194-8)$$

با مشتق‌گیری از رابطه (۱۹۴-۸) خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} = -2A \quad (195-8)$$

که  $A = A(T)$  می‌باشد. در این صورت با جایگذاری رابطه (۱۹۵-۸) در معادله (۱۸۹-۸) خواهیم داشت:

$$-2A < -RT \left( \frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) \quad (196-8)$$

با ضرب معادله (۱۹۶-۸) در ۱- رابطه زیر به‌دست می‌آید:

$$2A \geq RT \left( \frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) = \frac{RT}{x_1x_2} \quad (197-8)$$

که کم‌ترین مقدار  $A$  به‌صورت زیر به دست می‌آید.

ف ۸، توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۳۱۳

$$A_{\min} = 2RT \quad (۱۹۸-۸)$$

بنابراین ناپایداری زمانی اتفاق می‌افتد که رابطه زیر برقرار باشد.

$$\frac{A}{RT} > 2 \quad (۱۹۹-۸)$$

شروع ناپایداری و نقطه بحرانی محلول عبارت از مرز بین پایداری و ناپایداری مخلوط مایع می‌باشد. همان‌گونه که از منحنی‌های شکل ۸-۱۷ استنباط می‌شود، ناپایداری در نقاط عطف منحنی اتفاق می‌افتد و زمان شروع ناپایداری، بر هم منطبق شدن دو نقطه عطف و یا تداخل آن‌ها به صورت یک نقطه تنها است که این نقطه با معادلات (۸-۱۹۱) و (۸-۱۹۲) توصیف می‌شود. پس با استفاده از معادله (۸-۱۸۸) نقطه بحرانی محلول به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\left( \frac{\partial^3 \Delta g}{\partial x_1^3} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial^3 g^E}{\partial x_1^3} \right)_{T,P} + RT \left( \frac{1}{x_2^2} - \frac{1}{x_1^2} \right) \quad (۲۰۰-۸)$$

با استفاده از رابطه (۸-۱۹۴)، معادله (۲۰۰-۸) به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$RT \left( \frac{1}{x_2^2} - \frac{1}{x_1^2} \right) \quad \therefore \quad x_1 = x_2 = 0.5 \quad (۲۰۱-۸)$$

ملاحظه می‌شود در شرایطی که یک مخلوط مایع از رابطه (۸-۱۹۴) تبعیت کند، در  $A = 2RT$  و کسر مولی  $x_1 = 0.5$  جداسازی اتفاق می‌افتد. پس دمای نقطه بحرانی مخلوط از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$T_c = \frac{A}{2R} \quad (۲۰۲-۸)$$

از طرفی روش دوم یا آلترناتیو برای معین کردن شروع ناپایداری، استفاده از اکتیویته اجزای مخلوط می‌باشد. انرژی گیس مولی برحسب اکتیویته به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$g = RT (x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2) + x_1 g_{1,pure} + x_2 g_{2,pure} \quad (203-8)$$

برای برقراری شروع ناپایداری خواهیم داشت:

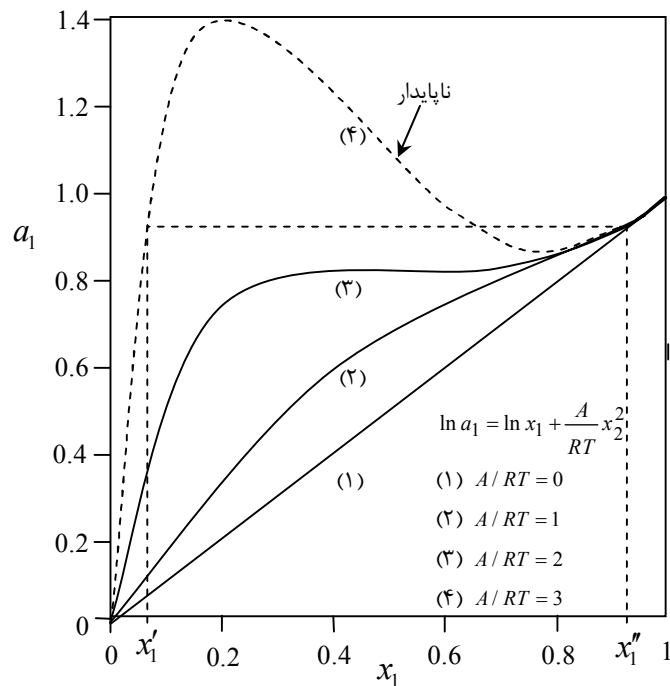
$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0 \quad (204-8)$$

$$\left( \frac{\partial^3 g}{\partial x_1^3} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial^2 \ln a_1}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} = 0 \quad (205-8)$$

که با استفاده از معادله (۱۹۴-۸) به رابطه زیر می‌توان رسید:

$$\ln a_1 = \ln \gamma_1 + \ln x_1 = -\frac{A}{RT} x_2^2 + \ln x_1 \quad (206-8)$$

شکل ۱۸-۸ تغییر اکتیویته جزء ۱ را نسبت به کسر مولی  $x_1$  نشان می‌دهد. در شرایطی که  $A/RT > 2$  باشد، کسر مولی جزء ۱ در هر فاز به ترتیب  $x_1'$  و  $x_1''$  است که در شکل ۱۸-۸ نشان داده شده است. در  $A/RT = 2$  نقاط بیشینه و کمینه بر هم منطبق می‌شوند و در حالت  $A/RT < 2$  سیستم مخلوط پایدار و یک فاز مایع دارد.



شکل ۸-۱۸ منحنی اکتیویته جزء ۱ برحسب کسر مولی  $x$  برای یک مخلوط دوجزئی در مقادیر مختلف  $A/RT$  های مختلف

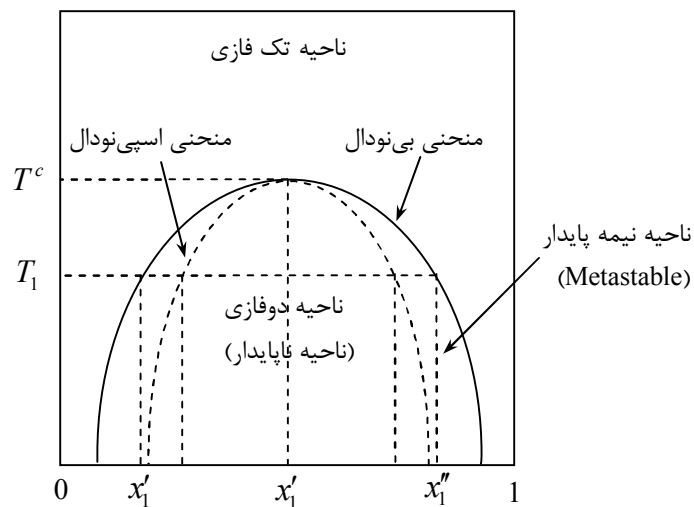
### ۸-۱۱-۲ منحنی دماهای کنسول بالا و کنسول پایین<sup>۱</sup>

دیاگرام  $T-x$  در شکل ۸-۱۹ نشان داده شده است.  $T_c$  نقطه بحرانی یا دمای بحرانی محلول می‌باشد. در دماهای  $T > T^c$  مخلوط کاملاً امتزاج‌پذیر می‌باشد چون برای تمام کسرهای مولی  $(\partial^2 \Delta g / \partial x^2)_{T,P} > 0$  می‌باشد. در دماهای  $T < T^c$  مخلوط دو فاز یا به عبارتی امتزاج‌پذیری جزئی خواهیم داشت و این زمانی اتفاق می‌افتد که  $(\partial^2 \Delta g / \partial x^2)_{T,P} < 0$  باشد. همان طور که شکل ۸-۱۹ نشان می‌دهد دو منحنی اسپینودال<sup>۲</sup> و بی‌نودال<sup>۱</sup> مرز پایداری و ناپایداری را توصیف می‌کنند. شرایط به‌دست آوردن دو منحنی مذکور به‌صورت زیر است:

1. Upper and lower consolute temperature
2. Spinodal

$$\left( \frac{\partial \Delta g}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0 \quad \text{منحنی بی‌نودال} \quad (207-8)$$

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta g}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} = 0 \quad \text{منحنی اسپینودال} \quad (208-8)$$



شکل ۱۹-۸ منحنی‌های بی‌نودال و اسپینودال برای یک سیستم دو جزئی

منحنی بی‌نودال مرز بین ناحیه یک فازی و دو فازی می‌باشد. در داخل ناحیه دو فازی منحنی اسپینودال ناحیه ناپایدار را مشخص می‌کند و مرز ناپایداری و ناحیه نیمه ناپایدار را معین می‌کند. اگر کسر مولی مخلوط در ناحیه ناپایدار باشد، جدایی فازی خودبه‌خودی از یک فاز به دو فاز اتفاق می‌افتد. در این صورت با استفاده از تابع انرژی فزونی گیبس مارگولس یک پارامتری ملاحظه می‌شود که بر اساس معادله (۲۰۲-۸) دمای نقطه بحرانی در  $T^c = A/RT$  اتفاق می‌افتد. به دمای  $T^c$  دمای کنسولی یا «دمای بحرانی محلول» اطلاق می‌شود. رفتار مخلوط‌های مایع در حالتی که امتزاج‌پذیری جزئی داشته باشند، به حالت‌های مختلف تقسیم می‌شوند. شکل ۲۰-۸ چهار حالت مختلف برای پایداری فازی برحسب کسر مولی را بیان می‌کند:

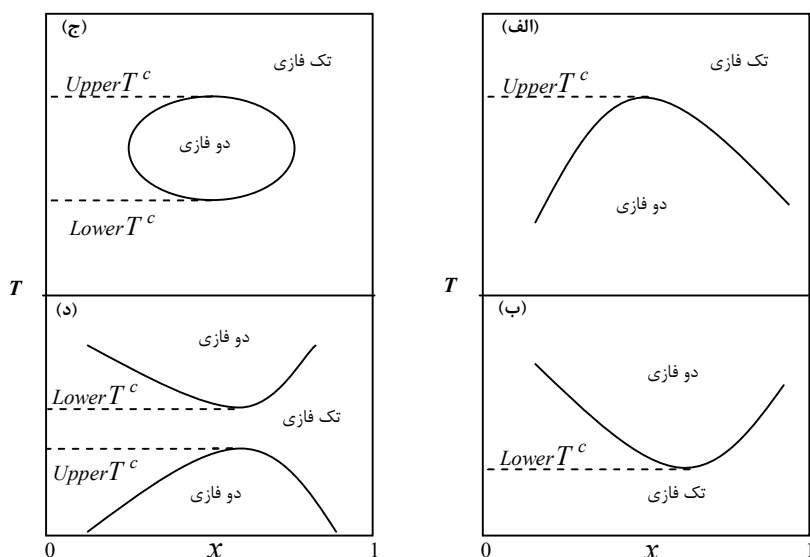


(الف)  $T^c$  مقدار بیشینه داشته باشد.

(ب)  $T^c$  مقدار کمینه داشته باشد.

(ج)  $T^c$  نقاط کمینه و بیشینه داشته باشد و ناحیه ناپایداری بین این دو نقطه باشد.

(د) مانند حالت قبل دو نقطه کمینه و بیشینه داشته باشد، اما ناحیه دو فاز در بالا و پایین نقاط  $T^c$  خواهد بود.



شکل ۸-۲۰ پایداری فازی در چهار مخلوط مایع

معمولاً به منحنی حالت (الف) که دارای بیشینه در  $T^c$  می‌باشد «دمای محلول کنسول بالایی (UCST)» و به حالت (ب) که کمینه در  $T^c$  دارد «دمای محلول کنسول پایینی (LCST)» اطلاق می‌شود. وقتی از معادله مارگولس برای محاسبه  $T^c$  استفاده شود، نقطه بحرانی محلول در  $x_1 = x_2 = 0.5$  اتفاق می‌افتد که در این حالت منحنی  $T - x_1$  برای محلول متقارن خواهد بود. اما اگر

1. Upper consolute solution temperature
2. Lower consolute solution temperature

منحنی نامتقارن باشد، لازم است تا از معادلات دو پارامتری استفاده شود، به طوری که  $T^c$  در نقطه  $x_1 = 0.5$  نباشد. معمولاً در این حالت از معادله ون لار<sup>۱</sup> به صورت زیر استفاده می‌شود:

$$g^E = \frac{Ax_1x_2}{\frac{A}{B}x_1 + x_2} \quad (209-8)$$

که  $T^c$  و  $x_1^c$  با استفاده از معادله (۲۰۸-۸)، به صورت زیر به دست می‌آید:

$$T^c = \frac{2x_1x_2 \frac{A^2}{B}}{R \left( \frac{A}{B}x_1 + x_2 \right)^3} \quad (210-8)$$

$$x_1^c = \frac{\left[ \left( \frac{A}{B} \right)^2 + 1 - \frac{A}{B} \right]^{1/2} - \frac{A}{B}}{1 - \frac{A}{B}} \quad (211-8)$$

### ۳-۱۱-۸ محاسبات تعادلات فازی مایع-مایع

برای محاسبات تعادلات فازی در یک مخلوط که دو فاز مایع در حال تعادل داشته باشد لازم است که تساوی فوگاسیته اجزا در دو فاز برقرار باشد. برای یک سیستم دوجزئی می‌توان نوشت:

$$f_1' = f_1'' \quad ; \quad f_2' = f_2'' \quad (212-8)$$

اگر حالت استاندارد برای هر جزء در دو فاز یکسان باشد، پس با جایگذاری فوگاسیته بر حسب ضریب اکتیویته خواهیم داشت:

ف ۸، توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۳۱۹

$$x_1' \gamma_1' = x_1'' \gamma_1'' \quad (۲۱۳-۸)$$

$$x_2' \gamma_2' = x_2'' \gamma_2'' \quad (۲۱۴-۸)$$

بنابراین در این جا چهار مجهول  $x_1'$  و  $x_1''$ ،  $x_2'$  و  $x_2''$  خواهیم داشت. از طرفی با داشتن دو معادله موازنه جرم به صورت زیر در کل چهار معادله نیز خواهیم داشت:

$$x_1' + x_2' = 1 \quad ; \quad x_1'' + x_2'' = 1 \quad (۲۱۵-۸)$$

پس با انتخاب توابع مناسب برای  $\gamma_1$  و  $\gamma_2$  می توان معادلات (۲۱۳-۸) تا (۲۱۵-۸) را حل کرد و جواب های مناسب را به دست آورد؛ به طور مثال با استفاده از معادلات مارگولس یک پارامتری برای  $\gamma_1$  و  $\gamma_2$  خواهیم داشت:

$$\gamma_1' = \exp\left[\frac{A(1-x_1')^2}{RT}\right] \quad ; \quad \gamma_1'' = \exp\left[\frac{A(1-x_1'')^2}{RT}\right] \quad (۲۱۶-۸)$$

$$\gamma_2' = \exp\left[\frac{A x_1'^2}{RT}\right] \quad ; \quad \gamma_2'' = \exp\left[\frac{A x_1''^2}{RT}\right] \quad (۲۱۷-۸)$$

بنابراین برای مقادیر  $A/RT \geq 2$  داده شده می توان متغیرها را محاسبه کرد.

## ۸-۱۲ خلاصه

اکتیویته یا فعالیت یک کمیت ترمودینامیکی است که برای توصیف فوگاسیته یا پتانسیل شیمیایی اجزا در فاز مایع و جامد استفاده می شود. در ترمودینامیک کلاسیک دو محلول ایده آل که از قانون لوییس-راندال و قانون هنری پیروی می کنند، مورد استفاده وسیع قرار گرفته است. بنابراین با توجه به انتخاب هر کدام از محلول های ایده آل به عنوان حالت مرجع دو نوع

ضریب اکتیویته نیز تعریف می‌شود. ضریب اکتیویته لوییس - راندال برای محلول‌هایی استفاده می‌شود که اجزا به هر نسبتی از رقیق یا غلیظ در هم حل شده یا به عبارتی امتزاج‌پذیر باشند. در بعضی از محلول‌ها نمی‌توان ضرایب اکتیویته لوییس - راندال را استفاده کرد. در این‌گونه سیستم‌ها اجزا با هر نسبتی در یکدیگر حل نمی‌شوند، به طوری که جزء خالص یک ماده ممکن است در شرایط  $T$  و  $P$  سیستم در طبیعت موجود نباشد. برای توصیف انحراف این‌گونه محلول‌ها از حالت ایده‌آل، از محلول ایده‌آلی که از قانون هنری تبعیت کند، استفاده می‌شود. ملاحظه می‌شود در این‌جا که ضریب اکتیویته  $\gamma_{i,0}$  و  $\gamma_i^*$  برای یک جزء از دو راه به سمت مقدار یک میل می‌کند. یکی از راه قانون لوییس - راندال (رائول) و دیگری از قانون هنری، به طوری که مقدار آن‌ها متفاوت می‌باشد. بنابراین با توجه به این مطلب که در یک محلول هر کدام از اجزا از کدام حالت مرجع تبعیت می‌کنند، دو نوع حالت نرمالیزه کردن متقارن و نامتقارن وجود دارد. ضرایب اکتیویته از داده‌های حجمی به ندرت حاصل می‌شود، اما از توابع فزونی می‌توان ضرایب اکتیویته را محاسبه کرد. توابع فزونی خواص ترمودینامیکی محلول‌های واقعی هستند که به صورت توابع پسماند یا فزونی نسبت به حالت محلول‌های ایده‌آل در دما و فشار یکسان با ترکیب محلول واقعی تعریف می‌شوند.

ضرایب اکتیویته به طور مستقیم قابل اندازه‌گیری نمی‌باشند و معمولاً با استفاده از داده‌های تعادلی بخار - مایع محاسبه می‌شوند. روش‌های اندازه‌گیری تعادلات بخار - مایع در فشار پایین به چهار روش سکونی یا ایستایی، اندازه‌گیری ضرایب اکتیویته در رقت بینهایت، روش‌های نقطه شبنم یا نقطه جوش و روش‌های دینامیکی (چرخش مجدد جریان) تقسیم می‌شوند. از میان روش‌های بالا، روش استاتیکی بیش‌تر مورد استفاده می‌شود. داده‌های روش استاتیک به چهار صورت داده‌های تعادل بخار - مایع هم‌دما، داده‌های فشار تعادل بخار - مایع هم‌دما، داده‌های تعادل بخار - مایع ایزوبار و داده‌های نقطه شبنم یا نقطه جوش اندازه‌گیری می‌شوند. زمانی که داده‌های تعادلی و یا ضریب اکتیویته یک جزء در یک مخلوط دوجزئی در دسترس، باشد با استفاده از معادله گیبس - دوهم می‌توان خواص جزء دوم موجود در مخلوط را محاسبه کرد. هم‌چنین اگر داده‌های تجربی برای ضرایب اکتیویته موجود باشد، می‌توان با جایگذاری در معادله گیبس - دوهم به صحت داده‌ها پی برد.

در این بخش به مخلوط‌هایی پرداخته شد که تشکیل دو فاز مایع تعادلی داده و هر جزء مایع در فاز دیگر امتزاج‌پذیری جزئی دارند. در دما و فشار ثابت، حالت پایدار برای یک مخلوط در انرژی گیبس کمینه اتفاق می‌افتد. آنالیز پایداری ترمودینامیکی نشان می‌دهد که یک مخلوط مایع به دو فاز مایع جدا از هم تقسیم می‌شوند، اگر انرژی گیبس سیستم کم‌تر از مخلوط یک‌فازی شود. در هر کدام از فازهای مایع یک جزء درصد بیش‌تری نسبت به درصد آن در فاز دیگر مایع دارد. از طرفی روش دوم برای معین کردن شروع ناپایداری، استفاده از اکتیویته اجزای مخلوط می‌باشد.

### پرسش

۱- مطالعات آزمایشگاهی روی تعادلات بخار-مایع محلولی سه‌جزئی انجام شده است. کمیت‌های اندازه‌گیری شده عبارت است از: کسر مولی اجزا در فاز مایع و بخار، فشار کل و درجه حرارت مطلق. نشان دهید که با استفاده از این کمیت‌های اندازه‌گیری شده چگونه می‌توان ضریب اکتیویته جزء ۱ را محاسبه کرد. تمام اجزا در دمای محلول مایع می‌باشند. فشار اشباع جزء ۱ را با  $P_1^{sat}$  و حجم مولی مایع جزء ۱ را با  $v_1^l$  نشان دهید. فرض کنید که برای فاز بخار معادله حالت حجم-صریح و ناقص ویریا به صورت زیر برقرار است:

$$Z = 1 + \frac{B_{mix}P}{RT}$$

تمامی ضرایب ویریا  $B_{ij}$  مورد نیاز در دسترس است.

۲- با استفاده از داده‌های فشار کل زیر نمودار  $y-x$  را برای سیستم اتیل الکل (۱) / کلروفرم (۲) در دمای  $45^\circ C$  محاسبه و ترسیم کنید. رفتار فاز بخار را ایده‌آل فرض کنید. اطلاعات در آخر سؤال آمده است.

نتایج به‌دست آمده را با داده‌های آزمایشگاهی اسکاچارد و ریموند مقایسه کنید

(*J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1275 (1938)).

۳۲۲ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

$x_2$	$P (kPa)$	$x_1$	$P (kPa)$
0	23.038	0	57.795
0.05	26.664	0.01	58.462
0.10	31.064	0.02	58.928
0.15	35.463	0.03	59.315
0.20	39.730	0.04	59.648
0.25	43.463	0.05	59.902
0.30	46.796	0.06	60.115
0.35	49.596	0.07	60.302
0.40	52.129	0.08	60.462
0.45	53.796	0.09	60.595
0.50	55.462	0.10	60.688
0.55	56.862		

۳- نوعی مخلوط مایع دوجزئی در دمای  $25^\circ C$  شامل اجزای غیر قطبی ۱ و ۲ است. اطلاعات محدوده رقیق این مخلوط نشان می‌دهد که  $\gamma_1^\infty = 9.3$  و  $\gamma_2^\infty = 4.7$  می‌باشد. آیا مایعات ۱ و ۲ در دمای  $25^\circ C$  به هر نسبتی در یکدیگر حل می‌شوند و آیا شکاف امتزاج‌پذیری وجود دارد.

۴- نوعی مخلوط مایع سه‌جزئی در  $300 K$  شامل اجزای ۱، ۲ و ۳ است. تمام کسرهای مولی در فاز مایع برابر با  $1/3$  است. فشارهای بخار اجزای خالص برحسب کیلوپاسکال در  $300 K$  عبارت است از  $P_1^{sat} = 53/3$  و  $P_2^{sat} = 40$  و  $P_3^{sat} = 53/3$ . ترکیب درصد فاز بخاری را که با محلول ذکر شده در تعادل است، محاسبه کنید.

اطلاعات دوجزئی زیر در دسترس است.

دوجزئی ۱-۲: در  $320 K$  مقدار ضریب اکتیویته جزء ۱ در رقت بینهایت برابر است با

$$\gamma_1^\infty = 1/3$$

دوجزئی ۱-۳: این ترکیب وقتی دما  $300 K$ ،  $x_1 = x_3 = 1/3$  و فشار  $P = 60 kPa$

می‌باشد، آزنوتروپ تشکیل می‌دهد.

ف ۸، توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۳۲۳

دوجزئی ۲-۳: این ترکیب دوجزئی در دمای  $270\text{ K}$  و  $x_2 = x_3 = 1/2$  درجه حرارت کنسول بالایی دارد.

فرضیه‌هایی را که در نظر می‌گیرید، به‌وضوح شرح دهید.

۵- دو رابطه (۲۱۱-۸) و (۲۱۲-۸) را که دمای به‌ترتیب دمای بحرانی و ترکیب بحرانی برای معادله ون‌لار می‌باشد، اثبات کنید.

۶- محلولی از دو مایع مشابه را در نظر بگیرید که در محدوده وسیعی از درجه حرارت امتزاج‌پذیر می‌باشند. انرژی فزونی گیبس این محلول به‌طور مناسبی به‌وسیله رابطه زیر توصیف می‌شود:

$$g^E = Ax_1x_2$$

که در رابطه بالا،  $A$  ثابتی است که فقط به دما بستگی دارد. در محدوده وسیعی از درجه حرارت، نسبت فشار بخارهای اجزای خالص ثابت و برابر  $1/649$  می‌باشد. در همین محدوده دمایی می‌توان فاز بخار را ایده‌آل در نظر گرفت. در این جا می‌خواهیم این نکته مشخص شود که آیا این محلول آزنوتروپ دارد یا خیر. محدوده مقادیر  $A$  را که در آن محدوده احتمال وجود آزنوتروپ وجود دارد، پیدا کنید.

۷- مخلوط مایعی شامل چهار جزء را در نظر بگیرید. انرژی فزونی گیبس تمام دوتایی‌هایی را - که از این اجزا تشکیل می‌شود - از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$g_{ij}^E = A_{ij}x_i x_j$$

ثابت  $A_{ij}$  مشخصه دوتایی  $i$  و  $j$  است.

رابطه‌ای برای ضریب اکتیویته جزء ۱ و جزء ۴ در این محلول چهارجزئی به دست آورید.

۸- اطلاعات تعادلی محدوده بخار-مایع برای محلول دو مایع به نسبت متفاوت  $A$  و  $B$  در محدوده دمایی ۲۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در دست است. با استفاده از این داده‌ها تغییرات ضرایب اکتیویته حدی (قرارداد متقارن) برحسب درجه حرارت به صورت معادله تجربی زیر می‌باشد:

$$\ln \gamma_A^\infty = \ln \gamma_B^\infty = 0.15 + \frac{10}{t}$$

$t$  برحسب درجه سانتی‌گراد و  $\gamma^\infty$  ضریب اکتیویته در رقت بینهایت می‌باشد. آنتالپی اختلاط مخلوطی با مول‌های مساوی از  $A$  و  $B$  را در ۶۰ درجه سانتی‌گراد محاسبه کنید.

۹- اگر شخصی داده‌هایی را در مقاله‌ها برای آنتالپی اختلاط  $\Delta h_{mix}$  و تغییر آنتروپی اختلاط  $\Delta s_{mix}$  (نه آنتروپی فزونی) در  $T$  و  $P$  معین برای یک جفت مایع کاملاً امتزاج‌پذیر پیدا کند و در زمان رسم  $\Delta h_{mix}/RT$  و  $\Delta s_{mix}/R$  برحسب  $x_1$  در یک نمودار مشاهده نماید که منحنی‌های حاصل یکدیگر را قطع می‌کنند، آیا دلیل کافی برای تردید در اعتبار داده‌ها وجود دارد. توضیح دهید.

۱۰- در مقاله‌ها گزارش شده است که تابع فزونی گیبس سیستم دوجزئی  $A$  و  $B$  (که از تعادل بخار-مایع به دست آمده است) با روابط زیر توصیف می‌شود:

$$\text{At } 30^\circ\text{C} : \frac{g^E}{RT} = 0.500x_Ax_B$$

$$\text{At } 50^\circ\text{C} : \frac{g^E}{RT} = 0.415x_Ax_B$$

$$\text{At } 70^\circ\text{C} : \frac{g^E}{RT} = 0.330x_Ax_B$$

فشارهای بخار اجزای خالص با استفاده از روابط زیر داده شده است:

$$\ln P_A^{sat} = 11.92 - \frac{4050}{T} \qquad \ln P_B^{sat} = 12.12 - \frac{4050}{T}$$



ف ۸ توابع فزونی و فوگاسیته در مایعات ۳۲۵

$P^{sat}$  برحسب بار و  $T$  برحسب کلوین است. با در نظر گرفتن فرضیه‌های مناسب تعیین کنید که

الف: آیا این سیستم در دماهای بالا آزنوتروپ تشکیل می‌دهد و اگر چنین است ترکیب آزنوتروپ را پیدا کنید.

ب: آیا این سیستم در  $760 \text{ mmHg}$  آزنوتروپ تشکیل می‌دهد. دلایل خود را به روشنی بیان کنید.

ج: منبع دیگری آنتالپی اختلاط این سیستم را در  $50^\circ \text{C}$  به صورت زیر بیان کرده است:

$$\frac{\Delta h_{mix}}{RT} = (1.020 + 0.112x_A)x_Ax_B$$

آیا این معادله با اطلاعات داده شده برای  $\frac{g^E}{RT}$  سازگاری کامل دارد. اگر چنین نیست، نشانه‌هایی از درجه ناسازگاری آن را بیان کنید.

## منابع

- [1] Barker, J. A., Aust. J. Chem., 1953, 6, 207.
- [2] Prausnitz, J. N., R.N. Lichtenhaler, and E.G. Agevedo; Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria; 3th edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1999.
- [3] Raal, J.D. and A.L. Mühlbauer; Phase Equilibria (Measurement and Computation); Taylor and Francis, 1998.
- [4] Sandler, S. I.; Chemical and Engineering Thermodynamics; 3th edition, John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [5] Scatchard, G. and C.L. Raymond, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 1275.

- [6] Smith, J. M., H. C. Van ness and M. M. Abbott; Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics; 7th edition, McGraw-hill, 2005.
- [7] Tester, J. W. and M. Modell; Thermodynamics and Its Applications; 3th edition, Prentice-Hall, PTR, 1997.
- [8] Van Ness H. C. and M. M. Abbott; Classical Thermodynamics of Non-electrolyte Solutions; 2th edition, McGraw-Hill, 1981.

## نظریه محلول‌ها برای مخلوط‌های غیر الکترولیت

### ۱-۹ مقدمه

در فصل قبل اشاره شد که برای محاسبات تعادلی در فازهای مایع و جامد با استفاده از روش گاما - فی ( $\gamma - \phi$ ) نیاز به یک تابع مناسب برای محاسبه ضریب اکتیویته اجزا در محلول می‌باشد. همچنین نشان داده شد که برای به‌دست آوردن یک مدل مناسب ضریب اکتیویته نیاز به تابع انرژی گیبس فزونی برای محلول وجود دارد. پس با داشتن  $G^E$  می‌توان ضریب اکتیویته را به‌طور مستقیم با استفاده یکی از روابط زیر به‌دست آورد:

$$\ln \gamma_i = \left( \frac{\partial (G^E/RT)}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial (Ng^E/RT)}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \quad (1-9)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{g^E}{RT} - \sum_{j \neq i} x_j \left( \frac{\partial (g^E/RT)}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{k \neq i,j}} \quad (2-9)$$

پیچیدگی معادله  $G^E$  بستگی به رفتار پیچیده محلول یا سیستم مورد نظر دارد. زمانی که داده‌های  $P-T-x-y$  موجود باشد، هر دو کمیت ضریب اکتیویته و انرژی گیس فزونی قابل محاسبه می‌باشند. پیچیدگی و یا مرتبه غیر ایده‌آل بودن یک سیستم را می‌توان از رسم توابع  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  یا  $(G^E/RT)/x_1x_2$  برحسب  $x_1$  به دست آورد. مرتبه غیر ایده‌آل بودن یک سیستم به اندازه ملکولی اجزا و ساختار شیمیایی آن‌ها بستگی دارد. اندازه ملکولی اجزا با حجم مولی آن معین می‌شود و ساختار شیمیایی با نیروهای اندرکنش ملکولی توصیف می‌شود. رفتار محلول‌ها را می‌توان با دو کلاس مجزا و یک کلاس واقعی به صورت زیر توصیف کرد:

۱- محلول‌های غیر گرمایی<sup>۱</sup>

۲- محلول‌های گرمایی<sup>۲</sup>

۳- محلول‌های کامل<sup>۳</sup>

رفتار غیر ایده‌آل یا انحراف از حالت ایده‌آل با استفاده از تابع  $g^E$  برحسب ضریب اکتیویته به صورت زیر توصیف می‌شود:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i \quad (۳-۹)$$

$$g^E = h^E - Ts^E \quad (۴-۹)$$

$$h^E = u^E + Pv^E \quad (۵-۹)$$

همان‌گونه که از معادلات (۳-۹) تا (۵-۹) مشاهده می‌شود،  $g^E$  به  $h^E$  (آنتالپی فزونی) و  $s^E$  (آنتروپی فزونی) بستگی دارد؛ به عبارتی تقسیم‌بندی رفتار محلول‌های مایع و یا جامد به مقدار نسبی دو تابع مذکور بستگی دارد که به صورت زیر بررسی می‌شوند.

- 
1. Athermal solution
  2. Nonathermal solution
  3. Perfect solution

ف ۹، نظریه محلول‌ها برای ... ۳۲۹

۱- محلول‌های غیرگرمایی ( $h^E \approx 0$ ): در محلول‌های غیر گرمایی به‌طور معمول آنتالپی فزونی بسیار کم‌تر از آنتروپی فزونی می‌باشد؛ به عبارتی خواهیم داشت:

$$|h^E| \ll |Ts^E| ; h^E \approx 0 \quad (6-9)$$

بنابراین با فرض (۶-۹) معادله (۵-۹) به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$g^E \approx -Ts^E \quad (7-9)$$

به بیانی دیگر در چنین محلول‌هایی به‌دلیل مخلوط شدن اجزای آنتالپی اختلاط برابر صفر ( $\Delta h = 0$ ) خواهد بود؛ به عبارتی گرما آزاد یا جذب نمی‌شود. از طرفی ملاحظه می‌شود که انرژی مخلوط به آنتروپی فزونی بستگی دارد. سیستم‌هایی که اجزای آن اندازه‌های ملکولی متفاوت دارند، مانند حلالیت پلیمرها در حلال‌های آلی و غیر آلی، معمولاً آثار آنتروپی زیاد می‌باشد. ضریب اکتیویته برای چنین محلول‌هایی مستقل از دما است و فقط به ترکیب اجزا بستگی دارد. حالا در این‌جا آنتالپی فزونی را به‌صورت رابطه زیر نشان داده می‌شود:

$$h^E = \sum x_i \bar{h}_i^E = 0 ; \bar{h}_i^E = 0 \quad (8-9)$$

از طرفی در فصل قبل آنتالپی فزونی جزئی برحسب ضریب اکتیویته نشان داده شد، پس رابطه (۸-۹) به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\bar{h}_i^E = \frac{\partial}{\partial T} (\ln \gamma_i) = 0 \quad (9-9)$$

بنابراین از معادله (۹-۹) ملاحظه می‌شود که  $\gamma_i$  مستقل از دما می‌باشد.

۲- محلول‌های گرمایی ( $s^E = 0$ ): برای محلول‌های گرمایی برخلاف محلول‌های غیرگرمایی آنتالپی فزونی خیلی بیش‌تر از آنتروپی فزونی است، به طوری که می‌توان نوشت:

$$|h^E| \gg |Ts^E| \quad (10-9)$$

بنابراین با استفاده از معادله (۹-۸) خواهیم داشت:

$$g^E \approx h^E, \quad s^E = 0 \quad (11-9)$$

از طرفی می‌توان نوشت:

$$s^E = \sum x_i \bar{s}_i^E = 0 \quad (12-9)$$

پس خواهیم داشت:

$$\bar{s}_i^E = -\frac{\partial}{\partial T}(RT \ln \gamma_i) = 0 \quad (13-9)$$

از این‌رو می‌توانیم نوشت:

$$RT \ln \gamma_i = C \quad (14-9)$$

به عبارتی ضریب اکتیویته متناسب با عکس دما می‌باشد و به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\ln \gamma_i \propto \frac{1}{T}; \quad \ln \gamma_i = c + \frac{d}{T} \quad (15-9)$$

که  $c$  و  $d$  مقادیر ثابت هستند و بستگی به ترکیب اجزا دارند. از این‌رو در محلول‌های گرمایی با افزایش دما ضریب اکتیویته به سمت یک میل می‌کند. اگر  $c=0$  باشد، رفتار محلول‌های باقاعده حاصل می‌شود و زمانی که  $d=0$  باشد، بیانگر رفتار محلول‌های غیر گرمایی است.

در تعادل بخار - مایع، اثر دما بر ضریب اکتیویته اهمیت ثانویه دارد، زیرا اثر دما روی فوگاسیته استاندارد، به‌خصوص فشار بخار بسیار بیش‌تر از ضریب اکتیویته است. بنابراین در محاسبات تعادلات بخار-مایع مقدار ضریب اکتیویته به ترکیب اجزای بیش‌تر از تغییرات دمای محلول بستگی دارد. اما در تعادلات فازی مایع-مایع، فوگاسیته استاندارد نقشی در تعادلات فازی ندارد و دما در تعادلات مذکور اثر زیادی بر ضریب اکتیویته و در نتیجه دیاگرام فازی مایع-مایع خواهد داشت.

۳- محلول‌های کامل: رفتار محلول‌های کامل به آثار هر دو، یعنی آنتالپی و آنتروپی بستگی دارد، به‌خصوص در بسیاری از محلول‌های پلیمری نمی‌توان از هیچ کدام از عبارات  $h^E$  و  $s^E$  صرف‌نظر کرد. در بخش‌های بعدی به این موضوع بیش‌تر پرداخته خواهد شد.

## ۹-۲ مدل‌های انرژی گیبس فزونی<sup>۱</sup>

مدل‌های بسیاری برای  $g^E$  تاکنون ارائه شده است. این‌گونه مدل‌ها از توابع ساده مانند مارگولس و وان‌لار<sup>۲</sup> شروع شده است و به توابع پیچیده مانند مدل‌های ترکیب موضعی<sup>۳</sup> بسط داده می‌شود. توسعه مدل‌های  $g^E$  به طبیعت محلول‌ها مانند اندازه ملکول‌ها و ساختار شیمیایی، یعنی نیروهای اندرکنش ملکولی بستگی دارد. به‌طورکلی مدل‌های انرژی فزونی گیبس به گروه‌های زیر تقسیم می‌شوند:

الف) مدل‌های گرمایی<sup>۴</sup>: برای توسعه این‌گونه مدل‌ها برای سیستم‌های گرمایی معمولاً بخش آنتروپی به‌صورت ایده‌آل در نظر گرفته می‌شود. تابع انرژی گیبس بر اساس نیروهای

---

1. Excess Gibbs models  
2. Van Laar  
3. Local composition models  
4. Nonathermal models

اندرکنش ملکولی توسعه داده شده است که این منجر به تغییرات در آنتالپی مخلوط می‌شود. مدل‌های گرمایی متنوعی تاکنون ارائه شده که از جمله مدل‌های زیر بیش‌تر استفاده شده‌اند.

• مدل وان‌لار

• تئوری محلول‌های باقاعده<sup>۱</sup>

• تئوری شبکه‌ای<sup>۲</sup>

• مدل‌های کسر موضعی و تئوری دومایع<sup>۳</sup>

• مدل‌های محلول‌های مجتمع<sup>۴</sup>

ب) مدل‌های غیر گرمایی<sup>۵</sup>: توسعه توابع انرژی فزونی برای محلول‌های غیر گرمایی از تئوری آماری و آنتروپی شروع شده است. این مدل‌ها بر اساس تئوری شبکه‌ای است که برای طراحی تابع آنتروپی مخلوط‌ها توسعه داده شده‌اند. اما تئوری شبکه‌ای برای هر دو محلول‌های گرمایی و غیر گرمایی استفاده شده است. مهم‌ترین و کاربردی‌ترین مدل‌های شبکه‌ای به‌صورت زیر طبقه‌بندی می‌شوند:

• تئوری شبکه‌ای برای مخلوط‌های گرمایی

• تئوری شبکه‌ای فلوری-هاگینز<sup>۶</sup>

• تئوری شبه‌شیمیایی گوگنهایم<sup>۷</sup>

توضیح و بررسی مدل‌های گرمایی و غیر گرمایی اشاره شده به شرح زیر می‌باشد.

## ۳-۹ نظریه وان‌لار<sup>۸</sup>

برای توسعه نظریه‌های موفق در علوم فیزیک، به‌خصوص ترمودینامیک، ساده‌سازی پدیده‌های فیزیکی نقشی اساسی در توسعه مدل‌ها ایفا می‌کند. وان‌لار با فرضیه‌های ساده کننده، نظریه خود را طوری ارائه کرد، به طوری که واقعیت فیزیکی را نقض نکند. او یک مخلوط را از دو

---

1. Regular solution theory  
2. Lattice theory  
3. Local composition & two-liquid theory  
4. Association solution  
5. Athermal models  
6. Flory-Huggins lattice theory  
7. Guggenheim Quasichemical theory  
8. Van laar theory



ف ۹، نظریه محلول‌ها برای ... ۳۳۳

مایع بررسی کرد. در این مخلوط کسر مولی اجزا به ترتیب  $x_1$  و  $x_2$  می‌باشند. وان‌لار در توسعه نظریه خود فرض کرد که دو مایع در دما و فشار ثابت مخلوط می‌شوند و فرضیه‌های زیر را اعمال کرد:

- ۱- تغییرات حجم در مخلوط مایعات قابل اغماض است:  $v^E = 0$  ( $\Delta v = 0$ )
  - ۲- آنتروپی مخلوط سیستم ایده‌آل در نظر گرفته می‌شود:  $s^E = 0$  ( $\Delta s^{id} = -R \sum x_i \ln x_i$ )
- با فرضیه‌های مذکور انرژی گیبس فزونی به صورت زیر استفاده می‌شود:

$$g^E = u^E + \underbrace{Pv^E}_0 - \underbrace{Ts^E}_0 \quad (16-9)$$

پس فرض ساده شونده وان‌لار به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$g^E \approx u^E = \Delta u \quad (17-9)$$

بنابراین برای به دست آوردن  $g^E$  لازم است که تغییرات اختلاط انرژی داخلی در  $T$  و  $P$  ثابت به دست آورده شود. از طرفی با استفاده از نظریه « $u$  تابع مستقل از مسیر بوده و تابع حالت می‌باشد». وان‌لار سه مرحله را برای محاسبه اختلاط انرژی داخلی بر اساس شکل ۹-۱ پیشنهاد کرد:

مرحله ۱: انبساط هم‌دمای مایعات خالص از دمای  $T$  و فشار  $P$  به حالت گاز ایده‌آل  
 مرحله ۲: مخلوط کردن هم‌دمای اجزا در حالت گاز ایده‌آل برای به دست آوردن مخلوط گاز ایده‌آل

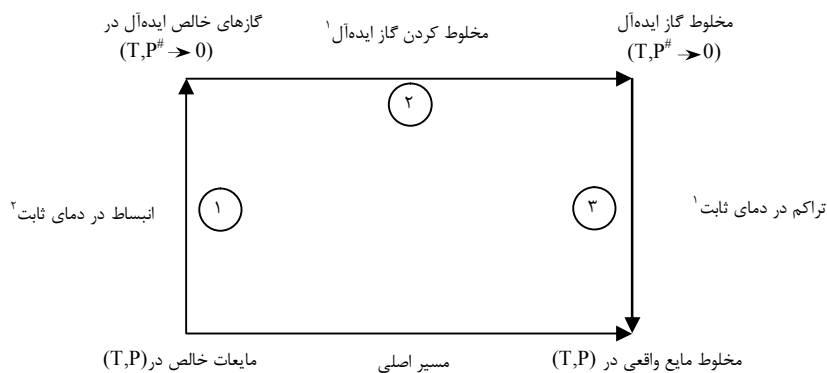
مرحله ۳: فشردن یا کمپرس کردن هم‌دمای مخلوط گاز ایده‌آل به فشار و دمای سیستم  
 پس تغییرات اختلاط انرژی داخلی سیستم با جمع سه مرحله مذکور به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$\Delta u = u^E = \Delta u_I + \Delta u_{II} + \Delta u_{III} \quad (18-9)$$

۳۳۴ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

در مرحله ۱ دو مایع به‌طور هم‌دما و مجزا تبخیر شده و به‌صورت گازهای ایده‌آل تبدیل می‌شوند. تغییرات انرژی داخلی هر جزء در این مرحله از راه رابطه کلاسیک ترمودینامیک به‌صورت زیر به‌دست می‌آید.

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \quad (19-9)$$



شکل ۱-۹ دوره ترمودینامیکی برای تشکیل مخلوط مایع از اجزای مایع خالص در  $T$  و  $P$

وانلاز از معادله حالت واندروالس به‌صورت زیر استفاده کرد.

$$du_T = \left[ T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \right] dv = \left(\frac{a}{v^2}\right) dv \quad (20-9)$$

پس با جایگذاری معادله (۲۰-۹) در رابطه (۱۹-۹) و استفاده از معادله حالت واندروالس خواهیم داشت:

- 
1. Gas ideal mixing
  2. Isothermal Compression
  3. Isothermal Expansion

ف ۹، نظریه محلول‌ها برای ... ۳۳۵

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2} \quad (۲۱-۹)$$

بنابراین با استفاده از معادله (۲۱-۹) تغییرات  $\Delta u$  برای هر جزء به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$(u^{id} - u)_1 = \int_{v_1'}^{\infty} \frac{a_1 x_1}{v^2} dv = \frac{a_1 x_1}{v_1'} \quad (۲۲-۹)$$

$$(u^{id} - u)_2 = \int_{v_2'}^{\infty} \frac{a_2 x_2}{v^2} dv = \frac{a_2 x_2}{v_2'} \quad (۲۳-۹)$$

که در روابط بالا  $u^{id}$  انرژی داخلی گاز ایده‌آل در  $v \rightarrow \infty$  می‌باشد. پس تغییرات انرژی داخلی کل مرحله اول به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Delta u_1 = \frac{a_1 x_1}{b_1} + \frac{a_2 x_2}{b_2} \quad (۲۴-۹)$$

که  $v_1' = b_1$  و  $v_2' = b_2$  فرض می‌شوند. در این جا فرض شده است که حجم مولی مایعات خالص بر اساس نظریه واندروالس برابر با پارامتر  $b$  از معادله حالت مذکور می‌باشد، مشروط به این که مایع نزدیک به دمای بحرانی خود نباشد. در مرحله دوم چون اختلاط گازهای ایده‌آل در دمای ثابت انجام می‌شود و مخلوط گاز ایده‌آل در فشار پایین قرار دارد، پس خواهیم داشت:

$$\Delta u_{II} \cong 0 \quad (T = \text{ثابت}) \quad (۲۵-۹)$$

در حقیقت در این جا اختلاط هم‌دمای گازهای ایده‌آل وجود دارد که انرژی داخلی اختلاط قابل اغماض است.

در مرحله سوم مخلوط گاز ایده‌آل به صورت هم‌دما تحت فرایند فشاری (کمپرس) قرار می‌گیرد، به طوری که مخلوط گاز ایده‌آل به مایع چگال در دما و فشار سیستم تبدیل می‌شود، پس می‌توان نوشت:

$$\Delta u_{III} = \int_{\infty}^{v^l} \frac{a}{v^2} dv = -\frac{a}{v^l} = -\frac{a}{b} \quad (26-9)$$

که  $v^l = b$  می‌باشد. در این صورت با جایگزینی روابط (۲۴-۹)، (۲۵-۹) و (۲۶-۹) در (۱۸-۹) خواهیم داشت:

$$g^E = \Delta u = \frac{a_1 x_1}{b_1} + \frac{a_2 x_2}{b_2} - \frac{a}{b} \quad (27-9)$$

و آن‌لار با استفاده از قوانین اختلاط کلاسیک روابط زیر را برای  $a$  و  $b$  نوشت:

$$a = x_1^2 a_1 + x_2^2 a_2 + 2x_1 x_2 \sqrt{a_1 a_2} \quad (28-9)$$

$$b = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad (29-9)$$

در نهایت با جایگزینی روابط (۲۸-۹) و (۲۹-۹) در رابطه (۲۷-۹) تابع  $g^E$  به صورت زیر حاصل می‌شود.

$$g^E = \frac{x_1 x_2 b_1 b_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \left( \frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (30-9)$$

چون  $b_1$  و  $b_2$  نمایانگر حجم مولی اجزا می‌باشند، پس کسر حجمی اجزا به صورت زیر تعریف می‌شود:

ف ۹، نظریه محلول‌ها برای ... ۳۳۷

$$\phi_1 = \frac{x_1 v_1'}{x_1 v_1' + x_2 v_2'} \quad (۳۱-۹)$$

$$\phi_2 = 1 - \phi_1 \quad (۳۲-۹)$$

$$v = x_1 v_1' + x_2 v_2' = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad (۳۳-۹)$$

بنابراین با ترکیب معادلات (۳۰-۹) تا (۳۳-۹) خواهیم داشت:

$$g^E = (x_1 b_1 + x_2 b_2) \phi_1 \phi_2 \left( \frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (۳۴-۹)$$

همان‌گونه که از معادله (۳۴-۹) ملاحظه می‌شود، همیشه برای مدل وان‌لار  $g^E > 0$  می‌شود. در این صورت با مشتق‌گیری مناسب از رابطه (۳۰-۹) توابع ضریب اکتیویته به صورت زیر حاصل می‌شوند:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left( 1 + \frac{A' x_1}{B' x_2} \right)^2} \quad (۳۵-۹)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left( 1 + \frac{B' x_2}{A' x_1} \right)^2} \quad (۳۶-۹)$$

که در معادلات بالا مقادیر  $A'$  و  $B'$  به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$A' = \frac{b_1}{RT} \left( \frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (۳۷-۹)$$

$$B' = \frac{b_2}{RT} \left( \frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (۳۸-۹)$$

معادلات (۳۵-۹) و (۳۶-۹)، معادلات وان‌لار می‌باشند. با توجه به روابط (۳۷-۹) و (۳۸-۹) ملاحظه می‌شود که  $\ln \gamma_i \propto 1/T$  است. هم‌چنین برای محاسبه  $A'$  و  $B'$ ، مقادیر  $(a_1, b_1)$  و  $(a_2, b_2)$  از معادله حالت وان‌دروالس لازم می‌باشد. بنابراین معادله وان‌لار یک تابع گرمایی برای  $g^E$  بوده که  $s^E = 0$  در نظر گرفته شده است. از طرفی ضرایب اکتیویته برای مدل وان‌لار همیشه بزرگ‌تر از یک ( $\gamma_i > 1$ ) محاسبه می‌شود. در این صورت معادله وان‌لار برای سیستم‌هایی که انحراف مثبت از قانون راتول دارند، مناسب می‌باشد. این موضوع را از معادله (۲۷-۹) می‌توان تشخیص داد چون رابطه زیر برقرار است:

$$a < x_1 a_1 + x_2 a_2 \quad (۳۹-۹)$$

در حقیقت نیروهای اندرکنش جاذبه در مخلوط بین اجزای ۱ و ۲ کم‌تر از نیروهای جاذبه بین اجزای خالص می‌باشد. از طرفی همیشه  $g^E > 0$  می‌باشد که نمایانگر  $\gamma_i > 1$  است. در شرایطی که  $a = x_1 a_1 + x_2 a_2$  باشد، پس  $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$  خواهد بود.

نظریه وان‌لار به علت استفاده از معادله وان‌دروالس نمی‌تواند داده‌های دقیق را پیش‌بینی کند و انحراف زیادی از نتایج آزمایشگاهی مشاهده شده است. از طرفی زمانی مدل مذکور می‌تواند  $\gamma_i \neq 1$  را پیش‌بینی کند که مقادیر  $\sqrt{a}/b$  برای هرکدام از اجزا متفاوت باشد. شرایط غیر ایده‌آلی زمانی که اختلاف بین دو عبارت کسری  $\sqrt{a}/b$  نباشد، اتفاق نمی‌افتد. بنابراین نظریه وان‌لار برای اجزایی که خواص بحرانی  $(T_c, P_c)$  آن‌ها نزدیک به هم بوده است، مناسب نمی‌باشد.

ف ۹، نظریه محلول‌ها برای ... ۳۳۹

در نهایت زمانی که پارامترهای  $A'$  و  $B'$  از راه بهینه‌سازی داده‌های آزمایشگاهی به‌عنوان پارامترهای تنظیمی به‌دست آید، مدل وان‌لار برای برآزش<sup>۱</sup> سیستم‌های دوجزئی مناسب می‌باشد. اگر برای یک سیستم دوجزئی مقادیر ضرایب اکتیویته در یک نقطه وجود داشته باشد، می‌توان مقادیر  $A'$  و  $B'$  را از روابط زیر محاسبه کرد:

$$A' = \left( 1 + \frac{x_2 \ln \gamma_2}{x_1 \ln \gamma_1} \right)^2 \ln \gamma_1 \quad (۴۰-۹)$$

$$B' = \left( 1 + \frac{x_1 \ln \gamma_1}{x_2 \ln \gamma_2} \right)^2 \ln \gamma_2 \quad (۴۱-۹)$$

## ۹-۴ نظریه محلول‌های باقاعده<sup>۲</sup>

وان‌لار در توسعه نظریه خود فرض کرد که  $s^E = 0$  و  $v^E = 0$  می‌باشند. چند سال بعد هیلد-براند<sup>۳</sup> در دانشگاه برکلی از راه آزمایش به این نتیجه رسید که خواص ترمودینامیکی ید در محلول‌های غیرقطبی با فرضیه‌های نظریه وان‌لار تطابق دارد. هیلدبراند محلول‌هایی را که آنتروپی فزونی و حجم فزونی آن‌ها قابل اغماض می‌باشد، به‌نام محلول‌های باقاعده<sup>۴</sup> تعریف نمود؛ به‌عبارتی محلول‌هایی که بر اثر اختلاط در دما و حجم ثابت تهیه شده است، به‌طوری‌که آنتروپی فزونی آن‌ها قابل اغماض باشد، به‌عنوان محلول‌های باقاعده تلقی می‌شوند. هر دو استاد، هیلدبراند در برکلی و اسکچارد<sup>۵</sup> در انستیتو تکنولوژی ماساچوست (MIT) به‌طور مستقل نظریه وان‌لار را اصلاح کردند، به‌طوری‌که مدل مذکور را بهبود بخشیده و محدودیت‌های معادله حالت واندروالس را برطرف کردند. در نظریه مدل محلول‌های باقاعده پارامتری جدیدی به‌صورت زیر تعریف شده است:

- 
1. Correlation
  2. Regular solution theory
  3. Hildebrand
  4. Regular solution
  5. Scatchard

$$C = \frac{\Delta u^{vap}}{v^l} \quad (۴۲-۹)$$

که  $\Delta u^{vap}$  انرژی کل تبخیر است و برای تبخیر هم‌دمای مایع اشباع به گاز ایده‌آل (حجم بینهایت) لازم می‌باشد. پارامتر «C» را دانسیته انرژی چسبندگی<sup>۱</sup> می‌نامند. از طرفی بر اساس معادله حالت واندروالس از رابطه (۴۱-۹) می‌توان نوشت:

$$a_i = v_i^l \Delta u_i^{vap} \quad (۴۳-۹)$$

که با اصلاح معادله (۴۳-۹) و استفاده از تعریف (۴۲-۹) خواهیم داشت:

$$a_i = C (v_i^l)^2 \quad (۴۴-۹)$$

پس با جایگذاری معادله (۴۴-۹) در معادله (۲۷-۹) خواهیم داشت:

$$\Delta u_{III} = - \frac{C_{11} v_1^2 x_1^2 + 2C_{12} v_1 v_2 x_1 x_2 + C_{22} v_2^2 x_2^2}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad (۴۵-۹)$$

که  $v_1 = v_1^l$  و  $v_2 = v_2^l$  و  $C_1 = C_{11}$  و  $C_2 = C_{22}$  می‌باشند. همچنین برای ملکول‌هایی که نیروهای جاذبه دیسپرشن دارند، خواهیم داشت:

$$C_{12} = \sqrt{C_{11} C_{22}} \quad (۴۶-۹)$$

باید توجه داشت که  $C_{11}$ ،  $C_{22}$  و  $C_{12}$  برای مایعات اشباع فقط تابعی از دما می‌باشد. در این صورت با استفاده از تعاریف کسر حجمی اجزا خواهیم داشت:

$$\phi_1 = \frac{x_1 v_1}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad ; \quad \phi_2 = \frac{x_2 v_2}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad (۴۷-۹)$$



ف ۹، نظریه محلول‌ها برای ... ۳۴۱

$$-\Delta u_{III} = (x_1 v_1 + x_2 v_2) (C_{11} \phi_1^2 + 2C_{12} \phi_1 \phi_2 + C_{22} \phi_2^2) \quad (48-9)$$

از طرفی برای  $\Delta u_I$  می‌توان نوشت:

$$\Delta u_I = x_1 \Delta u_1^{vap} + x_2 \Delta u_2^{vap} = x_1 C_{11} v_1 + x_2 C_{22} v_2 \quad (49-9)$$

پس با جایگذاری روابط (۴۸-۹) و (۴۹-۹) در رابطه (۱۸-۹) خواهیم داشت:

$$u^E = \Delta u = \Delta u_I + \underbrace{\Delta u_{II}}_0 + \Delta u_{III}$$

$$u^E = x_1 C_{11} v_1 + x_2 C_{22} v_2 - \frac{C_{11} v_1^2 x_1^2 + 2C_{12} v_1 v_2 x_1 x_2 + C_{22} v_2^2 x_2^2}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad (50-9)$$

با ساده‌سازی معادله (۵۰-۹) رابطه زیر حاصل می‌شود:

$$u^E = (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) \phi_1 \phi_2 (x_1 v_1 + x_2 v_2) \quad (51-9)$$

از طرفی هیلدبراند پارامتر جدیدی به صورت زیر تعریف کرد:

$$\delta_i = C_i^{1/2} = \left( \frac{\Delta u_i^{vap}}{v_i^l} \right)^{1/2} \quad (52-9)$$

که  $\delta_i$  پارامتر حلالیت<sup>۱</sup> نامیده می‌شود، پس با استفاده از معادله (۵۲-۹) رابطه (۵۱-۹) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$u^E = (x_1 v_1 + x_2 v_2) \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (53-9)$$

که خواهیم داشت:

1. Solubility parameter

$$\delta_1 = C_{11}^{1/2} = \left( \frac{\Delta u_1^{vap}}{v_1^l} \right)^{1/2} \quad (54-9)$$

$$\delta_2 = C_{22}^{1/2} = \left( \frac{\Delta u_2^{vap}}{v_2^l} \right)^{1/2} \quad (55-9)$$

هم‌چنین در مدل محلول‌های باقاعده فرض شد که در دما و فشار ثابت آنتروپی فزونی قابل اغماض می‌باشد، پس با  $v^E = 0$  و  $s^E = 0$  خواهیم داشت:

$$g^E = u^E \quad (56-9)$$

بنابراین معادله (۵۶-۹) برای تابع انرژی گیس فزونی برای محلول‌های باقاعده به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{g^E}{RT} = (x_1 v_1 + x_2 v_2) \frac{\phi_1 \phi_2}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (57-9)$$

با مشتق‌گیری مناسب از معادله (۵۷-۹)، ضرایب اکتیویته برای محلول‌های باقاعده دو جزئی به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\ln \gamma_1 = \frac{v_1}{RT} \phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (58-9)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{v_2}{RT} \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (59-9)$$

اگر معادلات (۵۸-۹) و (۵۹-۹) با معادلات وانلار مقایسه شود، برای پارامترهای  $A'$  و  $B'$  خواهیم داشت:

ف ۹، نظریه محلول‌ها برای ... ۳۴۳

$$A' = \frac{v_1}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad ; \quad B' = \frac{v_2}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (60-9)$$

همان‌گونه که از معادلات (۵۸-۹) و (۵۹-۹) مشاهده می‌شود، برای محلول‌های باقاعده همیشه  $\gamma_i \geq 1$  پیش‌بینی می‌شود؛ به عبارتی تئوری محلول‌های باقاعده همیشه انحراف مثبت از قانون راول را پیش‌بینی می‌کند. چند نکته درباره محلول‌های باقاعده همیشه مورد توجه است. نخست این‌که پارامترهای حلالیت  $\delta_1$  و  $\delta_2$  همیشه تابعی از دما هستند، اما تفاضل آن‌ها، یعنی  $(\delta_1 - \delta_2)$  تقریباً مستقل از دما می‌باشند چون  $s^E = 0$  برای این مدل می‌باشد، بنابراین می‌توان نوشت:

$$v_1 \phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 = \text{ثابت} \quad (61-9)$$

$$v_2 \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 = \text{ثابت} \quad (62-9)$$

پس با توجه به روابط (۵۸-۹) و (۵۹-۹) ملاحظه می‌شود که  $\ln \gamma_i \propto 1/T$  می‌باشد. البته روابط (۶۱-۹) و (۶۲-۹) برای محلول‌های غیر قطبی صادق می‌باشد. در این صورت می‌توان نتیجه گرفت که  $(\delta_1 - \delta_2)$  معیاری برای رفتار غیر ایده‌آلی محلول‌ها می‌باشد؛ به‌عنوان مثال محلول‌های دوجزئی زیر را در نظر بگیرید.

$$CS_2 + n - hexane : \delta_1 - \delta_2 = 27.5 - 14.9 = 5.6 \quad (Jcm^{-3})^{1/2}$$

$$CCl_4 + Cyclohexane : \delta_1 - \delta_2 = 17.0 - 16.8 = 0.2 \quad (Jcm^{-3})^{1/2}$$

ملاحظه می‌شود که مخلوط دوجزئی  $(CS_2 + n - hexane)$  غیر ایده‌آل بوده است، اما محلول  $(CCl_4 + Cyclohexane)$  تقریباً ایده‌آل می‌باشد. از طرفی باید توجه داشت که محلول دوجزئی دوم به‌طور واقعی ایده‌آل نمی‌باشد چون با توجه به فرض  $C_{12} = (C_{11}C_{22})^{1/2}$  که ناشی از فرضیه‌های  $s^E = 0$  و  $v^E = 0$  می‌باشد، خطاها همدیگر را خنثی کرده‌اند. درحقیقت

فرض‌های مذکور صحیح نمی‌باشند. در شرایطی که این تئوری برای محاسبه  $h^E$  استفاده شود، میزان خطا بیش‌تر خواهد بود. برای برطرف کردن چنین انحرافی رابطه اصلاح شده زیر ارائه شده است:

$$C_{12} = (1 - I_{12})(C_{11}C_{22})^{1/2} \quad (63-9)$$

که  $I_{12}$  یک ثابت می‌باشد و مقدار آن نزدیک به یک است که پارامتر اندرکنش دوجزئی نامیده می‌شود و از طریق بهینه‌سازی داده‌ها به‌دست می‌آید. پارامتر مذکور به شکل هندسی و اندازه ملکول‌ها بستگی دارد. برای محلول‌هایی که اختلاف در شکل هندسی ملکول‌ها مشاهده می‌شود،  $I_{12} \neq 1$  خواهد بود. در این صورت با استفاده از معادله (۶۳-۹)، معادله اصلاح شده ضرایب اکتیویته به‌صورت زیر حاصل می‌شود.

$$\ln \gamma_1 = \frac{v_1 \phi_2^2}{RT} \left[ (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2I_{12} \delta_1 \delta_2 \right] \quad (64-9)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{v_2 \phi_1^2}{RT} \left[ (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2I_{12} \delta_1 \delta_2 \right] \quad (65-9)$$

ملاحظه می‌شود که در شرایطی که  $\delta_1 - \delta_2 \cong 0$  باشد، معادلات (۶۴-۹) و (۶۵-۹) رفتار غیر ایده‌آل محلول را می‌تواند پیش‌بینی کند. از مزایای تئوری محلول‌های باقاعده، ساده بودن مدل و بسط آن برای محلول‌های چندجزئی می‌باشد. روابط مدل برای محلول‌های چندجزئی در دو حالت مختلف زیر به شکل‌های متفاوت حاصل می‌شوند:

$$\text{حالت اول } C_{12} = \sqrt{C_{11}C_{22}}:$$

$$RT \ln \gamma_i = v_j (\delta_j - \bar{\delta})^2 \quad (66-9)$$

$$\bar{\delta} = \sum_i^m \phi_i \delta_i \quad (67-9)$$

ف ۹، نظریه محلول‌ها برای ... ۳۴۵

$$\phi_j = \frac{x_j v_j}{\sum_{i=1}^m x_i v_i} \quad (68-9)$$

که  $\bar{\delta}$  کسر پارامتر حلالیت متوسط سیستم می‌باشد.

$$C_{12} = (1 - l_{12}) \sqrt{C_{11} C_{22}}$$

$$RT \ln \gamma_k = v_k \sum_i^m \sum_j^m \phi_i \phi_j (D_{ik} - 1/2 D_{ij}) \quad (69-9)$$

$$D_{ij} = (\delta_i - \delta_j)^2 + 2l_{ij} \delta_i \delta_j \quad (70-9)$$

$$l_{ii} = D_{ii} = 0 \quad \text{برای هر جزء} \quad (71-9)$$

برای حالتی که  $l_{ij} = 0$  باشد، معادله (۶۹-۹) به معادله (۶۶-۹) تبدیل می‌شود.

برای مخلوط‌هایی که ملکول‌های بزرگ دارند مانند محلول‌های پلیمری و هم‌چنین برای مخلوط‌هایی که حاوی ملکول‌هایی با باند هیدروژنی و یا ملکول‌های قطبی باشند، تئوری محلول‌های باقاعده کافی نمی‌باشد. برای چنین محلول‌هایی پیچیده‌ای، مدل‌های مناسب‌تر و پیچیده‌تری ارائه شده است که در بخش‌ها و فصول بعدی به آن‌ها پرداخته می‌شود.

## ۹-۵ مدل‌های شبکه‌ای<sup>۱</sup>

حالت مایع از لحاظ فیزیکی شبیه حالت بلوری یا کریستالی جامدات است؛ به عبارتی حالت ملکولی مایعات بین حالت بلوری جامدات و حالت تراکم گازی می‌باشد. دو روش برای مدلسازی ترمودینامیکی مایعات ارائه شده است. در روش اول مایعات را شبه گاز فشرده در نظر گرفته می‌شود. در این روش مایع به صورت گاز فشرده غیر ایده‌آل فرض شده است و

معادلات حالت برای توصیف آن‌ها استفاده می‌شود. در استفاده از معادلات حالت مکعبی برای مایعات خالص، به سادگی می‌توان معادلات مذکور را برای مخلوط مایعات با استفاده از قوانین اختلاط اعمال کرد، مانند آنچه که در تئوری وان‌لار استفاده شد.

در روش دوم مایعات را به صورت اجزای شبه جامد در نظر گرفته و ساختار آن‌ها را به شکل شبه بلور<sup>۱</sup> توصیف می‌کنند. در حالت بلوری ملکول‌های مایع مانند ملکول‌های گاز به صورت تصادفی و نامنظم نمی‌توانند جابه‌جا شوند. اما هر ملکول در شبکه بلوری می‌تواند در اطراف خود در یک ناحیه محدود جابه‌جا شود. تصویر شبه‌بلوری مایعات (که ملکول‌ها را در یک آرایه منظم قرار می‌دهند) به عنوان یک شبکه<sup>۲</sup> شناخته می‌شود. مدل‌هایی که برای توصیف رفتار ترمودینامیکی با استفاده از شبکه توسعه داده شده است، به عنوان مدل‌های شبکه‌ای معرفی شده‌اند. گوگنهایم<sup>۳</sup> در سال ۱۹۶۶ و بارکر<sup>۴</sup> در سال ۱۹۶۳ با استفاده از مکانیک آماری مدل‌های شبکه‌ای را توسعه دادند. در این بخش به معرفی این گونه مدل‌ها پرداخته می‌شود.

همان‌گونه که اشاره شد، مایعات خالص به صورت شبکه بلوری توصیف می‌شوند. معمولاً در شبکه بلورهای فلزی و یا بلورهای نمک‌های معدنی مانند کلرید سدیم ( $NaCl$ )، هر اتم در یک سایت<sup>۵</sup> و یا قفس<sup>۶</sup> قرار دارند و اتم‌های فلزات و یا یون‌های فلزی و غیر فلزی مانند  $Na^+$  و  $Cl^-$  هر کدام در یک سایت قرار گرفته و یک شبکه سه‌بعدی را به وجود می‌آورند. در شبکه مایعات نیز هر ملکول مایع خالص در یک مخلوط درون یک سایت شبکه قرار می‌گیرد. قرار گرفتن ملکول‌های یک مایع خالص منجر به یک شبکه منظم و یکنواخت می‌شود که نیروهای اندرکنش بین ملکول‌های شبکه همیشه برای یک جزء خالص یکسان می‌باشد. اما اگر دو جزء خالص مایع مخلوط شوند، دو عامل در تشکیل شبکه شدن آن‌ها مؤثر است. نخست این‌که نیروهای اندرکنش ملکولی هر جزء متفاوت است، بنابراین زمانی که دو جزء مایع مخلوط شوند، نیروهای متفاوت اندرکنش بین ملکول‌ها باعث تغییرات آنتالپی اختلاط می‌شود. عامل دوم اندازه و شکل ملکولی هر جزء می‌باشد. تفاوت در اندازه‌های اجزا منجر به تغییرات

---

1. Quasi crystallise  
2. Lattice  
3. Guggenheim  
4. Barker  
5. Site  
6. Cage

ف ۹، نظریه محلول‌ها برای ... ۳۴۷

آنتروپی اختلاط محلول خواهد شد. معمولاً تئوری شبکه‌ای با ترمودینامیک آماری توصیف می‌شود. در ترمودینامیک آماری آنتروپی شبکه به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$S = k \ln Q_{Lattice} + \frac{\langle E \rangle}{T} \quad (۷۲-۹)$$

که  $Q_{Lattice}$  تابع تقسیم ملکولی کانونیکال<sup>۱</sup> شبکه نامیده می‌شود و  $\langle E \rangle$  انرژی متوسط مجموعه شبکه<sup>۲</sup> می‌باشد. تابع تقسیم ملکولی مذکور برحسب حالت‌های انرژی کوانتومی سیستم به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$Q_{Lattice} = \sum_i e^{\frac{-E_i(V,N)}{kT}} \quad (۷۳-۹)$$

که  $E_i$  توزیع انرژی حالت کوانتومی سیستم را نشان می‌دهد و  $k$  ثابت بولتزمن است.  $V$  و  $N$  به ترتیب حجم کل و تعداد ملکول‌های کل سیستم را بیان می‌کند. در این بخش هدف توضیح‌دادن ترمودینامیک آماری نیست، اما با توجه به نیاز برای بیان تئوری شبکه‌ای از آن استفاده می‌شود. با محاسبه انرژی متوسط سیستم برحسب تئوری احتمالات، معادله (۷۲-۹) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$S = k \ln \Omega \quad (۷۴-۹)$$

که  $\Omega$  تابع احتمال ترمودینامیکی<sup>۳</sup> نامیده می‌شود. تابع  $\Omega$  نشان می‌دهد احتمال مرتب‌کردن و در کنار هم قرار گرفتن ملکول‌ها به چه صورت می‌باشد؛ به طور مثال برای جزء خالص مایع  $\Omega=1$  است چون فقط یک نوع آرایش با انرژی اندرکنش ملکولی یکسان برای مایع خالص وجود دارد. در این حالت  $S=0$  می‌باشد. البته این همان قانون سوم ترمودینامیک است که در

---

1. Canonical partition function  
2. Lattice ensemble  
3. Thermodynamic probability

صفر مطلق اتفاق می‌افتد زیرا در صفر مطلق فقط یک نوع آرایش پایدار یا کریستال کامل وجود دارد ولی برای اجزای مایع خالص در دمای معمولی نیز مقدار آنتروپی را صفر در نظر می‌گیرند. در این صورت حالتی را در نظر بگیرید که دو جزء مایع خالص در دمای ثابت مخلوط شوند. محلول دوجزئی از  $N_1$  ملکول‌های جزء یک و  $N_2$  ملکول‌های جزء دو تشکیل شده است. در این جا فرض می‌شود که نیروهای اندرکنش ملکولی اجزای خالص ۱ و ۲ تقریباً یکسان می‌باشند؛ به عبارتی  $\Delta H = 0$  بوده و محلول ایده‌آل می‌باشد. برای یک محلول دوجزئی، سه نوع اندرکنش ملکولی ۱-۱، ۱-۲ و ۲-۲ خواهیم داشت، به طوری که آن‌ها یکسان در نظر گرفته می‌شوند. از طرفی فرض می‌شود که اندازه اجزای ۱ و ۲ نیز یکسان می‌باشد، پس حجم مولی آن‌ها نیز یکسان است؛ یعنی  $v_1 = v_2$  فرض می‌شود؛ به عبارتی حجم کل مولی  $v = v_1 + v_2$  بوده و تغییر حجم اختلاط ( $\Delta v$ ) صفر در نظر گرفته می‌شود. در این صورت یک شبکه را تصور کنید که  $N_1 + N_2$  سایت داشته باشد. در هر سایت یک ملکول از نوع ۱ و یا ۲ قرار دارد. از آنالیز ساده ترکیبی آماری<sup>۱</sup> می‌توان تابع احتمال آماری را به صورت زیر نوشت:

$$\Omega = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \quad (۷۵-۹)$$

در این جا  $\Omega$  نشان می‌دهد که چند مرتبه جفت ملکول در شبکه مرتب شده است؛ به طوری که جفت ملکول‌ها قابل تشخیص باشند. در حالتی که تمام شبکه از نوع ملکول‌های خالص ۱ و یا ۲ باشند، تابع احتمال به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\Omega_1^{pure} = \frac{N_1!}{N_1!} = 1.0 \quad ; \quad \Omega_2^{pure} = \frac{N_2!}{N_2!} = 1.0 \quad (۷۶-۹)$$

ملاحظه می‌شود که برای حالت‌های خالص اجزای تابع احتمالات یک می‌باشد؛ یعنی یک نوع آرایش از نظم ملکول‌ها وجود خواهد داشت. در این صورت اگر تغییرات آنتروپی اختلاط برای محلول دوجزئی نوشته شود، خواهیم داشت:



ف ۹، نظریه محلول‌ها برای ... ۳۴۹

$$\Delta S^{id} = k \ln \Omega - k \ln \Omega_1^{pure} - k \ln \Omega_2^{pure} \quad (۷۷-۹)$$

معادله (۷۷-۹) از رابطه (۷۴-۹) برای مخلوط دو جزئی به دست آمده است. در این صورت با جایگذاری روابط (۷۵-۹) و (۷۶-۹) در معادله (۷۷-۹) خواهیم داشت:

$$\Delta S^{id} = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \quad (۷۸-۹)$$

چون مقدار  $N_1$  و  $N_2$  خیلی بزرگ است (مرتبه  $10^{23}$ )، بنابراین از تقریب استرلینگ<sup>۱</sup> به صورت زیر استفاده می‌شود:

$$\ln N_i! \cong N_i \ln N_i - N_i \quad (۷۹-۹)$$

با استفاده از رابطه (۷۹-۹)، معادله (۷۸-۹) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Delta S^{id} = k [(N_1 + N_2) \ln (N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2] \quad (۸۰-۹)$$

که با ترکیب عبارت‌های معادله (۸۰-۹) خواهیم داشت:

$$\Delta S^{id} = -k \left[ N_1 \ln \left( \frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) + N_2 \ln \left( \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \right] \quad (۸۱-۹)$$

از طرفی تعداد کل مول‌ها  $n = (N_1 + N_2)/N_A$  می‌باشد، که  $N_A$  عدد آواگادرو می‌باشد پس کسر مولی اجزای ۱ و ۲ به صورت زیر به دست می‌آید:

1. Stirling approximation

$$x_1 = \frac{N_1/N_A}{(N_1 + N_2)/N_A} = \frac{n_1}{n} \quad ; \quad x_2 = \frac{N_2/N_A}{(N_1 + N_2)/N_A} = \frac{n_2}{n} \quad (۸۲-۹)$$

هم‌چنین ثابت گازها برحسب ثابت بولتزمن<sup>۱</sup> به صورت  $R = kN_A$  می‌باشد. بنابراین معادله (۸۱-۹) به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\Delta S^{id} = -R \sum n_i \ln x_i \quad (۸۳-۹)$$

که تغییرات مولی آنتروپی اختلاط به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\Delta S^{id} = -R \sum x_i \ln x_i \quad (۸۴-۹)$$

معادله (۸۴-۹) نیز پیش از این از راه ترمودینامیک کلاسیک به دست آمده است. روش به دست آوردن تغییرات آنتروپی اختلاط در این کار نشان می‌دهد که مفهوم آنتروپی ناشی از نظم و بی‌نظمی می‌باشد یا به عبارتی دیگر آنتروپی معیاری از بی‌نظمی سیستم می‌باشد. با افزایش آنتروپی سطح بی‌نظمی افزایش پیدا می‌کند. هم‌چنین ملاحظه می‌شود که با افزایش آنتروپی اطلاعات از حالت سیستم کاهش پیدا می‌کند.

### ۹-۵-۱ تئوری شبکه‌ای برای مخلوط‌های گرمایی<sup>۲</sup>

در این جا مخلوطی از دو جزء ۱ و ۲ با تعداد ملکول‌های  $N_1$  و  $N_2$  وجود دارد. فرض می‌شود که ملکول‌ها اندازه یکسان داشته باشند. هر ملکول با تعداد  $Z$  ملکول محاصره شده است؛ به عبارتی در اولین همسایگی یک ملکول در حالت تعادل، تعداد ثابتی از ملکول‌های یکسان و یا غیر یکسان وجود داشته است که تعداد آن با عدد مشخصه<sup>۳</sup>  $Z$  نشان داده می‌شود.

1. Boltzmann  
2. Nonathermal mixture  
3. Cordination number

هم‌چنین فرض می‌شود که تغییر در حجم، یعنی  $(v^E = 0)$  نداشته باشد. در این‌جا هدف به‌دست آوردن انرژی پتانسیل مخلوط می‌باشد.

از طرفی فرض می‌شود که انرژی پتانسیل جفتی جمع‌پذیر<sup>۱</sup> برای تمام جفت‌های ملکولی بوده است؛ به‌طوری‌که انرژی اندرکنش اولین همسایگی ملکول‌ها برای یک ملکول مورد نظر در محاسبه انرژی کل سیستم مورد توجه می‌باشد، پس انرژی پتانسیل تعداد زیادی ملکول در یک شبکه ملکولی عبارت است از مجموع انرژی پتانسیل جفت‌های ملکولی تشکیل‌دهنده شبکه. از طرفی در این‌جا برای ملکول‌های غیر قطبی و غیر یونی، نیروهای اندرکنش ملکولی از نوع نیروهای برد کوتاه می‌باشد و از نیروهای برهم‌کنش سه‌تایی صرف‌نظر می‌شود. بر اساس شکل ۹-۲، شبکه ملکولی اجزای خالص ۱ و ۲ و مخلوط دوجزئی نمایش داده شده است. در شکل ۹-۲ شبکه سه بعدی در نظر گرفته می‌شود و هم‌چنین عدد مشخصه  $Z$  برابر با ۸ در نظر گرفته شده است؛ یعنی ۸ ملکول در همسایگی یک ملکول مرکزی ۱ و ۲ بر اساس شکل‌های (ج) و (د) قرار دارد. معمولاً عدد مشخصه از ۶ تا ۱۲ گزارش شده است و برای بیش‌تر سیال‌ها برابر ۱۰ در نظر گرفته می‌شود. در ضمن با توجه به شکل مذکور، تعداد کل ملکول‌های نزدیک‌ترین همسایگی<sup>۲</sup> برابر با  $(Z/2)(N_1 + N_2)$  می‌باشد. هم‌چنین تعداد جفت‌های نوع ۱-۱، ۱-۲ و ۲-۲ به ترتیب  $N_{11}$ ،  $N_{12}$  و  $N_{22}$  فرض می‌شود. باید توجه داشت که «جفت‌های نزدیک‌ترین همسایه» مستقل از یکدیگر نیست و ارتباط جفت‌های مذکور از رابطه زیر به‌دست می‌آید.

$$\begin{aligned} ZN_1 &= 2N_{11} + N_{12} \\ ZN_2 &= 2N_{22} + N_{12} \end{aligned} \quad (۸۵-۹)$$

که به این روابط «معادلات بقای شبکه» گفته می‌شود، پس انرژی پتانسیل کل شبکه برحسب جفت‌های اولین همسایگی به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

---

1. Pairwise addition  
2. Nearest neighbors

$$U_t = N_{11}\Gamma_{11} + N_{22}\Gamma_{22} + N_{12}\Gamma_{12} \quad (۸۶-۹)$$

که  $\Gamma_{11}$ ،  $\Gamma_{22}$  و  $\Gamma_{12}$  انرژی پتانسیل اندرکنش جفت‌های مذکور می‌باشد و در فصل هفتم به آن پرداخته شد؛ پس معادله (۸۶-۹) را می‌توان برحسب تعداد ملکول‌های اجزای ۱ و ۲ به صورت زیر نوشت:

$$U_t = \frac{Z}{2}N_1\Gamma_{11} + \frac{Z}{2}N_2\Gamma_{22} + \frac{N_{12}}{2}w \quad (۸۷-۹)$$

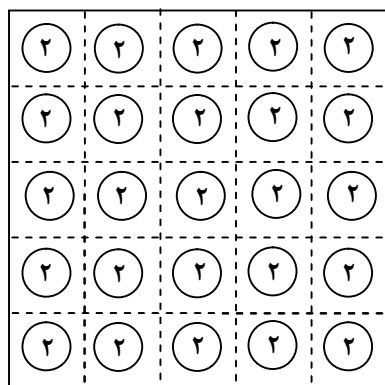
که رابطه (۸۷-۹) از جایگذاری رابطه (۸۵-۹) در (۸۶-۹) به دست آمده است. در این جا برای  $w$  خواهیم داشت:

$$w = Z \left[ \Gamma_{12} - \frac{1}{2}(\Gamma_{11} + \Gamma_{22}) \right] \quad (۸۸-۹)$$

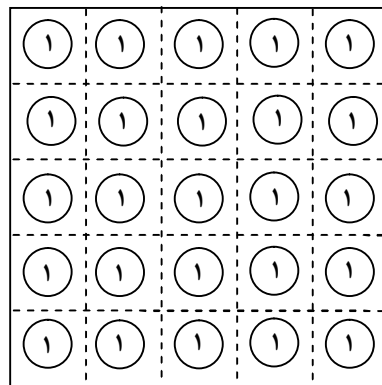
که  $w$  به عنوان انرژی تبادلی<sup>۱</sup> شناخته می‌شود. معادله (۸۷-۹) انرژی پتانسیل یک مخلوط دوجزئی می‌باشد. برای جزء خالص ۱،  $N_2 = 0$  و  $N_{12} = 0$  خواهد بود، به طوری که انرژی پتانسیل جزء خالص ۱ و جزء خالص ۲ به ترتیب برابر با  $(Z/2)N_1\Gamma_{11}$  و  $(Z/2)N_2\Gamma_{22}$  می‌باشند، پس انرژی اختلاط<sup>۲</sup> برابر با  $(N_{12}/2)w$  خواهد بود.

---

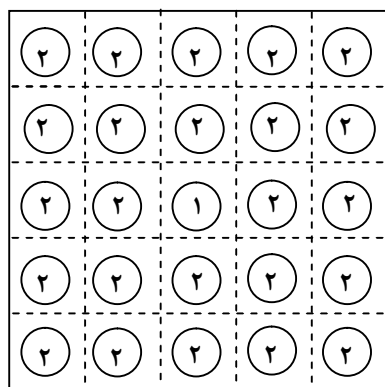
1. Interchange energy  
2. Mixing energy



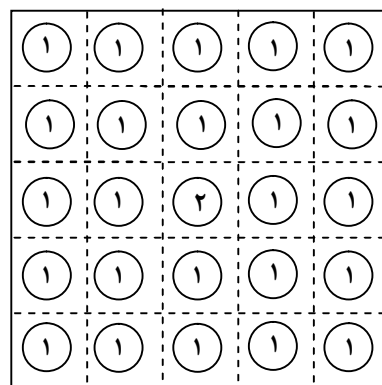
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شبکه ملکولی محلول دوجزئی:

(ج) ملکول ۲، (د) ملکول ۱

شبکه ملکولی اجزای خالص:

(الف) ملکول ۱، (ب) ملکول ۲

شکل ۹-۲ شبکه‌های ملکولی با جابه‌جایی شبکه‌ای ملکول‌های ۱ و ۲

اهمیت فیزیکی  $w$  به شکل ۹-۲ برمی‌گردد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود  $Z$  جفت از نوع ملکول ۱ و  $Z$  جفت از نوع ملکول ۲ از هم جدا شده تا  $2Z$  جفت از ملکول‌های ۱ و ۲ را در مخلوط به وجود آورند، تغییر در انرژی مبادله شده برای فرایند اختلاط برابر با  $2w$

خواهد بود، مشروط بر این‌که تمام جفت‌های ۱-۱ و ۲-۲ از هم جدا شده باشند. در شرایطی که ملکول‌های ۱ و ۲ شبیه یکدیگر باشند، پس فرض می‌شود که مخلوط ۱ و ۲ کاملاً تصادفی<sup>۱</sup> خواهد بود؛ به عبارتی در شبکه مخلوط تصادفی تمام ترتیب ملکول‌های ۱ و ۲ در شبکه از نظر آماری شرایط یکسان دارند. درحقیقت نیروهای اندرکنش ملکولی انواع جفت‌ها تأثیری بر مرتب‌شدن جفت‌ها در شبکه ندارد. در این حالت فرض می‌شود که  $N_{12} = N_{12}^*$  می‌باشد که بالانویس «\*» به معنای حالت تصادفی می‌باشد. گوگنهایم در سال ۱۹۵۲ برای حالت کاملاً تصادفی رابطه زیر را پیشنهاد کرد.

$$N_{12}^* = \frac{ZN_1N_2}{N_1 + N_2} \quad (۸۹-۹)$$

برای به‌دست آوردن خواص ترمودینامیکی مخلوط با استفاده از روابط ترمودینامیک آماری، تابع انرژی هلمولتز برای شبکه به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$A_{Lattice} = -kT \ln Q_{Lattice} \quad (۹۰-۹)$$

که  $Q$  همان تابع تقسیم ملکولی کانونیکال می‌باشد. این تابع از راه ترمودینامیک آماری به صورت زیر به دست می‌آید.

$$Q_{Lattice} = \sum_{N_{12}} g(N_1, N_2, N_{12}) \exp\left(-\frac{U_t}{kT}\right) \quad (۹۱-۹)$$

که تابع  $g$  در این جا به عامل ترکیبی<sup>۲</sup> یا دی جنریسی<sup>۳</sup> شناخته می‌شود. توجه داشته باشید که  $g$  تابع انرژی گیبس نمی‌باشد.  $g$  شبیه تابع احتمالات ترمودینامیکی است که نشان می‌دهد

1. Completely random  
2. Combination factor  
3. Degeneracy

ف ۹، نظریه محلول‌ها برای ... ۳۵۵

چگونه تعداد  $N_1$  از ملکول‌های ۱ و  $N_2$  از ملکول‌های ۲ در شبکه‌ای که  $N_1 + N_2$  سایت دارد، مرتب می‌شوند. برای جزء خالص ۱ و یا ۲،  $g = 1$  می‌باشد. انرژی هلمولتز اختلاط به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Delta A = A - (A_{1,pure} + A_{2,pure}) \quad (92-9)$$

پس برای اجزای خالص می‌توان نوشت:

$$A_{1,pure} = -kT \ln \left[ \exp \left( \frac{-ZN_{11}\Gamma_{11}}{2kT} \right) \right] \quad (93-9)$$

$$A_{2,pure} = -kT \ln \left[ \exp \left( \frac{-ZN_{22}\Gamma_{22}}{2kT} \right) \right]$$

بنابراین با جایگذاری رابطه (۹۳-۹) در رابطه (۹۲-۹) و استفاده از رابطه (۹۰-۹) خواهیم داشت:

(۹۴-۹)

$$\Delta A = -kT \left( \ln Q_{Lattice} - \ln \left[ \exp \left( \frac{-ZN_{11}\Gamma_{11}}{2kT} \right) \right] - \ln \left[ \exp \left( \frac{-ZN_{22}\Gamma_{22}}{2kT} \right) \right] \right)$$

برای محاسبه  $Q_{Lattice}$  از روش «عبارت بیشینه»<sup>۱</sup> استفاده می‌شود. چون در این جا مقدار  $N_{12}$  در حد  $N_1$  و  $N_2$  بسیار عدد بزرگ می‌باشد؛ به طوری که مرتبه مقداری آن  $Z/2(N_1 \text{ or } N_2)$  است. با فرض این که در سیستم کاملاً تصادفی ( $N_{12} = N_{12}^*$ )، می‌توان نوشت:

$$g(N_1) = 1.0, N_2 = N_{12} = 0, U_{1,pure} = \frac{Z}{2} N_1 \Gamma_{11}$$

---

1. Maximum term approach

$$g(N_2) = 1.0, N_1 = N_{12} = 0, U_{2,pure} = \frac{Z}{2} N_2 \Gamma_{22} \quad (95-9)$$

$$g(N_1, N_2, N_{12}) \rightarrow g(N_1, N_2, N_{12}^*), U_T^* = \frac{Z}{2} N_1 \Gamma_{11} + \frac{Z}{2} N_2 \Gamma_{22} + N_{12}^* \frac{w}{Z}$$

پس با جایگذاری رابطه (۹۵-۹) و رابطه (۹۱-۹) در معادله (۹۴-۹) خواهیم داشت:

$$\Delta A = -kT \ln \left[ g(N_1, N_2, N_{12}^*) \exp \left[ -\frac{wN_{12}^*}{ZkT} \right] \right] \quad (96-9)$$

که  $N_{12}^*$  به وسیله معادله (۸۹-۹) داده شده است. مقدار  $g$  از آنالیز ترکیبی آماری به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$g(N_1, N_2, N_{12}^*) = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \quad (97-9)$$

پس با جایگذاری روابط (۸۹-۹) و (۹۷-۹) در رابطه (۹۶-۹) خواهیم داشت:

$$\Delta A = -kT \ln \left[ \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \exp \left( -\frac{wN_1 N_2}{kT (N_1 + N_2)} \right) \right] \quad (98-9)$$

با استفاده از تقریب استرلینگ، معادله (۹۸-۹) به صورت زیر ساده می‌شود:

$$\Delta a = kTN_A \left( x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \frac{w}{kT} x_1 x_2 \right) \quad (99-9)$$



ف ۹، نظریه محلول‌ها برای ... ۳۵۷

که  $R = kN_A$  می‌باشد. با فرض این‌که محلول دوجزئی باقاعده بوده است، پس  $\Delta v = 0$  یا  $v^E = 0$  و  $s^E = 0$  می‌باشد. بنابراین خواهیم داشت:

$$\Delta s = \Delta s^{id} \quad (100-9)$$

بنابراین انرژی گیبس فزونی برای محلول‌های باقاعده به‌صورت زیر به‌دست می‌آید:

$$g^E = h^E - Ts^E = a^E + \underbrace{Pv^E}_0 = a^E \quad \text{یا} \quad g^E = a^E \quad (101-9)$$

$$g^E = a^E = h^E = u^E + \underbrace{Ts^E}_0 = \Delta a - \Delta a^{id} = \Delta a + T \Delta s^{id} \quad (102-9)$$

پس با جایگذاری رابطه (۹۹-۹) در معادله (۱۰۲-۹) خواهیم داشت:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{a^E}{RT} = \frac{u^E}{RT} = \frac{wx_1x_2}{kT} \quad (103-9)$$

که  $k = R/N_A$  می‌باشد. با مشتق‌گیری مناسب از رابطه (۱۰۳-۹)، معادلات ضریب اکتیویته به‌صورت زیر به‌دست می‌آید.

$$\ln \gamma_1 = \frac{wx_2^2}{kT} \quad ; \quad \ln \gamma_2 = \frac{wx_1^2}{kT} \quad (104-9)$$

که معادلات (۱۰۳-۹) و (۱۰۴-۹)، همان معادلات انرژی فزونی گیبس و ضرایب اکتیویته مارگولس یک پارامتری می‌باشند. بنابراین با فرض  $N_{12} = N_{12}^*$  برای حالت کاملاً تصادفی مدل مارگولس یک پارامتری به‌دست آمد که به آن «تقریب صفر گوگنهایم»<sup>۱</sup> گفته می‌شود.

۹-۵-۲ تئوری شبه شیمیایی گوگنهايم<sup>۱</sup>

در بخش قبل تئوری شبکه‌ای برای حالت کاملاً تصادفی ارائه شد. در تئوری مذکور توضیح داده شد که ملکول‌ها در فرایند اختلاط تمایل به جدا شدن ندارند، به عبارتی زمانی که محلول تصادفی باشد، ملکول‌های از نوع یکسان تمایلی به تجمع و جدا شدن ندارند و هر ملکول از هر نوعی می‌تواند در کنار ملکول‌های نوع دیگر و نوع خودش قرار بگیرد.

در نظریه غیر تصادفی<sup>۲</sup> مخلوط‌های ملکول‌های ساده - که نیروهای اندرکنش ملکولی اجزای تشکیل‌دهنده مخلوط متفاوت باشند - دیگر نمی‌توان از نظریه کاملاً تصادفی استفاده کرد. در یک مخلوط تصادفی سیستم شبه ایده‌آل است، اما در مخلوط غیر تصادفی انرژی‌های  $\Gamma_{11}$ ،  $\Gamma_{12}$  و  $\Gamma_{22}$  دیگر یکسان نخواهد بود. در مخلوط دوجزئی غیر تصادفی انرژی‌های اندرکنش مذکور در رفتار سیستم نقش مهمی ایفا می‌کنند.

در تئوری شبکه‌ای ( $w$  مستقل از  $T$ )، آنتروپی معیاری برای حالت تصادفی بوده است؛ به طوری که آنتروپی اختلاط برای یک مخلوط کاملاً تصادفی همیشه بزرگ‌تر از آنتروپی اختلاط برای یک مخلوط غیر تصادفی بدون توجه به آرایش ملکول‌ها به واسطه نیروهای اندرکنش ملکولی ناشی از جفت‌های ۱-۱، ۱-۲ و ۲-۲ می‌باشد. به طور کلی آنتروپی فزونی در محلول‌های غیر تصادفی ( $s^E$ ) به واسطه نظم (غیر تصادفی) در سیستم همیشه منفی می‌باشد ( $s^E < 0$ ).

گوگنهايم در سال ۱۹۵۲ تئوری شبه شیمیایی خود را با استفاده از تئوری شبکه‌ای برای ملکول‌های با اندازه یکسان که حالت غیر تصادفی داشته‌اند، ارائه کرد. این تئوری کاملاً مراحل انشقاق<sup>۳</sup> را گذرانده است. اما با استفاده از تقریب شبه شیمیایی به شرح زیر به دست آمده است. فرایند اختلاط برای یک مخلوط دوجزئی به صورت یک واکنش شبه شیمیایی به شکل زیر نشان داده می‌شود:




---

1. Guggenheim Quasi Chemical theory  
2. Nonrandomness  
3. Rigorous

ف ۹، نظریه محلول‌ها برای ... ۳۵۹

در این جا معادله (۹-۱۰۵) نشان می‌دهد که پیوندهای فیزیکی یا نیروهای اندرکنش بین اجزای خالص، یعنی ۱-۱ و ۲-۲ شکسته شده است و در فرایند اختلاط، پیوندهای فیزیکی (یا شبه شیمیایی) جدید ۱-۲ یا ۲-۱ که یکسان هستند، به وجود می‌آیند. تعداد پیوندهای ۱-۲ در حالت تصادفی و حالت غیر تصادفی به ترتیب به صورت  $N_{12}^*$  و  $N_{12}$  نشان داده شده است. اگر  $w < 0$  باشد آنگاه  $N_{12} > N_{12}^*$  می‌باشد همانند مخلوط کلروفرم و استن، اما اگر  $w > 0$  باشد، آنگاه  $N_{12} < N_{12}^*$  می‌باشد مانند محلول دی‌اتیل‌اتر و پتتان. در این صورت برای چنین سیستمی در  $T$  و  $V$  ثابت و برای واکنش (۹-۱۰۵) می‌توان ثابت تعادلی را به صورت زیر نوشت:

$$K_{eq} = \frac{(N_{12})^2}{N_{11} N_{22}} \quad (۹-۱۰۶)$$

با استفاده از رابطه گیبس-هلمهولتز و داشتن تغییرات انرژی واکنش (۹-۱۰۵) خواهیم داشت:

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{Rxn}^\circ}{RT}\right) \quad ; \quad \frac{d(\Delta G_{Rxn}^\circ/RT)}{dT} = -\frac{\Delta H_{Rxn}}{RT^2} \quad (۹-۱۰۷)$$

پس می‌توان نوشت:

$$\left[\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial(1/T)}\right]_V = -\frac{\Delta H_{Rxn}}{R} \approx -\frac{\Delta U_{Rxn}}{R} \quad (۹-۱۰۸)$$

برای واکنش مذکور فرض می‌شود:

$$\frac{\Delta U_{Rxn}}{R} = \frac{2w}{kZ} \quad (۹-۱۰۹)$$

۳۶۰ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

که  $\Delta U_{Rxn}$  تغییرات انرژی واکنش (۹-۱۰۵) را نشان می‌دهد. با انتگرال‌گیری از معادله (۹-۱۰۸) رابطه زیر حاصل می‌شود:

$$K_{eq} = C \exp\left(-\frac{2w}{kZT}\right) \quad (۹-۱۱۰)$$

که  $C$  مقدار ثابت انتگرال‌گیری می‌باشد. با اعمال شرط مرزی حالت کاملاً تصادفی خواهیم داشت:

$$W = 0 \quad ; \quad N_{12} = N_{12}^* \quad , \quad N_{11} = N_{11}^* \quad , \quad N_{22} = N_{22}^* \quad , \quad K = K^* \quad (۹-۱۱۱)$$

$$K^* = C = \frac{N_{12}^{*2}}{N_{11}^* N_{22}^*} \quad (۹-۱۱۲)$$

در این صورت با استفاده از معادلات (۹-۱۱۵) خواهیم داشت:

$$N_{11}^* = \frac{ZN_1 - N_{12}^*}{2} \quad ; \quad N_{22}^* = \frac{ZN_2 - N_{12}^*}{2} \quad (۹-۱۱۳)$$

پس با استفاده از معادله  $N_{12}^* = (ZN_1 N_2) / (N_1 + N_2)$  و جایگذاری در روابط (۹-۱۱۲) و (۹-۱۱۳)، مقدار  $C = 4$  به دست می‌آید. بنابراین معادله (۹-۱۱۰) به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$K_{eq} = \frac{N_{12}^2}{N_{11} N_{22}} = 4 \exp\left[\frac{-2w}{ZkT}\right] = \frac{4}{\eta^2} \quad (۹-۱۱۴)$$

که

ف ۹، نظریه محلول‌ها برای ... ۳۶۱

$$\eta = \exp\left(\frac{w}{ZkT}\right) \quad (۱۱۵-۹)$$

در این صورت برای ارتباط حالت غیر تصادفی، به حالت تصادفی یعنی از  $N_{12}$  به  $N_{12}^*$  رابطه زیر تعریف می‌شود:

$$N_{12} = N_{12}^* \left(\frac{2}{1+\beta}\right) = \frac{ZN_1N_2}{N_1+N_2} \left(\frac{2}{1+\beta}\right) \quad (۱۱۶-۹)$$

پس با استفاده از روابط بقای (۸۵-۹)، مقدار  $\beta$  از رابطه (۱۱۴-۹) به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\beta = \left[1 - 4x_1x_2(\eta^2 - 1)\right]^{1/2} \quad (۱۱۷-۹)$$

در شرایطی که  $\beta=1$  و  $\eta=1$  باشد، پس  $w=0$  است که سیستم حالت تصادفی خواهد داشت. در حالت  $w \rightarrow \infty$ ،  $\eta^2 \rightarrow \infty$  و  $\beta \rightarrow \infty$ ، پس  $N_{12} \rightarrow 0$ ، یعنی اجزای مخلوط نشده و از یکدیگر جدا می‌شوند. در حالت  $w \rightarrow -\infty$ ،  $\eta^2 \rightarrow 0$  و  $\beta \rightarrow 0$ ،  $N_{12} \rightarrow 2N_{12}^*$  می‌باشد. در این حالت محلول دوجزئی پایدار خواهیم داشت. با استفاده از روابط (۱۱۶-۹) و (۹۵-۹) خواهیم داشت:

$$u^E = u^{E*} \left(\frac{2}{1+\beta}\right) \quad (۱۱۸-۹)$$

که  $u^{E*}$  انرژی فزونی در حالت تصادفی می‌باشد و در معادله (۱۰۳-۹) داده شده است. با استفاده از رابطه گیبس-هلمولتز خواهیم داشت:

$$\left[ \frac{\partial(a^E/T)}{\partial(1/T)} \right]_{v,x} = u^E = N_A w x_1 x_2 \left( \frac{2}{1+\beta} \right) \quad (119-9)$$

که  $a^E$  انرژی فزونی مولی هلموتز می‌باشد. با جایگذاری معادله (۱۱۷-۹) در معادله (۱۱۹-۹)، انتگرال‌گیری از معادله (۱۱۹-۹) و استفاده از شرط مرزی  $\beta \rightarrow 1; T \rightarrow \infty$  خواهیم داشت:

$$\frac{a^E}{RT} = \frac{Z}{2} \left[ x_1 \ln \frac{\beta-1+2x_1}{x_1(\beta+1)} + x_2 \ln \frac{\beta-1+2x_2}{x_2(\beta+1)} \right] \quad (120-9)$$

در این جا فرض شده است که  $w$  مستقل از دما باشد، اما  $\beta$  وابسته به دما می‌باشد و همچنین  $w \neq 0, T \rightarrow \infty$  فرض شده است؛ به عبارتی در دمای خیلی بالا فرض شده است که سیستم کاملاً تصادفی بوده و  $\beta \rightarrow 1$  می‌باشد. در شرایطی که  $2w/ZkT < 1$  باشد، با بسط  $\exp(2w/ZkT)$  و استفاده از بسط چند جمله‌ای برای  $\eta^2$  خواهیم داشت:

$$g^E = a^E = w x_1 x_2 N_A \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{2w}{ZkT} \right) x_1 x_2 + \dots \right] \quad (121-9)$$

در حالت کاملاً تصادفی  $w = 0$  است که در این حالت  $g^E = h^E$  و  $s^E = 0$  می‌باشد. اگر از عبارات دوم درون کروشه صرف‌نظر شود، رفتار سیستم از رابطه مارگولس یک پارامتری پیروی می‌کند.

### ۹-۵-۳ مدل شبکه‌ای فلوری - هاگینز<sup>۱</sup> برای اثر اندازه ملکول‌ها

از مفیدترین کاربردهای تئوری شبکه برای مخلوط‌های مایع، استفاده آن‌ها برای محلول‌هایی است که اندازه و وزن ملکولی یک جزء بسیار بیش‌تر از جزء دیگر باشد؛ به‌عنوان مثال محلول‌های پلیمری چنین مشخصاتی دارند. معمولاً پلیمرها وزن ملکولی خیلی بالا دارند که

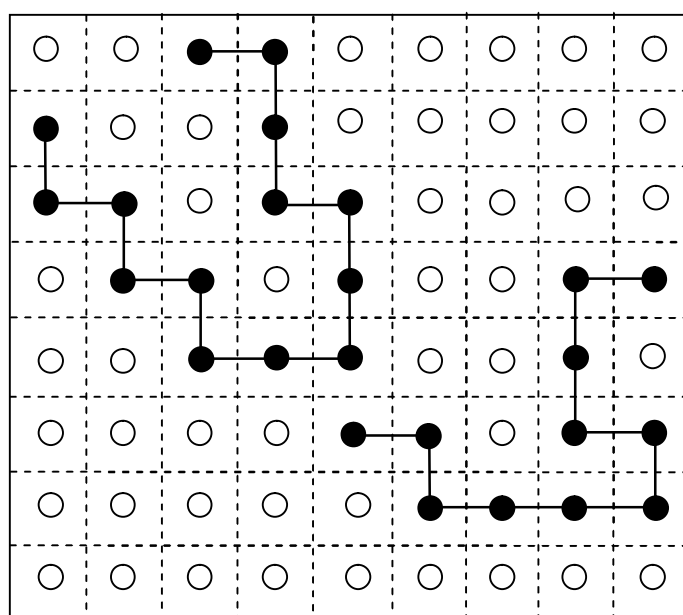
در حلال با وزن ملکولی پایین حل می‌شوند. محلول‌هایی که از امتزاج‌پذیری یک پلیمر و یک حلال به‌وجود آمده باشند، به محلول‌های غیر گرمایی معروف می‌باشند. در چنین مخلوط‌هایی معمولاً تغییر آنتالپی اختلاط قابل اغماض می‌باشد؛ یعنی  $h^E = 0$  فرض می‌شود. به‌علت تفاوت بسیار زیاد در اندازه اجزای حلال و حل‌شونده، معمولاً انرژی فزونی گیبس چنین مخلوط‌هایی ناشی از آنتروپی فزونی مخلوط می‌باشد. در چنین مخلوط‌هایی  $\Delta H = 0$  در نظر گرفته می‌شود. به‌علت آثار اندازه‌ای و شکلی<sup>۱</sup> این‌گونه مواد در مخلوط از کسر حجمی به جای کسر مولی استفاده می‌شود؛ به‌عنوان مثال مخلوط‌های پلی‌استایرن<sup>۲</sup> و تولوئن یا اتیل بنزن و مخلوط‌های پلی‌دی‌متیل سای‌لوکزان<sup>۳</sup> با هگزامتیل دی‌سای‌لوکزان<sup>۴</sup> از نوع محلول‌های غیر گرمایی می‌باشند.

برای شروع مخلوطی از دو جزء ۱ و ۲ در نظر گرفته شود. ملکول‌های نوع ۱ حلال<sup>۵</sup> هستند و شکل کروی دارند. ملکول‌های نوع ۲ پلیمر هستند که شبیه یک زنجیر انعطاف‌پذیر می‌باشند. هر زنجیره پلیمری تعدادی قطعه یا سگمنت<sup>۶</sup> متحرک دارد. اندازه هر قطعه از زنجیره پلیمر برابر با حجم یک ملکول حلال می‌باشد. در این‌جا فرض می‌شود که مخلوط از  $N_1$  ملکول حلال و  $N_2$  ملکول حل‌شونده<sup>۷</sup> (در این‌جا پلیمر) تشکیل شده است. تعداد قطعات (سگمنت‌ها) موجود در یک ملکول پلیمری را برابر  $r$  فرض کنید. در این‌صورت با استفاده از مدل شبکه‌ای فرض کنید یک شبکه خالی موجود است که حجم یک سایت (قفس) از شبکه برابر با حجم یک ملکول حلال و یا یک سگمنت از زنجیره پلیمر می‌باشد. فلوری و هاگینز به‌طور مستقل از تئوری شبکه استفاده کردند. آن‌ها برای آنتروپی اختلاط یک محلول پلیمر-حلال تابع انرژی فزونی گیبس را به‌دست آوردند. بر اساس شکل ۹-۳، هر ملکول پلیمر  $r$  سایت از شبکه را اشغال می‌کند. پس برای مخلوط پلیمر و حلال تعداد سایت‌های شبکه برابر با  $(N_1 + rN_2)$  خواهد بود. کسر حجمی یا کسر سگمنت اجزای ۱ و ۲ به‌صورت زیر نوشته می‌شوند:

- 
1. Configurational
  2. Polystyrene
  3. Polydimethyl siloxane
  4. Hexamethyl disiloxane
  5. Solvent
  6. Segment
  7. Solute

$$\phi_1^* = \frac{N_1}{N_1 + rN_2} \quad ; \quad \phi_2^* = \frac{rN_2}{N_1 + rN_2} \quad (۱۲۲-۹)$$

که  $\phi_1^*$  و  $\phi_2^*$  کسر حجمی و یا کسر سایت‌هایی است که با ملکول‌های حلال و ملکول‌های پلیمر اشغال شده است.



شکل ۹-۳ شکل شماتیکی یک شبکه پلیمری در حالت دوبعدی (● سگمنت، ○ حلال)

در توسعه تئوری فلوری-هاگینز فرضیه‌های زیر اعمال شده است:

- ۱- زنجیره‌های ملکولی پلیمرها از قطعه یا سگمنت تشکیل شده‌اند؛
- ۲- ملکول‌های حلال فقط با سگمنت‌ها اندرکنش دارند؛
- ۳- تعداد سگمنت‌های موجود در مخلوط اهمیت دارد. ولی ملکول‌های حل شده پلیمر در محاسبات به کار گرفته نمی‌شوند؛
- ۴- اندازه هر سگمنت برابر با اندازه یک ملکول حلال می‌باشد.



ف ۹، نظریه محلول‌ها برای ... ۳۶۵

۵- هم‌چنین اندازه یک سگمنت برابر با اندازه منومر سازنده یک پلیمر می‌باشد. از طرفی فرض می‌شود که شکل هندسی یک سگمنت شبیه شکل هندسی حلال یا منومر می‌باشد؛  
۶- تعداد سگمنت‌ها از تقسیم حجم مولی پلیمر بر حجم مولی حلال به‌صورت زیر به‌دست می‌آید:

$$r = \frac{v_2}{v_1} \quad (۹-۱۲۳)$$

بنابراین کسر حجمی حلال (۱) و پلیمر (۲) از روابط (۹-۱۲۲) به‌صورت زیر نیز به‌دست می‌آید:

$$\phi_1^* = \frac{x_1 v_1}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad ; \quad \phi_2^* = \frac{x_2 v_2}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad (۹-۱۲۴)$$

از طرفی برای محاسبات کاربردی حلالیت پلیمرها در حلال از روابط زیر استفاده می‌شود:

$$\phi_2^* = \frac{w_2 / \rho_2}{w_1 / \rho_1 + w_2 / \rho_2} \quad (۹-۱۲۵)$$

که  $w_1$  و  $w_2$  کسرهای وزنی حلال و پلیمر به‌ترتیب می‌باشند. هم‌چنین  $\rho_1$  و  $\rho_2$  به‌ترتیب دانسیته حلال و پلیمر هستند.

مبنای محاسبه آنتروپی مخلوط استفاده از قانون آنتروپی بولتزمن<sup>۱</sup> به‌صورت زیر می‌باشد:

$$S = k \ln \Omega \quad (۹-۱۲۶)$$

که  $k$  ثابت بولتزمن بوده و  $\Omega$  تابع ترمودینامیکی ترکیبی احتمالات می‌باشد.  
تابع  $\Omega$  تعداد کل آرایش ممکن برای مرتب کردن یا قرار گرفتن ملکول‌های حلال و سگمنت‌های پلیمر را در مخلوط یا شبکه نشان می‌دهد. برای محاسبه آنتروپی اختلاط یک محلول دوجزئی پلیمری خواهیم داشت:

1. Boltzmann entropy

$$\Delta S = S - N_1 S_1 - N_2 S_2 \quad (127-9)$$

که  $S_1$  و  $S_2$  به ترتیب آنتروپی‌های حلال خالص و پلیمر بی‌شکل<sup>۱</sup> خالص می‌باشند، پس در این‌جا نخست باید توابع  $\Omega$  را برای مخلوط و اجزای خالص به‌دست آورد. های‌منز<sup>۲</sup> در سال ۱۹۸۴ روش واضح و شفافی را برای مدل فلوری-هاگینز ارائه داد. در این‌جا می‌توان نخست از شبکه خالی شروع کرد؛ به‌طوری‌که یک زنجیره پلیمری با  $r$  سگمنت در شبکه خالی قرار می‌گیرد. باید توجه داشت که برای ملکول‌های حلال هیچ مانع یا مرزی برای اشغال سایت‌ها در شبکه نیست و ملکول‌های حلال به‌صورت تصادفی<sup>۳</sup> می‌توانند در هر سایت از شبکه قرار گیرند. اما برای ملکول‌های پلیمر مرز یا مانع برای اشغال سایت‌های شبکه وجود دارد؛ به‌عبارتی اشغال سایت‌های شبکه برای ملکول‌های پلیمر غیر تصادفی است. برای به‌دست آوردن تابع  $\Omega$ ، از  $i$  تعداد مولکول پلیمر شروع شده است که سپس به تعداد  $ri$  سایت برای اشغال  $i$  ملکول از پلیمر می‌رسیم. با استفاده از تئوری احتمالات، احتمال اشغال سایت‌ها برای ملکول  $i+1$  از رابطه زیر به‌دست می‌آید:

$$w_{i+1} = (N - ir) \left[ Z \left( \frac{N - ir}{N} \right) \right] \left[ (Z - 1) \left( \frac{N - ir}{N} \right) \right]^{r-2} \quad (128-9)$$

که  $w_{i+1}$  احتمال تعداد کل راه‌هایی است که ملکول  $(i+1)$  می‌تواند در سایت‌های یک شبکه - که پیش از این به‌وسیله  $i$  ملکول پلیمری اشغال شده است - اشغال کند.  $Z$  عدد مشخصه<sup>۴</sup> می‌باشد. این عدد تعداد سایت‌هایی است که در اطراف یک ملکول حلال و یا یک سگمنت قرار دارد. تابع احتمالات برای مخلوط پلیمری با  $N_1$  ملکول حلال و  $N_2$  ملکول پلیمر به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

1. Amorphous
2. Hiemenz
3. Random
4. Coordination number

ف ۹، نظریه محلول‌ها برای ... ۳۶۷

$$\Omega = \frac{w_1 w_2 w_3 \cdots w_{N_2}}{N_2!} = \frac{1}{N_2!} \prod_{i=1}^{N_2} w_i \quad (129-9)$$

با جایگذاری از  $w_1$  تا  $w_{N_2}$  و با استفاده از معادله (۹-۱۲۸) خواهیم داشت:

$$\Omega = \frac{Z^{N_2} (Z-1)^{N_2(r-2)}}{N_2! (N)^{N_2(r-1)}} \prod_{i=1}^{N_2} \left( \frac{N}{r} + 1 - i \right)^r \quad (130-9)$$

که با استفاده از روابط ریاضی و ساده سازی خواهیم داشت:

$$\Omega = \frac{Z^{N_2} (Z-1)^{N_2(r-2)}}{N_2! (N)^{N_2(r-1)}} \left[ \frac{(N/r)!}{(N/r - N_2)!} \right]^r \quad (131-9)$$

در این صورت با استفاده از رابطه تقریبی  $\ln N! = N \ln N - N$  و استفاده از رابطه (۹-۱۳۱) در (۹-۱۲۶) خواهیم داشت:

$$S = k \left[ -N_2 \left( \frac{rN_2}{N} \right) - N_1 \ln \left( \frac{N_1}{N} \right) \right] + kN_2 \left[ \ln Z + (r-2) \ln(Z-1) + (1-r) + \ln r \right] \quad (132-9)$$

معادله (۹-۱۳۲) برای حلال خالص که  $N_2 = 0$  و  $N = N_1$  می‌باشد، به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\lim S = S_{1,pure} = 0 \quad (133-9)$$

$$N \rightarrow N_1$$

$$N_2 \rightarrow 0$$

برای پلیمر خالص  $N_1 = 0$  و  $N = rN_2$  خواهیم داشت:

$$\lim_{\substack{N \rightarrow rN_2 \\ N_1 \rightarrow 0}} S = S_{2,pure} = kN_2 [\ln Z + (r-2)\ln(Z-1) + (1-r) + \ln r] \quad (۱۳۴-۹)$$

با جایگذاری روابط (۱۳۳-۹) و (۱۳۴-۹) در رابطه (۱۲۷-۹) تغییرات اختلاط آنتروپی محلول به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\Delta S = -k \left[ N_1 \ln \left( \frac{N_1}{N} \right) + N_2 \ln \left( \frac{rN_2}{N} \right) \right] \quad (۱۳۵-۹)$$

در این جا ملاحظه می‌شود که عبارت  $Z$  از معادله بالا ناپدید شده است. با استفاده از روابط (۱۲۲-۹) خواهیم داشت:

$$\Delta s = -R [x_1 \ln \phi_1^* + x_2 \ln \phi_2^*] \quad (۱۳۶-۹)$$

که  $kN_A = R$  می‌باشد. معادله (۱۳۶-۹) تابع یا مدل آنتروپی اختلاط محلول‌های غیرگرمایی فلوری-هاگینز می‌باشد. ملاحظه می‌شود که با  $r=1$ ،  $\phi_i^* = x_i$  می‌شود، در نتیجه  $\Delta S$  برای مخلوط به صورت ایده‌آل حاصل می‌شود. برای به دست آوردن انرژی فزونی گیس فلوری-هاگینز خواهیم داشت:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{\Delta g}{RT} - \frac{\Delta g^{id}}{RT} \quad (۱۳۷-۹)$$

$$\frac{\Delta g}{RT} \cong -T \frac{\Delta s}{RT} = x_1 \ln \phi_1^* + x_2 \ln \phi_2^* \quad (۱۳۸-۹)$$

ف ۹، نظریه محلول‌ها برای ... ۳۶۹

پس با جایگذاری معادلات (۹-۱۳۸) در رابطه (۹-۱۳۷) و استفاده از معادله اختلاط ایده‌آل برای  $\Delta g$  خواهیم داشت:

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{FH}^C = x_1 \ln \frac{\phi_1^*}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2^*}{x_2} \quad (۹-۱۳۹)$$

که بالانویس «C» به معنای عبارت ترکیبی<sup>۱</sup> برای  $g^E$  می‌باشد. هم‌چنین زیرنویس FH به معنای فلوری-هاگینز می‌باشد. با مشتق‌گیری مناسب از رابطه (۹-۱۳۹)، معادله ضریب اکتیویته برای یک محلول دوجزئی پلیمری به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$(\ln \gamma_i)_{FH}^C = 1 - \frac{\phi_i^*}{x_i} + \ln \frac{\phi_i^*}{x_i} \quad (۹-۱۴۰)$$

از طرفی معادله (۹-۱۴۰) برای ضریب اکتیویته حلال (جزء ۱) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$(\ln \gamma_1)_{FH}^C = 1 - \frac{\phi_1^*}{x_1} + \ln \frac{\phi_1^*}{x_1} \quad (۹-۱۴۱)$$

که با جابه‌جایی عبارت‌های معادله بالا می‌توان نوشت:

$$\ln \frac{x_1 \gamma_1}{\phi_1^*} = 1 - \frac{\phi_1^*}{x_1} = \left(\frac{v_2 - v_1}{v_2}\right) \phi_2^* = \left(1 - \frac{1}{r}\right) \phi_2^* \quad (۹-۱۴۲)$$

پس اکتیویته حلال به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\ln a_1 = \ln\left(1 - \phi_2^*\right) + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\phi_2^* \quad (143-9)$$

با استفاده از رابطه (۱۴۳-۹)، شکل دیگر ضریب اکتیویته حلال به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\ln \gamma_1 = \ln\left(1 - \left(1 - \frac{1}{r}\right)\phi_2^*\right) + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\phi_2^* \quad (144-9)$$

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، ضریب اکتیویته حلال تابعی از  $r$  می‌باشد. برای حالتی که  $r \geq 100$  باشد،  $\ln \gamma_1$  مستقل از تعداد سگمنت‌های پلیمری خواهد بود. برای محاسبات تعادلات فازی بخار-مایع در محلول‌های دوجزئی پلیمری در فشار پایین می‌توان نوشت:

$$y_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} = a_1 P_1^{sat} \quad (145-9)$$

که حضور پلیمر در فاز بخار قابل اغماض می‌باشد. با استفاده از معادله (۱۴۳-۹) خواهیم داشت:

$$\frac{P_1}{P_1^{sat}} = \phi_1^* \exp\left[\left(1 - \frac{1}{r}\right)\phi_2^*\right] \quad (146-9)$$

که  $P_1 = y_1 P$  فشار جزئی حلال می‌باشد. برای محلول‌های پلیمری که آثار حرارتی برای مخلوط در نظر گرفته شود خواهیم داشت:

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta G^C}{RT} + \frac{G^R}{RT} \quad (147-9)$$

ف ۹، نظریه محلول‌ها برای ... ۳۷۱

که بالانویس  $R$  به معنای پسماند<sup>۱</sup> می‌باشد. فلوری-هاگینز رابطه زیر را برای انرژی گیبس اختلاط پسماند به دست آورد:

$$\frac{G^R}{RT} = \chi \phi_1^* \phi_2^* (N_1 + rN_2) \quad (۱۴۸-۹)$$

که پارامتر « $\chi$ » را «پارامتر فلوری» برای آثار گرمایی در مخلوط پلیمر-حلال می‌گویند. بنابراین معادله کامل فلوری-هاگینز برای انرژی فزونی گیبس مخلوط به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{FH} = x_1 \ln\left(\frac{\phi_1^*}{x_1}\right) + x_2 \ln\left(\frac{\phi_2^*}{x_2}\right) + \frac{\chi \phi_1^* \phi_2^* (N_1 + rN_2)}{N_1 + N_2} \quad (۱۴۹-۹)$$

با مشتق‌گیری از رابطه (۱۴۹-۹) معادله اکتیویته حلال به صورت زیر حاصل می‌شود.

$$\ln a_1 = \ln\left(1 - \phi_2^*\right) + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\phi_2^* + \chi\phi_2^* \quad (۱۵۰-۹)$$

و برای ضریب اکتیویته حلال خواهیم داشت:

$$\ln \gamma_1 = \ln\left[1 - \left(1 - \frac{1}{r}\right)\phi_2^*\right] + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\phi_2^* + \chi\phi_2^* \quad (۱۵۱-۹)$$

برای محاسبه پارامتر  $\chi$  معمولاً از برازش داده‌های تعادلی برای اکتیویته حلال استفاده می‌شود. اما برای شرایطی که حلالیت پلیمر در مخلوط کم باشد، می‌توان از عبارت یا پارامتر حلالیت هیلدبراند و اسکچارد به صورت زیر استفاده کرد.

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)^R = (x_1 v_1 + x_2 v_2) \phi_1^* \phi_2^* \left[\frac{\delta_1 - \delta_2}{RT}\right]^2 \quad (152-9) \quad (\text{تئوری محلول‌های باقاعده})$$

با مقایسه معادله (۱۵۲-۹) با عبارت پسماند معادله (۱۴۸-۹) خواهیم داشت:

$$\chi \approx \frac{v_1(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} > 0 \quad (153-9)$$

در این جا ملاحظه می‌شود که استفاده از پارامتر حلالیت، مقدار پارامتر فلوری همیشه مثبت خواهد بود. باید توجه داشت که پارامتر  $\chi$  به نیروهای اندرکنش بین ملکول‌های حلال و سگمنت‌های پلیمر به صورت زیر ارتباط دارد.

$$\chi = \frac{w}{RT} \quad (154-9)$$

که  $w$  همان انرژی تبادلی است و از رابطه (۸۸-۹) محاسبه می‌شود، هم چنین  $\Gamma_{11}$  ،  $\Gamma_{22}$  و  $\Gamma_{12}$  به ترتیب انرژی برهم‌کنش ملکول-ملکول، سگمنت-سگمنت و ملکول-سگمنت-سگمنت می‌باشند. در شرایطی که  $\chi \geq 0$  باشد، انرژی برهم‌کنش ملکول-سگمنت بیش تر از میانگین حسابی انرژی برهم‌کنش ملکول-ملکول و سگمنت-سگمنت، یعنی  $\Gamma_{12} > 1/2(\Gamma_{11} + \Gamma_{22})$  خواهد بود و این به معنی حلالیت کم پلیمر در حلال است. در شرایطی که  $\chi = 1/2$  باشد، امتزاج‌پذیری کامل خواهد بود و در حالتی که  $r \gg 1$  باشد،  $\chi \leq 1/2(1 + 1/\sqrt{r})^2$  معیار مناسب برای یک حلال خوب در یک محلول پلیمر، زمانی است که  $\delta_1 = \delta_2$  باشد. این معیار برای سیستم‌های غیر قطبی بسیار مناسب می‌باشد، اما برای محلول‌های قطبی معیاری تقریبی است. جدول ۹-۱ پارامتر حلالیت را برای تعدادی از پلیمرها نشان می‌دهد.



جدول ۹-۱ پارامترهای حلالیت برای تعدادی از پلیمرهای آمورف در  $25^{\circ}\text{C}$  (Grulke 1980)

<i>Polymer</i>	$\delta (\text{Jcm}^{-3})^2$
Teflon	12.7
Poly(dimethyle siloxane)	14.9
Polyethylene	16.2
Polyisobutylene	16.4
Polybutadiene	17.4
Polystyrene	18.6
Poly(methyl methacrylate)	19.4
Poly(vinyl chloride)	19.8
Cellulose diacetate	22.3
Poly(vinylidene chloride)	25
Polyacrylonitrile	25.3

## ۹-۶ خلاصه

در این فصل به نظریه‌های مختلف در زمینه محلول‌ها پرداخته شد. تابع انرژی گیبس به دو تابع آنتالپی و آنتروپی بستگی دارد و با توجه به این موضوع که در محلول کدام یک از این توابع حاکم باشند، در حالت کلی محلول‌ها به سه دسته تقسیم می‌شوند؛ به عبارتی تقسیم‌بندی رفتار محلول‌های مایع و یا جامد به مقدار نسبی دو تابع مذکور بستگی دارد. در محلول‌های غیر گرمایی معمولاً آنتالپی فزونی بسیار کم‌تر از آنتروپی فزونی می‌باشد، در محلول‌های گرمایی برخلاف محلول‌های غیر گرمایی آنتالپی فزونی خیلی بیش‌تر از آنتروپی فزونی بوده و رفتار محلول‌های واقعی به آثار هر دو آنتالپی و آنتروپی بستگی دارد. با توجه به مفهوم بالا، مدل‌های انرژی گیبس فزونی به دو دسته کلی مدل‌های گرمایی و مدل‌های غیر گرمایی تقسیم می‌شوند. وانلار در معادله خود برای محاسبه انرژی داخلی محلول از معادله حالت واندروالس

استفاده کرد. هیلدبراند و اسکچارت محلول‌هایی را که آنتروپی فزونی و حجم فزونی آن‌ها قابل اغماض می‌باشند، به نام محلول‌های باقاعده معرفی کردند و با استفاده از اصلاح مدل وان‌لار، مدل محلول‌های باقاعده را ارائه دادند. از مهم‌ترین و کاربردی‌ترین مدل‌های غیر گرمایی می‌توان به تئوری شبکه‌ای برای مخلوط‌های گرمایی، تئوری شبکه‌ای فلوری-هاگینز و تئوری شبه‌شیمیایی گوگنهایم اشاره کرد. تئوری شبکه‌ای مایعات را به صورت اجزای شبه‌جامد در نظر می‌گیرند و ساختار آن‌ها را به صورت شبه بلور توصیف می‌کنند. در تئوری شبکه‌ای برای حالت کاملاً تصادفی ملکول‌ها در فرایند اختلاط تمایل به جدا شدن وجود ندارد؛ به عبارتی زمانی که محلول تصادفی باشد، ملکول‌های از نوع یکسان تمایلی به تجمع و جدا شدن ندارند و هر ملکول از هر نوعی می‌تواند در کنار ملکول‌های نوع دیگر و نوع خودش قرار بگیرد. در تئوری شبه‌شیمیایی گوگنهایم نظریه مخلوط رفتار غیرتصادفی دارد و فرایند اختلاط برای یک مخلوط دوجزئی به صورت یک واکنش شبه‌شیمیایی در نظر گرفته می‌شود. هم‌چنین در تئوری شبکه‌ای فلوری-هاگینز اندازه و شکل ملکول‌ها نیز در نظر گرفته شد که این مدل برای محلول‌های پلیمری استفاده می‌شود.

### پرسش

۱- هیدروکربن مایع  $A$  دارای فشار اشباع  $P_A^{sat} = 13/3 \text{ kPa}$  در  $10^\circ\text{C}$  دارد. چگالی آن در  $25^\circ\text{C}$  برابر  $0/80 \text{ gcm}^{-3}$  و وزن ملکولی آن  $160$  است. تمام اطلاعات موجود برای مایع خالص  $A$  همین است. در مخلوطی با مول‌های مساوی از  $A$  در دی سولفید کربن در  $10^\circ\text{C}$ ، فشار جزئی تعادلی  $A$  برابر  $8 \text{ kPa}$  است. با استفاده از داده‌های زیر، نسبت ترکیب بخار را در  $10^\circ\text{C}$  برای محلولی با مول‌های مساوی از  $A$  و تولوئن در حالت تعادل محاسبه کنید.

تولوئن	دی سولفید کربن	
۱۸/۲	۲۰/۵	پارامتر حلالیت در $25^\circ\text{C}$ ، $(J\text{cm}^{-3})^{1/2}$
۱۰۷	۶۱	حجم‌های مولی مایع در $25^\circ\text{C}$ ، $(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$
۲۵/۵	۱/۷۳	فشارهای اشباع در $10^\circ\text{C}$ ، $(\text{kPa})$

ف ۹، نظریه محلول‌ها برای ... ۳۷۵

۲- برای طراحی برج تقطیر به پارمتر مقداری  $K$  نیاز است ( $K_i = y_i/x_i$ ). یک مخلوط مایع در  $50^\circ C$  حاوی  $30\% \text{ mol}$  نرمال هگزان و  $70\% \text{ mol}$  بنزن است. پارمتر مقداری  $K$  نرمال هگزان و بنزن را در این مخلوط محاسبه کنید. فرض کنید که فشار به اندازه کافی پایین است. در  $50^\circ C$  فشارهای بخار ترکیبات خالص به ترتیب برای نرمال هگزان و بنزن برحسب  $bar$  عبارت است از  $0.533$  و  $0.380$ . همچنین در  $25^\circ C$  حجم‌های مولی و پارامتر حلالیت بر اساس جدول زیر است:

$v' \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$	$\delta \text{ (Jcm}^{-3}\text{)}^{1/2}$	
۱۳۲	۱۴/۹	نرمال هگزان
۸۹	۱۸/۸	بنزن

۳- یک مخلوط مایع دوتایی شامل اجزای غیرقطبی (۱) و (۲) است. قرار است این مخلوط با تقطیر معمولی جدا شود. برای بررسی این امکان، لازم است تا مشخص شود که مخلوط آزنوتروپ دارد یا خیر. در  $300 K$  فشار بخار اجزای خالص به قرار زیر است:  $P_1^s = 53.3 \text{ kPa}$  و  $80 \text{ kPa}$ .  $P_2^s =$  حجم‌های مولی هر دو مایع برابر با  $160 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  و پارامترهای حلالیت آن عبارتند از:  $\delta_1 = 14.3 \text{ (Jcm}^{-3}\text{)}^{1/2}$  و  $\delta_2 = 17.4 \text{ (Jcm}^{-3}\text{)}^{1/2}$  در دمای  $300 K$ . آیا این مخلوط آزنوتروپ دارد؟ اگر چنین است ترکیب آن چیست؟ فرض کنید فاز بخار ایده‌آل است.

۴- مهندسان شیمی نمودارهای تعمیم یافته را برای انجام برخی محاسبات ترمودینامیکی مناسب می‌دانند. نشان دهید که چگونه نمودار تعمیم یافته پارامتر حلالیت را برای مایعات غیر قطبی بر مبنای نظریه حالت‌های متناظر سه پارامتری پیتزر می‌توان تهیه کرد.

۵- در محلول‌های پلیمری مناسب است ضریب اکتیویته به صورت  $\Gamma_1 = a_1/\phi_1$  تعریف شود که  $a$  ضریب اکتیویته،  $\phi$  کسر حجمی و زیرنویس ۱ مربوط به جزء فرار است. زمانی که  $\phi$  خیلی کوچک است،  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1^\infty$ ، معادله فلوری هاگینز به صورت زیر تبدیل می‌شود:

$$\ln \Gamma_1^\infty = \left(1 - \frac{1}{r}\right) + \chi$$

برای ملکول‌های با وزن ملکولی زیاد  $r \gg 1$ ، فیلم پلی وینیل استات شامل مقداری ایزو پروپیل الکل است. به دلیل سلامتی، الکل موجود در فیلم باید کاهش پیدا کند. بنا بر قوانین دولتی  $\phi_1 < 10^{-4}$  مورد نیاز است. برای جداسازی الکل پیشنهاد می‌شود که فیلم در  $125^\circ C$  تبخیر شود. در این درجه حرارت آزمایش‌های کروماتوگرافی  $\chi_1 = 0.44$  و فشار بخار ایزوپروپیل الکل را  $4/49 \text{ bar}$  نتیجه می‌دهد. فشار مورد نیاز را که باید در تبخیر کننده موجود باشد تا خلوص مورد نظر به دست آید، محاسبه کنید. در این شرایط اکتیویته برابر با نسبت فشار جزئی به فشار بخار است. پلیمر غیر فرار می‌باشد.

۶- در  $125^\circ C$  فشار کل محلول مایعی شامل ۵۰ درصد وزنی پلی وینیل استات و ۵۰ درصد وزنی وینیل استات را محاسبه کنید. داده‌ها در  $125^\circ C$  به شرح زیر است:

پلیمر	حلال	
۱/۱۱	۰/۷۸۳	چگالی ( $\text{gcm}^{-3}$ )
-	۳۳۴۰	فشار بخار ( $\text{torr}$ )

وزن ملکولی پلیمر  $10^4 \times 8/34$  است. از اندازه‌گیری‌های کروماتوگرافی در  $125^\circ C$  ثابت هنری (کسر وزنی/ فشار جزئی) برای وینیل استات در پلی وینیل استات برابر  $18/3 \text{ bar}$  است. در این محاسبات، کدام فرض ساده‌کننده مهم‌تر است.

## منابع

- [1] Barker, J. A; Lattice Theories of the liquid state; Pergamon press, Oxford, 1963.
- [2] Guggenheim, E. A.; Mixtures; Oxford university press, Oxford, 1952.
- [3] Guggenheim, E. A.; Applications of Statistical Mechanics; Oxford university press, Oxford, 1966.

- [4] Hiemenz, P. C.; Polymer Chemistry-The Basic Concept; Marcel Dekker, New York, 1984.
- [5] Hildebrand, J. H., J. Am. Chem. Soc., 1929, 51, 66.
- [6] Hildebrand, J. H., J. Chem. Phys., 1947, 15, 225.
- [7] Prausnitz, J. N., R.N. Lichtenhaler, and E.G. Agevedo; Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria; 3th edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1999.
- [8] Sandler, S. I.; Chemical and Engineering Thermodynamics; 3th edition, John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [9] Scatchard, G., Chem. Rev., 1949, 44, 7.
- [10] Smith, J. M., H. C. Van ness and M. M. Abbott; Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics” 7th edition, McGraw-hill, 2005.
- [11] Tester, J. W. and M. Modell; Thermodynamics and its Applications; 3th edition, Prentice-Hall, PTR, 1997.
- [12] Van Ness H. C. and M. M. Abbott; Classical Thermodynamics of Non-electrolyte Solutions; 2th edition, McGraw-Hill, 1981.



## توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی

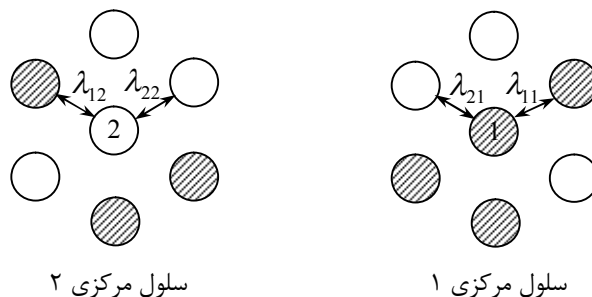
### ۱-۱۰ مقدمه

برای محاسبه رفتار غیر ایده‌آلی مواد در فاز مایع می‌توان از ضریب فعالیت استفاده کرد. با استفاده از تابع گیبس فزونی مناسب که رفتار محلول را به‌درستی پیش‌بینی کند، مدلی برای محاسبه ضریب فعالیت به‌دست می‌آید. در فصل قبل تئوری محلول‌ها و چگونگی استفاده از مفهوم تئوری‌های مذکور برای به‌دست آوردن تابع گیبس فزونی برای محلول‌ها توضیح داده شد. در این فصل به بررسی تئوری ترکیب موضعی برای به‌دست آوردن تابع گیبس فزونی پرداخته می‌شود. مدل ترکیب موضعی یک روش نیمه تجربی است که از مفهوم ترکیب موضعی ملکول‌ها در چیدمان ملکول‌ها در یک شبکه به‌وجود آمده است. مفهوم ترکیب موضعی نخست به‌وسیله ویلسون در سال ۱۹۶۴ ارائه شد. وی با استفاده از نظریه فلوری-هاگینز مدل اکتیویته را برای محاسبات تعادلی بخار-مایع محلول‌های خیلی شدید غیر ایده‌آل ارائه کرد. در این فصل تئوری‌های مذکور با استفاده از تئوری‌های فلوری-

هاگینز و دو-مایع<sup>۱</sup> به دست می‌آید. هم‌چنین مدل‌های دیگر کسر موضعی مانند *NRTL* و *UNIQUAC* در این جا توضیح داده می‌شود. در خاتمه مدل‌های جدید *NRTL-NRF*، *N-Wilson-NRF* و *UNIQUAC-NRF* نیز ارائه می‌شود.

## ۱۰-۲ مدل ترکیب موضعی ویلسون<sup>۲</sup>

مدل ترکیب موضعی ویلسون از کاربرد یا بسط مدل شبکه‌ای فلوری-هاگینز و مفهوم ترکیب موضعی به دست آمده است. آثار نیروهای اندرکنش ملکولی در توسعه مدل ویلسون استفاده شده است. نخست لازم است که مفهوم ترکیب موضعی و کسر مولی موضعی بررسی شود. مخلوطی دوجزئی را که از اجزای ۱ و ۲ تشکیل شده است، در یک شبکه در نظر بگیرید. فرض می‌شود که انرژی اندرکنش ملکولی  $\lambda_{11}$ ،  $\lambda_{22}$  و  $\lambda_{12}$  که بین ملکول‌ها یا جفت‌های ۱-۱، ۲-۲ و ۱-۲ برقرار بوده، متفاوت باشد. بنابراین نیروهای جاذبه و دافعه بین ملکول‌ها در مخلوط دوجزئی متفاوت خواهند بود. تفاوت در نیروهای اندرکنش منجر به تجمع ملکول‌ها حول یک ملکول مرکزی می‌شود، به طوری که برای یک مخلوط دوجزئی، دو نوع سلول مرکزی ۱ و ۲ بر اساس شکل ۱-۱۰ خواهیم داشت که در سلول ۱ ملکول‌های ۱ و ۲ حول ملکول مرکزی ۱ مجتمع شده است، در سلول ۲ نیز ملکول‌های ۱ و ۲، ملکول مرکزی ۲ را احاطه کرده‌اند.



شکل ۱-۱۰ سلول‌های مرکزی ۱ و ۲ در یک شبکه برای محلول‌های دوجزئی

1. Two liquid
2. Wilson local composition model



ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۳۸۱

در توصیف غلظت یک محلول از کسر مولی به‌عنوان معیاری از غلظت اجزا به‌صورت  $x_i = N_i/N_i$  استفاده می‌شود، اما در این‌جا کسر مولی موضعی به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$x_{ij} = \frac{N_{ij}}{N_{jj} + N_{ij}} = \frac{N_{ij}}{Z} \quad ; \quad x_{ji} = \frac{N_{ji}}{N_{ji} + N_{ii}} = \frac{N_{ji}}{Z} \quad (1-10)$$

که  $N_{ji}$  تعداد ملکول‌های  $j$  حول ملکول مرکزی  $i$  می‌باشد. هم‌چنین  $x_{ji}$  و  $x_{ij}$  کسر مولی موضعی ملکول‌های  $i$  اطراف ملکول مرکزی  $j$  و ملکول‌های  $j$  اطراف ملکول مرکزی  $i$  می‌باشد.  $Z$  عدد مشخصه<sup>۱</sup> است که نمایانگر کل ملکول‌های موجود در یک سلول حول ملکول مرکزی در آن سلول می‌باشد. بر اساس شکل ۱-۱۰ تعداد ملکول‌های ۱ و هم‌چنین ملکول‌های ۲ حول ملکول مرکزی ۱ بستگی به انرژی‌های اندرکنش  $\lambda_{11}$  و  $\lambda_{21}$  دارد. بنابراین کسر مولی موضعی برحسب کسر مولی با استفاده از عامل بولتزمن<sup>۲</sup> به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$x_{ij} = x_i \exp\left(\frac{-\lambda_{ij}}{RT}\right) \quad (2-10)$$

که عبارت نمایی به‌عنوان تابع احتمال پیدا کردن ملکول‌های  $i$  حول ملکول  $j$  می‌باشد. در این صورت اگر رابطه (۲-۱۰) برای یک محلول دوجزئی ۱ و ۲ نوشته شود، پس برای سلول ۱ خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} x_{21} &= x_2 \exp(-\lambda_{21}/RT) \\ x_{11} &= x_1 \exp(-\lambda_{11}/RT) \end{aligned} \quad \text{یا} \quad \frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2}{x_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad (3-10)$$

به همین ترتیب برای سلول ۲ می‌توان نوشت:

$$\begin{aligned} x_{12} &= x_1 \exp(-\lambda_{12}/RT) \\ x_{22} &= x_2 \exp(-\lambda_{22}/RT) \end{aligned} \quad \text{یا} \quad \frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1}{x_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT}\right) \quad (4-10)$$

---

1. Coordination number  
2. Boltzmann factor

ملاحظه می‌شود که برای هر دو سلول ۴ کسر مولی موضعی  $x_{12}$ ،  $x_{22}$ ،  $x_{21}$  و  $x_{11}$  داریم که معادلات موازنه جرم برای سلول‌های ۱ و ۲ به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$x_{11} + x_{21} = 1 \quad ; \quad x_{22} + x_{12} = 1 \quad (5-10)$$

با حل معادلات (۳-۱۰) تا (۵-۱۰) اندازه‌های کسر مولی موضعی به دست می‌آید. ویلسون کسر حجمی موضعی را به صورت زیر تعریف کرد:

$$\xi_1 = \frac{v_1 x_{11}}{v_1 x_{11} + v_2 x_{21}} \quad , \quad \xi_2 = \frac{v_2 x_{22}}{v_2 x_{22} + v_1 x_{12}} \quad (6-10)$$

با جایگذاری مقادیر به دست آمده کسرهای مولی موضعی در روابط (۶-۱۰) خواهیم داشت:

$$\xi_1 = \frac{x_1}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} \quad , \quad \xi_2 = \frac{x_2}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \quad (7-10)$$

که پارامترهای مدل ویلسون به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp \left[ \frac{-a_{12}}{RT} \right] \quad ; \quad a_{12} = \lambda_{21} - \lambda_{11} \quad (8-10)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp \left[ \frac{-a_{21}}{RT} \right] \quad ; \quad a_{21} = \lambda_{12} - \lambda_{22} \quad (9-10)$$

از طرفی مدل فلوری-هاگینز غیر گرمایی برحسب کسر مولی موضعی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\xi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\xi_2}{x_2} \quad (10-10)$$

با جایگذاری روابط (۷-۱۰) در معادله (۱۰-۱۰) خواهیم داشت:

ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۳۸۳

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad (11-10)$$

معادله (۱۱-۱۰) تابع کسر موضعی انرژی فزونی گیبس ویلسون می‌باشد. با مشتق‌گیری مناسب از تابع مذکور، روابط ضرایب اکتیویته برای محلول دوجزئی به صورت زیر حاصل می‌شوند:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right) \quad (12-10)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right) \quad (13-10)$$

معادله ویلسون (۱۱-۱۰) نسبت به مرجع قانون راتول نوشته شده است. در این جا زمانی که  $x_1$  یا  $x_2$  به سمت صفر میل کنند، آن‌گاه  $g^E = 0$  خواهد شد. پارامترهای  $\Lambda_{12}$  و  $\Lambda_{21}$  به عنوان پارامترهای تنظیمی محسوب شده‌اند که از برازش داده‌های تعادلی حاصل می‌شوند. اما رابطه زیر به صورت تجربی برای محاسبه انرژی اندرکنش ارائه شده است:

$$\lambda_{ij} = -\beta(\Delta H_i^{vap} - RT) \quad ; \quad \beta = 2/Z \approx 0.2 \quad (14-10)$$

که  $\Delta H_i^{vap}$  آنتالپی تبخیر می‌باشد.  $\beta$  به عنوان تنها پارامتری می‌باشد که می‌توان برای دقت بیش‌تر از برازش داده‌های تعادلی به دست آورد.

مدل ویلسون برای محاسبه رفتار غیر ایده‌آلی ملکول‌های قطبی، الکل‌ها و اجزای مجتمع<sup>۱</sup> در حلال‌های غیر قطبی کاربرد داشته و توانایی پیش‌بینی رفتار تعادلی بخار-مایع را در این‌گونه سیستم‌ها دارد. برای سیستم‌هایی که در دمای ثابت بوده و انحراف زیاد از حالت ایده‌آل نداشته باشند، مدل ویلسون برتری نسبت به مدل‌های دیگر مانند مارگولس و وان‌لار

---

1. Associated

ندارد. مدل ویلسون برای بیش از ۱۰۰ مخلوط کاملاً امتزاج‌پذیر دوتایی از انواع مواد مختلف استفاده شده و ضرایب اکتیویته این‌گونه سیستم‌ها به‌خوبی با نتایج آزمایشگاهی تطبیق دارند؛ به‌طور مثال مدل مذکور برای سیستم دوتایی نیترومتان+کربن‌تتراکلرید استفاده شد. تعادلات فازی با استفاده از داده‌های  $P-x$  و مدل ویلسون انجام شد. داده‌های تعادلی از براون و اسمیت (۱۹۵۷) در  $45^\circ C$  برای بهینه‌سازی استفاده شد. مقادیر پارامترهای معادله ویلسون به‌ترتیب  $\Lambda_{12} = 0.1156$  و  $\Lambda_{21} = 0.2879$  با خطای  $0.004\%$  بهینه شد؛ در صورتی‌که برای مدل وان‌لار با پارامترهای  $A' = 2.230$  و  $B' = 1.959$ ، مقدار خطا  $0.011\%$  درصدگزارش شده است. مدل ویلسون دو نقص دارد که کاربردهای آن را محدود می‌کند. نقص اول این‌که استفاده از این مدل برای سیستم‌هایی که ضرایب اکتیویته آن‌ها برحسب  $x$  بیشینه و یا کمینه داشته باشند، مناسب نیست، البته مدل وان‌لار نیز برای چنین سیستم‌هایی مناسب نمی‌باشد. باید توجه داشت که وجود این‌گونه سیستم‌ها معمول نیست. نقص دوم مدل ویلسون که محدودیت مهمی برای این مدل محسوب می‌شود، عدم کاربرد آن برای پیش‌بینی امتزاج‌پذیری مایع در مایع می‌باشد. در حقیقت مدل ویلسون نمی‌تواند رفتار پایداری و یا ناپایداری مخلوط‌های مایع-مایع را پیش‌بینی کند. با استفاده از مدل ویلسون در رابطه ناپایداری نمی‌توان مقادیری برای  $\Lambda_{12}$  و  $\Lambda_{21}$  پیدا کرد که وجود دو فاز مایع را پیش‌بینی کند، پس مدل ویلسون فقط برای مخلوط‌های مایع یک فازی که در تعادل با فاز بخار است، قابل کاربرد می‌باشد.

### ۱۰-۳ تئوری دو مایع<sup>۱</sup> و مدل‌های ترکیب موضعی

همان‌گونه که توضیح داده شد برای توصیف رفتار ترمودینامیکی مایعات یا مخلوط‌های مایع، دو روش تاکنون ارائه شده است. روش اول استفاده از تئوری حالت‌های متناظر<sup>۲</sup> برای مخلوط مایعات است. در این تئوری مخلوط به‌صورت یک شبه مایع فرضی<sup>۳</sup> در نظر گرفته می‌شود؛ به‌طوری‌که مشخصه‌های اندازه و انرژی مخلوط از مشخصه‌های سیال‌های خالص به‌دست می‌آید. در این‌جا معادلات حالت برای مخلوط (شبه مایع خالص) استفاده شده است و خواص بحرانی آن مانند دمای بحرانی مخلوط به‌عنوان خواص شبه‌بحرانی<sup>۴</sup> از رابطه زیر به‌دست می‌آیند.

- 
1. Two liquid theory
  2. Corresponding state theory
  3. Hypothetical pure fluid
  4. Pseudo critical

ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۳۸۵

$$T_{Cm} = \sum_j y_j T_{Cj}$$

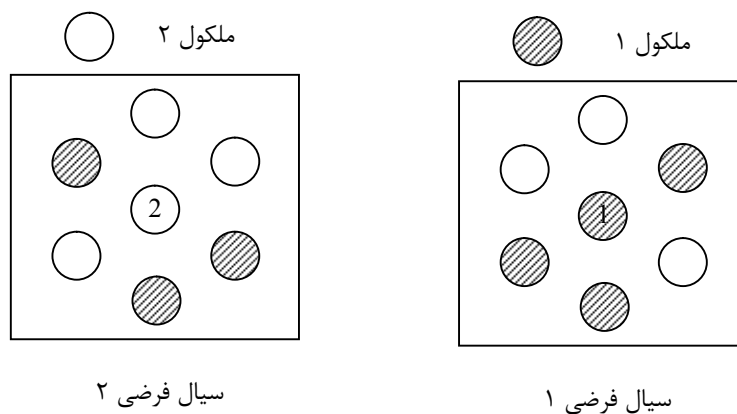
$$P_{Cm} = \frac{R (\sum_j y_j z_{cj}) T_{cm}}{\sum_j y_j v_{cj}} \quad (10-15)$$

زمانی تئوری یک مایع قابل استفاده است که  $0.5 < T_{Ci} / T_{Cj} < 2$  و  $0.5 < P_{Ci} / P_{Cj} < 2$  باشد. بنابراین تئوری حالت‌های متناظر به‌عنوان «تئوری یک مایع»<sup>۱</sup> برای محاسبات خواص مخلوط‌های مایع شناخته می‌شود. اما این ایده اساسی که از تئوری یک مایع استفاده شود، محدود به یک مایع نشده است بلکه می‌توان به تئوری چند-مایع ( $m$ -مایع) تعمیم داده شود. در تئوری یک مایع از یک مرجع استفاده می‌شود و در تئوری چند-مایع از چند مرجع استفاده می‌شود. در این بخش تئوری دو مایع یا دو سیال<sup>۲</sup> که به‌وسیله اسکات<sup>۳</sup> در سال ۱۹۵۶م ارائه شد، معرفی می‌شود. در تئوری اسکات دو مایع به‌عنوان سیال‌های مرجع استفاده شده است. برای سیستم‌های ساده مانند آرگون+ نیتروژن+ اکسیژن، هر دو تئوری یک سیال و دو سیال جواب‌های یکسانی می‌دهند.

از تئوری دو سیال برای به‌دست آوردن توابع فزونی نیمه تجربی برای مخلوط‌های غیر ایده‌آل استفاده می‌شود. در این‌جا نخست بحث مختصری از تئوری دو سیال ارائه می‌شود و سپس کاربرد آن برای مدل‌های کسر مولی موضعی مانند *NRTL*، *UNIQUAC* و دیگر مدل‌های جدید نشان داده می‌شود.

برای معرفی ایده تئوری دو سیال یک مخلوط دوجزئی را در نظر بگیرید. مخلوط از ملکول‌های ۱ و ۲ تشکیل شده است. اگر انرژی اندرکنش ملکول‌ها یکسان باشند، ملکول‌ها به‌صورت تصادفی در مخلوط در یک شبکه توزیع می‌شوند، اما به علت اختلاف در انرژی اندرکنش، جاذبه و دافعه بین ملکول‌ها باعث می‌شود که توزیع آن دارای نظم (غیر تصادفی)<sup>۴</sup> باشند. در این حالت بر اساس شکل ۱۰-۲ دو نوع سلول مرکزی در ساختار ملکولی مخلوط مشاهده می‌شود.

- 
1. One-fluid theory
  2. Two-fluid theory
  3. Scott
  4. Nonrandomness



شکل ۱۰-۲ سلول‌های مرکزی در تئوری دو سیال برای مخلوط دوجزئی

در این جا ملاحظه می‌شود که در سلول‌های نوع اول، ملکول ۱ در مرکز قرار داشته است و ملکول‌های دیگر ۱ و ۲ در اطراف آن قرار می‌گیرند. در سلول‌های نوع دوم، ملکول ۲ در مرکز است و دیگر ملکول‌های ۱ و ۲ آن را احاطه کرده‌اند. طبیعت سلول‌های ۱ و ۲ به کسر مولی  $x_1$  و  $x_2$  بستگی دارد. در تئوری دو مایع فرض می‌شود که  $M^{(1)}$  خاصیت مقداری ساختاری سیال فرضی ۱ است که از سلول‌های نوع ۱ تشکیل شده‌اند. همچنین  $M^{(2)}$  خاصیت مقداری ساختاری سیال فرضی ۲ است که از سلول‌های نوع ۲ تشکیل شده‌اند. در تئوری دو سیال فرض می‌شود که خاصیت مقداری  $M$  یا خاصیت ملی  $m$  به صورت زیر بیان شود.

$$M_{mix} = N_1 M^{(1)} + N_2 M^{(2)} \quad (16-10)$$

$$m_{mix} = x_1 m^{(1)} + x_2 m^{(2)}$$

معادله (۱۶-۱۰) برای آنتالپی مولی یک مخلوط دوجزئی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$h_{mix} = x_1 h^{(1)} + x_2 h^{(2)} \quad (17-10)$$

ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۳۸۷

در ادامه برای توسعه مدل‌های کسر موضعی *NRTL* و *UNIQUAC* از تئوری دو سیال (۱۰-۱۶) استفاده خواهد شد. با توجه به این که مدل ویلسون از تئوری فلوری-هاگینز حاصل شده، است، در این جا نشان داده می‌شود که مدل ویلسون از تئوری دو-مایع نیز به دست می‌آید.

### ۱۰-۳-۱ تئوری ترکیب موضعی ویلسون با استفاده از تئوری دو-مایع

روابط کسر موضعی ویلسون برای یک مخلوط دوجزئی برای سلول‌های ۱ و ۲ به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2}{x_1} \tau_{21} \quad ; \quad \tau_{21} = \exp\left(-\frac{h_{21} - h_{11}}{RT}\right) \quad (18-10)$$

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1}{x_2} \tau_{12} \quad ; \quad \tau_{12} = \exp\left(-\frac{h_{12} - h_{22}}{RT}\right) \quad (19-10)$$

در این جا به جای  $h_{ij}$  از  $h_{ij}$  برای انرژی اندرکنش ملکولی استفاده شده است. هم‌چنین فرض شده است که طبیعت انرژی پتانسیل در این مدل از نوع آنتالپی می‌باشد. برای به دست آوردن تابع آنتالپی مخلوط نخست لازم است که انرژی یا آنتالپی ساختاری سلول‌های ۱ و ۲ به دست آید؛ به عبارتی آنتالپی سلول‌های ۱ و ۲ با استفاده از کسر مولی موضعی اجزا به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$h^{(1)} = x_{11}h_{11} + x_{21}h_{21} \quad (\text{سلول ۱}) \quad (20-10)$$

$$h^{(2)} = x_{22}h_{22} + x_{12}h_{12} \quad (\text{سلول ۲}) \quad (21-10)$$

پس با جایگذاری روابط (۲۰-۱۰) و (۲۱-۱۰) در رابطه (۱۰-۱۷)، آنتالپی مولی مخلوط به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$h_{mix} = x_1(x_{11}h_{11} + x_{21}h_{21}) + x_2(x_{22}h_{22} + x_{12}h_{12}) \quad (۲۲-۱۰)$$

با استفاده از روابط موازنه جرم  $x_{11} + x_{21} = 1$  و  $x_{22} + x_{12} = 1$  و جایگذاری در رابطه (۲۲-۱۰)، آنتالپی فزونی مخلوط به صورت زیر به دست می‌آید:

$$h^E = x_1x_{21}(h_{21} - h_{11}) + x_2x_{12}(h_{12} - h_{22}) \quad (۲۳-۱۰)$$

در این جا فرض می‌شود که اختلاف در انرژی اندرکنش، یعنی  $(h_{12} - h_{22})$  و  $(h_{21} - h_{11})$  مستقل از دما می‌باشد. در این صورت با استفاده از رابطه گیبس-هلمولتز و جایگذاری رابطه (۲۳-۱۰) در آن، تابع انرژی گیبس فزونی به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$h^E = \left[ \frac{\partial(g^E/T)}{\partial(1/T)} \right]_{P,x} \quad (۲۴-۱۰)$$

$$\frac{g^E}{T} = \int_{1/T=0}^{1/T} [x_1x_{21}(h_{21} - h_{11}) + x_2x_{12}(h_{12} - h_{22})] d(1/T) \quad (۲۵-۱۰)$$

در این جا ملاحظه می‌شود زمانی که  $T \rightarrow \infty$ ،  $1/T \rightarrow 0$ ، به طوری که  $\tau_{ji} \rightarrow 1$  و  $x_{ji} = x_j$  خواهد شد. از این رو با انتگرال‌گیری مناسب از رابطه (۲۵-۱۰) خواهیم داشت:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \ln \frac{1-x_{21}}{x_1} + x_2 \ln \frac{1-x_{12}}{x_2} \quad (۲۶-۱۰)$$

که با استفاده از روابط (۱۸-۱۰) و (۱۹-۱۰)، کسرهای مولی موضعی به صورت زیر حاصل می‌شود:



ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۳۸۹

$$x_{21} = \frac{x_2 \tau_{21}}{x_1 + x_2 \tau_{21}}, \quad x_{12} = \frac{x_1 \tau_{12}}{x_2 + x_1 \tau_{12}} \quad (27-10)$$

با جایگذاری روابط (۲۷-۱۰) در رابطه (۲۶-۱۰) خواهیم داشت:

$$\frac{g^E}{RT} = -[x_1 \ln(x_1 + x_2 \tau_{21}) + x_2 \ln(x_2 + x_1 \tau_{12})] \quad (28-10)$$

که  $\tau_{21} \cong \Lambda_{21}$  و  $\tau_{12} \cong \Lambda_{12}$  پارامترهای تنظیمی مدل ویلسون می‌باشد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، تابع (۲۸-۱۰) شبیه معادله ویلسون است که پیش از این از راه تئوری فلوری-هاگینز به دست آمد.

### ۱۰-۳-۳ مدل غیر تصادفی دو-مایع (NRTL)<sup>۱</sup>

در سال ۱۹۶۸ رنون<sup>۲</sup> و پراونیتز<sup>۳</sup> مدل NRTL را بر اساس مفهوم کسر موضعی و استفاده از نظریه دو مایع توسعه دادند. مدل NRTL به صورت گسترده برای محاسبات تعادلی بخار-مایع و مایع-مایع استفاده شده است. آن‌ها عبارت کسر موضعی ویلسون را به صورت‌های زیر برای دو سل ۱ و ۲ اصلاح کردند.

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2}{x_1} G_{21} \quad ; \quad G_{21} = \exp\left(-\frac{\alpha_{21}(g_{21} - g_{11})}{RT}\right) \quad (29-10)$$

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1}{x_2} G_{12} \quad ; \quad G_{12} = \exp\left(-\frac{\alpha_{12}(g_{12} - g_{22})}{RT}\right) \quad (30-10)$$

در این جا ملاحظه می‌شود که دو تفاوت بین عبارت‌های کسر موضعی ویلسون و NRTL وجود دارد. در مدل NRTL یک پارامتر جدید به نام پارامتر غیر تصادفی یا ضریب نظم<sup>۴</sup>

---

1. Non Random Two Liquid  
2. Renon  
3. Prausnitz  
4. Nonrandomness

( $\alpha = \alpha_{21} = \alpha_{12}$ ) در عبارت کسر موضعی معرفی شده است که نمایانگر رفتار غیر تصادفی ملکول‌ها می‌باشد. معمولاً از نقطه نظر تئوری شبکه‌ای، مقدار  $\alpha$  عکس عدد مشخصه  $Z$  می‌باشد ( $\alpha = 1/Z$ ). تفاوت دوم این است که در مدل  $NRTL$  انرژی پتانسیل اندرکنشی به صورت  $g_{ij}$ ، یعنی برحسب انرژی گیبس نشان داده شده است، در صورتی که در مدل ویلسون از آنتالپی برای انرژی اندرکنش استفاده شده است. از طرفی باید توجه داشت که  $g_{ij} = g_{ji}$  می‌باشد. با استفاده از روابط  $x_{21} + x_{11} = 1$  و  $x_{12} + x_{22} = 1$ ، کسرهای مولی موضعی به صورت زیر به دست می‌آیند.

$$x_{21} = \frac{x_2 G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \quad ; \quad x_{12} = \frac{x_1 G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \quad (31-10)$$

از طرفی با استفاده از تئوری اسکات برای تئوری دو سیال، رابطه (۱۶-۱۰) به صورت زیر برای انرژی گیبس مخلوط دوجزئی نوشته می‌شود:

$$g = x_1 g^{(1)} + x_2 g^{(2)} \quad (32-10)$$

که خواهیم داشت:

$$g^{(1)} = x_{11} g_{11} + x_{21} g_{21} \quad (33-10)$$

$$g^{(2)} = x_{22} g_{22} + x_{12} g_{12} \quad (34-10)$$

با جایگذاری رابطه (۳۳-۱۰) و (۳۴-۱۰) در معادله (۳۲-۱۰) و استفاده از روابط موازنه جرم خواهیم داشت:

$$g^E = x_1 x_{21} (g_{21} - g_{11}) + x_2 x_{12} (g_{12} - g_{22}) \quad (35-10)$$

ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۳۹۱

سپس با جایگذاری روابط (۳۱-۱۰) در معادله (۳۵-۱۰)، تابع انرژی گیبس فزونی به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (۳۶-۱۰)$$

که در این جا

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} = \frac{\Delta g_{12}}{RT} \quad ; \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} = \frac{\Delta g_{21}}{RT} \quad (۳۷-۱۰)$$

بنابراین در مدل *NRTL*، پارامترهای تنظیمی مدل به صورت  $\tau_{12}$ ،  $\tau_{21}$  و  $\alpha_{12}$  خواهد بود. با مشتق‌گیری مناسب از معادله (۱۹۱-۱۰) روابط ضرایب اکتیویته برای اجزای ۱ و ۲ به صورت زیر حاصل می‌شوند.

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (۳۸-۱۰)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (۳۹-۱۰)$$

برای محلول‌های غیر ایده‌آل متوسط، مدل *NRTL* برتری بر مدل وان‌لار و مدل سه پسوندی مارگولس ندارد. در این صورت برای مخلوط‌های غیر ایده‌آل قوی و به‌خصوص برای سیستم‌هایی که غیر امتزاج‌پذیر بوده و تشکیل دو فاز مایع می‌دهند، مدل *NRTL* به‌راحتی داده‌های تجربی را برازش می‌کند و قدرت پیش‌بینی خوبی برای رفتارهای تعادلات بخار - مایع (*VLE*) و مایع - مایع (*LLE*) دارد. در مدل *NRTL* پارامترهای  $(g_{12} - g_{22})$  و  $(g_{21} - g_{11})$  به‌عنوان تابعی از دمای سیستم می‌باشند؛ به‌عنوان مثال این مدل برای تعادلات

فازی سیستم نیترواتان+ ایزواکتان به وسیله رنون مورد استفاده قرار گرفت. او به خوبی داده‌های تعادلی مایع-مایع را در دمای  $30^{\circ}C$  و بخار-مایع را در  $25^{\circ}C$  و  $45^{\circ}C$  برازش کرد. البته باید توجه داشت که مدل *NRTL* سه پارامتر دارد، اما با ثابت نگه‌داشتن مقدار  $\alpha$  در بازه  $0/2-0/4$ ، مدل مذکور با دو پارامتر جواب‌هایی مناسب ارائه می‌دهد.

### ۱۰-۳-۴ مدل یونیکواک (UNIQUAC)<sup>۱</sup>

علی‌رغم این‌که مدل *NRTL*، مدل موفق‌تری برای محاسبات تعادلات فازی *VLE* و *LLE* می‌باشد ولی سه پارامتر دارد که از نواقص این مدل محسوب می‌شود. از طرفی مدل‌های ویلسون و *NRTL* برای مخلوط‌هایی که اختلاف اندازه در اجزا آن وجود دارد، مناسب نمی‌باشند. مدل یونیکواک - که به‌عنوان مدل یا تئوری عمومی شبه شیمیایی گوگنهایم شناخته شده است - اولین بار به وسیله آبرامس<sup>۲</sup> و پراونیتز در سال ۱۹۷۵ م. ارائه شد. برای مخلوط‌های غیر تصادفی و محلول‌هایی که اختلاف اندازه زیاد در اجزای آن وجود دارد، از تئوری شبه شیمیایی گوگنهایم استفاده شده است. این مدل برخلاف مدل‌های قبلی که فقط برای محلول‌های گرمایی یا غیر گرمایی استفاده می‌شود، برای محلول‌های کامل توسعه داده شده است. بنابراین تابع انرژی گیس فزونی یونیکواک از دو بخش آنتروپی به‌نام قسمت «ترکیبی»<sup>۳</sup> و دیگری آنتالپی به‌نام قسمت «باقیمانده»<sup>۴</sup> تشکیل شده است. قسمت ترکیبی ناشی از اندازه و شکل ملکول‌ها می‌باشد و قسمت باقیمانده ناشی از نیروهای اندرکنش بین ملکول‌ها است که باعث تغییرات آنتالپی مخلوط می‌شود.

در توسعه مدل یونیکواک، دو نوع روش در منابع علمی به‌وسیله پراونیتز و همکارانش ارائه شده است. در روش اول - که به‌وسیله آبرامس ارائه شد - از مکانیک آماری با استفاده از رابطه ترمودینامیک آماری زیر استفاده شد:

$$A = -kT \ln \left[ \frac{Q_{\text{Lattice}}(N_1, N_2)}{Q_{\text{Lattice}}(0, N_2) Q_{\text{Lattice}}(N_1, 0)} \right] \quad (10-4)$$

- 
1. Universal Quasi Chemical Theory
  2. Abrams
  3. Combinatorial
  4. Residual

ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۳۹۳

$$Q_{Lattice} = \left[ \Omega(\theta_{ij}) \exp\left(-\frac{E_o}{kT}\right) \right] \quad (10-1)$$

که  $Q$  تابع تقسیم ملکولی برای شبکه است و  $A$  انرژی هلموتز می‌باشد.  $E_o$  انرژی کل پتانسیل شبکه است که به انرژی لازم برای تبخیر ملکول‌ها از حالت مایع به گاز ایده‌آل می‌باشد و  $\Omega$  عبارت ترکیبی آماری است که پیش از این در بخش تئوری شبکه معرفی شد.  $\theta_{ij}$  کسر سطحی موضعی است که در این بخش به آن پرداخته می‌شود. بعدها به وسیله محققانی مانند ورا<sup>۱</sup> و همکاران، انشقاق معادلات یونیکواک- که به وسیله آبرامس انجام شد- مورد سؤال قرار گرفت و در آن ناسازگاری مشاهده شد؛ به طوری که رابطه بقای اندرکنش گونه‌های ملکولی، یعنی  $x_{ij}x_i = x_{ji}x_j$  را ارضا نمی‌کند. ماورر<sup>۲</sup> در ادامه بر اساس تئوری دو - مایع معادلات یونیکواک را دوباره به دست آورد. در این جا با استفاده از تئوری کسر موضعی و نظریه دو سیال، روش ماورر برای به دست آوردن توابع یونیکواک ارائه می‌شود.

مخلوطی از ملکول‌های ۱ و ۲ را در نظر بگیرید که اندازه و شکل ملکول‌های مذکور اختیاری بوده و یک اندازه نمی‌باشند. ملکول‌های نوع ۱ از  $r_1$  سگمنت تشکیل شده است. همچنین هر ملکول نوع ۱ مساحت خارجی داشته که متناسب با پارامتر  $q_1$  می‌باشد، پس هر ملکول دو پارامتر ساختاری  $r_1$  و  $q_1$  دارند. برای ملکول‌های جزء ۲ نیز دو پارامتر ساختاری  $r_2$  و  $q_2$  در نظر گرفته می‌شود. برای ملکول‌های کروی و ساده فرض می‌شود که  $r = q = 1$  باشد. برای ملکول‌های زنجیره‌ای مانند پلیمرها  $q/r < 1$  در نظر گرفته می‌شود. در شرایطی که تعداد سگمنت‌ها خیلی زیاد باشد،  $q/r \rightarrow 2/3$  است. در این جا فرض می‌شود که  $v^E = 0$  می‌باشد؛ به طوری که  $g^E = u^E - Ts^E$  در نظر گرفته می‌شود.

در این صورت با استفاده از تئوری دو - مایع، تابع انرژی داخلی ( $U$ ) برای مخلوط دو جزئی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$U = \frac{1}{2}Zq_1N_1U^{(1)} + \frac{1}{2}Zq_2N_2U^{(2)} \quad (10-2)$$

1. Vera  
2. Maurer

که عبارت  $1/2Zq_i$  نمایانگر سطح یا مساحت خارجی ملکول‌های  $i$  در تماس با ملکول مرکزی می‌باشد.  $U^{(1)}$  و  $U^{(2)}$  نیز به ترتیب انرژی داخلی سلول‌های ۱ و ۲ می‌باشند که به صورت زیر به دست می‌آیند:

$$U^{(1)} = \theta_{11}U_{11} + \theta_{21}U_{21} \quad (43-10)$$

$$U^{(2)} = \theta_{22}U_{22} + \theta_{12}U_{12} \quad (44-10)$$

$U_{ij}$  انرژی پتانسیل اندرکنش بین اجزای  $i$  و  $j$  می‌باشد.  $\theta_{ij}$  نیز کسر تماس یا کسر مساحت موضعی ملکول‌های  $i$  اطراف ملکول مرکزی  $j$  در نظر گرفته می‌شود. ملاحظه می‌شود که در این جا به جای کسر مولی موضعی از کسر مساحت موضعی ملکول‌ها استفاده شده است. از طرفی برای سلول‌های ۱ و ۲، روابط موازنه سطح به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\theta_{11} + \theta_{21} = 1 \quad (45-10)$$

$$\theta_{22} + \theta_{12} = 1 \quad (46-10)$$

با جایگذاری روابط (۴۳-۱۰) تا (۴۶-۱۰) در معادله (۴۲-۱۰)، انرژی داخلی فزونی مولی به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$u^E = \frac{1}{2}ZN_A[q_1x_1\theta_{21}(U_{21} - U_{11}) + q_2x_2\theta_{12}(U_{12} - U_{22})] \quad (47-10)$$

که در معادله بالا  $N_A$  عدد آواگادرو می‌باشد. در این صورت روابط زیر با استفاده از تئوری کسر موضعی ویلسون برای سطح نوشته می‌شود:

ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۳۹۵

$$\frac{\theta_{12}}{\theta_{22}} = \frac{\theta_1}{\theta_2} \tau_{12} \quad ; \quad \tau_{12} = \exp\left[\frac{-1/2 Z(U_{12} - U_{22})}{kT}\right] \quad (48-10)$$

$$\frac{\theta_{21}}{\theta_{11}} = \frac{\theta_2}{\theta_1} \tau_{21} \quad ; \quad \tau_{21} = \exp\left[\frac{-1/2 Z(U_{21} - U_{11})}{kT}\right] \quad (49-10)$$

که  $k = R/N_A$  عدد بولتزمن می‌باشد. با حل معادلات (۴۵-۱۰) تا (۴۹-۱۰)، مقادیر کسر سطحی موضعی  $\theta_{ij}$  به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\theta_{21} = \frac{\theta_2 \exp(-\Delta u_{21}/RT)}{\theta_1 + \theta_2 \exp(-\Delta u_{21}/RT)} \quad (50-10)$$

$$\theta_{12} = \frac{\theta_1 \exp(-\Delta u_{12}/RT)}{\theta_2 + \theta_1 \exp(-\Delta u_{12}/RT)} \quad (51-10)$$

که  $\Delta u_{21}$  و  $\Delta u_{12}$  برحسب انرژی داخلی اندرکنش به صورت زیر نوشته می‌شوند:

$$\Delta u_{21} = \frac{1}{2} Z[U_{21} - U_{11}] N_A \quad (52-10)$$

$$\Delta u_{12} = \frac{1}{2} Z[U_{12} - U_{22}] N_A \quad (53-10)$$

با ترکیب روابط (۵۲-۱۰) و (۵۳-۱۰) با معادله (۴۷-۱۰) خواهیم داشت:

$$u^E = x_1 q_1 \theta_{21} \Delta u_{21} + x_2 q_2 \theta_{12} \Delta u_{12} \quad (54-10)$$

هم‌چنین با ترکیب معادلات (۵۲-۱۰) و (۵۳-۱۰) با روابط (۴۸-۱۰) و (۴۹-۱۰) خواهیم داشت:

$$\tau_{12} = \exp\left[-\frac{\Delta u_{12}}{RT}\right] \quad ; \quad \tau_{21} = \exp\left[-\frac{\Delta u_{21}}{RT}\right] \quad (55-10)$$

در این جا فرض شده است که  $\Delta u_{21}$  و  $\Delta u_{12}$  مستقل از دما می‌باشد. بنابراین با استفاده از معادله گیبس - هلموتز می‌توان نوشت:

$$\frac{d(a^E/T)}{d(1/T)} = u^E \quad (56-10)$$

که  $a^E$  انرژی هلموتز مولی مخلوط می‌باشد. با انتگرال‌گیری از معادله (56-10) از  $1/T_0$  تا  $1/T$  خواهیم داشت:

$$\frac{a^E}{T} = \int_{1/T_0}^{1/T} u^E d(1/T) + C \quad (57-10)$$

که در رابطه بالا  $C$  ثابت انتگرال‌گیری می‌باشد. در این صورت با جایگذاری تابع (54-10) در معادله (57-10) رابطه زیر حاصل می‌شود:

$$\frac{a^E}{T} = \int_{1/T_0}^{1/T} (x_1 q_1 \theta_{21} \Delta u_{21} + x_2 q_2 \theta_{12} \Delta u_{12}) d(1/T) + C \quad (58-10)$$

در دماهای خیلی بالا  $(T \rightarrow \infty, 1/T_0 \rightarrow 0)$  می‌شود. در این دما فرض می‌شود که اجزای ۱ و ۲ تشکیل یک مخلوط غیر گرمایی می‌دهد که فقط آثار آنتروپی (ترکیبی) در آن وجود داشته باشد. بنابراین در حد پایین  $(T \rightarrow \infty)$ ، معادله ترکیبی گوگنهایم برای مخلوط غیر گرمایی استفاده می‌شود. بعد از انتگرال‌گیری از معادله (58-10) خواهیم داشت:

$$\left(\frac{a^E}{RT}\right)_{T,V} \cong \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{T,P} = \left(\frac{g^E}{RT}\right)_C + \left(\frac{g^E}{RT}\right)_R \quad (59-10)$$



که

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_C = -\left(\frac{s^E}{R}\right)_C \quad (60-10)$$

در معادلات (۵۹-۱۰) و (۶۰-۱۰)، زیرنویس‌های «C» و «R» به ترتیب بیانگر بخش‌های ترکیبی و باقیمانده می‌باشند، پس برای معادله (۶۰-۱۰) با استفاده از معادله ترکیبی گوگنهایم می‌توان نوشت:

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_C = x_1 \ln \frac{\phi_1^*}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2^*}{x_2} + \frac{1}{2} Z \left[ q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1^*} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2^*} \right] \quad (61-10)$$

مقدار تابع  $\left(\frac{g^E}{RT}\right)_R$  از انتگرال‌گیری معادله (۵۸-۱۰) در حد بالا به دست می‌آید:

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_R = x_1 q_1 \ln \frac{(1-\theta_{21})}{\theta_1} + x_2 q_2 \ln \frac{(1-\theta_{12})}{\theta_2} \quad (62-10)$$

که با جایگذاری روابط (۵۰-۱۰) و (۵۱-۱۰) در رابطه (۶۲-۱۰) خواهیم داشت:

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_R = -x_1 q_1 \ln[\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}] - x_2 q_2 \ln[\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}] \quad (63-10)$$

که

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{a_{12}}{T}\right) \quad ; \quad \tau_{21} = \exp\left(-\frac{a_{21}}{T}\right) \quad (64-10)$$

$$a_{12} = \frac{\Delta u_{12}}{R} \quad ; \quad a_{21} = \frac{\Delta u_{21}}{R} \quad (65-10)$$

که  $\Delta u_{21}$  و  $\Delta u_{12}$  توابعی ضعیف از دما می‌باشند. پارامترهای مدل *UNIQUAC*،  $a_{21}$  و  $a_{12}$  می‌باشند که از برازش داده‌های تعادلی بخار-مایع به دست می‌آیند. در معادلات (۶۱-۱۰) و (۶۳-۱۰)، مقادیر  $\phi_i^*$  و  $\theta_i$  به صورت زیر محاسبه می‌شوند:

$$\phi_1^* = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad , \quad \phi_2^* = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (66-10)$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad , \quad \theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (67-10)$$

با جایگذاری معادلات (۶۱-۱۰) و (۶۳-۱۰) در معادله (۵۹-۱۰) و مشتق‌گیری مناسب از رابطه انرژی گیبس فزونی، توابع ضرایب اکتیویته اجزای ۱ و ۲ به صورت زیر حاصل می‌شوند:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & \ln \frac{\phi_1^*}{x_1} + \frac{Z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1^*} + \phi_2^* \left( l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) \\ & - q_1 \ln (\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1 \left( \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right) \end{aligned} \quad (68-10)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 = & \ln \frac{\phi_2^*}{x_2} + \frac{Z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2^*} + \phi_1^* \left( l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) \\ & - q_2 \ln (\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) + \theta_1 q_2 \left( \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right) \end{aligned} \quad (69-10)$$

$$l_1 = \frac{Z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad , \quad l_2 = \frac{Z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (70-10)$$

ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۳۹۹

مقادیر  $r_i$  و  $q_i$  را می‌توان از روش‌های مشارکت گروهی محاسبه کرد. روش دیگر محاسبه، استفاده از داده‌های تجربی است که به صورت زیر ارائه شده است:

$$r_i = \frac{V_{wi}}{V_{ws}} \quad ; \quad q_i = \frac{A_{wi}}{A_{ws}} \quad (۷۱-۱۰)$$

که  $A_{ws}$  و  $V_{ws}$  مربوط به اندازه حجم و سطح گروه  $-CH_2-$  در پارافین‌ها با وزن ملکولی بالا می‌باشند. مقادیر این پارامترها به صورت  $V_{ws} = 4/3\pi R_{ws}^3$  و  $A_{ws} = 4\pi R_{ws}^2$  با  $R_{ws} = 10.95 \times 10^{15} \text{ cm/mol}$  گزارش شده‌اند. جدول ۱-۱۰ برای تعدادی از مواد مقادیر پارامترهای ساختاری  $r$  و  $q$  گزارش شده است.

آندرسون<sup>۱</sup> و پراونیتز در سال ۱۹۷۸م. مدل یونیکواک را اصلاح کردند. در مدل اصلاح شده مقادیر پارامترهای ساختاری برای سیستم‌هایی که پیوند هیدروژنی داشتند مانند آب+ الکل‌ها با وزن ملکولی پایین، از  $q$  به  $q'$  و  $r$  به  $r'$  تغییر داده شد؛ به طوری که به جای  $\theta$  مقادیر  $\theta'$  را به صورت زیر محاسبه کردند:

$$\theta'_1 = \frac{x_1 q'_1}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2} \quad ; \quad \theta'_2 = \frac{x_2 q'_2}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2} \quad (۷۲-۱۰)$$

روابط (۶۸-۱۰) و (۶۹-۱۰) به وسیله آندرسون به دست آمد. برای سیستم‌هایی که پیوند هیدروژنی نداشته باشند،  $q' = q$  و  $\theta'_i = \theta_i$  خواهد بود. هم‌چنین برای سیستم‌هایی که پیوند هیدروژنی نداشته باشند، پارامترهای تنظیمی  $\Delta u_{12}$ ،  $\Delta u_{21}$  و  $Z = 10$  می‌باشند. اما پارامترهای  $a_{12}$  و  $a_{21}$  برای سیستم‌هایی که پیوند هیدروژنی داشته باشند، استفاده می‌شوند. جدول ۲-۱۰ پارامتر  $q'$  را برای تعدادی مواد که پیوند هیدروژنی دارند، نشان می‌دهد. هم‌چنین جدول ۳-۱۰ پارامترهای دوتایی  $a_{12}$  و  $a_{21}$  را برای تعدادی سیستم دوجزئی ارائه می‌دهد. مدل یونیکواک کاربرد وسیعی دارد که مزایای آن به شرح زیر می‌باشد:

#### ۴۰۰ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

- برای مخلوط‌های قطبی و غیر قطبی غیر الکترولیت کاربرد زیاد دارند. مخلوط‌هایی مانند هیدروکربن‌ها، الکل‌ها، نیتریل‌ها، کتون‌ها و غیره.
- علی‌رغم ظاهر پیچیده، مدل دو پارامتر تنظیمی  $\tau_{21}$  و  $\tau_{12}$  دارد.
- برای سیستم‌هایی که انحراف مثبت و منفی از قانون راول دارند، قابل استفاده می‌باشد.
- برای سیستم‌هایی که دارای کمینه ضعیف در ضریب اکتیویته دارند، مانند متانول+دی‌اتانول آمین کاربرد دارد.
- برای محلول‌های مجتمع<sup>۱</sup> مانند اسیدهای کربوکسیلیک کاربرد دارد.
- برای محلول‌های چندجزئی با استفاده از داده‌های دو جزئی قابل استفاده می‌باشد.
- برای پیش‌بینی تعادلات فازی مایع - بخار ( $VLE$ ) و مایع - مایع ( $LLE$ ) می‌توان استفاده کرد.

جدول ۱۰-۱ تعدادی از پارامترهای ساختاری مدل یونیکواک

Component	$r$	$q$	Component	$r$	$q$
Carbon tetrachloride	3.33	2.82	Methyl ethyl ketone	3.25	2.88
Chloroform	2.70	2.34	Diethylamine	3.68	3.17
Formic acid	1.54	1.48	Benzene	3.19	2.40
Methanol	1.43	1.43	Methylcyclopentane	3.97	3.01
Acetonitrile	1.87	1.72	Methyl isobutyl ketone	4.60	4.03
Acetic acid	1.90	1.80	<i>n</i> -Hexane	4.50	3.86
Nitroethane	2.68	2.41	Toluene	3.92	2.97
Ethanol	2.11	1.97	<i>n</i> -Heptane	5.17	4.40
Acetone	2.57	2.34	<i>n</i> -Octane	5.85	4.94
Ethyl acetate	3.48	3.12	Water	0.92	1.40

ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۴۰۱

جدول ۲-۱۰ پارامتر  $q'$  برای مواد با پیوند هیدروژنی

جزء	$q'$	جزء	$q'$
Water	1.00	$C_4 - \text{alcohols}$	0.88
$CH_3OH$	0.96	$C_5 - \text{alcohols}$	1.15
$C_2H_5OH$	0.92	$C_6 - \text{alcohols}$	1.78
$C_3 - \text{alcohols}$	0.89	$C_7 - \text{alcohols}$	2.71

جدول ۳-۱۰ پارامترهای دوتایی مدل UNIQAC برای سیستم‌های دوتایی حاوی پیوند هیدروژنی

سیستم (۱)/(۲)	دما (K)	پارامترهای انرژی (K)	
		$a_{12}$	$a_{21}$
Acetonitril/benzen	318	-40.70	229.79
<i>n</i> -Hexane/nitroethane	318	230.64	-5.86
Acetone/chloroform	323	-171.71	93.96
Ethane/ <i>n</i> -octane	348	-123.57	1354.92
Formic acid/acetic acid	374-387	-144.58	241.64
Propionic acid/methyl isobutyl ketone	390-411	-78.49	136.46
Acetone/water	331-368	530.99	-100.71
Acetonitrile/water	350-364	294.10	61.92
Acetic acid/ water	373-389	530.94	-299.90
Formic acid/water	374-380	924.01	-525.85
Methylcyclopentane/ethanol	333-349	1383.93	-118.27
Methylcyclopentane/benzene	344-352	56.47	-6.47
Ethanol/carbon tetrachloride	340-351	-138.90	947.20
Ethanol/benzene	350-369	-75.13	242.53
Methyl ethyl ketone/ <i>n</i> -heptane	328	-29.64	1127.95
Methanol/benzene	528	-56.35	972.09
Chloform/ethanol	323	934.23	-208.50
Chloform/ <i>n</i> -heptane	323	-19.26	88.40
Ethanol/ <i>n</i> -heptan	323	-105.23	1380.30
Acetone/methanol	323	379.31	-108.42
Methanol/ethyl acetat	335-347	-107.54	579.61

۱۰-۳-۵ مدل‌های ترکیب موضعی *N-Wilson-NRF*، *NRTL-NRF* و

### *UNIQUAC-NRF*

در هر سه مدل ویلسون، *NRTL* و *UNIQUAC* حالت مرجع جزء خالص در نظر گرفته شده است. همان‌طور که پیش از این نشان داده شد برای توابع فزونی، روابط زیر برای سه مدل مذکور استفاده شد:

$$h^E = h_{mix} - (x_1 h_{11} + x_2 h_{22}) \quad (\text{مدل ویلسون}) \quad (73-10)$$

$$g^E = g_{mix} - (x_1 g_{11} + x_2 g_{22}) \quad (\text{مدل } NRTL) \quad (74-10)$$

$$u^E = u_{mix} - (x_1 q_1 \mu_{11} + x_2 q_2 \mu_{22}) \quad (\text{مدل } UNIQUAC) \quad (75-10)$$

در این‌جا سه مدل کسر موضعی جدید *N-Wilson-NRF*، *NRTL-NRF* و *UNIQUAC-NRF* به شرح زیر ارائه می‌شود:

**مدل *NRTL-NRF***: حق‌طلب و سرکیسیان در سال ۱۹۹۸ م. مدل *NRTL-NRF* را ارائه کردند. در این مدل حالت مرجع، «حالت تصادفی» برای هر سلول در نظر گرفته شد؛ به‌طوری‌که انرژی گیبس فزونی برای یک مخلوط دوجزئی به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$g^E = x_1 (g^{(1)} - g_{ref}^{(1)}) + x_2 (g^{(2)} - g_{ref}^{(2)}) \quad (76-10)$$

که انرژی گیبس حالت مرجع در حالت تصادفی برای هر دو سل در یک سیستم دوجزئی به صورت زیر بیان می‌شود:

$$g_{ref}^{(i)} = x_1 g_{11} + x_2 g_{21} \quad (77-10)$$

ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۴۰۳

$$g_{ref}^{(2)} = x_2 g_{22} + x_1 g_{12} \quad (۷۸-۱۰)$$

هم‌چنین انرژی گیبس سل‌های ۱ و ۲ نیز به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$g^{(1)} = x_{11} g_{11} + x_{21} g_{21} \quad (۷۹-۱۰)$$

$$g^{(2)} = x_{22} g_{22} + x_{12} g_{12} \quad (۸۰-۱۰)$$

در این صورت با جایگذاری روابط (۷۷-۱۰) تا (۸۰-۱۰) و استفاده از معادلات  $x_{11} + x_{21} = 1$  و  $x_{22} + x_{12} = 1$  تابع  $g^E$  برای مدل  $NRTL - NRF$  به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$g^E = x_1 (x_{21} - x_2) (g_{21} - g_{11}) + x_2 (x_{12} - x_1) (g_{12} - g_{22}) \quad (۸۱-۱۰)$$

حق طلب و ورا در ۱۹۸۸ م. برای ارتباط کسر مولی موضعی با کسر مولی رابطه زیر را تعریف کردند:

$$x_{ij} = x_i \Gamma_{ij} \quad (۸۲-۱۰)$$

که  $\Gamma_{ij}$  عامل غیر تصادفی<sup>۱</sup> نامیده می‌شود. با استفاده از تعریف (۸۲-۱۰)، معادله (۸۱-۱۰) به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left[ (\Gamma_{21} - 1) \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} + (\Gamma_{12} - 1) \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \right] \quad (۸۳-۱۰)$$

از طرفی با استفاده از تعریف (۸۲-۱۰) عبارت کسر موضعی ویلسون- که به وسیله مدل  $NRTL$  اصلاح شد- به صورت زیر نوشته می‌شود:

---

1. Nonrandom factor

$$\frac{\Gamma_{ij}}{\Gamma_{jj}} = G_{ij} \quad ; \quad G_{ij} = \exp\left[-\frac{\alpha_{ij}(g_{ij} - g_{jj})}{RT}\right] \quad (۸۴-۱۰)$$

مقادیر  $\Gamma_{21}$  و  $\Gamma_{12}$  در معادله (۸۳-۱۰) با استفاده از معادلات موازنه جرم و معادله (۱۰-۸۴) برای سلول‌های ۱ و ۲ به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\Gamma_{21} = \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \quad ; \quad \Gamma_{12} = \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \quad (۸۵-۱۰)$$

$$G_{21} = \exp[-\alpha_{21}\tau_{21}] \quad ; \quad G_{12} = \exp[-\alpha_{12}\tau_{12}] \quad (۸۶-۱۰)$$

که پارامترهای تنظیمی مدل  $NRTL - NRF$  به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad ; \quad \tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad (۸۷-۱۰)$$

پس معادله (۸۳-۱۰) با استفاده از روابط (۸۷-۱۰) برای  $g^E$  به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 [(\Gamma_{21} - 1)\tau_{21} + (\Gamma_{12} - 1)\tau_{12}] \quad (۸۸-۱۰)$$

در این جا ملاحظه می‌شود در شرایطی که  $\Gamma_{21} \rightarrow 1$  و  $\Gamma_{12} \rightarrow 1$  باشد،  $g^E = 0$  خواهد شد و این در حالتی است که کسر مولی موضعی به کسر مولی تبدیل شده و مخلوط از حالت غیر تصادفی به حالت تصادفی تبدیل می‌شود. در این صورت می‌توان نوشت:

$$\Gamma_{ij} \rightarrow 1 \quad ; \quad G_{ij} \rightarrow 1 \quad ; \quad g_{ij} = g_{ji} = g_{jj} = g_{ii}$$



ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۴۰۵

بنابراین در حالت تصادفی، سیستم دوجزئی ایده‌آل بوده و  $g^E = 0$  می‌باشد. با جایگذاری روابط (۸۵-۱۰) در رابطه (۸۸-۱۰) خواهیم داشت:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left[ \frac{G_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{G_{12} \tau_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] - x_1 x_2 (\tau_{21} + \tau_{12}) \quad (۸۹-۱۰)$$

در این جا ملاحظه می‌شود که عبارت اول در گروه برابر با تابع انرژی گیبس فزونی  $NRTL$  می‌باشد. بنابراین می‌توان نوشت:

$$\left( \frac{g^E}{RT} \right)_{NRTL-NRF} = \left( \frac{g^E}{RT} \right)_{NRTL} - x_1 x_2 (\tau_{21} + \tau_{12}) \quad (۹۰-۱۰)$$

در این صورت با مشتق‌گیری مناسب از رابطه (۹۰-۱۰)، ضرایب اکتیویته به صورت زیر حاصل می‌شوند:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left( \tau_{21} \Gamma_{21}^2 + \frac{\tau_{12} \Gamma_{12}^2}{G_{12}} - \tau_{21} - \tau_{12} \right) \quad (۹۱-۱۰)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left( \tau_{12} \Gamma_{12}^2 + \frac{\tau_{21} \Gamma_{21}^2}{G_{21}} - \tau_{12} - \tau_{21} \right) \quad (۹۲-۱۰)$$

با جایگذاری روابط (۸۵-۱۰) برای  $\Gamma_{12}$  و  $\Gamma_{21}$  معادلات زیر به دست می‌آیند:

$$\ln \gamma_1 = (\ln \gamma_1)_{NRTL} - x_2^2 (\tau_{12} + \tau_{21}) \quad (۹۳-۱۰)$$

$$\ln \gamma_2 = (\ln \gamma_2)_{NRTL} - x_1^2 (\tau_{12} + \tau_{21}) \quad (۹۴-۱۰)$$

#### ۴۰۶ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

ملاحظه می‌شود که اختلاف روابط ضرایب اکتیویته مدل  $NRTL - NRF$  با معادله اولیه  $NRTL$  در عبارت دوم طرف راست معادلات (۱۰-۹۳) و (۱۰-۹۴) می‌باشد. جدول ۱۰-۴ پارامترهای مدل  $NRTL - NRF$  را برای تعدادی از سیستم‌های دوجزئی نشان می‌دهد. در این صورت ملاحظه می‌شود که انحراف از حالت تجربی بسیار ناچیز می‌باشد. در این جا مقدار  $\alpha = 1/8$  در نظر گرفته شده است.

جدول ۱۰-۴ پارامترهای مدل  $NRTL - NRF$  برای تعدادی سیستم‌های دوجزئی

سیستم دوجزئی	دما (K)	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\Delta P(kPa)$
Water-methanol	298.15	2.0416	-2.1740	0.0068
Water-ethanol	298.15	3.0563	-3.3054	0.034
Ethanol-methanol	298.15	0.7686	-0.3943	0.05
Propanol-methanol	298.15	0.6722	0.0000	0.03
Propanol- ethanol	298.15	0.0000	-0.4570	0.03
Toluene-allyl alcohol	363.15	3.7674	-3.1667	0.92
Water-isopropanol	298.15	3.1009	-3.8605	1.23
Water-allyl alcohol	298.15	3.3295	-3.8640	0.06

مدل  $N-Wilson-NRF$ : در مدل  $N - Wilson - NRF$  (حق‌طلب و مظلومی سال ۲۰۰۹) مانند مدل  $NRTL - NRF$ ، حالت مرجع برای سلول‌های ۱ و ۲ به صورت تصادفی در نظر گرفته شده است. اما در این مدل مانند مدل ویلسون انرژی آنتالپی فزونی برای مخلوط دوجزئی به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\frac{h^E}{RT} = x_1 x_2 [\lambda_{12}(\Gamma_{12} - 1) + \lambda_{21}(\Gamma_{21} - 1)] \quad (۱۰-۹۵)$$

ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۴۰۷

$$\Gamma_{12} = \frac{\beta_{12}}{x_2 + x_1\beta_{12}} \quad ; \quad \Gamma_{21} = \frac{\beta_{21}}{x_1 + x_2\beta_{21}} \quad (96-10)$$

با استفاده از معادله گیبس-هلمولتز، تابع انرژی گیبس فزونی مولی از انتگرال‌گیری معادله (۹۵-۱۰) به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\frac{g^E}{RT} = Z[x_1 \ln \Gamma_{11} + x_2 \ln \Gamma_{22} + x_1 x_2 \ln(\beta_{12}\beta_{21})] \quad (97-10)$$

$$\Gamma_{11} = \Gamma_{21}\beta_{21} \quad ; \quad \Gamma_{22} = \Gamma_{12}\beta_{12} \quad (98-10)$$

$$\beta_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta h_{12}}{ZRT}\right) = \left(-\frac{\lambda_{12}}{Z}\right) \quad (99-10)$$

$$\beta_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta h_{21}}{ZRT}\right) = \left(-\frac{\lambda_{21}}{Z}\right) \quad (100-10)$$

معادلات ضرایب اکتیویته به صورت زیر با مشتق‌گیری از معادله (۹۷-۱۰) به دست می‌آیند.

$$\ln \gamma_1 = Z \left[ \ln \Gamma_{11} + x_2 (\Gamma_{21} - \Gamma_{12}) + x_2^2 \ln(\beta_{12}\beta_{21}) \right] \quad (101-10)$$

$$\ln \gamma_2 = Z \left[ \ln \Gamma_{22} + x_1 (\Gamma_{12} - \Gamma_{21}) + x_1^2 \ln(\beta_{12}\beta_{21}) \right] \quad (102-10)$$

که  $\lambda_{12}$  و  $\lambda_{21}$  پارامترهای تنظیمی مدل می‌باشند. معمولاً مقدار  $Z$  در بازه ۱۰-۵ ثابت در نظر گرفته می‌شود.

مدل **UNIQUAC-NRF**: حق‌طلب و اسداللهی مدل **UNIQUAC - NRF** را در سال ۲۰۰۰ م. به صورت زیر توسعه دادند. در این مدل مانند مدل‌های قبلی **NRF**، حالت مرجع به صورت تصادفی استفاده شد. به این ترتیب برای مخلوط دوجزئی - که از اجزای ۱ و ۲ تشکیل شده

است- با استفاده از کسر سطحی موضعی اجزای تابع انرژی داخلی فزونی به صورت زیر حاصل می شود:

$$u^E = q_1 x_1 \theta_1 (\Gamma_{21} - 1) \Delta u_{21} + q_2 x_2 \theta_2 (\Gamma_{12} - 1) \Delta u_{12} \quad (103-10)$$

$$\Gamma_{21} = \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \quad ; \quad \Gamma_{12} = \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \quad (104-10)$$

که با استفاده از معادله گیبس- هلمولتز و با انتگرال گیری از معادله (۱۰۳-۱۰) نسبت به دما، معادله  $g^E$  به صورت زیر به دست می آید:

$$\left( \frac{a^E}{RT} \right)_{UNIQAC-NRF} = \left( \frac{g^E}{RT} \right)_C + \left( \frac{g^E}{RT} \right)_R \quad (105-10)$$

$$\left( \frac{g^E}{RT} \right)_C = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{Z}{2} \left[ q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} \right] \quad (106-10)$$

$$\left( \frac{g^E}{RT} \right)_R = q_1 x_1 \left[ \ln \Gamma_{11} + \theta_2 \ln \frac{\Gamma_{21}}{\Gamma_{11}} \right] + q_2 x_2 \left[ \ln \Gamma_{22} + \theta_1 \ln \frac{\Gamma_{12}}{\Gamma_{22}} \right] \quad (107-10)$$

$$\Gamma_{11} = \Gamma_{21} / \tau_{21} \quad ; \quad \Gamma_{22} = \Gamma_{12} / \tau_{12} \quad (108-10)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{21}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{21}}{T}\right) \quad (109-10)$$

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{12}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{12}}{T}\right) \quad (110-10)$$

ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۴۰۹

که  $a_{21}$  و  $a_{12}$  پارامترهای مدل  $UNIQUAC - NRF$  می‌باشند. با مشتق‌گیری مناسب از رابطه (۱۰-۱۰۵)، ضرایب اکتیویته به صورت زیر حاصل می‌شوند:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{Z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + l_1 - \frac{\phi_1}{x_1} (x_1 l_1 + x_2 l_2) + q_1 \left[ 1 + \ln \Gamma_{11} - \theta_1 \Gamma_{11} - \theta_2 \Gamma_{12} + \theta_2 (1 - \theta_1) \ln \left( \frac{\Gamma_{12} \Gamma_{21}}{\Gamma_{11} \Gamma_{22}} \right) \right] \quad (111-10)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{Z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} + l_2 - \frac{\phi_2}{x_2} (x_2 l_2 + x_1 l_1) + q_2 \left[ 1 + \ln \Gamma_{22} - \theta_2 \Gamma_{22} - \theta_1 \Gamma_{21} + \theta_1 (1 - \theta_2) \ln \left( \frac{\Gamma_{21} \Gamma_{12}}{\Gamma_{22} \Gamma_{11}} \right) \right] \quad (112-10)$$

## ۱۰-۴ مدل کسر موضعی برای مخلوط‌های چندجزئی

توابع کسر مولی موضعی برای مخلوط‌های دوجزئی برای برآزش داده‌های تجربی محلول‌های دوجزئی استفاده می‌شود. پس پارامترهای برهم‌کنش حاصل از محلول‌های دوجزئی را می‌توان برای پیش‌بینی خواص مخلوط‌های چندجزئی استفاده کرد. در این بخش مدل‌های کسر موضعی به آسانی برای مخلوط‌های چندجزئی تعمیم داده می‌شود. در این حالت مدل‌های ضریب اکتیویته برای مخلوط‌های چندجزئی استفاده می‌شود و نیازی به پارامترهای اضافی نمی‌باشد.

### ۱۰-۴-۱ تابع ویلسون برای مخلوط چندجزئی

تابع انرژی گیبس فزونی برای مخلوط دوجزئی را می‌توان برای یک مخلوط با  $m$  جزء تعمیم داد، پس  $g^E$  به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\left( \frac{g^E}{RT} \right)_{Wilson} = - \sum_{i=1}^m x_i \ln \left[ \sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij} \right] \quad (113-10)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left[ -\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right] \quad (114-10)$$

$$\Lambda_{ji} = \frac{v_i}{v_j} \exp \left[ -\frac{\lambda_{ji} - \lambda_{jj}}{RT} \right] \quad (115-10)$$

برای محاسبه ضریب اکتیویته جزء  $k$  با مشتق‌گیری از رابطه (۱۱۳-۱۰) به دست می‌آید:

$$(\ln \gamma_k)_{Wilson} = 1 - \ln \left[ \sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj} \right] - \sum_{i=1}^m \left[ \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij}} \right] \quad (116-10)$$

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود فقط پارامترهای دوجزئی برای پیش‌بینی خواص مخلوط‌های چندجزئی لازم می‌باشد. اری<sup>۱</sup> مدل ویلسون را برای چندین مخلوط سه‌جزئی آزمایش کرد. محاسبات تعادلات بخار-مایع برای مخلوط متان + متیل استات + استون در  $50^\circ C$  با استفاده از مدل ویلسون انجام گرفت. بدون استفاده از داده‌های تجربی سیستم سه‌جزئی و بدون استفاده از پارامترهای اضافی، مدل ویلسون نتایج بهتری نسبت به مدل وان‌لار ارائه داد. جدول ۱۰-۵ پارامترهای دوتایی مدل ویلسون را برای سیستم مذکور نشان می‌دهد.

**جدول ۱۰-۵** پارامترهای دوتایی مدل ویلسون برای سیستم متانول + متیل استات + استون در  $50^\circ C$

$\Lambda_{12} = 0.5781$	$\Lambda_{23} = 0.6370$	$\Lambda_{13} = 0.6917$
$\Lambda_{21} = 1.3659$	$\Lambda_{32} = 0.4871$	$\Lambda_{31} = 0.7681$

ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۴۱۱

### ۱۰-۴-۲ تابع *NRTL* برای مخلوط چندجزئی

مدل *NRTL* برای مخلوط دوجزئی به راحتی به مخلوط چندجزئی با  $m$  جزء به صورت زیر تعمیم داده می‌شود:

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{NRTL} = \sum_{i=1}^m x_i \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} \quad (117-10)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (118-10)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ji}) \quad , \quad (\alpha_{ij} = \alpha_{ji}) \quad (119-10)$$

ضریب اکتیویته با مشتق‌گیری از تابع (۱۱۷-۱۰) برای جزء  $i$  به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m \tau_{rj} G_{rj} x_r}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right) \quad (120-10)$$

$$\tau_{ii} = 0 \quad ; \quad G_{ii} = G_{jj} = 1.0 \quad ; \quad g_{ij} = g_{ji} \quad (121-10)$$

مدل *NRTL* دارای سه پارامتر  $\tau_{12}$ ،  $\tau_{21}$  و  $\alpha_{12}$  برای محلول‌های دوجزئی دارد. اما رنون<sup>۱</sup> و پروزنیتز برای بسیاری از سیستم‌ها مقدار  $\alpha_{12}$  را در بازه  $0/۲-0/۴$  ثابت نگه داشتند. مدل *NRTL* برای بسیاری از مخلوط‌های دوجزئی و سه‌جزئی آزمایش و در پایگاه داده‌های

ترمودینامیکی *DECHEMA* و *DIPPR* ارائه شد. به هر حال مدل *NRTL* برای سیستم‌های خیلی غیر ایده‌آل و برای هر دو رفتار تعادلی بخار-مایع و مایع-مایع استفاده می‌شود. برای سیستم‌های مایع-مایع باید توجه داشت که پارامترهای دوجزئی در بعضی مواقع جواب‌های مناسب ارائه نمی‌کنند. معمولاً برای محاسبه تعادلات مایع-مایع باید پارامترهای اندرکنش را به‌طور مجدد از داده‌های امتزاج‌پذیر تجربی برازش کرد.

### ۱۰-۴-۳ تابع *UNIQUAC* برای مخلوط چندجزئی

تابع *UNIQUAC* برای انرژی گیس فزونی مخلوط‌های چندجزئی به‌صورت زیر ارائه شده است:

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_C = \sum_{i=1}^m x_i \ln \frac{\phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^m q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i^*} \quad (10-122)$$

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_R = -\sum_{i=1}^m q'_i x_i \ln \left( \sum_{j=1}^m \theta'_j \tau_{ji} \right) \quad (10-123)$$

که کسر سگمنت  $\phi^*$  و کسرهای سطحی  $\theta$  و  $\theta'$  به‌صورت زیر ارائه شده است:

$$\phi_i^* = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^m r_j x_j} ; \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^m q_j x_j} ; \quad \theta'_i = \frac{q'_i x_i}{\sum_{j=1}^m q'_j x_j} \quad (10-124)$$

که عدد مشخصه  $Z$  برابر ۱۰ فرض شده است. تابع ضریب اکتیویته با مشتق‌گیری از روابط (۱۰-۱۲۲) و (۱۰-۱۲۳) به‌صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i^*} + l_i - \frac{\phi_i^*}{x_i} \sum_{j=1}^m x_j l_j - q'_i \ln \left( \sum_{j=1}^m \theta'_j \tau_{ji} \right) + q'_i - q'_i \sum_{j=1}^m \frac{\theta'_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \theta'_k \tau_{kj}} \quad (10-125)$$



ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۴۱۳

$$l_j = \frac{Z}{2}(r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (10-126)$$

مدل *UNIQUAC* برای پیش‌بینی رفتار بسیاری از سیستم‌های سه‌جزئی در تعادلات بخار-مایع و مایع-مایع استفاده شده و نتایج بسیار خوبی ارائه کرده است؛ به‌طور مثال برای سیستم کربن تتراکلرید+ متانول+ بنزن با استفاده از پارامترهای دوتایی سیستم‌های مذکور پیش‌بینی بسیار خوبی حاصل شده است. باید توجه داشت که دقت داده‌های تجربی در پیش‌بینی مدل نقش اساسی دارد. از طرفی پارامترهای تنظیمی تعادلات بخار-مایع با پارامترهای تعادلات مایع-مایع سازگاری ندارند.

#### ۱۰-۴-۱۰ توابع غیر تصادفی برای مخلوط‌های چندجزئی

همان‌گونه که در بخش‌های قبلی توضیح داده شد با استفاده از حالت مرجع تصادفی، سه مدل کسر موضعی *Wilson-NRF*، *NRTL-NRF* و *UNIQUAC-NRF* برای مخلوط‌های دوجزئی توسعه داده شد. مدل‌های مذکور برای مخلوط‌های چندجزئی در جدول ۱۰-۶ نوشته شده‌اند. هم‌چنین توابع عمومی ضریب اکتیویته در جدول ۱۰-۷ برای مدل‌های *Wilson-NRF*، *NRTL-NRF* و *UNIQUAC-NRF* ارائه شده است.

#### ۱۰-۵ تخمین ضرایب فعالیت از روش‌های مشارکت گروهی

برای برآزش داده‌های تعادلی و خواص ترمودینامیکی مناسب است تا به جای استفاده از ملکول‌ها از گروه‌های شیمیایی استفاده شود. تعداد و انواع ملکول‌ها در طبیعت و صنایع بسیار است، اما تعداد گروه‌های شیمیایی سازنده ملکول‌ها خیلی محدود می‌باشد. بنابراین خواص ترمودینامیکی میلیون‌ها ملکول را می‌توان از خواص ۳۰ تا ۱۰۰ گروه شیمیایی به‌دست آورد؛ به‌عنوان مثال تمام ملکول‌های پارافین‌ها (آلکان‌ها) از گروه  $CH_2$  و تمام الکل‌ها از گروه‌های  $CH_2$  و  $OH$  تشکیل شده‌اند. در این صورت محاسبه خواص ترمودینامیکی مانند گرمای ویژه و آنتالپی اختلاط با استفاده از روش مشارکت گروهی بسیار مناسب می‌باشد. به این ترتیب محاسبه گرمای ویژه و حجم بحرانی اجزای خالص با جمع‌کردن مشارکت گروه‌های سازنده

به راحتی محاسبه می‌شوند. تعمیم مفهوم مشارکت گروهی نخست به وسیله لانگمویر برای مخلوط‌ها ارائه شد. برای محاسبه آنتالپی مخلوط و ضریب اکتیویته می‌توان از دو روش مشارکت گروهی ارائه شده در این جا استفاده کرد. کاربرد این گونه روش‌ها برای سامانه‌هایی که داده‌های آزمایشگاهی برای آنها موجود نباشد، بسیار مفید است. دو روش ارائه شده به  $ASOG^1$  و  $UNIFAC^2$  معروف هستند که از نظر ساختاری خیلی مشابه یکدیگر می‌باشند.

جدول ۶-۱۰ توابع عمومی انرژی فزونی گیبس برای مدل‌های  $N - Wilson - NRF$ ،  $UNIQUAC - NRF$  و  $NRTL - NRF$

مدل	تابع انرژی فزونی گیبس $g^E$
$N - Wilson - NRF$	$\frac{g^E}{RT} = Z \left[ \sum_{i=1}^N x_i \left( \ln \Gamma_{ii} + \sum_{j=1}^N x_j \ln \beta_{ij} \right) \right]$ $\Gamma_{ji} = \frac{\beta_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k \beta_{ki}} ; \Gamma_{ii} = \Gamma_{ji} / \beta_{ji} , \beta_{ij} = \exp \left( -\frac{h_{ij} - h_{jj}}{ZRT} \right) = \exp \left( -\frac{\lambda_{ij}}{Z} \right)$
$NRTL - NRF$	$\frac{g^E}{RT} = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j \tau_{ji} (\Gamma_{ji} - 1)$ $\Gamma_{ji} = \frac{G_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{ki}} ; G_{ji} = \exp \left( -\alpha_{ji} \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \right) = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$
$UNIQUAC - NRF$	$\left( \frac{g^E}{RT} \right)_C = \sum_{i=1}^N x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \left[ \sum_{i=1}^N q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \right]$ $\left( \frac{g^E}{RT} \right)_R = \sum_{i=1}^N q_i x_i \left[ \ln \Gamma_{ii} + \sum_{j=1, j \neq i}^n \theta_j \ln \frac{\Gamma_{ji}}{\Gamma_{ii}} \right]$ $\Gamma_{ij} = \frac{\tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} ; \Gamma_{ii} = \Gamma_{ji} / \tau_{ji} , \tau_{ij} = \exp \left( -\frac{\Delta u_{ij}}{RT} \right) = \exp \left( -\frac{a_{ij}}{T} \right)$

1 Analytical Solution Of Group

2 UNIQUAC Functional Activity Coefficient

ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۴۱۵

جدول ۷-۱۰ توابع عمومی ضرایب اکتیویته برای مدل‌های  $N - Wilson - NRF$ ،  $NRTL - NRF$  و

*UNIQUAC - NRF*

مدل	تابع ضریب اکتیویته	پارامترهای اندرکنش
<i>N - Wilson - NRF</i>	$\ln \gamma_i = Z \left[ 1 + \ln \Gamma_{ii} - \sum_{j=1}^N x_j \left( \Gamma_{ij} - \ln(\beta_{ij} \beta_{ji}) + \sum_{k=1}^N x_k \ln \beta_{kj} \right) \right]$	$\beta_{ij} = \exp(-\lambda_{ij}/Z)$ $\lambda_{ij} = (h_{ij} - h_{jj})/RT$ $\lambda_{ii} = \lambda_{jj} = 0$ $\beta_{ii} = \beta_{jj} = 1.0$
<i>NRTL - NRF</i>	$\ln \gamma_i = \sum_j x_j \lambda_{ji} \Gamma_{ji} + \sum_j x_j \Gamma_{ij} \left( \lambda_{ij} - \sum_r x_r \lambda_{rj} \Gamma_{rj} \right) - \sum_l x_l \left( \lambda_{il} + \lambda_{li} - \sum_k x_k \lambda_{kl} \right)$	$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$ $\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{jj})/RT$ $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$ $G_{ii} = G_{jj} = 1.0$
<i>UNIQUAC - NRF</i>	$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^N x_j l_j$ $\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 + \ln \Gamma_{ii} - \sum_{j=1}^N \theta_j \Gamma_{ij} + (1 - \theta_i) \sum_{j=1}^N \theta_j \ln \left( \frac{\Gamma_{ij} \Gamma_{ji}}{\Gamma_{ii} \Gamma_{jj}} \right) - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \theta_k \theta_l \ln \left( \frac{\Gamma_{kl} \Gamma_{lk}}{\Gamma_{kk} \Gamma_{ll}} \right) \right]$ $\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^m r_j x_j} \quad ; \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^m q_j x_j}$	$\tau_{ij} = \exp(-a_{ij}/T)$ $a_{ij} = (u_{ij} - u_{jj})/R$ $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1.0$ $l_j = \frac{Z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1)$ $Z = 5 - 10$

معمولاً از روش مشارکت گروهی می‌توان خواص ترمودینامیکی مانند ضریب اکتیویته را با مشارکت ضریب اکتیویته گروه‌های تشکیل دهنده ملکول‌های یک مخلوط به‌دست آورد. در این روش یک گروه خاص مانند  $CH_2$  می‌تواند در ملکول‌های پارافین‌ها و یا ملکول‌های الکل‌ها ظاهر شود. بنابراین روش مشارکت گروهی تقریبی بوده و یک تخمین از مقدار ضریب اکتیویته به ما می‌دهد. چون مشارکت یک گروه خاص در دو ملکول متفاوت ممکن است مقداری اختلاف داشته باشد. از طرفی طبیعت هر گروه در ملکول‌های مختلف متأثر از طبیعت

آن ملکول خاص می‌باشد؛ به‌عنوان مثال نمی‌توان انتظار داشت که مشارکت یک گروه مانند کربونیل ( $COO$ ) در یک کتون (استون) با حضور همین گروه در اسید استیک یکسان باشد.

### ۱۰-۵-۱۰ روش $ASOG$ (حل تحلیلی گروه‌ها)

حل تحلیلی گروه‌ها با روش  $ASOG$  نخست به‌وسیله ویلسون و دیل<sup>۲</sup> در سال ۱۹۶۲ و به‌دنبال آن ویلسون در سال ۱۹۶۴ م. پیشنهاد شد. در این روش برای یک جزء  $i$  در مخلوط، ضریب فعالیت از دو قسمت آنتروپی (به علت اختلاف در اندازه ملکول) و آنتالپی (به علت اختلاف در نیروهای اندرکنش ملکولی) تشکیل شده است، پس می‌توان نوشت:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^G \quad (10-127)$$

که بالانویس‌های  $C$  و  $G$  به‌ترتیب بیانگر قسمت ترکیبی (آنتروپی) و قسمت گروهی می‌باشند. ضریب اکتیویته آنتروپی یا ترکیبی به اندازه گروه‌های تشکیل‌دهنده ملکول مانند  $CH_2$ ،  $OH$  و  $CO$  بستگی دارد. عبارت ترکیبی با استفاده از نظریه فلوری-هاگینز به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - \frac{\phi_i}{x_i} + \ln \frac{\phi_i}{x_i} \quad (10-128)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (10-129)$$

که  $r_i$  برابر با تعداد اتم‌های موجود در ملکول  $i$  به غیر از تعداد اتم‌های هیدروژن است.  $x_i$  جزء مولی گونه  $i$  در مخلوط می‌باشد. برای محاسبه ضریب اکتیویته گروهی از رابطه زیر استفاده می‌شود:

ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۴۱۷

$$\ln \gamma_i^G = \sum_k v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (130-10)$$

$\Gamma_k$  = ضریب اکتیویته گروه  $k$  در مخلوط گروه‌ها

$\Gamma_k^{(i)}$  = ضریب اکتیویته گروه  $k$  در جزء خالص  $i$  یا در حالت استاندارد

$v_{ki}$  = تعداد گروه‌های  $k$  در ملکول  $i$

در شرایطی که ملکول  $i$  فقط از یک گروه  $k$  تشکیل شده باشد،  $\Gamma_k^{(i)} = 1$  خواهد بود. ضریب اکتیویته گروه  $k$  از تابع ضریب اکتیویته ویلسون برای گروه‌ها به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \left( \sum_i x_m a_{ki} \right) - \sum_i \left( \frac{x_i a_{ik}}{\sum_m x_m a_{im}} \right) \quad (131-10)$$

که  $x_k$  کسر مولی گروه  $k$  می‌باشد و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$x_k = \frac{\sum_j x_j v_{kj} \bar{Q}_k}{\sum_j x_j \sum_k v_{kj} \bar{Q}_k} \quad (132-10)$$

که  $v_{kj}$  تعداد گروه‌های  $k$  در ملکول  $i$  می‌باشد. پارامتر اندرکنش بین گروه‌های  $i$  و  $k$  در مخلوط می‌باشد. برای محاسبه  $\Gamma_i^{(i)}$  که ضریب اکتیویته گروه  $k$  در ملکول خالص  $i$  می‌باشد نیز از معادله ویلسون استفاده می‌شود. در این جا کسر مولی گروه  $k$  در ملکول خالص  $i$  به صورت زیر استفاده می‌شود:

$$x_k^{(i)} = \frac{v_{ki} \bar{Q}_k}{\sum_m v_{mi} \bar{Q}_k} \quad (10-133)$$

$\bar{Q}_k$  تعداد اتم‌های موجود در یک گروه بدون در نظر گرفتن اتم هیدروژن می‌باشد که برای سه مورد، یعنی برای گروه  $CH$ ،  $C$  :  $\bar{Q}_k = 0.8$ ،  $H_2O$ ،  $\bar{Q}_k = 0.5$  و برای  $H_2O$ ،  $\bar{Q}_k = 1.6$  در نظر گرفته می‌شود.

پارامترهای اندرکنش  $a_{ik}$  معمولاً از برازش داده‌های تعادلی بخار-مایع به دست می‌آیند. در سال ۱۹۶۹م. و کوجیما<sup>۲</sup> و توچیگی<sup>۳</sup> در سال ۱۹۷۹م. پارامترهای مذکور را گزارش دادند. پارامترهای اندرکنش فقط به دما بستگی دارد که در دمای ثابت مقدار آن‌ها بستگی به طبیعت گروه‌ها دارد، اما فرض می‌شود که مقدار آن‌ها مستقل از طبیعت ملکول‌ها باشد. بنابراین استفاده از پارامترهای گروه‌ها می‌تواند برای پیش‌گویی ضریب اکتیویته در مخلوط‌های مختلف استفاده شود، در صورتی که پارامترها ممکن است از برازش داده‌های یک سیستم خاص به دست آمده باشند.

### ۱۰-۵-۲ روش مشارکت گروهی UNIFAC

هدف اساسی استفاده از مشارکت گروهی، محاسبه ضریب اکتیویته اجزایی است که داده‌های تعادلی برای آن‌ها موجود نباشد. روش UNIFAC شبیه روش ASOG می‌باشد که ضریب اکتیویته ملکول‌ها از انرژی برهم‌کنش گروه‌های تشکیل‌دهنده ملکول محاسبه می‌شوند. روش UNIFAC معمولاً در شرایطی استفاده می‌شود که اول روش مناسبی برای تبدیل داده‌های تجربی به ضرایب اکتیویته وجود داشته باشد، به طوری که بتوان پارامترهای گروه‌ها را از آن‌ها محاسبه کرد. دوم پارامترهای اندرکنش محاسبه شده از تبدیل داده‌های تعادلی برای پیش‌گویی ضرایب اکتیویته دیگر سیستم‌ها که داده‌های تجربی برای آن‌ها موجود نباشد، اما گروه‌های یکسان داشته باشد، قابل استفاده می‌باشد.

---

1. Derr  
2. Kojima  
3. Tochigi

ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۴۱۹

در مدل *UNIFAC* به جای مدل ویلسون برای قسمت آنتالپی از مدل *UNIQUAC* برای قسمت باقیمانده (اندراکنش ملکول‌ها) استفاده می‌شود. مدل *UNIQUAC* شامل دو بخش ترکیبی و باقیمانده است که به خوبی نمایانگر محاسبات تعادلی بخار-مایع و یا مایع-مایع مخلوط‌های متنوعی از سیستم‌های غیر الکترولیت، هیدروکربن‌ها، کتون‌ها، استرها، آب، آمین‌ها، الکل‌ها، نیتریل‌ها و غیره می‌باشند. بنابراین ضریب اکتیویته ملکول  $i$  در یک مخلوط به صورت زیر نوشت می‌شود:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (10-134)$$

که بالانویس  $C$  و  $R$  به ترتیب بیانگر بخش ترکیبی و باقیمانده هستند. ضرایب اکتیویته ترکیبی و باقیمانده از معادلات زیر محاسبه می‌شوند:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (10-135)$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum v_{ki} Q_k (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (10-136)$$

که  $Q_k$  پارامتر سطحی گروه  $k$  می‌باشد.

ضریب اکتیویته گروه  $k$  از معادله *UNIQUAC* بر حسب گروه به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \left( \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right) \quad (10-137)$$

هم‌چنین کسر سطحی گروه‌ها از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\Theta_m = \frac{\sum_i x_i v_{mi} Q_m}{\sum_l \sum_i x_i v_{li} Q_l} = \frac{X_m Q_m}{\sum_l X_l Q_l} \quad (138-10)$$

که  $X_m$  کسر مولی گروه  $m$  و  $\Theta_m$  کسر سطحی گروه  $m$  است. پارامترهای اندرکنش گروهی به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (139-10)$$

که  $U_{mn}$  و  $U_{nn}$  انرژی اندرکنش بین گروه‌های  $m$  و  $n$  می‌باشد. توجه شود که  $a_{nm}$  و  $a_{mn}$  از برآزش داده‌های تعادلی بخار-مایع به دست می‌آید. کسر سطحی و کسر حجمی ملکول  $i$  از روابط زیر محاسبه می‌شوند:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}, \quad \phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (140-10)$$

$$l_i = \frac{Z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1), \quad Z = 10 \quad (141-10)$$

پارامترهای ساختاری ملکول‌های  $i$  از روابط زیر به دست می‌آیند:

$$r_i = \sum_k v_{ki} R_k \quad ; \quad q_i = \sum_k v_{ki} Q_k \quad (142-10)$$

که  $R_k$  و  $Q_k$  به ترتیب پارامترهای سطح و حجم گروه  $k$ ، یعنی پارامترهای ساختاری گروه مذکور می‌باشند. پارامترهای ساختاری گروه  $k$  در یک ملکول از راه مساحت و حجم و اندروالسی ملکول‌های مذکور به صورت زیر محاسبه می‌شوند:



ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۴۲۱

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15.17} \quad ; \quad Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 \times 10^9} \quad (10-143)$$

که مقادیر 15.17 و  $2.5 \times 10^9$  از راه حجم و سطح خارجی گروه  $CH_2$  در ملکول پلی‌اتیلن محاسبه شده است. در این‌جا با ارائه مثالی محاسبات ضرایب اکتیویته یک سیستم دوتایی با استفاده از مدل UNIFAC ارائه می‌شود. باید توجه داشت که جدول گروه‌های شیمیایی که شامل پارامترهای ساختاری  $R$  و  $Q$  می‌باشد در «پیوست ج» به‌طور مفصل ارائه شده است.

مثال: ضرایب اکتیویته اجزای یک سیستم دوتایی استن (۱) و نرمال پنتان (۲) را در دمای  $307 K$  و  $x_1 = 0.47$  با استفاده از معادله UNIFAC محاسبه کنید.

استن یک گروه  $CH_2$  و یک گروه  $CH_3CO$  دارد. نرمال پنتان دارای دو گروه  $CH_3$  و سه گروه  $CH_2$  دارد. جدول زیر خواص و مقادیر ساختاری گروه‌های تشکیل‌دهنده در ملکول استن و نرمال پنتان را نشان می‌دهد.

ملکول $i$	نام گروه	شماره گروه $i$	$\nu_{ji}$	$R_j$	$Q_j$
Aceton (1)	$CH_3$	1	1	0.9011	0.898
	$CH_3CO$	3	1	1.6724	1.488
n - penta ne (2)	$CH_3$	1	2	0.9011	0.848
	$CH_2$	2	3	0.6744	0.540

توجه شود  $CH_3$  و  $CH_2$  در یک خانواده قرار دارد که  $R$  و  $Q$  متفاوت هستند و انرژی اندرکنش آن‌ها یکسان فرض شده است. محاسبه پارامترهای ساختاری استن و نرمال پنتان به‌صورت زیر می‌باشد:

$$r_1 = \nu_{11}R_1 + \nu_{31}R_2 = (1)(0.9011) + (1)(1.6724) = 2.5735$$

۴۲۲ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

$$q_1 = v_{11}Q_1 + v_{31}Q_2 = (1)(0.848) + (1)(1.488) = 2.336$$

به همین ترتیب برای مولکول ۲ خواهیم داشت:

$$r_2 = v_{12}R_1 + v_{22}R_3 = (1)(0.9011) + (3)(0.6744) = 3.8254$$

$$q_2 = v_{12}Q_1 + v_{22}Q_3 = (2)(0.848) + (3)(0.540) = 3.316$$

کسرهای حجمی و سطحی برای جزء ۱:

$$\phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} = \frac{(2.5735)(0.047)}{(2.5735)(0.047) + (3.8254)(0.953)} = 0.0321$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} = \frac{(2.336)(0.047)}{(2.336)(0.047) + (3.316)(0.953)} = 0.0336$$

$$l_1 = (5)(2.5735 - 2.336) - 1.5735 = -0.3860$$

$$l_2 = (5)(3.8254 - 3.316) - (3.8254 - 1) = -0.2784$$

محاسبه ضریب اکتیویته ترکیبی:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1^C &= \ln \frac{0.0321}{0.047} + (5)(2.336) \ln \frac{0.0336}{0.0321} - 0.3860 + \\ &+ \frac{0.0321}{0.047} [(0.047)(0.3860) + (0.953)(0.2784)] = -0.0403 \end{aligned}$$

به همین ترتیب می‌توان ضریب اکتیویته ترکیبی جزء ۲ را نیز محاسبه کرد:

ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۴۲۳

$$\ln \gamma_2^C = -0.0007$$

محاسبه ضریب اکتیویته باقیمانده: برای محاسبه ضریب اکتیویته باقیمانده نخست لازم است تا پارامترهای اندرکنش انرژی بین گروه‌های شیمیایی محاسبه شود. در جدول ۸-۲۴ کتاب خواص گازها و مایعات مقادیر پارامترهای انرژی یکسان در نظر گرفته شده است؛ به طوری که می‌توان پارامترهای انرژی را به صورت زیر نوشت:

$$a_{13} = a_{23} = 476.40$$

$$a_{31} = a_{32} = 26.760$$

$$a_{11} = a_{22} = a_{33} = 0$$

$$a_{12} = a_{21} = 0$$

پس خواهیم داشت:

$$\Psi_{23} = \Psi_{13} = \exp\left(\frac{-a_{12}}{T}\right) = \exp\left(\frac{-476.40}{307}\right) = 0.2119$$

$$\Psi_{32} = \Psi_{31} = \exp\left(\frac{-a_{21}}{T}\right) = \exp\left(\frac{-26.760}{307}\right) = 0.9165$$

$$\Psi_{11} = \Psi_{22} = \Psi_{33} = 1$$

$$\Psi_{12} = \Psi_{21} = 1$$

برای محاسبه کسر مولی گروه‌ها در جزء ۱ خواهیم داشت:

$$X_1^{(1)} = \frac{v_{11}\bar{Q}_1}{v_{11}\bar{Q}_1 + v_{31}\bar{Q}_2} = \frac{(1)(1)}{(1)(1) + (1)(1)} = \frac{1}{2}$$

$$X_2^{(1)} = \frac{v_{21}\bar{Q}_2}{v_{21}\bar{Q}_2 + v_{31}\bar{Q}_2} = \frac{(1)(1)}{(1)(1) + (1)(1)} = \frac{1}{2}$$

$$\Theta_1^{(1)} = \frac{X_1^{(1)}\bar{Q}_1}{X_1^{(1)}\bar{Q}_1 + X_2^{(1)}\bar{Q}_2} = \frac{\frac{1}{2}(0.484)}{\frac{1}{2}(0.484) + \frac{1}{2}(0.488)} = 0.363 \quad , \quad \Theta_2^{(1)} = 0.637$$

پس ضرایب اکتیویته گروه‌ها در جزء ۱ به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\ln \Gamma_1^{(1)} = 1 - \ln(\Theta_1^{(1)}\Psi_{11} + \Theta_2^{(1)}\Psi_{21}) - \frac{\Theta_1^{(1)}\Psi_{11}}{\Theta_1^{(1)}\Psi_{11} + \Theta_2^{(1)}\Psi_{21}} - \frac{\Theta_2^{(1)}\Psi_{12}}{\Theta_1^{(1)}\Psi_{12} + \Theta_2^{(1)}\Psi_{22}}$$

$$\ln \Gamma_1^{(1)} = 1 - \ln((0.363)(1) + (0.637)(0.9165)) - \frac{(0.363)(1)}{(0.363)(1) + (0.637)(0.9165)} - \frac{(0.637)(0.2119)}{(0.363)(0.2119) + (0.637)(1)} = 0.4823$$

$$\ln \Gamma_3^{(1)} = 1 - \ln(\Theta_1^{(1)}\Psi_{13} + \Theta_2^{(1)}\Psi_{23}) - \frac{\Theta_1^{(1)}\Psi_{31}}{\Theta_1^{(1)}\Psi_{11} + \Theta_2^{(1)}\Psi_{21}} - \frac{\Theta_2^{(1)}\Psi_{32}}{\Theta_1^{(1)}\Psi_{12} + \Theta_2^{(1)}\Psi_{22}}$$

$$\ln \Gamma_3^{(1)} = 1 - \ln((0.363)(0.2119) + (0.637)(1)) - \frac{(0.363)(0.9165)}{(0.363)(1) + (0.637)(0.9165)} - \frac{(0.637)(1)}{(0.363)(0.2119) + (0.637)(1)} = 0.0934$$

ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۴۲۵

برای جزء خالص نرمال پنتان (۲) کسر مولی گروه‌ها به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$X_1^{(2)} = \frac{v_{12}\bar{Q}_1}{v_{12}\bar{Q}_1 + v_{21}\bar{Q}_2} = \frac{(2)(1)}{(2)(1) + (3)(1)} = \frac{2}{5}$$

$$X_2^{(2)} = \frac{3}{5}$$

چون در نرمال پنتان فقط یک نوع گروه  $CH_2$  وجود دارد؛ به طوری که گروه‌های  $CH_3$  و  $CH_2$  از یک خانواده محسوب می‌شوند، پس خواهیم داشت:

$$\Gamma_1^{(2)} = \Gamma_2^{(2)} = 1.0$$

محاسبه ضریب اکتیویته گروه‌ها در مخلوط: نخست لازم است تا کسر مولی گروه‌های موجود در سیستم محاسبه شوند.

$$X_1 = \frac{v_{11}x_1 + v_{12}x_2}{v_{11}x_1 + v_{31}x_1 + v_{12}x_2 + v_{22}x_2} = \frac{(1)(0.047) + (2)(0.4019)}{(1+1)(0.047) + (2+3)(0.935)} = 0.4019$$

$$X_1 = \frac{v_{22}x_2}{v_{11}x_1 + v_{31}x_1 + v_{12}x_2 + v_{22}x_2} = \frac{(3)(0.935)}{(1+1)(0.047) + (2+3)(0.935)} = 0.5884$$

$$X_1 = \frac{v_{31}x_1}{v_{11}x_1 + v_{31}x_1 + v_{12}x_2 + v_{22}x_2} = \frac{(1)(0.047)}{(1+1)(0.047) + (2+3)(0.935)} = 0.0097$$

کسر سطحی گروه‌های موجود در سیستم:

$$\Theta_1 = \frac{X_1 Q_1}{X_1 Q_1 + X_2 Q_2 + X_3 Q_3} = \frac{(0.4019)(0.848)}{(0.4019)(0.848) + (0.5884)(0.540) + (0.0097)(1.488)} = 0.5064$$

$$\Theta_2 = 0.4721$$

$$\Theta_3 = 0.0214$$

محاسبه ضرایب اکتیویته گروه‌ها در مخلوط:

$$\ln \Gamma_1 = 1 - \ln(\Theta_1 \Psi_{11} + \Theta_2 \Psi_{21} + \Theta_3 \Psi_{31}) - \left[ \frac{\Theta_1 \Psi_{11}}{\Theta_1 \Psi_{11} + \Theta_2 \Psi_{21} + \Theta_3 \Psi_{31}} + \frac{\Theta_2 \Psi_{12}}{\Theta_1 \Psi_{12} + \Theta_2 \Psi_{22} + \Theta_3 \Psi_{32}} + \frac{\Theta_3 \Psi_{13}}{\Theta_1 \Psi_{13} + \Theta_2 \Psi_{23} + \Theta_3 \Psi_{33}} \right]$$

$$\ln \Gamma_1 = 1 - \ln(0.5064 + 0.4721 + (0.0214)(0.9165)) - \left[ \frac{(0.5064)(1)}{0.5064 + 0.4721 + (0.0214)(0.9165)} + \frac{(0.4721)(1)}{0.5064 + 0.4721 + (0.0214)(0.9165)} + \frac{(0.0214)(0.2119)}{(0.5064 + 0.4721)(0.2119) + 0.0214} \right] = 1.710 \times 10^{-3}$$

$$\ln \Gamma_2 = 1 - \ln(\Theta_1 \Psi_{12} + \Theta_2 \Psi_{22} + \Theta_3 \Psi_{32}) - \left[ \frac{\Theta_1 \Psi_{21}}{\Theta_1 \Psi_{11} + \Theta_2 \Psi_{21} + \Theta_3 \Psi_{31}} + \frac{\Theta_2 \Psi_{22}}{\Theta_1 \Psi_{12} + \Theta_2 \Psi_{22} + \Theta_3 \Psi_{32}} + \frac{\Theta_3 \Psi_{23}}{\Theta_1 \Psi_{13} + \Theta_2 \Psi_{23} + \Theta_3 \Psi_{33}} \right]$$

$$\ln \Gamma_2 = 1 - \ln(0.5064 + 0.4721 + (0.0214)(0.9165)) - \left[ \frac{0.5064 + 0.4721}{0.5064 + 0.4721 + (0.0214)(0.9165)} + \frac{(0.4721)(1)}{(0.5064 + 0.4721) + (0.2119)(0.0214)} \right] = 17.148 \times 10^{-4}$$

به همین ترتیب ضرایب اکتیویته گروه ۳ به صورت زیر محاسبه می‌شود:

ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۴۲۷

$$\ln \Gamma_3 = 1 - \ln((0.5064 + 0.4721)(0.0219) + (0.0214)) - \left[ \frac{(0.5064 + 0.4721)(0.9165)}{0.5064 + 0.4721 + (0.0214)(0.9165)} + \frac{(0.0214)}{(0.5064 + 0.4721)(0.2119) + (0.0214)} \right] = 1.4852$$

محاسبه ضرایب اکتیویته باقیمانده اجزا:

$$\ln \gamma_1^R = \nu_{11} Q_1 [\ln \Gamma_1 - \ln \Gamma_1^{(1)}] + \nu_{21} Q_2 [\ln \Gamma_2 - \ln \Gamma_2^{(1)}] + \nu_{31} Q_3 [\ln \Gamma_3 - \ln \Gamma_3^{(1)}]$$

$$\ln \gamma_1^R = (1)(0.848) [1.710 \times 10^{-3} - 0.4823] + (1)(1.488) [1.4852 - 0.0934] = 1.66$$

$$\ln \gamma_2^R = \nu_{12} Q_1 [\ln \Gamma_1 - \ln \Gamma_1^{(2)}] + \nu_{22} Q_2 [\ln \Gamma_2 - \ln \Gamma_2^{(2)}] + \nu_{32} Q_3 [\ln \Gamma_3 - \ln \Gamma_3^{(2)}]$$

$$\ln \gamma_2^R = (2)(0.848) [1.710 \times 10^{-3} - 0.0] + (3)(0.540) [17.148 \times 10^{-4} - 0.0] = 5.68 \times 10^{-3}$$

در نهایت ضرایب اکتیویته اجزا در مخلوط به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^C + \ln \gamma_1^R = -0.0403 + 1.66 = 1.62$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^C + \ln \gamma_2^R = -0.0007 + 5.68 \times 10^{-3} = 4.98 \times 10^{-3}$$

به این ترتیب مقادیر ضریب اکتیویته به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\gamma_1 = 5.07 \quad ; \quad \gamma_2 = 1.01$$

## ۱۰-۵ خلاصه

در این فصل به بررسی تئوری ترکیب موضعی پرداخته شد. مدل ترکیب موضعی ویلسون از کاربرد یا بسط مدل‌های شبکه‌ای فلوری-هاگینز و تئوری شبه شیمیایی به دست آمده است.

آثار نیروهای اندرکنش ملکولی در توسعه مدل ویلسون استفاده شده است. مدل ویلسون دو نقص دارد که کاربردهای آن را محدود می‌کند. نقص اول این‌که استفاده از این مدل برای سیستم‌هایی که ضرایب اکتیویته آن‌ها برحسب  $x$  بیشینه و یا کمینه داشته باشند، مناسب نیست. نقص دوم مدل ویلسون که محدودیت مهمی برای این مدل محسوب می‌شود، کاربرد نداشتن آن برای پیش‌بینی امتزاج‌پذیری مایع در مایع می‌باشد. برای توصیف رفتار ترمودینامیکی مایعات یا مخلوط‌های مایع، دو روش تاکنون ارائه شده است. روش اول استفاده از تئوری حالت‌های متناظر برای مخلوط مایعات است. در این تئوری مخلوط به صورت یک شبه‌مایع فرضی در نظر گرفته می‌شود، به طوری که مشخصه‌های اندازه و انرژی مخلوط از مشخصه‌های سیال‌های خالص به دست می‌آید. در تئوری دو-مایع فرض می‌شود که  $M^{(1)}$  خاصیت مقداری ساختاری سیال فرضی ۱ بوده است که از سلول‌های نوع ۱ تشکیل شده‌اند. همچنین  $M^{(2)}$  خاصیت مقداری ساختاری سیال فرضی ۲ بوده است که از سلول‌های نوع ۲ تشکیل شده‌اند و خاصیت مقداری  $M$  برای مخلوط به صورت  $M_{mix} = N_1 M^{(1)} + N_2 M^{(2)}$  محاسبه می‌شود.

مدل  $NRTL$  با استفاده از تئوری دوسیال توسعه داده شد. دو تفاوت در بین عبارات‌های کسر موضعی ویلسون و  $NRTL$  وجود دارد. در مدل  $NRTL$  یک پارامتر جدید به نام پارامتر غیر تصادفی یا ضریب نظم ( $\alpha$ ) در عبارت کسر موضعی معرفی شده است که نمایانگر رفتار غیر تصادفی ملکول‌ها می‌باشد. معمولاً از نقطه نظر تئوری شبکه‌ای، مقدار  $\alpha$  عکس عدد مشخصه  $Z$  می‌باشد ( $\alpha = 1/Z$ ). تفاوت دوم این است که در مدل  $NRTL$  انرژی پتانسیل اندرکنشی به صورت  $g_{ij}$ ، یعنی برحسب انرژی گیس نشان داده شده است، در صورتی که در مدل ویلسون از آنتالپی برای انرژی اندرکنش استفاده شده بود. تابع  $UNIQUAC$  مدل مهم دیگری است که در تعادلات فازی به خصوص برای سیستم‌هایی که اندازه و شکل ملکول‌ها اختلاف زیادی با یکدیگر دارند، استفاده می‌شوند. تابع انرژی گیس فزونی یونیکواک از دو بخش آنتروپی به نام قسمت «ترکیبی» و دیگری آنتالپی به نام قسمت «باقیمانده» تشکیل شده است. قسمت ترکیبی ناشی از اندازه و شکل ملکول‌ها بوده و قسمت باقیمانده ناشی از نیروهای اندرکنش بین ملکول‌ها است که باعث تغییرات آنتالپی مخلوط می‌شود. در هر سه مدل ویلسون،  $NRTL$  و  $UNIQUAC$  حالت مرجع به صورت جزء خالص در نظر گرفته شده است. سه مدل کسر موضعی جدید  $N - Wilson - NRF$ ،



ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۴۲۹

$NRTL - NRF$  و  $UNIQUAC - NRF$  به این صورت ارائه شدند که برخلاف مدل‌های پیشین حالت مرجع را «حالت تصادفی» برای هر سلول در نظر گرفتند. مدل‌های کسر موضعی مذکور برای سیستم‌های چندجزئی قابل تعمیم می‌باشد که در این فصل روابط آن‌ها برای سیستم‌های چندجزئی ارائه شده است.

در انتها روش‌های تخمین ضرایب اکتیویته با استفاده از روش مشارکت گروهی معرفی شد. دو مدل  $ASOG$  و  $UNIFAC$  که اولی از تابع ضریب اکتیویته ویلسون و دومی از تابع ضریب اکتیویته یونیکواک استفاده می‌شود، معرفی و بررسی شد.

## پرسش

۱- داده‌های آزمایشگاهی برای سیستم ۲- پروپانول (۱) / آب (۲) در دمای  $45^{\circ}C$  نشان می‌دهد که ضرایب فعالیت در رقت بینهایت  $\gamma_1^{\infty} = 12.0$  و  $\gamma_2^{\infty} = 3.89$  می‌باشد. با استفاده از معادله ویلسون و با فرض ایده‌آل بودن فاز بخار، نمودار  $P - x - y$  را برای سیستم مورد نظر در دمای داده شده رسم کنید. نتایج را با داده‌های آزمایشگاهی سادا<sup>۱</sup> و موریس<sup>۲</sup> مقایسه کنید. داده‌ها عبارت است از:

$x_1$	$y_1$	$P (kPa)$
0.0462	0.3936	15.252
0.0957	0.4818	17.412
0.1751	0.5211	18.505
0.2815	0.5455	19.132
0.4778	0.5981	19.535
0.6046	0.6411	20.078
0.7694	0.7242	19.985
0.8589	0.8026	19.585

۲- فرض کنید می‌خواهید نمودار  $x - y$  مخلوط مایع تترا برمید کربن (۱) / نیترو اتان (۲) را در فشار کل  $0.5 \text{ bar}$  محاسبه کنید. اطلاعات  $T - x$  نقطه جوش این سیستم در  $0.5 \text{ bar}$

1. Sada  
2. Morisue

### ۴۳۰ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

و نیز اطلاعات فشار بخار جزء خالص به صورت تابعی از درجه حرارت در دسترس است. توضیح دهید که چگونه با استفاده از اطلاعاتی که در اختیار دارید می‌توانید نمودار مورد نظر را رسم کنید. فرض کنید که رایانه در دسترس است. معادلات مورد نیاز را مرتب کرده و نمادهای استفاده شده را تعریف کنید. تمام فرضیه‌هایی را که به کار می‌برید، شرح دهید. آیا استفاده از معادله ویلسون برای حل این مسئله مزیتی دارد؟ توضیح دهید.

۳- نشان دهید که معادله ویلسون قادر به پیش‌بینی تشکیل دو فاز مایع در سیستم نمی‌باشد.

۴- به دلیل خطرهای آتش‌سوزی اغلب مقدار زیادی از مایعات اشتعال‌پذیر را در تانک‌های صحرائی ذخیره می‌کنند. مخلوطی از نرمال هگزان و نیترواتان را در نظر بگیرید که خارج از یک کارخانه شیمیایی در آب و هوایی شمالی قرار دارد. در داخل این تانک ذخیره نباید جدایی فاز وجود داشته باشد، زیرا دوفاز جدا شده زمانی که برای مصرف در فرایند شیمیایی به کارخانه پمپ می‌شود باید دوباره با هم مخلوط شود تا ترکیب اولیه به دست آید. کم‌ترین درجه حرارت محیط  $40^{\circ}C$  است. آیا در این درجه حرارت امکان جدایی مخلوطی با مول‌های مساوی به دو فاز مایع وجود دارد. برای پاسخ به این سؤال از معادله *UNIQUAC* استفاده کنید. پارامترهای معادله *UNIQUAC* عبارتند از:  $a_{12} = 231 K$  و  $a_{21} = -5/86 K$ .

$q$	$r$	
۳/۸۶	۴/۵	نرمال هگزان (۱)
۲/۴۱	۲/۶۸	نیترواتان (۲)

۵- معادله *NRTL* را در نظر بگیرید. فرض کنید  $x_1 = x_2$  باشد و هم‌چنین محلول متقارن باشد؛ به طوری که  $\tau_{12} = \tau_{21}$ . کم‌ترین مقدار  $\alpha$  که می‌تواند استفاده شود تا این معادله بتواند جدایش فاز را نشان دهد، چه مقدار می‌باشد. اگر مخلوط هم‌مولار نباشد چه اتفاقی می‌افتد؟

۶- معادله ضریب فعالیت *N - Wilson - NRF* را که برای سیستم‌های چندجزئی به شرح زیر در جدول ۷-۱۰ در متن درس آمده است، به دست آورید.

ف ۱۰، توابع گیبس فزونی و مدل‌های ترکیب موضعی ۴۳۱

$$\ln \gamma_i = Z \left[ 1 + \ln \Gamma_{ii} - \sum_{j=1}^N x_j \left( \Gamma_{ij} - \ln(\beta_{ij} \beta_{ji}) + \sum_{k=1}^N x_k \ln \beta_{kj} \right) \right]$$

## منابع

- [1] Abrams, D. and J. M. Prausnitz; AIChE J., 1975, 21: 116.
- [2] Anderson, T.F. and J. M. Prausnitz; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dem.; 1978, 17, 552.
- [3] Derr, E. L., and C. H. Deal; Inst. Chem. Eng. Symp. Ser; London, 1969, 32(3), 40.
- [4] Haghtalab, A. and M. A. Asadollahi; Fluid Phase Equilibria; 2000, 17 (1-2), 77.
- [5] Haghtalab A., S.H. Mazloumi; Fluid Phase Equilibria; 2009, 275, 70.
- [6] Haghtalab, A. and J. H. Vera; AIChE J.; 1988, 34, 803.
- [7] Haghtalab, A. and E.Sarkisian; Scientia Iranica, 1998; 5, 67.
- [8] Hill, T. L.; An Introduction to Statistical Thermodynamic; Dover Publications, Inc., 1986.
- [9] Kojima, K., and K. Tochigi; "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method; Physical Sciences Data 3, Kodansha Ltd., Tokyo, Elsevier Scientific Publishing Company, 1979.
- [10] Maurer, G. and J. M. Prausnitz; Fluid Phase Equilibria; 1978, 2, 91.
- [11] Orye, R. V. and J. M. Prausnitz; Trans. Faraday Soc.; 1965, 61, 1338.
- [12] Orye, R. V. and J. M. Prausnitz; Ind. Eng. Chem.; 1965a, 57, 19.

- [13] Poling, B. E., J. M. Prausnitz, J. P.; The Properties of Gases and Liquids; 5th Edition, McGraw Hill. 2004.
- [14] Prausnitz, J. N., Lichtenhaler, R.N. and Agevedo, E.G.; Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria; 3th edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1999.
- [15] Renon, H. and J. M. Prausnitz; AIChE J.; 1968, 14, 135.
- [16] Sandler, S. I.; Chemical and Engineering Thermodynamics; 3th edition, John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [17] Scott, R.L., J. Chem. Phys., 1956, 25, 193.
- [18] Smith, J. M., H. C. Van ness and M. M. Abbott; Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics; 7th edition, McGraw-hill, 2005.
- [19] Tester, J. W. and M. Modell; Thermodynamics and Its Applications; 3th edition, Prentice-Hall, PTR, 1997.
- [20] Van Ness H. C. and M. M. Abbott; Classical Thermodynamics of Non-electrolyte Solutions; McGraw-Hill, 2th edition, 1981.
- [21] Vera, J.H. , S.G. Sayegh and G.A. Ratcliff; Fluid Phase Equilibria; 1977, 1, 113.
- [22] Wilson, G. M.: J. Am. Chem: Soc.; 1964, 86, 127.
- [23] Wilson, G. M., and C. H. Deal: Ind. Eng: Chem. Fundam.; 1962, 1, 20.

## محلول‌های الکترولیت

### ۱-۱۱ مقدمه

بسیاری از فرایندهای صنعتی و طبیعی در حوزه محلول‌های الکترولیت قرار دارد. برای بررسی تعادلات فازی در این‌گونه فرایندها نیاز به اطلاعات تعادلات فازی محلول‌های الکترولیت می‌باشد. کاربردهای سیستم‌های الکترولیت به شرح زیر می‌باشد: فرایند رسوب و بلورسازی<sup>۱</sup>، فرایند استخراج و جداسازی در سیستم‌های زیست شیمیایی<sup>۲</sup>، فرایند استخراج نفت در سیستم‌های انرژی زمین گرمایی<sup>۳</sup> یا استفاده از گل حفاری<sup>۴</sup>، شیرین‌سازی آب، کنترل آلودگی آب، آثار ورود - خروج نمک<sup>۵</sup> در فرایند استخراج و تقطیر، شیرین‌سازی گاز طبیعی از مخازن هیدروکربوری گاز و شورابه‌های آب - نمک، فراوری غذا<sup>۶</sup> و تولید کودهای شیمیایی و غیره. محلول‌های الکترولیت ویژگی‌های خاص دارد که از محلول‌های غیرالکترولیت مجزا می‌باشند. از حلالیت نمک‌های معدنی<sup>۷</sup>، اسیدها و بازها در حلال‌های آبی و آلی

- 
1. Crystallization
  2. Biochemical
  3. Geothermal energy
  4. Drilling mud
  5. Salting-in, salting-out
  6. Food processing
  7. Mineral salt

محلول‌های الکترولیت حاصل می‌شود. الکترولیت‌ها در حلال‌ها تجزیه شده و به ذرات یونی تبدیل شده که به آن‌ها کاتیون<sup>۱</sup> و آنیون<sup>۲</sup> اطلاق می‌شود. کاتیون‌ها بار مثبت و آنیون‌ها بار منفی دارند. از طرفی در این گونه محلول‌ها معمولاً الکترولیت به اجزای یونی کمپلکس نیز تبدیل می‌شوند.

در محلول‌های الکترولیت محدودیت خنثی بودن بار الکتریکی وجود دارد؛ به عبارتی غلظت بارهای مثبت (کاتیون) با غلظت بارهای منفی (آنیون) باید برابر بوده که سیستم خنثی<sup>۳</sup> و بدون بار الکتریکی باشد. برای بررسی رفتار ترمودینامیکی محلول‌های الکترولیت نیاز به تعیین حالت استاندارد یا مرجع وجود دارد. در این جا قراردادهای مختلفی برای معین کردن حالت‌های استاندارد و رفتار در رقت بینهایت محلول‌های الکترولیت استفاده شده است که در بخش‌های بعدی به این موضوع پرداخته خواهد شد.

علاوه بر تقسیم‌بندی سنتی الکترولیت‌ها به نمک، اسید و باز، تقسیم‌بندی دقیق‌تری برحسب نوع حلال ارائه شده است. معمولاً محلول‌های الکترولیتی آبی<sup>۴</sup> را به سه گروه محلول‌های الکترولیت قوی<sup>۵</sup>، محلول‌های الکترولیت کمپلکس<sup>۶</sup> و محلول‌های الکترولیت ضعیف<sup>۷</sup> تقسیم می‌کنند.

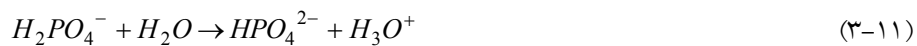
الف) محلول‌های الکترولیت قوی: الکترولیت‌های قوی معمولاً در آب کاملاً تجزیه شده و به اجزای کاتیون و آنیون تبدیل می‌شوند. برای مثال نمک‌های کلرید سدیم (NaCl) سولفات سدیم (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) و اسید کلریدریک (HCl) و هیدروکسید سدیم (NaOH) از الکترولیت‌های قوی محسوب می‌شوند؛ به عنوان مثال حلالیت نمک طعام در آب به صورت زیر نشان داده می‌شود:



- 
1. Cation
  2. Anion
  3. Electroneutrality
  4. Aqueous electrolyte solution
  5. Strong electrolyte
  6. Complex electrolyte
  7. Weak electrolyte

ف ۱۱، محلول‌های الکترولیت ۴۳۵

ب) محلول‌های الکترولیت کمپلکس: حلالیت الکترولیت‌های کمپلکس مانند اسید فسفریک و اسید سولفوریک در آب به صورت اجزای باردار کمپلکس و مولکولی می‌باشند؛ به‌عنوان مثال حلالیت اسید فسفریک در آب به صورت زیر حاصل می‌شود:



که  $H_3O^+$  یون هیدرانیوم مثبت یا پروتون ( $H^+$ ) می‌باشد. ملاحظه می‌شود که حلالیت اسید فسفریک در آب تولید سه یون کمپلکس می‌کند؛ به طوری که واکنش (۲-۱۱) ثابت تعادل بسیار بالاتری نسبت به دو واکنش دیگر دارد. هم‌چنین در محلول ذرات مولکولی  $H_3PO_4^0$  نیز وجود دارد.

ج) محلول‌های الکترولیت ضعیف: الکترولیت‌های ضعیف در آب به صورت محدود به صورت یون کمپلکس در آمده و بیش‌تر به شکل مولکولی در آب حاصل می‌شوند؛ برای مثال حلالیت آمونیاک در آب به صورت زیر نشان داده می‌شود:



محلول‌های الکترولیت‌های ضعیف شامل سیستم‌های  $CO_2 - H_2O$ ،  $SO_2 - H_2O$ ،  $H_2S - H_2O$  و  $NH_3 - CO_2 - H_2O$  هستند که تمام موارد مذکور شامل گازهای آلاینده<sup>۱</sup> می‌باشند.

## ۱۱-۲ مدلسازی محلول‌های الکترولیت

برای رفتار غیر ایده‌آلی محلول‌های الکترولیت مانند دیگر محلول‌ها از ضریب اکتیویته استفاده می‌شود. محلول‌های الکترولیت حتی در رقت بینهایت نیز رفتار غیر ایده‌آلی دارند. دو نوع دسته‌بندی در منابع برای ضریب اکتیویته الکترولیت‌ها ارائه شده است. در روش اول از مدل‌های مولکولی ضریب اکتیویته محلول‌های غیر الکترولیت برای مخلوط‌های الکترولیتی استفاده می‌شود. این‌گونه مدل‌ها در فصل دهم به طور مفصل توضیح داده شد. در گروه دوم از مدل‌ها، توابع و معادلات خاص با توجه به اجزای یونی برای محلول‌های الکترولیتی توسعه داده شده است. علاوه بر مدل‌ها، تعریف حالت مرجع و استاندارد در محلول‌های الکترولیتی مقداری با دیگر مخلوط‌ها متفاوت می‌باشد. در تئوری مخلوط‌های غیر الکترولیتی، از قانون لوییس-راندال<sup>۱</sup> برای حالت مرجع استفاده می‌شود. در این سیستم استاندارد، متغیرهای دما، فشار و غلظت تمام اجزای- که معمولاً برحسب کسر مولی بیان می‌شود- مورد استفاده قرار می‌گیرند. در محلول‌های الکترولیت به‌خصوص در محلول‌های رقیق از متغیرهای دما، غلظت اجزا برحسب مولالیت<sup>۲</sup> و فشار اسمزی<sup>۳</sup> استفاده می‌شود. تعریف مولالیت به‌صورت تعداد مول‌های حل شده الکترولیت در یک کیلوگرم حلال (نه محلول) می‌باشد. این واحد غلظت برای محلول‌های رقیق مناسب می‌باشد، اما برای محلول‌های خیلی غلیظ که نسبت مول‌های حلال به حل‌شونده به سمت صفر میل می‌کند، مناسب نیست چون در این حالت مولالیت به سمت بینهایت میل خواهد کرد.

بسط ترمودینامیک غیر الکترولیت‌ها به سیستم‌های حاوی الکترولیت ساده و روان نمی‌باشد. در این فصل نخست به ترمودینامیک محلول‌های الکترولیت پرداخته می‌شود و مواردی مانند ضریب اکتیویته الکترولیت‌ها و ضریب اسمزی حلال و حالت استاندارد معرفی می‌شوند. مدل‌های ضریب اکتیویته برای محلول‌های الکترولیت بسیار توسعه یافته است که در این‌جا به مدل‌های بنیادی مانند دی‌بای هوکل<sup>۳</sup> پرداخته می‌شود. هم‌چنین مدل‌های پیچیده مانند

---

1. Lewis-Randall  
2. Osmotic pressure  
3. Debye-Huckel



پیتزر<sup>۱</sup> و ترکیب موضعی<sup>۲</sup> در غلظت‌های بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند که در فصل بعد به طور مفصل بررسی می‌شوند.

### ۱۱-۳ ضریب اکتیویته حل‌شونده غیر فرار در محلول و حالت استاندارد

معمولاً حلالیت الکترولیت در یک حلال و تجزیه آن‌ها به یون‌ها در سیستم‌های دو فازی بخار-مایع منجر به عدم فرار شدن یون‌ها می‌شود. اغلب نمک‌ها در دمای معمولی غیر فرار هستند و مانند اجزای غیر الکترولیت غیر فرار عمل می‌کنند. پتانسیل شیمیایی یک جزء غیر فرار در محلول به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i = \mu_i^* + RT \ln(\gamma_i \xi_i) \quad (6-11)$$

که  $\mu_i^*$  پتانسیل شیمیایی جزء  $i$  در حالت استاندارد در دما و فشار سیستم می‌باشد. برای اجزای غیر الکترولیت  $\mu_i^*$  به صورت  $\mu_i^\circ$  در فصل‌های قبل نشان داده شد که برای مایعات حالت مایع خالص جزء  $i$  در دما و فشار سیستم به صورت حالت استاندارد معرفی می‌شود. اما برای اجزای غیر فرار جزء  $i$  در دما و فشار سیستم به صورت مایع نمی‌باشد، لیکن  $\mu_i^*$  به صورت فرضی تعریف می‌شود. در این جا  $\xi_i$  می‌تواند یکی از واحدهای غلظت به صورت مولالیته، کسر مولی و یا کسر حجمی باشد. بنابراین حالت استاندارد برای اجزای غیر فرار به صورت محلول ایده‌آل فرضی در نظر گرفته شده است که  $\mu_i^*$  پتانسیل شیمیایی جزء  $i$  در این محلول ایده‌آل می‌باشد؛ به طوری که  $\gamma_i = 1$  در دما و فشار و غلظت واحد ( $\xi_i = 1$ ) تعریف می‌شود. در این محلول ایده‌آل فرض  $\gamma_i = 1$  در تمام بازه غلظت می‌باشد. پس در یک محلول واقعی  $\gamma_i \rightarrow 1$  وقتی که  $\xi_i \rightarrow 0$  باشد.

باید توجه داشت که حالت استاندارد یک جزء غیر فرار در دما و فشار و در رقت بینهایت تعریف نشده است. زیرا در رقت بینهایت مقدار پتانسیل شیمیایی منفی بینهایت ( $-\infty$ ) می‌باشد. پتانسیل شیمیایی در حالت استاندارد باید در یک غلظت معین تعریف شود که در این جا

---

1. Pitzer  
2. Local composition

غلظت «یک» تعریف شده است؛ به طوری که لگاریتم آن صفر می‌باشد. برای محلول‌های پلیمر مقیاس معمولی غلظت کسر حجمی است، اما برای محلول‌های غیر فرار جزء حل‌شونده مانند الکترولیت‌ها معمولاً از مقیاس مولاریته (مقدار مول حل‌شونده در یک لیتر محلول) به صورت  $C_i$  و مولالیه (مقدار مول حل‌شونده در یک کیلوگرم حلال) به صورت  $m_i$  و کسر مولی  $x_i$  استفاده می‌شود. بنابراین سه نوع ضریب اکتیویته در سه مقیاس غلظت مذکور به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\mu_i = \mu_i^\diamond + RT \ln(\gamma_i^{(C)} C_i) \quad (7-11)$$

$$\mu_i = \mu_i^\oplus + RT \ln(\gamma_i^{(m)} m_i) \quad (8-11)$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(\gamma_i^{(x)} x_i) \quad (9-11)$$

که ضرایب اکتیویته در روابط (7-11) تا (9-11) به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\gamma_i^{(C)} = \text{ضریب اکتیویته مولاریتی}$$

$$\gamma_i^{(m)} = \text{ضریب اکتیویته مولالیتی}$$

$$\gamma_i^{(x)} = \text{ضریب اکتیویته کسر مولی}$$

که حالت‌های استاندارد به صورت‌های زیر تعریف می‌شوند:

$$\mu_i^\diamond: \text{پتانسیل شیمیایی } i \text{ در محلول ایده‌آل که } C_i = 1 \text{ باشد}$$

$$\gamma_i^{(C)} \rightarrow 1; \quad C_i \rightarrow 0$$

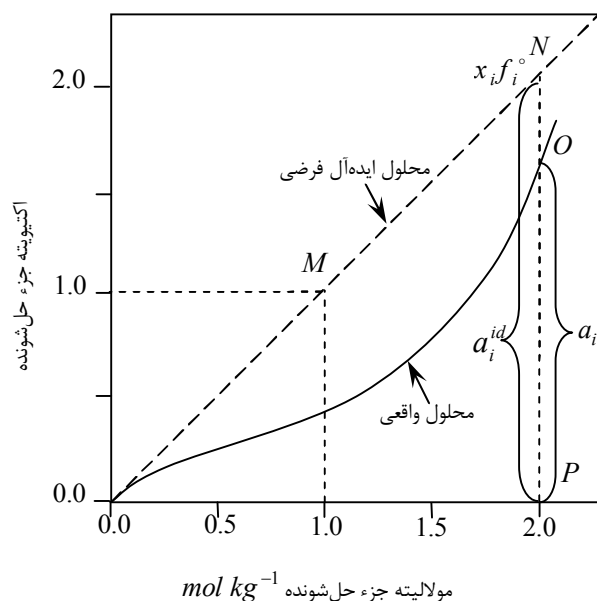
$$\mu_i^\oplus: \text{پتانسیل شیمیایی } i \text{ در محلول ایده‌آل که } m_i = 1 \text{ باشد}$$

$$\gamma_i^{(m)} \rightarrow 1; \quad m_i \rightarrow 0$$

$$\mu_i^*: \text{پتانسیل شیمیایی } i \text{ در محلول ایده‌آل که } x_i = 1 \text{ باشد}$$

$$\gamma_i^{(x)} \rightarrow 1; \quad x_i \rightarrow 0$$

برای نشان دادن حالت استاندارد به صورت شماتیک شکل ۱۱-۱ را مورد بررسی قرار می‌دهیم. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، اکتیویته جزء حل‌شونده غیر فرار برحسب مولالیتیه رسم شده است. حالت استاندارد برای محلول ایده‌آل فرضی به صورتی خطی تعریف شده است که از نقطه  $M$  در اکتیویته یک (که مولالیتیه جزء حل‌شونده یک باشد) می‌گذرد.



شکل ۱۱-۱ شماتیک اکتیویته یک جزء غیر فرار برحسب مولالیتیه. نقطه  $M$  حالت استاندارد را نشان می‌دهد.

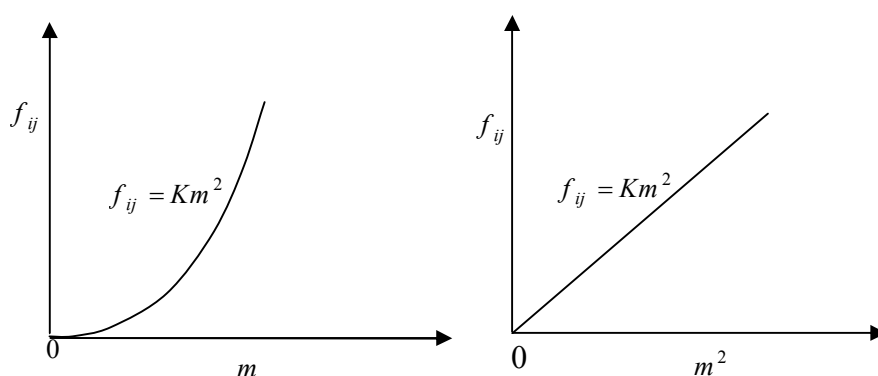
برای محاسبه ضریب اکتیویته در نقطه  $O$  لازم است تا بر اساس شکل مذکور از تقسیم مقادیر  $OP$  بر  $PN$ ، یعنی به صورت  $\gamma_i = a_i / a_i^{id}$  به دست آید.

باید توجه داشت که تعاریف مذکور از حالت استاندارد برای اجزای غیر الکترولیت غیر فرار صادق است و برای الکترولیت لازم است تا حالت استاندارد اصلاح شود. نخست فرض می‌شود که با الکترولیت‌های قوی مانند  $NaCl$ ،  $HCl$  و  $Na_2SO_4$  مواجه هستیم؛ به‌عنوان مثال فوگاسیته  $HCl$  برحسب مولالیتیه در چارچوب لوییس - راندال مطابق شکل ۱۱-۲ رسم شده است. در این‌جا ضریب زاویه حد در نقطه‌ای که  $m \rightarrow 0$  میل می‌کند، صفر می‌باشد.

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود نمی‌توان در  $m=1$  حالت استاندارد را به راحتی تعریف کرد. اما اگر فوگاسیته  $HCl$  برحسب  $m^2$  رسم شود، خطی مستقیم براساس شکل ۱۱-۲ به دست می‌آید که در این جا به صورت زیر نوشته می‌شود:

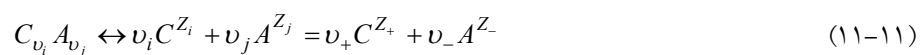
$$\lim_{m \rightarrow 0} f_{ij} = Km^2 \quad (11-10)$$

که  $f_{ij}$  فوگاسیته الکترولیت می‌باشد. باید توجه داشت که توان ۲ در معادله (۱۱-۱۰) تصادفی نیست بلکه برای الکترولیت‌های ۱-۱ مثلاً  $HCl$  ناشی از تجزیه آن به دو یون  $H^+$  و  $Cl^-$  می‌باشد.



شکل ۱۱-۲ فوگاسیته  $HCl$  برحسب مولالیته در محلول رقیق الکترولیت

به طور کلی از حالیت یک الکترولیت در یک حلال، یک واکنش الکتروشیمی به صورت زیر حاصل می‌شود:



که در این جا نشانه‌ها به صورت زیر توضیح داده می‌شود.

<p>کاتیون <math>C</math>:</p> <p>عدد استوکیومتری کاتیون: <math>\nu_+</math></p> <p>تعداد بار مثبت: <math>z_+</math></p>	<p>آنیون <math>A</math>:</p> <p>عدد استوکیومتری آنیون: <math>\nu_-</math></p> <p>تعداد بار منفی: <math>z_-</math></p>
---	---

که عدد استوکیومتری الکترولیت به صورت  $\nu = \nu_+ + \nu_-$  تعریف می‌شود. بنابراین معادله (۱۱-۱۰) به صورت عمومی برای هر نوع از الکترولیت به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\lim_{m \rightarrow 0} f_{ij} = f_{ij}^{\infty} = Km^{\nu} \quad (11-12)$$

که  $f_{ij}^{\infty}$  فوگاسیته الکترولیت در رقت بینهایت می‌باشد، پس اکتیویته یک الکترولیت در یک محلول الکترولیت به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$a_{ij} = \frac{f_{ij}}{f_{ij}^{\circ}(m=1)} \quad (11-13)$$

که  $f_{ij}^{\circ}$  برابر با فوگاسیته الکترولیت در حالت استاندارد در  $m=1$  می‌باشد. باید توجه داشت که رابطه زیر در بین  $f_{ij}^{\circ}$  و  $f_{ij}^{\infty}$  برقرار است.

$$f_{ij}^{\circ} = \frac{f_{ij}^{\infty}(m=1)}{(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})} = \frac{Km^{\nu}}{(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})} = \frac{K}{(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})} \quad (m=1) \quad (11-14)$$

در حالتی که الکترولیت‌ها ۱-۱ باشد، پس  $f_{ij}^{\circ} = K$  خواهد بود. بنابراین حالت استاندارد در محلول‌های الکترولیت در حالت فرضی در نظر گرفته می‌شود که رفتار الکترولیت در  $m=1$  براساس حالت رقت بینهایت در محلول‌های غیر الکترولیت باشد. در این صورت

حالت استاندارد الکترولیت‌ها در  $m=1$  براساس حالت استاندارد هنری در محلول‌های غیر الکترولیت در رقت بینهایت می‌باشد. در بخش بعد فوگاسیته  $f_{ij}$  برای یک الکترولیت در محلول ارائه خواهد شد. هم‌چنین روابط زیر بین ضرایب اکتیویته الکترولیت در محلول برقرار است:

$$\gamma_2^{(x)} = \gamma_2^{(m)}(1 + 0.001 M_S m_2) \quad (11-15)$$

$$\gamma_2^{(m)} = \frac{\gamma_2^{(C)} C_2}{m_2 d_S} \quad (11-16)$$

که  $m_2$  مولالیت الکترولیت،  $M_S$  وزن مولکولی حلال،  $d_S$  دانسیته حلال و  $C_2$  مولاریته الکترولیت می‌باشند.

### ۱۱-۴ پتانسیل شیمیایی و اکتیویته متوسط در محلول‌های الکترولیت

براساس معادله (۱۱-۱۱) حلالیت یک الکترولیت در یک حلال به صورت یک واکنش تجزیه می‌باشد؛ به طور مثال برای حلالیت سولفات سدیم در آب به صورت زیر می‌نویسیم:



ملاحظه می‌شود که  $v_+ = 2$ ،  $v_- = 1$ ،  $Z_+ = +1$  و  $Z_- = -2$  می‌باشند.

در یک محلول الکترولیتی باید بار الکتریکی محلول خنثی یا صفر باشد. بنابراین رابطه «خنثی الکتریکی»<sup>۱</sup> به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$v_+ Z_+ + v_- Z_- = 0 = v_+ Z_+ - v_- |Z_-| \quad (11-18)$$

ف ۱۱، محلول‌های الکترولیت ۴۴۳

به‌طور مثال برای الکترولیت  $Na_2SO_4$  می‌توان نوشت که  $(2)(+1) + (1)(-2) = 0$  در این صورت برای واکنش (۱۱-۱۱) ثابت تعادل شیمیایی به‌صورت زیر به دست می‌آید:

$$K = \frac{a_+^{v_+} a_-^{v_-}}{a_E} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (11-19)$$

که  $a_E$  اکتیویته الکترولیت،  $a_+$  و  $a_-$  به‌ترتیب اکتیویته‌های کاتیون و آنیون می‌باشند.  $\Delta G^\circ$  تغییرات انرژی گیبس استاندارد بوده که به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$K = \exp\left[-\frac{v_+ \mu^+ + v_- \mu^- - \mu_E}{RT}\right] = 1 \quad (11-20)$$

در این‌جا ملاحظه می‌شود که حالت استاندارد به‌طریقی انتخاب شده است که ثابت تعادل برابر یک باشد، پس می‌توان روابط زیر را از معادلات (۱۱-۱۹) و (۲۰-۱۱) نوشت:

$$a_E = a_+^{v_+} a_-^{v_-} \quad (11-21)$$

$$\mu_E = v_+ \mu^+ + v_- \mu^- \quad (11-22)$$

در این‌جا  $\mu^+$  و  $\mu^-$  به‌ترتیب پتانسیل شیمیایی کاتیون و آنیون می‌باشند، در این صورت اکتیویته یون‌ها برحسب ضریب اکتیویته مولالیته به‌صورت زیر نوشته می‌شوند:

$$a_+ = m_+ \gamma_+ \quad ; \quad a_- = m_- \gamma_- \quad (11-23)$$

هم‌چنین پتانسیل شیمیایی کاتیون و آنیون به‌صورت زیر به‌دست می‌آید:

$$\mu_+ = \mu_+^\oplus + RT \ln(\gamma_+ m_+) \quad (11-24)$$

$$\mu_- = \mu_-^{\oplus} + RT \ln(\gamma_- m_-) \quad (25-11)$$

با جایگذاری روابط (۲۴-۱۱) و (۲۵-۱۱) در معادله (۲۲-۱۱) خواهیم داشت:

$$\mu_E = \mu_E^{\oplus} + RT \ln(m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}) + RT \ln(\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}) \quad (26-11)$$

$$\mu_E^{\oplus} = \nu_+ \mu_+^{\oplus} + \nu_- \mu_-^{\oplus} \quad (27-11)$$

در این صورت مولالیته متوسط الکترولیت به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu} = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} m \quad (28-11)$$

که  $m_+ = \nu_+ m$  و  $m_- = \nu_- m$  می‌باشند. هم‌چنین ضریب اکتیویته متوسط<sup>۱</sup> الکترولیت به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (29-11)$$

با استفاده از روابط (۲۸-۱۱)، (۲۹-۱۱)، معادله (۲۶-۱۱) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\mu_E = \mu_E^{\oplus} + \nu RT \ln(m_{\pm} \gamma_{\pm}) = \mu_E^{\oplus} + \nu RT \ln a_{\pm}^{(m)} \quad (30-11)$$

که اکتیویته متوسط الکترولیت به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$a_{\pm}^{(m)} = m_{\pm} \gamma_{\pm} = [a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}]^{1/\nu} \quad (31-11)$$



که با جایگذاری رابطه (۱۱-۲۸) در (۱۱-۳۰) خواهیم داشت:

$$\mu_E = \mu_E^* + \nu RT \ln(m\gamma_{\pm}^{(m)}) \quad (۱۱-۳۲)$$

که

$$\mu_E^* = \nu_+ \mu_+^{\oplus} + \nu_- \mu_-^{\oplus} + RT \ln(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}) \quad (۱۱-۳۳)$$

در این جا ملاحظه می‌شود که  $\mu_E^*$  برای یک الکترولیت مقدار ثابتی دارد. بنابراین ضریب اکتیویته متوسط الکترولیت از ترکیب روابط (۱۱-۲۱) و (۱۱-۳۱) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}^{(m)}}{(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} m} \quad (۱۱-۳۴)$$

جدول ۱-۱۱ مولالیه متوسط و ضریب اکتیویته متوسط برای تعدادی از الکترولیت‌ها را نشان می‌دهد؛

برای مثال ضریب اکتیویته متوسط  $CaCl_2$  در محلول به صورت  $\gamma_{\pm}^{(m)} = (\gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{Cl^-}^2)^{1/3}$  نوشته می‌شود که  $m_{\pm} = 4^{1/3} m$  خواهد بود و  $m$  مولالیه نمک مذکور در محلول می‌باشد.

جدول ۱-۱۱ مولالیه متوسط و ضریب اکتیویته متوسط انواع الکترولیت‌ها

<i>Electrolyte</i>	<i>Type</i>	$m_{\pm}$	$\gamma_{\pm}$
<i>NaCl</i>	1-1	$m$	$(\gamma_+ \gamma_-)^{1/2}$
<i>CaCl_2</i>	2-1,1-2	$4^{1/3} m$	$(\gamma_+ \gamma_-^2)^{1/3}$
<i>ZnSO_4</i>	1-1	$m$	$(\gamma_+ \gamma_-)^{1/2}$
<i>AlCl_3</i>	3-1,1-3	$3^{1/4} m$	$(\gamma_+ \gamma_-^3)^{1/4}$
<i>Th(NO_3)_4</i>	4-1,1-4	$256^{1/5} m$	$(\gamma_+ \gamma_-^4)^{1/5}$
<i>Al_2(SO_4)_3</i>	1-1	$108^{1/5} m$	$(\gamma_+^2 \gamma_-^3)^{1/5}$

معادله (۲۹-۱۱) نشان می‌دهد که مقدار  $\gamma_{\pm}$  از ضریب اکتیویته یون‌ها به دست می‌آید. مقادیر ضرایب اکتیویته کاتیون ( $\gamma^+$ ) و آنیون ( $\gamma^-$ ) به طور مستقیم و مستقل قابل اندازه‌گیری نمی‌باشد، از این نظر همیشه ضریب اکتیویته متوسط از روش تجربی قابل حصول می‌باشد. حال این سؤال مطرح است که چه رابطه‌ای بین اکتیویته الکترولیت  $a_{ij}$  در معادله (۱۳-۱۱) و اکتیویته متوسط در معادله (۳۱-۱۱) برقرار است. نخست لازم است تا فوگاسیته الکترولیت به صورت زیر ارائه شود.

$$f_{ij} = K(\gamma_{\pm} m)^{\nu} \quad (۳۵-۱۱)$$

در حالتی که  $m \rightarrow 0$ ،  $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$  خواهد شد، پس  $f_{ij} \rightarrow f_{ij}^{\circ}$  خواهد بود؛ به عبارتی اکتیویته الکترولیت به صورت زیر به دست می‌آید:

$$a_{ij} = \frac{f_{ij}(T, P, m)}{f_{ij}^{\circ}(T, P, m=1)} = \frac{K(\gamma_{\pm} m)^{\nu}}{K/(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})} \quad (۳۶-۱۱)$$

با استفاده از رابطه (۲۸-۱۱) خواهیم داشت

$$m = \frac{m_{\pm}}{(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})} \quad (۳۷-۱۱)$$

با ترکیب معادلات (۳۶-۱۱) و (۳۷-۱۱) خواهیم داشت:

$$a_{ij} = \gamma_{\pm}^{\nu} m_{\pm}^{\nu} = a_i^{\nu_i} a_j^{\nu_j} \quad (۳۸-۱۱)$$

ف ۱۱، محلول‌های الکترولیت ۴۴۷

که معادله (۱۱-۳۸) رابطه اکتیویته الکترولیت را برحسب مولالیت متوسط و ضریب اکتیویته متوسط نشان می‌دهد. در این جا زمانی  $m_{\pm} \rightarrow a_{\pm}$  می‌شود که  $m \rightarrow 0$  میل کند. در این حالت  $a_{ij} \rightarrow m_{\pm}^{\nu}$  است.

به همین ترتیب فوگاسیته الکترولیت در مقیاس کسر مولی به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$f_{ij} = f_{ij}^* (x_i \gamma_i^{(x)})^{\nu} \quad \text{یا} \quad a_{ij}^* = (x_{\pm} \gamma_i^{(x)})^{\nu} \quad (۱۱-۳۹)$$

که  $\gamma_i^{(x)}$  ضریب اکتیویته کسر مولی و  $x_{\pm}$  کسر مولی متوسط می‌باشد. شکل دیگری از ضریب اکتیویته متوسط توسط مایسنر<sup>۱</sup> به صورت زیر تعریف شده است:

$$\Gamma_{ij} = (\gamma_{\pm})^{1/|z_{+}z_{-}|} \quad (۱۱-۴۰)$$

که  $\Gamma_{ij}$  به عنوان ضریب اکتیویته متوسط نقصانی یا کاهیده شناخته می‌شود. برحسب تعریف‌های  $a_{\pm}$  و  $\gamma_{\pm}$ ، مقدار  $\gamma_{\pm}$  خیلی به عدد یک در محلول‌های رقیق نزدیک است، اما در سیستم‌های نرمال شده متقارن مقدار  $\gamma_{\pm}$  در رقت بینهایت از مقدار یک فاصله دارد. در این صورت برای معین کردن  $\gamma_{\pm}$  از راه تجربی لازم است که از ضریب اسمزی عملی<sup>۲</sup> برای حلال استفاده شود. در بخش زیر به تعاریف ضریب اسمزی برای حل شونده‌های غیرالکترولیتی غیر فرار و الکترولیت‌ها پرداخته می‌شود.

## ۱۱-۵ ضریب اسمزی حل شونده غیر فرار و الکترولیت‌ها

تعاریف ضریب اسمزی برای حل شونده غیر فرار و الکترولیت‌های غیر فرار در بخش‌های زیر مورد بررسی می‌شوند.

الف- ضریب اسمزی حل شونده غیر فرار: ضریب اسمزی حلال در یک محلول دوجزئی - که حل شونده غیر فرار باشد- از رابطه گیبس - دوهم به صورت زیر حاصل می‌شود:

---

1. Meissner  
2. Practical Osmotic coefficient

$$n_S d\mu_S + n_i d\mu_i = 0 \quad (T = cte, V^E = 0) \quad (۴۱-۱۱)$$

که معادله (۴۱-۱۱) برحسب مولالیت‌ه حل‌شونده ( $m_i$ ) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{1000}{M_S} d\mu_S + m_i d\mu_i = 0 \quad (۴۲-۱۱)$$

در رابطه بالا  $M_S$  وزن ملکولی حلال می‌باشد. از طرفی پتانسیل شیمیایی حلال و حل‌شونده به صورت به دست می‌آید:

$$\mu_S = \mu_S^\circ + RT \ln a_S \quad ; \quad \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(m_i \gamma_i^{(m)}) \quad (۴۳-۱۱)$$

بنابراین با جایگزینی رابطه (۴۳-۱۱) در معادله (۴۲-۱۱) و انتگرال‌گیری خواهیم داشت.

$$\ln a_S = -\frac{M_S}{1000} m_i - \frac{M_S}{1000} \int_0^m m_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^{(m)}}{\partial m_i} \right)_{T,P} dm_i \quad (۴۴-۱۱)$$

از طرفی فشار اسمزی برای محلول به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\pi = -\frac{RT}{v_S} \ln a_S \quad (۴۵-۱۱)$$

که  $v_S$  حجم مولی حلال می‌باشد. بنابراین با جایگذاری معادله (۴۴-۱۱) در معادله (۴۵-۱۱) فشار اسمزی برحسب ضریب اکتیویته حل‌شونده به دست می‌آید. در حالتی که محلول ایده‌آل باشد،  $\gamma_i = 1$  خواهد بود، پس فشار اسمزی در حالت ایده‌آل به صورت زیر از معادله ترکیبی مذکور به دست می‌آید.

ف ۱۱، محلول‌های الکترولیت ۴۴۹

$$\pi^{id} = \frac{RT}{v_s} \frac{M_S}{1000} m_i \quad (۴۶-۱۱)$$

در این صورت با استفاده از معادلات (۴۴-۱۱) و (۴۶-۱۱) و با تعریف ضریب اسمزی ( $\phi_i$ ) به صورت زیر خواهیم داشت:

$$\phi_i = \frac{\pi}{\pi^{id}} = 1 + \frac{1}{m_i} \int_0^{m_i} m_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^{(m)}}{\partial m_i} \right)_{T,P} dm_i \quad (۴۷-۱۱)$$

در این جا ملاحظه می‌شود که معادله (۴۷-۱۱) از تقسیم معادله‌های (۴۵-۱۱) و (۴۶-۱۱) به دست آمده است که به صورت زیر نیز نوشته می‌شود:

$$\phi_i = -\frac{1000}{M_S m_i} \ln a_S = -\frac{1000}{M_S m_i} \ln \frac{P}{P^{sat}} \quad (۴۸-۱۱)$$

که  $P$  و  $P^{sat}$  به ترتیب فشار بخار کل سیستم و فشار اشباع حلال در دمای سیستم می‌باشند. توجه شود که  $a_S = P/P^{sat}$  در فشارهای پایین و متوسط صحیح می‌باشد.  
ب- ضریب اسمزی در یک محلول الکترولیت: حلالیت الکترولیت  $CA$  با مولالیت  $m_i$  در یک حلال ملاحظه شود. پتانسیل شیمیایی حلال به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\mu_S = \mu_S^0(T, P) + RT \ln a_S = \mu_S^0(T, P) + RT \phi^{(m)} \ln a_S^{id} \quad (۴۹-۱۱)$$

که  $\phi^{(m)}$  ضریب اسمزی حلال در محلول الکترولیتی و  $a_S^{id}$  اکتیویته حلال در حالت ایده‌آل می‌باشند. در این صورت با تجزیه کامل الکترولیت در حلال به  $v$  یون، اکتیویته حلال در محلول ایده‌آل به صورت زیر نوشته می‌شود:

۴۵۰ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

$$\ln a_s^{id} = -\frac{M_S}{1000} \nu m_i \quad (50-11)$$

از طرفی با استفاده از معادله (۴۹-۱۱) خواهیم داشت:

$$\phi^{(m)} = \frac{\ln a_S}{\ln a_S^{id}} \quad (51-11)$$

که با جایگذاری رابطه (۵۰-۱۱) در رابطه (۵۱-۱۱) ضریب اسمزی به صورت زیر برای محلول الکترولیت به دست می آید:

$$\phi^{(m)} = -\left(\frac{1000}{\nu m_i M_S}\right) \ln a_S \quad (52-11)$$

ضریب اسمزی برای محلول‌های چندجزئی الکترولیت به صورت زیر تعریف می شود:

$$\phi^{(m)} = -\left(\frac{1000}{M_S \sum \nu_k m_k}\right) \ln a_S \quad (53-11)$$

## ۱۱-۶ تعریف کسر مولی در محلول‌های الکترولیت

فرض شود یک الکترولیت کاملاً در یک حلال به یونها تجزیه شده است که تعداد مول یون‌های کاتیون و آنیون به صورت  $n_C = \nu_+ m_i$  و  $n_A = \nu_- m_i$  به دست می آید. در این صورت کسر مولی یونها به صورت زیر نوشته می شود:

$$x_C = \frac{n_C}{n_S + n_C + n_A} = \frac{\nu_+ m_i}{1000/M_S + \nu_+ m_i + \nu_- m_i} \quad (54-11)$$

ف ۱۱، محلول‌های الکترولیت ۴۵۱

که معادله بالا به صورت زیر ساده می‌شود:

$$x_C = \frac{v_+ m_i}{1000/M_S + v m_i} \quad (55-11)$$

هم‌چنین کسر مولی آنیون نیز به صورت زیر به دست می‌آید:

$$x_A = \frac{v_- m_i}{1000/M_S + v m_i} \quad (56-11)$$

کسر مولی الکترولیت نیز از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$x_{CA} = \frac{m_i}{1000/M_S + v m_i} \quad (57-11)$$

برای محلول‌های آبی الکترولیت معادله (۵۷-۱۱) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$x_{CA} = \frac{m_i}{55.51 + v m_i} \quad (58-11)$$

کسر مولی حلال نیز از رابطه موازنه جرم به صورت زیر بدست می‌آید.

$$x_S + x_C + x_A = 1 \quad (59-11)$$

با جایگذاری معادلات (۵۵-۱۱) و (۵۷-۱۱) در معادله (۵۹-۱۱) خواهیم داشت:

$$x_S + v x_{CA} = 1 \quad (60-11)$$

بنابراین کسر مولی حلال به صورت زیر به دست می‌آید:

$$x_S = \frac{1000/M_S}{1000/M_S + \nu m_i} \quad (61-11)$$

از معادله (۶۰-۱۱)،  $x_{CA} = (1 - x_S)/\nu$  به دست می‌آید. ملاحظه می‌شود در حالتی که نمک خالص باشد،  $x_{CA} = 1/\nu$  خواهد بود؛ به عبارتی کسر مولی الکترولیت‌های خالص هرگز یک نخواهد شد؛ به‌طور مثال برای  $NaCl$  خالص هرگز  $x_{CA} \leq 1/2$  نمی‌شود.

### ۱۱-۷ ضریب اسمزی بر حسب ضریب اکتیویته متوسط

ضریب اکتیویته متوسط مربوط به الکترولیت می‌باشد و رفتار غیر ایده‌آلی آنرا توصیف می‌کند. اما ضریب اسمزی مرتبط به حلال است؛ به‌گونه‌ای که رفتار غیر ایده‌آلی حلال را بزرگ نشان می‌دهد. ارتباط این دو ضریب از راه معادله گیبس-دوهم برقرار می‌شود. برای یک محلول دوجزئی الکترولیت در دما و فشار ثابت، معادله گیبس-دوهم بر حسب اکتیویته به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$x_S d \ln a_S + x_{CA} d \ln a_{CA} = 0 \quad (62-11)$$

که  $a_S$  و  $a_{CA}$  به ترتیب اکتیویته الکترولیت و حلال می‌باشند. با جایگذاری روابط (۵۷-۱۱) و (۶۱-۱۱) در رابطه (۶۲-۱۱) خواهیم داشت:

$$d \ln a_S = -\frac{M_S}{1000} m_i d \ln a_{CA} \quad (63-11)$$

که براساس رابطه (۳۸-۱۱) اکتیویته الکترولیت به صورت زیر نوشته می‌شود.



ف ۱۱، محلول‌های الکترولیت ۴۵۳

$$a_{CA} = (m_{\pm} \gamma_{\pm}^{(m)})^{\nu} ; \quad m_{\pm} = m (\nu_{+}^{\nu_{+}} \nu_{-}^{\nu_{-}}) \quad (64-11)$$

بنابراین با جایگذاری معادله (۶۴-۱۱) در رابطه (۶۳-۱۱) خواهیم داشت.

$$d \ln a_S = -\frac{M_S}{1000} [\nu dm + \nu m d \ln \gamma_{\pm}] \quad (65-11)$$

از طرفی بر اساس رابطه (۵۲-۱۱) برای ضریب اسمزی می‌توان نوشت:

$$\ln a_S = -\frac{\nu m_i M_S}{1000} \phi^{(m)} \quad (66-11)$$

پس با جایگذاری رابطه (۶۶-۱۱) در رابطه (۶۵-۱۱) معادله ساده شده زیر به دست می‌آید:

$$d \ln \gamma_{\pm}^{(m)} = d \phi^{(m)} + \frac{1}{m} (\phi^{(m)} - 1) dm \quad (67-11)$$

برای محلول‌های خیلی رقیق الکترولیت  $\phi \rightarrow 1$  و  $\gamma_{\pm}^{(m)} \rightarrow 1$  است، زمانی که  $m \rightarrow 0$  شود. در این صورت معادله (۶۷-۱۱) انتگرال‌گیری شده و به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = \phi^{(m)} - 1 + \int_0^m \frac{(\phi^{(m)} - 1)}{m} dm \quad (68-11)$$

برای یک محلول الکترولیت، در زمانی که  $m \rightarrow 0$  است،  $(\phi^{(m)} - 1)/m \rightarrow -\infty$  خواهد بود. برای حل این مسئله انتگرال رابطه (۶۸-۱۱) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = \phi^{(m)} - 1 + 2 \int_0^m \frac{(\phi^{(m)} - 1)}{m^{1/2}} dm^{1/2} \quad (69-11)$$

در معادله (۱۱-۶۹)، زمانی که  $m \rightarrow 0$  شود، مقدار  $-A_\phi \rightarrow \ln \gamma_{\pm}^{(m)}$  خواهد شد که مقدار ثابت معادله دباي - هوکل<sup>۱</sup> در معادله ضریب اسمزی می‌باشد. بنابراین با اندازه‌گیری ضریب اسمزی حلال از راه اندازه‌گیری فشار اسمزی یا فشار بخار حلال می‌توان با استفاده از معادله (۱۱-۶۹) ضریب اکتیویته متوسط الکترولیت را محاسبه کرد. مشروط بر این‌که ضریب اسمزی در ناحیه  $m=0$  قابل اندازه‌گیری باشد. روش اندازه‌گیری ضریب اسمزی از راه آزمایش ایزوپستیک<sup>۲</sup> انجام می‌شود که در بخش‌های بعدی بررسی خواهد شد. ارتباط فشار اسمزی تجربی برای یک محلول الکترولیت به ضریب اسمزی از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$\pi = P - P^\circ = \frac{RT}{v^S} \frac{\nu m_i M_S}{1000} \phi^{(m)} \quad (۷۰-۱۱)$$

که  $v^S$  حجم مولی حلال خالص می‌باشد و  $P^\circ$  فشار اتمسفری یا مرجع می‌باشد. همان‌گونه که در بالا توضیح داده شد، ضریب اسمزی برحسب مولالیته است. ضریب اسمزی براساس کسر مولی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\phi^{(x)} = \frac{\ln a_S}{\ln x_S} \quad (۷۱-۱۱)$$

برای محلول‌های ایده‌آل  $a_S = x_S$  می‌باشد، زمانی که  $\phi^{(x)} \rightarrow 1$  باشد، رابطه بین دو ضریب اسمزی مذکور به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$\phi^{(m)} = \phi^{(x)} \left( 1 - \frac{m_i M_S}{2(1000)} + \frac{m_i^2 M_S^2}{3(1000)} - \dots \right) \quad (۷۲-۱۱)$$

---

1. Debye-Huckel  
2. Isopiestic

این جا لازم است به این نکته توجه شود که ضریب اسمزی محاسبه شده از فشار اسمزی  $(\pi)$ ، کاملاً ضریب اسمزی  $\phi^{(m)}$  نمی‌باشد. این ضریب اسمزی تجربی را به صورت  $\phi_{mm}$  نشان می‌دهند و به ضریب اسمزی مک میلان-مایر<sup>۱</sup> شناخته می‌شود که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\phi_{mm} = \frac{\pi}{C_o kT} \quad (۱۱-۷۳)$$

که  $C_o$  غلظت الکترولیت کاملاً تجزیه شده در واحد ملکول بر واحد حجم (*molecule / lit*) می‌باشد.

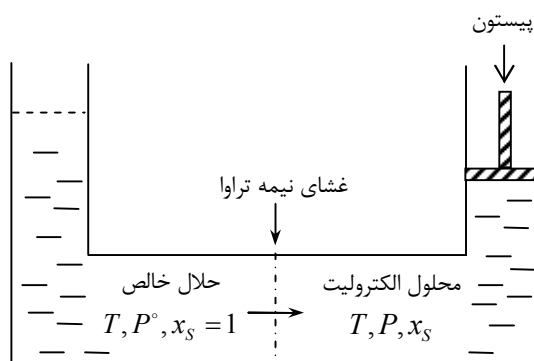
در تئوری محلول‌های الکترولیت دو چارچوب لوییس-راندال و مک میلان-مایر مورد توجه قرار گرفته است. متغیرهای چارچوب لوییس-راندال  $(T, P, x_i)$  می‌باشد و متغیرهای چارچوب مک میلان-مایر  $(T, V, x_i)$  فرض می‌شود، پس ضریب اسمزی  $\phi^{(m)}$  در چارچوب لوییس-راندال تعریف شده است، اما ضریب اسمزی  $\phi_{mm}$  در چارچوب مک میلان-مایر به دست آمده است. بنابراین لازم است رابطه بین آن  $\phi^{(m)}$  و  $\phi_{mm}$  در این جا به دست آید.

برای اندازه‌گیری فشار اسمزی از دستگاه اسمومتر به صورت شکل ۱۱-۳ استفاده می‌شود. در این جا مشاهده می‌شود دستگاه از دو قسمت - که به وسیله غشای نیمه تراوا<sup>۲</sup> از هم تفکیک شده است- تشکیل شده است. در یک طرف حلال خالص و در طرف دیگر محلول الکترولیت قرار دارد.

در طرف حلال خالص فشار اتمسفر یا فشار مرجع اعمال می‌شود. حلال از غشای نیمه تراوا عبور کرده و به طرف محلول جریان دارد و باعث تغییر فشار اسمزی در دو طرف غشا می‌شود. در حالت تعادل، پتانسیل شیمیایی حلال در دو طرف غشا به صورت زیر برابر خواهد بود.

---

1. McMillan-mayer  
2. Semi permeable membrane



شکل ۱۱-۳ دستگاه اسمومتر

$$\mu_S^{Pure}(T, P^\circ) = \mu_S(T, P, x_S) \quad (۷۴-۱۱)$$

در این جا فشار اسمزی به صورت  $\pi = P - P^\circ$  تعریف می‌شود که  $P^\circ$  فشار مرجع یا اتمسفر است و  $P$  فشار پیستون می‌باشد چون محلول غیر تراکمی فرض می‌شود. در این صورت تغییرات پتانسیل شیمیایی حلال از فشار  $P^\circ$  به  $P$  در دمای ثابت  $T$  به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\bar{v}_S = \left( \frac{\partial \mu_S}{\partial P} \right)_{T, x_S} \quad (۷۵-۱۱)$$

که با انتگرال‌گیری خواهیم داشت:

$$\mu_S(T, P, x_S) - \mu_S(T, P^\circ, x_S) = \int_{P^\circ}^P \bar{v}_S dP = \bar{v}_S \pi \quad (۷۶-۱۱)$$

ف ۱۱، محلول‌های الکترولیت ۴۵۷

از طرفی پتانسیل شیمیایی حلال برحسب اکتیویته حلال نسبت به حالت استاندارد (که حلال خالص در دمای  $T$  و  $P^\circ$  می‌باشد) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\mu_S(T, P^\circ, x_S) = \mu_S^{Pure}(T, P^\circ) + RT \ln a_S \quad (۷۷-۱۱)$$

با ترکیب معادلات (۷۵-۱۱) تا (۷۷-۱۱) می‌توان نوشت:

$$\ln a_S = -\frac{\bar{v}_S \pi}{RT} \quad (۷۸-۱۱)$$

که با تعریف  $C = C_0/N_A$  که  $C$  غلظت مولی ( $mol/lit$ ) می‌باشد، معادله (۷۳-۱۱) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\phi_{mm} = \frac{\pi}{CRT} \quad (۷۹-۱۱)$$

در این صورت با ترکیب معادلات (۷۸-۱۱) و (۷۹-۱۱) خواهیم داشت:

$$\ln a_S = -\bar{v}_S C \phi_{mm} \quad (۸۰-۱۱)$$

از طرفی با استفاده از معادله (۵۳-۱۱) و مقایسه آن با معادله (۸۰-۱۱) رابطه زیر در بین ضرایب اسمزی  $\phi^{(m)}$  و  $\phi_{mm}$  به دست می‌آیند:

$$\phi^{(m)} = \phi_{mm} \left( \frac{1000 v_S C}{M_S \sum_{k=1} \nu_k m_k} \right) \quad (۸۱-۱۱)$$

که در این جا  $\bar{v}_S = v_S$  فرض شده است. برای محلول دوجزئی الکترولیت خواهیم داشت:

$$\phi^{(m)} = \phi_{mm} (1 - C_i \bar{V}_i) \quad (۸۲-۱۱)$$

که  $C_i$  مولاریتی ( $mol/lit$ ) و  $\bar{v}_i$  حجم مولی جزئی نمک می‌باشد. برای محلول‌های الکترولیت از چند حلال، تعریف  $\phi^{(m)}$  مشکل است، ولی محاسبه  $\phi_{mm}$  از  $\pi$  و  $C$  در دمای  $T$  به راحتی به دست می‌آید. کاردوسو و اکانل<sup>۱</sup> در سال ۱۹۸۷م. نشان دادند که چگونه  $\phi^{(m)}$  را از  $\phi_{mm}$  محاسبه کرده و رابطه‌ای برای تبدیل ضریب اکتیویته متوسط الکترولیت در چارچوب لوییس-راندال به ضریب اکتیویته متوسط در چارچوب مک میلان-مایر به صورت زیر ارائه دادند.

$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = \ln \gamma_{\pm mm} + \frac{\pi \bar{v}_i}{RT} \quad (۸۳-۱۱)$$

برای سیستم‌های یک حلال با الکترولیت، عبارت دوم در سمت راست معادله (۸۳-۱۱) قابل اغماض است؛ به طوری که  $\gamma_{\pm}^{(m)} = \gamma_{\pm mm}$  می‌باشد، ولی برای سیستم‌های الکترولیت با چند حلال موقعیت عوض شده و نیاز به آنالیز دقیق‌تر این گونه سیستم‌ها می‌باشد.

## ۱۱-۸ آثار دما و فشار بر ضریب متوسط اکتیویته الکترولیت‌ها

داده‌های ضریب اکتیویته برای محلول‌های الکترولیت در  $25^\circ C$  و یک اتمسفر بیش‌تر قابل دسترس می‌باشد. اما کاربردهای زیادی برای محلول‌های الکترولیت در دما و فشارهای خیلی بالا می‌باشد. به عنوان مثال شورابه‌ها در مخازن نفت و گاز در دمای  $600^\circ C$  و فشارهای چندین کیلوپا و وجود دارد. بنابراین لازم است آثار دما و فشار بر ضریب اکتیویته یون‌ها در شرایط متفاوت بررسی شود. پیش از این برای محلول‌های غیرالکترولیت در فصل‌های قبلی آثار دما و فشار از روابط زیر به دست آمدند:

---

1. Cardoso and O'Connell

ف ۱۱، محلول‌های الکترولیت ۴۵۹

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,N} = -\frac{\bar{h}_i^{E*}}{RT^2} \quad (۸۴-۱۱)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_{T,N} = \frac{\bar{v}_i^{E*}}{RT} \quad (۸۵-۱۱)$$

با استفاده از معادله (۸۴-۱۱) برای کاتیون و آنیون و استفاده از تعریف ضریب اکتیویته متوسط الکترولیت می‌توان نوشت:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}^{(m)}}{\partial T}\right)_{P,m_i} = -\frac{\bar{h}_{CA}^{E*}}{\nu RT^2} \quad (۸۶-۱۱)$$

که

$$\bar{h}_{CA}^{E*} = \bar{h}_{CA} - \bar{h}_{CA}^{\infty} \quad (۸۷-۱۱)$$

$$\bar{h}_{CA}^{E*} = \nu_C \bar{h}_C^E + \nu_A \bar{h}_A^E \quad (۸۸-۱۱)$$

در این جا  $\bar{h}_{CA}^{E*}$  آنتالپی فزونی مولی جزئی الکترولیت نسبت به رقت بینهایت می‌باشد. در معادله (۸۷-۱۱)،  $\bar{h}_{CA}^{\infty}$  آنتالپی مولی جزئی الکترولیت در رقت بینهایت است. باید توجه داشت که آنتالپی مولی جزئی در حالت استاندارد برابر با مقدار آن در رقت بینهایت می‌باشد. شبیه به معادله (۸۶-۱۱)، با استفاده از رابطه (۸۵-۱۱) اثر فشار بر ضریب متوسط اکتیویته از رابطه زیر حاصل می‌شود:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}^{(m)}}{\partial P}\right)_{T,m_i} = \frac{\bar{v}_{CA}^{E*}}{\nu RT} \quad (۸۹-۱۱)$$

$$\bar{v}_{CA}^{-E*} = \bar{v}_{CA} - \bar{v}_{CA}^{\infty} \quad (90-11)$$

$$\bar{v}_{CA}^{-E*} = \nu_C \bar{v}_C^{-E} + \nu_A \bar{v}_A^{-E} \quad (91-11)$$

که  $\bar{v}_{CA}$  حجم مولی جزئی الکترولیت و  $\bar{v}_{CA}^{\infty}$  حجم مولی جزئی الکترولیت در رقت بینهایت بوده که برابر با مقدار آن در حالت استاندارد می‌باشد. از روابط (۸۶-۱۱) و (۸۹-۱۱) متأسفانه کمتر استفاده می‌شود چون مقادیر تجربی برای  $\bar{h}_{CA}$  و  $\bar{v}_{CA}$  کم‌تر موجود است. برای تعدادی از محلول‌های الکترولیت روابط نیمه تجربی توسعه داده شده است؛ به طوری که آثار دما و فشار به ضریب اکتیویته متوسط قابل محاسبه می‌باشد.

## ۹-۱۱ خواص فزونی محلول‌های الکترولیت

خواص فزونی محلول‌های الکترولیت مانند مخلوط‌های دیگر، اختلاف خواص ترمودینامیکی محلول الکترولیت از خواص محلول ایده‌آل در دما، فشار و ترکیب یکسان می‌باشند. یک محلول دوجزئی الکترولیت از  $m$  مول الکترولیت کاملاً تجزیه شده در یک کیلوگرم حلال را در نظر بگیرید. اگر حلال آب باشد، تعداد مول‌های آب  $n_S = 55.51 \text{ mole}$  خواهد بود. در دما و فشار ثابت، انرژی گیبس کل این محلول به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$G = n_{CA} \mu_{CA} + n_S \mu_S \quad (92-11)$$

که  $\mu_{CA}$  پتانسیل شیمیایی الکترولیت و  $\mu_S$  پتانسیل شیمیایی حلال می‌باشند و به صورت زیر پیش از این نشان داده شد:

$$\mu_S = \mu_S^{\circ} + RT \ln a_S = \mu_S^{\circ} - RT \frac{\nu_{CA} M_S}{1000} \phi \quad (93-11)$$

$$\mu_{CA} = \mu_{CA}^* + \nu n_{CA} RT \left[ \ln \gamma_{\pm} + \ln \left( m (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} \right) \right] \quad (94-11)$$



ف ۱۱، محلول‌های الکترولیت ۴۶۱

با جایگذاری روابط (۹۳-۱۱) و (۹۴-۱۱) در معادله (۹۲-۱۱) مقدار  $G$  به صورت زیر به دست می‌آید:

$$G = n_{CA} \mu_{CA}^* + \nu n_{CA} RT \left[ \ln \gamma_{\pm} + \ln \left( m (\nu_+^{\nu} \nu_-^{\nu})^{1/\nu} \right) \right] + n_S \left( \mu_S^{\circ} - RT \frac{\nu m M_S}{1000} \phi \right) \quad (95-11)$$

برای حالتی که محلول ایده‌آل باشد،  $\gamma_{\pm} \equiv \phi = 1$  خواهد بود. بنابراین انرژی گیبس ایده‌آل از معادله (۹۵-۱۱) به دست می‌آید:

$$G_{id}^* = n_{CA} \mu_{CA}^* + \nu n_{CA} RT \left[ \ln \left( m (\nu_+^{\nu} \nu_-^{\nu})^{1/\nu} \right) \right] + n_S \left( \mu_S^{\circ} - RT \frac{\nu m M_S}{1000} \right) \quad (96-11)$$

بنابراین انرژی فزونی گیبس از تفاضل معادلات (۹۵-۱۱) و (۹۶-۱۱) به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$G^{E*} = G - G_{id}^* = \nu n_{CA} RT \ln \gamma_{\pm} + n_S RT \nu m \frac{M_S}{1000} (1 - \phi) \quad (97-11)$$

که  $m = n_{CA} / (1000 / M_S)$  می‌باشد. در این صورت خواهیم داشت:

$$G^{E*} = \nu n_{CA} RT (\ln \gamma_{\pm} + 1 - \phi) \quad (98-11)$$

از این رو با مشتق‌گیری مناسب از معادله (۹۸-۱۱)، انرژی گیبس فزونی جزئی برای حلال و الکترولیت به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\bar{g}_S^{E*} = \left( \frac{\partial G^{E*}}{\partial n_S} \right)_{T, P, n_{CA}} = RT (1 - \phi) \left( \frac{\nu m M_S}{1000} \right) \quad (99-11)$$

$$\bar{g}_{CA}^{E*} = \left( \frac{\partial G^{E*}}{\partial n_{CA}} \right)_{T,P,n_S} = \nu RT \ln \gamma_{\pm}^{(m)} \quad (100-11)$$

بنابراین ضرایب اسمزی و اکتیویته متوسط از روابط (۹۹-۱۱) و (۱۰۰-۱۱) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\phi = 1 - \frac{1000}{\nu m M_S RT} \left( \frac{\partial G^{E*}}{\partial n_S} \right)_{T,P,n_{CA}} \quad (101-11)$$

$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = \frac{1}{\nu RT} \left( \frac{\partial G^{E*}}{\partial n_{CA}} \right)_{T,P,n_S} \quad (102-11)$$

که  $\nu = \nu_C + \nu_A$  تعداد کل یون‌های حاصل از تجزیه نمک یا الکترولیت در حلال می‌باشند. از طرفی با استفاده از معادله گیبس-هلمرتز (که در فصل‌های قبلی توضیح داده شد) می‌توان آنتالپی فزونی مولی را به صورت زیر از معادله (۹۸-۱۱) به دست آورد:

$$h^{E*} = \nu m RT^2 \left[ \left( \frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_{P,m} - \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}^{(m)}}{\partial T} \right)_{P,m} \right] \quad (103-11)$$

با جایگذاری معادله (۸۶-۱۱) در معادله (۱۰۳-۱۱) خواهیم داشت:

$$h^{E*} = m \bar{h}_{CA}^E + \nu m RT^2 \left( \frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_{P,m} \quad (104-11)$$

با استفاده از کالریمتری جریانی و اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی یا از اندازه‌گیری دقیق ضرایب اسمزی و اکتیویته متوسط الکترولیت بر حسب دما می‌توان آنتالپی فزونی محلول‌های الکترولیت را محاسبه کرد.

## ۱۱-۱۰ اندازه‌گیری تجربی اکتیویته الکترولیت‌ها

الکترولیت‌ها به صورت ظاهری در حلال‌ها تجزیه شده و به ذرات باردار کاتیون، آنیون و گونه‌های کمپلکس در حلال تبدیل می‌شوند. معمولاً ذرات یا گونه‌های یونی را «گونه‌های حقیقی»<sup>۱</sup> و الکترولیت‌ها را «گونه‌های ظاهری»<sup>۲</sup> می‌گویند. تغییرات در حالت تعادلی به ترکیب ماده حل‌شونده، دما و فشار محلول بستگی دارد. در دما و فشار ثابت، تغییر در خواص محلول‌های الکترولیت به ترکیب یا کسر مولی حل‌شونده بستگی دارد. برای محلول‌های الکترولیت روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری ضریب اکتیویته متوسط الکترولیت‌ها به شرح زیر ارائه شده است:

۱- فشار اسمزی، فشار بخار و روش‌های ایزوپستیک<sup>۳</sup>

۲- کاهش نقطه انجماد<sup>۴</sup>

۳- حلالیت<sup>۵</sup>

۴- پتانسیل الکتروشیمیایی<sup>۶</sup>

انتخاب روش‌های مذکور بستگی به نوع محلول الکترولیت و غلظت آن دارد. برای محلول‌های غلیظ الکترولیتی، اندازه‌گیری خواص فشار اسمزی و کاهش نقطه انجماد روشی مناسب است که بستگی به خواص حلال خالص و غلظت کل حل‌شونده و میزان تجزیه حل‌شونده دارد. از طرفی روش اندازه‌گیری حلالیت و پتانسیل شیمیایی بستگی به خواص الکترولیت دارد. در این جا شرح مختصری از روش‌های مذکور برای معین کردن  $\gamma_{\pm}$  ارائه می‌شود. برای مطالعه بیشتر تر به کتاب ترمودینامیک پیتزر<sup>۷</sup> (۱۹۹۵) و مراجع دیگر مراجعه شود.

### ۱۱-۱۰-۱ روش اندازه‌گیری فشار اسمزی، فشار بخار و روش ایزوپستیک

با اندازه‌گیری فشار اسمزی به عنوان تابعی از غلظت محلول می‌توان از رابطه (۱۱-۷۳) ضریب اسمزی حلال را محاسبه کرد و از رابطه مربوط مقدار ضریب اکتیویته متوسط الکترولیت را

---

1. True species  
2. Apparent species  
3. Isopiestic  
4. Freezing point depression  
5. Solubility  
6. Electrochemical potential (emf)  
7. Pitzer

به‌دست آورد. از طرفی با اندازه‌گیری فشار بخار حلال در یک سیستم دوجزئی الکترولیت (که ماده حل‌شونده غیر فرار می‌باشد) می‌توان اکتیویته حلال را به‌صورت زیر محاسبه کرد:

$$a_S = \frac{P_{(mixture)}^{VP}}{P_S^{sat}} \quad (11-10)$$

که  $P_S^{sat}$  فشار بخار اشباع حلال خالص در دمای مخلوط می‌باشد. سپس با استفاده از معادله گیس-دوهم مقدار ضریب اکتیویته متوسط الکترولیت به‌دست می‌آید. روش ایزوپستیک روشی معمولی برای اندازه‌گیری ضریب اسمزی محلول‌های الکترولیت می‌باشد. در این روش دو محلول دوجزئی الکترولیت در دو ظرف مجزا قرار داده می‌شود. در یک ظرف محلولی از الکترولیت به‌طور مثال  $NaCl$  که ترکیب آن معین بوده و ضریب اسمزی الکترولیت از قبل مشخص شده است، به‌عنوان محلول مرجع قرار داده می‌شود. در ظرفی دیگر محلولی که ضریب اکتیویته آن نامعین می‌باشد، قرار داده می‌شود. هر دو ظرف در محفظه‌ای تحت خلأ قرار می‌گیرد. در اثر تبخیر و تراکم حلال، محلول‌ها در هر دو ظرف به تعادل می‌رسند؛ به طوری که اکتیویته حلال در محلول هر دو ظرف برابر خواهد شد. بعد از حالت تعادلی غلظت یا ترکیب الکترولیت‌ها در دو محلول مذکور اندازه‌گیری می‌شود. محلولی که ضریب اسمزی آن از قبل معین می‌باشد، به‌عنوان محلول مرجع در نظر گرفته می‌شود. با استفاده از تعریف ضریب اسمزی و برابری اکتیویته حلال می‌توان رابطه زیر را نوشت:

$$\phi_S = \frac{\phi_S^{(ref)} m^{(ref)} \nu^{(ref)}}{\nu m} \quad (11-10)$$

که در این جا بالانویس « $ref$ » نمایانگر محلول مرجع می‌باشد. در این جا ملاحظه می‌شود که با داشتن مولالیت و ضریب اسمزی محلول مرجع می‌توان ضریب اسمزی محلول نامعین را از رابطه (۱۰۶-۱۱) محاسبه کرد. در رابطه بالا  $\nu$  عدد استوکیومتری نمک ( $\nu = \nu^+ + \nu^-$ ) می‌باشد.

### ۱۱-۱۰-۲ روش‌های اندازه‌گیری حلالیت و کاهش نقطه انجماد

داده‌های حلالیت نمک‌ها در حلال‌ها به‌خصوص آب به‌طور وسیعی برحسب دما جمع‌آوری شده است (لینکه و سایدل ۱۹۶۵)<sup>۱</sup>. در این صورت حتی اگر داده‌های حلالیت برای یک محلول الکترولیت وجود نداشته باشد به‌راحتی می‌توان حلالیت الکترولیت غیر فرار را در حلال اندازه‌گیری کرد. حلالیت یک الکترولیت در یک حلال در دمای ثابت عبارت است از مقدار بیشینه آن نمک در حلال که در مقداری بیش از این مقدار، نمک در محلول رسوب می‌کند. بنابراین ثابت واکنش تجزیه الکترولیت در حلال اشباع به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$K_{sp} = \frac{a_C^{v_C} a_A^{v_A}}{a_{Solid}} = \gamma_{\pm}^{v_{\pm}} m_{\pm}^{v_{\pm}} \quad (11-107)$$

که  $K_{sp}$  ضریب حلالیت یا ضرب حلالیت<sup>۲</sup> نامیده می‌شود. در این جا ملاحظه می‌شود که  $a_{Solid}$  برای نمک رسوب کرده برابر با یک می‌باشد.  $m_{\pm}$  مولالیت متوسط الکترولیت است که پیش از این برحسب مولالیت نمک محاسبه شد.  $K_{sp}$  نیز تابعی از دما است که از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$K_{sp} = \exp\left(\frac{-\Delta G_f^{\circ}}{RT}\right) \quad (11-108)$$

که  $\Delta G_f^{\circ}$  تغییرات انرژی گیبس یون‌ها در حالت استاندارد می‌باشد. بنابراین با معین بودن ضریب حلالیت و اندازه‌گیری حلالیت نمک ( $m_{\pm}$ ) در حلال می‌توان از رابطه (۱۱-۱۰۷) مقدار  $\gamma_{\pm}$  را محاسبه کرد.

روش دیگر برای اندازه‌گیری اکتیویته حلال استفاده از کاهش نقطه انجماد است. در این روش با حلالیت الکترولیت در یک حلال باعث کاهش نقطه انجماد حلال (به‌طور مثال آب)

---

1. Linke & Seidell 1965  
2. Solubility product

می‌شود؛ به طوری که با استفاده از روابط تعادلی بخار-جامد می‌توان اکتیویته حلال را به کاهش نقطه انجماد مربوط کرد. با داشتن اکتیویته حلال می‌توان ضریب اسمزی و در نتیجه ضریب اکتیویته متوسط الکتروولیت را محاسبه نمود.

### ۱۱-۱۰-۳ روش پتانسیل الکتروشیمیایی<sup>۱</sup>

استفاده از سل‌های الکتروشیمیایی از روش‌های مرسوم برای اندازه‌گیری مستقیم ضریب متوسط اکتیویته الکتروولیت‌ها در محلول می‌باشد. روش الکتروشیمیایی بر اساس واکنش‌های اکسیداسیون-احیا<sup>۲</sup> قرار دارد؛ به طوری که شدت جریان الکتریکی در این گونه سل‌ها خیلی پایین بوده و شرایط سل برگشتی<sup>۳</sup> می‌باشد. در یک سل الکتروشیمیایی که باعث اکسیداسیون و احیا در الکترودها شده است، تغییرات انرژی گیبس برای واکنش الکتروشیمیایی و برای انتقال بار الکتریکی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dN_i + n_e F E d\xi \quad (109-11)$$

که  $n_e$  تعداد مول‌های الکترونی بر واحد مول واکنشگر است که در مدار منتقل می‌شوند.  $\xi$  درجه پیشرفت واکنش و  $F$  عدد فارادی<sup>۴</sup> است که برابر با  $96485 \text{ Coulomb/mole}$  می‌باشد. در این جا  $dN_i = \nu_i d\xi$  است که در حالت تعادل و برگشتی  $dG = 0$  می‌باشد. بنابراین در فشار و دمای ثابت رابطه (۱۰۹-۱۱) به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$\left( \sum \nu_i \mu_i + n_e F E \right) d\xi = 0 \quad (110-11)$$

با انتگرال‌گیری از رابطه (۱۱۰-۱۱) در بازه  $\xi = 0$  تا  $\xi = 1$  خواهیم داشت:

---

1. Electrochemical Potential (emf)  
 2. Redox  
 3. Reversible  
 4. Faraday

ف ۱۱، محلول‌های الکترولیت ۴۶۷

$$\Delta G_{rxn} = \sum v_i \mu_i = -n_e FE \quad (11-111)$$

که  $E$  پتانسیل الکتریکی یا  $emf$  سل می‌باشد. هم‌چنین  $\Delta G$  مقدار تغییرات انرژی گیبس واکنش اکسیداسیون- احیا می‌باشد. معادله (۱۱-۱۱۱) برای شرایط استاندارد و برای سل مذکور به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Delta G_{rxn}^\circ = \sum v_i \mu_i^\circ = -n_e FE^\circ \quad (11-112)$$

با ارتباط دادن پتانسیل شیمیایی یون‌ها با اکتیویته و از هم کم کردن معادلات (۱۱-۱۱۱) و (۱۱-۱۱۲) خواهیم داشت:

$$\Delta G_{rxn} - \Delta G_{rxn}^\circ = \sum v_i (\mu_i - \mu_i^\circ) = \sum RT v_i \ln a_i \quad (11-113)$$

که با جایگزینی روابط (۱۱-۱۱۱) و (۱۱-۱۱۲) در رابطه (۱۱-۱۱۳) برای دو حالت واقعی و استاندارد خواهیم داشت:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{n_e F} \ln \left( \prod_{i=1}^m (a_i)^{\nu_i} \right) \quad (11-114)$$

معادله (۱۱-۱۱۴)، معادله نرنست<sup>۱</sup> نامیده می‌شود. این معادله نشان می‌دهد که چگونه ولتاژ یک سل برحسب اکتیویته اجزا در واکنش سل تغییر می‌کند. برای یک محلول الکترولیت دوجزئی در یک سل الکتروشیمیایی، معادله (۱۱-۱۱۴) را به صورت زیر می‌توان نوشت:

$$\ln \left( \frac{a_C^{\nu_C} a_A^{\nu_A}}{a_{Solid}} \right) = \frac{n_e F}{RT} (E^\circ - E) \quad (11-115)$$

---

1. Nernst equation

که  $a_{Solid} = 1$  می‌باشد. با نوشتن اکتیویته یون‌ها برحسب ضریب اکتیویته خواهیم داشت:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{n_e F}{RT} (E^{\circ} - E) - \ln m_{\pm} \quad (11-116)$$

همان‌گونه که از معادله (۱۱-۱۱۶) ملاحظه می‌شود، در  $m \rightarrow 0$ ،  $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$  میل خواهد کرد. بنابراین با اندازه‌گیری  $E$  برحسب  $m$  و با استفاده از روش برون‌یابی<sup>۱</sup> می‌توان مقدار  $E^{\circ}$  را محاسبه کرد. در روش دوم و برای آسان کردن برون‌یابی می‌توان از قانون حد دبای- هوکل در رقت بینهایت مقدار  $\gamma_{\pm}$  را محاسبه کرد و با استفاده از رابطه (۱۱-۱۱۶) مقدار  $E^{\circ}$  را به دست آورد. قانون حد دبای- هوکل در بخش بعد توضیح داده خواهد شد. پیتزر<sup>۲</sup> در سال ۱۹۹۵ م. مقدار  $E^{\circ}$  را برای الکترولیت‌های مختلف در کتاب «ترمودینامیک» ارائه داده است. با استفاده از روش الکتروشیمیایی مقادیر  $\gamma_{\pm}$  برای بازه وسیعی از محلول‌های دوجزئی الکترولیت اندازه‌گیری شد، سپس در کتاب رابینسون<sup>۳</sup> و استوکس<sup>۴</sup> و هم‌چنین در مقاله هارند و اون<sup>۵</sup> و هندبوک الکترولیت‌های زمایتیس<sup>۶</sup> در سال ۱۹۸۶ ارائه شده است. برای محلول‌های الکترولیت‌ها مقادیر  $\gamma_{\pm} > 1$  و  $\gamma_{\pm} < 1$  در بازه وسیعی از مولالیه اندازه‌گیری شده است. هم‌چنین مدل‌های مختلفی مانند پیتزر، بروملی، مایسنر،  $E-NRTL$ ،  $E-NRTL-NRF$  و  $E-UNIQUAC-NRF$  برای تخمین و پیش‌بینی ضریب اکتیویته متوسط الکترولیت‌ها در محلول‌های دوجزئی در دمای  $25^{\circ}C$  ارائه شد که در فصل بعد به آن‌ها پرداخته خواهد شد. در شرایطی که غلظت الکترولیت در حلال کم باشد، از نظریه دبای- هوکل برای محاسبه ضریب اکتیویته متوسط الکترولیت استفاده می‌شود که در بخش بعدی به تفسیر به آن پرداخته می‌شود.

- 
1. Extrapolation
  2. Pitzer
  3. Robinson
  4. Stokes
  5. Harned & Owen
  6. Zemaitis



## ۱۱-۱۱ نظریه دبای - هوکل<sup>۱</sup>

نظریه دبای - هوکل در سال ۱۹۲۳ م. ارائه شد. این تئوری نقطه عطفی در توسعه مدل الکترولیتی برای محلول‌های الکترولیت می‌باشد. از نقطه نظر تئوری مدل دبای - هوکل در رقت بینهایت نتایج کاملاً دقیق ارائه می‌دهد. قبل از این که به مدل مذکور پرداخته شود لازم است که نخست طبیعت نیروهای اندرکنش ملکولی در محلول‌های الکترولیت و رفتار غیر ایده‌آلی آن‌ها توضیح داده شود.

ضریب اکتیویته الکترولیت‌ها به‌طور شدیدی بستگی به غلظت آن‌ها در محلول دارد. در غلظت‌های پایین نیروهای الکترواستاتیکی<sup>۲</sup> یا نیروهای کولمبی<sup>۳</sup> در بین ذرات یونی برقرار است. همان‌گونه که در فصل هفتم به آن اشاره شد، ذرات باردار با یکدیگر اندرکنش داشته به‌طوری‌که پتانسیل اندرکنش الکترواستاتیکی با عکس فاصله ( $1/r$ ) در بین دو یون بستگی دارد. این‌گونه پتانسیل اندرکنش که با عکس فاصله متناسب بوده و در محدوده بیش‌تری از فاصله در بین دو یون اثر دارند، به «نیروهای برد - بلند»<sup>۴</sup> معروف هستند. از طرفی با افزایش غلظت الکترولیت در محلول‌ها و نزدیک‌تر شدن فاصله در بین یون‌ها، نیروهای دافعه اثرگذار می‌شوند. به‌طور کلی نیروهای اندرکنش در بین ملکول - ملکول، یون - ملکول و یون - یون، پیوندهای هیدروژنی و شیمیایی، نیروهای القایی و دیسپرشن و نیروهای دافعه به «نیروهای برد - کوتاه»<sup>۵</sup> اطلاق می‌شوند. خواص فیزیکی و ترمودینامیکی محلول‌های الکترولیتی بستگی به به دو نوع نیروهای برد - بلند و برد - کوتاه دارد، به‌طوری‌که در غلظت‌های پایین الکترولیت نیروهای برد - بلند حاکم است ولی در محلول‌های غلیظ الکترولیت نیروهای برد - کوتاه نقش اصلی را ایفا می‌کند. بنابراین انرژی گیس محلول‌های الکترولیت را به‌صورت زیر می‌توان نشان داد:

$$(g^E)_{Electrolyte} = (g^E)_{LR} + (g^E)_{SR} \quad (11-11)$$

- 
1. Debye - Hückel theory
  2. Electrostatic forces
  3. Coulombic forces
  4. Long - range
  5. Short - range forces

که « $LR$ » و « $SR$ » به ترتیب نمایانگر برد-بلند و برد-کوتاه می‌باشند. در ادامه نظریه دبای-هوکل برای رفتار غیر ایده‌آلی محلول‌های الکترولیت در حالت رقیق در شرایطی که نیروهای برد-بلند حاکم باشد، به شرح زیر توضیح داده می‌شود.

### ۱۱-۱۱-۱ نظریه حدی دبای-هوکل<sup>۱</sup>

در نظریه دبای-هوکل فرضیه‌های ساده شونده زیر اعمال می‌شود:

۱- فقط اندرکنش یونها (کاتیون و آنیون) در محلول مورد توجه بوده و حلال به صورت یک محیط پیوسته بدون ساختار با مقدار دی‌الکتریک ثابت ( $D$ ) و ضریب عبوری<sup>۲</sup> مطلق ( $\epsilon$ ) در نظر گرفته می‌شود.

۲- برای تخمین آثار متوسط یونها مفهوم اتمسفر یونی به صورت کروی و متقارن در محیط پیوسته حلال در نظر گرفته می‌شود.

۳- یونها به صورت کره‌های سخت باردار<sup>۳</sup> در نظر گرفته شده است؛ به طوری که دیگر یون‌های موجود در حلال به صورت ابر یا اتمسفر یونی اطراف یون مرکزی را احاطه کرده‌اند. در این حالت از مدل اولیه<sup>۴</sup> برای انرژی پتانسیل اندرکنش مابین یونها به صورت زیر استفاده می‌شود:

$$\begin{cases} \psi_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{D r_{ij}} & (r_{ij} \geq a) \\ \psi_{ij} = \infty & (r_{ij} < a) \end{cases} \quad (11-118)$$

که  $r_{ij}$  فاصله بین یونها و  $z_j, z_i$  بار الکتریکی یونها هستند.

۴- از معادله پیوسته توزیع پوسان-بولتزمن<sup>۵</sup> برای وابستگی پتانسیل کل الکتریکی به توزیع بار یونها در محیط پیوسته حلال به صورت زیر استفاده می‌شود:

---

1. Debye-Hückel limiting law  
 2. Absolute permittivity  
 3. Charged hard sphere  
 4. Primitive model  
 5. Poisson - boltzmann

ف ۱۱، محلول‌های الکترولیت ۴۷۱

$$\nabla^2 \psi_i = \frac{-4\pi\rho}{D} \quad (11-119)$$

که  $\psi_i$  پتانسیل میدان الکتریکی کل محلول،  $\rho$  دانسیته بارالکتریکی و  $\nabla^2$  لاپلاسیان می‌باشد. در این جا نخست مدلسازی از محلول رقیق (الکترولیت که از یون‌های کروی با بارهای  $q^+$  و  $q^-$  تشکیل شده است) آغاز می‌شود. فرض کنید که یون‌ها با شعاع  $a$  باشند، انرژی برگشتی لازم در دما و فشار ثابت برای تغییر انرژی گیبس یا پتانسیل شیمیایی ( $\Delta G$  یا  $\Delta\mu$ ) از حالت اجزای بدون بار به اجزا باردار (یون‌ها) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$W_i^{rev} = W_i + W_{ij} \quad (11-120)$$

که در رابطه بالا

$W_i$  = کار لازم برای باردار کردن یک یون کروی و ایزوله با شعاع  $a$  در حلال خالص  
 $W_{ij}$  = کار اضافه و لازم برای باردار کردن یک یون در حضور همه یون‌های دیگر  
 بنابراین در این جا علاقه‌مندی به پیدا کردن مقدار  $W_{ij}$  وجود دارد که مربوط به ضریب اکتیویته یون  $i$  ( $\gamma_i$ ) می‌باشد و با در نظر گرفتن رقت بینهایت به‌عنوان مرجع تعریف می‌شود، پس می‌توان نوشت:

$$W_{ij} = W_i^{rev} - W_i = \Delta\mu_{ij} = kT \ln \gamma_i \quad (11-121)$$

که معادله (۱۲۱-۱۱) برپایه یون نوشته شده است.

حالا در این جا یک یون ایزوله را در یک محیط بینهایت رقیق پیوسته در نظر بگیرید که می‌خواهیم از بار صفر ( $q=0$ ) به  $q=q_i$  باردار شود. مقدار کار لازم به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\delta W_i = \psi_{ii} dq_i \quad (11-122)$$

$\psi_{ii}$  میدان پتانسیل الکتریکی در بین دو یون  $i-i$  می‌باشد که از قانون کولمب به دست می‌آید، پس با انتگرال‌گیری معادله (۱۱-۱۲۲) خواهیم داشت:

$$W_i = \int_0^{q_i} \psi_{ii} dq_i = \int_0^{q_i} \frac{q_i}{Da} dq_i = \frac{q_i^2}{2Da} = \frac{(z_i e)^2}{2Da} \quad (11-123)$$

که  $e$  بار الکترون و  $z_i$  تعداد بار الکتریکی یون  $i$  می‌باشد. هم‌چنین  $\epsilon = \epsilon_0 D$  است که  $\epsilon_0 = 8.8541878 \times 10^{-12} \text{ (Coulomb)}^2 / \text{Jm}$  می‌باشد.

در این صورت اگر مقدار  $W_i^{rev}$  معین شود، سپس  $W_{ij}$  محاسبه می‌شود، آن‌گاه مقدار  $\gamma_i$  را می‌توان از معادله (۱۱-۱۲۱) به دست آورد. اگر پتانسیل الکتریکی در نقطه داده شده به صورت  $\psi_i$  باشد، انرژی یک یون با بار  $z_i e$  برابر با  $z_i e \psi_i$  خواهد بود. در اینجا یون  $i$  را با بار  $z_i e$  و شعاع  $a$  در نظر بگیرید. تعداد یون‌های مثبت و منفی بر واحد حجم محلول اطراف یون مرکزی در فاصله  $r$  به صورت‌های زیر نوشته می‌شود:

$$N_A n'_+ = N_A n_+ \exp\left(-\frac{z_+ e \psi_i}{kT}\right) \quad (11-124)$$

$$N_A n'_- = N_A n_- \exp\left(-\frac{z_- e \psi_i}{kT}\right) \quad (11-125)$$

که  $n_+$  و  $n_-$  تعداد مول‌های کاتیون و آنیون در واحد حجم در  $\psi_i = 0$  می‌باشد.  $n'_+$  و  $n'_-$  تعداد مول‌های کاتیون و آنیون در واحد حجم با انرژی پتانسیل  $\psi_i$  می‌باشد. بنابراین دانسیته بار الکتریکی کل یون‌ها به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\rho = \sum_{i=1}^m z_i e n_i N_A \exp\left(-\frac{z_i e \psi_i}{kT}\right) \quad (11-126)$$

ف ۱۱، محلول‌های الکترولیت ۴۷۳

از این رو با استفاده از معادله پوسان-بولتزمان می‌توان نوشت:

$$\nabla^2 \psi_t = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi_t}{dr} \right) = \frac{-4\pi e}{D} \sum_{i=1} z_i n_i N_A \exp\left(-\frac{z_i e \psi_t}{kT}\right) \quad (127-11)$$

از طرفی به علت پیچیدگی معادله (۱۲۷-۱۱) لازم است از عبارت بسط به صورت زیر استفاده شود.

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \dots \quad (128-11)$$

بنابراین چون  $\left(-\frac{z_i e \psi_t}{kT}\right) < 1$  می‌باشد، پس می‌توان نوشت:

$$\exp\left(-\frac{z_i e \psi_t}{kT}\right) = 1 - \frac{z_i e \psi_t}{kT} + \frac{z_i^2 e^2 \psi_t^2}{2k^2 T^2} + \dots \quad (129-11)$$

در این جا از عبارت‌های درجه دوم و بالاتر صرف نظر می‌کنیم، پس با جایگذاری رابطه (۱۲۹-۱۱) در (۱۲۷-۱۱) خواهیم داشت:

$$\nabla^2 \psi_t = \frac{-4\pi}{D} \sum_{i=1} z_i n_i N_A e \left( 1 - \frac{z_i e \psi_t}{kT} \right) \quad (130-11)$$

با استفاده از اصل «ختی الکتریکی» خواهیم داشت:

$$\sum_i z_i n_i e = 0 \quad (131-11)$$

در این صورت با اعمال معادله (۱۱-۱۳۱)، معادله (۱۱-۱۳۰) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi_t}{dr} \right) = \kappa^2 \psi \quad (11-132)$$

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{DkT} \sum n_i z_i^2 \quad (11-133)$$

معادله (۱۱-۱۳۲) یک معادله ساده دیفرانسیلی است که جواب عمومی آن به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\psi_t = C_1 \frac{\exp(-\kappa r)}{r} + C_2 \frac{\exp(\kappa r)}{r} \quad (11-134)$$

شرط مرزی برای حل این معادله به صورت زیر می‌باشد:

$$\psi_t \rightarrow 0 \text{ as } r \rightarrow \infty$$

بنابراین با اعمال کردن شرط مرزی مذکور، عبارت دوم از طرف راست معادله (۱۱-۱۳۴) حذف می‌شود، در این صورت خواهیم داشت:

$$\psi_t = C_1 \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad (11-135)$$

از این رو با بسط معادله (۱۱-۱۳۵) خواهیم داشت:

$$\psi_t = \frac{C_1}{r} \left( 1 - \kappa r + \frac{\kappa^2 r^2}{2!} + \dots \right) \approx \frac{C_1}{r} (1 - \kappa r) \quad (11-136)$$

ف ۱۱، محلول‌های الکترولیت ۴۷۵

در غلظت‌های خیلی پایین یون‌ها (رقت بینهایت)،  $\kappa \rightarrow 0$  خواهد بود، پس استفاده از قانون کولمب پتانسیل الکتریکی در نقطه داده شده به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\psi_{i(\kappa=0)} = \frac{z_i e}{Dr} \quad (11-137)$$

از طرفی معادله (۱۱-۱۳۶) در  $\kappa = 0$  به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\psi_{i(\kappa=0)} = \frac{C_1}{r} \quad (11-138)$$

در این صورت با مقایسه دو معادله (۱۱-۱۳۷) و (۱۱-۱۳۸) خواهیم داشت:

$$C_1 = \frac{z_i e}{D} \quad (11-139)$$

بنابراین با جایگذاری  $C_1$  از معادله (۱۱-۱۳۹)، رابطه (۱۱-۱۳۶) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\psi_i = \frac{z_i e}{D} \left( \frac{1}{r} - \kappa \right) \quad (11-140)$$

در نتیجه کل کار برگشتی برای فرایند بارگذاری یون  $i$  در  $r = a$  و با حضور یون‌های دیگر در محلول رقیق به صورت زیر به دست می‌آید:

$$W_i^{rev} = \int_0^{q_i = z_i e} \psi_i dq_i = \int_0^{z_i} \frac{z_i e}{D} \left( \frac{1}{a} - \kappa \right) e dz_i \quad (11-141)$$

در این جا فرض می‌شود که  $\kappa$  مستقل از بار الکتریکی یون‌ها بوده و این در حالتی است که محلول رقیق باشد. در این حالت فرض می‌شود که یون مورد نظر به صورت بار نقطه‌ای در  $a \rightarrow 0$  فرض شود، پس با انتگرال‌گیری از معادله (۱۱-۱۴۱) خواهیم داشت:

$$W_i^{rev} = \frac{(z_i e)^2}{2Da} - \frac{(z_i e)^2 \kappa}{2D} \quad (11-142)$$

از این رو با جایگذاری معادلات (۱۱-۱۴۲) و (۱۱-۱۲۳) در رابطه (۱۱-۱۲۱) خواهیم داشت:

$$kT \ln \gamma_i = W_{ij} = W_i^{rev} - W_i = -\frac{(z_i e)^2 \kappa}{2D} \quad (11-143)$$

با استفاده از رابطه (۱۱-۱۴۳) ضریب اکتیویته کاتیون و آنیون به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\ln \gamma_+ = -\frac{(z_+ e)^2 \kappa}{2DkT} \quad ; \quad \ln \gamma_- = -\frac{(z_- e)^2 \kappa}{2DkT} \quad (11-144)$$

با استفاده از تعریف ضریب اکتیویته متوسط الکترولیت می‌توان نوشت:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{1}{\nu} (\nu_+ \ln \gamma_+ + \nu_- \ln \gamma_-) \quad (11-145)$$

با جایگذاری دو معادله رابطه (۱۱-۱۴۴) در رابطه (۱۱-۱۴۵) خواهیم داشت:

$$\nu \ln \gamma_{\pm} = \frac{-e^2 \kappa}{2DkT} (\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2) \quad (11-146)$$



ف ۱۱، محلول‌های الکترولیت ۴۷۷

در این صورت با داشتن اصل خنثی بودن بار الکتریکی  $v_+z_+ + v_-z_- = 0$ ، عبارت داخل پراتنز در معادله (۱۴۶-۱۱) به شرح زیر حاصل می‌شود:

$$z_+(v_+z_+ + v_-z_-) = v_+z_+^2 + v_-z_-z_+ \quad (۱۴۷-۱۱)$$

$$z_-(v_+z_+ + v_-z_-) = v_+z_+z_- + v_-z_-^2 \quad (۱۴۸-۱۱)$$

با جمع کردن دو معادله (۱۴۷-۱۱) و (۱۴۸-۱۱) می‌توان نوشت:

$$v_+z_+^2 + v_-z_-^2 = -(v_+ + v_-)(z_+z_-) = -v(z_+z_-) \quad (۱۴۹-۱۱)$$

حال با جایگذاری رابطه (۱۴۹-۱۱) در رابطه (۱۴۶-۱۱) خواهیم داشت:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{e^2 \kappa (z_+z_-)}{2DkT} \quad (۱۵۰-۱۱)$$

در رابطه (۱۳۳-۱۱)،  $n_i$  (مول بر واحد حجم) برحسب مولاریتی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$n_i = \frac{C_i}{1000} \quad ; C_i = \text{مولاریته} \quad (۱۵۱-۱۱)$$

رابطه زیر برای ارتباط مولاریتی و مولالیتی برای جزء  $i$  نوشته می‌شود.

$$n_i = \frac{1000m_i\rho}{1000 + m_iM_i} \quad (۱۵۲-۱۱)$$

که  $\rho$  دانسیته محلول الکترولیت،  $m_i$  و  $M_i$  به ترتیب مولالیته و وزن ملکولی یون می‌باشد. در شرایطی که محلول رقیق باشد،  $m_i M_i \ll 1000$  است، پس معادله (۱۱-۱۵۲) به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$C_i = m_i \rho_o \quad ; \quad (\rho \approx \rho_o) \quad (11-153)$$

که  $\rho_o$  دانسیته حلال خالص می‌باشد، پس با جایگذاری رابطه (۱۱-۱۵۳) در رابطه (۱۱-۱۵۱) خواهیم داشت.

$$n_i = \frac{m_i \rho_o}{1000} \quad (11-154)$$

بنابراین رابطه (۱۱-۱۳۳) با استفاده از رابطه (۱۱-۱۵۴) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2 N_A \rho_o}{1000 D k T} \sum m_i z_i^2 \quad (11-155)$$

لوییس و راندال<sup>۱</sup> رابطه زیر را برای قدرت یونی<sup>۲</sup> تعریف کردند:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (11-156)$$

که  $z_i$  بار یون‌ها بوده و  $I$  برحسب  $mol/kg$  می‌باشد. با جایگذاری رابطه (۱۱-۱۵۶) در معادله (۱۱-۱۵۵) خواهیم داشت:

$$\kappa^2 = \frac{8\pi e^2 N_A \rho_o}{1000 D k T} I \quad (11-157)$$

1. Lewis - Randall  
2. Ionic strength

ف ۱۱، محلول‌های الکترولیت ۴۷۹

بنابراین با جایگذاری رابطه (۱۱-۱۵۷) در معادله (۱۱-۱۵۰)، ضریب اکتیویته متوسط الکترولیت در رقت بینهایت به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = -A_{\gamma} |z_{+} z_{-}| I^{1/2} \quad (11-158)$$

$$A_{\gamma} = \left( \frac{e}{\sqrt{DkT}} \right)^3 \sqrt{\frac{2\pi\rho_0 N_A}{1000}} = \frac{4.2013 \times 10^6 \rho_0^{1/2}}{(DT)^{3/2}} \quad (11-159)$$

با جایگذاری رابطه (۱۱-۱۵۷) در (۱۱-۱۴۴)، ضریب اکتیویته یون‌ها برحسب مولالیت به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\ln \gamma_i^{(m)} = -A_{\gamma} z_i^2 I^{1/2} \quad (11-160)$$

با استفاده از معادله (۱۱-۴۷)، ضریب اسمزی نیز در رقت بینهایت به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\phi = 1 - A_{\phi} |z_{+} z_{-}| I^{1/2} \quad (11-161)$$

که رابطه زیر در بین  $A_{\phi}$  و  $A_{\gamma}$  برقرار است.

$$A_{\phi} = \frac{1}{3} A_{\gamma} \quad (11-162)$$

برای حلال آب در  $25^{\circ}C$  و فشار اتمسفر،  $D = 78.41$  و  $\rho_0 = 0.997 \text{ g cm}^{-3}$  است، پس با استفاده از رابطه (۱۱-۱۵۹)، مقدار  $A_{\gamma} = 1.174 \text{ mol}^{1/2} \text{ kg}^{-1/2}$  می‌باشد. در این صورت قانون حد دبابی- هوکل به صورت زیر برای محلول‌های آبی به دست می‌آید:

$$\log \gamma_{\pm}^{(m)}(25^{\circ}\text{C}, \text{aqueous}) = -0.510 |z_+ z_-| I^{1/2} \quad (11-163)$$

که در معادله (۱۱-۱۶۳) مقدار  $A_{\gamma}$  به پایه لگاریتم اعشاری (۱۰) تبدیل شده است. بنابراین اثر الکترولیت حل‌شونده در حلال و در حالت رقت بینهایت به صورت زیر نتیجه‌گیری می‌شود:

$$1 - \log_{10} \gamma_{\pm}^{(m)} \text{ به ریشه دوم قدرت یونی } (\sqrt{I}) \text{ بستگی دارد.}$$

۲- مقدار لگاریتم ضریب متوسط اکتیویته با قدرمطلق حاصلضرب بارهای یون‌ها متناسب است.

۳- ضریب اکتیویته یون‌ها به ثابت دی‌الکتریک و دانسیته حلال بستگی دارد.

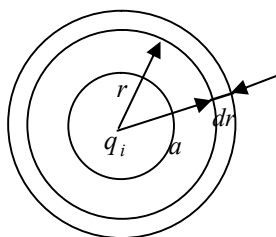
معادله (۱۱-۱۶۳) برای حالت‌های خیلی رقیق محلول‌های الکترولیت صادق می‌باشد و

معمولاً برای قدرت‌های یونی کم‌تر از  $m = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$  مناسب است.

### ۱۱-۱۱-۲ نظریه دبای - هوکل تعمیم یافته

برای در نظر گرفتن اندازه یون‌ها ( $a$ ) از راه دیگر می‌توان ثابت  $C_1$  را در معادله (۱۱-۱۳۵) به دست آورد. در این جا کل بار الکتریکی در حجم کروی مورد توجه با شعاع  $a$  برای هر یون به صورت  $q_i = z_i e$  می‌باشد. از طرفی دانسیته بار الکتریکی با بسط عبارت نمایی در رابطه (۱۱-۱۲۶) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\rho = -\frac{e^2 \psi_i N_A^2}{kT} \sum n_i z_i^2 \quad (11-164)$$



شکل ۱۱-۴ دانسیته بار الکتریکی برای یک یون در شعاع  $a$

ف ۱۱، محلول‌های الکترولیت ۴۸۱

بنابراین کل دانسیته بار الکتریکی در حجم مورد نظر برای یک یون کروی با شعاع  $r = a$  به صورت زیر به دست می‌آید:

$$z_i e = \int_a^\infty 4\pi r^2 \rho dr \quad (11-165)$$

پس با استفاده از رابطه (۱۱-۱۳۵) برای مقدار  $\psi_i$  مقدار  $\rho$  از رابطه (۱۱-۱۶۴) به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$\rho = -\frac{N_A e^2}{kT} \sum_{i=1} n_i z_i^2 \left( C_1 \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \right) \quad (11-166)$$

با جایگذاری رابطه (۱۱-۱۶۶) در رابطه (۱۱-۱۶۵) خواهیم داشت:

$$z_i e = -\frac{4\pi e^2 N_A C_1}{kT} \left[ \sum_{i=1} n_i z_i^2 \right] \int_a^\infty r \exp(-\kappa r) dr \quad (11-167)$$

با توجه به تعریف  $\kappa$  در معادله (۱۱-۱۳۳)، رابطه (۱۱-۱۶۷) بعد از انتگرال‌گیری به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$z_i e = -DC_1 \kappa^2 \left( \frac{r}{\kappa} + \frac{1}{\kappa^2} \right) \exp(-\kappa r) \Big|_a^\infty \quad (11-168)$$

$C_1$  از رابطه (۱۱-۱۶۸) به صورت زیر به دست می‌آید:

$$C_1 = \frac{z_i e \exp(\kappa a)}{D(1 + \kappa r_0)} \quad (11-169)$$

در این صورت با جایگذاری رابطه (۱۱-۱۶۹) در معادله (۱۱-۱۳۵) خواهیم داشت:

$$\psi_i = \left[ \frac{z_i e}{D} \left( \frac{\exp(\kappa a)}{1 + \kappa a} \right) \left( \frac{\exp(-\kappa a)}{r} \right) \right] \quad (11-170)$$

پس با جایگذاری رابطه (۱۱-۱۷۰) در معادله (۱۱-۱۴۱) برای محاسبه  $W_i^{rev}$  و سپس  $W_{ij}$  به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$W_{ij} = - \frac{e^2 N_A \sum n_i z_i^2}{3D} \kappa g(\kappa a) \quad (11-171)$$

$$g(\kappa a) = \frac{3}{(\kappa a)^3} \left[ \ln(1 + \kappa a) - \kappa a + \frac{(\kappa a)^2}{2} \right] \quad (11-172)$$

از این رو با استفاده از رابطه (۱۱-۱۳۱) خواهیم داشت:

$$kT \ln \gamma_i = W_{ij} = \frac{1}{N_A} \left( \frac{\partial G^{Ex}}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} \quad (11-173)$$

که  $G^{Ex}$  انرژی گیس فزونی را نشان می‌دهد. در این صورت با استفاده از تعریف  $\kappa$ ، معادله (۱۱-۱۳۳) و وابستگی  $\kappa$  به  $v$  (حجم مولی محلول) با جایگذاری رابطه (۱۱-۱۷۱) در معادله (۱۱-۱۷۳) خواهیم داشت:

$$\ln \gamma_i = - \frac{(z_i e)^2 \kappa}{2DkT} \frac{1}{1 + \kappa a} + \frac{\bar{v}_i kT}{6N_A a^3} (\kappa a)^3 f(\kappa a) \quad (11-174)$$

ف ۱۱، محلول‌های الکترولیت ۴۸۳

$$f(\kappa a) = \frac{3}{(\kappa a)^3} \left[ 1 + \kappa a - \frac{1}{1 + \kappa a} - 2 \ln(1 + \kappa a) \right] \quad (11-175)$$

که  $\bar{v}_i$  حجم مولی جزئی یون  $i$  می‌باشد. از این رو با استفاده از تعریف  $\gamma_{\pm}$ ، (براساس آنچه پیش از این توضیح داده شد) معادله ضریب متوسط اکتیویته الکترولیت به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{-e^2 |z_+ z_-|}{2DkT} \left( \frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) + \frac{2\bar{v}_{ij} (\kappa a)^3}{N_A a^3 \nu} f(\kappa a) \quad (11-176)$$

که  $\bar{v}_{ij}$  حجم مولی جزئی الکترولیت  $ij$  می‌باشد. خوشبختانه در غلظت‌های بالاتر الکترولیت عبارت دوم رابطه (۱۱-۱۷۶) قابل اغماض می‌باشد، پس معادله (۱۱-۱۷۵) ساده شده و با نوشتن  $\kappa$  برحسب  $I$  خواهیم داشت:

$$\log \gamma_{\pm}^{(m)} = \frac{-A_{\gamma} |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} \quad (11-177)$$

به رابطه (۱۱-۱۷۷) معادله دبای-هوکل تعمیم یافته اطلاق می‌شود که پارامترهای  $A_{\gamma}$  و  $B$  به صورت زیر می‌باشند:

$$A_{\gamma} = \frac{1}{2.303} \left( \frac{2\pi N_A \rho_0}{1000} \right)^{1/2} \left( \frac{e^2}{DkT} \right)^{3/2} = \frac{1.8248 \times 10^6 \rho_0^{1/2}}{(DT)^{3/2}} \left( \frac{kg}{mol} \right)^{1/2} (T \text{ in } K) \quad (11-178)$$

$$B = e \left( \frac{8\pi N_A \rho_0}{1000 DkT} \right)^{1/2} = \frac{5.0292 \times 10^{11} \rho_0^{1/2}}{(DT)^{1/2}} m^{-1} \left( \frac{kg}{mol} \right)^{1/2} \quad (11-179)$$

در عمل شعاع یونی بازه  $(2-6) \times 10^{-10}$  برحسب متر ( $m$ ) می‌باشد. برای آب در دمای  $25^\circ C$  خواهیم داشت:

$$A_\gamma = 0.510 (kg/mol)^{1/2} \quad ; \quad B = 3.2865 \times 10^9 m^{-1} (kg/mol)^{1/2}$$

$$a = 3.5 \times 10^{-10} m \quad ; \quad Ba = 1 (kg/mol)^{1/2}$$

بنابراین با استفاده از مقادیر بالا معادله (۱۱-۱۷) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\log \gamma_{\pm}^{(m)}(25^\circ C, \text{aqueous}) = \frac{-0.510 |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} \quad (11-18)$$

معادله (۱۱-۱۸) تا  $I = 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$  مناسب است و برای  $I = 1 \text{ mol kg}^{-1}$  معادله تجربی زیر پیشنهاد می‌شود:

$$\log \gamma_{\pm}^{(m)} = \frac{-0.510 |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + bI \quad (11-18)$$

که  $b$  یک پارامتر تنظیمی است و از برازش داده‌های  $\gamma_{\pm}$  برای هر الکترولیت به دست می‌آید.

### ۱۱-۱۱-۳ نظریه پیتزر-دبای-هوکل<sup>۱</sup>

پیتزر به جای قدرت یونی برحسب مولالیته، قدرت یونی برحسب کسر مولی را به صورت زیر پیشنهاد کرد:



ف ۱۱، محلول‌های الکترولیت ۴۸۵

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_{i=1} x_i z_i^2 \quad (11-182)$$

پیتزر نظریه دبای- هوکل را برای نیروهای برد- بلند برحسب  $I_x$  برای جزء یونی به صورت زیر اصلاح کرد.

$$(\ln \gamma_i^*)_{PDH} = -\sqrt{\frac{1000}{M_S}} A_\phi z_i^2 \left[ \frac{2}{\rho^*} \ln(1 + \rho^* I_x^{1/2}) + \frac{I_x^{1/2} (1 - 2I_x/z_i^2)}{(1 + \rho^* I_x^{1/2})} \right] \quad (11-183)$$

معادله (۱۱-۱۸۳) به معادله پیتزر- دبای- هوکل ( $PDH$ ) معروف است که  $A_\phi$  و  $\rho^*$  به صورت زیر به دست می‌آیند:

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left( \frac{2\pi N_A \rho_c}{1000} \right)^{1/2} \left( \frac{e^2}{DkT} \right)^{3/2} \quad (11-184)$$

$$\rho^* = a \left( \frac{2 \times 10^6 e^2 N_A \rho_c}{M_S DkT} \right) = \text{پارامتر نزدیک‌ترین فاصله} \quad (11-185)$$

که در این معادله خواهیم داشت:

$a =$  شعاع کره سخت<sup>۱</sup>

$M_S =$  وزن ملکولی حلال ( $g/mol$ )

$\rho_c =$  دانسیته حلال ( $g/cm^3$ )

$A_\phi$  و  $\rho^*$  برای حلال آب در دمای  $25^\circ C$  محاسبه شده و به صورت زیر ارائه شده است:

---

1. Hard core radius

$$A_\phi = 0.39095 \quad ; \quad \rho^* = 14.9 \quad (11-186)$$

### ۱۱-۱۱-۴ ضریب اکتیویته حلال بر حسب دبای - هوکل

با استفاده از معادله گیبس - دوهم، رابطه (۱۱-۶۵)، اکتیویته حلال به صورت زیر به دست می‌آید:

$$d \ln a_S = -\frac{M_S}{1000} \nu m d \ln(m_{\pm} \gamma_{\pm}^{(m)}) = -\frac{M_S}{1000} [\nu dm + \nu m d \ln \gamma_{\pm}^{(m)}] \quad (11-187)$$

با جایگزینی معادله (۱۱-۱۷۷) در معادله (۱۱-۱۸۷) و انتگرال‌گیری خواهیم داشت:

$$(\ln \gamma_S)_{DH} = \frac{2A_\gamma M_S}{(10B')^3} \left[ 1 + B' \sqrt{I} - \frac{1}{1 + B' \sqrt{I}} - 2 \ln(1 + B' \sqrt{I}) \right] \quad (11-188)$$

که  $B' = Ba$  بوده و زیرنویس « $DH$ » به مفهوم دبای - هوکل می‌باشد.

به همین ترتیب با به دست آوردن ضریب متوسط اکتیویته از رابطه (۱۱-۱۸۳)، جایگزینی

آن در معادله (۱۱-۱۸۷) و انتگرال‌گیری خواهیم داشت:

$$(\ln \gamma_S)_{PDH} = \frac{\nu x_E}{x_S} \left( \frac{1000}{M_S} \right)^{1/2} A_\phi \left( \frac{|z_+ z_-| I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho^* I_x^{1/2}} \right) \quad (11-189)$$

که  $x_S$  و  $x_E$  به ترتیب کسر مولی الکترولیت و حلال می‌باشند.

## ۱۱-۱۲ خلاصه

در این فصل به بررسی محلول‌های الکترولیت پرداخته شد. به طور معمول محلول‌های الکترولیتی آبی را به سه گروه محلول‌های الکترولیت قوی، محلول‌های الکترولیت کمپلکس و محلول‌های الکترولیت ضعیف تقسیم می‌کنند. برای رفتار غیر ایده‌آلی محلول‌های الکترولیت

مانند دیگر محلول‌ها از ضریب اکتیویته استفاده می‌شود. دو نوع دسته‌بندی در منابع برای ضریب اکتیویته الکترولیت‌ها ارائه شده است. در روش اول استفاده از مدل‌های مولکولی ضریب اکتیویته محلول‌های غیر الکترولیت برای مخلوط‌های الکترولیتی می‌باشد. در گروه دوم از مدل‌ها، توابع و معادلات خاص با توجه به اجزای یونی برای محلول‌های الکترولیتی توسعه داده می‌شود. در حالت کلی سه نوع ضریب اکتیویته در سه مقیاس غلظت به صورت ضریب اکتیویته مولاریتی ( $\gamma_i^C$ )، ضریب اکتیویته مولالیته ( $\gamma_i^m$ ) و ضریب اکتیویته نامتقارن کسرمولی ( $\gamma_i^x$ ) تعریف می‌شوند. یکی از خواص ترمودینامیکی مهم در محلول‌های الکترولیت، اکتیویته و ضریب اکتیویته متوسط می‌باشد که به ترتیب با  $a_{\pm}$  و  $\gamma_{\pm}$  نمایش داده می‌شود. برحسب تعریف‌های  $a_{\pm}$  و  $\gamma_{\pm}$ ، مقدار  $\gamma_{\pm}$  خیلی به عدد یک در محلول‌های رقیق نزدیک است، اما در سیستم‌های نرمال شده متقارن مقدار  $\gamma_{\pm}$  در رقت بینهایت از مقدار یک فاصله دارد. از طرفی برای معین کردن  $\gamma_{\pm}$  از راه تجربی لازم است تا از اندازه‌گیری ضریب اسمزی عملی برای حلال استفاده شود. ضریب اکتیویته متوسط مربوط به الکترولیت است و رفتار غیر ایده‌آلی آنرا توصیف می‌کند. اما ضریب اسمزی مرتبط به حلال می‌باشد، به گونه‌ای که رفتار غیر ایده‌آلی حلال را بزرگ نشان می‌دهد. در تئوری محلول‌های الکترولیت دو چارچوب لوییس - راندال و مک میلان - مایر مورد توجه قرار گرفته است. متغیرهای چارچوب لوییس - راندال ( $T, P, x_i$ ) می‌باشد و متغیرهای چارچوب مک میلان - مایر ( $T, V, x_i$ ) فرض می‌شود. هم‌چنین داده‌های ضریب اکتیویته برای محلول‌های الکترولیت در  $25^\circ C$  و یک اتمسفر بیش‌تر قابل دسترس می‌باشد.

کاربردهای زیادی برای محلول‌های الکترولیت در دما و فشارهای خیلی بالا می‌باشد؛ به عنوان مثال شورابه‌ها در مخازن نفت و گاز در دمای  $600^\circ C$  و فشارهای چندین کیلوبار وجود دارد. بنابراین لازم است تا آثار دما و فشار بر ضریب اکتیویته یون‌ها در شرایط متفاوت بررسی شود که به روابط آن‌ها در متن فصل پرداخته شد. برای محلول‌های الکترولیت روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری ضریب اکتیویته متوسط الکترولیت‌ها به صورت فشار اسمزی، فشار بخار و روش‌های ایزوپستیک، کاهش نقطه انجماد، حلالیت و پتانسیل الکتروشیمیایی ارائه شده است. انتخاب روش‌های مذکور بستگی به نوع محلول الکترولیت و غلظت آن دارد. ضریب اکتیویته الکترولیت‌ها به طور شدیدی بستگی به غلظت آن‌ها در محلول

دارد. در غلظت‌های پایین نیروهای الکترواستاتیک یا نیروهای کولمبی مابین ذرات یونی برقرار است. در محلول‌های الکترولیت در حالت کلی، نیروها به دو دسته نیروهای برد بلند و نیروهای برد کوتاه دسته‌بندی می‌شوند. خواص فیزیکی و ترمودینامیکی محلول‌های الکترولیتی بستگی به دو نوع نیروهای مذکور دارد؛ به طوری که در غلظت‌های پایین الکترولیت نیروهای برد- بلند حاکم بوده و در محلول‌های غلیظ الکترولیت نیروهای برد- کوتاه نقش اصلی را ایفا می‌کنند. نظریه دبای- هوکل در سال ۱۹۲۳ م. ارائه شد. این تئوری نقطه عطفی در توسعه مدل الکترولیتی برای محلول‌های الکترولیت می‌باشد. از نقطه نظر تئوری مدل دبای- هوکل در رقت بینهایت نتایج کاملاً دقیق ارائه می‌دهد. در ادامه اصلاحاتی روی مدل دبای- هوکل انجام گرفت که باعث بهبود مدل و افزایش محدوده غلظت کارایی مدل شد. در مدل پیترز- دبای- هوکل پیترز به جای قدرت یونی برحسب مولالیته، قدرت یونی برحسب کسر مولی ( $I_x$ ) به کار رفته است؛ به طوری که نظریه دبای- هوکل برای نیروهای برد- بلند برحسب  $I_x$  برای اجزای یونی اصلاح شده است.

### پرسش

- ۱- با اندازه‌گیری نیروی الکتروشیمیایی ( $emf$ ) ثابت ضریب حلالیت  $AgCl$  در دمای  $25^\circ C$  برابر با  $K_{sp} = 1.72 \times 10^{-10}$  (واحد مولال) می‌باشد.  
الف) حلالیت (برحسب  $mol\ kg^{-1}$ )  $AgCl$  در آب خالص را حساب کنید.  
ب) اگر مقدار کافی  $NaCl$  به سیستم اضافه شود تا محلول 0.01 مولال  $NaCl$  تشکیل شود، حلالیت  $AgCl$  در محلول جدید چه میزان می‌باشد.  
ج) حلالیت  $AgCl$  در محلول 0.01 مولال  $NaNO_3$  چه میزان می‌باشد.
- ۲- در  $25^\circ C$  حلالیت  $PbI_2$  در آب برابر با  $1.66 \times 10^{-3}\ mol\ kg^{-1}$  می‌باشد. در همان فشار حلالیت  $PbI_2$  در یک محلول 0.01 مولال  $KI$  را محاسبه کنید.
- ۳- برای محلول 0.12 مولال  $K_2SO_4$  در  $25^\circ C$ ، ضریب اکتیویته یونی متوسط آزمایشگاهی ( $\gamma_{\pm}^{(m)}$ ) برابر با 0.40 است. فشار تعادلی آب بالای محلول  $K_2SO_4$  0.33 مولال در  $25^\circ C$  را محاسبه کنید.

ف ۱۱، محلول‌های الکترولیت ۴۸۹

فشار بخار آب خالص در دمای  $25^\circ C$  برابر با 0.0317 می‌باشد. برای محلول‌های الکترولیت با غلظت متوسط، معادله دبی-هوکل تعمیم یافته به شرح زیر می‌باشد:

$$\log \gamma_{\pm}^{(m)} = \frac{-A_{\gamma} |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} + bI$$

برای آب در  $25^\circ C$ ،  $A_{\gamma} = 1.174 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$  و  $B = 0.33 \text{ kg}^{1/2} A^\circ^{-1}$  می‌باشد. پارامترهای  $a$  و  $b$  مخصوص نمک  $K_2SO_4$  می‌باشند و  $a = 4.0 A^\circ$  است. زمانی که از معادله ضریب اکتیویته بالا استفاده می‌شود، ضریب اسمزی برای آب با استفاده از رابطه گییس-دوهم بر اساس رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\phi = 1 - \frac{A_{\gamma}}{3} |z_+ z_-| I^{1/2} \sigma(BaI^{1/2}) + \frac{bI}{2}$$

که  $\sigma(y)$  تابعی به شکل زیر است

$$\sigma(y) = \frac{3}{y^3} \left[ 1 + y - 2 \ln(1 + y) - \frac{1}{1 + y} \right]$$

۴- با استفاده از الکترودهای انتخاب‌پذیر یونی، خشکبارچی و ورا<sup>۱</sup> ضریب اکتیویته یونها را به صورت تنها<sup>۲</sup> در محلول آبی  $NaBr$  در دمای  $25^\circ C$  اندازه‌گیری کرده و سپس با استفاده از آن‌ها ضریب اکتیویته یونی متوسط را محاسبه کردند. داده‌ها با استفاده از معادله ناقص پیتزر به شکل زیر برازش شد:

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A_x |z_M z_X| \sqrt{I_x} + B_{\pm} I_x^{3/2}}{1 + \rho \sqrt{I_x}}$$

- 
1. Khoshkbarchi and Vera
  2. Individual

که  $A_x = 8.766$  ثابت دمای- هوکل است و  $\rho = 9$  می‌باشد. برای محلول آبی  $NaBr$  تا ۵ مولال، آن‌ها مقدار  $B_{\pm} = 124.598$  را به‌دست آوردند. برای محلول‌های  $NaBr$  در  $25^\circ C$  با ترکیب‌هایی بین  $m_{NaBr} = 0$  تا  $m_{NaBr} = 5 \text{ mol kg}^{-1}$ :

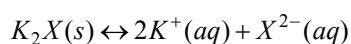
الف) ضریب فعالیت آب را محاسبه کنید.

ب)  $\gamma_{\pm}$  را به‌صورت تابعی از  $m_{NaBr}$  با استفاده از معادله دمای- هوکل و معادله پیتزر داده شده رسم کنید.

ج) فشار اسمزی را با استفاده از رابطه وانت هوف<sup>۱</sup> ( $\pi V = nRT$ ) محاسبه کنید و محدوده اعتبار آن را تعیین کنید.

در  $25^\circ C$ ، دانسیته جرمی آب خالص  $0.997 \text{ gcm}^{-3}$  و برای محلول آبی  $NaBr$  به‌وسیله رابطه  $d(\text{gcm}^{-3}) = 0.997 + 0.0670 m_{NaBr}$  به‌دست می‌آید.

۵- برای واکنش تعادلی حلالیت زیر  $\Delta G_{298K}^\circ = 3500 \text{ Cal/mol}$  می‌باشد:



حلالیت  $K_2X$  در  $25^\circ C$  را زمانی که  $\gamma_{\pm} = 6$  در  $I = 10 \text{ mol/kg}$  است، محاسبه کنید.

۶- طول دمای ( $\kappa^{-1}$ ) را برای نمک‌های  $LiCl$ ،  $NaCl$  و  $CuCl_2$  در محلول آبی از غلظت ۰/۱ تا ۱۰ مولال و در دماهای  $25^\circ C$  و  $30^\circ C$  محاسبه نمایید. نتایج را رسم کرده و آن‌ها را تفسیر کنید.

## منابع

- [1] Hamer, W. J. and Y. C. Wu, J. Phys. Chem. Ref. Data; 1 (1972) 1074-1099.
- [2] Khoshkbarchi, M. K. and J. H. Vera, AIChE J.; 1996, 42, 249.

- [3] Pitzer, K.; "*Thermodynamics*"; 3th edition, McGraw Hill, 1995.
- [4] Prausnitz, J. N., R.N. Lichtenhaler, and E.G. Agevedo; "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria"; 3th edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1999.
- [5] Sandler, S. I.; "Chemical and Engineering Thermodynamics"; 3th edition, John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [6] Robinson R.A. and R.H. Stokes; *Electrolyte Solutions*; 2th edition, Butterworthm, London, 1965.
- [7] Smith, J. M., H. C. Van ness and M. M. Abbott; "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics"; 7th edition, McGraw-hill, 2005.
- [8] Tester, J. W. and M. Modell; "Thermodynamics and Its Applications"; 3th edition, Prentice-Hall, PTR, 1997.
- [9] Van Ness H. C. and M. M. Abbott; "Classical Thermodynamics of Non-electrolyte Solutions"; 2th edition, McGraw-Hill, 1981.
- [10] Zemaitis, J.F., D. M. Clark., M. Rafal and N.C. Scrivner; "Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics"; AIChE (DIPPR), 1986.





## مدل‌های محلول‌های الکترولیتی در غلظت‌های بالا

### ۱-۱۲ مقدمه

در فصل قبل به نظریه الکترولیت‌ها پرداخته شد و معادلات کلاسیک برای محلول‌های الکترولیت بررسی شد. توضیح داده شد که در توسعه مدل‌های ترمودینامیکی برای محلول‌های الکترولیتی از برهم‌کنش نیروهای الکترواستاتیکی به‌عنوان نیروهای برد بلند و نیروهای واندروالس به‌عنوان نیروهای برد کوتاه استفاده می‌شود. نظریه دبای-هوکل<sup>۱</sup> برای محلول‌های الکترولیتی رقیق بیان‌کننده نیروهای برد بلند می‌باشد که به طریق کامل بررسی شد. برای محلول‌های الکترولیتی با غلظت بالا نیروهای برد کوتاه حاکم بوده است، به‌طوری‌که نظریه دبای هوکل برای توصیف چنین محلول‌هایی مناسب به نظر نمی‌رسد. در بسیاری از فرایندهای صنعتی مانند بلورسازی، شیرین‌سازی گاز ترش و ... نیاز به مدل‌هایی الکترولیتی است که در غلظت‌های بالا استفاده می‌شود.

---

1. Debye-Huchel theory

باید توجه داشت که با افزایش غلظت یون‌ها، نیروهای دافعه شروع به اندرکنش می‌کنند؛ به طوری که آثار حجمی غیر مشمول<sup>۱</sup> به وجود می‌آید و همراه با نیروهای جاذبه واندروالس در توسعه مدل‌های الکترولیتی مورد توجه قرار می‌گیرد. شیمی فیزیکدان‌ها تلاش کرده‌اند که مدل‌های نظری را برای غلظت‌های بالا توسعه دهند. اما این مدل‌ها برای غلظت‌های بالا به خصوص در نقطه اشباع کافی نیستند و نمی‌تواند نتایج مناسبی ارائه دهد. مدل‌های ترمودینامیکی برای الکترولیت بر دو محور معادله حالت و انرژی آزاد گیبس توسعه داده شده‌اند. مدل‌های بر مبنای معادله حالت به وسیله جین و دونوهو<sup>۲</sup> در سال‌های ۱۹۸۸ و ۱۹۹۱ م. ارائه شد. این گونه مدل‌ها پیچیدگی خاص دارند و هنوز در مرحله کاربردهای صنعتی قرار نگرفته است. از مزایای معادلات حالت الکترولیتی، محاسبه دانسیته محلول‌های الکترولیت است که با معادلات انرژی گیبس به سادگی قابل محاسبه نمی‌باشند. در گروه دوم مدل‌های الکترولیتی، توابع و روابط انرژی گیبس متعددی بر اساس فرضیه‌های مختلف ارائه شده است. برای محاسبه ضریب اکتیویته یون‌ها، روابط نیمه تجربی متعددی توسعه داده شد که در این جا مدل‌های موجود الکترولیتی را بر اساس زیر می‌توان تقسیم بندی کرد:

۱- مدل‌های فیزیکی<sup>۳</sup> یا توسعه یافته نظریه دبای- هوکل

۲- مدل‌های شیمیایی<sup>۴</sup>

۳- مدل‌های ترکیب موضعی الکترولیتی<sup>۵</sup>

معرفی و توضیح دسته‌های اول و سوم از مدل‌های مذکور به شرح زیر ارائه می‌شود.

## ۱۲-۲ مدل‌های فیزیکی

مدل‌های فیزیکی به توابعی اطلاق می‌شود که از توسعه و بسط رابطه دبای- هوکل به دست می‌آید. در این گروه از مدل‌ها می‌توان به توابع زیر اشاره کرد:

- مدل‌های برهم‌کنش خاص یونی گوگنهايم<sup>۶</sup>

---

1. Excluded-volume  
 2. Jin and Donohue  
 3. Physical models  
 4. Chemical models  
 5. Electrolyte local composition models  
 6. Specific ionic interaction of Guggenheim

- مدل بروملی<sup>۱</sup>
- مدل گرافیکی مایسنر<sup>۲</sup>
- مدل اندرکنش یونی پیتزر<sup>۳</sup>

### ۱۲-۲-۱ مدل برهم‌کنش خاص یونی گوگنهایم

با استفاده از تئوری برونشند<sup>۴</sup> که بیان می‌کند فقط یون‌های با بارهای مخالف می‌توانند در محلول برهم‌کنش داشته باشند، گوگنهایم مدل ضریب متوسط اکتیویته را برای محلول‌های الکترولیت به صورت زیر توسعه داد:

$$\ln \gamma_{\pm ca} = (\ln \gamma_{\pm ca})_{DH} + \frac{2\nu_+}{\nu_+ + \nu_-} \sum_{a'} B_{ca'} m_{a'} + \frac{2\nu_-}{\nu_+ + \nu_-} \sum_{c'} B_{c'a} m_{c'} \quad (1-12)$$

در این معادله قسمت اول ضریب اکتیویته متوسط محلول الکترولیت را از رابطه دبای-هوکل نشان می‌دهد و قسمت دوم عبارت‌های برهم‌کنش دوتایی در بین یون‌ها بوده است که دو نوع پارامتر  $B_{ca'}$  و  $B_{c'a}$  دارند. قسمت دوم معادله بالا بیانگر نیروهای برد کوتاه می‌باشد که پارامترهای مذکور از برازش داده‌های ضریب اکتیویته متوسط محلول‌های دوتایی الکترولیت‌ها به دست می‌آیند. مدل گوگنهایم برای حداکثر مولالیتته ۰/۱ کاربرد دارد.

### ۱۲-۲-۲ مدل بروملی

بروملی یک تابع تجربی را با توسعه و بسط معادله دبای-هوکل برای محاسبه ضریب اکتیویته محلول‌های الکترولیت ارائه کرد. مدل بروملی دو بخش دبای-هوکل برای نیروهای برد بلند و بخش دیگر برای نیروهای برد کوتاه دارد که به صورت زیر نوشته می‌شود:

---

1. Bromley model  
 2. Meissner model  
 3. Virial expansion model of Pitzer  
 4. Bronsted theory

$$\ln \gamma_{\pm} = (\ln \gamma_{\pm})_{DH} + B_{12}I \quad (۲-۱۲)$$

که در این رابطه  $I$  قدرت یونی محلول می‌باشد. عبارت  $B_{12}$  به صورت زیر بیان می‌شود:

$$B_{12} = \frac{(0.06 + 0.6B) |Z^+ Z^-|}{\left(1 + \frac{1.5}{|Z^+ Z^-|} I\right)^2} + B \quad (۳-۱۲)$$

که  $B$  تنها پارامتر مدل می‌باشد و با برازش داده‌های محلول‌های دوجزئی به دست می‌آید. مدل مذکور برای محلول‌های تا حداکثر مولالیت ۶ کاربرد دارد. در کتاب هندبوک محلول‌های الکترولیت زماپتیس و همکاران، پارامتر  $B$  برای بسیاری از الکترولیت‌ها گزارش شده است که در جدول ۱-۱۲ مقادیر این پارامترها برای تعدادی از الکترولیت‌ها ارائه شده است.

جدول ۱-۱۲ پارامترهای مدل بروملی در دمای  $۲۵^{\circ}C$  برای تعدادی از الکترولیت‌ها

Electrolyte	$B_{12}$ (kg/mole)	Electrolyte	$B_{12}$ (kg/mole)
HCl	0.1433	FeCl <sub>2</sub>	0.0961
LiCl	0.1283	NiCl <sub>2</sub>	0.1039
NaCl	0.0574	CaCl <sub>2</sub>	0.0948
KCl	0.0240	MgSO <sub>4</sub>	-0.0153
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-0.0358	CuSO <sub>4</sub>	-0.0364
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.0204	NiSO <sub>4</sub>	-0.0296
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.0320	AlCl <sub>3</sub>	0.1089

### ۱۲-۲-۳ مدل گرافیکی مایسنر

در نظریه حالت‌های متناظر برای گازها و مایعات با استفاده از خواص کاهیده  $(P_r, T_r)$  خواص  $PVT$  به صورت منحنی‌های تعمیم یافته محاسبه شد؛ به طوری که ضریب تراکم‌پذیری ( $Z$ ) را برحسب تابعی از  $P_r, T_r$  به دست آورده و برای محاسبات تعادلی بخار-مایع در شرایط مختلف دما و فشار استفاده می‌شود. مایسنر در حالتی مشابه با نظریه مذکور برای ضریب اکتیویته متوسط محلول‌های الکترولیت قوی  $(\gamma_{\pm})$  مدل حالت‌های متناظر را پیشنهاد نمود. مایسنر مشاهده کرد که الکترولیت‌هایی مانند  $HCl$  و  $LiCl$  انحراف مثبت قوی از حالت ایده‌آل نشان می‌دهند  $(\gamma_{\pm} > 1)$  و محلول‌های الکترولیتی مانند  $CuSO_4$  انحراف منفی  $(\gamma_{\pm} < 1)$  دارند. البته تمام الکترولیت‌ها در رقت بینهایت به صورت  $m \rightarrow 0; \gamma_{\pm} \rightarrow 1$  عمل می‌کنند و در حالتی که غلظت‌های الکترولیت‌ها خیلی کم باشد، به سمت تابع حد دبی-هوکل میل خواهند کرد. مایسنر ملاحظه کرد که با تعریف ضریب اکتیویته متوسط کاهیده به صورت زیر می‌توان حد دبی-هوکل را مستقل از نوع الکترولیت داشت.

$$\log \Gamma_{ij}^{\circ} = -0.510\sqrt{I} \quad (۴-۱۲)$$

$$\Gamma_{ij}^{\circ} = (\gamma_{\pm})^{1/|z_+z_-|} \quad (۵-۱۲)$$

که در این جا  $\Gamma_{ij}^{\circ}$  ضریب اکتیویته متوسط کاهیده الکترولیت می‌باشد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود  $\Gamma_{ij}^{\circ}$  مستقل از نوع الکترولیت بوده و با استفاده از رابطه (۵-۱۲) ضریب اکتیویته متوسط الکترولیت را می‌توان برحسب قدرت یونی در رقت بینهایت محاسبه کرد.

مایسنر و تستر<sup>۱</sup> در سال ۱۹۷۲م. برای ۱۲۰ محلول دوجزئی الکترولیت در مقیاس لگاریتمی ضریب اکتیویته متوسط کاهیده را برحسب قدرت یونی رسم کردند. از منحنی

مذکور مشاهده شد که تمام منحنی‌های  $\Gamma_{ij}^{\circ}$  برحسب  $I$  نظم خاص دارند و هیچ کدام همدیگر را قطع نمی‌کنند و به‌طور کامل و تمام حد یکسان در  $I \rightarrow 0$  دارد. در ادامه کوزیک و مایسنر<sup>۱</sup> در سال‌های ۱۹۷۳ و ۱۹۷۸ روابط تجربی زیر را برای ضریب اکتیویته متوسط کاهیده محلول‌های دوجزئی الکترولیت‌ها توسعه دادند:

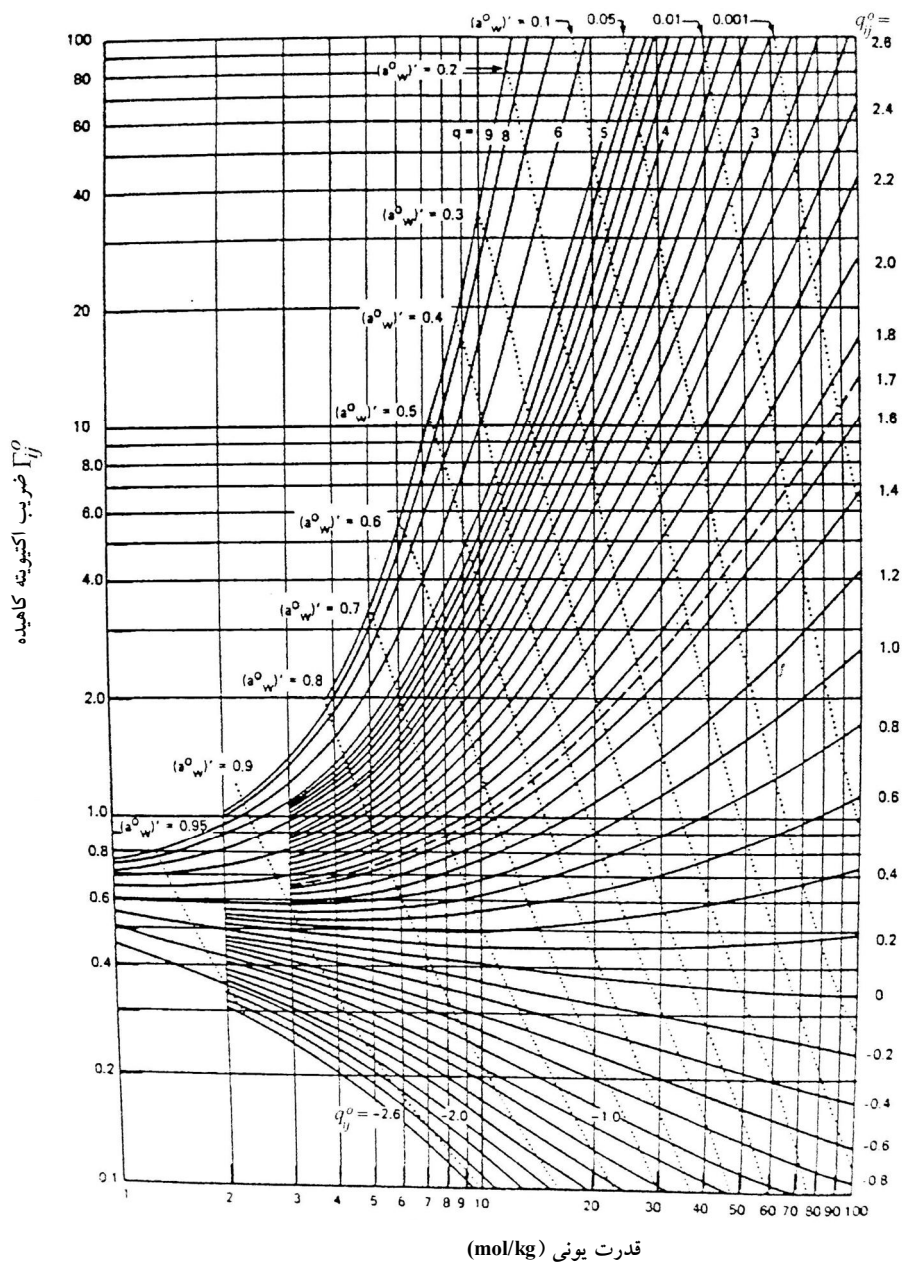
$$\Gamma_{ij}^{\circ} = [1 + B(1 + 0.1I)^{q_{ij}^{\circ}} - B]\Gamma_{ij}^{DH} \quad (6-12)$$

$$\log_{10} \Gamma_{ij}^{DH} = \frac{-0.517\sqrt{I}}{1 + C\sqrt{I}} \quad (7-12)$$

$$B = 0.75 - 0.065q_{ij}^{\circ} \quad (8-12)$$

$$C = 1 + 0.055q_{ij}^{\circ} \exp(-0.023I^3) \quad (9-12)$$

معادلات (۶-۱۲) تا (۹-۱۲) به مدل مایسنر شناخته می‌شوند. در این جا  $q_{ij}^{\circ}$  تنها پارامتر تجربی مدل مذکور است که از راه منحنی  $\log - \log$ ،  $\Gamma_{ij}^{\circ} = f(I)$  به دست می‌آید. کافی است که تنها ضریب اکتیویته متوسط محلول الکترولیت در یک نقطه یا مولالیه موجود باشد که با داشتن این داده و استفاده از منحنی مذکور، پارامتر  $q_{ij}^{\circ}$  را برای الکترولیت داده شده به دست آورد. در این صورت با داشتن پارامتر  $q_{ij}^{\circ}$  می‌توان از معادلات بالا برای محاسبه ضریب اکتیویته متوسط کاهیده استفاده کرد. نقص مدل مایسنر استفاده نکردن از برنامه‌نویسی کامپیوتری است که استفاده از مدل مذکور را در محاسبات و طراحی محدود می‌کند. جدول ۱۲-۲ پارامتر  $q_{ij}^{\circ}$  را برای تعدادی از الکترولیت‌ها در محلول‌های دوجزئی نشان می‌دهد. در شکل ۱۲-۱ نمودار ضریب اکتیویته مایسنر برحسب قدرت یونی برای الکترولیت‌های قوی ارائه شده است. جدول ۱۲-۲ پارامتر  $q_{ij}^{\circ}$  را برای تعدادی از الکترولیت‌ها در محلول‌های دوجزئی نشان می‌دهد.



شکل ۱۲-۱ نمودار ضریب اکتیویته کاهش‌دهنده مایسنر برای الکترولیت‌های قوی

جدول ۱۲-۲ پارمترهای مایسنر  $q_{ij}^\circ$  برای تعدادی از الکترولیت‌ها در  $25^\circ\text{C}$

Electrolyte	$q_{ij}^\circ$	Electrolyte	$q_{ij}^\circ$
HCl	6.69	NiCl <sub>2</sub>	2.33
LiCl	5.62	CaCl <sub>2</sub>	2.40
NaCl	2.23	MgSO <sub>4</sub>	0.15
KCl	0.92	CuSO <sub>4</sub>	0.00
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-1.15	NiSO <sub>4</sub>	0.025
NO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.19	AlCl <sub>3</sub>	1.92
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.25	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.36
FeCl <sub>2</sub>	2.16	-	-

### ۱۲-۲-۴ مدل اندرکنش یونی پیتزر<sup>۲</sup>

پیتزر در سال ۱۹۷۳ م. برای بسط معادله دبای- هوکل با کاربرد در غلظت‌های بالا، مدل اندرکنش یونی خود را بر اساس بسط ویریالی تابع فزونی انرژی گیبس برای محلول‌های الکترولیت توسعه داد. مدل پیتزر کاربرد گسترده در صنایع شیمیایی و نفت داشته و از این نظر نیز در میان شیمی‌دانان و مهندسان محبوبیت دارد. اگرچه مدل پیتزر مبنای نظری دارد، اما در انتها برای کاربرد جنبه نیمه نظری داشته و بیش‌تر به صورت تجربی استفاده می‌شود. پیتزر بر اساس نظریه برهم‌افزایی<sup>۳</sup> نیروهای برد بلند و برد کوتاه و همراه با استفاده از چارچوب گوگنهایم و همکاران، بسط مدل دبای- هوکل را بر اساس تئوری مک میلان- مایر و به صورت بسط ویریالی فشار اسمزی برای محلول‌های الکترولیت انجام داد.

در این معادله تابع انرژی گیبس برای محلول چندجزئی الکترولیت به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{G^{E*}}{RTW_s} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \Lambda_{ijk} + \dots \quad (10-12)$$

$$f(I) = -A_\phi \frac{4I}{b} \ln(1 + b\sqrt{I})$$

1. Kusik and Meissner (1978)
2. Pitzer ion-interaction model
3. Superposition



ف ۱۲، مدل‌های محلول‌های الکترولیتی در ... ۵۰۱

که در معادله مذکور محلول الکترولیت  $w_s$  کیلوگرم حلال دارد. مولالیت گونه‌های حل‌شونده (یون‌ها) در این محلول عبارت است از  $m_i$ ،  $m_j$  و  $m_k$  می‌باشد. عبارتهای تابع مذکور به صورت زیر توضیح داده می‌شود:

عبارت دمای- هوکل برای نیروهای برد بلند الکتروستاتیکی  $f(I) =$

ضریب دوم ویریا که تابعی از قدرت یونی محلول می‌باشد  $\lambda_{ij}(I) =$

ضریب سوم ویریا که در اینجا ثابت در نظر گرفته می‌شود  $\Lambda_{ijk} =$

که عبارت اول تابعی از دما و خواص حلال، یعنی دانسیته و دی‌الکتریک ( $D, \rho$ ) می‌باشند. ضرایب  $\Lambda$  و  $\lambda(I)$  پارامترهای مدل هستند و به ترتیب نمایانگر اندرکنش دوتایی و سه‌تایی می‌باشند که مشابه ضرایب دوم و سوم ویریا در معادله حالت ویریا است. بنابراین عبارتهای دوم و سوم تابع (۱۰-۱۲) بیان‌کننده نیروهای برد کوتاه در بین یون‌ها است. پارامتر  $\Lambda$  در غلظتهای بالا اهمیت دارد. پیتزر فرض کرد که پارامترهای  $\lambda(I)$  و  $\Lambda$  ماتریس‌های متقارن هستند؛ به طوری که  $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$  و  $\Lambda_{ijk} = \Lambda_{ikj} = \Lambda_{jik}$  می‌باشند. برای یک محلول دوجزئی الکترولیت تابع ویریا پیتزر به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{G^{E*}}{RT} = W_s f(I) + 2W_s m_i m_j B_{ij}(I) + 2W_s^2 m_i^2 m_j |z_i| C_{ij} \quad (11-12)$$

با استفاده از رابطه کلاسیک  $\bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i$  و با مشتق‌گیری از رابطه (۱۱-۱۲)، معادلات ضرایب اکتیویته برای یون‌های کاتیون و آنیون به دست می‌آید که با استفاده از تعریف ضریب اکتیویته متوسط مدل برهم‌کنش یونی پیتزر برای محلول دوجزئی الکترولیت به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\ln \gamma_{\pm} = |Z^+ Z^-| f^{\gamma} + m \left( \frac{2\nu_+ \nu_-}{\nu} \right) B_{mx}^{\gamma} + m^2 \left( \frac{2(\nu_+ \nu_-)^{3/2}}{\nu} \right) C_{mx}^{\gamma} \quad (12-12)$$

که عبارتهای در معادله (۱۲-۱۲) به صورت زیر نوشته می‌شوند:

$$f^\gamma = -A_\phi \left[ \frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{I}) \right] \quad (13-12)$$

$$B_{mx}^\gamma = 2\beta_0 + \frac{2\beta_1}{\alpha^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha I - \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha\sqrt{I}) \right] \quad (14-12)$$

$$C_{mx}^\gamma = \frac{3}{2} C_{mx}^\phi \quad (15-12)$$

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left( \frac{2\pi N_A \rho_0}{1000} \right)^{1/2} \left( \frac{e^2}{DkT} \right)^{3/2} \quad (16-12)$$

که  $f^\gamma$  عبارت دمای- هوکل می‌باشد و دانسیته حلال  $\rho_0$  بر حسب  $(g/cm^3)$  است. همچنین تابع ضریب اسمزی به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\phi - 1 = |Z^+ Z^-| f^\phi + m \left( \frac{2\nu_+ \nu_-}{\nu} \right) B_{mx}^\phi + m^2 \left( \frac{2(\nu_+ \nu_-)^{3/2}}{\nu} \right) C_{mx}^\phi \quad (17-12)$$

$$f^\phi = -A_\phi \frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} \quad (18-12)$$

$$B_{mx}^\phi = \beta_0 + \beta_1 \exp(-\alpha\sqrt{I}) \quad (19-12)$$

$$C_{mx}^\phi = \frac{3}{(\nu_+ \nu_-)^{1/2}} (\nu_+ \Lambda_{mxx} + \nu_- \Lambda_{mxx}) \quad (20-12)$$

ف ۱۲، مدل‌های محلول‌های الکترولیتی در ... ۵۰۳

پارامترهای  $\beta_0$ ،  $\beta_1$  و  $C_{mx}^\phi$  از راه برازش ضرایب اسمزی یا ضریب اکتیویته متوسط محلول‌های دوجزئی الکترولیت‌های آبی و یا غیر آبی به دست می‌آیند. پارامترهای مذکور برای تعدادی از الکترولیت‌ها در دمای  $25^\circ\text{C}$  در جدول ۱۲-۳ ارائه شده است. پارامتر  $\alpha$  در معادلات (۱۲-۱۴) و (۱۲-۱۹) برابر ۲ در نظر گرفته می‌شود. هم‌چنین پارامتر  $b$  برابر  $1/2$  است که واحد هر دو پارامتر مذکور  $(\text{kg/mol})^{1/2}$  می‌باشد. برای الکترولیت ۲-۲ مانند سولفات کلسیم، پارامتر  $\beta_{mx}^\gamma$  به صورت زیر ارائه شده است:

$$B_{mx}^\gamma = 2\beta_0 + \sum_{i=1}^2 \frac{2\beta_i}{\alpha_i^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha_i \sqrt{I} - 0.5\alpha_i^2 I) \exp(-\alpha_i \sqrt{I}) \right] \quad (12-21)$$

جدول ۱۲-۳ پارامترهای مدل پیترز در دمای  $25^\circ\text{C}$  برای تعدادی از الکترولیت‌ها

Electrolyte	$\beta_0$	$\beta_1$	$\beta_2$	$C_{mx}^\phi$
HCl	0.1775	0.2945	-	0.00080
LiCl	0.1494	0.3074	-	0.00359
NaCl	0.0765	0.2664	-	0.00127
KCl	0.0484	0.2122	-	-0.00084
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-0.0154	0.1120	-	0.00003
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.01869	1.0994	-	0.005599
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.4995	0.7793	-	-
FeCl <sub>2</sub>	0.3359	1.5323	-	-0.00861
NiCl <sub>2</sub>	0.3499	1.5300	-	-0.00471
CaCl <sub>2</sub>	0.3159	1.6140	-	-0.00034
MgSO <sub>4</sub>	0.2210	3.343	-37.23	0.0250
CuSO <sub>4</sub>	0.2340	2.527	-48.33	0.0044
NiSO <sub>4</sub>	0.1702	2.907	-40.06	0.0366
AlCl <sub>3</sub>	0.6993	5.8447	-	0.00273

توجه: پارامترها فقط در محدوده مولالیت ۶-۴  $\text{mol/kg}$  کاربرد دارند.

جدول ۱۲-۴ پارامتر  $A_\phi$  برای محلول الکترولیت دوجزئی، فشار ۱ بار برای  $T < 100^\circ\text{C}$ ،  $P = P^{V\phi}$  برای  $T > 100^\circ\text{C}$

$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	0	25	50	100	150	200	300
$A_\phi (\text{kg mol})^{1/2}$	0.3767	0.3915	0.4103	0.4606	0.5295	0.6228	0.960

که  $\alpha_1 = 1.4$  و  $\alpha_2 = 12$  با واحدهای  $(kg/mol)^{1/2}$  می‌باشند. پارامتر  $A_\phi$  که نسبت به دما تغییر می‌کند، در جدول ۱۲-۴ ارائه شده است. معادله ویریال پیتزر برای مخلوط‌های چندجزئی الکترولیت‌ها به صورت زیر ارائه شده است:

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RTW_s} = & f(I) + \sum_c \sum_a m_c m_a \left[ B_{ca} + \left( \sum_c m_c Z_c \right) C_{ca} \right] \\ & + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \left( 2\phi_{cc'}^* + \sum_a m_a \psi_{cc'a}^* \right) \\ & + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \left( 2\phi_{aa'}^* + \sum_c m_c \psi_{ca'a}^* \right) + \dots \end{aligned} \quad (22-12)$$

$$B_{ca} = \lambda_{ca} + \frac{v_c}{2v_a} \lambda_{cc} + \frac{v_a}{2v_c} \lambda_{aa} \quad (23-12)$$

$$\phi_{cc'}^* = \lambda_{cc'} - \frac{z_{c'}}{2z_c} \lambda_{cc} - \frac{z_c}{2z_{c'}} \lambda_{c'c'} \quad (24-12)$$

$$C_{ca} = \frac{3}{2} \left( \frac{\Lambda_{cca}}{z_c} + \frac{\Lambda_{caa}}{z_a} \right) \quad (25-12)$$

$$\psi_{cc'a}^* = 6\Lambda_{cc'a} - \frac{3z_{c'}}{z_c} \Lambda_{cca} - \frac{3z_c}{z_{c'}} \Lambda_{c'c'a} \quad (26-12)$$

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود پارامترهای  $B_{ca}$ ،  $\phi_{cc'}^*$  و  $\phi_{aa'}^*$ ،  $\psi_{cc'a}^*$  و  $\psi_{ca'a}^*$  برحسب پارامترهای دوم و سوم ویریال، یعنی  $\lambda_{ij}$  و  $\Lambda_{ijk}$  بیان شده‌اند. پارامترهای  $\phi_{cc'}^*$  و  $\phi_{aa'}^*$  بیانگر پارامترهای اندرکنش دوتایی می‌باشند و پارامترهای  $\psi_{cc'a}^*$  و  $\psi_{ca'a}^*$  پارامترهای مخلوط الکترولیت را نشان می‌دهند که نشانگر برهم‌کنش سه‌تایی در بین یون‌های کاتیون و آنیون می‌باشند. باید توجه داشت که پارامترهای سه‌تایی از برازش داده‌های سامانه‌های سه‌تایی محلول‌های الکترولیت به دست می‌آیند. برای ساده‌سازی مدل می‌توان آن‌ها را از مدل حذف کرد. در سامانه‌های چندجزئی معمولاً

ف ۱۲، مدل‌های محلول‌های الکترولیتی در ... ۵۰۵

ضریب اکتیویته متوسط الکترولیت مطرح نیست بلکه ضریب اکتیویته یون‌های کاتیون و آنیون به‌طور مستقیم به‌دست می‌آیند و استفاده می‌شوند.

## ۱۲-۳ مدل‌های ترکیب موضعی الکترولیتی<sup>۱</sup>

مفهوم ترکیب موضعی به‌طور وسیع برای محلول‌های غیر الکترولیتی استفاده می‌شود. این مفهوم نخست به‌وسیله کروز و رنون<sup>۲</sup>، بعد چن<sup>۳</sup> و در ادامه توسط حق‌طلب و دیگران برای توسعه تابع انرژی گیبس محلول‌های الکترولیت استفاده شد. بر اساس این مدل‌ها اثر اندرکنش واندروالس بین یون‌ها برحسب ترکیب موضعی یون‌ها بیان می‌شود. منابع گسترده‌ای درخصوص این‌گونه مدل‌ها ارائه شده است.

در این‌جا به معرفی مدل‌های  $E-NRTL$  و  $NRTL-NRF$  و  $E-UNIQUAC-NRF$  پرداخته می‌شود. همان‌گونه که اشاره شد، کروز و رنون (۱۹۷۸) فرض کردند که از حلالیت الکترولیت‌ها در حلال یون‌های کاتیون و آنیون به‌وجود می‌آیند؛ به‌طوری‌که سه‌گونه سل مرکزی در محلول فرض می‌شود. توزیع گونه‌های یونی اطراف گونه مرکزی از تابع احتمالات بولتزمن پیروی می‌کند. در این‌گونه مدل‌ها انرژی گیبس فزونی محلول از دو قسمت نیروهای برد بلند و نیروهای برد کوتاه تشکیل شده است که برای نیروهای الکترواستاتیک از معادله دبای-هوکل یا پیترز-دبای-هوکل و برای نیروهای واندروالس (دیسپرشن) از توابع ترکیب موضعی استفاده می‌شود.

### ۱۲-۳-۱ مدل ترکیب موضعی چن ( $E-NRTL$ )

چن و همکارانش در سال ۱۹۸۲ م. از ترکیب مدل پیترز-دبای-هوکل برای برهم‌کنش برد بلند یون‌ها و مدل  $NRTL$  برای اندرکنش برد کوتاه در بین یون‌ها در چارچوب جدید ترکیب موضعی مدل جدیدی را ارائه کردند. در مدل الکترولیتی  $NRTL$ ، چن از دو فرض زیر استفاده کرد.

۱- دافعه یون‌های هم بار<sup>۴</sup>؛ در این مدل براساس نظریه ترکیب موضعی، سه نوع سلول مرکزی کاتیون، آنیون و حلال (آب) در نظر گرفته شده است. در سلول مرکزی حلال که

1. Electrolyte local composition model

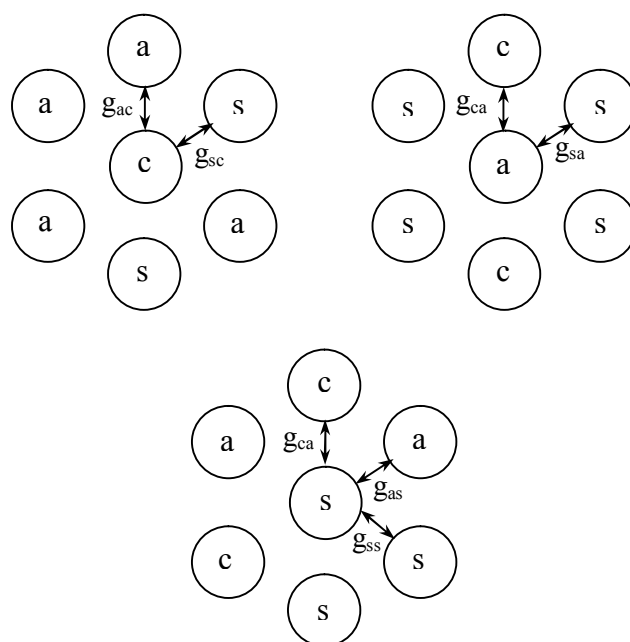
2. Cruz and Renon

3. Chen

4. Like-ion repulsion

## ۵۰۶ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

ملکول آن فاقد بار الکتریکی می‌باشند، تمام گونه‌های باردار و غیر باردار می‌توانند در همسایگی ملکول مرکزی موجود باشند. اما براساس نظریه برهم‌کنش خاص برونشند، چن فرض کرد که در سلول مرکزی کاتیون و آنیون فقط یون‌های با بار مخالف<sup>۱</sup> می‌توانند گونه مرکزی یا یون مرکزی را احاطه کنند؛ به‌طور مثال برای سلول مرکزی کاتیون، فقط آنیون‌ها و ملکول‌های حلال در اطراف سلول مرکزی می‌توانند حضور داشته باشند یا در سلول مرکزی آنیون فقط کاتیون و ملکول‌های حلال، یون آنیون را محاصره می‌کنند؛ به‌عبارتی یون‌های یکسان، یعنی کاتیون-کاتیون و یا آنیون- آنیون نمی‌توانند برهم‌کنش داشته باشند. این فرضیه در شکل ۱۲-۲ قابل مشاهده می‌باشد.



شکل ۱۲-۲ سه نوع سلول مرکزی براساس مدل چن براساس فرض دافعه یون‌های یکسان و خنثی بودن بار الکتریکی محلی ( $a = \text{anion}, c = \text{cation}, s = \text{solute}$ )

ف ۱۲، مدل‌های محلول‌های الکترولیتی در ... ۵۰۷

۲- خشی بودن بار الکتریکی<sup>۱</sup>: توزیع بارهای مثبت (کاتیون) و منفی (آنیون) اطراف یک گونه خشی مانند ملکول حلال به طریقی است که مجموع بارها در اطراف سلول حلال صفر یا خشی در نظر گرفته می‌شود.

با استفاده از اصل برهم‌کنش انرژی‌های مربوط به نیروهای برد بلند و برد کوتاه، انرژی گیبس مولی نرمال شده برای یک محلول دو جزئی الکترولیت با چند حلال را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\frac{g^{E,*}}{RT} = \left( \frac{g^{E,*}}{RT} \right)_{LR}^{PDH} + \left( \frac{g^{E,*}}{RT} \right)_{Bom} + \left( \frac{g^{E,*}}{RT} \right)_{SR}^{LC} \quad (12-27)$$

عبارت اول مربوط به نیروهای برد بلند است که در این‌جا از تئوری پیترز-دبای-هوکل استفاده می‌شود. عبارت دوم مربوط به انرژی گیبس بورن<sup>۲</sup> است و در حالتی که بیش از یک حلال وجود داشته باشد، استفاده می‌شود. عبارت سوم انرژی گیبس برد کوتاه است که از نظریه ترکیب موضعی *NRTL* استفاده می‌شود. با مشتق‌گیری از رابطه (۱۲-۲۷) در دما و فشار ثابت، مدل ضریب اکتیویته الکترولیت *NRTL* به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\ln \gamma_i^* = (\ln \gamma_i^*)_{PDH} + (\ln \gamma_i^*)_{Bom} + (\ln \gamma_i^*)_{LC}, \quad i = C, A, M \quad (12-28)$$

علامت (\*) نمایانگر استفاده از قرار داد نامتقارن ضریب اکتیویته براساس کسر مولی برای هر دو حلال و حل‌شونده می‌باشد. در این‌جا برای یک محلول الکترولیت از شرط قرارداد نا متقارن به صورت زیر استفاده می‌شود.

حالت استاندارد	شرط حد مرجع	جزء
حلال خالص	$\gamma_S \rightarrow 1.0, x_S \rightarrow 1$	حلال‌ها (S)
حل‌شونده خالص مجازی با رفتار رقت بینهایت	$\gamma_j^* \rightarrow 1.0, x_j \rightarrow 0$	حل‌شونده یونها (j)

1. Local electroneutrality

2. Born

با استفاده از معادله زیر، ضریب اکتیویته متوسط الکترولیت حاصل می‌شود:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{1}{\nu_+ + \nu_-} (\nu_+ \ln \gamma_+ + \nu_- \ln \gamma_-) \quad (29-12)$$

حال در این جا به شرح مشارکت هر کدام از عبارت‌های معادله (۲۸-۱۲) پرداخته می‌شود.  
الف: مشارکت برهم‌کنش برد بلند پیتزر- دبای- هوکل: معادله پیتزر- دبای- هوکل براساس قرارداد (نامتقارن که در بالا به آن اشاره شد) فرمول‌بندی شد. انرژی گیبس فزونی این مدل به صورت زیر ارائه شده است:

$$\left( \frac{g^{E,*}}{RT} \right)_{PDH} = - \sum_k x_k \left( \frac{1000}{M_s} \right)^{1/2} \left( \frac{4A_{\phi} I_x}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) \quad (30-12)$$

که عبارت‌های ارائه شده در مدل مذکور به شرح زیر می‌باشند:

$x_k = k$ کسر مولی جزء	؛	$I_x = \frac{1}{2} \sum x_i z_i^2$ قدرت یونی
$M_s = S$ وزن ملکولی حلال	؛	$x_i = i$ کسر مولی جزء
$A_{\phi}$ ثابت دبای هوکل	؛	$z_i = i$ عدد بار یون
$T$ دمای سیستم	؛	$\rho_i$ فاصله نزدیک‌ترین مابین یون‌ها
$k$ ثابت بولتزمن		

با مشتق‌گیری از معادله (۳۰-۱۲)، ضریب اکتیویته برد بلند برای یون‌ها به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$(\ln \gamma_i^*)_{PDH} = - \left( \frac{1000}{M_s} \right)^{1/2} A_{\phi} \left[ \left( \frac{2z_i^2}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + \frac{z_i^2 I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right] \quad (31-12)$$



ف ۱۲، مدل‌های محلول‌های الکترولیتی در ... ۵۰۹

با استفاده از معادله گیبس - دوهم، ضریب اکتیویته حلال به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\left(\ln \gamma_s^*\right)_{PDH} = \nu m \left(\frac{1000}{M_s}\right)^{-1/2} A_\phi \left[ \frac{|z_c z_a| I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right] \quad (۳۲-۱۲)$$

که  $m$  مولالیته الکترولیت در محلول و  $\nu = \nu_+ + \nu_-$  عدد استوکیومتری الکترولیت می‌باشد. پارامتر دبای - هوکل  $A_\phi$  برحسب دما به صورت زیر و به وسیله چن در سال ۱۹۸۲ ارائه شد.

$$\begin{aligned} A_\phi = & -61.44534 \exp\left[\frac{T-273.15}{273.15}\right] + 2.864468 \left[\exp\left(\frac{T-273.15}{273.15}\right)\right]^2 \\ & + 183.5379 \ln\left[\frac{T}{273.15}\right] - 0.6820223(T-273.15) \quad (۳۳-۱۲) \\ & + 0.0007875695(T^2 - (273.15)^2) + 58.95788 \left[\frac{273.15}{T}\right] \end{aligned}$$

فرمول‌های مشابه معادله (۳۱-۱۲) و (۳۲-۱۲) برای دبای - هوکل ارائه شد که در فصل قبل به آن‌ها اشاره شد. معادله (۳۲-۱۲) براساس شرط مرجع رقت بینهایت ارائه شده است.  $I_x$  قدرت یونی محلول بر پایه کسر مولی است.  $\rho$  پارامتر پیتزر - دبای - هوکل است که به صورت تنظیمی با برازش داده‌های ضریب اکتیویته و یا ضریب اسمزی محلول‌های الکترولیت ممکن است به دست آید.

ب- مشارکت تقریب بورن<sup>۱</sup> برای محلول‌های الکترولیت با بیش از یک حلال مانند محلول الکترولیت  $NaCl$  با مخلوط آب و الکل، آثار اندرکنش دو حلال باید در نظر گرفته شود. توجه شود در این حالت ثابت دی‌الکتریک حلال‌ها متفاوت می‌باشند. تبدیل مناسب از شرط مرجع رقت بینهایت در مخلوط حلال‌ها به مرجع رقت بینهایت آب باید انجام گیرد. در این جا از معادله بورن برای این گونه تغییرات ثابت دی‌الکتریک به صورت زیر استفاده می‌شود:

---

1. Born approximation contribution

$$\left(\frac{g^{E,*}}{RT}\right)_{Bom} = \frac{e^2}{2kT} \left[ \frac{1}{D_s^{mix}} - \frac{1}{D_s^w} \right] \sum x_i z_i^2 \quad (۳۴-۱۲)$$

$r_B$  = شعاع یون

$D_s^{mix}$  = ثابت دی‌الکتریک مخلوط

$D_s^w$  = ثابت دی‌الکتریک حلال خالص (آب)

با مشتق‌گیری از معادله (۳۴-۱۲)، ضریب اکتیویته بورن به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\left(\ln \gamma_i^*\right)_{Bom} = \frac{e^2 Z_i^2}{200kTr_B} \left[ \frac{1}{D_s^{mix}} - \frac{1}{D_s^w} \right] \quad (۳۵-۱۲)$$

باید توجه داشت در شرایطی که محلول الکترولیت شامل یک حلال باشد، عبارت بورن از معادلات (۲۷-۱۲) و (۲۸-۱۲) حذف می‌شوند.

ج- مشارکت ترکیب موضعی اندرکنش برد کوتاه: چن مدل ترکیب موضعی  $NRTL$  را برای محلول‌های الکترولیت دوجزئی با سه سلول بر اساس شکل ۱۲-۲ اعمال کرد. برای وارد کردن بار یون‌ها در مدل ترکیب موضعی از «کسر مولی مؤثر» برحسب کسر مولی توده‌ای اصلاح شده به شرح زیر استفاده نمود. برای کسر مولی مؤثر<sup>۱</sup> رابطه زیر تعریف شد.

$$X_j = x_j z_j : (j = c, a) \quad \text{برای یون‌ها}$$

$$X_j = x_j : (j = s) \quad \text{برای ملکول‌های خنثی}$$

بر اساس تعریف ترکیب موضعی ویلسون برای کسر مولی مؤثر موضعی<sup>۲</sup> خواهیم داشت:

$$\frac{X_{ji}}{X_{ii}} = \left( \frac{X_j}{X_i} \right) G_{ji} \quad (۳۶-۱۲)$$

- 
1. Effective mole fraction
  2. Effective local mole fraction

ف ۱۲، مدل‌های محلول‌های الکترولیتی در ... ۵۱۱

کسر موضعی مؤثر گونه‌های  $j$  اطراف گونه مرکزی  $i$   $X_{ji} =$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} ; \alpha_{ji} = \text{ضریب نظم}$$

در تشابه با ضریب نظم معادله (۱۲-۳۶) به صورت عمومی به شکل زیر می‌توان نوشت:

$$\frac{X_{ji}}{X_{ki}} = \left( \frac{X_j}{X_k} \right) G_{ji,ki} \quad (۱۲-۳۷)$$

$$G_{ji,ki} = \exp(-\alpha_{ji,ki} \tau_{ji,ki})$$

$$\tau_{ji,ki} = \frac{g_{ji} - g_{ki}}{RT}$$

در این صورت معادلات موازنه جرم اطراف سلول‌های مرکزی حلال، کاتیون و آنیون

به صورت زیر نوشته می‌شوند:

$$X_{cs} + X_{as} + X_{ss} = 1 \quad (\text{سلول مرکزی حلال}) \quad (۱۲-۳۸)$$

$$X_{sc} + X_{ac} = 1 \quad (\text{سلول مرکزی کاتیون}) \quad (۱۲-۳۹)$$

$$X_{sa} + X_{ca} = 1 \quad (\text{سلول مرکزی آنیون}) \quad (۱۲-۴۰)$$

با استفاده از روابط (۱۲-۳۶) و (۱۲-۳۷) کسر مولی موضعی مؤثر برای هر سلول مرکزی

نوشته می‌شود و روابط مذکور را با استفاده از روابط (۱۲-۳۸) تا (۱۲-۴۰) ترکیب می‌کنیم. در

نتیجه کسر مولی مؤثر به صورت زیر به دست می‌آید:

$$X_{is} = \frac{X_i G_{is}}{X_a G_{cs} + X_c G_{as} + X_s G_{ss}} ; \quad i = c, a, s \quad (۱۲-۴۱)$$

$$X_{ac} = \frac{X_a}{X_a + X_s G_{sc,ac}} \quad (۱۲-۴۲)$$

$$X_{ca} = \frac{X_c}{X_c + X_s G_{sa,ca}} \quad (۴۳-۱۲)$$

با استفاده از فرض ختنی بودن بار الکتریکی اطراف سل مرکزی حلال خواهیم داشت.

$$X_{as} = X_{cs} \quad (۴۴-۱۲)$$

استفاده از معادله (۴۱-۱۲) و لحاظ کردن آن در معادلات حاصل از (۳۷-۱۲) برای سل مرکزی حلال خواهیم داشت:

$$G_{as} = G_{cs} \quad (۴۵-۱۲)$$

ضرایب نظم<sup>۱</sup> را به صورت زیر فرض می‌کنیم.

$$\alpha = \alpha_{as} = \alpha_{cs} = \alpha_{ca,s} \quad (۴۶-۱۲)$$

$$\alpha = \alpha_{sa,ca} = \alpha_{s,ca} \quad ; \quad \alpha_{ca,s} = \alpha_{s,ca} \quad (۴۷-۱۲)$$

استفاده از معادله (۳۶-۱۲) و روابط (۴۵-۱۲) تا (۴۷-۱۲) می‌توان نتیجه گرفت که:

$$\tau_{as} = \tau_{cs} = \tau_{ca,s} \quad (۴۸-۱۲)$$

در این صورت انرژی گیبس ترکیب موضعی برای محلول دوجزئی الکترولیت به صورت زیر نوشته می‌شود:

ف ۱۲، مدل‌های محلول‌های الکترولیتی در ... ۵۱۳

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{LC} = X_a \left(\frac{g^a}{RT}\right) + X_c \left(\frac{g^c}{RT}\right) + X_s \left(\frac{g^s}{RT}\right) \quad (۴۹-۱۲)$$

$$\frac{g^a}{RT} = \frac{1}{RT} (X_{sa} g_{sa} + X_{ca} g_{ca} - g_{ca}) \quad (۵۰-۱۲)$$

$$\frac{g^c}{RT} = \frac{1}{RT} (X_{sc} g_{sc} + X_{ac} g_{ac} - g_{ac}) \quad (۵۱-۱۲)$$

$$\frac{g^s}{RT} = \frac{1}{RT} (X_{as} g_{as} + X_{cs} g_{cs} + X_{ss} g_{ss} - g_{ss}) \quad (۵۲-۱۲)$$

با جایگزینی روابط (۵۰-۱۲) تا (۵۲-۱۲) در رابطه (۴۹-۱۲) و استفاده از روابط (۳۸-۱۲) تا (۴۰-۱۲) خواهیم داشت:

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{LC} = X_s X_{cs} \tau_{cs} + X_s X_{as} \tau_{as} + X_c X_{sc} z_c \tau_{sc,ac} + X_a X_{sa} z_a \tau_{sa,ca} \quad (۵۳-۱۲)$$

چون انرژی گیبس محلول از مجموع انرژی‌های اندرکنش برد بلند و برد کوتاه تشکیل شده است، بنابراین هر دو عبارت انرژی باید براساس یک مرجع استاندارد نوشته شود. چون معادله پیتزر-دبای-هوکل بر مبنای شرط نامتقارن در رقت بینهایت می‌باشد. بنابراین انرژی گیبس کسر موضعی نیز براساس رفتار رقت بینهایت باید نوشته شود. بنابراین برای تحت قاعده درآوردن ضرایب اکتیویته، معادله (۵۳-۱۲) به صورت زیر نرمالیزه می‌شود.

$$\left(\frac{g^{E,*}}{RT}\right)_{LC} = \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{LC} - X_c \ln \gamma_c^\infty - X_a \ln \gamma_a^\infty \quad (۵۴-۱۲)$$

با مشتق‌گیری معادله (۱۲-۵۳) نسبت به  $n_a$  و  $n_c$  و سپس به‌دست آوردن ضرایب اکتیویته در رقت بینهایت و جایگزینی آن‌ها در معادله (۱۲-۵۴) خواهیم داشت:

$$\left(\frac{g^{E*}}{RT}\right)_{LC} = X_s(X_{cs} + X_{as})\tau_{ca,s} + X_c X_{sc}\tau_{s,ca} + X_a X_{sa}\tau_{s,ca} - X_c(\tau_{s,ca} + G_{cs}\tau_{ca,s}) - X_a(\tau_{s,ca} + G_{as}\tau_{ca,s}) \quad (55-12)$$

با مشتق‌گیری از معادله (۱۲-۵۵) روابط زیر برای ضرایب اکتیویته کاتیون، آنیون و حلال به‌دست می‌آیند.

$$\frac{1}{z_c} \ln \gamma_c^* = \frac{X_s^2 \tau_{cs} G_{cs}}{(X_c G_{cs} + X_a G_{as} + X_s)^2} + \frac{X_a \tau_{sa} X_s G_{sa}}{(X_c + X_s G_{sa})^2} + \frac{X_s \tau_{sc} G_{sc}}{(X_a + X_s G_{sc})} - \tau_{sc} - G_{cs} \tau_{cs} \quad (56-12)$$

$$\frac{1}{z_a} \ln \gamma_a^* = \frac{X_s^2 \tau_{as} G_{as}}{(X_c G_{cs} + X_a G_{as} + X_s)^2} + \frac{X_c \tau_{sc} X_s G_{sc}}{(X_a + X_s G_{sc})^2} + \frac{X_s \tau_{sa} G_{sa}}{(X_c + X_s G_{sa})} - \tau_{sa} - G_{as} \tau_{as} \quad (57-12)$$

$$\ln \gamma_s = X_{cs} \tau_{cs} + X_{as} \tau_{as} + \frac{X_c G_{sc} \tau_{s,ca}}{(X_a + X_s G_{sc})^2} + \frac{X_a G_{sa} \tau_{s,ca}}{(X_c + X_s G_{sa})^2} - \frac{X_c X_s \tau_{cs} G_{cs}}{(X_c G_{cs} + X_a G_{as} + X_s)^2} - \frac{X_a X_s \tau_{as} G_{as}}{(X_c G_{cs} + X_a G_{as} + X_s)^2} \quad (58-12)$$

چن و ایوانز<sup>۱</sup> در سال ۱۹۸۶م. و مک<sup>۲</sup> و همکاران در همان سال (۱۹۸۶م.) مدل  $E-NRTL$  را برای محلول‌های چندجزئی و مخلوط حلال‌ها با چند الکترولیت توسعه

---

1. Chen and Evans  
2. Mock

ف ۱۲، مدل‌های محلول‌های الکترولیتی در ... ۵۱۵

دادند. آخرین نگارش مدل  $E - NRTL$  در نرم‌افزار *Aspen Plus* آورده شده است. همان‌گونه که از معادلات ضریب اکتیویته ملاحظه می‌شود، مدل چن سه پارامتر تنظیمی  $\alpha$ ،  $\tau_{ca,s}$ ،  $\tau_{s,ca}$  دارد که از برازش داده‌های ضریب اکتیویته متوسط یا ضریب اسمزی محلول‌های دوجزئی الکترولیت‌ها به دست می‌آیند. معمولاً پارامتر  $\rho = 14.9$  ثابت فرض می‌شوند و همچنین در بسیاری از موارد  $\alpha = 0.2$  در نظر گرفته می‌شود. جدول ۶-۱۲ پارامترهای اندرکنش را برای تعدادی از الکترولیت‌ها برای محلول‌های دوجزئی در  $25^\circ C$  نشان می‌دهد. مدل  $E - NRTL$  برای حداکثر مولالیت ۶ محلول‌های دوجزئی الکترولیت مفید می‌باشد.

جدول ۶-۱۲ پارامترهای دوتایی مدل ترکیب موضعی  $E - NRTL$  برای تعدادی از الکترولیت‌ها در  $25^\circ C$  با  $\rho = 14.9$  و  $\alpha = 0.2$

Electrolyte type	Electrolyte	$\tau_{s,ca}$	$\tau_{ca,s}$
1:1	HCl	10.089	-5.212
	LiCl	10.031	-5.154
	NaCl	8.885	-4.549
	KCl	8.064	-4.107
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	7.359	-3.526
1:2	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8.389	-4.539
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9.247	-4.964
2:1	FeCl <sub>2</sub>	9.118	-5.377
	NiCl <sub>2</sub>	10.751	-6.013
	CaCl <sub>2</sub>	11.396	-6.218
2:2	MgSO <sub>4</sub>	11.346	-6.862
	NiSO <sub>4</sub>	11.378	-6.837
3:1	AlCl <sub>3</sub>	10.399	-6.255
3:2	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	10.646	-7.116

### ۱۲-۳-۲ مدل ترکیب موضعی $NRTL - NRF$

حق‌طلب و ورا<sup>۱</sup> در سال ۱۹۸۸ م. مدل ترکیب موضعی جدیدی را براساس مدل اصلاح شده  $NRTL$  برای محلول‌های الکترولیت دوجزئی ارائه دادند. در این مدل که  $NRTL - NRF$  نام‌گذاری گردید، از فرضیه‌های دافعه یون‌های یکسان و خنثی بودن بار الکتریکی سل حلال استفاده شد و تابع جدیدی برای انرژی فرونی گیبس محلول‌های الکترولیت به دست آمد. فرضیه‌های جدیدی که در این مدل استفاده شد، به صورت زیر بیان می‌شود:

الف: حالت مرجع برای سل‌ها استفاده از حالت تصادفی<sup>۲</sup> فرض شد. در مدل چن حالت مرجع برای سل‌های کاتیون و آنیون، حالت یون‌ها به صورت خالص در نظر گرفته می‌شود، در صورتی که این حالت واقعی نیست چون اصل خنثی بودن بار الکتریکی را نقض می‌کند.

ب: کسر مولی موضعی برای گونه‌های مختلف به صورت تابعی از کسر مولی توده‌ای فرض شد و یک ضریب جدید به نام «عامل غیر تصادفی»<sup>۳</sup> به صورت زیر تعریف شد:

$$X_{ij} = \Gamma_{ij} X_i \quad (۵۹-۱۲)$$

که  $X_{ij}$  کسر مولی موضعی مؤثر و  $\Gamma_{ij}$  «عامل غیر تصادفی» یا « $NRF$ » در نظر گرفته می‌شود. همان طور که معادله (۵۹-۱۲) نشان می‌دهد، عامل غیر تصادفی به عنوان ضریب تصحیح و یا عامل انحراف کسر مولی گونه‌ها از حالت کسر مولی توده‌ای می‌باشد.

در این صورت مشابه معادله (۵۹-۱۲) برای کسر مولی موضعی جفت  $z-l$  می‌نویسیم:

$$X_{lj} = \Gamma_{lj} X_l \quad (۶۰-۱۲)$$

از تقسیم دو رابطه (۵۹-۱۲) و (۶۰-۱۲) خواهیم داشت:

---

1. Haghtalab and Vera  
2. Random state  
3. Nonrandom factor



ف ۱۲، مدل‌های محلول‌های الکترولیتی در ... ۵۱۷

$$\frac{X_{ij}}{X_{lj}} = \frac{X_i \Gamma_{ij}}{X_l \Gamma_{lj}} \quad (61-12)$$

حالا در این جا بیان ترکیب موضعی ویلسون برحسب عامل احتمالات بولتزمن به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{X_{ij}}{X_{lj}} = \frac{X_i}{X_l} \exp\left(-\frac{g_{ij} - g_{lj}}{ZRT}\right) = \frac{X_i}{X_l} \beta_{ij,lj} \quad (62-12)$$

که  $Z$  عدد کئوردیناسیون می‌باشد. با مقایسه دو معادله (۶۱-۱۲) و (۶۲-۱۲) خواهیم داشت:

$$\Gamma_{ij} = \Gamma_{lj} \beta_{ij,lj} \quad (63-12)$$

در شرایطی که  $l = j$  باشد، می‌توان نوشت:

$$\Gamma_{ij} = \Gamma_{jj} \beta_{ij,jj} \quad (64-12)$$

بنابراین با ملاحظه دو سل کاتیون و آنیون و انرژی‌های اندرکنش در بین گونه‌ها می‌توان نوشت:

$$g_{ca} = g_{ac} = g_E \quad (65-12)$$

$$g_{AW} = g_{WA} \quad ; \quad g_{CW} = g_{WC} \quad (66-12)$$

با اعمال فرض خنثی بودن بار الکتریکی موضعی در سل حلال می‌توان نوشت:

۵۱۸ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

$$z_A X_{AW} = z_C X_{CW} \quad (۶۷-۱۲)$$

$$X_{AW} = X_A \Gamma_{AW} = z_A x_A \Gamma_{AW} \quad (۶۸-۱۲)$$

$$X_{CW} = X_C \Gamma_{CW} = z_C x_C \Gamma_{CW} \quad (۶۹-۱۲)$$

با توجه به اصل خشتی بودن بار الکتریکی محلول، یعنی  $z_A x_A = z_C x_C = z_E x_E$  خواهیم داشت:

$$\Gamma_{AW} = \Gamma_{CW} \quad (۷۰-۱۲)$$

با استفاده از معادله (۶۴-۱۲)

$$\Gamma_{AW} = \Gamma_{WW} \beta_{AW, WW} \quad \& \quad \Gamma_{CW} = \Gamma_{WW} \beta_{CW, WW} \quad (۷۱-۱۲)$$

با مقایسه روابط (۶۲-۱۲)، (۷۰-۱۲) و (۷۱-۱۲) خواهیم داشت:

$$g_{AW} = g_{CW} = g_{EW} \quad (۷۲-۱۲)$$

در این صورت با داشتن روابط (۶۵-۱۲)، (۶۶-۱۲)، و (۷۲-۱۲) و استفاده از تعریف بولتزمان، یعنی رابطه (۶۲-۱۲) می‌توان نوشت:

$$\beta_{CAWA} = \beta_{ACWC} = \beta_E \quad (۷۳-۱۲)$$

$$\beta_{AW, WW} = \beta_{CW, WW} = \beta_W \quad (۷۴-۱۲)$$

ف ۱۲، مدل‌های محلول‌های الکترولیتی در ... ۵۱۹

در نهایت دو پارامتر زیر حاصل می‌شوند:

$$\lambda_E = \frac{g_E - g_{EW}}{RT} \quad ; \quad \lambda_W = \frac{g_{EW} - g_{WW}}{RT} \quad (۷۵-۱۲)$$

$$\beta_E = \exp\left(-\frac{\lambda_E}{Z}\right) \quad ; \quad \beta_W = \exp\left(-\frac{\lambda_W}{Z}\right) \quad (۷۶-۱۲)$$

از طرفی انرژی گیبس مولی محلول دوجزئی الکترولیت با مشارکت انرژی گیبس هر سه سل کاتیون، آنیون و حلال به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{LC} = x_A \frac{g_A^E}{RT} + x_C \frac{g_C^E}{RT} + x_W \frac{g_W^E}{RT} \quad (۷۷-۱۲)$$

که پایین نویس‌های  $W, C, A$  به ترتیب نمایانگر آنیون، کاتیون و حلال می‌باشند. عبارت‌های سه‌گانه انرژی گیبس فزونی سل‌ها در رابطه (۷۷-۱۲) به صورت زیر نوشته می‌شوند:

$$\frac{g_A^E}{RT} = \frac{1}{RT} (g_A - g_A^{ref}) \quad (۷۸-۱۲)$$

$$\frac{g_C^E}{RT} = \frac{1}{RT} (g_C - g_C^{ref}) \quad (۷۹-۱۲)$$

$$\frac{g_W^E}{RT} = \frac{1}{RT} (g_W - g_W^{ref}) \quad (۸۰-۱۲)$$

که  $g_i^{ref}$  حالت مرجع برای سل‌ها می‌باشد و در این‌جا حالت تصادفی در نظر گرفته می‌شود. بنابراین انرژی هر یک از سل‌ها به صورت زیر نوشته می‌شود:

۵۲۰ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

$$g_A = X_{CA} g_{CA} + X_{WA} g_{WA} \quad (۸۱-۱۲)$$

$$g_C = X_{AC} g_{AC} + X_{WC} g_{WC} \quad (۸۲-۱۲)$$

$$g_W = X_{AW} g_{AW} + X_{CW} g_{CW} + X_{WW} g_{WW} \quad (۸۳-۱۲)$$

که انرژی گیبس سل‌ها در حالت مرجع تصادفی به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$g_A^{ref} = X_C g_{CA} + X_W g_{WA} \quad (۸۴-۱۲)$$

$$g_C^{ref} = X_A g_{AC} + X_W g_{WC} \quad (۸۵-۱۲)$$

$$g_W^{ref} = X_A g_{AW} + X_C g_{CW} + X_W g_{WW} \quad (۸۶-۱۲)$$

که  $X_i = c x_i$  برای یون‌ها  $C = z_C, z_A$  و برای ملکول‌ها  $C = 1$  می‌باشد.  
با نوشتن معادله موازنه جرم برای سل‌های سه‌گانه در حالت موضعی و حالت مرجع به صورت زیر خواهیم داشت:

$$X_{CA} + X_{WA} = 0 \quad ; \quad X_C + X_W = 0 \quad (\text{تصادفی}) \quad (۸۷-۱۲)$$

$$X_{AC} + X_{WC} = 0 \quad ; \quad X_A + X_W = 0 \quad (\text{تصادفی}) \quad (۸۸-۱۲)$$

$$X_{AW} + X_{CW} + X_{WW} = 0 \quad ; \quad X_A + X_C + X_W = 0 \quad (\text{تصادفی}) \quad (۸۹-۱۲)$$

با ترکیب معادلات (۷۸-۱۲) تا (۸۹-۱۲) و استفاده از رابطه (۷۷-۱۲)، معادله زیر برای انرژی گیبس فزونی به دست می‌آید:

ف ۱۲، مدل‌های محلول‌های الکترولیتی در ... ۵۲۱

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{LC} = [x_A (X_{CA} - X_C) + x_C (X_{AC} - X_A)] \lambda_E - x_W (X_{WW} + X_W) \lambda_W \quad (90-12)$$

از این رو با توجه به این که  $\Gamma_{CA} = \Gamma_{AC} = \Gamma_E$  و نوشتن کسر مولی موضعی برحسب عامل نظم ( $NRF$ ) می‌توان نوشت:

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{LC} = x_A x_C (z_A + z_C) (\Gamma_E - 1) \lambda_E - x_W^2 (\Gamma_W - 1) \lambda_W \quad (91-12)$$

$$x_A = v_A x_s \quad ; \quad x_C = v_C x_s \quad (92-12)$$

$$x_s = \frac{m}{v m + 1000/M_W} \quad ; \quad x_W = 1 - v x_s \quad (93-12)$$

که زیرنویس "s" برای الکترولیت استفاده شده است. معادله (۹۱-۱۲) تابع انرژی فزونی گیبس سیستم است که می‌توان آنرا برحسب کسر مولی الکترولیت به صورت زیر به دست آورد. بنابراین با جایگذاری روابط (۹۲-۱۲) در (۹۱-۱۲) خواهیم داشت:

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{LC} = v_A v_C (z_A + z_C) x_s^2 (\Gamma_E - 1) \lambda_E - x_W^2 (\Gamma_W - 1) \lambda_W \quad (94-12)$$

از این رو با داشتن معادلات موازنه جرم (۱۲-۸۷) تا (۱۲-۸۹) عامل نظم ( $NRF$ ) به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\Gamma_E = \frac{\beta_E}{x_E \beta_E + x_W} \quad (95-12)$$

$$\Gamma_W = \frac{1}{2x_E \beta_E + x_W} \quad (۹۶-۱۲)$$

ضریب متوسط اکتیویته محلول‌های الکترولیت با مشتق‌گیری بر اساس رابطه زیر به دست می‌آید.

$$\nu \ln \gamma_{\pm} = \frac{\partial}{\partial n_s} \left( \frac{n_t g^E}{RT} \right)_{T, P, n_W} \quad (۹۷-۱۲)$$

از طرفی در مدل  $NRTL - NRF$  انرژی گیبس سامانه محلول الکترولیت به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\left( \frac{g^{E,*}}{RT} \right) = \left( \frac{g^{E,*}}{RT} \right)_{DH} + \left( \frac{g^{E,*}}{RT} \right)_{LC} \quad (۹۸-۱۲)$$

$$\ln \gamma_{\pm}^* = (\ln \gamma_{\pm}^*)_{DH} + (\ln \gamma_{\pm}^*)_{LC} \quad (۹۹-۱۲)$$

ضریب اکتیویته دبای-هوکل از رابطه (۱۱-۱۷۷) در فصل قبل استفاده می‌شود. چون ضریب متوسط اکتیویته دبای-هوکل بر اساس مرجع رقت بینهایت به دست آمده است، بنابراین لازم است که ضریب متوسط اکتیویته ترکیب موضعی نیز بر اساس همین مرجع نرمال شود. بنابراین انرژی گیبس نرمال شده بر اساس شرط نا متقارن به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\left( \frac{g^{E,*}}{RT} \right)_{LC} = \left( \frac{g^E}{RT} \right)_{LC} - \nu x_s \ln \gamma_i^{\infty} \quad (۱۰۰-۱۲)$$

روابط (۹۵-۱۲) و (۹۶-۱۲) برحسب کسر مولی الکترولیت بازنویسی می‌شوند:

$$\Gamma_E = \frac{\beta_E}{z_E \nu_E x_s \beta_E + x_W} \quad (۱۰۱-۱۲)$$

ف ۱۲، مدل‌های محلول‌های الکترولیتی در ... ۵۲۳

$$\Gamma_W = \frac{1}{2z_E \nu_E x_s \beta_E + x_W} \quad (102-12)$$

که

$$z_E \nu_E = z_C \nu_C = z_A \nu_A \quad (103-12)$$

در این صورت با جایگذاری روابط (۱۰۱-۱۲) و (۱۰۲-۱۲) در (۹۶-۱۲) و استفاده از روابط (۹۷-۱۲) و (۱۰۰-۱۲) انرژی گیبس مولی نامتقارن و ضریب اکتیویته متوسط ترکیب موضوعی مدل  $NRTL-NRF$  به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$(104-12)$$

$$\left( \frac{g^{E,*}}{RT} \right)_{LC} = \nu_A \nu_C (z_A + z_C) x_s^2 (\Gamma_E - 1) \lambda_E - x_W^2 (\Gamma_W - 1) \lambda_W + x_s (\nu - 2z_E \nu_E \beta_W) \lambda_W$$

$$\begin{aligned} (\ln \gamma_{\pm}^*)_{LC} = z_A \nu_E x_s \left[ (1+x_W)(\Gamma_E - 1) + x_s x_W \left( \frac{\nu - z_E \nu_E \beta_E}{\beta_E} \right) \Gamma_E^2 \right] \\ + x_W^2 (\Gamma_W - 1) \lambda_W - \lambda_W (x_W^3 \Gamma_W^2 - 1) \left( 1 - \frac{2z_E \nu_E \beta_W}{\nu} \right) \end{aligned} \quad (105-12)$$

هم‌چنین با استفاده از روابط زیر ضرایب اکتیویته یونها در حالت غیر متقارن به دست می‌آیند:

$$\ln \gamma_C^* = \ln \gamma_C - \ln \gamma_C^\infty \quad (106-12)$$

$$\ln \gamma_A^* = \ln \gamma_A - \ln \gamma_A^\infty \quad (107-12)$$

برای به‌دست آمدن ضرایب  $\gamma_C$  و  $\gamma_A$  لازم است تا از تابع انرژی گیبس (۱۲-۹۰) به‌صورت زیر استفاده شود:

$$\left(\frac{g^{E*}}{RT}\right)_{LC} = x_A x_C \lambda_E [z_C (\Gamma_{CA} - 1) + z_A (\Gamma_{AC} - 1)] - x_W^2 (\Gamma_W - 1) \lambda_W - x_C \ln \gamma_C^\infty - x_A \ln \gamma_A^\infty \quad (108-12)$$

$$\Gamma_E = \Gamma_{CA} = \Gamma_{AC} = \frac{\beta_E}{x_W + z_C x_C \beta_E} \quad (109-12)$$

$$\Gamma_W = \frac{1}{x_W + (z_A x_A + z_C x_C) \beta_W} \quad (110-12)$$

که با مشتق‌گیری از رابطه (۱۲-۱۰۸) معادلات ضرایب اکتیویته یون‌ها و حلال به‌صورت زیر حاصل می‌شوند:

$$\begin{aligned} (\ln \gamma_a^*)_{LC} &= (Z_A + Z_C) x_C (x_W + x_C) (\Gamma_E - 1) \lambda_E \\ &+ (Z_A + Z_C) x_A x_C \left(x_W \frac{x_W}{\beta_E} + Z_C x_C\right) \Gamma_E^2 \lambda_E \\ &+ x_W^2 (\Gamma_W - 1) \lambda_W - (1 - Z_A \beta_W) (x_W^3 \Gamma_W^2 - 1) \lambda_W \\ &- x_C x_W^2 \beta_W (Z_C - Z_A) \Gamma_W^2 \lambda_W \end{aligned} \quad (111-12)$$

$$\begin{aligned} (\ln \gamma_c^*)_{LC} &= (Z_A + Z_C) x_A (x_W + x_A) (\Gamma_E - 1) \lambda_E \\ &+ (Z_A + Z_C) x_A x_C \left(x_W \frac{1 - Z_C \beta_E}{\beta_E} + Z_C x_A\right) \Gamma_E^2 \lambda_E \\ &+ x_W^2 (\Gamma_W - 1) \lambda_W - (1 - Z_C \beta_W) (x_W^3 \Gamma_W^2 - 1) \lambda_W \\ &- x_A x_W^2 \beta_W (Z_A - Z_C) \Gamma_W^2 \lambda_W \end{aligned} \quad (112-12)$$



ف ۱۲، مدل‌های محلول‌های الکترولیتی در ... ۵۲۵

$$\begin{aligned}
 (\ln \gamma_W)_{LC} = & v_A v_C (Z_A + Z_C) x_s^2 \lambda_E \\
 & \times \left[ 1 - \Gamma_E + x_s \left( \frac{Z_E v_E \beta_E - v}{\beta_E} \right) \Gamma_E^2 \right] - x_W \lambda_W (2 - x_W) \\
 & \times (\Gamma_W - 1) - x_s x_W^2 \Gamma_W^2 \lambda_W (2 Z_E v_E \beta_W - v)
 \end{aligned} \quad (113-12)$$

همان‌گونه که ملاحظه شد در مدل  $NRTL - NRF$  دو پارامتر  $\lambda_E$  و  $\lambda_W$  موجود است که با برازش داده‌های ضریب اکتیویته متوسط الکترولیت از راه تابع هدف زیر به دست می‌آید:

$$\sigma_\gamma = \left[ \frac{\sum (\ln \gamma_{\pm}^{\text{exp}} - \ln \gamma_{\pm}^{\text{cal}})^2}{N} \right]^{1/2} \quad (114-12)$$

که بالانویس "exp" و "cal" به ترتیب نمایانگر مقادیر تجربی و محاسباتی می‌باشند. پارامتر  $N$  تعداد داده‌های آزمایشگاهی برای یک سامانه دوجزئی می‌باشد. از طرفی باید توجه داشت که نتایج مدل براساس کسر مولی است و داده‌های تجربی نیز براساس مولالیت می‌باشند. بنابراین لازم است داده‌های برحسب کسر مولی به داده‌های برحسب مولالیتی بر اساس رابطه زیر تبدیل شود:

$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = \ln \gamma_{\pm} - \ln \left( 1 + \frac{M_W v m}{1000} \right) \quad (115-12)$$

جدول ۱۲-۷ پارامتر مدل  $NRTL - NRF$  را برای تعدادی از الکترولیت‌ها با انواع مختلف در  $25^\circ\text{C}$  نشان داده شده است. همان‌گونه که از جدول ۱۲-۷ مشاهده می‌شود، مدل  $NRTL - NRF$  توانایی محاسبه ضریب اکتیویته متوسط الکترولیت‌ها را تا نقطه اشباع الکترولیت دارد، در صورتی که مدل‌های دیگر مانند پیتزر،  $E - NRTL$  تا مولالیت ۶ می‌تواند تخمینی مناسب از خواص محلول‌های الکترولیت را ارائه کنند.

جدول ۱۲-۷ پارامترهای مدل  $NRTL - NRF$  برای تعدادی از الکترولیت‌ها در  $25^\circ C$

Electrolyte type	Electrolyte	Max (m)	$\lambda_E$	$\lambda_W$
1:1	HCl	16	-9.822	16.151
	LiCl	20	-10.072	16.262
	NaCl	6.144	-8.318	10.209
	KCl	5	-3.806	3.995
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	25	-7.509	5.670
1:2	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	-8.191	11.278
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7.0	-9.415	11.127
2:1	FeCl <sub>2</sub>	2	-10.565	19.608
	NiCl <sub>2</sub>	5	-9.649	17.326
	CaCl <sub>2</sub>	6	-10.474	19.052
2:2	MgSO <sub>4</sub>	3	-9.870	17.529
	NiSO <sub>4</sub>	2.5	-10.404	18.320
3:1	AlCl <sub>3</sub>	1.8	-6.825	19.604
3:2	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1	6.369	14.159

### ۱۲-۳-۳ مدل ترکیب موضعی $E - UNQUAC - NRF$

حق‌طلب و پیوندی در سال ۲۰۰۹ م. مدل جدید ترکیب موضعی را براساس مدل ترکیب موضعی  $UNQUAC - NRF$  (که پیش از این توسط حق‌طلب و اسداللهی در سال ۲۰۰۰ م. ارائه شده بود) برای محلول‌های الکترولیت دوجزئی توسعه دادند. در این مدل انرژی گیبس به‌صورت زیر ارائه شد:

$$g^E = (g^E)_{PDH} + (g^E)_{LC} \quad (116-12)$$

ف ۱۲، مدل‌های محلول‌های الکترولیتی در ... ۵۲۷

که برای عبارت برد بلند از نظریه پیتزر-دبای-هوکل استفاده شد و برای نیروهای اندرکنش برد کوتاه از نظریه ترکیب موضعی یونیکواک به صورت زیر استفاده شد.

$$\frac{\theta'_{ij}}{\theta'_j} = \frac{\theta'_i}{\theta'_j} \tau_{ij,j} \quad (117-12)$$

$$\tau_{ij,j} = \frac{\Gamma_{ij}}{\Gamma_j} = \exp\left[\frac{-(1/2)Z(U_{ij} - U_j)}{kT}\right] = \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right) \quad (118-12)$$

که کسر سطحی موضعی مؤثر برحسب عامل نظم ( $NRF$ ) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\theta'_{ij} = \theta'_i \Gamma_{ij} \quad (119-12)$$

هم‌چنین کسر سطحی مؤثر به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\theta'_i = \frac{X_i q_i}{\sum_j X_j q_j} \quad (120-12)$$

که  $X_i = Cx_i$  که برای یونها و برای حلال  $C = 1$  می‌باشد. کسر مولی کاتیون و آنیون و الکترولیت در این جا به صورت زیر تعریف شده‌اند:

$$x_s = \frac{m}{\nu m + 1000/M} \quad (121-12)$$

$$x_A = \nu_A x_s \quad ; \quad x_C = \nu_C x_s \quad (122-12)$$

انرژی داخلی فزونی محلول به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$U^E = \frac{1}{2} Z q_A N_A U_A^E + \frac{1}{2} Z q_C N_C U_C^E + \frac{1}{2} Z q_W N_W U_W^E \quad (12-123)$$

که  $N_i$  تعداد گونه‌ها و  $U_i^E$  انرژی داخلی فزونی سل‌های آنیون، کاتیون و حلال می‌باشند. با نوشتن انرژی فزونی برای سل‌ها و استفاده از معادلات موازنه مساحت گونه‌ها اطراف سل‌ها می‌توان تابع انرژی داخلی فزونی را به دست آورد:

$$u^E = (q_A x_A + q_C x_C) \theta'_E \Delta u_{EE} (\Gamma_{EE} - 1) + q_W x_W \Delta u_{EW} [(1 - \theta'_W) (\Gamma_{EW} - 1)] \quad (12-124)$$

$$\Delta u_{EE} = \Delta u_{CA} = \Delta u_{AC} \quad (12-125)$$

$$\Gamma_{EE} = \frac{\tau_{EE}}{\theta'_E \tau_{EE} + \theta'_E} \quad , \quad \Gamma_{EW} = \frac{\tau_{EW}}{(1 - \theta'_W) \tau_{EW} + \theta'_W} \quad (12-126)$$

$$\theta'_E = (\theta'_A + \theta'_C) / 2 \quad ; \quad \theta'_W = 1 - 2\theta'_E \quad (12-127)$$

$$\tau_{EE} = \exp\left(-\frac{a_{EE}}{T}\right) \quad ; \quad \tau_{EW} = \exp\left(-\frac{a_{EW}}{T}\right) \quad (12-128)$$

در این صورت با استفاده از رابطه گیبس - هلمولتز خواهیم داشت:

$$\frac{a^E}{T} = \int_{1/T^0}^{1/T} u^E d\left(\frac{1}{T}\right) + C \quad (12-129)$$

همان طور که پیش از این در فصل‌های قبل اشاره شد، می‌توان نوشت:

ف ۱۲، مدل‌های محلول‌های الکترولیتی در ... ۵۲۹

$$\left(\frac{a^E}{RT}\right)_{TY} \approx \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{T,P} = \left(\frac{g^E}{RT}\right)_C + \left(\frac{g^E}{RT}\right)_R \quad (12-130)$$

که زیرنویس‌های  $R$  و  $C$  به ترتیب نمایانگر عبارت‌های مربوط به انرژی گیس فزونی ترکیبی و پسماند می‌باشند. در اینجا عبارت ترکیبی همان تابع ترکیبی گوگنهایم می‌باشد که در معادله یوانیکواک استفاده شد و به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_C = \sum_{i=1}^n x_i \ln\left(\frac{\phi'_i}{x_i}\right) - \frac{Z}{2} \left[ \sum_{i=1}^n q_i x_i \ln \frac{\phi'_i}{\theta'_i} \right] \quad (12-131)$$

که کسر حجمی مؤثر به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\phi'_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (12-132)$$

پس از جایگذاری معادله (۱۲-۱۲۴) در معادله (۱۲-۱۲۹) و انتگرال‌گیری از آن انرژی گیس فزونی پسماند به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_R = (x_A q_A + x_C q_C) [\ln \Gamma_{EE} - (1 - \theta'_E) \ln \tau_{EE}] + x_W q_W [\ln \Gamma_{EW} - \theta'_W \ln \tau_{EW}] \quad (12-133)$$

با مشتق‌گیری از معادله انرژی گیس فزونی ترکیبی (۱۲-۱۳۱) تابع ضریب اکتیویته ترکیبی به صورت زیر به دست می‌آید:

$$(\ln \gamma_i)_C = \ln\left(\frac{\phi'_i}{x_i}\right) + 1 - \left(\frac{\phi'_i}{x_i}\right) - \frac{Z}{2} q_i \left[ \ln\left(\frac{\phi'_i}{\theta'_i}\right) + 1 - \left(\frac{\phi'_i}{x_i}\right) \right]; i = C, A, W \quad (12-134)$$

بخش پیتزر-دبای-هوکل پیش از این در معادله (۱۲-۳۱) ارائه شد. بخش پسماند ضریب اکتیویته یون‌ها و حلال با مشتق‌گیری از رابطه (۱۲-۱۳۳) به صورت زیر حاصل می‌شود:

(۱۲-۱۳۵)

$$\frac{1}{q_A} (\ln \gamma_A)_f = \ln \Gamma_{EE} + \theta'_E (1 - \Gamma_{EE}) + \frac{Z_A}{Z_C} \theta'_E (1 - \Gamma_{EE}) + z_A \theta'_W (1 - \Gamma_{EW}) - (1 - \theta'_E) \ln \Gamma_{EE} \left[ 1 - \left( \theta'_E + \frac{Z_A}{Z_C} \theta'_E \right) \right] + z_A \theta_W^2 \ln \tau_{EW}$$

$$\frac{1}{q_C} (\ln \gamma_C)_f = \ln \Gamma_{EE} + \theta'_E (1 - \Gamma_{EE}) + \frac{Z_C}{Z_A} \theta'_E (1 - \Gamma_{EE}) + Z_C \theta'_W (1 - \Gamma_{EW}) - (1 - \theta'_E) \ln \tau_{EE} \left( 1 - \left( \theta'_E + \frac{Z_C}{Z_A} \theta'_E \right) \right) + Z_C \theta_W^2 \ln \tau_{EW}$$

(۱۲-۱۳۶)

$$\frac{1}{q_W} (\ln \gamma_W)_f = \left( \frac{1}{Z_C} + \frac{1}{Z_A} \right) \theta'_E \left( 1 - \frac{\Gamma_{EE}}{\tau_{EE}} - \theta'_E \ln \tau_{EE} \right) + \ln \Gamma_{EW} - \theta'_W \ln \tau_{EW} + \theta'_W \left( 1 - \frac{\Gamma_{EW}}{\tau_{EW}} - 2\theta'_E \ln \tau_{EW} \right)$$

(۱۲-۱۳۷)

و در نهایت ضریب اکتیویته نامتقارن یون‌ها به صورت زیر نوشته می‌شوند:

$$(\ln \gamma_i^*)_C = (\ln \gamma_i)_C - (\ln \gamma_i^\infty)_C$$

(۱۲-۱۳۸)

$$(\ln \gamma_i^*)_R = (\ln \gamma_i)_R - (\ln \gamma_i^\infty)_R$$

(۱۲-۱۳۹)

که ضریب اکتیویته‌ها در رقت بینهایت برای بخش‌های ترکیبی و پسماند به صورت زیر به دست می‌آیند:

$$(\ln \gamma_i^\infty)_C = \ln \left( \frac{r_i}{r_W} \right) + 1 - \left( \frac{r_i}{r_W} \right) - \frac{Z}{2} q_i \left( \ln \frac{r_i q_W}{r_W q_i} + 1 - \frac{r_i q_W}{r_W q_i} \right)$$

(۱۲-۱۴۰)

ف ۱۲، مدل‌های محلول‌های الکترولیتی در ... ۵۳۱

$$\left(\ln \gamma_i^\infty\right)_R = q_i z_i [1 - \tau_{EW} + \ln \tau_{EW}] \quad i = A, C \quad (12-14)$$

پارامترهای این مدل برای تعدادی از الکترولیت‌ها در  $25^\circ\text{C}$  در جدول ۸-۱۲ ارائه شده است. پارامترهای ساختاری  $r$  و  $q$  برای یون‌ها در جدول‌های ۹-۱۲ الف و ۹-۱۲ ب ارائه شده است.

جدول ۸-۱۲ پارامترهای مدل  $E-UNQUAC-NRF$  برای تعدادی از الکترولیت‌ها در  $25^\circ\text{C}$

Electrolyte type	Electrolyte	Max (m)	$a_E/T$	$a_W/T$
1:1	HCl	16	2.247	30.725
	LiCl	19.219	-2.832	28.137
	NaCl	6.144	-2.299	11.891
	KCl	5	-1.888	5.635
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	25	-1.878	1.054
1:2	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.957	-2.090	2.394
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.692	-3.253	7.524
2:1	FeCl <sub>2</sub>	2.050	-0.632	17.145
	NiCl <sub>2</sub>	5.060	-0.681	20.182
	CaCl <sub>2</sub>	5.750	-1.089	-1.683
2:2	MgSO <sub>4</sub>	3.6	-2.841	5.975
	NiSO <sub>4</sub>	2.5	-2.858	5.045
3:1	AlCl <sub>3</sub>	1.8	-0.680	30.593
3:2	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1	0.227	-1.412

جدول ۹-۱۲ الف پارامترهای q و r برای آنیون‌ها

Anion	r	q	Anion	r	q
Cl <sup>-1</sup>	1.020	1.025	Te <sup>-2</sup>	1.856	1.529
Br <sup>-1</sup>	1.295	1.202	SeO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	2.467	1.848
I <sup>-1</sup>	1.831	1.515	MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	2.818	2.019
F <sup>-1</sup>	0.405	0.554	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>-2</sup>	0.845	0.905
OH <sup>-1</sup>	0.405	0.554	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	2.092	1.656
NO <sub>3</sub> <sup>-1</sup>	0.986	1.003	SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	1.376	1.252
ClO <sub>2</sub> <sup>-1</sup>	2.687	1.956	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	0.970	0.992
CLO <sub>3</sub> <sup>-1</sup>	1.376	1.252	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	2.687	1.956
ClO <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	2.377	1.803	S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	3.022	2.116
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	1.376	1.252	CrO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	2.377	1.803
CNS <sup>-1</sup>	1.662	1.420	HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1.376	1.252
BrO <sub>3</sub> <sup>-1</sup>	1.198	1.142	S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>-2</sup>	3.774	2.454
BrO <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	2.687	1.956	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-2</sup>	4.193	2.632
PF <sub>6</sub> <sup>-1</sup>	2.529	1.879	HCO <sub>2</sub> <sup>-2</sup>	1.460	1.303
NO <sub>2</sub> <sup>-1</sup>	1.217	1.154	HasO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1.592	1.380
MnO <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	2.377	1.803	WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	3.384	2.282
HSO <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	1.179	1.130	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-2</sup>	5.634	3.205
HSO <sub>3</sub> <sup>-1</sup>	0.845	0.905	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1.592	1.380
HseO <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	1.592	1.380	SiO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	1.685	1.433
CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> <sup>-1</sup>	2.147	1.685	SeO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	2.347	1.788
AlO <sub>2</sub> <sup>-1</sup>	3.022	2.116	TeO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	2.687	1.956
BO <sub>2</sub> <sup>-1</sup>	2.377	1.803	N <sup>-3</sup>	0.860	0.915
CN <sup>-1</sup>	1.198	1.142	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	2.318	1.773
SCN <sup>-1</sup>	1.662	1.420	VO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	3.022	2.116
SeCN <sup>-1</sup>	1.958	1.585	S <sup>-2</sup>	1.071	1.060
O <sup>-2</sup>	0.472	0.613	Se <sup>-2</sup>	1.335	1.227



جدول ۹-۱۲ ب پارامترهای q و r برای کاتیون‌ها

Cation	r	q	Cation	r	q
H <sup>+1</sup>	0.005	0.028	Pb <sup>+2</sup>	0.282	0.436
Na <sup>+1</sup>	0.182	0.326	Fe <sup>+2</sup>	0.082	0.190
K <sup>+1</sup>	0.452	0.596	EU <sup>+2</sup>	0.275	0.428
Li <sup>+1</sup>	0.056	0.149	Yb <sup>+2</sup>	0.248	0.400
SC <sup>+1</sup>	0.845	0.905	Pt <sup>+2</sup>	0.088	0.200
Ag <sup>+1</sup>	0.261	0.414	Hg <sup>+2(I)</sup>	10.199	4.761
Tl <sup>+1</sup>	0.580	0.704	Hg <sup>+2(II)</sup>	0.182	0.326
Rb <sup>+1</sup>	0.569	0.695	VO <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	1.831	1.515
PH <sub>4</sub> <sup>+1</sup>	1.003	1.014	Tl <sup>+3</sup>	0.117	0.242
NH <sub>4</sub> <sup>+1</sup>	0.557	0.686	PU <sup>+3</sup>	0.177	0.319
Cs <sup>+1</sup>	0.845	0.905	Co <sup>+3</sup>	0.039	0.116
Ni <sup>+2</sup>	0.056	0.149	N <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>+2</sup>	1.179	1.130
Pd <sup>+2</sup>	0.109	0.231	Ti <sup>+3</sup>	0.052	0.141
Sr <sup>+2</sup>	0.248	0.400	V <sup>+3</sup>	0.045	0.128
CO <sup>+2</sup>	0.073	0.176	Mn <sup>+3</sup>	0.047	0.132
Mg <sup>+2</sup>	0.064	0.162	Fe <sup>+3</sup>	0.047	0.132
Ca <sup>+2</sup>	0.167	0.307	Sb <sup>+3</sup>	0.078	0.186
Ba <sup>+2</sup>	0.433	0.579	In <sup>+3</sup>	0.085	0.195
Mn <sup>+2</sup>	0.099	0.217	AL <sup>+3</sup>	0.026	0.088
Zn <sup>+2</sup>	0.073	0.176	Cr <sup>+3</sup>	0.041	0.120
Cd <sup>+2</sup>	0.147	0.282	Y <sup>+3</sup>	0.125	0.254
UO <sup>+2</sup>	3.774	2.454	Sm <sup>+3</sup>	0.152	0.288
Cu <sup>+2</sup>	0.067	0.167	SC <sup>+3</sup>	0.073	0.176
Ni <sup>+2</sup>	0.056	0.149	Pr <sup>+3</sup>	0.172	0.313
Be <sup>+2</sup>	0.007	0.038	Nd <sup>+3</sup>	0.167	0.307
UO <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	3.774	2.454	La <sup>+3</sup>	0.199	0.345

۱۲-۳-۴ مدل ترکیب موضعی  $E-UNIQUAC-NRF$  برای محلول‌های چندجزئی

حق‌طلب و پیوندی در سال ۲۰۱۲ م. با استفاده از تئوری چند مایع‌ای مدل ترکیب موضعی را برای سیستم‌های چندجزئی به صورت سل‌های کاتیون، آنیون و حلال توسعه دادند. با پیروی از فرضیه‌های مشابه قبلی و روش استفاده شده برای سیستم‌های دوتایی آب و نمک، مدل  $E-UNIQUAC-NRF$  برای پیش‌بینی بخش برد کوتاه ضرایب فعالیت سیستم‌های چندجزئی آب و نمک توسعه داده شد. برای توسعه مدل سیستم‌های چندجزئی، نمک‌ها بدون یون مشترک در نظر گرفته شده‌اند که به‌عنوان مثال برای حالت دو نمک در آب، دو کاتیون، دو آنیون و یک مولکول آب خواهیم داشت. در واقع در این حالت پنج سلول تشکیل می‌شود، پس تابع انرژی فزونی گیبس پسماند به صورت زیر حاصل شد.

$$\left(\frac{g}{RT}\right)_r = \sum_k q_k x_k \left(-\ln\left(\sum_{i \neq W} \theta'_i \tau_{ik} + \theta'_W\right) + \sum_{i \neq W} \theta'_i \ln \tau_{ik}\right) \quad ; \quad k = \text{all of species} \quad (142-12)$$

با مشتق‌گیری مناسب از تابع (۱۴۲-۱۲) ضرایب اکتیویته برای آنیون، کاتیون و آب به ترتیب به صورت زیر حاصل می‌شوند:

$$(143-12)$$

$$\begin{aligned} \frac{(\ln \gamma_A)_r}{q_A z_A} = & \sum_{A'} \frac{\theta'_{A'}}{z_{A'}} \left(1 - \sum_{C'} \theta'_{C'} \ln \tau_{C'A'}\right) + \sum_{C'} \frac{\theta'_{C'}}{z_{C'}} \left(1 - \Gamma_{AC'} + \ln \tau_{AC'} - \sum_{A'} \theta'_{A'} \ln \tau_{A'C'}\right) \\ & + \theta'_W (1 - \Gamma_{AW} + \ln \tau_{AW} - \sum_{K \neq W} \theta'_K \ln \tau_{KW}) - \frac{1}{z_A} (\ln(\sum_{C'} \theta'_{C'} \tau_{C'A} + \theta'_W)) - \sum_{C'} \theta'_{C'} \ln \tau_{C'A} \end{aligned}$$

$$(144-12)$$

$$\begin{aligned} \frac{(\ln \gamma_C)_r}{q_C z_C} = & \sum_{A'} \frac{\theta'_{A'}}{z_{A'}} \left(1 - \Gamma_{CA'} + \ln \tau_{CA'} - \sum_{C'} \theta'_{C'} \ln \tau_{C'A'}\right) + \sum_{C'} \frac{\theta'_{C'}}{z_{C'}} \left(1 - \sum_{A'} \theta'_{A'} \ln \tau_{A'C'}\right) \\ & + \theta'_W (1 - \Gamma_{CW} + \ln \tau_{CW} - \sum_{K \neq W} \theta'_K \ln \tau_{KW}) - \frac{1}{z_C} (\ln(\sum_{A'} \theta'_{A'} \tau_{A'C} + \theta'_W)) - \sum_{A'} \theta'_{A'} \ln \tau_{A'C} \end{aligned}$$

(۱۴۵-۱۲)

$$\frac{(\ln \gamma_w)_r}{q_w} = \sum_{A'} \frac{\theta_{A'}}{z_{A'}} \left( 1 - \frac{1}{\sum_{K \neq W} (\theta_K \tau_{KA'} + \theta_W')} - \sum_{C'} \theta_{C'} \ln \tau_{C'A'} \right) + \sum_{C'} \frac{\theta_{C'}}{z_{C'}} \left( 1 - \frac{1}{\sum_{K \neq W} (\theta_K \tau_{KC'} + \theta_W')} - \sum_{A'} \theta_{A'} \ln \tau_{A'C'} \right) + \theta_W' \left( 1 - \frac{1}{\sum_K \theta_K \tau_{KW'}} \right) + \ln \frac{1}{\sum_K \theta_K \tau_{KW'}} + (1 - \theta_W') \sum_{K \neq W} \theta_K' \ln \tau_{KW}$$

که عبارت غیر تصادفی به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\Gamma_{ij} = \frac{\tau_{ij}}{\sum_{i \neq W} \theta_i' \tau_{ij} + \theta_W'} ; i, j = \text{تمام یون‌ها} \quad (۱۴۶-۱۲)$$

برای ضریب اکتیویته ترکیبی از رابطه زیر استفاده شده است:

$$(\ln \gamma_i)_c = \ln \left( \frac{\Phi_i'}{X_i} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \left( \frac{\theta_i'}{\Phi_i} \right) + l_i - \frac{\Phi_i'}{X_i} \sum_{j=1}^n x_j l_j \quad ; i = C, A, W \quad (۱۴۷-۱۲)$$

هم‌چنین ضرایب اکتیویته ترکیبی و پسماند در رقت بینهایت به صورت زیر به دست می‌آید:

$$(\ln \gamma_i^\infty)_c = \ln \left( \frac{r_i}{r_w} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \left( \frac{r_w q_i}{r_i q_w} \right) + l_i - \left( \frac{r_i}{r_w} \right) l_w \quad i = \text{تمام یون‌ها} \quad (۱۴۸-۱۲)$$

$$(\ln \gamma_i^\infty)_r = q_i z_i [1 - \tau_{iW} + \ln \tau_{iW}] \quad ; i = \text{تمام یون‌ها} \quad (۱۴۹-۱۲)$$

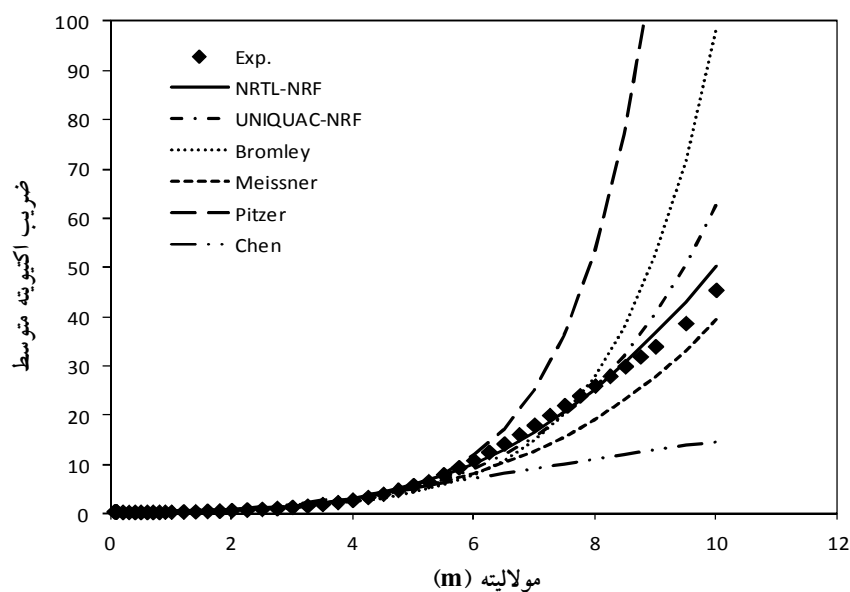
باید توجه داشت که در توسعه مدل برای سیستم‌های چندجزئی از فرض‌های ساده شونده قبلی استفاده نشده است؛ به طوری که از روابط زیر برای سیستم‌های دوجزئی استفاده شد:

$$\Gamma_{CA} = \frac{\tau_{CA}}{\theta_C' \tau_{CA} + \theta_W'} \quad ; \quad \Gamma_{AC} = \frac{\tau_{AC}}{\theta_A' \tau_{AC} + \theta_W'} \quad (۱۵۰-۱۲)$$

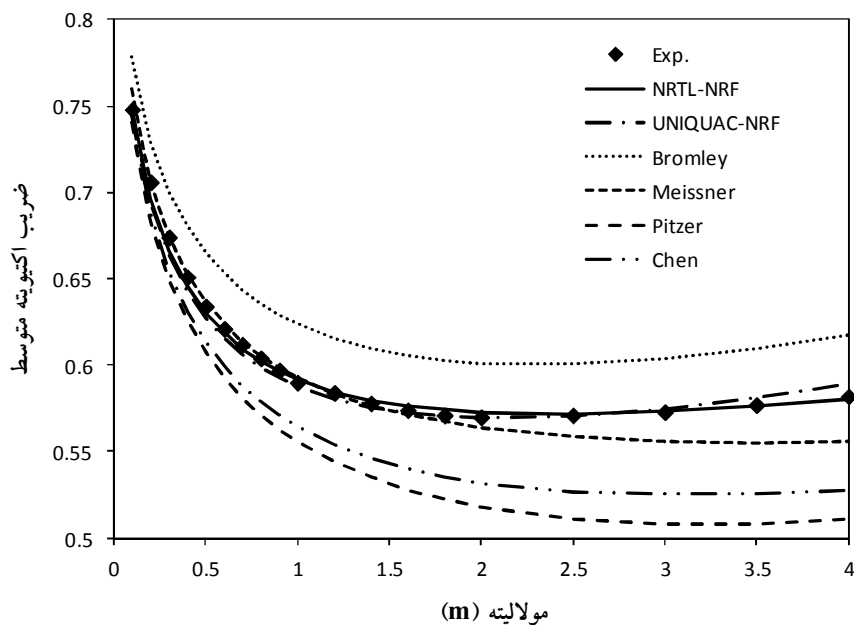
$$\Gamma_{AW} = \frac{\tau_{AW}}{\theta_w + (\theta_A + \theta_C)\tau_{AW}} \quad ; \quad \Gamma_{CW} = \frac{\tau_{CW}}{\theta_w + (\theta_A + \theta_C)\tau_{CW}} \quad (12-151)$$

ملاحظه می‌شود که در روابط بالا  $\Gamma_{AC} \neq \Gamma_{CA}$  و  $\Gamma_{AW} \neq \Gamma_{CW}$  می‌باشد در صورتی‌که در معادله اولیه (۱۲-۱۲۶) این دو عامل غیر تصادفی برابر هستند.

شکل ۱۲-۳ تغییرات ضریب اکتیویته متوسط  $CaCl_2$  را برحسب مولالیت تا نقطه اشباع در دمای  $25^\circ C$  نشان می‌دهد. هم‌چنین نتایج محاسبه شده ضریب اکتیویته با استفاده از مدل‌های مختلف در شکل مذکور نشان داده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود دو مدل  $UNQUAC - NRF$  و  $NRTL - NRF$  نتایج بسیار بهتری در غلظت‌های بالا نسبت به مدل‌های دیگر ارائه داده‌اند.



شکل ۱۲-۳ ضریب اکتیویته متوسط  $CaCl_2$  برحسب مولالیت در دمای  $25^\circ C$



شکل ۱۲-۴ ضرب اکتیویته متوسط  $KCl$  برحسب مولالیت در دمای  $80^{\circ}C$

هم‌چنین شکل ۱۲-۴ تغییرات ضرب اکتیویته متوسط  $KCl$  را برحسب مولالیت تا نقطه اشباع در دمای  $80^{\circ}C$  نشان می‌دهد. در این حالت نیز مدل‌های  $NRTL - NRF$  و  $UNIQUAC - NRF$  نتایج مناسب تری در تمام محدوده مولالیت‌ها نشان می‌دهند.

## ۱۲-۴ حلالیت الکترولیت‌ها در مایعات

بستگی به نوع الکترولیت‌ها، رفتار حلالیت الکترولیت‌ها در مایعات متفاوت می‌باشد. تاکنون حلالیت حجم وسیعی از الکترولیت‌های ضعیف و قوی در آب آزمایش و بررسی شده است. در این بخش به حلالیت الکترولیت‌ها در آب پرداخته می‌شود. حلالیت الکترولیت‌های ضعیف مانند  $CO_2$ ،  $H_2S$ ،  $NH_3$  و  $SO_2$  در آب کم بوده و معمولاً به صورت فیزیکی و شیمیایی بررسی می‌شود. بعضی از الکترولیت‌های ضعیف مانند اسید استیک به صورت جزئی در آب تجزیه می‌شوند. حلالیت الکترولیت‌های قوی در آب بسیار بالا بوده و محاسبه مقدار حلالیت

آنها آسان‌تر می‌باشد. در این‌جا نخست حلالیت الکترولیت ضعیف بررسی می‌شود و سپس به حلالیت الکترولیت‌های قوی پرداخته می‌شود.

### ۱۲-۴-۱ حلالیت الکترولیت‌های ضعیف<sup>۱</sup>

تجزیه الکترولیت‌های ضعیف در آب علاوه بر یون‌ها منجر به حضور غلظت بالایی از الکترولیت ملکولی در محلول می‌شود. الکترولیت ضعیف  $C_{v^+}A_{v^-}$  ملاحظه شود که در آب (حلال) به صورت زیر تجزیه می‌شود:



ثابت تعادلی تجزیه<sup>۲</sup> به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$K = \frac{a_+^{v_+} a_-^{v_-}}{a_{CA}} = \frac{m_+^{v_+} m_-^{v_-}}{m_{CA}} \frac{(\gamma_+^{(m)})^{v_+} (\gamma_-^{(m)})^{v_-}}{\gamma_{CA}^{(m)}} = \frac{m_+^{v_+} m_-^{v_-}}{m_{CA}} \frac{(\gamma_{\pm}^{(m)})^v}{\gamma_{CA}^{(m)}} \quad (12-143)$$

که  $m_{CA}$  و  $\gamma_{CA}^{(m)}$  به ترتیب مولالیت و ضریب اکتیویته شکل ملکولی الکترولیت (غیر تجزیه شده) در آب می‌باشند. برای الکترولیت‌های قوی  $m_{CA}$  برابر صفر می‌باشد؛ به عبارتی ثابت تعادلی تجزیه برای الکترولیت‌های قوی بینهایت می‌باشد. به عنوان مثال ثابت تعادلی تجزیه اسید استیک به صورت زیر نوشته می‌شود:



$$K = \frac{m_{H^+} m_{Ac^+}}{m_{HAc}} \frac{(\gamma_{\pm}^{(m)})^2}{\gamma_{HAc}^{(m)}} \quad (12-145)$$

---

1. Weak electrolytes  
2. Dissociation equilibrium constant

برای انجام محاسبات تعادلات فازی بخار-مایع محلول الکترولیت‌های ضعیف نیاز به ثابت تعادلی علاوه بر ضریب اکتیویته برای آب و حل‌شونده دارد. ثابت تعادلی معمولاً از داده‌های اسپکتروسکوپی یا از روش نیروی محرکه الکتروموتیو ( $emf$ ) یا ضریب هدایت محلول الکترولیت به دست می‌آیند. برای محاسبه تعادل نیاز به داشتن ضریب فوگاسیته فاز بخار می‌باشد که از معادله حالت استفاده می‌شود. معمولاً از حضور یون‌ها در فاز بخار صرف‌نظر می‌شود.

### ۱۲-۴-۲ آثار خروج-نمک<sup>۱</sup> و ورود-نمک<sup>۲</sup> بر فراریت حل‌شونده در مایعات

حلالیت نمک‌های الکترولیتی در مایعات بر فشار بخار تعادلی آن‌ها تأثیر قابل توجه‌ای می‌گذارد. علاوه بر آن نمک‌های حل‌شونده در مایعات روی حلالیت گازهای فرار در محلول بسیار مؤثر می‌باشد. بنابراین اگر مخلوطی از حلال‌های فرار وجود داشته باشد، حلالیت نمک‌ها در فاز مایع اثر مؤثری بر ترکیب اجزا در فاز بخار در تعادل با مایع می‌گذارد.

حلالیت گاز در محلول نمک کم‌تر از حلالیت آن در حلال خالص می‌باشد. این پدیده را که باعث کاهش حلالیت می‌شود، اثر خروج - نمک گفته می‌شود. یک توضیح ساده به این پدیده مربوط به نیروهای هیدراتاسیون می‌باشد. یون‌ها (معمولاً کاتیون‌ها) در آب تشکیل شکل‌های کمپلکس به نام گونه‌های هیدرات شده می‌دهند؛ به طوری که علاوه بر این که ساختار آب را تغییر می‌دهند باعث شده که ملکول‌های آب چسبیده به یون‌ها عدم تحرک داشته و در نتیجه نتواند با ملکول حل‌شونده اندرکنش داشته باشد. معمولاً اثر خروج - نمک با افزایش بار یون‌ها و کاهش اندازه یون‌ها افزایش پیدا می‌کند، به عنوان مثال برای حلالیت  $CO_2$  ۰/۲ مول در یک کیلوگرم آب نیاز به ۱۷ بار فشار است، در صورتی که برای حلالیت همین مقدار  $CO_2$  در یک محلول الکترولیت با مولالیت ۲ (با یک کیلوگرم آب) از سولفات سدیم نیاز به ۵۱ بار فشار می‌باشد. برای محاسبه حلالیت گازها در محلول‌های الکترولیت از رابطه ساده ست‌چنوف<sup>۳</sup> به صورت زیر استفاده می‌شود:

---

1. Salting-out  
2. Salting-in  
3. Stchenov (1889)

$$\ln \frac{m_i'}{m_i''} = K_{CA} m_{CA} \quad (۱۲-۱۴۶)$$

که  $m_{CA}$  مولالیته نمک حل شونده در آب می‌باشد.  $m_i'$  و  $m_i''$  به ترتیب مولالیته گاز حل شونده در آب خالص و محلول الکترولیت می‌باشند. ثابت الکترولیت است که برای تعدادی از گازها در محلول‌های مختلف الکترولیت در جدول ۱۲-۱۲ داده شده است. ثابت مذکور مستقل از مولالیته الکترولیت در ناحیه رقت بینهایت است؛ بنابراین رابطه (۱۲-۱۴۶) یک معادله محدود می‌باشد؛ به عبارتی ثابت  $K_{CA}$  بستگی به نمک حل شونده و دما دارد. ثابت  $K_{CA}$  می‌تواند مثبت و یا منفی باشد. در شرایط مثبت، حلالیت گاز با افزایش غلظت الکترولیت کاهش پیدا می‌کند که در حقیقت اثر خروج- نمک خواهیم داشت. اما اگر ثابت مذکور منفی باشد، حلالیت گاز در محلول الکترولیت با زیاد شدن غلظت نمک افزایش پیدا خواهد کرد که در این‌جا اثر ورود- نمک خواهیم داشت.

جدول ۱۲-۱۲ ثابت ست چنوف برای تعدادی از گازها در محلول‌های الکترولیت  $۲۵^\circ\text{C}$ <sup>۱</sup>

Salt	Gas	$K_{CA} (\text{mol kg}^{-1})$
NaCl	H <sub>2</sub>	0.220
	N <sub>2</sub>	0.309
	CH <sub>4</sub>	0.319
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.399
kCl	O <sub>2</sub>	0.298
	SO <sub>2</sub>	-0.051
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBr	CH <sub>4</sub>	-0.039
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-0.092
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-0.170

کاربردهای دیگر معادله ست چنوف مربوط به حلالیت اکسیژن در سامانه‌های بیولوژیکی و در خون می‌باشد. در بیوراکتورهای حلالیت اکسیژن در محلول اثر مهمی در فرایند تخمیر دارد.

1. Krishnon and Friedman (1974)



با افزایش نمک‌های الکترولیت می‌توان میزان حلالیت اکسیژن را در محلول تخمین زد یا با حلالیت داروها در خون می‌توان حلالیت اکسیژن را تغییر داد. از کاربرهای دیگر حلالیت نمک‌ها در محلول‌ها، اثر آن‌ها بر تعادلات بخار-مایع می‌باشد. فارتر<sup>۱</sup> در مقاله‌های مختلف (۱۹۶۷ و ۱۹۷۷) نشان داده که حلالیت نمک‌ها در محلول‌های چندجزئی حلال‌ها اثر مهمی بر فراریت آن‌ها دارد؛ به عبارتی اضافه کردن نمک به یک محلول می‌تواند فراریت نسبی در حلال را تغییر دهد که از اثر این روش در استخراج یا عملیات تقطیر آزنوتروپی<sup>۲</sup> استفاده می‌شود. هر چند که کاربرد صنعتی استفاده از نمک‌ها در جداسازی محدود است به این دلیل که بازیابی نمک از حلال مشکل می‌باشد و مشکل خوردگی نیز وجود دارد. اثر نمک‌ها بر تعادلات بخار-مایع از معادله شبیه ست چنوف که به‌وسیله فارتر و همکارانش ارائه شد، استفاده می‌شود. برای حلالیت یک نمک در یک مخلوط حلال دوجزئی که ترکیب آن ثابت باشد، معادله فارتر به‌صورت زیر ارائه شد:

$$\ln \frac{\alpha}{\alpha^{\circ}} = K'_{CA} x_{CA} \quad (12-147)$$

که در این جا  $\alpha$  و  $\alpha^{\circ}$  به ترتیب فراریت نسبی<sup>۳</sup> حلال‌ها با حضور و بدون حضور نمک می‌باشند.  $K'_{CA}$  پارامتر اثر نمک می‌باشد که در غلظت‌های متوسط نمک تقریباً مقداری ثابت دارد.  $x_{CA}$  کسر مولی نمک در فاز مایع می‌باشد که به‌صورت (مول نمک + مول حلال) / (مول نمک) تعریف می‌شود. هم‌چنین حلالیت نمک در مخلوط حلال‌ها بر نقطه جوش، حلالیت متقابل دو حلال<sup>۴</sup> و بر ترکیب تعادلی بخار-مایع اثر گذار می‌باشد. معمولاً حلالیت نمک‌ها در حلال‌ها باعث جذب ملکول‌های ماده فرارتر می‌شود؛ به‌طوری‌که ترکیب جزء کم‌تر قطبی در فاز بخار بیش‌تر خواهد شد؛ به‌عنوان مثال کلرید کلسیم بر فراریت نسبی محلول آب و اسید استیک اثرگذار می‌باشد و باعث می‌شود که فراریت نسبی آب را تغییر دهد. در غیبت نمک نقطه جوش آب  $100^{\circ}C$  بوده و فراریت آن از اسید استیک که نقطه جوش آن  $118^{\circ}C$

---

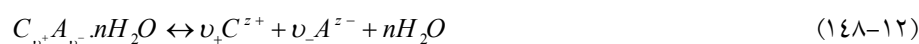
1. Furter  
 2. Azeotropic-distillation  
 3. Relative volatility  
 4. Mutual solubility

## ۵۴۲ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

می‌باشد، بیش‌تر است. اما در همین محلول آب و اسید اشیاع شده با کلرید کلسیم که درصد وزنی آب  $W_{H_2O} > 0.2$  باشد، فراریت نسبی اسید استیک از آب بیش‌تر شده ( $\alpha > 1$ ) در صورتی که فراریت نسبی آب کم‌تر از یک می‌باشد ( $\alpha < 1$ ).

### ۱۲-۴-۳ حلالیت نمک‌های قوی در حلال

حلالیت نمک‌های جامد قوی در یک حلال (آب) به صورت یک واکنش الکتروشیمی به شکل زیر نشان داده می‌شود:



که گونه‌های کاتیون  $C^{z^+}$  و آنیون  $A^{z^-}$  در فاز آب یا حلال موجود می‌باشد. ثابت شیمیایی واکنش مذکور به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$K = \frac{(a_+)^{\nu^+} (a_-)^{\nu^-} (a_{H_2O})^n}{a_{CA}} \quad (12-149)$$

در نقطه اشیاع محلول آب + الکترولیت، اکتیویته ماده جامد را برابر یک فرض کرده و معادله (۱۲-۱۴۹) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\begin{aligned} K_{sp} &= (a_+^{\nu^+})^{\nu^+} (a_-^{\nu^-})^{\nu^-} (a_{H_2O})^n \\ &= (m_+ \gamma_+^{(m)})^{\nu^+} (m_- \gamma_-^{(m)})^{\nu^-} (a_{H_2O})^n \\ &= (m_+)^{\nu^+} (m_-)^{\nu^-} (\gamma_{\pm}^{(m)})^{\nu} (a_{H_2O})^n \end{aligned} \quad (12-150)$$

ف ۱۲، مدل‌های محلول‌های الکترولیتی در ... ۵۴۳

که ثابت  $K_{sp}$  «ضریب حلالیت»<sup>۱</sup> می‌باشد. در معادلات بالا  $a_i$ ،  $m_i$  و  $\gamma_i^{(m)}$  به ترتیب اکتیویته، مولالیته و ضریب اکتیویته اجزای یونی در محلول می‌باشند.  $\gamma_{\pm}^{(m)}$  ضریب اکتیویته متوسط الکترولیت و  $a_{H_2O}$  اکتیویته آب می‌باشد. در این جا الکترولیت به صورت هیدراته در نظر گرفته شده است که  $n$  ملکول آب هیدراته دارد. ضریب حلالیت  $K_{sp}$  از تغییرات انرژی گیبس گونه‌های جامد و یون‌ها در حالت استاندارد در دمای داده شده به دست می‌آید. محلول یک مولال در دما و فشار ثابت برای حالت استاندارد یون‌ها و الکترولیت‌های آبی در نظر گرفته می‌شود. برای حالت جامد نمک و حلال، حالت استاندارد فاز خالص آن‌ها در دما و فشار داده شده می‌باشد. اگر دمای مرجع  $T_r = 298.15 K$  و فشار استاندارد مثلاً یک بار در نظر گرفته شود،  $K_{sp}$  از جداول استاندارد برای انرژی مولی گیبس اجزای  $\Delta_f g_i^\circ$  (انرژی گیبس تشکیل اجزا) به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\ln K_{sp}(T_r) = -\frac{\Delta g^\circ(T_r)}{RT_r} \quad (12-151)$$

$$\Delta g^\circ(T) = \Delta_f g_C^\circ + \Delta_f g_A^\circ - \Delta_f g_{CA}^\circ \quad (12-152)$$

با استفاده از معادله گیبس - دوهم، اثر دما بر  $K_{sp}$  به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$(12-153)$$

$$\ln K_{sp}(T) = \ln K_{sp}(T_r) - \frac{\Delta h^\circ(T_r)}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + \frac{1}{R} \int_{T_r}^T \left[ \frac{\int_{T_r}^T \Delta C_p^\circ(T) dT}{T^2} \right] dT$$

$$\Delta h^\circ(T_r) = \Delta_f h_C^\circ + \Delta_f h_A^\circ - \Delta_f h_{CA}^\circ \quad (12-154)$$

که مقادیر  $\Delta h^\circ$  از جداول استاندارد برای آنتالپی تشکیل به دست می‌آید. هم‌چنین در معادله (۱۲-۱۵۳)،  $\Delta C_p^\circ(T_r) = C_{p,C}^\circ(T) + C_{p,A}^\circ(T) - C_{p,CA}^\circ(T)$  می‌باشد. در شرایطی که  $\Delta C_p^\circ$  ثابت فرض شود، معادله (۱۲-۱۴۱) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\ln K_{sp}(T) = \ln K_{sp}(T_r) - \frac{\Delta h^\circ(T_r)}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + \frac{\Delta C_p^\circ(T_r)}{R} \left( \ln \frac{T}{T_r} + \frac{T_r}{T} - 1 \right) \quad (12-155)$$

در فشارهای اشیاع عادی، اثر فشار بر حلالیت نمک‌ها در حلال‌ها قابل اغماض می‌باشد. اما در فشارهای بالا مثلاً ۲۰۰ بار آثار فشار محسوس می‌باشد؛ به‌طور مثال آثار فشار بر شورابه‌های نمکی در مخازن نفتی و در محاسبات حلالیت باید وارد شود.

از کاربردهای مدل‌های ضریب اکتیویته برای حلالیت، الکترولیت در آب را می‌توان برای سامانه‌های سه‌جزئی به‌طور مثال مانند حلالیت  $NaCl$  در محلول آبی  $HCl$  در نظر گرفت، به‌عبارتی حلالیت  $NaCl$  در آب با افزایش  $HCl$  یا  $KCl$  کاهش پیدا می‌کند که به این پدیده اثر یون مشترک<sup>۱</sup> گفته می‌شود. نخست برای محاسبه حلالیت  $NaCl$  در آب از رابطه (۱۲-۱۳۸) به صورت زیر استفاده می‌شود:

$$K_{sp,NaCl} - (\gamma_{\pm}^{(m)})^2 (m_{Na^+} m_{Cl^-}) = 0 \quad (12-156)$$

که در این جا  $m_{Na^+} = m_{Cl^-} \approx m$  است و  $m$  حلالیت  $NaCl$  در یک کیلوگرم آب در  $^\circ C$  ۲۵ در حالت اشیاع می‌باشد. با داشتن  $K_{sp}$  برای  $NaCl$  و استفاده از یک مدل مناسب ضریب اکتیویته مانند  $E-NRTL-NRF, E-NRTL$  و پیتزر و با روش سعی و خطا معادله (۱۲-۱۵۶) حل شده و مقدار  $m = 6/168$  مول بر کیلوگرم آب به دست می‌آید (جدول ۱۲-۱۲).

جدول ۱۲-۱۲ حلالیت  $NaCl$  در محلول آبی  $NaCl+HCl$  در  $25^{\circ}C$

$\rho(\text{Solution})$ $g/cm^3$	$C_{HCl}$ $mol/lit$	$C_{NaCl}$ $mol/lit$
1.198	0	5.43
1.187	0.5	4.88
1.178	0.89	4.48
1.151	2.27	3.15
1.132	3.49	2.08
1.120	4.5	1.33
1.116	5.25	0.907
1.176	6.10	0.544
1.213	7.07	0.293
1.130	7.98	0.158
1.146	9.24	0.091
1.197	13.41	0.017

در مرحله بعد اثر  $HCl$  بر حلالیت  $NaCl$  در آب بررسی می‌شود. نخست لازم است تا داده‌های حلالیت برای سامانه  $NaCl - HCl - H_2O$  در  $25^{\circ}C$  (به وسیله لینکه و سیدل<sup>۱</sup> که در جدول ۱۲-۱۲ داده شده است) بررسی شود. همان‌گونه که از جدول ۱۲-۱۲ ملاحظه می‌شود، حلالیت برحسب مولاریته ( $mol/l$ ) الکترولیت‌ها در محلول آبی نشان داده شده است. در جدول مذکور دانسیته محلول نیز برحسب  $g/cm^3$  ارائه شده است. با استفاده از جدول ۱۲-۱۲ حلالیت نمک  $NaCl$  در آب خالص برابر  $C_{NaCl} = 5.43 mol/l$  است که دانسیته محلول  $\rho = 1.198 g/cm^3$ ، هم‌چنین جرم مولی کلرید سدیم  $M_i = 58.5 g/mol$  می‌باشد. در این صورت مولالیت نمک از رابطه  $m_i = C_i / (\rho_s - 0.001 C_i^{Sat} M_i)$  به دست می‌آید:

$$m_{NaCl}^{Sat} = \frac{5.43}{(1.198 - 0.001 \times 5.43 \times 58.5)} = 6.168 \text{ mol/kg } H_2O$$

با استفاده از مدل  $E - NRTL$  برای  $NaCl$  در مولالیت  $m = 6.168$ ، مقدار  $\gamma_{\pm} = 0.99$  به دست می‌آید. به روش آلترناتیو<sup>۲</sup> مقدار ضریب حلالیت برای  $NaCl$  به صورت زیر محاسبه می‌شود:

1. Linke and Seidell  
2. Alternative

$$K_{SP,NaCl} = (6.168)^2(0.99)^2 = 37.2871$$

در این جا اکتیویته آب تأثیری بر حلالیت برای محلول آبی  $NaCl$  نخواهد داشت. حالا در این جا اثر  $HCl$  بر حلالیت  $NaCl$  در محلول آبی بررسی می‌شود که در این صورت معادله حلالیت با حضور یون مشترک به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$K_{SP,NaCl} - (\gamma_{\pm}^m)^2 [m_{Na^+} (m'_{Cl^-} + m''_{Cl^-})] = 0 \quad (12-157)$$

که  $m'_{Cl^-}$  و  $m''_{Cl^-}$  به ترتیب مولالیت‌های  $Cl^-$  از حلالیت دو الکترولیت  $NaCl$  و  $HCl$  در آب می‌باشند، پس اگر مولالیت‌های  $NaCl$  و  $HCl$  به ترتیب در نقطه اشباع  $m_1$  و  $m_2$  باشد. معادله (۱۲-۱۵۷) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$37.2871 - m_1(m_1 + m_2)\gamma_{\pm NaCl}^2 = 0 \quad (12-158)$$

برای محاسبه حلالیت  $NaCl$ ، یعنی  $m_1$  در محلول آبی  $HCl$  با مولالیت  $m_2$  و با روش سعی و خطا به صورت زیر عمل می‌شود:

- ۱- نخست یک مقدار اولیه برای  $m_1$  در نظر گرفته می‌شود. در این جا مقدار  $m_1 = 6.168 \text{ mol/kg}$  را که مولالیت  $NaCl$  در نقطه اشباع محلول می‌باشد، در نظر می‌گیریم.
- ۲- در این جا فرض می‌شود که محلول آب و  $HCl$  مولاریته  $C_{HCl} = 4.5 \text{ (mol/l)}$  دارند. پس بر اساس جدول (۱۲-۱۲)، غلظت  $NaCl$  در محلول  $C_{NaCl} = 1.33 \text{ (mol/l)}$  می‌شود. در جدول مذکور  $\rho_s = 1.12$  می‌باشد. برای تبدیل مولاریته به مولالیت از رابطه زیر استفاده می‌شود.

$$m_i = \frac{C_i}{\rho_s - 0.001 \sum C_i^{Sa} M_i} \quad (12-159)$$

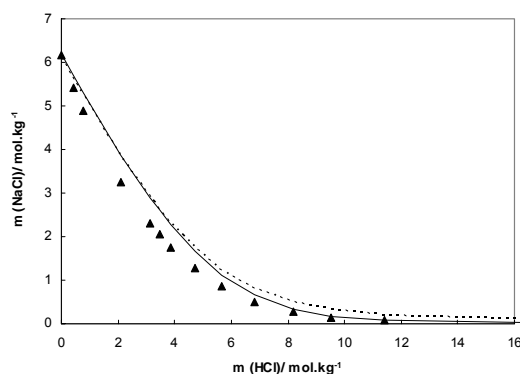
ف ۱۲، مدل‌های محلول‌های الکترولیتی در ... ۵۴۷

که  $M_i$  وزن ملکولی حل‌شونده برحسب گرم بر مول می‌باشد، پس مولالیت  $HCl$  در محلول آبی  $NaCl + HCl$  به‌صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$m_{HCl} = 4.5 / [1.12 - 0.001(4.5 \times 36.5 + 1.33 \times 58.5)] = 5.126 \text{ mol/kg}$$

۳- در این مرحله با داشتن  $m_1 = 6.168$  و  $m_2 = 5.126$  و استفاده از معادله مناسب برای  $\gamma_{\pm}$  مقدار ضریب متوسط اکتیویته  $NaCl$  برای مخلوط  $NaCl + HCl$  محاسبه می‌شود.  
 ۴- با داشتن مقدار  $\gamma_{\pm}$  برای  $NaCl$  و استفاده از رابطه (۱۲-۱۵۸) با  $m_2 = 5.126$  مقدار  $m_1$  با سعی و خطا به‌دست می‌آید.

۵- با بررسی معیار  $|m_1^* - m_1| < \varepsilon$  ملاحظه می‌شود که محاسبه کامل شده است. اگر معیار مذکور در این جا صادق نبود، مقدار جدید  $m_1^*$  به‌طور مجدد استفاده شده و از مرحله سوم محاسبات تکرار می‌شود تا معیار مذکور برقرار شود. با استفاده از مدل  $Electrolyte - UNIQUAC - NRF$  مقدار حلالیت  $m_{NaCl} = 1/82$  می‌باشد که با مقایسه با مقدار تجربی  $1/4$  قابل قبول می‌باشد. شکل ۱۲-۵ دی‌گرام فازی حلالیت  $NaCl$  را در محلول  $HCl$  و در دمای  $25^\circ C$  نشان می‌دهد.



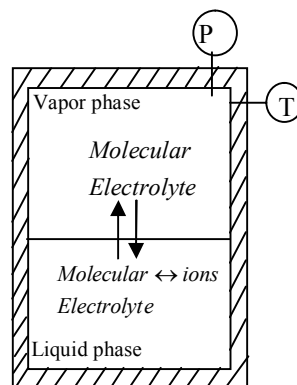
شکل ۱۲-۵ نمودار حلالیت سامانه سه‌جزئی  $NaCl - HCl - H_2O$  در دمای  $25^\circ C$ ، داده‌های (▲) آزمایشگاهی لینکه و سیدل ۱۹۶۵، (---) پیش‌بینی مدل  $E-NRTL$ ، (—) پیش‌بینی مدل

$E - UNIQUAC - NRF$

## ۱۲-۵ تعادلات فازی محلول‌های آبی در حضور الکترولیت‌های فرار

جریان‌های فاضلاب و دورریز کارخانجات صنعتی و هم‌چنین گازهای خروجی دودکش‌های نیروگاه‌های برق معمولاً حاوی گازهای آلاینده مانند آمونیاک، سولفید هیدروژن، دی‌اکسید کربن و یدور سولفور می‌باشند. این‌گونه گازهای آلاینده در آب حل شده و به‌صورت گونه‌های یونی در می‌آیند. طراحی عملیاتی برای گرفتن و یا خارج کردن این‌گونه الکترولیت‌های ضعیف از محلول‌های آبی حایز اهمیت است. از کاربردهای دیگر الکترولیت ضعیف فرار، شیرین‌سازی گاز طبیعی و جداسازی گازهای اسیدی هیدروژن سولفید ( $H_2S$ ) و دی‌اکسید کربن ( $CO_2$ ) از جریان گاز طبیعی است. معمولاً در فرایندهای شیرین‌سازی به دو روش فیزیکی و شیمیایی انجام می‌شود. در روش فیزیکی از یک حلال مانند الکل استفاده می‌شود که معمولاً برای غلظت پایین گازهای اسیدی در جریان گاز طبیعی کاربرد دارد، اما در فرایندهای جذب شیمیایی از حلال‌های شیمیایی مانند ( $MDEA$ )<sup>۱</sup> یا ( $DEA$ )<sup>۲</sup> استفاده می‌شود که در این‌جا به طور مختصر بررسی خواهد شد.

در محلول‌های آبی، الکترولیت‌های فراری مانند  $SO_2$  به‌صورت شکل ملکولی و یونی در محلول حضور دارند. معمولاً در فاز بخار الکترولیت‌های ضعیف به‌صورت ملکولی می‌باشند. در محاسبات تعادلات بخار-مایع برای سامانه‌های آبی حاوی الکترولیت‌های ضعیف از حل چهار گروه معادلات تعادلی فازی، معادلات تعادل شیمیایی، معادلات موازنه جرم و روابط خشی بودن بار الکتریکی استفاده می‌شود.



شکل ۱۲-۶ شماتیک تعادل بخار-مایع برای یک محلول الکترولیت ضعیف فرار

1. Methyl-diethanolamine
2. Diethanolamine



شکل ۱۲-۶ شماتیک یک سامانه تعادل فازی را برای این‌گونه فرایندها نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ملاحظه می‌شود الکترولیت ضعیف فرار در دما و فشار ثابت بین دو فاز بخار و مایع (آب) توزیع می‌شوند. الکترولیت در فاز آبی هیدرولیز شده یا به‌صورت شکل پروتون شده در می‌آیند، در نتیجه تولید گونه‌های کمپلکس یونی می‌کند، بنابراین در فاز آبی به کمک واکنش‌های الکتروشیمیایی شکل‌های ملکولی الکترولیت در تعادل با گونه‌های یونی کمپلکس قرار می‌گیرند.

در این‌جا برای حل این‌گونه سامانه‌ها روابط تعادلی فیزیکی (فازی) و شیمیایی به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$f_i^V = f_i^L \quad i = \text{گونه‌های فرار} \quad (۱۲-۱۶۰)$$

$$f_w^V = f_w^L \quad w = \text{آب} \quad (۱۲-۱۶۱)$$

که  $f_i$  فوگاسیته گونه‌های ملکولی فرار می‌باشند. با استفاده از روش گاما-فی (ضریب اکتیویته - ضریب فوگاسیته) معادله (۱۲-۱۶۱) به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\phi_w^V y_w P = \overbrace{x_w \gamma_w}^{a_w} P_w^s \phi_w^s \exp \left[ \frac{v_w (P - P_w^s)}{RT} \right] \quad (۱۲-۱۶۲)$$

که  $a_w = x_w \gamma_w$  اکتیویته آب می‌باشد. فشار اشباع آب خالص در دمای داده شده و  $\phi_w^s$  ضریب فوگاسیته آب در حالت اشباع می‌باشد.  $x_w$  و  $y_w$  به‌ترتیب کسرهای مولی آب در فازهای بخار و مایع می‌باشند. معادله (۱۲-۱۶۲) برای اجزای الکترولیت ملکولی مانند  $CO_2$  به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\phi_{CA,i}^V y_{CA,i} P = x_{CA,i} \gamma_{CA,i}^* H_{CA,i} \exp \left[ \frac{\bar{v}_{CA}^- (P - P_w^s)}{RT} \right] \quad (۱۲-۱۶۳)$$

در معادله (۱۲-۱۶۳)،  $\gamma_i P$  فشار جزئی الکترولیت ضعیف فرار می‌باشد و  $\phi_i^v$  نیز ضریب فوگاسیته ملکول فرار در فاز بخار و  $x_i$  کسر مولی در فاز مایع است.  $\gamma_i^*$  ضریب اکتیویته نامتقارن و  $H_i$  ثابت هنری برای حل‌شونده ملکولی می‌باشند. ادوارد<sup>۱</sup> برای حلالیت آمونیاک در آب رابطه (۱۲-۱۶۳) را به صورت زیر نوشت:

$$\phi_{CA,i}^v \gamma_{CA,i} P = \gamma_{CA,i}^{(m)} m_{CA,i} H_{CA,i} \quad (۱۲-۱۶۴)$$

که  $m_i$  مولالیته حل‌شونده در محلول و  $\gamma_{CA,i}^{(m)}$  ضریب اکتیویته الکترولیت ملکولی در محلول برپایه مولالیته می‌باشد. حلالیت الکترولیت در آب (مثلاً آمونیاک) به صورت زیر در قالب یک واکنش نوشته می‌شود.



بنابراین عموماً واکنش مذکور به صورت  $CA \leftrightarrow \nu_+ C^{z+} + \nu_- C^{z-}$  نوشته می‌شود. ثابت تعادلی واکنش نیز به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$K = \frac{m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-} (\gamma_{\pm}^{(m)})^{\nu}}{m_{CA,i} \gamma_{CA,i}^{(m)}} \quad (۱۲-۱۶۶)$$

که  $\gamma_{\pm}^{(m)}$  ضریب اکتیویته متوسط الکترولیت می‌باشد. در غلظت‌های پایین ضرایب اکتیویته برابر یک در نظر گرفته می‌شود. پارامترهای مهم ثابت واکنش ( $K$ ) و ثابت هنری ( $H$ ) هستند که برحسب دما باید به دست آید.

سومین گروه از روابط معادلات موازنه جرم اجزای در محلول می‌باشد. برای موازنه جرم حلالیت الکترولیت‌های ضعیف در محلول لازم است تا غلظت کل الکترولیت در محلول، یعنی

---

1. Edwards

ف ۱۲، مدل‌های محلول‌های الکترولیتی در ... ۵۵۱

$m_{CA}$  را به غلظت‌های الکترولیت به صورت ملکولی و یونی ارتباط داده شود، به طور مثال برای حالیت  $NH_3$  در آب خواهیم داشت:

$$m_{NH_3} = m_{NH_3,M} + m_{NH_4^+} \quad (12-167)$$

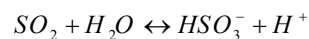
که  $m_{NH_3,M}$  مولالیت‌ه ملکولی آمونیاک است. رابطه آخر مورد نیاز معادله خنثی بودن بار الکتريکی محلول مایع می‌باشد که غلظت‌های کاتیون‌ها را به آنیون‌ها ارتباط می‌دهد. این معادله به صورت زیر نوشته می‌شود:

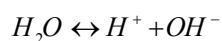
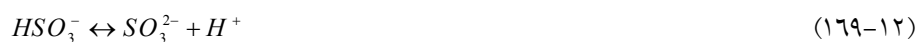
$$\sum_{i=1} z_i m_i = 0 \quad (12-168)$$

که  $z_i$  بار الکتريکی اجزای یونی می‌باشد.

بنابراین برای حل دستگاه معادلات تعادلی، شیمیایی، موازنه جرم و موازنه بار الکتريکی لازم است تا معادلات مذکور هم‌زمان با یکدیگر حل شوند. در این جا به مقادیر  $H_{CA,i}$ ،  $\phi_{CA}^v$  و  $\gamma_{CA,i}^{(m)}$  نیاز داریم. در این صورت برای حل معادلات مذکور نیاز به الگوریتم خاص است. معمولاً نخست معادله (۱۲-۱۶۶) لازم است تا حل شود که در این جا باید در آغاز  $\gamma_{\pm}^{(m)}$  به دست آید و مقدار  $\gamma_{CA,i}^{(m)}$  محاسبه گردد. پس از به دست آوردن مجهولات معادله (۱۲-۱۶۶) به حل معادله تعادلی فازی پرداخته می‌شود که نخست لازم است تا ضریب فوگاسیته  $\phi_{CA}^v$  از یک معادله حالت مناسب به دست آید.

در مثالی دیگر حالیت دی اکسید سولفور در آب بررسی می‌شود. در این جا از روش ادوارد برای محاسبه حالیت استفاده خواهد شد. تجزیه دی اکسید گوگرد در فاز مایع به صورت تعادل شیمیایی زیر در نظر گرفته می‌شود:





برای هر کدام از واکنش‌های بالا، رابطه تعادل شیمیایی بر اساس معادله (۱۶۶-۱۲) نوشته می‌شود. برای محاسبه ضرایب اکتیویته اجزای یونی نیز از معادله پیتزر بر اساس ساده‌سازی ادوارد به صورت زیر استفاده می‌شود:

$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = |z_+ z_-| f^{\gamma} + m \left( \frac{2\nu_+ \nu_-}{\nu} \right) B_{mx}^{\gamma} \quad (170-12)$$

$$B_{mx}^{\gamma} = 2\beta_{mx}^{(\epsilon)} \quad (171-12)$$

بر اساس معادله (۱۶۹-۱۲) برای جفت یونی  $HSO_3^-$  و  $H^+$  می‌توان نوشت:

$$\ln \gamma_{SO_2, H_2O}^{(m)} = \ln \gamma_{\pm(HSO_3^-, H^+)}^{(m)} = 2\beta_{HSO_3^-, H^+}^{(m)} m_{SO_2} \quad (172-12)$$

که  $m_{SO_2}$  حلالیت گاز  $SO_2$  در آب می‌باشد و از یونیزاسیون برای عبارت برد بلند صرف‌نظر شده است. به همین ترتیب اکتیویته آب با استفاده از معادله پیتزر به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\ln a_w = -\frac{M_w}{1000} \left( m_{SO_2} + \beta_{(HSO_3^-, H^+)}^{(\epsilon)} m_{SO_2}^2 \right) \quad (173-12)$$

با ترکیب معادلات (۱۶۳-۱۲) و (۱۷۲-۱۲) رابطه تعادلی فازی به صورت زیر حاصل می‌شود:

ف ۱۲، مدل‌های محلول‌های الکترولیتی در ... ۵۵۳

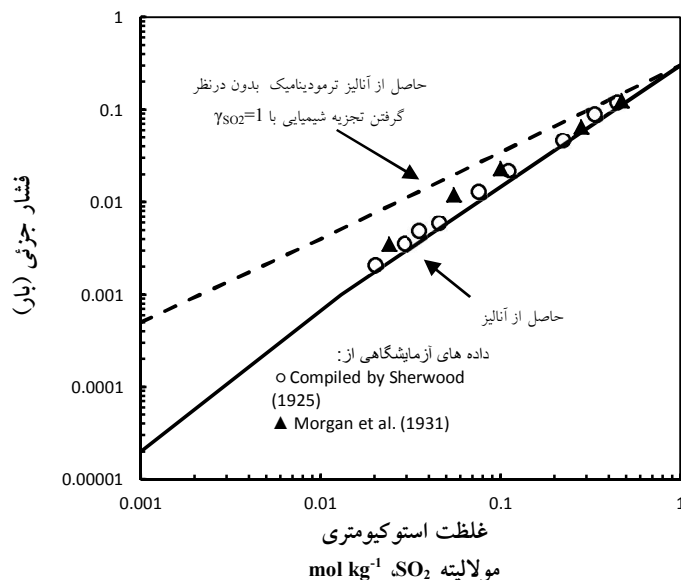
$$\ln \frac{y_{SO_2} \phi_{SO_2} P}{m_{SO_2}} - \frac{\bar{v}_{SO_2}^\infty (P - P_w^s)}{RT} = \ln H_{SO_2, H_2O}^{(P_w^s)} + 2\beta_{(HSO_3^-, H^+)}^{(\ominus)} m_{SO_2} \quad (174-12)$$

در معادله (۱۷۴-۱۲)، ثابت هنری برای ملکول  $SO_2$  در آب برای حلالیت در رقت بینهایت می‌باشد، در شرایطی که فشار کل برابر با فشار بخار آب خالص  $P_w^s$  در نظر گرفته می‌شود. در معادله بالا مقدار تقریبی  $\bar{v}_{SO_2}^\infty$  لازم می‌باشد. معادله تعادلی برای آب نیز به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\phi_w^s y_w P = a_w P_w^s \phi_w^s \exp \left[ \frac{v_w (P - P_w^s)}{RT} \right] \quad (175-12)$$

که  $a_w$  از رابطه (۱۷۳-۱۲) محاسبه می‌شود. برای محاسبه ضرایب فوگاسیته گاز  $SO_2$  و آب در فاز بخار از معادله حالت و از روش ناکامورا<sup>۱</sup> (۱۹۶۷) استفاده می‌شود. برای محاسبه  $H_{SO_2, H_2O}$  و  $\beta_{(HSO_3^-, H^+)}^{(\ominus)}$  لازم است طرف چپ معادله (۱۷۴-۱۲) برحسب  $m_{SO_2}$  رسم شود که از ضریب زاویه خط رسم شده پارامتر برهم‌کنش و عرض از مبدأ مقدار ثابت هنری حاصل می‌شود. محاسبات هم‌زمان معادلات تعادلات شیمیایی و فازی همراه با روابط موازنه جرم، مقدار فشار جزئی گاز  $SO_2$  حاصل می‌شود که نتایج در شکل ۷-۱۲ به صورت رسم فشار جزئی  $SO_2$  برحسب مولالیت  $SO_2$  توسط ادوارد و همکاران (۱۹۷۸)<sup>۲</sup> به دست آمده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود در شرایطی که  $\gamma_{SO_2} = 1$  در نظر گرفته شود و بدون در نظر گرفتن تجزیه شیمیایی، محلول ایده‌آل فرض می‌شود به طریقی که انحراف از داده‌های تجربی بسیار است. اما در حالتی که تجزیه شیمیایی در نظر گرفته شود، نتایج محاسبه با نتایج تجربی در تطابق خوبی هستند.

1. Nakamura, 1976  
2. Edwards et al. (1978)



شکل ۷-۱۲ حلالیت  $SO_2$  در آب در دمای  $10^\circ C$ . مقایسه بین نتایج تجربی و محاسبه شده توسط ادوارد

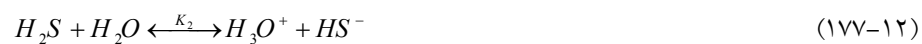
## ۱۲-۶ حلالیت گازهای اسیدی در محلول آلکانول آمین‌ها

محلول‌های آلکانول آمین‌ها برای جداسازی گازهای اسیدی مانند  $CO_2$  و  $H_2S$  از گاز طبیعی، گاز خروجی از نیروگاه‌های حرارتی و پالایشگاه‌های نفت استفاده می‌شوند. آلکانول آمین‌ها از مشتقات آمونیاک بوده که انواع مختلفی دارد، مانند مونو اتانول آمین<sup>۱</sup>، دی اتانول آمین<sup>۲</sup> و متیل دی اتانول آمین<sup>۳</sup> هستند. مونو اتانول آمین به علت خوردگی زیاد آن در پالایشگاه‌های گاز طبیعی کم‌تر استفاده می‌شود. متیل دی اتانول آمین به علت انتخابگر بودن آن در جداسازی هم‌زمان  $CO_2$  و  $H_2S$  بیش‌تر در پالایش گاز طبیعی مورد استفاده قرار می‌گیرد. امروزه از آمین، دو آمینو دو متیل پروپانول (AMP) به‌عنوان آمین دارای ممانعت فضایی<sup>۴</sup> برای کاربرد چرخش بالای آن در جداسازی در واحدهای جداسازی گاز اسیدی  $CO_2$  استفاده می‌شود.

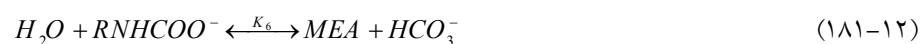
1. Monoethanolamine (MEA)
2. Diethanolamine (DEA)
3. Methyldiethanolamine (MDEA)
4. Sterically hindered amine

ف ۱۲، مدل‌های محلول‌های الکترولیتی در ... ۵۵۵

جذب گازهای اسیدی به وسیله حلال‌های آبی آلکانول آمین‌ها به صورت جذب هم‌زمان فیزیکی و شیمیایی در فرایند جداسازی انجام می‌پذیرد. تعادلات شیمیایی در فاز مایع برای آمین‌های *MEA*، *MDEA* و *AMP* به صورت زیر نوشته می‌شود:



همان‌گونه که از واکنش‌های بالا ملاحظه می‌شود نخست گازهای اسیدی در فاز مایع هیدرولیز شده و تولید یون پروتونی هیدرونیوم ( $H_3O^+$ ) می‌نماید سپس آمین‌ها با پروتون به صورت آمین پروتون شده در می‌آیند. در خصوص *MEA* یک واکنش جانبی به صورت زیر در فاز مایع به وقوع می‌پیوندد.



که یون  $RNHCOO^-$  را کربامیت<sup>۱</sup> می‌نامند. ثابت تعادلی واکنش‌های مذکور به صورت زیر نوشته می‌شوند:

$$K_j = \prod_i (x_i \gamma_i)^{D_{ij}} \quad j = 1, \dots, n \quad (12-182)$$

که  $x_i$  و  $\gamma_i$  به ترتیب کسر مولی و ضریب اکتیویته جزء  $i$  می‌باشد. معمولاً ثابت تعادلی واکنش برحسب دما به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\ln K_j = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 T \quad (12-183)$$

برای محاسبه ضریب اکتیویته اجزا در فاز مایع از مدل‌های مختلف ساده، پیچیده و کامل استفاده شده است. اولین مدل ساده توسط کنت-آیزنبرگ<sup>۱</sup> ارائه شد. در این مدل ضرایب اکتیویته اجزای برابر یک در نظر گرفته شده و ثابت تعادلی واکنش‌های یونی در فاز مایع را به عنوان پارامترهای تنظیمی برای برازش داده‌های فشار جزئی برحسب بارگذاری گازهای اسیدی مورد محاسبه قرار گرفت. دشماخ و ماتر<sup>۲</sup> در سال ۱۹۸۱ م. با استفاده از مدل گوگنهایم برای ضریب اکتیویته حلالیت گازهای اسیدی را در محلول *MEA* محاسبه کردند. هم‌چنین آست جن<sup>۳</sup> و همکاران (۱۹۸۹) م. مدل *E-NRTL* را برای محاسبات تعادلات بخار-مایع در سامانه‌های حلالیت گازهای اسیدی برای مخلوط‌های *MEA* به کار برد.

لی و ماتر<sup>۴</sup> در مقاله‌های مختلف مدل کلگ-پیتزر<sup>۵</sup> را در محاسبه فشار جزئی مخلوط‌های گازهای اسیدی با آلکانول آمین‌های مختلف مورد استفاده قرار داد. حق‌طلب و دهقانی در سال ۲۰۰۷ م. مدل *N-Wilson-NRF-Electrolyte-UNIQUAC-NRF*، حق‌طلب و شجاعیان مدل *N-NRTL-NRF* (۲۰۱۰) و هم‌چنین حق‌طلب و همکاران مدل *N-NRTL-NRF* (۲۰۱۱) را برای حلالیت گازهای اسیدی در محلول‌های مختلف آلکانول آمین‌ها از جمله *MEA*، *MDEA*، *DEA* و *AMP* اعمال کردند.

برای محاسبات در فاز مایع معمولاً از نرمالاسیون نامتقارن استفاده می‌شود؛ به طوری که برای حلال  $x_s \rightarrow 1$ ،  $\gamma_s \rightarrow 1$  و برای حل‌شونده‌های یونی و ملکولی به صورت  $(x_{s \neq V} = 0)$   $x_i \rightarrow 0$ ،  $\gamma_i^* \rightarrow 1$  استفاده می‌شود. معمولاً در این گونه سامانه‌ها به عنوان مثال

- 
1. Kent-Eisenberg
  2. Deshmukh and Mather
  3. Austgen
  4. Li and Mather
  5. Clegg-Pitzer



( $CO_2 + AMP + H_2O$ ) علاوه بر حلال (آب) گونه‌های مختلفی مانند  $CO_2$ ،  $RNH_2$ ،  $RNH_3^+$ ،  $RNHCOO^-$ ،  $HCO_3^-$ ،  $CO_3^{2-}$ ،  $H^+$  و  $OH^-$  در فاز مایع حضور دارند. برای توسعه یک مدل کامل ترمودینامیکی در نظر گرفتن تمام گونه‌های مذکور در فاز مایع لازم است.

سیلکن باومر<sup>۱</sup> مدل کاملی برای حلالیت گاز  $CO_2$  در محلول  $MDEA$  و  $AMP$  توسعه دادند؛ به طوری که حضور تمام گونه‌های مذکور در فاز مایع در نظر گرفته شد. در محاسبات نشان دادند که در بارگذاری پایین  $CO_2$  ( $\alpha < 1$ ) جذب به صورت شیمیایی می‌باشد و فشار بخار برابر با فشار بخار آب بوده، به طوری که تمام گاز  $CO_2$  در فاز مایع حل می‌شود، اما در بارگذاری بالا ( $\alpha > 1$ ) که تمام  $AMP$  مصرف می‌شود، جذب به صورت فیزیکی در فاز مایع انجام می‌شود.

در محاسبات حلالیت گازهای اسیدی در محلول‌های آلکانول آمین معمولاً دو روش در منابع ارائه شده است. در روش اول فشار جزئی گازهای اسیدی در فاز بخار محاسبه می‌شود، اما در روش دوم محاسبات تعادل بخار - مایع به صورت کامل انجام می‌شود. در این جا روش اول مورد توجه قرار گرفته است. فوگاسیته اجزای ملکولی در فاز مایع به صورت زیر نوشته می‌شود:

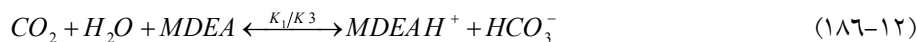
$$f_i = x_i H_i \gamma_i^* \quad (i = CO_2, H_2S) \quad (12-184)$$

که  $H_i$  ثابت هنری می‌باشد که بر حسب دما به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\ln H_i = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 T \quad (12-185)$$

در روش اول فقط تعادلات شیمیایی در نظر گرفته می‌شود؛ به عنوان مثال برای حلالیت  $CO_2$  در محلول آبی  $MDEA$  با ترکیب معادلات (۱۲-۱۷۶) و (۱۲-۱۷۸) خواهیم داشت:

1. Silkenbumer, 1988



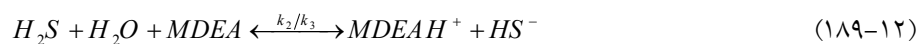
در این جا فرض می‌شود که فقط چهار گونه حقیقی آب،  $MDEA$ ،  $MDEAH^+$  و  $HCO_3^-$  در فاز مایع موجود است و از گونه‌های دیگر  $H_3O^+$ ،  $OH^-$ ،  $CO_2$  و ... صرف نظر می‌شود. فشار جزئی گاز  $CO_2$  در محلول را به صورت قانون هنری می‌نویسیم:

$$P_{CO_2} = H_{CO_2} x_{CO_2} \quad (187-12)$$

با نوشتن ثابت تعادل شیمیایی برای واکنش (186-12) و ترکیب آن با معادله (187-12) خواهیم داشت.

$$P_{CO_2} = \frac{H_{CO_2} K_3 x_M \gamma_M^* x_X \gamma_X^*}{K_1 x_1 \gamma_1 x_2 \gamma_2} \quad (188-12)$$

که زیر نویس‌ها به ترتیب عبارت از  $H_2O = 1$ ،  $MDEA = 2$ ،  $MDEAH^+ = M$ ،  $HCO_3^- = X$  می‌باشد. به همین ترتیب با ترکیب معادلات (187-12) و (188-12) خواهیم داشت:

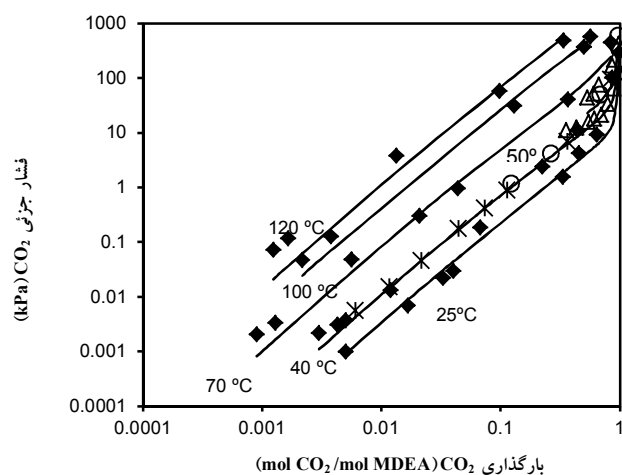


که فشار جزئی گاز با استفاده از قانون هنری و ثابت تعادل واکنش (189-12) به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$P_{H_2S} = \frac{H_{H_2S} K_3 x_M \gamma_M^* x_Y \gamma_Y^*}{K_2 x_2 \gamma_2} \quad (190-12)$$

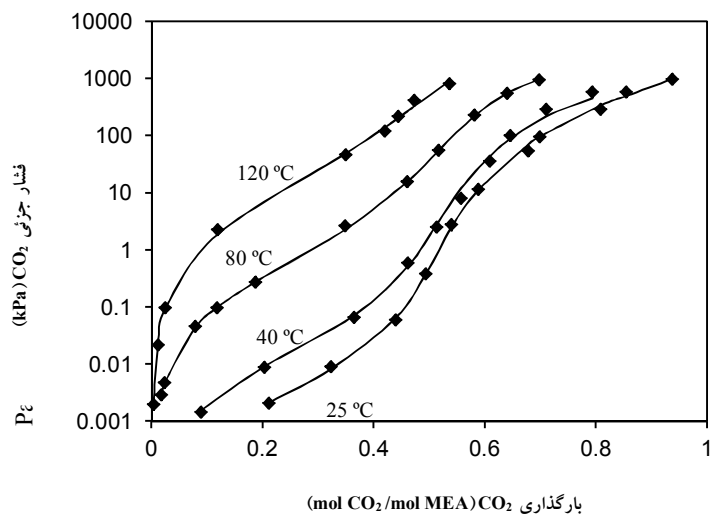
که  $Y = HS^-$  می‌باشد.

با داشتن مقادیر پارامترهای برهم‌کنش در بین گونه‌های مختلف و استفاده از معادله مناسب ضریب اکتیویته می‌توان فشار جزئی گازهای اسیدی را با استفاده از معادلات (۱۲-۱۸۸) و (۱۲-۱۹۰) محاسبه کرد. حق‌طلب و شجاعیان در سال ۲۰۱۰ و حق‌طلب و همکاران در سال ۲۰۱۱ به ترتیب از مدل‌های  $N-Wilson-NRF$  و  $N-NRTL-NRF$  استفاده کردند و با فرض جفت یون برای گونه‌های مختلف  $HCO_3^-$ ،  $MDEAH^+$  و  $HS^-$  محاسبات تعادل شیمیایی را انجام دادند. شکل‌های ۸-۱۲ و ۹-۱۲ تغییرات فشار جزئی گاز  $CO_2$  و شکل ۱۰-۱۲ تغییرات فشار جزئی گاز  $H_2S$  را برحسب بارگذاری گازهای اسیدی در دماهای مختلف نشان می‌دهند. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، تطابق خوبی در بین مدل و داده‌های تجربی برقرار است.

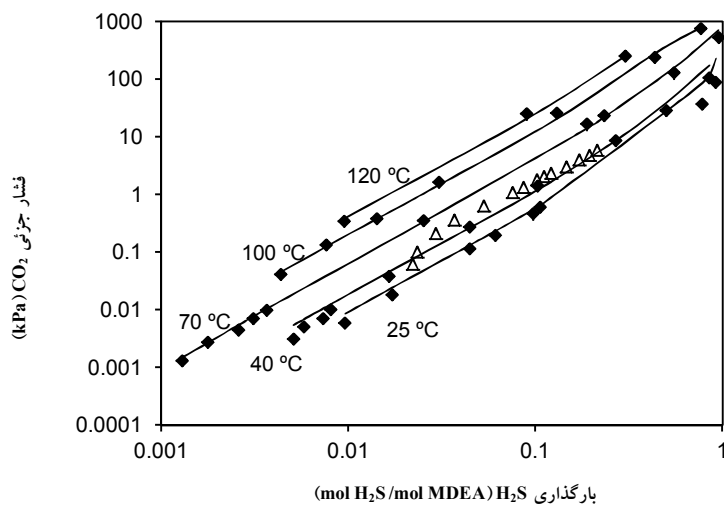


شکل ۸-۱۲ حلالیت گاز  $CO_2$  در محلول ۲۳/۳ wt% محلول آبی  $MDEA$  در دماهای مختلف؛  
 (Δ) داده‌های آزمایشگاهی مدوکس<sup>۱</sup> و همکاران (۱۹۸۷)؛ (♦) داده‌های آزمایشگاهی ژو<sup>۲</sup>  
 و همکاران (۱۹۸۲)، (○) داده‌های آزمایشگاهی مک‌گرگور و ماتر<sup>۳</sup> (۱۹۹۱)؛ (\*) داده‌های  
 آزمایشگاهی آستجن<sup>۴</sup> و همکاران (۱۹۹۱)، (—) برازش مدل  $N-NRTL-NRF$ .

1. Maddox
2. Jou
3. MacGregor and Mather
4. Austgen



شکل ۹-۱۲ حلالیت گاز  $CO_2$  در محلول ۳۰ wt% محلول آبی MEA در دماهای مختلف؛ (♦) داده‌های آزمایشگاهی ژو و همکاران (۱۹۹۵)؛ (—) برازش مدل  $N$ -Wilson-NRF



شکل ۱۰-۱۲ حلالیت گاز  $H_2S$  در محلول ۴۸/۸ wt% محلول آبی MDEA در دماهای مختلف؛ (♦) داده‌های آزمایشگاهی ژو و همکاران (۱۹۹۳) (Δ) داده‌های آزمایشگاهی ژو و همکاران (۱۹۸۲)؛ (—) برازش مدل  $N$ -Wilson-NRF

## ۱۲-۷ خلاصه

در این فصل به بررسی مدل‌های موجود برای پیش بینی رفتار محلول‌های الکترولیتی در غلظت‌های بالا پرداخته شد. با استفاده از این مدل‌ها می‌توان ضریب فعالیت را برای هر کدام از اجزای موجود در این‌گونه سامانه‌ها با دقت خوبی حتی تا غلظت‌های بالا محاسبه کرد. مدل‌ها در حالت کلی به سه دسته عمده مدل‌های فیزیکی یا توسعه‌یافته نظریه دبای-هوکل، مدل‌های شیمیایی و مدل‌های ترکیب موضعی الکترولیتی تقسیم می‌شوند. مدل‌های فیزیکی به توابعی اطلاق می‌شود که از توسعه و بسط رابطه دبای-هوکل بدست می‌آید. در این گروه از مدل‌ها می‌توان به توابع مدل‌های برهم‌کنش خاص یونی گوگنهایم، مدل بروملی، مدل گرافیکی مایسنر و مدل اندرکنش یونی پیتزر اشاره کرد. مدل گوگنهایم برای حداکثر مولالیته ۰/۱ دارای کاربرد می‌باشد. مدل بروملی دو بخش دبای-هوکل برای نیروهای برد بلند و بخش دیگر برای نیروهای برد کوتاه دارد. پیتزر بر اساس نظریه برهم‌افزایی نیروهای برد بلند و برد کوتاه، با استفاده از چارچوب گوگنهایم و همکاران، بسط مدل دبای-هوکل را بر اساس تئوری مک میلان-مایر و به صورت بسط ویریالی فشار اسمزی برای محلول‌های الکترولیت انجام داد. یکی دیگر از این دسته، مدل‌های بر اساس مفهوم ترکیب موضعی می‌باشند که به‌طور وسیع برای محلول‌های غیر الکترولیتی استفاده شده‌اند. این مفهوم نخست به‌وسیله کروز و رنون، به دنبال آن چن و در ادامه توسط حق‌طلب و دیگران برای توسعه تابع انرژی گیبس برای محلول‌های الکترولیت استفاده شد.

در این فصل به معرفی مدل‌های  $E-NRTL-NRF$ ،  $E-NRTL$  و  $E-UNIQUEAC-NRF$  پرداخته شد. همان‌گونه که اشاره شد، کروز و رنون (۱۹۷۸) فرض کردند که از حلالیت الکترولیت‌ها در حلال یون‌های کاتیون و آنیون به‌وجود می‌آیند، به‌طوری‌که سه گونه سل مرکزی در محلول موجود می‌باشد. توزیع گونه‌های یونی اطراف گونه مرکزی از تابع احتمالات بولتزمن پیروی می‌کند. مدل  $E-NRTL$  از سه بخش تشکیل شده است، بخش اول مربوط به نیروهای برد بلند است که از تئوری پیتزر-دبای-هوکل استفاده می‌شود. عبارت دوم مربوط به انرژی گیبس بون است که در حالتی که بیش از یک حلال وجود داشته باشد، استفاده می‌شود. عبارت سوم انرژی گیبس برد کوتاه است که از نظریه

ترکیب موضعی  $NRTL$  استفاده می‌شود. در مدل  $E - NRTL - NRF$  فرضیه‌های جدیدی نسبت به مدل  $E - NRTL$  بیان شد. در آغاز حالت مرجع برای سل‌ها استفاده از حالت تصادفی فرض شد. در مدل چن حالت مرجع برای سل‌های کاتیون و آنیون، حالت الکترولیت خالص یا یون‌ها به صورت خالص در نظر گرفته می‌شود. در صورتی که این حالت واقعی نیست چون اصل خنثی بودن بار الکتریکی را نقض می‌کند. در مدل  $E - NRTL - NRF$  هم‌چنین کسر مولی موضعی برای گونه‌های مختلف به صورت تابعی از کسر مولی توده‌ای فرض شد و یک ضریب جدید به نام «عامل غیر تصادفی» تعریف گردید.

در ادامه به بررسی حلالیت الکترولیت‌های ضعیف در حلال (آب) پرداخته شد. تجزیه الکترولیت‌های ضعیف در آب علاوه بر یون‌ها منجر به حضور غلظت بالایی از الکترولیت ملکولی در محلول می‌شود. این گونه الکترولیت‌ها ثابتی به نام ثابت تعادلی دارند. برای انجام محاسبات تعادلات فازی بخار-مایع محلول الکترولیت‌های ضعیف نیاز به داشتن ثابت تعادلی علاوه بر ضریب اکتیویته برای آب و حل‌شونده می‌باشد. حلالیت نمک‌های جامد قوی در یک حلال (آب) به صورت یک واکنش الکتروشیمی در نظر گرفته می‌شود. یک پارامتر مهم در حلالیت این‌گونه نمک‌ها  $K_{sp}$  یا «ضریب حلالیت» می‌باشد. ضریب حلالیت  $K_{sp}$  از تغییرات انرژی گیبس گونه‌های جامد و یون‌ها در حالت استاندارد در دمای داده شده بدست می‌آید.

در پایان به بررسی تعادلات فازی محلول‌های آبی در حضور الکترولیت‌های فرار که در صنایع مختلف کاربرد فراوانی دارند، پرداخته شد. از کاربردهای مهم الکترولیت ضعیف فرار، شیرین‌سازی گاز طبیعی و جداسازی گازهای اسیدی هیدروژن سولفید ( $H_2S$ ) و دی‌اکسید کربن ( $CO_2$ ) از جریان گاز طبیعی است. در انجام محاسبات تعادلات بخار-مایع برای سامانه‌های آبی حاوی الکترولیت‌های ضعیف از حل چهار گروه معادلات تعادلی فازی، معادلات تعادل شیمیایی، معادلات موازنه جرم و روابط خنثی بودن بار الکتریکی استفاده می‌شوند.

## پرسش

۱- الف: معادله ضریب اسمزی مخلوط‌های چندجزئی مدل پیتزر را با استفاده از تابع انرژی گیبس فزونی این مدل به دست آورید. ب: معادله ضریب اسمزی برای مخلوط‌های دوجزئی را با استفاده از جواب قسمت الف اثبات کنید.

۲- معادلات به دست آمده برای ضریب اکتیویته آنیون، کاتیون و حلال مدل  $E - NRTL$  را اثبات کنید.

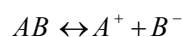
۳- آب دریا با غلظت  $3/5$  درصد وزنی  $NaCl$  در دمای  $25^\circ C$  را در نظر بگیرید. دانسیته آب خالص در این دما برابر با  $0.997 \text{ g/cm}^3$  است.

الف: ضریب اسمزی بر مبنای مولالیت را محاسبه کنید.

ب: ضریب اسمزی و فشار اسمزی را به دست آورید. مقادیر به دست آمده را با مقادیر داده شده در هندبوک *Perry* برای فشار اسمزی محلول آبی سدیم کلراید در دمای  $25^\circ C$  و غلظت  $m_{NaCl} = 0.60 \text{ mol kg}^{-1}$  که برابر با  $27/12 \text{ atm}$  و مقدار  $0/80 \text{ atm}$  برای  $m_{NaCl} = 0.80 \text{ mol kg}^{-1}$  مقایسه کنید.

برای به دست آوردن  $\gamma_{\pm}$  از معادله بروملی استفاده کنید. برای محلول آبی  $NaCl$  در دمای  $25^\circ C$ ،  $A_{\gamma} = 1.174 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$  و  $B = 0.0574 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$  می‌باشد.

۴- اجزای قطبی  $AB$  بر اساس واکنش زیر در آب حل می‌شوند.



ثابت تعادل برای این واکنش در  $25^\circ C$  (غلظت‌ها بر حسب مولالیت می‌باشند) به صورت

زیر است:

$$K = \frac{(a_{A^+})(a_{B^-})}{a_{AB}} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$$

که در رابطه بالا  $a_i = m_i \gamma_i$  اکتیویته جزء  $i$  می‌باشد. ثابت هنری (بر اساس مولالیت) برای ملکول  $AB$  در آب در  $25^\circ C$ ،  $30 \text{ bar}$  است. حلالیت کل  $AB$  در آب در  $25^\circ C$  و فشار  $50 \text{ bar}$  چه قدر است. از تبخیر آب صرف‌نظر کرده و سایر فرضیاتی را که در نظر می‌گیرید به روشنی بیان کنید.

در دمای  $25^\circ C$  اطلاعات زیر در دسترس هستند:

ضریب دوم ویربال برای  $AB$ :  $B = -200 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ، حجم مولی  $AB$  در رقت بینهایت در آب:  $\bar{v}_{AB}^\infty = 80 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ، ثابت دی الکتریک آب:  $\epsilon = 78.41$ ، بار الکترون  $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ .

۵- ضریب اکتیویته متوسط ( $\gamma_{\pm}$ ) نمک  $NaCl$  را با استفاده از مدل مایسنر در دمای  $25^\circ C$  برای یک محلول رقیق تا فوق اشباع  $m = 20 \text{ mol NaCl / kgH}_2\text{O}$  را محاسبه نمایید. عدد محاسبه شده را با مقدار به‌دست آمده از طریق آزمایش  $0.986$  مقایسه نمایید.

۶- با استفاده از مدل‌های مایسنر و پیتزر:

الف: ضریب اکتیویته متوسط نمک  $LiCl$  دمای  $25^\circ C$  در محدوده غلظت  $0.1$  تا  $10$  مولال را محاسبه نمایید.

ب: حلالیت  $LiCl$  در محلول  $10$  مولال  $HCl$  را محاسبه نمایید.

ج: شما انتظار دارید که حلالیت  $LiCl$  در محلول  $10$  مولال  $Na_2SO_4$  کم‌تر و یا بیش‌تر از محلول  $10$  مولال  $HCl$  که در قسمت قبل محاسبه شد باشد.

در  $25^\circ C$  حلالیت  $LiCl$  خالص در حدود  $9.0 \text{ mol / lit}$  است.

۷- با استفاده از ضرایب مدل  $E - NRTL$  و  $E - NRTL - NRF$  برای الکترولیت  $HCl$

که در متن کتاب داده شده است، ضریب اکتیویته متوسط را برای این الکترولیت در محدوده  $0.1$  تا  $16$  مولال محاسبه نمایید و با نتایج تجربی (هامر و وو، ۱۹۷۲)<sup>۱</sup> داده شده در جدول زیر در یک نمودار رسم کرده و با یکدیگر مقایسه نمایید.



m	$\gamma_{\pm}$	m	$\gamma_{\pm}$	m	$\gamma_{\pm}$
0.786369	0.1	0.837439	1.4	3.39181	6
0.750416	0.2	0.878214	1.6	4.611564	7
0.735092	0.3	0.924003	1.8	6.192379	8
0.729224	0.4	0.974781	2	8.199012	9
0.729001	0.5	1.124106	2.5	10.69662	10
0.732663	0.6	1.307578	3	13.74833	11
0.739248	0.7	1.528994	3.5	17.4126	12
0.748194	0.8	1.793052	4	21.74111	13
0.759134	0.9	2.105143	4.5	26.77667	14
0.771824	1	2.47124	5	32.55193	15
0.801845	1.2	2.897825	5.5	39.08812	16

## منابع

- [1] Austgen, D. M., G.T. Rochelle and C.-C. Chen, Ind. Eng. Chem. Res., 1991, 30, 543.
- [2] Austgen, D. M., G. T. Rochelle and X. Peng, C. -C. Chen, Ind. Eng. Chem. Res., 1989, 28, 1060.
- [3] Born, M., Zeitschrift für Physik , 1920, 1, 45.
- [4] Callen, H. B., "Thermodynamics", John Wiley & Sons, 1960.
- [5] Chen, C.-C., H. I. Britt, J.F. Boston, and L. B. Evans, AIChE J., 1982, 28, 588.
- [6] Chen, C.-C. and L. B. Evans, AIChE J., 1986, 32, 444.
- [7] Cruz, J. and H. Renon, AIChE J., 1978, 24, 817.

- [8] Deshmukh, R. D. and A. E. Mather, Chem. Eng. Sci., 1981,36, 355.
- [9] Edwards, T. J., G. Maurer, J. Newman, and J. M. Prausnitz, AIChE J., 1978, 24, 966.
- [10] Furter, W. F., Can. J. Chem. Eng., 1977, 55, 229.
- [11] Furter, W. F. and R. A. Cook, Int. J. Heat Mass Transfer, 1967, 10, 23.
- [12] Haghtalab A. and A. Shojaeian, Fluid Phase Equilib., 2010, 289, 6.
- [13] Haghtalab A., A. Shojaeian and S. H. Mazlouni, J. Chem. Thermodyn., 2011, 43, 354.
- [14] Haghtalab, A. and K. Peivandi, Fluid Phase Equilib., 2009, 281, 163.
- [15] Haghtalab, A. and K. Peivandi, Journal of Molecular Liquids, 2012, 165, 101.
- [16] Haghtalab, A. and J. H. Vera, AIChE J., 1988, 34, 803.
- [17] Haghtalab, A. and M. A. Asadollahi, Fluid Phase Equilib., 2000, 171, 77.
- [18] Haghtalab A. and M. Dehghani tafti, Ind. Eng. Chem. Res., 2007, 46, 6053.
- [19] Hamer, W. J. and Y. C. Wu, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1972, 1, 1074.
- [20] Jin, G. and M. D, Donohue, Ind. Eng. Chem. Res., 1988, 27, 1073.
- [21] Jin, G. and M. D, Donohue, Ind. Eng. Chem. Res., 1988a, 27, 1737.
- [22] Jin, G. and M. D, Donohue, Ind. Eng. Chem. Res., 1988, 30, 240.
- [23] Jou, F. Y., A. E. Mather and F. D. Otto, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1982, 21, 539.
- [24] Jou, F. Y., A. E. Mather and F. D. Otto, Can. J. Chem. Eng. 1995, 73, 140.

- [25] Jou, F. -Y., J. J. Carroll, A. E. Mather and F. D. Otto, *Can. J. Chem. Eng.*, 1993, 71, 264.
- [26] Krishnan, C. V. and H. L. Friedman, *J. Solution Chem.*, 1974, 3, 727.
- [27] Li, Y. G. and A. E. Mather, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, 33, 2006.
- [28] Kusik, C. C. and H. P. Meissener, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1973, 12(1), 112.
- [29] Kusik, C. C. and H. P. Meissener, "Electrolyte activity coefficients in inorganic processing", in *Fundamental Aspects of Hydrometallurgical Processes*, AIChE Symposium Series, 1978, 14.
- [30] Linke, W. F. and A. Seidell, "Solubility of Inorganic and Methal-Organic Compounds" 1958, 1965, Vol I (Princeton: D. Van Nostrand). Vol. II (Washington: American Chemical Society).
- [31] MacGregor, R. J. and A. E. Mather, *Can. J. Chem. Eng.*, 1991, 69, 1357.
- [32] Maddox, R. N., A. H. Bhairi and J. R. Diers, Research report RR-104, Gas Processors Association, Tulsa, OK, 1987.
- [33] Meissner, H. P. and J. W. Tester, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1972, 11(1), 128.
- [34] Mock, B., L. B. Evans, and C.-C. Chen, *AIChE J.*, 1986, 32, 1655.
- [35] Nakamura, R., G. J. F. Breedveld, and J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Proc.Des. Dev.*, 1976, 15, 557.
- [36] Pitzer, K. S., *J. Phys. Chem.*, 1973, 77,268.
- [37] Pitzer, K. S., "Thermodynamics", McGraw Hill, 3th edition, 1995.

- [38] Pitzer, K. S. and J. M. Simonson, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 3005.
- [39] Prausnitz, J. N., R.N. Lichtenthaler, and E.G. Agevedo, “Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria”, 3th edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1999.
- [40] Qian, W. M., Y. G. Li and A. E. Mather, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34, 2545.
- [41] Sandler, S. I., “Chemical and Engineering Thermodynamics”, 3th edition, John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [42] Setchenov, j., *Z. Phys. Chem.*, 1889, 4, 117.
- [43] Silkenbaumer, D., B. Rumpf and R. N. Lichtenthaler, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, 37, 3133.
- [44] Tester J. W. and M., "Thermodynamics and Its Applications", 3th edition, Prentice-Hall, PTR, 1997.
- [45] Zemaitis J. F., D. M. Clark, M. Rafal and N.C. Scrivner, "Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics", AIChE (DIPPR), 1986.

# پیوست الف

## الف-۱ ضرایب تبدیل و ثابت‌ها

جدول الف-۱ ثابت گازها (  $R$  )

مقدار	واحد	مقدار	واحد
8.3144621	$J K^{-1} mol^{-1}$	$84.78402 \times 10^{-6}$	$m^3 kg/cm^2 K^{-1} mol^{-1}$
$5.189 \times 10^{19}$	$eV K^{-1} mol^{-1}$	$8.3144621 \times 10^{-2}$	$L bar K^{-1} mol^{-1}$
0.08205746	$L atm K^{-1} mol^{-1}$	62.36367	$L mmHg K^{-1} mol^{-1}$
1.9858775	$cal K^{-1} mol^{-1}$	62.36367	$L Torr K^{-1} mol^{-1}$
$8.3144621 \times 10^7$	$erg K^{-1} mol^{-1}$	6.13244	$ft lb_f K^{-1} g-mol^{-1}$
8.3144621	$L kPa K^{-1} mol^{-1}$	1,545.35	$ft lb_f \text{ } ^\circ R^{-1} lb-mol^{-1}$
8.3144621	$m^3 Pa K^{-1} mol^{-1}$	10.73159	$ft^3 psi \text{ } ^\circ R^{-1} lb-mol^{-1}$
8.3144621	$cm^3 MPa K^{-1} mol^{-1}$	0.730241	$ft^3 atm \text{ } ^\circ R^{-1} lb-mol^{-1}$
$8.3144621 \times 10^{-5}$	$m^3 bar K^{-1} mol^{-1}$	1.31443	$ft^3 atm K^{-1} lb-mol^{-1}$
$8.205746 \times 10^{-5}$	$m^3 atm K^{-1} mol^{-1}$	998.9701	$ft^3 mmHg K^{-1} lb-mol^{-1}$
82.05746	$cm^3 atm K^{-1} mol^{-1}$	1.986	$Btu lb-mol^{-1} \text{ } ^\circ R^{-1}$

جدول الف-۲ مقادیر ثابت گازها (  $R$  ) بر مبنای واحدهای انرژی

	<b>g mol Kelvin</b>	<b>lb mol Kelvin</b>	<b>g mol Rankine</b>	<b>lb mol Rankine</b>
Btu	0.007881	3.57458	0.004378	1.98588
cal	1.98588	900.779	1.10327	500.433
Chu	0.004378	1.98588	0.002432	1.10327
erg	8.31E+07	3.77E+10	4.62E+07	2.10E+10
ft.lbf	6.13244	2781.63	3.40691	1545.35
hp.h	3.10E-06	0.001405	1.72E-06	0.00078
J	8.31447	3771.38	4.61915	2095.21
kcal	0.001986	0.900779	0.001103	0.500433
kgf.m	0.84784	384.574	0.471022	213.652
kJ	0.008314	3.77138	0.004619	2.09521
kW.h	2.31E-06	0.001048	1.28E-06	0.000582
N.m	8.31447	3771.38	4.61915	2095.21

## الف-۲ ثابت‌های بنیادی

جدول الف-۳ ثابت‌های بنیادی

Acceleration of gravity, $g$	
$m s^{-2}$	9.80665
Atomic Mass Unit, $amu$	
kg	$1.66054 \cdot 10^{-27}$
Avogadro's constant, $N_A$	
$mol^{-1}$	$6.02214 \cdot 10^{23}$
Boltzmann's constant, $k$	
$J K^{-1}$	$1.38066 \cdot 10^{-23}$
$erg K^{-1}$	$1.38066 \cdot 10^{-16}$
$eV K^{-1}$	$8.61739 \cdot 10^{-5}$
Electron charge, $e$	
C	$1.60218 \cdot 10^{-19}$
Permittivity of vacuum, $\epsilon_0$	
$C^2 N^{-1} m^{-2}$	$8.85419 \cdot 10^{-12}$
Planck's constant, $h$	
J s	$6.62608 \cdot 10^{-34}$

### الف-۳ ضرایب تبدیل واحدها<sup>۱</sup>

#### الف-۳-۱ طول

$$1 \text{ ft} = 0.4048 \text{ m} = 12 \text{ in} = \text{mile}/5280 = \text{nautical mile}/6076 = \text{km}/3281$$

$$1 \text{ m} = 3.281 \text{ ft} = 39.37 \text{ in} = 100 \text{ cm} = 1000 \text{ mm} = 10^6 \text{ micron} = 10^{10} \text{ \AA} = \text{km}/1000$$

#### الف-۳-۲ جرم

$$1 \text{ lbf} = 0.45359 \text{ kg} = \text{short ton}/2000 = \text{long ton}/2240 = 16 \text{ oz (av.)} = 14.58 \text{ oz (troy)} = \text{metric ton (tone)}/2204.63 = 7000 \text{ grains} = \text{slug}/32.2$$

$$1 \text{ kg} = 2.2046 \text{ lbf} = 1000 \text{ g} = (\text{metric ton or tone or Mg})/1000$$

#### الف-۳-۳ نیرو

$$1 \text{ lbf} = 4.4482 \text{ N} = 32.2 \text{ lbf.ft/s}^2 = 32.2 \text{ poundal} = 0.4536 \text{ kgf}$$

$$1 \text{ N} = \text{kg.m/s}^2 = 10^5 \text{ dyne} = \text{kgf}/9.81 = 0.2248 \text{ lbf}$$

#### الف-۳-۴ حجم

$$1 \text{ ft}^3 = 0.02831 \text{ m}^3 = 28.31 \text{ liter} = 7.48 \text{ US gallons} = 6.23 \text{ Imperial gallons} \\ = \text{acre-ft}/43560$$

$$1 \text{ US gallon} = 231 \text{ in}^3 = \text{barrel (petroleum)}/42 = \text{barrel (beer, USA)}/31 \\ = 4 \text{ US quarts} = 8 \text{ US pints} = 3.785 \text{ liter} = 0.003785 \text{ m}^3$$

$$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ liter} = 35.29 \text{ ft}^3$$

#### الف-۳-۵ انرژی

$$1 \text{ BTU} = 1055 \text{ J} = 1.055 \text{ kw.s} = 2.93 \cdot 10^{-4} \text{ kwh} = 252 \text{ cal} = 778.17 \text{ ft lbf} \\ = 3.93 \cdot 10^{-4} \text{ hp} \cdot \text{h}$$

---

1. Nevers, N. de, "Physical and Chemical Equilibrium for Chemical Engineers", John Wiley, 2002.

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N.m} = 1 \text{ W.s} = 1 \text{ volt.coulomb} = 9.48 \cdot 10^{-4} \text{ BTU} = 0.239 \text{ cal} = 10^7 \text{ erg} \\ = 6.24 \cdot 10^{18} \text{ electron volt}$$

### الف-۳-۶ توان

$$1 \text{ hp} = 550 \text{ ft.lbf/s} = 33000 \text{ ft.lbf/min} = 2545 \text{ BTU/hr} = 0.746 \text{ kw} \\ 1 \text{ W} = \text{J/s} = \text{N.m/s} = \text{volt.ampere} = 0.239 \text{ cal/s} = 9.48 \cdot 10^{-4} \text{ BTU/s} = 1.34 \cdot 10^{-3} \text{ hp}$$

### الف-۳-۷ فشار

$$1 \text{ atm} = 101.3 \text{ kPa} = 1.013 \text{ bar} = 14.696 \text{ lbf/in}^2 = 33.89 \text{ ft of water} = 29.92 \\ \text{inches of mercury} = 1.033 \text{ kgf/cm}^2 = 10.33 \text{ m of water} = 760 \text{ mm of mercury} \\ = 760 \text{ torr} \\ 1 \text{ psi} = \text{atm}/14.696 = 6.89 \text{ kPa} = 27.7 \text{ in H}_2\text{O} = 51.7 \text{ torr} \\ 1 \text{ Pa} = \text{N/m}^2 = \text{kg/m s}^2 = 10^{-5} \text{ bar} = 1.450 \cdot 10^{-4} \text{ lbf/in}^2 = 0.0075 \text{ torr} = 0.0040 \\ \text{in H}_2\text{O}$$

### الف-۳-۸ ویسکوزیته

$$1 \text{ cp} = 0.01 \text{ poise} = 0.01 \text{ g/cm.s} = 0.001 \text{ kg/m.s} = 0.001 \text{ Pa.s} \\ = 6.72 \cdot 10^{-4} \text{ lbm/ft.s} = 2.42 \text{ lbm/ft.hr} = 2.09 \cdot 10^{-5} \text{ lbf.s/ft}^2 \\ = 0.01 \text{ dyne.s/cm}^2$$

### الف-۳-۹ ویسکوزیته سینماتیکی

$$1 \text{ cp} = 0.01 \text{ stoke} = 0.01 \text{ cm}^2/\text{s} = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} = 1 \text{ cp}/(\text{g.cm}^3) \\ = 1.08 \cdot 10^{-5} \text{ ft}^2/\text{s} = \text{cp}/(62.4 \text{ lbm/ft}^3)$$

### الف-۳-۱۰ دما

$$\text{K} = {}^{\circ}\text{C} + 273.15 = 0\text{R}/1.8 \approx {}^{\circ}\text{C} + 273.15: \quad {}^{\circ}\text{C} = ({}^{\circ}\text{F} - 32)/1.8 \\ {}^{\circ}\text{R} = {}^{\circ}\text{F} + 459.67 \approx {}^{\circ}\text{F} + 460 \approx 1.8 \text{ K}: \quad {}^{\circ}\text{F} = 1.8 {}^{\circ}\text{C} + 32$$



## پیوست ب

### ب-۱ مقادیر بحرانی مواد خالص

جدول ب-۱ دما، فشار، حجم و ضریب تراکم‌پذیری بحرانی به همراه وزن ملکولی، ضریب بی‌مرکزی و دمای جوش نرمال برای برخی مواد خالص<sup>۱</sup>

	Molar mass	$\omega$	$T_C/K$	$P_C/\text{bar}$	$Z_C$	$V_C/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$T_n/K$
Methane	16.043	0.012	190.6	45.99	0.286	98.6	111.4
Ethane	30.07	0.1	305.3	48.72	0.279	145.5	184.6
Propane	44.097	0.152	369.8	42.48	0.276	200	231.1
n-Butane	58.123	0.2	425.1	37.96	0.274	255	272.7
n-Pentane	72.15	0.252	469.7	33.7	0.27	313	309.2
n-Hexane	86.177	0.301	507.6	30.25	0.266	371	341.9
n-Heptane	100.204	0.35	540.2	27.4	0.261	428	371.6
n-Octane	114.231	0.4	568.7	24.9	0.256	486	398.8
n-Nonane	128.258	0.444	594.6	22.9	0.252	544	424
n-Decane	142.285	0.492	617.7	21.1	0.247	600	447.3
Isobutane	58.123	0.181	408.1	36.48	0.282	262.7	261.4
Isooctane	114.231	0.302	544	25.68	0.266	468	372.4
Cyclopentane	70.134	0.196	511.8	45.02	0.273	258	322.4
Cyclohexane	84.161	0.21	553.6	40.73	0.273	308	353.9
Methylcyclopentane	84.161	0.23	532.8	37.85	0.272	319	345
Methylcyclohexane	98.188	0.235	572.2	34.71	0.269	368	374.1

1. Smith, J. M., H. C., Van Ness, and M. M., Abbott, *Chemical Engineering Thermodynamics*, Sixth Edition., McGraw Hill. 2001. pp. 654-655

ادامه جدول ب-۱

	Molar mass	$\omega$	$T_C/K$	$P_C/\text{bar}$	$Z_C$	$V_C/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$T_n/K$
Ethylene	28.054	0.087	282.3	50.4	0.281	131	169.4
Propylene	42.081	0.14	365.6	46.65	0.289	188.4	225.5
l-Butene	56.108	0.191	420	40.43	0.277	239.3	266.9
cis-2-Butene	56.108	0.205	435.6	42.43	0.273	233.8	276.9
trans- 2- Butene	56.108	0.218	428.6	41	0.275	237.7	274
1-Hexene	84.161	0.28	504	31.4	0.265	354	336.3
Isobutylene	56.108	0.194	417.9	40	0.275	238.9	266.3
1,3- Butadiene	54.092	0.19	425.2	42.77	0.267	220.4	268.7
Cyclohexene	82.145	0.212	560.4	43.5	0.272	291	356.1
Acetylene	26.038	0.187	308.3	61.39	0.271	113	189.4
Benzene	78.114	0.21	562.2	48.98	0.271	259	353.2
Toluene	92.141	0.262	591.8	41.06	0.264	316	383.8
Ethy lbenzene	106.167	0.303	617.2	36.06	0.263	374	409.4
Curnene	120.194	0.326	631.1	32.09	0.261	427	425.6
a-Xylene	106.167	0.31	630.3	37.34	0.263	369	417.6
m-Xylene	106.167	0.326	617.1	35.36	0.259	376	412.3
p-Xylene	106.167	0.322	616.2	35.11	0.26	379	411.5
Styrene	104.152	0.297	636	38.4	0.256	352	418.3
Naphthalene	128.174	0.302	748.4	40.51	0.269	413	-
Biphenyl	154.211	0.365	789.3	38.5	0.295	502	528.2
Formaldehyde	30.026	0.282	408	65.9	0.223	115	254.1
Acetaldehyde	44.053	0.291	466	55.5	0.221	154	294
Methy l acetate	74.079	0.331	506.6	47.5	0.257	228	330.1
Ethyl acetate	88.106	0.366	523.3	38.8	0.255	286	350.2
Acetone	58.08	0.307	508.2	47.01	0.233	209	329.4
Methyl ethyl ketone	72.107	0.323	535.5	41.5	0.249	267	352.8
Diethy l ether	74.123	0.281	466.7	36.4	0.263	280	307.6
Methyl t-butyl ether	88.15	0.266	497.1	34.3	0.273	329	328.4
Methanol	32.042	0.564	512.6	80.97	0.224	118	337.9
Ethanol	46.069	0.645	513.9	61.48	0.24	167	351.4
l-Propanol	60.096	0.622	536.8	51.75	0.254	219	370.4
l-Butanol	74.123	0.594	563.1	44.23	0.26	275	390.8
l-Hexanol	102.177	0.579	611.4	35.1	0.263	381	430.6
2-Propanol	60.096	0.668	508.3	47.62	0.248	220	355.4
Phenol	94.113	0.444	694.3	61.3	0.243	229	455
Ethylene glycol	62.068	0.487	719.7	77	0.246	191	470.5
Acetic acid	60.053	0.467	592	57.86	0.211	179.7	391.1

## ادامه جدول ب-۱

	Molar mass $\omega$		$T_c/K$	$P_c/\text{bar}$	$Z_c$	$V_c/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$T_n/K$
n-Butyric acid	88.106	0.681	615.7	40.64	0.232	291.7	436.4
Benzoic acid	122.123	0.603	751	44.7	0.246	344	522.4
Acetonitrile	41.053	0.338	545.5	48.3	0.184	173	354.8
Methylamine	31.057	0.281	430.1	74.6	0.321	154	266.8
Ethylamine	45.084	0.285	456.2	56.2	0.307	207	289.7
Nitromethane	61.04	0.348	588.2	63.1	0.223	173	374.4
Carbon tetrachloride	153.822	0.193	556.4	45.6	0.272	276	349.8
Chloroform	119.377	0.222	536.4	54.72	0.293	239	334.3
Dichloromethane	84.932	0.199	510	60.8	0.265	185	312.9
Methyl chloride	50.488	0.153	416.3	66.8	0.276	143	249.1
Ethyl chloride	64.514	0.19	460.4	52.7	0.275	200	285.4
Chlorobenzene	112.558	0.25	632.4	45.2	0.265	308	404.9
Tetrafluoroethane	102.03	0.327	374.2	40.6	0.258	198	247.1
Argon	39.948	0	150.9	48.98	0.291	74.6	87.3
Krypton	83.8	0	209.4	55.02	0.288	91.2	119.8
Xenon	131.3	0	289.7	58.4	0.286	118	165
Helium 4	4.003	-0.39	5.2	2.28	0.302	57.3	4.2
Hydrogen	2.016	-0.216	33.19	13.13	0.305	64.1	20.4
Oxygen	31.999	0.022	154.6	50.43	0.288	73.4	90.2
Nitrogen	28.014	0.038	126.2	34	0.289	89.2	77.3
Air	28.851	0.035	132.2	37.45	0.289	84.8	-
Chlorine	70.905	0.069	417.2	77.1	0.265	124	239.1
Carbon monoxide	28.01	0.048	132.9	34.99	0.299	93.4	81.7
Carbon dioxide	44.01	0.224	304.2	73.83	0.274	94	-
Carbon disulfide	76.143	0.111	552	79	0.275	160	319.4
Hydrogen sulfide	34.082	0.094	373.5	89.63	0.284	98.5	212.8
Sulfur dioxide	64.065	0.245	430.8	78.84	0.269	122	263.1
Sulfur trioxide	80.064	0.424	490.9	82.1	0.255	127	317.9
Nitric oxide (NO)	30.006	0.583	180.2	64.8	0.251	58	121.4
Nitrous oxide (N <sub>2</sub> O)	44.013	0.141	309.6	72.45	0.274	97.4	184.7
Hydrogen chloride	36.461	0.132	324.7	83.1	0.249	81	188.2
Hydrogen cyanide	27.026	0.41	456.7	53.9	0.197	139	298.9
Water	18.015	0.345	647.1	220.55	0.229	55.9	373.2
Ammonia	17.031	0.253	405.7	112.8	0.242	72.5	239.7
Nitric acid	63.013	0.714	520	68.9	0.231	145	356.2
Sulfuric acid	98.08	-	924	64	0.147	177.	610



## پیوست ت

### ت-۱ ضرایب معادله آنتوان برای محاسبه فشار بخار مواد خالص

$$\ln P^{sat} / kPa = A - \frac{B}{t / ^\circ C + C} \quad \text{معادله آنتوان:}$$

$\Delta H_n$  گرمای نهان تبخیر در دمای جوش نرمال:

$t_n$  دمای جوش نرمال:

جدول ت-۱ ضرایب معادله آنتوان برای محاسبه فشار بخار مواد خالص<sup>۱</sup>

نام	فرمول	پارامترهای معادله آنتوان			محدوده دما		$\Delta H_n$ kJ / mol	$t_n$ °C
		A	B	C	$T_{min}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)		
Acetone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	14.3145	2756.22	228.06	-26	77	29.1	56.2
Acetic acid	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	15.0717	3580.8	224.65	24	142	23.7	117.9
Acetonitrile	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	14.895	3413.1	250.523	-27	81	30.19	81.6
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	13.7819	2726.81	217.572	6	104	30.72	80
iso-Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	13.8254	2181.79	248.87	-83	7	21.3	-11.9
n-Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	13.6608	2154.7	238.789	-73	19	22.44	-0.5
1-Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	15.3144	3212.43	182.739	37	138	43.29	117.6
2-Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	15.1989	3026.03	186.5	25	120	40.75	99.5

1. Smith, J. M., H. C., Van Ness, and M. M., Abbott, *Chemical Engineering Thermodynamics*, Sixth Edition., McGraw Hill. 2001. pp. 654-655.

## ادامه جدول ت - ۱

نام	فرمول	پارامترهای معادله آنتوان			محدوده دما		$\Delta H_n$ kJ / mol	$t_n$ °C
		A	B	C	$T_{min}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)		
iso-Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	14.6047	2740.95	166.67	30	128	41.82	107.8
tert-Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	14.8445	2658.29	177.65	10	101	39.07	82.3
Carbon tetrachloride	CCl <sub>4</sub>	14.0572	2914.23	232.148	-14	101	29.82	76.6
Chlorobenzene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	13.8635	3174.78	211.7	29	159	35.19	131.7
1-Chlorobutane	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	13.7965	2723.73	218.265	-17	79	30.39	78.5
Chloroform	CHCl <sub>3</sub>	13.7324	2548.74	218.552	-23	84	29.24	61.1
Cyclohexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	13.6568	2723.44	220.618	9	105	29.97	80.7
Cyclopentane	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	13.9727	2653.9	234.51	-35	71	27.3	49.2
n-Decane	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	13.9748	3442.76	193.858	65	203	38.75	174.1
Dichloromethane	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	13.9891	2463.93	223.24	-38	60	28.06	39.7
Diethyl ether	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	14.0735	2511.29	231.2	-43	55	26.52	34.4
1,4-Dioxane	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	15.0967	3579.78	240.337	20	105	34.16	101.3
n-Eicosane	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	14.4575	4680.46	132.1	208	379	57.49	343.6
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	16.8958	3795.17	230.918	3	96	38.56	78.2
Ethylbenzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	13.9726	3259.93	212.3	33	163	35.57	136.2
Ethylene glycol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	15.7567	4187.46	178.65	100	222	50.73	197.3
n-Heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	13.8622	2910.26	216.432	4	123	31.77	98.4
n-Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	13.8193	2696.04	224.317	-19	92	28.85	68.7
Methanol	CH <sub>4</sub> O	16.5785	3638.27	239.5	-11	83	35.21	64.7
Methyl acetate	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	14.2456	2662.78	219.69	-23	78	30.32	56.9
Methyl ethyl ketone	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	14.1334	2838.24	218.69	-8	103	31.3	79.6
Nitromethane	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	14.7513	3331.7	227.6	56	146	33.99	101.2
n-Nonane	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	13.9854	3311.19	202.694	46	178	36.91	150.8
iso-Octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	13.6703	2896.31	220.767	2	125	30.79	99.2
n-Octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	13.9346	3123.13	209.635	26	152	34.41	125.6
n-Pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	13.7667	2451.88	232.014	-45	58	25.79	36
Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	14.4387	3507.8	175.4	80	208	46.18	181.8
1-Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	16.1154	3483.67	205.807	20	116	41.44	97.2
2-Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	16.6796	3640.2	219.61	8	100	39.85	82.2
Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	13.932	3056.96	217.625	13	136	33.18	110.6
Water	H <sub>2</sub> O	16.3872	3885.7	230.17	0	200	40.66	100
o-Xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	14.0415	3358.79	212.041	40	172	36.24	144.4
m-Xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	14.1387	3381.81	216.12	35	166	35.66	139.1
p-Xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	14.0579	3331.45	214.627	35	166	35.67	138.3

## پیوست ث

### ث-۱ ثابت حلالیت نمک‌ها ( $K_{sp}$ )

جدول ث-۱ ثابت حلالیت نمک‌های مختلف (مقادیر داده شده در جدول در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  می‌باشد).

فرمول	ثابت (ضرب) حلالیت	فرمول	ثابت (ضرب) حلالیت	فرمول	ثابت (ضرب) حلالیت
ALPO <sub>4</sub>	$9.83 \cdot 10^{-21}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$4.87 \cdot 10^{-17}$	Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$4.73 \cdot 10^{-32}$
BaCO <sub>3</sub>	$2.58 \cdot 10^{-9}$	FeS	$1.59 \cdot 10^{-19}$	NiS	$1.07 \cdot 10^{-21}$
BaCrO <sub>4</sub>	$1.17 \cdot 10^{-9}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$2.64 \cdot 10^{-39}$	PdS	$2.03 \cdot 10^{-58}$
BaF <sub>2</sub>	$1.84 \cdot 10^{-7}$	FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$9.92 \cdot 10^{-29}$	Pd(SCN) <sub>2</sub>	$4.38 \cdot 10^{-23}$
Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$2.55 \cdot 10^{-4}$	PbBr <sub>2</sub>	$6.60 \cdot 10^{-6}$	PtS	$9.91 \cdot 10^{-74}$
Ba(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$4.01 \cdot 10^{-9}$	PbCO <sub>3</sub>	$1.46 \cdot 10^{-13}$	K <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]	$7.48 \cdot 10^{-6}$
Ba(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	$1.67 \cdot 10^{-9}$	PbCl <sub>2</sub>	$1.17 \cdot 10^{-5}$	KClO <sub>4</sub>	$1.05 \cdot 10^{-2}$
BaSO <sub>4</sub>	$1.07 \cdot 10^{-10}$	PbF <sub>2</sub>	$7.12 \cdot 10^{-7}$	AgC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	$1.94 \cdot 10^{-3}$
BiAsO <sub>4</sub>	$4.43 \cdot 10^{-10}$	Pb(OH) <sub>2</sub>	$1.42 \cdot 10^{-20}$	Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	$1.03 \cdot 10^{-22}$
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1.82 \cdot 10^{-99}$	Pb(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$3.68 \cdot 10^{-13}$	AgBrO <sub>3</sub>	$5.34 \cdot 10^{-5}$
Cd <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2.17 \cdot 10^{-33}$	PbI <sub>2</sub>	$8.49 \cdot 10^{-9}$	AgBr	$5.35 \cdot 10^{-13}$
CdCO <sub>3</sub>	$6.18 \cdot 10^{-12}$	PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$8.51 \cdot 10^{-10}$	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$8.45 \cdot 10^{-12}$
CdF <sub>2</sub>	$6.44 \cdot 10^{-3}$	PbSO <sub>4</sub>	$1.82 \cdot 10^{-8}$	AgCl	$1.77 \cdot 10^{-10}$
Cd(OH) <sub>2</sub>	$5.27 \cdot 10^{-15}$	PbS	$9.04 \cdot 10^{-29}$	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1.12 \cdot 10^{-12}$
Cd(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$2.49 \cdot 10^{-8}$	Pb(SCN) <sub>2</sub>	$2.11 \cdot 10^{-5}$	AgCN	$5.97 \cdot 10^{-17}$
CdC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$1.42 \cdot 10^{-8}$	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$8.15 \cdot 10^{-4}$	AgIO <sub>3</sub>	$3.17 \cdot 10^{-8}$
Cd <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2.53 \cdot 10^{-33}$	MgCO <sub>3</sub>	$6.82 \cdot 10^{-6}$	AgI	$8.51 \cdot 10^{-17}$

ادامه جدول ث - ۱

فرمول	ثابت (ضرب) حلالیت	فرمول	ثابت (ضرب) حلالیت	فرمول	ثابت (ضرب) حلالیت
Cds	$1.40 \cdot 10^{-29}$	MgCO <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	$2.38 \cdot 10^{-6}$	Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$5.40 \cdot 10^{-12}$
CaCO <sub>3</sub>	$4.96 \cdot 10^{-9}$	MgCO <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	$3.79 \cdot 10^{-6}$	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$8.88 \cdot 10^{-17}$
CaF <sub>2</sub>	$1.46 \cdot 10^{-10}$	MgF <sub>2</sub>	$7.42 \cdot 10^{-11}$	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1.20 \cdot 10^{-5}$
Ca(OH) <sub>2</sub>	$4.68 \cdot 10^{-6}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$5.61 \cdot 10^{-12}$	Ag <sub>2</sub> S (α-form)	$6.69 \cdot 10^{-50}$
Ca(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$6.47 \cdot 10^{-6}$	MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	$4.83 \cdot 10^{-6}$	Ag <sub>2</sub> S (β-form)	$1.09 \cdot 10^{-49}$
Ca(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	$7.54 \cdot 10^{-7}$	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$9.86 \cdot 10^{-25}$	Ag <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$1.49 \cdot 10^{-14}$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	$2.34 \cdot 10^{-9}$	MnCO <sub>3</sub>	$2.24 \cdot 10^{-11}$	AgSCN	$1.03 \cdot 10^{-12}$
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2.07 \cdot 10^{-33}$	Mn(OH) <sub>2</sub>	$2.06 \cdot 10^{-13}$	Sr <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$4.29 \cdot 10^{-19}$
CaSO <sub>4</sub>	$7.10 \cdot 10^{-5}$	Mn(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$4.37 \cdot 10^{-7}$	SrCO <sub>3</sub>	$5.60 \cdot 10^{-10}$
Co <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$6.79 \cdot 10^{-29}$	MnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	$1.70 \cdot 10^{-7}$	SrF <sub>2</sub>	$4.33 \cdot 10^{-9}$
Co(OH) <sub>2</sub> (Pink)	$1.09 \cdot 10^{-15}$	MnS	$4.65 \cdot 10^{-14}$	Sr(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$1.14 \cdot 10^{-7}$
Co(OH) <sub>2</sub> (Blue)	$5.92 \cdot 10^{-15}$	Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	$6.41 \cdot 10^{-23}$	Sr(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	$3.58 \cdot 10^{-7}$
Co(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	$1.21 \cdot 10^{-2}$	Hg <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$3.67 \cdot 10^{-17}$	Sr(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	$4.65 \cdot 10^{-7}$
Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2.05 \cdot 10^{-35}$	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$1.45 \cdot 10^{-18}$	SrSO <sub>4</sub>	$3.44 \cdot 10^{-7}$
CuBr	$6.27 \cdot 10^{-9}$	Hg <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	$3.10 \cdot 10^{-6}$	Sn(OH) <sub>2</sub>	$5.45 \cdot 10^{-27}$
CuCl	$1.72 \cdot 10^{-7}$	Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	$5.33 \cdot 10^{-29}$	SnS	$3.25 \cdot 10^{-28}$
CuI	$1.27 \cdot 10^{-12}$	Hg <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1.75 \cdot 10^{-13}$	Zn <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$3.12 \cdot 10^{-28}$
Cu <sub>2</sub> S	$2.26 \cdot 10^{-48}$	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$7.99 \cdot 10^{-7}$	ZnCO <sub>3</sub>	$1.19 \cdot 10^{-10}$
CuSCN	$1.77 \cdot 10^{-13}$	Hg <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	$3.12 \cdot 10^{-20}$	ZnCO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	$5.41 \cdot 10^{-11}$
Cu <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$7.93 \cdot 10^{-36}$	Hg(OH) <sub>2</sub>	$3.13 \cdot 10^{-26}$	ZnF <sub>2</sub>	$3.04 \cdot 10^{-2}$
Cu(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	$6.94 \cdot 10^{-8}$	HgI <sub>2</sub>	$2.82 \cdot 10^{-29}$	Zn(OH) <sub>2</sub> (γ-form)	$6.86 \cdot 10^{-17}$
CuC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$4.43 \cdot 10^{-10}$	HgS (black)	$6.44 \cdot 10^{-53}$	Zn(OH) <sub>2</sub> (β-form)	$7.71 \cdot 10^{-17}$
Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1.39 \cdot 10^{-37}$	HgS (red)	$2.00 \cdot 10^{-53}$	Zn(OH) <sub>2</sub> (ε-form)	$4.12 \cdot 10^{-17}$
CuS	$1.27 \cdot 10^{-36}$	NiCO <sub>3</sub>	$1.42 \cdot 10^{-7}$	Zn(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$4.29 \cdot 10^{-6}$
FeCO <sub>3</sub>	$3.07 \cdot 10^{-11}$	Ni(OH) <sub>2</sub>	$5.47 \cdot 10^{-16}$	ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	$1.37 \cdot 10^{-9}$
FeF <sub>2</sub>	$2.36 \cdot 10^{-6}$	Ni(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$4.71 \cdot 10^{-5}$	ZnS	$2.93 \cdot 10^{-25}$



## پیوست ج

### ج-۱ مشخصات گروه‌های مدل *UNIFAC* و نمونه محاسبات گروه‌ها

جدول ج-۱ مشخصات گروه‌های مدل *UNIFAC* و نمونه محاسبات گروه‌ها<sup>۱</sup>

شماره گروه‌ها	نام گروه	حجم	مساحت		(شماره گروه فرعی) (تعداد حضور یک گروه) = محاسبات نمونه
			R	Q	
1	1 CH <sub>3</sub>	0.9011	0.848	0.848	Hexane = (2)(1) + (4)(2)
	2 CH <sub>2</sub>	0.6744	0.54	0.54	2-Methylpropane = (3)(1) + (1)(3)
	3 CH	0.4469	0.228	0.228	Neopentane = (4)(1) + (1)(4)
	4 C	0.2195	0	0	2,2,4-Trimethylpentane = (5)(1) + (1)(2) + (1)(3) + (1)(4)
2	5 CH <sub>2</sub> =CH	1.3454	1.176	1.176	3-Methyl-1-hexene = (2)(1) + (2)(2) + (1)(3) + (1)(5)
	6 CH=CH	1.1167	0.867	0.867	Hexene-2 = (2)(1) + (2)(2) + (1)(6)
	7 CH <sub>2</sub> =C	1.1173	0.988	0.988	2-Methyl-1-butene = (2)(1) + (1)(2) + (1)(7)
	8 CH=C	0.8886	0.676	0.676	2-Methyl-2-butene = (3)(1) + (1)(8)
	70 C=C	0.6605	0.485	0.485	2,3-Dimethylbutene = (4)(1) + (1)(70)
3	9 ACH	0.5313	0.4	0.4	Benzene = (6)(9)
	10 AC	0.3652	0.12	0.12	Styrene = (1)(5) + (5)(9) + (1)(10)
4	11 ACCH <sub>3</sub>	1.2663	0.968	0.968	Toluene = (5)(9) + (1)(11)
	12 ACCH <sub>2</sub>	1.0396	0.66	0.66	Ethylbenzene = (1)(1) + (5)(9) + (1)(12)
	13 ACCH	0.8121	0.348	0.348	Cumene = (2)(1) + (5)(9) + (1)(13)

1. Poling, B. E., J. M. Prausnitz, J. P., *The Properties of Gases and Liquids*, Fifth Edition., McGraw Hill. 2004. pp. 8.78-8.80.

ادامه جدول ج- ۱

شماره گروهها		نام گروه	مساحت		(شماره گروه فرعی) (تعداد حضور یک گروه) = محاسبات نمونه
اصلی	فرعی		حجم R	سطح Q	
5	14	OH	1	1.2	Ethanol = (1)(1) + (1)(2) + (1)(14)
6	15	CH <sub>3</sub> OH	1.4311	1.432	Methanol = (1)(15)
7	16	H <sub>2</sub> O	0.92	1.4	Water (1)(16)
8	17	ACOH	0.8952	0.68	Phenol = (5)(9) + (1)(17)
9	18	CH <sub>3</sub> CO	1.6724	1.488	Methylethylketone = (1)(1) + (1)(2) + (1)(18)
	19	CH <sub>2</sub> CO	1.4457	1.18	Ethylphenylketone = (1)(1) + (1)(19) + (5)(9) + (1)(10)
10	20	CHO	0.998	0.948	Hexanal = (1)(1) + (4)(2) + (1)(20)
11	21	CH <sub>3</sub> COO	1.9031	1.728	Butyl acetate = (1)(1) + (3)(2) + (1)(21)
	22	CH <sub>2</sub> COO	1.6764	1.42	Methyl propionate = (2)(1) + (1)(22)
12	23	HCOO	1.242	1.188	Ethyl formate = (1)(1) + (1)(2) + (1)(23)
13	24	CH <sub>3</sub> O	1.145	1.088	Dimethyl ether = (1)(1) + (1)(24)
	25	CH <sub>2</sub> O	0.9183	0.78	Diethyl ether = (2)(1) + (1)(2) + (1)(25)
	26	CHO	0.6908	0.468	Diisopropyl ether = (4)(1) + (1)(3) + (1)(26)
	27	THF	0.9183	1.1	Tetrahydrofuran = (3)(2) + (1)(27)
14	28	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	1.5959	1.544	Methylamine = (1)(28)
	29	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1.3692	1.236	Ethylamine = (1)(1) + (1)(29)
	30	CHNH <sub>2</sub>	1.1417	0.924	Isopropylamine = (2)(1) + (1)(30)
15	31	CH <sub>3</sub> NH	1.4337	1.244	Dimethyl amine = (1)(1) + (1)(31)
	32	CH <sub>2</sub> NH	1.207	0.936	Diethylamine = (2)(1) + (1)(2) + (1)(32)
	33	CHNH	0.9795	0.624	Diisopropylamine = (4)(1) + (1)(3) + (1)(33)
16	34	CH <sub>3</sub> N	1.1865	0.94	Trimethylamine = (2)(1) + (1)(34)
	35	CH <sub>2</sub> N	0.9597	0.632	Triethylamine = (3)(1) + (2)(2) + (1)(35)
17	36	ACNH <sub>2</sub>	1.06	0.816	Aniline = (5)(9) + (1)(36)
18	37	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	2.9993	2.113	Pyridine = (1)(37)
	38	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	2.8332	1.833	2-Methylpyridine = (1)(1) + (1)(38)
	39	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N	2.667	1.553	2,3-Dimethylpyridine = (2)(1) + (1)(39)

## ادامه جدول ج- ۱

شماره گروه‌ها		نام گروه	مساحت		(شماره گروه فرعی) (تعداد حضور یک گروه) = محاسبات نمونه
اصلی	فرعی		حجم R	سطح Q	
19	40	CH <sub>3</sub> CN	1.8701	1.724	Acetonitrile = (1)(40)
	41	CH <sub>2</sub> CN	1.6434	1.416	Propionitrile = (1)(1) + (1)(41)
20	42	COOH	1.3013	1.224	Acetic Acid (1)(1) (1)(42)
	43	HCOOH	1.528	1.532	Formic Acid = (1)(43)
21	44	CH <sub>2</sub> Cl	1.4654	1.264	1-Chlorobutane = (1)(1) + (2)(2) + (1)(44)
	45	CHCl	1.238	0.952	2-Chloropropane = (2)(1) + (1)(45)
	46	CCl	1.0106	0.724	2-Chloro-2-methylpropane = (3)(1) + (1)(46)
22	47	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2.2564	1.988	Dichloromethane = (1)(47)
	48	CHCl <sub>2</sub>	2.0606	1.684	1,1-Dichloroethane = (1)(1) + (1)(48)
	49	CCl <sub>2</sub>	1.8016	1.448	2,2-Dichloropropane = (2)(1) + (1)(49)
23	50	CHCl <sub>3</sub>	2.87	2.41	Chloroform = (1)(50)
	51	CCl <sub>3</sub>	2.6401	2.184	1,1,1-Trichloroethane = (1)(1) + (1)(51)
24	52	CCl <sub>4</sub>	3.39	2.91	Tetrachloromethane = (1)(52)
25	53	ACCl	1.1562	0.844	Chlorobenzene = (5)(9) + (1)(53)
26	54	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	2.0086	1.868	Nitromethane = (1)(54)
	55	CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	1.7818	1.56	Nitroethane = (1)(1) + (1)(55)
	56	CHNO <sub>2</sub>	1.5544	1.248	2-Nitropropane = (2)(1) + (1)(56)
27	57	ACNO <sub>2</sub>	1.4199	1.104	Nitrobenzene = (5)(9) + (1)(57)
28	58	CS <sub>2</sub>	2.507	1.65	Carbon disulfide = (1)(58)
29	59	CH <sub>3</sub> SH	1.877	1.676	Methanethiol = (1)(59)
	60	CH <sub>2</sub> SH	1.651	1.368	Ethanethiol = (1)(1) + (1)(60)
30	61	Furfural	3.168	2.484	Furfural = (1)(61)
31	62	DOH	2.4088	2.248	1,2-Ethandiol = (1)(62)
32	63	I	1.264	0.992	Iodoethane = (1)(1) + (1)(2) + (1)(63)
33	64	Br	0.9492	0.832	Bromoethane = (1)(1) + (1)(2) + (1)(64)
34	65	CH≡C	1.2929	1.088	1-Hexyne = (1)(1) + (3)(2) + (1)(65)
	66	C≡C	1.0613	0.784	2-Hexyne = (2)(1) + (2)(2) + (1)(66)

ادامه جدول ج - ۱

شماره گروه‌ها		نام گروه	مساحت سطح		شماره گروه‌ها (شماره گروه فرعی) (تعداد حضور یک گروه) = محاسبات نمونه
اصولی	فرعی		حجم R	Q	
35	67	DMSO	2.8266	2.472	Dimethylsulfoxide = (1)(67)
36	68	Acrylonitrile	2.3144	2.052	Acrylonitrile = (1)(68)
37	69	Cl-(C=C)	0.791	0.724	Trichloroethylene = (1)(8) + (3)(69)
38	71	ACF	0.6948	0.524	Fluorobenzene = (5)(9) + (1)(71)
39	72	DMF	3.0856	2.736	N,N-Dimethylformamide = (1)(72)
	73	HCON(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2.6322	2.12	N,N-Diethylformamide = (2)(1) + (1)(73)
40	74	CF <sub>3</sub>	1.406	1.38	Perfluoroethane = (2)(74)
	75	CF <sub>2</sub>	1.0105	0.92	Perfluoromethylcyclohexane = (1)(74) + (5)(75) + (1)(76)
	76	CF	0.615	0.46	
41	77	COO	1.38	1.2	Butylacetate = (2)(1) + (3)(2) + (1)(77)
	78	SiH <sub>3</sub>	1.6035	1.263	Methylsilane = (1)(1) + (1)(78)
42	79	SiH <sub>2</sub>	1.4443	1.006	Diethylsilane = (2)(1) + (2)(2) + (1)(79)
	80	SiH	1.2853	0.749	Trimethylsilane = (3)(1) + (1)(80)
	81	Si	1.047	0.41	Tetramethylsilane = (4)(1) + (1)(81)
	82	SiH <sub>2</sub> O	1.4838	1.062	
43	83	SiHO	1.303	0.764	Hexamethyldisiloxane = (6)(1) + (1)(81) + (1)(84)
	84	SiO	1.1044	0.466	
44	85	NMP	3.981	3.2	N-Methylpyrrolidone = (1)(85)
45	86	CCl <sub>3</sub> F	3.0356	2.644	Trichlorofluoromethane = (1)(86)
	87	CCl <sub>2</sub> F	2.2287	1.916	Tetrachloro-1,2-difluoroethane = (2)(87)
	88	HCCl <sub>2</sub> F	2.406	2.116	Dichlorofluoromethane = (1)(88)
	89	HCClF	1.6493	1.416	2-Chloro-2-fluoroethane = (1)(1) + (1)(89)
	90	CClF <sub>2</sub>	1.8174	1.648	2-Chloro-2,2-difluoroethane = (1)(1) + (1)(90)
	91	HCClF <sub>2</sub>	1.967	1.828	Chlorodifluoromethane = (1)(91)
	92	CClF <sub>3</sub>	2.1721	2.1	Chlorotrifluoromethane = (1)(92)
	93	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	2.6243	2.376	Dichlorodifluoromethane = (1)(93)
	94	CONH <sub>2</sub>	1.4515	1.248	Acetamide = (1)(1) + (1)(94)
	95	CONHCH <sub>3</sub>	2.1905	1.796	N-Methylacetamide = (1)(1) + (1)(95)
46	96	CONHCH <sub>2</sub>	1.9637	1.488	N-Ethylacetamide = (2)(1) + (1)(96)
	97	CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.8589	2.428	N,N-Dimethylacetamide = (1)(1) + (1)(97)
	98	CONCH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	2.6322	2.12	N,N-Methylethylacetamide = (2)(1) + (1)(98)
	99	CON(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2.4054	1.812	N,N-Diethylacetamide = (3)(1) + (1)(99)

ادامه جدول ج- ۱

شماره گروه‌ها	شماره گروه‌ها	نام گروه	مساحت		شماره گروه‌ها (تعداد حضور یک گروه) = محاسبات نمونه
			حجم	سطح	
اصلی	فرعی		R	Q	
47	100	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	2.1226	1.904	2-Ethoxyethanol = (1)(1) + (1)(2) + (1)(100)
	101	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1.8952	1.592	2-Ethoxy-1-propanol = (2)(1) + (1)(2) + (1)(101)
48	102	CH <sub>3</sub> S	1.613	1.368	Dimethylsulfide = (1)(1) + (1)(102)
	103	CH <sub>2</sub> S	1.3863	1.06	Diethylsulfide = (2)(1) + (1)(2) + (1)(103)
	104	CHS	1.1589	0.748	Diisopropylsulfide = (4)(1) + (1)(3) + (1)(104)
49	105	MORPH	3.474	2.796	Morpholine = (1)(105)
50	106	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	2.8569	2.14	Thiophene = (1)(106)
	107	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S	2.6908	1.86	2-Methylthiophene = (1)(1) + (1)(107)
	108	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S	2.5247	1.58	2,3-Dimethylthiophene = (2)(1) + (1)(108)



## واژه‌نامه فارسی به انگلیسی

	الکترولیت کمپلکس	الف	
Complex electrolyte		Isopiestic	آزمایش ایزوپستیک
Weak electrolyte	الکترولیت ضعیف		آمین دارای ممانعت فضایی
Miscible	امتزاج پذیر	Streichally hindered amine	
Partial miscible	امتزاج پذیری جزئی	Combinatorial analysis	آنالیز ترکیبی
Volume shift	انتقال حجم	Boltzmann entropy	آنترپی بولتزمن
Freezing	انجماد	Anion	آنیون
Mixing energy	انرژی اختلاط		احتمال ترمودینامیکی
Geothermal energy	انرژی زمین گرمایی	Thermodynamic probability	
Interchange energy	انرژی تبادل شده	Ideal mixing	اختلاط ایده آل
Orientation forces	انرژی ترتیبی	Saturated	اشباع
Rigorous	انشقاق مبنایی یک تئوری	Extremum	اصل بیشینگی
	ب		اصلاح پوایتینگ
Point charge	بار نقطه‌ای	Poynting correction	
Correlation	برازش	Activity	اکتیویته (فعالیت)
Extrapolation	برون‌یابی	Induction	القایی
Crystallization	بلورسازی (بلورینگی)	Strong electrolyte	الکترولیتی قوی

تابع انرژی پتانسیل اندرکنش ملکولی	Amorphous	بی‌شکل
Intermolecular potential energy function		
Departure function	تابع انحراف	پ
Enthalpy function	تابع آنتالپی	پارامتر برهم‌کنش دو جزئی
تابع باقیمانده یا تابع انحراف	Binary interaction parameter	
Residual function or departure function	Solubility parameter	پارامتر حلالیت
Potential function	Ideal gas potential	پتانسیل گاز ایده‌آل
تابع تقسیم کانونیکال		پتانسیل کره سخت
Canonical partition function	Hard-sphere potential	
Exact function		پتانسیل ساترلند
State function	Sutherland potential	
Universal function	Square-Well potential	پتانسیل چاه مربعی
Excess function	Soft sphere potential	پتانسیل کره نرم
Relative function	Kihara potential	پتانسیل کیهارا
Helmholz function	Exp-6 potential	پتانسیل نمایی شش
تبدیل لژاندر		پتانسیل استوک مایر
Legendre transformation	Stock Mayer potential	
Data reduction		پتانسیل الکتروشیمیایی
Vaporization	تبدیل داده‌ها	Electrochemical potential (emf)
تراکم‌پذیری هم‌دما	تبخیر	Light scattering
Isothermal compressibility	تراکم‌پذیری هم‌دما	پراکنش نوری
Composition	ترکیب	پراش اشعه ملکولی
Local composition	ترکیب موضعی	Molecular beam scattering
Combinatorial	ترکیبی	Residual
ترمودینامیک آماری	ترمودینامیک آماری	پسماند
Statistical thermodynamic		Polystyrene
Analytically	تحلیلی	پلی‌استایرن
Sublimation	تصعید	پلی‌دی‌متیل‌سای‌لوکزان
		Polydimethyle siloxane
		ت
	Gibbs energy function	تابع انرژی گیبس



تئوری دو مایع یا دو سیال	Two-fluid theory	Sterling approximation	تقریب استرلینگ
			تقریب جایگزینی
تئوری شبکه‌ای فلوری-هاگینز	Flory-Huggins lattice theory	Substitution approximation	
			تقریب صفر گوگنهایم
تئوری شبه شیمیایی گوگنهایم	Guggenheim quasi chemical theory	Zero Guggenheim approximation	
			تعادل بخار-مایع
تئوری عمومی شبه شیمیایی (مدل یونیکواک)	Universal quasi chemical theory	Vapor liquid equilibria	
			تعادلات بخار-مایع هم‌دما
تئوری شبکه‌ای	Lattice theory	Isothermal VLE	
تئوری کره سخت	Hard sphere theory		تعادلات بخار-مایع هم‌فشار
تئوری محلول‌های با قاعده	Regular solution theory	Isobaric VLE	
			تعادل مایع-مایع
تئوری یک مایع	One-fluid theory	Liquid-liquid equilibria	
			تعادل جامد-مایع
ث		Solid-liquid equilibria	
ثابت بولتزمن	Boltzman's constant		تغییرات تشکیل انرژی گیبس
ثابت تعادلی تجزیه		Change of Gibbs energy formation	
	Dissociation equilibrium constant		تغییرات خواص اختلاط
ثابت تعادل شیمیایی		Mixing change properties	
Chemical Equilibrium Constant		Individual	تنها
ثابت دی‌الکتریک	Dielectric constant	Bulk	توده
			توزیع پوسان-بولتزمن
ج		Poisson - boltzmann	
جفتی	Pairwise	Brönsted theory	تئوری برونشتد
جفتی جمع‌پذیر	Pairwise addition		تئوری حالت‌های متناظر
چ		Corresponding state theory	
چگال	Condensed	Two-liquid theory	تئوری دو مایع

داده‌های نقطه جوش در تعادلات بخار-مایع هم‌فشار

Isobaric boiling point data

Like-ion repulsion      دافعه یون‌های یکسان

دانسیتة انرژی چسبندگی

Cohesive energy density

Degree of freedom      درجه آزادی

Deshmukh and Mather      دشماخ و ماتر

Consulate temperature      دمای کنسول

Phase diagram      دیاگرام فازی

Dipole      دی‌پل

Degeneracy      دی‌جنریسی

Molecular dynamic      دینامیک ملکولی

Permanent dipole      دوقطبی دائمی

### ذ

Fusion      ذوب

### ر

Correlation      رابطه تجربی یا برازش

Infinite dilution      رقت بینهایت

روش انتگرال‌گیری یا تست مساحت

Integral method or area test

روش اندازه‌گیری

Measurement method

روش دیفرانسیلی

Differential method

روش دینامیکی (چرخش مجدد جریان)

Dynamic method / recirculation of flow

Static VLE method      روش سکونی یا ایستایی

چگالش وارونگی

Retrograde condensation

Quadra pole      چهار قطبی

### ح

Random state      حالت تصادفی

Reference state      حالت مرجع

Excluded-volume      حجم غیر مشمول

حجم غیر مشمول کره سخت

Hard-sphere excluded volume

Solubility      حلالیت

Solute      حل‌شونده

### خ

Vacuum      خلاء

Electroneutrality      خنثی الکتریکی

خنثی بودن بار الکتریکی موضعی

Local electroneutrality

Mixing properties      خواص اختلاط

خواص جزئی مولی

Partial molar properties

Thermal Properties      خواص حرارتی

خواص حجمی

Volumetric properties

خواص ساختاری (شکلی)

Configurational properties

### د

داده‌های فشار کل در تعادلات بخار-مایع هم‌دما

Isothermal total-pressure

روش عبارت بیشینه

Maximum term approach

روش نقطه شبنم یا نقطه جوش

Dew point / or Bubble point Method

Quantum method روش کوانتومی

### ز

Biochemical زیست شیمیایی

### س

Configurational ساختاری

سازگاری ترمودینامیکی

Thermodynamic consistency

System سامانه یا سیستم

Site سایت

Reversible cell سل برگشتی

Pressure transducer سنسور فشار

Super critical fluids سیالات فوق بحرانی

Normal fluids سیالات نرمال

Electroneutrality سیستم خنثی

Composite system سیستم مرکب

### ش

Pseudo critical شبه بحرانی

Quasi crystallise شبه بلور

Hard core radius شعاع کره سخت

Physical chemistry شیمی فیزیک

### ض

Solubility product ضرب حلالیت

ضریب اسمزی عملی

Practical osmotic coefficient

ضریب اکتیویته متوسط

Mean activity coefficient

ضریب انبساط حرارتی

Coefficient of thermal expansion

Acentric factor ضریب بی مرکزی

ضریب تراکم پذیری

Compressibility factor

Permittivity ضریب عبوری (گذردهی)

ضریب فعالیت (اکتیویته)

Activity coefficient

Fugacity coefficient ضریب فوگاسیته

ضریب مطلق دی‌الکتریک (گذردهی)

Absolute permittivity

Nonrandomness ضریب نظم یا غیر تصادفی

Virial coefficient ضریب ویریا

### ط

Spectroscopy طیف‌سنجی

Debye length طول دبای

### ظ

Ionic valance ظرفیت بار یونی

ظرفیت گرمایی ویژه

Special heat capacity

Combining rule قانون ترکیبی

Phase rule قانون فاز

قانون معکوس مربع فاصله

Inverse-square law

Henry's law قانون هنری

قرارداد نرمالیزه کردن متقارن

Symmetric normalization convention

قرارداد نرمالیزه کردن نامتقارن

Unsymmetric normalization convention

Ionic Strength قدرت یونی

Collision diameter قطر برخورد

Segment قطعه یا سگمنت

Cage قفس

Mixing rules قوانین اختلاط

### ک

Cation کاتیون

Completely random کاملاً تصادفی

کاهش نقطه انجماد

Freezing point depression

Carbomate کربامیت

Hard sphere کره‌های سخت

Charged hard sphere کره‌های سخت باردار

کسر مولی مؤثر

Effective mole fraction

کسر مولی مؤثر موضعی

Effective local mole fraction

Clausius-clapeyron کلازیوس - کلاپیرون

### ع

Boltzmann factor عامل بولتزمن

Combination factor عامل ترکیبی

Nonrandom factor عامل غیر تصادفی

Polarization factor عامل قطبیت

عبارت بیشینه

Maximum term approach

Avogadro's number عدد آواگادرو

Faraday عدد فارادی

Cordination number عدد مشخصه

Practical عملی یا کاربردی

### غ

غشای نیمه تراوا

Semi permeable membrane

Nonrandomness غیر تصادفی

### ف

Food Processing فراوری غذا

Postulate فرضیه

Osmotic Pressure فشار اسمزی

Compression فشاری

Free space فضای آزاد

Fugacity فوگاسیته

Lewis fugacity فوگاسیته لوییس

### ق

Amagat's law قانون آماگات



Debye – Hückel limiting law	نظریه حدی دبای - هوکل	Gibbs-Duhem equation	معادله گیبس - دوهم
Debye – Hückel theory	نظریه دبای - هوکل	Gibbs-Helmholtz equation.	معادله گیبس - هلمولتز
Molecular theory of corresponding state	نظریه ملکولی حالت‌های متناظر	Characteristic equation	معادله مشخصه
Van Laar theory	نظریه وان‌لار	Nernst equation	معادله نرنست
Diffusivity	نفوذ	Rational	معقول یا منطقی
Critical point	نقطه بحرانی	Statistical mechanics	مکانیک آماری
Bubble point	نقطه حباب (نقطه جوش)	Permanent dipole	ممان دوقطبی دائمی
Triple point	نقطه سه‌گانه	Spinodal	منحنی اسپینودال
Azeotrope Point	نقطه هم‌جوشی	Binodal	منحنی بی‌نودال
Mineral salt	نمک‌های معدنی	Upper and lower consolute temperature	منحنی دماهای کنسول بالا و کنسول پایین
Induction force	نیروی القایی	Molarity	مولاریته
Electrostatic forces	نیروهای الکترواستاتیک	Molality	مولالیته
Intermolecular force	نیروهای اندرکنش ملکولی	Monte Carlo	مونت کارلو
Short range forces	نیروهای برد کوتاه	Condensation	میعان
Long range forces	نیروهای برد بلند	<b>ن</b>	
Dispersion force	نیروی پراکندگی	ناپایداری اولیه (شرایط شروع ناپایداری)	
Attractive forces	نیروهای جاذبه	Incipient instability	
Repulsive forces	نیروهای دافعه	Nearest neighbors	نزدیک‌ترین همسایگی
Coulombic Forces	نیروهای کولمبی		نظریه پیترز - دبای - هوکل
London force	نیروهای لندن	Pitzer – Debye - Hückel	
Weak nuclear forces	نیروهای ضعیف هسته‌ای	Single fluid theory	نظریه تک‌سیالی
	نیروهای قوی هسته‌ای		نظریه حالت‌های متناظر
		Corresponding state theory	

۵۹۵ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

Strong nuclear forces

نیروهای مخصوص (شیمیایی)

Chemical or specific forces

ه

هگزامتیل دی‌سای‌لوکزان

Hexamethyle disiloxane

و

ورود- خروج نمک

Salting-in ,salting-out

ی

یون مشترک

Common ion

یون‌های مخالف

Counter ions





## واژه‌نامه انگلیسی به فارسی

A		B	
Absolute permittivity	ضرب مطلق دی‌الکتریک (گذردهی)	Azeotrope Point	نقطه هم‌جوشی
Acentric factor	ضرب بی‌مرکزی	Binary interaction parameter	پارامتر برهم‌کنش دوجزئی
Activity	اکتیویته (فعالیت)	Binodal	منحنی بی‌نودال
Activity coefficient	ضرب فعالیت (اکتیویته)	Biochemical	زیست شیمیایی
Amagat's law	قانون آماگات	Boltzman's constant	ثابت بولتزمن
Amorphous	بی‌شکل	Boltzmann entropy	آنترپی بولتزمن
Analytically	تحلیلی	Boltzmann factor	عامل بولتزمن
Anion	آنیون	Born approximation contribution	مشارکت تقریب بورن
Apparent Species	گونه‌های ظاهری	Brønsted theory	تئوری برونشتد
Associated	مجتمع	Bubble point	نقطه حباب (نقطه جوش)
Association solution	محلول مجتمع	Bulk	توده
Athermal solution	محلول غیر گرمایی	C	
Attractive forces	نیروهای جاذبه	Cage	قفس
Avogadro's number	عدد آواگادرو	Canonical partition function	تابع تقسیم کانونیکال

Carbomate	کربامیت	Compression	فشاری
Cation	کاتیون	Condensation	میعان
Change of Gibbs energy formation	تغییرات تشکیل انرژی گیبس	Condensed	چگال
Characteristic equation	معادله مشخصه	Configurational	ساختاری
Charged hard sphere	کره‌های سخت باردار	Configurational properties	خواص ساختاری (شکلی)
Chemical Equilibrium Constant	ثابت تعادل شیمیایی	Consulate temperature	دمای کنسول
Chemical models	مدل‌های شیمیایی	Cordination number	عدد مشخصه
Chemical or specific forces	نیروهای مخصوص (شیمیایی)	Correlation	برازش
Clausius-clapeyron	کلازیوس - کلاپیرون	Correlation	رابطه تجربی یا برازش
Coefficient of thermal expansion	ضریب انبساط حرارتی	Corresponding state theory	تئوری حالت‌های متناظر
Cohesive energy density	دانسیته انرژی چسبندگی	Corresponding state theory	نظریه حالت‌های متناظر
Collision diameter	قطر برخورد	Coulombic forces	نیروهای کولمبی
Combination factor	عامل ترکیبی	Counter ions	یون‌های مخالف
Combinatorial	ترکیبی	Critical point	نقطه بحرانی
Combinatorial analysis	آنالیز ترکیبی	Crystallization	بلورسازی (بلورینگی)
Combining rule	قانون ترکیبی	<b>D</b>	
Common ion	یون مشترک	Data reduction	تبدیل داده‌ها
Completely random	کاملاً تصادفی	Debye – Hückel limiting law	نظریه حدی دبی - هوکل
Complex electrolyte	الکترولیت کمپلکس	Debye – hückel theory	نظریه دبی - هوکل
Composite system	سیستم مرکب	Debye length	طول دبی
Composition	ترکیب	Degasing	گاززدایی
Compressibility factor	ضریب تراکم‌پذیری	Degeneracy	دی‌جنریسی
		Degree of freedom	درجه آزادی

Departure function	تابع انحراف	Equation of State	معادله حالت
Deshmukh and Mather	دشماخ و ماطر	Euler equation	معادله اویلر
Dew point / or Bubble point Method	روش نقطه شبنم یا نقطه جوش	Exact function	تابع کامل
Dielectric constant	ثابت دی‌الکتریک	Excess function	تابع فزونی
Differential method	روش دیفرانسیلی	Excluded-volume	حجم غیر مشمول
Diffusivity	نفوذ	Exp-6 potential	پتانسیل نمایی شش
Dipole	دی‌پل	Extensive variable	متغیر مقداری
Dispersion force	نیروی پراکندگی	Extrapolation	برون‌یابی
Dissociation equilibrium constant	ثابت تعادلی تجزیه	Extremum	اصل بیشینگی
<b>F</b>			
Drilling mud	گل حفاری	Faraday	عدد فارادی
Dynamic method / recirculation of flow	روش دینامیکی (چرخش مجدد جریان)	Flory - Huggins lattice theory	تئوری شبکه‌ای فلوری - هاگینز
<b>E</b>			
Effective local mole fraction	کسر مولی مؤثر موضعی	Food Processing	فراوری غذا
Effective mole fraction	کسر مولی مؤثر	Free space	فضای آزاد
Electrochemical potential (emf)	پتانسیل الکتروشیمیایی	Freezing	انجماد
Electrolyte local composition models	مدل‌های ترکیب موضعی الکترولیتی	Freezing point depression	کاهش نقطه انجماد
Electroneutrality	خستگی الکتریکی	Fugacity	فوگاسیته
Electroneutrality	سیستم خستگی	Fugacity coefficient	ضریب فوگاسیته
Electrostatic forces	نیروهای الکترواستاتیک	Fusion	ذوب
Enthalpy function	تابع آنتالپی	<b>G</b>	
		Geothermal energy	انرژی زمین گرمایی
		Gibbs energy function	تابع انرژی گیبس
		Gibbs fundamental equation	معادله بنیادی گیبس



Kihara potential پتانسیل کیهارا

### L

Lattice ensemble مجموعه شبکه

Lattice theory تئوری شبکه‌ای

Legendre transformation تبدیل لژاندر

Lewis fugacity فوگاسیته لوئیس

Light scattering پراکنش نوری

Like-ion repulsion دافعه یون‌های یکسان

Liquid-liquid equilibria تعادل مایع-مایع

Local composition ترکیب موضعی

Local composition models مدل‌های ترکیب موضعی

Local electroneutrality خنثی بودن بار الکتریکی موضعی

London force نیروهای لندن

Long range forces نیروهای برد بلند

### M

Maximum term approach روش عبارت بیشینه

Maximum term approach عبارت بیشینه

Mean activity coefficient ضریب اکتیویته متوسط

Measurement method روش اندازه‌گیری

Meissner model مدل مایسنر

Mineral salt نمک‌های معدنی

Miscible امتزاج‌پذیر

Mixing change properties

تغییرات خواص اختلاط

Mixing energy انرژی اختلاط

Mixing properties خواص اختلاط

Mixing rules قوانین اختلاط

Model mixture مخلوط مدل

Molality مولالیت

Molarity مولاریته

Molecular beam scattering پراش اشعه ملکولی

Molecular dynamic دینامیک ملکولی

Molecular theory of corresponding state

نظریه ملکولی حالت‌های متناظر

Monte Carlo مونت کارلو

### N

Nearest neighbors نزدیک‌ترین همسایگی

Nernst equation معادله نرنست

Non cubic Equation of State معادله حالت غیر مکعبی

Non Random Two Liquid (NRTL)

مدل غیر تصادفی دو مایع

Nonathermal solution محلول گرمایی

Nonrandom factor عامل غیر تصادفی

Nonrandomness ضریب نظم یا غیر تصادفی

Nonrandomness غیر تصادفی

Normal fluids سیالات نرمال

<b>O</b>		Polystyrene	پلی‌استایرن
One-fluid theory	تئوری یک مایع	Postulate	فرضیه
Orientation forces	انرژی ترتیبی	Potential function	تابع پتانسیل
Osmotic Pressure	فشار اسمزی	Poynting correction	اصلاح پوایتینگ
<b>P</b>		Practical	عملی یا کاربردی
Pairwise	جفتی	Practical osmotic coefficient	ضریب اسمزی عملی
Pairwise addition	جفتی جمع‌پذیر	Pressure transducer	سنسور فشار
Partial miscible	امتزاج‌پذیری جزئی	Primitive model	مدل اولیه
Partial molar properties	خواص جزئی مولی	Primitive models	مدل‌های اولیه
Perfect solution	محلول کامل	Pseudo critical	شبه بحرانی
Permanent dipole	دوقطبی دائمی	<b>Q</b>	
Permanent dipole	ممان دوقطبی دائمی	Quadra pole	چهار قطبی
Permittivity	ضریب عبوری (گذردهی)	Quantum method	روش کوانتومی
Phase diagram	دیاگرام فازی	Quasi crystallise	شبه بلور
Phase rule	قانون فاز	<b>R</b>	
Physical chemistry	شیمی فیزیک	Random state	حالت تصادفی
Physical models	مدل‌های فیزیکی	Rational	معقول یا منطقی
Pitzer – debye - hückel	نظریه پیترز – دبای – هوکل	Reference state	حالت مرجع
Pitzer ion- interaction model	مدل اندرککش یونی پیترز	Regular solution theory	تئوری محلول‌های با قاعده
Point charge	بار نقطه‌ای	Relative function	تابع نسبی
Poisson - boltzmann	توزیع پوسان – بولتزمن	Repulsive forces	نیروهای دافعه
Polarization factor	عامل قطبیت	Residual	پسماند
Polluted Gases	گازهای آلاینده	Residual function or departure function	تابع باقیمانده یا تابع انحراف
Polydimethyle siloxane	پلی‌دی‌متیل‌سای‌لوکزان	Retrograde condensation	چگالش وارونگی

Reversible cell سل برگشتی  
Rigorous انشقاق مبنایی یک تئوری

### S

Salting-in ,salting-out ورود- خروج نمک  
Saturated اشباع  
Segment قطعه یا سگمنت  
Semi permeable membrane غشای نیمه تراوا  
Short range forces نیروهای برد کوتاه  
Single fluid theory نظریه تک سیالی  
Site سایت  
Soft Sphere potential پتانسیل کره نرم  
Solid-liquid equilibria تعادل جامد- مایع  
Solubility حالیت  
Solubility parameter پارامتر حالیت  
Solubility product ضرب حالیت  
Solute حل شونده  
Special heat capacity ظرفیت گرمایی ویژه  
Specific ionic interaction of Guggenheim مدل‌های برهم‌کنش خاص یونی گوگنهایم  
Spectroscopy طیف‌سنجی  
Spinodal منحنی اسپینودال  
State function تابع حالت  
Static VLE method روش سکونی یا ایستایی  
Statistical Equation of State معادله حالت ملکولی (آماري)  
Statistical mechanics مکانیک آماری

Statistical thermodynamic ترمودینامیک آماری

Sterling approximation تقریب استرلینگ

Stock Mayer potential پتانسیل استوک مایر

Stericly hindered amine آمین دارای ممانعت فضایی

Strong electrolyte الکترولیتی قوی

Strong nuclear forces نیروهای قوی هسته‌ای

Sublimation تصعید

Substitution approximation تقریب جایگزینی

Super critical fluids سیالات فوق بحرانی

Surrounding محیط

Sutherland potential پتانسیل ساترلند

Symmetric normalization convention قرارداد نرمالیزه کردن متقارن

System سامانه یا سیستم

### T

Thermal Properties خواص حرارتی

Thermodynamic consistency سازگاری ترمودینامیکی

Thermodynamic probability احتمال ترمودینامیکی

Triple point نقطه سه گانه

True Species گونه‌های حقیقی

Two-fluid theory تئوری دو مایع یا دو سیال

Two-liquid theory تئوری دو مایع

Two-suffix Marguls equation معادله دو پسوندی مارگولس

<b>U</b>		Virial coefficient	ضریب ویریا
Universal function	تابع عمومی	Volume shift	انتقال حجم
Universal Quasi Chemical theory	تئوری عمومی شبه شیمیایی (مدل یونیکواک)	Volumetric properties	خواص حجمی
<b>W</b>		Weak electrolyte	الکترولیت ضعیف
Unsymmetric normalization convention	قرارداد نرمالیزه کردن نامتقارن	Weak nuclear forces	نیروهای ضعیف هسته‌ای
Upper and lower consolute temperature	منحنی دماهای کنسول بالا و کنسول پایین	Wilson local composition model	مدل ترکیب موضعی ویلسون
<b>V</b>		<b>Z</b>	
Vacuum	خلأ	Zero Guggenheim approximation	تقریب صفر گوگنهایم
Van Laar theory	نظریه وان‌لار		
Vapor liquid equilibria	تعادل بخار - مایع		
Vaporization	تبخیر		



## نمایه

اصلاح پوایتینگ، ۱۴۹، ۱۹۴  
 اکتیویته، ۸۴، ۱۰۹، ۱۱۰، ۱۱۲، ۱۱۳، ۱۳۵،  
 ۱۴۷، ۱۸۴، ۱۸۵، ۱۸۷، ۱۸۸، ۱۸۹، ۱۹۰،  
 ۱۹۱، ۱۹۴، ۱۹۵، ۲۵۱، ۲۵۲، ۲۵۳، ۲۵۵،  
 ۲۵۶، ۲۵۷، ۲۵۸، ۲۵۹، ۲۶۰، ۲۶۱، ۲۶۲،  
 ۲۶۴، ۲۶۵، ۲۶۶، ۲۶۷، ۲۶۸، ۲۶۹،  
 ۲۷۹، ۲۸۱، ۲۸۴، ۲۸۵، ۲۸۶، ۲۸۷، ۲۸۸،  
 ۲۸۹، ۲۹۰، ۲۹۱، ۲۹۲، ۲۹۴، ۲۹۵، ۲۹۶،  
 ۲۹۸، ۳۰۰، ۳۰۱، ۳۰۲، ۳۰۳، ۳۰۶، ۳۰۷،  
 ۳۱۴، ۳۱۵، ۳۱۹، ۳۲۰، ۳۲۱، ۳۲۳، ۳۲۴،  
 ۳۲۷، ۳۲۸، ۳۲۹، ۳۳۰، ۳۳۱، ۳۳۷، ۳۳۸،  
 ۳۳۹، ۳۴۲، ۳۴۴، ۳۵۷، ۳۶۹، ۳۷۰، ۳۷۱،  
 ۳۷۵، ۳۷۶، ۳۸۳، ۳۸۴، ۳۹۱، ۳۹۸، ۴۰۰،  
 ۴۰۵، ۴۰۶، ۴۰۷، ۴۰۹، ۴۱۰، ۴۱۱، ۴۱۲،  
 ۴۱۳، ۴۱۴، ۴۱۵، ۴۱۶، ۴۱۷، ۴۱۸، ۴۱۹،  
 ۴۲۱، ۴۲۲، ۴۲۳، ۴۲۴، ۴۲۵، ۴۲۶، ۴۲۷،  
 ۴۲۸، ۴۲۹، ۴۳۳، ۴۳۴، ۴۳۵، ۴۳۶، ۴۳۷،  
 ۴۳۸، ۴۳۹، ۴۴۰، ۴۴۱، ۴۴۲، ۴۴۳، ۴۴۴،  
 ۴۴۵، ۴۴۶، ۴۴۷، ۴۴۸، ۴۴۹، ۴۵۰، ۴۵۱،  
 ۴۵۲، ۴۵۳، ۴۵۴، ۴۵۵، ۴۵۶، ۴۵۷، ۴۵۸، ۴۵۹، ۴۶۰، ۴۶۱، ۴۶۲، ۴۶۳، ۴۶۴، ۴۶۵، ۴۶۶، ۴۶۷،  
 ۴۶۸، ۴۶۹، ۴۷۱، ۴۷۶، ۴۷۷، ۴۷۹، ۴۸۰، ۴۸۳،  
 ۴۸۶، ۴۸۷، ۴۸۸، ۴۸۹، ۴۹۴، ۴۹۵، ۴۹۷

## الف

احتمال ترمودینامیکی، ۳۴۷  
 اختلاط ایده‌آل، ۲۶۷، ۲۶۸، ۲۶۹، ۲۷۱، ۳۶۹  
 اختلاط، ۱۰۴، ۱۰۵، ۱۰۶، ۱۰۸، ۱۰۹، ۱۱۰،  
 ۱۱۱، ۱۱۲، ۱۱۳، ۱۱۴، ۱۱۵، ۱۲۰، ۱۲۳،  
 ۱۲۴، ۱۵۹، ۱۶۰، ۱۸۲، ۱۸۳، ۲۴۴، ۲۴۸،  
 ۲۶۷، ۲۶۸، ۲۶۹، ۲۷۰، ۲۷۱، ۲۷۴، ۲۷۵،  
 ۳۰۷، ۳۰۸، ۳۳۳، ۳۳۵، ۳۳۶، ۳۳۹، ۳۴۶،  
 ۳۴۸، ۳۵۳، ۳۵۵، ۳۵۸، ۳۵۹، ۳۶۸، ۳۶۹،  
 ۳۷۱، ۳۷۴  
 استرلینگ، ۷۳، ۳۴۹، ۳۵۶  
 اشباع، ۴۳، ۵۳، ۵۴، ۶۱، ۶۷، ۷۰، ۱۲۵، ۱۴۷،  
 ۱۴۸، ۱۴۹، ۱۷۳، ۱۸۰، ۱۸۲، ۱۸۳، ۱۹۱،  
 ۱۹۴، ۱۹۵، ۱۹۶، ۲۴۴، ۲۴۷، ۲۷۹، ۳۲۱،  
 ۳۴۰، ۳۷۴، ۴۴۹، ۴۶۴، ۴۶۵، ۴۹۴، ۵۲۵،  
 ۵۳۶، ۵۳۷، ۵۴۲، ۵۴۴، ۵۴۶، ۵۴۹، ۵۶۴  
 اصل بیشینگی، ۱۰، ۱۴، ۳۰  
 اصل خنثی بودن بار الکتریکی، ۴۷۷، ۵۱۶،  
 ۵۱۸، ۵۶۲

۶۰۶ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

انرژی پتانسیل اندرکنش ملکولی، ۲۲۲، ۲۳۱، ۲۴۶	۴۹۸، ۴۹۹، ۵۰۱، ۵۰۳، ۵۰۵، ۵۰۷، ۵۰۸، ۵۰۹، ۵۱۰، ۵۱۳، ۵۱۴، ۵۱۵، ۵۲۲، ۵۲۳،
انرژی پتانسیل برای ملکول‌های غیر قطبی، ۲۲۳	۵۲۴، ۵۲۵، ۵۲۹، ۵۳۰، ۵۳۴، ۵۳۵، ۵۳۶، ۵۳۷، ۵۳۸، ۵۳۹، ۵۴۲، ۵۴۳، ۵۴۴، ۵۴۶،
انرژی پتانسیل، ۸، ۲۰۰، ۲۰۳، ۲۰۴، ۲۰۵، ۲۰۶، ۲۰۸، ۲۰۹، ۲۱۰، ۲۱۱، ۲۱۲، ۲۱۳، ۲۱۵، ۲۱۶، ۲۱۷، ۲۱۸، ۲۱۹، ۲۲۰، ۲۲۱، ۲۲۲، ۲۲۳، ۲۲۴، ۲۲۵، ۲۲۶، ۲۲۸، ۲۳۰، ۲۳۱، ۲۳۸، ۲۴۶، ۳۵۱، ۳۵۲، ۳۸۷، ۳۹۰، ۳۹۴، ۴۲۸، ۴۷۰	۵۴۷، ۵۴۹، ۵۵۰، ۵۵۲، ۵۵۶، ۵۵۹، ۵۶۲، ۵۶۴، ۵۶۳ آلکانول آمین، ۵۵۴، ۵۵۷ آمین دارای ممانعت فضایی، ۵۵۴ آمین، ۴۰۰، ۵۵۴، ۵۵۵ آنالیز ترکیبی، ۳۵۶ آنالپی اختلاط، ۱۲۴، ۱۸۲، ۱۸۳، ۲۶۷، ۳۲۴، ۳۲۵، ۳۲۹، ۳۴۶، ۳۶۳، ۴۱۳ آنالپی فزونی، ۲۷۸، ۳۲۸، ۳۲۹، ۳۳۰، ۳۷۳، ۳۸۸، ۴۰۶ آنالپی مولی جزئی، ۱۲۴ آنترویی اختلاط، ۳۲۴، ۳۴۷، ۳۴۸، ۳۵۰، ۳۵۸، ۳۶۳، ۳۶۵، ۳۶۸ آنترویی بولترمن، ۳۶۵ آنترویی فزونی، ۳۲۴، ۳۲۸، ۳۲۹، ۳۳۰، ۳۳۹، ۳۴۲، ۳۵۸، ۳۶۳، ۳۷۳ آنترویی مولی جزئی، ۱۴۱ انتقال حجم، ۶۸ انجماد، ۱۷۳، ۴۶۳، ۴۶۵، ۴۸۷ اندرکنش چهار قطبی، ۲۱۳ اندرکنش دوتایی، ۲۲۲، ۵۰۱، ۵۰۴ اندرکنش سه‌جزئی، ۲۲۲ انرژی اختلاط، ۳۵۲ انرژی پتانسیل القایی، ۲۱۵، ۲۱۶، ۲۱۷

- الکترولیت ضعیف، ۴۳۴، ۴۳۵، ۴۸۶
- الکترولیت قوی، ۴۳۴، ۴۸۶
- الکترولیت کمپلکس، ۴۳۴، ۴۳۵، ۴۸۶
- الکترولیت، ۲۰۸، ۳۲۷، ۴۰۰، ۴۱۹، ۴۳۳، ۴۶۳، ۴۶۴، ۴۶۵، ۴۶۷، ۴۶۸، ۴۶۹، ۴۷۰، ۴۷۱، ۴۷۶، ۴۷۸، ۴۷۹، ۴۸۰، ۴۸۳، ۴۸۴، ۴۸۶، ۴۸۷، ۴۸۹، ۴۹۳، ۴۹۴، ۴۹۵، ۴۹۶، ۴۹۷، ۴۹۸، ۴۹۹، ۵۰۰، ۵۰۱، ۵۰۳، ۵۰۴، ۵۰۵، ۵۰۷، ۵۰۸، ۵۰۹، ۵۱۰، ۵۱۲، ۵۱۴، ۵۱۶، ۵۱۹، ۵۲۱، ۵۲۲، ۵۲۵، ۵۲۶، ۵۲۷، ۵۳۸، ۵۳۹، ۵۴۰، ۵۴۱، ۵۴۲، ۵۴۳، ۵۴۴، ۵۴۶، ۵۴۸، ۵۴۹، ۵۵۰، ۵۵۱، ۵۵۲، ۵۶۱، ۵۶۲، ۵۶۴
- الکترولیت‌های فرار، ۵۴۸، ۵۶۲
- الگو کره سخت، ۲۴۱
- الگو گاز ایده‌آل، ۲۲۹
- ب
- بار نقطه‌ای، ۲۰۸، ۴۷۶
- بارکر، ۲۹۶، ۲۹۷، ۲۹۹، ۳۰۰، ۳۴۶
- باقیمانده، ۱۱۲، ۱۳۰، ۱۳۳، ۱۶۴، ۳۹۲، ۳۹۷، ۴۱۹، ۴۲۳، ۴۲۷، ۴۲۸
- بسط ردلیخ - کیستر، ۲۸۵، ۲۸۶
- بلورسازی، ۴۳۳
- بندیکت - وب - رویین، ۷۳
- بنیادی، ۳۱، ۵۳، ۱۳۶، ۱۵۰، ۱۶۵
- بولتزمن، ۷۲، ۲۰۸، ۲۱۱، ۲۱۳، ۲۳۲، ۳۴۷، ۳۵۰، ۳۶۵، ۳۹۵، ۵۰۵، ۵۰۸، ۵۶۱
- بی‌شکل، ۳۶۶
- پ
- پارامتر برهم‌کنش دوجزئی، ۱۰۶
- پارامتر حلالیت، ۳۴۱، ۳۴۵، ۳۷۱، ۳۷۲، ۳۷۴، ۳۷۵
- پارامتر فلوری، ۳۷۱، ۳۷۲
- پایداری فازی، ۳۱۷
- پتانسیل استوک مایر، ۲۲۸، ۲۴۶، ۲۴۸
- پتانسیل الکتروشیمیایی، ۴۶۳، ۴۶۶، ۴۸۷
- پتانسیل اندرکنش، ۲۰۸، ۲۱۸، ۲۲۲، ۲۳۱، ۲۴۶، ۲۴۹، ۳۵۲، ۳۹۴، ۴۷۰
- پتانسیل چاه مربعی، ۲۲۶، ۲۴۱، ۲۴۶
- پتانسیل ساترلند، ۲۲۶، ۲۲۸، ۲۴۱، ۲۴۶
- پتانسیل شیمیایی، ۴۱، ۱۳۰، ۱۳۱، ۱۳۴، ۱۴۳
- ۱۵۲، ۱۵۴، ۱۷۱، ۱۷۴، ۱۹۰، ۱۹۳، ۲۵۲
- ۲۶۹، ۳۲۰، ۴۶۳، ۴۶۷، ۴۷۱
- پتانسیل کره سخت، ۲۲۵، ۲۴۶
- پتانسیل کره نرم، ۲۲۷
- پتانسیل کیهان، ۲۲۷، ۲۴۶، ۲۴۷
- پتانسیل گاز ایده‌آل، ۲۲۵، ۲۴۰، ۲۴۶
- پتانسیل لنارد - جونز، ۲۲۴، ۲۲۶، ۲۲۷، ۲۴۶
- پتانسیل نمایی، ۲۲۷، ۲۲۹، ۲۴۶
- پتانسیل یونیزاسیون، ۲۱۸، ۲۳۵
- پراش اشعه ملکولی، ۲۲۲
- پراکنش نوری، ۲۰۱، ۲۴۵
- پسماند، ۲۷۲، ۳۲۰، ۳۷۱، ۳۷۲، ۵۲۹، ۵۳۰، ۵۳۴، ۵۳۵
- پلیاستایرن، ۳۶۳
- پلیدیتمیل سایلوکزان، ۳۶۳

۶۰۸ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

ترکیب موضعی، ۳۷۹، ۳۸۰، ۴۳۷	پلیمر، ۲۷۱، ۳۶۳، ۳۶۴، ۳۶۵، ۳۶۶، ۳۶۸
ترکیب موضعی، ۱۰۹، ۱۱۰، ۱۱۳، ۳۳۱، ۳۷۹	۳۷۰، ۳۷۱، ۳۷۲، ۳۷۶
۳۸۰، ۳۸۴، ۳۸۷، ۴۰۲، ۴۲۷، ۴۹۴، ۵۰۵	پیتزر-دبای-هوکل، ۴۸۴، ۴۸۵، ۴۸۸، ۵۰۵
۵۰۷، ۵۱۰، ۵۱۲، ۵۱۵، ۵۱۶، ۵۱۷، ۵۲۲	۵۰۷، ۵۰۸، ۵۰۹، ۵۱۳، ۵۲۷، ۵۳۰، ۵۶۱
۵۲۳، ۵۲۶، ۵۲۷، ۵۳۴، ۵۶۱، ۵۶۲	پیوند هیدروژنی، ۲۳۷، ۳۹۹، ۴۰۱
ترمودینامیک آماری، ۲۰۰، ۲۳۱، ۳۴۷، ۳۵۴	
۳۹۲	ت
تصعید، ۱۷۳	تابع آنتالپی، ۳۷۳، ۳۸۷
تعادل بخار-مایع، ۱۷۳، ۱۷۹، ۱۸۰، ۱۹۳	تابع انحراف، ۱۳۰
۲۹۱، ۲۹۲، ۳۲۰، ۳۲۴، ۵۴۸	تابع انرژی پتانسیل، ۲۰۵
تعادل بخار-مایع هم‌دما، ۳۲۰	تابع انرژی گیبس، ۴۵
تعادل بخار-مایع هم‌دما، ۱۹۵	تابع پتانسیل، ۷۲
تعادل جامد-مایع، ۱۸۶	تابع تقسیم ملکولی کانونیکال، ۳۴۷، ۳۵۴
تعادل فازی، ۱۷۲، ۱۷۷، ۱۹۳، ۲۰۰، ۲۹۳	تابع حالت، ۱۳۸، ۳۳۳
۵۴۹	تابع عمومی، ۲۳۰، ۲۳۱، ۲۳۲، ۲۳۳، ۲۳۵
تعادل گاز - جامد، ۱۷۳	تابع فزونی، ۲۷۲، ۲۷۶، ۳۱۰، ۳۱۱، ۳۱۲
تعادلات بخار-مایع هم‌فشار، ۳۰۱	۳۲۴، ۵۰۰
تعادلات مایع-مایع، ۲۵۲، ۳۱۱، ۴۱۲، ۴۱۳	تابع کامل، ۳۹
تغییرات تشکیل انرژی گیبس، ۱۳۵	تابع نسبی، ۱۳۰
تغییرات خواص اختلاط، ۲۶۷	تابع هلمولتز، ۱۳۰
تقریب استرلینگ، ۳۴۹	تیخیمر، ۱۲۹، ۱۷۳، ۱۷۵، ۱۸۱، ۱۸۲، ۲۰۱
تقریب صفر گوگنهایم، ۳۵۷	۲۱۹، ۲۴۸، ۳۳۴، ۳۴۰، ۳۷۶، ۳۸۳، ۳۹۳
تقریب‌های جایگزینی، ۲۹۸	۴۶۴، ۵۶۴
توابع فزونی، ۲۵۱، ۲۵۲، ۲۷۱، ۲۷۳، ۲۷۴	تبدیل داده‌ها، ۲۳۳، ۲۹۶، ۲۹۹، ۳۰۱
۲۸۴، ۳۰۷، ۳۲۰، ۳۸۵، ۴۰۲	تبدیل لژاندر، ۳۰، ۳۲، ۳۳، ۳۴، ۳۵، ۳۶، ۳۷
توزیع پوسان-بولتزمن، ۴۷۰	۴۱، ۴۲
تئوری برونشتند، ۴۹۵	تحلیلی، ۵۲
	تراکم‌پذیری هم‌دما، ۴۵، ۴۷، ۴۹، ۷۷

چ

چگالش وارونگی، ۲۹۲

ح

حالت ایده‌آل، ۱۳۰، ۱۸۸، ۲۵۴، ۲۵۸، ۲۶۱،  
۲۸۱، ۳۲۰، ۳۲۸  
حالت تصادفی، ۳۵۴، ۳۵۸، ۳۵۹، ۳۶۱، ۴۰۲،  
۴۰۴، ۴۰۵، ۴۲۹، ۵۱۶، ۵۱۹، ۵۶۲  
حالت تعادلی، ۱۳۱، ۱۳۳، ۱۳۶، ۱۶۴، ۱۷۳،  
۱۷۴، ۲۹۳، ۴۶۳، ۴۶۴  
حالت کوانتومی، ۳۴۷  
حجم بحرانی، ۲۳۳، ۴۱۳  
حجم غیر مشمول، ۶۸  
حجم فزونی، ۱۱۰، ۱۱۴، ۳۳۹، ۳۷۴  
حجم ملکولی کره سخت، ۵۷  
حجم مولی جزئی، ۱۴۴، ۴۸۳  
حل تحلیلی گروه‌ها، ۴۱۶  
حل شونده، ۲۵۹، ۲۶۶، ۳۶۳، ۴۳۸، ۴۴۷، ۴۸۰،  
۵۳۹، ۵۴۰، ۵۵۰  
حلالیت الکتروولیت، ۴۶۵، ۵۵۰  
حلالیت الکتروولیت‌ها در مایعات، ۵۳۷  
حلالیت گاز، ۵۴۰، ۵۵۲، ۵۵۷، ۵۵۹، ۵۶۰  
حلالیت گاز در محلول، ۵۳۹، ۵۴۰  
حلالیت نمک، ۲۶۱، ۴۶۵، ۵۴۱، ۵۴۵

خ

خروج - نمک، ۵۴۰  
خنثی الکتریکی، ۴۴۲

تئوری حالت‌های متناظر، ۲۳۱، ۲۴۶، ۲۴۷،

۲۴۸، ۳۸۴، ۳۸۵، ۴۲۸

تئوری شبکه‌ای، ۳۳۲، ۳۴۷، ۳۵۰، ۳۵۸، ۳۷۴،

۳۹۰، ۴۲۸

تئوری شبه شیمیایی، ۳۵۸، ۳۹۲، ۴۲۷

تئوری شبه شیمیایی گوگنهایم، ۳۷۴

تئوری عمومی شبه شیمیایی، ۳۹۲

تئوری فلوری - هاگینز، ۳۶۴، ۳۸۷

تئوری کره سخت، ۶۸

تئوری کسر موضعی ویلسون، ۳۹۴

تئوری محلول‌های باقاعده، ۳۳۲، ۳۴۳، ۳۴۵،

۳۷۲

تئوری مک میلان - مایر، ۵۰۰، ۵۶۱

تئوری یک سیال، ۳۸۵

تئوری یک مایع، ۳۸۵

ث

ثابت تعادل، ۱۳۵، ۴۳۵، ۴۴۳، ۵۵۸، ۵۶۳

ثابت تعادل شیمیایی، ۱۳۵، ۵۵۸

ثابت تعادلی تجزیه، ۵۳۸

ثابت دی‌الکتریک، ۲۰۶، ۲۰۸، ۲۱۴، ۲۴۷،

۴۸۰، ۵۰۹

ثابت هنری، ۱۸۹، ۲۵۹

ج

جفت یون، ۵۵۹

جفتی جمع‌پذیر، ۳۵۱

جمع‌پذیری دوتایی، ۲۳۸

۶۱۰ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

دینامیک ملکولی، ۵۲	خنثی بودن بار الکتریکی، ۵۰۶، ۵۰۷، ۵۱۲، ۵۱۶، ۵۱۷، ۵۴۸، ۵۵۱، ۵۶۲
ر	خواص اختلاط غیر ایده‌آل، ۲۷۰
رابطه تجربی پیتزر- ساناپولوس، ۲۳۵	خواص بحرانی، ۲۳۱، ۲۴۶، ۳۳۸، ۳۸۴
رابطه وانت هوف، ۴۹۰	خواص حجمی، ۱۲۵، ۱۲۹، ۱۸۸
ردلیخ - کیستر، ۲۸۸، ۲۹۰	خواص حرارتی، ۱۲۹
رقت بینهایت، ۹۲، ۱۲۳، ۱۲۴، ۴۳۴، ۴۳۶،	خواص شکلی، ۲۰۱
۴۳۷، ۴۴۱، ۴۴۲، ۴۴۷، ۴۵۹، ۴۶۰، ۴۸۷	خواص فزونی، ۲۷۳، ۲۸۴
روابط ماکسول، ۳۹، ۱۳۰، ۱۳۷، ۱۶۵	خواص کاهیده، ۴۹۷
روش انتگرال‌گیری یا آزمون مساحت، ۳۰۳	خواص متمرکز، ۸۴، ۱۳۳، ۱۶۴
روش اندازه‌گیری، ۲۲۲، ۲۶۳	خواص مقداری، ۲۷۲، ۲۷۳
روش دیفرانسیلی، ۱۷۷، ۱۸۰، ۱۹۳، ۳۰۳	خواص مولی جزئی، ۱۲۲
روش مشارکت گروهی، ۴۱۴، ۴۱۵، ۴۱۸	خواص نقصانی، ۲۳۰، ۲۳۱
روش‌های سکونی یا ایستایی، ۲۹۲	د
روش‌های نقطه شبنم یا نقطه جوش، ۳۲۰	دافعه یون‌های یکسان، ۵۰۶، ۵۱۶
ژ	دانسیته انرژی چسبندگی، ۳۴۰
ژول- تامسون، ۱۲۶	درجه آزادی، ۱۳۳، ۱۳۶، ۱۶۴، ۱۷۳
س	درجه حرارت کنسول بالایی، ۳۲۳
سازگاری ترمودینامیکی، ۳۰۲، ۳۰۳، ۳۰۴،	دمای بحرانی، ۵۷، ۲۲۰، ۲۳۳، ۲۴۱، ۳۱۷، ۳۲۳، ۳۳۵، ۳۸۴
۳۰۵، ۳۰۶، ۳۰۷	دمای بحرانی محلول، ۳۱۵
ستچنوف، ۵۳۹	دمای کنسول، ۳۱۷
سل برگشتی، ۴۶۶	دمای محلول کنسول بالایی، ۳۱۸
سواو- ردلیخ- ونگ، ۱۵۷	دمای محلول کنسول پایینی، ۳۱۸
سیال فوق‌بحرانی، ۱۹۴	دیگرام فازی، ۱۴۸، ۱۷۲، ۱۷۳، ۱۷۷، ۳۳۱، ۵۴۷
سیال‌های نرمال، ۲۳۷	دیجرنسی، ۳۵۴
سیستم بسته، ۵۳، ۱۳۱، ۱۳۵	
سیستم چند فازی، ۱۳۱، ۱۳۲، ۱۳۴	

ضریب ویریا، ۲۰۰، ۲۳۲، ۲۴۰، ۲۴۱

### ظ

ظرفیت بار یونی، ۲۰۷  
ظرفیت گرمایی ویژه، ۴۵، ۴۷، ۴۹، ۷۷

### ع

عامل بولتزمن، ۳۸۱  
عامل ترکیبی، ۳۵۴  
عامل غیر تصادفی، ۵۱۶، ۵۳۶، ۵۶۲  
عامل قطبیت، ۲۱۴  
عبارت بیشینه، ۳۵۵  
عدد آواگادرو، ۵۷، ۷۲، ۲۳۲، ۳۴۹، ۳۹۴  
عدد فارادی، ۴۶۶  
عدد مشخصه، ۳۵۰، ۳۵۱، ۳۶۶، ۳۸۱، ۳۹۰،  
۴۱۲، ۴۲۸  
عملی یا کاربردی، ۲۶۵

### غ

غشای نیمه تراوا، ۴۵۵  
غیر تصادفی، ۳۵۸، ۳۶۱، ۳۶۶، ۳۷۴، ۳۸۹،  
۳۹۲، ۴۰۳، ۴۰۴، ۴۱۳، ۴۲۸

### ف

فاز چگال، ۱۴۷، ۱۹۱  
فاز مایع ایده‌آل، ۱۹۳  
فراریت نسبی، ۵۴۱  
فرضیه اولیه، ۱۵  
فشار اسمزی، ۴۶۳، ۴۸۷، ۴۹۰، ۵۰۰، ۵۶۱،  
۵۶۳

### ش

شبه شیمیایی، ۳۵۸، ۳۵۹، ۳۷۴  
شبه مایع فرضی، ۳۸۴، ۴۲۸

### ض

ضرایب ویریا، ۷۳، ۱۹۵، ۲۲۵، ۲۲۶، ۲۳۱،  
۲۴۶، ۲۴۸، ۳۲۱  
ضریب اسمزی، ۴۶۳، ۴۶۴، ۴۶۶، ۴۷۹، ۴۸۹،  
۵۰۲، ۵۰۹، ۵۱۵، ۵۶۳  
ضریب اسمزی عملی، ۴۴۷، ۴۸۷  
ضریب اکتیویته متوسط، ۴۴۴، ۴۴۵، ۴۴۶،  
۴۴۷، ۴۵۲، ۴۵۴، ۴۵۸، ۴۵۹، ۴۶۰، ۴۸۷  
ضریب اکتیویته باقیمانده، ۴۲۳  
ضریب اکتیویته ترکیبی، ۴۲۲  
ضریب انکسار، ۲۱۸  
ضریب بی‌مرکزی، ۶۱، ۷۶، ۷۸  
ضریب بی‌مرکزی، ۱۹۵  
ضریب تراکم‌پذیری، ۵۰، ۵۷، ۵۸، ۵۹، ۶۷،  
۷۴، ۷۶، ۱۰۰، ۱۷۵  
ضریب حلالیت یا ضرب حلالیت، ۴۶۵  
ضریب خلأ نسبی، ۲۰۶  
ضریب سوم ویریا، ۱۲۰، ۱۲۲، ۲۳۲، ۲۳۸،  
۲۴۰، ۲۴۳، ۵۰۱  
ضریب عبوری، ۴۷۰  
ضریب فعالیت، ۳۷۹، ۴۱۶، ۴۳۰، ۴۹۰، ۵۶۱  
ضریب فوگاسیته، ۲۹، ۸۳، ۸۴، ۹۶، ۹۷، ۹۸،  
۱۰۰، ۱۰۳، ۱۲۳، ۱۶۸، ۱۸۶  
ضریب نفوذ نسبی، ۲۰۸

۶۱۲ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

قطبیت، ۲۱۴، ۲۱۷	فشار بحرانی، ۵۷
قطعه یا سگمنت، ۳۶۳، ۳۶۴	فشار حباب، ۲۹۷
قفس، ۳۴۶، ۳۶۳	فضای آزاد، ۲۰۶
قوانین ترکیبی، ۲۲۰	فلوری-هاگینز، ۳۳۲، ۳۶۶، ۳۶۸، ۳۶۹، ۳۷۱
	۳۷۴، ۳۸۲، ۴۱۶، ۴۲۷
	فوق بحرانی، ۱۸۵، ۱۸۶، ۱۸۷، ۱۹۴
	فوگاسیته لویس، ۲۹
	فوگاسیته مایع خالص، ۱۴۹
	فوگاسیته مایعات، ۱۴۷
<b>ک</b>	<b>ق</b>
کاتیون، ۴۳۴، ۴۴۱، ۴۴۳، ۴۴۶، ۴۵۰، ۴۵۹	قانون اختلاط میکلسن، ۱۱۱، ۱۱۲
۵۳۴	قانون اختلاط هوران-ویدال، ۱۰۹، ۱۱۰
کربامیت، ۵۵۵	قانون اختلاط ونگ-سندلر، ۱۱۴
کره سخت، ۲۲۷، ۲۴۰، ۴۸۵	قانون آماگات، ۱۴۵، ۱۴۷، ۱۶۵
کره‌های سخت باردار، ۴۷۰	قانون اول ترمودینامیک، ۸، ۹
کسر مولی موضعی، ۳۸۰، ۳۸۱، ۳۸۲، ۳۸۵	قانون ترکیبی، ۱۰۶، ۱۱۵
۳۸۷، ۳۹۴، ۴۰۳، ۴۰۴، ۴۰۹، ۵۱۱، ۵۱۶	قانون دوم ترمودینامیک، ۴۷
۵۲۱، ۵۶۲	قانون رائول، ۲۵۵، ۲۶۱، ۲۹۵، ۳۳۸
کلازیوس-کلاپیرون، ۱۷۵	۳۴۳، ۳۸۳، ۴۰۰
کنت-آیزنبرگ، ۵۵۶	قانون رائولت، ۱۹۶
کولمب، ۲۰۶، ۲۰۷، ۲۰۹، ۴۷۲، ۴۷۵	قانون فاز، ۱۳۱، ۱۳۳، ۱۳۴، ۱۳۵، ۱۶۴، ۱۷۳
	قانون فوگاسیته لویس، ۱۴۵، ۱۴۶، ۱۶۰
<b>گ</b>	۱۶۶، ۱۶۵
گازهای آلاینده، ۴۳۵	قانون معکوس مربع فاصله، ۲۰۷
گرمای ویژه، ۱۲۵، ۲۰۱، ۲۴۷، ۴۱۳	قدرت یونی، ۴۷۸، ۴۸۰، ۴۸۴، ۴۸۸، ۴۹۶
گیس-دوهم، ۱۲۲، ۱۲۳، ۱۸۹، ۲۶۲، ۲۷۹	۴۹۷، ۵۰۱، ۵۰۸، ۵۰۹
۲۸۱، ۲۸۲، ۲۹۳، ۲۹۴، ۲۹۵، ۲۹۸، ۳۰۱	قسمت باقیمانده، ۳۹۲، ۴۲۸
۳۰۲، ۳۰۴، ۳۲۱، ۴۶۴، ۴۸۶، ۴۸۹، ۵۰۹، ۵۴۳	
گیس-هلموتز، ۱۲۲، ۲۷۷، ۳۵۹، ۳۶۱، ۳۸۸	
۵۲۸	



مدل اندرکنش یونی پیترز، ۴۹۵، ۵۰۰  
 مدل اولیه، ۴۷۰  
 مدل بروملی، ۴۹۵، ۴۹۶، ۵۶۱  
 مدل پیترز، ۴۸۸، ۵۰۰، ۵۰۳، ۵۰۵، ۵۶۳  
 مدل چن، ۵۰۶، ۵۱۵، ۵۱۶، ۵۶۲  
 مدل سه پسوندی مارگولس، ۳۹۱  
 مدل شبکه‌ای، ۳۶۲، ۳۶۳، ۳۸۰  
 مدل شبکه‌ای فلوری-هاگینز، ۳۶۲، ۳۸۰  
 مدل غیر تصادفی دو-مایع، ۳۸۹  
 مدل گرافیکی مایسنر، ۴۹۵، ۴۹۷، ۵۶۱  
 مدل گوگنهایم، ۴۹۵، ۵۵۶، ۵۶۱  
 مدل مایسنر، ۴۹۸، ۵۶۴  
 مدل ویریالی پیترز، ۵۶۱  
 مدل‌های برهم‌کنش خاص یونی گوگنهایم،  
 ۴۹۴، ۵۶۱  
 مدل‌های ترکیب موضعی، ۱۰۹، ۱۱۰، ۳۳۱،  
 ۳۷۹، ۳۸۴، ۴۰۲  
 مدل‌های ترکیب موضعی الکترولیتی، ۵۰۵  
 مدل‌های شیمیایی، ۵۶۱  
 مدل‌های فیزیکی، ۴۹۴، ۵۶۱  
 مرجع تصادفی، ۴۱۳، ۵۲۰  
 مشارکت تقریب بورن، ۵۰۹  
 مشارکت گروهی، ۳۹۹، ۴۱۳، ۴۱۵، ۴۱۸، ۴۲۹  
 معادلات حالت غیر مکعبی، ۵۱، ۷۰، ۷۷  
 معادله PR، ۱۵۶  
 معادله بنیادی گیس، ۴۵، ۴۶، ۷۶  
 معادله پتل-تجا، ۶۵  
 معادله پنگ-رابینسون، ۱۱۶

ل

لنارد-جونز، ۲۲۱، ۲۲۴، ۲۲۷، ۲۲۸، ۲۲۹،  
 ۲۴۱

م

ماکسول، ۱۳۷، ۱۵۰  
 مایسنر، ۴۴۷  
 مایسنر، ۴۶۸، ۴۹۷، ۴۹۸، ۴۹۹، ۵۰۰، ۵۶۴  
 متغیر متمرکز، ۱۶۶  
 متغیر مقداری، ۷، ۱۰، ۱۵  
 مجموعه شبکه، ۳۴۷  
 محلول ایده‌آل، ۱۸۸، ۲۵۱، ۲۵۲، ۲۵۳، ۲۵۴،  
 ۲۶۵، ۲۸۳، ۳۲۰، ۳۴۸  
 محلول پلیمر، ۳۶۳، ۳۷۲  
 محلول رقیق ایده‌آل، ۱۸۹  
 محلول‌های باقاعده، ۳۳۱، ۳۳۲، ۳۴۲، ۳۴۳،  
 ۳۵۷، ۳۷۴  
 محلول‌های غیر گرمایی، ۳۲۸، ۳۲۹، ۳۳۰،  
 ۳۳۲، ۳۶۳، ۳۶۸، ۳۷۳  
 محلول‌های کامل، ۳۲۸، ۳۳۱، ۳۹۲  
 محلول‌های گرمایی، ۳۲۸، ۳۳۰، ۳۳۱، ۳۳۲،  
 ۳۷۳، ۳۹۲  
 محلول‌های مجتمع، ۳۳۲، ۴۰۰  
 مخلوط تصادفی، ۳۵۴، ۳۵۸  
 مخلوط غیر تصادفی، ۳۵۸  
 مخلوط گاز ایده‌آل، ۹۷، ۱۳۹، ۱۴۱، ۱۴۲،  
 ۱۵۱، ۱۵۴، ۳۳۳، ۳۳۵، ۳۳۶  
 مخلوط مدل، ۸۴

۶۱۴ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

معادله ترکیبی گوگنهایم، ۳۹۶	معادله گیبس - هلموتز، ۳۹۶، ۴۰۷، ۴۰۸
معادله تعادلی، ۱۳۴، ۱۹۳، ۵۵۱، ۵۵۳	معادله مارگولس، ۳۱۸
معادله حالت، ۲۱، ۲۲، ۴۱، ۴۲، ۴۳، ۴۶، ۵۱، ۵۲، ۵۳، ۵۴، ۵۵، ۵۶، ۵۸، ۵۹، ۶۰، ۶۲، ۶۳، ۶۴، ۶۵، ۶۶، ۶۷، ۶۸، ۶۹، ۷۰، ۷۲، ۷۳، ۷۴، ۷۵، ۷۷، ۷۸، ۷۹، ۱۰۴، ۱۰۶، ۱۰۷، ۱۰۹، ۱۱۰، ۱۱۱، ۱۱۲، ۱۱۴، ۱۱۵، ۱۱۶، ۱۱۷، ۱۱۸، ۱۱۹، ۱۲۳، ۱۲۴، ۱۲۶، ۱۳۰، ۱۴۵، ۱۵۵، ۱۵۷، ۱۵۹، ۱۶۰، ۱۶۱، ۱۶۲، ۱۶۳، ۱۶۵، ۱۶۷، ۱۶۸، ۱۸۴، ۱۸۵، ۱۹۰، ۱۹۱، ۱۹۴، ۱۹۵، ۱۹۶، ۲۰۰، ۲۳۰، ۲۳۱، ۲۴۲، ۲۴۶، ۲۴۷، ۲۹۷، ۳۲۱، ۳۳۴، ۳۳۵، ۳۳۸، ۳۳۹، ۳۴۰، ۳۷۳، ۴۹۴، ۵۰۱، ۵۳۹، ۵۵۱، ۵۵۳	معادله مشخصه، ۷۴
معادله حالت ردلیخ- ونگ، ۱۴۵، ۱۲۶، ۱۲۳، ۱۱۵، ۱۱۲، ۱۰۷، ۱۱۲، ۱۱۵، ۱۲۳، ۱۴۵	معادله واندروالس، ۵۸، ۷۶، ۱۵۷
معادله حالت مکعبی، ۱۲۳، ۱۱۵، ۱۱۲، ۱۰۷، ۱۱۲، ۱۱۵، ۱۲۳، ۱۴۵	معادله ویلسون، ۳۸۳، ۳۸۴، ۳۸۹
معادله حالت ملکولی، ۵۱	معادله E-UNIQUAC-NRF، ۵۲۶، ۵۳۱
معادله حالت ویریال، ۱۱۹، ۱۶۷، ۱۹۵، ۲۳۱، ۲۴۲، ۲۴۶، ۲۹۷، ۵۰۱	معادله HKM، ۶۶، ۶۷
معادله دبی- هوکل، ۴۸۳، ۴۸۹، ۴۹۰، ۴۹۵، ۵۰۵، ۵۰۰	معادله N-Wilson-NRF، ۴۰۲، ۴۰۶
معادله دو پسوندی مارگولس، ۲۸۸، ۲۸۶	معادله NRTL، ۳۸۹، ۳۹۰
معادله ردلیخ- ونگ (RK)، ۱۶۱	معادله NRTL-NRF، ۴۰۲، ۴۰۳
معادله ستچنوف، ۵۴۰	معادله PR، ۱۵۶، ۱۶۰
معادله سوآو- ردلیخ- ونگ (SRK)، ۱۶۳	معادله RK، ۱۵۷، ۱۶۱
معادله فارتز، ۵۴۱	معادله SRK، ۱۵۷، ۱۶۳
معادله گیبس- دوهم، ۲۷، ۲۸، ۳۰، ۹۳، ۹۶	معادله UNIQUAC، ۳۹۳، ۴۰۱
۴۵۲، ۱۰۳، ۱۰۲، ۱۰۰	معادله UNIQUAC-NRF، ۴۰۲، ۴۰۷
	معادله vdW، ۱۵۶، ۱۵۷
	معقول، ۲۶۵
	مقدار نسبت اجزاء، ۱۸۵
	مکانیک آماری، ۷۰، ۱۱۴، ۲۰۰، ۲۲۲، ۲۳۱، ۲۳۲، ۲۴۱، ۳۴۶، ۳۹۲
	مکگلاشان، ۲۳۳، ۲۳۵
	ملکول قطبی، ۲۰۹، ۲۱۰، ۲۱۱، ۲۱۵
	ممان، ۲۰۲، ۲۰۶، ۲۰۸، ۲۰۹، ۲۱۰، ۲۱۱، ۲۱۲، ۲۱۳، ۲۱۴، ۲۱۵، ۲۱۶، ۲۱۷، ۲۲۰
	۲۲۱، ۲۲۸، ۲۳۸، ۲۳۹، ۲۴۷
	ممان القایی، ۲۱۴

نمایه ۶۱۵

- نرمالیزه کردن، ۲۶۱، ۲۶۲، ۲۶۵  
 نزدیکترین همسایگی، ۲۲۴، ۳۵۱  
 نظریه تک سیالی، ۱۰۵، ۱۲۳  
 نظریه حالت‌های متناظر، ۵۱، ۷۴، ۷۵  
 نظریه حالت‌های متناظر، ۲۳۰، ۲۳۱، ۲۳۸،  
 ۲۴۶، ۳۷۵، ۴۹۷  
 نظریه دبای- هوکل، ۴۶۸، ۴۶۹، ۴۷۰، ۴۸۰،  
 ۴۸۵، ۴۸۸، ۴۹۳  
 نظریه ملکولی حالت‌های متناظر، ۱۹۹، ۲۰۰  
 نظریه وان‌لار، ۳۳۲، ۳۳۸، ۳۳۹  
 نفوذ، ۲، ۲۰۷، ۲۰۸، ۲۲۲  
 نقصانی، ۲۳۱، ۲۳۲، ۲۳۳، ۲۳۸، ۲۳۹  
 نقطه بحرانی، ۵۰، ۶۲، ۶۴، ۶۶، ۱۷۶، ۱۸۵،  
 ۱۹۲، ۲۳۰، ۲۳۴، ۲۴۵، ۲۸۴، ۲۹۱، ۳۱۱،  
 ۳۱۳، ۳۱۵، ۳۱۷، ۳۱۸  
 نقطه جوش، ۶۲، ۱۹۴، ۱۹۵، ۲۹۲، ۲۹۳، ۲۹۶،  
 ۳۰۱، ۳۰۲، ۴۲۹، ۵۴۱  
 نقطه حباب، ۲۹۲  
 نقطه سه‌گانه، ۱۷۳، ۲۲۴  
 نقطه هم‌جوشانی، ۱۳۵، ۲۹۱  
 نمک‌های معدنی، ۴۳۳  
 نیروهای القایی، ۲۲۰  
 نیروهای الکترواستاتیک، ۲۰۲، ۲۰۶، ۴۶۹،  
 ۴۸۸، ۵۰۵  
 نیروهای اندرکنش القایی، ۲۱۴، ۲۱۶  
 نیروهای اندرکنش ملکول‌های غیر قطبی، ۲۱۷  
 نیروهای اندرکنش ملکولی، ۱۹۹، ۲۰۰، ۲۰۱،  
 ۲۰۲، ۲۰۶، ۲۴۵، ۲۶۷، ۳۲۸، ۳۳۱، ۳۳۲
- ممان دو قطبی، ۲۰۸، ۲۰۹، ۲۱۰، ۲۱۲، ۲۱۳،  
 ۲۱۴، ۲۱۵، ۲۱۶، ۲۱۷، ۲۲۱، ۲۲۸، ۲۳۸،  
 ۲۳۹، ۲۴۷  
 ممان دو قطبی دائمی، ۲۰۸، ۲۰۹، ۲۱۴، ۲۱۵،  
 ۲۱۶، ۲۲۸  
 منحنی اسپین نودال، ۳۱۶  
 منحنی بی‌نودال، ۳۱۶  
 منحنی دماهای کنسول بالا، ۳۱۵  
 منحنی دماهای کنسول بالا و کنسول پایین،  
 ۳۱۵  
 منطقی، ۶۹، ۲۶۵  
 مواد خالص، ۴، ۴۵، ۴۷، ۵۰، ۵۱، ۵۲، ۶۵،  
 ۷۳، ۷۷، ۹۶، ۱۰۴، ۱۰۵، ۱۲۰، ۱۲۲، ۱۲۳،  
 ۱۲۹، ۱۳۰، ۱۳۱، ۱۴۰، ۱۴۵، ۱۶۴، ۱۷۱،  
 ۱۷۲، ۱۷۴، ۱۷۶، ۱۷۷، ۱۹۰، ۱۹۳، ۱۹۹،  
 ۲۴۳، ۲۹۷  
 مولاریته، ۴۷۷، ۵۴۵، ۵۴۶  
 مولالیت، ۲۶۶، ۴۶۴، ۴۶۵، ۴۶۸، ۴۷۸، ۴۷۹، ۴۸۴،  
 ۴۸۸، ۴۹۵، ۴۹۶، ۴۹۸، ۵۰۱، ۵۰۳، ۵۰۹، ۵۱۵،  
 ۵۲۵، ۵۳۶، ۵۳۷، ۵۳۸، ۵۳۹، ۵۴۰، ۵۴۳، ۵۴۵،  
 ۵۴۶، ۵۴۷، ۵۵۰، ۵۵۱، ۵۵۳، ۵۶۱، ۵۶۳، ۵۶۴  
 مونت‌کارلو، ۵۲  
 می، ۲۲۱، ۲۲۳  
 میعان، ۱۷۳
- ن  
 ناپایداری، ۳۱۱، ۳۱۳، ۳۱۴، ۳۱۶، ۳۱۷، ۳۲۱،  
 ۳۸۴

۶۱۶ ترمودینامیک ملکولی تعادلات فازی محلول‌ها

هیدراسیون، ۵۳۹	۳۴۶، ۳۴۸، ۳۵۱، ۳۵۴، ۳۵۸، ۳۸۰، ۴۱۶،
	۴۲۸، ۴۶۹
و	
واندروالس، ۴۳، ۵۱، ۵۲، ۵۶، ۵۸، ۵۹، ۶۸،	نیروهای برد بلند، ۲۰۸، ۴۸۸، ۴۹۳، ۴۹۵،
۷۰، ۷۴، ۷۵، ۷۶، ۷۸، ۷۹، ۱۰۵، ۱۰۹، ۱۱۲،	۵۰۰، ۵۰۵، ۵۰۷، ۵۶۱
۱۲۴، ۱۵۶، ۱۵۷، ۱۶۰، ۱۶۴، ۱۶۵، ۲۰۰،	نیروهای برد کوتاه، ۳۵۱
۲۳۰، ۲۳۴، ۳۳۵، ۳۳۸، ۳۳۹، ۳۴۰، ۳۷۳،	نیروهای جاذبه، ۲۰۰، ۲۰۱، ۲۰۲، ۲۰۳، ۲۰۵،
۴۹۳، ۴۹۴، ۵۰۵	۲۱۳، ۲۱۹، ۲۲۰، ۲۲۱، ۲۲۶، ۲۴۵، ۳۳۸،
وان‌لار، ۳۳۱، ۳۳۲، ۳۳۳، ۳۳۴، ۳۳۶، ۳۳۷،	۳۴۰، ۳۸۰، ۴۸۸، ۴۹۳، ۴۹۴، ۴۹۵، ۵۰۱،
۳۳۸، ۳۳۹، ۳۴۲، ۳۴۶، ۳۷۳، ۳۷۴، ۳۸۳،	۵۰۵، ۵۶۱
۳۸۴، ۳۹۱، ۴۱۰	نیروهای دافعه، ۲۰۰، ۲۰۱، ۲۰۲، ۲۰۳، ۲۰۵،
ورود- خروج نمک، ۴۳۳	۲۲۱، ۲۲۵، ۲۲۶، ۲۴۵، ۴۶۹، ۴۹۴
ورود- نمک، ۵۳۹، ۵۴۰	نیروهای دیسپرشن، ۲۰۳، ۲۲۰، ۲۲۳، ۲۲۶،
ونگ- سندلر، ۱۱۴	نیروهای دیسپرشن (پراکندگی یا پراکنش)،
ویلسون، ۳۸۰، ۳۸۲، ۳۸۳، ۳۸۷، ۳۸۹، ۳۹۲،	۲۱۸
۴۰۲، ۴۰۳، ۴۰۶، ۴۰۹، ۴۱۰، ۴۱۶، ۴۱۷،	نیروهای ضعیف هسته‌ای، ۲۰۲، ۲۴۵
۴۱۹، ۴۲۷، ۴۲۸، ۴۲۹، ۴۳۰، ۵۱۰، ۵۱۷	نیروهای قوی هسته‌ای، ۲۰۲، ۲۴۵
ی	نیروهای کولمبی، ۴۶۹، ۴۸۸
یون، ۲۰۴، ۲۰۸، ۴۶۹، ۴۷۰، ۴۷۱، ۴۷۲، ۴۷۵،	نیروهای لندن، ۲۰۳، ۲۱۹
۴۷۶، ۴۷۸، ۴۸۰، ۴۸۱، ۴۸۳، ۵۰۶، ۵۰۸،	نیروهای مخصوص، ۲۰۳
۵۱۰، ۵۴۴، ۵۴۶، ۵۵۵	نیروی کل اندرکنش ملکولی، ۲۲۰
یون مشترک، ۵۴۴، ۵۴۶	نیمه تجربی، ۳۷۹، ۳۸۵، ۴۹۴
یون‌های با بارهای مخالف، ۴۹۵	ه
یونیزاسیون، ۵۵۲	هگزامتیل دی‌سایلوکزان، ۳۶۳
یونیکواک، ۴۲۹	همگن، ۴، ۲۳، ۱۳۰، ۱۳۱
	هنری، ۱۸۹، ۱۹۶، ۲۵۴، ۲۵۸، ۲۵۹، ۲۶۰،
	۲۶۱، ۲۶۲، ۲۶۵، ۲۷۰، ۲۸۳، ۲۸۴، ۳۲۰،
	۳۷۶، ۵۵۰، ۵۵۳، ۵۵۷، ۵۵۸، ۵۶۴