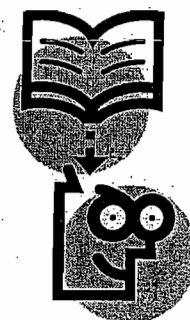


# Advanced Thermodynamics

## Topics:

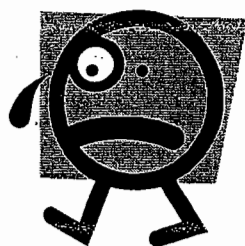
- *Thermodynamic Relations and Phase Equilibria*
- *Thermodynamic Properties*
- *Intermolecular Interactions (Molecular Thermodynamics)*
- *Fugacity in Gases and Liquid Mixtures*



❖ *The course will cover the first six chapters of the following text:*

## *"Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria"*

*J.M. Prausnitz,  
R.N. Lichtenthaler, and  
E. Gomes de Azevedo*



- *Term paper: 5 points*
- *Home works: 2 points*
- *Quizzes: 3 points*
- *Final exam: 10 points*

*Vafajoo*

وبلاگ تخصصی مهندسی مکانیک  
[www.Mech-88.blogfa.com](http://www.Mech-88.blogfa.com)





## فهرست مطالب :

- ← مفاهیم اولیه ترمودینامیک ..... ۱
- ← مفهوم اولیه تعادل ..... ۱
- ← مفاهیم ترمودینامیکی برای سیستم بسته همگن ..... ۱
- ← فرایندهای ترمودینامیکی ..... ۲
- ← قانون اول ترمودینامیک ..... ۳
- ← خواص ترمودینامیکی ..... ۳
- ← قانون دوم Fick ..... ۴
- ← آنتالپی سیستم بسته ..... ۴
- ← انرژی آزاد هلمهولتز ..... ۵
- ← انرژی آزاد گیبس ..... ۵
- ← مفاهیم ترمودینامیکی برای سیستم باز ..... ۶
- ← مفاهیم ترمودینامیکی برای سیستم بسته ناهمگن ..... ۸
- ← پتانسیل شیبیایی ..... ۹
- ← تعریف حالات استاندارد ..... ۹
- ← تعبیر فوگاسیتی ..... ۱۱
- ← معالی برای تعبیر مقدار فوگاسیتی ..... ۱۲
- ← محاسبات در مخلوطها ..... ۱۴
- ← پارامترهای پارسال مولار ..... ۱۵
- ← محاسبه فوگاسیتی براساس اطلاعات  $P_v$  ..... ۱۶
- ← محاسبه فوگاسیتی براساس  $P_v, T$  برای گاز ایده آل ..... ۱۷
- ← محاسبه فوگاسیتی براساس  $P_v, T$  برای گاز غیر ایده آل ..... ۱۷
- ← محاسبه فوگاسیتی براساس  $PVT$  برای گاز غیر ایده آل با قانون واندر والس ..... ۱۸
- ← محاسبه فوگاسیتی برای مایعات و جامدات ..... ۱۹
- ← محاسبه فوگاسیتی براساس اطلاعات  $T$  و  $V$  ..... ۲۰
- ← مثال اول برای محاسبه فوگاسیتی ..... ۲۲

- ۲۳ ← مثال دوم برای محاسبه فوگاسیته  
 ۲۴ ← مثال سوم برای محاسبه فوگاسیته  
 ۲۶ ← مثال چهارم برای محاسبه فوگاسیته  
 ۲۷ ← مروری بر روابط محاسبه فوگاسیته  
 ۲۹ ← نیروهای بین ملکولی برای سیستمهای تبادل و نفوذی  
 ۳۲ ← مثال برای انرژی پتانسیل  
 ۳۲ ← میان ۲ قطبی  
 ۳۴ ← میان ۴ قطبی  
 ۳۵ ← ذرات ۲ قطبی القایی  
 ۳۹ ← انرژی پتانسیل Mie  
 ۳۹ ← انرژی پتانسیل Lennard-Jons  
 ۴۱ ← محاسبه تابع پتانسیل برای چند ماکول  
 ۴۳ ← اثر ساختمان ملکولی بر نیروهای ملکولی  
 ۴۶ ← تعادل Donnan  
 ۴۸ ← تئوری ملکولی حالت متناظر  
 ۴۸ ← ترمودینامیک آماری  
 ۵۰ ← محاسبات با استفاده از ضریب بی مرکزی (۵)  
 ۵۲ ← تذکر برامون مطالب مهم فصل ۴ که در جزوه بیان نشده است  
 ۵۲ ← فوگاسیته مخلوط گازی  
 ۵۳ ← معادله حالت ویرال  
 ۵۵ ← روابط مهم برای تعیین ضرایب B و C در معادله ویرال  
 ۵۷ ← تعیین ضریب فوگاسیته برای گازهایی که از قانون ویرال پیروی نمی کنند  
 ۵۷ ← معرفی انواع توابع پتانسیل « آ »  
 ۵۷ ← تابع پتانسیل گازهای ایده آل  
 ۵۷ ← تابع پتانسیل کوه های صلب  
 ۵۸ ← تابع پتانسیل Suther land  
 ۵۸ ← تابع پتانسیل Lennard - Jons

- ۶۰ ————— Squire-well تابع پتانسیل  
 ۶۱ ————— Exp-6 تابع پتانسیل  
 ۶۱ ————— Kihara تابع پتانسیل  
 ۶۳ ————— « Stockmayer » تابع پتانسیل مولکولهای قطبی  
 ۶۵ ————— روابط تعیین ضریب دوم ویریا با کمک توابع پتانسیل  
 ۶۵ ————— رابطه تعیین ضریب دوم برای آرگون و متان و کریپتون و ...  
 ۶۶ ————— رابطه تعیین ضریب دوم برای آنگون و الفین با ۸۱ کربن  
 ۶۶ ————— Pitzer برای تعیین ضریب دوم ویریا با کمک ضریب بی مرکزی  
 ۶۷ ————— رابطه Tsonopoulos برای تعیین ضرایب دوم ویریا در سیال معمولی با اندازه مولکولی متوسط  
 ۶۷ ————— رابطه Tsonopoulos برای مولکولهای که پیوندهای روتاری دارند  
 ۶۹ ————— محاسبه ضریب سوم ویریا  
 ۷۰ ————— تابع پتانسیل برای ۳ ذره  
 ۷۱ ————— تعیین ضریب سوم ویریا برای گازها و مخلوط سیالات غیر قطبی  
 ۷۲ ————— تعیین ضریب سوم ویریا با استفاده از حالات متناظر  
 ۷۴ ————— Association و Dissociation دو مولکول  
 ۷۴ ————— دیمیریزاسیون مولکولها  
 ۷۶ ————— تعیین ضریب فوگاسیته در دیمیریزاسیون  
 ۷۷ ————— حلالیت جاذبات و مایعات در گاز متراکم  
 ۷۷ ————— حلالیت جاذب در گاز متراکم  
 ۸۰ ————— میزان حلالیت مایع در گاز متراکم  
 ۸۳ ————— فوگاسیته در مخلوط مایع - توابع اضافی  
 ۸۳ ————— محاسبات محلول ایده آل  
 ۸۴ ————— روابط مهم توابع اضافی  
 ۸۴ ————— اکتیویتی و ثابت اکتیویتی  
 ۸۵ ————— نرمالیزه کردن ضرایب اکتیویتی بر اساس قوانین راؤولت و هنری  
 ۸۵ ————— حالت اول نرمالیزه کردن : اگر قانون راؤولت صدق کند  
 ۸۶ ————— حالت دوم نرمالیزه کردن : اگر قانون هنری صدق کند

- ← مثالی برای محاسبه معادله‌های لا ۸۷
- ← ضریب اکتیویتی برای تعیین ضرایب فوگاسیتی اضافی مخلوط ۲-تایی ۸۷
- ← تعیین انرژی گیبس اضافی بارابطه مارگولس ۸۸
- ← تعیین انرژی گیبس اضافی با کمک بسط Redlich - Kister ۸۸
- ← تعیین انرژی گیبس اضافی با کمک نمودار  $\frac{g}{RT}$  و  $x_1$  ۸۹
- ← بیان انرژی گیبس اضافی توسط whol ۹۱
- ← معادله Van Laar: انرژی گیبس اضافی با اندازه متفاوت مولی ۹۱
- ← معادله مارگولس: انرژی گیبس اضافی با نیروی مولی متفاوت ۹۲
- ← معادله Scatchard - hamer: انرژی گیبس اضافی  $\frac{q_1}{q_2} = \frac{v_1}{v_2}$  ۹۲
- ← معادله NRTL: برای تعیین انرژی گیبس اضافی در مخلوط ۲-جزئی و حل نسبی ۹۴
- ← معادله UNIQUAC: برای تعیین  $q^E$  در تعادل مایع-مایع و مایع-بخار ۹۵
- ← تعیین ضریب فعالیت یک ترکیب با ترکیب دیگر ۹۷
- ← رابطه تعیین ضریب اکتیویتی  $\gamma_i$  و  $\ln \gamma_i$  و  $\ln \gamma_i$  ۹۸
- ← مراحل تعیین P باروش Barker در محاسبه  $\gamma_i$  ۹۹
- ← روشهای بررسی درستی ضریب اکتیویتی ۱۰۱
- ← آزمون شیب خط برای بررسی درستی ضریب اکتیویتی ۱۰۱
- ← آزمون انگرالی برای بررسی درستی ضریب اکتیویتی ۱۰۲
- ← پایداری در مخلوط ۱۰۳

### \* هماهنگی جزوه براساس کتاب Prausnitz:

- ← فصل اول و دوم کتاب صفحات یک تا ۱۴ جزوه
- ← فصل سوم کتاب صفحات ۱۴ تا ۲۸ جزوه
- ← فصل چهارم کتاب صفحات ۲۹ تا ۵۲ جزوه
- ← فصل پنجم کتاب صفحات ۵۲ تا ۸۳ جزوه
- ← فصل ششم کتاب صفحات ۸۳ تا ۱۰۶ جزوه
- ← APPENDIX J کتاب انتهای جزوه به صورت کپی شده موجود است

## \* فهرست جداول و نمودارها :

### \* فصل سوم کتاب :

- ← نمودار ضریب تراکم پذیری مخلوط نیتروژن - بوتان در  $171^{\circ}\text{C}$  ..... ۲۲
- ← نمودار ضریب فوگاسیته فاز بخار بر اساس داده های حجمی ۴ ترکیب ..... ۲۴
- ← فوگاسیته آب در ۳ دمای مختلف در حالت اشباع و در فشار ۴۱۴ bar ..... ۲۵
- ← ضریب تصحیح Poynting در دمای  $300^{\circ}\text{K}$  و فشارهای مختلف ..... ۲۵

### \* فصل چهارم کتاب :

- ← معان دو قطبی لحظه ای در مولکولهای مختلف ..... ۳۴
- ← معان ۴ قطبی در مولکولهای مختلف ..... ۳۴
- ← قابلیت قطبی کردن متوسط برای مولکولهای غیر متقارن ..... ۳۶
- ← نخستین پتانسیل یونیتراسیون در مولکولهای مختلف ..... ۳۷
- ← مقادیر نیروهای بین مولکولی بین ۲ مولکول متقارن در  $0^{\circ}\text{C}$  ..... ۳۹
- ← مقادیر نیروی بین مولکولی بین ۲ مولکول یکسان در  $0^{\circ}\text{C}$  ..... ۳۸
- ← نمودار تابع پتانسیل Mie برای مولکولهای غیر قطبی ..... ۳۹
- ← مقادیر پتانسیل Lennard-Jones تعیین شده بر اساس ضریب دوم ویریا ..... ۴۵
- ← نمودار تاثیر ساختار مولکولی بر روی آنتالپی مخلوط ..... ۴۳
- ← نمودار چند پروتئین بر اساس فشار اولیه بر سیستم اسفنج ..... ۴۵
- ← جدول ضریب دوم ویریا و وزن مولکولی چند پروتئین در نمودار صفحه ۴۵ ..... ۴۵
- ← جدول ضرایب بی مرکزی B برای چند مولکول ..... ۵۱

### \* فصل پنجم کتاب :

- ← نمودار داده های P و V و T برای محاسبه ضرایب B و C ویریا ..... ۵۴ و ۵۵
- ← نمودار ضریب دوم ویریا برای سیستم مخلوط ۲ جزئی ..... ۵۶
- ← نمودار ضریب سوم ویریا برای سیستم مخلوط ۳ جزئی ..... ۵۶
- ← نمودار محاسبات ضریب دوم ویریا با معادله Lennard-Jones ..... ۵۸
- ← مقادیر پتانسیل Lennard-Jones تعیین شده بر اساس ضریب دوم ویریا ..... ۵۹
- ← جدول  $\frac{6}{T_{min}}$  برای تابع پتانسیل Exp-۶ بر اساس پارامتر دافه (لا) ..... ۶۱
- ← ضریب دوم ویریا مناسبه شده بر اساس تابع پتانسیل Kihara ..... ۶۲

- ← پارامترهای مهم تابع پتانسیل Kihara براساس ضریب دوم ویرال ۶۳
- ← نمودار ضریب دوم ویرال براساس معادله Stockmayer در ماکولهای قطبی ۶۴
- ← معادله اساسی معادله Stockmayer برای چند سیال قطبی ۶۴
- ← ضریب دوم ویرال یک ماده با تابع پتانسیل Stockmayer در ماکولهای مختلف ۶۵
- ← مقایسه معادله B تجربی و محاسباتی در یک مخلوط ۲ گانه ۶۶
- ← نمودار حالات متناظر برای ضریب دوم ویرال براساس Mc. Glashen ۶۷
- ← جدول ضرایب معادله  $C_i = C_{i0} + \omega C_{i1}$  ۶۷
- ← ارتباط بین ضرایب ثابت  $a$  در معادله Tsonopoulos برای بعضی سیالات قطبی ۶۸
- ← نمودار ضریب سوم ویرال براساس پتانسیل Kihara ۶۹
- ← نمودار ضریب سوم ویرال برای توابع پتانسیل مختلف ۶۹
- ← نمودار ضریب سوم ویرال به صورت انرژی ۷۰
- ← جدول ضرایب سوم ویرال تجربی و محاسباتی برای تعدادی از عناصر آتایی ۷۱
- ← نمودار کاهش ضریب سوم ویرال براساس  $T_R$  ۷۲
- ← جدول ثوابت جران کلاسیک برای گازهای گوانتومی ۷۳
- ← نمودار ثابت دیمریزاسیون تعادلی ۷۵
- ← نمودار ضرایب فوگاسیته فاز بخار برای مخلوط اشیاع آب و اسید استیک ۷۶
- ← نمودار ضریب دوم ویرال بر حسب دما برای ترکیبات ۲ تایی ۷۷
- ← نمودار Enhancement factor براساس دانسیته مولی ۷۸
- ← نمودار حلالیت یخ دی اکسید کربن در هوا در فشارهای مختلف ۷۹
- ← نمودار حد گذر و حد حل حلالیت نفتالین در فشارهای مختلف با معادله Peng-Robinson ۷۹
- ← نمودار حد گذر و حد شدگی نفتالین در فشارهای مختلف با معادلات گوناگون حالت ۸۰
- ← نمودار حلالیت فاز بخار در رینتورن غلیظ در دمای  $50^\circ\text{C}$  ۸۲
- ← نمودار افزایش  $\phi$  برای ترکیب های مختلف براساس تغییرات فشار ۸۲
- ← نمودار ضریب ویرال تجربی برای مخلوط ۲ گانه براساس دما ۸۲
- ← نمودار هد در رفتن سدیستم جذب و حلالیت براساس تغییرات دما ۸۳

\* فصل ششم کتاب :

- ← نمودار Normalize کردن ضریب اکتیویتی ۸۶

- نمودار توزیع  $q^E$  برای معادله Redlich-Kister براساس هر کدام از ضرایب
- نمودار نسبت ضرایب اکتیویتی در یک مخلوط ساده
- نمودارهای نسبت ضرایب اکتیویتی در یک مخلوط چند ترکیبی
- نمودار ضرایب اکتیویتی برای سیستم دوگانه
- جدول ثوابت  $A'$  و  $B'$  برای نمودار صفحه ۹۲
- جدول ترکیب بخار تجربی و محاسباتی براساس داده های  $P-x$
- مقایسه منحنی معادله Wilson و Van Laar
- پارامترهای معادله NRTL براساس محاسبه داده های تعالی مایع - بخار و مایع - مایع
- بعضی از پارامترهای مهم معادله UNQUAC
- تعدادی نمودار  $P-x$  و  $T-x$  براساس معادله UNIQUAC
- جدول داده های تجربی در دماهای مختلف برای تعیین  $\alpha$  و  $\beta$
- جدول نتایج تجربی و محاسباتی در یک مخلوط ۲-تایی
- جدول ثابت های معادله:  $\frac{q^E}{RT} = x_1 x_2 [A' + B'(x_1 - x_2)]$
- نسبت ضرایب اکتیویتی  $\alpha_1$  به  $\alpha_2$
- انرژی گیبس مولی برای مخلوط شدن و نمودار  $T-x$  برای مخلوط فشار ثابت
- اکتیویتی ترکیب ۱ در مخلوط ۲ گانه مایع برای مقادیر مختلف  $\frac{A}{RT}$
- \* ضمیمه ها :

بعضی از روابط مهم ترمودینامیکی برای سیستم های بسته همگن

APPENDIX J : ثوابت و فاکتورهای تبدیل

تمامی جداول و نمودارهایی که فهرست گردیده است  
براساس گفته های خانم دکتر وفاجو و تاکید ایشان بر  
روی این جداول و نمودارها است \*

موجه

وبلاگ تفصیل مهندس مکانیک  
[www.Mech-88.blogfa.com](http://www.Mech-88.blogfa.com)



## «به نام خدا»

### \* مفاهیم اولیه ترمودینامیک :

« مفهوم اولیه تعادل : از دید ترمودینامیکی ، تعادل یعنی برابری اجزاء پتانسیل شیمیایی در فاز  $\alpha$  برابر با فاز  $\beta$  باشد . یعنی همه اجزاء در ۲ جزء باشند و اگر پتانسیل شیمیایی اجزاء را حساب کنیم ، پتانسیل شیمیایی هر جزء در  $\alpha$  برابر همان جزء در  $\beta$  می باشد . زمانی این محاسبات انجام می شود که در سیستم بسته و باز همگن و ناهمگن بیان شده است :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad i=1,2,\dots \quad \alpha, \beta$$

اگر انتقال جرم بین سیستم و محیط برقرار نباشد به آن سیستم بسته می گویند . در سیستم بسته انتقال دما می تواند صورت بگیرد . سیستم همگن ( هموژن ) به سیستمی می گویند که دانسیته در تمام نقاط یکسان باشد . سیستم ناهمگن ( هتروژن ) سیستمی است که دانسیته یکسان ندارد .  
با توجه به آنچه در بالا گفته شد سیستم هموژن بسته ، سیستمی است که انتقال جرم بین سیستم و محیط نداشته باشد و دانسیته آن نیز در تمام نقاط یکسان باشد .

در این درس تمامی مواردی که ما در نظر می گیریم بر اساس سیستم هموژن ( همگن ) بسته می باشد .

توجه

### « مفاهیم ترمودینامیکی برای سیستم همگن بسته » :

برای سیستم هموژن ( همگن ) بسته تغییرات کار و انرژی زمانی است که تغییرات انرژی درونی به صورت زیر باشد :

$$dU \leq dQ - dW$$

تغییرات انرژی داخلی سیستم بسته هموژن همیشه برابر و کوچکتر از  $Q$  و تغییرات کار است . برای اینکه به آن جهت داده شود به کار علامت  $(-)$  می دهند . در واقع این کار برای این است که به فرایند جهت داده شود . البته تعریف مثبت یا منفی بودن کار یا گرما کاملاً انتخابی است و بستگی به نظر شخص دارد . رابطه ای که برای گرما در رابطه  $dU$  وجود دارد عبارتست :

$$dQ = T_B dS$$

در رابطه ای که شما در بالا برای  $Q$  مشاهده می کنید ، آنتروپی را برای سیستم در نظر می گیرند و دما نیز دمای Bulk ( توده ) سیستم است . این دما را با  $T_B$  نشان می دهند .  
رابطه ای که برای تغییرات کار در رابطه  $dU$  داریم به صورت زیر است :

$$dW = P_{ex} dV$$

در رابطه ای که شما در بالا برای کار مشاهده می کنید ، تغییرات حجم در سیستم بستگی به فشار خارجی

دارد که این فشارخروجی را با  $P_{ex}$  (External به معنی خروجی) نشان می دهند. این فشار باعث می شود تا تغییرات حجم به صورت کار بیان شود.

همانطور که گفته شد رابطه  $dU$  موجود در سیستم همگن بسته به صورت زیر است :

$$dU = dQ - dW$$

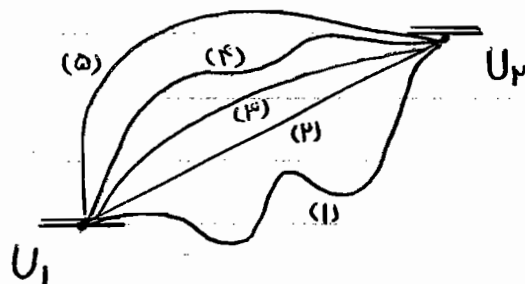
در رابطه بالا گاهی تساوی داریم و گاهی علامت کوچکتر که اگر تساوی در رابطه بالا باشد یعنی معادله برگشت پذیر است و اگر علامت کوچکتر باشد برگشت ناپذیر است.  $dQ$  همیشه برابر نیست، گاهی ممکن است کوچکتر باشد، به عبارت دیگر برای انرژی داخلی داریم :

تغییرات حجم و فشار آنتروپی سیستم < انرژی داخلی

توجه

آنچه در بالا مشاهده می کنید بر اساس نتیجه مستقیمی است که از روابط  $dQ$  و  $dW$  گرفته ایم

آنچه در بالا گفته شد، توابع حالت هستند یعنی دینامیک آنها مطرح است. در اینجا توابع تنها عباء و عقده را مطابق شکل رو بر و در نظر می گیرند :



توابع حالت وابسته به سائیه سیستم هستند.

در توابع حالت مقدار اختلاف  $U_1$  و  $U_2$  را در نظر

می گیرند و روابط هیچ وابستگی به مسیرها ندارد.

روابطی که گفته شد بسیار مهم است. برای اینکه از

این رابطه بتوانیم استفاده کنیم، باید برگشت پذیر بودن سیستم بررسی شود. وقتی سیستم برگشت پذیر

است که در آن تعادل داشته باشیم. هر تعادل را می بایست با تغییر فشار و حجم و... در نظر گرفت و بر

اساس آن برگشت پذیر بودن سیستم را مورد بررسی قرار داد.

ما در اینجا سیستم تعادلی را توضیح داریم. در ادامه می خواهیم فرق سیستم تعادلی با سیستم پایا را

بیان کنیم. با توجه به تعریف داریم :

\* سیستم تعادلی : سیستم تعادلی به سیستمی گفته می شود که برای تغییرات آن صفر باشد ( $net=0$ )

\* سیستم پایا : سیستم پایا (Steady State) به سیستمی گفته می شود که پارامترهای

آن تغییرات نسبت به زمان نداشته باشند. در سیستم پایا تغییرات زمانی داریم. به عبارت دیگر :

$$\frac{\partial}{\partial t} = 0 \quad (\text{در سیستم پایا})$$

تذکر

یک سیستم تعادلی ممکن است پایا باشد ولیکن سیستم پایا تعادلی نیست.

فرایند : به طور خلاصه تغییر در حالت تعادل را فرایند می گویند. یک سری از فرایندها برگشت پذیر

هستند. فرایندهای برگشت پذیر یعنی بتوانند به تغییرات اولیه برگردند. اگر یک فرایند به حالت اولیه

برنگشت آن فرایند برگشت ناپذیر می باشد.

← قانون اول ترمودینامیک : اگر یک فرایند برگشت پذیر باشد یعنی از حالت تعادل دور باشد

وقتی دوباره به حالت اول برمی گردد رابطه انرژی درونی تبدیل به تساوی می شود :

$$dU = dQ - dW \quad \begin{cases} \rightarrow dQ = T dS \quad (T = T_b) \\ \rightarrow dW = P dV \quad (P = P_{ex}) \end{cases}$$

(تغییرات انرژی درونی)

رابطه ای که بدست آمد ، برای فرایند برگشت پذیر است. این رابطه را می توان به عنوان معادله پایه در نظر گرفت. با داشتن این رابطه خواص سیستم را در نظر می گیرند. به عنوان مثال در فرایندهای (حجم ثابت) و (آنتروپی ثابت) زیر داریم :

فرایند حجم ثابت :  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$   $dV = 0$

فرایند آنتروپی ثابت :  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$   $dS = 0$

با داشتن تغییرات انرژی درونی با آنتروپی و حجم می توان رابطه اساسی و پایه را برای ترمودینامیک بدست آورد. این روابط برای تبدیل آنها به یکدیگر و آنتروپی می گویند.

← خواص ترمودینامیکی : خواص ترمودینامیکی به ۲ دسته زیر تقسیم بندی می شوند :

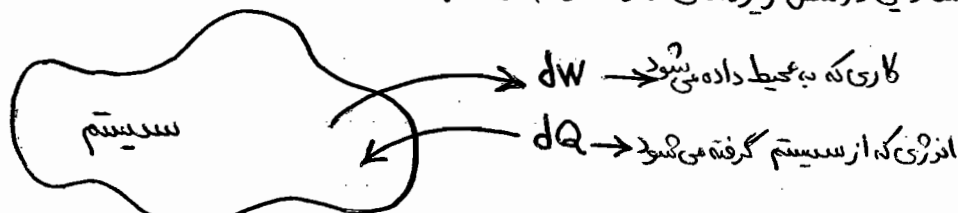
- ① شدتی یا متمرکز : این خواص تغییر نمی کنند و عبارتند از : فشار، دما، دانسیته ، جرم حجمی و ...
  - ② خواص وابسته : این خواص وابسته به اندازه ، مقدار و طول هستند
- خاصیت اول قابل اندازه گیری است.

با توجه به قانون اول ترمودینامیک برای کار و گرما داریم :

$$\begin{cases} \text{گرما} & dQ = T dS \\ \text{کار} & dW = -P dV \end{cases}$$

تغییرات انرژی درونی به صورت تغییرات آنتروپی در دما ثابت نوشته می شود. طبق این قانون حرارت با کار رد و بدل می شود و علامت مثبتی به خاطر خلاف جهت بودن کار با انرژی است. این گفته به صورت نمادین در شکل زیر نشان داده شده است :

توجه :  
این سیستم بسته هموزن است \*



از این روابط درجه آزادی سیستم را می توان در نظر گرفت. پارامترهای  $S$  و  $V$  درجه آزادی سیستم را مشخص می کند. درجه آزادی در فرایند برگشت پذیر ۲ مورد است که میزان آزادی را تعیین می کند.

برای انرژی درونی پارامترهای زیر مهم است. اگر ۲ مورد از این ۳ مورد زیر را داشته باشید می توانید مورد سوم را هم محاسبه کنید :

$$(U, S, V)$$

به این پارامترها گروه های اساسی یا (Fundamental Group) می گویند.

$$F = 2 - M + N - 2 - S$$

درجه آزادی :

(  $N$  : تعداد اجزاء /  $M$  : تعداد فازها /  $2$  : واکنشهای مستقل /  $S$  : تعداد محدودیتها )

در معایب درجه آزادی این موارد را می بایست در نظر گرفت :

- \* فازهای مختلف گاز همگی یک فاز محسوب می شوند .
- \* درماینات اختراج پذیر، یک فاز محسوب می شوند .
- \* نقطه آذوقه تروپ ایجاد محدودیت می کند . زیرا  $y = x$
- \* محصولات اگر در فاز گاز باشند، جزء مولی آن با هم برابر است .

در قبل گفته بودیم که اگر سیستم ما برگشت پذیر باشد رابطه گرمایی ما به صورت زیر در می آید :

$$dQ = T dS$$

اگر چنانچه رابطه ما برگشت ناپذیر باشد، آنگاه داریم :

$$\frac{dQ}{T} < dS$$

تغییرات آنتروپی بزرگتر از  $\frac{dQ}{T}$  است .

باتوجه به آنچه که در بالا گفته شد قانون دوم Fick به صورت زیر بیان می شود :

← قانون دوم Fick : اگر تغییری در حرارت سیستم داده شود، تغییرات حرارت در ما

ثابت باعث تغییرات آنتروپی می شود . اگر این تغییرات با هم برابر باشند واکنش برگشت پذیر و اگر برابر نباشند واکنش برگشت ناپذیر است .

← آنتالپی سیستم بسته : طبق تعریف رابطه ای که برای آنتالپی وجود دارد به صورت زیر است :

$$H = U + PV \longrightarrow dH = dU + d(PV) \quad \text{تغییرات آنتالپی}$$

$$dH = dU + P dV + V dP$$

$$\leftarrow \text{طبق قانون اول ترمودینامیک} \quad dU = T dS - P dV$$

$$dH = (T dS - P dV) + P dV + V dP$$

پس از ساده سازی

$$dH = T dS + V dP$$

در رابطه بدست آمده در بالا ، اگر فرایند ما برگشت پذیر نباشد ، علامت تساوی به علامت کوچکتر تبدیل می گردد .

اگر در رابطه آنتالپی  $S$  و  $P$  ثابت باشند با توجه به رابطه بالا  $dP = 0$  و  $dS = 0$  آنگاه  $dH$  برابر با صفر

و یا کوچکتر از صفر می شود . تغییرات آنتالپی زمانی صفر می شود که فرایند برگشت پذیر و زمانی کوچکتر از صفر

می شود که برگشت ناپذیر باشد :

$$\begin{aligned} dP = 0 \quad \text{فشار ثابت} \\ dS = 0 \quad \text{آنتروپی ثابت} \end{aligned} \longrightarrow dH \leq T dS + V dP \longrightarrow \boxed{dH \leq 0}$$

← انرژی آزاد هلمهولتز: طبق تعریف رابطه‌ای که برای انرژی آزاد هلمهولتز وجود دارد به صورت روبرو است:

$$A = U - TS$$

$$\Rightarrow dA = dU - d(TS)$$

$$dA = dU - TdS - SdT$$

$$\leftarrow dU = TdS - PdV \quad \leftarrow \text{طبق قانون اول ترمودینامیک}$$

$$dA = (TdS - PdV) - TdS - SdT$$

پس از ساده سازی

$$\boxed{dA = -PdV - SdT}$$

در رابطه بدست آمده در بالا، اگر فرایند ما برگشت پذیر نباشد، علامت تساوی به علامت کوچکتر تبدیل می‌گردد. اگر در رابطه انرژی آزاد هلمهولتز  $T$  و  $V$  ثابت باشند یا توجه به رابطه بالا  $dT$  و  $dV$  هم برابر با صفر و یا کوچکتر از صفر می‌شود. تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز زمانی صفر می‌شود که فرایند برگشت پذیر و زمانی کوچکتر از صفر می‌شود که برگشت ناپذیر باشد:

$$\begin{array}{l} dT=0 \text{ دما ثابت} \\ dV=0 \text{ حجم ثابت} \end{array} \Rightarrow dA \leq -PdV - SdT \Rightarrow \boxed{dA \leq 0}$$

برای انرژی آزاد هلمهولتز پارامترهای زیر مهم هستند:

$$(A, T, V)$$

به این پارامترها گروه‌های اساسی (Fundamental Group) برای انرژی آزاد هلمهولتز می‌گویند. اگر ۲ مورد از این ۳ مورد را داشته باشیم می‌توان مورد سوم را هم حساب کرد.

← انرژی آزاد گیبس: این انرژی آزاد عمل انرژی آزاد هلمهولتز است با این تفاوت

که در معادله انرژی آزاد گیبس آنالژی به جای انرژی درونی قرار گرفته است:

$$\left. \begin{array}{l} \text{انرژی آزاد گیبس} \rightarrow G = \textcircled{H} - TS \\ \text{انرژی آزاد هلمهولتز} \rightarrow A = \textcircled{U} - TS \end{array} \right\} \leftarrow \begin{array}{l} \text{به دور پارامتری که باعث} \\ \text{تفاوت این ۲ انرژی شده} \\ \text{خط کشیده ایم} \end{array}$$

همانطوری که مشاهده می‌کنید، طبق تعریف رابطه‌ای که برای انرژی آزاد گیبس داریم به صورت زیر است:

$$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - d(TS)$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$\leftarrow dH = TdS + VdP \quad \leftarrow \text{طبق رابطه آنالژی سیستم بسته}$$

$$dG = (TdS + VdP) - TdS - SdT$$

$$\boxed{dG = VdP - SdT}$$

در رابطه بدست آمده در صفحه قبل، اگر فرایند برگشت پذیر نباشد، علامت تساوی به علامت کوچکتر تبدیل می شود. اگر در رابطه انرژی آزاد گیبس  $P$  و  $T$  ثابت باشند، با توجه به رابطه انرژی آزاد گیبس  $dP=0$  و  $dT=0$  آنگاه  $dG$  برابر با صفر و یا کوچکتر از صفر می گردد. تغییرات انرژی گیبس زمانی صفر می شود که فرایند برگشت پذیر و زمانی کوچکتر از صفر می شود که فرایند برگشت ناپذیر شود:

$$\begin{array}{l} dP=0 \text{ فشار ثابت} \\ dT=0 \text{ دما ثابت} \end{array} \Rightarrow dG \leq VdP - SdT \Rightarrow \boxed{dG \leq 0}$$

برای انرژی آزاد گیبس پارامترهای زیر مهم است:

$$(G, P, T)$$

به این پارامترها گروه های اساسی (fundamental Group) برای انرژی آزاد گیبس می گویند. اگر ۲ مورد از این ۳ مورد را داشته باشیم می توانیم مورد سوم را هم بدست بیاوریم.

معادلاتی که گفته شد به جز  $dU$  که با توجه به تعاریفی که وجود دارد و پارامترهای نقطه ای هستند و بستگی به مسیر ندارد، چه سیستم برگشت پذیر و چه برگشت پذیر نباشد. اگر  $S$  و  $P$  برابر باشند همیشه مساوی برابر خواهد شد.

مفاهیم ترمودینامیکی برای سیستم همگن باز:

اگر سیستم باز باشد، تغییرات جرم داریم و آن را باید با انتقال جرم در نظر بگیریم. بنابراین همان روابط گفته شده را به همراه روابط مربوط به انتقال جرم برای آن در نظر می گیریم. برای سیستم بسته انرژی درونی وابسته به  $S$  و  $V$  بود که به طور خلاصه برای سیستم بسته داریم:

$$U = U(S, V)$$

ولیکن در سیستم باز انرژی درونی به جزء  $S$  و  $V$  به اجزاء سیستم هم بستگی داشت. به طور خلاصه

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_m)$$

بنابراین برای تغییرات انرژی درونی برای سیستم باز داریم:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i + \dots$$

در این جا برای قسمت اجزاء  $n_i$  از سیلکا استفاده می کنیم که داریم:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_{i=1}^m \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i$$

طبق تعریف تغییرات انرژی درونی  $n_i$  را بتانسیل شیمیایی می گویند و در حجم ثابت و آنترپی ثابت عبارتست از:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \mu_i$$

بنابراین طبق این تعریف انرژی درونی را براساس بتانسیل شیمیایی می نویسیم و داریم:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i$$

بتانسیل شیمیایی تابع تعدادمول  $n_i$ ، دما و فشار است. به همین ترتیب  $dH$  برای سیستم باز به صورت زیر است:

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i$$

همچنین برای انرژی آزاد هلنولتز نیز داریم:

$$dA = -PdV - SdT + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i$$

سرانجام برای انرژی آزاد گیبس نیز داریم:

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i$$

راههای پیدا کردن انرژی شیمیایی یک جزء در داخل فاز به صورت زیر است:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}$$

همه این موارد امکان پذیر است ولی بتانسیل شیمیایی خاصیت Partial Molar quantiti می گویند که به صورت زیر تعریف می شود:

$$\left( \frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}} = \bar{m}_i$$

$P, V$  ثابت هستند

برای اساس Partial Molar quantiti فقط برای انرژی گیبس برقرار است. این خواص را خواص بارشال می گویند و روی آن را علامت (-) می گذارند و داریم:

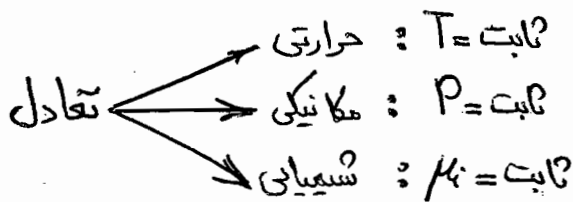
$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} = \bar{g}_i$$

بنابراین برای سیستم همگن و باز و بسته صحبت شد که دانسته در تمام نقاط ثابت باشد و برای سیستم هتروژن مباحث نیز وجود دارد.

## ← مفاهیم ترمودینامیکی برای سیستم ناهمگن :

اگر سیستم هتروژن (ناهمگن) باشد، بسته به باز یا بسته بودن مقادیر فرق می کند و به سیستم باز یا بسته هتروژن معروف است. اصولاً تعادل برای سیستم هتروژن گفته می شود و بحث هتروژن از چند دید

قابل بررسی است که این تعادل ها عبارتند از :



اگر سیستم تعادل شیمیایی داشته باشد، تعادل حرارتی و تعادل مکانیکی هم دارند که خود  $\mu$  تابع  $P$  و  $T$  هستند. در فاز غیر همگن  $\mu$  جزء است داریم :

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(n)}$$

برای تعادل حرارتی

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(n)}$$

برای تعادل مکانیکی

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(n)} \quad (i=1, 2, \dots, n)$$

برای تعادل شیمیایی

برای همه اجزاء می بایست این روابط را نوشت که تابع  $\mu$  فاز  $m$  جزء است. هر فاز یک سیستم باز هستند ولی در کل سیستم بسته است. اگر سیستم هتروژن بسته باشد مجموع آن سیستمها ناهمگن بسته داریم. برای هر سیستم می توان رابطه ناهمگن باز را نوشت.

$$dG^\alpha = V^\alpha dP - S^\alpha dT + \sum_{i=1}^m \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

$$dG^\beta = V^\beta dP - S^\beta dT + \sum_{i=1}^m \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

$$\vdots$$

$$dG^m = V^m dP - S^m dT + \sum_{i=1}^m \mu_i^m dn_i^m$$

تعادل در  $\alpha$  و  $\beta$  و  $\dots$  و  $m$  باید برابر باشد بنابراین :

$$\left. \begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta = \dots = T^m \\ P^\alpha &= P^\beta = \dots = P^m \end{aligned} \right\}$$

برای سیستم هتروژن بسته تعادلی

با توجه به آنچه در بالا گفته شد داریم :

$$V^\alpha dP = V^\beta dP = \dots = V^m dP = 0$$

$$S^\alpha dT = S^\beta dT = \dots = S^m dT = 0$$

بنابراین رابطه  $dG$  به صورت زیر درمی آید :

$$dG = \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i$$

از اینرو برای  $dG$  کل به صورت زیر می شود :

$$dG_t = dG^\alpha + dG^\beta + \dots + dG^m$$

$$\sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta + \dots + \sum \mu_i^\pi dn_i^\pi$$

این سیستم را برای سادگی و ملموس بودن برای فاز  $\alpha$  و  $\beta$  به صورت زیر می شود:

$$dG_t = dG_\alpha + dG_\beta \longrightarrow dG = \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

چون در حالت تعادل  $dG_t = 0$  است بنابراین داریم:

$$\sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0$$

چون تعادل برقرار است  $(\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta)$  بنابراین رابطه بالا به صورت زیر است:

$$dn_{i,t} = dn_i^\alpha + dn_i^\beta = 0 \longrightarrow dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$$

چون سیستم کلی بسته است بنابراین تغییرات مول باید مغض باشد. برای داشتن تعادل شیمیایی

باید بتانسیل شیمیایی اجزاء باهم برابر باشد. چون سیستم بسته است و تعادل برای سیستم بسته در ترموی گیریم.

### ◀ بتانسیل شیمیایی :

در بحث تعادل ثابت بودن  $T$  و  $P$  اساس کارها را تشکیل می دهد. بتانسیل شیمیایی مقدار عطلق ندارد و محاسبه آن بر اساس سایر متغیرها صورت می گیرد. بتانسیل شیمیایی با ارسال آزاد انرژی گیبس آزاد تغییر می شود. این محاسبات بر اساس اختلاف با Base صورت می گیرد. این بتانسیل از طریق تابع انرژی آزاد گیبس عبارتست از:

$$dG = VdP - SdT$$

$$\left. \frac{\partial (dG)}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_j} = \underbrace{\left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}}_{\text{آنتروپی پارشال مولار}} - \underbrace{\left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}}_{\text{حجم پارشال مولار}}$$

مقدار پارشال مولار برای گیبس

$$\boxed{d\bar{g}_i = \bar{v}_i dP - \bar{s}_i dT}$$

پارشال مولار انرژی گیبس همان بتانسیل شیمیایی است. روابطی که در بالا حساب شد برای ماده خالص است بنابراین برای پارشال مولار یا مولاریکسان داریم:

$$\bar{v}_i dP - \bar{s}_i dT = d\mu_i$$

$$\mu_{i(T,P)} = \mu_{i(T^*,P^*)} + \int_{T^*}^T \bar{s}_i dT + \int_{P^*}^P \bar{v}_i dP$$

نتیجه

در محاسبات شیمیایی می بایست حالت استاندارد را حساب کرد و از روی آن مبنای مقدار بتانسیل شیمیایی را بدست آورد

### \* تعریف حالت استاندارد :

برای این حالت می بایست حالت ماده، دما و فشار را حساب کرد. اگر یک سیستم ایده آل داشته باشیم

حالت استاندارد را یک اتمسفر در ترموی گیریم:

$$\Rightarrow \bar{v}_i = \frac{RT}{P} \Rightarrow \mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

## توجه: در روابط ترمودینامیکی علامت $(^\circ)$ (به عنوان مثال $P^\circ$ و $M^\circ$ ) بیانگر حالت استاندارد است

ارزش این رابطه برای محاسبه توانایی شیمیایی در فشار و دما معین می‌کنیم. کشفی به نام لوئیس برعکس همین روابط فوقانیته را به صورت زیر تعریف کرد:

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ}$$

فشارها به صورت فشار تصحیح شده در نظر گرفت. طبق تعریف برای هر ماده جامد، مایع و گاز ایده آل و غیر ایده آل صغیر است، چون دما را ثابت گرفته ایم. دما باید دمای استاندارد باشد ولی فشار می‌تواند هر فشاری باشد. با استفاده از این ۲ معادله می‌توان نتیجه گرفت که فوقانیته گاز ایده آل خالص همان فشار است. اگر گاز ایده آل و ناخالص باشد فوقانیته جزئی است. با توجه به اینکه هر سیستمی در فشار خیلی پایین مثل گاز ایده آل عمل می‌کند بنابراین نسبت  $\frac{f_i}{P \cdot y_i}$  در فشار کم به سمت یک میل می‌کند:

$$P \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{f_i}{P \cdot y_i} \rightarrow 1$$

بنابراین لوئیس نسبت فوقانیته به فوقانیته استاندارد را با اکتیویته تعریف کرد که عبارتست از:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ}$$

$f_i^\circ$  را معمولاً برابر با یک اتمسفر می‌گیرند

هزنیپ اکتیویته بیان می‌کند که یک ماده نسبت به گاز ایده آل چقدر اکتیو تر است و اکتیویته ماده به حالت

استاندارد چقدر اکتیو تر است. بر اساس توانایی

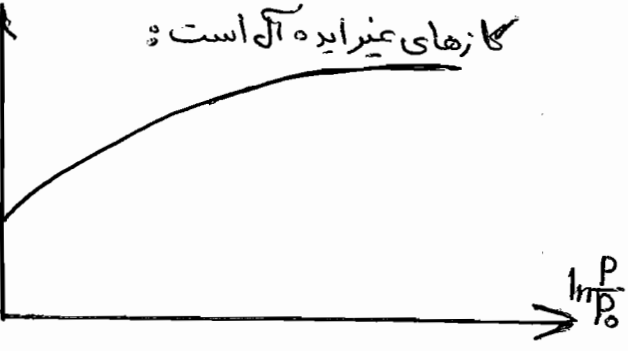
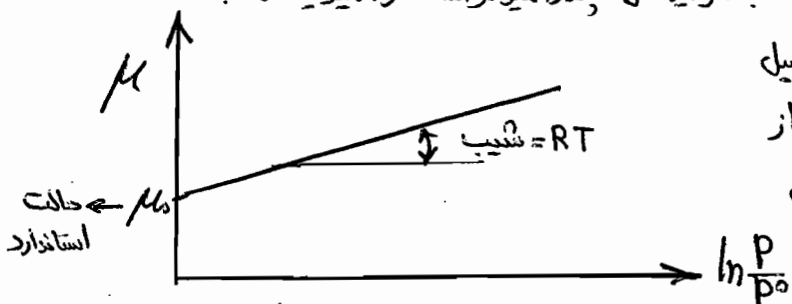
شیمیایی می‌توان دوری و نزدیکی رفتار یک گاز

نسبت به گاز ایده آل را در نظر گرفت به عنوان

مثال در نمودار مقابل داریم:

اگر نمودار خطی باشد مربوط به گاز ایده آل و بنا به این نمودار غیر خطی نمود (نفاذ گردد) مربوط به

گازهای غیر ایده آل است:



« ایده آل »

« غیر ایده آل »

برای محاسبه این نمودار از رابطه لوئیس استفاده می‌کنیم:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ}$$

اگر برای فوقانیته بنویسیم برای حالت خالص و غیر خالص می‌بایست روابط را جدا نوشت. برای

معادله تپانسیل شیمیایی یک مرتبه از تعریف تپانسیل شیمیایی استفاده می‌کنیم. تپانسیل شیمیایی عبارتست از:

(A)

$$d\mu_i = \bar{V}_i dP - S_i dT$$

(T ثابت است)

رجوع شود به صفحه 9 جزوه

یک مرتبه از رابطه لوکیس مشتق می‌گیریم و داریم:

(B)

$$d\mu_i = RT d \ln f_i$$

از رابطه (A) و (B) و برابر قرار دادن آن رابطه با هم می‌گیریم:

$$\bar{V}_i dP = RT d \ln f_i$$

اگر ماده خالص باشد رابطه به صورت زیر درخواهد آمد:

$$V_i dP = RT d \ln f_i$$

توجه

اگر ماده‌ای خالص باشد مقدار  $(\bar{M} = M)$  می‌گردد (خواص جرمی برابر خواص متوسط می‌شود)

از آنجایی که محاسبات ما برای گاز ایده آل است به جای آن معادله برای گاز ایده آل را قرار می‌دهیم:

$$PV = ZRT \rightarrow V = \frac{ZRT}{P}$$

$$V = \frac{ZRT}{P} \rightarrow V_i dP = RT d \ln f_i \Rightarrow \frac{ZRT}{P} dP = RT d \ln f_i$$

$$Z \frac{dP}{P} = d \ln f_i$$

به طرفین رابطه ای که داخل کادر برای ما بدست آمد  $-\frac{dP}{P}$  اضافه می‌کنیم:

$$Z \frac{dP}{P} - \frac{dP}{P} = d \ln f_i - \frac{dP}{P} \leftarrow \frac{dP}{P} = d \ln P$$

$$(Z-1) \frac{dP}{P} = d \ln \frac{f_i}{P}$$

$$\int_0^P \frac{(Z-1)}{P} dP = \ln \left( \frac{f_i}{P} \right)$$

نسبت فوگاسیته به فشار را با ضریب فوگاسیته  $\phi$  می‌شناسیم که داریم:

$$\phi_i = \frac{f_i}{P}$$

برای گاز ایده آل  $(Z=1)$  بنابراین  $(P=f_i)$  و در نتیجه داریم:

$$Z=1 \rightarrow f_i=P \rightarrow \phi=1$$

بنابراین برای حالت ایده آل می‌توانیم بنویسیم:

$$d\mu_i = RT d \ln P \leftarrow \text{گاز ایده آل}$$

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \leftarrow \text{گاز غیر ایده آل}$$

همانگونه که از معادله نیز مشخص است برای تعیین فوگاسیته باید Z را محاسبه کرد که برای محاسبه Z

می‌بایست به یکی از ۳ طریق زیر عمل کرد:

(1) معادله حالت را دانسته باشیم (Equation of state)

(2) مقادیر عددی P و T تجربی را دانسته باشیم.

(3) از طریق معادلات حالات متناظر عمل بنماییم.

11

$$\int_0^P \frac{Z-1}{P} dP = \ln\left(\frac{f}{P}\right)$$

① از Z معادله حالت استفاده می‌کنیم :  
برای این کار می‌توانست انتگرال رو بر و را حساب بنماییم :

به عنوان مثال رابطه‌ای که برای «کره‌های صلب» وجود دارد عبارتست از :

$$P(V-nb) = nRT$$

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V}\right)(V-nb) = nRT$$

همچنین رابطه معادله واندروالس عبارتست از :

توجه کنید که هرچه پارامترهای بیشتر باشند دقت محاسبات بالاتر می‌رود ولی نیروهای جاذبه و دافعه مولکولی تأثیر بیشتر پیدا می‌کند. نفسی هر کدام از پارامترها نیز بررسی می‌گردد.

با توجه تعریف رابطه «کره‌های صلب» که در بالا گفته شد اگر بخواهیم فوگاسیته را حساب کنیم به صورت زیر عمل می‌کنیم :

$$P(V-nb) = nRT \rightarrow PV - Pnb = nRT \rightarrow \frac{PV}{RT} - \frac{Pb}{RT} n = n$$

با توجه به ضریب گازهای واقعی Z داریم :

$$\boxed{Z = \frac{PV}{RT}} \rightarrow \frac{PV}{RT} - \frac{Pb}{RT} n = n \Rightarrow Z = n + n\left(\frac{Pb}{RT}\right) \Rightarrow \boxed{Z = n\left(1 + \frac{Pb}{RT}\right)}$$

رابطه‌ای که در بالا برای Z بدست آوردیم را در معادله انتگرالی زیر که برای محاسبه فوگاسیته بدست آورده بودیم

$$\int_0^P \frac{Z-1}{P} dP = \ln\left(\frac{f}{P}\right) \Rightarrow \int_0^P \frac{\left[n\left(1 + \frac{bP}{RT}\right)\right] - 1}{P} dP = \ln\left(\frac{f}{P}\right)$$

قرار می‌دهیم :

$$\boxed{Z = n\left(1 + \frac{bP}{RT}\right)}$$

پس از محاسبات ریاضی و ساده سازی روابط رابطه فوگاسیته به صورت زیر است :

$$f = P \exp\left(\frac{bP}{RT}\right) \quad \boxed{b = \frac{4}{3} \pi N_0 d^3}$$

مثال) گاز ازت  $N_2$  با قطر  $d = 4 \text{ \AA}$  و فشار  $P = 100 \text{ atm}$  و  $T = 300^\circ \text{K}$  موجود است مقدار فوگاسیته

را برای این کار حساب کنید :

$$f = P \exp\left(\frac{bP}{RT}\right)$$

حل) با توجه به رابطه بالا داریم :

$$b = \frac{4}{3} \pi N_0 d^3 \rightarrow b = \frac{4}{3} (\pi) (6.02 \times 10^{23} / \text{mol}) (4 \times 10^{-10})^3 (100)^{-3}$$

بجای تبدیل متر به سانتی متر آمده

$$f = (100) \exp\left(\frac{(b) 100}{(8.314 \times 10^3) \times 300}\right) \rightarrow f = \checkmark$$

برای محاسبه فوگاسیته از طریق معادله حالت واندروالس به صورت صنف به عمل می‌کنیم . معادله واندروالس

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V}\right)(V-nb) = nRT$$

عبارتست از :

رابطه‌ای که برای واندروالس بدست آمده پس از انجام محاسبات ریاضی و ساده‌سازی و همچنین قراردادن ضریب گازهای واقعی (Z) رابطه مایه صورت زیر درمی‌آید:

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} - \frac{a}{VRT} = 1 + \frac{b}{V} + \left(\frac{b}{V}\right)^2 + \dots - \frac{a}{VRT}$$

$$= 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots$$

$$= 1 + A_1 P + A_2 P^2 + A_3 P^3 + \dots$$

همانطور که ملاحظه می‌فرمایید، در خط دوم رابطه مایه بر حسب V مرتب شده است. ولی در خط سوم ما رابطه را بر حسب P تبدیل کرده ایم. چون رابطه فوگاسیتی را که می‌خواهیم بدست بیاوریم بر مبنای فشار است. وقتی رابطه از حجم به فشار تغییر ماهیت بدهد، بنابراین ضرایب ثابت آن هم تغییر می‌کند. ما ضرایب A را نمی‌دانیم بنابراین آن را A قرار می‌دهیم. برای بدست آوردن ضرایب A به صورت زیر عمل می‌کنیم:

$$PV = ZRT \Rightarrow \frac{1}{V} = \frac{P}{ZRT} \rightarrow \text{قانون عمومی گاز واقعی}$$

بنابراین در رابطه مرتب شده بر حسب V به جای  $\frac{1}{V}$  مقدار  $\frac{P}{ZRT}$  را جایگزین می‌کنیم:

$$\boxed{\frac{1}{V} = \frac{P}{ZRT}} \quad Z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots \rightarrow Z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{P}{ZRT} + b^2 \left(\frac{P}{ZRT}\right)^2 + \dots$$

رابطه محاسبه شده بالا را برابریا رابطه مرتب شده بر حسب P قرار می‌دهیم:

$$1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{P}{RTZ} + b^2 \left(\frac{P}{RTZ}\right)^2 + \dots = 1 + A_1 P + A_2 P^2 + A_3 P^3 + \dots$$

حال رابطه‌ای را که در بالا بدست آمد را بر P تقسیم کرده و آن را به سمت صفر میل می‌دهیم و برای ضریب  $A_1$  داریم:

$$A_1 = \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{RTZ}$$

حال که ضرایب A حساب شد، به جای ضرایب A معادله آن را قرار می‌دهیم:

$$Z = 1 + A_1 P + A_2 P^2 + A_3 P^3 + \dots \Rightarrow Z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{P}{RTZ} + \dots$$

$$\boxed{A_1 = \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{RTZ}}$$

توجه

ما در اینجا 2 جمله در نظر گرفته ایم ولی باید دانست که هر گاز از حالت ایده آل دورتر باشد تعداد جمله بیشتری مورد نیاز است.

رابطه‌ای که در بالا برای Z بدست آمد را در معادله زیر که برای محاسبه فوگاسیتی بدست آورده بودیم قرار می‌دهیم:

$$\int_0^P \frac{Z-1}{P} dP = \ln\left(\frac{f}{P}\right) \Rightarrow \int_0^P \frac{\left[1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{P}{RTZ} + \dots\right] - 1}{P} dP = \ln\left(\frac{f}{P}\right)$$

$$\boxed{Z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{P}{RTZ} + \dots}$$

پس از محاسبات ریاضی و ساده‌سازی روابط رابطه فوگاسیتی به صورت زیر درمی‌آید:

$$f = P \exp(A_1 P) \rightarrow f = P \exp\left(\left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{P}{RTZ}\right)$$

$$a = 3 P_c r_c^2$$

$$b = \frac{1}{3} V_c$$

## (۲) مقادیر عددی $T, V, P$ تجربی را دانسته باشیم :

مطابق گفته های صفحه ۱۱ جزیره برای محاسبه فوگاسیته نیازمند  $Z$  هستیم. برای محاسبه  $Z$  نیز ۳ راه وجود دارد. راه دوم استفاده از مقادیر عددی  $P, V$  و  $T$  است. بدین ترتیب که با کمک این مقادیر نمودارهایی رسم می گردد. از روی این نمودارها ابتدا مقدار  $Z$  و بعد از آن مقدار فوگاسیته را با استفاده از رابطه زیر تعیین می کنیم :

$$\int_0^P \frac{Z-1}{P} dP = \ln\left(\frac{f}{P}\right)$$

## (۳) از طریق معادلات حالات متناظر عمل کنیم :

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)}$$

حالات متناظر بر اساس  $Z$  را به صورت زیر بیان می نمایند :

در این رابطه مقادیر  $\omega$  را از جدول های مربوطه حساب می کنیم. در این رابطه  $Z^{(0)}$  و  $Z^{(1)}$  نیز برای خودش روابطی دارد که پیرامون آنها در فصل مخلوطها بیشتر توضیح داده خواهد شد.

توجه

آنجایی تاکنون گفته شد مربوط به فصل دوم کتاب کتاب ترمودینامیک ماکسوی Prusnitz است. در ادامه مباحثی که گفته می شود، مطالبی از فصل سوم این کتاب است \*

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(n)}$$

محاسبات در مخلوطها :

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(n)}$$

در گذشته گفته بودیم که اگر  $m$  ماده در  $m$  فاز داشته باشیم،

$$f_i^{(1)} = f_i^{(2)} = \dots = f_i^{(n)} \rightarrow f_i^{(1)} = f_i^{(2)} = \dots = f_i^{(n)}$$

ما ۳ تا Fundamental Group به صورت زیر داریم :

همانطور که در بالا ملاحظه می کنید می توان رابطه فوگاسیته را با یکزنیت بیان کنیم. کاتاری رابطه فوگاسیته بسیار بیشتر از بیان سیلابی است و برای هر فازی صدق می کند ولیکن اکتیویتی  $a_i$  را نتوانیم تعیین کرد :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0}$$

همانطور که از رابطه هم مشخص است، اکتیویتی برای حالات استاندارد تعریف می شود. هر حالت با حالت استاندارد خودش نیز تفاوت دارد. رابطه ای که برای فوگاسیته مایع و بخار وجود دارد عبارتست از :

$$f_i^L = f_i^V \quad \text{در حالت تعادل} \quad f_i^L = P_i^{sat} \cdot x_i \quad \text{فوگاسیته مایع}$$

به عبارت دیگر فوگاسیته هر جزء در جزء مایع عبارتست از :

$$f_i^L = P_i^{sat} \cdot x_i \quad \text{یا} \quad f_i^L = f_i^{Pure} \cdot x_i \quad *$$

فوگاسیته فاز بخار نیز به صورت زیر بدست می آید :

$$f_i^V = f_i^{Pure} \cdot y_i \xrightarrow{\text{ایده آل}} f_i^V = P_i \cdot y_i$$

قانون Routh برای فاز مایع و بخار ایده آل در نظر گرفته می شود :

$$P_i^{sat} \cdot x_i = P_i \cdot y_i$$

اگر فازها ایده آل نباشد، می بایست فوگاسیته را برای حالت غیر ایده آل بدست آورد.

## \* پارامترهای پارسال مولار:

$$M = nm$$

هرکیتی را اگر به صورت کمیت مولار تعریف کنیم داریم:

پارامترهای پارسال در شرایط  $P$  و  $T$  و  $n_i$  ثابت صدق می‌کند:

$$\left. \frac{\partial M}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_{j \neq i}} = \bar{m}_i$$

خواص پارسال مولار ما را به قوانین گیبس - دوهم می‌رساند. در دعا و فشار ثابت مجموع پارامترهای پارسال مولار در تغییرات مول تغییرات را به ما می‌دهد:

$$P, T \text{ ثابت} \rightarrow \sum \bar{m}_i \cdot dn_i = dM$$

در سیستم‌های ۲ جزئی نیز داریم: (معادلات برای حجم است)

$$P, T \text{ ثابت} \rightarrow \sum \bar{V}_i \cdot dn_i = dV \Rightarrow dV = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2$$

ما همچنین برای  $x_1$  و  $x_2$  و  $x_3$  و ... داریم:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_t} \quad \text{و} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_t} \quad \text{و} \quad \dots$$

$$n_t = n_1 + n_2 + \dots$$

با قراردادن  $x_1$  و  $x_2$  در رابطه  $dV$  داریم:

$$dV = \bar{V}_1 x_1 dn + \bar{V}_2 x_2 dn \rightarrow dV = (\bar{V}_1 x_1 + \bar{V}_2 x_2) dn$$

اگر از رابطه بدست آمده انتگرال‌گیری کنیم، داریم:

$$V = n (\bar{V}_1 x_1 + \bar{V}_2 x_2) + \text{ثابت}$$

ما مقدار ثابت را منفرد رتقوی گیریم

ما برای حجم متوسط می‌توانیم چنین تعریف کنیم که حجم متوسط حجم کل تقسیم بر تعداد مول

$$\bar{V} = \frac{V}{n}$$

است که داریم:

بنابراین رابطه‌ای که برای  $V$  بدست آمد را بدین ترتیب به حجم متوسط تبدیل می‌کنیم:

$$\bar{V} = \frac{V}{n} \Rightarrow \bar{V} = \bar{V}_1 x_1 + \bar{V}_2 x_2$$

با توجه به روابطی که برای  $V$  و  $\bar{V}$  بدست آمد به نتایج زیر می‌رسیم:

← اگر حجم‌های پارسال مولار را با هم دیگر جمع کنیم، حجم متوسط کلی  $\bar{V}$  بدست می‌آید.

← اگر حجم‌های پارسال مولار را در تعداد مولها ضرب کنیم، حجم کل  $V$  بدست می‌آید.

از رابطه  $V$  که در بالا بدست آمد نسبت به هر یک از پارامترها مشتق می‌گیریم و داریم:

$$V = n (\bar{V}_1 x_1 + \bar{V}_2 x_2) = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 \xrightarrow{\text{مشتق گیری}} dV = \bar{V}_1 dn_1 + n_1 d\bar{V}_1 + \bar{V}_2 dn_2 + n_2 d\bar{V}_2$$

$$dn_1 = 0 \quad dn_2 = 0$$

توجه کنید که  $n_1$  و  $n_2$  اعداد ثابت هستند بنابراین:

$$dV = \bar{V}_1 dn_1 + n_1 d\bar{V}_1 + \bar{V}_2 dn_2 + n_2 d\bar{V}_2$$

برای رابطه سرعت داریم:

$$\rightarrow dV = n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 = 0$$

توجه

در رابطه  $dV$  طرفین را اگر بر  $n$  تقسیم کنیم داریم:

$$\frac{1}{n} \times (dV = n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 = 0) \rightarrow \frac{dV}{n} = \frac{n_1}{n} d\bar{V}_1 + \frac{n_2}{n} d\bar{V}_2 = 0$$

همانطور که در صفحه قبل گفته بودیم  $(x_i = \frac{n_i}{n})$  بنابراین داریم:

$$\frac{dV}{dn} = x_1 \frac{d\bar{V}_1}{dx_1} + x_2 \frac{d\bar{V}_2}{dx_2} = 0$$

بنابراین رابطه بالا را می توان پس از انجام محاسبات ریاضی به صورت زیر نوشت:

$$\frac{\partial V}{\partial x_i} = \bar{V}_1 - \bar{V}_2$$

از روابطی که بدست آمد در فشار و دمای ثابت می توان روابط زیر را نتیجه گرفت:

$$\textcircled{1} \sum n_i dm_i = 0 / \textcircled{2} \sum x_i d\bar{m}_i = 0 / \textcircled{3} \sum x_i \frac{d\bar{m}_i}{dx_i} = 0$$

نتایج بدست آمده در بالا در حل مسائل کمک می کند و بر اساس آن خیلی از روابط را می توان حساب کرد.

### محاسبه فوگاسیتیته بر اساس اطلاعات $P, V, T$ :

برای تعیین فوگاسیتیته می توان از طریق اطلاعات  $P, V, T$  محاسبات را انجام دهیم. در گذشته

گفته بودیم که برای تعیین فوگاسیتیته انتگرال زیر را محاسبه می کردیم:

$$\int_0^P \frac{z-1}{P} dP = RT \ln\left(\frac{f_i}{P_i^0}\right)$$

همانطور که قبلاً نیز گفته شد، یک راه داشتن معادله حالت است (در صفحات ۱۲ و ۱۳ توضیح داده شد)

راه دیگر که در اینجا آن را مورد بررسی قرار می دهیم استفاده از معادله  $T, V, P$  است که برای حجم به صورت زیر

$$V = \text{function}(T, P, n_i)$$

است:

تذکر

ممکن است از سه پارامتر حجم که در بالا گفته شد، یک یا ۲ پارامتر موجود باشد. اما باید

توجه داشت که برای محاسبات ترمودینامیکی  $G, A, S, H$  حتماً سه پارامتر در کنار هم باید باشند.

با توجه به آنچه برای حجم در بالا تصور کردیم، رابطه حجم عابیه صورت زیر تبدیل خواهد شد:

$$V = \int_0^P \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_i} \right] dP - PV + \sum n_i h_i^0$$

رابطه  $h_i^0$  میانگر آنتالپی خالص است که آن را برای هر جزء در  $n$  ضرب می کنیم و به رابطه حجم اضافه می کنیم.

روابط بالا خاصیت پارشال مولار نیست چون باید در دما و فشار و حجم ثابت حساب کرد ولیکن به خاطر

جمله  $\sum n_i h_i^0$  که به رابطه حجم اضافه می شود، رابطه پارشال مولار نمی تواند بشود. از اینرو می توان

روابط اساسی ترمودینامیکی از قبیل  $H$  و  $S$  و  $A$  و  $G$  را هم طبق روابط زیر بدست آورد:

$$\text{آنتالپی} \rightarrow H = \int_0^P \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_i} \right] dP + \sum n_i h_i^0$$

$$\text{آنتروپی} \rightarrow S = \int_0^P \left[ \frac{n_i R}{R} - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_i} \right] dP - R \sum n_i \ln y_i P + \sum n_i S_i^0$$

$$\text{انرژی آزاد} \rightarrow A = \int_0^P \left[ V - \frac{n_i R T}{P} \right] dP + R T \sum n_i \ln y_i P - PV + \sum n_i (h_i^0 - S_i^0)$$

$$\text{انرژی آزاد گیبس} \rightarrow G = \int_0^P \left( V - \frac{n_i RT}{P} \right) dP + RT \sum n_i \ln y_i P + \sum n_i (h_i^\circ - S_i^\circ)$$

برای رابطه بالا می توان برای بدست آوردن رابطه پتانسیل شیمیایی به صورت زیر عمل کرد:

$$\mu_i = \int_0^P \left( \bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP + RT \ln y_i P + h_i^\circ - T S_i^\circ$$

توجه

در بعضی از روابطی که بیان نموده است  $h_i^\circ$  و  $S_i^\circ$  داریم.  $h_i^\circ$  بیانگر آنتالپی خالص هر جزء و  $S_i^\circ$  هم بیانگر آنتروپی خالص هر جزء است که در هر رابطه می بایست برای هر جزء جداگانه محاسبه گردد.

با استفاده از این روابط می توان بر حسب ضریب فوگاسیته برای بدست آوردن فوگاسیته به صورت زیر عمل کرد:

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i}{P_i y_i} = \int_0^P \left( \bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP$$

نکته

اگر ما گاز ایده آل داشته باشیم فوگاسیته آن با توجه به رابطه فوق عبارتست از:

دلیل این مسئله به خاطر این است که برای ضریب فوگاسیته  $(\phi_i = 1)$  و طبق قانون عمومی گازهای

$$PV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{P} \text{ یا } \bar{V} = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$$

ایده آل داریم:

اگر ضریب  $\phi_i$  و همضریب  $\bar{V}$  را در رابطه ضریب فوگاسیته قرار دهیم برای فوگاسیته بدست می آید  $f_i = P_i y_i$

برای پیدا کردن فوگاسیته در حالت خالص با اشتغال گیری آن را حساب می کنیم و برای غلظت در حالت غیر ایده آل

آن را حساب می کنیم. برای پیدا کردن پتانسیل خالص داریم:

$$\int_0^P \frac{(Z-1)}{P} dP = \ln \left( \frac{f_i^{Pure}}{f_i^\circ} \right)$$

اگر ماده خالص نباشد و در داخل مخلوط باشد و با در نظر گرفتن شرایط مختلف داریم:

① مخلوط گاز ایده آل باشد:

در این حالت رابطه ای که برای حجم پارسل هولد وجود دارد به صورت زیر است:

$$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \frac{RT}{P}$$

$$V = \frac{(n_1 + n_2 + \dots) RT}{P}$$

رابطه حجمی که در عبارت قرار می گیرد:

$$RT \ln \phi_i = \int_0^P \left( \bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP$$

همانطور که می دانیم در رابطه فوگاسیته  $(\phi_i = 1)$  می باشد:

$$\phi_i = 1 \rightarrow \frac{f_i}{P_i y_i} = 1$$

با قراردادن این ۲ مقدار همان طور که قبلاً در نکته هم گفته بودیم، فوگاسیته مخلوط ایده آل به صورت زیر

$$f_i = P_i y_i$$

در می آید:

② مخلوط گاز غیر ایده آل:

برای مخلوط گاز غیر ایده آل معمولاً قانون Amagat (آماگات) پیروی می کند. این قانون به صورت زیر

$$\text{Amagat Law's: } V = \sum n_i V_i \Rightarrow V = n_1 V_1 + n_2 V_2 + n_3 V_3 + \dots$$

است:

برای محاسبات از قانون Amagat مشتق می‌گیریم:

$$V = \sum n_i V_i$$

مشتق‌گیری  $\rightarrow \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_j} = V_i$

توجه کنید اگر قانون Amagat صادق باشد حجم پارشال مولار همان حجم مولار است. حال که حجم بدست آمد با استفاده از  $V_i$  برای بدست آوردن فوگاسیته آن را در رابطه فوگاسیته قرار می‌دهیم و داریم:

$$RT \ln \frac{f_i}{P y_i} = \int_0^P \left( V_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad \rightarrow \text{رجوع کنید به صفحه قبل}$$

پس از انجام محاسبات ریاضی و ساده‌سازی آن رابطه فوگاسیته به صورت زیر درمی‌آید:

$$\boxed{f_i = y_i \cdot f_i^{\text{pure}}}$$

مخلوط گاز غیر ایده‌آل

باتوجه به قانون Amagat فوگاسیته مخلوط عبارتست از فوگاسیته خالص در مول fraction. این رابطه اگرچه برای گازهایی که از قانون Amagat پیروی می‌کنند نوشته شده است. اما معمولاً تا فشارهای حدود 50 bar برای گازهای غیر ایده‌آل دیگر نیز صدق می‌کند.

(۳) گاز غیر ایده‌آلی که از قانون وان در والس پیروی می‌کند:

فرض کنید گازی داریم که از معادله حالت وان در والس پیروی می‌کند. معادله واندر والس به صورت زیر است:

$$PV = RT + \left( b - \frac{a}{RT} \right) P + \dots$$

رابطه وان در والس را بر حسب حجم  $V$  به صورت زیر مرتب می‌کنیم:

$$V = \frac{RT}{P} + \left( b - \frac{a}{RT} \right) + \dots$$

ما در این محاسبات ابتدا فوگاسیته هر جزء را در مخلوط حساب کرده و سپس آن را در مخلوط حساب می‌کنیم.

برای پارشال مولار حجم رابطه بالا  $\frac{V}{n}$  را حساب می‌کنیم:

$$\bar{V} = \frac{V}{n} \rightarrow \bar{V} = \frac{RT}{P} + \left( b - \frac{a}{RT} \right) + \dots$$

برای راحتی کار ما سیستم را ۲ جزئی در نظر می‌گیریم. برای جزء اول حجم پارشال مولار عبارتست از:

$$\bar{V}_1 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2}$$

در این حالت به جای  $V$  رابطه واندر والس را که بر حسب  $V$  مرتب کرده بودیم قرار می‌دهیم. در این رابطه  $\frac{RT}{P}$

چون ثابت است بدون تغییر می‌ماند و تغییرات نسبت به  $n_1$  حساب می‌شود و داریم:

$$\bar{V}_1 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} = \frac{RT}{P} + \frac{\partial (n_1 b)}{\partial n_1} - \frac{1}{RT} \frac{\partial (n_1 a)}{\partial n_1}$$

اگر فرض کنیم قانون اختلاط برای  $a$  و  $b$  به صورت زیر باشد:

$$a = y_1^2 a_1 + 2 y_1 y_2 \sqrt{a_1 a_2} + y_2^2 a_2$$

$$b = y_1 b_1 + y_2 b_2$$

آنگاه حجم پارشال مولار به صورت زیر محاسبه خواهد شد:

$$\bar{V}_1 = \frac{RT}{P} + b_1 - \frac{1}{RT} \frac{2 n_1 a_1 + 2 n_2 \sqrt{a_1 a_2} - n_2 a}{n_1}$$

$$\phi_i = \frac{f_i}{P \cdot y_i} \exp \left[ \left( b_i - \frac{a_i}{RT} \right) \frac{P}{RT} \right] \cdot \exp \left[ \frac{(\sqrt{a_i} - \sqrt{a_r})^2 y_i^2 P}{(RT)^2} \right]$$

به خاطر وجود مولکولهای (۱)

به خاطر وجود مولکولهای (۲)

اگر مولکولها در تک جزء در نظر بگیریم،  $y_p \rightarrow 0$  میل می دهیم و عبارت مربوط به مولکول (۲) مقدارش تک می شود:

$$y_p \rightarrow 0 : \phi_i = \frac{f_i}{P y_i} \cdot \exp \left[ \left( b_i - \frac{a_i}{RT} \right) \frac{P}{RT} \right] \cdot (1)$$

در نتیجه فوگاسیته جزء تک در حالت خالص به صورت زیر بدست می آید:

$$f_i^{\text{pure}} = P \cdot \exp \left[ \left( b_i - \frac{a_i}{RT} \right) \frac{P}{RT} \right] : \text{ گاز خالص غیر ایده آل}$$

فوگاسیته جزء خالص که از معادله حالت پیروی می کند به خاطر غیر ایده آل بودن به صورت بالا حساب می شود

$$f_i = f_i^{\text{pure}} \cdot y_i \exp \left[ \frac{(\sqrt{a_i} - \sqrt{a_r})^2 y_i^2 P}{(RT)^2} \right] \quad \text{به عبارت دیگر:}$$

انحراف از قانون لوکیس ← قانون لوکیس

اگر معادله حالت و اندروالس صدق کند فوگاسیته هر جزء مثل فوگاسیته مولار در پارامتر  $\exp$  می باشد. اگر در این رابطه  $\exp$  نداشته باشیم همان قانون لوکیس بدست می آید. در واقع رابطه  $\exp$  بیانگر انحراف از قانون لوکیس است. این انحراف مربوط به ناخالصی است. بنابراین باید به حالت خالص حساب کرد. اگر رابطه انگرالی اصلی به جای  $Z$  رابطه واندروالس قرار می دهیم و به همین روابط می رسیم.

### \* محاسبه فوگاسیته برای مایعات و جامدات :

در مورد جامدات و مایعات با توجه به اینکه رابطه تئوری برای فوگاسیته آنها نداریم، بنابراین این مایع یا جامد را در تعادل با گاز در نظر می گیریم. در حالت تعادل فوگاسیته فاز گاز با فوگاسیته فاز مایع و یا جامد برابر می شود. با توجه به این مطلب، داریم :

$$\text{در حالت تعادل : } f^{\text{sat}} = f$$

اما باید توجه داشت که همیشه دو جسم در حالت تعادل نیستند از این رو اگر فاز مایع یا جامد اشباع نباشد، می بایست اثر غیر اشباع بودن را برای آن در نظر گرفت. برای حالت *Condense* (مردن) نیز رابطه مشابهی داریم. به طور کلی رابطه ای که وجود دارد به صورت زیر است :

$$RT \ln \frac{f_i^c}{P} = \underbrace{\int_0^{P^{\text{sat}}} \left( V_i - \frac{RT}{P} \right) dP}_{\text{تغییر در حالت تعادل با فاز}} + \underbrace{\int_{P^{\text{sat}}}^P \left( V_i^c - \frac{RT}{P} \right) dP}_{\text{فشار فاز تعادلی تا فشار سیستم مورد نظر}}$$

©  
فنا د کلمه  
Condons  
می باشد

با توجه به رابطه بالا برای محاسبات یک مرتبه از فشار موجود تا فشار حالت اشباع را در نظر می گیریم و یک

مرتبه هم از فشار حالت اشباع تا صفر حساب می شود. با انجام یک سری روابط ریاضی بر روی رابطه بالا

می توان فوگاسیته حالت *Condense* را از حالت اشباع به صورت زیر بنویسیم :

$$RT \ln \frac{f_i^c}{P} = RT \ln \frac{f_i^{\text{sat}}}{P^{\text{sat}}} + \int_{P^{\text{sat}}}^P V_i^c dP - RT \ln \frac{P}{P^{\text{sat}}}$$

اگر  $f_i^c$  را از RT هادتر بگیریم، داریم:

$$f_i^c = f_i^{sat} \cdot \exp \left[ \int_{p_i^{sat}}^p \frac{V_i^c}{RT} dp \right]$$

در رابطه بالا عبارتی که در زیر آن  $\int$  کواد کسیده شده است به نام «Poynting Correction» معروف است و همچنین برای  $f_i^{sat}$  داریم:

$$\phi_i^{sat} = \frac{f_i^{sat}}{p_i^{sat}} \rightarrow f_i^{sat} = \phi_i^{sat} \cdot p_i^{sat}$$

باتوجه به رابطه بالای صفحه عملاً فروگاسیته در حالت اشباع مثل حالت ایده آل  $\phi_i^{sat}$  و یک انحراف است که عبارت  $\exp$  بیانگر این انحراف است. این انحراف فاصله Condense تا حالت اشباع است. به این مقدار «Poynting Correction» می گویند و عبارتست از اختلاف جابجیا یا جابجیا از اختلاف فشار اشباع است. در Poynting Correction حجم تابعیت زیاد با فشار ندارد و به راحتی می توان از آن صرف نظر کرد. بنابراین داریم:

$$f_i^c = f_i^{sat} \exp \left[ \frac{V_i^c (P - p_i^{sat})}{RT} \right]$$

باتوجه به عدم وابستگی حجم با فشار رابطه انگدان به صورت رابطه روی می شود

اگر نزدیک نقطه بحرانی قرار داشته باشیم، نمی توانیم آن را از حالت انگدان در بیاوریم. عکرا اینکه تابعیت  $P$  و  $V_i^c$  را داشته باشیم و آن را حساب کنیم \*

اگر رابطه در حالت اشباع باشد Poynting Correction برابر با یک می شود بنابراین داریم:

$$f_i^c = f_i^{sat}$$

معمولاً فروگاسیته حالت اشباع نسبتی به نوع ماده می تواند بالا و یا پایین باشد و عملاً سیستم در حالت گاز ایده آل و در نتیجه  $(\phi_i^{sat} = 1)$  می گردد:

$$p_i^{sat} \rightarrow 1 \Rightarrow \phi_i^{sat} = 1$$

اگر گاز ایده آل نباشد، در حالت اشباع انحراف حتی دارد و در نتیجه  $\phi_i^{sat} < 1$  می گردد. بنابراین در حالت کلی برای ضریب فروگاسیته داریم:

$$\phi_i^{sat} < 1$$

آنچه باحالا گفته شد، راجع به معادلاتی است که متغیر مستقل آن  $T$  و  $P$  بود. بنابراین معادلاتی که داریم:

$$V = \text{function}(P, T, \dots)$$

بنابراین انگدان ما همیشه  $dp$  داشت. حال ما معادلاتی را می خواهیم مورد بررسی قرار دهیم که  $T$  و  $P$  متغیر مستقل آنهاست. بنابراین این معادلات عبارتست از:

$$P = \text{function}(V, T, \dots)$$

در محاسبات  $P$  و  $T$  ما فشار را در محدوده صغیر تا  $P$  در نظر می گرفتیم و لیکن در محاسبات  $T$  و  $V$  ما حجم را در محدوده  $V$  تا بی نهایت ( $\infty$ ) در نظر می گیریم \*

ما فرضی که در اینجا نمودیم معادلات ما به صورت زیر درمی آید. ما برای محاسبه حجم بر حسب فشار به سراغ معادله ماکسول می رویم. (معادلات ماکسول و جزو معادله پرکاربرد دیگر را در جدول Table 2-1 آورده شده که من آن را ضمیمه همین جزوه نموده ام). این معادلات عبارتند از:

$$dU = \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_T} - P \right] dV$$

در این روابط فشار به صورت حجم و دما می باشد \*

$$dS = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_T} dV$$

باتوجه به  $dU$  و  $dS$  که رابطه آنها در بالا بدست آمد بقیه با راهتها به صورت زیر محاسبه می گردد:

انرژی درونی :  $U = \int_V \left[ P - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_T} \right] dV + \sum n_i V_i^\circ$

آنتالپی :  $H = \int_V \left[ P - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_T} \right] dV + PV + \sum n_i U_i^\circ$

آنتروپی :  $S = \int_V \left[ \frac{n_T R}{V} - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_T} \right] dV + R \sum n_i \ln \frac{V}{n_i R T} + \sum n_i S_i^\circ$

انرژی آزاد هلمهولتز :  $A = \int_V \left[ \left( P - \frac{n_T R T}{V} \right) \right] dV - RT \sum n_i \ln \frac{V}{n_i R T} + \sum n_i (U_i^\circ - T S_i^\circ)$

پتانسیل شیمیایی :  $\mu_i = \int_V \left( \left[ \frac{\partial P}{\partial n_i} \right]_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \frac{V}{n_i R T} + RT + (U_i^\circ - T S_i^\circ)$

روابطی که در بالا بیان شد از روابط ماکسول بدست آمده. از این روابط برای محاسبه فوگاسیته استفاده می کنند.

در صفحه ۱۶ و ۱۷ جزوه و در قسمت محاسبه فوگاسیته براساس اطلاعات  $P, T$  روابط گفته شده بر حسب  $T$  و  $V$  بیان شده است \*

یادآوری

اگر فوگاسیته را برای روابط  $P, V, T$  بدست بیاوریم، داریم:

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i}{P y_i} = \int_V \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \quad \boxed{Z = \frac{PV}{RT}}$$

عبارت داخل انگرال پارشال مولاریتست زیرا در فرانتسیل باید برای  $P$  و  $T$  و  $n_j$  برقرار باشد. همچنین مقادیر

آن نیز در محول انگرال گیری باید هوو دو باشد که در این رابطه این شرایط برقرار نیست بنابراین پارشال مولار

نیست. رابطه ای که در بالا بدست آمد کارایی بیشتری دارد چون فشار بر حسب دما است. برای این اساس

اگر بخواهیم برای ماده خالص فوگاسیته را محاسبه کنیم، داریم:

$$RT \ln \phi_i^{\text{خالص}} = RT \ln \left( \frac{f_i^{\text{خالص}}}{P} \right) = \int_V \left( \frac{P}{n_i} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln Z + RT \ln (Z-1)$$

در رابطه انتقاي صفحه قبل  $RT \ln(Z-1)$  و يك قسمت از انتگرال معادله زير است :

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_0^\infty \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z$$

فوگاسيتي براي  
مخلوط  $T, V, P$

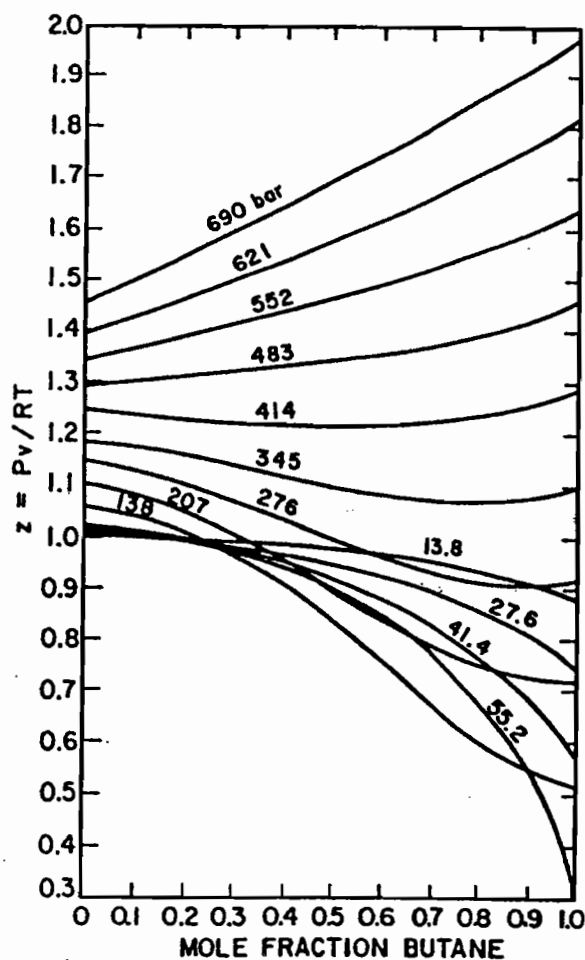


براي مخلوطها رابطه  $T$  و  $V$  كاري بيستري دارد وليكن براي محاسبه فوگاسيتي خالص  
رابطه  $T$  و  $P$  كاري بيستري دارد \*

تمام روابطي كه گفته گند ، خواص ترموديناميكي را براي يك ماده در فشار گاز ايده آل در فشار يك بار و همان  
دمای آن سيستم محاسبه مي كند . گاري كه ما داريم در آن نرابطه حساب مي گردد .

**مثال** مخلوطي داريم كه از نيتروزن و بوتان تشكيل گنده است . در اين مخلوط ۹۰ درصد مولی نيتروزن  
و ۱۰ درصد مولی بوتان در دمای  $171^\circ\text{C}$  و فشار ۶۹۰ بار داريم . با توجه به اين فرضيات  $P_f$  را حساب كنيد :

**حل** براي حل اين مساله به سراغ ضريب فشردگي مخلوط نيتروزن - بوتان در دمای  $171^\circ\text{C}$  مي رويم  
كه عبارتست از :



با توجه به داده های مساله نمودار بر اساس مولهای  
مصرفي است چون دما همواره در  $171^\circ\text{C}$  و فشار در  
۶۹۰ بار ثابت گنده است . در ۶۹۰ بار مشاهده مي گردد  
كه رابطه ما خطي گنده است بنا برين قانون Amagat  
صادق است و رابطه آن عبارتست از :

$$RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_0^P \left( V_i - \frac{RT}{P} \right) dP$$

اگر از قانون Amagat استفاده كنيم رابطه ما داراي  
خطا است چون تمام rang صفر تا  $P$  قانون  
Amagat صدق نمي كند و فقط در ۶۹۰ bar صدق مي كند  
بنا برين خطا زياد ايجاد مي كند .

مقدار درصد بوتان (۱۰) نيز بالاست (۹۰ درصد)  
بنا برين اين مساله را از قانون لوكيس مورد  
برسي قرار مي دهيم كه طبق اين رابطه داريم :

$$f_i = f_i^{\text{pure}} \cdot y_i$$

براي محاسبه  $f_i^{\text{pure}}$  از رابطه زير استفاده مي كنيم :

$$\ln \frac{f_i}{P} = \int_0^P \left( \frac{Z-1}{P} \right) dP$$

اين رابطه نيز داراي خطا است چون درصد بوتان ۹۰ درصد است . و با مقدار يك (۱۰ درصد)  
فاصله زيادي دارد . بنا برين براي حل ما نمي توانيم از نمودار استفاده كنيم . براي همين به جاي  
استفاده از نمودار يك معادله حالت را فرض مي كنيم و بر مبنا آن محاسبات خود را انجام مي دهيم :

برای بدست آوردن  $Z$  از معادله حالت واندر والس استفاده می کنیم :

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \quad \begin{cases} a = 3 P_c V_c^2 \\ b = \frac{1}{3} V_c \end{cases} \quad \boxed{Z = \frac{PV}{RT}}$$

$$PV - Pb + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = RT$$

$$Z \left( \frac{PV}{RT} \right) - \frac{Pb}{RT} + \frac{a}{RTV} - \frac{ab}{RTV^2} = 1 \Rightarrow \boxed{Z = 1 + \frac{Pb}{RT} + \frac{a}{RTV} \left( 1 - \frac{b}{V} \right)}$$

مقادیر  $a$  و  $b$  را در رابطه داخل گذار می کنیم و داریم :

$$Z = 1 + \frac{P(\frac{1}{3}V)}{RT} + 3 \frac{P_c V_c^2}{RTV} \left( 1 - \frac{V_c}{3V} \right)$$

$$Z = 1 + \frac{1}{3} \frac{PV}{RT} + 2 \frac{P_c V_c^2}{RTV} \rightarrow \frac{2}{3} Z = 1 + 2 \frac{P_c V_c^2}{RTV}$$

$$\boxed{Z = \frac{3}{2} \left( \frac{RTV + 2P_c V_c^2}{RTV} \right)}$$

$$\ln \frac{f_i^{\text{خالص}}}{P} = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP$$

برای محاسبه فرگامسیه از رابطه روبر و استفاده می کنیم :

$$\ln \frac{f_i^{\text{خالص}}}{P} = \int_0^P \frac{\left[ \frac{3}{2} \left( \frac{RTV + 2P_c V_c^2}{RTV} \right) - 1 \right]}{P} dP \xrightarrow{\text{پس از ساده سازی}} \ln \frac{f_i^{\text{خالص}}}{P} = \int_0^P \left( \frac{1}{2P} + 3 \frac{V_c^2}{RTV} \right) dP$$

$$\ln \frac{f_i^{\text{خالص}}}{P} = \int_0^P \frac{dP}{P} + \frac{3}{RT} \int_0^P \frac{dP}{V}$$

مطابق قانون عمومی گازها و با فرض  $Z=1$  :  
 $PV = RT \rightarrow V = \frac{RT}{P}$

مقادیر گفته شده در بالا را اگر در رابطه فرگامسیه قرار دهیم داریم :

$$\ln \frac{f_i^{\text{خالص}}}{P} = \frac{1}{P} \int_0^P \frac{dP}{P} + \frac{3V_c}{RT} \int_0^P \frac{dP (RT)}{P}$$

$$\ln \frac{f_i^{\text{خالص}}}{P} = \frac{1}{P} \ln P \Big|_0^P + 3V_c \ln P \Big|_0^P = \left( \frac{1}{P} + 3V_c \right) \ln P \Big|_0^P$$

$$\ln f_i^{\text{خالص}} = \ln P \left( \frac{1}{P} + 3V_c \right) \ln P$$

$$\ln f_i^{\text{خالص}} = \ln P \left( \frac{1}{P} + 3V_c \right) \Rightarrow \boxed{f_i^{\text{خالص}} = P \cdot \exp \left( \frac{1}{P} + 3V_c \right)}$$

مثال ۲ فرض می کنیم مخلوطی از استروگن و متان داریم در دمای  $70^\circ\text{C}$  و فشار  $4.0 \text{ bar}$  ، برای این سیستم

انحراف از حالت ایده آل را حساب کنید :

- ①  $N_2$  ۹۰ %
- ②  $CH_4$  ۱۰ %

$$\begin{cases} T = 70^\circ\text{C} \\ P = 4.0 \text{ bar} \end{cases}$$

**حل** ما در کتاب نموداری نداریم که به وسیله آن محاسبات را انجام بدهیم بنابراین از معادله واندرالس

استفاده می‌کنیم که داریم: 
$$f_i = y_i \cdot P \cdot \exp\left[\left(b_i - \frac{a_i}{RT}\right) \frac{P}{RT}\right] \cdot \exp\left[\frac{(\sqrt{a_i} - \sqrt{a_j})^2 y_j P}{(RT)^2}\right]$$

$a_1 = 135025211/11$        $a_2 = 13692924/22$

$b_1 = 38/24$        $b_2 = 116/29$

باتوجه به رابطه بالا اگر بخواهیم انحراف از حالت ایده آل را حساب کنیم می‌بایست هر ۲ (exp) را حساب بنماییم و اگر انحراف از حالت لغتیس مد نظر باشد تنها (exp) دوم مد نظر است.

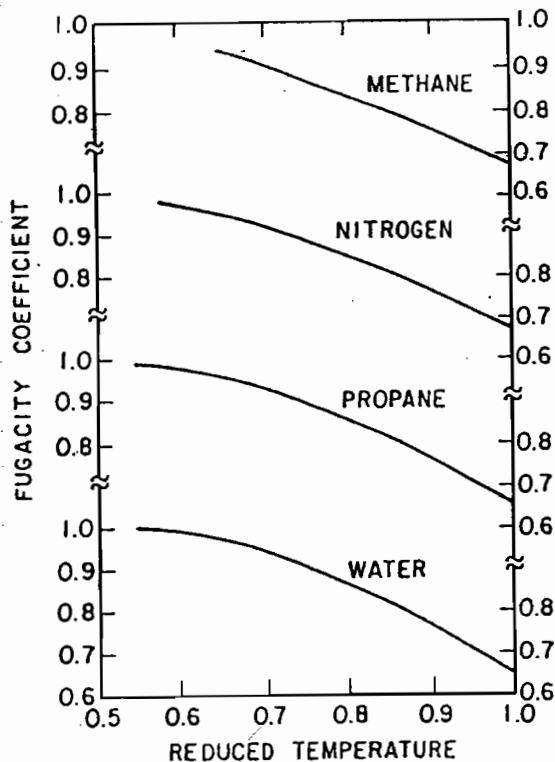
بنابراین برای محاسبه  $f_1$  از رابطه زیر وبا جاگذاری مقادیر بدست می‌آوریم:

$$f_1 = (0.19)(40) \exp\left[\left(\left(\frac{38}{24}\right) - \frac{135025211/11}{(100)(70+273)}\right) \frac{40}{(100)(70+273)}\right]$$

$$\exp\left[\left(\left(\frac{116}{29}\right) - \frac{13692924/22}{(100)(70+273)}\right) \frac{40}{(100)(70+273)}\right] = 33.74\%$$

**مثال ۳** فوگاسیته آب را در دمای  $25^\circ\text{C}$  و فشار ۱۰۰ bar بدست آورید:

**حل** در دمای  $25^\circ\text{C}$  و فشار یک بار (۱ bar) مایع در حال تعادل با بخار است. در شکل زیر ضرایب

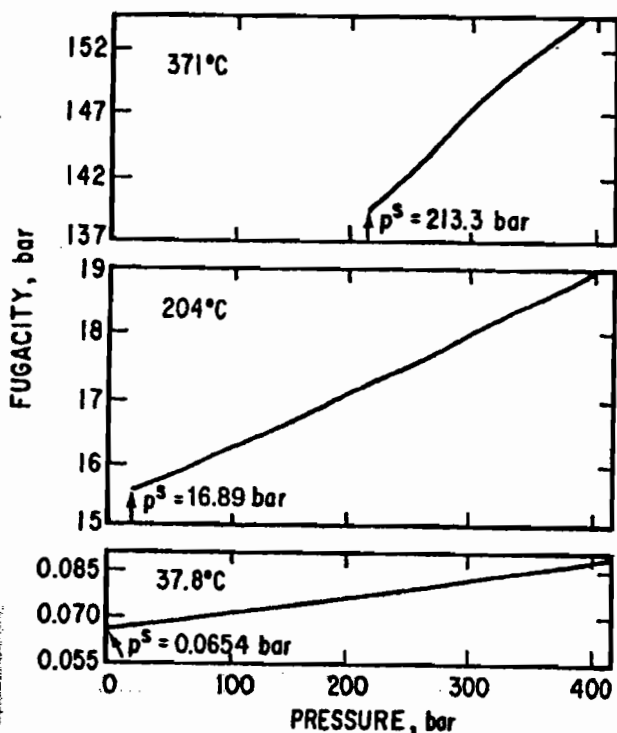


فوگاسیته را برای فاز بخار - مایع در حالت اشباع داده شده است. در اینجا دمای بحرانی و فوگاسیته را داریم. مایع با نسبت دما بحرانی را حساب کنیم و با کمک نموداری که در روبرو ملافت می‌کنید، میزان فوگاسیته را حساب کنیم. برای محاسبه

دمای بحرانی داریم: 
$$T_r = \frac{T}{T_c} \Rightarrow T_r = \frac{25 + 273}{374 + 273} = 0.46$$

**توجه:** دمای بحرانی آب  $374^\circ\text{C}$  است

$T_r$  را که در بالا بدست آوردیم برای محاسبات جدول استفاده می‌کنیم. ولیکن در این  $T_r$  فوگاسیته بدست نمی‌آید بنابراین این نمودار به ما کمک نمی‌کند.



و وقتی از نمودار صفحه قبل نمود استفاده کردیم از نمودار روبرو استفاده می‌کنیم. این نمودار بیانگر فوگاسیته آب در سه فشار ۱۰۰، ۴۱۴ و ۲۱۳.۳ بار است. همانطور که ملاحظه می‌کنید برای ۲۱۳.۳ و ۱۰۰ bar نمودار نداریم. بنابراین این نمودار به ما کمک نمی‌کند و وقتی نه نمودار صفحه قبل و نه نمودار روبرو به در دسترس نبود تفاوتی را برای ما استفاده از معادله فوگاسیته زیر است:

$$f_i^c = P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat} \cdot \exp \left[ \int_{P_i^{sat}}^P \frac{V_i^c}{RT} dP \right]$$

Poynting Correction

$$f_i^{sat} = P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat}$$

در رابطه بالا  $P_i^{sat}$  حالت اشباع مشخص است. از طرفی می‌دانیم:

ما برای مناسبه این رابطه بدین ترتیب عمل می‌کنیم که مطابق گفته صفحه ۲۰ رابطه بالا به صورت زیر درمی‌آید:

$$f_i^c = f_i^{sat} \cdot \exp \left[ \int_{P_i^{sat}}^P \frac{V_i^c}{RT} dP \right]$$

فوگاسیته در حالت اشباع عملی حالت ایده آل  $f_i^{sat}$  و یک انحراف است که عبارت Poynting Correction

بیانگر این انحراف است. این انحراف فاصله Condense، تفاوت اشباع است. در این ضرب حجم تابعیت

زیاد با فشار زیاد و به راحتی می‌توان از آن صرف نظر کرد بنابراین رابطه ما به صورت زیر درمی‌آید:

$$f_i^c = f_i^{sat} \exp \left[ \frac{V_i^c (P - P_i^{sat})}{RT} \right]$$

با توجه به عدم وابستگی حجم با فشار  
رابطه انتگرالی به صورت روبرو می‌شود

برای مقدار Poynting Correction ما نیاز به فشار را برای حالت فوگاسیته ماده خالص، Condense

برای حجم مولی  $100 \text{ cm}^3/\text{mol}$  و دمای ۳۰۰ درجه کلوین در جدول زیر مشخص کرده‌ایم:

| Pressure in excess of saturation pressure (bar) | Poynting correction |
|-------------------------------------------------|---------------------|
| 1                                               | 1.00405             |
| 10                                              | 1.0405              |
| 100                                             | 1.499               |
| 1000                                            | 57.0                |

با استفاده از جدول ترمودینامیکی  $f_i^{sat}$  را در دمای ۳۰۰ K می‌خوانیم و با کمک این ۲ پارامتر  $f_i^c$  را حساب می‌کنیم.

مثال ۴ مخلوطی از  $H_2$  و اتان و متان با ترکیب در صد به ترتیب ۲، ۵ و ۳ موجود است. در فشار ۳ bar و دمای  $50^\circ C$  میزان فوگاسیته  $f(H_2)$  را حساب کنید:

حل برای حل از معادله واندروالس استفاده می کنیم:  $a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij}$  و  $b = \sum y_i b_i$   $a_{ij} = \sqrt{a_i \cdot a_j}$

اگر معادله واندروالس با این حالت صدق کند معادله زیر برای فوگاسیته جزء داخل معادله که از قانون واندروالس پیروی می کند حاصل می شود:

$$\ln \frac{f_i}{y_i P} = \ln \frac{V}{V-b} + \frac{b_i}{V-b} - \frac{2\sqrt{a_i} \sum_{j=1}^m y_j \sqrt{a_j}}{VRT} - \ln Z$$

با توجه به رابطه ای که در اینجا حل مسئله برای  $a_i$  و  $b_i$  نوشته بودیم، مقادیر  $a_i$  و  $b_i$  را از روی جدول بدست می آوریم که به صورت جدول زیر می شود:

|          | $a_i$      | $b_i$ |
|----------|------------|-------|
| H        | ۲۴۴۵۷۲,۲۴  | ۲۹٪   |
| $CH_4$   | ۲۲۷۲۶۴۱,۳۳ | ۴۳,۵۶ |
| $C_2H_6$ | ۵۴۹۵۸۱۳,۵۲ | ۶۴,۱۸ |

از مقادیر  $a_i$  ها و  $b_i$  هایی که در بالا داریم برای محاسبه  $a$  و  $b$  برای بدست آوردن  $V$  در رابطه واندروالس استفاده می کنیم:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij}$        $a_{ij} = \sqrt{a_i \cdot a_j}$        $b = \sum y_i b_i$

محاسبات بسیار طولانی است بنابراین از نوشتن آن صرف نظر می کنیم و طبق مساله را به صورت زیر حل می کنیم با فرض اینکه  $V$  مقدار ما از رابطه واندروالس است. ما با قراردادن  $a_i$  و  $b_i$  در این رابطه به ۳ مقدار حجم می رسیم. همگی مواد در شرایط دمایی و فشاری مساله در حالت گاز قرار دارند بنابراین بیشترین حجم را مبنای قرار می دهیم. پس تا اینجا به طور خلاصه کارهای زیر را انجام داده ایم:

- ۱)  $a_i$  و  $b_i$  را از جدول مربوطه حساب کرده ایم.
- ۲) با استفاده از رابطه واندروالس  $a$  و  $b$  مخلوط را حساب کرده و بعد در فرمول واندروالس قرار می دهیم.
- ۳) از مرحله دوم حجم بدست می آید که بزرگترین حجم را انتخاب می کنیم.
- ۴) برای محاسبه  $Z$  به ترتیب عمل می کنیم:

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

وقتی همه محاسبات را انجام دادیم، آن را در معادله زیر قرار می دهیم و فوگاسیته برای ما حاصل می شود:

$$\ln \frac{f_i}{y_i P} = \ln \frac{V}{V-b} + \frac{b_i}{V-b} - \frac{2\sqrt{a_i} \sum_{j=1}^m y_j \sqrt{a_j}}{VRT} - \ln Z$$

اگر این معادله حل گردد در نهایت برای هیدروژن فوگاسیته عبارتست از:  $f_1 = 114,93 \text{ bar}$   
 حال عاقرض را برای می گیریم که گاز همان ایده آل است و اگر از رابطه واندروالس استفاده نکنیم داریم:

$$f_1 = P \cdot y_1 = (303) (0.21) = 63.63 \text{ bar}$$

همانطور که ملاحظه می کنید حالت واندروالس را اگر مبنا بگیریم، حالت ایده آل نسبت به آن خطا زیاد دارد. اگر از قانون لوئیس استفاده کنیم خطا بسیار کمتر می شود چون قانون لوئیس در شرایطی است که جزء ما به سمت یک می رود. در حالی که ما برای هیدروژن ۲۰ درصد داریم با انجام محاسبات در قانون لوئیس داریم:

$$f_1 = f_1^{\text{خالص}} \cdot y_1 = P \cdot \exp \left[ \left( b_1 + \frac{a_1}{RT} \right) \frac{P}{RT} \right] = 73,72 \text{ bar}$$

در فصل سوم هدف اصلی ما تعیین فوگاسیته برای مخلوطها می باشد. اگر جمع بندی از فصل سوم کتاب Prausnitz داشته باشیم برای تعیین فوگاسیته برای حالتی که خالص یا مخلوط باشد فرق می کند.

در این مواقع یا از معادله حالت استفاده می کنیم (رجوع کنید به صفحات ۱۱ تا ۱۴ جزوه) به عنوان مثال

$$f = P \exp \left[ \frac{1}{3} \frac{2\pi N_0 \delta^3 P}{RT} \right] \quad \boxed{\delta \rightarrow \text{شعاع کره است}} \quad \text{برای کره های صلب داریم:}$$

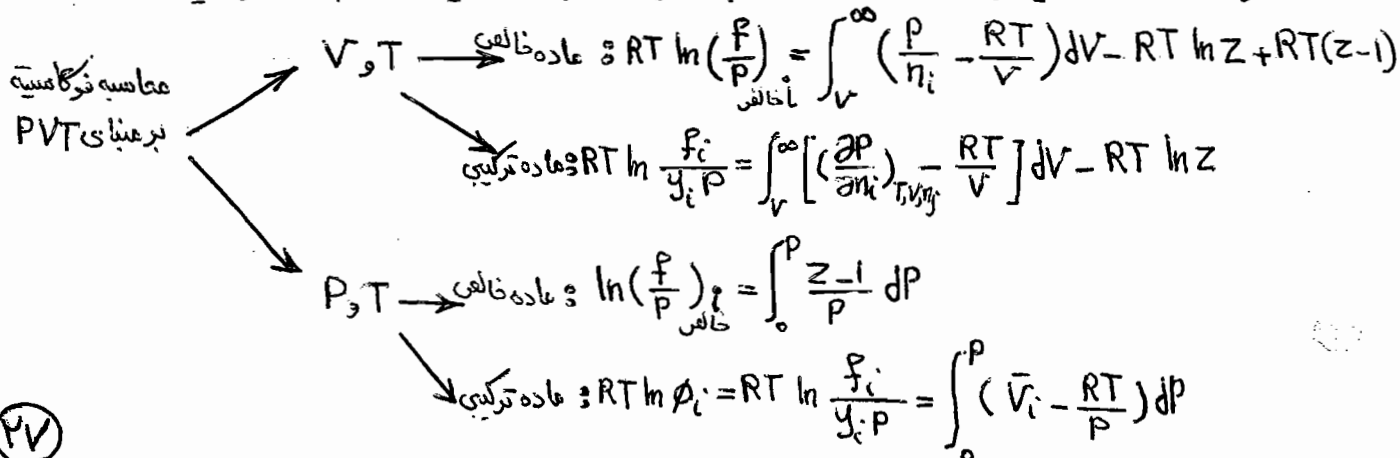
$$f = P \exp \left[ \left( b - \frac{a}{RT} \right) \frac{P}{RTZ} \right]$$

به هورکلی روابطی که در بالا داریم در اصل از رابطه زیر بدست آمده است:

$$\int_0^P \frac{Z-1}{P} dP = \ln \frac{f}{P}$$

این رابطه برای زمانی است که فوگاسیته ماده خالص را بخواهیم و Z آن را بدست می آوریم. هر معادله حالت دیگر هم به همین ترتیب می شود و با انتگرال گیری در فاصله P تا صفر بدست می آید.

از اطلاعات PVT نیز می توان استفاده کرد. به عنوان مثال از V و T و یا P و T بدست می آید:



در روابطی که در انتهای صفحه قبل برای PVT بیان شده است. داریم:

← گروه  $T$  و  $V$ : برای مواد ترکیبی مناسب تر است. عبارت کلیدی این گروه  $(\frac{\partial P}{\partial n_i})$  است.

← گروه  $T$  و  $P$ : برای مواد خالص مناسب تر است. عبارت کلیدی این گروه  $(\bar{V}_i)$  است.

همچنین برای معاسبه فوگاسیه از روش حالات متناظر نیز می توان استفاده کرد. (رجوع کنید به صفحه ۱۴ جزوه)

به طور کلی در حالت متناظر ما  $Z^{(0)}$ ،  $Z^{(1)}$  و  $\omega$  (شعبه بی مرکزی) داریم که طبق رابطه زیر از آنها استفاده می کنیم:

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)}$$

برای مخلوطها نیز اگر گاز ایده آل باشد، فوگاسیه هر جزء در مخلوط فشار جزئی است. برای مخلوطها فوگاسیه جزئی عبارتست از:

مولهای تولیدی  $\times$  فشار = فوگاسیه هر جزء

در مخلوطهای ایده آل از قانون آمگات (Amagat) استفاده می کنیم که به طور خلاصه در زیر داریم:

خالص  $\rightarrow f_i = y_i \cdot P$       Amagat  $\rightarrow f_i = y_i \cdot P_i$

گاز ایده آل  $\rightarrow f_i = P \cdot y_i$

و با از اطلاعات PVT استفاده می کنیم: (به طور کلی این روابط در انتهای صفحه قبل آمده است.)

معاسبه فوگاسیه برای مخلوطها با کمک داده های PVT

$$P, T: RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_0^P (\bar{V}_i - \frac{RT}{P}) dP$$

$$V, T: RT \ln \frac{f_i}{P y_i} = \int_V^\infty \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, y_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z$$

تذکر

در رابطه  $T$  و  $V$  که در بالا بیان شده است، وقتی رابطه از  $V$  تا بینهایت بیان شده است مقدار عبارت ترمینهایت خواهد شد بنابراین عبارت  $(\frac{\partial P}{\partial n_i})$  استفاده می شود تا مقدار عبارت بالا بهتر گردد

توجه

زمانی که از معادلات حالت می خواهیم استفاده کنیم، ستار مخلوط mixing آن را حساب می کنیم و بعد عدد و انگذالی را حساب می کنیم. قانون آمگات Amagat را برای فشارهای زیاد در نظر می گیریم

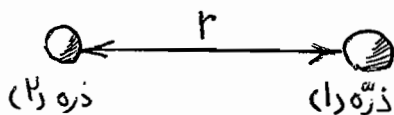
در تعین فوگاسیه گازهای تعدادی، فشار، دما،  $y_i$  و  $y_j$  ها معمول می باشد، با کمک روابط تعدادی می توان به تعداد مجهولها معادله نوشت و با  $n$  معادله  $n$  مجهول آن را حل کرد. در فشار فوگاسیه وابسته به فشار و  $y_i$  است درماینات به حجمها و  $y_i$  ها وابسته است. تمام اطلاعات از فاز تعدادی بدست می آید و یکی از بهترین روشهای معاسبه فوگاسیه استفاده از معادلات است. هر چه تعداد فازها بیشتر گردد تعداد معادلات نیز بیشتر می شود. همچنین برابری تپانسیل شیمیایی که در گذشته گفته شد، همان برابری فوگاسیه را می دهد (رجوع شود به صفحه ۱۴ همبره جزوه)

## ✱ نیروهای بین ملکولی برای سیستم های تبادل و نفوذی :

به طور کلی این بحث پیرامون نیروهای بین ملکولی توسعه می دهد. (مطابق فصل چهارم کتاب Prausnitz است) تمام خواص بین ملکولی به خود آن برمی گردد. با تشخیص صحیح راجع به خواص ترمودینامیکی می توان رفتار ماده را پیشگویی کرد. ما برای مواد خالص را بررسی می کنیم و آن را برای گروه های Fundamental بررسی می کنیم. در این بررسی ها ساده ترین را با ایده لکستی در نظر می گیریم. هدف از بررسی این نیروها پیشگویی خواص است که با آن معادلات حالات را بدست آورد. با استفاده از معادلات حالات این رفتار را پیشگویی کرد و در نهایت روابط ترمودینامیکی را تعیین کرد. ۲ نیرو در کنار هم یا جاذبه (Attraction) و یا دافعه (Replulsion) دارند. هر سطحی که به نیروهای بین ملکولی برگردد به خواص Configurational معروف است. این خواص به هر سطحی گفته می شود که به انرژی بین ملکولی برگردد. انرژی تبخیر یک ماده Configurational است. انرژی تبخیر چوب به انرژی بین ملکولی برمی گردد بنابراین یک خاصیت Configurational است. اما  $C_p$  چون در گاز ایده ای هم وجود دارد و نیروی بین ملکولی آن صفر است بنابراین  $C_p$  یک خاصیت Configurational نیست. به طور کلی خواهی که با این رفتار نیروی بین ملکولی صفر می شود Configurational نیست. اصولاً در بررسی های بین ۲ ذره ، تمام نیروهای موجود بین ۲ ذره به ۴ دسته کلی زیر تقسیم بندی می گردد :

- ۱) نیروی الکتروستاتیک (به ذرات باردار برمی گردد)
  - ۲) نیروی القایی (به ذرات که بار الکتریکی ندارند ولی تحت تأثیر یک ذره باردار دارای بار الکتریکی می شوند)
  - ۳) نیروی جاذبه و دافعه بین ذرات بدون بار الکتریکی
  - ۴) یکسری نیروهای شیمیایی خاص مثل باندهای هیدروژنی و یا کمپلکس انتقال یون و ...
- در بین نیروهای مطرح شده در بالا ، ۳ نیروی اول فیزیکی و نیروی آخر شیمیایی است. بنابراین ابتدا به سراغ نیروهای فیزیکی می رویم. قبل از بررسی تک تک نیروها باعث ایجاد انرژی می شود که با یکسری توابع انرژی مطرح می شوند و به طور کلی انرژی ها شامل انرژی پتانسیل و جنبشی می شوند :
- انرژی ← جنبشی : عامل اصلی سرعت جسم است.  
 انرژی ← پتانسیل : عامل اصلی موقعیت جسم است.

در ۲ مورد فوق ، مقادیر نسبی هستند. به عنوان مثال در انرژی جنبشی ، سرعت نسبت به شش ثابت در نظر گرفته می شود. عامل اصلی انرژی ، نیروهای بین ملکولی است. عملاً آن نیروها باعث پدید آمدن انرژی می شود. یک ملکول می تواند حرکت چرخشی و یا ارتعاشی داشته باشد. هر کدام از این حرکات باعث ایجاد این انرژی ها می گردد و این را تابع نیرو می توان تعبیر کرد. آن را عموماً تابع انرژی پتانسیل و باغداد نشان می دهند که تابع انرژی پتانسیل است و طبق تعریف عبارتست از : (مقدار کاری که لازم است اعمال شود تا ۲ ملکول از فاصله  $r$  بینهایت برود)



$$F = - \frac{dV}{dr}$$

مقدار کار مورد نیاز برای این نیروها به صورت روبرو بیان می گردد:

چون از ۲ به بینهایت می رود بنابراین در رابطه علامت (-) قرار می دهیم، تا جهت نیرو درست شود. اگر نیرو

از نوع جاذبه باشد،  $F$  منفی می شود و اگر از نوع دافعه باشد،  $F$  مثبت می گردد. اگر فاصله به سمت بینهایت برود

مقدار نیرو صفر می گردد:  $F=0$  :  $r \rightarrow \infty$

نیروی بین ۲ ذره در ملکولهای کوچک به فاصله بستگی دارد و در ملکولهای بزرگتر که موقعیت ملکولی هم بستگی دارد و

هم به زاویه وابسته است:  $F(r)$  ملکول کوچک

$F(r, \theta, \phi)$  ملکول بزرگ

$r$ : فاصله /  $\theta$ : زاویه سطحی /  $\phi$ : زاویه فضایی

اگر ملکول پیچیده شود، نیروی ملکولی  $F$  عبارتست از:

$$F = - \nabla V$$

$$V = \frac{\partial V}{\partial r} \quad \text{در حالت ساده برای ملکول کوچک}$$

نیروی بین ۲ ذره وابسته به فضای ۲ ذره می باشد که در آن فضا هم می باشد این نیروها مورد بررسی قرار

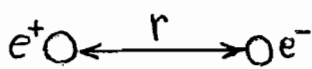
بگیرند. برای سادگی کار فضای بین ۲ ذره را خلاصه در نقطه می گیرند. سپس اثر محیطی را با فرضیه تعیین می کنیم.

به طور کلی برای محاسبات نیروهای بین ملکولی ابتدا بررسی های خود را از دید میکروسکوپی انجام می دهیم و سپس آن را برای خواص ماکروسکوپی تعیین می دهیم \*

توجه

### ① نیروی الکتروستاتیک:

نیروی الکتروستاتیک نیروی بین ۲ ذره باردار است که آن را با قانون کولن بررسی می کنند. قانون کولن برای این



$$F \propto \frac{e^+ \cdot e^-}{r^2}$$

نیروهای گوید:

$$F \propto \frac{e_i \cdot e_j}{r^2}$$

به عبارت دیگر برای قانون کولن می توان نوشت:

در قانون کولنی که در بالا مطرح شده است، برای تبدیل تناسب به تساوی از ضریب ثابت  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$  استفاده

$$F = \frac{e_i \cdot e_j}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

می کنیم و داریم:

در فرمول کولن  $\epsilon_0$ ، ضریب تراوایی دی الکتریک محیط برای تبدیل است و چون در خلا مورد بررسی قرار گرفته  $\epsilon_0$  می شود.

$$\epsilon_0 = 8.85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{J.m}$$

مقدار  $\epsilon_0$  برای خلا عبارتست از:

در سیستم های انگلیسی نیازی به  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$  نداریم. چون در هنگام تبدیل واحد از SI به CGS داریم

$$4\pi\epsilon_0 = 1 \Rightarrow \text{ضریب تبدیل تناسب به تساوی (یک) خواهد شد}$$

توجه

همانطور که در بالا مشاهده می کنید قانون کولن دارای ۳ مولفه مهم  $F$  (نیرو)،  $r$  (فاصله) و  $e$

(بار الکتریک) است. این پارامترها در سیستم های مختلف واحدها و ابعاد عبارتست از:

$$\text{SI: } F [\text{N}], e [\text{C}], r [\text{m}] \quad \epsilon_0 = 8.85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{J.m}$$

$$\text{CGS: } F [\text{dyne}], e [\text{esu: (erg.cm)}^{1/2}], r [\text{cm}]$$

یادآوری

$$\Gamma = - \int_r^{\infty} F \cdot dr$$

اگر نیرو به این گونه بیان شود، تابع پتانسیل عبارت خواهد بود:

قانون کولن را برای ۲ الکترون در نظر گرفته بودیم، اگر این قانون را برای ذره باردار در نظر بگیریم، داریم:

قانون کولن  $F = \frac{q_i \cdot q_j}{4\pi\epsilon_0 r^2}$

$$q_i \quad \leftarrow r \rightarrow \quad q_j$$

با توجه به  $F$  بالا مقدار تابع پتانسیل به صورت زیر درمی آید:

$$\Gamma = - \int_r^{\infty} \frac{q_i \cdot q_j}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \xrightarrow{\text{انگزال گیری}} \quad \Gamma = \frac{q_i \cdot q_j}{4\pi\epsilon_0 r} + \text{ثابت}$$

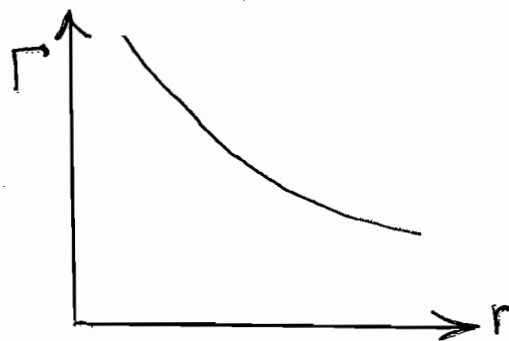
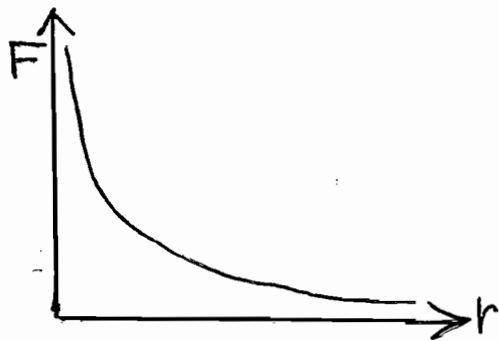
مقدار ثابت را در فرمول بالا صفر در نظر می گیریم. با توجه به شرایط مرزی داریم:

$$r \rightarrow \infty : \Gamma = 0 \Rightarrow \text{ثابت} = 0$$

بنابراین تابع پتانسیل ما به صورت زیر درمی آید و نیروی الکتروستاتیک به صورت زیر درمی آید:

$$F = - \frac{q_i \cdot q_j}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \longrightarrow \quad \Gamma = \frac{q_i \cdot q_j}{4\pi\epsilon_0 r}$$

اگر نمودار  $F$  را بر حسب  $r$  و  $\Gamma$  را هم بر حسب  $r$  رسم نماییم، نمودارهای ما به صورت زیر در خواهند آمد:



همانطور که ملاحظه می کنید تابعیت  $\Gamma$  نسبت به  $r$  بیستراست. با توجه به نمودار در یک مقادیری از  $r$  برای ما

$(F=0)$  درحالی که در همان مقدار  $r$  همانطور  $\Gamma$  داریم. اگر مقادیر  $q_i$  را به صورت  $Z_i^e$  و  $q_j$  را به صورت  $Z_j^e$

$$\Gamma = \frac{q_i \cdot q_j}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{Z_i^e \cdot Z_j^e \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

در نظر بگیریم آنگاه تابع  $\Gamma$  به صورت روبه روی شود:

وقتی در رابطه  $\Gamma$  برای مناسبه تابع پتانسیل انگزال گیری می کنیم، علامت  $(-)$  به علامت  $(+)$  تبدیل می شود. دلیل آن به خاطر این است که در هنگام انگزال گیری  $\frac{1}{r^2}$  به  $\frac{1}{r}$  تبدیل می شود. در ضمن در هنگام رسم نمودار نیز آن را مثبت در نظر گرفته ایم. همچنین هنگامی که  $r \rightarrow \infty$  مقدار  $\Gamma = 0$  می شود در کمتر از مقدار بی نهایت نیز  $\Gamma$  مثبت است.

توجه

بارهای  $q_i$  و  $q_j$  هر چه باشد، حاصل آن تابع پتانسیل  $\Gamma$  را تعیین علامت می کند که داریم:

نیروی دافعه  $\Rightarrow \Gamma > 0 \longrightarrow$  هر ۲ بار مثبت و یا هر ۲ بار منفی باشد

نیروی جاذبه  $\Rightarrow \Gamma < 0 \longrightarrow$  یک بار مثبت و یک بار منفی باشد

$Z_i$  و  $Z_j$  مقدار بار هر ذره است و بیانگر مقدار الکترون بار است و به آن بار یونی می گویند.  $e$  هم مقدار بار یک

الکترون است که در سیستم SI:  $e = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ C}$  و در سیستم CGS عبارتست از:

$$1 \text{ esu} = 1 (\text{erg} \cdot \text{cm})^{\frac{1}{2}} = 3.33564 \times 10^{-10} \text{ C}$$

تمام آنچه گفته شد برای محیط خلأ است. برای محیط مادی ثابت دی الکتریک در نظر گرفته می شود که مقدار

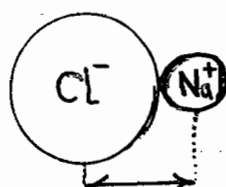
انرژی پتانسیل و نیرو عبارتست از:

$$F = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon r^2} \quad \Gamma = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon r}$$

رابطه  $\epsilon$  که در فرمولهای بالا آماده است به صورت روبرو می باشد:

مقدار  $\epsilon_r$  در خلأ یک است و در محیط غیر خلأ  $\epsilon_r > 1$  است. مثلاً برای آب چیزی حدود ۷۸ است \*

**مثال** فرض کنید ۲ ذره  $Na^+$  و  $Cl^-$  در کنار همدیگر قرار گرفته اند و انرژی حاصل از نیروی کلون را تعیین کنید. اگر این ۲ یون به همدیگر چسبیده باشند و مجموع شعاع یونی آنها برابر با  $2.76 \text{ \AA}$  باشد، انرژی پتانسیل آن را حساب کنید:



حل) رابطه انرژی پتانسیل را می نویسیم و با استفاده از آن محاسبات را انجام می دهیم:

$$\Gamma_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_r} = \frac{(+1)(-1)(1.60218 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{4\pi(8.8542 \times 10^{-12} \frac{\text{C}^2}{\text{J.m}})(2.76 \times 10^{-10} \text{ m})} = -8.36 \times 10^{-19} \text{ J}$$

اگر این نیروها را با نیروی حرارتی که ثابت بولتزمن نامیده می شود مقایسه کنیم داریم:

$$kT = (1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(300 \text{ K}) = 0.414 \times 10^{-19} \text{ J}$$

و اگر نیروی الکتروستاتیک را نسبت به انرژی حرارتی بولتزمن بیان شود، دارای مقدار متفاوتی است که در هنگام مقایسه

این ۲ نیرو عطا بقی رابطه روبرو داریم:

$$\frac{\Gamma_{ij}}{\text{انرژی حرارتی}} = \frac{-8.36 \times 10^{-19} \text{ J}}{0.414 \times 10^{-19} \text{ J}} \approx 200$$

در ذرات باردار چون  $F \propto \frac{1}{r^2}$  است بنابراین می بایست تا شعاع زیادی اثرات یون را در نظر گرفت. این در حالی است که در محلولهای ~~پایه~~ <sup>الکترولیتی</sup> می توان این اثرات را در نظر گرفت. (توجه: محلول  $Na^+$  و  $Cl^-$  یک محلول الکترولیتی است) چون پارامترهای زیادی را می بایست تعیین کرد بنابراین معادله حالت برای تمام اجزاء را نمی توان تعیین کرد و مشاهده می شود که جزا بیستری می گردد.

نیروهای الکتروستاتیک بین ۲ ذره باردار است، اما اگر باردار نباشد می توان به شکلهای مختلف آن را در نظر گرفت. نیروهای باردار و همان آن را در نظر گرفت. بین ۲ ذره باردار یک معان ۲ قطبی در نظر گرفته می شود. مثل  $q_1$  و  $q_2$  یک معان ایجاد می شود که به Dipole moment می گویند و آن را با رابطه زیر نمایش می دهند:

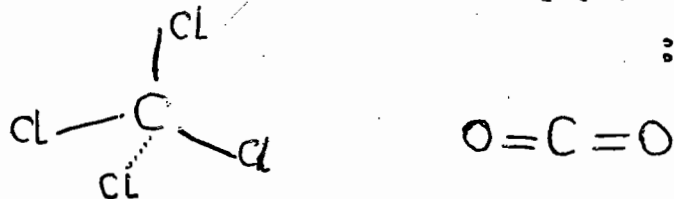
Premet Dipole moment:  $\mu = ed$

واحد آن D است و به آن Debye می گویند و عبارتست از:

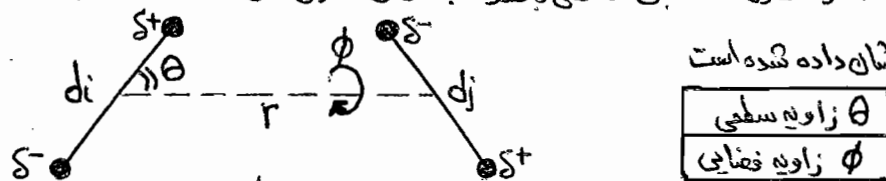
به عبارت دیگر 1D عبارتست از:

$$1D = 3.335 \times 10^{-30} \text{ C.m} = 10^{-18} \text{ esu.Cm} = 10^{-18} (\text{erg.Cm})^{1/2}$$

اگر مولکولی متقارن باشد به خاطر ساختار متقارنی که دارد بر ایند نیروهای الکتروستاتیک آن صفر خواهد شد به عنوان مثال محلول  $CCl_4$  (بازاویه پیوند  $109.5^\circ$ ) و  $CO_2$ :



اگر ۲ ملکول در کنار همدیگر باشند که هر ۲ ملکول ۲ قطبی دائمی باشند، به عنوان ملکولی مثل CO که در کنار یک CO دیگر قرار می گیرد که در شکل زیر نشان داده شده است



|                     |
|---------------------|
| $\theta$ زاویه سطحی |
| $\phi$ زاویه فضایی  |

هر ۲ ملکول که فاصله آنها  $d_i$  و  $d_j$  باشد و در فاصله ۲ از همدیگر قرار گرفته باشند تابع پتانسیل آن عبارتست از:

$$V_{ij} = \frac{-K_i K_j}{4\pi\epsilon_0 r^3} [2\cos\theta_i \cos\theta_j - \sin\theta_i \sin\theta_j \cos(\phi_i - \phi_j)]$$

همانطور که مشاهده می کنید این ملکولها دارای ۲ زاویه هستند.  $\theta_i$  زاویه سطحی و  $\phi_i$  زاویه فضایی می باشند. عبارت بالا تابع پتانسیل لحظه ای است و زاویه آنها دائم در حال تغییر می باشند. اگر در ۲ ثابت در نظر بگیریم، حد کم و حد قل مقدار بستگی به موقعیت دارد. اگر در یک راستا ۲ ملکول قرار داشته باشند و سرهای هفتم روبروی یکدیگر باشند حد کم مقدار پتانسیل و اگر در همان راستا بارهای ناهم نام قرار گیرند از لحاظ قدر مطلق حد قل می باشد عملاً ملکولی CO را در ۲ حالت روبرو در نظر بگیرد:

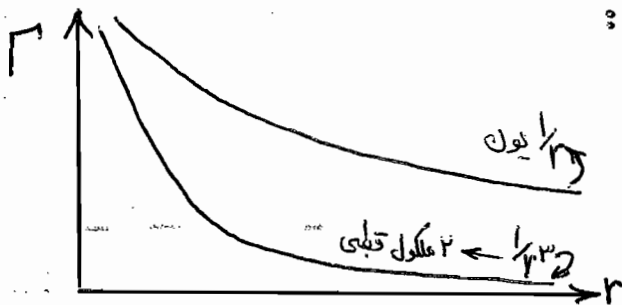
$$C=O \dots \dots C=O \quad (1) \quad C=O \dots \dots O=C \quad (2)$$

در حالت (۱) حد کم میزان جذب را داریم. در نتیجه مقدار  $V_{ij}$  حد قل می شود. در حالت (۲) حد کم میزان دفع را داریم. در نتیجه میزان  $V_{ij}$  ماکزیم می گردد.

بنابراین اگر ۲ تاییون داشته باشیم مقدار پتانسیل بستگی به فاصله و زاویه دارد و مقدار تابع انرژی پتانسیل عبارتست از:

$$\boxed{\text{یون}} \quad V_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} \rightarrow V_{ij} \propto \frac{1}{r} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{۲ ملکول} \\ \text{قطبی} \end{array} \right. \quad V_{ij}' = \frac{-K_i K_j}{4\pi\epsilon_0 r^3} \propto \text{function}(\phi, \theta) \rightarrow V_{ij} \propto \frac{1}{r^3}$$

رابطه هایی که در بالا بیان کند، اگر نمودارشان را رسم کنیم داریم:



باتوجه به نمودار روبرو کاملاً واضح و عشفی است که وابستگی پتانسیل به فاصله برای یونها بیشتر از ۲ ملکول قطبی است.

در عمل ملکولها با مجموعه ای از یونها و ملکولها سروکار داریم که نحوه قرار گرفتن آن باعث تغییر در تابع پتانسیل می شود.

برای همین از تابع بولتزمن که  $\frac{1}{KT}$  است استفاده می کنیم.  $V_{ij}$  مقدار لحظه ای است و اگر مقدار متوسط را در نظر بگیریم باید از بسط بولتزمن استفاده کنیم که در نتیجه داریم:

$$\bar{V}_{ij} = \frac{-2}{3} \frac{K_i K_j}{(4\pi\epsilon_0)^2 KT^2} + \dots$$

(در رابطه بالا از جهات دوم به بعد چون کوچک است، در نظر می کنیم) باتوجه به جمله اول می بینیم که با افزایش ۲، بیشتر

به صفر نزدیک می شویم، همچنین دمای نیز مطرح می گردد. در دماهای بالا تابع انرژی پتانسیل افت شدید می یابد

بنابراین نیروهای بین ملکولی به سمت صفر می رود. بنابراین ملکولهای ما چه قطبی و چه غیر قطبی باشد می توان ملکولها

را گاز ایده آل فرض کرد. تابع پتانسیل اگر منفی شد به معنی جذب است و همیشه نیروی جذب داریم و همیشه جاذبه داریم.

این برای هر فازی از مایع صدق می کند و همیشه برای جذب به سمت جاذبه است. از جهت نتایج زیر حاصل می گردد:

الف) برآیند پتانسیل همیشه به سمت جذب است.

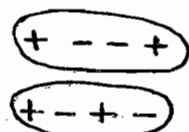
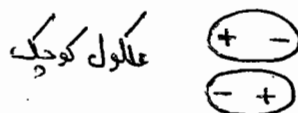
ب) وقتی فاصله افزایش یابد برآیند به سمت صفر می رود.

توان دوم  $\mu_z$  و  $\mu_x$  در رابطه  $\mu$  که باعث می شود با تغییر کم تا افزایش زیادی در معادله ایجاد گردد. در جدول زیر پارامترهای مهم برای ۲ قطبی های دائمی داده شده است :

Table 4-1 Permanent dipole moments.\*

| Molecule                                        | $\mu$ (Debye) | Molecule                                        | $\mu$ (Debye) |
|-------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------|---------------|
| CO                                              | 0.10          | CH <sub>3</sub> I                               | 1.64          |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>                   | 0.35          | CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>              | 1.67          |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>   | 0.37          | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                | 1.70          |
| PH <sub>3</sub>                                 | 0.55          | H <sub>2</sub> O                                | 1.84          |
| HBr                                             | 0.80          | HF                                              | 1.91          |
| CHCl <sub>3</sub>                               | 1.05          | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F                 | 1.92          |
| (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O | 1.16          | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO              | 2.88          |
| NH <sub>3</sub>                                 | 1.47          | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub> | 3.00          |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>   | 1.48          | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>   | 3.70          |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl                | 1.55          | CH <sub>3</sub> CN                              | 3.94          |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH                | 1.56          | CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>               | 4.60          |
| SO <sub>2</sub>                                 | 1.61          | KBr                                             | 9.07          |

در جدول بالا معمولاً موقعی بالای 1D دارای اهمیت است. بنابراین در این جدول تا HBr تا اهمیت است. اگر برای مولکولهای یکسان حساب کنیم  $\mu_z$  و  $\mu_x$  توان ۴ پدیامی کد و از اینرو برای کمترین توان ۴ قابل صرف نظر است. اگر مولکول خیلی بزرگ باشد علاوه بر معان ۲ قطبی ۴ قطبی هم برای آن قابل تعریف است. در شکل زیر به طور نمادین این مطلب نشان داده شده است :



مولکول بزرگ

مثلاً مولکول CO<sub>2</sub> مقدار معان ۲ قطبی صفر دارد ولی به دلیل بزرگی مولکول معان ۴ قطبی دارد بنابراین رفتارهای متفاوتی با غیر قطبی ها دارند. معان ۴ قطبی به صورت روبرو تعریف می شود :

$$Q = \sum e_i d_i^2$$

معان ۴ قطبی  $Q$  حاصله از یک معیا

اگر مقدار خطی نباشد مقدار آن بزرگ می شود.

Table 4-2 Quadrupole moments for selected molecules.

| Molecule                      | $Q \times 10^{40}$ (C m <sup>2</sup> ) |
|-------------------------------|----------------------------------------|
| H <sub>2</sub>                | +2.2                                   |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | +10                                    |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | +5.0                                   |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | -2.2                                   |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | +12                                    |
| N <sub>2</sub>                | -5.0                                   |
| O <sub>2</sub>                | -1.3                                   |
| N <sub>2</sub> O              | -10                                    |

در جدول روبرو معانی ۴ قطبی برای تعدادی از مولکولهای بزرگ داده شده است. (در جدول بالایی صغه معان ۲ قطبی بیان شده است) در این جدول تمام مقادیر ۱۰ برابر شده است. اگر یک مولکول معان ۲ قطبی نداشته باشد و رفتار متفاوت داشته باشد، معان ۴ قطبی دارد.

اگر همان ۲ قطبی در کنار همان ۴ قطبی قرار گیرد برای مناسبه انرژی آن به صورت زیر حساب می شود:

$$\bar{z}_i = \frac{-\mu_i^2 Q_i^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 k_T r^8} + \dots$$

این انرژی متناسب با  $\frac{1}{r^8}$  است. اگر همان ۴ قطبی کنار ۴ قطبی قرار گیرد با کمک رابطه بولتزمان رابطه زیر بدست می آید

$$\bar{z}_i = -\frac{7}{40} \frac{Q_i^2 Q_j^2}{(4\pi\epsilon_0) k_T r^{10}}$$

رابطه روبه متناسب با  $\frac{1}{r^{10}}$  است.

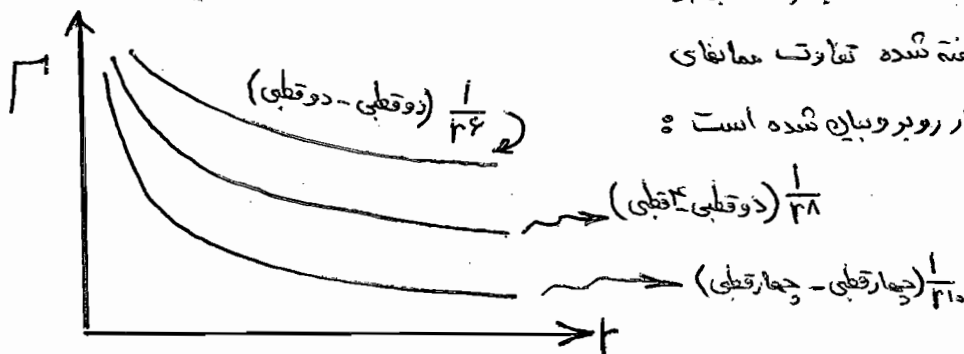
آنچه گفته شد به طور خلاصه در جدول روبه در آوریم:

| همان - همان           | تأثیر ۲ (فاصله)    |
|-----------------------|--------------------|
| دو قطبی - دو قطبی     | $\frac{1}{r^6}$    |
| دو قطبی - چهار قطبی   | $\frac{1}{r^8}$    |
| چهار قطبی - چهار قطبی | $\frac{1}{r^{10}}$ |

با توجه به جدول روبه، هرچه سایز بزرگتر باشد معنای بزرگتری داشته باشد. اگر مولکولی همان ۲ قطبی داشته باشد معنای بالاتر بررسی نمی شود. بنابراین وقتی ارزش معنای بالاتر در فاصله های کوچکتر قابل بررسی هستند.

با توجه به موارد گفته شده تفاوت معنای

مختلف در نمودار روبه بیان شده است:



## \* ذرات ۲ قطبی القایی :

این ذرات همان دو قطبی و بالاترین دارند. اما وقتی در محیط قطبی قرار می گیرند، باری بر روی آنها القا می شود. مقدار این بار القا شده وابسته به قدرت میدان و قابلیت میدان می باشد. القاء بار را با نماد  $\mu_i$  نمایش می دهند که در آن  $\mu$  مخفف induce (القاء) می باشد.

تذکر بسیار مهم

$\mu_i$  که در اینجا بیان شده بسیار شبیه به  $\mu$  بیانسیل شیمیایی است. که خیلی ها ممکن است اشتباه کنند  $\mu_i$  بیان شده در اینجا جنبه فیزیکی و  $\mu$  بیانسیل شیمیایی جنبه شیمیایی دارد. برای مطالعه به صفحه ۶ و ۹ مراجعه کنید

این مقدار  $\mu_i$  اگر در میدان قرار گیرد قدرت میدان تغییر می کند و همچنین به خواص خودش هم بستگی دارد. بنابراین مقدار  $\mu_i$  حاصل ضرب ۲ پارامتر است که رابطه دو قطبی القایی به صورت زیر است:

$$\mu_i = \alpha E \quad \text{دو قطبی القایی} \quad \text{Induced dipole moment} \quad \text{SI} \quad \left( \frac{C \cdot m}{m} \right) \quad E: \text{قدرت میدان} \quad \alpha: \text{قابلیت پلاریزاسیون}$$

$\alpha$  قابلیت پلاریزاسیون است که به روشهای گوناگون اندازه گیری می شود. یکی از این روشها استفاده

از خواص دی الکتریک و همچنین از طریق اطلاعات Reflection Index یا بازتاب می توان  $\alpha$  را مناسبه کرد. برای بدست آوردن  $\alpha$  از طریق دی الکتریک هم می توان استفاده کرد. همچنین اگر  $\alpha$  موجود باشد با آن می توان هزینه یک دی الکتریک را هم حساب کرد.

اگر  $\alpha$  متقارن باشد، پیدا کردن آن راحت تر است و اگر غیر قطبی باشد، بسگی ۴ شکل هندسی و مسیر

| Molecule                      | $\alpha \times 10^{24} \text{ (cm}^3\text{)}$ | Molecule                           | $\alpha \times 10^{24} \text{ (cm}^3\text{)}$ |
|-------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------|
| H <sub>2</sub>                | 0.81                                          | SO <sub>2</sub>                    | 3.89                                          |
| H <sub>2</sub> O              | 1.48                                          | Xe                                 | 4.02                                          |
| Ar                            | 1.64                                          | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>      | 4.50                                          |
| N <sub>2</sub>                | 1.74                                          | Cl <sub>2</sub>                    | 4.61                                          |
| CO                            | 1.95                                          | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O  | 5.22                                          |
| NH <sub>3</sub>               | 2.22                                          | HI                                 | 5.44                                          |
| HCl                           | 2.60                                          | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO | 6.42                                          |
| CH <sub>4</sub>               | 2.60                                          | CHCl <sub>3</sub>                  | 8.50                                          |
| CO <sub>2</sub>               | 2.64                                          | CCl <sub>4</sub>                   | 10.5                                          |
| CH <sub>3</sub> OH            | 3.23                                          | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>      | 10.6                                          |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 3.36                                          | Naphthalene                        | 24.0                                          |
| HBr                           | 3.61                                          | Anthracene                         | 35.2                                          |

آن دارد که مقدار ۲ قطبی متفاوتی دارد.

در جدول روبرو قابلیت پلاریزاسیون متوسط

برای ملکولهای غیر متقارن و بر حسب وجوه

متوسط یک ملکول بیان شده است. همانطور

که ملاحظه می کنید مقدار پلاریزاسیون بر حسب  $\alpha'$

و به جای واحد  $\frac{C^2 m^2}{J}$  از واحد  $cm^3$  برای

بیان مقدار پلاریزاسیون استفاده شده است.

در واقع  $\alpha'$  واحدی که ایجاد می کند  $cm^3$  ملک

است که به آن حجم پلاریزاسیون گفته می شود. که در این جدول بر حسب (CGS) بیان شده است. مقدار

$\alpha'$  از طریق رابطه روبرو حساب می شود:

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$$

در جدول بالا H<sub>2</sub> و CCl<sub>4</sub> هر دو متقارن و غیر قطبی هستند. اما مقادیر آنها بسیار متفاوت می باشد.

CCl<sub>4</sub> حدود ۱۲ مرتبه بزرگتر از H<sub>2</sub> انرژی پلاریزاسیون دارد. دلیل این اختلاف فاحش به خاطر این است که

CCl<sub>4</sub> بزرگتر است. معمولاً اگر ملکول بزرگتر باشد و در محیط قطبی قرار گیرد زودتر القاء می شود.

دو قطبی القایی هم برای ملکولهای قطبی و هم غیر قطبی صادق است ولی اهمیت آن برای غیر قطبی ها

بیشتر است چون ملکولهای قطبی دارای ۲ همان ۲ قطبی و ۴ قطبی و... هستند که مقدار آنها بسیار

بزرگتر از همان لحظه ای است و می توان از همان لحظه ای صرف نظر کرد. اگر یک ملکول قطبی کنار غیر قطبی

قرار گیرد ایجاد انرژی پتانسیل القایی می کند که نیروی دو قطبی القایی جذب است. پتانسیل  $\bar{V}_{ij}$  به

صورت روبرو تعریف می شود:

$$\bar{V}_{ij} = \frac{-\alpha_i \mu_j^2}{(4\pi\epsilon_0)^3 r^6}$$

توجه کنید تابعی که در بالا بیان شده است، همیشه حقیقی است چون دارای نیروی جذب می باشد. (علامت

حقیقی نشان دهنده جذب است) اگر ۲ قطبی کنار هم دیگر باشند، ایجاد همان ۲ قطبی برای دیگری خواهد کرد

که مقدار آن آن قدر کم است که در برابر همان ۲ قطبی ثابت، قابل صرف نظر کردن است. میزان تابع انرژی

پتانسیل آن برای ۲ قطبی، اول به صورت رابطه زیر محاسبه می شود:

$$\bar{V}_{ij} = - \frac{\alpha_i \mu_j^2 + \alpha_j \mu_i^2}{(4\pi\epsilon_0)^3 r^6}$$

اگر ما ۴ قطبی دائمی داشته باشیم و در کنار ملکول غیر قطبی قرار بگیریم می توانیم همان ۴ قطبی ایجاد کنیم که

رابطه آن به صورت روبرو است:

$$\bar{V}_{ij} = - \frac{3}{4} \frac{(\alpha_i Q_j^2 + \alpha_j Q_i^2)}{(4\pi\epsilon_0)^3 r^8}$$

در محاسبه همان ۴ قطبی دائمی از روش نسبت بولتزمان استفاده می کردیم و برای ۴ قطبی القایی ما

نمی توانیم از نسبت بولتزمان استفاده کنیم چون تابع دهانیست بنابراین از انرژی ۴ قطبی دائمی کمتر است

پس تا اینجا نتیجه گیری که ما می کنیم این است که ۲ عدد همان ۴ قطبی دائمی کمتر تولید می کند از

۲ عدد همان ۲ قطبی دائمی ولی باز این انرژی بزرگتر است از ۲ قطبی های القایی.

اگر ۲ ملکول غیر قطبی کنار هم دیگر قرار گیرند نیروهای ممکن است به هم دیگر وارد کنند. توجه کنید اگر محیط غیر قطبی هم باشد باز هم این نیرو وارد می شود. این نیروها از نوسانات و ارتعاشات ملکولی ناشی می شود که برای این نیروها و نوسانات غیر قطبی است ولی ۲ قطبی لحظه ای ایجاد می کنند که تولید نیروهای Dispersion می کنند. در ۲ قطبی دائمی از این نیروها صرف نظر می شود. معمولاً برای ۲ قطبی لحظه ای رابطه زیر داریم:

$$\bar{I}_{ij} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_i \alpha_j}{(4\pi\epsilon_0)^2 r_{ij}^6} \left( \frac{h\nu_i h\nu_j}{h\nu_i + h\nu_j} \right)$$

$\alpha$ : عمده ۲ قطبی بر ذرات (ول / ثابت پلانک)  
 $\nu$ : پارامتر مربوط به فرکانس ۲ قطبی در حالت برانگیخته

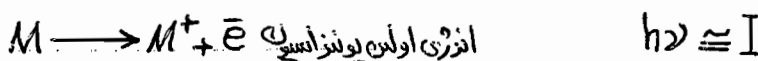
لا ریسنگ به ضرب شکست نور دارد و مقدار آن عبارتست از:

$$n - 1 = \frac{C}{2\nu^2 - \nu_0^2}$$

$C$ : ثابت ماده که برای هر ماده فرق می کند / لا: فرکانس نور /  $n$ : ضریب شکست انگار

حاصل ضرب ثابت پلانک در فرکانس ( $h\nu$ ) به پتانسیل یونیزاسیون وابسته است. با ضرب  $h\nu$  در پتانسیل

یونیزاسیون، انرژی یونیزاسیون را حساب می کنیم. برای مرحله اول یونیزاسیون داریم:



$$\bar{I}_{ij} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_i \alpha_j}{(4\pi\epsilon_0)^2 r_{ij}^6} \left[ \frac{I_i \cdot I_j}{I_i + I_j} \right]$$

Table 4-4 First ionization potentials.\*

| Molecule                                                            | $I$ (eV) <sup>†</sup> | Molecule                      | $I$ (eV) <sup>†</sup> |
|---------------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------|
| 1,3,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 8.4                   | CCl <sub>4</sub>              | 11.0                  |
| p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>     | 8.5                   | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | 11.2                  |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>     | 8.7                   | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 11.4                  |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>                       | 8.9                   | CHCl <sub>3</sub>             | 11.5                  |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                                       | 9.2                   | NH <sub>3</sub>               | 11.5                  |
| n-C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>                                    | 9.5                   | H <sub>2</sub> O              | 12.6                  |
| C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N                                     | 9.8                   | HCl                           | 12.8                  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO                                  | 10.1                  | CH <sub>4</sub>               | 13.0                  |
| (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O                     | 10.2                  | Cl <sub>2</sub>               | 13.2                  |
| n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>                                    | 10.4                  | CO <sub>2</sub>               | 13.7                  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                                       | 10.5                  | CO                            | 14.1                  |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                                    | 10.7                  | H <sub>2</sub>                | 15.4                  |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl                                    | 10.8                  | CF <sub>4</sub>               | 17.8                  |
| c-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>                                    | 11.0                  | He                            | 24.5                  |

\* Taken from a more complete list given in Landolt-Börnstein, 1951, Zahlenwerte und Funktionen, 6<sup>th</sup> Ed., Vol. 1, Part 3, Berlin: Springer, and from W. A. Duncan, J. P. Sheridan, and F. L. Swinton, 1966, Trans. Faraday Soc., 62: 1090.

<sup>†</sup> 1 eV = 1.60218 × 10<sup>-19</sup> J.

در جدول رو برو پتانسیل انرژی یونیزاسیون برای اولین یونیزاسیون بر حسب الکترون ولت داده شده است. پتانسیل اولین یونیزاسیون برای ملکولها تقریباً یکسان است. (هرچه ملکول کوچکتر باشد انرژی اولین یونیزاسیون آن بزرگتر می شود) اگر ۲ ملکول یکسان و هردو غیر قطبی باشند عمده ۲ قطبی ایجاد شده به صورت زیر است:

$$\bar{I}_{ij} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_i^2 I_i}{(4\pi\epsilon_0)^2 r_{ij}^6} \quad [i=j]$$

تابع انرژی پتانسیل دارای وابستگی به دما نیست بنابراین دمای ذوب و تبخیر با وسیله تری دارد:

$$\bar{I}_{ij} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_i^2 I_i}{(4\pi\epsilon_0)^2 r_{ij}^6} \rightarrow F \propto \frac{1}{r^6}$$

با توجه به بالا نیرو بر اثر است با همگوسن توان هفتم فاصله!

در رابطه بالا  $\bar{I}_{ij} \propto \frac{1}{r^6}$  و  $F \propto \frac{1}{r^6}$  است. دلیل این اختلاف به دلیل رابطه رو برو است:  $F = -\frac{d\bar{I}}{dr}$

برای مطالعه بیشتر به مطالب ارائه شده از صفحه ۷۹ به بعد مراجعه بنمایید \*

از آنجایی که مقدار اولین پتانسیل تقریباً ثابت است می توان آن را برای ملکولهای مختلف به صورت ضریب ثابت

$$\bar{I}_{ij} = k' \frac{\alpha_i \alpha_j}{r^6}$$

در نظر گرفت که رابطه پتانسیل کمیایی به صورت زیر در می آید:

اگر ۲ مولکول یکسان داشته باشیم، داریم:

$$\boxed{\text{برای مولکول ز بار}} \quad \bar{U}_{ZZ} = K' \frac{\alpha_z^2}{r^6}$$

$$\boxed{\text{برای مولکول i با i}} \quad \bar{U}_{ii} = K' \frac{\alpha_i^2}{r^6}$$

$$\bar{U}_{ij} = \sqrt{\bar{U}_{ii} \cdot \bar{U}_{jj}}$$

بنابراین قانون اختلاط را اگر برای آن ارائه کنیم داریم:

این قوانین چون بر اساس آزمایش تعیین می شوند، عیناً تئوری قوی ندارند و مثل محاسبات درواندرالس نیست که همواره برقرار باشد. پس به طور کلی، نسبت نیروهای ۲ قطبی موقتی و دائمی را اگر بخواهیم به صورت یک جمله در نظر بگیریم، به صورت زیر بیان می شود:

$$\bar{U}_{ii} = \frac{-B}{r^6}$$

عبارت بالا را باید حتماً در نظر گرفت چون همه نیروها جاذب است. این جاذبه می تواند همان ۲ قطبی یکسان لحظه ای و دائمی داشته باشد که در جدول زیر آن را مورد بررسی قرار داده ایم:

Table 4-5 Relative magnitudes of intermolecular forces between two identical molecules at 0°C.

| Molecule                           | Dipole moment (debye) | $B \times 10^{79} \text{ (J m}^6\text{)}$ |           |            |
|------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------|-----------|------------|
|                                    |                       | Dipole                                    | Induction | Dispersion |
| CH <sub>4</sub>                    | 0                     | 0                                         | 0         | 102        |
| CCl <sub>4</sub>                   | 0                     | 0                                         | 0         | 1460       |
| c-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>   | 0                     | 0                                         | 0         | 1560       |
| CO                                 | 0.10                  | 0.0018                                    | 0.0390    | 64.3       |
| HI                                 | 0.42                  | 0.550                                     | 1.92      | 380        |
| HBr                                | 0.80                  | 7.24                                      | 4.62      | 188        |
| HCl                                | 1.08                  | 24.1                                      | 6.14      | 107        |
| NH <sub>3</sub>                    | 1.47                  | 82.6                                      | 9.77      | 70.5       |
| H <sub>2</sub> O                   | 1.84                  | 203                                       | 10.8      | 38.1       |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO | 2.87                  | 1200                                      | 104       | 486        |

این جدول مقادیر نیروهای بین مولکولی

نسبی را بیان می کند. برای C-H همان

دو قطبی آن صفر است و القاء آن هم

صفر است ولیکن دو قطبی لحظه ای آن

$10^{-18} \text{ J m}^6$  است (در جدول رو برو

ترتیب قرار گرفتن نشان از سمت چپ

به راست عبارتست از: ستون اول - مولکول

ستون دوم - مومنتم ۲ قطبی / ستون سوم

مقدار دو قطبی / ستون چهارم - میزان القاء / ستون پنجم - مقدار ۲ قطبی لحظه ای) برای CCl<sub>4</sub> مولکول

یکسان داریم ولی مشاهده می شود که مقدار ۲ قطبی لحظه ای آن بیشتر شده است. این اختلاف فاحش به خاطر

اندازه بزرگتر مولکول CCl<sub>4</sub> است (در اینجا حالت پلانریاسیون که در صفحه ۳۶ بیان کند اندازه مولکول مرکز

است) مولکول CO قطبی است بنابراین همان بزرگتری هم دارد و القاء هم دارد که مقدار آن نسبت به ۲ قطبی

بیشتر است. مولکولی که بالاترین میزان همان ۲ قطبی را دارد، مولکول CO (CH<sub>3</sub>) است. این مولکول دارای

همان ۲ قطبی دائم است بنابراین دو قطبی لحظه ای بالاتری پیدا می کند.

به طور کلی داشتن همان ۲ قطبی بالا یا پایین فاز را تعیین نمی کند. بعضی مولکولها همان ۲ قطبی دارند و می توانند

جاذبه یا مانع و گاز باشند. برای تعیین فاز مولکول می بایست از روی B (رجوع شود به فرمول  $\bar{U}_{ij}$  در خط پنجم

همین صفت) تعیین کرد. در جدول بالا NH<sub>3</sub> یک مولکول بزرگ نامتقارن است که ۲ قطبی لحظه ای بالایی هم دارد.

برای مولکولهای غیر همسان روابط مختلطی نیروهای بین مولکولی در دمای منفرد درجه سانتی گراد در

عودار بالا صفت آئیده بیان شده است. همان که ملاحظه می کنید برای ۲ مولکول اول همان ۲ قطبی

نداریم ولیکن ۲ قطبی لحظه ای (Dispersion) قوی وجود دارد. در ادامه برای مولکولهای پایین

جدول ما شاهد ۲ قطبی لحظه ای قوی هستیم ولیکن از آن در برابر ۲ قطبی دائمی موقتی نمایانند.

Table 4-6 Relative magnitudes of intermolecular forces between two different molecules at 0°C.

| Molecules    |               | Dipole moment (debye) |      | $B \times 10^{-79} (J m^6)$ |           |            |
|--------------|---------------|-----------------------|------|-----------------------------|-----------|------------|
| (1)          | (2)           | (1)                   | (2)  | Dipole                      | Induction | Dispersion |
| $CCl_4$      | $c-C_6H_{12}$ | 0                     | 0    | 0                           | 0         | 1510       |
| $CCl_4$      | $NH_3$        | 0                     | 1.47 | 0                           | 22.7      | 320        |
| $(CH_3)_2CO$ | $c-C_6H_{12}$ | 2.87                  | 0    | 0                           | 89.5      | 870        |
| $CO$         | $HCl$         | 0.10                  | 1.08 | 0.206                       | 2.30      | 82.7       |
| $H_2O$       | $HCl$         | 1.84                  | 1.08 | 69.8                        | 10.8      | 63.7       |
| $(CH_3)_2CO$ | $NH_3$        | 2.87                  | 1.47 | 315                         | 32.3      | 185        |
| $(CH_3)_2CO$ | $H_2O$        | 2.87                  | 1.84 | 493                         | 34.5      | 135        |

در برسی جلد  $\frac{B}{r^6} = \frac{B}{r^6}$  مشاهده گردید که این جمله همیشه کارایی ندارد. برای تابع پتانسیل جذب یک رابطه کلی به صورت روبرو بیان نمودند:

$$\Gamma = \frac{-B}{r^m} \quad \text{جذب}$$

$$\Gamma = \frac{A}{r^n} \quad \text{دفع}$$

برای رابطه دفع نیز، رابطه روبرو بیان کردند: همیشه  $n > m$  می باشد و معمولاً  $(m=6)$  و  $(n=12-18)$  است. اگر فرم کلی معادله جذب و دفع را در کنار هم بگذاریم فرم کلی زیر بدست می آید که از آن رابطه کلی زیر بیان می شود:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{جذب}} + \Gamma_{\text{دفع}} \longrightarrow \Gamma = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m}$$

در رابطه فوق میزان جذب و دفع بر روی قسمتهای مختلف رابطه  $\Gamma$  تأثیر می گذارد ولی اگر فقط جذب و یا فقط دفع داشته باشیم، قسمتهای مختلف معادله فوق ممکن است تغییر بکنند ولی عبارتی حذف نمی شود.

در سال ۱۹۰۴ شخصی به نام  $Mie$  رابطه تئودینامیکی جدیدی ابداع کرد که این رابطه به صورت زیر است:

$$\Gamma = \frac{\epsilon \left( \frac{n}{m} \right)^{n-m}}{n-m} \left[ \left( \frac{\epsilon}{r} \right)^m - \left( \frac{\epsilon}{r} \right)^n \right] \quad \epsilon = - \int_{\min}^{\Gamma} \left\{ \begin{matrix} \epsilon=r \\ \Gamma=0 \end{matrix} \right.$$

شخصی به نام  $Lennard - Jones$  رابطه ای به صورت زیر بیان کرد:

$$\Gamma = \epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

اگر نمودار تابع  $\Gamma$  بر حسب فاصله رسم گردد برای  $Lennard - Jones$  به ازای  $(n=12)$  در شکل روبرو رسم گردیده است.

$\Gamma_{\min}$  - تابع انرژی پتانسیل  $\min$  است که بیانگر حداقل

میزان جذب می باشد و بیشترین میزان جذب در  $\Gamma_{\min}$

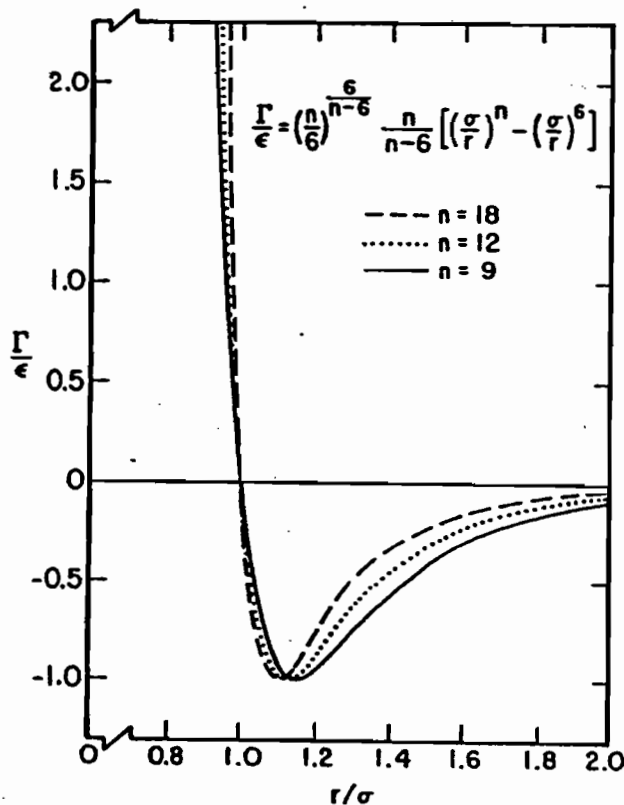
قرار دارد. وقتی بیشترین جذب را داشته باشیم

حالت تعادل را ایجاد می کند. (تذکر: این تابع قطعی

ندارد و برای مولکولهای قطبی مناسب نیست و حتی

برای مولکولهای قطبی نیز جواب نمی دهد.)

توجه  $\Gamma_{\min}$  و حداقل میزان جذب و همچنین  $\Gamma_{\min}$  در نقطه  $\min$  منفی روبرو است

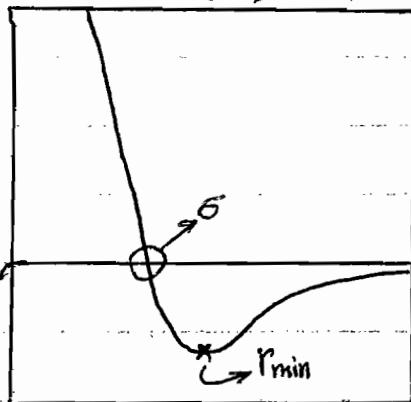


برای بدست آوردن  $r_{min}$  از رابطه  $\frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{\epsilon} \right)$  بر حسب  $n$  مشتق می گیریم:

$$\frac{\partial \left( \frac{1}{\epsilon} \right)}{\partial \left( \frac{r}{\sigma} \right)} = 0$$

$$\epsilon = \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{n-6} \cdot r_{min}$$

$$n=12 \rightarrow \epsilon = (0.5)^6 \cdot r_{min}$$



اگر  $n=12$  رابطه بین  $\epsilon$  و  $r_{min}$  به صورت روبروی شود:  
توجه کنید که  $\epsilon < r_{min}$  است. اگر نمودار مطرح شده در  
صفحه قبل را به صورت تعدادی روبرو در نظر بگیرد. اگر ما  
بخواهیم جایگاه  $r_{min}$  و  $\epsilon$  را بر روی آن مشخص کنیم  
به صورت شکل روبروی شود:

نمودار غیر واقعی است

برای پیدا کردن  $\epsilon$  و  $r_{min}$  به صورتی زیر عمل می کنیم:

- ۱) از طریق اندازه گیری میزان تراکم پذیری جاذبات در دمای پایین
- ۲) از طریق اطلاعات  $C_6$  ماهیات و جاذبات
- ۳) از طریق تغییرات ویسکوزیته (لزجت)
- ۴) از طریق نفوذ ملکولی
- ۵) از طریق خواص حجمی فاز گاز (مرتبط با ضریب دوم ویرال)

برای گازهای ایده آل تابع Lennard - Jones ، انرژی پتانسیل برای آن در تابع وجود ندارد چون  
نیروی بره ملکولی نداریم. در جدول زیر میزان پتانسیل Lennard - Jones برای داده های ضریب دوم  
ویرال به صورت زیر داده شده است:

Table 5-1 Parameters for the Lennard-Jones potential obtained from second-virial coefficient data.<sup>5</sup>

|                                  | $\sigma$ (Å) | $\epsilon/k$ (K) |
|----------------------------------|--------------|------------------|
| Ar                               | 3.499        | 118.13           |
| Kr                               | 3.846        | 162.74           |
| Xe                               | 4.100        | 222.32           |
| CH <sub>4</sub>                  | 4.010        | 142.87           |
| N <sub>2</sub>                   | 3.694        | 96.26            |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>    | 4.433        | 202.52           |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>    | 5.220        | 194.14           |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>    | 5.711        | 233.28           |
| C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> | 7.420        | 233.66           |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 7.152        | 223.74           |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>    | 8.443        | 247.50           |
| CO <sub>2</sub>                  | 4.416        | 192.25           |
| n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | 8.540        | 217.69           |

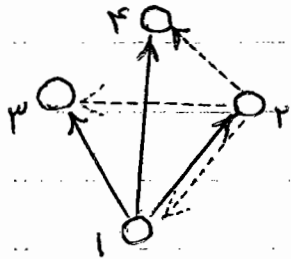
تابع پتانسیلی که برای ضریب دوم و نیروی ال بدست آمده است که برای چند عملکرد مورد بررسی قرار  $(S=4.416)$  است و  $\frac{E}{K}$  در واقع به ماحد کثر انرژی جذب را می دهد و  $K$  جایی است که تابع انرژی پتانسیل آن صفر است و ما کمترین جذب همان  $\min$  تابع است . ( در صفحه قبل بر روی شکل نشان داده شده است )

تابع پتانسیل که برای نیروهای جاذبه و دافعه بیان شده بود برای ۲ عملکرد کروی ایده آل ، کروی ، غیر قطبی و انیزوله بیان شده بود . وقتی فاز به مایع و جامد تبدیل می شود از نیروهای عملکردی همسایه صرف نظر می شود و محصوریم نیروهای اطراف را در نظر گرفت . فرض کنید فاز چند گانه را در نظر بگیرید که فاصله چندانی با نقطه سه گانه ۳ گانه نداشته باشد . اگر مایع را در نظر بگیریم خواص آن تابع فاصله عملکردها و تعداد عملکردها می باشد اگر تعداد عملکردهای نزدیک به هم  $Z$  نباشد و کل عملکردها  $N$  تا به اندازه عدد آووگادرو باشد که به طور خلاصه داریم :

$$* Z \leftarrow \text{تعداد عملکرد نزدیک به هم با عملکرد مورد نظر ( معمولاً در کریستالها داریم )}$$
  

$$* N \leftarrow \text{تعداد کل عملکردها بر حسب عدد آووگادرو}$$

$$* \frac{1}{p} \leftarrow \text{این عدد ضریب تصحیح می باشد و بنا به نگرش تکرار در محاسبات عملکردی است . با توجه به شکل زیر}$$



فرض کنید تنها عملکرد (۱) نسبت به بقیه را می خواهیم حساب کنیم که این محاسبات با  $(\rightarrow)$  نشان داده شده و اگر برای عملکرد (۲) حساب کنیم آن را با  $(\leftarrow)$  نشان می دهیم . در بررسی عملکرد (۱) و (۲) ما ۲ مسیر داریم ولی یک مسیر مورد نظر ما است بنا برین ضریب  $\frac{1}{p}$  برای همین منظور آورده می شود .

با توجه به تعام فرضیاتی که در بالا گفته شد رابطه پتانسیل ما به صورت روبروی می شود :

$$E_t = \frac{1}{p} N Z$$

اگر نیروهای جذب و دفع را هم در نظر بگیریم تابع پتانسیل به صورت روبروی می شود :

$$E_t = \frac{1}{p} N Z \left[ \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \right]$$

$\frac{A}{r^n} \leftarrow \text{برای جذب} / \frac{B}{r^m} \leftarrow \text{برای دفع}$

اگر عملکردها نزدیک به عملکرد مورد نظر باشد ، رابطه بالا صدق می کند . اما برای عملکردهای با فاصله زیاد هم معطوف است که برای آن از ضرایب ثابت استفاده می کنند که رابطه آن به صورت زیر است :

$$E_t = \frac{1}{p} N Z \left[ \frac{S_n \cdot A}{r^n} - \frac{S_m \cdot B}{r^m} \right]$$

در رابطه بالا  $S_m$  ثابت است و برای مواد با قابلیت کریستال در نظری می گیرند که این عدد به (یک) نزدیک است . برای عملکردی معکوب ساده که برای آن ضریب جذب را بخواهیم حساب کنیم داریم :

$$E_{\text{جذب}} = B \left[ \frac{6}{r^m} + \frac{12}{(\sqrt{2} r)^m} + \frac{18}{(\sqrt{3} r)^m} + \dots \right]$$

$$= \frac{-6B}{r^m} \left[ 1 + \frac{2}{(\sqrt{2})^m} + \frac{3}{(\sqrt{3})^m} + \dots \right]$$

اگر بخواهیم حساب کنیم می بینیم که  $Z$  ما داریم بنا برین داریم :

$$E_{\text{جذب}} = \frac{Z B S_m}{r^m}$$

بنا برین یک Sumation برای جذب بیان شده است . اگر  $S_m$  و  $S_n$  داشته باشیم ، رابطه تعادلی جذب و دفع را می توان حساب کرد . اگر تعادل داشته باشیم ، رابطه تعادلی جذب و دفع را می توان حساب کرد .

اگر تعادل دانسته باشیم مقدار  $r_{min}$  را با کمک  $\Gamma$  تعادل که  $r_{min}$  مقدار تعادل است و می توان فاصله را حساب کرد که داریم:

$$\left. \frac{d\Gamma_t}{dr} \right|_{r=r_{min}} = 0 \longrightarrow r_{min} = \left( \frac{S_n \cdot n \cdot A}{S_m \cdot m \cdot B} \right)^{\frac{1}{n-m}}$$

رابطه  $r_{min}$  ذره به  $r_{min}$  به صورت زیر می شود:

$$\left( \frac{r_{min}}{r_{min,t}} \right) = \left( \frac{S_m}{S_n} \right)^{\frac{1}{n-m}}$$

$$r_{min} \leftarrow \text{اینزوله} / r_{min,t} \leftarrow \text{شبه}$$

اگر  $(m=6)$  و  $(n=12)$  باشد، مجموع را می توان حساب کرد.  $r_{min}$  فاصله از رابطه بالا برای بدست آوردن

فاصله  $r_{min}$  بین ۲ اتمکول اینزوله قابل استفاده است. هر چه دما کمتر باشد این رابطه صمیم تر است. بهترین نقطه

از نظر دما، صفر درجه کلوین است. در این دما می توان در شبکه کریستالی فاصله را در حالت ایده آل حساب کرد.

راه دیگر محاسبه از طریق اشعه  $X$  در محیط صفر درجه کلوین است. تابع انرژی پتانسیل در داخل شبکه به صورت زیر است:

$$\Gamma_t = \frac{1}{r} N Z \left[ \frac{S_n \cdot A}{r^n} - \frac{S_m \cdot B}{r^m} \right] \quad \text{توانسیل شبکه کریستالی}$$

$$\text{تابع Lennar-Jons: } \Gamma = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\delta}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\delta}{r} \right)^6 \right]$$

$$\text{تابع Mie: } \Gamma = \epsilon \left( \frac{h_m^n}{n-m} \right)^{\frac{1}{n-m}} \left[ \left( \frac{\delta}{r} \right)^n - \left( \frac{\delta}{r} \right)^m \right]$$

$$\text{از تعام روابط بیان شده در بالا می توان نتایج زیر را گرفت:} \quad \epsilon = \frac{-1}{N} \left. \Gamma_t \right|_{r=r_{min}} \frac{r}{Z S_m} \left( \frac{S_n}{S_m} \right)^{\frac{m}{n-m}}$$

برای بدست آوردن انرژی در یک شبکه در دمای  $T=0^{\circ}K$  به صورت زیر بدست می آید:

$$\left. \Gamma_t \right|_{r=r_{min}} = \Delta S_{sub} h_0 + \frac{9}{8} R \theta_D$$

$\theta_D$  که در رابطه بالا آمده است بیانگر Deby Tempration از طریق داده های  $C_p$  در دمای کم می توان

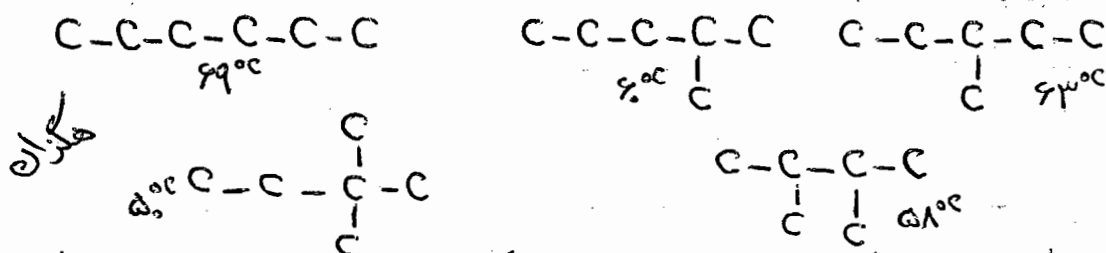
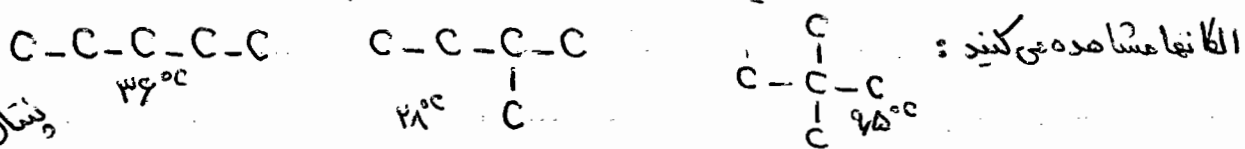
حساب کرد. آنالژی تصفیه دارذولی در صفر مطلق نیست  $\Delta S_{sub} h_0$  آنالژی تصفیه در  $0^{\circ}K$  و دومین عبارت نقطه

انرژی صفر است. آنالژی تصفیه برای دماهای بالاتر از صفر مطرح است.  $\Delta S_{sub} h_0$  می تواند به وسیله داده های

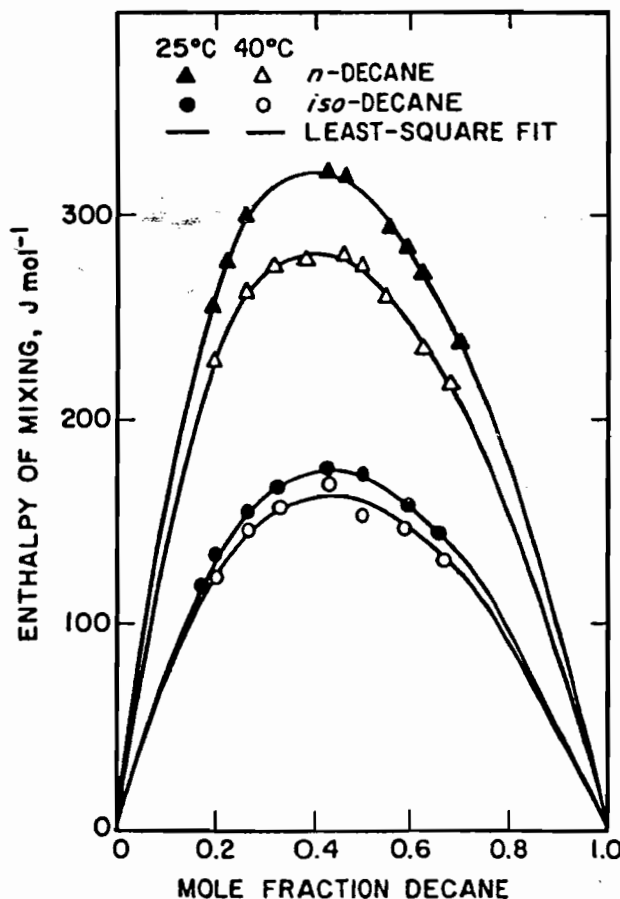
مرتبط با دما وابسته به گرمای ویژه حساب کرد. در این روش  $\Gamma_t(r=r_{min})$  می تواند از رابطه  $\epsilon$  بالا بدست بیاید.

## انترساختان ملکولی بر نیروی بین ملکولی :

عنظر از ساختان ملکولی آرایش ملکولی است. در اینزومرهای ملکولی انترساختار ملکول بر نقطه ذوب و جوش زیاد است. در شکل زیر نقطه جوش بر حسب (°C) را برای بعضی از اینزومرهای



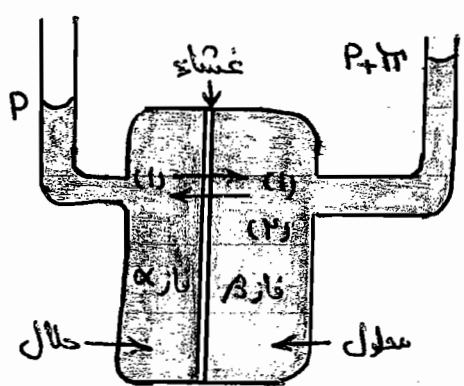
همانطور که مشاهده می فرمایید این مواد هیچ تغییری در تعداد کربنهای آنها مشاهده نمی کنند ولی هنگامی که شکل آنها تغییری نماید، دمای جوش تغییری کند. هرچه ملکول به شکل کروی نزدیک تر باشد سطح آن به ازای واحد جرم ملکولی کمتر است و در نتیجه نقطه جوش آن پایین می آید. در مورد ملکولهایی که اینزومر می تواند داشته باشد نقطه جوش آنها تفاوت می کند. عوامل دیگری بر نیروی بین ملکولی تاثیر دارد. مثل باندهای هیدروژنی یا باندهای شیمیایی خاص که بر نیروهای بین ملکولی غلبه می کند و خواص آن را تغییری دهند.



در روبرو تاثیر ساختار ملکولی بر نیروی آنتالپی مخلوط را بر روی سیلو هگزان و ۱۱-دکان و همجنس سیلو هگزان و اینزودکان مشاهده می کنید. انترساختار ملکولی بر روی اختلاط سیلو هگزان که یک ماده ثابت است و ماده دیگر چون اینزومر مختلف دکان است شاهد هستیم که نمودار آن تغییری کند. (نمودار سیلو هگزان ثابت است) اگر کمپلکس الکترون گیرنده باشند هم بر روی خواص ملکول تاثیر می گذارد. تاکنون تمام بررسی هایی که انجام شده است برای ملکولها در محیط خلاء بوده است و مثل گاز در فشار پایین در نظری گریتم و هر ملکول را جدا گانه بررسی می کردیم. اگر محیط غلیظ باشد نیروهای بین ملکولی را با توابع پتانسیل بررسی نمی شود اگر ملکولها به همدیگر نزدیک باشند، پتانسیل الکترونی

رابطه عبارت پتانسیل نیروهای مملوئی «Potential mean force» مطرح می‌کردیم. مثلاً اگر حلال و عاده حل‌نشده‌ی داشته‌باشیم نیز نیاز پتانسیل نیروهای مملوئی استفاده می‌کنیم.

پتانسیل میانگین نیروها برای بررسی نیروهای بین مملوئی در محیط‌های است و برای حالت جاذبه مشکل داریم.



یک مثال تعبیر سیستم است که در شکل زیر داریم:

به طور نمادین شکل یک فشارسنج اسفنجی را مشاهده

می‌نمایید. غشاء به کار رفته در این فشارسنج حلال (۱)

را عبور می‌دهد ولی ماده (۲) را نمی‌تواند عبور دهد، در

در هر ۲ فاز ثابت و یکسان است. وقتی ۲ فاز به تعادل

برسد پتانسیل شیمیایی ماده (۱) در هر ۲ فاز یکسان

می‌گردد، که می‌بایست پتانسیل شیمیایی یکسان باشد:

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta$$

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^{\text{خالص}}(T, P)$$

در فاز α داریم:

$$\mu_1^\beta = \mu_1^{\text{خالص}}(T, P + \pi) + RT \ln a_1 \quad \left[ a_1 = \gamma_1 x_1 \right] \quad \text{در فاز β نیز داریم:}$$

برای ماده خالص و غیر قابل تراکم پذیر داریم:

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_T = V \rightarrow \mu_1^{\text{خالص}}(P + \pi) = \mu_1^{\text{خالص}}(P) + \pi V_{(1)}^{\text{خالص}}$$

بخش ویژه ماده (۱) در صورت خالص

با توجه به تعام روابطی که در بالا بدست آمد در نهایت نتیجه نهایی زیر بدست می‌آید:

$$-\ln a_1 = \frac{\pi V_{(1)}^{\text{خالص}}}{RT}$$

اگر محلول در فاز β رقیق باشد یعنی ماده (۲) در فاز β کم باشد، آنگاه داریم:

$$\beta \text{ در فاز: } x_2 \rightarrow 0 \Rightarrow x_1 \rightarrow 1 : \gamma_1 \rightarrow 1$$

نکته

این قانون شبیه قانون هنری است. هنری در قانون هنری یک شرایط خاص و استاندارد در نظر می‌گیریم که در اینجا این کار را انجام نمی‌دهیم.

$$-\ln x_1 = \frac{\pi V_{(1)}^{\text{خالص}}}{RT}$$

بنابراین رابطه نهایی ما در این صورت تعبیر می‌کند:

$$x_1 + x_2 = 1 \Rightarrow x_1 = 1 - x_2 \Rightarrow \ln(x_1 - 1) = \frac{\pi V_{(1)}^{\text{خالص}}}{RT}$$

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \ln(1 - x_2) = -x_2$$

این رابطه در حد روبرو بر حسب  $x_2$  بدست می‌آید:

بنابراین به جای  $\ln(1 - x_1)$  می‌توان نوشت:

$$x_2 = \frac{\pi V_1^{\text{خالص}}}{RT} \Rightarrow \frac{n_2}{n_1} = \frac{\pi V_{(1)}^{\text{خالص}}}{RT}$$

$$n_2 RT = \pi V_1^{\text{خالص}}$$

رابطه وشتوف  
Wendt Hoff

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \leftarrow n_2 \ll n_1 \approx \frac{n_2}{n_1}$$

رابطه وشتوف که در بالا بدست آمد عمل گارایم که است که فقط برای سیستم غشایی که در یک فاز محلول جزء (۲)

رقيق باشد و سستيم مايع غير قابل تراكم باشد. اگر معلول رقيق نباهد يك عبارتي به آن اضافه مي گردد و متادله آن به صورت زير مي شود:

$$\frac{\mu}{n_p} = \frac{RT}{V} \longrightarrow \frac{\mu}{C_p} = RT \left[ \frac{1}{M_p} + B^* C_p + C^* C_p^2 + \dots \right]$$

بسته به میزان غلظت  $C_p$  جملات بیشتر می شود به  $B^*$  و  $C^*$  ضرایب ~~تغییر~~ ویریاال اسمزی می گویند.

اگر ایضاً ضرایب منفرد شود راجعاً و متوقف بدست می آید.

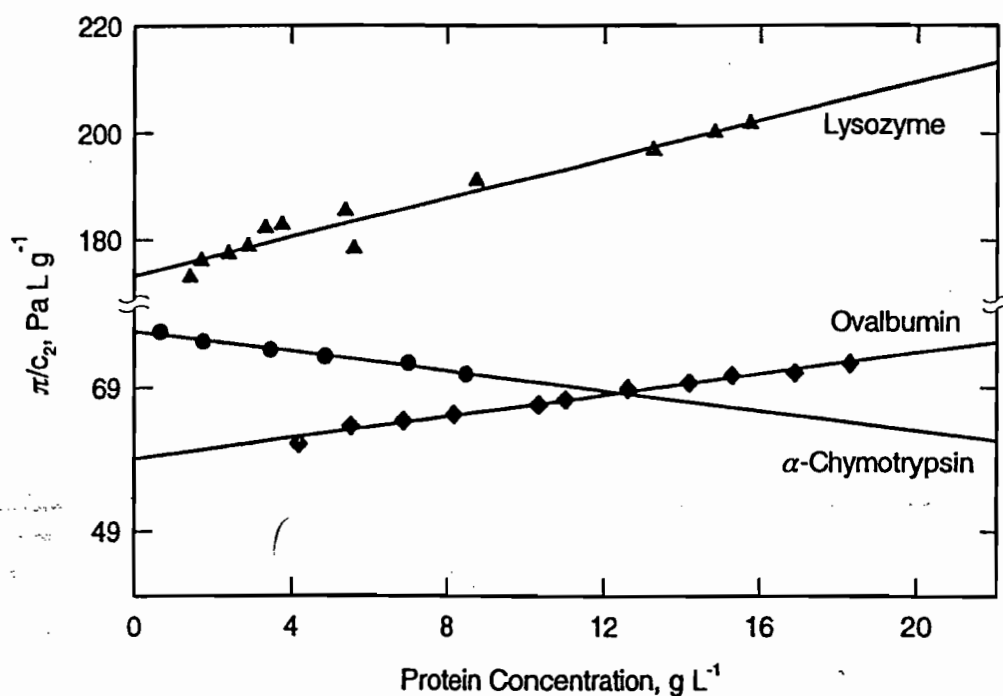
در این معادله اگر فشار اسمزی را در حسب  $C_p$  رسم کنیم

لیکھنی بہ صورت روبرو درمی آید :

از راههای مختلفی توان  $B^*$  و  $M_p$  را بدست آورد که یکی از راههای

در دست آوردن آن رسم همین صفتی است.

در نمودار زیر بخشی برای چند پروتئین بر اساس فشار اولیه بر سیستم اسمزیم که دیده است:



با استفاده از معنی بالا مقادیر  $p^*$  و  $M_2$  برای ۳ پروتئین بالا به صورت زیر بدست می آید:

| Protein                | $B_{22}^* \times 10^7 \text{ (L mol g}^{-2}\text{)}$ | $M_2 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$ |
|------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| $\alpha$ -Chymotrypsin | -2.72                                                | 32,200                            |
| Lysozyme               | 7.47                                                 | 15,100                            |
| Ovalbumin              | 2.76                                                 | 43,400                            |

با استفاده از مقدار نیروهای برنج مگکولی می توان برای تعادل  $Donan$  که برای تبدیلات مگکولی درست آمده و با استفاده از آن فاصله برنج مگکولی را حساب کرد.

## ✱ تعادل Donnan :

در روابط فشار اسمزی که از روابط Vant Hoff برای محلول غیر الکترولیت و یار دیگر محلولهای الکترولیتی که قابل نفوذ از غشاء میان یون و کاتیون نیستند مورد استفاده قرار می گیرند. اما حالا برای درک فضای جابجایی بین دو سوی غشاء برای انتخاب یون این تعادل را بیان می کنیم. بعضی از یونها می توانند از یک سوی غشاء عبور کنند ولی از سوی دیگر آن نمی توانند. در این حالت یک حالت تعادلی برای بیشتر ترکیبات ایجاد می شود. علاوه بر آن معادلات معمولی Gibbs برای برابری با پتانسیل شیمیایی، هم اینک لازم است ضوابط سودمند زیر را برای آن در نظر بگیریم: جریان الکتریکی بی طرف را برای فاز در این مقدار در نظر می گیریم. در سیستم ترمودینامیک تعادلی محلول غشاء جداکننده یون در ابتدا به وسیله Donnan در اوایل قرن بیستم توضیح داده شده است. برای بیان آن ضروری است که مایک سیستم محلول آبی محقق را با یونهای ویژه  $Na^+$  و  $Cl^-$  و  $R^-$  در نظر بگیریم.  $R^-$  شامل بعضی از آنیونهای است که از  $Cl^-$  بزرگ تر هستند. آب نیز نفوذ اضافی است و تجمع یونی کوچک داریم. فضای جابجایی بین بخش از لحاظ اندازه با هم برابر هستند. فاز  $\alpha$  و  $\beta$  و غشاء جداکننده یون در شکل زیر نشان داده شده است. از این غشاء آب،  $Na^+$  و  $Cl^-$  عبور می کنند اما یون  $R^+$  نمی تواند عبور کند:

| غشاء                |                    |                    |                    |
|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| فاز $\alpha$        |                    | فاز $\beta$        |                    |
| $Na^+$              | $R^-$              | $Na^+$             | $Cl^-$             |
| $C_{Na^+}^{\alpha}$ | $C_{R^-}^{\alpha}$ | $C_{Na^+}^{\beta}$ | $C_{Cl^-}^{\beta}$ |

| غشاء                 |                     |                     |                     |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| فاز $\alpha$         |                     | فاز $\beta$         |                     |
| $Na^+$               | $R^-$               | $Na^+$              | $Cl^-$              |
| $C_{Na^+}^{f\alpha}$ | $C_{R^-}^{f\alpha}$ | $C_{Na^+}^{f\beta}$ | $C_{Cl^-}^{f\beta}$ |

حالت ابتدایی (غیر تعادلی)

حالت تعادل

در ابتدا (قبل از اینکه به تعادل برسد) درست چپ تنها محلول آب،  $Na^+$  و  $R^-$  و در غلظت  $C_{Na^+}^{\alpha}$  و  $C_{R^-}^{\alpha}$  است. درست راست در ابتدا تنها شامل آب و  $Na^+$  و  $Cl^-$  در تجمع مولکولی (غلظت)  $C_{Na^+}^{\beta}$  و  $C_{Cl^-}^{\beta}$  است. یونهای بیطرف نیز به صورت روبرو نیاز است:  $C_{Na^+}^{\alpha} = C_{Cl^-}^{\alpha}$  و  $C_{Na^+}^{\beta} = C_{Cl^-}^{\beta}$

ما می بایست حالا از یک حالت اولیه در رسیدن به تعادل پیروی کنیم.  $\delta$  را برای تغییرات غلظت  $Na^+$  در فاز  $\alpha$  در نظر می گیریم. بنابراین  $R^-$  نمی تواند از یک سو به سوی دیگر حرکت کند، تغییرات غلظت  $Cl^-$  در  $\beta$  را نیز یا  $-\delta$  در نظر می گیریم. در تعادل برای حالت نهایی ( $f$ ) تجمع های زیر را داریم:

$$\alpha : \quad C_{Na^+}^{f\alpha} = C_{Na^+}^{\alpha} + \delta \quad C_{Cl^-}^{f\alpha} = \delta \quad C_{R^-}^{f\alpha} = C_{R^-}^{\alpha}$$

$$\beta : \quad C_{Na^+}^{f\beta} = C_{Na^+}^{\beta} - \delta \quad C_{Cl^-}^{f\beta} = C_{Cl^-}^{\beta} - \delta \quad C_{R^-}^{f\beta} = 0$$

و ناچاراً محاسبه  $\delta$  برای دانسته های غلظت اصلی است. ما برای ماده حل شدنی ( $S$ ) می نویسیم:

$$\mu_S^{\alpha} = \mu_S^{\beta}$$

$$\mu_s^\alpha = \mu_s^* + P \alpha V_s + RT \ln a_s^\alpha$$

ما برای پتانسیل شیمیایی در فشار و اکتیویته داریم:

و معمولاً برای روابط مشابه برای  $\mu_s^\beta$  استفاده می‌کنیم. آن  $\alpha$  حجم مولی و  $a$  اکتیویته است. در حالت استاندارد (\*) حلال مایع خالص در دمای تعین و فشار هفر است. وقتی رابطه  $\mu_s^\alpha$  را در معادله زیر قرار دهیم، داریم:

$$\pi = \frac{RT}{V_s} \ln \left( \frac{a_s^\beta}{a_s^\alpha} \right) \Rightarrow \pi = \frac{RT}{\bar{V}_{Na^+} + \bar{V}_{Cl^-}} \ln \left( \frac{a_{Na^+}^\beta + a_{Cl^-}^\beta}{a_{Na^+}^\alpha + a_{Cl^-}^\alpha} \right)$$

$\bar{V}$  پارشال مولار حجمی برای جزء  $i$  است. هنگامی که تمام ماده حل شده با غلظت بسیار کمی نابود شود. رابطه  $\pi$  که برای جزء  $S$  در بالا بدست آمده است را برابر با رابطه  $\pi$  برای  $Na^+$  و  $Cl^-$  قرار می‌دهیم:

$$\frac{a_{Na^+}^\beta \cdot a_{Cl^-}^\beta}{a_{Na^+}^\alpha \cdot a_{Cl^-}^\alpha} = \left( \frac{a_s^\beta}{a_s^\alpha} \right) \frac{\bar{V}_{Na^+} + \bar{V}_{Cl^-}}{V_s}$$

در محلولهای مختلف رقیق  $a_s^\alpha = a_s^\beta = 1$  و اکتیویته جزء حل شونده  $i$  برابر با غلظت مولی  $C_i$  است.

$$\frac{a_{Na^+}^\beta \cdot a_{Cl^-}^\beta}{a_{Na^+}^\alpha \cdot a_{Cl^-}^\alpha} = 1 \Rightarrow a_{Na^+}^\beta a_{Cl^-}^\beta = a_{Na^+}^\alpha a_{Cl^-}^\alpha$$

بنابراین با این فرض معادله بالا به صورت زیر درمی‌آید:

$$\delta = \frac{(C_{Na^+}^{\beta})^2}{C_{Na^+}^{\alpha} + 2 C_{Na^+}^{\beta}}$$

با توجه به تعریف  $\delta$  این معادله به صورت زیر درمی‌آید:

$$(C_{Na^+}^{\alpha} + \delta) \delta = (C_{Na^+}^{\beta} - \delta)^2$$

هنگامی که از معادله بالا برای  $\delta$  استفاده می‌شود از معادله‌های زیر تعادل غلظت نهایی و عملکرد غلظت اولیه بدست می‌آید:

$$\begin{array}{lll} \alpha: C_{Na^+}^{f\alpha} = C_{Na^+}^{\alpha} + \delta & C_{Cl^-}^{f\alpha} = \delta & C_{R^-}^{f\alpha} = C_{R^-}^{\alpha} \\ \beta: C_{Na^+}^{f\beta} = C_{Na^+}^{\beta} - \delta & C_{Cl^-}^{f\beta} = C_{Cl^-}^{\beta} - \delta & C_{R^-}^{f\beta} = 0 \end{array}$$

با دوباره مرتب نمودن معادله  $\delta$  داخل کادر ما به میزان مصرف کلرید سدیم اصلی در  $\beta$  که به نسبی  $\alpha$

$$\frac{\delta}{C_{Na^+}^{\beta}} = \left( 2 + \frac{C_{Na^+}^{\alpha}}{C_{Cl^-}^{\beta}} \right)^{-1}$$

منتقل می‌شود پس می‌بریم:

همچنین فشار اسمزی به صورت زیر بدست می‌آید:

$$\pi = 2RT (C_{Na^+}^{\alpha} - C_{Cl^-}^{\beta} + 2\delta)$$

بنابراین در هنگام تعادل غلظت  $Na^+$  نباید همان هر ۲ طرف را که ما برای جمع درون Cell (باطری) با اختلاف

پتانسیل الکتریکی عبوری از غشاء در نظر گرفت. این اختلاف پتانسیل الکتریکی  $\Delta\phi$  به وسیله معادله Nernst

$$\Delta\phi = \frac{RT}{NA e Z_{Na^+}} \ln \frac{a_{Na^+}^\beta}{a_{Na^+}^\alpha}$$

بدست می‌آید:

در بالای جابجاء برابری اکتیویته در غلظت و همچنین استفاده از رابطه  $\delta$  درون کادر رابطه Nernst

$$\Delta\phi = \frac{RT}{NA e Z_{Na^+}} \ln \frac{C_{Na^+}^{\beta}}{C_{Na^+}^{\alpha} + C_{Na^+}^{\beta}}$$

به صورت زیر درمی‌آید:

$Z_{Na^+}$  ظرفیت یون سدیم (+1)  $e$  بار الکترون و  $NA$  ثابت آووگادرو است. این نتایج

(در دیگر مباحث متشابه مورد بحث) دارای اهمیت های زیادی در زمینه های بیولوژی و دارویی برای حیوانات و انسانها تعداد متغیر زیادی برای بخش های کسبه تقویتی بیان می شود. علاوه بر آن این نتایج در فرایندهای جداسازی صنعتی که از بخش های باردار استفاده می کنند اهمیت پیدا می کنند. به عنوان مثال الکترولیز و اسفنج معکوس.

### تئوری ملگولی حالت های متناظر:

اساس تئوری حالت های متناظر توسط واندروالس پایه گذاری شد که در نقاط بحرانی داریم:  $\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_T = 0$   
بر اساس آنچه در بالا گفته شد رابطه  $PVT$  را بیان نهاد و عملکرد آن به صورت زیر است:

$$F(T_r, P_r, V_r) = 0 \quad \boxed{T_r = \frac{T}{T_c} / P_r = \frac{P}{P_c} / V_r = \frac{V}{V_c}}$$

این رابطه برای تمامی مواد و فازها قابل قبول است و بر اساس روابط ترمودینامیکی نوشته می شود که رابطه آن به صورت روبرو است:

$$\Gamma = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m}$$

در این رابطه متغیر مستقل ۲ است و اگر بخواهیم آن را به بعد دیگر بگیریم داریم:

$$\frac{\Gamma_i}{\varepsilon_i} = F\left(\frac{r}{\delta_i}\right) \quad \text{فاصله بین ملگولی ملگولهای مورد بررسی} \rightarrow (\delta_i)$$

نویسه

$\frac{\Gamma_i}{\varepsilon}$  انرژی پتانسیل کاهش یافته است. پارامتر  $\left(\frac{r}{\delta_i}\right)$  نیز به عنوان فاصله کاهش یافته مطرح می شود.

از طریق این تابع  $F$  خواص  $Configuration$  مورد بررسی قرار می گیرد. پیدا کردن این خواص از طریق ترمودینامیک آماری بدست می آید که در آن با کمک خواص میکروسکوپی به خواص ماکروسکوپی بررسی می شود. همه پارامترهای مکانیکی آماری بر اساس  $Q$  که  $Canonical Partition Function$  است و عملیات خواص را بر حسب یک خاصیت استفاده می شود. این عملکرد برای یک جزء تعریف و بعد برای کل بسط داده می شود که معمولاً برای یک جمعیت تعریف می شود و بعد توده و خواص را برای کل جمعیت مورد بررسی قرار می دهند.  $ensemble$  یک سیستم تصویری است که تمام آن توده خواص یکسان دارد. و تمام تعاریف را برای آن می گویند و بعد خواص آن را به کل تعمیم می دهیم. حوزه آن ترمودینامیک آماری است. جمعیت هایی که تعریف می شود یک سیستمی است که مجموعه آن را به تعداد اعضاء مشخص تعریف می شود و ۲ نوع هستند:

①  $Canonical ensemble$ : در آن ها دما و تعداد و حجم ثابت ثابت دارند  $(T, N, V)$

②  $micro Canonical ensemble$ : در این ترمودینامیک  $E, N, V$  ثابت دارند

ولی دمای ثابت ندارند و برای آن  $P_i^*$  را می توان به صورت زیر نوشت:

$$P_i^* = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

احتمال اینکه سیستم در حالت  $i$  قرار گیرد و  $E_i$  مقدار انرژی هستند و برای  $\beta$  داریم:

$$\beta = \frac{1}{KT}$$

ثابت بولتزمن:  $K$

$E_i$  می تواند بر اساس خاصیت ترمودینامیک مختلف باشد. برای موارد Canonical ensemble

$$E = U = \sum_i P_i^* E_i = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad \text{به صورت زیر تعریف می شود}$$

همچنین برای micro canonical ensemble به صورت زیر تعریف می شود:

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad \text{در رابطه روبرو } \beta \text{ وابسته به } T \text{ و } E_i \text{ وابسته به } V \text{ و } N \text{ هستند}$$

برای نتیجه کلی نیز می توان نوشت:

$$E = U = - \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{V,N}$$

بر اساس آن می توان پارامترهای مهم ترمودینامیک را تعریف کرد که عبارتند از:

$$S = k \left[ \ln Q + \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T} \right)_{V,N} \right] \quad \text{« آنتروپی »}$$

$$H = kT \left[ \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T} \right)_{V,N} + \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_{T,N} \right] \quad \text{« آنتالپی »}$$

$$A = -kT \ln Q \quad \text{« انرژی آزاد هلمهولتز »}$$

$$G = -kT \left[ \ln Q - \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_{T,N} \right] \quad \text{« انرژی آزاد گیبس »}$$

معمولاً Canonical ensemble به ۲ بخش اساسی تقسیم می شود:

بخش اول  $\leftarrow$  به حرکات لرزشی و زاویه ای که مولکول دارد بستگی دارد ( $Q_{int}$ )

بخش دوم  $\leftarrow$  به سرعت حرکت مولکول وابسته است ( $Q_{trance}$ )

برای مقدار  $Q$  که در بالا مطرح شد داریم:

$$Q = Q_{int} + Q_{trance} \quad \begin{cases} Q_{int} \Rightarrow V, T & \text{Internal Contribution « سهم داخلی »} \\ Q_{trance} \Rightarrow N, T, V & \text{Translational Contribution « سهم انتقالی »} \end{cases}$$

در رابطه که در بالا برای  $Q$  نوشتیم  $Q_{trance}$  در آن انرژی پتانسیل مورد بررسی قرار می گیرد.

این رابطه برای مولکولهای تک اتمی مثل آرگون صدق می کند. همچنین برای مولکولهای مثل  $CO_2$  و مولکولهای به

شکل کروی نیز صدق می کند ولی برای الکها و مولکولهای خطی و مولکولهای با پیوند هیدروژنی به هیچ وجه صدق

نمی کند. بنابراین بخش انتقالی را به ۲ قسمت تقسیم کرده اند که  $Q_{trance}$  عبارتست از:

$$Q_{trance} = Q_{kin} \cdot Z_n(N, T, V)$$

در این رابطه مقادیر  $Q_{kin}$  و  $Z_n$  به صورت زیر تعریف می گردد:

$$Q_{kin} = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2} N} \frac{1}{N!} \quad \leftarrow \begin{matrix} k \leftarrow \text{ثابت بولتزمن} \\ h \leftarrow \text{ثابت پلانک} \end{matrix}$$

$$Z_n = \int \dots \int \exp \left[ - \frac{\Gamma_z(r_1, r_2, \dots, r_N)}{kT} \right] dr_1 \dots dr_N$$

$Q_{\text{trans}}$  تابع حجم و تعداد است. مقدار  $Z_N$  که به آن Configuration Partition function می‌گویند. برای گازی ایده آل  $Z_N = V^N$  می‌شود. دلیل این مسئله به خاطر این است که  $T=0$  بنابراین و عبارت  $Z_N$  که در انتهای صفحه قبل بیان شد جمله  $\exp$  برابر با صفر می‌شود و در نتیجه  $Z_N$  به تعداد  $N$  دفعه بر روی حجم انتگرال می‌گیرد. بر اساس آن معادلات حالت به صورت زیر بیان می‌شود:

$$P = KT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} = KT \left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{T,N}$$

در رابطه  $Q$  مقدار  $Q_{\text{int}}$  تابعیت حجم ندارد و در  $Q_{\text{trans}}$  هم فقط  $Z$  تابعیت حجم دارد. بنابراین در هر مولکول تابع وابسته به  $Z_N$  است. آن یک نوع تعریف برای Canonical ensemble است. برای رسیدن به تئوری مولکولی حالت متناظر چند فرض لازم است:

① معادله  $Q = Q_{\text{int}} + Q_{\text{trans}}$  صدق بکند.

②  $Q_{\text{trans}}$  را به صورت روبرو بنویسیم:

③ انرژی پتانسیل total را مجموع آن‌ها در نظر می‌گیریم:

④ بتوانیم انرژی پتانسیل هر جفت مولکول را به ترتیب زیر بنویسیم:

$$Q_{\text{trans}} = Q_{\text{kin}} \cdot Z_N$$

$$T = \sum_{ij} T_{ij}(r_{ij})$$

$$\frac{T_{ij}}{\epsilon_i} = F\left(\frac{r}{\delta_i}\right)$$

اگرچه شرایط برقرار باشد  $Z_N$  را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$Z_N = \delta^{3N} \int \dots \int \exp \left[ -\frac{\epsilon}{KT} \sum F\left(\frac{r_{ij}}{\delta}\right) \right] d\left(\frac{r_1}{\delta}\right) \dots d\left(\frac{r_N}{\delta}\right)$$

در این صورت  $Z_N$  به صورت زیر در می‌آید:

$$Z_N = \delta^{3N} \cdot Z_N^* \left( \frac{KT}{\epsilon}, \frac{V}{\delta^3}, N \right)$$

$Z_N^*$  یک ثابت جهانی است

از این و انرژی هلمهولتز Configurational به صورت زیر بدست می‌آید:

$$A^{\text{Conf}} = -KT \ln Z_N$$

به عبارت دیگر می‌توان این انرژی هلمهولتز را بدین ترتیب نوشت:

$$A^{\text{Conf}} = -KT \ln Z_N = N \psi(T, v) \quad \boxed{v = \frac{V}{N}}$$

در این رابطه  $Z_N$  به صورت زیر است:

$$Z_N = \delta^{3N} \left[ Z_N^* \left( \frac{KT}{\epsilon}, \frac{V}{N\delta^3} \right) \right] \longrightarrow \frac{P}{VKT} = \left( \frac{\partial \ln Z^*}{\partial V} \right)_{T,N}$$

حجم بی‌توجه ← دما بدون بعد

اگر مقدار  $\tilde{T}$  و  $\tilde{V}$  و  $\tilde{P}$  را به صورت زیر تعریف کنیم:

$$\tilde{T} = \frac{KT}{\epsilon} \quad \tilde{V} = \frac{V}{N\delta^3} \quad \tilde{P} = \frac{P\delta^3}{\epsilon} \quad \Rightarrow \quad P = F^*(\tilde{T}, \tilde{V})$$

در  $F^*$  بستگی به  $F_{ij}(r_{ij})$  دارد تئوری تئوری مولکولی حالتی متناظر با همی معادله  $\tilde{P}$  مربوط می‌شود. تعداد پارامترهای آن نیز بستگی به تعریف دارد.

اگر رابطه گفته شده در صفحه قبل را در رابطه واندروالس استفاده کنیم معادلات زیر حاصل می شود:

$$\ast \frac{\epsilon}{k} = C_1 T_c \quad \ast \frac{1}{3} \pi N_A \delta^3 = C_2 V_c \quad \ast \frac{\epsilon}{\delta^3} = C_3 P_c$$

با تعادله خواص میکروسکوپی با ماکروسکوپی به روابط بالا رسیدیم (در روابط بالا سمت راست خواص ماکروسکوپی و سمت چپ تساوی خواص میکروسکوپی را شامل می شود) در روابط بالا  $C_1$  و  $C_2$  و  $C_3$  ثابتهای جابجایی هستند.

همچنین از رابطه Lennard Jones به این نتایج رسیدیم:

$$\text{Lennard Jones} \begin{cases} C_1 = 0.77 \\ C_2 = 0.75 \\ C_3 = 7.42 \end{cases} \longrightarrow Z_c = 0.29 \quad \text{ضریب تراکم پذیری}$$

(حتی اصحت دارد)

چون اگر  $C_1$  و  $C_2$  و  $C_3$  را در رابطه  $Z_c = \frac{PV}{RT}$  قرار دهیم به بالایی رسیدیم. اصولاً هر ملکولی که از

« Lennard Jones » پیروی می کند دارای  $Z_c = 0.29$  است که هیدروکربنها از این دسته هستند

با استفاده از این روابط قوانین اختلاط را تعریف کردند و خواص بین ملکولی را تعریف می کنند و برای

زاویه متوسط هندسی بین اول را در نظر می گرفتیم و برای  $Z_{ij}$  متوسط حسابی را در نظر می گرفتیم:

$$Z_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \cdot \epsilon_j} \quad \delta_{ij} = \frac{\delta_i + \delta_j}{2}$$

همچنین برای محاسبه حجم  $V_{c,ij}$  به صورت زیر عمل می کنیم:

$$V_{c,ij} = \left[ \frac{1}{3} (V_{c,i}^{1/3} + V_{c,j}^{1/3}) \right]^3$$

اگر مقادیر Lennard Jones صادق باشند، همه این روابط برقرار است. وقتی ملکول پیچیده می شود

ضریب  $\omega$  یا  $\text{acentric factor}$  یا ضریب بی مرکزی یا اcentric است که برای ملکول ساده به ملکولهای پیچیده

رابطه می دهند که اولین بار شخصی به نام Pitzer تعریف کرد که طبق تعریف ضریب بی مرکزی

$$-\omega = -\log \left( \frac{P_{sc}}{P} \right) - 1$$

عبارتست از:

اگر سیال ایده آل باشد، ضریب بی مرکزی صفر است. همچنین اگر ملکول ساده نیز باشد مقدار این ضریب

Table 4-14 Acentric factors.

| Molecule                         | $\omega$ | Molecule                           | $\omega$ |
|----------------------------------|----------|------------------------------------|----------|
| CH <sub>4</sub>                  | 0.008    | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>      | 0.212    |
| O <sub>2</sub>                   | 0.021    | CO <sub>2</sub>                    | 0.225    |
| N <sub>2</sub>                   | 0.040    | NH <sub>3</sub>                    | 0.250    |
| CO                               | 0.049    | CFCl <sub>3</sub>                  | 0.188    |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>    | 0.085    | n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>   | 0.296    |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>    | 0.098    | iso-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> | 0.303    |
| CF <sub>4</sub>                  | 0.191    | H <sub>2</sub> O                   | 0.344    |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 0.193    | n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>   | 0.394    |

بسیار کم خواهد شد. در جدول روبرو ضرایب

بی مرکزی  $\omega$  برای چند ملکول بیان شده

است و دیده می شود که این ضرایب

هقدار متغی ندارند. هرچه پیچیده تر باشد

به سمت مثبت می رود و براساس آن

ضریب تراکم پذیری برای ترکیبات پیچیده عبارتست

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)}$$

از:

در رابطه بالا  $Z^{(0)}$  را برای ملکول ساده یا  $\omega = 0$  و مقدار  $Z^{(1)}$  را برای انحراف رفتار از حالت ملکول

( $\omega = 0$ ) یا ملکول ساده مورد بررسی قرار می گیرد.

معادله Lee-Kesler به صورت زیر تعریف می شود:

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(1)}} [Z^{(1)} - Z^{(0)}]$$

$Z^{(0)}$ : ضریب تراکم پذیری برای سیال

$Z^{(1)}$ : ضریب تراکم پذیری برای سیال مینا

برای رابطه BWR برای حالت تقصیع شده عبارتست از:

$$Z = \frac{P_R V_R}{T_R} = 1 + \frac{b^*}{V_R} + \frac{c^*}{V_R^2} + \frac{d^*}{V_R^3} + \frac{C_f}{T_R^3 V_R^3} \left[ \beta + \frac{\gamma}{V_R} \right] \exp\left(-\frac{\gamma}{V_R}\right)$$

در رابطه بالا مقادیر ثابت به صورت زیر تعریف می شود:

\*  $b^*$ ,  $c^*$  و  $d^*$  همگی تابع  $T_R$  می باشند.

\*  $C_f$ ,  $\beta$  و  $\gamma$  برای سیالات ساده (مثل آرگون) و سیالات Reference مثل (n-Octan)

تعریف می گردد.

تذکره

آنچه از صفحه ۲۹ جزوه تا اینجا گفته شده است. مربوط به فصل چهارم کتاب ترمودینامیک

Prausnitz است. معنی شده که تمام عبارات این فصل در جزوه گفته شود ولیکن به دلیل

حجم بالای مطالب بعضی قسمتها گفته نشده است که باید آنها را در کتاب مطالعه بفرمایید:

قسمت ۷-۴: نیروهای ویژه شیمیایی صفحه ۷۸

قسمت ۸-۴: پیوند هیدروژنی صفحه ۸۱

قسمت ۹-۴: الکترون پذیرنده Donor-Electron برای ترکیب صفحه ۸۸

قسمت ۱۰-۴: نیروی درونی Hydrophobic صفحه ۹۴

در ادامه مطالبی که گفته می شود متعلق به فصل پنجم کتاب Prausnitz است.

~~فوگاسیته مخلوط گازی:~~

ما فوگاسیته را اگر در مخلوط گازی مورد بررسی قرار دهیم رابطه زیر همیشه برای آن برقرار است:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0}$$

این رابطه شامل همه موارد اعم از جاذب و غایب و گاز ایده آل و... است ولی کاربردی نیست و با ساده سازی

آن در شرایط خاص استفاده کردیم. به عنوان مثال در فاز  $\alpha$  و  $\beta$  داریم:

$$\alpha: \mu_i^\alpha - \mu_i^{0\alpha} = RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{0\alpha}}$$

$$\beta: \mu_i^\beta - \mu_i^{0\beta} = RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{0\beta}}$$

$$f_i^\alpha = f_i^\beta$$

اگر حالتی استاندارد را برای آن در نظر بگیریم داریم:

اگر حالتی استاندارد ۲ فازی یکسان نباشد این رابطه برقرار است و برای حالتی ایده آل و غیر ایده آل آن صادق است

برای بدست آوردن فوگاسیته در گذشته از روابط PVT استفاده می کردیم (رجوع کنید به صفحات ۱۲ تا ۱۹ جزوه)

در گروه V معادله فوگاسیته به صورت زیر بدست می آید:

$$V = f(T, P, \dots)$$

$$\ln \phi_i = \ln \frac{f_i}{y_i P} = \frac{1}{RT} \int_0^P \left( \bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP$$

در این رابطه برای عبارت  $\bar{V}_i$  داریم:

$$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

در گروه P فوگاسیه به صورت زیر بیان می شود:

$$P = f(V, T, \dots)$$

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)$$

برای مخلوطها رابطه بر حسب فشار مناسب تر است. این معادلات فشار بر اساس معادلات حالت بدست می آید. این معادلات حالت نیز بستگی به نیروهای بین مولکولی دارد که در فصل ۴ کتاب Prausnitz بررسی شد (صفحات ۲۹ تا ۵۲ جزوه) ساده ترین حالت بررسی زمانی بود که

$$f_i = f_i^{\text{خالص}} \times y_i \quad \text{به صورت قانون فوگاسیه لوئیس باشد که عبارتست از:}$$

$$\text{قانون فوگاسیه لوئیس از قانون Amagat سرچشمه می گرفت که مجموع مولار برابر حجم کل سیستم است و البته در فشار پایین تا حد متوسط کارایی داشت:}$$

$$RT \ln \frac{f_i}{y_i f_i^{\text{خالص}}} = \int_0^P (\bar{V}_i - V) dP$$

با فرض Amagat،  $\bar{V}_i = V$  بنابراین حاصل اشکال صفر می شود. یا کمک قانون لوئیس حجم پارتال مولی برابر حجم مولی است که فوگاسیه هر جزء در مخلوط و در فشار و دما ثابت مخلوط استفاده

می شود. فرض می کنیم در مخلوط اختلاف فشار بسیار محدود و تقریباً صفر است. با این کار می توان

ضریب فوگاسیه را بر عبنای حالت خالص در نظر گرفت و ارتباطی با مخلوط در داخل مخلوط ندارد.

اگر سیستمی به صورت خالص در دما و فشار و ضریب فوگاسیه بدهند و در مخلوط هم همان را بدهند

دلیلی نمی شود که درست نمی باشند. پس فرض Amagat و لوئیس همیشه درست نیست مگر اینکه

از لحاظ شکل و اندازه و قطبی و غیر قطبی بستگی به هم نداشته باشند. برای این که برای معادله لوئیس بیان کنیم باید:

① فشار سیستم کم باشد که بتوان گاز را ایده آل فرض کرد. فاصله مولکولها هم آشفته زیاد باشد که برهمکنش آنها را هم در نظر بگیریم

②  $y_i = 1$  باشد به عبارت دیگر ناخالصی زیاد باشد تا اثرات برهمکنش مولکولهای غیر یکسان بر روی نیروهای تأثیر نداشته باشد.

③ خواص مولکولی مولکولهای غیر همسان به هم دیگر نزدیک باشند مثل  $CO$  و  $N_2$  و هم چنین بزن و تولوئن.

اگر شرایط برقرار نباشد استفاده از قانون لوئیس را نداریم. حالا طبیعی است که این شرایط برقرار نباشد و در

فشارهای بالا بررسی کنیم و یا غلظت کمتر از ۹۰٪ باشد و هم چنین خواص مواد نزدیک نباشد، بنابراین

باید به معادلات با پایه و اساس تئوری مراجعت کرد و معتبرترین معادله حالت معادله ویرال است.

### \* معادله حالت ویرال:

معادله ویرال را می توان برای ۳ جمله در نظر گرفت و در فشارهای بالاتر نیاز به ضرایب بالاتری داریم.

معمولاً اگر ۵ جمله ای ویرال را بررسی کنیم برای تمام فازها قابل مناسبه است که می توان بر حسب حجم یا فشار نوشت

$$\Rightarrow Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad \boxed{\text{بر اساس حجم}} \quad \boxed{\text{بر اساس فشار}}$$

تابقای معادله ویرال فقط تابع دما هستند و تابع فشار و حجم نیست:

$$\Rightarrow Z = \frac{PV}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad \text{بر اساس فشار}$$

بین B با B' و C با C' و ... اگر بینهایت جمله را در کنار هم قرار دهیم روابط زیر حاصل می گردد:

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

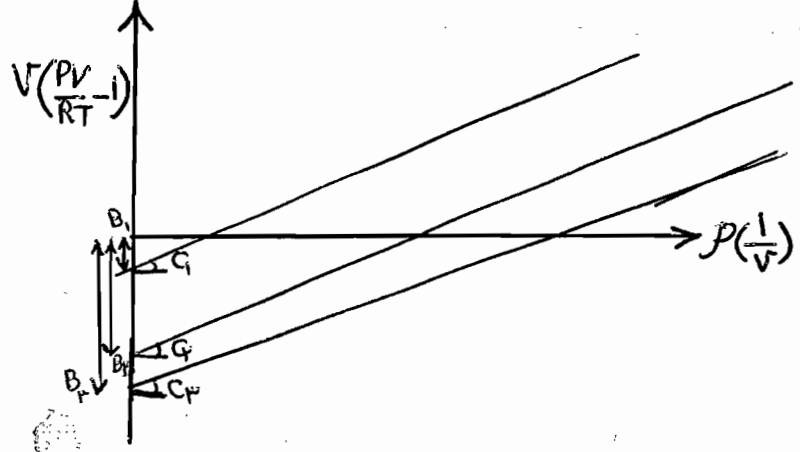
اگر ۲ جمله ویرال را داشته باشیم، تساوی انتقای صفحه قبل درست نمی آید و تنها در بینهایت جمله صادق است. برای پیدا کردن هر ضریب باید با کمک اطلاعات PVT عمادیر هدی را بدست آورد که این حالت

حدی به صورت روبرو است:  $B = \lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T$  در دمای ثابت

$C = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{1}{P^2} \left( \frac{\partial^2 Z}{\partial P^2} \right)_T$

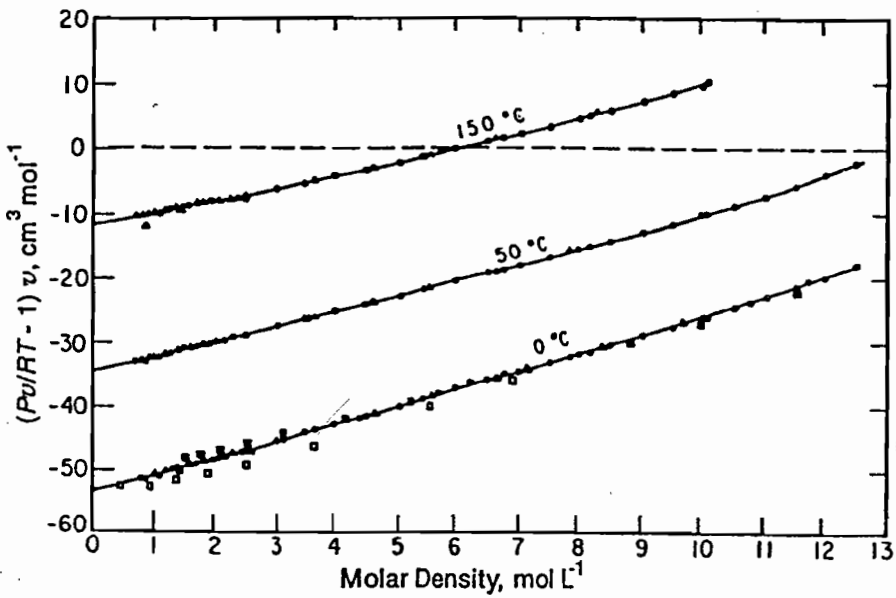
تجربه نشان داده است که تا حدود نصف دانسیته بحرانی معادله ۲ جمله ای ویرال جواب می دهد. تا ۳/۴ دانسیته بحرانی ۳ جمله ای ویرال و برای ماکولهای قطبی و آنهایی که باند هیدروژنی دارند صادق نیست و باید از جملات بیشتر ویرال استفاده کنند. اگر قصد استفاده از معادلات ویرال ۲ جمله ای را داریم، استفاده از معادله به فرم P مناسب تر است. اگر از معادله ۳ جمله ای هم استفاده می کنیم استفاده به فرم V مناسب تر است. فرض کنید یک سری اطلاعات P و V و T داریم و ضرایب را برای ماده خاصی حساب کنیم. کاری که انجام می دهیم این است که برای اطلاعات V داریم:

برای ۲ جمله ای  $Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} \Rightarrow V \left( \frac{PV}{RT} - 1 \right) = B + \frac{C}{V}$



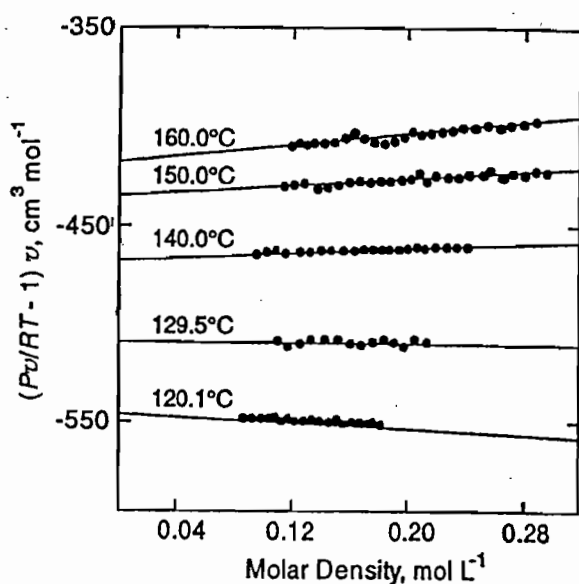
اگر اطلاعات PVT را که داریم در یک نمودار به صورت روبرو رسم کنیم (نمودار کاملاً فرضی و غیر واقعی است) هر کدام از این خطوط دارای عرض از مبدأ  $B_1, B_2, B_3$  است که شیب  $C_1$  و  $C_2$  و  $C_3$  دارد و شیب همه آنها متفاوت است. با افزایش دما مقدار B افزایش می یابد.

ولی قدر مطلق آن کاهش می یابد چون B مثبتی است. افزایش B با افزایش دما به خاطر برهمکنش دو مولکول همسایه است و معمولاً  $C > 0$  است. اگر از همین روش استفاده کنید شیب اصلی شیب در دما است.



در نمودار روبرو داده های  $P, V, T$  برای متان به منظور محاسبه ضرایب B و C ویرال نمایش داده شده است. (این اطلاعات بر حسب مولار است و در دما ۱۰۰ شیب آن رسم شده است)

اگر برای مخلوط بخواهیم حساب کنیم همی کار را می‌کنیم، منتقی هم باید برای دعای ثابت و هم ترکیب در صد ثابت در نظر گرفت که باید B و C را دانسته باشیم و اگر ترکیب عوض شود B و C جدید داریم. علاوه بر اینکه P ثابت باشد ترکیب در صد هم باید ثابت باشد. در شکل زیر داده‌های PVT را برای مخلوط متیل استات و متانول برای بدست آوردن ضرایب دوم و سوم ویرال برای مخلوطهای تقریباً برابر نمایش داده شده است:



مخلوط ۵۰٪ - ۵۰٪ است و همان اطلاعات است و هر چه دعا بالا تر برود قدر مطلق B کاهش می‌یابد. اگر اطلاعات P-V-T ندانسته باشیم، از طریق ترمودینامیک آماری هم می‌توان ضریب دوم را حساب کرد مثلاً در معادله تعان اگر بخواهیم ضریب B را حساب کنیم از رابطه زیر استفاده می‌کنیم:

$$B = 2\pi N_A \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{f(r)}{kT}}\right) r^2 dr$$

همچنین برای C می‌توان نوشت:

$$C = \frac{8\pi^2 N_A^2}{3} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{f_{12} f_{13} f_{23}}{r_{12} r_{13} r_{23}} dr_{12} dr_{13} dr_{23}$$

$$f_{ij} = \exp\left[\frac{-f_{ij}}{kT}\right] - 1$$

مقدار فوق‌گازیه به صورت روبرو است:

اگر تابع انرژی پتانسیل صفر باشد  $f=0$  می‌شود و در نتیجه B و C هم صفر می‌شود که برای قانون گاز ایده‌آل بدست می‌آید. هر چه  $|f|$  بیشتر باشد، B بزرگتری دارد چون B انحراف از حالت ایده‌آل را محلول نزدیک به هم است:

$$|f| = Br$$

در محلول کوچک فقط تابعیت ۲ دارد که در محلولهای پیچیده تر تابع زاویه هاهم خواهد بود. بنابراین برای محلولهای بزرگ قابل قبول نیست. معادله ویرال قابل تعمیم به مخلوط است به عنوان مثال برای مخلوط ۲ جزی داریم:

$$\text{رابطه کلی} \Rightarrow B_{ij} = 2\pi N_A \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{f_{ij}}{kT}}\right) r^2 dr$$

$$\text{مخلوط ۲ جزی} \Rightarrow B = y_1^2 B_{11} + y_1^2 B_{22} + 2y_1 y_2 B_{12}$$

برای معادله B مخلوط چند جزی نیز داریم:

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$$

و C برای مخلوط چند جزی به صورت زیر می‌باشد:

$$C = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k C_{ijk}$$

C معروف غیران انحراف از ایده‌آل ۳ محلول است که داریم:

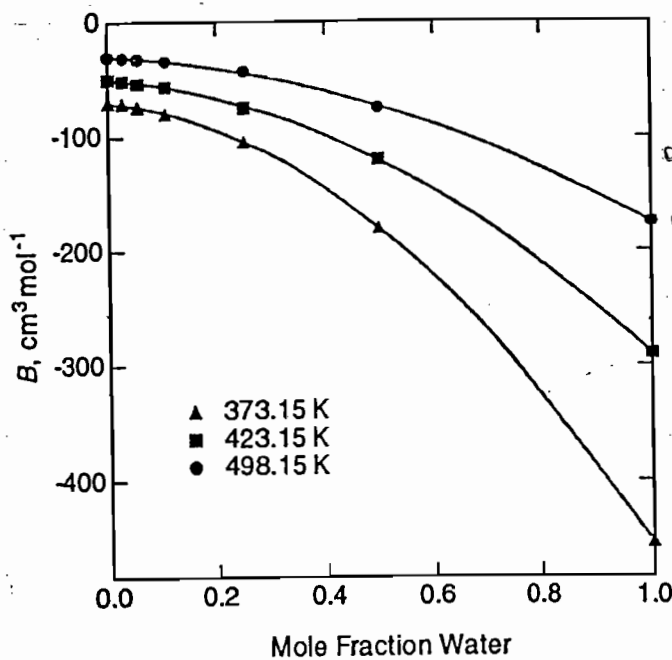
$$C = y_1^3 C_{111} + 3y_1^2 y_2 C_{112} + 3y_1 y_2^2 C_{122} + y_2^3 C_{222}$$

معمولاً اگر  $0.175 < y_i < 0.25$  باشد خوب جواب می‌دهد و  $C_{ijk}$  به صورت زیر حساب می‌شود:

$$C_{ijk} = \frac{-8\pi^2 N_A^2}{3} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{|r_{ij}-r_{ik}|}^{r_{ij}+r_{ik}} f_{ij} f_{ik} f_{jk} r_{ij} r_{ik} r_{jk} dr_{ij} dr_{ik} dr_{jk}$$

و ویژگی خوب معادله ویریا آن است که می‌توان اطلاعات ماده خالص را به مخلوط و عاده مخلوط را به خالص ارتباط داد:

$$\lim_{y_i \rightarrow 0} \left( \frac{\partial B}{\partial y_i} \right)_T = 2(B_{ij} - B_{ii}) \quad \lim_{y_i \rightarrow 0} \left( \frac{\partial C_{mix}}{\partial y_i} \right)_T = 3(C_{iij} - C_{iii})$$



در شکل زیر نمودار ضریب دوم ویریا برای سیستم مخلوط  $CO_2$  و  $H_2O$  برحسب مولهای مصرفی آب در دماهای مختلف رسم شده است. اگر در مخلوط ۲ جری بخواهیم تغییرات مخلوط به  $y_i$  را به عنوان مثال  $CO_2$  (i) و برای  $H_2O$  (j) شیب این خطوط در نقطه صفر (مورد B) در دمای خاص  $2(B_{ij} - B_{ii})$  می‌شود که می‌توان  $B_{ii}$  و  $B_{ij}$  را بدست آورد یعنی از اطلاعات مخلوط به ماده خالص و از اطلاعات ماده خالص به ماده مخلوط خواهیم رسید.

علاوه بر نمودار فوق در شکل زیر نمودار ضریب سوم

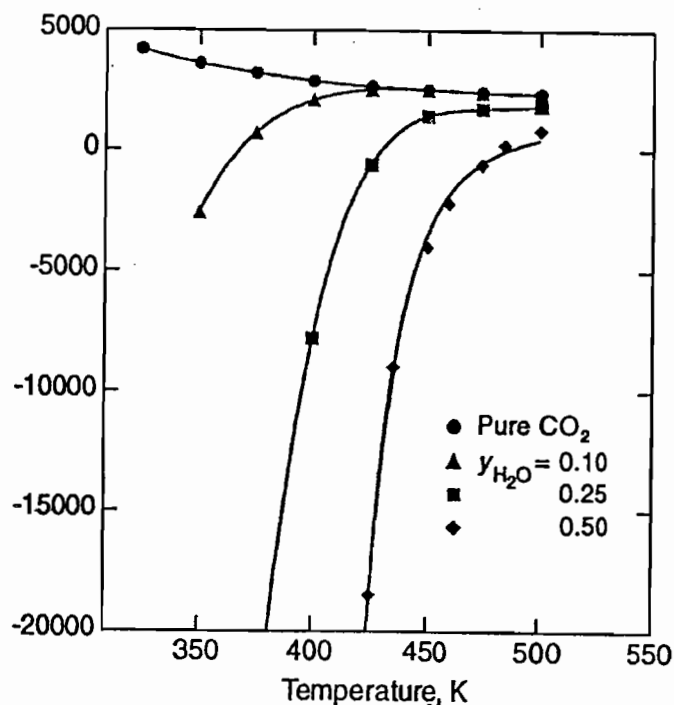
ویریا برای سیستم مخلوط  $CO_2$  و  $H_2O$  برحسب عملکرد دما برای مولهای مختلف مصرفی رسم شده است.

برای  $CO_2$  و  $H_2O$  ضریب سوم ویریا که به صورت تابعی از دما رسم شده است که این مقادیر شامل  $CO_2$  خالص و ۱٪ و ۲۵٪ و ۵۰٪ است. در حالت خالص و حالت مخلوط روند کاری فرق می‌کند و همین مسئله را غیر قابل پیچش بینی می‌کند. برای تعیین فولاسیته یک راه استفاده از اطلاعات PVT و معادلات حالت است که بهترین آن ویریا می‌باشد. برای تعیین معادله حالت از طریق ویریا فرض می‌کنیم Z و B و C مخلوط به صورت زیر تعریف شده باشند:

$$Z_{\text{مخلوط}} = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B_{\text{mix}}}{V} + \frac{C_{\text{mix}}}{V^2}$$

$$B_{\text{mix}} = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$$

$$C_{\text{mix}} = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k C_{ijk}$$



همچنین رابطه‌ای که برای ضریب فوگاسیته داریم عبارتست از:

$$\ln \phi_i = \ln \frac{f_i}{y_i P} = \frac{1}{RT} \left\{ \int_V \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial x_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV \right\} - \ln Z$$

اگر در این رابطه مقادیر را بر حسب معادله حالت ۳ جمله‌ای قرار دهیم داریم:

$$\ln \phi_i = \frac{2}{V} \sum_j y_j B_{ij} + \frac{3}{2V^2} \sum_j \sum_k y_j y_k C_{ijk} - \ln Z_{\text{خلوط}}$$

این عبارت تا نزدیکی  $\frac{3}{2}$  دانسیته بحرانی برقرار است به ما نذر خود معادله ویریال ۳ جمله‌ای و این عبارت برای همه مواد صادق است به جزء موادی که باندهای شیمیایی خاص داشته باشند. اگر ترکیب ۲ جزئی داشته باشیم، داریم:

$$\ln \phi_1 = \frac{2}{V} [y_1 B_{11} + y_2 B_{12}] + \frac{3}{2V^2} [y_1^2 C_{111} + 2y_1 y_2 C_{112} + y_2^2 C_{222}] - \ln Z_{\text{خلوط}}$$

$$\ln \phi_2 = \frac{2}{V} [y_2 B_{22} + y_1 B_{12}] + \frac{3}{2V^2} [y_2^2 C_{222} + 2y_1 y_2 C_{122} + y_1^2 C_{111}] - \ln Z_{\text{خلوط}}$$

اگر عبارت ۲ جمله‌ای به جای ۳ جمله‌ای استفاده کنیم عبارت ۲ سیگما دارد در رابطه  $\ln \phi_i$  حذف می‌شود و اگر  $C=0$  باشد، معادله ویریال را از اول به صورت زیر می‌نویسیم:

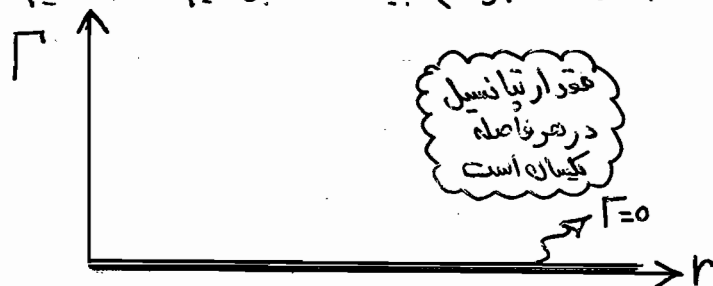
$$Z_{\text{خلوط}} = 1 + B'_{\text{خلوط}} P \rightarrow \ln \phi_i = \left[ 2 \sum_j y_j B'_{ij} - B'_{\text{خلوط}} \right] \frac{P}{RT}$$

نوشتن این رابطه معقول‌تر از حذف عبارت ۲ سیگما دارد در رابطه  $\ln \phi_i$  (از بالای صفحه دومی رابطه)

است. معادله ویریال ۲ جمله‌ای تا نصف دانسیته بحرانی به ما جواب خوب می‌دهد و باید از روابط انتگرالی در توابع پتانسیل استفاده کرد. در بررسی حالت خالص در محلولی که از اول تشکیل شده و رقیق دارد به صورت روبرو است:

$$\ln \phi_i^\infty = \frac{2 B_{ii}}{V_{\text{خالص}}} - \ln Z_{\text{خالص}}$$

برای ۱ رقیق از این روش برای محاسبه ضریب فوگاسیته استفاده می‌شود. اگر از تابع پتانسیل که در فصل ۴ کتاب Prausnitz (صفحات ۲۹ تا ۵۲ جزوه) بیان شده بخواهیم استفاده کنیم



ساده ترین نوع پتانسیل مربوط به گاز ایده‌آل است که برای گاز ایده‌آل  $\Gamma(r)$  به صورت روبرو می‌آید:

در روابط گفته شده به جای  $\Gamma=0$  مقادیر B و C و D همگی صفرند در نتیجه  $\frac{PV}{RT} = 1$

برای تمام ۲ها  $B=C=D=0$  و  $\Gamma=0$

نمودار تابع انرژی انرژی را اگر برای

کره‌های صلب در نظر بگیریم به صورت روبرو می‌شود:

$$\Gamma = \begin{cases} 0 & r > \delta \\ \infty & r \leq \delta \end{cases} \Rightarrow \text{همانند گاز ایده‌آل}$$

برای مواقع  $r \ll \delta$  با قراردادن در روابط گفته شده داریم:

$$B = \frac{2}{3} \pi N_A \delta^3 \quad B_{ij} = \frac{2}{3} \pi N_A \left( \frac{\delta_i + \delta_j}{2} \right)^3$$

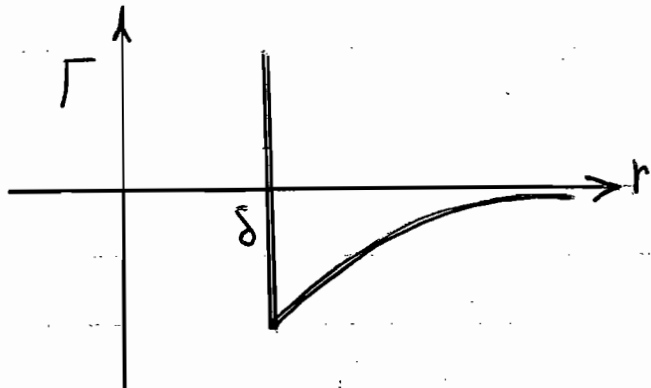
این نحوه پیدا کردن ضریب دوم ویرال تابع دمانست و ایراد اصلی معادله این است که وابسته

به  $\delta$  می باشد.

تابع پتانسیل دیگر، تابع Sutherland

می باشد که پتانسیل آن عبارتست از:

$$\Gamma = \begin{cases} \infty & r \leq \delta \\ -\frac{K}{r^6} & r > \delta \end{cases}$$



$$\Gamma = 14\epsilon \left[ \left( \frac{\delta}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\delta}{r} \right)^6 \right]$$

تابع پتانسیل Lennard-Jones به صورت زیر است:

نمودار این تابع پتانسیل نیز به صورت زیر است:

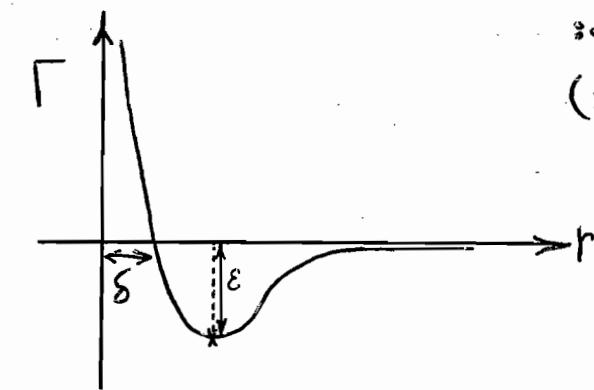
(برای کسب اطلاعات بیشتر به صفحه ۳۹ جزوه مراجعه کنید)

این تابع یک مشکل دارد که هیچ گاه به صفر نمی رسد و به

صورت مخالف تابع انرژی است و همیشه هسته ها

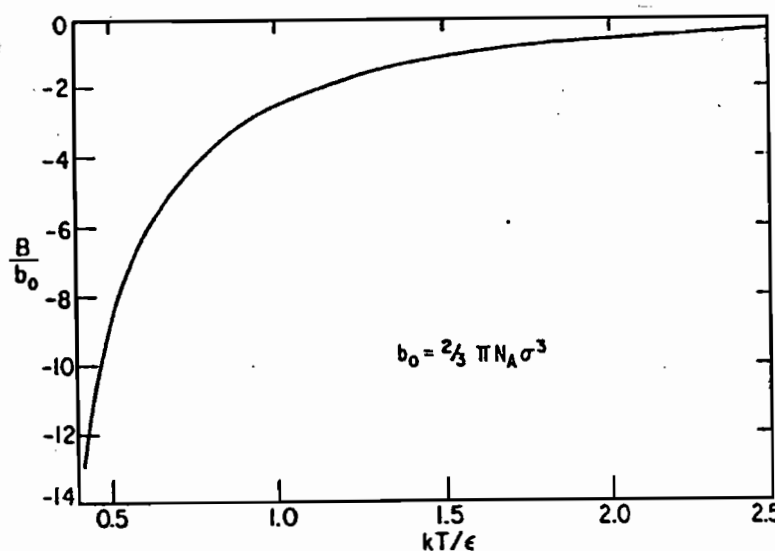
به همدیگر نمی رسند. وقتی فاصله آنها به اندازه  $\delta$  شود

با افزایش فاصله حرکت نیروی جذب را پدید می کند



ولیکن هسته ها به همدیگر نمی رسند. تابع انرژی پتانسیل برای مولکولهای کوچک و قطبی خوب جواب می دهد

و برای بدست آوردن ضرایب ویرال از آن می توان با کمک روش تقریبی به ضریب دوم ویرال نسبت داد.



در شکل زیر محاسبات ضریب دوم ویرال

با استفاده از معادله Lennard-Jones

را مشاهده می کنید. در دماهای مختلف

مقادیر B گوناگونی داریم. همچنین

$b_0$  ششاع مولکولی است. مقادیر  $\epsilon$  و

$\sigma$  را هم در جدول بالای صفحه بعد

داده شده است. براساس این

جدول  $\epsilon$  و  $\sigma$  را بدست می آوریم

بعد از آن می توان با کمک روابط زیر مقدار  $kT/\epsilon$  و  $b_0$  را حساب کرد:

$$b_0 = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3$$

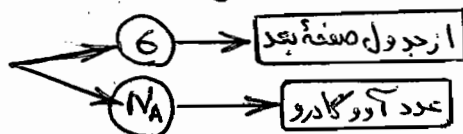


Table 5-1 Parameters for the Lennard-Jones potential obtained from second-virial coefficient data.<sup>9</sup>

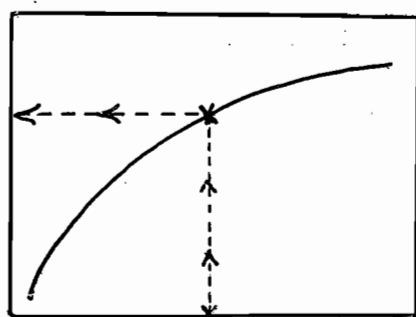
|                                  | $\sigma$ (Å) | $\epsilon/k$ (K) |
|----------------------------------|--------------|------------------|
| Ar                               | 3.499        | 118.13           |
| Kr                               | 3.846        | 162.74           |
| Xe                               | 4.100        | 222.32           |
| CH <sub>4</sub>                  | 4.010        | 142.87           |
| N <sub>2</sub>                   | 3.694        | 96.26            |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>    | 4.433        | 202.52           |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>    | 5.220        | 194.14           |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>    | 5.711        | 233.28           |
| C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> | 7.420        | 233.66           |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 7.152        | 223.74           |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>    | 8.443        | 247.50           |
| CO <sub>2</sub>                  | 4.416        | 192.25           |
| n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | 8.540        | 217.69           |

سیس با کمک منحنی که برای تمام موادی که مولکول کوچک و ساده و قطبی دارد و با کمک  $\sigma$  با مقدار

$B$  را بدست می آوریم . به طور نمادین

در شکل روبرو آنچه گفته شده نمایش داده

شده است :



در نمودار روبرو هرچه  $B$  بزرگتر شود  $B \rightarrow$  بیشتر میل می کند \*

نویس

اگر در نمودار فوق بنواسیم  $B$  مخلوط را حساب کنیم با  $\epsilon$  و  $\sigma$  متوسط را بدست می آوریم .  $\epsilon$  مخلوط

عیانگی متوسط حسابی  $\epsilon$  ها است و  $\sigma$  مخلوط میانگین متوسط هندسی خواهد شد . اگر  $\epsilon$  و  $\sigma$

ماده مخلوط را هم داشته باشیم می توانیم ضریب ویرال را حساب کنیم .

برای این منظور فرض کنید یک جدولی مثل جدول روبرو داریم که برای

هر کدام یک مقدار  $B$  به ما داده اند . برای محاسبه  $\epsilon$  و  $\sigma$  با کمک مقادیر

جدول روبرو بدین ترتیب عمل می کنیم :

**قدم اول**

ما در اینجا ۳ مجهول  $T$  و  $\epsilon$  و  $B$  داریم که تنها  $T$  و  $B$  مشخص هستند و  $\epsilon$  را باید با دوس

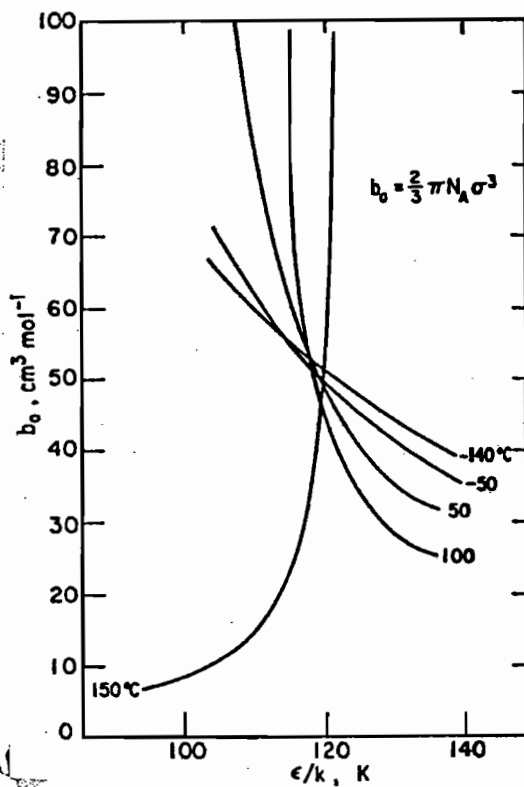
حساب کرد . بنابراین از جدول بالا یک  $\epsilon$  و یک  $\sigma$  انتخاب کرده و یک  $\epsilon$  حدس می زنیم . این  $\epsilon$  مقدار را در

رابطه  $\frac{KT}{\epsilon}$  قرار می دهیم . (  $K$  یک مقدار ثابت است )

**قدم دوم**

از  $\frac{KT}{\epsilon}$  که در بالا بدست آمد را خطی با  $B$  می کشیم مطابق شکل عیانانه صفحه به سوی منحنی

و بعد محور  $\frac{B}{b_0}$  تقاطع می دهیم . مقدار  $B$  مشخص است بنابراین  $\sigma$  مقدارش تعیین می گردد .



قدم سوم ← وقتی  $b_0$  مشخص شد یک نمودار بدست

می آید و  $\frac{\epsilon}{K}$  ترسیم می کنیم که منحنی این نمودار به طور اختصاصی مربوط به یک دعای به خصوص می شود.

قدم چهارم ← عملیاتی که در قدم سوم انجام دادیم برای دعاهای دیگر نیز انجام می دهیم. شکل مقابل نمودارهای  $(\frac{\epsilon}{K}$  و  $b_0)$  را برای دعاهای مختلف رسم نموده است.

قدم پنجم ← همانطور که ملاحظه می کنید در یک منطقه تعداد برخورد منحنی ها زیاد است. در این منطقه یک نقطه برخورد را انتخاب می کنیم. از این نقطه یک پای عمود به محور  $\frac{\epsilon}{K}$  و یک پای عمود دیگر به محور  $b_0$  متصل می کنیم.

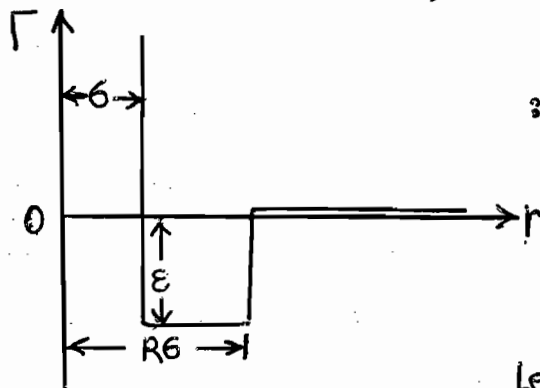
قدم ششم ← با استفاده از  $\frac{\epsilon}{K}$  و همچنین  $b_0$  مقدار  $B$  را بدست می آوریم.

قدم هفتم ← مقدار  $B$  بدست آمده در مرحله ششم برای یک دعای خاص را با مقدار  $B$  جدول مقایسه می کنیم. هر ۲ مقدار  $B$  که کمترین میزان خطا نسبت به همدیگر داشته باشند به عنوان نقطه مناسب خطا انتخاب می کنیم.

تنبیه ← اگر در مرحله هفتم به  $B$  مورد نظر نرسیدیم مجدداً به قدم پنجم برمی گردیم و با یک نقطه دیگر عملیات گفته شده را تکرار می نمایم \*

### \* تابع پتانسیل Square-well :

این تابع ۳ پارامتری است. همانطور که از اسم آن نیز پیداست، هر شکل آن به صورت چاه مربعی در نمودار است. عمق این چاه  $\epsilon$  است :



این تابع ۳ پارامتری است و طبق تعریف داریم :

$$\Gamma = \begin{cases} \infty & r \leq 6 \\ -\epsilon & 6 \leq r \leq R6 \\ 0 & r > R6 \end{cases}$$

این تابع پتانسیل ترکیبی از تابع پتانسیل Lennard-Jones

و همچنین کره های صلب است که برای استفاده ساده تر بیان شده است. با استفاده از این رابطه برای  $B$

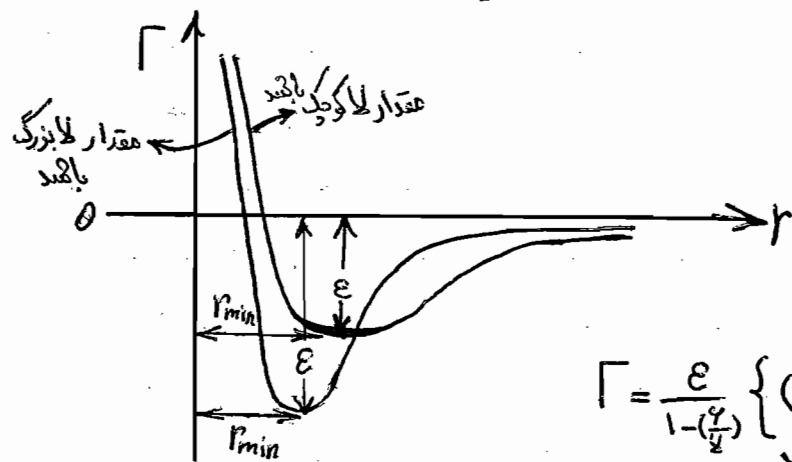
$$B = b_0 R^3 \left[ 1 - \frac{R^3 - 1}{R^3} \exp\left(\frac{\epsilon}{RT}\right) \right]$$

می توان نوشت :

نسبت پارامتری که در این توابع پتانسیل موثرند عبارتند از :  $\epsilon$  و  $R$  و  $6$  اما پیچیده نمی باشند.

\* تابعیتانسیل Exp-6 :

این تابع پتانسیل اصلاح شده  $Buckingham$  است. تقریباً این تابع پتانسیل  $Lennard-Jones$  می باشد. تفاوتی که این تابع پتانسیل با  $Lennard-Jones$  دارد در این است که در تئوری  $Lennard-Jones$  گفته می شود که ابرها در هم ادغام می شود و در این تئوری می گویند که نزدیکی ۲ هسته به مقدار مشخصی است:



$$\Gamma = \frac{\varepsilon}{1 - (\frac{r}{r_g})} \left\{ \underbrace{\left(\frac{r}{r_g}\right) \exp\left[r\left(1 - \frac{r}{r_{\min}}\right)\right]}_{\text{جذب}} - \underbrace{\left(\frac{r_{\min}}{r}\right)^{\gamma}}_{\text{دفع}} \right\}$$

| $\gamma$ | $\sigma/r_{\min}$ |
|----------|-------------------|
| 15       | 0.894170          |
| 18       | 0.906096          |
| 20       | 0.912249          |
| 24       | 0.921911          |
| 30       | 0.932341          |
| 40       | 0.943914          |
| 100      | 0.970041          |
| 300      | 0.986692          |
| $\infty$ | 1.000000          |

۱- Scenario 1 (۱) Scenario 1 (۱) Scenario 1 (۱)  
 در این حالت، هر چه (۱) Scenario 1 (۱) Scenario 1 (۱)  
 بیشتر از حالت ایده آل فاصله دارد (در شکل بالا بیان شده است)  
 در جدول روبرو نسبت  $\frac{6}{1_{min}}$  برای تابع پتانسیل (Exp-6)  
 بر اساس پارامتر داده (۱) Scenario 1 (۱) Scenario 1 (۱)  
 جدول مشاهده می کنید وقتی  $\infty \rightarrow$  لا نسبت  $(\frac{6}{1_{min}} = 1)$   
 بنابراین رفتار تابع مثل Suther Land می شود.

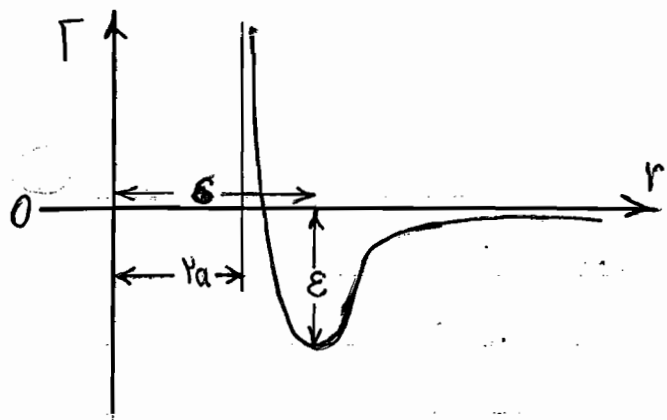
تابع پتانسیل در  $2 \text{ min}$  مقدار آن صفر می شود. اگر تابع پتانسیل بینهایت را در نظر بگیرد هیچگاه صفر نمی شود و تا حدودی می توان ابرها را درهم ادغام کرد. وقتی  $\infty \rightarrow$  رود مقدار تابع پتانسیل  $\text{South land}$  می شود چون در این صورت فقط  $\frac{1}{p_6}$  باقی می ماند.

~~✱ تابع بنامس~~ : Kihara

این تابع پتانسیل برای دماهای پایین تا متوسط بسیار خوب جواب می دهد. مثل تابع پتانسیل Lennard Jones است که می توان هسته را تا  $a$  یکدیگر نزدیک کرد و حداکثر نزدیکی  $a$  است و طبق تعریف عبارتست از:

$$\Gamma = \begin{cases} \infty & r < r_a \\ r \varepsilon \left[ \left( \frac{6 - r_a}{r - r_a} \right)^{1p} - \left( \frac{6 - r_a}{r - r_a} \right)^q \right] & r \geq r_a \end{cases}$$

و وقتی نمودار تابع پتانسیل بالا را رسم نماییم شکل صفحه بعد برای این تابع پتانسیل حاصل می گردد :



حدک نزدیک به اندازه  $2a$  است و در تابع پتانسیل Lennard Jones در صورتی نمودار اما این محاسب از خط  $2a$  رسم می شود. دلیل این مساله این است که در تئوری تابع پتانسیل Lennard Jones ما مولکولها را کره های صلبی در نظر

گرفته ایم که تا هسته به همدیگر نزدیک شده اند ولی در این تئوری ما مولکولها را به صورت ابرهای الاستیکی در نظر گرفته ایم که حدک به اندازه  $2a$  به همدیگر نزدیک می شوند. پارامترهای اصلی  $a$  و  $\epsilon$  و  $\sigma$  هستند.



شکل زیر نمودار ضریب دو و ویرال محاسبه شده برای پتانسیل

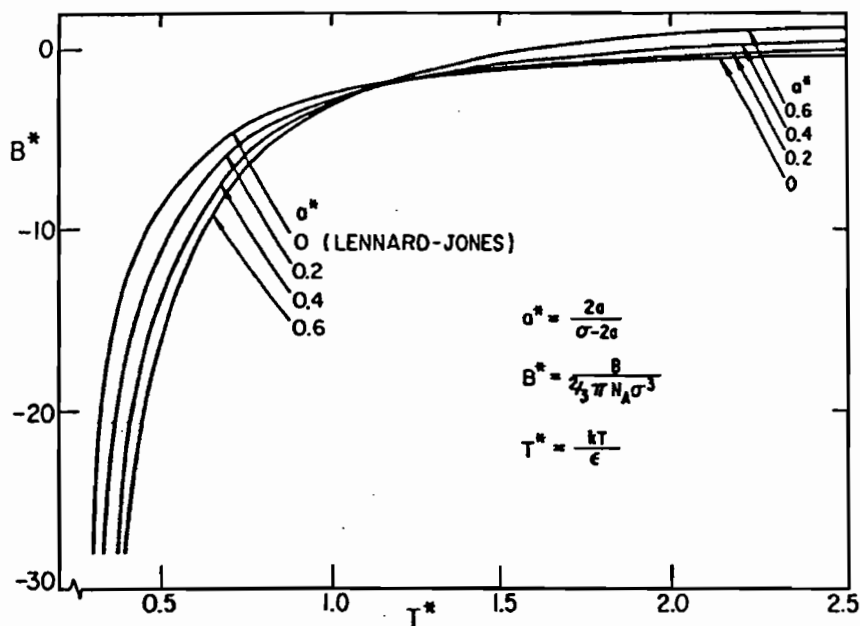
Kihara با هسته کروی به شعاع  $a$  نشان داده شده است. در این

نمودار برای مقادیر  $T^*$  و  $B^*$  و  $A^*$  داریم:

$$A^* = \frac{2a}{\sigma - 2a}$$

$$B^* = \frac{B}{\frac{1}{2} \pi N_A \sigma^3}$$

$$T^* = \frac{KT}{\epsilon}$$



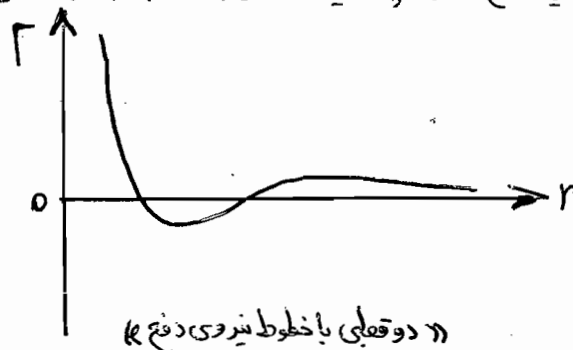
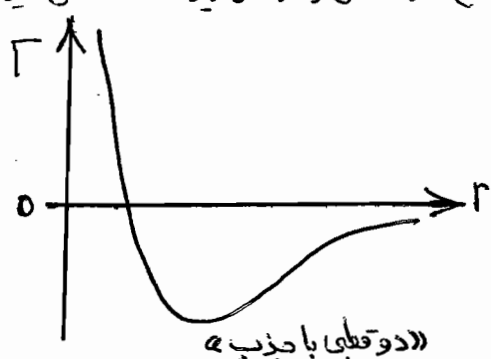
در نمودار بالا اگر  $a^* = 0$  شود تابع Lennard Jones بدست می آید و برای مقادیر  $A^*$  برابر با ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۶ نمودار بالا رسم می گردد.

در جدول صفحه بعدی پارامترهای مهم تابع پتانسیل Kihara (هسته کروی) بر مبنای داده های ضریب دو و ویرال بیان شده است. این مقادیر شامل  $\epsilon$  و  $A^*$  است. برای مولکولهای غیر قطبی و کپیکس ها خوب جواب داده و اگر مولکول پیچیده تر شود، تابع پتانسیل با پارامتر بیشتر استفاده می شود. اگر مولکولها پیچیده شود زاویه ها اهمیت می یابد و توابع پیچیده تر برای آن در نظر گرفته می شود.

|                                  | $a^*$ | $\sigma$ (Å) | $\epsilon/k$ (K)   |
|----------------------------------|-------|--------------|--------------------|
| Ar                               | 0.121 | 3.317        | 146.52             |
| Kr                               | 0.144 | 3.533        | 213.73             |
| Xe                               | 0.173 | 3.880        | 298.15             |
| CH <sub>4</sub>                  | 0.283 | 3.565        | 227.13             |
| N <sub>2</sub>                   | 0.250 | 3.526        | 139.2 <sup>†</sup> |
| O <sub>2</sub>                   | 0.308 | 3.109        | 194.3 <sup>‡</sup> |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>    | 0.359 | 3.504        | 496.69             |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>    | 0.470 | 4.611        | 501.89             |
| CF <sub>4</sub>                  | 0.500 | 4.319        | 289.7 <sup>‡</sup> |
| C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> | 0.551 | 5.762        | 557.75             |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 0.661 | 4.717        | 701.15             |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>    | 0.750 | 5.335        | 832.0 <sup>†</sup> |
| CO <sub>2</sub>                  | 0.615 | 3.760        | 424.16             |
| n-C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> | 0.818 | 5.029        | 837.82             |

### تابع پتانسیل مولکولهای قطبی :

این مولکولها دارای توابع پتانسیل پیچیده ای هستند چون می بایست معادله ۲ قطبی را هم برای آن در نظر گرفت. مخصوصاً ذاتاً قطبی ها که اصلاً جواکوه نیستند. فرض کنید که مولکولی دارید که به صورت یک سرعت و سرعتی است. بر حسب قرار گرفتن ایجاد تابع پتانسیل می کند. از اینرو نیاز به یک تابع پتانسیل به نام « Stockmayer » است که موقعیت مولکول را در تعیین قطبی بودن آن تعیین می کند. این تابع پتانسیل ۲ پارامتری است. از نظر رسم این تابع انرژی پتانسیل قسمتی برای جذب و قسمتی برای دفع دارد که آن را در شکل زیر مشاهده می کنید :



رابطه تابع انرژی پتانسیل به صورت زیر تعریف می شود :

$$\Gamma = 4\epsilon \left[ \left(\frac{6}{r}\right)^{12} - \left(\frac{6}{r}\right)^6 \right] + \frac{\mu^2}{r^3} F_0(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$$

در رابطه بالا  $F_0$  بستگی به موقعیت ۲ قطبی دارد و به صورت عددی باید آن را تعریف کرد. پارامتری که دارد پارامتر ۲ قطبی  $\delta$  و  $\epsilon$  است که قابل تنظیم می باشد و  $\mu$  ذاتی است و بستگی به میزان معادله ۲ قطبی دارد.

$$r=6 \Rightarrow \Gamma=0$$

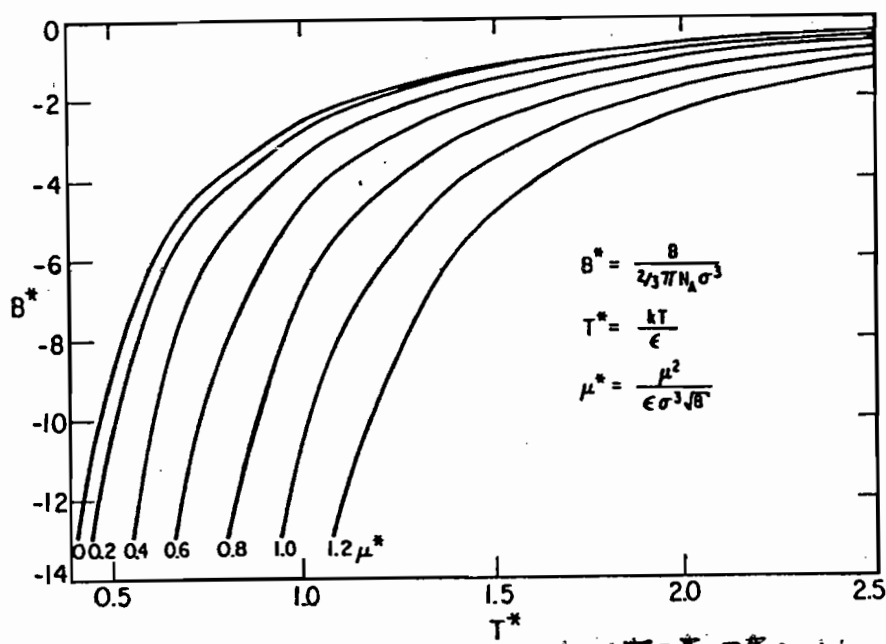
در رابطه فوق اگر دانسته باشیم :

$$\Gamma = \frac{\mu^2}{\delta^3} F_0(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = 0$$

این بدین معناست که مقدار آن عبارت خواهد بود از :

و از طریق آن فریب دور وینال به صورت عددی معادله می شود.

در شکل زیر ضرایب دوم ویریا با استفاده از معادله پتانسیل Stockmayer برای مولکولهای قطبی محاسبه و رسم شده است :



در این نمودار برای ضرایب  $B^*$  و  $T^*$  و  $\mu^*$  داریم :

$$B^* = \frac{B}{\frac{1}{2} \pi N_A \sigma^3} \quad T^* = \frac{kT}{\epsilon} \quad \mu^* = \frac{\mu^2}{\epsilon \sigma^3 \sqrt{B}}$$

در این شکل ضرایب  $B^*$  برای چند شکل رسم شده است که برای آن  $\mu^*$  تعریف می شود. مقادیر  $T^*$  و  $B^*$  در مقادیر مختلف  $\mu^*$  دارای مقادیر مختلفی هستند. اگر  $\mu^* = 0$  باشد، رابطه Lennard Jones بدست می آید. اما با اقرار این مقادیر  $B^*$  و  $T^*$  اختلاف از قانون Lennard Jones بیشتی گردد. در جدول زیر برای چند سیال قطبی مقدار پتانسیل Stockmayer مقادیر  $\mu$ ،  $\epsilon$  و  $\frac{\epsilon}{K}$  در آن مشخص شده است :

|                  | $\mu$ (debye) | $\sigma$ (Å) | $\epsilon/k$ (K) |
|------------------|---------------|--------------|------------------|
| Acetonitrile     | 3.94          | 4.38         | 219              |
| Nitromethane     | 3.54          | 4.16         | 290              |
| Acetaldehyde     | 2.70          | 3.68         | 270              |
| Acetone          | 2.88          | 3.67         | 479              |
| Ethanol          | 1.70          | 2.45         | 620              |
| Chloroform       | 1.05          | 2.98         | 1060             |
| n-Butanol        | 1.66          | 2.47         | 1125             |
| n-Butyl amine    | 0.85          | 1.58         | 1020             |
| Methyl formate   | 1.77          | 2.90         | 684              |
| n-Propyl formate | 1.92          | 3.06         | 877              |
| Methyl acetate   | 1.67          | 2.83         | 895              |
| Ethyl acetate    | 1.76          | 2.99         | 956              |
| Ethyl ether      | 1.16          | 3.10         | 935              |
| Diethyl amine    | 1.01          | 2.99         | 1180             |

اگر بخواهیم برای مخلوطها استفاده کنیم باید از قانون اختلاط مخلول که درباره  $\mu$  ها است استفاده کنیم

$$\mu_{ij}^* = \frac{\mu_i \mu_j}{\epsilon_{ij} \sum_{ij} \sqrt{B}}$$

که به ۲ ذره یکسان  $\mu_i^*$  به صورت زیر است :

$$\mu_{ij}^* = \frac{\mu_i \mu_j}{\epsilon_{ij} \sum_{ij} \sqrt{B}}$$

| Temperature<br>(°C) | -B (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) |            |
|---------------------|-----------------------------------------|------------|
|                     | Experimental*                           | Calculated |
| 0                   | 233                                     | 215        |
| 25                  | 187                                     | 185        |
| 50                  | 154                                     | 150        |
| 75                  | 127                                     | 127        |
| 100                 | 107                                     | 108        |
| 150                 | 76                                      | 76         |
| 200                 | 53                                      | 53         |

برای مخلوط هم از نمودار صفحه قبل استفاده می شود.

در جدول روبرو، ضریب دویم ویریا

برای تری فلوروئتان با استفاده از پتانسیل

Stock-mayer در شرایطی که معادله

$$\mu = 1.75 \text{ deby}, \epsilon = 4.83^\circ \text{A}, \frac{\epsilon}{K} = 1.88 \text{K}$$

حساب شده است. مشاهده می شود

که بین معادله تجربی و محاسباتی اختلافی وجود دارد که با افزایش دما این میزان اختلاف کاهش

می یابد چون هرچه دما بالاتر رود ضریب دویم ویریا اهمیتش کاهش می یابد

اگر ضریب فوکالسیه را حساب کنیم می بایست برای آن معادله حالت و بهترین آن معادله ویریا است که با

قوانین فصل ۴ کتاب Prausnitz (صفحات ۲۹ تا ۵۲ جزوه) بیان کردیم. راه دیگر استفاده از

تئوری حالتی متناظر که خواص میکروسکوپی را به ماکروسکوپی نسبت می دهد (رجوع کنید به صفحه ۴۸ تا ۵۲

جزوه و بخش Canonical ensemble) مطابق آن داریم:

$$\frac{\epsilon}{K} = C_1 T_c$$

$$\frac{1}{3} \pi N_A \delta^3 = C_2 V_c$$

$$\frac{\epsilon}{\delta} = C_3 P_0$$

بخش ماکروسکوپی

بخش میکروسکوپی

اگر ثابت باشد برای آن یک حالت عمومی برای تمامی مواد و شرایط در نظریه گرفته می شود که ضریب دویم ویریا

$$B = 2\pi N_A \int_0^\infty \left[ 1 - e^{-\frac{F(r)}{KT}} \right] r^2 dr \quad \text{I}$$

عبارتست از:

از تئوری حالت متناظر انرژی هر مولکول را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\frac{F}{\epsilon} = F\left(\frac{r}{\delta}\right) \quad \text{II}$$

اگر معادله I و II را در هم دیگر ادغام کنیم رابطه ای که داریم به صورت زیر است:

$$\frac{B}{\pi^2 N_A \delta^3} = \int_0^\infty \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\epsilon F\left(\frac{r}{\delta}\right)}{KT}\right) \right] \left(\frac{r}{\delta}\right)^2 d\left(\frac{r}{\delta}\right)$$

اگر توان دوم را در نظر بگیریم  $P_c$  هم می دهیم عملاً داریم:

$$\frac{B}{V_c} = F_B\left(\frac{T}{T_c}\right)$$

$$F_B \rightarrow \text{Universal Function Reduce Temperature}$$

برای تعیین تابع  $F_B$  به صورتی زیر عمل می کنیم:

1) از رابطه بدست آمده استفاده می کنیم تا function عمومی برای رابطه ای که  $T_c$  را حاصل بنماید برسیم.

2) از اطلاعات مربوط به  $B$  تجربی بدست می آید و از آن به  $\frac{T}{T_c}$  را رابطه ای دهیم که  $B$  را به صورت تجربی بدست

می آورند و با چند معادله ای تجربی برای آرگون، متان، کربن دی اکسید و... داریم:

$$\frac{B}{V_c} = 0.435 - 0.112 \left(\frac{T}{T_c}\right)^{-1} - 0.694 \left(\frac{T}{T_c}\right)^{-2}$$

برای B مخلوط داریم:

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$$

که برای  $B_{ij}$  باید مقدار را دو تادوتا حساب شود که برای آنها  $\delta_i$  و  $\delta_j$  به صورت زیر در می آید:

$$\delta_{ij} = \frac{1}{4} (\delta_i + \delta_j) \Rightarrow \begin{cases} V_{C_{ij}} = \frac{1}{8} (V_{C_i}^{1/3} + V_{C_j}^{1/3})^3 \\ T_{C_{ij}} = \sqrt{T_{C_i} \cdot T_{C_j}} \end{cases}$$

اگر مولکول متقارن نباشد پیدا کردن  $T_{C_{ij}}$  مشکل می شود. برای مولکولهای غیر متقارن  $T_{C_{ij}}$  عبارت خواهد بود از:

$$T_{C_{ij}} = \sqrt{T_{C_i} T_{C_j}} \left[ \underbrace{\frac{1 (V_{C_i} V_{C_j})^{1/2}}{(V_{C_i}^{1/3} + V_{C_j}^{1/3})^3}}_{\text{کنتزاریک}} \right]^9 - \left[ \underbrace{\frac{2 (I_i I_j)^{1/2}}{I_i + I_j}}_{\text{کنتزاریک}} \right]$$

برای مولکولهای غیر متقارن کمتر از مولکولهای متقارن با همان  $T_{C_i}$  و  $T_{C_j}$  می باشند. پس به عبارتی متوسط هندسی  $T_{C_i}$  حد متوسط آنهاست. و اگر متقارن نباشد به آن حد بالا نخواهد رسید. این رابطه معمولاً برای مولکولهای کوچک

| Temperature<br>(°C) | $B_{mixt} (cm^3 mol^{-1})$ |              | و غیر قطبی خوب جواب می دهد<br>در جدول روبرو، مقادیر تجربی و<br>محاسباتی ضریب دوم ویرال برای<br>مخلوط آرگون و نیتروژن بیان شده |
|---------------------|----------------------------|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                     | Calculated                 | Experimental |                                                                                                                               |
| 0                   | -16.5                      | -16.3        |                                                                                                                               |
| -70                 | -41.3                      | -40.4        |                                                                                                                               |
| -130                | -89.4                      | -88.3        |                                                                                                                               |

است. با استفاده از این رابطه برای مخلوط ۵۰ - ۵۰ درصد اهای مختلف  $B_{mix}$  حساب کرده. دما که با لای رود اختلاف کاهش یافته برای ۷۰°C - بیشتر می شود و برای ۱۳۰°C - نیز بیشتر می گردد. برای مولکول کوچک و کروی و متقارن است. برای مولکولهای بزرگتر عدله دیگری بدست می آورند.

برای آلکانها و الینها تا  $\Delta$  کربن رابطه زیر بدست می آید:

$$\frac{B}{V_c} = 0.43 - 0.1116 \left(\frac{T}{T_c}\right)^{-1} - 0.1694 \left(\frac{T}{T_c}\right)^{-2} - 0.0375 (n-1) \left(\frac{T}{T_c}\right)^{-1.5}$$

تجان  $\rightarrow (n=1)$

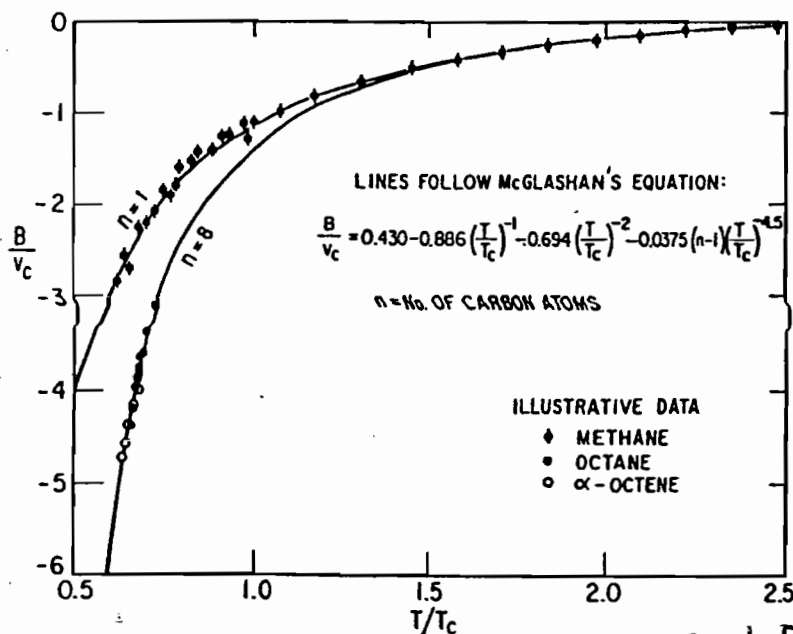
بنابراین رابطه قبل حساب می شود. از این رابطه  $V_c$  برای ۴ کربن بدست می شود. برای هیدروکربنهای با بیش از ۴ کربن شخصی به نام Mc. Glashan مقدار  $V_c$  را بدین ترتیب محاسبه کرد:

$$V_c = 25.07 + 50.31 n + 0.479 n^2 \left(\frac{C_{m^3}}{mol}\right)$$

در صفحه بعد نمودار ارتباط حالتی برابر از رابطه Mc. Glashan برای ضریب دوم ویرال برای پارافین های طبیعی و  $\alpha$  - الین ها بیان شده است.  $\frac{V}{V_c}$  برای آلکان - اتان را نشان داده شده است که برای بدست آوردن ضریب دوم ویرال برای پارافین طبیعی و  $\alpha$  - الین ها مطابق نمودار صفحه بعد است. اگر مولکول بزرگتر باشد از رابطه Pitzer و ضریب بی مرکزی استفاده می کنیم.

Pitzer ضریب بی مرکزی را به صورت زیر بیان می کند:

$$\omega = -\log \left( \frac{p^{sat}}{p_c} \right)_{\frac{T}{T_c} = 0.97}$$



بر اساس رابطه Pitzer داریم:

$$\frac{B}{N_A \delta^3} = \bar{F}_\omega \left[ \frac{KT}{\epsilon} \right]$$

$$\frac{BP_c}{RT_c} = \bar{F}_\omega \left[ \frac{T}{T_c} \right]$$

مقدار  $\bar{F}_\omega$  به صورت زیر تعریف می شود:

$$\bar{F}_\omega = C_1 + C_2 T_R^{-1} + C_3 T_R^{-2}$$

| i | $C_{i,0}$   | $C_{i,1}$ |
|---|-------------|-----------|
| 1 | 0.442259    | 0.725650  |
| 2 | -0.980970   | 0.218714  |
| 3 | -0.611142   | -1.249760 |
| 4 | -0.00515624 | -0.189187 |

در جدول رو برو اطلاعات  $C_i$  ها داده

شده که برای  $C$  هر کدام  $C = C_0 + \omega C_1$

که هر کدام از  $C_0$  ها و  $C_1$  ها در جدول جلو

آمده است. به همین ترتیب برای سیالات

عمومی که سائز مولکولی متوسط داشته باشند و هیچ نیروی خاص پیوند شیمیایی بین آنها نباشند.

از این رویاراسته  $F$  را برای سیال تعریف کردند و شفقی به نام Tsouopoulos رابطه زیر را برای آن

$$\frac{BP_c}{RT_c} = F^{(0)} \left( \frac{T}{T_c} \right) + \omega F^{(1)} \left( \frac{T}{T_c} \right)$$

تعریف کرد:

در این معادله مقادیر  $F^{(0)}$  و  $F^{(1)}$  به صورت زیر تعریف می گردد:

$$F^{(0)} \left( \frac{T}{T_c} \right) = 0.1445 - \frac{0.1330}{T_R} - \frac{0.1315}{T_R^2} - \frac{0.1011}{T_R^3} - \frac{0.000607}{T_R^4}$$

$$F^{(1)} \left( \frac{T}{T_c} \right) = 0.0637 + \frac{0.1331}{T_R^2} - \frac{0.1423}{T_R^3} - \frac{0.0008}{T_R^4}$$

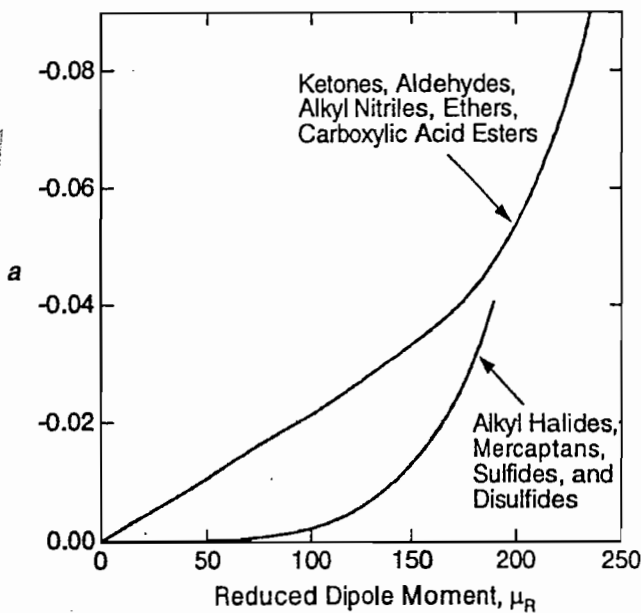
اگر به مولکول ما باند هیدروژنی اضافه گردد رابطه ما به صورت زیر در می آید:

$$\frac{BP_c}{RT_c} = F^{(0)} \left( \frac{T}{T_c} \right) + \omega F^{(1)} \left( \frac{T}{T_c} \right) + F^{(2)} \left( \frac{T}{T_c} \right)$$

در رابطه بالا مقدار  $F^{(2)}$  به صورت زیر بدست می آید:

$$F^{(2)} \left( \frac{T}{T_c} \right) = \frac{a}{T_R^6} - \frac{b}{T_R^8}$$

نتیجه گیری که از تمام این صحبتها شده است در شکل صفحه بعد نمایش داده شده است.



در شکل روبرو ارتباط بین ضریب قطبناپذی برای بعضی از سیالات قطبی بیان شده است. معنی بالا برای کتون - آلکدئید - آلکیل نیتریل - اتیل و اسید کربوکسیلیک استرها بیان شده است؛ نمودار زیرین هم برای آلکیل هالیدها، مرکپتانها، سولفیدها و دیسولفیدها بیان شده است. در رابطه ای که برای  $F^{(2)}$  داریم:

$$F^{(2)}\left(\frac{T}{T_c}\right) = \frac{a}{T_R^6} - \frac{b}{T_R^8}$$

برای بدست آوردن مقادیر  $a$  از نمودار روبرو استفاده می کنیم که برای این کار می بایست  $\mu_R$  را حساب کنیم. برای محاسبه  $\mu_R$  از رابطه زیر استفاده می کنیم:

$$\mu_R = 0.9849 \times 10^5 \frac{\mu^2 P_c}{T_c^2}$$

همانطور که مشاهده می کنید در نمودار فوق با افزایش مقدار  $a$ ،  $\mu_R$  نیز افزایش می یابد. این ۲ معنی در یک نقطه به نزدیکترین فاصله می رسد. محاسبات این نقطه ( $\mu_R = 200$  و  $a = 0.04$ ) است. در رابطه بالا ضریب  $a$  بیانگر همان ۲ قطبی مولکول و ضریب  $b$  مربوط به باندهای هیدروژنی مولکول می شود. اگر هر کدام از این ۲ مورد عوض شوند مقادیر  $a$  و  $b$  مربوطه نیز عوض خواهند شد. به عنوان مثال برای آب  $a = -0.0109$  است ولی مقدار  $b = 0$  می باشد. نهایتاً اینکه اگر باندهای هیدروژنی خیلی قوی باشند هیچکدام از روابط مناسب نیست. به طور کلی معادله ویرال هم مناسب نیست. دلیل این گفته به خاطر این است که ضرایب مناسب به خصوص در فاز بخار نمی توان برای آن تعیین کرد.

### \* ضریب سوم ویرال:

در محاسبات فوقانی شکل ما محاسبه ضریب دوگانه است. بیس از این محاسبات ضریب دوم را توضیح داده بودیم و در ادامه محاسبات ضریب سوم را می خواهیم مورد بررسی قرار دهیم و تأثیر آن را بررسی می کنیم. مجموع پتانسیل ۳ ذره مجموع جفت جفت ذره ها است. همچنین برای  $n$  ذره نیز باز هم مجموع جفت جفت ذره ها را در نظر می گیریم:

$$\rightarrow \text{برای ۳ ذره} \quad U_{ijk} = U_{ij} + U_{ik} + U_{jk}$$

$$\rightarrow \text{برای } n \text{ ذره} \quad U_{123\dots n} = \sum U_{ij}$$

برای بد کردن ضریب سوم که اثر بر هم کنش ۳ مولکول است داریم:

$$C = \frac{-N^3 \mu^2 N_A^2}{3} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{f_{12} f_{13} f_{23}}{|r_{12} - r_{13}|} r_{12}^2 r_{13}^2 r_{23}^2 dr_{12} dr_{13} dr_{23}$$

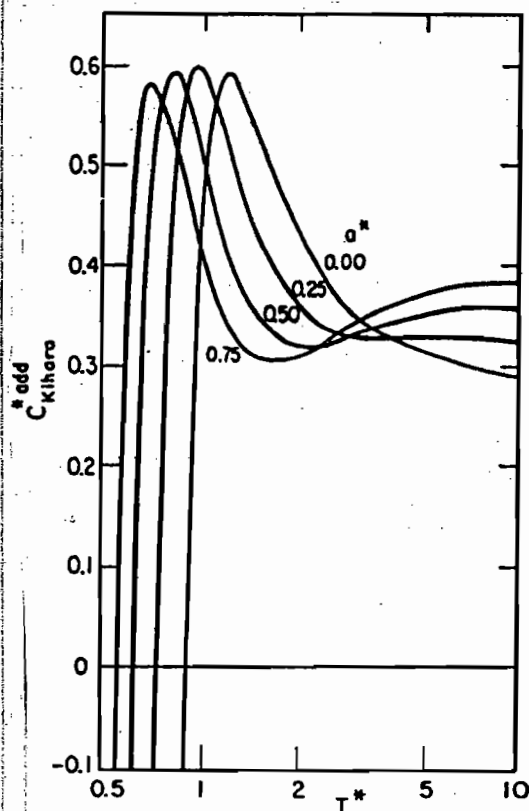
در این رابطه  $f_{ij}$  به صورت زیر بدست می آید:

$$f_{ij} = \exp\left[\frac{-U_{ij}}{KT}\right] - 1$$

بعد از بد کردن  $C$  از این رابطه فقط یک تغییر است و بسته به مقدار  $T$  مقادیر مختلف  $C$  از طریق مختلف حساب

می شود که ۸ تا تابع که در گذشته برای محاسبه ضریب دوم بیان کردیم (رجوع کنید به صفحات ۵۷ تا ۶۵ جزوه) در محاسبات ضریب سوم نیز کمابیش به کار

می رود. در نمودار وینو-ضریب سوم وینرال برای انرژی پتانسیل Kihara با فرض جفت جفت در نظر گرفته شده است. در این نمودار ها به ازاء  $Q^*$  های مختلف ترسیم شده است. (برای آشنایی با تابع پتانسیل Kihara رجوع کنید به صفحه جزوه ۶۱ و ۶۲)

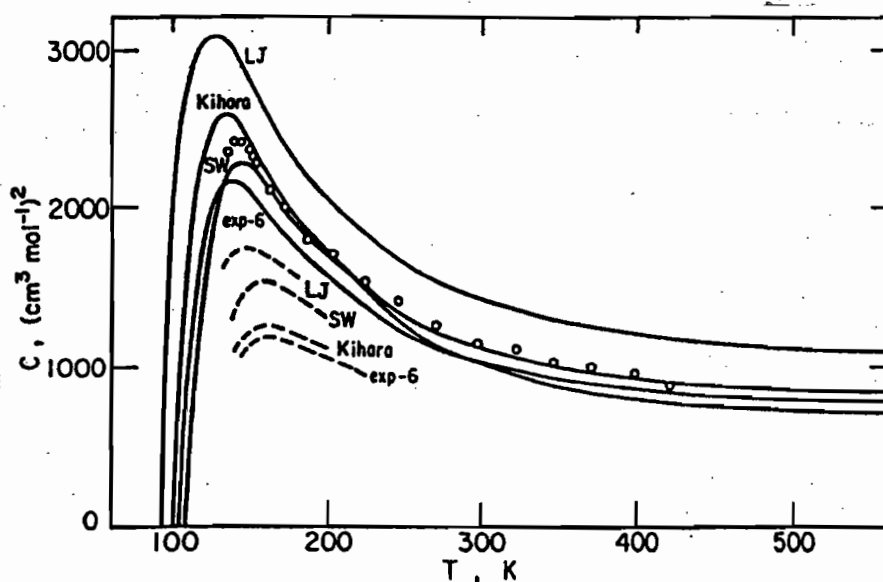


علاوه بر نمودار وینو که اختصاص به تابع پتانسیل Kihara دارد، در شکل زیر برای ماده آرگون ضریب سوم وینرال را بررسی و محاسبه نموده اند. ضریب سوم برای هکلر ساده کروی از طریق توابع انرژی متفاوت بدست آمده است. همانطور که ملاحظه می کنید نمودار ها به صورتهای مختلف ترسیم شده است. که هر نمودار یک مفهوم دارد. به طور کلی در این نمودار:

← نقاط دایره توخالی (○○○○): بیانگر داده های تجربی است که از طریق آزمایش بدست آمده است.

← خطوط پر (—): نتایجی است که بر روی آن تصحیح صورت نگرفته است.

← خطوط چین (---): نموداری است که بر اساس نتایج اصلاح شده رسم شده است



شکل اصلی تابع پتانسیل اینجاست که تابع انرژی پتانسیل کل مجموع جفت جفت است و همین مساله باعث

ایجاد خطای زیادی در محاسبات و در نتیجه نمودار می نماید. مقادیر تصحیح کننده رفتار یک تریه رفتار اصلی دارد. این خاصیت جمع پذیری ایجاد مشکل می کند و در این بازه تعادل زمانی نداریم. در تمام موارد  $C_{max}^*$  در  $T^* = 1$  اتفاق می افتد و وقتی  $T^* = 1$  می شود نشان دهنده این است که در نقطه بحرانی اثرات ۳ مولکول را داریم که قبلاً نادیده می گرفتیم و این جزء نواقص این عملیات است. (دمای  $T^*$  تقریباً معادل  $T_c$  است) برای برطرف کردن این نقص برای آن میزان انحرافی تشکیل داده اند که آن زیاد است و بر اساس خاصیت

قطبش (پلاریزاسیون) است.

در شکل روبرو ضریب سوم و برابری

به صورت اندامی مطرح شده است

که به خطوط  $Two-body Potential Only$

معروف است. رابطه این خط به

صورت زیر است:

$$\Gamma(r) = -\frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}} - \dots$$

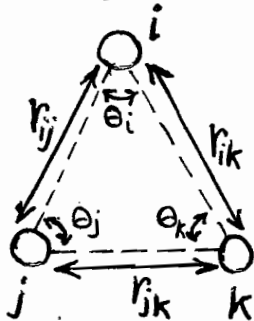
مقادیر مطرح شده از جمله دوم به بعد

برای بیان تابع پتانسیل با دقت بیشتر

است که تابع را به صورت چند جمله ای از توان زوج داریم. اگر از این توانها صرف نظر کنیم در این صورت داریم:

$$C_6 = \frac{3}{4} \frac{\alpha^2 I}{(4\pi\epsilon_0)^2}$$

در رابطه بالا  $\alpha$  خاصیت پلاریزاسیون (قطبش)  $I$  اولین انرژی یونیزاسیون و  $\epsilon_0$  نیز ضریب نفوذ خلاء است.



همانطوری که ملاحظه می کنید ما ۳ کدره  $\theta$  داریم که در رأس

یک مثلث فرضی قرار دارند. این مثلث فرضی زوایایی دارند و همچنین

این کدها در یک فاصله مشخص قرار گرفته اند که به  $r_{ij}$  و  $r_{jk}$  بیان

شده است. اگر بخواهیم برای این ۳ ذره که شکل آن را در روبرو می بینید

بخواهیم انرژی پتانسیل را بدست بیاوریم. تابع پتانسیل به صورت زیر می شود:

$$\Delta \Gamma_{ijk} = \frac{9}{16} \frac{I \alpha^3 (1 + \cos \theta_{ij} \cdot \cos \theta_{jk} \cdot \cos \theta_{ik})}{(4\pi\epsilon_0)^2 (r_{ij} r_{jk} r_{ik})}$$

در رابطه بالا ضرایب  $C$  به میزان یونیزاسیون آن بر می گردد. در اینجا ما ۳ کده مستقل را در نظر گرفته ایم و اگر در مخلوط داشته

باشیم، ضریب به صورت زیر تعریف می شود:

$$\frac{C_{ijk}(T)}{C_{iii}(T)} = \left( \frac{\delta_{ij} \delta_{ik} \delta_{jk}}{\delta_{ii}^3} \right) \frac{[C_{ij}^* C_{ik}^* C_{jk}^*]^{1/3} [T_{ij}^* T_{ik}^* T_{jk}^*]^{1/3}}{C_{ii}^* T_{ii}^*}$$

در این رابطه داریم :

$$T_{ij}^* = \frac{KT}{\varepsilon_{ij}} \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad \delta_{ij} = \frac{\delta_i + \delta_j}{2}$$

بالای تصحیح که در شکل صفحه قبل دایتم نتایج نزدیک به مقدار تجربی داریم که در این شکل ۳ منحنی داریم.

بر روی منحنی بالایی که با علامت (---) تعیین شده برای ضریب تصحیح درجات بالاتر و نموداری که با علامت

(....) بیان شده برای ضریب تصحیح درجه اول و همچنین (-----) بیان سیل بین ۲ ذره بدون در نظر گرفتن

آل تصحیح شده بیان شده است. (این گفته ها در کار منحنی ها و بر روی نمودار صفحه قبل بیان شده است)

در زیر ضرایب سوم و بیال تجربی و محاسباتی را برای تعدادی از عناصر ۲ تایی در یک جدول برای چند مولکول بیان

شده است :

| Component       |                               | $C_{112} (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})^2$ |              |            |
|-----------------|-------------------------------|-------------------------------------------|--------------|------------|
| 1               | 2                             | Temperature (K)                           | Experimental | Calculated |
| Ar              | N <sub>2</sub>                | 273                                       | 1349         | 1510       |
|                 |                               | 203                                       | 1706         | 1770       |
|                 |                               | 163                                       | 2295         | 2420       |
| N <sub>2</sub>  | Ar                            | 273                                       | 1399         | 1340       |
|                 |                               | 203                                       | 1780         | 1750       |
|                 |                               | 163                                       | 2397         | 2330       |
| CF <sub>4</sub> | CH <sub>4</sub>               | 273                                       | 4900         | 5250       |
|                 |                               | 373                                       | 3400         | 3360       |
|                 |                               | 473                                       | 2600         | 2700       |
|                 |                               | 573                                       | 2400         | 2400       |
| N <sub>2</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 323                                       | 2300         | 2300       |

در دمای ۲۷۳°C ضریب

سوم و بیال برای مولکولای

مختلف مشاهده می کنیم

با توجه به جدول روبرو

هرچه مولکول بزرگتر شود

مقدار  $C_{112}$  آن افزایش

می یابد. همچنین با افزایش

دما اختلاف بین مقادیر

محاسباتی و تجربی نیز

کاهش پیدا می کند.

اگر  $K_{112}$  را مجموع  $z$  و  $l$  ها در نظر گرفت که برای مولکول کوچک خوب می شود و هرچه کوچکتر باشد با خطای بیشتر

می شود. ما اگر  $K_{112}$  را بدست بیاوریم می توان ضریب سوم را محاسبه کرد.

روش سوم محاسبات استفاده از حالت متناظر است که معمولاً اطلاعات موجود نیست. و اگر این اطلاعات نیز بدست

نیاید قابل تعمیم نیست. بررسی نیروهای جفت خفیت را می توان به ۳ تایی تعمیم داد. با این حال برای گازها و

مخلوطهای غیر قطبی تخمینی برای سیالات غیر قطبی آمده است که صورت زیر تعریف می شود :

$$C_R = \frac{C_{P_C}}{(RT_C)^2} = F(T_R, \omega) = F^{(0)}(T_R) + \omega F^{(1)}(T_R)$$

ضریب بی مرکزی برای مولکولهایی که ساده و کروی نباشند. مقدارهای  $F^{(0)}$  و  $F^{(1)}$  تجربی و آزمایشگاهی و ضریب

بی مرکزی موجود است و  $T_R = \frac{T}{T_C}$  که برای گازها و مخلوطهای غیر قطبی خوب جواب داده است و آن اثر

ساده بودن و کروی بودن را به همراه ندارد. بنابراین اثر قطبی بودن نیز مشخص است. ۲ دانسته به نام

Besher, Lielmez C مقادیر  $C_R$  را برای گازهای قطبی به صورت زیر تعریف کردند :

$$C_R = F^{(0)}(T_R) + \omega F^{(1)}(T_R) + \mu_R^* F^{(2)}(T_R)$$

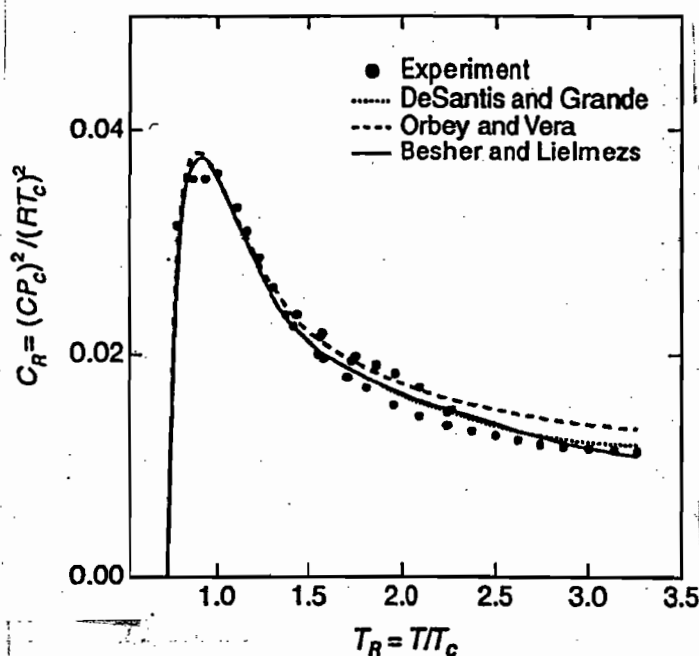
$$\mu_R = 0.9189 \times 10^5 \frac{\mu^2 P_C}{T^2}$$

از این معادله برای مواد مختلف می توان استفاده کرد که آقای Vera آن را به صورت زیر تعریف کرده است

$$F^{(0)} = 0.01407 + \frac{0.02432}{T_R^{2/8}} - \frac{0.00313}{T_R^{10/5}}$$

$$F^{(1)} = -0.02676 + \frac{0.01770}{T_R^{2/8}} + \frac{0.004}{T_R^3} - \frac{0.0003}{T_R^6} - \frac{0.00238}{T_R^{10/5}}$$

در شکل زیر کاهش ضریب سوم ویرال را برای هگزا فلورید سولفور و ایزوپنتان گاهش نمایش داده شده است. در این



شکل در گوشه نمودار توضیحات هر نوع معنی را

مشاهده می کنید (مسابه همان چیزی که قبلاً در صفحه

۶۹ برای نمودار Kihara بیان نمودیم) این ماده

قطبی است و معادله Beshar برای آن جواب

می دهد و C\_R را برای معادلات مختلف بدست

آمده است و با توجه به اینکه قطبی است رابطه Beshar

جواب داده است. برای پیدا کردن ضریب سوم

ویرال آن چیزی که اهمیت دارد،  $C_{ijk}$  است و

ضریب سوم را برای مخلوطهای یکسان تعمیم بدیم.

برای مخلوطهای غیر یکسان و آنهارا برای جفت

حساب می کنیم و آن را تعمیم می دهیم. با استفاده از قوانین اختلاط و هر چه با دقت بیشتر صورت می گیرد این اختلاط

بهتر صورت می گیرد که داریم:

$$C_{ijk} = (C_{ij} C_{jk} C_{ik})^{1/3}$$

$$C_{ij} = V_{C_{ij}}^2 F_C \left( \frac{T}{T_{C_{ij}}} \text{ و } \omega_{ij} \right) \leftarrow \omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2}$$

$$T_{C_{ij}} = \sqrt{T_{C_i} T_{C_j}} \quad V_{C_{ij}} = \frac{1}{\sqrt{8}} (V_{C_i}^{1/3} + V_{C_j}^{1/3})$$

بر اساس حالت متناظر برای  $C_1$  و  $C_2$  و  $C_3$  اختلاط را برای پیچیدگی حساب کرد و با معادلات حالت متناظر آن را به صورت

جفت جفت و با شرط اینکه  $T_c$  را برابر با مجموع  $T_c$  ها نوشت چون ضرایب قابل اعتنا نیست بنابراین آن را به صورت

$${}^3 C_{iij} - 2 C_{ii} - C_{jjj} = {}^3 C_{jjj} - C_{iii} - 2 C_{jjj} = \delta C_{ij} \quad \text{زیر می نویسند:}$$

با توجه به اینکه  $C_{iii}$  و  $C_{jjj}$  و  $C_{kkk}$  بسته به اینکه چه تعداد مخلوط داشته باشیم آن را حساب می کنیم و ضرایب را به

$$C_{\text{مخلوط}} = \sum_{i=1}^n y_i C_{iii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j \delta C_{ij} \quad \text{صورت رو برو بدست می آورند:}$$

برای سیستم ۲ جزی می نویسند:

$$C_{\text{مخلوط}} = y_1 C_{iii} + y_1 y_2 \delta C_{12} + y_2 C_{222}$$

برای سیستم چند جزی می نویسند:

$${}^3 C_{ijk} - C_{iii} - C_{jjj} = \frac{1}{p} (\delta C_{ij} + \delta C_{ik} + \delta C_{jk})$$

اگر مخلوط ۳ تایی باشد باید کردن ضرایب ویرتال به کمک به یا فن ضرایب تراکم  $Z$  می‌کند:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B_{mix}}{V} + \frac{C_{mix}}{V^2} \rightarrow B_{mix} = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$$

$$C_{mix} = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k C_{ijk}$$

برای این کار نیاز به معادله مقادیر  $C_{113}$ ،  $C_{112}$ ،  $C_{122}$ ،  $C_{222}$ ،  $C_{123}$ ،  $C_{233}$  و  $C_{333}$

رایز داریم که در مجموع نیاز به ۷ تا  $C$  داریم. اگر فرض کنیم مخلوط خنجرکی است تنه ۳ تا  $C$  نیاز داریم و

۴ تا  $C$  حذف می‌گردد. یکسری مواد هستند که ضریب ویرتال آنها ساده است. مثل گازهای آرگون و سایر

گازهای نجیب چون  $\omega = 0$  است و ضریب سوم را با استفاده از حالت متناظر برای گازهای تک اتمی با

$$T_c = \frac{T_c^0}{1 + \frac{21.8}{MT}} \quad P_c = \frac{P_c^0}{1 + \frac{34.2}{MT}} \quad V_c = \frac{V_c^0}{1 + \frac{9.91}{MT}} \quad (\omega = 0) \text{ داریم:}$$

در رابطه بالا مقادیر  $P_c^0$  و  $V_c^0$  و  $T_c^0$  مقادیر بحرانی جدول است. همچنین وزن مولکولی به صورت گرم بر مول  $g/mol$  است و  $\omega$  هم بر حسب کولین داده شده است. در جدول زیر ثوابت بحرانی «گلاسیک» برای گازهای کوانتومی بیان

|                 | $T_c^0 (K)$ | $P_c^0 (bar)$ | $v_c^0 (cm^3 mol^{-1})$ |
|-----------------|-------------|---------------|-------------------------|
| Ne              | 45.5        | 27.3          | 40.3                    |
| He <sup>4</sup> | 10.47       | 6.76          | 37.5                    |
| He <sup>3</sup> | 10.55       | 6.01          | 42.6                    |
| H <sub>2</sub>  | 43.6        | 20.5          | 51.5                    |
| HD              | 42.9        | 19.9          | 52.3                    |
| HT              | 42.3        | 19.4          | 52.9                    |
| D <sub>2</sub>  | 43.6        | 20.4          | 51.8                    |
| DT              | 43.5        | 20.6          | 51.2                    |
| T <sub>2</sub>  | 43.8        | 20.8          | 51.0                    |

شده است:

در جدول روبرو داریم

HD ← هیدروژن سنگین

HT ← هیدروژن رادیواکتیو

این گازها که در جدول روبرو

بیان شده است گازهای

کوانتومی است و ضریب بی

صفر می‌شوند. اگر مخلوط یک

$$T_{c,ij} = \frac{(T_{c,i}^0 T_{c,j}^0)^{1/2} (1 - K_{ij})}{1 + \frac{21.8}{M_{ij} T}}$$

یا چند جزء داشته باشیم دهی آن عبارتست از:

$$P_{c,ij} = \frac{Z_{c,ij} R (T_{c,i}^0 T_{c,j}^0)^{1/2} (1 - K_{ij})}{V_{c,ij}^0}$$

$$P_{c,ij} = \frac{P_{c,ij}^0}{1 + \frac{34.2}{M_{ij} T}}$$

$$(V_{c,ij}^0)^{1/3} = \frac{1}{3} [(V_{c,i}^0)^{1/3} + (V_{c,j}^0)^{1/3}]$$

بنابراین در روابط بیان شده در بالا مقادیر  $Z_{c,ij}$  و  $M_{ij}$  به صورت زیر بدست می‌آید:

$$Z_{c,ij} = 0.291 - 0.08 \left( \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \right)$$

$$\frac{1}{M_{ij}} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)$$

در رابطه  $Z_{c,ij}$  جمله  $\omega$  دارد که به عدد ثابت اضافه شده است بیا نگره‌ها انحراف از گازهای نجیب است.

وقتی فشار بالایی رود باعث افزایش ایده آلته و اثر گزیری روی هم نیروهای فیزیکی و هم نیروهای شیمیایی می‌گذارد. گاهی واکنشهای خاص داریم که با افزایش دما انحراف از گاز ایده آل خود را نشان می‌دهد. وقتی مولکول برای دیمیریزاسیون (دوتایی شدن) ۳ مولکول برای تریمیریزاسیون (سه تایی شدن) که بر اساس آن نیروهای بین مولکولی اثر ضرایب مشخص می‌گردد. به طور کلی اگر با افزایش فشار  $Z$  کاهش یابد. اگر  $(Z < 1)$  برای حالت ایده آل است را مینا قرار دهیم. تعداد از مولکولها انحراف مثبت  $(Z > 1)$  دارند و تعدادی انحراف منفی  $(Z < 1)$  است. وقتی تراکم داشته باشیم و تعداد مولکولی کم نبود مثل دیمیریزاسیون و تریمیریزاسیون معمولاً انحراف منفی داریم و اگر کراکینگ (تفکیک مولکولهای بزرگ) داشته باشیم انحراف مثبت داریم. همچنین بسته به مسیر حرکت، در مسیر کمتر یا بیشتر مقدار  $Z$  مشخص می‌گردد. در زمانی که  $\phi < 1$  باشند در حالی که  $Z < 1$  و همچنین زمانی که  $\phi > 1$  باشد،  $Z > 1$  می‌شود به طور خلاصه آنچه گفتیم به این شکل است:

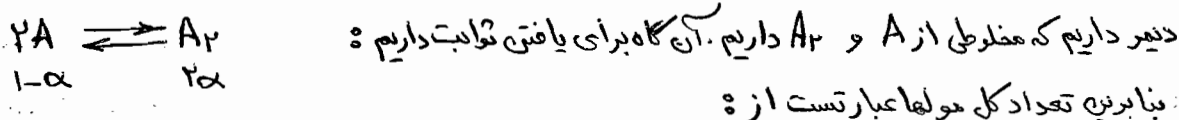
Association  $\phi < 1$   $Z < 1$  : پیوند مولکول کوچک با هم

Dissociation  $\phi > 1$   $Z > 1$  : تفکیک مولکول بزرگ

مقدار انحراف بستگی به درجه تبدیل واکنش دارد و به صورت ثابت تعادل تعریف می‌شود که این ثابت

$$K = \frac{P_{A_2}}{P_A^2} = \frac{y_{A_2} P^\circ}{(y_A)^2 P} \quad \text{عبارتست از:} \quad \boxed{P^\circ = 1 \text{ atm} \text{ فشار استاندارد}}$$

اگر  $P \rightarrow 0$  برود غایب سوی تجزیه می‌رویم و  $K$  کاهش می‌یابد چون  $\phi$  کم می‌شود. معمولاً وقتی مخلوطی به صورت



$$n_t = (1-\alpha) + \frac{\alpha}{2} = 1 - \frac{\alpha}{2} \quad \Rightarrow \quad \frac{PV}{RT} = 1 - \frac{\alpha}{2}$$

$$n_t = \frac{PV}{RT} \quad \Rightarrow \quad \alpha = 2 - \frac{2PV}{RT}$$

همچنین برای ثابت تعادل که در بالا بیان شد نیز داریم:

$$y_A = \frac{n_A}{n_t} \Rightarrow y_{A_2} = \frac{n_{A_2}}{n_t} \Rightarrow K = \frac{P_{A_2}}{P_A^2} = \frac{y_{A_2} P^\circ}{(y_A)^2 P} \Rightarrow \boxed{K = \frac{\alpha(1-\frac{\alpha}{2})P^\circ}{2(1-\alpha)^2 P}}$$

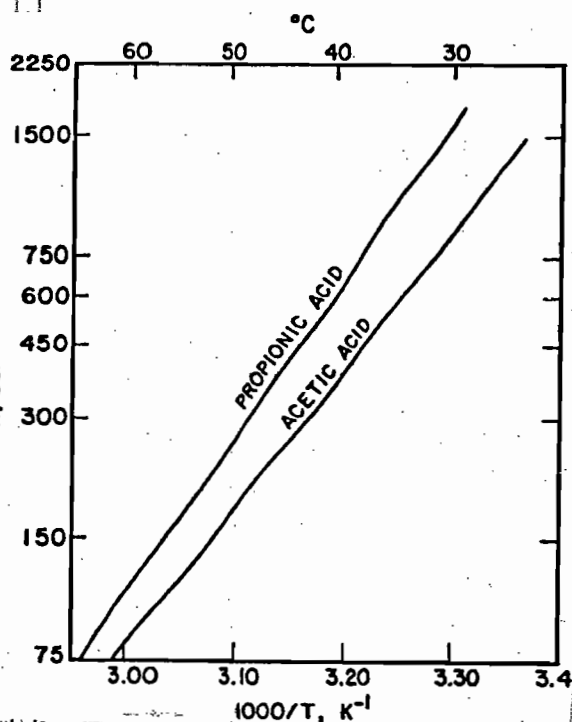
اگر فشار به سمت هفتر برود، مقدار  $\alpha$  نیز به سمت هفتر می‌رود.

در بالای صفحه بعد ثابت دیمیریزاسیون (دوگانه شدن) برای اسید استیک و اسید پروپانویک بیان شده است.

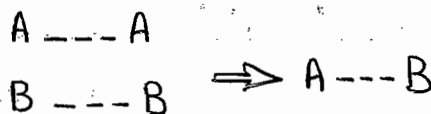
مقادیر ثابت تعادل برای دماهای ۳ تا ۶ درجه برای اسید استیک و اسید پروپانویک که دیمیرهای دارد رسم کرده است. البته این شکل دارای چند فرض است. مثلاً در دمای ۴۰ و فشار  $P = 0.012 \text{ bar}$  مقدار

$\alpha = 0.18$  است و همچنین  $K$  حدود ۳۰۰ برای اسید استیک است. همچنین برای اسید پروپانویک نیز

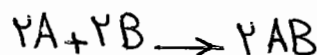
$\alpha = 0.14$ ،  $K \approx 600$  و حتی در بعضی مواقع به ۱۵۰۰ هم می‌رسد. از اینرو برای آنفاثر ضرایب ضعیف بعد از این کم:



① فرض کرده اند که آنتالپی پیوند هیدروژنی بین ۲ ملکول متعلق ملکول یکسان می باشد :



② اگر قرار باشد در رابطه زیر دو ملکول غیر یکسان باشد  
تغییرات انرژی گیبس (ΔH=0) می شود که در اصل ΔH > 0 است. رابطه مابین صورت زیر است :



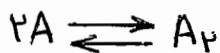
توجه

در رابطه بالا چون ۲ اتم کنار هم دیگر یک پیوند هیدروژنی تشکیل می دهند به صورت دوتا در نظر (۲A) گرفته می شوند ولی هیچ گاه تشکیل ملکول دیمر (A<sub>۲</sub>) نمی دهند!

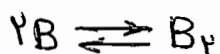
$$\Delta S_{\text{reaction}} = R \ln 2$$

③ تغییرات آنتروپی را به صورت زیر برای واکنش در نظر می گیریم :

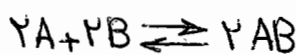
④ تغییرات انرژی گیبس به صورت زیر محاسبه می شود :



$$\Delta G_{A_2}^{\circ} = -RT \ln K_{A_2}$$



$$\Delta G_{B_2}^{\circ} = -RT \ln K_{B_2}$$



$$\Delta G_{AB}^{\circ} = \frac{-1}{2} (\Delta G_{B_2}^{\circ} + \Delta G_{A_2}^{\circ}) - RT \ln 2$$

$$= -RT \ln K_{AB}$$

$$K_{AB} = \sqrt{K_{A_2} \cdot K_{B_2}}$$

$$T = 20^{\circ}\text{C}$$

برای اسید استیک (A) و اسید پروپانویک (B) به صورت زیر است :

$$K_{A_2} = 3.25 \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow K_{AB} = 10.11 \times 10^{-3}$$

$$K_{B_2} = 7.12 \times 10^{-3}$$

هدف ما از بررسی اینجا برای پیدا کردن ضریب فرگاسیه است. از طریق ضرایب ویرال می توان آن را حساب کردیم و برای آن Z را بدست می آوریم. برای ماده هایی با پیوند هیدروژنی خطای زیاد دارد چون که یکسری نیرو به خاطر پیوند فیزیکی و یکسری شیمیایی که برای آن ثوابت تعادل را حساب می کنیم و برای آن می بایست نیروهای فیزیکی که در ضریب دوم و سوم نشان می دهد را بررسی کنیم. بنابراین این محاسبات ۲ بار صورت می گیرد.

یک بار با توجه به نیروهای فیزیکی و یک بار شیمیایی که نیروهای فیزیکی برای حالت های قطبی یا غیر قطبی عبارتست از :

$$\text{Pitzer} \rightarrow \frac{B P_c}{R T_c Z_c} = C_1 + C_2 T_R^{-1} + C_3 T_R^{-2} + C_4 T_R^{-6}$$

$$Z_c = 0.291 - 0.001 \omega$$

برای ملکول های قطبی و دیمرها بر اساس اطلاعات گلاسیک و معادله آن بر اساس حالت های بحرانی متفاوت است

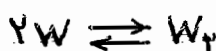
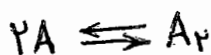
و قتی ملکولهای فیزیکی را با همان شکل و اندازه ولی غیر قطبی مورد بررسی قرار دهیم و عملاً ملکولی غیر قطبی با همان شکل و اندازه و برای نیروهای آن باید نیروهای شیمیایی بین آنها را بشناسیم بنابراین داریم:

$$PV = n_r (RT + BP) \rightarrow B = B_{\text{قطبی}} + B_{\text{غیر قطبی}}$$

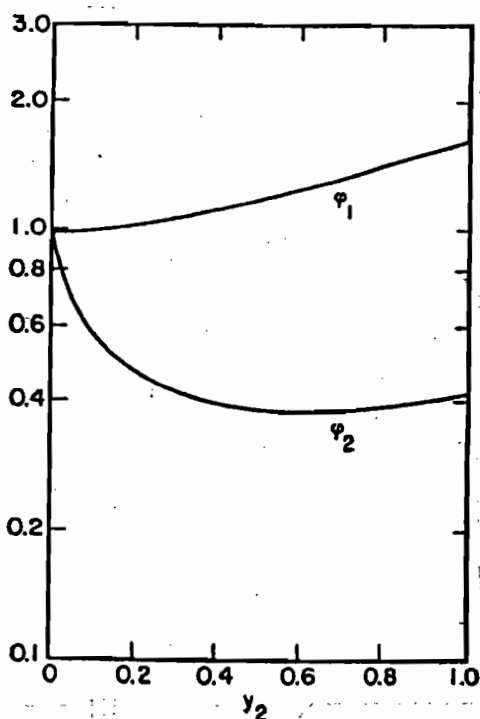
در عبارت بالا معادله B غیر قطبی بر اساس معادله Pitzer است. برای بدست آوردن B قطبی هم

$$B_{\text{قطبی}} = \frac{-RTK}{p^0} \quad \boxed{K \text{ ثابت دیرنشدن}}$$

در ملکول غیر قطبی می توان از نیروهای قطبی نسبت به پیوند هیدروژنی صرف نظر کرد و برعکس برای قطبی مقدار پیوند غیر قطبی ضعیف است. روابط مناسب برای آب (W) و اسید استیک (A) به صورت زیر است:



معمولاً در روابط دی مولی مرسوم تر از روابط PVT قابل معادله است، پس ثابت تعادل بدست می آید و برای اسید استیک و آب هم همینطور است (شامل ۳ خط اول می گردد) اما اگر دیرنشدن برای ۲ ملکول مختلف باشد (خط چهارم)



برای معادله ضریب دوم باید هر کدام را به تنهایی در نظر گرفت که غلط است در شکل روبرو ضریب فوقا ستیه فاز بخار برای مخلوط اسباع آب (۱) و اسید استیک (۲) را در فشار یک بار مشاهده می کنید. در این شکل ضریب فوقا ستیه به صورت زیر نوشته می شود:

$$\phi_w = \frac{p_w}{p_1} \quad \phi_A = \frac{p_A}{p_2}$$

در این روابط مقادیر  $p_1$  و  $p_2$  فشارهای استوکیومتر است. با توجه به شکل روبرو با افزایش  $y_2$  مقدار  $\phi_1$  کاهش می یابد، همچنین وقتی اسید استیک صفر گردد  $\phi_2$  می رود، هنگامی که  $y_2$  زیاد می شود مقدار  $\phi_2$  کاهش می یابد چون پیوند ملکولی صورت می گیرد که در نتیجه  $Z < 1$  و  $\phi > 1$  می شود اما برای آب تشکیل ملکولی Dissociation اتفاق افتاده و در نتیجه آب رادفع نموده است. اگر Association ضعیف باشد می توان ضریب دوم و بیرال را حساب کرد:



اگر  $\alpha \ll 1$  باشد و نیروی Association ضعیف باشد ثابت تعادل به صورت زیر در می آید:

$$K = \frac{\alpha (1-\frac{\alpha}{2}) p^0}{2(1-\alpha)^2 p} \xrightarrow{\alpha \ll 1} K = \frac{\alpha p^0}{2p}$$

$$n_T = 1 - \frac{\alpha}{p} = 1 - \frac{Pk}{p^0}$$

در آن صورت  $n_T$  به صورت زیر در می آید:

برای نوشتن معادله حالت نیز داریم:

$$P(V - n_T b_m) = n_T RT \Rightarrow \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{P}{RT} \left[ n_T b_m - \frac{RTk}{p^0} \right]$$

در رابطه بالا  $n_T b_m$  با  $n_T$  همبستگی دارد که عموماً اسفالت می کنند و از حجم واقعی کم می شوند.

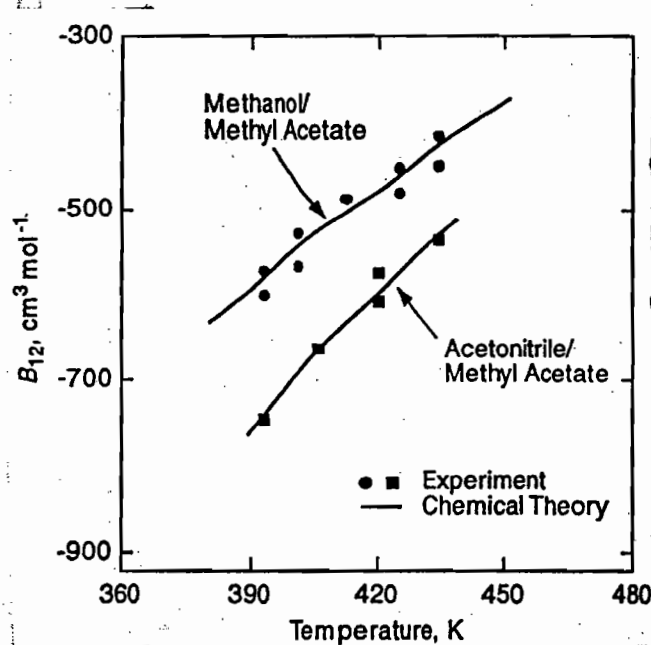
اگر  $\alpha$  خیلی کم باشد و دیمیریزاسیون کم صورت گیرد می توان ثابت کرد که ضریب دوم ویرال عبارت

$$B = b - \frac{RTk}{p^0}$$

$$\alpha \ll 1$$

خواهد شد از:

ثابت دیمیریزاسیون برای پیوندهای ضعیف است که می توان از روی آن اطلاعات PVT را حساب کرد. از این تئوری برای معایبه خواص گازهای قطبی بدست می آید:



در شکل روبرو ضریب دوم ویرال برای مخلوطهای

متانول - ایتیل استات و ایتیل استات - استون نشان

رسم گردیده است. در این نمودار هم به صورت

تجربی و هم تئوری شیمیایی رسم شده است و

از روی آن می توان ضریب دوم ویرال را حساب

کرد و با استفاده از همین تئوری به نتایج ایده آل

بسیار نزدیک است. با همین اجزاء خالص ثابت

تعادل را برای A و B را هم می توان حساب کرد

و

و

و

و

و

و

و

و

و

و

و

و

و

و

و

و

و

همانطور که ضرایب غیرایده آل در فشار بالا اهمیت دارد

حالتی در گازهای مترکم نیز مهم است. کاری

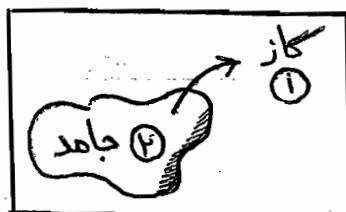
که ایده آل نیست و انحراف دارد و حالتی آن را اگر ایده آل

در نظر بگیریم ایجاد خطایی کند. بنابراین در

حالتی در زمان مترکم شدن و در حالت تعادل صورت می گیرد.

که به نوبت آنها را مورد بررسی قرار می دهیم.

حالتی جامد در گاز:



فرض کنیم جامدی به صورت روبرو در اختیار داریم. مقداری از این

ماده جامد در محیط گازی حل می شود که این اشغال فقط از جامد

به گاز صورت می گیرد و برعکس آن صورت نمی گیرد. در حد حالتی فوقانی در داخل جامد

برابر فوقانی گاز می شود. طبق رابطه فوقانی شیمیایی داریم:

(رجوع کنید به صفحه ۱۹ جزوه)

$$f_1^S = f_1^V$$

همچنین در گذشته بیان کرده بودیم:

$$f_p^s = P_r^{\text{sat}} \phi_r^{\text{sat}} \exp \left[ \int_{P_r^{\text{sat}}}^P \frac{V_r^s}{RT} dP \right]$$

فوکاسیته جابر

$$f_p^v = \phi_r y_r P$$

فوکاسیته مایع

طبق گفته های قبل این ۲ عبارت قرار است که با هم برابر باشند بنا برین آن دو را با هم برابر قرار می دهیم و داریم:

$$f_p^s = f_p^v \rightarrow P_r^{\text{sat}} \phi_r^{\text{sat}} \exp \left[ \int_{P_r^{\text{sat}}}^P \frac{V_r^s}{RT} dP \right] = \phi_r y_r P$$

عبارت را اگر بر حسب  $y_r$  مرتب کنیم داریم:

$$y_r = \frac{P_r^{\text{sat}}}{P} \left\{ \frac{\phi_r^{\text{sat}}}{P_r^{\text{sat}}} \exp \left[ \int_{P_r^{\text{sat}}}^P \frac{V_r^s}{RT} dP \right] \right\}$$

در عمل برای مول معرفی یک ضریب به نام  $E$  مصرف می شود.  $E$  عبارتست از Enhancement factor

که معمولاً  $E \geq 1$  می باشد. هرچه فشار نسبیستیم به فشار اشباع بیشتر باشد مقدار  $E$  به عدد یک نزدیک تر است. این نسبت بیانگر حلالیت ظاهری به حلالیت ایده آل است. هرچه حلالیت بالاتر باشد

یعنی حلالیت جابدها در گاز بیشتر است. در بررسی تاثیر پارامترها داریم:

① افزایش دما باعث کاهش  $E$  می شود چون  $E$  مقدارش برابر است با:

$$E = \frac{\phi_r^{\text{sat}}}{P_r^{\text{sat}}} \exp \left[ \int_{P_r^{\text{sat}}}^P \frac{V_r^s}{RT} dP \right]$$

اما چون با در نظر گرفتن فشار ثابت  $P_r^{\text{sat}}$  افزایش می یابد که تاثیر افزایش آن بیشتر است از کاهش  $E$  بنا برین

$y_r$  زیاد می شود. جملات این ضریب شامل  $\phi_r^{\text{sat}}$  است و مربوط به غیر ایده آل بودن بخار اشباع است که

در این دما و فشار چه مقدار دورتر از حالت ایده آل است و مربوط به حالت اشباع است که  $\phi_r$  مربوط

به غیر ایده آل بودن ماده جابده در داخل گاز غیر ایده آل است و جمله  $E$  بیانگر اثر فشار بر فوکاسیته

ماده خالص است. در این میان  $\phi_r^{\text{sat}} \approx 1$  است و فشار جابده خیلی زیاد نیست و جمله  $E$  نیز مقدار

آن زیاد نیست و  $\phi_r$  خیلی اهمیت دارد که تا هزارم هم می تواند باشد. به عبارت دیگر ضریب

فوکاسیته برای فشار اهمیت دارد. برای حلالیت

اکسترن جابده در هیروژن این مقدار  $10^4$

است ولی عمدتاً این مقدار بین  $10^4 - 10^6$

می باشد. در شکل روبرو ضریب  $E$  برای

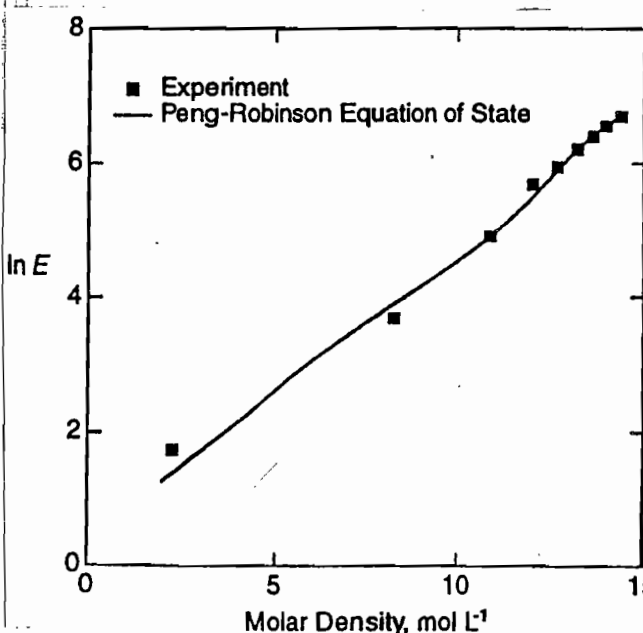
CCl<sub>4</sub> جابده شده در CF<sub>4</sub> فوق بحرانی در

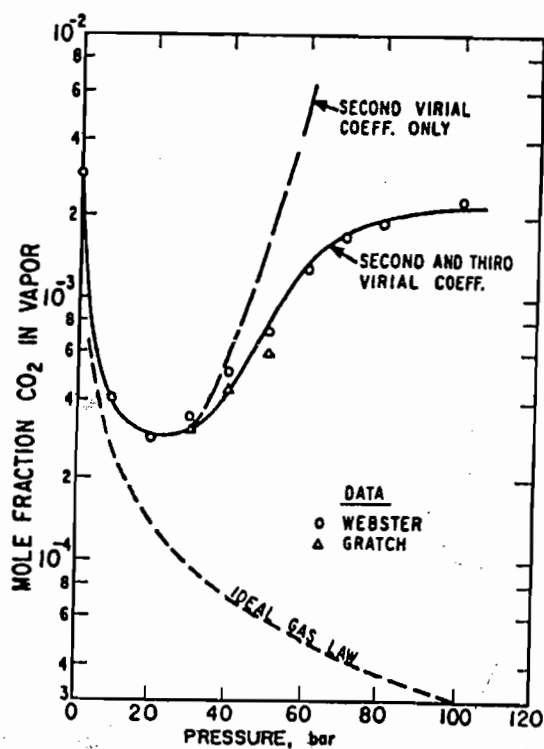
دمای ۲۹۸ درجه کلوین مشاهده می کنند.

به ازای مقدارهای مختلف دانسیته مولی

مقادیر لگاریتمی  $E$  بر اساس روابط تجربی و

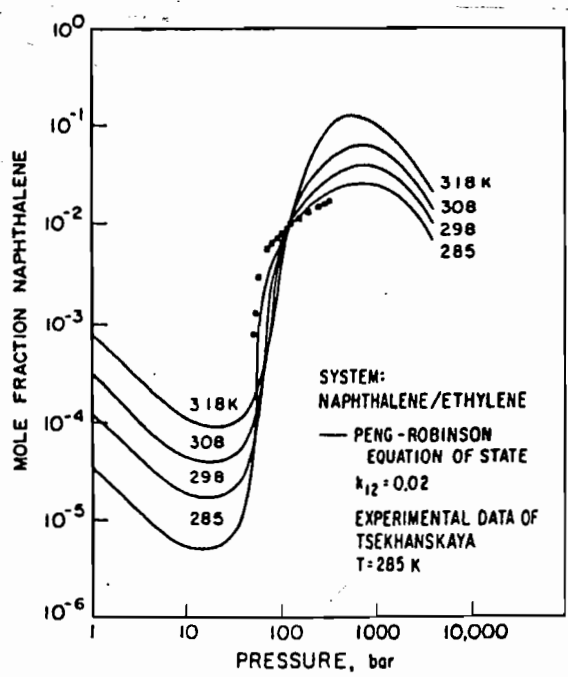
معادله حالت Peng-Robinson بیان شده است





در شکل روبرو خلالت یخ دی اکسید کربن را در هوا و در دمای ۱۴۳ درجه کلوین مشاهده می کنید. در این نمودار بر اساس تغییرات فشار نسبت به  $CO_2$  وارد شده در هوا رسم شده که این نمودارها ۳ قسمت دارد. نمودار (—) بر اساس قانون ویرال با ضریب دوم و سوم و نمودار (---) قانون ویرال فقط با ضریب دوم و (----) برای گازهای ایده آل رسم شده است. محدوده فشار برای ۵-۱۲۰ bar است و محدوده تبدیل  $CO_2$  نیز از  $10^{-4}$  تا  $10^{-2}$  شروع و به ۱۰٪ ختم می شود. در نمودار گاز ایده آل خط از یاد داریم که دلیل آن ایده آل نگرفتن گاز است. هرچه فشار بیشتر

باشد خلالت کاهش می یابد و در نتیجه  $\gamma$  هم کم می شود. اگر فقط ضریب دوم را در نظر بگیریم ملاحظه می کنیم که تا فشار ۵۰ bar نسبت به ویرالی که جملات دوم و سوم در نظر گرفته شده (حالت مبنا) خط کمی داریم ولی پس از آن خط افزایش می یابد. در حالتی که هم ضریب دوم و هم ضریب سوم ویرال داشته باشیم مشاهده می کنیم که ابتدا تبدیل در حد کاهش می یابد و بعد از آن در حدود فشار ۲۰ bar به بالا با افزایش فشار  $\gamma$  هم افزایش می یابد. دلیل این اتفاق به خاطر تاثیر  $E$  بر روی  $\gamma$  است. به طور کلی  $\gamma = \frac{P_{set}}{P} \cdot E$  اگر فشار  $P$  زیاد شود،  $\gamma$  کاهش می یابد ولی از یک حدی بیشتر فشار بر روی  $E$  تاثیر می گذارد و تاثیر افزایش  $E$  بیشتر از تاثیر کاهش  $P$  است. در نتیجه باعث افزایش  $\gamma$  می شود ولی اگر این روند افزایش فشار ادامه پیدا کند در نهایت نیروهای کاهنده دیگر به وسط می آیند و باعث می شوند مقدار  $\gamma$  ثابت بماند.



در شکل روبرو مدل و حد اکثر خلالت تقالین را در اتیلن مترام مشاهده می کنید. در فشارهایی که کمتر از ۱۰۰ bar باشد با افزایش فشار  $\gamma$  کاهش می یابد و مقدار  $E$  بی تاثیر است. ولی در فشار بیش از ۱۰۰ bar،  $E$  نیز تاثیر پیدا می کند این سیستم را با معادله حالت Peng-Robinson و برای دمای مختلف بیان کرده اند. در این معادله حالت به خاطر تجربی بودن معادله و همچنین دقت بیشتر مناسب تر است. مشاهده می شود که در جایی به ماکزیم می رسم و بعد کاهش می یابد. اگر افزایش فشار باعث افزایش  $E$  شود ولی نیروهای دافعه باعث فشردن مولکولها می شود که در نتیجه باعث می شوند

که مولکولهای جدید از هم دیگر دور گردند. این مولکولها اتیلن و تقالین را می رانند و در نتیجه جلوی افزایش

در شکل گفته می شود و به فاز جامد بر می گردند این محدوده در بروج فشاری 1000-100 bar است ولی به 1000 bar نزدیک تر است. اگر میزان min را که بسیار اهمیت دارد پیش بینی کنیم کافی است که  $\frac{dy_p}{dp} = 0$  را در نظر بگیریم که برای این کار از ویرال 2 جمله ای استفاده می کنیم  $\frac{dy_p}{dp} = 0$  را در فرمول از  $\phi_p^s$  صرف نظر می کنیم و آن را برابر با یک قرار می دهیم و داریم:

$$y_{pmin} = \frac{-5144 B_{1p} P^{sat}}{RT}$$

در رابطه بالا  $P_{pmin}^{sat}$  به صورت زیر بدست می آید:

$$P_{pmin}^{sat} = \frac{-RT}{B_{1p} + 2B_{2p}}$$

با کمک این فرمولهای توانیم min غنی را بدست بیاوریم.

مهم

این فرمولها دارای اشکال هستند چون از 2 جمله ای ویرال برای محاسبه آن استفاده نموده است. ممکن است در مواقع خاص خوب جواب بدهد ولی حذف جملات مهمی جواب صحیح نمی دهد. و خطا دارد از این دو ویرالیتی سو کتاب Prausnitz این روابط بیان نموده است که برای

تخمین اولیه مناسب هستند \*

### میزان خلالت مایع در گاز متراکم:

وقتی تعادل بین مایع و گاز را در نظر بگیریم از نفوذ متقابل صرف نظر نمی توانیم بکنیم. اگر در مایع تعادل با گاز را در نظر بگیریم می بایست مقداری گاز در مایع و مقداری مایع در گاز را در نظر بگیریم. بنا برین فاز مایع را با نقطه جوش بالا و خلالت گاز در مایع را بسیار کم در نظر می گیریم. این کار باعث می شود تا نفوذ یک طرفه گردد. ما در اینجا گاز (1) و مایع (2) در نظر می گیریم. در این حالت فوگاسیته بدین ترتیب بدست می آید:

$$f_p^L = f_p^V = \phi_p y_p P$$

این رابطه را عملاً برای فاز گاز داریم و اگر خلالت کم باشد می توانیم قانون هنری را در نظر بگیریم که داریم:

$$f_p^L = H_{1p} x_1 \exp \left\{ \int_{P^{sat}}^P \frac{\bar{V}_1^\infty}{RT} dP \right\}$$

$P$  فشار مایع است و  $\bar{V}_1^\infty$  حجم مولی ترکیب گاز و  $x_1$  درصد تبدیل ~~و~~ برای نفوذ گاز در مایع است.

$H$  نیز ضریب هنری می باشد. اگر از رابطه گیبس دوم استفاده کنیم داریم:

$$f_p^L = (1-x_1) P^{sat} \phi_p^{sat} \exp \left\{ \int_{P^{sat}}^P \frac{\bar{V}_p^L}{RT} dP \right\}$$

این رابطه را از ترکیب فوگاسیته در ترکیب دیگران استفاده می کنیم. ما با قانون هنری فوگاسیته را حساب کردیم

و با گیبس دوم ارتباط داریم و می توانیم  $y_p$  را حساب کنیم که داریم:

$$y_p = \frac{(1-x_1) P^{sat} \phi_p^{sat} \exp \left\{ \int_{P^{sat}}^P \frac{\bar{V}_p^L}{RT} dP \right\}}{\phi_p P}$$

تعیین میزان خلالت مایع در گاز غلیظ راحت نیست چون می بایست فوگاسیته را حساب کرد و برای این کار

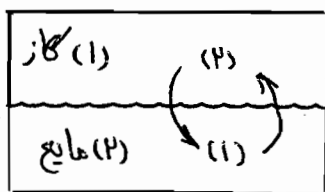
می بایست  $y_p$  را حدس زد و از آن  $\phi_p$  بدست آورد و بر اساس ماده A مقدار  $y_p$  را محاسبه نمود. به طور

خلاصه کارها به این صورت است:

(این چرخه تا زمان برابری  $y_p$  محاسباتی و حدسی ادامه دارد)

$$|y_p - y_{p,calc}| > Tole$$

10



اگر خلالت گاز در مایع را در نظر بگیریم با فرض اینکه سیستم مایع از ترکیب (۱) و (۲) داشته باشیم، اگر  $x_1$  را بدست آوریم رابطه آن به صورت زیر می شود:

$$x_1 = \frac{y_1 \phi_1 P}{H_{12} \exp \left[ \int_{p^{sat}}^P \frac{V_1^\infty}{RT} dp \right]}$$

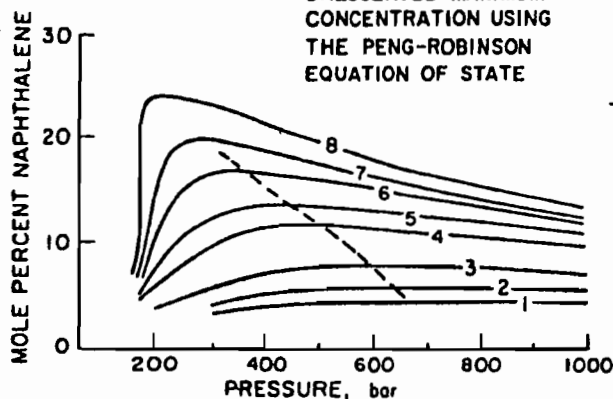
رابطه همان  $f^L$  است با این تفاوت که  $x_1$  از آن خارج شده است. حالت خاص برای حل شدگی زمانی است که میزان خلالت مایع در گاز کم باشد  $y_1 \approx 1$  یعنی تقریباً فاز گاز خالص باشد. در این هنگام از قانون لوئیس استفاده می کنیم که داریم:

$$\phi_1 = \phi_1^{خالص} \rightarrow f_1 = y_1 f_1^{خالص}$$

بنابراین در رابطه زیر به راحتی می توان  $y_1 = 0$  قرار داد و معادله را حل کرد:

$$\ln \phi_1 = \frac{1}{V} \sum_j y_j B_{1j} + \frac{1}{2V^2} \sum_j \sum_k y_j y_k C_{1jk} - \ln Z_{min}$$

— VAN WELIE & DIEPEN  
--- CALCULATED MAXIMUM  
CONCENTRATION USING  
THE PENG-ROBINSON  
EQUATION OF STATE



| NUMBER | TEMPERATURE (K) |
|--------|-----------------|
| 1      | 303.2           |
| 2      | 308.2           |
| 3      | 313.2           |
| 4      | 318.2           |
| 5      | 321.2           |
| 6      | 323.2           |
| 7      | 324.2           |
| 8      | 325.3           |

در شکل روبرو حداکثر میزان

حل شدگی نفتالین را در اتمین

فشار شده مشاهده می کنید.

با افزایش فشار تا حدی مقدار

آن افزایش می یابد و در دماهای

مختلف مقدار آن متفاوت است

با توجه به شکل مشاهده می

می شود که با افزایش از یک به ۸ مول افزایش دما داریم که در نتیجه  $P^{sat}$  زیاد می شود. اما بعضی دماها

در فشارهای خاص به نسبت زیاد می شود که با افزایش فشار بعضی ها ثابت و بعضی دماهای ۷ و ۸

مول در دماهایی نفتالین مقدار مشخصی دارد که به دمای بحرانی  $T_c$  وابسته است. در نفتالین  $T_c = 233.2^\circ C$

است. آنهایی که نمودارشان عکسزمین دارد در شرایط بحرانی پذیرفته می شوند و در نتیجه رفتار متفاوت دارند.

در چرخه ای که در صفحه ۸۰ بیان شده است  $y_1$  حدس زده شده را در رابطه زیر قرار می گیریم:

$$\phi_1 = \frac{f_1^L}{y_1 P}$$

که از رابطه  $f_1^L = y_1 P \phi_1$  بدست آمده است.  $\phi_1$  بدست آمده را هم در رابطه زیر قرار می دهیم:

$$y_1 = \frac{(1-x_1) P^{sat} \phi_1^{sat} \exp \left\{ \int_{p^{sat}}^P \frac{V_1^\infty}{RT} dp \right\}}{\phi_1 P}$$

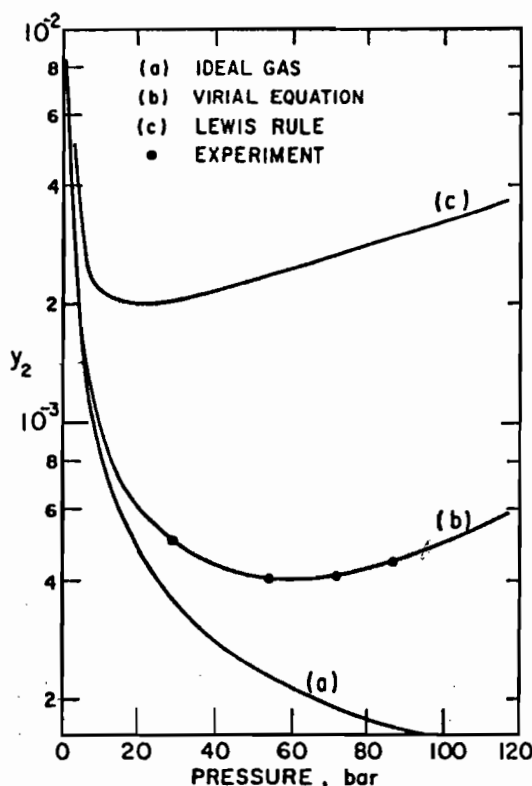
نقشه استفاده از چرخه یاسین  
صفحه ۸۰ جزوه برای  $y_1$

در شکل روبرو حالات فازینار در نیتروژن غلیظ در دمای

$50^{\circ}\text{C}$  را مشاهده می کنید. در شکل روبرو علاقه کنید که این

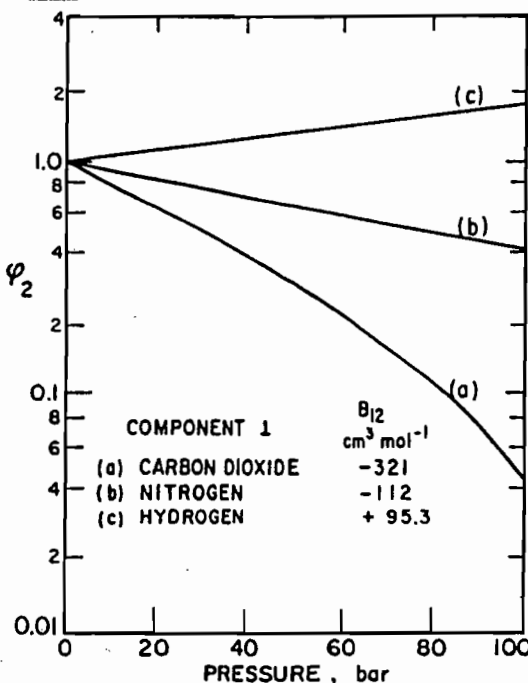
حالات را با ۳ قانون معادله حالت گاز ایده آل (a)، ویرال (b) و لوئیس (c) مورد بررسی قرار داده شده. در گاز ایده آل انحراف بسیار زیادی وجود دارد. قانون لوئیس هم دست بآلی نشان می دهد و در نهایت با توجه به شکل نمودار حالت ویرال (b) بیستری هم پوشانی را با معادله تجربی دارد. بنابراین معادله ویرال برای مایع در گاز مترکم معادله حالت خوبی است.

در زیر ضریب فوگاسیته برای حل شدگی ماده دکان در



هیدروژن و نیتروژن

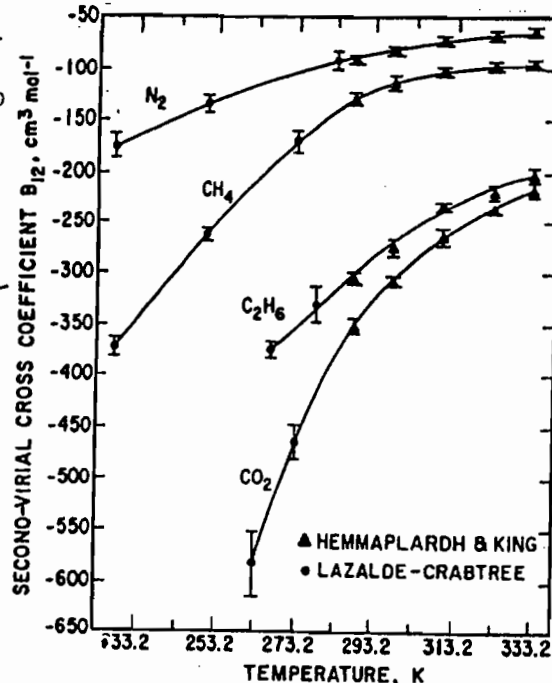
در دمای اکسید کربن در دمای  $75^{\circ}\text{C}$  مشاهده می کنید. در این نمودار با افزایش فشار  $\phi_2$  برای  $\text{CO}_2$  کاهش، برای  $\text{H}_2$  افزایش می یابد. آلفیزی که تعیین کننده است ضریب B است. هرچه B کمتر باشد حالات بیستری شود که این ضریب در دمای اکسید کربن از همه بیستری است (توجه: درست است پایین نوشته شده علامت منفی نشان دهنده جذب است و (+) بیانگر دفع است). معادله ویرال دفع داریم بنابراین با افزایش فشار نیروی دافعه داریم و در نتیجه حالات کاهش می یابد و در دمای اکسید کربن افزایش پیدا می کند.

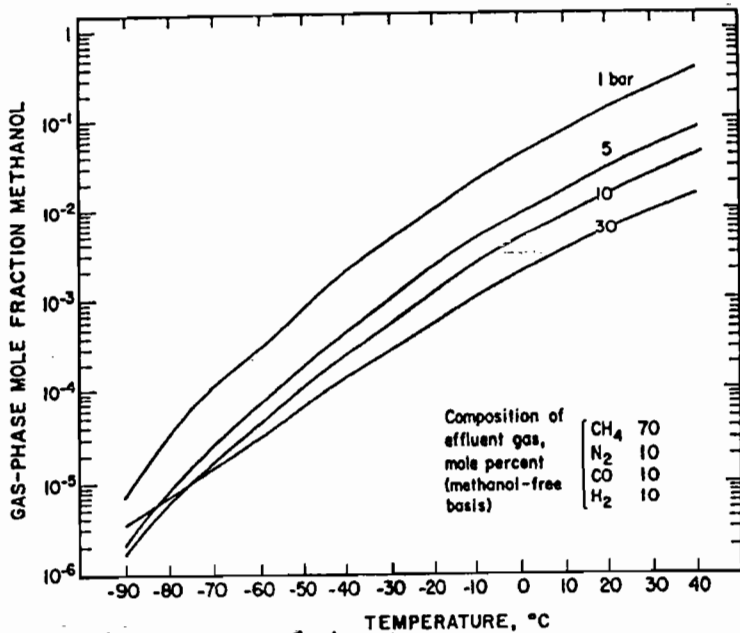


علاوه بر نموداری در وسط

صفحه بیان شده در روبرو نمودار ضریب ویرال عبوری برای مخلوطهای ۲ گانه با معادله تانول ثابت بیان شده است. این نمودار بر حسب افزایش دما بیان شده است. همانطور که مشاهده می کنید هرچه ضریب دوم ویرال منفی تر باشد با افزایش دما مقدار جذب بیستری می گردد.

در صفحه بعد نمودار هدر رفتن سدیسم جذب و حالات متانول در گاز طبیعی را مشاهده می کنید. از متانول برای شیرین سازی گاز استفاده می شود وقتی فشار افزایش





پساکند میزان هدر رفتن آن زیاد می گردد.  
آنچه در نمودار دیده می شود این است  
که تغییرات دمایی در اوج حدود ۲۰°C است  
که دمای زیادی نمی باشد. همچنین مشاهده  
شده که از قانون فوگاسیه می توان تخمین  
خوبی زد. همچنین باید توجه داشت که در  
این مواقع برای استفاده از قانون ویریال

باید از جملات زیاد استفاده کرد تا دقیق در بیاید و اگر از جملات زیاد استفاده کنیم کار محاسبات ما  
بسیار زیاد می شود. قوانین اختلاط را برای هر ماده با هر معادله حالت برای تبدیل ماده خالص به مخلوط  
با مشکل روبرو می شویم. بنابراین از توابع پتانسیل برای CH<sub>4</sub> استفاده می کنند ولی برای مواردی که  
پیوند هیدروژنی و... داریم جوابگو نیست. خیلی اوقات گاز در مایع حل می شود و نفس توان آن  
را خالص در نظر گرفت و در هر معادلات محدودیت داریم و همیشه کار ما خطا همراه است. بهترین راه  
کسب اطلاعات تجربی کار کردن است که نیاز به ابزار آلات پیچیده دارد. قوانین بدست آمده نیز در دما  
و فشار خاص جوابگو هستند \*

توجه

آنچه از صفحه ۵۲ تا این جا گفته شده است مربوط به فصل ۵ کتاب ترمودینامیک  
Prausnitz است و از اینجا به بعد فصل ششم این کتاب آغاز می گردد \*

### فوگاسیه در مخلوط مایع : توابع اضافی

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0$$

در مخلوطهای مایع فوگاسیه مخلوط مایع به صورت روبرو تعریف می شود:

$f_i^0$  شرایط استاندارد است که کاملاً انتقابی می باشد ولی انتقاب آن اهمیت دارد چون بر اساس  
آن باید محاسبات انجام گیرد. شرایط استاندارد را طوری انتخاب می کنند که  $\gamma_i = 1$  شود که فوگاسیه  
انتقابی فوگاسیه ایده آل می شود. این فرض ایده آل یا قانون را حولت ویا هنری همراه است.

علی رغم اینکه باجه فرضی در نظر بگیریم، یک محلول ایده آل محلولی است که در دما و فشار ثابت فوگاسیه

$$f_i = R_i x_i$$

آن وابسته به غلظت باشد. به طور کلی داریم:

$R_i$  وابسته به دما و فشار است و  $R_i$  مستقل از  $x$  است. اگر در محدوده  $x_i$  های

صفر تا یک بتوان تعریف کرد این مخلوط از دید قانون را حولت ایده آل خواهد شد. اگر محلول را

طوری ایده آل در نظر بگیریم که  $\gamma_i \rightarrow 1$  رابطه برای آن صدق کند از دید قانون هنری برای آن

صادق است. اگر از دید قانون را حولت ایده آل باشد، آنگاه فوگاسیه برابر است با:

$$f_i = f_i^{\text{خالص}} \cdot x_i$$

(T, P, x\_i) (T, P)

روابط ترمودینامیکی معلول عبارتست از:

$$\begin{array}{l} \bar{h}_i \leftarrow \text{آنالژی پارشال مولی} \\ \bar{h}_i^+ \leftarrow \text{آنالژی ترکیب i در گاز ایده آل} \end{array}$$

$$\left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = - \frac{(\bar{h}_i - \bar{h}_i^+)}{RT^2}$$

در حالت خالص نیز داریم:

$$\left( \frac{\partial \ln f_i^{\text{خالص}}}{\partial T} \right)_P = - \frac{(\bar{h}_i - \bar{h}_i^+)}{RT^2}$$

$\Delta h$  در نظر است

همچنین برای تغییرات فشار نیز داریم:

$$\left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} = - \frac{\bar{V}_i}{RT}$$

برای مخلوط

$$\left( \frac{\partial \ln f_i^{\text{خالص}}}{\partial P} \right)_T = - \frac{\bar{V}_i}{RT}$$

برای ماده خالص

اگر برای مخلوطی قانون را قبول صدق کند. معادله پارشال مولار همان مولاری می شود بنابراین داریم:

$$\left. \begin{array}{l} \bar{h}_i = h_i \\ \bar{V}_i = V_i \end{array} \right\} \Rightarrow \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = - \frac{(h_i - h_i^+)}{RT^2}$$

در اینجا مخلوط ما مثل حالت خالص عمل می کند، اگر قانون را قبول صدق کند و در حین اختلاط هیچ مقدار آنالژی فوگاسیته مخلوط تغییر نخواهد کرد. معمولاً مخلوط ایده آل کم داریم و مقداری انحراف در مقادیر ترمودینامیکی آن وجود دارد که به نام توابع اضافی تعریف می شود که بیانگر اختلاف مقدار جرمی و پارشال

$$G^E = G_{\text{مخلوط ایده آل}} - G_{\text{مخلوط واقعی}} \quad \text{برای انرژی گیبس داریم:}$$

که همچنین ما می توانیم  $V^E$ ،  $S^E$ ،  $H^E$ ،  $U^E$  و  $A^E$  را که در محدوده بیان کرده بودیم (رجوع کنید به صفحات ۴ تا ۷ جزوه و همچنین جدول ۱-۲ در صفحه ۱۵ کتاب که فسمیه این جزوه گسده است)

با این تفاوت که آنها را Excess در نظر می گیریم یعنی معلوله ایده آل را از واقعی کم می کنیم.

این معادله می تواند مثبت یا منفی باشد. اگر مثبت باشد انحراف مثبت از ایده آل دارد و اگر منفی باشد

انحراف منفی از حالت ایده آل دارد. به ازای هر المان Excess (توابع اضافی) همان گیبس - دوم

$$\bar{m}_i^E = \frac{\partial M^E}{\partial n_i} \quad M_i^E = \sum n_i \bar{m}_i^E \quad \text{را داریم:}$$

ضریب فعالیت که با  $a_i$  بیان می شود تابع دما و فشار و  $\gamma_i$  است عبارتست از:

$$a_i = \frac{f_i(T, P, x_i)}{f_i^0(T^0, P^0, x_i^0)} = \gamma_i x_i$$

در انتخاب ثابت  $T^0$  و  $P^0$  باید طوری انتخاب نماییم که یا از قانون را قبول پیروی کند و یا هنری از آنجا که اختلاف مقدارهای پارشال مولار گیبس برای حالت واقعی و ایده آل نشان دهنده انحراف

$$\bar{g}_i - \bar{g}_i^+ = g_i^E = RT \left[ \ln f_i^{\text{واقعی}} - \ln f_i^{\text{ایده آل}} \right] \quad \text{مخلوط از حالت ایده آل است داریم:}$$

بر اساس فرض حالت ایده آل  $\bar{g}_i^E$  متفاوت است که  $a_i$  عبارتست از:

$$a_i = \gamma_i x_i = \frac{f_i}{R_i}$$

پس  $f_i$  برابر است با:  $f_i = \gamma_i x_i R_i = a_i R_i$

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \frac{f_i^{\text{واقعی}}}{f_i^{\text{ایده آل}}} = RT \ln \frac{R_i \gamma_i x_i}{x_i R_i} = RT \ln \gamma_i$$

پس حالا که مقادیر بالا درست آمده است می توانیم بنویسیم:

$$g_i^E = RT \ln \gamma_i \quad g^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i$$

بر اساس قانون راغولت داریم:  $f_i = f_i^{\text{خالص}} \times \gamma_i x_i$

با توجه به رابطه ای که برای  $g^E$  داریم در نهایت داریم:

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} = \frac{\partial \left( \frac{g_i^E}{RT} \right)}{\partial T} = \frac{1}{R} \left( \frac{\partial \left( \frac{g_i^E}{T} \right)}{\partial T} \right) = \frac{-h_i^E}{RT^2} = \frac{-(\bar{h}_i - h_i^{\text{خالص}})}{RT^2}$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} = \frac{V_i^E}{RT} = \frac{\bar{V}_i - V_i^{\text{خالص}}}{RT}$$

اگر از قانون هنری استفاده کنیم آنگاه  $R_i$  عبارتست از:

$$R_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i}{x_i} = H_{ij} \quad x_j \rightarrow 0 \Rightarrow R_j = \lim_{x_j \rightarrow 0} \frac{f_j}{x_j} = H_{jj}$$

برای ماده ای که در رقت (رقیق) زیاد است قانون راغولت صدق می کند:

$$R_i = \lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{f_i}{x_i} = f_i^{\text{خالص}}$$

پس می توان نتیجه گرفت که لا عبارتست از:

$$\gamma_j = \frac{f_j}{x_j H_{jj}} \quad \text{عاده حل شونده}$$

$$\gamma_1 = \frac{f_1}{x_1 f_1^{\text{خالص}}} \quad \text{حلال}$$

برای لا قانون هنری صادق است بنابراین داریم:

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial T} \right)_{P, x} = \frac{-\bar{h}_j^E}{RT^2} = \frac{-(\bar{h}_j - h_j^{\text{خالص}})}{RT^2}$$

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial P} \right)_{T, x} = \frac{\bar{V}_j}{RT}$$

زمانی که مبنای کار خودمان را برای حالت استاندارد قانون هنری قرار دهیم، ما حجم پارسال و آنالیز پارسال را در رقت (رقیق) بالا داریم. تغییرات  $\gamma$  را بر مبنای لا را حساب می کنیم که به آن normalize کردن می گویند یعنی از مستثنیات معلول غلط برای معلول رقیق استفاده می کنیم که در حالت زیر صورت می گیرد:

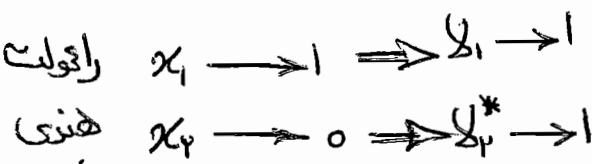
**حالت اول** ← قانون راغولت صدق کند: در این صورت داریم:

$$a_i = \gamma_i x_i = \frac{f_i}{R_i} \quad R_i = f_i^{\text{خالص}} \text{ راغولت}$$

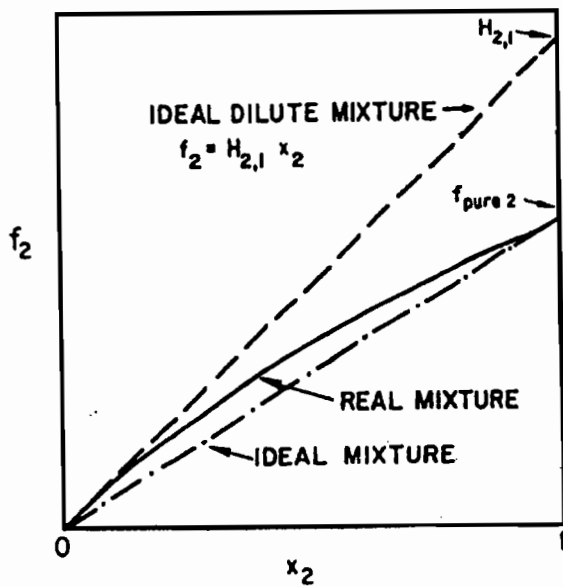
$$f_i = f_i^{\text{خالص}} \gamma_i x_i = f_i^{\text{خالص}} a_i$$

اگر  $x_1$  برود آنگاه  $f_1 = f_1^{\text{خالص}}$  و  $x_2$  می رود. برای  $x_2$  قانون راغولت صدق می کند و برای جزء دیگر  $x_2 \rightarrow 0$  می رود که در آن صورت  $x_1 \rightarrow 1$  می رود چون از قانون هنری پیروی می نماید.

به طور خلاصه داریم:



چون بر اساس تعریف در ترمین گیریم بنابراین  $\gamma_2^*$  برای پیروی از قانون هنری آن را  $(*)$  دارد ترمین گیریم.



هر شکل رو برو نمودار Normalize کردن ضریب  
 اکتیویتی را مشاهده می کنید. در این نمودار و در هنری  
 روابط محاسبه لا با کمک قانون هنری و راولت نوشته  
 شده است. در این نمودار هنگامی که  $x_2 \rightarrow 0$  اگر  $f_2 \rightarrow f_p$   
 آنگاه در مقدار 0 مقدار  $\gamma_2^* \rightarrow 1$  می رود می گوئیم که  
 مخلوط از قانون هنری پیروی می کند و اگر از قانون  
 هنری پیروی کند ضریب هنری عبارت می شود:

حالت دوم

$f_p = \gamma_2 x_2 f_p^*$   
 $f_p = \gamma_2^* x_2 H_{2,1}$

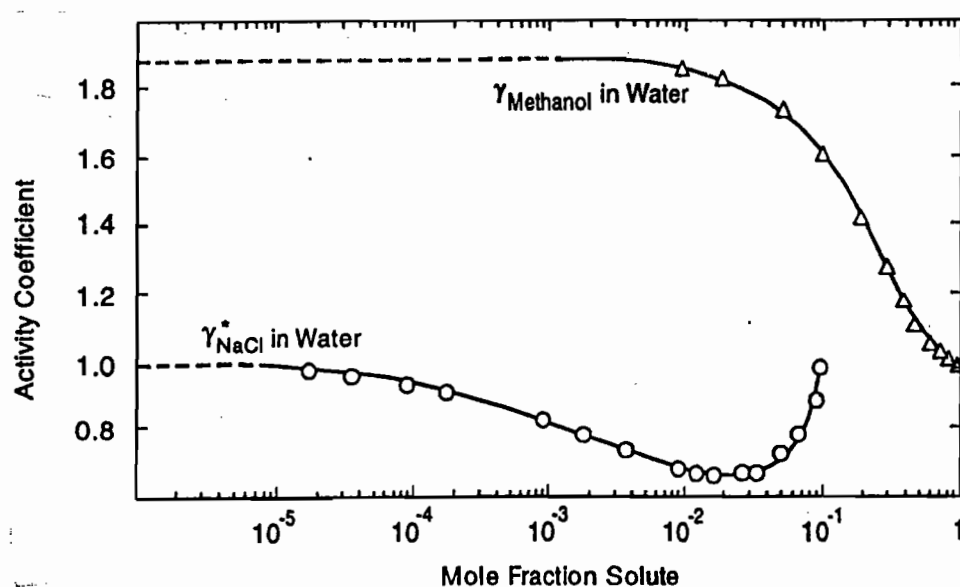
$\gamma_2 = \frac{f_2}{x_2 f_{pure 2}}$  and  $\gamma_2^* = \frac{f_2}{x_2 H_{2,1}}$   
 as  $x_2 \rightarrow 1$   $\gamma_2 \rightarrow 1$  as  $x_2 \rightarrow 0$   $\gamma_2^* \rightarrow 1$   
 $H_{2,1} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} (f_2 / x_2)$

در حالت حاکمیت قانون راولت اگر  $x_2 \rightarrow 0$  رود آنگاه:

راولت  $x_2 \rightarrow 1 \Rightarrow \gamma_2 = 1 \rightarrow f_p = f_p^*$   
 هنری  $x_2 \rightarrow 0 \Rightarrow \gamma_2^* = 1 \rightarrow f_p = x_2 H_{2,1}$

تذکره در این روابط  $x$  صفر نیست بلکه مقدار نزدیک به صفر دارد. بنابراین در رابطه نقش مهمی ایفا می کند.

نکته محلولی که در قانون راولت ایده آل است در قانون هنری ایده آل نیست و بالعکس



در شکل رو برو اجتماع توابع  
 اکتیویتی هترو و غیر هترو  
 نمایش داده شده است.  
 داده های تجربی در ۲۵°C  
 برای ضریب اکتیویتی  
 متانول در آب و نمک طعام  
 در آب نشان داده شده است  
 خطوط معتد با نگر داده های 1

مستقیم و خط چین هابرون یابی داده ها است. لا بر حسب  $\gamma_2$  است که در زمان رسیدن  $\gamma_2 \rightarrow 1$   
 مقدار  $\gamma_2 = 1$  می شود و از قانون راولت پیروی می کند ولی برای نمک که در  $\gamma_2 \rightarrow 0$  مقدار  
 $\gamma_2^* = 1$  از قانون هنری صدق می کند.

رابطه بین  $\gamma$  و  $\gamma^*$  عبارتست از:

$$\text{قانون رانولت} \rightarrow \gamma = \frac{f_p}{x_p f_p^{\text{خالص}}}$$

$$\text{قانون هنری} \rightarrow \gamma^* = \frac{f_p}{x_p H_{p1}}$$

$$\frac{\gamma}{\gamma^*} = \frac{H_{p1}}{f_p^{\text{خالص}}}$$

چون در این مخلوطها داریم:

$$\lim_{x_p \rightarrow 0} \gamma^* = 1 \quad \text{و} \quad \lim_{x_p \rightarrow 0} \gamma = \frac{H_{p1}}{f_p^{\text{خالص}}}$$

$$\frac{\gamma}{\gamma^*} = \frac{H_{p1}}{f_p^{\text{خالص}}} = \lim_{x_p \rightarrow 0} \gamma$$

بنابراین داریم:

و به همین ترتیب داریم:

$$\frac{\gamma^*}{\gamma} = \frac{f_p^{\text{خالص}}}{H_{p1}} = \lim_{x_p \rightarrow 1} \gamma^*$$

از این رابطه اگر برای قانون رانولت باشد، برای قانون هنری هم می توان استفاده کرد.

مثال ( در روابط زیر مقادیر  $\gamma$  را حساب کنید:

$$\ln \gamma^* = \frac{A}{RT} (x_1^2 - 1) \quad \text{ب}$$

$$\ln \gamma = \frac{A}{RT} x_1^2 \quad \text{الف}$$

الف) اگر  $x_2 \rightarrow 0$  آنگاه  $\ln \gamma = 1$  پس در نتیجه  $\gamma = 1$  می شود بنابراین قانون رانولت است و با استفاده از قانون هنری می توان برای آن هم از  $\frac{\gamma}{\gamma^*}$  و هم  $\frac{\gamma^*}{\gamma}$  استفاده نمود.

$$\ln \gamma = \frac{A}{RT} (x_1^2 - 1) \Rightarrow \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma = \ln \frac{A}{RT} = \frac{\gamma}{\gamma^*} \Rightarrow \gamma^* = \frac{\gamma}{\ln(\frac{A}{RT})} \quad \text{ب}$$

$$\ln \gamma^* = \ln \gamma - \ln \frac{A}{RT} \Rightarrow \left( \frac{A}{RT} x_1^2 \right) - \frac{A}{RT}$$

$$\gamma^* = \frac{A}{RT} [x_1^2 - 1] \quad \text{پس از مرتب نمودن این رابطه داریم:}$$

~~ف~~ ضریب اکتیویته برای ضریب فوگاسیته اضافی مخلوط ۲ تایی:

ملاحظات را می توان از طریق قانون رانولت و یا هنری ایده آل در نظر گرفت. اگر از طریق قانون رانولت ایده آل در نظر بگیریم دلیل بر ایده آل بودن از طریق قانون هنری نیست و بالعکس. با توجه به ایده آل در نظر گرفتن ما نسبت به قانون رانولت و یا هنری با Normalize کردن که به صورت متقارن و غیر متقارن است بسته به قانون رانولت و یا هنری متفاوت است. در این مخلوطها مناسبه ضریب اکتیویته

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i$$

به صورت رابطه روبرو است:

این خواص پارشال مولار است که برای تابع اضافی (Excess) هم صدق می کند که داریم:

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad \text{I}$$

همچنین می توانیم بگوییم:

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p, x} = - \frac{h_i^E}{RT^2}$$

برای بدست آوردن  $\bar{g}^E$  برای ۲ جزء به صورت زیر عمل می‌کنیم:

با توجه به رابطه ① و ② داریم:

$$\textcircled{II} \bar{g}^E = A x_1 x_2$$

$$A x_1 x_2 = RT \ln \gamma_i \rightarrow \ln \gamma_i = \frac{A x_1 x_2}{RT}$$

در این رابطه  $A$  ثابت تجربی است که با واحد انرژی بیان می‌شود. اجزاء ① و ② وابسته به دما هستند ولی به ساختار مخلوط ربطی ندارند. فرموله ② اگر ضریب اکتیویته  $\gamma_1$  و  $\gamma_2$  را قرار دهیم رابطه بین ضریب اکتیویته انرژی گیس اضافی به صورت زیر بدست می‌آید:

$$RT \ln \gamma_i = \bar{g}_i^E = \left( \frac{\partial n_T \bar{g}^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

$n_i$  تعداد مولهای  $i$  و  $n_T$  مجموع مولهای باشد. بنابراین  $x_1 = \frac{n_1}{n_T}$  و  $x_2 = \frac{n_2}{n_T}$  بنابراین ما داریم:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2$$

رابطه بدست آمده در بالا رابطه مارگولس است، این رابطه Two-Suffix می‌باشد که با کمک تعاریف  $\ln \gamma_i$  محاسبه می‌گردد. نحوه بدست آوردن آن نیز عبارتست از:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2$$

در حالت رقیق ضرایب فعالیت عبارتست از:

$$\gamma_1^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1$$

$$\gamma_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2$$

با استفاده از این روابط برای حالت بسیار رقیق می‌توان گفت:

$$\gamma_1^\infty = \exp\left(\frac{A}{RT}\right)$$

$$\gamma_2^\infty = \exp\left(\frac{A}{RT}\right)$$

همیشه رابطه اضافی (Excess) به این سادگی نیست و ممکن است تعداد جمله‌های بیشتر داشته باشد. که می‌توان برای تعداد زیاد Suffix به صورت زیر نوشت:

$$\bar{g}^E = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 + \dots]$$

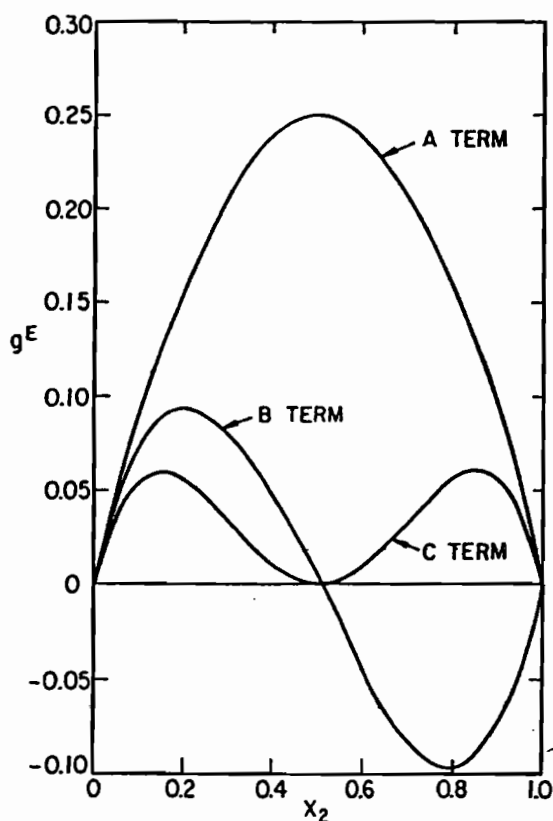
**تذکره** در رابطه بالایی صفحه که برای  $\bar{g}^E$  بیان شده همیشه رابطه خطی است که فقط  $A$  آن در نظر گرفته شده

رابطه ای که بیان کند تابع دما است و از طریق آزمایشات تجربی بدست آمده است. این رابطه جزئی است و اگر تعداد اجزاء بیشتر گردد پیچیده تر می‌شود. برای بدست آوردن آن از بسط Redlich-Kister استفاده می‌کنند. هرچه جمله‌های بیشتر گردد می‌توان رابطه را برای محمولات پیچیده تر به کار برد. اگر رابطه Redlich-Kister را داشته باشیم با داشتن  $\bar{g}^E$  می‌توان  $\gamma_1$  و  $\gamma_2$  را بدست آورد که برای این کار کافی است آن را به صورت پارشیال مولار حساب می‌کنیم:

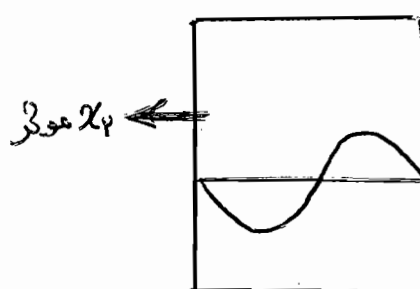
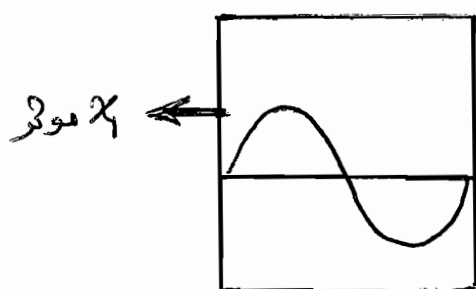
$$\bar{g}^E = RT \ln \gamma_1 \rightarrow \gamma_1 \checkmark$$

$$\bar{g}^E = RT \ln \gamma_2 \rightarrow \gamma_2 \checkmark$$

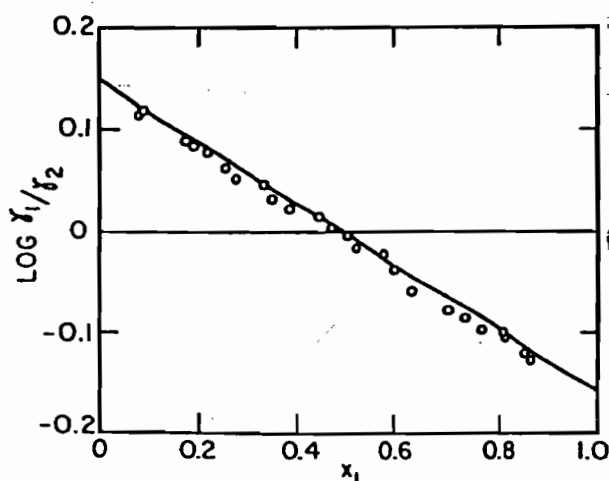
هرچه تعداد جمله‌های بیشتر باشد قادریم پیچیدگی سیستم واقعی تر هستیم ولی به خاطر تجربی بودن مشکل ایجاد می‌کند. در شرایط واقعی برای مایع و بخار ۲ تا ۳ جمله کفایت می‌کند.



در شکل روبرو توزیع  $g^E$  را برای معادله Redlich-Kister بیان کرده ایم و آن را رسم نموده ایم. در این نمودارها اگر هر جمله به تنهایی بررسی شده است. اگر  $A=1$  باشد رابطه مارگولس بدین می آید و مقدار ماکزیم منفی در 0.5 درست می آید به عبارت دیگر  $g^E = x_1 x_2$  می شود. اگر فقط  $B=1$  باشد و از  $A$  و  $C$  و... صرف نظر کنیم به صورت متفاوت می شود. این نمودار تقریباً به شکل نمودار سینوسی در می آید. البته همیشه قوس ابتدایی آن به سوی بالا نیست گاهی به سوی پایین است که بستگی به جزء غالب دارد. اگر  $x_1$  موثر باشد این نمودار ابتدا صعودی است و اگر  $x_2$  موثر باشد این نمودار ابتدا نزولی می شود که به طور تقریبی و نمادین این مطلب در زیر بیان شده است:



اگر فقط عبارت  $C$  داشته باشیم به صورت قوسی به وجود می آید ولی مثبت است. به طور کلی می توان گفت اگر ضرایب زوج مثل  $B$  و  $D$  و... را در نظر بگیریم نمودار متقارن ولی اگر ضرایب فرد مثل  $A$  و  $C$  و... را در نظر بگیریم نمودار نامتقارن می گردد. اگر هیچ وجهی ضرایب را در نظر بگیریم می بایست اثر همه آنها را در نمودار وارد بنماییم:



در شکل روبرو ضریب اکتیویتی مخلوط ساده بیان شده است. که بر اساس داده های تجربی مواد  $n$ -هگزان (۱) / تولوئن (۲) در فشار ۱۰۱۳ bar بیان شده است. این نمودار به صورت لگاریتمی است که لگاریتم  $\frac{g^E}{x_1 x_2}$  برای مخلوط ساده (فقط  $A$  داشته باشد) رسم شده است.

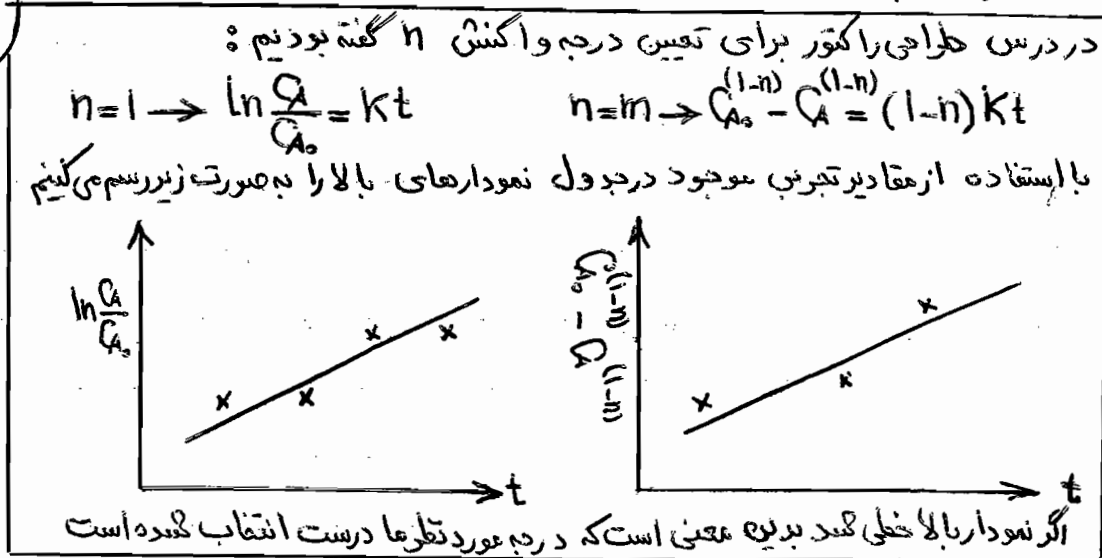
$$q^E = A x_1 x_2$$

با توجه به نمودار پایین صفحه قبل داریم :

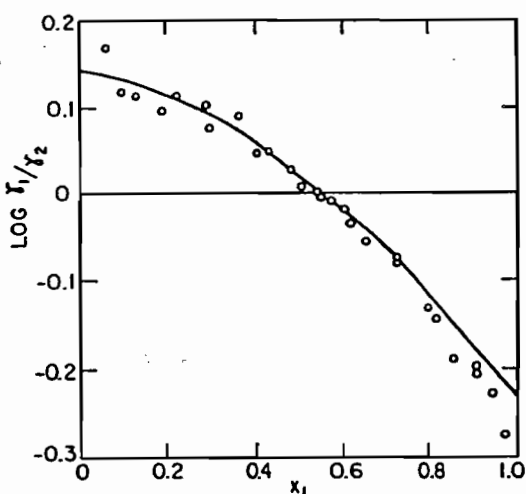
$$\ln \frac{x_1}{x_2} \rightarrow \ln \frac{x_1}{x_2} \text{ با } x_1 \Rightarrow \ln \frac{x_1}{x_2} = \frac{A}{RT} (x_2 - x_1)$$

با توجه به رابطه بالا و داده های تجربی که برای  $x_1$  و  $\ln \frac{x_1}{x_2}$  داریم نمودار را رسم می کنیم. اگر نمودار به مانند نمودار پایین صفحه قبل خطی باشد  $q^E$  مناسب است و اگر نه منبسط فزاینده دیگری را پیدا کنیم.

نکته



در شکل و بر و نسبت فزاینده اکسپوننتی مخلوط چند ترکیبی را براساس داده های تجربی برای بنزن (۱) و اینوکلان (۲) برای محدوده فشار ۰/۹۸۱-۱/۰۱۳ bar بیان گشته است. همانطور که مشاهده می کنید این شکل خطی نشده است در نتیجه برای این هفتی با نسبت از فزاینده بیشتری برای مقایسه  $q^E$  استفاده نمی کنیم. (رابطه  $q^E$  براساس A و B و C و D و ... در صفحه ۱۱ بیان گشته است) در پایین صفحه نمودار مربوط به مخلوط اتانول (۱) و



متیل سیلوکسان را مشاهده می کنید. این نمودار انحراف بیشتری دارد و تقریباً دارای نقطه

عطف است. بنابراین برای حل به تعداد بیشتری

از جملات Redlich-Kister را داریم. هرچه

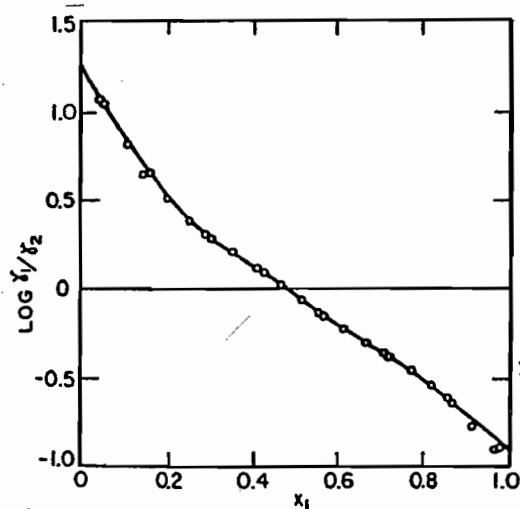
تعداد جملات برای رسم هفتی بیشتر باشد وقتی  $\ln \frac{x_1}{x_2}$

رسم شود میزان انحراف از ایده آلیتی بهتر مشخص

می گردد. به طور کلی می توان گفت اگر تعداد پارامتر مورد نیاز

برای  $q^E$  از ۴ تا بیشتر باشد پیچیده و اگر کمتر از ۴ تا باشد

ساده است. که هرچه جملات کمتر رابطه ساده تر خواهد شد.



تذکره

اگر برای محلولی با تعداد جملات کم  $g^E$  را بدست آورد نمی توان گفت که محلول ساده است و همچنین اگر تعداد جملات زیاد باشد بیا نگر پیچیده بودن مخلوطها نیست.

عوامل مهم مثل اختلاف اندازه ملکولها و وجود نیروی بین ملکولی خاص مثل پیوند هیدروژنی است. با این بررسی ها شحقی به نام  $Whol$  اندازه ملکولها و نیروهای بین ملکولی را به صورت زیر بیان کرد. اندازه ملکول با  $q_i$  بیان می شود و نیروی بین ملکولی را با  $a_{ij}$  بیان کرد و برای مخلوط سیستم به صورت زیر است

$$\frac{g^E}{RT(x_1q_1 + x_2q_2)} = 2a_{12}Z_1Z_2 + 3a_{112}Z_1^2Z_2 + 3a_{122}Z_1Z_2^2 + 4a_{1112}Z_1^3Z_2 + 4a_{1122}Z_1^2Z_2^2 + 6a_{11122}Z_1^3Z_2^2 + \dots$$

در این نسبت اندازه ملکولها و نیروهای بین ملکولی هم دخیل است. در این بحث داریم:

$$Z_1 = \frac{x_1q_1}{x_1q_1 + x_2q_2} \quad Z_2 = \frac{x_2q_2}{x_1q_1 + x_2q_2}$$

effective volume fraction  
حجم موثر

مقادیر  $a_{ij}$  با راعتر نیروی بین ملکولی است. تقریباً معادل ضرایب ویریال می باشد با این تفاوت که این ضرایب بر اساس فرضیات ساده شونده بیان شده ولی ضرایب ویریال مبنای محاسباتی دارد. اگر رابطه

را برای محلول رقیق بیان کنیم: (از فرض هیزی استفاده شده است)

$$\frac{g^{E*}}{RT(x_1q_1 + x_2q_2)} = -a_{12}Z_1^2 - a_{112}Z_1^3 - a_{122}Z_1^4$$

برای محلول جاده و یا گازی به خوبی جواب می دهد. با توجه به فرضی بودن این معادله چند حالت خاص پدید می آید که عبارتست از:

**حالت اول** ← محلول دوگانه داریم که اختلاف نیروی بین ملکولی با هم فرق ندارد ولی اندازه

مقاوتی دارند بنابراین  $q$  ها موثر می شوند و نیروهای آن و اندروالس هستند. وقتی به تنهایی

باشند و اندروالس هستند بنابراین داریم:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{2q_1q_2a_{12}}{x_1q_1 + x_2q_2}$$

معادله  
Van Lar

این معادله را Van Lar می گویند بنابراین  $\ln \gamma_1$  و  $\ln \gamma_2$  به صورت زیر در می آید:

$$\ln \gamma_1 = \frac{2q_1a_{12}}{(1 + \frac{q_1}{q_2}\frac{x_1}{x_2})^2} \quad \ln \gamma_2 = \frac{2q_2a_{12}}{(1 + \frac{q_2}{q_1}\frac{x_2}{x_1})^2}$$

تذکره  
بسیار مهم

در صفحه ۲۵۲ کتاب Prausnitz از تغییر متغیر  $A' = 2q_1a_{12}$  و  $B' = 2q_2a_{12}$  استفاده نموده است که باعث شده تا ظاهر معادله تغییر کند ولی کما کان همان رابطه بالا را معنی می دهد

در این رابطه مقادیر  $q_1$  و  $q_2$  دارای اهمیت هستند ولیکن مهمترین آنها  $a_{12}$  است:

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{\ln \gamma_1^\infty}{\ln \gamma_2^\infty}$$

به طور کلی این رابطه را برای  $\gamma^\infty$  می توان بیان کرد.

به عنوان مثال بنزن و آنزولکان می توان در دمای  $(T=45^{\circ}\text{C})$  نوشت:

$$A' = 2q_1 a_{112} = 0.149$$

$$B' = 2q_2 a_{112} = 0.1745$$

**حالت دوم** ← سیستم ۲ جزئی باشد و اندازه بین ملکولی یکسان ولیکن نیروهای ملکولی

مقاومت داشته باشند.  $q_1$  و  $q_2$  با هم برابر و  $a$  آن ها متفاوت باشند که داریم:

$$\frac{g^E}{RTg} = 2a_{112} x_1 x_2 + 3a_{112} x_1^2 x_2^2 + 3a_{112} x_1 x_2^2 + \dots$$

از توان ۳ به بالا صفر می شود. این معادله را معادله مارگولس ۴ آندیس می گویند. اگر از این رابطه استفاده شود داریم:

$$\ln \gamma_1 = A' x_1^2 + B' x_1^3 + C' x_1^4$$

$$\ln \gamma_1 = (A' + \frac{2}{3} B' + 2C') x_1^2 + (B' + \frac{1}{3} C') x_1^3 + C' x_1^4$$

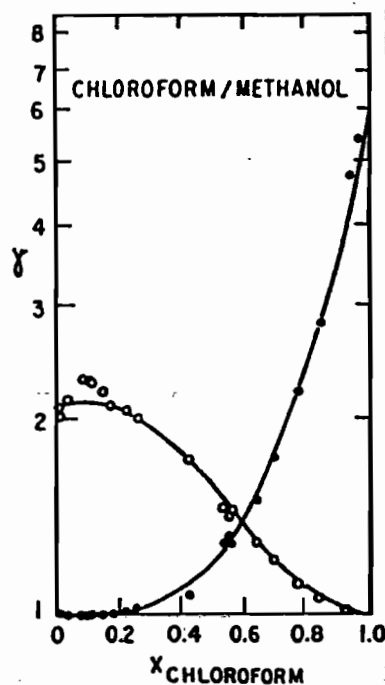
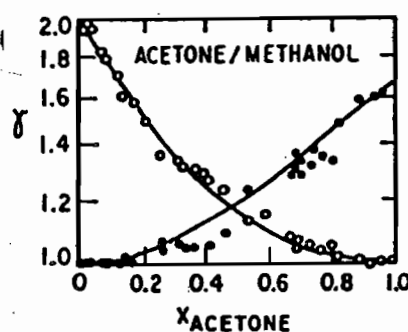
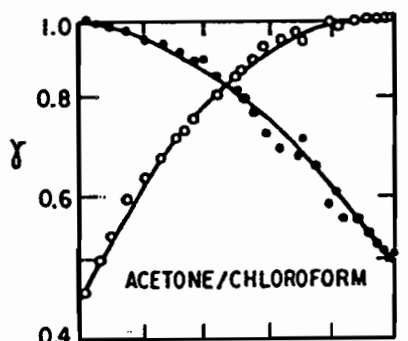
در این رابطه ها مقادیر  $A'$  و  $B'$  و  $C'$  به صورت زیر تعریف می گردد:

$$A' = q(2a_{112} + 6a_{112} - 3a_{112} + 12a_{112} - 6a_{112})$$

$$B' = q(6a_{112} - 6a_{112} - 2a_{112} - 18a_{112} + 24a_{112})$$

$$C' = q(12a_{112} + 12a_{112} - 18a_{112})$$

اگر از هکلول را در نظر بگیریم  $B'$  و  $C'$  صفر می شود و اگر  $C' = 0$  شود، مارگولس Three-Suffix



می شود که برای محلولهای تعادل مایع

و بخار خوب جواب می دهد.

در شکل روبرو مرتب اکتیویتی را برای

یک سیستم سه گانه در دمای  $50^{\circ}\text{C}$

مشاهده می نماییم. خطوط محاسباتی

برای معادلات مارگولس three-suffix

می باشد. همچنین در جدول زیر نیز مقادیر

ثوابت  $A'$  و  $B'$  برای هر کدام از مواد

نمودارها داده شده است. در رسم

این نمودارها فقط از ۳ پارامتری

استفاده کرده اند که خوب هم جواب داده

است. مطابق این نمودار مشاهده می شود

که مقادیر تجربی و محاسباتی بر هم منطبق شده اند.

**حالت سوم** ← برای ملکولهایی که نسبت اندازه آنها مثل حجم مولی باشند از جهات بالاتر از

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{V_1}{V_2}$$

۳ صفر می شود و سیستم را دو گانه در نظر می گیریم.

در این حالت معادلات Scatchard - hamer برقرار است :

$$\begin{cases} \ln \gamma_1 = A' z_1^2 + B' z_1^3 \\ \ln \gamma_2 = (A' + \frac{3}{2} B') (\frac{V_2}{V_1}) z_1^2 - B' (\frac{V_2}{V_1}) z_1^3 \end{cases}$$

در این رابطه مقادیر  $A'$  و  $B'$  به صورت زیر محاسبه می شوند :

$$A' = V_1 (2a_{112} + 2a_{113} - 3a_{122})$$

$$B' = V_2 (6a_{122} - 6a_{113})$$

این رابطه که در بالا بیان شد برای تعادل مایع - بخار کاربرد ندارد که در واقع بین معادله ون لار و  $three - Suffix$  می باشد که برای حالت تعادل مناسب نمی باشد

نوع ۳

معادله Wilson

بسیاری معادلات هستند که خیلی استفاده دارند و از بسط whole حاصل نشده اند. این معادلات برای مخلوط ۲ جزئی و الکل خوب جواب می دهد و با فرض اختلاف مولی و قانون راؤولت نسبت به آن در نظر می گیریم که داریم :

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Delta_{12} x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Delta_{21} x_1)$$

$$\Delta_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{11} - \lambda_{12}}{RT}\right)$$

$$\Delta_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT}\right)$$

بیانگر اختلاف انرژی بین مولکول ① و ②

حجم مولی مایع خالص در دمای محلول

Interaction Energy

مقدار  $\ln \gamma_1$  و  $\ln \gamma_2$  عبارتست از :

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Delta_{12} x_2) + x_2 \left( \frac{\Delta_{12}}{x_1 + \Delta_{12} x_2} - \frac{\Delta_{21}}{\Delta_{21} x_1 + x_2} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Delta_{21} x_1) - x_1 \left( \frac{\Delta_{12}}{x_1 + \Delta_{12} x_2} - \frac{\Delta_{21}}{\Delta_{21} x_1 + x_2} \right)$$

در جدول زیر ترکیب بخار برای داده های  $P-x$  در دمای  $45^\circ C$  برای شیره تان (۱) و ستراکلین گربن (۲) داده شده :

| Experimental* |           |       | Calculated $y_1$ |          |
|---------------|-----------|-------|------------------|----------|
| $x_1$         | $P$ (bar) | $y_1$ | Wilson           | van Laar |
| 0             | 0.3348    | 0     | 0                | 0        |
| 0.0459        | 0.3832    | 0.130 | 0.147            | 0.117    |
| 0.0918        | 0.3962    | 0.178 | 0.191            | 0.183    |
| 0.1954        | 0.4039    | 0.222 | 0.225            | 0.247    |
| 0.2829        | 0.4034    | 0.237 | 0.236            | 0.262    |
| 0.3656        | 0.4019    | 0.246 | 0.243            | 0.264    |
| 0.4659        | 0.3984    | 0.253 | 0.251            | 0.261    |
| 0.5366        | 0.3958    | 0.260 | 0.258            | 0.259    |
| 0.6065        | 0.3910    | 0.266 | 0.266            | 0.259    |
| 0.6835        | 0.3828    | 0.277 | 0.279            | 0.266    |
| 0.8043        | 0.3528    | 0.314 | 0.318            | 0.304    |
| 0.9039        | 0.2861    | 0.408 | 0.410            | 0.411    |
| 0.9488        | 0.2279    | 0.528 | 0.524            | 0.540    |
| 1             | 0.1256    | 1     | 1                | 1        |

Error:

$\pm 0.004$

$\pm 0.011$

$\Lambda_{12} = 0.1156$

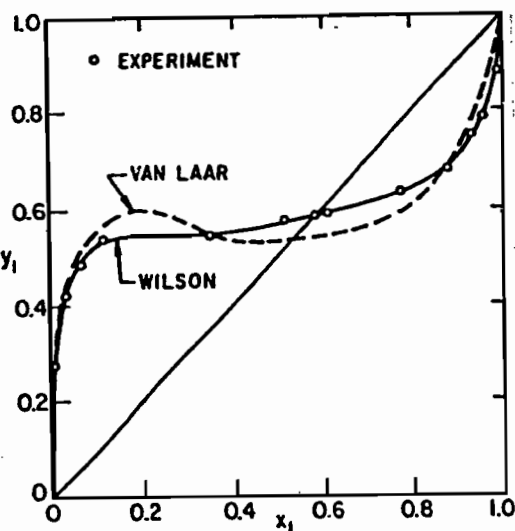
$A' = 2.230$

$\Lambda_{21} = 0.2879$

$B' = 1.959$

۹۳

در این جدول برای ترکیب دوتایی از نیترومتان مقادیر  $A'$  و  $B'$  را با خطا بدست آورده که بر حسب مقادیر مختلف فشار  $P$  ها را بدست آورد و با توجه به مقادیر تجربی بدست آمده است در نمودار زیر



رسم شده است. همانطور که علاظه می کنند برای این مقادیر معادله Wilson بهتر از ون لار جواب می دهد (پیراهون معادله Van Laar به صنف 91 و معادله Wilson به صنف 93 جزوه مراجعه بکنید). همانطور که مشاهده می شود معادله ویلیسون  $\pm 0.004$  خطا دارد و این در حالی است که Van Laar  $\pm 0.011$  خطا دارد. از اینرو Wilson بهتر جواب می دهد. برای محلول قطبی با غیر قطبی و الکل نیز خوب جواب می دهد. اما معایبی نیز دارد:

① اگر  $\ln$  نسبت به  $x$  رسم شود و دارای نقاط  $\max$  و  $\min$  باشد معادله Wilson خوب جواب نمی دهد چون مغلط پیچیده است و در واقع Van Laar هم جواب نمی دهد.

② مساله مهم این است که حد خلالت را تعیین نمی کند و نمی توان معادله را در زمانی که در محدوده حل می شود و مغلط 2 فاز را تشکیل می دهد، تشخیص داد.

③ همگن و یا ناهمگن شدن را تشخیص نمی دهد مثل مغلط آب و اتانول که نقطه آزوتروپ دارد. معادله Wilson برای کمپلکس ها خوب جواب می دهد و برای نتایج تجربی بسیار عالی است. علاوه بر آن از تئوری آماری بدست آمده و مبنای علمی دارد.

معادله دیگری که از معادلات مارگولس بدست آمده است معادله NRTL است که برای مغلط

معادله  
NRTL

2 جزئی خوب جواب می دهد و برای حل نسبی نیز خوب جواب می دهد. برای تعادل مایع-مایع بسیار عالی است و حتی  $\max$  و  $\min$  را هم خوب پیش بینی می کند که معادله NRTL عبارتست از:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left[ \frac{\tau_{11} G_{11}}{x_1 + x_2 G_{11}} + \frac{\tau_{22} G_{22}}{x_2 + x_1 G_{22}} \right] \quad \text{تابع دعا و نشان دهنده نیروی بین مولکولی اولی باشد}$$

مقادیر  $\tau_{11}$  و  $\tau_{22}$  و  $G_{11}$  و  $G_{22}$  به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\tau_{11} = \frac{g_{11} - g_{22}}{RT} \quad \tau_{22} = \frac{g_{22} - g_{11}}{RT} \quad G_{11} = \exp(-\alpha_{11} \tau_{11}) \quad G_{22} = \exp(-\alpha_{22} \tau_{22})$$

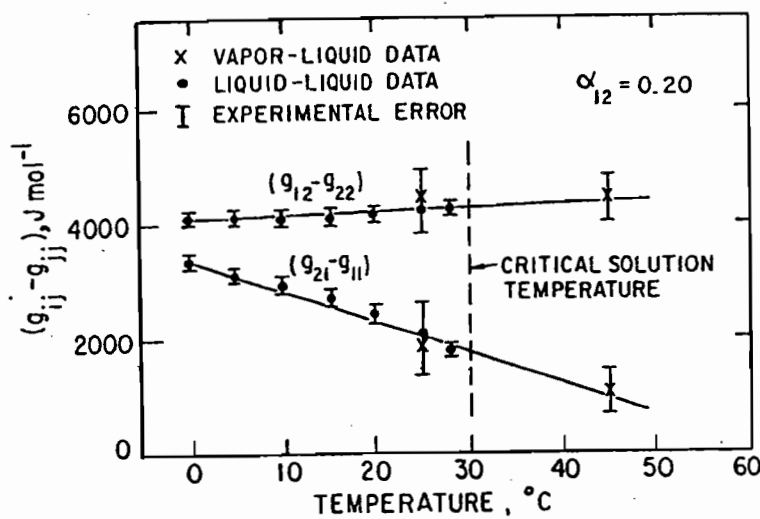
$\alpha$  بستگی به اتفاقی بودن محل قرارگیری مولکول دارد اگر  $\alpha = 0$  باشد محلولها غیر اتفاقی می باشند

و 2 اندیس مارگولس جواب می دهد معمولاً مقدار  $\alpha$  عبارتست از:

اگر  $\alpha$  را به ما دهند ما مقدار آن را  $\alpha = 0.3$  در نظر می گیریم. بنابراین داریم:

$$\ln y_1 = x_1^2 \left[ \tau_{11} \left( \frac{G_{11}}{x_1 + x_2 G_{11}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]$$

$$\ln y_2 = x_2^2 \left[ \tau_{22} \left( \frac{G_{22}}{x_2 + x_1 G_{22}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]$$



پس در حالیکه با معادله NRTL قابل پیچش است  
است و اگر به طور متوسط دور باشد (انحراف  
داشته باشد) نوع رابطه چندان اهمیت ندارد  
در شکل روبرو با رابطه معادله NRTL برای  
فیترواتیان (۱) و ایزوآلکان (۲) که برای داده  
های مایع - مایع و مایع - بخار محاسبه شده را  
مشاهده می کنید. اختلاف  $g$  در نمودار  
برای تعادل مایع - مایع و مایع - بخار بیان

معادله  
UNIQUAC

شده است و خط تجربی در آن وجود ندارد. به عبارت دیگر داده های تجربی و محاسباتی یکسان شده است  
محاسبات دیگر بر اساس اندازه ملکولها و نیروهای ملکولی و عملاً خواص اضافی تعین شده است. معادله UNIQUAC  
است. (تئوری جهانی شبه شیمیایی) :

پایه اصلی معادله  $g^E$  در نظر گرفته شده که مربوط به اختلاف شکل و اختلاف ملکولی بین مواد محلول دارد که  $g^E$  عبارتست از:

$$g^E = \begin{cases} g_{\text{Combinatorial}}^E & \rightarrow \text{به اختلاف بین شکل محلول و نوع ترکیب بر می گردد} \\ g_{\text{Residual}}^E & \rightarrow \text{به اختلاف بین نیروهای ملکولی مواد درون مخلوط بر می گردد} \end{cases}$$

بنابراین  $g^E$  نتایج به صورت زیر محاسبه می گردد:

$$\frac{g^E}{RT} = \left( \frac{g^E}{RT} \right)_{\text{Combinatorial}} + \left( \frac{g^E}{RT} \right)_{\text{Residual}}$$

که اگر مخلوط ما ۲ جزئی باشد هر کدام از جملات بالا به صورت زیر بیان می شود:

$$\left( \frac{g^E}{RT} \right)_{\text{Combinatorial}} = x_1 \ln \frac{\phi_1^*}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} (x_1 q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1^*} + x_2 q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2^*})$$

$$\left( \frac{g^E}{RT} \right)_{\text{Residual}} = -x_1 q_1' \ln(\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}) - x_2 q_2' \ln(\theta_2' + \theta_1' \tau_{12})$$

در این روابط که بیان شده، مقادیر  $\phi$  و  $\theta$  و  $\theta'$  عبارتست از:

$$\phi_1^* = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2}$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

$$\theta_1' = \frac{x_1 q_1'}{x_1 q_1' + x_2 q_2'}$$

$$\phi_2^* = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2}$$

$$\theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

$$\theta_2' = \frac{x_2 q_2'}{x_1 q_1' + x_2 q_2'}$$

در روابط بالا مقادیر  $q$  و  $q'$  نسبتی به مساحت و سطح خارجی ملکولها دارد که معمولاً  $q = q'$  است  
ولیکن برای آب و الکل مقادیر  $q \neq q'$  است. در صفحه بعد جدول بعضی از پارامترهای ساختاری را  
برای معادله UNIQUAC مشاهده می شود. در این جدول  $q$  و  $q'$  برای تعدادی از مواد داده

| Component              | r    | q    |
|------------------------|------|------|
| Carbon tetrachloride   | 3.33 | 2.82 |
| Chloroform             | 2.70 | 2.34 |
| Formic acid            | 1.54 | 1.48 |
| Methanol               | 1.43 | 1.43 |
| Acetonitrile           | 1.87 | 1.72 |
| Acetic acid            | 1.90 | 1.80 |
| Nitroethane            | 2.68 | 2.41 |
| Ethanol                | 2.11 | 1.97 |
| Acetone                | 2.57 | 2.34 |
| Ethyl acetate          | 3.48 | 3.12 |
| Methyl ethyl ketone    | 3.25 | 2.88 |
| Diethylamine           | 3.68 | 3.17 |
| Benzene                | 3.19 | 2.40 |
| Methylcyclopentane     | 3.97 | 3.01 |
| Methyl isobutyl ketone | 4.60 | 4.03 |
| n-Hexane               | 4.50 | 3.86 |
| Toluene                | 3.92 | 2.97 |
| n-Heptane              | 5.17 | 4.40 |
| n-Octane               | 5.85 | 4.94 |
| Water                  | 0.92 | 1.40 |

| Component                        | q'   | Component                | q'   |
|----------------------------------|------|--------------------------|------|
| Water                            | 1.00 | C <sub>4</sub> -alcohols | 0.88 |
| CH <sub>3</sub> OH               | 0.96 | C <sub>5</sub> -alcohols | 1.15 |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 0.92 | C <sub>6</sub> -alcohols | 1.78 |
| C <sub>3</sub> -alcohols         | 0.89 | C <sub>7</sub> -alcohols | 2.71 |

شده است که طبق این جدول برای روابط

زیر تابع دما است :

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta U_{12}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{q_{12}}{T}\right)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta U_{21}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{q_{21}}{T}\right)$$

همچنین در روابط زیر برای  $\ln \gamma_1$  و  $\ln \gamma_2$  مناسب شده

است :

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\phi_1^*}{x_1} + \frac{z}{P} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1^*} + \phi_1^* \left( L_1 - \frac{r_1}{P} L_1 \right) \\ \approx q_1' \ln(\theta_1' + \theta_1' \tau_{12}) + \theta_1' q_1' \left( \frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_1' \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_2' \tau_{12}} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\phi_2^*}{x_2} + \frac{z}{P} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2^*} + \phi_2^* \left( L_2 - \frac{r_2}{P} L_2 \right) \\ \approx q_2' \ln(\theta_2' + \theta_2' \tau_{21}) + \theta_2' q_2' \left( \frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_2' \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_1' \tau_{21}} \right)$$

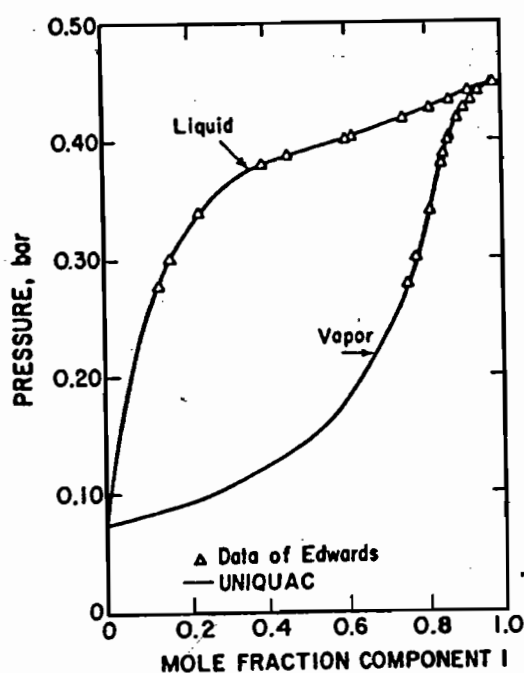
همچنین در روابط زیر مقادیر مناسب در رابطه لایبان شده :

$$L_1 = \left( \frac{z}{P} \right) (r_1 - q_1) - (r_1 - 1)$$

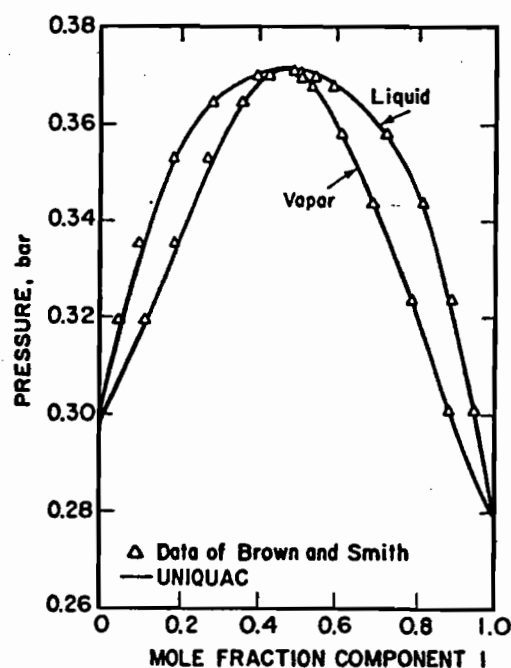
$$L_2 = \left( \frac{z}{P} \right) (r_2 - q_2) - (r_2 - 1)$$

معادله UNIQAC پارامتری را ایجاد می کند که می تواند داده های تجربی را پس بینی نماید و به عنوان

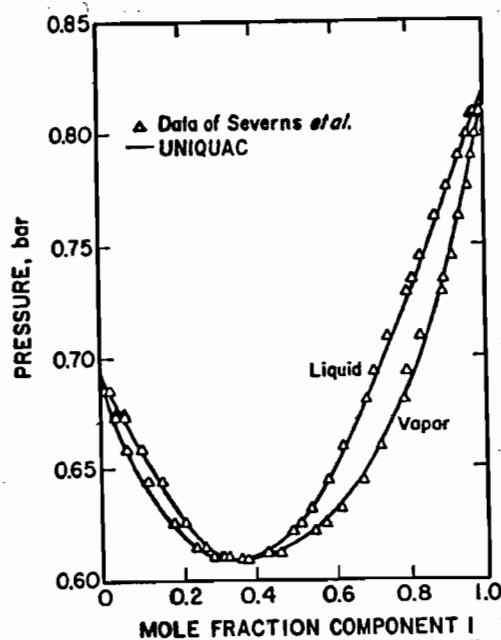
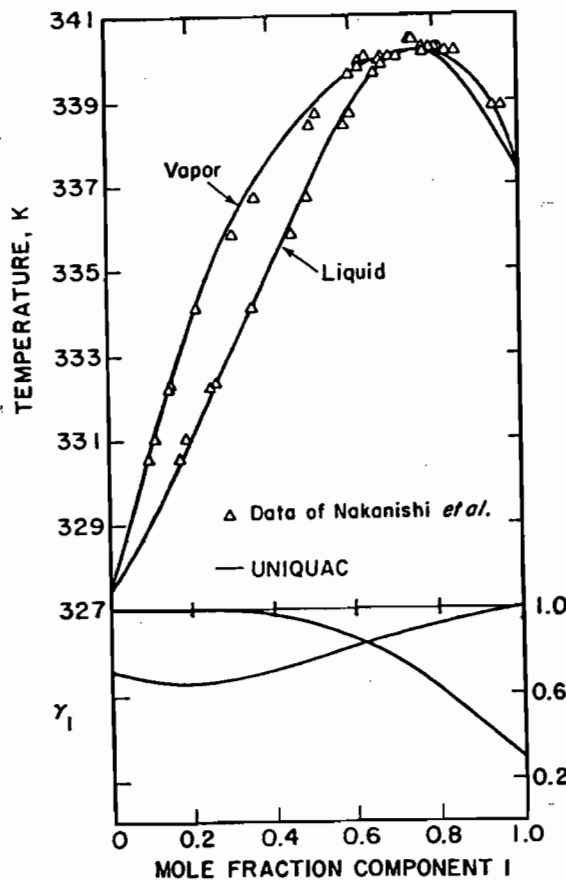
در زیر برای چند ماده میزان انحراف از حالت ایده آل بر اساس فشار و دما مشاهده می کنید :



« ۱۱ - هگزان (۱) - نیترو اتان (۲) »



« ۱۲ - استونیتریل (۱) - بنزن (۲) »



۱) استون (۱) - کلروفرم (۲)

در شکل روبرو تعادل بخار-مایع برای مخلوط بایونید هیدروکسی متیلسیسیکس شده است. در نمودار روبرو منحنی دما-ترکیبات برای سیستم متانول (۱) و دی اتیل آمین (۲) در فشار ۹۷۳/۶ هکتا پاسکال نشان داده شده است.

اگر اسید کربوکسیلیک ضعیف داشته باشیم با UNIQUAC جواب می‌دهد و در عمل سازی می‌توان به کار برد.

نکته

\* تعریف ضریب فعالیت یک ترکیب با ترکیب دیگر:

می‌توان ضریب فعالیت یک ترکیب را از روی ضریب فعالیت ترکیب دیگر محاسبه نمود. برای این کار می‌بایست از تئوری (Gibbs — Douthem) استفاده کرد که عبارتست از:

$$\sum x_i d\bar{m}_i = 0$$

$$\sum x_i d\bar{m}_i^E = 0$$

این رابطه برای توابع اضافی (Excess) هم صدق می‌کند:

از روابطی که در بالا گفته شد، برای ۲ مورد استفاده می‌کنند:

۱) تعریف ضریب فعالیت یک ترکیب از ترکیب دیگر

۲) بررسی صحت معادله محاسبه شده (چک کردن)

در حالت اول که در بالا بیان شد داریم:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = 0$$

(T و P ثابت) برای در دما و فشار ثابت

این رابطه برای ترکیب‌های چند جزئی صدق می‌کند ولی بیشتر برای سیستم ۲ جزئی حساب می‌کنیم. در فشارهای کم و دماهای ثابت تغییرات  $\ln \gamma_i$  برای سیستم ۲ جزئی داریم:

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_2} = 0$$

این رابطه فقط برای فشار کم و دماهای ثابت صدق می کند که در حالت کلی می توان از رابطه « Gibbs-Douhem » استفاده کرد. در حالت کلی می توان گفت :

$$\frac{d \ln \left( \frac{a_1}{a_2} \right)}{dx_2} = \frac{1}{x_2} \frac{d \ln a_1}{dx_2}$$

ما برای  $\ln a_1$  فرض زیر را انجام می دهیم :

$$\ln a_1 = \sum_K \alpha_K x_K^{\beta_K} \quad \beta_K > 1$$

یعنی توانهای بزرگتر از یک را در نظر می گیریم که  $\alpha$  و  $\beta$  به صورت تجربی بدست آمده است

$$\frac{d \ln \left( \frac{a_1}{a_2} \right)}{dx_2} = \sum_K \alpha_K \beta_K x_2^{\beta_K-1} \quad \text{و عملاً برای فرض مارگولس داریم :}$$

$$\ln a_2 = \ln a_1 - \sum_K \frac{\alpha_K \beta_K}{\beta_K - 1} x_2^{\beta_K-1} - I \quad \boxed{I : \text{ ثابت انگلی}}$$

$\ln a_2$  را بر حسب چند جمله ای  $x_2$  می توان بیان کرد. اگر  $x_2 = 1$  (مائع خالص در دمای محلول) باشد آنگاه  $a_2 = 1$  می شود بنابراین ثابت انگلیزاسیون عبارت خواهد شد از :

$$x_2 = 1 \rightarrow a_2 = 1 : I = \sum_K \alpha_K - \sum_K \frac{\alpha_K \beta_K}{\beta_K - 1}$$

با جاگذاری مقدار  $I$  بالا در رابطه  $\ln a_2$  مقدار  $\ln a_2$  به صورت زیر در می آید :

$$\ln a_2 = \ln a_1 - \sum_K \frac{\alpha_K \beta_K}{\beta_K - 1} x_2^{\beta_K-1} - I \quad \rightarrow \quad \ln a_2 = \sum_K \alpha_K x_2^{\beta_K} - \sum_K \frac{\alpha_K}{\beta_K - 1} (\beta_K x_2^{\beta_K} - 1)$$

اگر در رابطه مارگولس ( $\beta_K = K$ ) و همچنین ( $K = 2, 3, 4$ ) دانسته باشیم، مقادیر  $\alpha$  و  $K$  را جاگذاری می کنیم و  $\ln a_1$  و  $\ln a_2$  به صورت زیر محاسبه می گردد :

$$\ln a_1 = \alpha_2 x_2^2 + \alpha_3 x_2^3 + \alpha_4 x_2^4$$

$$\ln a_2 = (\alpha_2 x_2^2 + \alpha_3 x_2^3 + \alpha_4 x_2^4) - \left[ \alpha_2 (2x_2 - 1) + \frac{\alpha_3}{2} (3x_2^2 - 1) + \frac{\alpha_4}{3} (4x_2^3 - 1) \right]$$

ضرایب  $\alpha$  معلوم است و از طریق داده های تجربی بدست آمده است و می توان با محاسبات

ریاضی  $\ln a_1$  را بدست آورد. معمولاً مقداری داده های تجربی داریم که می توان در تعادل  $\ln a_1$

بعضی از اجزاء را حساب کرد و از طریق گیبس - دوهم دیگری را بدست آورد. ما برای  $\ln a_1$  داریم :

$$y_i = \frac{f_i}{x_i f_i^0} = \frac{y_i P \phi_i}{x_i f_i^0} \quad \phi_i = 1 \text{ اگر گاز ایده آل باشد} \rightarrow y_i = \frac{y_i P}{x_i P^{sat}}$$

فرض می کنیم که فاز گاز ایده آل است. برای ترکیباتی که با نوسیمایی دارند و همچنین قطبی هستند فرض

استباهی است. حتی گاهی مخلوط از لحاظ ظاهری وضع بدی ندارد ولیکن در دمای بدی قرار دارد

مثل دمای کرایوژنیک « Cryogenic » که حدود  $-150^\circ\text{C}$  - و کمتر است. این دما در Condensor

خاص به کاری رود. برای محاسبه از روش عددی استفاده می شود که یکی از این روشها، روش Barker

$$P = y_1 x_1 P_1^{sat} + y_2 x_2 P_2^{sat}$$

فشار جزئی ترکیب ۱      فشار جزئی ترکیب ۲

فشار  $P_i^{sat}$  را به صورت تصحیح شده در نظمی گیرند که طبق تعریف داریم :

$$P_i^{sat} = P_i^{sat} \exp \left[ \frac{(V_i^L - B_{ii})(P - P_i^{sat}) - P \delta_{ii} y_i^2}{RT} \right]$$

$$\delta_{ii} = 2B_{ii} - B_{ii} - B_{ii}$$

$$P_i^{sat} = P_i^{sat} \exp \left[ \frac{(V_i^L - B_{ii})(P - P_i^{sat}) - P \delta_{ii} y_i^2}{RT} \right]$$

در دماهای ثابت لاها فقط تابع ترکیب هستند بنابراین می توان نوشت :

$$\ln \gamma_1 = \alpha x_2^2 + \beta x_2^3$$

آنگاه با استفاده از رابطه « Gibbs - Douthem » مقدار  $\ln \gamma_2$  به صورت زیر بدست می آید :

$$\ln \gamma_2 = \left( \alpha + \frac{3}{2} \beta \right) x_1^2 - \beta x_1^3$$

در هر معادله مقادیر  $\alpha$  و  $\beta$  مجهول هستند. بنابراین از جداول و داده های تجربی برای تعیین  $\alpha$  و  $\beta$  استفاده می کنیم :

| Temp. (°C) | $v_1^L$ | $v_2^L$ | $B_{11}$ | $B_{22}$ | $B_{12}$ | $\delta_{12}$ |
|------------|---------|---------|----------|----------|----------|---------------|
| 25         | 89.39   | 94.71   | -1314    | -1054    | -1176    | 16            |
| 35         | 90.49   | 95.98   | -1224    | -983     | -1096    | 15            |
| 45         | 91.65   | 97.29   | -1143    | -919     | -1024    | 14            |

در جدول بالا برای سیستم بنزن (۱) و سیکلوهنتان (۲) در دماهای مختلف حجم مایع را برای هر کدام از ترکیب ها بدست آمده است و  $\delta_{12}$  را بدست آورده و برای سیستم بنزن - سیکلوهنتان با ارتباط تعادلی محاسباتی را انجام داده و  $\alpha$  و  $\beta$  را بدست آورده و  $\gamma_1$  را حساب کرده که با  $\alpha$  های مختلف در هر دما  $\gamma_1$  حساب شده فشارهای تجربی و محاسباتی را هم در نظر گرفته و نهایتاً ضرایب معادلات را  $\alpha$  و  $\beta$  در دماهای مختلف بدست می آوریم. مراحل محاسباتی به صورت زیر است :

**مرحله اول** ← اگر رابطه  $P_i^{sat}$  ها که به صورت تصحیح شده است را در نظر بگیریم ، ابتدا فرض

می کنیم  $y_i = 0$  می باشد بنابراین  $P_i^{sat}$  را به وسیله رابطه زیر محاسبه می کنیم :

$$P_i^{sat} = P_i^{sat} \exp \left[ \frac{(V_i^L - B_{ii})(P - P_i^{sat})}{RT} \right]$$

رابطه ای در بالای صفحه نوشته شده

برای  $P_i^{sat}$  هر دغه جمله مربوط به  $y_i$  حذف می شود.

**مرحله دوم** ← محاسبات در دما و فشار معلوم ( $P$  و  $T$  ثابت) صورت می گیرد و اگر  $\alpha$  معلوم باشد

$$P_i = \gamma_1 x_1 P_i^{sat} + \gamma_2 x_2 P_i^{sat} \quad \leftarrow \quad x_2 = 1 - x_1$$

با استفاده از رابطه بالا هر دغه رابطه ای بین  $\alpha$  و  $\beta$  بدست می آید. در جدول بالای صفحه بهر ، نتایج

تجربی و محاسباتی برای سیستم بنزن (۱) و سیکلوهنتان (۲) در دماهای  $25^\circ\text{C}$  و  $35^\circ\text{C}$  و  $45^\circ\text{C}$  بیان شده است. و با کمک معادله برای جدول می توان فشار کل را تعیین نمود.

**مرحله سوم** ← از فشاری که در مرحله قبل بدست آمد محاسب  $\alpha$  و  $\beta$  را در تعیین ضرایب استفاده می کنیم.

$$\ln \gamma_1 = \alpha x_2^2 + \beta x_2^3$$

$$\ln \gamma_2 = \left( \alpha + \frac{3}{2} \beta \right) x_1^2 + \beta x_1^3$$

| $x_1$  | $y_1$ (calc.) | Pressure (bar) |        | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $g^E$ (J mol <sup>-1</sup> ) |
|--------|---------------|----------------|--------|------------|------------|------------------------------|
|        |               | Exp.           | Calc.  |            |            |                              |
| 25°C   |               |                |        |            |            |                              |
| 0.1417 | 0.0655        | 0.3921         | 0.3921 | 1.408      | 1.010      | 142                          |
| 0.2945 | 0.1324        | 0.3578         | 0.3580 | 1.253      | 1.043      | 239                          |
| 0.4362 | 0.1984        | 0.3244         | 0.3246 | 1.151      | 1.095      | 280                          |
| 0.5166 | 0.2410        | 0.3044         | 0.3055 | 1.108      | 1.135      | 282                          |
| 0.5625 | 0.2682        | 0.2920         | 0.2918 | 1.087      | 1.160      | 277                          |
| 0.8465 | 0.5510        | 0.1974         | 0.1976 | 1.010      | 1.380      | 143                          |
| 35°C   |               |                |        |            |            |                              |
| 0.1417 | 0.0684        | 0.5740         | 0.5739 | 1.375      | 1.009      | 136                          |
| 0.2945 | 0.1391        | 0.5253         | 0.5250 | 1.234      | 1.040      | 230                          |
| 0.4362 | 0.2091        | 0.4767         | 0.4769 | 1.140      | 1.088      | 270                          |
| 0.5166 | 0.2543        | 0.4473         | 0.4475 | 1.100      | 1.125      | 272                          |
| 0.5625 | 0.2829        | 0.4299         | 0.4298 | 1.080      | 1.148      | 267                          |
| 0.8465 | 0.5732        | 0.2961         | 0.2962 | 1.009      | 1.350      | 138                          |
| 45°C   |               |                |        |            |            |                              |
| 0.1417 | 0.0697        | 0.8161         | 0.8164 | 1.353      | 1.009      | 134                          |
| 0.2945 | 0.1421        | 0.7464         | 0.7471 | 1.219      | 1.039      | 226                          |
| 0.4362 | 0.2142        | 0.6783         | 0.6788 | 1.130      | 1.085      | 263                          |
| 0.5166 | 0.2607        | 0.6374         | 0.6371 | 1.092      | 1.119      | 265                          |
| 0.5625 | 0.2903        | 0.6131         | 0.6120 | 1.074      | 1.141      | 260                          |
| 0.8465 | 0.5862        | 0.4239         | 0.4244 | 1.008      | 1.325      | 133                          |

مرحله چهارم ← با استفاده از رابطه زیر مقادیر  $y_i$  محاسبه می شود :

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{y_1 P}{x_1 P_i^{sat}} + \frac{(B_{11} - V_1^L)(P - P_i^{sat})}{RT} + \frac{P y_1^2 \delta_{11}}{RT}$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{y_2 P}{x_2 P_2^{sat}} + \frac{(B_{22} - V_2^L)(P - P_2^{sat})}{RT} + \frac{P y_2^2 \delta_{22}}{RT}$$

با کمک جدول بالا مقادیر  $y_1$  و  $y_2$  حساب می شود که مقادیر تصحیح شده را می توان حساب کرد.

مرحله پنجم ← مقادیر  $P_i^{sat}$  را با دانستن  $y_i$  ها می توانیم حساب کنیم : (از رابطه بالای صفحه قبل)

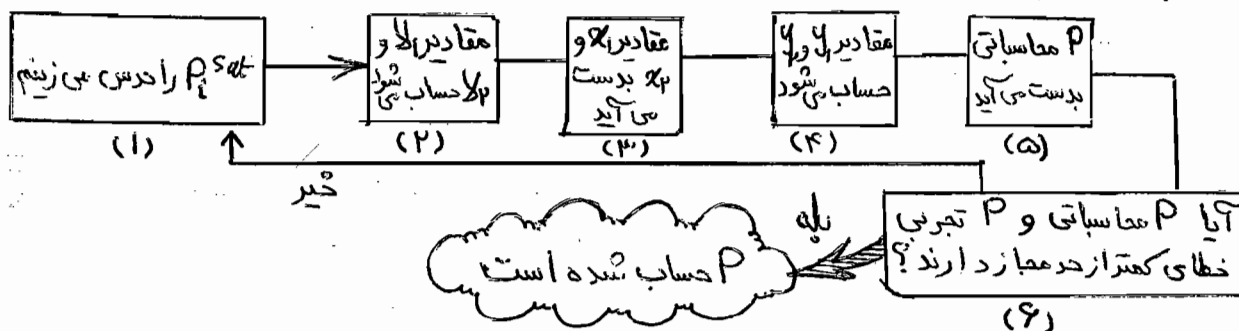
$$P = y_1 x_1 P_1^{sat} + y_2 x_2 P_2^{sat}$$

این مقادیر محاسباتی در ستون چهارم جدول بالا بیان شده است.

مرحله ششم ← مقادیر  $P$  محاسباتی و  $P$  تجربی را با هم مقایسه می کنیم. اگر نزدیک باشند

حدقل خطا را دارند وگرنه می بایست دوباره  $P_i^{sat}$  جدید را حدس زد و همین مراحل را طی نمود تا در نهایت

اختلاف به حدقل رسید. به طور خلاصه عملیات مادر شکل زیر بیان شده است :



نویس  
نویس

مثال - در 300K اطلاعات آزمایشگاهی برای مخلوط رقیق مایعی از اجزای 1 و 2 در دست است. وقتی جزء 1 در مقدار زیادی از 2 رقیق شود، ثابت هنری  $H_{12} = 2\text{bar}$  وقتی جزء 2 در مقدار زیادی از 1 رقیق شود  $H_{21} = 1.6\text{bar}$  ترکیب بخاری را که با مخلوط مایعی با مولهای مساوی از اجزای 1 و 2 در 300K در تعادل است، محاسبه کنید فاز بخار را گاز ایده آل فرض کنید. در 300K فشارهای بخار جزء خالص عبارت است از:

| فشار بخار (بار) |             |
|-----------------|-------------|
| 1.07            | مایع خالص 1 |
| 1.33            | مایع خالص 2 |

(حل) با استفاده از روابط نوشته شده زیر شکل 1-6 کتاب داریم که:

$$\begin{cases} \gamma_2^* = \frac{f_2}{x_2 H_{21}} = \frac{P y_2}{x_2 H_{21}} \\ \gamma_2 = \frac{f_2}{x_2 P_2^{sat}} = \frac{P y_2}{x_2 P_2^{sat}} \end{cases} \quad \begin{cases} \gamma_1^* = \frac{f_1}{x_1 H_{12}} = \frac{P y_1}{x_1 H_{12}} \\ \gamma_1 = \frac{f_1}{x_1 P_1^{sat}} = \frac{P y_1}{x_1 P_1^{sat}} \end{cases}$$

با تقسیم روابط فوق بر هم داریم که:

$$\frac{\gamma_2^*}{\gamma_2} = \frac{P_2^{sat}}{H_{21}} \quad \frac{\gamma_1^*}{\gamma_1} = \frac{P_1^{sat}}{H_{12}}$$

با استفاده از معادلات 8-4-6 و 9-4-6 می توان نوشت:

$$\frac{\gamma_2^*}{\gamma_2} = \frac{H_{21}}{P_2^{sat}} = \lim \gamma_2 = \gamma_2^\infty = \frac{1.6}{1.33} = 1.203 \Rightarrow \ln \gamma_2^\infty = 0.1848$$

$$\frac{\gamma_1^*}{\gamma_1} = \frac{H_{12}}{P_1^{sat}} = \lim \gamma_1 = \gamma_1^\infty = \frac{2}{1.07} = 1.869 \Rightarrow \ln \gamma_1^\infty = 0.6255$$

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_1^\infty &= \alpha x_2^2 + \beta x_2^3 \xrightarrow{x_1 \rightarrow 0} \alpha + \beta = 0.6255 \\ \ln \gamma_2^\infty &= (\alpha + \frac{3}{2}\beta) x_1^2 - \beta x_1^3 \Rightarrow \alpha + \frac{\beta}{2} = 0.1848 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \alpha = -0.2559, \beta = 0.8814$$

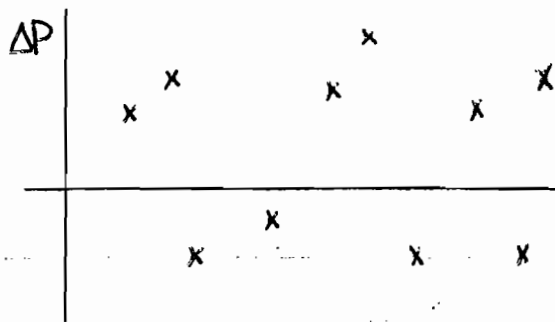
$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -0.2559 x_2^2 + 0.8814 x_2^3 \\ \ln \gamma_2 &= 1.0662 x_1^2 - 0.8814 x_1^3 \end{aligned} \right\} x_1 = x_2 = 0.5 \Rightarrow \begin{cases} \gamma_1 = 1.047 \\ \gamma_2 = 1.1693 \end{cases}$$

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat} = 0.5(1.047 \times 1.07 + 1.1693 \times 1.33) = 1.33$$

$$P y_1 = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} \Rightarrow y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P} = \frac{(0.5)(1.047)(1.07)}{1.33} = 0.421$$

$$y_2 = 1 - y_1 = 1 - 0.42 = 0.579$$





مطابق جدول اختلافات در داده‌های  $x$

است که اگر اختلافات را بر حسب  $\Delta P$  و  $x$

در نظر بگیریم به صورت روبرو خواهد شد:

این علامتهای  $(x)$  بیانگر میزان خطا است. برای هر مرتبه اگر برای  $x$  های مختلف مقادیر  $\Delta P$  مقدارهای منفی و مثبت توأماً باهم داشته باشد یعنی عملیات مادرست است و بنابرین تمام مقادیر مثبت و یا تمام مقادیر منفی شوند بدین معنی است که محاسبات ما مادرست بوده است. در جدول منفی قبل دما مشخص است و فشار تجربی معلوم می‌شود با اعمال مراحل گفته شده می‌توان رابطه انرژی گیبس اضافی (Excess) را مطابق رابطه زیر بدست آورد:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 [A' + B'(x_1 - x_2)]$$

در این رابطه مقادیر  $A'$  و  $B'$  به صورت روبرو

|      | 25°C     | 35°C     | 45°C    |
|------|----------|----------|---------|
| $A'$ | 0.45598  | 0.42463  | 0.40085 |
| $B'$ | -0.01815 | -0.01627 | 0.02186 |

بدست آمده است و از آن طریق  $x$  و  $y$

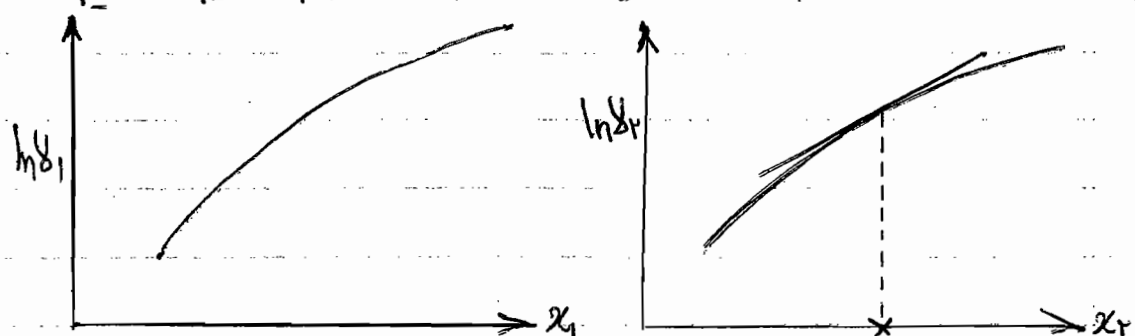
و سایر معادلات را به همین طریق بدست آورد.

در معادلات گیبس - دوهم به جز بدست آوردن یک ضریب فعالیت یک ترکیب با استفاده از ضریب فعالیت دیگری می‌توان از معادلات گیبس - دوهم قابل اعتقاد بودن آن را هم بررسی کرد به طوری که با هم دیگر رابطه منطقی داشته باشند مثلاً اطلاعات تعادلی  $x$  و  $y$  را دارند و بر اساس آن محاسباتی انجام داد که  $x$  ها و  $y$  ها قابل اعتقادند و یا خیر که یک راه آن استفاده از گیبس - دوهم در فشار

بررسی  
درستی  
ضریب  
اکتیویته

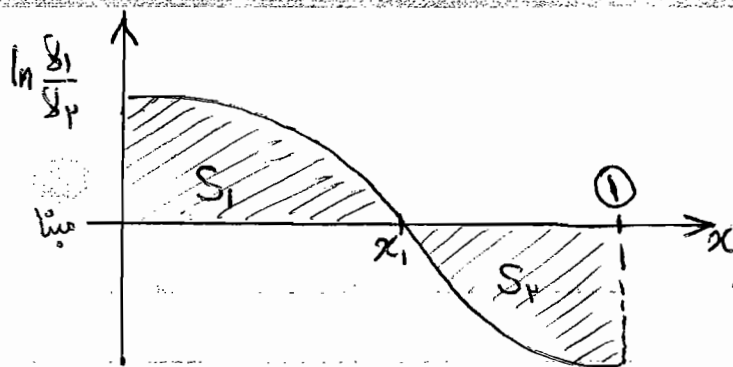
پایه است که داریم:  
و گاهی اوقات  $\ln a_1$  بر حسب  $x_1$  و  $\ln a_2$  بر حسب  $x_2$  را رسم می‌کنیم که داریم:

$$x_1 \frac{d \ln a_1}{d x_1} = x_2 \frac{d \ln a_2}{d x_2}$$



برای  $x_2$  معادل  $x_1$  را حساب می‌کنیم  $(x_2 = 1 - x_1)$

وقتی نمودار را رسم کردیم معادل  $x_1$  و  $x_2$  را حساب می‌کنیم و در یک نقطه شیب آن را بدست می‌آوریم سپس این کار را برای چند نقطه دیگر نیز حساب می‌کنیم چک کردن رابطه به صورت نقطه به نقطه کار ساده‌ای نیست و ممکن است در نقاط عیانی رفتار قابل پیش بینی نباشد. بنا برین

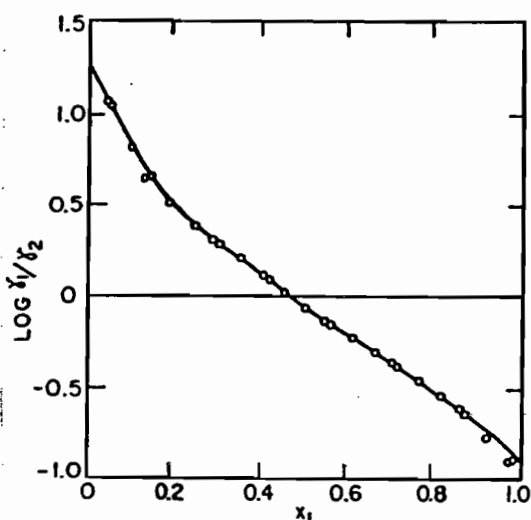


از انتگرال گیری استفاده می کنند مطابق

منحنی روبرو برای داشتن حداقل خطای بایدست:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx = 0 \leftarrow S_1 = S_2$$

در انتگرال منحنی  $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  صفر می شود



به این روشی که در بالا بیان شد تست انتگرالی منحنی

می گویند. در شکل روبرو نسبت ضرایب انبساطی را ملاحظه می کنید

این داده های تجربی در دمای ۳۵ تا ۳۰ درجه برای اتانول را

و متیل سیکلوهگزان داده شده است. در این نمودار اگر نگاه کنیم

را در نظر بگیریم و سطح زیر نمودار برابر باشد آنگاه می توان گفت که

اطلاعات قابل اعتماد هستند که در آن صورت چند اشکال وجود دارد:

مشکل اول ← طبق تعریف نسبت  $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  به صورت زیر است:

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\phi_1 y_1}{x_1 f_1^0} \cdot \frac{\phi_2 y_2}{x_2 f_2^0}$$

همانطور که ملاحظه می شود نسبت  $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  تابع فشار نیست و اگر اندازه گیری فشار مشکل داشته باشد در این

نسبت دیده نمی شود در حالی که این ترکیب به دلیل افتلا در اندازه گیری فشار دچار خطا شده است.

مشکل دوم ← نسبت  $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  حساسیت را به دما کم می کند ولی اگر خطایی در اندازه گیری دما وجود داشته

باشد این نسبت نشان نمی دهد.

مشکل سوم ← در این روش اطلاعات را نسبت به همدیگر حساب می کنیم که اگر  $\gamma_1$  و  $\gamma_2$  مشکل باشند

ولی نسبت آنها خطا همدیگر را از بین می برد پس یکدستی آن حساب نمی شود و فقط نسبت  $\gamma_1/\gamma_2$

می شود و برای بررسی با Area test (محاسبه مجموع سطح زیر نمودار) بنواسیم  $\gamma_1$  و  $\gamma_2$

را حساب کنیم می بایست ۳ کار زیر را به ترتیب انجام بدهیم.

① مقادیر P و x و y را در دماهای ثابت اندازه گیری کنیم.

② با ثابت نگه داشتن ۲ پارامتر از ۳ پارامتر P و x و y در هر مرحله سعی را از طریق معادلات

Gibbs — Douhem می توان بدست آورد و با مقادیر واقعی چک کرد.

③ اختلاف بین پارامترهای تجربی و محاسباتی باید حداقل گردد.

با انجام این ۳ مرحله مشکلات Area test (محاسبه مجموع سطح زیر نمودار) را از بین می بریم. تمام

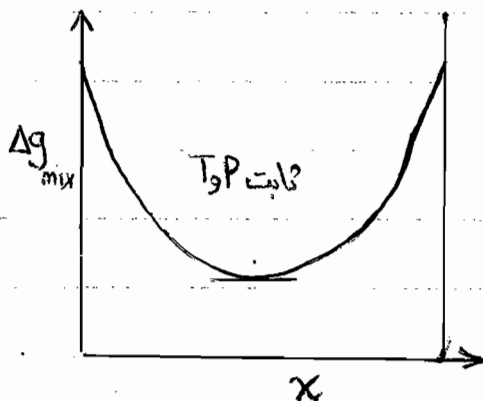
آنچه گفته شد برای ترکیب ① و ② زمانی است که خلالت نداشته باشیم. چنانچه مخلوط ماحالیت

داشته باشد این روابط معین نخواهند بود. در یک خاص اگر انرژی گیبس حداقل داشته باشیم

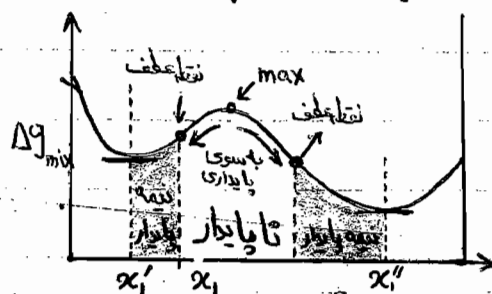
پایداری در مخلوط داریم. اگر چند نقطه  $\min$  داشته باشیم، پایداری متفاوتی داریم که در بین  $\min$  ها مشکل داریم. اگر  $y_{mix}$  را بخواهیم حساب کنیم داریم:

$$y_{mix} = x_1 g_i^{خالص} + x_2 g_j^{خالص} + \Delta g \rightarrow \boxed{\text{انحراف به خاطر غیر ایده آل بودن ظاهر می شود}}$$

اگر  $\Delta g$  را نسبت به  $x_1$  رسم کنیم داریم:



این سیستم همیشه پایدار است چون  $\min$  دارد و در تمام بازه  $x$  پایدار است. ولی گاهی اوقات منحنی به صورت زیر در می آید:

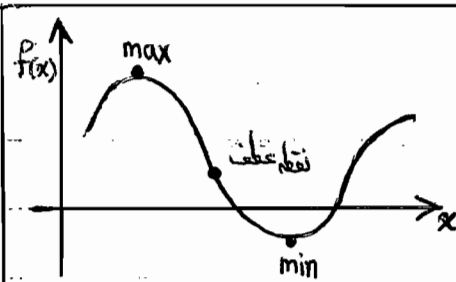


در نمودار بالا در محدوده نقاط  $\min$  تا نقطه عطف منحنی رفتار مخلوط شروع به ناپایداری می کند و از نقطه عطف منحنی سیستم ناپایدار می شود به گونه ای که در  $\max$  حد کثر ناپایداری را داریم. از این رو عملاً نقاط عطف، نقاطی هستند که ناپایداری را تعیین می کنند و با رابطه زیر بیان می شود:

$$\left. \frac{\partial^2 \Delta g_{mix}}{\partial x^2} \right|_{T,P} = 0$$

### یادآوری

نمودار یک تابع فرضی  $f(x)$  به صورت روبرو است:

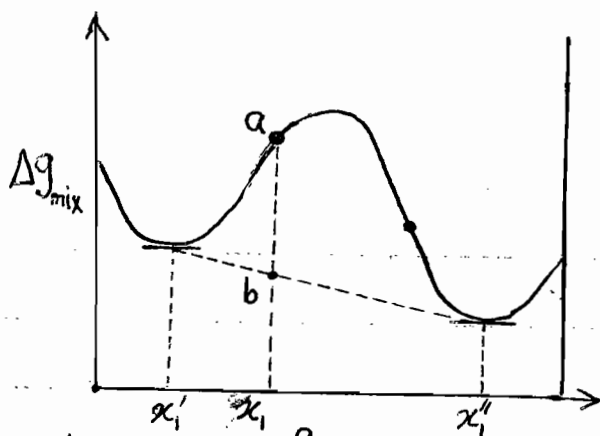


در این نمودار ۳ نقطه دارای اهمیت هستند. نقاط  $\max$  و  $\min$  و عطف که برای تعیین هر کدام می بایست دیفرانسیل گرفت. برای تعیین نقاط  $\max$  و  $\min$  می بایست از تابع نسبت به  $x$  مشتق گرفت و بعد مطابق جدول روبرو آن را در نواحی مختلف مورد بررسی کرد. در نقاط  $\frac{\partial f(x)}{\partial x}$  برابر صفر است:

| $x$    | $\frac{\partial f(x)}{\partial x} = 0$ | $\frac{\partial f(x)}{\partial x} = 0$ |
|--------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| $f(x)$ | +                                      | -                                      |
|        | $\nearrow$                             | $\searrow$                             |
|        | $\max$                                 | $\min$                                 |

جهت  $(\rightarrow)$  به خوبی رفتار تابع را مشخص می نماید. در نقطه عطف نیز رفتار تابع تغییر می کند. در شکل بالا مشاهده می شود که پس از نقطه عطف تابع از مسیر رو به بالا به پایین خود منحرف شده و تمایل به بالا پیدا می کند. برای تعیین نقطه عطف نیز داریم:

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} = 0$$



حال منحنی دیگری را به صورت روبرو در نظر می گیریم:  
اگر  $a$  داشته باشیم در نا پایداری هستیم و سیستم آفازی می گردد. در نقاط  $\min$  نیز بسته به سطح نقطه مذکور پایداری سیستم مشخص می شود به گونه ای که هر چه

$\min$  پایین تر باشد، پایداری سیستم نیز بیشتر می شود. مقدار انرژی  $g_{mix}(a)$  به صورت زیر حساب می شود:

$$g_{mix}(a) = x_1 g_1^{خالص} + x_2 g_2^{خالص} + \Delta g_a$$

$$g_{mix}(b) = x_1 g_1^{خالص} + x_2 g_2^{خالص} + \Delta g_b$$

همچنین در نقطه  $b$  نیز داریم:

اگر در نقطه  $a$  باشیم سیستم ۲ فاز می شود که یک مایع با فاز  $x_1'$  و  $x_1$  داریم که در آن نقطه  $g_{mix}^{(a)} > g_{mix}^{(b)}$  خواهد شد بنابراین  $\Delta g$  فرق می کند. اگر  $\Delta g$  در نقطه  $b$  باشد تفکیک نمی شود. چون از نا پایداری کامل متداری پایین تر است و این نا پایداری نسبی است و به محلول پایداری تبدیل نمی شود. آنچه اهمیت دارد تغییر شیب منحنی است که این تغییر شیب باعث پایداری می شود که تغییر شیب آن عبارتست از:

$$\left( \frac{\partial^2 g_{mix}}{\partial x^2} \right)_{T,P} < 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial^2 \Delta g_{mix}}{\partial x^2} \right)_{T,P} < 0$$

در شکل روبرو انرژی گیبس مولی را برای مخلوط شدن

و نمودار  $T-x$  را برای مخلوط فشار ثابت بیان

کنده است. در این نمودار  $T_1$  برای جزء حل شدنی

و  $T_2$  برای مجموع ماده حل شدنی است. تغییرات

$\Delta g$  سیستم ۲ جزئی به  $x$  رسم شده است و در

قسمتهای نا پایداری و پایداری مشخص شده

است. معمولاً اگر این منحنی ها به صورت دما و

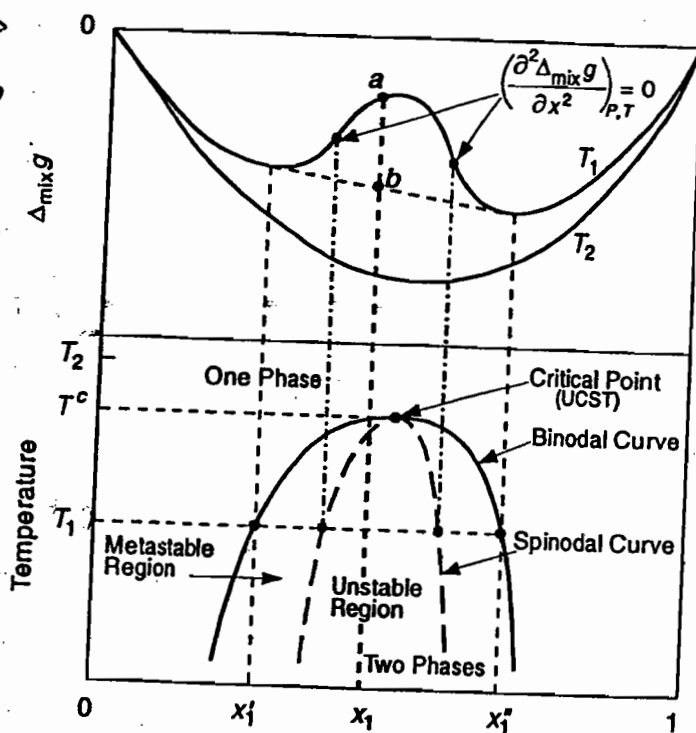
$x$  رسم شود (نموداری که در پایین شکل روبرو

مشخص شده است) مشاهده می شود که در نقاط

بهرانی نمودار (دما- $x$ ) ما حد کمترین نا پایداری

را داریم. البته نباید گفته شود که هر چه از نقطه بهرانی

دور تر شویم پایداری بیشتر دارد. در دماهای بالاتر از دمای بهرانی



در حالت غیر پایدار هم سیستم تک فاز پایدار حاصل می شود که این معادلات با در نظر گرفتن  $g^E$  به صورت زیر تصحیح می گردد:

$$\left( \frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} + RT \left( \frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) < 0$$

اگر  $g^E$  را داشته باشیم مثل معادلات مارگولس که داریم:  $g^E = A x_1 x_2$  کافی است در رابطه  $\left( \frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2} \right)$  قرار بدهیم و آنگاه داریم:

$$\left. \frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2} \right|_{T,P} = -2A$$

بنابراین رابطه ای که در بالای صفحه گفته شد به صورت زیر در می آید:

$$-2A + RT \left( \frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) < 0 \longrightarrow 2A > RT \left( \frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right)$$

$$\Rightarrow 2A > \frac{RT}{x_1 x_2} \Rightarrow \boxed{A > \frac{RT}{2 x_1 x_2}}$$

حدقل مقادیری که برای  $x_1$  و  $x_2$  می توان در نظر گرفت (۵/۵) است. بنابراین:

$$A > 2RT \longrightarrow \boxed{\frac{A}{RT} > 2} \longrightarrow \text{سیستم ناپایدار می شود}$$

معادلات دیگری برای سیستم فوگسته شده است که به کمک آن مرز ناپایداری را حساب می کنیم. به طور کلی مرز

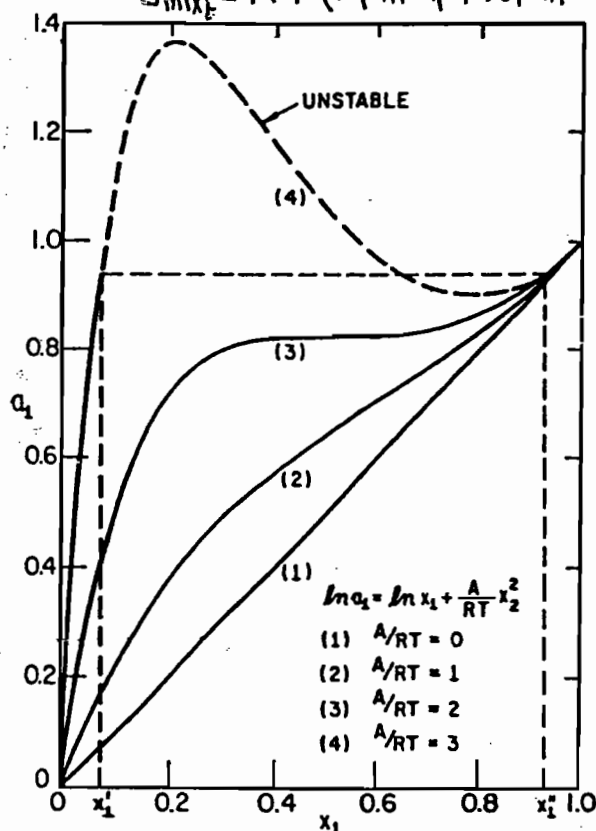
پایداری و ناپایداری به صورت زیر حساب می شود:

$$\left( \frac{\partial^2 g_{mix,t}}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} < 0$$

$$\text{و یا } \left( \frac{\partial^2 \Delta_{mix} g}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} < 0$$

اگر  $g_{mix}$  به صورت زیر باشد داریم:

$$g_{mix,t} = RT(x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2) + x_1 g_1^{\text{خالص}} + x_2 g_2^{\text{خالص}}$$



عاسیس برای اولیه ناپایداری ها روابط زیر را در نظر

$$\text{می گیریم: } \left( \frac{\partial^2 \ln a_1}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} = 0 \text{ و } \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0$$

اکنون ترکیب (۱) برای محلول ۲ گانه ما به معادله مختلف  $\frac{A}{RT}$  است. معنی (۳) بیانگر آغاز ناپایداری

است. در این نمودار معادله  $a_1$  بر حسب  $x_1$  رسم شده.

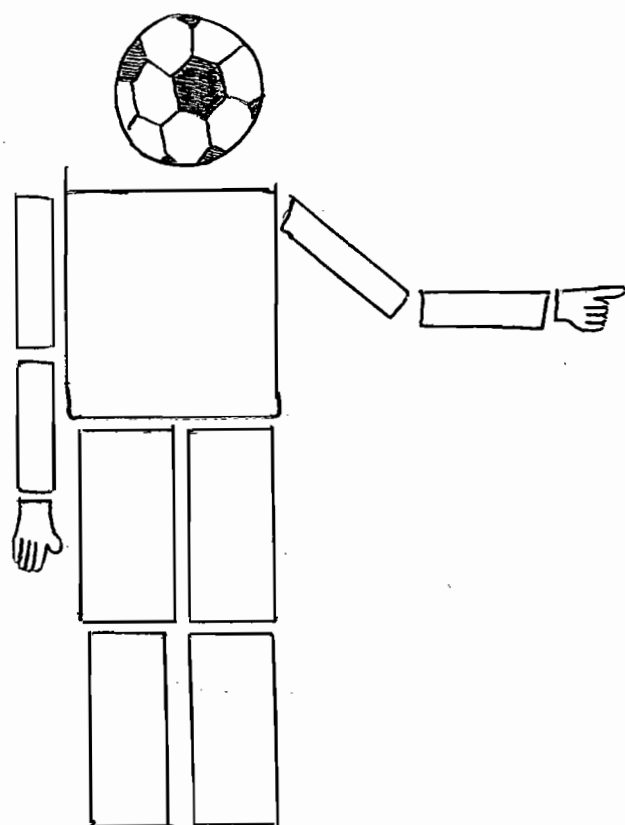
برای قسمت (۱) معادله  $a_1$  و  $x_1$  کاملاً با هم برابر است.

با افزایش نسبت  $\frac{A}{RT}$  سیستم ناپایدار می شود و

در حالت ناپایداری دارای max و min می گردد.

بنابراین به صورت ۲ های نامعلوم درمی آید.

با داشتن مقادیر کمیته بر حسب ۱ می توان محدوده را هم مشخص کرد که به ۲ معلول با ۲ ترکیب درسد درست می آید که در معلول ۲ جری بررسی می کنیم . برای معلولها با تعداد اجزاء بیشتر هم گامان همین عملیات قابل انجام است منتی با روابطی گوناگون و متفاوت که بررسی آنها حیدان ضرورتی ندارد \*



تهیه و تنظیم :  
مسعود زمانی

**Table 2-1** Some important thermodynamic relations for a homogeneous closed system.**Definition of  $H$ ,  $A$ , and  $G$** 

$$H = U + PV$$

$$A = U - TS$$

$$G = U + PV - TS = H - TS = A + PV$$

**Fundamental Equations**

$$dU = TdS - PdV \quad dA = -SdT - PdV$$

$$dH = TdS + VdP \quad dG = -SdT + VdP$$

**Extensive Functions as Thermodynamic Potentials**

$$dU_{S,V} \leq 0 \quad dA_{T,V} \leq 0$$

$$dH_{S,P} \leq 0 \quad dG_{T,P} \leq 0$$

**Maxwell Relations Resulting from the Fundamental Equations**

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

**Identities Resulting from the Fundamental Equations**

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

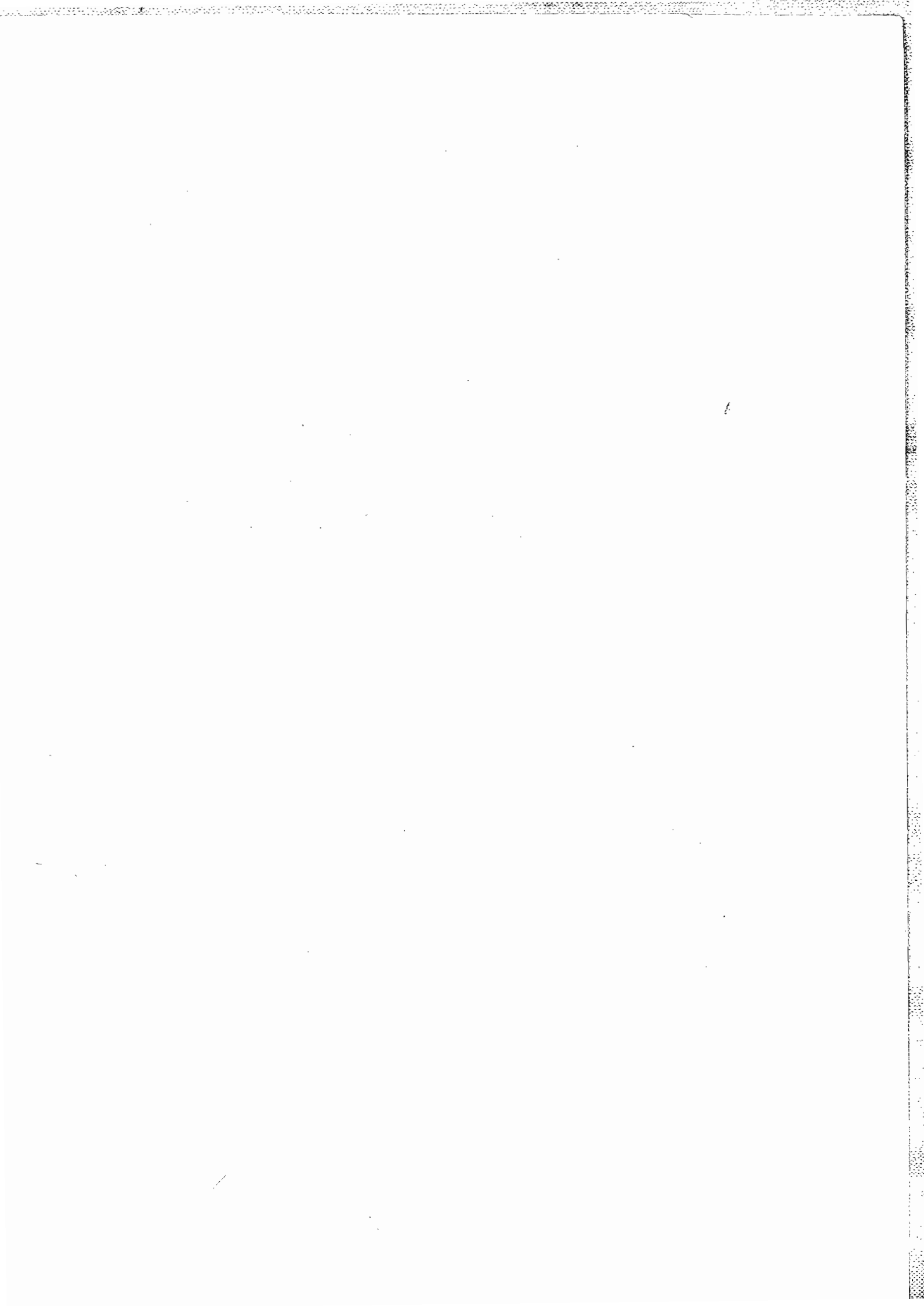
$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

**Heat Capacities**

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$



## Conversion Factors and Constants

### SI Units and Conversion Factors

Table J-1 shows the basic units and some derived units of the International System of Units (SI).<sup>1</sup> The main advantage of this system is internal coherence; i.e., no conversion factors are needed when using basic or derived SI units.

**Table J-1** Basic and derived SI units.

| Quantity                  | SI unit                       | Symbol            |
|---------------------------|-------------------------------|-------------------|
| <i>Basic</i>              |                               |                   |
| Length                    | meter                         | m                 |
| Mass                      | kilogram                      | kg                |
| Time                      | second                        | s                 |
| Electric current          | ampere                        | A                 |
| Thermodynamic temperature | kelvin                        | K                 |
| Amount of substance       | mole                          | mol               |
| Luminous intensity        | candela                       | cd                |
| <i>Derived</i>            |                               |                   |
| Force                     | newton (kg m/s <sup>2</sup> ) | N                 |
| Energy                    | joule (N m)                   | J                 |
| Pressure                  | pascal (N/m <sup>2</sup> )    | Pa                |
| Power                     | watt (J/s)                    | W                 |
| Volume                    | cubic meter                   | m <sup>3</sup>    |
| Density                   | kilogram/cubic meter          | kg/m <sup>3</sup> |

<sup>1</sup> A guide for using the SI system is given by B. N. Taylor, 1995, NIST Special Publication 811, Washington: U.S. Government Printing Office.

In SI, mass is expressed in kilograms, force in newtons, and pressure in newtons per square meter (pascal). Usually, a prefix is attached to SI units. Common prefixes for powers of ten are listed in Table J-2.

**Table J-2** SI prefixes.

| Factor    | Prefix       | Symbol   |
|-----------|--------------|----------|
| $10^9$    | <b>giga</b>  | <b>G</b> |
| $10^6$    | <b>mega</b>  | <b>M</b> |
| $10^3$    | <b>kilo</b>  | <b>k</b> |
| $10^{-1}$ | <b>deci</b>  | <b>d</b> |
| $10^{-2}$ | <b>centi</b> | <b>c</b> |
| $10^{-3}$ | <b>milli</b> | <b>m</b> |
| $10^{-6}$ | <b>micro</b> | $\mu$    |
| $10^{-9}$ | <b>nano</b>  | <b>n</b> |

Because other units remain in common usage, Table J-3 gives conversion factors to SI units for selected quantities.

**Table J-3** Conversion factors to SI units for selected quantities.

| To convert from:                                               | To:                     | Multiply by: <sup>§</sup>  |
|----------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------|
| ångstrom                                                       | meter                   | $1.000000 \times 10^{-10}$ |
| atmosphere (standard)                                          | pascal                  | $1.0132500 \times 10^5$    |
| bar                                                            | pascal                  | $1.000000 \times 10^5$     |
| barrel (for petroleum, 42 gallons)                             | meter <sup>3</sup>      | $1.5898729 \times 10^{-1}$ |
| British thermal unit (Btu <sub>IT</sub> , International Table) | joule                   | $1.0550559 \times 10^3$    |
| British thermal unit (Btu <sub>th</sub> , thermochemical)      | joule                   | $1.0543503 \times 10^3$    |
| Btu <sub>IT</sub> /(pound-mass·°F)                             | joule/(kilogram·kelvin) | $4.1868000 \times 10^3$    |
| Btu <sub>th</sub> /(pound-mass·°F)                             | joule/(kilogram·kelvin) | $4.1840000 \times 10^3$    |
| Btu <sub>IT</sub> /second                                      | watt                    | $1.0550559 \times 10^3$    |
| calorie (cal <sub>IT</sub> , International Table)              | joule                   | $4.1868000 \times 10^0$    |
| calorie (cal <sub>th</sub> , thermochemical)                   | joule                   | $4.1840000 \times 10^0$    |
| cal <sub>IT</sub> /(gram·°C)                                   | joule/(kilogram·kelvin) | $4.1868000 \times 10^3$    |
| cal <sub>th</sub> /(gram·°C)                                   | joule/(kilogram·kelvin) | $4.1840000 \times 10^3$    |
| centimeter of water (4°C)                                      | pascal                  | $9.80638 \times 10^1$      |
| centipoise                                                     | pascal·second           | $1.000000 \times 10^{-3}$  |
| degree Fahrenheit (°F)                                         | kelvin                  | $T_K = (T_F + 459.67)/1.8$ |
| degree Rankine (°R)                                            | kelvin                  | $1/1.8$                    |
| dyne                                                           | newton                  | $1.000000 \times 10^{-5}$  |
| erg                                                            | joule                   | $1.000000 \times 10^{-7}$  |

| To convert from:                     | To:                         | Multiply by: <sup>§</sup> |
|--------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| electron volt (eV)                   | joule                       | 1.602177E-19              |
| fluid ounce (U.S.)                   | meter <sup>3</sup>          | 2.9573530E-05             |
| foot                                 | meter                       | 3.0480000*E-01            |
| foot-pound-force                     | joule                       | 1.3558179E+00             |
| gallon (U.S. liquid)                 | meter <sup>3</sup>          | 3.7854118E-03             |
| horsepower <sup>#</sup>              | watt                        | 7.4569987E+02             |
| inch                                 | meter                       | 2.5400000*E-02            |
| kilogram-force                       | newton                      | 9.8066500*E+00            |
| kilogram-force/cm <sup>2</sup>       | pascal                      | 9.8066500*E+04            |
| liter                                | meter <sup>3</sup>          | 1.0000000*E-03            |
| mile (U.S. statute)                  | meter                       | 1.6093440*E+03            |
| mile/hour                            | meter/second                | 4.4704000*E-01            |
| millimeter of mercury (0°C)          | pascal                      | 1.3332237E+02             |
| pint (U.S. liquid)                   | meter <sup>3</sup>          | 4.7317647E-04             |
| pound-force-second/foot <sup>2</sup> | pascal-second               | 4.7880258E+01             |
| pound-mass (lbm avoirdupois)         | kilogram                    | 4.5359237*E-01            |
| pound-mass/foot <sup>3</sup>         | kilogram/meter <sup>3</sup> | 1.6018463E+01             |
| pound-mass/(foot-second)             | pascal-second               | 1.4881639E+00             |
| psia                                 | pascal                      | 6.8947573E+03             |
| quart (U.S. liquid)                  | meter <sup>3</sup>          | 9.4635295E-04             |
| ton (long, 2240 lbm)                 | kilogram                    | 1.0160469E+03             |
| ton (short, 2000 lbm)                | kilogram                    | 9.0718474*E+02            |
| torr (mmHg, 0°C)                     | pascal                      | 1.3332237E+02             |
| watt-hour                            | joule                       | 3.6000000*E+03            |
| yard                                 | meter                       | 9.1440000*E-01            |

<sup>§</sup> An asterisk after the seventh decimal place indicates that the conversion factor is exact and all subsequent digits are zero.

<sup>#</sup> 1 horsepower = 550 foot-pound-force/second.

## Some Fundamental Constants in Various Units

Acceleration of gravity,  $g$   
m s<sup>-2</sup>

9.80665

Atomic Mass Unit,  $amu$   
kg

$1.66054 \times 10^{-27}$

Avogadro's constant,  $N_A$   
mol<sup>-1</sup>

$6.02214 \times 10^{23}$

Boltzmann's constant,  $k$ 

|                     |                           |
|---------------------|---------------------------|
| $\text{J K}^{-1}$   | $1.38066 \times 10^{-23}$ |
| $\text{erg K}^{-1}$ | $1.38066 \times 10^{-16}$ |
| $\text{eV K}^{-1}$  | $8.61739 \times 10^{-5}$  |

Electron charge,  $e$ 

|   |                           |
|---|---------------------------|
| C | $1.60218 \times 10^{-19}$ |
|---|---------------------------|

Gas constant,  $R$ 

|                                                                          |                        |
|--------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$                                        | 8.31451                |
| $\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$                            | 8.31451                |
| $\text{atm cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$                          | 82.0578                |
| $\text{atm liter mol}^{-1} \text{K}^{-1}$                                | 0.0820578              |
| $\text{atm ft}^3 \text{lb-mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{R}^{-1}$        | 0.7302                 |
| $\text{bar cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$                          | 83.1451                |
| $\text{Btu}_{\text{IT}} \text{lb-mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{R}^{-1}$ | 1.98592                |
| $\text{cal}_{\text{th}} \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$                   | 1.98721                |
| $\text{erg mol}^{-1} \text{K}^{-1}$                                      | $8.31451 \times 10^7$  |
| $\text{hp}\cdot\text{h lb-mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{R}^{-1}$        | $7.805 \times 10^{-4}$ |
| $\text{kW}\cdot\text{h lb-mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{R}^{-1}$        | $5.820 \times 10^{-4}$ |
| $\text{mmHg liter mol}^{-1} \text{K}^{-1}$                               | 62.3640                |
| $\text{psia ft}^3 \text{lb-mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{R}^{-1}$       | 10.73                  |

Permittivity of vacuum,  $\epsilon_0$ 

|                                          |                           |
|------------------------------------------|---------------------------|
| $\text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$ | $8.85419 \times 10^{-12}$ |
|------------------------------------------|---------------------------|

Planck's constant,  $h$ 

|     |                           |
|-----|---------------------------|
| J s | $6.62608 \times 10^{-34}$ |
|-----|---------------------------|

## Critical Constants and Acentric Factors for Selected Fluids

**Table J-4** Critical temperature, pressure and volume and acentric factors for selected fluids.<sup>2</sup>

|                 | $T_c$ (K) | $P_c$ (bar) | $v_c$ ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) | $\omega$ |
|-----------------|-----------|-------------|-----------------------------------------|----------|
| <i>Elements</i> |           |             |                                         |          |
| Argon           | 150.8     | 48.7        | 74.9                                    | 0.001    |
| Bromine         | 588.      | 103.        | 127.2                                   | 0.108    |
| Chlorine        | 416.9     | 79.8        | 123.8                                   | 0.090    |
| Fluorine        | 144.3     | 52.2        | 66.3                                    | 0.054    |
| Helium-4        | 5.19      | 2.27        | 57.4                                    | -0.365   |

<sup>2</sup> Taken from a more complete list given in R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, 1987, *The Properties of Gases and Liquids*, 4<sup>th</sup> Ed. New York: McGraw-Hill.

|                                          | $T_c$ (K) | $P_c$ (bar) | $v_c$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) | $\omega$ |
|------------------------------------------|-----------|-------------|--------------------------------------------|----------|
| Hydrogen                                 | 33.0      | 12.9        | 64.3                                       | -0.216   |
| Iodine                                   | 819.      | 116.5       | 155                                        | 0.229    |
| Krypton                                  | 209.4     | 55.0        | 91.2                                       | 0.005    |
| Neon                                     | 44.4      | 27.6        | 41.6                                       | -0.029   |
| Nitrogen                                 | 126.2     | 33.9        | 89.8                                       | 0.039    |
| Oxygen                                   | 154.6     | 50.4        | 73.4                                       | 0.025    |
| Xenon                                    | 289.7     | 58.4        | 118.4                                      | 0.008    |
| <i>Hydrocarbons</i>                      |           |             |                                            |          |
| Acetylene                                | 308.3     | 61.4        | 112.7                                      | 0.190    |
| Benzene                                  | 562.1     | 48.9        | 259.                                       | 0.212    |
| <i>n</i> -Butane                         | 425.2     | 38.0        | 255.                                       | 0.199    |
| 1-Butene                                 | 419.6     | 40.2        | 240.                                       | 0.191    |
| Cyclobutane                              | 460.0     | 49.9        | 210.                                       | 0.181    |
| Cyclohexane                              | 553.8     | 40.7        | 308.                                       | 0.212    |
| Cyclopropane                             | 397.8     | 54.9        | 163.                                       | 0.130    |
| Ethane                                   | 305.4     | 48.8        | 148.3                                      | 0.099    |
| Ethylene                                 | 282.4     | 50.4        | 130.4                                      | 0.089    |
| <i>n</i> -Heptane                        | 540.3     | 27.4        | 432.                                       | 0.349    |
| <i>n</i> -Hexane                         | 507.5     | 30.1        | 370.                                       | 0.299    |
| Isobutane                                | 408.2     | 36.5        | 263.                                       | 0.183    |
| Isobutylene                              | 417.9     | 40.0        | 239.                                       | 0.194    |
| Isopentane                               | 460.4     | 33.9        | 306.                                       | 0.227    |
| Methane                                  | 190.4     | 46.0        | 99.2                                       | 0.011    |
| Naphthalene                              | 748.4     | 40.5        | 413.                                       | 0.302    |
| <i>n</i> -Octane                         | 568.8     | 24.9        | 492.                                       | 0.398    |
| <i>n</i> -Pentane                        | 469.7     | 33.7        | 304.                                       | 0.251    |
| Propadiene                               | 393.      | 54.7        | 162.                                       | 0.313    |
| Propane                                  | 369.8     | 42.5        | 203.                                       | 0.153    |
| Propylene                                | 364.9     | 46.         | 181.                                       | 0.144    |
| Toluene                                  | 591.8     | 41.0        | 316.                                       | 0.263    |
| <i>m</i> -Xylene                         | 617.1     | 35.4        | 376.                                       | 0.325    |
| <i>o</i> -Xylene                         | 630.3     | 37.3        | 369.                                       | 0.310    |
| <i>p</i> -Xylene                         | 616.2     | 35.1        | 379.                                       | 0.320    |
| <i>Miscellaneous inorganic compounds</i> |           |             |                                            |          |
| Ammonia                                  | 405.5     | 113.5       | 72.5                                       | 0.250    |
| Carbon dioxide                           | 304.1     | 73.8        | 93.9                                       | 0.239    |
| Carbon disulfide                         | 552.      | 79.0        | 160.                                       | 0.109    |
| Carbon monoxide                          | 132.9     | 35.0        | 93.2                                       | 0.066    |
| Carbon tetrachloride                     | 556.4     | 45.6        | 275.9                                      | 0.193    |
| Carbon tetrafluoride                     | 227.6     | 37.4        | 139.6                                      | 0.177    |

|                                         | $T_c$ (K) | $P_c$ (bar) | $v_c$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) | $\omega$ |
|-----------------------------------------|-----------|-------------|--------------------------------------------|----------|
| Chloroform                              | 536.4     | 53.7        | 238.9                                      | 0.218    |
| Hydrazine                               | 653.      | 147.        | 96.1                                       | 0.316    |
| Hydrogen chloride                       | 324.7     | 83.1        | 80.9                                       | 0.133    |
| Hydrogen fluoride                       | 461.      | 64.8        | 69.2                                       | 0.329    |
| Hydrogen sulfide                        | 373.2     | 89.4        | 98.6                                       | 0.081    |
| Nitric oxide                            | 180.      | 64.8        | 57.7                                       | 0.588    |
| Nitrous oxide                           | 309.6     | 72.4        | 97.4                                       | 0.165    |
| Sulfur dioxide                          | 430.8     | 78.8        | 122.2                                      | 0.256    |
| Sulfur trioxide                         | 491.0     | 82.1        | 127.3                                      | 0.481    |
| Water                                   | 647.3     | 221.2       | 57.1                                       | 0.344    |
| <i>Miscellaneous organic compounds</i>  |           |             |                                            |          |
| Acetaldehyde                            | 461.      | 55.7        | 154.                                       | 0.303    |
| Acetic acid                             | 592.7     | 57.9        | 171.                                       | 0.447    |
| Acetone                                 | 508.1     | 47.0        | 209.                                       | 0.304    |
| Acetonitrile                            | 545.5     | 48.3        | 173.                                       | 0.278    |
| Aniline                                 | 699.      | 53.1        | 274.                                       | 0.384    |
| <i>n</i> -Butanol                       | 563.1     | 44.2        | 275.                                       | 0.593    |
| Chlorobenzene                           | 632.4     | 45.2        | 308.                                       | 0.249    |
| Dichlorodifluoromethane<br>(Freon 12)   | 385.0     | 41.4        | 216.7                                      | 0.204    |
| Diethyl ether                           | 466.7     | 36.4        | 280.                                       | 0.281    |
| Dimethyl ether                          | 400.0     | 52.4        | 178.                                       | 0.200    |
| Ethanol                                 | 513.9     | 61.4        | 167.1                                      | 0.644    |
| Ethylene oxide                          | 469.      | 71.9        | 140.                                       | 0.202    |
| Isobutanol                              | 547.8     | 43.0        | 273.                                       | 0.592    |
| Isopropyl alcohol                       | 508.3     | 47.6        | 220.                                       | 0.665    |
| Methanol                                | 512.6     | 80.9        | 118.0                                      | 0.556    |
| Methyl chloride                         | 416.3     | 67.0        | 138.9                                      | 0.153    |
| Methyl ethyl ketone                     | 536.8     | 42.1        | 267.                                       | 0.320    |
| Phenol                                  | 694.2     | 61.3        | 229.                                       | 0.438    |
| 1-Propanol                              | 536.8     | 51.7        | 219.                                       | 0.623    |
| Pyridine                                | 620.0     | 56.3        | 254.                                       | 0.243    |
| Trichlorotrifluoroethane<br>(Freon 113) | 487.3     | 34.1        | 325.5                                      | 0.256    |
| Trichlorofluoromethane<br>(Freon 11)    | 471.2     | 44.1        | 247.8                                      | 0.189    |
| Trimethylamine                          | 433.3     | 40.9        | 254.                                       | 0.205    |

وبلاگ تخصصی مهندسی مکانیک  
[www.Mech-88.blogfa.com](http://www.Mech-88.blogfa.com)



