به نام خدا

ترمودینامیک تعادلات فازی

جلسات آنلاین

داودبیگی

ترمودینامیک تعادلات فازی

مرجع: کتاب ترمودینامیک ون نس بخش دوم:

فصل هشتم: تولید توان از گرما

فصل نهم: تبرید و مایع‌سازی

فصل دهم: تعادل بخار-مایع

فصل یازدهم: تئوری ترمودینامیک محلول‌ها

فصل دوازدهم: کاربردهای ترمودینامیک محلول‌ها

فصل سیزدهم: تعادل شیمیایی-واکنشی

نیروگاه بخار:

سیکل کارنوی برگشت‌پذیر از دو مرحله ایزوترمال و دو مرحله آدیاباتیک تشکیل شده است. در مرحله ایزوترمال در دمای بالا، T_H، گرمای $|Q_H|$ توسط سیال عامل جذب شده و در مرحله ایزوترمال در دمای پایین، T_c، گرمای $|Q_H|$ توسط سیال دفع می‌شود. کار تولید شده برابر $|W| = |Q_H| + |Q_c|$ و بازدهی گرمایی موتور کارنو بصورت زیر می‌باشد:

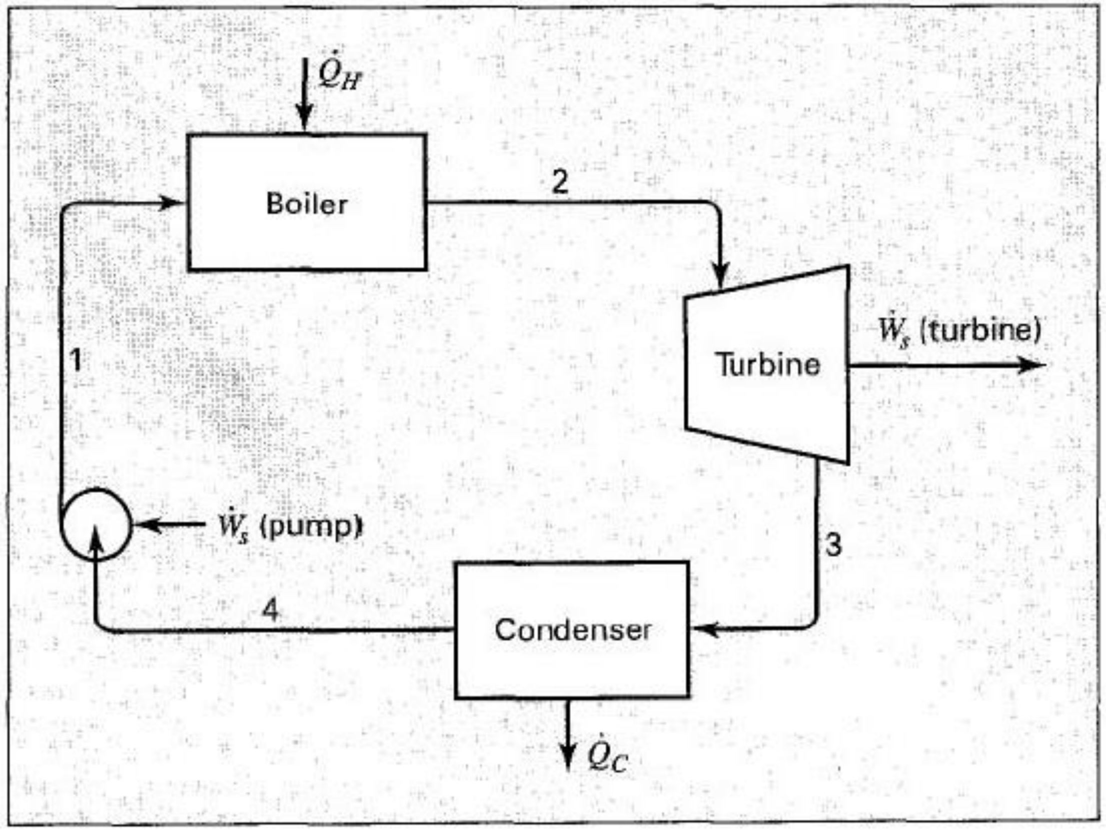
$$\eta = \frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_c}{T_H}$$

دما بر حسب کلوین

افزایش T_H و یا کاهش T_c موجب افزایش بازدهی خواهد شد.

- راندمان این سیکل مستقل از نوع سیال است و فقط به دماهای بالا و پایین سیکل بستگی دارد. البته درر عمل بازدهی از این مقدار کمتر است (به دلیل برگشت‌ناپذیری‌ها).

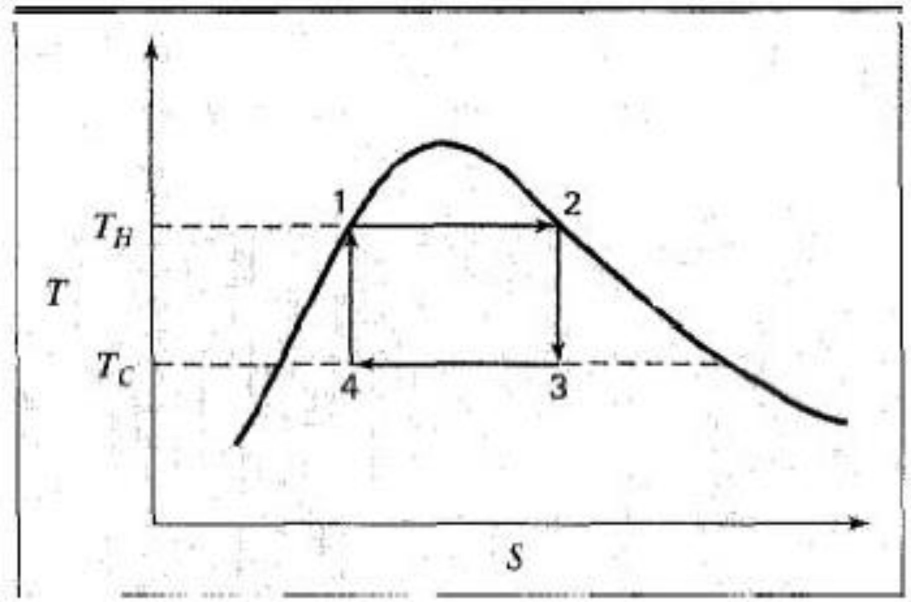
نیروگاه ساده بخاری:



شکل بالا یک فرآیند حالت پایا جریان پایا را نشان می‌دهد که در آن بخاری که در بویلر تولید شده در یک توربین آدیاباتیک منبسط می‌شود و کار تولید می‌کند. بخار خارج شده از توربین به کندانسور رفته و سپس بصورت آدیاباتیک دوباره به بویلر پمپ می‌شود.

کار تولید شده توسط توربین خیلی بیشتر از کار مورد نیاز پمپ است و توان خروجی کلی برابر اختلاف بین گرمای ورودی به بویلر، $|Q_H|$، و گرمای خارج شده از کندانسور، $|Q_c|$می‌باشد.

شکل زیر نمودار T-S را برای فرآیند کارنو نشان می‌دهد:



2 → 1: فرآیند تبخیر در بویلر لتفاق می‌افتد (مایع اشباع در دمای ثابت T_H گرما جذب می‌کند و بخار اشباع تولید می‌شود.

3 → 2: انبساط برگشت‌پذیر آدیاباتیک بخار اشباع در منطقه دوفازی و تولید مخلوطی از مایع و بخار اشباع در دمای T_c.

4 → 3: چگالش جزئی که در آن گرما در دمای T_c خارج می‌شود.

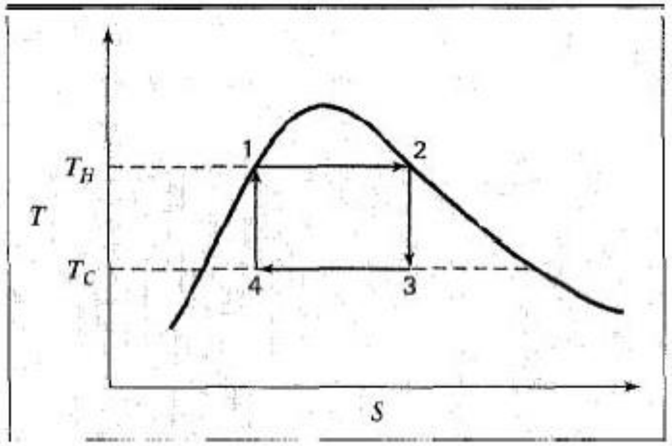
1 → 4: رسیدن چرخه به نقطه اول، تولید مایع اشباع در نقطه ۱. این مرحله بصورت ایزنتروپیک بوده که با خط عمودی نشان داده شده است.

سیکل کارنو به دلایل زیر قابلیت اجرایی ندارد و در عمل نمی‌توان به ان رسید.

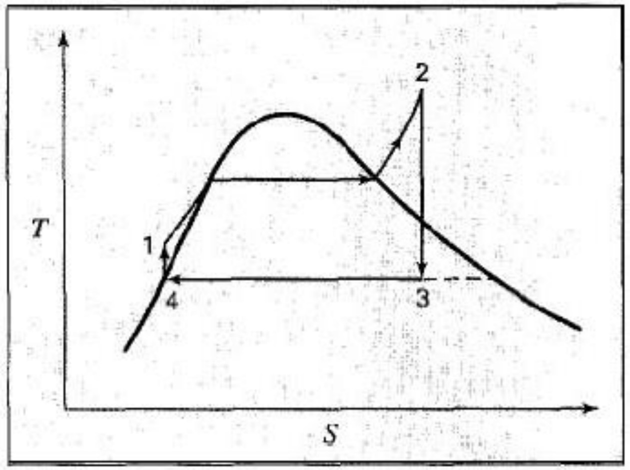
۱. در حالت ورود به پمپ آب در حالت دوفازی است که مشکلاتی را برای پمپ به همراه خواهد داشت.
۲. در خروجی توربین کیفیت بخار بسیار پایین است که باعث افزایش رطوبت در پره توربین و خوردگی پره‌ها می‌شود.
۳. خروجی بویلر در حالت بخار اشباع است و توان تولید شده علیرغم بازدهی بالا، پایین است.

به دلیل مشکلات گفته شده برای سیکل کارنو، مدلی جایگزین با عنوان سیکل رنکین معرفی شده است که با مدل قبلی دو تفاوت دارد:

الف) بخار تولید شده مرحله ۲ بصورت مافوق گرم است و ب) در نقطه ۴ شاهد چگالش کامل هستیم.



سیکل کارنو



سیکل رنکین

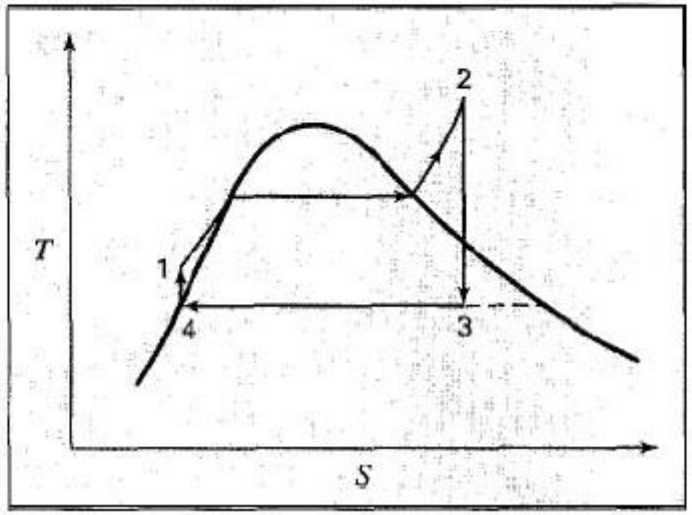
مراحل سیکل رنکین:

$2 \rightarrow 1$: فرآیند گرمایش فشار ثابت در بویلر. این مرحله شامل سه قسمت می‌باشد: گرمایش مایع مادون سرد تا دمای اشباع، نبخیر در دما و فشار ثابت، گرم شدن تا دمای بخار مافوق گرم.

$3 \rightarrow 2$: انبساط آدیاباتیک برگشت‌پذیر (ایزنتروپیک) بخار در توربین تا فشار کندانسور. این مرحله نمودار اشباع را قطع کرده و خروجی آن مرطوب می‌باشد.

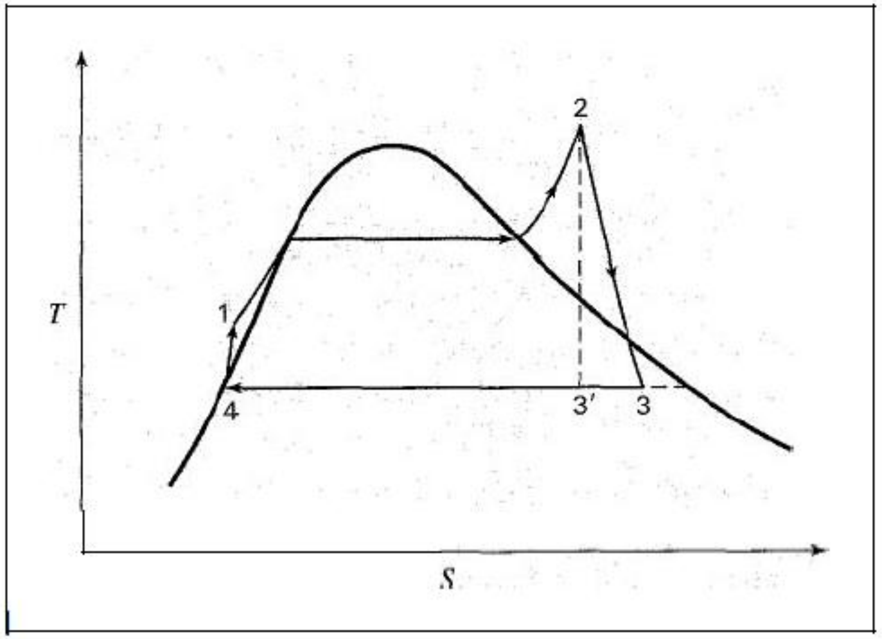
$4 \rightarrow 3$:فرآیند دما ثابت و فشار ثابت در کندانسور و تولید مایع اشباع در نقطه ۴.

$1 \rightarrow 4$:فرآیند آدیاباتیک برگشت‌پذیر که شامل پمپ کردن مایع اشباع تا فشار بویلر و تولید مایع مادون سرد می‌باشد.



اثرات برگشت‌ناپذیری‌ها را در شکل در مراحل $1 \rightarrow 4$و $3 \rightarrow 2$ مشاهده می‌کنید. در این سیکل خطوط دیگر عمودی نیستند و بصورتی هستند که در جهت افزایش آنتروپی حرکت می‌کنند. خروجی توربین همچنان مرطوب است. اما محتوای رطوبت کمتر از ده درصد است که در این رطوبت مشکلات خوردگی چندان جدی نیست.

اثرات برگشت‌ناپذیری‌ها را در شکل در مراحل $1 \rightarrow 4$و $3 \rightarrow 2$ مشاهده می‌کنید. در این سیکل خطوط دیگر عمودی نیستند و بصورتی هستند که در جهت افزایش آنتروپی حرکت می‌کنند. خروجی توربین همچنان مرطوب است. اما محتوای رطوبت کمتر از ده درصد است که در این رطوبت مشکلات خوردگی چندان جدی نیست.



بویلر گرما را از سوخت به چرخه داده و کندانسور گرما را از چرخه به محیط می‌دهد. با صرفنظر از تغییرات انرژی‌های جنبشی و پتانسیل داریم:

$$\dot{Q} = \dot{m}\Delta H \quad , \qquad Q = \Delta H$$

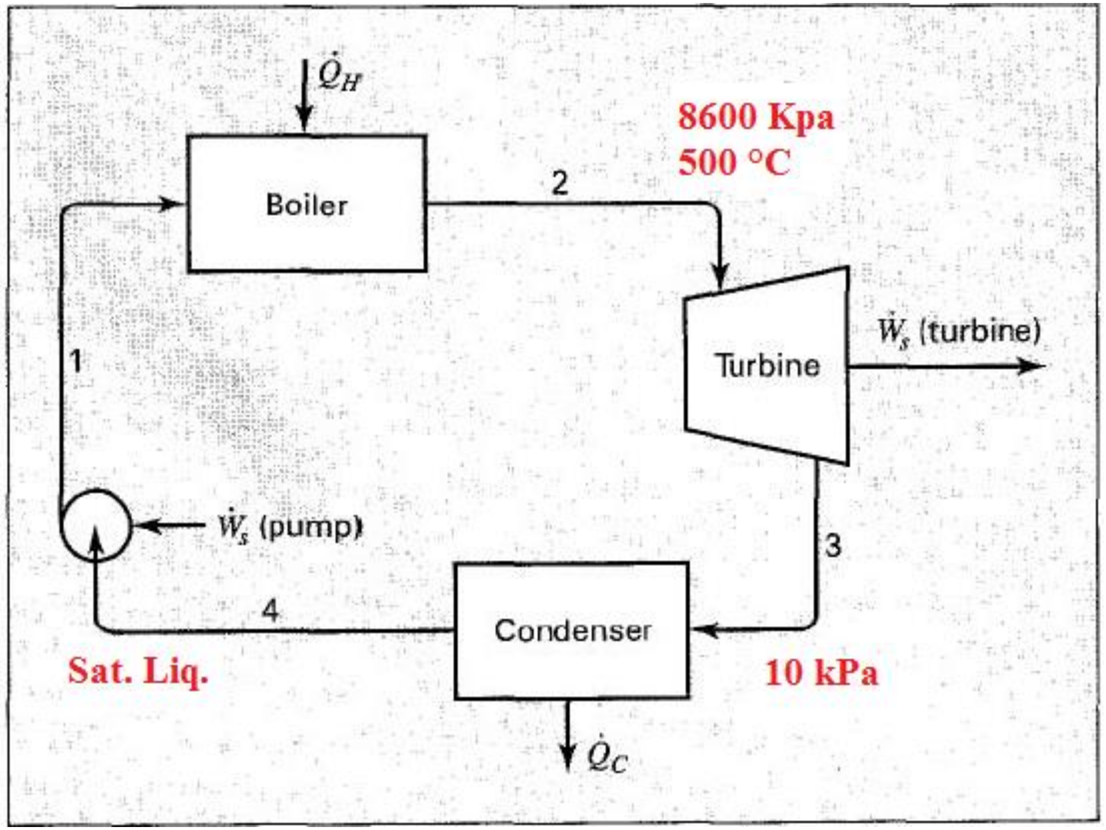
محاسبات مربوط به پمپ و توربین نیز در فصل ۷ مورد مطالعه قرار گرفت.

مثال: بخار آب تولیدی در یک نیروگاه در فشار 8600 kPa و دمای 500 °C وارد توربین می‌شود. جریان خروجی توربین در 10 kPa وارد چگالنده‌ای می‌شود که در آن به مایع اشباع تبدیل شده و سپس به دیگ بخار پمپ می‌شود.

الف) بازده گرمایی چرخه رنکینی را که در این شرایط کار می‌کند را بدست آورید.

ب) اگر بازده توربین و پمپ هر دو 75% باشد، بازده گرمایی چرخه‌ای را که در این شرایط کار می‌کند محاسبه کنید.

ج) اگر تولید توان چرخه در قسمت (ب) 80000 kW باشد، نرخ جرمی بخار و نرخ انتقال حرارت در بویلر و کندانسور چقدر است؟



$(\Delta H)_S = -1274.2 \text{ kJ kg}^{-1}$ $\quad W_s(\text{isentropic}) = (\Delta H)_S = -1274.2 \text{ kJ kg}^{-1}$

$H_3' = 2117.4 \text{ kJ kg}^{-1}$ $\quad H_4 = 191.8 \text{ kJ kg}^{-1}$

$$Q(\text{condenser}) = H_4 - H_3' = 191.8 - 2117.4 = -1925.6 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$W_s(\text{isentropic}) = (\Delta H)_S = 8.7 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$H_1 = H_4 + (\Delta H)_S = 191.8 + 8.7 = 200.5 \text{ kJ kg}^{-1}$ $\quad H_2 = 3391.6 \text{ kJ kg}^{-1}$

$$Q(\text{boiler}) = H_2 - H_1 = 3391.6 - 200.5 = 3191.1 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$W_s(\text{Rankine}) = -1274.2 + 8.7 = -1265.5 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$W_s(\text{Rankine}) = -Q(\text{boiler}) - Q(\text{condenser}) = -3191.1 + 1925.6 = -1265.5 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$\eta = \frac{|W_s(\text{Rankine})|}{Q(\text{boiler})} = \frac{1265.5}{3191.1} = 0.3966$$

$$W_s(\text{turbine}) = \Delta H = -955.6 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$H_3 = H_2 + \Delta H = 3391.6 - 955.6 = 2436.0 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$Q(\text{condenser}) = H_4 - H_3 = 191.8 - 2436.0 = -2244.2 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$W_s(\text{pump}) = \Delta H = 11.6 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$\dot{W}_s(\text{net}) = -955.6 + 11.6 = -944.0 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$H_1 = H_4 + \Delta H = 191.8 + 11.6 = 203.4 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$Q(\text{boiler}) = H_2 - H_1 = 3391.6 - 203.4 = 3188.2 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$\eta = \frac{|W_s(\text{net})|}{Q(\text{boiler})} = \frac{944.0}{3188.2} = 0.2961$$

$$\dot{W}_s(\text{net}) = \dot{m}\, W_s(\text{net})$$

$$\dot{m} = \frac{\dot{W}_s(\text{net})}{W_s(\text{net})} = \frac{-80\,000 \text{ kJ s}^{-1}}{-944.0 \text{ kJ kg}^{-1}} = 84.75 \text{ kg s}^{-1}$$

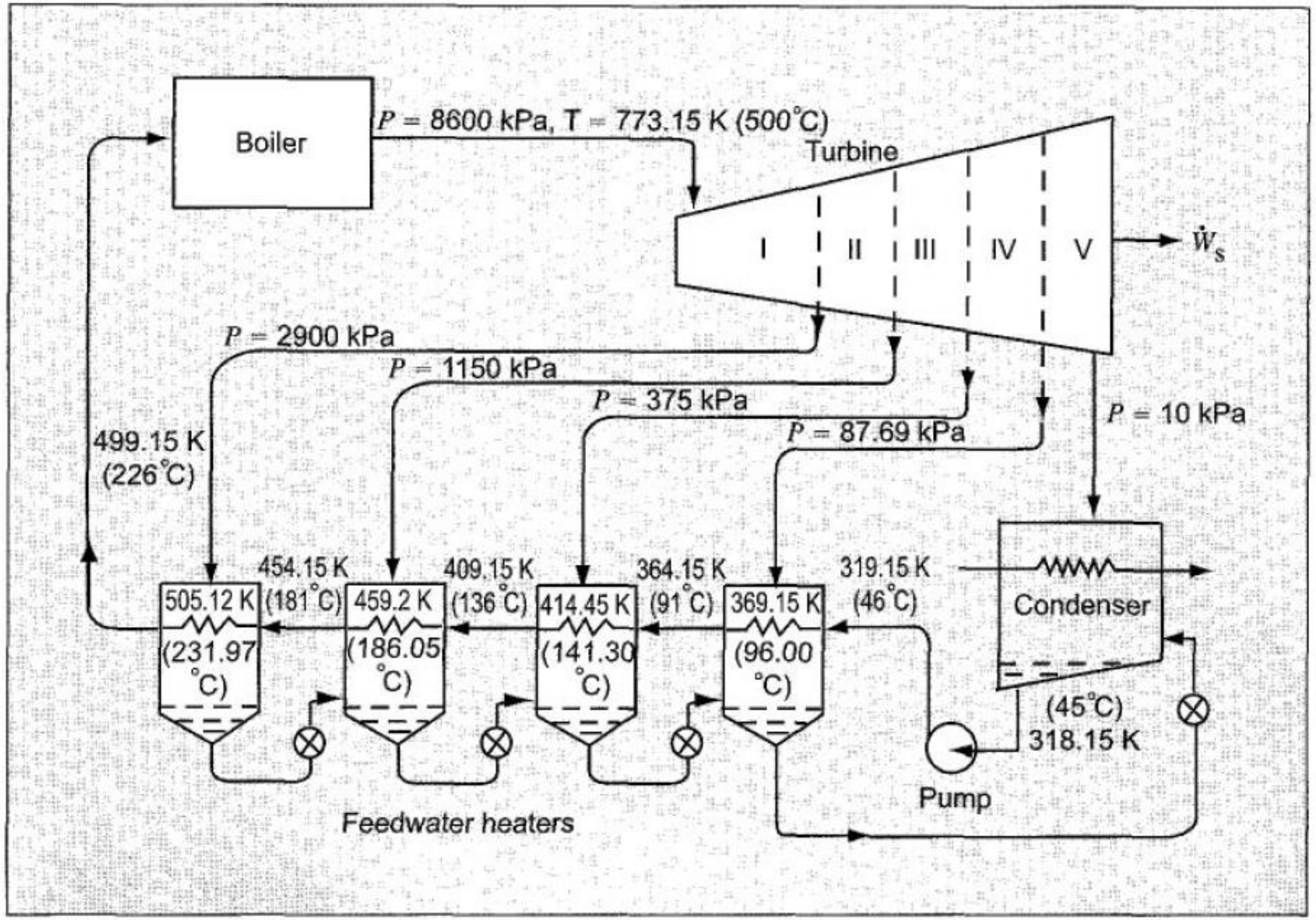
$$\dot{Q}(\text{boiler}) = (84.75)(3188.2) = 270.2 \times 10^3 \text{ kJ s}^{-1} \quad \text{or} \quad 270.2 \text{ MW}$$

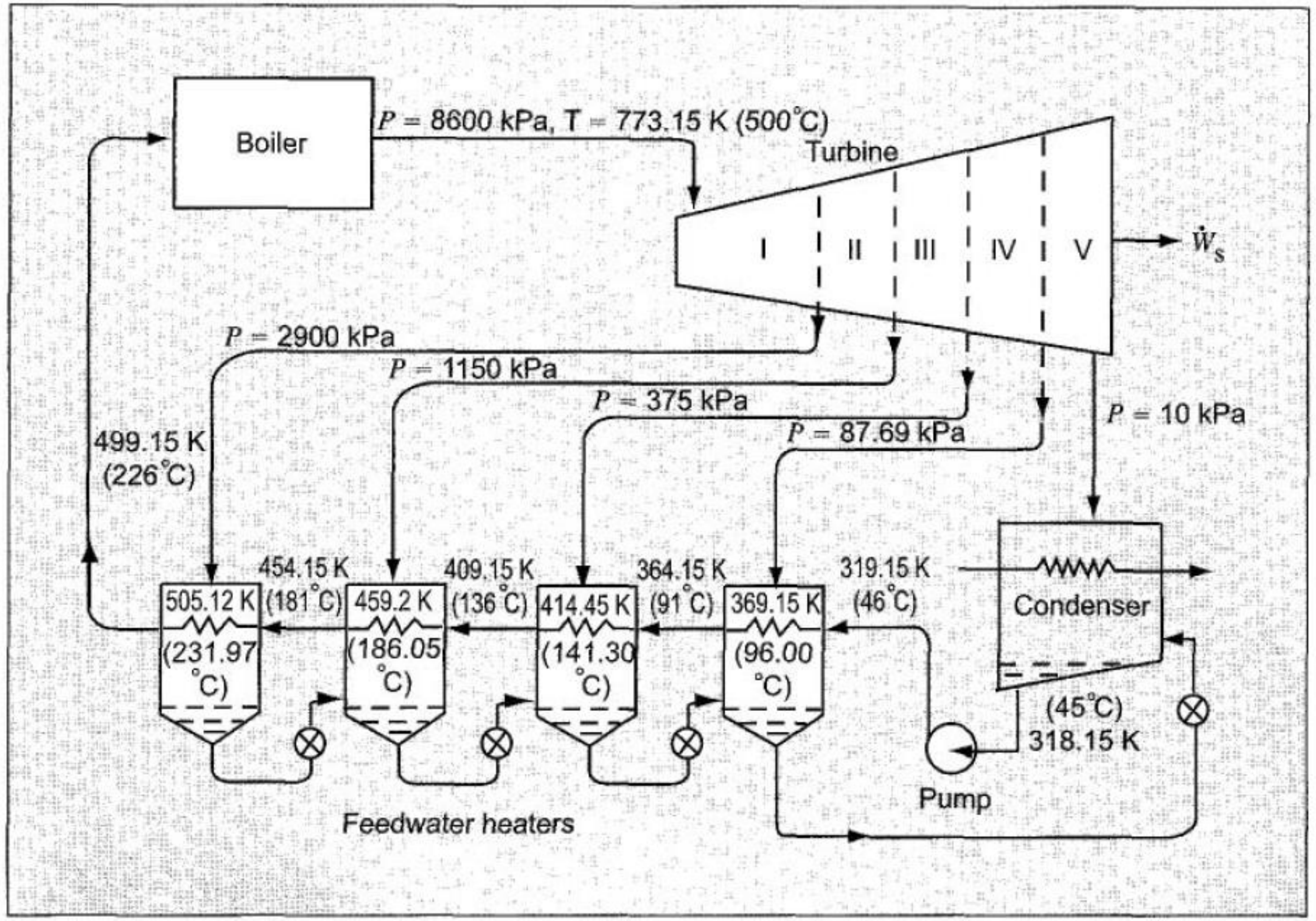
$$\dot{Q}(\text{condenser}) = (84.75)(-2244.2) = -190.2 \times 10^3 \text{ kJ s}^{-1} \quad \text{or} \quad -190.2 \text{ MW}$$

$$\dot{Q}(\text{boiler}) + \dot{Q}(\text{condenser}) = -\dot{W}_s(\text{net})$$

چرخه باززایی (Regenerative cycle)

هر چه دما و فشار در دیگ بخار بالاتر باشد بازدهی بالاتر می‌رود اما به ساخت اصولی‌تر و مصالح گران‌تر نیاز است.

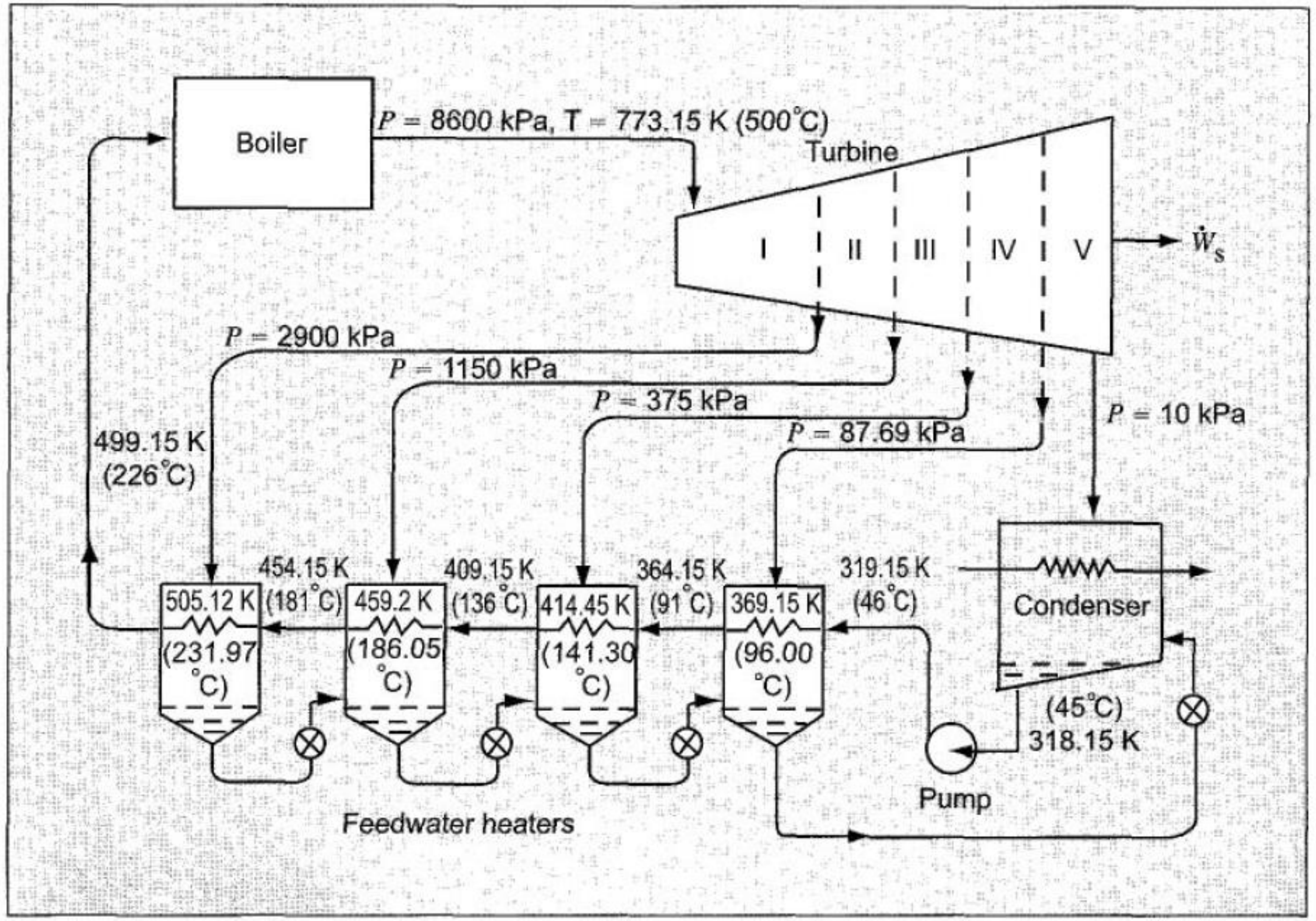




آب قبل از ورود به بویلر پیش‌گرم می‌شود.

خروجی کندانسور مایع اشباع در فشار 10 kPa است. در این فشار دمای اشباع 45.83 °C می‌باشد. در کندانسور مقداری چگالش شده و دمای خروجی کندانسور به 45 °C می‌رسد. در اثر گذر از پمپ دما به 46 °C می‌رسد.

دمای اشباع آب در ورودی دیگ بخار در فشار 8600 kPa برابر 300.06 °C دمای مایع ورودی بویلر طبق چرخه رنکین کمتر از دمای اشباع یعنی مایع مادون سرد است. طبق در نظر گرفتن پارامترهای طراحی مثلاً عدد 226 °C در نظر گرفته می‌شود.

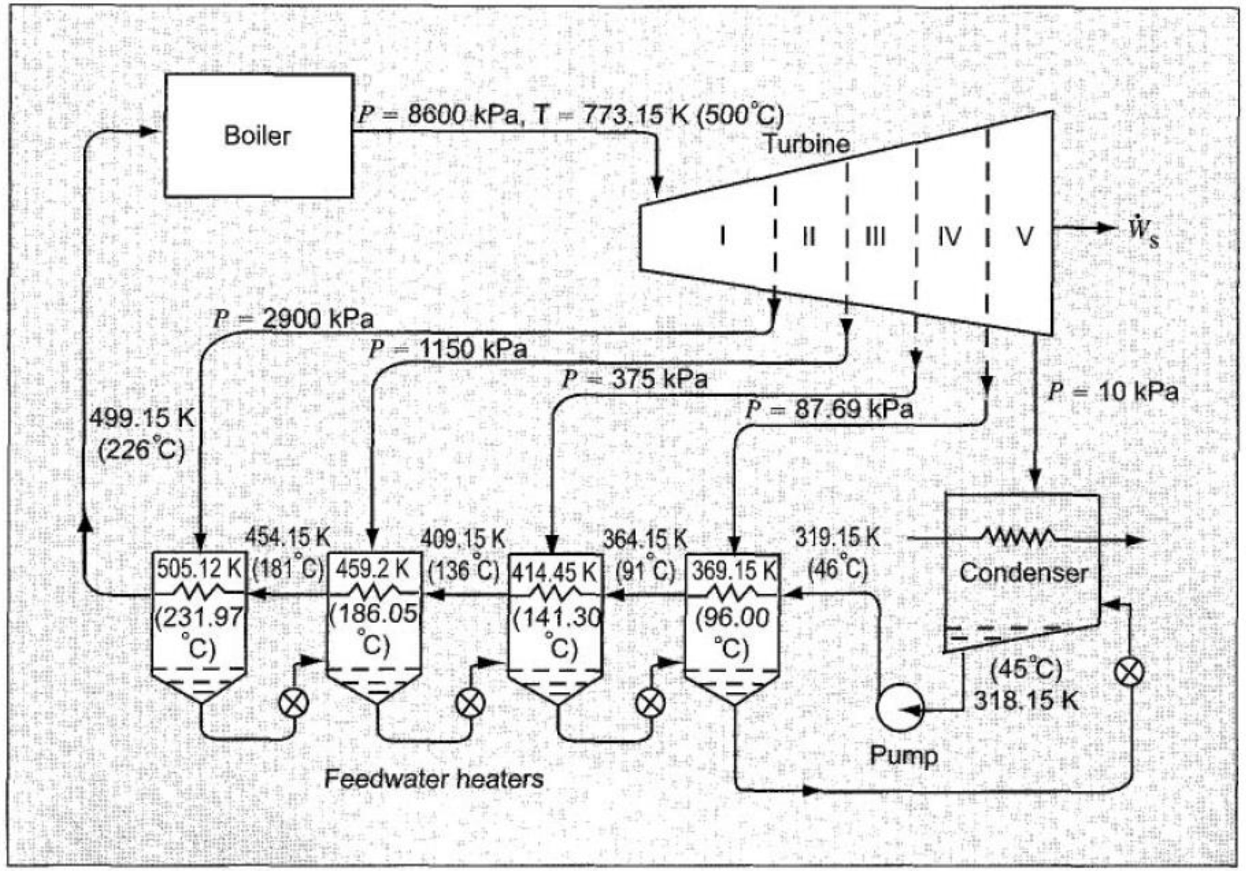


ورودی اولین گرمکن $46\ ^\circ\mathrm{C}$ و خروجی آخرین گرمکن $226\ ^\circ\mathrm{C}$ است. پس سهم هر یک از گرمکن ها $\frac{226-46}{4} = 45\ ^\circ\mathrm{C}$ افزایش درجه حرارت می‌باشد.

دمای بخار ورودی به گرمکن‌ها باید بالاتر از دمای مایع خروجی باشد. طبق محاسبات طراحی این دما را $5\ ^\circ\mathrm{C}$ بیشتر در نظر می‌گیریم. همچنین فشار جریان‌های خروجی از توربین برابر با فشار اشباع در آن دماست.

در هر گرمکن بخاری که از توربین خارج می‌شود به دلیل انتقال حرارت با مایع، سرد شده و تبدیل به مایع می‌شود که دوباره به کندانسور یازمی‌گردد.

مثال: اگر در نیروگاه زیر بازده پمپ و توربین 0.75 باشد، بازده گرمایی نیروگاه را محاسبه کنید. اگر توان تولیدی 80000 kW باشد، سرعت جریان بخار خروجی از دیگ بخار و سرعت انتقال گرما در دیگ بخار و چگالنده چقدر است؟



محاسبات را ابتدا بر مبنای 1 kg بخار ورودی به توربین انجام می‌شود.

باید حول هر کدام از بخش‌های توربین موازنه انرژی انجام دهیم تا مقادیر جرم خروجی از هر بخش تعیین شود.

به منظور موازنه انرژی به آنتالپی‌ها نیاز داریم. از آنتالپی جریان ورودی به بویلر شروع می‌کنیم:

بدست آوردن آنتالپی جریان ورودی به بویلر:

آب ورودی به بویلر در شرایط مادون سرد و در دمای 226 °C است. در دمای 226 °C برای آب اشباع داریم:

$$P^{\text{sat}} = 2598.2 \text{ kPa} \qquad H = 971.5 \text{ kJ kg}^{-1} \qquad V = 1201 \text{ cm}^3 \text{ kg}^{-1} \qquad \beta = 1.582 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H = V(1 - \beta T)\Delta P \qquad (\text{const } T)$$

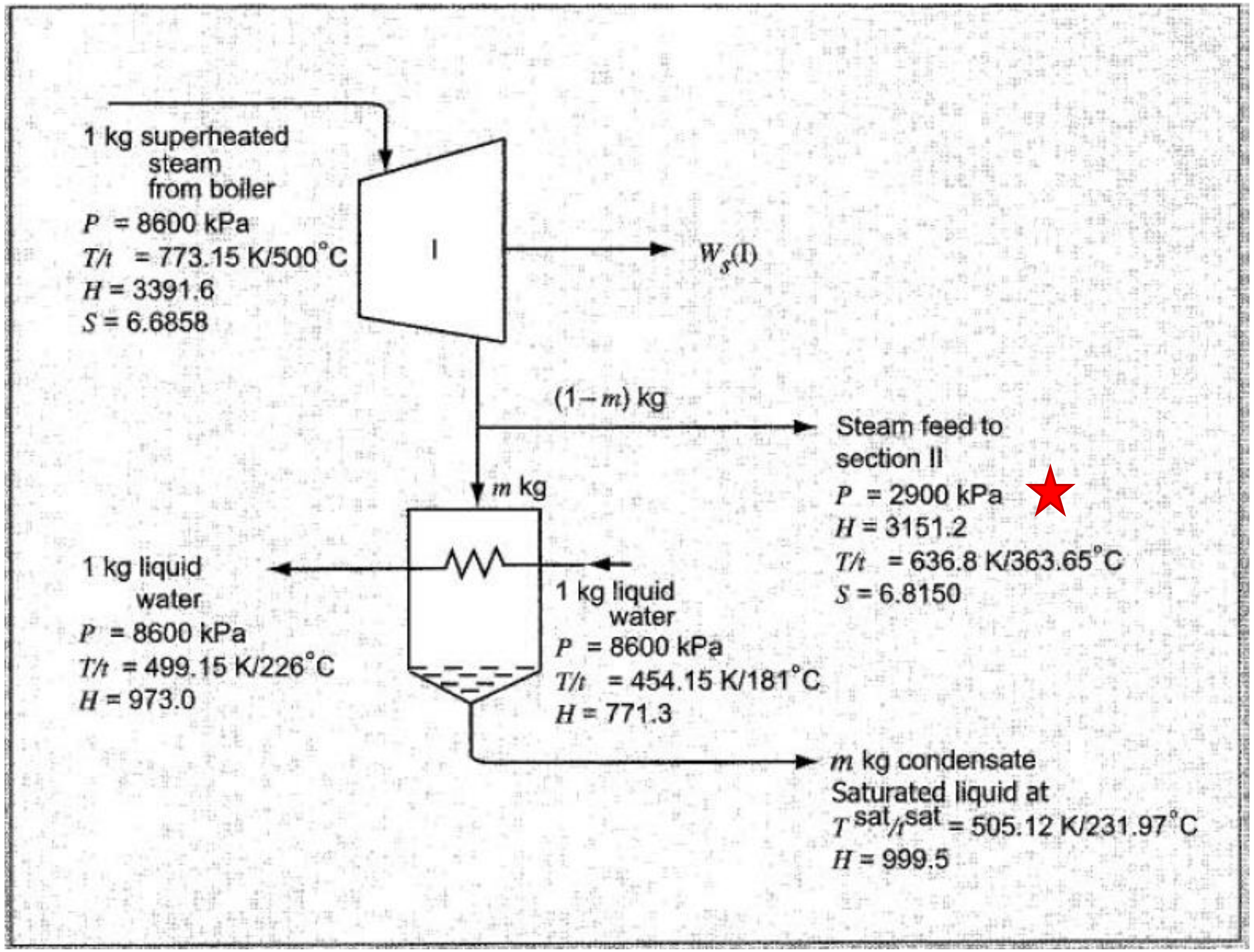
$$\Delta H = 1201[1 - (1.528 \times 10^{-3})(499.15)]\frac{(8600 - 2598.2)}{10^6} = 1.5 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$H = H(\text{sat. liq.}) + \Delta H = 971.5 + 1.5 = 973.0 \text{ kJ kg}^{-1}$$

برای سایر دماهای بین گرمکن‌ها فشار همان 8600 kPa است و طبق محاسبات شبیه محاسباتی بالا می‌توانیم برای هر کدام از آن جریان‌ها آنتالپی را بدست آوریم:

T/K(t/°C)	499.15 (226)	454.15 (181)	409.15 (136)	364.15 (91)	319.15 (46)
H/kJ kg^{-1} for water at T/t and P = 8600 kPa	973.0	771.3	577.4	387.5	200.0

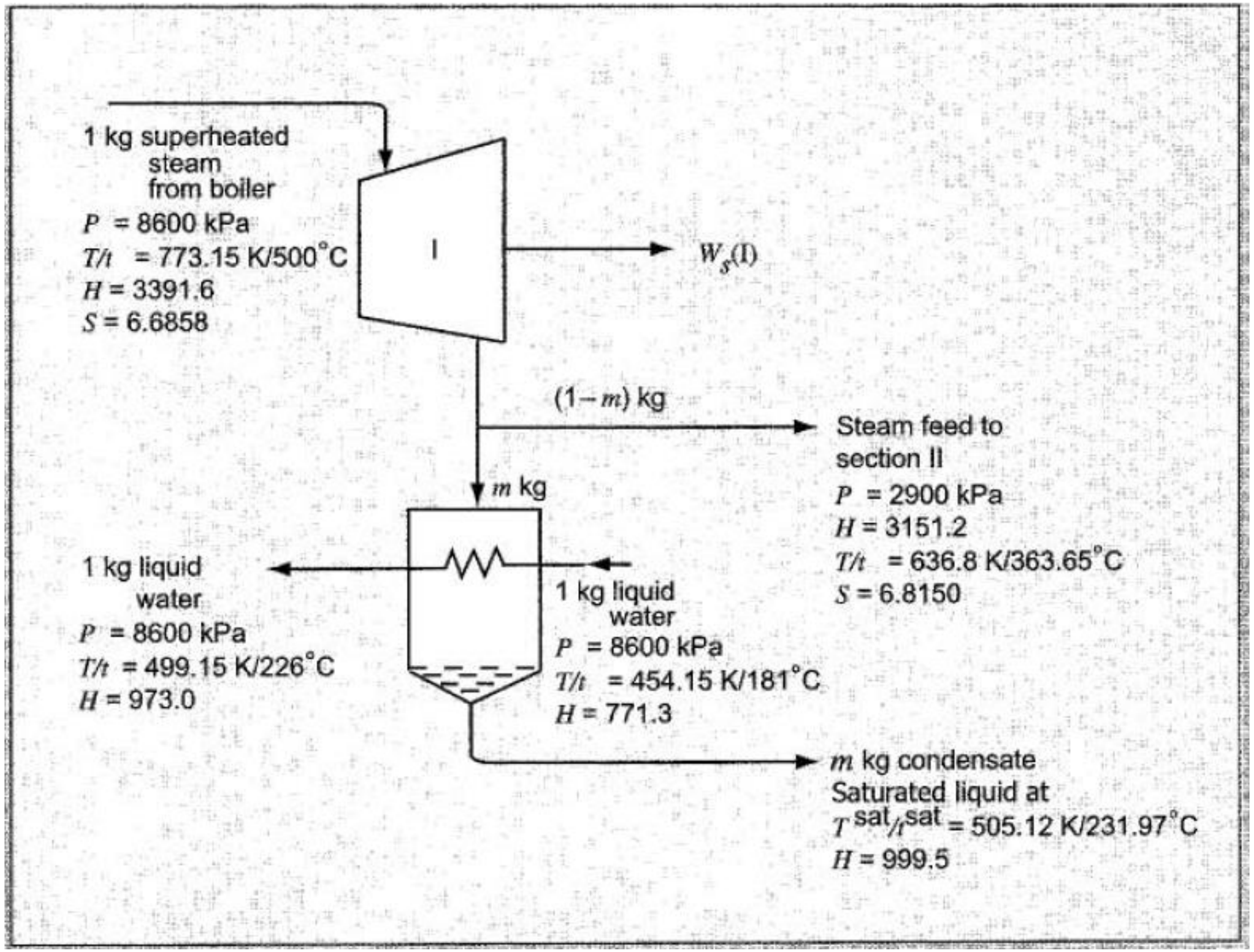
بخش اول توربین (بر مبنای 1 kg بخار ورودی به توربین)



$(\Delta H)_S = -320.5 \text{ kJ kg}^{-1}$ → $\Delta H = \eta(\Delta H)_S = (0.75)(-320.5) = -240.4 \text{ kJ kg}^{-1}$ → $W_s(\mathrm{I}) = \Delta H = -240.4 \text{ kJ}$

→ $H = 3391.6 - 240.4 = 3151.2 \text{ kJ kg}^{-1}$

موازنه انرژی حول گرمکن:



گرمکن عایق است و همچنین کاری در آن انجام نمی‌شود. با صرفنظر کردن از تغییرات انرژی‌های جنبشی و پتانسیل داریم: $\Delta(\dot{m}H)_{\text{fs}} = 0$

$\Rightarrow m(999.5 - 3151.2) + (1)(973.0 - 771.3) = 0 \Rightarrow m = 0.093\,74 \text{ kg} \Rightarrow 1 - m = 0.906\,26 \text{ kg}$

با انجام محاسبات مشابه بخش اول برای بخش‌های دوم تا پنجم:

$$\sum W_s = -804.0 \text{ kJ} \qquad \text{and} \qquad \sum m = 0.3055 \text{ kg}$$

	H/kJ kg^{-1} at section exit	W_s/kJ for section	$T/K(t/°C)$ at section exit	State	m/kg of steam extracted
Sec. I	3151.2	−240.40	636.80 (363.65)	superheated vapor	0.093 74
Sec. II	2987.8	−148.08	545.63 (272.48)	superheated vapor	0.079 28
Sec. III	2827.4	−132.65	456.63 (183.84)	superheated vapor	0.069 93
Sec. IV	2651.3	−133.32	369.15 (96.00)	wet vapor $x = 0.9919$	0.062 57
Sec. V	2435.9	−149.59	318.98 (45.83)	wet vapor $x = 0.9378$	

$$W_s(\text{net}) = -804.0 + 11.6 = -792.4 \text{ kJ}$$

$$Q(\text{boiler}) = \Delta H = 3391.6 - 973.0 = 2418.6 \text{ kJ}$$

$$\eta = \frac{|W_s(\text{net})|}{Q(\text{boiler})} = \frac{792.4}{2418.6} = 0.3276$$

$$\dot{m} = \frac{\dot{W}_s(\text{net})}{W_s(\text{net})} = \frac{-80\,000}{-792.4} = 100.96 \text{ kg s}^{-1}$$

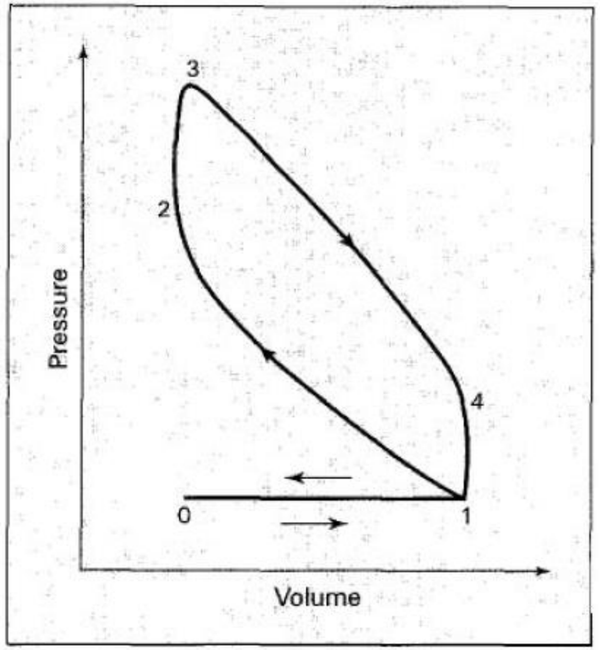
$$\dot{Q}(\text{boiler}) = \dot{m}\,\Delta H = (100.96)(2418.6) = 244.2 \times 10^3 \text{ kJ s}^{-1} \text{ or } 244.2\text{MW}$$

$$\dot{Q}(\text{condenser}) = -\dot{Q}(\text{boiler}) - \dot{W}_s(\text{net}) = -244.2 \times 10^3 - (-80.0 \times 10^3) = -164.2 \times 10^3 \text{ kJ s}^{-1} \text{or} - 164.2 \text{ MW}$$

موتورهای احتراق داخلی

در این موتورها، سوخت و هوا بصورت یکنواخت وارد موتور احتراق داخلی می‌شوند و محصولات احتراق به طور یکنواخت از آن خارج می‌شوند.

موتور اتو (Otto cycle): در موتور خودروها به کار برده می‌شود و شامل دو مرحله حجم ثابت و دو مرحله آدیاباتیک برگشت‌پذیر می‌باشد.



1 → 0: مکش سوخت/هوا به داخل سیلندر

2 → 1: تراکم آدیاباتیک

3 → 2: افزایش فشار در حجم ثابت

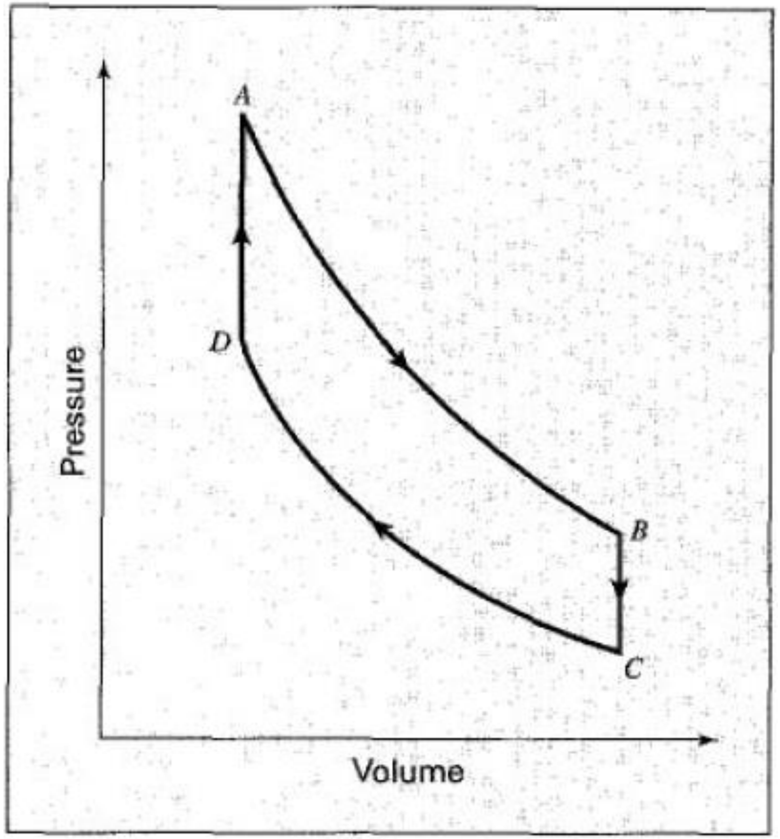
4 → 3: انبساط آدیاباتیک و تولید کار

1 → 4: کاهش فشار در حجم ثابت (باز شدن سوپاپ خروجی)

0 → 1: خروج گازهای حاصل از احتراق

سیکل ایده آل اتو:

شامل دو مرحله حجم ثابت و دو مرحله آدیاباتیک برگشت‌پذیر می‌باشد



$A \to \mathrm{D}$: گرمای کافی در حجم ثایت جذب میشود تا T و P آن تا مقادیر واقعی در یک موتور واقعی اتو بالا رود.

$B \to \mathrm{A}$: هوا بصورت آدیاباتیک برگشتپذیر منبسط میشود.

$C \to \mathrm{B}$: در حجم ثابت سرد میشود.

$D \to \mathrm{C}$: بصورت آدیاباتیک برگشت پذیر تا حالت اولیه D متراکم میشود.

$$\eta = \frac{|W(\text{net})|}{Q_{DA}} = \frac{Q_{DA} + Q_{BC}}{Q_{DA}}$$

$Q_{DA} = C_V(T_A - T_D)$ and $Q_{BC} = C_V(T_C - T_B)$

$$\eta = \frac{C_V(T_A - T_D) + C_V(T_C - T_B)}{C_V(T_A - T_D)} \longrightarrow \eta = 1 - \frac{T_B - T_C}{T_A - T_D}$$

نسبت تراکم: $r = \frac{V_C}{V_D}$

اگر فرض کنیم گار ایده‌آل است می‌توانیم دماها را از رابطه گازهای ایده‌آل بدست آوریم:

$$T_B = \frac{P_B V_B}{R} = \frac{P_B V_C}{R} \qquad T_C = \frac{P_C V_C}{R}$$

$$T_A = \frac{P_A V_A}{R} = \frac{P_A V_D}{R} \qquad T_D = \frac{P_D V_D}{R}$$

$$\eta = 1 - \frac{V_C}{V_D}\left(\frac{P_B - P_C}{P_A - P_D}\right) = 1 - r\left(\frac{P_B - P_C}{P_A - P_D}\right)$$

دو مرحله آدیاباتیک برگشت‌پذیر داریم:

$$P_A V_D^\gamma = P_B V_C^\gamma \qquad \text{(because } V_D = V_A \text{ and } V_C = V_B\text{)}$$
$$P_C V_C^\gamma = P_D V_D^\gamma$$

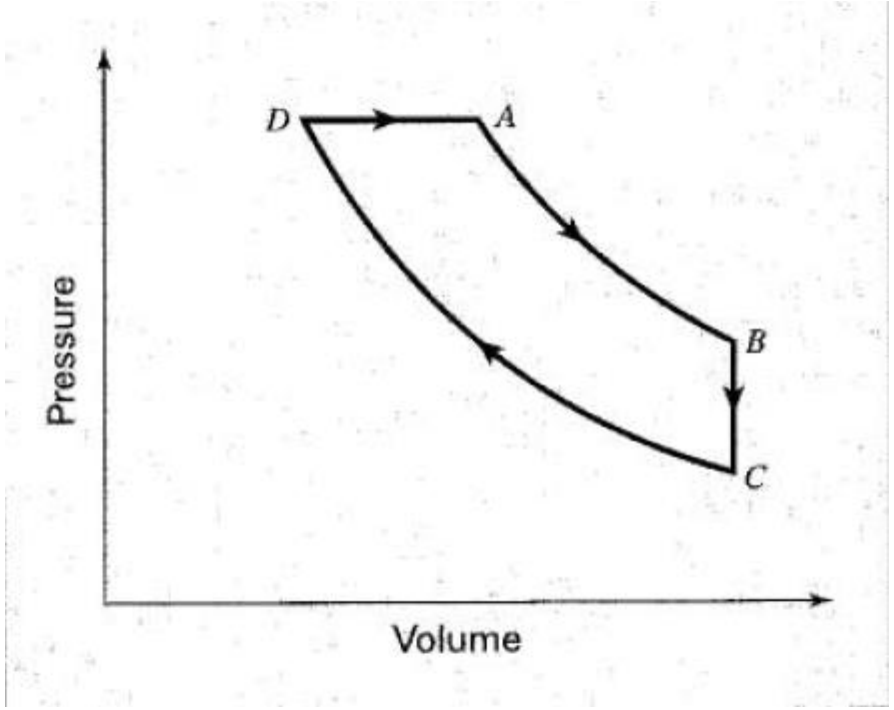
$$\Longrightarrow \quad \frac{P_B}{P_C} = \frac{P_A}{P_D}$$

$$\eta = 1 - r\frac{(P_B/P_C - 1)P_C}{(P_A/P_D - 1)P_D} = 1 - r\frac{P_C}{P_D}$$

$$\frac{P_C}{P_D} = \left(\frac{V_D}{V_C}\right)^\gamma = \left(\frac{1}{r}\right)^\gamma$$

$$\eta = 1 - r\left(\frac{1}{r}\right)^\gamma = 1 - \left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma-1}$$

موتور دیزل: تفاوت این موتور با اوتو در نسبت تراکم بشتر و همچنین وقوع فرآیند احتراق در فشار ثابت است.



تمرین: رابطه بازدهی را برای موتور دیزل بدست آورید.

فصل نهم

تبرید و مایع‌سازی

کاربردها: خنک کردن هوای ساختمان‌ها، حمل و نقل و نگهداری مواد غذایی.

کاربرد صنعتی: تولید یخ و رطوبت زدایی گازها، خالص‌سازی روغن روان کاری در صنعت نفت، واکنش‌های دما پایین . جداسازی هیدروکربن‌های فرار، مایع‌سازی گازها و ...

تبرید: نگهداری دما در مقداری پایین‌تر از دمای محیط از طریق جذب پیوسته گرما در یک سطح دمایی پایین، به واسطه تبخیر یک مایع در فرآیند جریانی حالت پایا .

یخچال کارنو: چرخه تبرید عکس چرخه موتور گرمایی است. گرمای جذب شده در دمای پایین، در دمای بالاتری به محیط دفع می‌شود. طبق قانون دوم ترمودینامیک، انتقال گرما از سطح دمایی پایین به سطح دمایی بالاتر مستلزم یک منبع انرژی خارجی است.

یخچال کارنو یخچالی ایده‌آل است که دارای دو مرحله آدیاباتیک برگشت‌پذیر و دو مرحله دما ثابت می‌باشد.

$$W = |Q_H| - |Q_C|$$

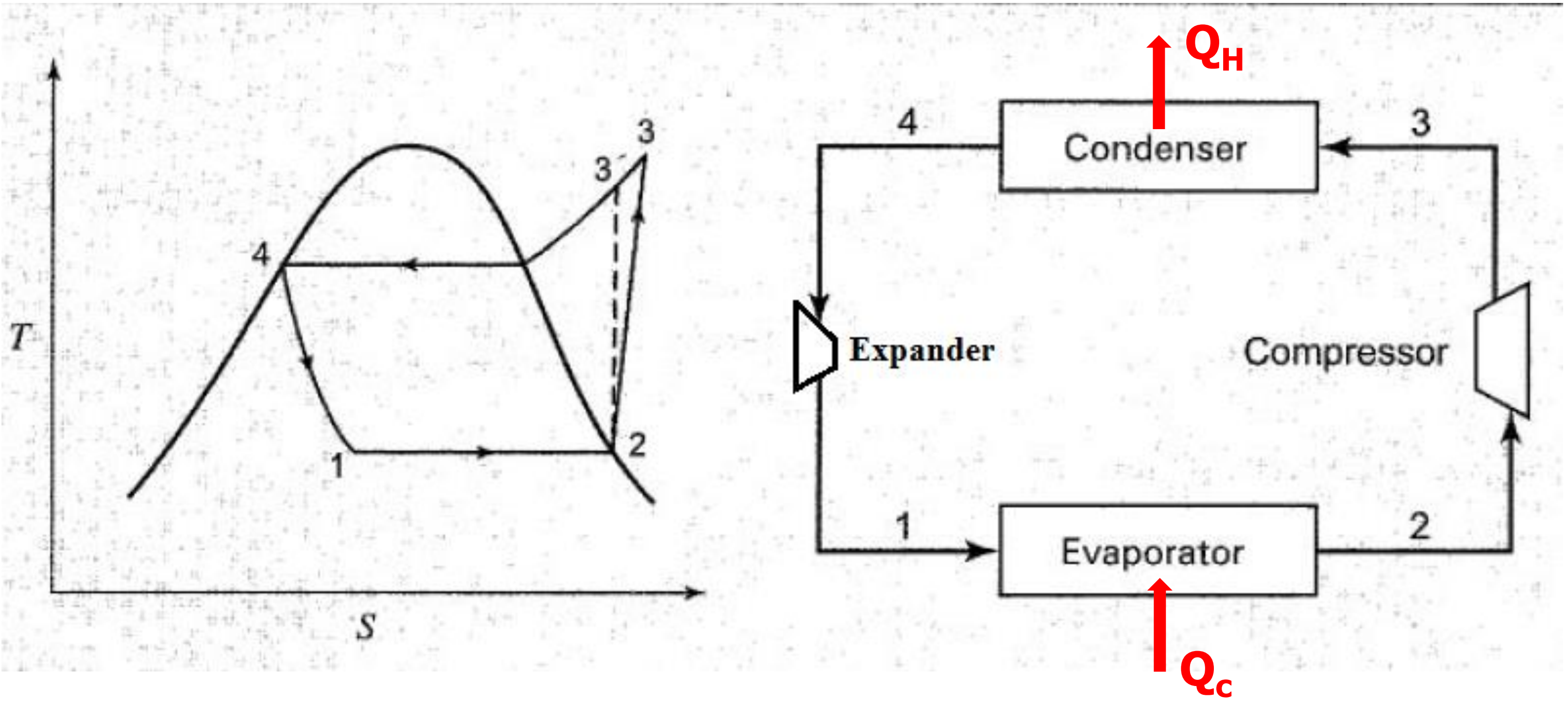
$$\omega \equiv \frac{\text{heat absorbed at the lower temperature}}{\text{net work}} = \frac{|Q_C|}{\mathrm{W}}$$

$$\frac{W}{|Q_C|} = \frac{|Q_H|}{|Q_C|} - 1$$

$$\frac{W}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C} - 1 = \frac{T_H - T_C}{T_C}$$

$$\omega = \frac{T_C}{T_H - T_C}$$

چرخه تراکم بخار:

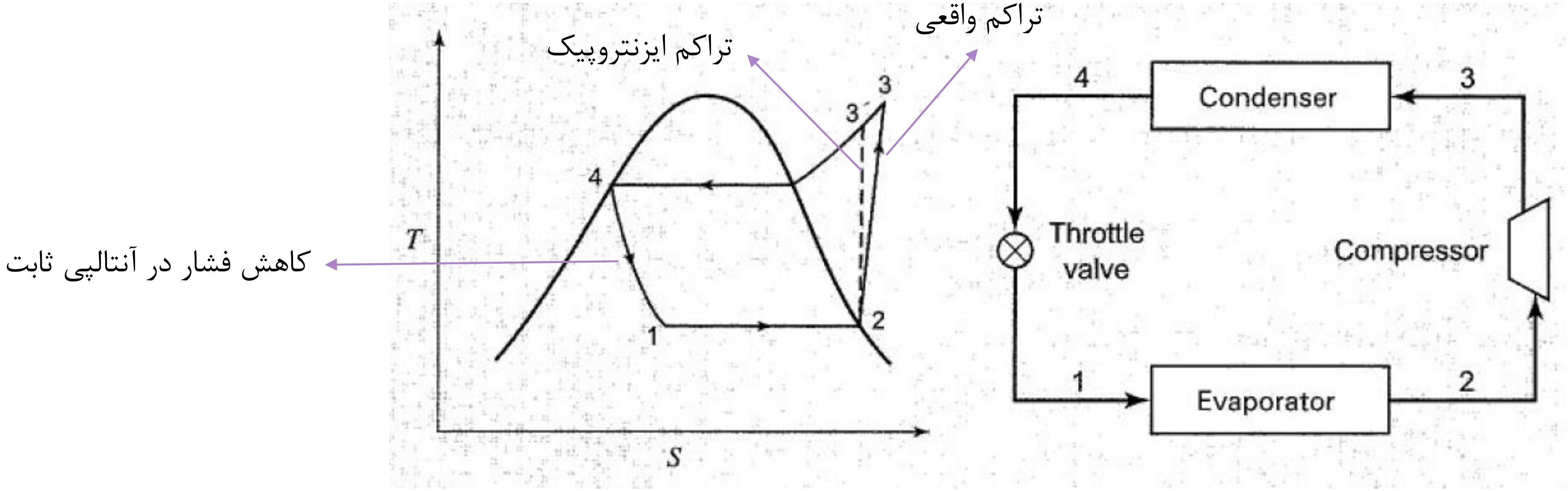


$$|Q_C| = H_2 - H_1 \qquad \text{and} \qquad |Q_H| = H_3 - H_4$$

$$W = |Q_H| - |Q_c| = (H_3 - H_4) - (H_2 - H_1)$$

$$\omega = \frac{|Q_c|}{W} = \frac{(H_2 - H_1)}{(H_3 - H_4) - (H_2 - H_1)}$$

انبساط دهنده برای تاسیسات بزرگ بکار گرفته می شود. در واحدهای کوچک معمولاً شیر فشارشکن استفاده میشود. در این شیرها انبساط از طریق کاهش فشار مایع خروجی چگالنده در یک شیر نیمه باز انجام میشود. در این شیر فرایند کاهش فشار در آنتالپی ثابت انجام میشود (فرایند خفقانی)



$$\omega = \frac{H_2 - H_1}{(H_3 - H_4) - (H_2 - H_1)} \xrightarrow{H_4 = H_1} \omega = \frac{H_2 - H_1}{H_3 - H_2}$$

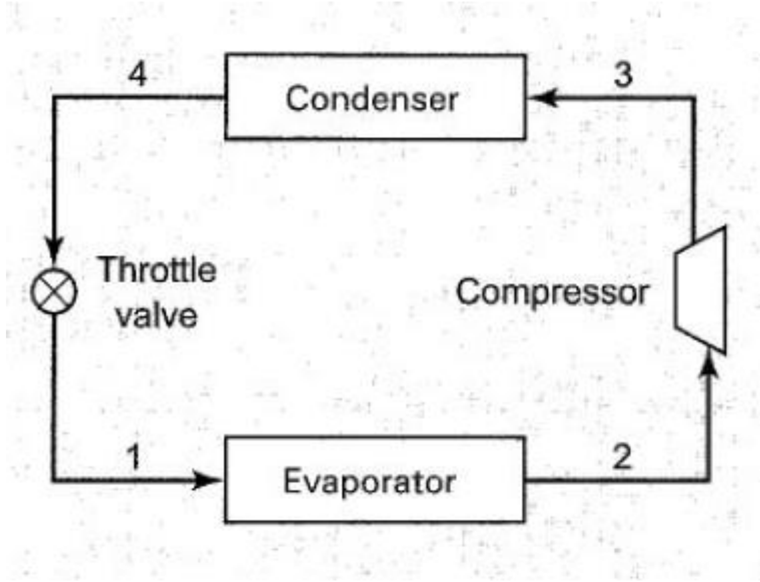
به طور کلی : $\dot{m} = \dfrac{|Q_c|}{H_2 - H_1}$

مثال: یک فضای تحت تبرید در $10\ ^{\circ}F$ قرار دارد و آب خنک کننده در $70^{\circ}F$ موجود است. اندازه تبخیرکننده و چگالنده طوری است که برای انتقال گرما کمترین اختلاف دما $10\ ^{\circ}F$ باشد (قسمت سرد $10\ ^{\circ}F$ سردتر و قسمت گرم $10\ ^{\circ}F$ گرمتر) . ظرفیت تبرید $120000\ Btu.hr^{-1}$ است. مبرد یا سردساز تترافلورواتان (HFC-134a) می‌باشد، که داده های آن در جدول و شکل آمده است.

الف) مقدار ω برای یخچال کارنو چقدر است؟

ب) برای چرخه تراکم بخار درحالتی که از انبساط دهنده استفاده شده باشد، ω و $\dot{m}$ را محاسبه کنید.

ج) اگر بازده کمپرسور 0.8 باشد، برای چرخه تراکمی که در آن از شیر فشارشکن استفاده شده است، ω و $\dot{m}$ را محاسبه کنید.



جدول (۹-۱)

Table 9.1 Thermodynamic Properties of Saturated Tetrafluoroethane[†]

Temperature °C	K	Saturation pressure MPa	Liquid density kg m^{-3}	Specific volume of vapor m^3 kg^{-1}	Enthalpy kJ kg^{-1}		Entropy kJ kg^{-1} K^{-1}	
		P	ρ^l	V^v	H^l	H^v	S^l	S^v
−40	233.15	0.051 22	1414.8	0.360 95	148.57	374.16	0.7973	1.7649
−30	243.15	0.084 36	1385.9	0.225 96	161.10	380.45	0.8498	1.7519
−26.07[b]	**247.08**	**0.101 33**	**1374.3**	**0.190 16**	**166.07**	**382.90**	**0.8701**	**1.7476**
−24	249.15	0.111 27	1368.2	0.174 10	168.70	384.19	0.8806	1.7455
−22	251.15	0.121 60	1362.2	0.160 10	171.26	385.43	0.8908	1.7436
−20	253.15	0.132 68	1356.2	0.147 44	173.82	386.66	0.9009	1.7417
−18	255.15	0.144 54	1350.2	0.135 97	176.39	387.89	0.9110	1.7399
−16	257.15	0.157 21	1344.1	0.125 56	178.97	389.11	0.9211	1.7383
−14	259.15	0.170 74	1338.0	0.116 10	181.56	390.33	0.9311	1.7367
−12	261.15	0.185 16	1331.8	0.107 49	184.16	391.55	0.9410	1.7351
−10	263.15	0.200 52	1325.6	0.099 63	186.78	392.75	0.9509	1.7337
−8	265.15	0.216 84	1319.3	0.092 46	189.40	393.95	0.9608	1.7323
−6	267.15	0.234 18	1313.0	0.085 91	192.03	393.15	0.9707	1.7310
−4	269.15	0.252 57	1306.6	0.079 91	194.68	396.33	0.9805	1.7297
−2	271.15	0.272 06	1300.2	0.074 40	197.33	397.51	0.9903	1.7285
0	273.15	0.292 69	1293.7	0.069 35	200.00	398.68	1.0000	1.7274
2	275.15	0.314 50	1287.1	0.064 70	202.68	399.84	1.0097	1.7263
4	277.15	0.337 55	1280.5	0.060 42	205.37	401.00	1.0194	1.7252
6	279.15	0.361 86	1273.8	0.056 48	208.08	402.14	1.0291	1.7242
8	281.15	0.387 49	1267.0	0.052 84	210.80	403.27	1.0387	1.7233
10	283.15	0.414 49	1260.2	0.049 48	213.53	404.40	1.0483	1.7224
12	285.15	0.442 89	1253.3	0.046 36	216.27	405.51	1.0579	1.7215
14	287.15	0.472 76	1246.3	0.043 48	219.03	406.61	1.0674	1.7207
16	289.15	0.504 13	1239.3	0.040 81	221.80	407.70	1.0770	1.7199
18	291.15	0.537 06	1232.1	0.038 33	224.59	408.78	1.0865	1.7191
20	293.15	0.571 59	1224.9	0.036 03	227.40	409.84	1.0960	1.7183
24	297.15	0.645 66	1210.1	0.031 89	233.05	411.93	1.1149	1.7169
28	301.15	0.726 76	1194.9	0.028 29	238.77	413.95	1.1338	1.7155
32	305.15	0.815 30	1179.3	0.025 16	244.55	415.90	1.1527	1.7142
36	309.15	0.911 72	1163.2	0.022 41	250.41	417.78	1.1715	1.7129
40	313.15	1.016 5	1146.5	0.019 99	256.35	419.58	1.1903	1.7115
44	317.15	1.130 0	1129.2	0.017 86	262.38	421.28	1.2091	1.7101
48	321.15	1.252 7	1111.3	0.015 98	268.49	422.88	1.2279	1.7086
52	325.15	1.385 2	1092.6	0.014 30	274.71	424.35	1.2468	1.7070
56	329.15	1.528 0	1073.0	0.012 80	281.04	425.68	1.2657	1.7051
60	333.15	1.681 5	1052.4	0.011 46	287.49	426.86	1.2847	1.7031
64	337.15	1.846 4	1030.7	0.010 26	294.08	427.84	1.3039	1.7007
68	341.15	2.023 4	1007.7	0.009 17	300.84	428.61	1.3234	1.6979
72	345.15	2.213 0	983.1	0.008 18	307.79	429.10	1.3430	1.6945
76	349.15	2.415 9	956.5	0.007 28	314.96	429.27	1.3631	1.6905

[b] normal boiling point

شکل (۹-۳)

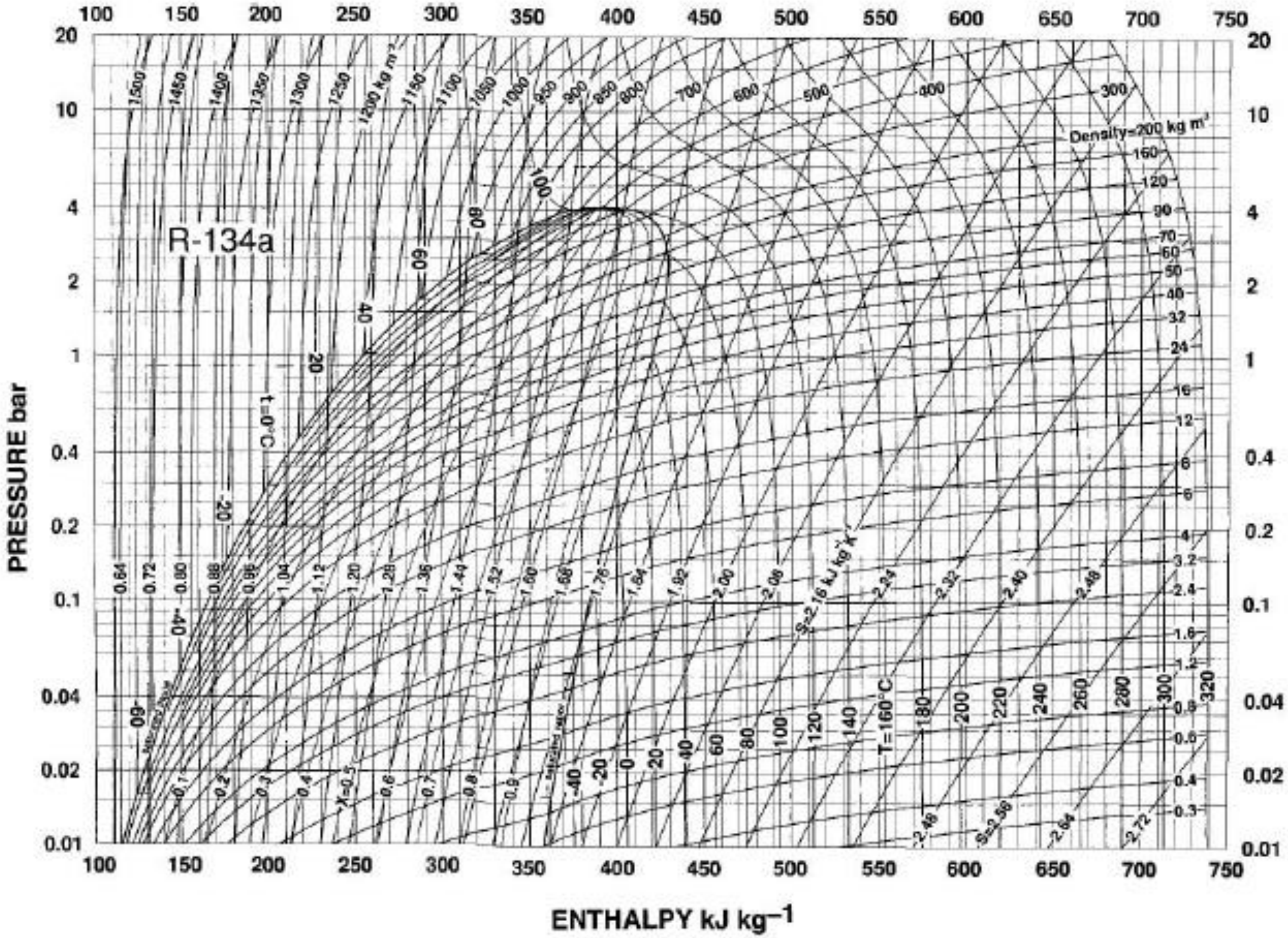


Figure G.2: *PH* diagram for tetrafluroethane (HFC-134a). (Reproduced by permission, ASHRAE Handbook : Fundamentals, p.17.28, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., USA, 1993.

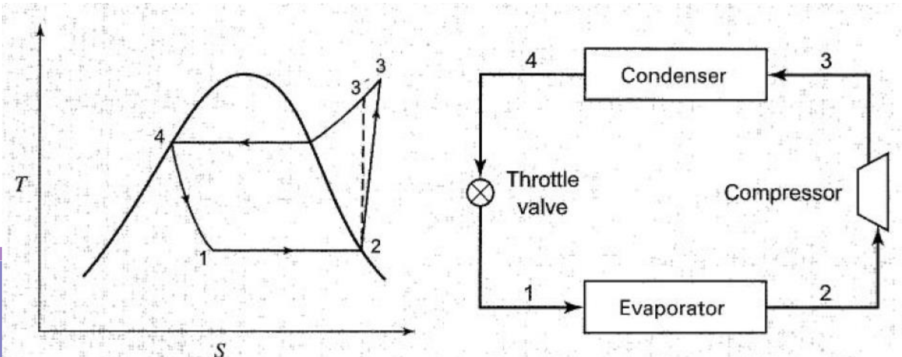
(الف)

$$\omega = \frac{T_c}{T_H - T_c} = \frac{0 + 459.6}{(80 + 459.6) - (0 + 459.6)} = 5.75$$

ب) در این قسمت به تمامی آنتالپی ها نیاز داریم.

نقطه ۲: بخار اشباع در 0 ºF $\xrightarrow{\text{جدول ۹-۱}}$ $P = 21.162\ psia$ $\begin{cases} H_2 = 103.015\ \dfrac{Btu}{lbm} \\ S_2 = 0.22525\ \dfrac{Btu}{lbm.R} \end{cases}$

نقطه ۴: مایع اشباع در 80 ºF $\xrightarrow{\text{جدول ۹-۱}}$ $P = 101.37\ psia$ $\begin{cases} H_4 = 37.978\ \dfrac{Btu}{lbm} \\ S_4 = 0.07892\ \dfrac{Btu}{lbm.R} \end{cases}$



نقطه ۳:　مرحله ۲ به ۳ آنتروپی ثابت است $\Rightarrow$ $S_3 = S_2 = 0.22525\ \dfrac{Btu}{lbm.R}$

دو طرف کندانسور فشار ثابت است $\Rightarrow$ $P_3 = P_4 = 101.37\ psia$ $\xrightarrow[\text{بخار فوق گرم}]{\text{از شکل ۹-۳}}$ $H_3 = 117\ \dfrac{Btu}{lbm}$

نقطه ۱:　دوفازی

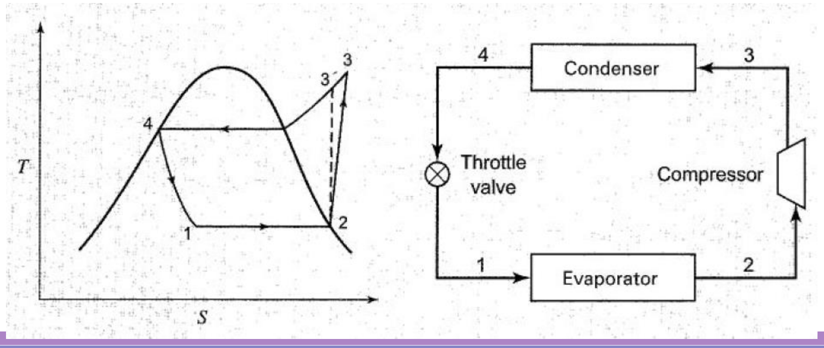
$$S = (1-x)S^l + xS^v$$

$$S_1 = S_4 = 0.07892\ \frac{Btu}{lbm.R} \Rightarrow 0.07892 = (1-x)(0.02744) + x(0.22525) \Rightarrow x = 0.2602$$

$$P_1 = P_2 = 21.162\ psia \rightarrow S^l, S^v$$

$$H_1 = (1-x)H^l + xH^v = (1-0.2602)(12.09) + (0.2602)(103.015) = 35.75\ \frac{Btu}{lbm}$$

$$\omega = \frac{H_2 - H_1}{(H_3 - H_4) - (H_2 - H_1)} = \frac{103.015 - 35.75}{(117 - 37.978) - (103.015 - 35.75)} = 5.75$$



(ب)

$$\dot{m} = \frac{|Q_c|}{H_2 - H_1} = \frac{120000}{103.015 - 35.75} = 1784 \frac{lbm}{hr}$$

(ج) اگر شیر فشار شکن داشته باشیم:

$$H_1 = H_4 = 37.978 \ \frac{Btu}{lbm}$$

قسمت تراکم : $(\Delta H)_s = (H_3 - H_2)_s = 117 - 103.015 = 13.98 \ \frac{Btu}{lbm}$

0.8 بازده کمپرسور : $(\Delta H)_{\text{واقعی}} = \frac{(\Delta H)_s}{\eta} = \frac{13.98}{0.8} = 17.48 \ \frac{Btu}{lbm}$

$$\omega = \frac{H_2 - H_1}{H_3 - H_2} = 3.72 \qquad \dot{m} = \frac{|Q_c|}{H_2 - H_1} = \frac{120000}{103.015 - 37.978} = 1845 \frac{lbm}{hr}$$

انتخاب مبرد

موتور گرمایی کارنو ← بازدهی مستقل از سیال عامل

یخچال واقعی ← ضریب عملکرد وابسته به نوع مبرد

عوامل مؤثر در انتخاب مبرد

سمیت، اشتعال پذیری، هزینه، خواص خورندگی، فشاربخار مبرد بصورت تابعی از دما

- به منظور جلوگیری از نشت هوا به داخل سیستم تبرید، فشار بخار مبرد در دمای تبخیرکننده باید از فشار جوی بیشتر باشد.
- به دلیل هزینه و مخارج تجهیزات با فشار بالا، فشار بخار در دمای چگالنده نباید بیشتر از حد بالا باشد.

آمونیاک، متیل کلرید، کربن دی‌اکسید، پروپان

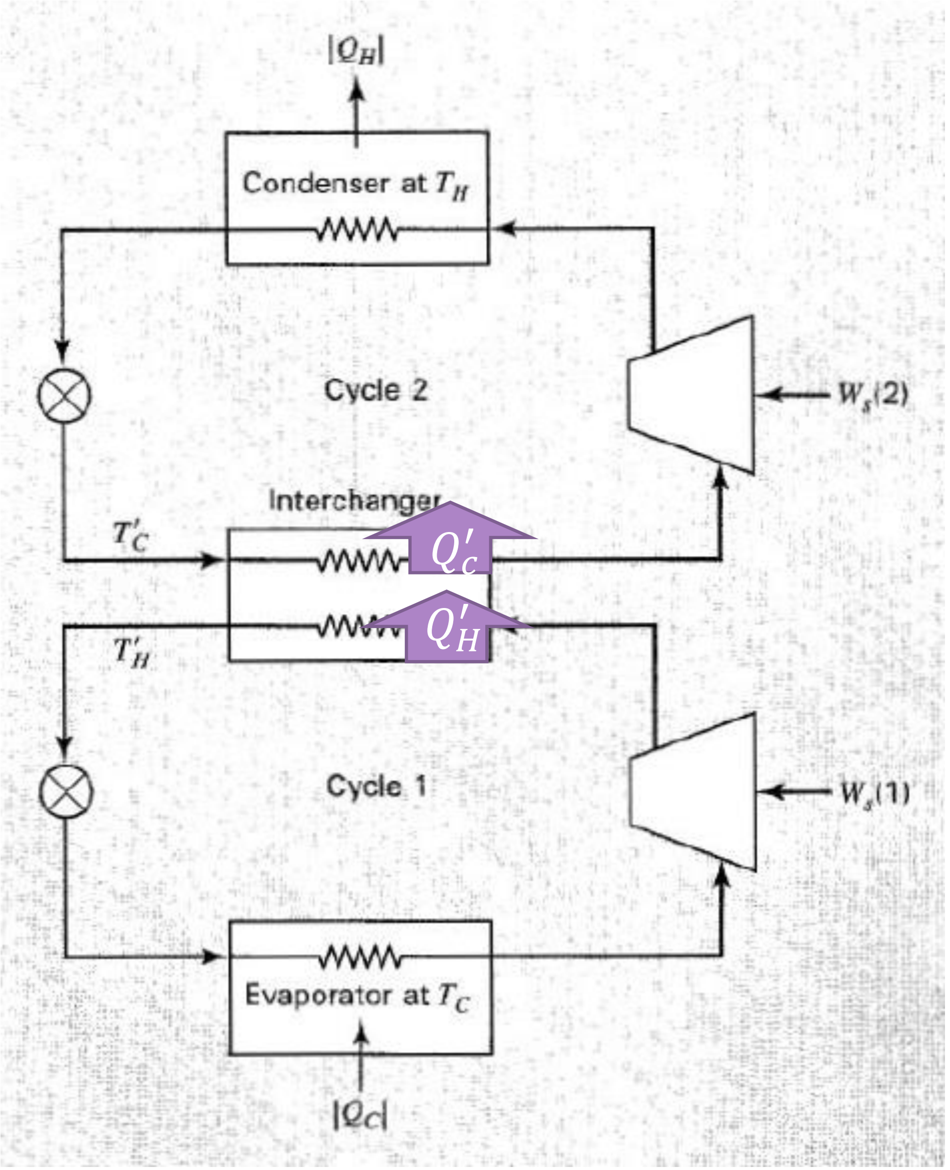
هیدروکربن‌های هالوژن‌دار (تری‌کلروفلورومتان، دی کلروفلورومتان) ← مضر برای لایه اوزون

دی کلروفلوروواتان، ترافلوروواتان (HFC-134a)، پنتافلوروواتان (HFC-125) ← مناسب‌تر

سیکل‌های برودتی چندمرحله‌ای

هرگاه اختلاف بین T_c و T_H زیاد باشد، به دلیل محدودیت‌های موجود در فشار تبخیرکننده و کندانسور، از سیکل‌های چندمرحله‌ای استفاده می‌شود.

❋ گرمای جذب شده در مبادله‌کن توسط مبرد چرخه با دمای بالاتر (چرخه ۲) برای مایع کردن مبرد با دمای پایین‌تر (چرخه ۱) به کار می‌رود.



تبرید جذبی

در تبرید جذبی کار به وسیله گرما در یک سطح دما بالا تأمین می‌گردد.

کار لازم یخچال کارنو که گرما را در T_c جذب می‌کند و در دمای محیط (T_s) دفع می‌کند بصورت زیر قابل محاسبه است:

$$\omega = \frac{|Q_c|}{W} \qquad \omega = \frac{T_c}{T_s - T_c} \Longrightarrow W = \frac{T_s - T_c}{T_c} \times |Q_c|$$

کار را می‌توان با استفاده از یک موتور کارنو که بین دمای منبع گرما در دمایی بالاتر از دمای محیط، مثلا T_H، و دمدای محیط (T_s) عمل می‌کند، تأمین نمود.

گرمای لازم برای تولید کار بصورت زیر بدست می‌آید:

$$\eta = \frac{W}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_s}{T_H} \Longrightarrow |Q_H| = W \times \frac{T_H}{T_H - T_s} = |Q_c| \times \frac{T_s - T_c}{T_c} \times \frac{T_H}{T_H - T_s}$$

فصل دهم

مقدمه ای بر تعادل بخار–مایع

قاعده فازی، تئوری دوهم:

قاعده فازی برای سیستم‌های غیر واکنشی بصورت روبرو است: $F=2-\pi+N$

تئوری دوهم: برای هر سیستم یسته که در ابتدا از مقدار معینی جرم تشکیل شده است، در صورتی که دو متغیر مستقل آن ثابت شوند، حالت تعادلی کاملاً تعیین شده می‌باشد.

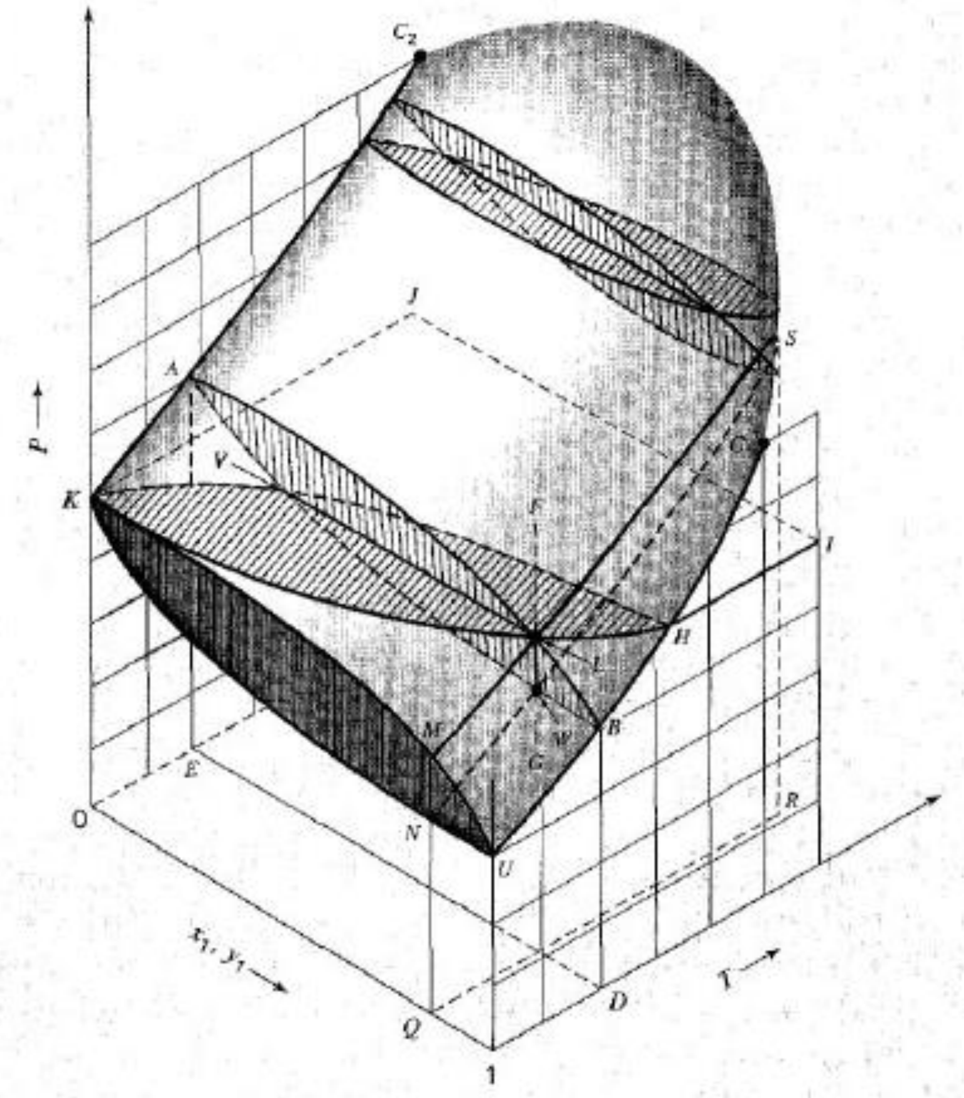
- این دو متغیر مستقل هم می‌توانند شدتی باشند و هم مقداری.
- با این حال تعداد متغیرهای مستقل از قاعده فازی بدست می‌آید.
- اگر $F=1$ باشد، حداقل یک متغیر بایستی شدتی باشد و اگر $F=0$ باشد بایستی هر دو متغیر شدتی باشند.

تعادل بخار–مایع

رفتار کیفی VLE

- تعادل بخار-مایع حالتی است که دو فاز مایع و بخار در تماس با هم قرار دارند.
- فرض می‌کنیم سیستم از دو گونه ماده شیمیایی تشکیل شده باشد.
- در صورتی که $N=2$ باشد، از قاعده فازی خواهیم داشت: $F=4-\pi$
- از آنجاییکه حداقل یک فاز می‌توانیم داشته باشیم، پس تعداد درجات آزادی حداکثر می‌تواند برای این سیستم ۳ باشد. برای مثال دما، فشار و غلظتهای مولی.

تعادل بخار-مایع

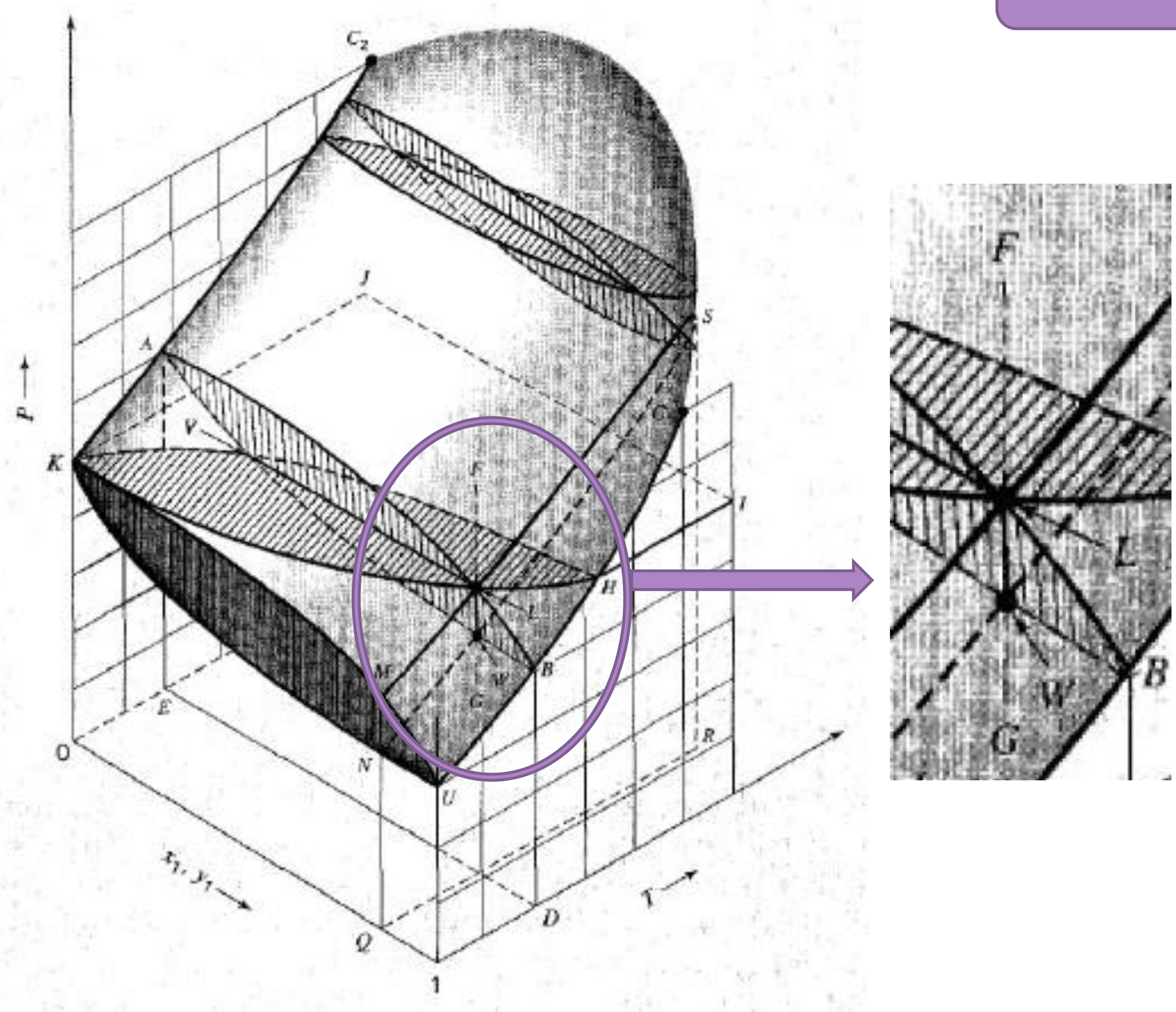


رفتار کیفی VLE

- سطوح دما-فشار-ترکیب درصد شامل حالات تعادلی بخار اشباع و مایع اشباع برای سیستم دوتایی.
- در اینجا گونه ۱ سبکتر و به عبارتی فرارتر است.
- سطح زیرین شامل حالت بخار اشباع (سطح $P\text{-}T\text{-}y_1$)
- سطح بالا شامل حالات مایع اشباع (سطح $P\text{-}T\text{-}x_1$)
- تقاطع دو سطح در امتداد خطوط $UBHC_1$ (منحنی فشار بخار-دما برای ماده ۱ خالص) و KAC_2 (منحنی فشاربخار-دما برای ماده خالص۲)

تعادل بخار-مایع

رفتار کیفی VLE



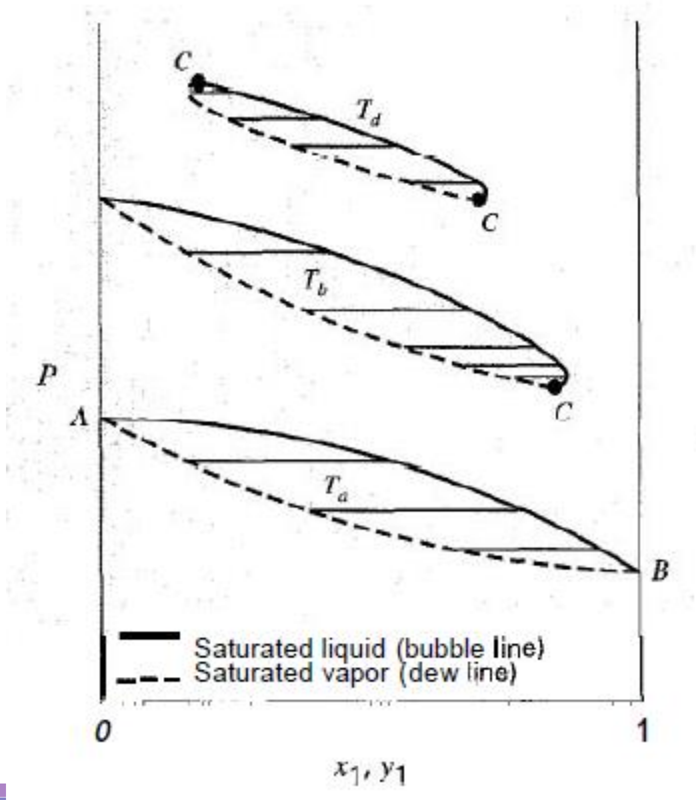
- نقطه F را که به حالت مایع مادون سرد است را در نظر بگیرید. با کاهش فشار در نقطه L شاهد ظهور اولین حباب بخار هستیم. نقطه L نقطه حباب (Bubble point) است. این نقطه در تعادل با نقطه V بوده و خط VL را خط رابط (Tie line) می‌نامند. در واقع خط رابط تعادل فازها را نشان می‌دهد.

- با کاهش بیشتر فشار در راستای خط FG مایع بیشتری تبخیر شده تا در نقطه W فرایند تبخیر کامل شود. در نقطه Wآخرین قطره مایع نیز تبخیر و ناپدید می‌شود. این نقطه را نقطه شبنم (Dew point) مینامند. کاهش بیشتر فشار نیز منجر به ورود به منطقه بخار فوق داغ خواهد شد.

تعادل بخار-مایع

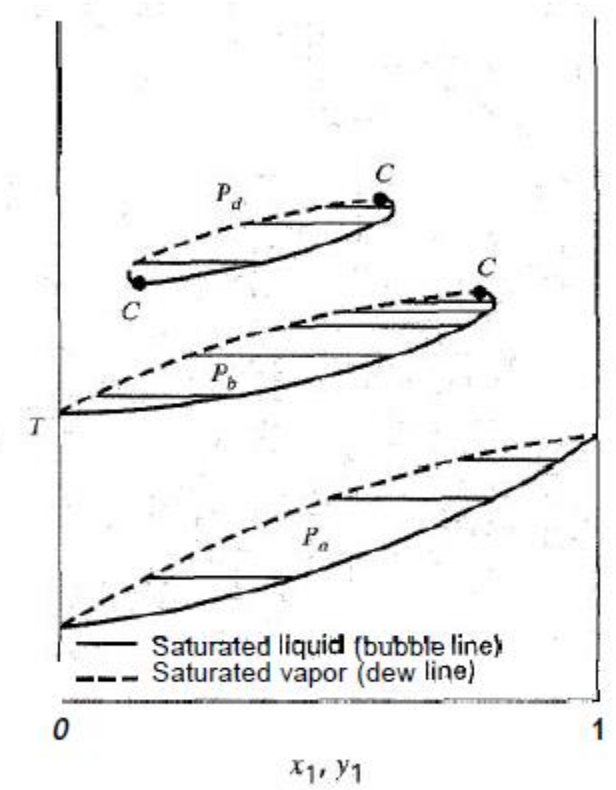
به دلیل پیچیدگی نمودار سه بعدی، مشخصات جزیی تعادل بخار-مایع دوتایی معمولاً توسط نمودارهای دو بعدی که به وسیله برش های مختلفی از نمودار سه بعدی حاصل می شوند، قابل نمایش می باشند.

P-x-y



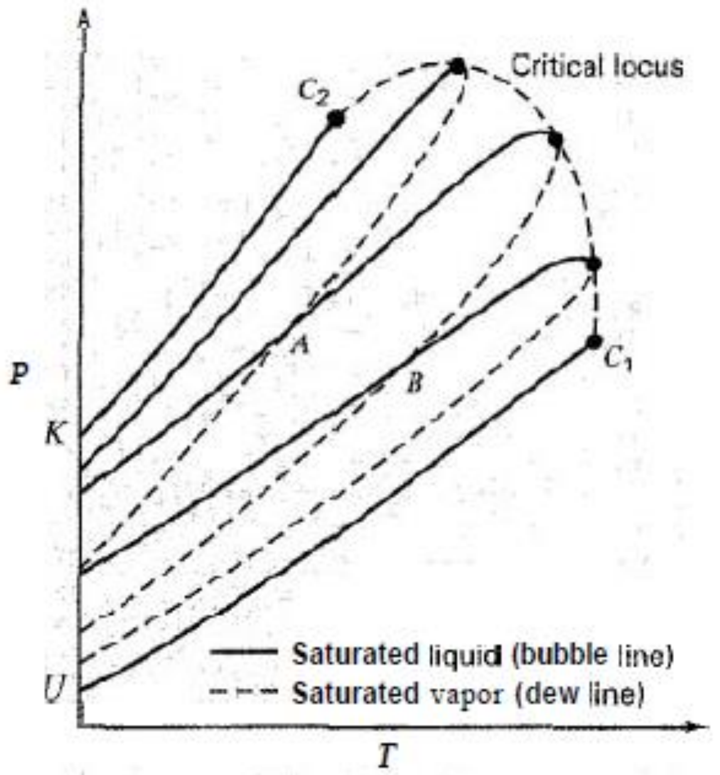
(a)

T-x-y



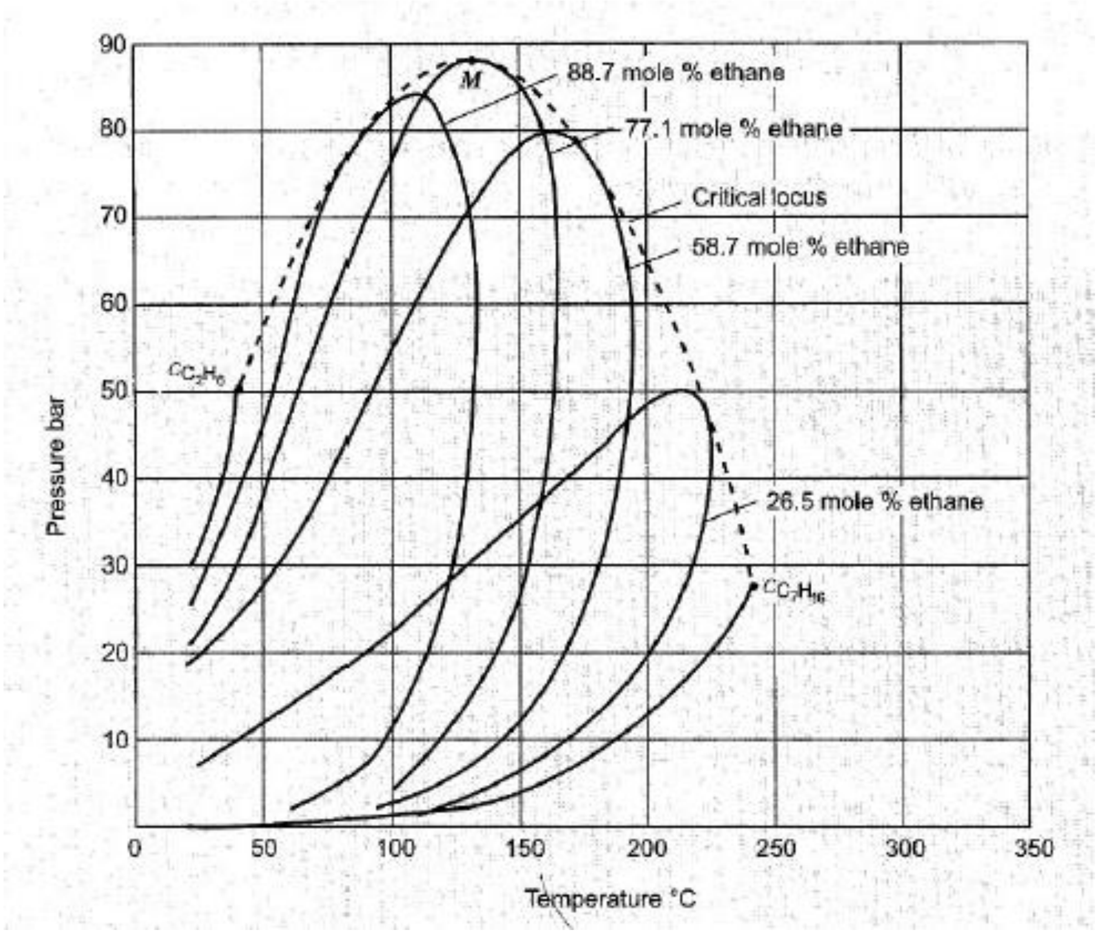
(b)

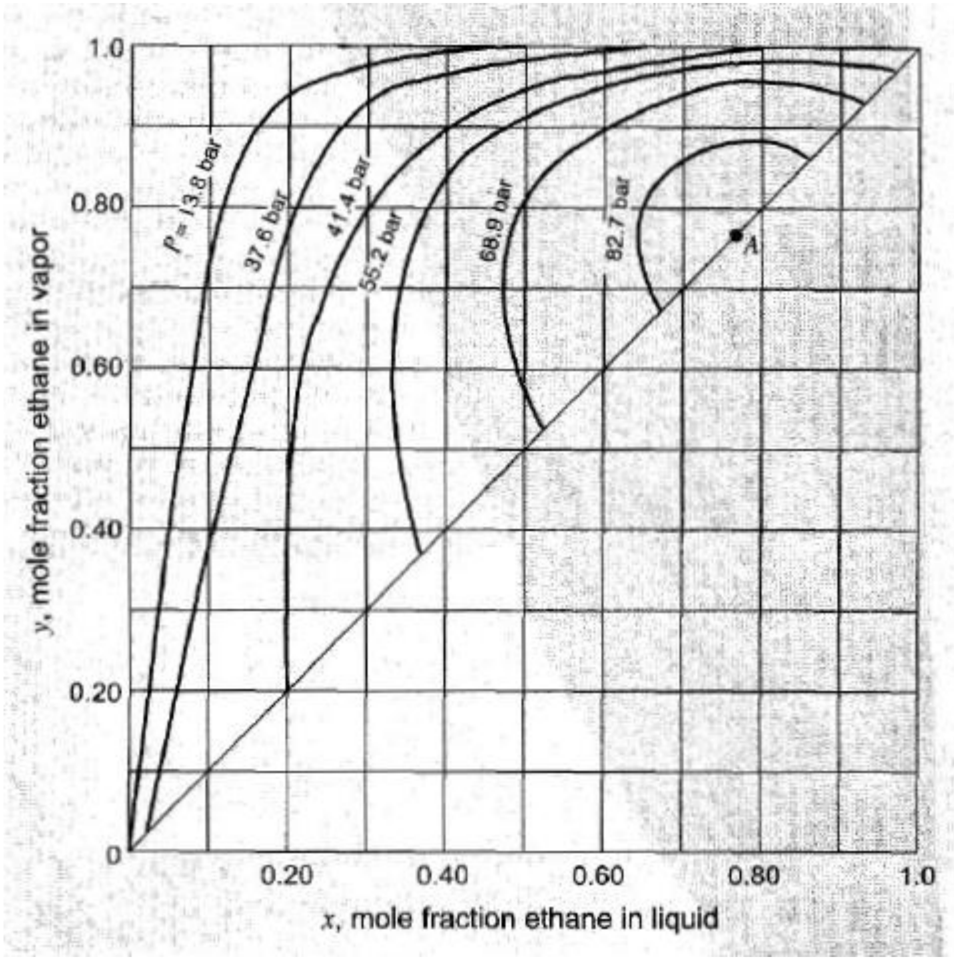
P-T



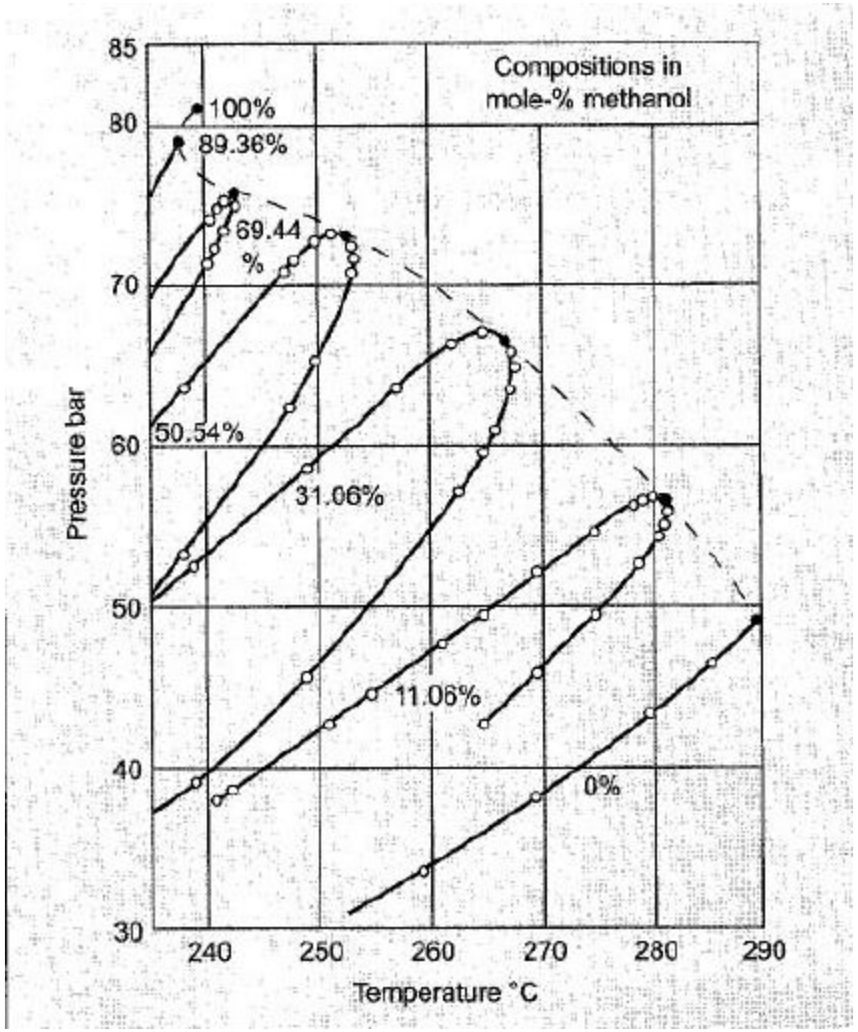
تعادل بخار-مایع

سیستم دو جزیی اتان - هپتان

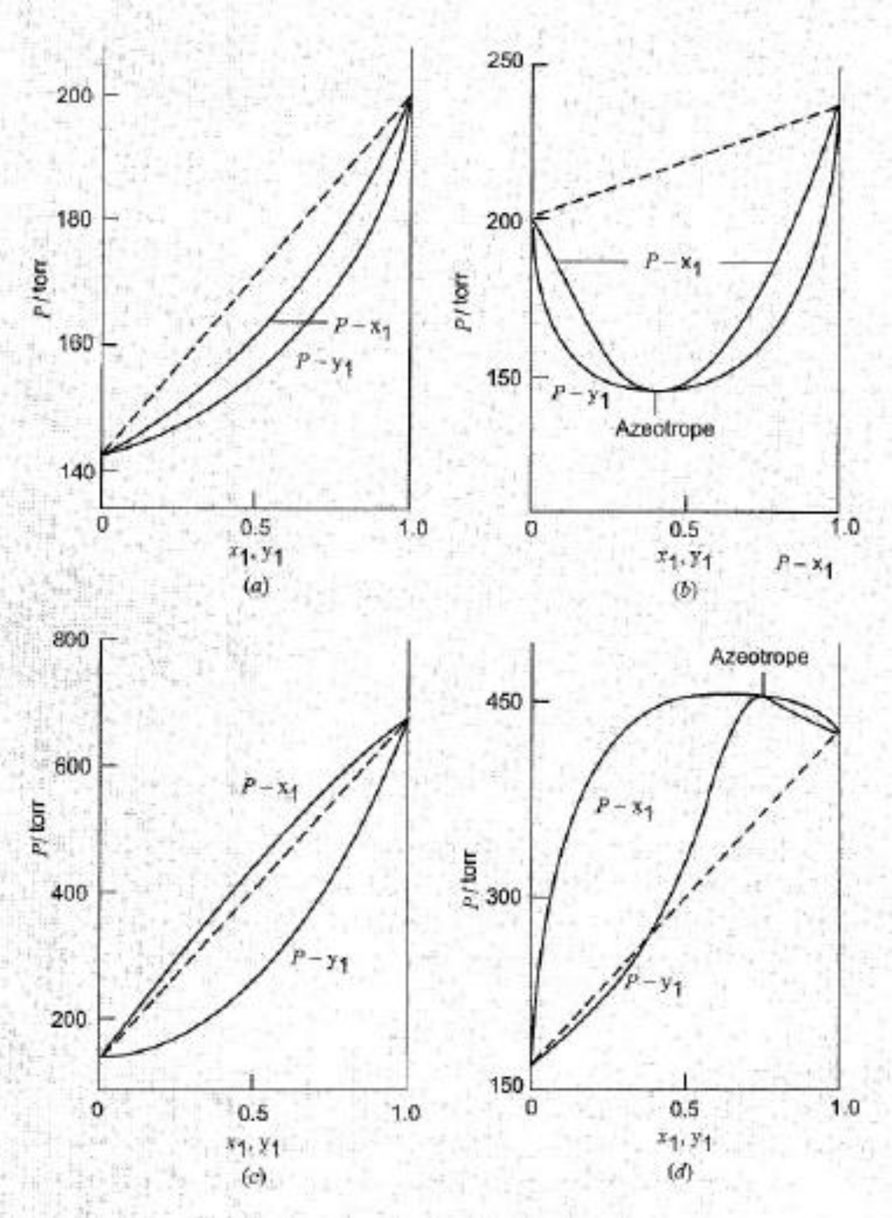




سیستم دو جزیی متانول- بنزن



سیستم‌هایی با حالت واقعی (انحراف از حالت ایده‌آل)



تعادل بین دو فاز بخار و مایع در حالت ایده‌آل؛ قانون رائولت

در اکثر فرایندهای شیمیایی معمولاً و نه همیشه، با دو فاز بخار و مایع سر و کار داریم. بنابراین در اینجا و برای شروع بحث تعادل، ساده‌ترین حالت بین این دو فاز، یعنی حالتی که هم فاز بخار و هم فاز مایع بصورت ایده‌آل باشند را در نظر می‌گیریم. محلول ایده‌آل محلولی است که در آن تمام مولکول-ها دارای اندازه برابر بوده و همچنین تمامی نیروهای بین مولکولی نیز با یکدیگر برابر باشند. با تعریف گاز ایده‌آل در ترمودینامیک ۱ آشنا شده‌اید.

قانون رائولت معادله‌ایست که ارتباط بین ترکیب درصد اجزا بین دو فاز در حال تعادل را نشان می‌دهد:

$$y_i P = x_i P_i^{sat}$$

که در آن y_i کسر مولی جزء i در فاز بخار، P فشار کل، x_i کسر مولی جزء i در فاز مایع و P_i^{sat} فشار بخار جزء i در دمای سیستم است و معمولاً از رابطه آنتوان محاسبه می‌شود:

$$lnP^{sat} = A - \frac{B}{T + C}$$

مقادیر A، B و C برای هر گونه شیمیایی معلوم است و در هندبوکهای مهندسی شیمی بصورت جدول گزارش شده است.

تعادل بین دو فاز بخار و مایع در حالت ایده‌آل؛ قانون رائولت

سیستم دو جزئی شامل استونیتریل و نیترومتان را در نظر بگیرید. شرایطی که برای قانون رائولت مورد نیاز است، در این سیستم صادق است. می‌خواهیم به بررسی تعادل فازی این سیستم ایده‌آل بپردازیم. استونیتریل را به عنوان جزء ۱ و نیترومتان را به عنوان جزء ۲ در نظر می‌گیریم. معادلات آنتوان برای این دو ماده بصورت زیر داده شده است:

$$lnP_1^{sat}\,(kPa) = 14.2724 - \frac{2945.47}{T\,(^\circ C) + 224}$$

$$lnP_2^{sat}\,(kPa) = 14.2043 - \frac{2972.64}{T\,(^\circ C) + 209}$$

- بسته به اینکه کدام یک از متغیرهای فشار، دما و کسر مولی هر دو فاز بخار و مایع معلوم باشند، چهار حالت متفاوت وجود خواهد داشت که در ادامه مورد بررسی قرار خواهند گرفت:

تعادل بخار-مایع

حالت اول:

دمای سیستم و کسرهای مولی فاز مایع مشخص است، در این صورت مجهولات عبارتند از فشار و کسرهای مولی در فاز بخار. برای پیدا کردن این مجهولات ابتدا قانون رائولت را برای هر دو جزء می‌نویسیم:

$$y_1 P = x_1 P_1^{sat}$$

$$y_2 P = x_2 P_2^{sat}$$

دو عبارت را با هم جمع می‌کنیم:

$$y_1 P + y_2 P = (y_1 + y_2)P = x_1 P_1^{sat} + x_2 P_2^{sat}$$

با توجه به اینکه برای یک سیستم دو جزئی مجموع کسرهای مولی در فاز بخار برابر یک است، لذا رابطه بالا بصورت زیر ساده می‌شود:

$$P = x_1 P_1^{sat} + x_2 P_2^{sat}$$

تعادل بخار-مایع

چون کسر مولی در فاز مایع و دما معلوم هستند، لذا ابتدا به کمک رابطه آنتوان به محاسبه فشار بخار اجزا پرداخته می‌شود و در نهایت فشار کل سیستم از رابطه اخیر بدست می‌آید. به عنوان مثال فرض کنید دما برابر ۷۵ درجه سانتیگراد و کسر مولی استونیتریل در فاز مایع برابر ۶/۰ است. داریم:

$$P_1^{sat} = 83.21\, kPa \qquad and \qquad P_2^{sat} = 41.98\, kPa$$

$$P = 0.6 * 83.21 + 0.4 * 41.98 = 66.72\, kPa$$

مرحله بعدی محاسبه کسر مولی اجزا در فاز بخار است. برای این کار از قانون رائولت استفاده می‌کنیم:

$$y_1 P = x_1 P_1^{sat}$$

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P} = \frac{0.6 * 83.21}{66.72} = 0.7483$$

تعادل بخار-مایع

برای محاسبه کسر مولی جزء ۲ دیگر نیازی به استفاده از قانون رائولت نیست زیرا $y_1+y_2=1$. بنابراین:

$$y_2 = 1 - 0.7483 = 0.2517$$

این مقادیر نشان می‌دهد که در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد محلولی که ۶۰٪ آن استونیتریل و ۴۰٪ آن نیترومتان است، با بخاری که ٪ ۸۳/۷۴ آن استونیتریل می‌باشد در حال تعادل بئده ئ فشار کل سیستم برابر ۷۲/۶۶ کیلوپاسکال می‌باشد. پس نتیجه می‌گیریم که مقدار استونیتریل در فاز بخار بیشتر از نیترومتان است.

❖ محاسباتی که در حالت اول به آن پرداختیم، اصطلاحاً محاسبات Bubble P نامیده شده و در ترمودینامیک با اختصار BUBL P نشان داده می‌شود. علت این نامگذاری مجهول بودن فشار کل و همچنین کسر مولی فاز بخار در هنگامی که اولین حباب فاز بخار تشکیل می‌شود، می‌باشد.

تعادل بخار-مایع

حالت دوم: دمای سیستم و کسرهای مولی فاز بخار مشخص است. در این صورت مجهولات عبارتند از فشار و کسرهای مولی در فاز مایع. در اینجا نیز برای پیدا کردن این مجهولات ابتدا قانون رائولت را برای هر دو جزء نوشته و بصورت زیر بازآرایی می‌کنیم:

$$y_1 P = x_1 P_1^{sat} \quad \rightarrow \quad x_1 = \frac{y_1 P}{P_1^{sat}}$$

$$y_2 P = x_2 P_2^{sat} \quad \rightarrow \quad x_2 = \frac{y_2 P}{P_2^{sat}}$$

این دو عبارت را با یکدیگر جمع می‌کنیم

$$x_1 + x_2 = \frac{y_1 P}{P_1^{sat}} + \frac{y_2 P}{P_2^{sat}}$$

$$1 = P\left(\frac{y_1}{P_1^{sat}} + \frac{y_2}{P_2^{sat}}\right)$$

تعادل بخار-مایع

بنابراین رابطه‌ای برای فشار کل بصورت زیر حاصل می‌شود:

$$P = \frac{1}{\left(\frac{y_1}{P_1^{sat}} + \frac{y_2}{P_2^{sat}}\right)}$$

چون کسر مولی در فاز بخار و دما معلوم هستند، لذا ابتدا به کمک رابطه آنتوان به محاسبه فشار بخار اجزا پرداخته می‌شود و در نهایت فشار کل سیستم از رابطه اخیر بدست می‌آید. به عنوان مثال فرض کنید دما برابر ۷۵ درجه سانتیگراد و کسر مولی استونیتریل در فاز بخار برابر ۶/۰ است. داریم:

$$P_1^{sat} = 83.21\, kPa \qquad and \qquad P_2^{sat} = 41.98\, kPa$$

$$P = \frac{1}{\left(\frac{0.6}{83.21} + \frac{0.4}{41.98}\right)} = 59.74\, kPa$$

تعادل بخار-مایع

مرحله بعدی محاسبه کسر مولی اجزا در فاز بخار است. برای این کار از رابطه‌ای که از قانون رائولت بدست آمد، استفاده می‌کنیم:

$$x_1 = \frac{y_1 P}{P_1^{sat}} = \frac{0.6 * 59.74}{83.21} = 0.4308$$

کسر مولی جزء ۲ نیز برابر است با:

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$x_2 = 1 - 0.4308 = 0.5692$$

محاسباتی که در حالت دوم به آن پرداختیم، اصطلاحاً محاسبات Dew P نامیده شده و در ترمودینامیک با اختصار DEW P نشان داده می‌شود.

غلت این نامگذاری مجهول بودن فشار کل و همچنین کسر مولی فاز مایع در هنگامی که اولین قطره شبنم فاز مایع تشکیل می‌شود، می‌باشد.

تعادل بخار-مایع

حالت سوم: فشار سیستم و کسرهای مولی فاز مایع مشخص است، در این صورت مجهولات عبارتند از دما و کسرهای مولی در فاز بخار برای پیدا کردن این مجهولات این بار نیز از قانون رائولت شروع می‌کنیم. چون کسر مولی در فاز بخار مجهول است، مشابه حالت اول داریم:

$$P = x_1 P_1^{sat} + x_2 P_2^{sat}$$

با توجه به مجهول بودن دما، نمی‌توان از این رابطه به طور مستقیم استفاده کرد. برای حل این مشکل به این ترتیب عمل می‌کنیم که ابتدا این رابطه را به شکل زیر درمی‌آوریم:

$$P = P_2^{sat}\left(x_1 \frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} + x_2\right)$$

نسبت فشار بخار اشباع دو ماده را ضریب فراریت می‌نامند و با α_{12} نشان می‌دهند. پس رابطه فوق به این صورت خلاصه می‌شود:

$$P_2^{sat} = \frac{P}{(x_1\alpha_{12} + x_2)}$$

تعادل بخار-مایع

در فشار کل داده شده و با کمک معادله آنتوان اقدام به محاسبه دمای اشباع مواد خالص می‌کنیم:

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - lnP_i^{sat}} - C_i$$

سپس به محاسبه ضریب فراریت دو جزء در میانگین دماهای اشباع شده می‌پردازیم. برای این کار ابتدا معادله آنتوان را برای هر دو جزء نوشته از یکدیگر کم می‌کنیم تا رابطه‌ای برای این ضریب بدست آید:

$$lnP_1^{sat} - lnP_2^{sat} = ln\frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} = ln\alpha_{12} = \left(A_1 - \frac{B_1}{T + C_1}\right) - \left(A_2 - \frac{B_2}{T + C_2}\right)$$

تعادل بخار-مایع

در ادامه با داشتن α_{12} مقدار P_2^{sat} محاسبه می‌شود و پس از آن مقدار دما با استفاده از معادله آنتوان بدست می‌آید. این مقدار بدست آمده برای دما با مقداری که به عنوان میانگین دمای اشباع برای اجزاء محاسبه شده بود، مقایسه می‌شود. اگر اختلاف این دو مقدار ناچیز باشد، در این صورت دمای مجهول سیستم محاسبه شده است. اما اگر اختلاف ناچیز نباشد، با استفاده از دمایی که بدست آمد مجدداً به محاسبه ضریب فعالیت پرداخته و همین مراحل را تا همگرایی به جواب ادامه می‌دهیم. در نهایت، با معلوم شدن دما فشار بخار اجزاء محاسبه و از قانون رائولت برای محاسبه کسر مولی فاز بخار استفاده می‌کنیم:

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P} \quad and \quad y_2 = 1 - y_1$$

محاسباتی که در حالت سوم به آن پرداختیم، اصطلاحاً محاسبات Bubble T نامیده شده و در ترمودینامیک با اختصار BUBL T نشان داده می‌شود. علت این نامگذاری مجهول بودن دما و همچنین کسر مولی فاز بخار در هنگامی که اولین حباب فاز بخار تشکیل می‌شود.

تعادل بخار-مایع

حالت چهارم: فشار سیستم و کسرهای مولی فاز بخار مشخص است، در این صورت مجهولات عبارتند از دما و کسرهای مولی در فاز مایع. در اینجا نیز مجبور هستیم از روش حدس و خطا برای تعیین دما استفاده کنیم. از قانون رائولت داریم:

$$P = \frac{1}{\left(\frac{y_1}{P_1^{sat}} + \frac{y_2}{P_2^{sat}}\right)} = \frac{P_1^{sat}}{(y_1 + y_2\alpha_{12})}$$

و یا به صورت زیر:

$$P_1^{sat} = P(y_1 + y_2\alpha_{12})$$

روش تکرار مشابه حالت سوم است به این صورت که ابتدا دماهای اشباع را در فشار کل داده شده از معادله آنتوان محاسبه می‌کنیم. میانگین این دو دما را به عنوان حدس اولیه در نظر گرفته و مقدار ضریب فعالیت را بدست می‌آوریم. با داشتن مقدار این ضریب، فشار بخار جزء ۱ محاسبه و از روی معادله آنتوان مقدار جدیدی برای دما بدست می‌آید. در صورت اختلاف بین این دما با دمای حدس اولیه، محاسبات تا رسیدن به همگرایی تکرار می‌شود. در نهایت، با معلوم شدن دما فشار بخار اجزاء محاسبه و از قانون رائولت برای محاسبه کسر مولی فاز مایع استفاده می‌کنیم.

تعادل بخار-مایع

$$x_1 = \frac{y_1 P}{P_1^{sat}} \quad and \quad x_2 = 1 - x_1$$

محاسباتی که در حالت چهارم به آن پرداختیم، اصطلاحاً محاسبات Dew T نامیده شده و در ترمودینامیک با اختصار DEW T نشان داده می‌شود. علت این نامگذاری مجهول بودن دما و همچنین کسر مولی فاز مایع در هنگامی که اولین قطره شبنم فاز متیع تشکیل می‌شود، می‌باشد.

مثال: سیستم دوتایی استونیتریل (۱) و نیترومتان (۲) را در نظر بگیرید که هر دو شرایط استفاده از قانون رائول را دارا می‌باشند. معادله آنتوان برای این دو جزء بصورت زیر داده شده است:

$$\ln P_1^{sat}/\text{kPa} = 14.2724 - \frac{2945.47}{T - 49.15}$$

$$\ln P_2^{sat}/\text{kPa} = 14.2043 - \frac{2972.64}{T - 64.15}$$

الف) نمودار $P\text{-}x_1$ و $P\text{-}y_1$ را در دمای (75 °C) 348.15 K رسم کنید.

ب) نمودار $T\text{-}x_1$ و $T\text{-}y_1$ را در فشار 70 kPa رسم کنید.

الف)

$$P = P_2^{sat} + (P_1^{sat} - P_2^{sat})x_1 \qquad (*)$$

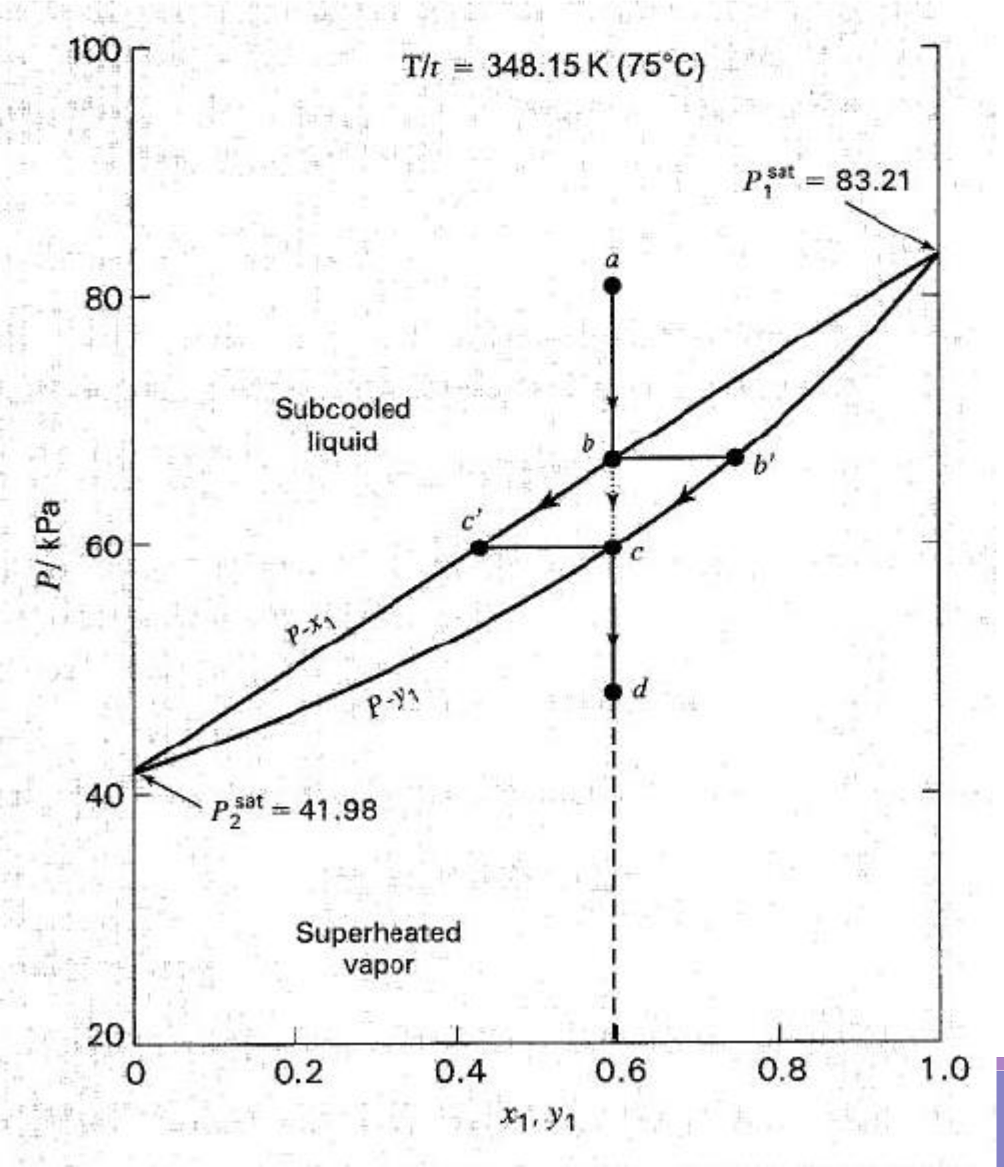
@ 348.15 K $\xrightarrow{\text{آنتوان}}$ $P_1^{sat} = 83.21$ and $P_2^{sat} = 41.98$ kPa

If x=0.6 $\xrightarrow{(*)}$ $P = 41.98 + (83.21 - 41.98)(0.6) = 66.72$ kPa

قانون رائول $\rightarrow$ $y_1 = \dfrac{x_1 P_1^{sat}}{P} = \dfrac{(0.6)(83.21)}{66.72} = 0.7483$

انجام محاسبات مشابه برای $x_1=0$ تا $x_1=1$ و رسم نمودار:

x_1	y_1	P/kPa	x_1	y_1	P/kPa
0.0	0.0000	41.98	0.6	0.7483	66.72
0.2	0.3313	50.23	0.8	0.8880	74.96
0.4	0.5692	58.47	1.0	1.0000	83.21



ب)

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i$$

$$P = 70 \text{ kPa}, \begin{cases} T_1^{sat}/t_1^{sat} = 342.99 \text{ K}/69.84°\text{C} \\ T_2^{sat}/t_2^{sat} = 362.73 \text{ K}/89.58°\text{C}. \end{cases}$$

$$x_1 = \frac{P - P_2^{sat}}{P_1^{sat} - P_2^{sat}}$$

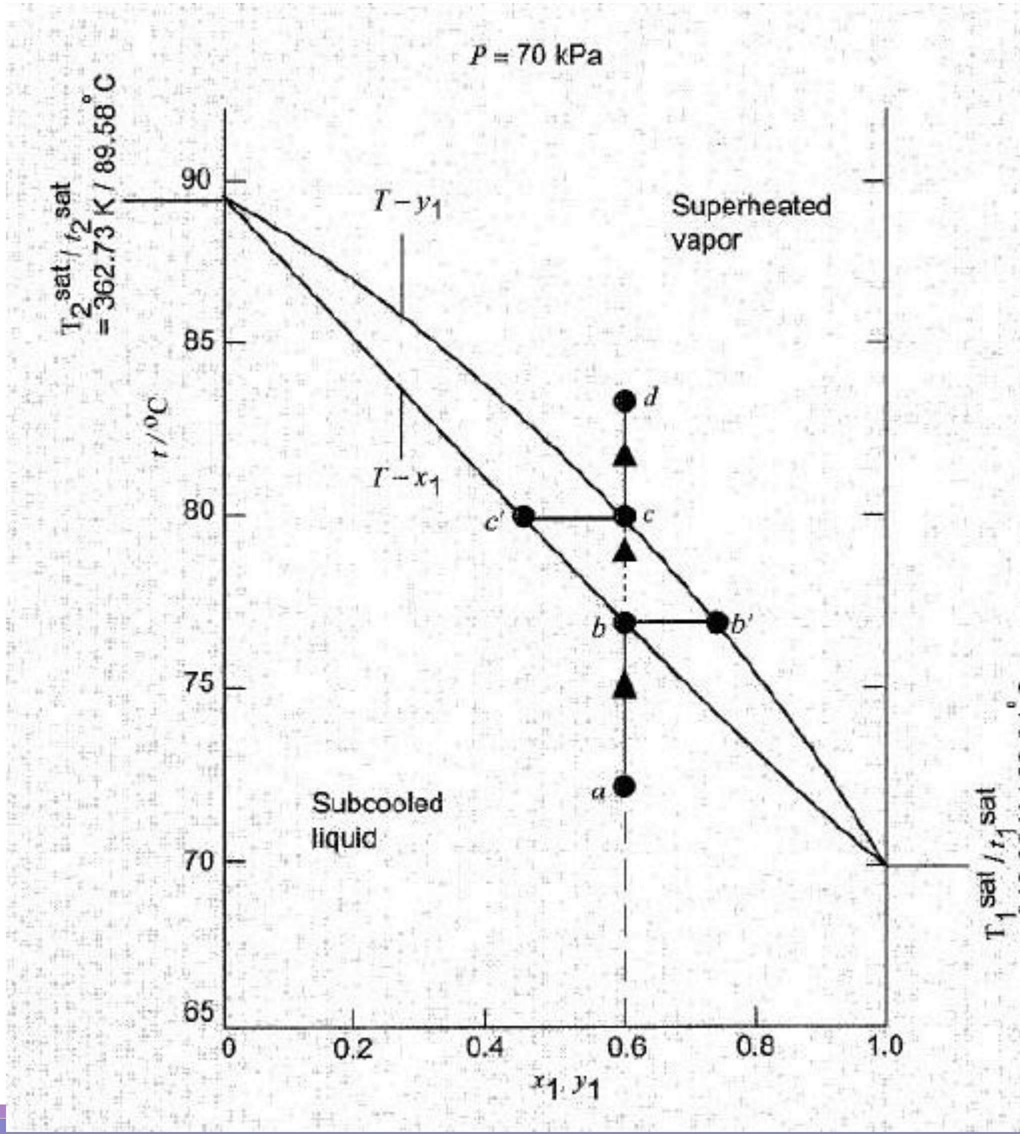
For example, at 351.15 K (78°C), $P_1^{sat} = 91.76$ kPa, $P_2^{sat} = 46.84$ kPa, and

$$x_1 = \frac{70 - 46.84}{91.76 - 46.84} = 0.5156$$

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P} = \frac{(0.5156)(91.76)}{70} = 0.6759$$

بدست آوردن x و y ها در محدوده دمایی بین دمای اشباع دو ماده در فشار کل برابر ۷۰ کیلو پاسکال و رسم نمودار:

x_1	y_1	$T/t(\mathrm{K}/^\circ\mathrm{C})$	x_1	y_1	$T/t(\mathrm{K}/^\circ\mathrm{C})$
0.0000	0.0000	362.73 (89.58) $T_2^{sat}/(t_2^{sat})$	0.5156	0.6759	351.15 (78)
0.1424	0.2401	359.15 (86)	0.7378	0.8484	347.15 (74)
0.3184	0.4742	355.15 (82)	1.0000	1.0000	342.99 (69.84) $T_1^{sat}/(t_1^{sat})$



قانون هنری:

در محلولهای رقیق برای جزیی که با غلظت کم وجود دارد قانون هنری را به کار می بریم.

$$y_i P = x_i \mathcal{H}_i$$

Table 10.1 Henry's Constants for Gases Dissolved in Water at 298.15 K (25°C)

Gas	$\mathcal{H}$/bar	Gas	$\mathcal{H}$/bar
Acetylene	1 350	Helium	126 600
Air	72 950	Hydrogen	71 600
Carbon dioxide	1 670	Hydrogen sulfide	55 200
Carbon monoxide	54 600	Methane	41 850
Ethane	30 600	Nitrogen	87 650
Ethylene	11 550	Oxygen	44 380

مثال: سیستم دی‌اکسیدکربن در آب را در دمای 283.15 K (10 °C) در نظر بگیرید. ثابت هنری برای دی اکسیدکربن در آب در این دما در حدود 990 bar می‌باشد. ترکیب درصد بخار و مایع را بدست آورید.

دی اکسید کربن: ۱

آب: ۲

برای جزء ۱ قانون هنری و برای جزء ۲ قانون رائول برقرار است.

$$y_1 P = x_1 \mathcal{H}_1 \qquad y_2 P = x_2 P_2^{sat}$$

$$P = x_1 \mathcal{H}_1 + x_2 P_2^{sat}$$

حدس و خطا: فرض میکنیم x1=0.01

$$P = (0.01)(990) + (0.99)(0.012\,27) = 9.912 \text{ bar}$$

$$x_1 = \frac{P}{\mathcal{H}_1} = \frac{9.912}{990} = 0.0100$$ OK

$$y_2 = \frac{x_2 P_2^{sat}}{P} = \frac{(0.99)(0.012\,27)}{9.912} = 0.0012$$

$$y_1 = 1 - y_2 = 1 - 0.0012$$

قانون رائول اصلاح شده:

$$\boxed{y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)}$$

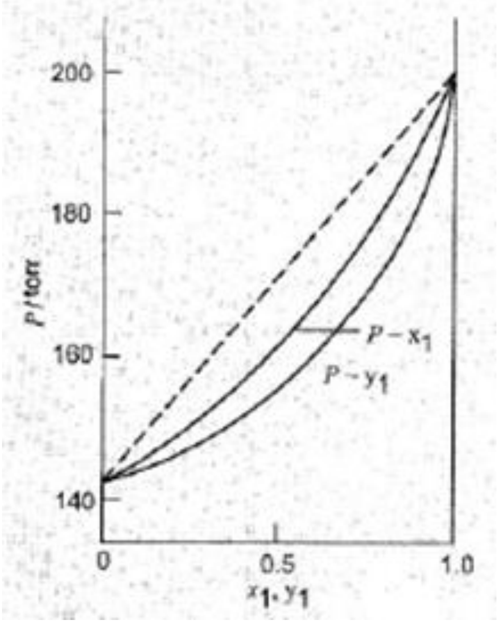
ضریب فعالیت

محاسبات نقطه حباب $P = \sum x_i \gamma_i P_i^{sat}$

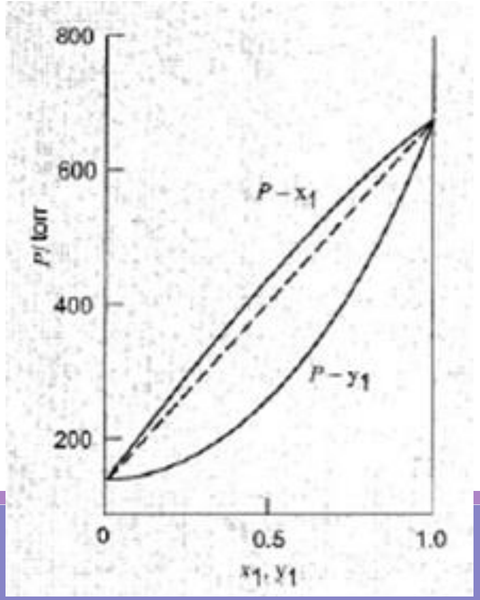
محاسبات نقطه شبنم $P = \dfrac{1}{\sum y_i / \gamma_i P_i^{sat}}$

بررسی سیستم‌ها در حالت واقعی:

سیستم‌ها در حالت واقعی، انحرافاتی از قانون رائول از خود نشان می‌دهند. مثلا محلول‌های مایع به ندرت با رفتار محلول ایده‌آل مطابقت دارند. رفتار فازی در فشارهای پایین (به اندازه کافی دور از ناحیه بحرانی) بر حسب انحراف از قانون رائول طبقه‌بندی می‌شوند:



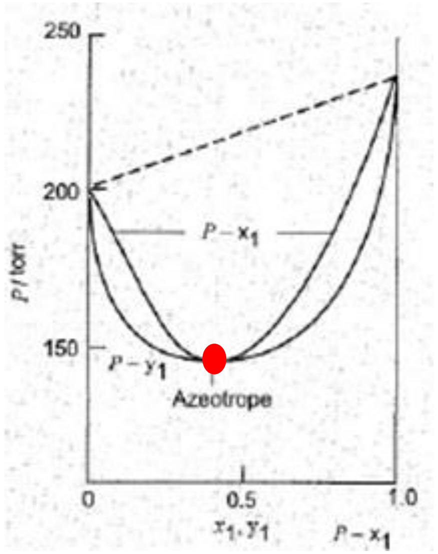
۱) سیستم‌های دارای انحراف منفی: هرگاه نیروهای بین دو مولکول غیرمشابه (دو ماده مختلف) قوی‌تر از نیروهای بین مولکولی مشابه (مواد خالص) که قرار است در یک سیستم دوتایی مخلوط را تشکیل بدهند باشند، منحنی P-x در نمودار P-xy زیر خط P-x که بر اساس قانون رائول کشیده می‌شود قرار می‌گیرد و سیستم انحراف منفی نشان می‌دهد. بطور مشابه انحراف‌هایی در نمودارهای p-y، T-x و T-y مشاهده می‌شود.



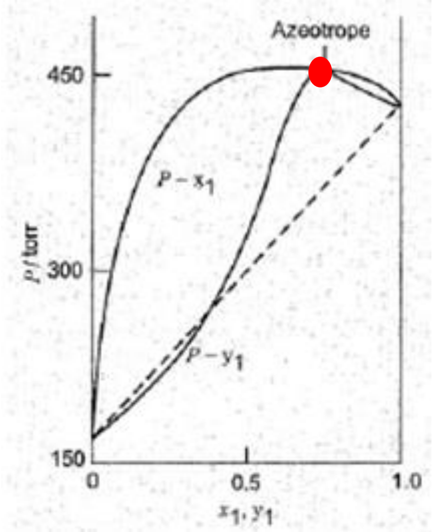
۲) سیستم‌های دارای انحراف مثبت: هرگاه نیروهای بین مولکول‌های غیرمشابه ضعیف‌تر از نیروهای بین مولکول‌های مشابه باشد، منحنی P-x در نمودار P-xy بالای خط P-x قانون رائول قرار می‌گیرد و سیستم انحراف مثبت نشان می‌دهد. به طور مشابه انحراف‌هایی در نمودارهای P-y، T-x و T-y نیز مشاهده می‌شود.

گاهی اوقات انحراف مثبت یا منفی برای سیستم‌ها به قدری زیاد است که منحنی فازی دارای اکسترمم می‌شود. به عبارت دیگر منحنی‌های حباب و شبنم هر دو از یک نقطه ماکزیمم یا مینیمم می‌گذرد.

به این نقطه که در آن جزء مولی فاز مایع با جزء مولی فاز بخار برای هر سازنده برابر است نقطه آزئوتروپ (*Azeotrope*) می‌گویند. به عبارت دیگر در این نقطه فاز مایع همان ترکیبی را دارد که فاز بخار دارد.



آزئوتروپ فشار مینیمم



آزئوتروپ فشار ماکزیمم

$$x_1^{az} = y_1^{az}$$
$$x_2^{az} = y_2^{az}$$
$$\gamma_i = \frac{P}{P_i^{sat}}$$
$$\gamma_1^{az} P_1^{sat} = \gamma_2^{az} P_2^{sat}$$

* هر آزئوتروپ فشار ماکزیمم هم ارز با آزئوتروپ دما مینیمم برای آن سیستم است.

مثال: برای سیستم متانول (۱) و متیل استات (۲)، معادلات زیر برای ضرایب فعالیت داده شده اند:

$$\ln \gamma_1 = A x_2^2 \qquad \ln \gamma_2 = A x_1^2 \qquad \text{where} \qquad A = 2.771 - 0.005\,23T$$

معادلات آنتوان دو جزء نیز به صورت زیر داده شده‌اند (دما بر حسب کلوین و فشار بر حسب کیلوپاسکال):

$$\ln P_1^{sat} = 16.591\,58 - \frac{3643.31}{T - 33.424} \qquad \ln P_2^{sat} = 14.253\,26 - \frac{2665.54}{T - 53.424}$$

الف) فشار و ترکیب درصد فاز بخار را در $T=318.15$ K(45°C) و $x_1=0.25$ بدست آورید.

ب) فشار و ترکیب درصد فاز مایع را در $T=318.15$ K(45°C) و $y_1=0.60$ بدست آورید.

ج) دما و ترکیب درصد فاز بخار را در $P=101.33$ kPa و $x_1=0.85$ بدست آورید.

د) دما و ترکیب درصد فاز مایع را در $P=101.33$ kPa و $y_1=0.40$ بدست آورید.

ه) فشار آزئوتروپ و همچنین ترکیب درصد نقطه آزئوتروپ را در $T=318.15$ K(45°C) بدست آورید.

الف) محاسبات BUBL P در دمای 318.15 K:

با استفاده از روابط آنتوان

$$P_1^{sat} = 44.51 \quad \text{and} \quad P_2^{sat} = 65.64 \text{ kPa}$$

بدست آوردن ضرایب فعالیت

$$A = 2.771 - (0.005\,23)(318.15) = 1.107$$

$$\gamma_1 = \exp(Ax_2^2) = \exp\left[(1.107)(0.75)^2\right] = 1.864$$

$$\gamma_2 = \exp(Ax_1^2) = \exp\left[(1.107)(0.25)^2\right] = 1.072$$

$$P = \sum x_i \gamma_i P_i^{sat} \Rightarrow P = (0.25)(1.864)(44.51) + (0.75)(1.072)(65.64) = 73.50 \text{ kPa}$$

$$y_i = x_i \gamma_i P_i^{sat}/P \Rightarrow y_1 = 0.282 \quad \text{and} \quad y_2 = 0.718$$

ب) محاسبات Dew P در دمای 318.15 K:

دما برابر دمای قسمت الف است، پس مقادیر P_1^{sat}، P_2^{sat} و همچنین A برابر مقادیر بدست آمده در قسمت الف می‌باشند. در ادامه محاسبات از آنجا که با مجهول بودن ترکیب درصد فاز مایع، ضرایب فعالیت نیز مجهول می‌باشند، نیازمند حدس و خطا هستیم. حدس اولیه را حالتی در نظر می‌گیریم که $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$. در این حالت داریم:

$$P = \frac{1}{y_1/\gamma_1 P_1^{sat} + y_2/\gamma_2 P_2^{sat}}$$

حال با استفاده از فشار بدست آمده، ترکیب درصد فاز مایع را بدست می‌آوریم:

$$x_1 = \frac{y_1 P}{\gamma_1 P_1^{sat}} \qquad \text{then} \qquad x_2 = 1 - x_1$$

سپس با استفاده از ترکیب درصد بدست آمده ضرایب فعالیت را بدست می‌آوریم. محاسبات و تکرار را تا همگرا شدن نتایج ادامه میدهیم و در نهایت نتایج زیر حاصل میگردد:

$$P = 62.89 \text{ kPa} \qquad x_1 = 0.8169 \qquad \gamma_1 = 1.0378 \qquad \gamma_2 = 2.0935$$

ج) محاسبات BUBL T در فشار 101.33 kPa

حدس اولیه برای دما را با استفاده از مقادیر دمای اشباع اجزای خالص (معادله آنتوان در فشار داده شده) بدست می‌آوریم.

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i \xrightarrow{P=101.33\ kPa} \begin{cases} T_1^{sat} = 337.71\ \text{K} \\ T_2^{sat} = 330.08\ \text{K} \end{cases}$$

حدس اولیه دما با دخالت دادن ترکیب درصدهای فاز مایع

$$T = (0.85)(337.71) + (0.15)(330.08) = 336.57\ \text{K}$$

مراحل تکرار:

۱. برای T محاسبه شده، مقادیر A، γ_1، γ_2 و $\alpha = \frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}}$ را بدست آورید.

۲. از معادله روبرو مقدار جدیدی برای P_1^{sat} محاسبه کنید.

$$P_1^{sat} = \frac{P}{x_1\gamma_1 + x_2\gamma_2/\alpha}$$

۳. مقدار جدیدی برای دما با استفاده از رابطه آنتوان ماده یک و فشار بخار محاسبه شده از مرحله قبلی محاسبه کنید.

$$T = \frac{B_1}{A_1 - \ln P_1^{sat}} - C_1$$

به مرحله یک رفته و محاسبات را تا همگرا شدن دما ادامه دهید.

مقادیر نهایی بدست آمده عبارتند از:

$T = 331.20\ \text{K}\ (58.05°\text{C})$ $P_1^{sat} = 95.24\ \text{kPa}$ $P_2^{sat} = 48.73\ \text{kPa}$

$A = 1.0388$ $\gamma_1 = 1.0236$ $\gamma_2 = 2.1182$

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P} = 0.670 \quad \text{and} \quad y_2 = 1 - y_1 = 0.330$$

د) محاسبات Dew T در فشار 101.33 kPa

دماهای اشباع مانند حالت الف می‌باشد و حدس اولیه دما را با اثر دادن ترکیب درصد داده سده بصورت زیر محاسبه می‌کنیم.

$$T = (0.40)(337.71) + (0.60)(330.08) = 333.13\ \text{K}$$

چون ترکیب درصد فاز مایع مجهول است بنابراین قادر به محاسبه ضرایب فعالیت نیستیم و به عنوان حدس اولیه ضرایب فعالیت را برابر یک در نظر می‌گیریم:

$$\gamma_1 = \gamma_2 = 1$$

مراحل تکرار:

۱. با استفاده از T بدست آمده، مقادیر A، P_1^{sat}، P_2^{sat} و مقدار $\alpha = \frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}}$ را محاسبه می‌کنیم.

۲. ترکیب درصد فاز مایع را از رابطه روبرو محاسبه می‌کنیم.

$$x_1 = \frac{y_1 P}{\gamma_1 P_1^{sat}} \quad \text{then} \quad x_2 = 1 - x_1$$

۳. با استفاده از ترکیب درصدهای بدست آمده از مرحله ۲، γ_1 و γ_2 را محاسبه میکنیم.

۴. مقدار جدید P_1^{sat} را با رابطه روبرو محاسبه می‌کنیم.

$$P_1^{sat} = P\left(\frac{y_1}{\gamma_1} + \frac{y_2}{\gamma_2}\alpha\right)$$

۵. دما را از رابطه آنتوان ماده یک و با فشار بخار بدست آمده از مرحله ۵ محاسبه می‌کنیم.

۶. به مرحله اول بازمی‌گردیم و با ضرایب فعالیت بدست آمده محاسبات را تا همگرا شدن مقدار دما ادامه می‌دهیم.

مقادیر نهایی بدست آمده عبارتند از:

$T = 326.70\ \text{K}\ (53.55°\text{C})$	$P_1^{sat} = 64.63\ \text{kPa}$	$P_2^{sat} = 90.89\ \text{kPa}$
$A = 1.0624$	$\gamma_1 = 1.3629$	$\gamma_2 = 1.2523$
$x_1 = 0.4602$	$x_2 = 0.5398$	

۵) در ابتدا باید بررسی کنیم که سیستم در دمای داده شده دارای نقطه آزئوتروپ هست یا خیر.

در محاسبات آزئوتروپ از ضریب فراریت نسبی استفاده می‌کنیم.

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2}$$

می‌دانیم در نقطه آزئوتروپ $x_1=y_1$ و $x_2=y_2$ و در نتیجه $\alpha_{12}=1$ خواهد بود.

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P} \rightarrow \alpha_{12} = \frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{\gamma_2 P_2^{sat}}$$

مقادیر ضریب فعالیت را در حالاتی که $x_1=0$ و $x_1=1$ است بدست می‌آوریم.

$$x_1 = 0, \rightarrow \gamma_2 = 1, \text{ and } \gamma_1 = \exp(A); \rightarrow (\alpha_{12})_{x_1=0} = \frac{P_1^{sat}\exp(A)}{P_2^{sat}} \rightarrow (\alpha_{12})_{x_1=0} = \frac{(44.51)\exp(1.107)}{65.64} = 2.052$$

$$x_1 = 1 \rightarrow \gamma_1 = 1 \text{ and } \gamma_2 = \exp(A) \rightarrow (\alpha_{12})_{x_1=1} = \frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}\exp(A)} \rightarrow (\alpha_{12})_{x_1=1} = \frac{44.51}{(65.64)\exp(1.107)} = 0.224$$

مهم: یکی از مقادیر حدی ضریب فراریت نسبی بزرگتر از یک و دیگری کوچک‌تر از یک بدست آمد. این امر دلیل بر وجود نقطه آزئوتروپ می‌باشد. از آنجا که در نقطه آزئوتروپ فراریت نسبی برابر یک است پس داریم:

$$\frac{\gamma_1^{az}}{\gamma_2^{az}} = \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} = \frac{65.64}{44.51} = 1.4747$$

$$\ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = Ax_2^2 - Ax_1^2 = A(x_2 - x_1)(x_2 + x_1) = A(x_2 - x_1) = A(1 - 2x_1)$$

$$\ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \ln 1.4747 = 0.388$$

$$\Rightarrow \begin{cases} x_1^{az} = 0.325 \\ \gamma_1^{az} = 1.657 \\ x_1^{az} = y_1^{az} \end{cases}$$

$$P^{az} = \gamma_1^{az} P_1^{sat} = (1.657)(44.51) \quad P^{az} = 73.76\ \text{kPa} \quad x_1^{az} = y_1^{az} = 0.325$$

نکته: اگر هر دو ضریب فعالیت در رقت بی‌نهایت (γ_1^∞ و γ_2^∞) بزرگتر از یک باشند آزئوتروپ تشکیل شده از نوع فشار ماکزیمم (دما مینیمم) است، و اگر هر دو از یک کوچکتر باشند آزئوتروپ فشار مینیمم (دما ماکزیمم) است.

تمرین:

برای یک سیستم دوتایی در دمای T داده‌های زیر در دسترس هستند:

$$P_1^{sat} = 45\ kPa \quad , \quad P_2^{sat} = 15\ kPa \quad , \quad \gamma_1^\infty = 2 \quad , \quad \gamma_2^\infty = 5$$

آیا سیستم دارای آزئوتروپ است؟ اگر پاسخ مثبت است آزئوتروپ از چه نوعی ست؟

محاسبات VLE با استفاده از K-value

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

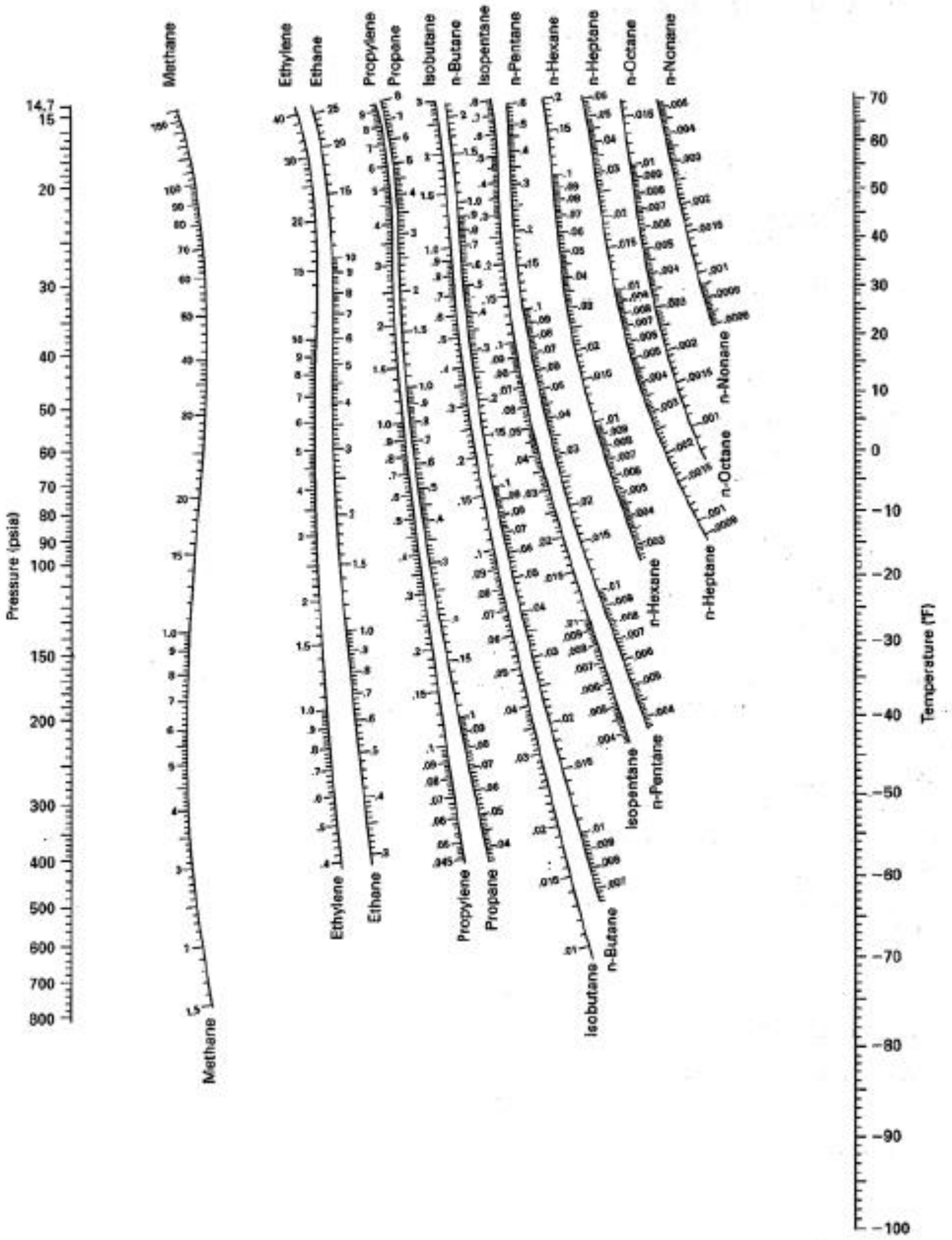
همانطور که از فرمول مشخص است، هنگامی که K_iبزرگتر از یک باشد، غلظت جزء i در فاز بخار بیشتر است و هنگامی که k_iکوچکتر از یک باشد غلظت جزء i در فاز مایع بیشتر است.

طبق قانون رائول داریم:
$$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P}$$

طبق قانون رائول اصلاح شده:
$$K_i = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P}$$

برای محاسبات نقطه حباب:
$$\sum_i y_i = 1 \quad \rightarrow \quad \sum_i K_i x_i = 1 \qquad K_i = \frac{y_i}{x_i} \rightarrow y_i = K_i x_i$$

برای محاسبات نقطه شبنم:
$$\sum_i x_i = 1 \quad \rightarrow \quad \sum_i \frac{y_i}{K_i} = 1 \qquad K_i = \frac{y_i}{x_i} \rightarrow x_i = \frac{y_i}{K_i}$$



K (or DePriester) Chart (low T range) in American Engineering Units

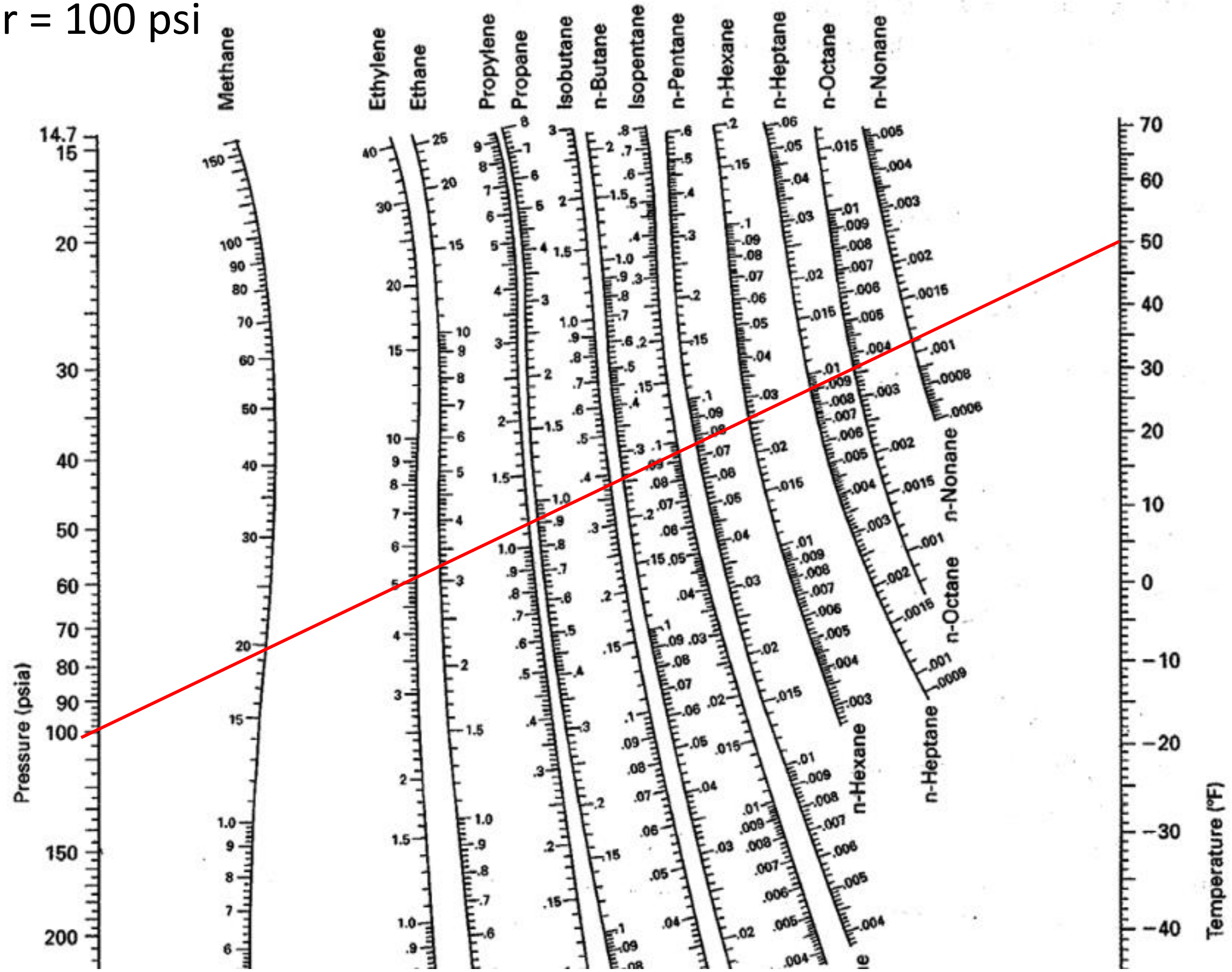
مثال: برای مخلوطی حاوی ۱۰ درصد مولی متان، ۲۰ درصد مولی اتان و ۷۰ درصد پروپان در دمای 283.15 K (10 °C) موارد زیر را محاسبه کنید:

الف) فشار نقطه شبنم

ب)فشار نقطه حباب

10 °C = 50 °F

6.9 bar = 100 psi



الف)

Species	y_i	$P = 6.9$ bar K_i	y_i/K_i	$P = 10.34$ bar K_i	y_i/K_i	$P = 8.7$ bar K_i	y_i/K_i
Methane	0.10	20.0	0.005	13.2	0.008	16.0	0.006
Ethane	0.20	3.25	0.062	2.25	0.089	2.65	0.075
Propane	0.70	0.92	0.761	0.65	1.077	0.762	0.919
		$\Sigma(y_i/K_i) = 0.828$		$\Sigma(y_i/K_i) = 1.174$		$\Sigma(y_i/K_i) = 1.000$	

ب)

Species	x_i	$P = 26.2$ bar K_i	$K_i x_i$	$P = 27.6$ bar K_i	$K_i x_i$	$P = 26.54$ bar K_i	$K_i x_i$
Methane	0.10	5.60	0.560	5.25	0.525	5.49	0.549
Ethane	0.20	1.11	0.222	1.07	0.214	1.10	0.220
Propane	0.70	0.335	0.235	0.32	0.224	0.33	0.231
		$\Sigma K_i x_i = 1.017$		$\Sigma K_i x_i = 0.963$		$\Sigma K_i x_i = 1.000$	

تبخیر ناگهانی (Flash):

در تبخیر ناگهانی مخلوط مایع به طور جزئی تبخیر شده و بخار تولیدی با مایع باقیمانده به تعادل می‌رسد سپس فازهای بخار و مایع را جدا کرده و از سیستم خارج می‌کنند تا به جداسازی‌های لازم دست یابند.

خوراکی حاوی F مول از سازنده‌های متعدد را در حالی که z_i کسر مولی هر سازنده است، در نظر بگیرید. بعد از انجام عملیات تبخیر ناگهانی، L مول مایع با کسر مولی x_i از هر سازنده و V مول بخار با کسر مولی y_i از هر سازنده تولید می‌شود. با فرض F=1 و انجام موازنه داریم:

$$\mathcal{L} + \mathcal{V} = 1$$

$$z_i = x_i\mathcal{L} + y_i\mathcal{V} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)$$

$$z_i = x_i(1 - \mathcal{V}) + y_i\mathcal{V} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \xrightarrow{K_i = \frac{y_i}{x_i}} y_i = \frac{z_i K_i}{1 + \mathcal{V}(K_i - 1)} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)$$

$$\sum_i y_i = 1 \longrightarrow \sum_i \frac{z_i K_i}{1 + \mathcal{V}(K_i - 1)} = 1$$

مثال: سیستمی حاوی استون (۱)، استونیتریل (۲) و نیترومتان (۳) را در دمای (80 °C) 353.15 K و فشار 110 kPa را با ترکیب درصد $Z_1=0.45$، $Z_2=0.35$ و $Z_3=0.2$ در نظر بگیرید. با فرض صادق بودن قانون رائول برای تمامی اجزا، مقادیر L، V، $\{x_i\}$ و $\{y_i\}$ را محاسبه کنید. فشار بخار اجزا در دمای 353.15 K به صورت زیر می‌باشد:

$$P_1^{sat} = 195.75 \qquad P_2^{sat} = 97.84 \qquad P_3^{sat} = 50.32 \text{ kPa}$$

ابتدا باید بررسی کنیم که سیستم دو فازی است یا خیر، چون محاسبات تبخیر ناگهانی تنها برای خوراک به حالت دوفازی مطرح است. به این منظور فشار نقاط حباب و شبنم را در دمای داده شده و با استفاده از ترکیب درصد خوراک محاسبه کرده و اگر فشار داده شده بین فشار نقاط حباب و شبنم بود پس سیستم دوفازی بوده و محاسبات تبخیر ناگهای قابل اجرا می‌باشند.

در محاسبات نقطه حباب ترکیب درصد ورودی همان xها میباشند و داریم:

$$\begin{aligned} P_{bubl} &= x_1 P_1^{sat} + x_2 P_2^{sat} + x_3 P_3^{sat} \\ &= (0.45)(195.75) + (0.35)(97.84) + (0.20)(50.32) = 132.40 \text{ kPa} \end{aligned}$$

در محاسبات نقطه شبنم ترکیب درصد ورودی همان yها میباشند و داریم:

$$P_{dew} = \frac{1}{y_1/P_1^{sat} + y_2/P_2^{sat} + y_3/P_3^{sat}} = 101.52 \text{ kPa}$$

فشار داده شده بین فشار نقاط حباب و شبنم است پس سیستم دوفازی میباشد و در ادامه محاسبات تبخیر ناگهانی را انجام میدهیم.

$$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P} \longrightarrow \quad K_1 = 1.7795 \qquad K_2 = 0.8895 \qquad K_3 = 0.4575$$

$$\sum_i \frac{z_i K_i}{1 + \mathcal{V}(K_i - 1)} = 1 \longrightarrow \quad \frac{(0.45)(1.7795)}{1 + 0.7795\mathcal{V}} + \frac{(0.35)(0.8895)}{1 - 0.1105\mathcal{V}} + \frac{(0.20)(0.4575)}{1 - 0.5425\mathcal{V}} = 1$$

$$\mathcal{V} = 0.7364 \text{ mol}$$

$$\mathcal{L} = 1 - \mathcal{V} = 0.2636 \text{ mol}$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + \mathcal{V}(K_i - 1)} \qquad y_1 = 0.5087 \qquad y_2 = 0.3389 \qquad y_3 = 0.1524$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \qquad x_1 = 0.2859 \qquad x_2 = 0.3810 \qquad x_3 = 0.3331$$

فصل یازدهم

پتانسیل شیمیایی:

می‌دانیم که برای یک سیستم بسته انرژی آزاد گیبس به شکل زیر به دما و فشار وابسته می‌شود:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT$$

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial P}\right]_{T,n} = nV \qquad and \qquad \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T}\right]_{P,n} = -(nS)$$

توجه کنیم که چون این رابطه برای سیستم بسته صادق است، لذا تعداد مول‌های تمام مواد شیمیایی ثابت نگه داشته می‌شود. به همین دلیل در رابطه اول دیفرانسیل انرژی آزاد گیبس نسبت به فشار در دما و مول ثابت و در رابطه دوم دیفرانسیل انرژی آزاد گیبس نسبت به دما در فشار و مول ثابت نوشته می-شود.

حال یک سیستم باز را در نظر بگیرید که در آن بین محیط و سیستم علاوه بر انرژی، جرم نیز مبادله می‌شود. در اثر تبادل جرم، انرژی گیبس سیستم علاوه بر دما و فشار، تابع مقدار مول‌های گونه‌های مختلف شیمیایی نیز خواهد بود به عبارت ریاضی:

$$nG = F(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$$

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P}\right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T}\right]_{P,n} dT + \sum_{\substack{i=1 \\ i\neq j}}^{N} \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} dn_i$$

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_{\substack{i=1 \\ i\neq j}}^{N} \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} dn_i$$

مشتق nG نسبت به تعداد مول‌های جزء i را به عنوان پتانسیل شیمیایی تعریف می‌کنیم:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j}$$

بنابراین بصورت خلاصه دیفرانسیل تابع nG برابر است با:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_{i=1}^{N} \mu_i dn_i$$

پتانسیل شیمیایی به عنوان ملاک تعادل فازی:

یک سیستم بسته متشکل از دو فار α و β را در نظر بگیرید که هر کدام از فازها تنها با دیگری تبادل جرم دارند ولی با خارج از کل سیستم هیچ تبادل جرمی ندارند. بنابراین هر کدام از این دو فاز به عنوان یک سیستم باز محسوب می‌شوند. پس رابطه انرژی آزاد گیبس برای هر کدام از این دو فاز چنین خواهد بود:

$$d(nG)^{\alpha} = (nV)^{\alpha} dP - (nS)^{\alpha} dT + \sum_{i=1}^{N} \mu_i{}^{\alpha} dn_i{}^{\alpha}$$

$$d(nG)^{\beta} = (nV)^{\beta} dP - (nS)^{\beta} dT + \sum_{i=1}^{N} \mu_i{}^{\beta} dn_i{}^{\beta}$$

تغییر انرژی آزاد گیبس کل برابر است با مجموع دو رابطه بالا و بصورت زیر نوشته می‌شود:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_{i=1}^{N} \mu_i{}^{\alpha} dn_i{}^{\alpha} + \sum_{i=1}^{N} \mu_i{}^{\beta} dn_i{}^{\beta}$$

با توجه به اینکه کل سیستم یک سیستم بسته است، لذا تغییر انرژی گیبس آن تنها وابسته به دما و فشار خواهد بود و به تغییر جرم بستگی ندارد. بنابراین در دما و فشار ثابت برای چنین سیستمی داریم:

$$\sum_{i=1}^{N} \mu_i{}^{\alpha} dn_i{}^{\alpha} + \sum_{i=1}^{N} \mu_i{}^{\beta} dn_i{}^{\beta} = 0 \qquad (*)$$

تغییرات مول جزء **i** بین دو فاز اتفاق می‌افتد و با توجه به بقای جرم می‌توان گفت:

$$dn_i{}^{\alpha} = -dn_i{}^{\beta}$$

$$(*) \Longrightarrow \sum_{i=1}^{N} (\mu_i{}^{\alpha} - \mu_i{}^{\beta}) dn_i{}^{\alpha} = 0$$

این رابطه نشان می‌دهد که شرط تعادل بین دو فاز برابری پتانسیل شیمیایی هر جزء در آن دو فاز است.

تعمیم رابطه به بیش از دو فاز:

$$\boxed{\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \cdots = \mu_i^{\pi}} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)$$

خواص جزئی مولی:

به طور کلی اگر M یک خاصیت ترمودینامیکی باشد، در این صورت خاصیت جزئی مولی آن را اینگونه تعریف می‌کنیم:

$$\bar{M}_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j}$$

M می‌تواند هر خاصیتی مانند انرژی داخلی، حجم، انرژی گیبس، انرژی هلمهولتز و آنتالپی باشد. با در نظر گرفتن انرژی گیبس به عنوان Mمشاهده می‌کنیم که پتانسیل شیمیایی همان انرژی گیبس جزئی مولی است:

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j}$$

در یک فاز همگن (محلول) هر خاصیت ترمودینامیکی مانند M تابعی از دما، فشار و تعداد مول تمامی اجزایی است که در محلول حضور دارند. به عبارت ریاضی:

$$nM = M(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$$

بنابراین دیفرانسیل کل این خاصیت برابر است با:

$$d(nM) = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial P}\right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nM)}{\partial T}\right]_{P,n} dT + \sum_{\substack{i=1 \\ i\neq j}}^{N} \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} dn_i$$

با توجه به اینکه تعداد کل مول محلول ثابت است، لذا می‌توان نوشت:

$$d(nM) = n\left[\frac{\partial M}{\partial P}\right]_{T,n} dP + n\left[\frac{\partial M}{\partial T}\right]_{P,n} dT + \sum_{i}^{N} \bar{M}_i dn_i \qquad (**)$$

$$n_i = x_i n \longrightarrow dn_i = x_i dn + n dx_i$$

$$d(nM) = ndM + Mdn$$

$$(**) \longrightarrow ndM + Mdn = n\left[\frac{\partial M}{\partial P}\right]_{T,x} dP + n\left[\frac{\partial M}{\partial T}\right]_{P,x} dT + \sum_i^N \bar{M}_i (x_i dn + n dx_i)$$

$$\longrightarrow \left[dM - \left[\frac{\partial M}{\partial P}\right]_{T,x} dP - \left[\frac{\partial M}{\partial T}\right]_{P,x} dT - \sum \bar{M}_i\, dx_i\right] n + \left[M - \sum x_i \bar{M}_i\right] dn = 0$$

این عبارت زمانی برقرار است که ضرایب n و dn مستقلاً معادل صفر باشند، یعنی:

$$dM = \left[\frac{\partial M}{\partial P}\right]_{T,x} dP + \left[\frac{\partial M}{\partial T}\right]_{P,x} dT + \sum \bar{M}_i\, dx_i$$

و

$$M = \sum x_i \bar{M}_i \longrightarrow nM = \sum n_i \bar{M}_i$$

با استفاده از این دو رابطه می‌توان خاصیت M محلول را با استفاده از خواص جزئی مولی اجزاء آن محاسبه کرد. مجدداً رابطه زیر را در نظر گرفته و از طرفین آن مشتق بگیرید:

$$M = \sum x_i \bar{M}_i \quad \Longrightarrow \quad dM = \sum x_i d\bar{M}_i + \sum \bar{M}_i d\, x_i$$

$$dM = \left[\frac{\partial M}{\partial P}\right]_{T,x} dP + \left[\frac{\partial M}{\partial T}\right]_{P,x} dT + \sum \bar{M}_i\, dx_i \quad \Longrightarrow \quad \left[\frac{\partial M}{\partial P}\right]_{T,x} dP + \left[\frac{\partial M}{\partial T}\right]_{P,x} dT - \sum x_i d\bar{M}_i = 0$$

این رابطه به رابطه گیبس-دوهم معروف است. در دما و فشار ثابت می‌توان نوشت:

$$\sum x_i d\bar{M}_i = 0 \qquad @ \quad constant\ T\ and\ P$$

جمع‌بندی:

$\boldsymbol{M}$: خاصیت محلول

$\boldsymbol{\bar{M}_i}$: خاصیت جزئی مولی

$\boldsymbol{M_i}$: خاصیت ماده خالص

به طور خلاصه در ترمودینامیک محلول‌ها روابط زیر برای خاصیت M برقرار است:

$$dM = \left[\frac{\partial M}{\partial P}\right]_{T,x} dP + \left[\frac{\partial M}{\partial T}\right]_{P,x} dT + \sum \bar{M}_i \, dx_i$$

$$M = \sum x_i \bar{M}_i$$

$$\sum x_i d\bar{M}_i = 0 \qquad @ \quad constant\ T\ and\ P$$

خواص جزیی در محلول‌های دوتایی:

$$M = x_1\bar{M}_1 + x_2\bar{M}_2$$

$$dM = x_1\,d\bar{M}_1 + \bar{M}_1\,dx_1 + x_2\,d\bar{M}_2 + \bar{M}_2\,dx_2$$

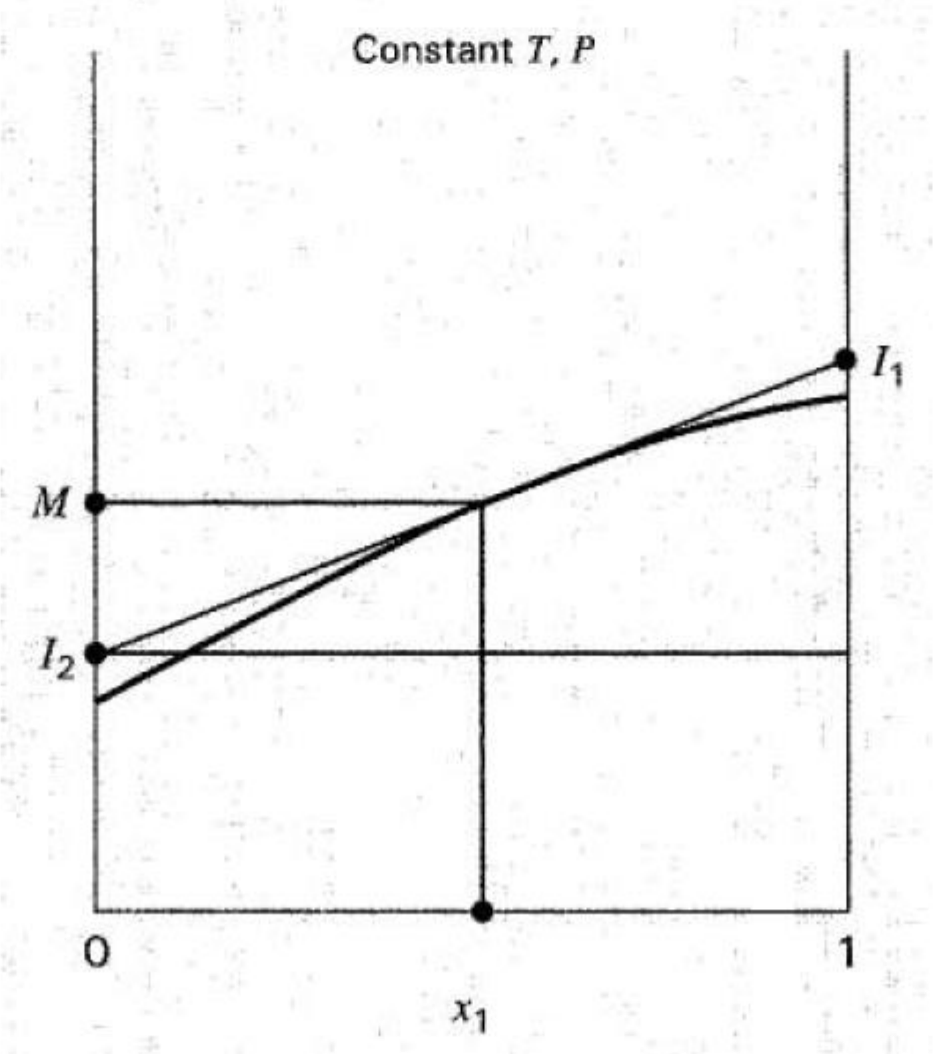
$$x_1\,d\bar{M}_1 + x_2\,d\bar{M}_2 = 0$$

$$dM = \bar{M}_1\,dx_1 - \bar{M}_2\,dx_1$$

$$\frac{dM}{dx_1} = \bar{M}_1 - \bar{M}_2$$

$$\boxed{\bar{M}_1 = M + x_2\frac{dM}{dx_1}} \qquad \boxed{\bar{M}_2 = M - x_1\frac{dM}{dx_1}}$$

بدست آوردن خواص جزیی در محلول‌های دوتایی از روی نمودار خاصیت M بر حسب x_1:



شیب خط مماس بر نمودار در x_1 $\quad \dfrac{dM}{dx_1} = \dfrac{M - I_2}{x_1}$ یا $\dfrac{dM}{dx_1} = \dfrac{I_1 - I_2}{1}$

$$I_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1}$$

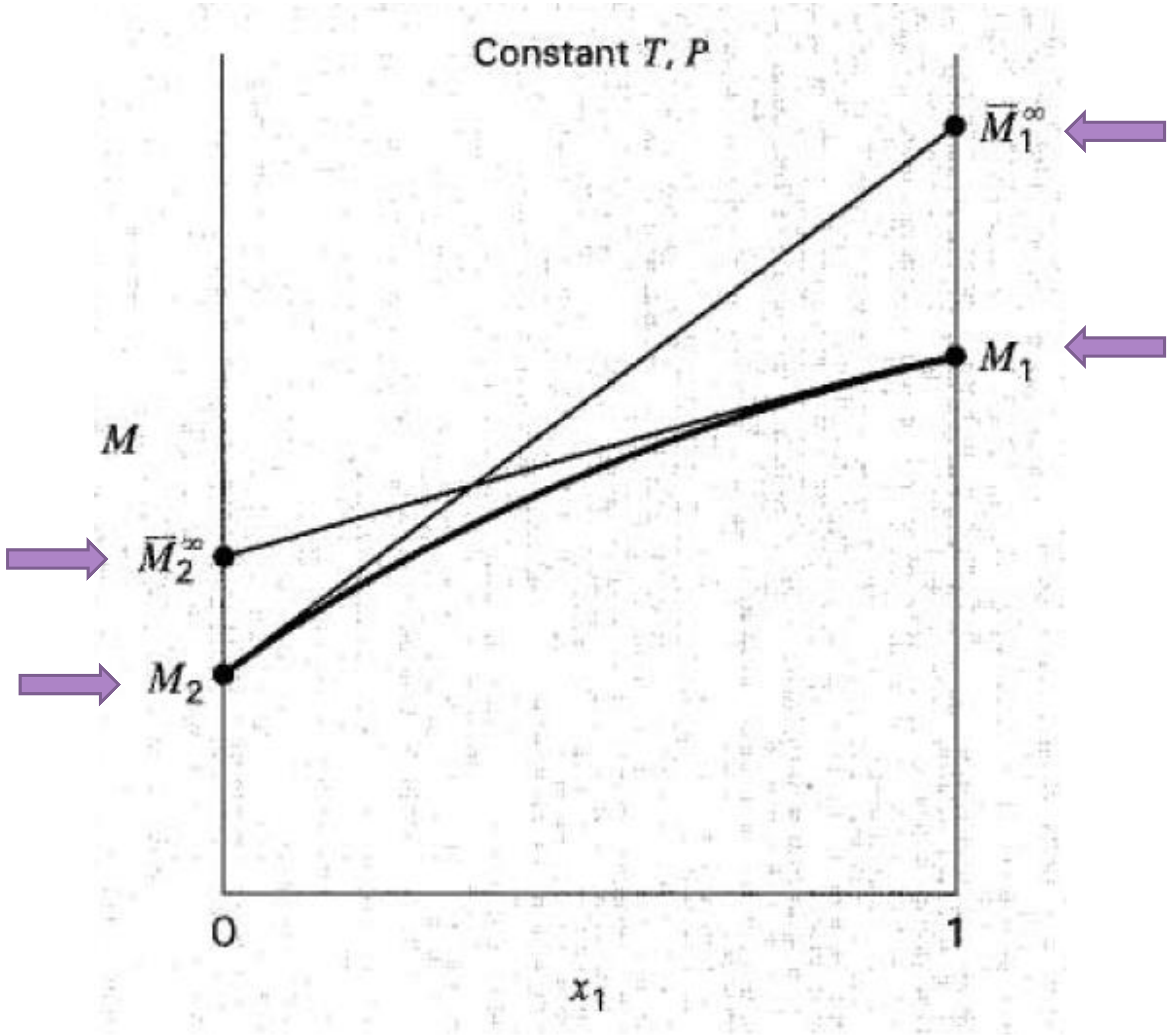
و

$$I_1 = M + (1 - x_1) \frac{dM}{dx_1}$$

$\bar{M}_2$ $\quad$ $\bar{M}_1$

بدست آوردن خاصیت M برای اجزای خالص و در حالت رقت بی نهایت از اجزا:

رسم مماس بر نمودار در نقاط $x_1=0$ و $x_1=1$



مثال: برای تهیه $2000\ cm^3$ از محلولی حاوی ۳۰ درصد مولی متان در آب چه حجم‌هایی از متانول خالص و آب خالص مورد نیاز است؟ حجم‌های مولی جزئی و همچنین حجم‌های مولی اجزای خالص برای متانول و آب به صورت زیر داده شده است:

$$Methanol\ (1):\quad \bar{V}_1 = 38.632\ \frac{cm^3}{mol} \qquad V_1 = 40.727\ \frac{cm^3}{mol}$$

$$Water(2):\quad \bar{V}_2 = 17.765\ \frac{cm^3}{mol} \qquad V_2 = 18.068\ \frac{cm^3}{mol}$$

حجم مولی کل $V = x_1\bar{V}_1 + x_2\bar{V}_2 = 0.3 \times 38.632 + 0.7 \times 17.765 = 24.025\ \frac{cm^3}{mol}$

تعداد مول کل $n = \frac{V^t}{V} = \frac{2000}{24.025} = 83.246\ \mathrm{mol}$ $\Rightarrow$ $\begin{cases} n_1 = 0.3 \times 83.246 = 24.974 \\ n_2 = 0.7 \times 83.246 = 58.272 \end{cases}$

$$V_1^t = 24.974 \times 40.727 = 1017 cm^3 \qquad V_2^t = 58.272 \times 18.068 = 1053\ cm^3$$

مثال: آنتالپی سیستم مایع دوتایی حاوی اجزای ۱ و ۲ بر حسب $\frac{J}{mol}$ در دما و فشار ثابت با رابطه زیر داده شده است:

$$H = 400x_1 + 600x_2 + x_1x_2(40x_1 + 20x_2)$$

الف) روابطی برای $\bar{H}_1$ و $\bar{H}_2$ بر حسب x_1، ب) مقادیر عددی آنتالپی اجزای خالص H_1 و H_2 و ج) مقادیر عددی آنتالپی‌های جزیی در رقت بی‌نهایت $\bar{H}_1^\infty$ و $\bar{H}_2^\infty$ را بدست آورید.

$$H = 400x_1 + 600x_2 + x_1x_2(40x_1 + 20x_2) \xrightarrow{x_2=1-x_1} H = 600 - 180x_1 - 20x_1^3$$

$$\frac{dH}{dx_1} = -180 - 60x_1^2$$

$$\bar{H}_1 = H + x_2\frac{dH}{dx_1} \qquad \bar{H}_1 = 600 - 180x_1 - 20x_1^3 - 180x_2 - 60x_1^2x_2 \qquad \bar{H}_1 = 420 - 60x_1^2 + 40x_1^3$$

$$\bar{H}_2 = H - x_1\frac{dH}{dx_1} \qquad \bar{H}_2 = 600 - 180x_1 - 20x_1^3 + 180x_1 + 60x_1^3 \qquad \bar{H}_2 = 600 + 40x_1^3$$

قسمتهای ب و ج به عنوان تمرین.

مروری بر روابط ترمودینامیکی مواد خالص

قانون اول ترمودینامیک برای سیستم بسته

$$d(nU) = dQ - dW$$

مقادیر گرما و کار مبادله شده با محیط

$$\begin{cases} dQ = Td(nS) \\ dW = Pd(nV) \end{cases}$$

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV)$$

$$H = U + PV \qquad d(nH) = Td(nS) + (nV)dP$$

$$A = U - TS \qquad d(nA) = -Pd(nV) - (nS)dT$$

$$G = H - TS \qquad d(nG) = (nV)dP - (nS)dT$$

اگر جرم سیستم ثابت باشد

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = -PdV - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

اگر F تابعی دو متغیره از x و y باشد در این صورت:

$$dF = Mdx + Ndy \qquad M = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \quad and \quad N = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \qquad \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}$$

ترتیب مشتق گیری تفاوتی در دیفرانسیل مراتب بالاتر ندارد پس طرف راست دو معادله بالا باهم برابر بوده و داریم:

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

تابع F را یک تابع کامل مینامند. اگر انرژی داخلی، آنتالپی، انرژی هلمهولتز و انرژی آزاد گیبس را به عنوان توابعی کامل در نظر بگیریم خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

این روابط به روابط ماکسول در ترمودینامیک معروف هستند

روابط بین خواص جزئی

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \bar{G}_i \, dn_i$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n} \qquad \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left[\frac{\partial (nS)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} \qquad \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \left[\frac{\partial (nV)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_{P,x} = -\bar{S}_i \qquad \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \bar{V}_i$$

کلیه معادلاتی که یک رابطه خطی بین خواص ترمودینامیکی در محلول با ترکیب ثابت ارائه می‌دهند، برای خواص جزئی هر جزء در محلول نیز صادق است.

به طور مثال برای آنتالپی داریم:

$$H = U + PV$$

For n moles, $nH = nU + P(nV)$

$$\left[\frac{\partial(nH)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} = \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} + P\left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} \Longrightarrow \bar{H}_i = \bar{U}_i + P\bar{V}_i$$

$$d\bar{G}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_{P,x} dT \qquad d\bar{G}_i = \bar{V}_i\, dP - \bar{S}_i\, dT$$

مخلوط‌های گاز ایده‌آل:

اگر n مول از یک مخلوط گاز ایده‌آل حجم کل معادل V^t را در دمای T اشغال کند، فشار بصورت روبرو خواهد بود:

$$P = \frac{nRT}{V^t}$$

اگر n_i مول از جزء i در مخلوط مذکور در همان حجم در دمای T قرار داشته باشد، فشار بصورت روبرو خواهد بود:

$$p_i = \frac{n_i RT}{V^t}$$

از تقسیم دو عبارت خواهیم داشت:

$$\frac{p_i}{P} = \frac{n_i}{n} = y_i \qquad \text{or} \qquad p_i = y_i P \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)$$

حجم مولی جزئی جزء i در مخلوط گاز ایده آل:

$$\bar{V}_i^{ig} = \left[\frac{\partial(nV^{ig})}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} = \left[\frac{\partial(nRT/P)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} = \frac{RT}{P}\left(\frac{\partial n}{\partial n_i}\right)_{n_j} \xrightarrow{\mathrm{n} = n_i + \sum_j n_j} = \frac{RT}{P} \Rightarrow \bar{V}_i^{ig} = V_i^{ig}$$

پس برای گازهای ایده‌آل حجم مولی جزئی برابر با حجم جزء خالص می‌باشد.

نظریه گیبس: خواص مولی جزئی (به غیر از حجم) برای اجزای سازنده در یک مخلوط گاز ایده‌آل برابر است با خاصیت مولی گاز ایده‌آل خالص در دمای مخلوط اما در فشاری معادل با فشار جزئی‌اش در مخلوط.

$$\bar{M}_i^{ig} \neq \bar{V}_i^{ig}$$

$$\bar{M}_i^{ig}(T, P) = M_i^{ig}(T, p_i)$$

از آنجا که آنتالپی یک گاز ایده‌آل مستقل از فشار است داریم:

$$H_i^{ig}(T, p_i) = H_i^{ig}(T, P)$$

به عبارتی:

$$\bar{H}_i^{ig}(T, P) = H_i^{ig}(T, P)$$

$$\bar{H}_i^{ig} = H_i^{ig}$$

$$\boxed{H^{ig} = \sum_i y_i H_i^{ig}}$$

روابط انرژی داخلی نیز به همین صورت خواهد بود.

آنتروپی گاز ایده‌آل به فشار وابسته بوده و داریم:

$$dS_i^{ig} = -R\, d\ln P \qquad (\text{const } T)$$

با انتگرال‌گیری از P_i تا P داریم:

$$S_i^{ig}(T,P) - S_i^{ig}(T,p_i) = -R\ln\frac{P}{p_i} = -R\ln\frac{P}{y_iP} = R\ln y_i$$

$$S_i^{ig}(T,p_i) = S_i^{ig}(T,\mathrm{P}) - R\ln y_i \qquad \bar{S}_i^{ig}(T,P) = S_i^{ig}(T,P) - R\ln y_i$$

$$\bar{S}_i^{ig} = S_i^{ig} - R\ln y_i$$

$$\boxed{S^{ig} = \sum_i y_i S_i^{ig} - R\sum_i y_i \ln y_i}$$

or

$$S^{ig} - \sum_i y_i S_i^{ig} = R\sum_i y_i \ln\frac{1}{y_i}$$

سمت چپ رابطه آخر، تغییرات آنتروپی در اثر اختلاط گازهای ایده‌آل می‌باشد. از انجا که $\ln 1/y_i$ همواره مقداری مثبت است، شاهد برقراری قانون دوم ترمودینامیک هستیم.

برای انرژی آزاد گیبس یک مخلوط گاز ایده‌آل داریم:

$$G^{ig} = H^{ig} - TS^{ig}$$

$$\bar{G}_i^{ig} = \bar{H}_i^{ig} - T\bar{S}_i^{ig}$$

$$\bar{G}_i^{ig} = H_i^{ig} - TS_i^{ig} + RT\ln y_i$$

$$\boxed{\mu_i^{ig} \equiv \bar{G}_i^{ig} = G_i^{ig} + RT\ln y_i}$$

در دمای ثابت:

$$dG_i^{ig} = V_i^{ig}\,dP = \frac{RT}{P}\,dP = RT\,d\ln P \qquad (\text{const } T) \xrightarrow{\text{انتگرال گیری}} G_i^{ig} = \Gamma_i(T) + RT\ln P$$

ثابت انتگرال گیری که تنها تابع دماست

$$\boxed{\mu_i^{ig} = \Gamma_i(T) + RT\ln y_i P}$$

$$\boxed{G^{ig} = \sum_i y_i\Gamma_i(T) + RT\sum_i y_i\ln y_i P}$$

فوگاسیته و ضریب فوگاسیته:

رابطه انرژی گیبس در دمای ثابت برای گاز ایده‌آل به این صورت است:

$$dG^{ig} = V^{ig}dP = \frac{RT}{P}dP \longrightarrow dG^{ig} = RTdlnP$$

اگرچه رابطه فوق برای گاز ایده‌آل برقرار است، اما سادگی شکل آن پیشنهاد می‌کند همین رابطه را نیز برای گازهای حقیقی و به شکل زیر بنویسیم:

$$dG = RTdlnf$$

در این رابطه f فوگاسیته نامیده می‌شود. دو رابطه اخیر این مطلب را تداعی می‌کند که فوگاسیته از جنس فشار است و به همین دلیل گاهی فوگاسیته را شبه‌فشار می‌نامند.

دو رابطه اخیر را از هم کم می‌کنیم:

$$dG - dG^{ig} = RTdlnf - RTdlnP \longrightarrow d(G - G^{ig}) = RTdln\frac{f}{P}$$

قبلاً یاد گرفتیم که تفاضل انرژی آزاد گیبس گاز ایده‌آل از انرژی گیبس گاز حقیقی معادل انرژی گیبس باقیمانده است. نسبت فوگاسیته به فشار را ضریب فوگاسیته می‌نامند و آن را با ϕ نشان می‌دهند.

$$\phi = \frac{f}{P} \Longrightarrow dG^R = RTdln\phi \xrightarrow{\text{انتگرال گیری}} G^R = RTln\phi + C(T)$$

ثابت انتگرال‌گیری تنها تابع دماست. برای تعیین این ثابت از مفهوم گاز ایده‌آل استفاده می‌کنیم. انرژی گیبس باقیمانده برای این گاز برابر صفر و فوگاسیتی آن نیز برابر فشار است. بنابراین ضریب فوگاسیته برای گاز ایده‌آل معادل یک می‌باشد. بنابراین برای گاز ایده‌آل داریم:

$$G^R = 0 \ \ , \ \ f = P \ \ , \ \ \phi = 1 \ \ , \ \ ln\phi = 0$$

پس مقدار ثابت گفته شده معادل صفر است و لذا همواره داریم:

$$ln\phi = \frac{G^R}{RT}$$

از قبل داشتیم $\frac{G^R}{RT} = \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P}$

$$\Longrightarrow ln\phi = \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P}$$

فرض کنید ضریب تراکم‌پذیری از رابطه زیر پیروی کند:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT}$$

از آنجا که ضریب دوم ویریال برای یک گاز مشخص تنها تابع دماست پس در این حالت خواهیم داشت:

$$ln\phi = \int_0^P \frac{BP}{RT}\frac{dP}{P} \Longrightarrow ln\phi = \frac{BP}{RT}$$

ماده خالص i را در نظر بگیرید که فازهای مایع و بخار آن در حال تعادل با یکدیگر قرار دارند. برای این جزء تعریف فوگاسیته به صورت زیر خواهد بود:

$$dG_i = RTdlnf_i$$

اگر از این رابطه برای تغییر حالت از مایع اشباع به بخار اشباع در دما و فشار ثابت (فشار ثابت معادل فشار بخار اشباع در همان دمای معین است) انتگرال-گیری شود:

$$G_i^v - G_i^l = RTln\frac{f_i^v}{f_i^l}$$

با توجه به اینکه انرژی گیبس ماده خالص تنها تابع فشار و دما است، لذا طرف چپ رابطه فوق برابر صفر است. در نتیجه برای دو فاز بخار اشباع و مایع اشباع که در دمای مشخص و فشاری معادل با فشار بخار در حال تعادل با یکدیگر قرار دارند، خواهیم داشت:

$$f_i^v = f_i^l = f_i^{sat}$$

این رابطه نشان می‌دهد که شرط تعادل برای دو فاز بخار اشباع و مایع اشباع از یک ماده خالص برابری فوگاسیته آن جزء در دو فاز می‌باشد. و می‌توان گفت:

$$\phi_i^{sat} = \frac{f_i^{sat}}{P_i^{sat}} \Longrightarrow \phi_i^v = \phi_i^l = \phi_i^{sat}$$

به همین ترتیب می‌توان روابط زیر را برای جزء خالص i در نظر گرفت:

$$ln\phi_i = \frac{G^R{}_i}{RT} \longrightarrow \phi_i = \frac{f_i}{P}$$

حال می‌خواهیم با داشتن فوگاسیته بخار اشباع یک ماده خالص، فوگاسیته آن را در حالتی که تبدیل به یک مایع متراکم شده است محاسبه کنیم. این کار در دو مرحله انجام می‌شود: در مرحله اول با برابر قرار دادن فوگاسیته بخار و مایع اشباع، مقدار فوگاسیته مایع اشباع را بدست می‌آوریم. در مرحله دوم از معادله دیفرانسیلی که گیبس و فوگاسیته را به هم وابسته می‌سازد، بین فشار بخار اشباع و فشاری که مایع متراکم در آن قرار دارد، انتگرال می-گیریم. به زبان ریاضی:

$$dG_i = RTdlnf_i \longrightarrow dlnf_i = \frac{dG_i}{RT} \xrightarrow[\text{}]{\substack{\text{در دمای ثابت} \\ dG_i = V_i dP}} dlnf_i = \frac{V_i}{RT}dP$$

$$\int_{f_i^{sat}}^{f_i} dlnf_i = \int_{P_i^{sat}}^{P} \frac{V_i}{RT}dP$$

با در نظر گرفتن اینکه در شرایط عادی حجم مولی مایعات تابعیت ضعیفی از فشار دارد، لذا می‌توان ان را از انتگرال خارج کرد. پس داریم:

$$ln\frac{f_i}{f_i^{sat}} = \frac{V_i}{RT}\left(P - P_i^{sat}\right) \longrightarrow f_i = f_i^{sat} exp\left(\frac{V_i\left(P - P_i^{sat}\right)}{RT}\right) \longrightarrow f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} exp\left(\frac{V_i\left(P - P_i^{sat}\right)}{RT}\right)$$

جمله نمایی، ضریب پوینتینگ (Poynting Factor) نامیده می‌شود.

روابط تعمیم یافته برای ضریب فوگاسیته:

گفتیم که برای محاسبه ضریب فوگاسیته رابطه زیر برقرار است:

$$ln\phi = \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} \quad \bigstar$$

با توجه به اینکه می‌توان از روابط تعمیم یافته برای محاسبه ضریب تراکم پذیری استفاده کرد، لذا این روابط برای محاسبه ضریب فوگاسیته و در نتیجه فوگاسیته نیز کارامد است. می‌دانیم که:

$$Z = Z^0 + \omega Z^1$$

$$P = P_c P_r \Longrightarrow dP = P_c dP_r$$

$$\bigstar \Longrightarrow ln\phi = \underbrace{\int_0^{P_r} (Z^0 - 1)\frac{dP_r}{P_r}}_{ln\phi^0} + \omega \underbrace{\int_0^{P_r} Z^1 \frac{dP_r}{P_r}}_{ln\phi^1} \Longrightarrow ln\phi = ln\phi^0 + \omega ln\phi^1 \Longrightarrow \phi = (\phi^0)(\phi^1)^\omega$$

مقادیر φ^0 و φ^1 از جداول بدست می‌آیند.

Table E.13 Values of ϕ^0

T_r \ $P_r =$	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
0.30	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.35	0.0034	0.0007	0.0003	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000
0.40	0.0272	0.0055	0.0028	0.0014	0.0007	0.0005	0.0004	0.0003
0.45	0.1321	0.0266	0.0135	0.0069	0.0036	0.0025	0.0020	0.0016
0.50	0.4529	0.0912	0.0461	0.0235	0.0122	0.0085	0.0067	0.0055
0.55	0.9817	0.2432	0.1227	0.0625	0.0325	0.0225	0.0176	0.0146
0.60	0.9840	0.5383	0.2716	0.1384	0.0718	0.0497	0.0386	0.0321
0.65	0.9886	0.9419	0.5212	0.2655	0.1374	0.0948	0.0738	0.0611
0.70	0.9908	0.9528	0.9057	0.4560	0.2360	0.1626	0.1262	0.1045
0.75	0.9931	0.9616	0.9226	0.7178	0.3715	0.2559	0.1982	0.1641
0.80	0.9931	0.9683	0.9354	0.8730	0.5445	0.3750	0.2904	0.2404
0.85	0.9954	0.9727	0.9462	0.8933	0.7534	0.5188	0.4018	0.3319
0.90	0.9954	0.9772	0.9550	0.9099	0.8204	0.6823	0.5297	0.4375
0.93	0.9954	0.9795	0.9594	0.9183	0.8375	0.7551	0.6109	0.5058
0.95	0.9954	0.9817	0.9616	0.9226	0.8472	0.7709	0.6668	0.5521

Table E.14 Values of ϕ^1

T_r \ $P_r =$	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
0.30	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.35	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.40	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.45	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
0.50	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0013	0.0013
0.55	0.9705	0.0069	0.0068	0.0068	0.0066	0.0065	0.0064	0.0063
0.60	0.9795	0.0227	0.0226	0.0223	0.0220	0.0216	0.0213	0.0210
0.65	0.9863	0.9311	0.0572	0.0568	0.0559	0.0551	0.0543	0.0535
0.70	0.9908	0.9528	0.9036	0.1182	0.1163	0.1147	0.1131	0.1116
0.75	0.9931	0.9683	0.9332	0.2112	0.2078	0.2050	0.2022	0.1994
0.80	0.9954	0.9772	0.9550	0.9057	0.3302	0.3257	0.3212	0.3168
0.85	0.9977	0.9863	0.9705	0.9375	0.4774	0.4708	0.4654	0.4590
0.90	0.9977	0.9908	0.9795	0.9594	0.9141	0.6323	0.6250	0.6165
0.93	0.9977	0.9931	0.9840	0.9705	0.9354	0.8953	0.7227	0.7144
0.95	0.9977	0.9931	0.9885	0.9750	0.9484	0.9183	0.7888	0.7797

فوگاسیته و ضریب فوگاسیته برای ماده i در محلول:

برای جزء i در یک محلول داریم:

$$\mu_i = \bar{G}_i^{ig} = G_i^{ig} + RTlny_i \xrightarrow{\text{مشتق گیری در دمای ثابت}} d\bar{G}_i^{ig} = dG_i^{ig} + RTdlny_i$$

از طرفی $dG^{ig} = RTdlnP$

$$d\bar{G}_i^{ig} = RTdlny_iP$$

مانند قبل در اینجا نیز می‌توان رابطه مشابهی برای مخلوط گاز حقیقی به صورت زیر در نظر گرفت:

$$d\bar{G}_i = RTdln\hat{f}_i$$

که $\hat{f}_i$ فوگاسیته ماده i در مخلوط گاز حقیقی است. به یاد داشته باشیم که $\hat{f}_i$ خاصیت جزئی مولی نیست و به این علت از علامت ^ استفاده می‌کنیم.

$$d\left(\bar{G}_i - \bar{G}_i^{ig}\right) = d\bar{G}_i^R = RTdln\frac{\hat{f}_i}{y_iP}$$

$$d\bar{G}_i^R = RTdln\hat{\phi}_i \xrightarrow{\text{انتگرال گیری}} ln\hat{\phi}_i = \frac{\bar{G}_i^R}{RT}$$

$\hat{\varphi}_i$ ضریب فوگاسیته جزء i در مخلوط است. این رابطه نشان می‌دهد که ضریب فوگاسیته جزء i در محلوط به انرژی گیبس باقیمانده جزئی مرتبط است.

ضریب فوگاسیته جزء i در مخلوط به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_iP}$$

می‌دانیم که برای گازهای ایده‌آل انرژی گیبس باقیمانده جزئی برابر صفر است و لدا ضریب فوگاسیته جزء i در مخلوط گلزهای ایده‌آل برابر واحد است. پس فوگاسیته یک جزء در مخلوط گاز ایده‌آل معادل با فشار جزئی آن ماده است:

$$\hat{f}_i^{ig} = y_iP$$

در هر صورت، مشابه قبل می‌توان به سادگی ثابت کرد که شرط تعادل بین دو فاز که هر کدام از چند جزء تشکیل شده‌اند، برابر فوگاسیته اجزا در دو فاز است. به عنوان مثال در دو فاز بخار و مایع داریم:

$$\hat{f}_i^{\,v} = \hat{f}_i^{\,l}$$

با توجه به اینکه $\frac{\bar{G}_i^R}{RT}$ نسبت به $\frac{G^R}{RT}$ یک خاصیت جزئی مولی است، لذا $ln\hat{\varphi}_i$ یک خاصیت جزئی مولی نسبت به $ln\varphi$ می‌باشد. بنابراین روابط زیر برقرار هستند.

$$ln\hat{\phi}_i = \left[\frac{\partial(nln\phi)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j}$$

$$ln\phi = \sum x_i \, ln\hat{\phi}_i$$

$$\sum x_i \, dln\hat{\phi}_i = 0$$

محاسبه ضریب فوگاسیته برای ماده i در مخلوط گازی با استفاده از معادله ویریال:

گفتیم که رابطه زیر برای محاسبه ضریب فوگاسیته گازهای خالص برقرار است:

$$ln\phi = \frac{BP}{RT}$$

این معادله را می‌توان برای یک مخلوط گازی شامل چند جزء با ترکیب درصد مشخص و ثابت نیز نوشت. با توجه به اینکه $ln\hat{\varphi}_i$ یک خاصیت جزئی مولی نسبت به $ln\varphi$ می‌باشد، لذا با مشتق‌گیری از رابطه اخیر می‌توان عباراتی را برای ضریب فوگاسیته اجزا در مخلوط گازی بدست آورد:

$$ln\hat{\phi}_i = \left[\frac{\partial(nln\phi)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j}$$

برای مخلوط‌های گازی ضریب دوم ویریال تابعی از ترکیب درصد مخلوط است. برای یک ماده N جزئی ضریب دوم ویریال به صورت زیر به ترکیب درصد وابسته می‌شود:

$$B = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} y_i y_j \, B_{ij}$$

گفتیم که این ضریب نشانگر نیروهای بین مولکولی بین دو مولکول (همنام یا ناهمنام) است و لذا:

$$B_{ij} = B_{ji}$$

برای یک مخلوط دو جزئی داریم:

$$B = y_1 y_1 B_{11} + y_1 y_2 B_{12} + y_2 y_1 B_{21} + y_2 y_2 B_{22} \Longrightarrow B = {y_1}^2 B_{11} + 2 y_1 y_2 B_{12} + {y_2}^2 B_{22}$$

حال برای محاسبه $ln\hat{\varphi}_i$ کافیست رابطه فوق را در n ضرب و نسبت به n_i مشتق گرفت:

$$nln\phi = \frac{nBP}{RT}$$

$$ln\hat{\phi}_i = \left[\frac{\partial(nln\phi)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} = \frac{P}{RT}\left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_i}\right]_{T,n_j}$$

در این رابطه مشتق‌گیری در فشار ثابت است، زیرا ضریب دوم ویریال تنها تابع دما و نوع گاز است. معادله ضریب دوم ویریال بر حسب ترکیب درصد را بصورت زیر می‌نویسیم:

$$B = y_1(1-y_2)B_{11} + 2y_1y_2B_{12} + y_2(1-y_1)B_{22} \Rightarrow B = y_1B_{11} - y_1y_2B_{11} + 2y_1y_2B_{12} + y_2B_{22} - y_1y_2B_{22}$$

$$\boxed{B = y_1B_{11} + y_2B_{22} + y_1y_2\delta_{12} \qquad \delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}}$$

$$nB = n_1B_{11} + n_2B_{22} + \frac{n_1n_2}{n}\delta_{12}$$

$$\left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_1}\right]_{T,n_2} = B_{11} + \left(\frac{1}{n} - \frac{n_1}{n_2}\right)n_2\delta_{12} \Longrightarrow \left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_1}\right]_{T,n_2} = B_{11} + y_2(1-y_1)\delta_{12} = B_{11} + {y_2}^2\delta_{12}$$

$$\boxed{\begin{aligned} ln\hat{\phi}_1 &= \frac{P}{RT}(B_{11} + {y_2}^2\delta_{12}) \\ ln\hat{\phi}_2 &= \frac{P}{RT}(B_{22} + {y_1}^2\delta_{12}) \end{aligned}}$$

برای محاسبه ضرایب ظاهر شده در روابط فوق از معادلات زیر استفاده می‌کنیم:

الف) ضرایب خالص B_{ii}:

$$\boxed{B_{ii}=\frac{RT_{ci}}{P_{ci}}\left(B_i^0+\omega_i B_i^1\right)} \qquad B_i^0=0.083-\frac{0.422}{T_{ri}^{1.6}} \qquad B_i^1=0.139-\frac{0.172}{T_{ri}^{4.2}} \qquad T_{ri}=\frac{T}{T_{ci}}$$

ب) ضرایب آمیخته B_{ij}:

$$\boxed{B_{ij}=\frac{RT_{cij}}{P_{cij}}\left(B_{ij}^0+\omega_{ij} B_{ij}^1\right)} \qquad B_{ij}^0=0.083-\frac{0.422}{T_{rij}^{1.6}} \qquad B_{ij}^1=0.139-\frac{0.172}{T_{rij}^{4.2}} \qquad T_{rij}=\frac{T}{T_{cij}}$$

$$T_{cij}=(1-k_{ij})\left(T_{ci}T_{cj}\right)^{0.5} \qquad \omega_{ij}=\frac{\omega_i+\omega_j}{2} \qquad P_{cij}=\frac{Z_{cij}RT_{cij}}{V_{cij}} \qquad Z_{cij}=\frac{Z_{ci}+Z_{cj}}{2} \qquad V_{cij}=\left(\frac{V_{ci}^{1/3}+V_{cj}^{1/3}}{2}\right)^3$$

k_{ij} یک پارامتر تجربی است و در صورتی که $i=j$ یا مواد مشابه هم باشند، معادل صفر است. اگر هیچ اشاره‌ای به مقدار آن نشود، باز هم مقدار آن صفر در نظر گرفته می‌شود. نکته دیگری که حائز اهمیت است برابر بودن اثر دو مولکول بر یکدیگر است، نیرویی که مولکول ۱ به مولکول ۲ وارد می‌سازد، معادل نیرویی است که مولکول ۲ به ۱ وارد می‌سازد، بنابراین همواره $B_{ij}=B_{ji}$.

مثال: سیستم دوجزئی غیرایده‌آل و هم‌مولار متیل اتیل کتون (جزء ۱) و تولوئن (جزء ۲) را در نظر بگیرید. ضرایب فوگاسیته این دو جزء را در مخلوط گازی متشکل از این دو جزء در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد و فشار ۲۵ کیلوپاسکال محاسبه کنید. داده‌های مورد نیاز مطابق جدول زیر است:

	$T_c(K)$	$P_c(bar)$	$V_c(cm^3/mol)$	Z_c	ω
MEK	535.6	41.5	267	0.249	0.329
Toluene	591.7	41.1	316	0.264	0.257

$$ln\hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT}(B_{11} + {y_2}^2\delta_{12}) \qquad ln\hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT}(B_{22} + {y_1}^2\delta_{12})$$

$$B_{ii} = \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}\left(B_i^0 + \omega_i B_i^1\right) \qquad B_i^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_{ri}^{1.6}} \qquad B_i^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_{ri}^{4.2}} \qquad T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}}$$

$$T_{r1} = \frac{323}{535.6} = 0.603 \qquad T_{r2} = \frac{323}{591.7} = 0.546$$

$$B_1^0 = 0.083 - \frac{0.422}{0.603^{1.6}} = -0.865 \qquad B_2^0 = 0.083 - \frac{0.422}{0.546^{1.6}} = -1.028$$

$$B_1^1 = 0.139 - \frac{0.172}{0.603^{4.2}} = -1.300 \qquad B_2^1 = 0.139 - \frac{0.172}{0.546^{4.2}} = -2.045$$

$$B_{11} = \frac{RT_{c1}}{P_{c1}}(B_1^0 + \omega_1 B_1^1) \Longrightarrow B_{11} = \frac{83.14 * 535.6}{41.5}(-0.865 + 0.329 * (-1.300)) = -1387\ cm3/mol$$

$$B_{22} = \frac{RT_{c2}}{P_{c2}}(B_2^0 + \omega_2 B_2^1) \Longrightarrow B_{22} = \frac{83.14 * 591.7}{41.1}(-1.028 + 0.257 * (-2.045)) = -1860\ cm3/mol$$

$$B_{ij} = \frac{RT_{cij}}{P_{cij}}\left(B_{ij}^{0} + \omega_{ij}B_{ij}^{1}\right) \qquad B_{ij}^{0} = 0.083 - \frac{0.422}{T_{rij}^{1.6}} \qquad B_{ij}^{1} = 0.139 - \frac{0.172}{T_{rij}^{4.2}} \qquad T_{rij} = \frac{T}{T_{cij}}$$

$$T_{cij} = (1 - k_{ij})\left(T_{ci}T_{cj}\right)^{0.5} \Longrightarrow T_{c12} = (1 - 0)(535.6 * 591.7)^{0.5} = 563\ K \Longrightarrow T_{rij} = \frac{323}{563} = 0.574$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \Longrightarrow \omega_{12} = \frac{0.329 + 0.257}{2} = 0.293$$

$$P_{cij} = \frac{Z_{cij}RT_{cij}}{V_{cij}} \qquad Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2} \Longrightarrow Z_{c12} = \frac{0.249 + 0.264}{2} = 0.256$$

$$V_{cij} = \left(\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2}\right)^{3} \Longrightarrow V_{c12} = \left(\frac{267^{1/3} + 316^{1/3}}{2}\right)^{3} = 291\ cm3/mol$$

$$\Longrightarrow P_{c12} = \frac{0.256 * 83.14 * 563}{291} = 41.3\ bar$$

$$B_{12}^{0} = 0.083 - \frac{0.422}{0.574^{1.6}} = -0.943\ cm3/mol \qquad B_{12}^{1} = 0.139 - \frac{0.172}{0.574^{4.2}} = -1.632\ cm3/mol$$

$$B_{12} = \frac{83.14 * 563}{41.3}(-0.943 + 0.293 * (-1.632)) = -1611\ cm3/mol$$

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \Longrightarrow \delta_{12} = 2 * (-1611) + 1387 + 1860 = 25\ cm3/mol$$

$$ln\hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT}(B_{11} + {y_2}^2\delta_{12}) \Longrightarrow ln\hat{\phi}_1 = \frac{25}{8314 * 323.15}(-1387 + 0.5^2 * 25) = -0.0128 \Longrightarrow \hat{\phi}_1 = 0.987$$

$$ln\hat{\phi}_2 = \frac{25}{8314 * 323.15}(-1860 + 0.5^2 * 25) = -0.0172 \Longrightarrow \hat{\phi}_2 = 0.983$$

ضریب فعالیت:

در مقابل خواص باقیمانده که بصورت اختلاف مقادیر حقیقی و ایده‌آل گازها تعریف می‌شوند، دسته دیگری از خواص ترمودینامیکی را می‌توان در رابطه با محلول‌های مایع و بصورت اختلاف مقادیر حقیقی و ایده‌آل محلول‌ها تعریف کرد. این خواص را خواص اضافی می‌نامند که بصورت زیر تعریف می‌شوند:

$$M^E = M - M^{id}$$

بالانویس E به معنی اضافی (Excess) و id به معنی محلول ایده‌آل است. تنها خاصیت اضافی سودمند در ترمودینامیک، انرژی گیبس اضافی است:

$$G^E = G - G^{id}$$

با ضرب این معادله در n و ومشتق‌گیری نسبت به n_i در دما، فشار و n_j ثابت، انرژی گیبس اضافی جزئی مولی حاصل می‌شود:

$$\bar{G}^E = \bar{G} - \bar{G}^{id}$$

قبلاً نشان داده شد که در دمای ثابت:

$$d\bar{G}_i = RTdln\hat{f}_i$$

از این معادله در دما و فشار ثابت برای تغییری که در آن ماده دلخواه i از حالت خاصی که در آن $\bar{G}_i = G_i$ و $\hat{f}_i = f_i$ به حالتی در محلول با ترکیب درصد x_i می‌رسد، انتگرال می‌گیریم:

$$\bar{G}_i - G_i = RTln\frac{\hat{f}_i}{f_i}$$

برای یک محلول ایده‌آل با ترکیب درصد x_i رابطه زیر برقرار است:

$$\bar{G}_i^{id} - G_i = RTlnx_i$$

با تفریق دو معادله اخیر خواهیم داشت:

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RTln\frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}$$ ★

طرف چپ معادله فوق همان انرژی گیبس اضافی مولی است. کسر ظاهر شده در طرف راست یک کمیت بی‌بعد است و اصطلاحاً ضریب فعالیت نامیده می‌شود. این ضریب را با γ_i نشان می‌دهیم:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}$$

$$\bigstar \Longrightarrow \bar{G}_i^{\,E} = RT\ln\gamma_i \quad \text{or} \quad \ln\gamma_i = \frac{\bar{G}_i^{\,E}}{RT}$$

این رابطه ضریب فعالیت را به انرژی گیبس اضافی جزئی مولی مرتبط می‌سازد و مشابه همان رابطه‌ای است که ضریب فوگاسیته جزء i در مخلوط گازی را به انرژی گیبس باقیمانده جزئی مولی مرتبط می‌سازد.

با توجه به اینکه $\frac{\bar{G}_i^E}{RT}$ خاصیت جزئی مولی $\frac{G^E}{RT}$ است، بنابراین روابط سه‌گانه زیر برقرار است:

$$ln\gamma_i = \left[\frac{\partial(n\frac{G^E}{RT})}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} \qquad \frac{G^E}{RT} = \sum x_i\, ln\gamma_i \qquad \sum x_i\, dln\gamma_i = 0$$

معادله اول نشان می‌دهد که اگر برای یک محلول تابعیت انرژی گیبس با مول جزء مشخص باشد، در این صورت می‌توان با مشتق‌گیری از این تابع، ضرایب فعالیت اجزای آن را بصورت ریاضی تعیین نمود. معمولاً در ترمودینامیک محلولها، انرژی گیبس اضافی محلول بصورت تابعی از ترکیب درصد، x_i، بیان می‌شود. در حالت کلی انرژی گیبس اضافی محلول تابع دما، فشار و ترکیب درصد اجزا است. با این وجود در فشارهای پایین می‌توان آن را مستقل از فشار در نظر گرفت. بنابراین در فشارهای پایین می‌توان گفت:

$$\frac{G^E}{RT} = G(x_1, x_2, \dots, x_N) \qquad constant\ T$$

شکل ریاضی این توابع بسته به نوع مدلی است که برای توصیف محلول به کار برده می‌شود. در طول قرن بیستم مدلهای زیادی برای توصیف محلولهای مایع ارائه گردیده است و این مدلها از یک سیر تکاملی برخوردار بوده‌اند. برخی از معادلات منتج شده از این مدلها به ترتیب زمانی عبارتند از:

- معادله مارگولس
- معادله ون‌لار
- معادله ویلسون
- معادله NRTLL
- معادله UNIFAC
- معادله UNIQUAC

مطالعه همه این معادلات خارج از خوصله این درس است و تنها به بررسی چند معادله ساده پرداخته خواهد شد. در هر صورت توجه کنیم که برای مشتق-گیری از معادلات انرژی گیبس جهت تعیین ضرایب فعالیت، ابتدا بایستی کسرهای مولی را به مول تبدیل کرده و نسبت به ماده مورد نظر مشتق می‌گیریم و در نهایت مولها را به ترکیب درصد تبدیل می‌کنیم.

ساده‌ترین حالت برای انرژی گیبس اضافی محلول عبارت است از:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 (A_{21} x_1 + A_{12} x_2)$$

که در آن A_{12} و A_{21} ثابت هستند. با انجام عملیات ریاضی خواهیم داشت:

$$ln\gamma_1 = x_2^2[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \qquad ln\gamma_2 = x_1^2[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]$$

دو معادله اخیر را محادلات مارگولس می‌نامند که بصورت تجربی حاصل شده‌اند.

در ترمودینامیک محلولها مفهوم مهمی به نام رقت بی‌نهایت مطرح می‌شود. محلول را نسبت به جزء i بینهایت رقیق یا در رقت بینهایت می‌نامند هرگاه کسر مولی آن جزء در محلول به سمت صفر میل کند. در این صورت ضریب فعالیت جزء i در این محلول با نماد γ_i^∞ نشان داده می‌شود. بنابراین از لحاظ ریاضی خواهیم داشت:

$$\gamma_i^\infty = \lim_{x_i \to 0} \gamma_i$$

برای معادلات مارگولس داریم:

$$\gamma_1 = exp(x_2^2[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1])$$

$$\gamma_1^\infty = \lim_{x_1 \to 0} exp(A_{12}x_2^2[+2(A_{21} - A_{12})x_1]) \Longrightarrow \gamma_1^\infty = exp(A_{12})$$

$$\gamma_2 = \exp\left(x_1^2[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]\right)$$

$$\gamma_2^\infty = \lim_{x_2 \to 0} \exp\left(x_1^2[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]\right) \Longrightarrow \gamma_2^\infty = exp(A_{21})$$

بنابراین دقت کنید که در رقت بی‌نهایت ضریب فعالیت مقداری مخالف صفراست.

دومین حالت برای انرژی آزاد گیبس اضافی محلول عبارتست از:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{A'_{12} A'_{21}}{A'_{12} x_1 + A'_{21} x_2} \right)$$

که در آن A'_{12} و A'_{21} ثابت هستند. با انجام عملیات ریاضی خواهیم داشت:

$$ln\gamma_1 = A'_{12} \left(1 + \frac{A'_{12} x_1}{A'_{21} x_2} \right)^{-2} \qquad ln\gamma_2 = A'_{21} \left(1 + \frac{A'_{21} x_2}{A'_{12} x_1} \right)^{-2}$$

این دو معادله به معادلات ون‌لار معروف هستند. براحتی می‌توان نشان داد که برای معادلات ون‌لار ضرایب فعالیت اجزا در رقت بینهایت عبارتند از:

$$\gamma_1^{\infty} = \exp\left(A'_{12}\right) \qquad \gamma_2^{\infty} = \exp\left(A'_{21}\right)$$

به همین ترتیب می‌توان از سایر مدل‌های ارائه شده برای توصیف محلولها استفاده کرد و بر اساس معادلاتی که برای انرژی گیبس اضافی محلول موجود است، روابطی را برای ضرایب فعالیت اجزای آن محلول بدست آورد.

معادله تعادل فازی برای سیستم‌های غیرایده‌آل مایع-بخار:

گفتیم که شرط تعادل بین دو فاز که هر کدام از چند جزء تشکیل شده‌اند، برابری فوگاسیته اجزا در دو فاز است. به عنوان مثال در دو فاز بخار و مایع داریم:

$$\hat{f}_i^{\,v} = \hat{f}_i^{\,l}$$

برای ماده i در مخلوط بخار داریم:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i^{\,v}}{y_i P} \qquad \rightarrow \qquad \hat{f}_i^{\,v} = y_i \hat{\phi}_i P$$

برای ماده i در مخلوط مایع داریم:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^{\,l}}{x_i f_i} \qquad \rightarrow \qquad \hat{f}_i^{\,l} = x_i \gamma_i f_i$$

لذا طبق شرط تعادل بایستی داشته باشیم:

$$y_i\hat{\phi}_iP = x_i\gamma_i f_i \qquad i = 1, 2, \dots, N$$

طرف چپ این معادله مربوط به فاز بخار و طرف راست آن مربوط به فاز مایع است و به همین دلیل در این معادله از بالانویس‌های v و l که نشانگر دو فاز بخار و مایع است، در ضرایب فوگاسیته و فعالیت استفاده نشده است. قبلاً ثابت شد که برای مایعات رابطه زیر برقرار است:

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

با ترکیب دو معادله اخیر خواهیم داشت:

$$y_i\hat{\phi}_iP = x_i\gamma_i\phi_i^{sat}P_i^{sat}exp\left(\frac{V_i\left(P - P_i^{sat}\right)}{RT}\right) \qquad i = 1, 2, \dots, N$$

این معادله معمولاً به شکل ساده زیر خلاصه می‌شود:

$$y_i\Phi_iP = x_i\gamma_iP_i^{sat} \qquad i = 1, 2, \dots, N \quad N$$

که در آن:

$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} exp\left(-\frac{V_i\left(P - P_i^{sat}\right)}{RT}\right)$$

$\dot{\Phi}_i$ ضریب قوگاسیته ماده خالص i نامیده می‌شود و در فشارهای پایین مقدار آن یک در نظر گرفته می‌شود زیرا در فشارهای پایین فاز بخار از رفتار گاز ایده‌آل پیروی می‌کند که در نتیجه:

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

همچنین ضریب پوینتینگ نیز در فشارهای پایین مقدار ناچیزی دارد. بنابراین معادله تعادل فازی بخار-مایع در فشارهای پایین به شکل زیر خلاصه می‌شود:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \qquad i = 1, 2, \ldots, N$$

این رابطه شبیه قانون رائولت است که در آن ضریب فعالیت به عنوان اصلاحی برای آن قانون به طرف دوم اضافه شده است. برای سیستم‌های ایده‌آل ضریب فعالیت معادل یک بوده و لذا رابطه فوق به قانون رائولت تبدیل می‌شود. به طور کلی بر مبنای مقدار ضریب فعالیت می‌توان محلول‌های مایع را به دو دسته تقسیم‌بندی کرد. هرگاه داشته باشیم:

$$\gamma_i \geq 1 \qquad \rightarrow \qquad ln\gamma_i \geq 0$$

در این صورت گفته می‌شود که سیستم از قانون رائولت انحراف مثبت دارد.

و هرگاه داشته باشیم:

$$\gamma_i \leq 1 \qquad \rightarrow \qquad ln\gamma_i \leq 0$$

در این صورت گفته می‌شود که سیستم از قانون رائولت انحراف منفی دارد.

کاربردهای ترمودینامیک محلول‌ها

فرمولاسیون γ-φ در محاسبات تعادل فازی بخار مایع (VLE):

اگر فشار عملیاتی در محدوده پایین تا متوسط باشد، در این صورت برای محاسبات تعادل فازی بخار-مایع از رابطه زیر که در فصل قبل به دست آمد، استفاده میشود:

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \qquad i = 1, 2, \ldots, N$$

با توجه به ا ینکه در طرف راست این معادله ضریب فعالیت (برای فاز مایع) و در طرف چپ آن ضریب فوگاسیته (برای فاز بخار) ظاهر شده است، لذا رابطه بالا را فرمولاسیون γ-φ (گاما-فی) برای محاسبات VLE می‌نامند.

در فصل قبل داشتیم:

$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} exp\left(-\frac{V_i\left(P - P_i^{sat}\right)}{RT}\right)$$

در فشارهای پایین:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \qquad i = 1, 2, \ldots, N$$

در فصل قبلی سیستم‌های دو جزیی مورد بحث قرار گرفتند در اینجا سیستم‌های چند جزئی را بررسی می‌کنیم:

$$\phi_i^{sat} = \exp\frac{B_{ii}P_i^{sat}}{RT}$$

$$\hat{\phi}_i = \exp\frac{P}{RT}\left[B_{ii} + \frac{1}{2}\sum_j\sum_k y_j y_k(2\delta_{ji} - \delta_{jk})\right]$$

$$\delta_{ji} = \delta_{ij} = 2B_{ji} - B_{jj} - B_{ii}$$

$$\delta_{jk} = \delta_{kj} = 2B_{jk} - B_{jj} - B_{kk}$$

$$B_{ii} = \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}(B_i^0 + \omega_i B_i^1) \qquad B_i^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_{ri}^{1.6}} \qquad B_i^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_{ri}^{4.2}} \qquad T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}}$$

$$B_{ij} = \frac{RT_{cij}}{P_{cij}}(B_{ij}^0 + \omega_{ij} B_{ij}^1) \qquad B_{ij}^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_{rij}^{1.6}} \qquad B_{ij}^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_{rij}^{4.2}} \qquad T_{rij} = \frac{T}{T_{cij}}$$

$$T_{cij} = (1 - k_{ij})(T_{ci}T_{cj})^{0.5} \qquad \omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \qquad P_{cij} = \frac{Z_{cij}RT_{cij}}{V_{cij}} \qquad Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2} \qquad V_{cij} = \left(\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2}\right)^3$$

$$\Phi_i = exp\left[\frac{B_{ii}\,(P - P_i^{sat}) + \frac{1}{2}\sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk})}{RT}\right]$$

طبق این رابطه، ضریب فوگاسیته اجزای یک مخلوط گازی تابع فشار، دما و ترکیب درصد مخلوط گازی می‌باشد.

محاسبه ضریب فعالیت

$$ln\gamma_i = \left[\frac{\partial(n\frac{G^E}{RT})}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j}$$

با معادلات ماگولس و ون‌لارآشنا شدیم. یکی دیگر از معادلات ارائه شده در این زمینه،معادله ویلسون است:

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i x_i ln \sum_j x_j \Lambda_{ij} \qquad ln\gamma_i = 1 - ln\sum_j x_j\Lambda_{ij} - \sum_k x_i ln \sum_j \frac{x_k\Lambda_{ki}}{\sum_j x_j\Lambda_{kj}} \qquad \Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i}\exp\left(\frac{-a_{ij}}{RT}\right)$$

که V_j و V_i حجمهای مولی اجزاء خالص i و j در دمای T بوده و a_{ij} ثابتی مستقل از دما و ترکیب درصداست. اگر $j= i$، در این صورت $\Lambda_{ij} = 1$ و در حالت کلی $\Lambda_{ij} \neq \Lambda_{ji}$

در هر صورت، در تمامی معادلات ارائه شده برای محاسبه ضریب فعالیت، مشاهده می‌شود که این ضریب تابعی از دما، فشار و ترکیب درصد محلول است که در فشارهای

متوسط به پایین می‌توان آنرا مستقل از فشار در نظر گرفت؛ به عبارت ریاضی: $\gamma_i = \gamma(T, x_1, x_2, \ldots, x_{N-1})$

محاسبات VLE

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \qquad i = 1, 2, \ldots, N$$

محاسبات نقطه حباب

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P} \qquad \sum y_i = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P} \qquad P = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i}$$

محاسبات نقطه شبنم

$$x_i = \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{sat}} \qquad \sum x_i = \sum \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{sat}} \qquad P = \frac{1}{\sum \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i P_i^{sat}}}$$

الف) $BUBL\ P$

در این حالت دما و ترکیب درصد فاز مایع معلوم و فشار و ترکیب درصد فاز بخار مجهول است. با توجه به مجهول بودن y_i، نمی‌توان Φ_i را محاسبه نمود؛ لذا ابتدا فرض می‌کنیم Φ_i برای تمای اجزاء معادل ۱ است. فشار بخار اجزاء را با استفاده از معادله آنتوان محاسبه کرده و با استفاده از روابط تعیین شده مقادیر ضرایب فعالیت را برآورد می‌کنیم. سپس با استفاده از رابطه زیر فشار کل را محاسبه می‌کنیم:

$$P = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i}$$

در ادامه مقادیر کسر مولی اجزاء به دست می‌آید:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P}$$

حال با معلوم شدن فشار و کسر مولی، می‌توان مقادیر Φ_i با استفاده از رابطه زیر به دست آورد:

$$\Phi_i = exp\left[\frac{B_{ii}\left(P - P_i^{sat}\right) + \frac{1}{2}\sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk})}{RT}\right]$$

در نتیجه مقدار جدیدی برای فشار از رابطه زیر حاصل می‌شود:

$$P = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i}$$

اگر اختلاف مقادیر دو فشار محاسبه شده زیاد باشد، در این صورت با مقدار فشار جدید مجددا کسر مولی و Φ_i و فشار جدید را به دست آورده و محاسبات را تا رسیدن به همگرایی ادامه می‌دهیم. در نهایت کسر مولی نهایی از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P}$$

ب) $DEW\ P$

در این حالت دما و ترکیب درصد فاز بخار معلوم و فشار و ترکیب درصد فاز مایع مجهول است. با توجه به مجهول بودن x_i، نمی‌توان γ_i را محاسبه نمود؛ همچنین به دلیل مجهول بودن فشار نمی‌توان Φ_i را محاسبه نمود. بنابراین در ابتدا فرض می‌کنیم Φ_i و γ_i برای تمای اجزاء معادل ۱ است. فشار بخار اجزاء را با استفاده از معادله آنتوان به دست می‌آوریم. سپس فشار و کسر مولی فاز مایع از روابط زیر به دست می‌آیند:

$$P = \frac{1}{\sum \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i P_i^{sat}}} \qquad\qquad x_i = \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{sat}}$$

سپس مقادیر ضرایب فعالیت از روی روابط تعیین شده محاسبه می‌شوند. با داشتن فشار، می‌توان Φ_i را به دست آورد. در ادامه مقادیر جدید کسر مولی فاز مایع را محاسبه کرده که ممکن است در این مرحله جمع آنها مساوی ۱ نشود. لذا بهتر است تمامی مقادیر کسر مولی محاسبه شده در این مرحله را با استفاده ازرابطه زیر نرمالایز نماییم:

$$x_i = \frac{x_i}{\sum x_i}$$

با مقادیر نرمالایز شده کسر مولی فاز مایع، به محاسبه مجدد ضرایب فعالیت می‌پردازیم. با مقایسه ضرایب فعالیت قدیم و جدید و حصول اطمینان از همگرایی آن، مقادیر نهایی کسر مولی فاز مایع را محاسبه می‌کنیم. فشار جدید را محاسبه و محاسبات را تا رسیدن به همگرایی ادامه می‌دهیم. در صورت عدم همگرایی فشار، محاسبات را از مرحله تعیین Φ_i تکرار می‌کنیم.

ج) $BUBL\ T$

در این حالت فشار و ترکیب درصد فاز مایع معلوم و دما و ترکیب درصد فاز بخار مجهول است. بنابراین نمی‌توان فشار بخار اجزاء را مستقیما محاسبه نمود. ابتدا فرض می‌کنیم برای تمامی اجزاء Φ_i معادل ۱ باشند. از معادله آنتوان و در فشار داده شده مقادیر T_i^{sat} را به دست می‌آوریم:

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - lnP_i^{sat}} - C_i$$

سپس دمای اولیه را از رابطه زیر به دست می‌آوریم:

$$T = \sum_{i=1}^{N} x_i T_i^{sat}$$

در این دما فشار بخار اجزاء را محاسبه کرده و سپس ضرایب فعالیت را به دست می‌آوریم. در ادامه یکی از اجزاء را به دلخواه انتخاب نموده و طبق رابطه زیر فشار بخار جدیدی برای آن جزء به دست می‌آوریم:

$$P_k^{sat} = \frac{P}{\sum_i \left(\frac{x_i \gamma_i}{\Phi_i}\right)\left(\frac{P_i^{sat}}{P_k^{sat}}\right)}$$

این رابطه با ضرب فشار بخار به طرفین رابطه زیر حاصل شده است:

$$P = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i}$$

در هر صورت، از معادله آنتوان مجددا برای جزء انتخابی دمای جدیدی را محاسبه می‌کنیم:

$$T = \frac{B_k}{A_k - lnP_k^{sat}} - C_k$$

در این دما فشار بخار اجزاء را محاسبه کرده و کسر مولی آنها در فاز بخار را به دست می‌آوریم. سپس مقادیر Φ_i و γ_i را محاسبه می‌کنیم. با داشتن این مقادیر مجددا از رابطه زیر مقدار جدیدی برای P_k^{sat} به دست می‌آوریم:

$$P_k^{sat} = \frac{P}{\sum_i \left(\frac{x_i \gamma_i}{\Phi_i}\right)\left(\frac{P_i^{sat}}{P_k^{sat}}\right)}$$

$$T = \frac{B_k}{A_k - lnP_k^{sat}} - C_k$$

اختلاف دو دمای آخر را بررسی و در صورت ناهمگرایی، محاسبات را در دمای جدید و محاسبه فشار بخار اجزاء در آن دما ادامه می‌دهیم. در این مرحله مقادیر جدیدی برای کسر مولی فاز بخار، ضرایب فوگاسیتی و فعالیت به دست خواهد آمد. در صورت همگرایی، دما و کسر مولی فاز بخار محاسبه شده است.

د) $DEWT$

در این حالت فشار و ترکیب درصد فاز بخار معلوم و دما و ترکیب درصد فاز مایع مجهول است. بنابراین باز هم نمی‌توان فشار بخار اجزاء را مستقیما محاسبه نمود.

ابتدا فرض می‌کنیم برای تمامی اجزاء Φ_i و γ_i معادل ۱ باشند. از معادله آنتوان و در فشار داده شده مقادیر T_i^{sat} را به دست می‌آوریم:

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - lnP_i^{sat}} - C_i$$

سپس دمای اولیه را از رابطه زیر به دست می‌آوریم:

$$T = \sum_{i=1}^{N} y_i T_i^{sat}$$

در این دما فشار بخار اجزاء را محاسبه کرده و سپس جزء دلخواه را انتخاب نموده و از رابطه زیر فشار بخارجدیدی برای آن به دست می‌آوریم:

$$P_k^{sat} = P \sum_i \left(\frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i}\right)\left(\frac{P_k^{sat}}{P_i^{sat}}\right)$$

این رابطه با ضرب فشار بخار به طرفین رابطه زیر حاصل شده است:

$$P = \frac{1}{\sum \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i P_i^{sat}}}$$

در هر صورت، از معادله آنتوان مجددا برای جزء انتخابی دمای جدیدی را محاسبه می‌کنیم:

$$T = \frac{B_k}{A_k - lnP_k^{sat}} - C_k$$

در این دما فشار بخار اجزاء و ضرایب فوگاسیتی (Φ_i) آنها را محاسبه کرده و کسر مولی آنها در فاز مایع را با استفاده از رابطه زیر به دست می‌آوریم:

$$x_i = \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{sat}}$$

سپس مقادیر γ_i را محاسبه می‌کنیم. مجددا از رابطه گفته شده مقدار P_k^{sat} را به دست آورده و دمای متناظر با آن را محاسبه می‌کنیم؛ یعنی:

$$P_k^{sat} = P\sum_i \left(\frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i}\right)\left(\frac{P_k^{sat}}{P_i^{sat}}\right) \qquad T = \frac{B_k}{A_k - lnP_k^{sat}} - C_k$$

تا اینجا مرحله اول محاسبات انجام شده است. در آخرین دمای محاسبه شده مقادیر P_i^{sat} و Φ_i را به دست آورده سپس مقادیر کسر مولی فاز مایع را محاسبه و نرمالایز می‌کنیم؛ زیرا ممکن است جمع کسر مولی اجزاء فاز مایع مخالف ۱ باشد. پس از نرمالایز کردن این مقادیر، ضرایب فعالیت را مجددا حساب کرده و بررسی می‌کنیم که آیا بین دو مقدار ضرایب فعالیت قدیم و جدید اختلافی وجود دارد یا نه؟ در صورت وجود اختلاف، با داشتن مقادیر جدید ضرایب فعالیت اقدام به محاسبه مجدد کسر مولی اجزاء فاز مایع و نرمالایز کردن آنها کرده و این کار را تا رسیدن به همگرایی γ_i ادامه می‌دهیم. پس از به دست آمدن γ_i نهایی، مجددا مقدار P_k^{sat} را به دست آورده و دمای متناظر با آن را محاسبه می‌کنیم. دمای جدید و قدیم را مقایسه و در صورت وجود اختلاف زیاد، محاسبات را از مرحله تعیین مقادیر P_i^{sat} و Φ_i ادامه می‌دهیم. در این مرحله دمای سیستم مشخص می‌شود.

مثال)

برای سیستم دوجزئی پروپانول (۱) و آب (۲)، مدل ویلسون توصیف قابل قبولی برای فاز مایع ارائه می‌دهد. پارامترهای معادله ویلسون به قرار زیر است:

$$a_{12} = 437.98\, cal/mol a_{21} = 1238\, cal/mol$$

$$V_1 = 76.92 \frac{\mathrm{cm}^3}{\mathrm{mol}} V_2 = 18.07 \frac{\mathrm{cm}^3}{\mathrm{mol}}$$

با فرض ایده‌آل بودن فاز بخار، مطلوبست:

الف) اگر دمای سیستم ۸۰ درجه سانتیگراد و کسر مولی جزء ۱ در فاز مایع ۲۵٪ باشد، فشار کل و ترکیب درصد فاز بخار چقدر است؟

ب) اگر دمای سیستم ۸۰ درجه و کسر مولی جزء ۱ در فاز بخار ۶۰٪ باشد، فشار کل و ترکیب درصد فاز مایع چقدر است؟

ج) اگر فشار کل سیستم ۱۰۱ کیلوپاسکال و کسر مولی جزء ۱ در فاز مایع ۲۵٪ باشد، دمای سیستم و ترکیب درصد فاز بخار چقدر است؟

د) اگر فشار کل سیستم ۱۰۱کیلوپاسکال و کسر مولی جزء ۱ در فاز بخار ۴۰٪ باشد، دمای سیستم و ترکیب درصد فاز مایع چقدر است؟

حل)

طبق گفته مساله فاز بخار ایده‌آل بوده و لذا ضرایب فوگاسیتی اجزاء آن فاز برابر ۱ خواهد بود $\Phi_i = 1 \qquad i = 1, 2, \ldots$

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \qquad i = 1, 2, \ldots, N$$

الف) در دمای داده شده فشار بخار دو جزء عبارتست از:

$$P_1^{sat} = 92.59\ kPa \qquad P_2^{sat} = 47.38\ kPa$$

برای محاسبه ضرایب فعالیت از معادله ویلسون، داریم:

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i x_i ln \sum_j x_j \Lambda_{ij} \qquad \frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2\Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1\Lambda_{21})$$

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2\Lambda_{12}) + x_2\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2\Lambda_{12}} + \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1\Lambda_{21}}\right)$$

$$\ln\gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1\Lambda_{21}) - x_1\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2\Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1\Lambda_{21}}\right)$$

مقادیر Λ_{12} و Λ_{21} را برای سیستم دو جزئی برابر است با:

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1}\exp\left(\frac{-a_{12}}{RT}\right) \qquad \Lambda_{12} = \frac{18.07}{76.92}\exp\left(\frac{-437.98}{1.987 * 353.15}\right) = 0.1258 \qquad \Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2}\exp\left(\frac{-a_{21}}{RT}\right) = 0.7292$$

با جایگذاری این مقادیر در روابط مربوطه داریم:

$$\ln\gamma_1 = 0.7535 \qquad \gamma_1 = 2.1244 \qquad \ln\gamma_2 = 0.1743 \qquad \gamma_2 = 1.1904$$

حال می‌توان مقدار فشار کل را بصورت زیر محاسبه نمود:

$$P = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i}$$

$$P = 0.25 * 2.1244 * 92.59 + 0.75 * 1.1904 * 47.38 = 91.48 \; kPa$$

کسر مولی اجزاء در فاز بخار نیز عبارتست از:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P}$$

$$y_1 = \frac{0.25 * 2.1244 * 92.59}{91.48} = 0.538 \qquad y_2 = 0.462$$

ب) با توجه به معلوم بودن دما، فشار بخار اجزا از معادله آنتوان به دست می‌آید و دقیقا مشابه حالت قبل است:

$$P_1^{sat} = 92.59\ kPa \qquad P_2^{sat} = 47.38\ kPa$$

با توجه به مجهول بودن کسر مولی فاز مایع نمی‌توان ضرایب فعالیت را محاسبه کرد؛ لذا فرض می‌کنیم: $\gamma_i = 1$

$$P = \frac{1}{\sum \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i P_i^{sat}}} = 67.01\ kPa$$

$$x_i = \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{sat}} \qquad x_1 = \frac{0.6 * 1 * 67.01}{1 * 92.59} = 0.434 \qquad x_2 = 0.566$$

با معلوم شدن مقادیر کسر مولی فاز مایع می‌توان ضرایب فعالیت را محاسبه نمود:

$$\Lambda_{12} = 0.1258 \qquad \Lambda_{21} = 0.7292 \qquad \gamma_1 = 1.4277 \qquad \gamma_2 = 1.4558$$

در این صورت مقدار جدید فشار برابر است با:

$$P = \frac{1}{\sum \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i P_i^{sat}}} = 96.73\ kPa$$

مجددا مقادیر کسر مولی را محاسبه می‌کنیم:

$$x_1 = \frac{0.6 * 1 * 96.73}{1.4277 * 92.59} = 0.439 \qquad x_2 = 0.561$$

مقادیر جدید ضرایب فعالیت:

$$\gamma_1 = 1.4167 \qquad \gamma_2 = 1.4646$$

اگر محاسبات را مجددا تکرار کنیم، در نهایت به مقادیر زیر می‌رسیم:

$$x_1 = 0.449 \qquad x_2 = 0.551 \qquad \gamma_1 = 1.3957 \qquad \gamma_2 = 1.4821$$

در نهایت مقدار فشار کل سیستم برابر است با:

$$P = 96.73\ kPa$$

ج) در فشار داده شده دمای اشباع اجزا با استفاده از آنتوان قابل محاسبه است:

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - lnP_i^{sat}} - C_i \qquad T_1^{sat} = 355.39\ K \qquad T_2^{sat} = 373.15\ K$$

سپس دمای اولیه را از رابطه زیر به دست می‌آوریم:

$$T = \sum_{i=1}^{N} x_i T_i^{sat} = 0.85 * 355.39 + 0.15 * 373.15 = 358.05\ K$$

فشار بخار اجزا در این دما:

$$P_1^{sat} = 112.60\ kPa \qquad P_2^{sat} = 57.60\ kPa$$

پارامترهای معادله ویلسون در این دما:

$$\Lambda_{12} = 0.1269 \qquad \Lambda_{21} = 0.7471$$

در نتیجه اولین مقادیر ضرایب فعالیت عبارتند از:

$$\gamma_1 = 1.0197 \qquad \gamma_2 = 2.5265$$

جزء ۱ را به عنوان جزء انتخابی در نظر می‌گیریم؛ در نتیجه داریم:

$$P_k^{sat} = \frac{P}{\sum_i \left(\frac{x_i\gamma_i}{\Phi_i}\right)\left(\frac{P_i^{sat}}{P_k^{sat}}\right)} \qquad P_1^{sat} = \frac{101.33}{(0.85 * 1.0197) + (0.15 * 2.5265)\left(\frac{57.60}{112.60}\right)} = 95.54\ kPa$$

لذا مقدار جدیدی برای دما از رابطه آنتوان برای جزء ۱ محاسبه می‌شود:

$$T = 353.924\ K$$

در این دما کلیه محاسبات را تکرار می‌کنیم:

$$P_1^{sat} = 112.60\ kPa \quad P_2^{sat} = 57.60\ kPa \qquad \Lambda_{12} = 0.1269 \quad \Lambda_{21} = 0.7471 \qquad \gamma_1 = 1.0197 \qquad \gamma_2 = 2.5265$$

$$P_1^{sat} = 95.52\ kPa$$

لذا مقدار جدیدی برای دما از رابطه آنتوان برای جزء ۱ محاسبه می‌شود:

$$T = 353.924\ K$$

دمای جدیدی که از آنتوان جزء ۱ به دست می‌آید برابر است با:

$$T = 353.920\ K$$

چون اختلاف دما در دو مرحله آخر ناچیز است، می‌توان محاسبات را متوقف نمود. در این دما داریم:

$$y_1 = \frac{0.85 * 1.0197 * 95.52}{1 * 101.33} = 0.817 \qquad y_2 = 0.183$$

د) در فشار داده شده دمای اشبع اجزاء را از آنتوان محاسبه می‌کنیم که عین حالت ج است. در نتیجه مقدار اولیه دما عبارتست از:

$$T=\sum_{i=1}^{N} y_i T_i^{sat} = 0.40 * 355.39 + 0.60 * 373.15 = 366.05\ K$$

فشار بخار اجزا در این دما:

$$P_1^{sat} = 152.89\ kPa \qquad P_2^{sat} = 78.19\ kPa$$

با توجه به مجهول بودن کسر مولی فاز مایع، فرض می‌کنیم: $\gamma_i = 1$

جزء ۱ را به عنوان جزء انتخابی در نظر می‌گیریم:

$$P_k^{sat} = P\sum_i \left(\frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i}\right)\left(\frac{P_k^{sat}}{P_i^{sat}}\right) \qquad P_1^{sat} = 101.33\left[0.40 + 0.60\left(\frac{152.89}{78.19}\right)\right] = 159.41$$

$$T = \frac{B_k}{A_k - lnP_k^{sat}} - C_k \qquad T = 367.17\ K \qquad P_2^{sat} = 81.54\ kPa$$

کسر مولی اجزا در فاز مایع:

$$x_i = \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{sat}} \qquad x_1 = \frac{0.40 * 1 * 101.33}{1 * 159.41} = 0.254 \qquad x_2 = 0.746$$

ضرایب فعالیت:

$$\Lambda_{12} = 0.1289 \qquad \Lambda_{21} = 0.7801 \qquad \gamma_1 = 2.0276 \qquad \gamma_2 = 1.1902$$

مجددا:

$$P_k^{sat} = P \sum_i \left(\frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i}\right)\left(\frac{P_k^{sat}}{P_i^{sat}}\right) \qquad P_1^{sat} = 101.33 \left[\frac{0.40}{2.0276} + \frac{0.60}{1.1902}\left(\frac{159.41}{81.54}\right)\right] = 119.86\ kPa$$

در این فشار داریم: $T = 359.65\ K$ در این دما: $P_2^{sat} = 61.31\ kPa$

$$\Lambda_{12} = 0.1273 \qquad \Lambda_{21} = 0.7529$$

کسر مولی فاز مایع:

$$x_1 = \frac{0.40 * 1 * 101.33}{2.0276 * 159.41} = 0.167 \qquad x_2 = 0.833$$

ضرایب فعالیت:

$$\gamma_1 = 2.8103 \qquad \gamma_2 = 1.0999$$

با مقادیر جدید ضرایب فعالیت مجددا کسر مولی فاز مایع محاسبه و نرمالایز می‌شود. سپس مقادیر جدید ضرایب فعالیت محاسبه و با مقادیر مرحله قبل مقایسه می‌شود. در یک دمای ثابت، این محاسبات تا همگرایی مقادیر ضرایب فعالیت تکرار می‌شود. مقادیر نهایی ضرایب فعالیت عبارتند از:

$$\gamma_1 = 5.0999 \qquad \gamma_2 = 1.0205$$

در نهایت مقادیر کسر مولی فاز مایع و دمای سیستم عبارتند از:

$$x_1 = 0.0639 \qquad x_2 = 0.9361 \qquad T = 360.61\ K$$

مروری بر ترمودینامیک محلول‌ها:

از قبل داشتیم $$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum \bar{G}_i dn_i$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n} \qquad \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left(\frac{\partial (nS)}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} \qquad \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial (nV)}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}$$

از سه معادله اخیر، معادله اول همان رابطه ماکسول است و دو رابطه دیگر را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_{P,x} = -\bar{S}_i \qquad \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \bar{V}_i$$

دو رابطه اخیر امکان محاسبه تاثیر دما و فشار بر روی انرژی گیبس جزئی مولی محلولها را فراهم می‌سازد. این روابط مشابه آنچه در مواد خالص هستند می‌باشد:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,x} = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} = V$$

برای یک محلول ایده‌آل همواره رابطه زیر برقرار است:

$$\bar{G}_i^{id} = G_i + RT\ln x_i$$

با مشتق‌گیری از این رابطه نسبت به دما در فشار و ترکیب درصد ثابت داریم:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i^{id}}{\partial T}\right)_{P,x} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial T}\right)_{P,x} + R\ln x_i \Longrightarrow \bar{S}_i^{id} = S_i - R\ln x_i$$

به همین ترتیب با مشتق‌گیری نسبت به فشار در دما و ترکیب درصد ثابت داریم:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i^{id}}{\partial P}\right)_{T,x} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial T}\right)_{P,x} \Longrightarrow \bar{V}_i^{id} = V_i$$

با توجه به اینکه: $\bar{H}_i^{id} = \bar{G}_i^{id} + T\bar{S}_i^{id}$ لذا:

$$\bar{H}_i^{id} = G_i + RT\ln x_i + TS_i - RT\ln x_i \Longrightarrow \bar{H}_i^{id} = G_i + TS_i = H_i$$

گفتیم که اگر M خاصیتی از محلول باشد، در آن صورت $\bar{M}_i$ خاصیت جزئی مولی نامیده می‌شود:

$$\bar{M}_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j}$$

همچنین آموختید که روابط زیر برای محلولها برقرار است:

$$M = \sum x_i \bar{M}_i \qquad \sum x_i d\bar{M}_i = 0 \quad @ \quad constant\ T\ and\ P \qquad dM = \left[\frac{\partial M}{\partial P}\right]_{T,x} dP + \left[\frac{\partial M}{\partial T}\right]_{P,x} dT + \sum \bar{M}_i\, dx_i$$

با استفاده از رابطه آخر می‌توان گفت:

$$M^{id} = \sum x_i \bar{M}_i^{id}$$

حال با استفاده از رابطه اخیر می‌توان برای محلولهای ایده‌آل چنین نوشت:

$$V^{id} = \sum x_i \bar{V}_i^{id} = \sum x_i V_i \qquad S^{id} = \sum x_i \bar{S}_i^{id} = \sum x_i S_i - R \sum x_i ln x_i$$

$$H^{id} = \sum x_i \bar{H}_i^{id} = \sum x_i H_i \qquad G^{id} = \sum x_i \bar{G}_i^{id} = \sum x_i G_i + RT \sum x_i ln x_i$$

با توجه به اینکه مخلوط گاز ایده‌آل حالت خاصی از محلول‌های ایده‌آل است، لذا مشابه روابط بالا را می‌توان برای مخلوط گازهای ایده‌آل نوشت:

$$\bar{G}_i^{ig} = G_i^{ig} + RT\ln y_i \qquad \bar{S}_i^{ig} = S_i^{ig} - R\ln y_i \qquad \bar{V}_i^{ig} = V_i^{ig} \qquad \bar{H}_i^{ig} = G_i + TS_i^{ig} = H_i^{ig}$$

$$V^{ig} = \sum y_i \bar{V}_i^{ig} = \sum y_i V_i^{ig} \qquad S^{ig} = \sum y_i \bar{S}_i^{ig} = \sum y_i S_i^{ig} - R\sum y_i \ln y_i$$

$$H^{ig} = \sum y_i \bar{H}_i^{ig} = \sum y_i H_i^{ig} \qquad G^{ig} = \sum y_i \bar{G}_i^{ig} = \sum y_i G_i^{ig} + RT\sum y_i \ln y_i$$

با خواص باقیمانده بصورت زیر آشنا شدیم:

$$M^R = M - M^{ig}$$

بلافاصله می‌توان رابطه زیر را نوشت:

$$\bar{M}_i^R = \bar{M}_i - \bar{M}_i^{ig}$$

حال با شروع از رابطه زیر:

$$d\left(\frac{nG}{RT}\right) = \frac{1}{RT}d(nG) - \frac{nG}{RT^2}dT$$

و جایگذاری G و $d(nG)$ از روابط مربوطه خواهیم داشت:

$$d\left(\frac{nG}{RT}\right) = \frac{nV}{RT}dP - \frac{nH}{RT^2}dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i}{RT}dn_i$$

دقت کنید که در این رابطه آنتالپی به جای آنتروپی ظاهر شده است. در هر حال این رابطه تابعیت انرژی‌گیبس از متغیرهای متعارف خود را نشان می‌دهد و متضمن کلیه خواص ترمودینامیکی می‌باشد؛ زیرا سایرخواص ترمودینامیکی را می‌توان از انرژی گیبس به دست آورد.

با توجه به اینکه رابطه اخیر یک رابطه کلی است، لذا می‌توان آنرا برای حالت گاز ایده‌آل نیز نوشت:

$$d\left(\frac{nG^{ig}}{RT}\right) = \frac{nV^{ig}}{RT}dP - \frac{nH^{ig}}{RT^2}dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i^{ig}}{RT}dn_i$$

تفاضل دو رابطه اخیر خواهد شد:

$$d\left(\frac{nG^R}{RT}\right) = \frac{nV^R}{RT}dP - \frac{nH^R}{RT^2}dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i^R}{RT}dn_i$$

از این معادله به عنوان *رابطه اساسی خواص باقیمانده* یاد می‌شود. شکل متفاوتی از این معادله را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$d(n\, ln\, \phi) = \frac{nV^R}{RT}dP - \frac{nH^R}{RT^2}dT + \sum_i ln\, \hat{\phi}_i\, dn_i$$

با تقسیم دو رابطه اخیر به dP در دما و ترکیب درصد ثابت خواهیم داشت:

$$\frac{V^R}{RT} = [\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial P}]_{T,x} = (\frac{\partial\, ln\, \phi}{\partial P})_{T,x}$$

به همین ترتیب با تقسیم دو رابطه اخیر به dT در فشار و ترکیب درصد ثابت خواهیم داشت:

$$\frac{H^R}{RT} = -T\left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial T}\right]_{P,x} = -T\left(\frac{\partial\, ln\, \phi}{\partial T}\right)_{P,x}$$

با استفاده از این روابط می‌توان به کمک ارقام PVT و معادلات حالت به محاسبه خواص باقیمانده و ضرایب فوگاسیتی پرداخت. علاوه بر روابط فوق می‌توان گفت:

$$ln\,\hat{\phi}_i = [\frac{\partial(n\,ln\,\phi)}{\partial n_i}]_{T,P,n_j} = [\frac{\partial(n\,G^R/RT)}{\partial n_i}]_{T,P,n_j}$$

$$(\frac{\partial\,ln\,\hat{\phi}_i}{\partial T})_{P,x} = -\frac{\bar{H}_i^{\,R}}{RT^2} \qquad (\frac{\partial\,ln\,\hat{\phi}_i}{\partial P})_{T,x} = \frac{\bar{V}_i^{\,R}}{RT}$$

این دو رابطه نشانگر *تغییرات* ضریب *فوگاسیتی* جزء i در *محلول* با فشار و دما در شرایط گفته شده است.

همین روند را می‌توان برای خواص اضافی پیش گرفت. با خواص اضافی بصورت زیر آشنا شدیم:

$$M^E \equiv M - M^{id} \Longrightarrow \bar{M}_i^E \equiv \bar{M}_i - \bar{M}_i^{id}$$

مجددا با شروع از رابطه زیر:

$$d\left(\frac{nG}{RT}\right) = \frac{1}{RT} d(nG) - \frac{nG}{RT^2} dT$$

و جایگذاری G و $d(nG)$ از روابط مربوطه خواهیم داشت:

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \frac{nV^E}{RT} dP - \frac{nH^E}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i^E}{RT} dn_i$$

از این معادله به عنوان *رابطه اساسی خواص اضافی* یاد می‌شود. شکل متفاوتی از این معادله را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \frac{nV^E}{RT} dP - \frac{nH^E}{RT^2} dT + \sum ln\, \gamma_i \, dn_i$$

بلافاصله می‌توان روابط زیر را استنتاج نمود:

$$\frac{V^E}{RT} = [\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial P}]_{T,x} \qquad \frac{H^E}{RT} = -T\left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial T}\right]_{P,x} \qquad ln\, \gamma_i = [\frac{\partial (n\,G^E/RT)}{\partial n_i}]_{T,P,n_j}$$

با استفاده از این روابط می‌توان به محاسبه خواص اضافی و ضرایب فعالیت پرداخت؛ زیرا به کمک ارقام VLE مقادیر ضریب فعالیت و با استفاده از آزمایشهای اختلاط (که در ادامه توضیح داده خواهد شد) می‌توان مقادیر V^E و H^E را به دست آورد. علاوه بر آن می‌توان گفت:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i^E}{RT} \qquad \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x} = -\frac{\bar{H}_i^E}{RT^2}$$

این دو رابطه نشانگر *تغییرات* ضریب *فعالیت* جزء i در *محلول* با فشار و دما در شرایط گفته شده است.

به دست آوردن خواص جزئی مولی از خواص محلول

بطور کلی روابط زیر برای خواص ترمودینامیکی برقرار هستند:

$$\bar{M}_i = [\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}]_{T,P,n_j} \qquad \bar{M}_i^R = [\frac{\partial(nM^R)}{\partial n_i}]_{T,P,n_j} \qquad \bar{M}_i^E = [\frac{\partial(nM^E)}{\partial n_i}]_{T,P,n_j}$$

می‌توان از روابطی که برای خواص محلولها موجود هستند، روابطی را برای خواص جزئی به دست آورد.

ساده‌ترین حالت سیستمهای دو جزئی هستند. برای چنین محلولهایی داریم:

$$M = x_1\bar{M}_1 + x_2\bar{M}_2 \xrightarrow{\text{مشتق گیری}} dM = x_1 d\bar{M}_1 + \bar{M}_1 dx_1 + x_2 d\bar{M}_2 + \bar{M}_2 dx_2$$

با اعمال قضیه گیبس-دوهم:

قضیه گیبس-دوهم $x_1 d\bar{M}_1 + x_2 d\bar{M}_2 = 0$

$$x_1 + x_2 = 1 \quad \rightarrow \quad dx_2 = -dx_1$$

$$\Rightarrow dM = \bar{M}_1 dx_1 - \bar{M}_2 dx_1 \Rightarrow \frac{dM}{dx_1} = \bar{M}_1 - \bar{M}_2$$

با ترکیب این معادله با معادله M می‌توان به روابط مهم زیر رسید:

تمرین: روابط روبرو را اثبات کنید.

$$\bar{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1} \qquad \bar{M}_1 = M + x_2 \frac{dM}{dx_1}$$

بر اساس این دو رابطه مهم و به سادگی می‌توان گفت:

$$\bar{M}_2^E = M^E - x_1 \frac{dM^E}{dx_1} \qquad \bar{M}_1^E = M^E + x_2 \frac{dM^E}{dx_1} \qquad \bar{M}_2^R = M^R - x_1 \frac{dM^R}{dx_1} \qquad \bar{M}_1^R = M^R + x_2 \frac{dM^R}{dx_1}$$

بنابراین برای یک سیستم دو جزئی، از روی عبارتی که خاصیت محلول را به صورت تابعی از کسر مولی در دما و فشار ثابت ارائه می‌دهد، خواص جزئی مولی را می‌توان به راحتی به دست آورد.

تغییر خواص ترمودینامیکی در اثر اختلاط

با خواص اضافی بصورت زیر آشنا شدیم:

$$G^E = G - \sum x_i G_i - RT \sum x_i \ln x_i \qquad S^E = S - (\sum x_i S_i - R \sum x_i \ln x_i) \qquad V^E = V - \sum x_i V_i \qquad H^E = H - \sum x_i H_i$$

اگر خوب دقت کنیم، در طرف راست معادلات فوق تفاضلی دیده می‌شود که می‌توان آنرا به شکل کلی $M - \sum x_i M_i$ نوشت. این کمیت جدید به عنوان *تغییر خاصیت در اثر اختلاط* نامیده می‌شود و آنرا با نماد ΔM نشان می‌دهند. بنابراین طبق تعریف اگر M یک خاصت ترمودینامیکی باشد، تغییر آن در اثر اختلاط به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$\Delta M \equiv M - \sum x_i M_i$$

با این تعریف، روابط فوق به شکل زیر در می‌آیند:

$$G^E = \Delta G - RT\sum x_i\, ln\, x_i \qquad S^E = \Delta S + R\sum x_i\, ln\, x_i \qquad V^E = \Delta V \qquad H^E = \Delta H$$

که در آن:

ΔG : تغییر انرژی گیبس در اثر اختلاط

ΔV : تغییر حجم در اثر اختلاط

ΔS : تغییر آنتروپی در اثر اختلاط

ΔH : تغییر آنتالپی در اثر اختلاط

این معادلات نشان می‌دهند که خواص اضافی و *تغییرات خواص در اثر اختلاط* را می‌توان با استفاده از یکدیگر محاسبه نمود. از لحاظ تاریخی تغییر خواص در اثر اختلاط زودتر از خواص اضافی معرفی شده بودند، با این وجود امروزه خواص اضافی ساده‌تر از تغییر خواص در اثر اختلاط در چارچوب تئوری ترمودینامیک محلولها مورد استفاده قرار می‌گیرند. با این وجود تغییر خواص در اثر اختلاط رابطه مستقیمی با نتایج آزمایشگاهی دارد و اندازه‌گیری آنها بصورت مستقیم است. معمولا تغییر آنتالپی در اثر اختلاط را گرمای اختلاط می‌نامند.

برای محلولهای ایده‌آل تمامی خواص اضافی معادل صفر بوده و لذا طرف چپ معادلات اخیر صفر خواهد شد؛ در نتیجه خواهیم داشت:

$$\Delta G^{id} = RT \sum x_i \ln x_i \qquad \Delta S^{id} = -R \sum x_i \ln x_i \qquad \Delta V^{id} = 0 \qquad \Delta H^{id} = 0$$

تعادل و پایداری

بطور کلی و به عنوان یک قاعده، در سیستمهای بسته فرایندهای برگشت‌ناپذیری که در دما و فشار ثابت انجام می‌گیرند، در جهتی صورت می‌گیرند که باعث کاهش انرژی گیبس سیستم می‌شوند. به عبارت بهتر: حالت تعادلی یک سیستم بسته حالتی است که در آن انرژی گیبس کلی سیستم در دما و فشار داده شده‌نسبت به تمامی تغییرات ممکن در حالت مینیمم باشد. به زبان ریاضی:

$$(dG^t)_{T,P} \leq 0$$

از این اصل به عنوان ملاک تعادل یاد می‌شود. از حالت تساوی رابطه فوق در فصول گذشته جهت محاسبات تعادل فازی استفاده کردیم:

$$(dG^t)_{T,P} = 0$$

این رابطه نیز به عنوان ملاک تعادل شناخته می‌شود.

تعادل واکنشهای شیمیایی

مهمترین فرایندی که تقریبا در تمامی صنایع شیمیایی وجود دارد، واکنشهای شیمیایی است. طی یک واکنش شیمیایی مواد اولیه به محصولات مورد نیاز تبدیل می‌شوند و بنابراین راکتورهای شیمیایی که این واکنشها در آنها صورت می‌گیرند، به عنوان قلب اصلی تمامی فرایندها و عملیات مهندسی شیمی محسوب می‌شوند.

یک واکنش شیمیایی از دو جنبه حائیز اهمیت می‌باشد؛ نخست میزان تبدیل و دوم سرعت واکنش. میزان تبدیل یک واکنش شیمیایی نشانگر مقدار تبدیل مواد اولیه به محصول یا محصولات مورد نظر است و سرعت واکنشهای شیمیایی بیانگر مدت زمان انجام یک واکنش می‌باشد. بیشترین تبدیلی که واکنش شیمیایی می‌تواند داشته باشد، *تبدیل تعادلی* نامیده می‌شود و محاسبه آن در حوزه علم ترمودینامیک قرار می‌گیرد. سرعت واکنشها در شیمی فیزیک و طراحی راکتورهای شیمیایی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

یک واکنش شیمیایی بصورت کلی به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$|\nu_1|A_1 + |\nu_2|A_2 + \cdots \rightarrow |\nu_3|A_3 + |\nu_4|A_4 + \cdots$$

که در آن $|\nu_i|$ ضریب استوکیومتری و A_i فرمول شیمیایی اجزاء حاضر در واکنش می‌باشند. ν_i عدد استوکیومتری نامیده می‌شود و علامت آن برای واکنش‌دهنده‌ها منفی و برای محصولات مثبت در نظر گرفته می‌شود. به عنوان مثال برای واکنش زیر:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

داریم:

$$\nu_{CH_4} = -1 \qquad \nu_{H_2O} = -1 \qquad \nu_{CO} = 1 \qquad \nu_{H_2} = 3$$

طبق قرارداد عدد استوکیومتری برای اجزاء خنثی صفر در نظر گرفته می‌شود.

با پیشرفت واکنش تغییرات مول اجزاء حاضر در واکنش نسبت مستقیمی با عدد استوکیومتری دارد. این اصل بصورت ریاضی به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_1}{\nu_1} \qquad \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_1}{\nu_1}$$

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} = \cdots$$

این رابطه نشان می‌دهد که نسبت تغییر مول یک جزء به عدد استوکیومتری همان جزء برای تمامی اجزاء مقداری ثابت است. این مقدار را با کمیت $d\varepsilon$ نشان داده و لذا خواهیم داشت:

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} = \cdots \equiv d\varepsilon$$

ε را مختصه یا درجه پیشرفت واکنش می‌نامند:

$$dn_i = \nu_i d\varepsilon \qquad (i = 1,2, \dots, N)$$

می‌توان از این رابطه به شکل زیر انتگرال گرفت:

$$\int_{n_{i0}}^{n_i} dn_i = \nu_i \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon \longrightarrow n_i = n_{i0} + \nu_i \varepsilon \qquad (i = 1,2,\ldots,N)$$

اگر این رابطه را برای تمامی اجزاء نوشته و سپس با یکدیگر جمع کنیم:

$$n = \sum n_i = \sum n_{i0} + \varepsilon \sum \nu_i$$

$$\boxed{n = n_0 + \nu\varepsilon} \qquad n \equiv \sum n_i \qquad n_0 \equiv \sum n_{i0} \qquad \nu \equiv \sum \nu_i$$

حال می‌توان کسر مولی را به شکل زیر تعریف کرد:

$$\boxed{y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i0} + \nu_i \varepsilon}{n_0 + \nu\varepsilon}}$$

مثال

برای سیستمی که واکنش زیر در آن اتفاق می‌افتد:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

با فرض اینکه در ابتدا ۲ مول متان، ۱ مول آب، ۱ مول مونوکسید کربن و ۴ مول هیدروژن وجود دارد، کسر مولی تمامی اجزاء را بر حسب مختصه واکنش به دست آورید.

حل) برای واکنش گفته شده داریم:

$$\nu = \sum \nu_i = -1 - 1 + 1 + 3 = 2$$

همچنین:

$$n_0 = \sum n_{i0} = 2 + 1 + 1 + 4 = 8$$

$$y_{CH_4} = \frac{2 - \varepsilon}{8 + 2\varepsilon} \qquad y_{H_2O} = \frac{1 - \varepsilon}{8 + 2\varepsilon} \qquad y_{CO} = \frac{1 + \varepsilon}{8 + 2\varepsilon} \qquad y_{H_2} = \frac{4 + 3\varepsilon}{8 + 2\varepsilon}$$

در سیستمهایی که در آنها بیش از یک واکنش صورت می‌گیرد، برای هر واکنش یک مختصه جداگانه تعریف می‌شود. لذا اگر شماره واکنش j باشد، در این صورت ε_j مختصه واکنش j ام و ν_{ij} عدد استوکیومتری جزء i در واکنش j خواهد بود. با توجه به اینکه تغییر مول یک جزء ممکن است ناشی از چندین واکنش مختلف باشد، لذا خواهیم داشت:

$$dn_i = \sum_j \nu_{i,j} d\varepsilon_j \qquad (i = 1,2,\dots,N) \xrightarrow{\text{انتگرالگیری}} n_i = n_{i_0} + \sum_j \nu_{i,j}\varepsilon_j \qquad (i = 1,2,\dots,N)$$

جمع تک‌تک جملات $$n = \sum_i n_{i_0} + \sum_i \sum_j \nu_{i,j}\varepsilon_j = n_0 + \sum_j \left(\sum_i \nu_{i,j}\right)\varepsilon_j$$

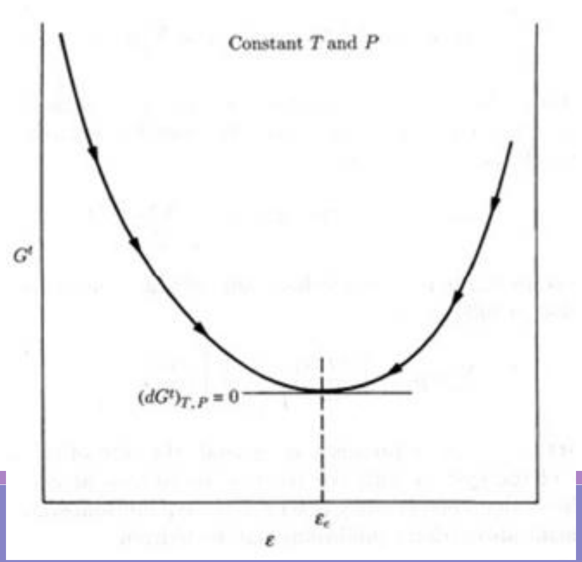
مشابه حالت تک واکنشی: $$\nu_j \equiv \sum_i \nu_{i,j} \qquad \& \qquad n = n_0 + \sum_j \nu_j\,\varepsilon_j$$

و در نهایت کسر مولی در این سیستمها به شکل زیر تعریف می‌شود: $$y_i = \frac{n_{i_0} + \sum_j \nu_{i,j}\varepsilon_j}{n_0 + \sum_j \nu_j\,\varepsilon_j} \qquad (i = 1,2,\dots,N)$$

ملاک تعادل و واکنشهای شیمیایی

حالت تعادلی یک سیستم بسته حالتی است که در آن انرژی گیبس کلی سیستم در دما و فشار داده شده نسبت به تمامی تغییرات ممکن در حالت مینیمم باشد. به زبان ریاضی: $(dG^t)_{T,P} = 0$

بنابراین اگر مخلوطی از اجزاء شیمیایی در حالت تعادل شیمیایی نباشد، هرگونه واکنش شیمیایی که در دما و فشار ثابت در این سیستم روی دهد، بایستی منجر به کاهش انرژی گیبس کلی سیستم گردد. باتوجه به اینکه ε تنها متغیری است که پیشرفت واکنش و در نتیجه ترکیب درصد سیستم را کاراکترایز می‌کند، لذا انرژی گیبس سیستم در دما و فشار ثابت توسط ε تعیین می‌شود. بنابراین می‌توان حالت تعادلی واکنشهای شیمیایی را بصورت شکل زیر نشان داد.



پیکانهایی که در این شکل مشخص هستند، جهت تغییرات ممکنه $(G^t)_{T,P}$ را نشان می‌دهند. ε_e مقدار مختصه واکنش در حالت تعادل است.

شکل فوق نشانگر دو معیار متمایز برای حالت تعادلی در دما و فشار ثابت است:

- در حالت تعادل انرژی گیبس کلی کمترین مقدار را دارد.
- در حالت تعادل دیفرانسیل انرژی گیبس کلی برابر صفر است.

بنابراین اگر رابطه‌ای برای G^t بر حسب ε داشته باشیم، می‌توان از آن مشتق گرفته و معادل صفر قرار داد تا مقدار ε_e به دست آید.

ثابت تعادل

گفتیم که برای یک سیستم تک‌فاز رابطه زیر همواره برقرار است:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i$$

اگر تغییر مول سیستم ناشی از واکنش شیمیایی باشد، در این صورت می‌توان آن را با رابطه: $dn_i = \nu_i d\varepsilon$ ادغام کرد و گفت:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \nu_i \mu_i d\varepsilon$$

این رابطه نشان می‌دهد که از لحاظ ریاضی:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = [\frac{\partial(nG)}{\partial\varepsilon}]_{T,P} = [\frac{\partial(G^t)}{\partial\varepsilon}]_{T,P}$$

یعنی نرخ تغییر انرژی گیبس کلی بر حسب مختصه واکنش در دما و فشار ثابت است. از طرفی گفتیم که در حالت تعادل تغییر انرژی گیبس کلی برابر صفر است. بنابراین رابطه *ملاک تعادل* برای واکنشهای شیمیایی به این صورت خواهد بود:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

طبق تعریف فوگاسیتی:

$$d\mu_i = d\bar{G}_i = RTd\, ln\, \hat{f}_i$$

با انتگرالگیری از این معادله در دمای ثابت از حالت استاندارد جزء i تا حالتی که این جزء در محلول قرار دارد، خواهیم داشت:

$$\mu_i - G_i^{\circ} = RT\, ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^{\circ}}$$

حال μ_i را از این رابطه در ملاک تعادل جایگذاری می‌کنیم:

$$\sum_i \nu_i [G_i^\circ + RT\, ln(\hat{f}_i / f_i^\circ)] = 0 \longrightarrow \sum_i \nu_i G_i^\circ + RT \sum_i ln(\hat{f}_i / f_i^\circ)^{\nu_i} = 0 \longrightarrow ln \prod_i (\hat{f}_i / f_i^\circ)^{\nu_i} = \frac{-\sum_i \nu_i G_i^\circ}{RT}$$

که Π_i علامت ضرب بین تمامی اجزاء است. می‌توان این رابطه را به شکل زیر نیز نوشت:

$$\prod_i (\hat{f}_i / f_i^\circ)^{\nu_i} = exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

که در آن ΔG° تغییر انرژی گیبس استاندارد واکنش نامیده می‌شود:

$$\Delta G^\circ \equiv \sum_i \nu_i G_i^\circ$$

این رابطه نشان می‌دهد که ΔG° برابر است با تفاضل انرژی گیبس محصولات واکنش و مواد اولیه درحالتی که هر جزء در حالت استاندارد به صورت ماده خالص در فشار استاندارد ولی در دمای سیستم باشد.

حال ثابت تعادل واکنش یا K را به شکل زیر تعریف می‌کنیم:

$$K = exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}\right) \qquad or \qquad ln\, K = \frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}$$

با این تعریف در نهایت رابطه تعادل را به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$\prod_i (\hat{f}_i / f_i^{\circ})^{\nu_i} = K$$

برای سایر خواص ترمودینامیکی نیز می‌توان مشابه انرژی گیبس *تغییر استاندارد واکنش* بصورت زیر تعریف کرد:

$$\Delta M^{\circ} \equiv \sum_i \nu_i\, M_i^{\circ}$$

برای یک واکنش شیمیایی تمامی تغییرات استاندارد خواص ترمودینامیکی از جمله انرژی گیبس و آنتالپی تنها تابع دما هستند. به عنوان مثال در مورد آنتالپی داریم:

$$H_i^\circ = -RT^2 \frac{d(G_i^\circ/RT)}{dT}$$

با ضرب طرفین این رابطه در عدد استوکیومتری و جمع جملات مربوط به هر جزء داریم:

$$\sum_i \nu_i H_i^\circ = -RT^2 \frac{d(\sum_i \nu_i G_i^\circ/RT)}{dT}$$

$$\Delta H^\circ = -RT^2 \frac{d(\Delta G^\circ/RT)}{dT}$$

تاثیر دما بر روی ثابت تعادل

با توجه به اینکه دمای حالت استاندارد همان دمای تعادل واکنش است، تغییرات خواص استاندارد در اثرواکنش مانند ΔG° و ΔH° با دمای تعادل تغییر می‌کنند. معادله اخیر در واقع نشانگر تغییرات ΔG° با دما است و می‌توان آن را به شکل زیر نوشت:

$$\frac{d(\Delta G^\circ/RT)}{dT} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT^2} \quad \Longrightarrow \quad \frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

این معادله تاثیر دما بر روی ثابت تعادل و در نتیجه بر روی میزان تبدیل تعادلی واکنش را نشان می‌دهد. اگر ΔH° منفی باشد، واکنش گرمازا بوده و افزایش دما موجب کاهش ثابت تعادل می‌شود. برعکس اگر ΔH° مثبت باشد، واکنش گرماگیر بوده و افزایش دما موجب افزایش ثابت تعادل می‌شود. ΔH° تغییر آنتالپی استاندارد واکنش است و اصطلاحا *گرمای واکنش* نامیده می‌شود. اگر آنرا مستقل از دما بدانیم، می‌توان از معادله آخر بصورت زیر انتگرال گرفت:

$$ln\frac{K}{K'} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'})$$

این یک معادله تقریبی است و نحوه تغییر ثابت تعادل با دما را نشان می‌دهد. بر طبق این معادله lnK بر حسب $\frac{1}{T}$ یک خط راست است.

می‌توان بر اساس تعریف انرژی گیبس رابطه دقیقی برای تغییرات ثابت تعادل بر حسب دمای مطلق به دست آورد. با شروع از رابطه زیر:

$$G_i^\circ = H_i^\circ - TS_i^\circ$$

و ضرب طرفین به عدد استوکیومتری و جمع جملات:

$$\sum_i \nu_i G_i^\circ = \sum_i \nu_i H_i^\circ - T \sum_i \nu_i S_i^\circ \qquad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

از طرفی داریم:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + R\int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT \qquad dS_i^\circ = C_{P_i}^\circ \frac{dT}{T}$$

حال عملیات ریاضی زیر انجام می‌دهیم:

$$d\Delta S^{\circ} = \Delta C_P^{\circ} \frac{dT}{T} \qquad \Delta S^{\circ} = \Delta S_0^{\circ} + R \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^{\circ}}{R} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H_0^{\circ} + R \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^{\circ}}{R} dT - T\Delta S_0^{\circ} - RT \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^{\circ}}{R} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_0^{\circ} = \frac{\Delta H_0^{\circ} - \Delta G_0^{\circ}}{T_0}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H_0^{\circ} - \frac{T}{T_0}(\Delta H_0^{\circ} - \Delta G_0^{\circ}) + R \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^{\circ}}{R} dT - RT \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^{\circ}}{R} \frac{dT}{T}$$

$$\frac{\Delta G^{\circ}}{RT} = \frac{\Delta G_0^{\circ} - \Delta H_0^{\circ}}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^{\circ}}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^{\circ}}{R} dT - \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^{\circ}}{R} \frac{dT}{T}$$

یادآوری می‌شود که:

$$\ln K = \frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}$$

در کلیه روابط فوق T_0 دمای مرجع است و معمولا ۲۹۸ کلوین در نظر گرفته می‌شود. با داشتن روابط ظرفیت گرمایی بر حسب دما انتگرالهای فوق قابل محاسبه هستند.

رابطه ثابت تعادل و کسر مولی

در قسمت قبل رابطه K و T را به دست آوردیم. حال می‌خواهیم ثابت تعادل را به کسر مولی وابسته سازیم. این کار برای دو فاز گاز و مایع جداگانه و بر اساس تعریف زیر صورت می‌گیرد:

$$\prod_i (\hat{f}_i / f_i^{\circ})^{\nu_i} = K$$

الف) واکنش در فاز گازی

برای واکنشهایی که در فاز گاز انجام می‌شوند، حالت استاندارد برابر است با گاز خالص در حالت ایده‌آل و فشار استاندارد P° معادل ۱ بار. با توجه به اینکه فوگاسیتی گاز ایده‌آل برابر فشار است، بنابراین:

$$\hat{f}_i / f_i^{\circ} = \hat{f}_i / P^{\circ} \quad \Longrightarrow \quad \prod_i (\hat{f}_i / P^{\circ})^{\nu_i} = K$$

با در نظر گرفتن تعریف فوگاسیتی به صورت زیر:

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i y_i P$$

با ادغام دو معادله اخیر خواهیم داشت:

$$\prod_i (\hat{\phi}_i y_i)^{\nu_i} = \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-\nu} K$$

اگر فاز گاز را ایده‌آل در نظر بگیریم، در این صورت می‌توان گفت:

$$\prod_i (y_i)^{\nu_i} = \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-\nu} K$$

ب) فاز مایع

برای واکنشهایی که در فاز مایع انجام می‌گیرند، از تعریف فوگاسیتی به شکل زیر استفاده می‌کنیم:

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i \longrightarrow \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} = \frac{\gamma_i x_i f_i}{f_i^\circ} = \gamma_i x_i \left(\frac{f_i}{f_i^\circ}\right)$$

با استفاده از رابطه پوینتینگ می‌توان $\left(\frac{f_i}{f_i^\circ}\right)$ را جایگذاری نمود. در نهایت:

$$\prod_i (\gamma_i x_i)^{\nu_i} = K exp\left[\frac{P^\circ - P}{RT}\sum(\nu_i V_i)\right]$$

ترم اکسپوننشیالی در فشارهای بالا اهمیت دارد و لذا در فشارهای پایین می‌توان از آن صرفنظر نمود:

$$\prod_i (\gamma_i x_i)^{\nu_i} = K$$

علاوه بر آن اگر فاز مایع را به عنوان محلول ایده‌آل در نظر بگیریم:

$$\prod_i (x_i)^{\nu_i} = K$$

مثال) واکنش استریفیکاسیون اسید استیک با اتانول در فاز مایع در دمای ۱۰۰ سانتیگراد و فشار اتمسفر به صورت زیر است:

$$CH_3COOH(l) + C_2H_5OH(l) \rightarrow CH_3COOC_2H_5(l) + H_2O(l)$$

اگر در ابتدای واکنش ۱ مول اسید استیک و ۱ مول اتانول وجود داشته باشد، کسر مولی اتیل استات در لحظه تعادل چقدر است؟

حل)

دمای رفرنس را ۲۹۸ کلوین در نظر می‌گیریم. در این دما و از جداول ترمودینامیکی داریم:

$$ethanol: \quad \Delta H^\circ_{298} = -277690\,J \quad \& \quad \Delta G^\circ_{298} = -174780\,J$$

$$acetic\ acid: \quad \Delta H^\circ_{298} = -484500\,J \quad \& \quad \Delta G^\circ_{298} = -484500\,J$$

$$water: \quad \Delta H^\circ_{298} = -285830\,J \quad \& \quad \Delta G^\circ_{298} = -237130\,J$$

$$ethyl\ acetate: \quad \Delta H^\circ_{298} = -463250\,J \quad \& \quad \Delta G^\circ_{298} = -318280\,J$$

بنابراین برای واکنش داده شده داریم:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -463250 - 285830 + 484500 + 277690 = 13110\, J$$

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -318280 - 237130 + 389900 + 174780 = 9270\, J$$

لذا در دمای رفرنس مقدار ثابت تعادل برابر است با:

$$ln\, K_{298} = \frac{-\Delta G^{\circ}_{298}}{RT} = \frac{-9270}{8.314 * 298.15} = -3740 \longrightarrow K_{298} = 0.0238$$

برای محاسبه ثابت تعادل در دمای ۳۷۳ کلوین می‌توان آنتالپی استاندارد واکنش را مستقل از دما فرض نمود؛ در نتیجه:

$$ln \frac{K}{K'} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right) \longrightarrow ln \frac{K_{373}}{0.0238} = -\frac{13110}{8.314}\left(\frac{1}{373.15} - \frac{1}{298.15}\right) \longrightarrow K_{298} = 0.0689$$

از طرفی می‌توان با ایده‌آل فرض نمودن فاز مایع گفت:

$$\prod_i (x_i)^{\nu_i} = K \longrightarrow K = \frac{x_{EA}x_W}{x_{AA}x_E}$$

تمامی کسرهای مولی را بر حسب مختصه واکنش (در حالت تعادل) می‌نویسیم تا یک متغیر باقی بماند:

$$\left.\begin{aligned} x_{EA} = x_W &= \frac{\varepsilon_e}{2} \\ x_{AA} = x_E &= \frac{1-\varepsilon_e}{2} \end{aligned}\right\} \longrightarrow K = \frac{\left(\frac{\varepsilon_e}{2}\right)\left(\frac{\varepsilon_e}{2}\right)}{\left(\frac{1-\varepsilon_e}{2}\right)\left(\frac{1-\varepsilon_e}{2}\right)} \longrightarrow 0.0689 = \left(\frac{\varepsilon_e}{1-\varepsilon_e}\right)^2 \longrightarrow \varepsilon_e = 0.208$$

$$\longrightarrow \boxed{x_{EA} = \frac{\varepsilon_e}{2} = \frac{0.208}{2} = 0.104}$$