

فصل ششم

فوگاسیته در محلولهای مایع، توابع
فزونی

برای محاسبه فوگاسیته در محلول های مایع روش مفیدی نیاز داریم.

چنین روشی با تعریف محلول ایده آل از طریق تشریح انحراف ها از رفتار ایده آل بر حسب توابع افزونی به دست می آید.

فوگاسیته یک جزء در محلول مایع را می توان با استفاده از معادله زیر به کسر مولی ارتباط داد.

$$f_i^l = \gamma_i x_i f_i^\circ$$

γ_i ضریب فعالیت و f_i° فوگاسیته جزء i در حالت استاندارد است. برای محلول ایده آل فوگاسیته را می توان به صورت زیر بیان کرد.

$$f_i^l = R_i x_i$$

$$f_i^l = R_i x_i$$

R_i ثابت تناسب

در صورتی که داشته باشیم :

$$R_i = f_i^o$$

محلول از دیدگاه لوییس رندال ایده آل است.

و در صورتی که

$$R_i = H_i$$

محلول از دیدگاه قانون هنری ایده آل است.

می توان خواص محلول های واقعی را به کمک توابع افزونی با خواص محلول های ایده آل مقایسه کرد.

توابع افزونی:

برای محلول ایده ال تمامی توابع افزونی صفر است.

برای مثال، انرژی فزونی با رابطه زیر تعریف می شود.

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

ضریب فعالیت را از انرژی فزونی می توان به دست آورد.

$$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i \quad \text{می توان نشان داد:}$$

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = -\left(\frac{nH^E}{RT^2}\right)dT + \left(\frac{nV^E}{RT}\right)dP + \sum \frac{\mu_i^E}{RT} dn_i$$

$$\mu_i^E = \mu_i - \mu_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{id}} = RT \ln \gamma_i$$

پس می توان به جای پتانسیل شیمیایی، ضریب اکتیویته را جایگزین کرد.

$$\mu_i^E = \mu_i - \mu_i^{id} = RT \operatorname{Ln} \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{id}} = RT \operatorname{Ln} \gamma_i$$

این معادله را به صورت زیر نیز می توان نشان داد:

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = -\left(\frac{nH^E}{RT^2}\right)dT + \left(\frac{nV^E}{RT}\right)dP + \sum RT \operatorname{Ln} \gamma_i dn_i$$

$$\left(\frac{\partial nG^E/RT}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -\frac{nH^E}{RT^2} \quad \left(\frac{\partial nG^E/RT}{\partial P}\right)_{T,n_i} = -\frac{nV^E}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial \operatorname{Ln} \gamma_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\overline{V}_i^E}{RT} \quad \left(\frac{\partial \operatorname{Ln} \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x} = -\frac{\overline{H}_i^E}{RT^2}$$

یک روش برای تعیین ضریب اکتیویته استفاده از داده های تعادل فازی است.

در یک دمای معین برای فشارهای مختلف جزء مولی در فاز مایع و بخار را خوانده و با استفاده از روابط زیر می توان ضرایب اکتیویته را تعیین کرد.

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

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

در فشارهای کمتر از 10 بار می توان بخار را ایده آل فرض کرد و ضریب فوگاسیته را یک در نظر گرفت.

در ترمودینامیک مراحل زیر را برای طراحی در نظر می گیریم.

1- مشاهده پدیده و یافتن اطلاعات آزمایشگاهی

2- انتخاب مدل مناسب

3- بهینه سازی پارامترها

4- بررسی سازگاری اطلاعات تجربی با اصول ترمودینامیک

5- استفاده از مدل برای طراحی

سازگاری ترمودینامیکی

یک روش برای بررسی سازگاری ترمودینامیکی، استفاده از آزمون انتگرال است.

سازگاری تجربی : بوسیله معادله گیبس - دوهم: $\sum X_i d m_i = 0$

پرکاربردترین آزمون انتگرال که ردلیچ و کستر و همچنین هرینگتون پیشنهاد کرده اند، به صورت زیر به دست می آید.

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

گیبس - دوهم

با مشتق گیری نسبت به x_1 در درجه حرارت و فشار ثابت داریم:

$$\frac{d\left(\frac{g^E}{RT}\right)}{dx_1} = x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} + \ln \gamma_1 + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} + \ln \gamma_2 \frac{dx_2}{dx_1}$$

$$dx_1 = -dx_2 \quad \text{با توجه به اینکه}$$

و با جایگزینی معادله گیبس-دوهم به دست می آوریم:

$$\frac{d\left(\frac{g^E}{RT}\right)}{dx_1} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$$

با انتگرال گیری نسبت به x_1 داریم:

$$\int_0^1 \frac{d\left(\frac{g^E}{RT}\right)}{dx_1} dx_1 = \int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = \frac{g^E}{RT} (x_1 = 1) - \frac{g^E}{RT} (x_1 = 0)$$

$$x_1 \rightarrow 0 \quad \ln \gamma_1 \rightarrow 0$$

$$x_1 \rightarrow 1 \quad \ln \gamma_2 \rightarrow 0$$

$$\frac{g^E}{RT} (x_1 = 0) = 0$$

$$\frac{g^E}{RT} (x_1 = 1) = 0$$

$$\int_0^1 \frac{d\left(\frac{g^E}{RT}\right)}{dx_1} dx_1 = \int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = \frac{g^E}{RT} (x_1 = 1) - \frac{g^E}{RT} (x_1 = 0)$$

در این صورت معادله بالا به معادله زیر تبدیل می شود:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0$$

این معادله میتواند آزمون سازگاری برای داده های تعادل فاز باشد. نمودار، از ترسیم $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ بر حسب x_1 به دست می آید.

در صورتی که $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ را بر حسب x_1 رسم کنیم، برای برقراری توافق ترمودینامیکی،

سطح زیر منحنی باید صفر شود. یعنی سطح بالای محور افقی با سطح پایین آن باید برابر باشد.

کاربردهای معادله گیبس-دوهم

یکی از کاربردهای معادله گیبس-دوهم، محاسبه ضرایب فعالیت یک جزء از ضرایب فعالیت اجزاء دیگر است.

در محلول های پلیمری تعیین ضریب اکتیویته پلیمر بسیار سخت است. برای تعیین آن، از دستگاهی به نام **Isopiestic** استفاده می شود.

در این دستگاه با تبخیر آبی مقدار کم محلول تزریق شده، اکتیویته و ضریب اکتیویته حلال از رابطه زیر به دست می آید.

$$\gamma = \frac{a_i}{x_i}$$

از رابطه گیبس-دوهم با استفاده از ضریب اکتیویته حلال
ضریب اکتیویته پلیمر به دست می آید.

طبق قضیه گیبس-دوهم داریم:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0$$

$$\int_0^{x_1} \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} dx_1 = \int_0^{x_1} -\frac{x_1}{x_2} \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} dx_1$$

$$\int_0^{\ln \gamma_2} d \ln \gamma_2 = \ln \gamma_2 = \int_0^{x_1} -\frac{x_1}{x_2} \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} dx_1$$

فرض می کنیم همان گونه که مارگولس پیشنهاد کرد، می توان داده های ضریب فعالیت جزء 1 را با معادله تجربی زیر نشان داد:

$$\ln \gamma_1 = \sum_k \alpha_k x_2^{\beta_k} \quad \beta_k > 1 \quad (\text{الف})$$

α_K ثابت های تجربی هستند که از داده ها تعیین می شود.

طبق قضیه گیبس-دوهم داشتیم:

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} = -x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1}$$

می توان این معادله را به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\frac{d \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)}{dx_2} = \frac{1}{x_2} \frac{d \ln \gamma_1}{dx_2} \quad (\text{ب})$$

الف

با جایگزین کردن معادله (الف) در معادله (ب) به دست می آید:

$$\frac{d \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)}{dx_2} = \sum_k \alpha_k \beta_k x_2^{\beta_k - 2}$$

با انتگرالگیری از این معادله داریم:

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_1 - \sum_k \frac{\alpha_k \beta_k}{\beta_k - 1} x_2^{\beta_k - 1} - I \quad (\text{ج})$$

I ثابت انتگرال گیری است. برای محاسبه آن لازم است که شرط مرزی مناسبی وارد شود.

اگر جزء 2 بتواند به صورت مایع خالص در درجه حرارت محلول وجود داشته باشد، آنگاه معمولاً جزء 2 مایع خالص در آن درجه حرارت به صورت حالت استاندارد γ_2 به کار برده می شود .

در این حالت:

$$\gamma_2 = 1 \quad \longrightarrow \quad x_2 = 1$$

بنابراین ثابت انتگرالگیری عبارت است از:

$$I = \sum_k \alpha_k - \sum_k \frac{\alpha_k \beta_k}{\beta_k - 1}$$

$$I = \sum_k \alpha_k - \sum_k \frac{\alpha_k \beta_k}{\beta_k - 1}$$

و معادله $\ln \gamma_2$ ، با جاگذاری $\ln \gamma_1$ از معادله (الف) در معادله (ج) به صورت زیر تبدیل می شود:

$$\ln \gamma_2 = \sum_k \alpha_k x_2^{\beta_k} - \sum_k \frac{\alpha_k}{\beta_k - 1} (\beta_k x_2^{\beta_k - 1} - 1)$$

معادله بالا یک رابطه کلی است و برای β_K بر طبق قرارداد، فقط از اعداد صحیح مثبت استفاده می شود.

ج

الف

معادلات مربوط به انرژی فزونی گیبس

برای بیان انرژی های فزونی گیبس از معادلات مختلفی می توان استفاده کرد:

1- معادله ون لار

2- معادلات مارگولس

3- معادله ویلسون

4- معادله NRTL

5 - معادله UNIQUAC

معادله ون لار:

معادله ون لار به صورت زیر بیان می شود:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{2 a_{12} x_1 x_2 q_1 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

q حجم موثر یا سطح مقطع مولکول،

q_i مقیاسی از اندازه مولکول i یا کره تأثیر آن در محلول است.

a پارامتر تأثیر متقابل،

a_{12} ثابت مشخصه تأثیر متقابل بین مولکول 1 و 2 است.

از معادله ون لار می توان معادلاتی برای ضرایب فعالیت به دست آورد:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left[1 + \frac{A' x_1}{B' x_2}\right]^2} \quad \ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left[1 + \frac{B' x_2}{A' x_1}\right]^2}$$

$$B' = 2 q_2 a_{12} \quad A' = 2 q_1 a_{12}$$

استخراج معادلات ون لار نشان می دهد که این معادلات باید برای محلول های نسبتاً ساده ای، ترجیحاً مایعات غیر قطبی به کار برده شوند، اما به طور تجربی دیده شده است که این معادلات در مورد ضرایب فعالیت مخلوط های پیچیده تر دارای خطا است.

معادلات مارگولس

$$q_1 = q_2 = q \quad \text{فرض}$$

در این معادله در مورد ضرایب فعالیت خواهیم داشت:

$$\ln \gamma_1 = A' x_2^2 + B' x_2^3 + C' x_2^4$$

$$\ln \gamma_2 = \left(A' + \frac{3}{2} B' + 2C' \right) x_1^2 - \left(B' + \frac{8}{3} C' \right) x_1^3 + C' x_1^4$$

معادلات مارگولس فقط برای مخلوط هایی که اجزاء آن ها حجم های مولی یکسانی دارند بکار می رود، اما با صرف نظر از اندازه های نسبی مولکول های مختلف، معمولاً برای انواع مخلوط های مایع بکار برده می شود.

معادله ویلسون

ویلسون معادله زیر را برای انرژی فزونی گیبس محلول دوتایی ارائه داده است:

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1)$$

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

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

در معادله اول انرژی فزونی گیبس نسبت به محلول ایده ال از دیدگاه قانون رائولت تعریف می شود.

معادله ویلسون دو پارامتر قبل تغییر دارد که از طریق معادلات زیر به حجم های مولی جزء خالص و اختلافات انرژی مشخصه مرتبط می شود:

$$\Lambda_{12} \equiv \frac{v_2}{v_1} \exp \left[- \frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT} \right]$$

$$\Lambda_{21} \equiv \frac{v_1}{v_2} \exp \left[- \frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT} \right]$$

v_i حجم مولی مایع جزء خالص i
 λ انرژی تعامل بین مولکولهای نشان داده شده با زیرنویس ها است

معادله NRTL

این معادله برای انرژی فزونی گیبس عبارت است از:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{12}}{x_1 + x_2 G_{21}} - \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right]$$

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT}$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT}$$

$$G_{21} = \exp(-a_{21} \tau_{21}) \quad G_{12} = \exp(-a_{12} \tau_{12})$$

برای سیستم هایی که آمیختگی جزئی دارند، اغلب بازنمایش خوبی از داده های آزمایشگاهی به دست می دهد به شرطی که در استفاده از داده ها دقت شود تا پارامترهای قابل تنظیم به دست آید.

معادله **NRTL** سه پارامتر دارد اما داده های سیستم های دوتایی نشان می دهد a_{12} که بین 0.2 تا 0.27 تغییر می کند.

وقتی داده های تجربی کم باشد، این پارامتر اغلب دلخواه و 0.3 انتخاب می شود.

با در نظر گرفتن معادله **NRTL** ضرایب فعالیت عبارت است از:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]$$

معادله UNIQUAC

$$g^E = g^E(\text{combinational}) + g^E(\text{residual})$$

$$\frac{g^E(\text{combinational})}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1^*}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\phi_1}{\phi_1^*} + q_2 x_2 \ln \frac{\phi_2}{\phi_2^*} \right)$$

$$\frac{g^E(\text{residual})}{RT} = -q'_1 x_1 \ln(\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}) - q'_2 x_2 \ln(\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12})$$

که عدد هم آرایي Z برابر 10 قرار داده شده است.

کسر قطعه ϕ^* و کسرهای سطح θ , θ'
از روابط زیر به دست می آید:

$$\phi_1^* = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2}$$

$$\phi_2^* = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2}$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

$$\theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

$$\theta_1' = \frac{x_1 q_1'}{x_1 q_1' + x_2 q_2'}$$

$$\theta_2' = \frac{x_2 q_2'}{x_1 q_1' + x_2 q_2'}$$

پارامترهای r , q , q' ثابت های ساختمان جزء مولکولی بوده به
اندازه مولکولی و مساحت سطح خارجی آن بستگی دارد.

برای هر مخلوط دوتایی، دو پارامتر قابل تنظیم وجود دارد:

$$\tau_{12} \text{ و } \tau_{21}$$

که بر حسب انرژی های مشخصه با روابط زیر تعریف می شود:

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{21}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{21}}{T}\right)$$

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{12}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{12}}{T}\right)$$

ضرایب فعالیت، با روابط زیر داده می شود:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\phi_1^*}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1^*} + \phi_2^* \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1' \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1' \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\phi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2^*} + \phi_1^* \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q_2' \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) + \theta_1 q_2' \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right)$$

$$l_2 = \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1)$$

$$l_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1)$$

معادله UNIQUAC برای انواع مختلفی از مخلوط های غیر الکترولیت مایع حاوی سیالات غیر قطبی یا قطبی مانند هیدروکربن ها، نیتریل ها، کتون ها و مخلوط هایی با آمیختگی جزئی به کار برده می شود.