

فهرست مطالب :

- ۱ ← مفاهیم اولیه ترمودینامیک
- ۱ ← مفهوم اولیه تعادل
- ۱ ← مفاهیم ترمودینامیکی برای سیستم بسته همگن
- ۲ ← فرایندهای ترمودینامیکی
- ۴ ← قانون اول ترمودینامیک
- ۴ ← خواص ترمودینامیکی
- ۴ ← قانون دوم Fick
- ۴ ← آنتالپی سیستم بسته
- ۵ ← انرژی آزاد هلمهولتز
- ۵ ← انرژی آزاد گیبس
- ۶ ← مفاهیم ترمودینامیکی برای سیستم باز
- ۸ ← مفاهیم ترمودینامیکی برای سیستم بسته ناهمگن
- ۹ ← پتانسیل شیمیایی
- ۹ ← تعریف حالات استاندارد
- ۱۱ ← تعریف فوگاسیتیته
- ۱۳ ← معنای برای تعریف مقدار فوگاسیتیته
- ۱۴ ← محاسبات در مخلوطها
- ۱۵ ← پارامترهای پارشال مولار
- ۱۶ ← محاسبه فوگاسیتیته بر اساس اطلاعات P, V
- ۱۷ ← محاسبه فوگاسیتیته بر اساس P, V, T برای گاز ایده آل
- ۱۷ ← محاسبه فوگاسیتیته بر اساس P, V, T برای گاز غیر ایده آل
- ۱۸ ← محاسبه فوگاسیتیته بر اساس P, V, T برای گاز غیر ایده آل با قانون واندر والس
- ۱۹ ← محاسبه فوگاسیتیته برای مایعات و جامدات
- ۲۰ ← محاسبه فوگاسیتیته بر اساس اطلاعات T, V
- ۲۲ ← مثال اول برای محاسبه فوگاسیتیته

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

- ← تابع پتانسیل Squire-well ۶۰
- ← تابع پتانسیل Exp-6 ۶۱
- ← تابع پتانسیل Kihara ۶۱
- ← تابع پتانسیل عملکردهای قطبی (Stockmayer) ۶۳
- ← روابط تعیین ضریب دوم ویریا با کمک توابع پتانسیل ۶۵
- ← رابطه تعیین ضریب دوم برای آرگون و متان و کربن دی‌اکسید ۶۵
- ← رابطه تعیین ضریب دوم برای آنگان و الفین با ۸ کربن ۶۶
- ← رابطه Pitzer برای تعیین ضریب دوم ویریا با کمک ضریب بی مرکزی ۶۶
- ← رابطه Tsonopoulos برای تعیین ضرایب دوم ویریا در سیال معمولی با اندازه مولی متوسط ۶۷
- ← رابطه Tsonopoulos برای مولکول‌هایی که پیوندهای روتاری دارند ۶۷
- ← محاسبه ضریب سوم ویریا ۶۹
- ← تابع پتانسیل برای ذره ۷۰
- ← تعیین ضریب سوم ویریا برای گازها و مخلوط سیالات غیر قطبی ۷۱
- ← تعیین ضریب سوم ویریا با استفاده از حالات متناظر ۷۲
- ← Association و Dissociation دو مولکول ۷۴
- ← دیریزاسیون مولکولها ۷۴
- ← تعیین ضریب فوگاسیته در دیریزاسیون ۷۶
- ← حلالیت جامدات و مایعات در گاز متراکم ۷۷
- ← حلالیت جامد در گاز متراکم ۷۷
- ← میزان حلالیت مایع در گاز متراکم ۸۰
- ← فوگاسیته در مخلوط مایع - توابع اضافی ۸۳
- ← محاسبات محلول ایده آل ۸۳
- ← روابط مهم توابع اضافی ۸۴
- ← اکتیویته و ثابت اکتیویته ۸۴
- ← نرمالیزه کردن ضرایب اکتیویته بر اساس قوانین راؤولت و هنری ۸۵
- ← حالت اول نرمالیزه کردن: اگر قانون راؤولت صدق کند ۸۵
- ← حالت دوم نرمالیزه کردن: اگر قانون هنری صدق کند ۸۶

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

* هماهنگی جزوه براساس کتاب Prausnitz:

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

* فهرست جداول و نمودارها :

* فصل سوم کتاب :

- ۲۲ ← نمودار ضریب تراکم پذیری مخلوط نیتروژن - بوتان در 171°C _____
- ۲۴ ← نمودار ضریب فروگاسیته فاز بخار بر اساس داده های حجمی ۴ ترکیب _____
- ۲۵ ← فروگاسیته آب در ۳ دماهای مختلف در حالت اشباع و در فشار ۴۱۴ bar _____
- ۲۵ ← ضریب تصحیح Poynting در دمای 300°K و فشارهای مختلف _____

* فصل چهارم کتاب :

- ۳۴ ← معادله دو قطبی لفظه ای در ملکولهای مختلف _____
- ۳۴ ← معادله ۴ قطبی در ملکولهای مختلف _____
- ۳۶ ← قابلیت قطبی کردن متوسط برای ملکولهای غیر متقارن _____
- ۳۷ ← نخستین پتانسیل یونیتراسیون در ملکولهای مختلف _____
- ۳۹ ← معادله نیروهای بین ملکولی بین ۲ ملکول متقارن در 0°C _____
- ۳۸ ← معادله نیروی بین ملکولی بین ۲ ملکول یکسان در 0°C _____
- ۳۹ ← نمودار تابع پتانسیل Mie برای ملکولهای غیر قطبی _____
- ۴۰ ← معادله پتانسیل Lennard-Jones تعیین شده بر اساس ضریب دوم ویریا _____
- ۴۳ ← نمودار تاثیر ساختار ملکولی بر روی آنتالپی مخلوط _____
- ۴۵ ← نمودار چند پروتئین بر اساس فشار اولیه بر سیستم اسفنج _____
- ۴۵ ← جدول ضریب دوم ویریا و وزن ملکولی چند پروتئین در نمودار صفحه ۴۵ _____
- ۵۱ ← جدول ضرایب بی مرکزی δ برای چند ملکول _____

* فصل پنجم کتاب :

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

- ← پارامترهای مهم تابع پتانسیل Kihara بر اساس ضریب دوم ویریاال ۶۳
- ← نمودار ضریب دوم ویریاال بر اساس معادله Stockmayer در ماکولهای قطبی ۶۴
- ← معادله بر اساس معادله Stockmayer برای چند سیال قطبی ۶۴
- ← ضریب دوم ویریاال یک ماده با تابع پتانسیل Stockmayer در ماههای مختلف ۶۵
- ← مقایسه معادله B تجربی و محاسباتی در یک مخلوط ۲ گانه ۶۶
- ← نمودار حالات متناظر برای ضریب دوم ویریاال بر اساس Mc. Glashen ۶۷
- ← جدول ضرایب معادله $C_i = C_{i0} + \omega C_{i1}$ ۶۷
- ← ارتباط بین ضرایب ثابت a در معادله Tsouopoulos برای بعضی سیالات قطبی ۶۸
- ← نمودار ضریب سوم ویریاال بر اساس پتانسیل Kihara ۶۹
- ← نمودار ضریب سوم ویریاال برای توابع پتانسیل مختلف ۶۹
- ← نمودار ضریب سوم ویریاال به صورت انرژی ۷۰
- ← جدول ضرایب سوم ویریاال تجربی و محاسباتی برای تعدادی از عناصر آتایی ۷۱
- ← نمودار کاهش ضریب سوم ویریاال بر اساس T_R ۷۲
- ← جدول توابع تجزیه کلاسیک برای گازهای گوانتومی ۷۳
- ← نمودار ثابت دیفرانسیل تعادلی ۷۵
- ← نمودار ضرایب فوگاسیته فاز بخار برای مخلوط اشیاع آب و اسید استیک ۷۶
- ← نمودار ضریب دوم ویریاال بر حسب دما برای ترکیبات ۲ تایی ۷۷
- ← نمودار Enhancement factor بر اساس دانسیته مولی ۷۸
- ← نمودار حلالیت یخ دی اکسید کربن در هوا در فشارهای مختلف ۷۹
- ← نمودار حد گذر و حد اول حلالیت نفتالین در فشارهای مختلف با معادله Peng-Robinson ۷۹
- ← نمودار حد گذر شدگی نفتالین در فشارهای مختلف با معادلات گوناگون حالت N ۸۰
- ← نمودار حلالیت فاز بخار در نیتروژن غلیظ در دمای 50°C ۸۲
- ← نمودار افزایش ϕ_2 برای ترکیب های مختلف بر اساس تغییرات فشار ۸۲
- ← نمودار ضریب ویریاال عبوری برای مخلوط ۲ گانه بر اساس دما ۸۲
- ← نمودار هد در رفتن سدیم جذب و حلالیت بر اساس تغییرات دما ۸۳

* فصل هشتم کتاب :

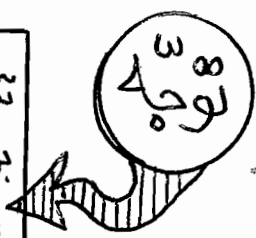
- ← نمودار Normalize کردن ضریب اکتیویتی ۸۶

- نمودار توزیع g^E برای معادله Redlich-Kister براساس هر کدام از ضرایب
- نمودار نسبت ضرایب اکتیویته در یک مخلوط ساده
- نمودارهای نسبت ضرایب اکتیویته در یک مخلوط چند ترکیبی
- نمودار ضرایب اکتیویته برای سیستم دوگانه
- جدول ثوابت A' و B' برای نمودار صفحه ۹۲
- جدول ترکیب بخار تجربی و محاسباتی براساس داده های $P-x$
- مقایسه منحنی معادله Wilson و Van Laar
- پارامترهای معادله NRTL براساس محاسبه داده های تعالی مایع - بخار و مایع - مایع
- بعضی از پارامترهای مهم معادله UNQUAC
- تعدادی نمودار $P-x$ و $T-x$ براساس معادله UNIQUAC
- جدول داده های تجربی در دماهای مختلف برای تعیین α و β
- جدول نتایج تجربی و محاسباتی در یک مخلوط ۲-دایی
- جدول ثابت های معادله: $\frac{g^E}{RT} = \alpha_1 \alpha_2 [A' + B'(\alpha_1 - \alpha_2)]$
- نسبت ضرایب اکتیویته α_1 و α_2 به α_1
- انرژی گیبس مولی برای مخلوط شدن و نمودار $T-x$ برای مخلوط فشار ثابت
- اکتیویته ترکیب ۱ در مخلوط ۲ گانه مایع برای معادله مختلف $\frac{A}{RT}$

* ضمیمه ها :

- بعضی از روابط مهم ترمودینامیکی برای سیستم های بسته همگن
- APPENDIX J : ثوابت و فاکتورهای تبدیل

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



«به نام خدا»

* مفاهیم اولیه ترمودینامیک :

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

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

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

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

توجه

← مفاهیم ترمودینامیکی برای سیستم همگن بسته :

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

$$dU \leq dQ - dW$$

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

$$dQ = T_B dS$$

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

$$dW = P_{ex} dV$$

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

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

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

$$dU \leq dQ - dW$$

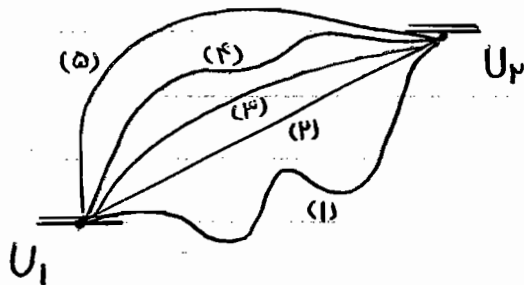
در رابطه بالا گاهی تساوی داریم و گاهی علامت کوچکتر که اگر تساوی در رابطه بالا باشد یعنی معادله برگشت پذیر است و اگر علامت کوچکتر باشد برگشت ناپذیر است. dQ همیشه برابر نیست، گاهی ممکن است کوچکتر باشد، به عبارت دیگر برای انرژی داخلی داریم:

تغییرات حجم و فشار آنتروپی سیستم < انرژی داخلی

توجه

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

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



توابع حالت وابسته به سابقه سیستم هستند. در توابع حالت مقدار اختلاف U_2 را در نظر می گیرند و روابط هیچ وابستگی به مسیرها ندارد. روابطی که گفته شد بسیار مهم است. برای اینکه از

این رابطه بتوانیم استفاده کنیم، باید برگشت پذیر بودن سیستم بررسی شود. وقتی سیستم برگشت پذیر است که در آن تعادل داشته باشیم. هر تعادل را می توانیم با تغییر فشار و حجم و... در نظر گرفت و بر اساس آن برگشت پذیر بودن سیستم را مورد بررسی قرار داد.

ما در اینجا سیستم تعادلی را توضیح دادیم. در ادامه می خواهیم فرق سیستم تعادلی با سیستم پایا را بیان کنیم. با توجه به تعریف داریم:

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

* سیستم پایا: سیستم پایا (Steady State) به سیستمی گفته می شود که پارامترهای آن تغییرات نسبت به زمان نداشته باشند. در سیستم پایا تغییرات ملانی داریم. به عبارت دیگر:

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

تذکر

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

فرانید: به طور خلاصه تغییر در حالت تعادل را فرایند می گویند. یک سری از فرایندها برگشت پذیر هستند. فرایندهای برگشت پذیر یعنی بتوانند به تغییرات اولیه برگردند. اگر یک فرایند به حالت اولیه برگشت آن فرایند برگشت ناپذیر می باشد.

← قانون اول ترمودینامیک : انرژی افزایش پذیر باشد یعنی از حالت تعادل دور باشند

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

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

(تغییرات انرژی درونی)

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

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

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

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

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

① شدتی یا متمرکز : این خواص تغییر نمی کنند و عبارتند از : فشار، دما، دانسیته ، جرم حجمی و ...

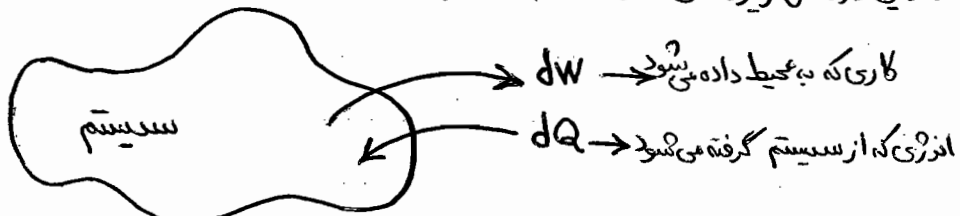
② خواص وابسته : این خواص وابسته به اندازه ، مقدار و طول هستند خاصیت اول قابل اندازه گیری است.

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

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

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

توجه :
این سیستم بسته هموزن است *



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

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

$$(U, S, V)$$

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

توجه

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

درجه آزادی :

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

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

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

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

$$dQ = T dS$$

اگر چنانچه رابطه ما برگشت ناپذیر باشد، آنگاه داریم :

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

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

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

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

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

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

$$H = U + PV \longrightarrow dH = dU + d(PV)$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$\left(dU = TdS - PdV \right) \longleftarrow \text{طبق قانون اول ترمودینامیک}$$

$$dH = (TdS - PdV) + PdV + VdP$$

پس از ساده سازی

$$dH = TdS + VdP$$

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

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

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

می شود که برگشت ناپذیر باشد :

$$\begin{matrix} dP = 0 \text{ فشار ثابت} \\ dS = 0 \text{ آنتروپی ثابت} \end{matrix} \longrightarrow dH \leq TdS + VdP \longrightarrow \boxed{dH \leq 0}$$

← انرژی آزاد هلمهولتز: طبق تعریف رابطه‌ای که برای انرژی آزاد هلمهولتز وجود دارد

به صورت روبرو است: $A = U - TS$: انرژی هلمهولتز

تغییرات انرژی هلمهولتز $\Rightarrow dA = dU - d(TS)$

$dA = dU - TdS - SdT$

طبق قانون اول ترمودینامیک $dU = TdS - PdV$

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

پس از ساده‌سازی

$dA = -PdV - SdT$

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

دما ثابت $dT=0$ →
حجم ثابت $dV=0$ → $dA \leq -PdV - SdT \Rightarrow dA \leq 0$

برای انرژی آزاد هلمهولتز پارامترهای زیر مهم هستند:

(A, T, V)

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

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

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

انرژی آزاد گیبس $\rightarrow G = H - TS$
انرژی آزاد هلمهولتز $\rightarrow A = U - TS$

به دور پارامتری که باعث تفاوت این ۲ انرژی شده خط کشیده ایم *

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

انرژی آزاد گیبس: $G = H - TS \Rightarrow dG = dH - d(TS)$

$dG = dH - TdS - SdT$

طبق رابطه آنالژی نسبی $dH = TdS + VdP$

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

$dG = VdP - SdT$

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

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

برای انرژی آزاد گیبس پارامترهای زیر مهم است:

$$(G, P, T)$$

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

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

← مفاهیم ترمودینامیکی برای سیستم همگن باز:

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

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

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

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad \text{برای سیستم باز داریم:}$$

بنابراین برای تغییرات انرژی درونی برای سیستم باز داریم:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

همچنین برای انرژی آزاد هلوهولتز نیز داریم:

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

سرانجام برای انرژی آزاد گیبس نیز داریم:

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

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

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

همه این موارد امکان پذیر است ولی بتانسیل شیمیایی خاصیت

می گویند که به صورت زیر تعریف می شود:

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

P, V ثابت هستند

برای اساس Partial Molar quantiti فقط برای انرژی گیبس برقرار است. این خواص

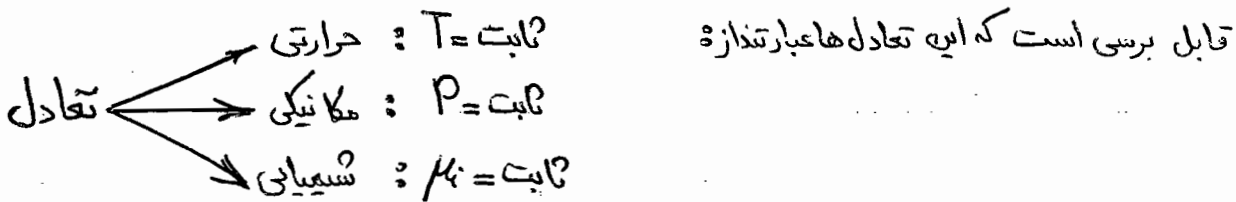
را خواص پارشال می گویند و روی آن را علامت (-) می گذارند و داریم:

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

بنابراین برای سیستم همگن و بازنویسه صحبت شد که دانسیته در تمام نقاط ثابت باشد و برای سیستم هتروژن یکسری مباحث نیز وجود دارد.

← مفاهیم ترمودینامیکی برای سیستم ناهمگن :

اگر سیستم هتروژن (ناهمگن) باشد، بسته به باز یا بسته بودن مقادیر فرق می‌کند و به سیستم باز یا بسته هتروژن معروف است. اصولاً تعادل برای سیستم هتروژن گفته می‌شود و جهت هتروژن از چند دید



اگر سیستم تعادل شیمیایی داشته باشد، تعادل حرارتی و تعادل مکانیکی هم دارند که خود μ تابع P و V هستند. در فاز غیرهمگن μ جزء است داریم:

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

برای تعادل حرارتی

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

برای تعادل مکانیکی

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

برای تعادل شیمیایی

برای همه اجزاء می‌بایست این روابط را نوشت که تابع μ فاز m جزء است. هر فاز یک سیستم باز هستند ولی در کل سیستم بسته است. اگر سیستم هتروژن بسته باشد مجموع آن سیستمها ناهمگن بسته داریم. برای هر سیستم می‌توان رابطه ناهمگن باز را نوشت.

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

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

$$\vdots$$

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

تعادل در α و β و \dots و m باید برابر باشد بنابراین:

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

برای سیستم هتروژن بسته تعادلی

با توجه به آنچه در بالا گفته شد داریم:

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

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

بنابراین رابطه dG به صورت زیر درمی‌آید:

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

از اینرو برای dG کل به صورت زیر می‌شود:

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

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

این سیستم را برای سادگی و ملموس بودن برای فاز α و β به صورت زیر می شود:

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

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

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

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

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

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

باید تانسیل شیمیایی اجزاء با هم برابر باشد. چون سیستم بسته است و تعادل برای سیستم بسته در نظر می گیریم.

← تانسیل شیمیایی :

در بحث تعادل ثابت بودن T و P اساس کارها را تشکیل می دهد. تانسیل شیمیایی مقدار علق ندارد و محاسبه آن بر اساس سایر متغیرها صورت می گیرد. تانسیل شیمیایی پارشال آزاد انرژی گیبس آزاد تعریف می شود. این محاسبات بر اساس اختلاف با Base صورت می گیرد. این تانسیل

از طریق تابع انرژی آزاد گیبس عبارتست از:

$$dG = v_i dp - S_i dT$$

$$\left. \frac{\partial (dG)}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_j} = \left. \left(\frac{\partial v_i}{\partial n_i} \right) dp \right|_{T,P,n_j} - \left. \left(\frac{\partial S_i}{\partial n_i} \right) dT \right|_{T,P,n_j}$$

مقدار پارشال مولار برای گیبس

حجم پارشال مولار

آنتروپی پارشال مولار

$$\boxed{d\bar{g}_i = \bar{v}_i dp - \bar{S}_i dT}$$

پارشال مولار انرژی گیبس همان تانسیل شیمیایی است. روابطی که در بالا حساب شد برای ماده خالص است

بنابراین برای پارشال مولار یا مولاریتیمان داریم:

$$v_i dp - S_i dT = d\mu_i$$

$$\mu_{i(T,P)} = \mu_{i(T^*,P^*)} + \int_{T^*}^T S_i dT + \int_{P^*}^P v_i dP$$

نتیجه

* تعریف حالت استاندارد:

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

حالت استاندارد را یک اتمسفر در نظر می گیریم:

$$v_i = \frac{RT}{p} \Rightarrow \mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

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

ارزش این رابطه برای محاسبه تپانسیل شیمیایی در فشار و دما عیب تعیین می کنیم. تسطیح به نام لوگینس برهنا همین روابط فوقانیته را به صورت زیر تعریف کرد:

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

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

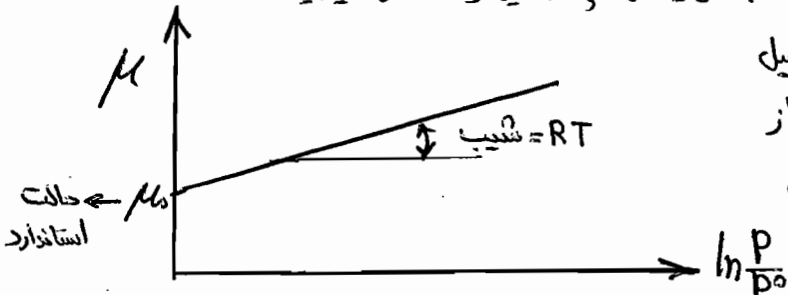
$$P \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{f_i}{P \cdot y_i} \rightarrow 1$$

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

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

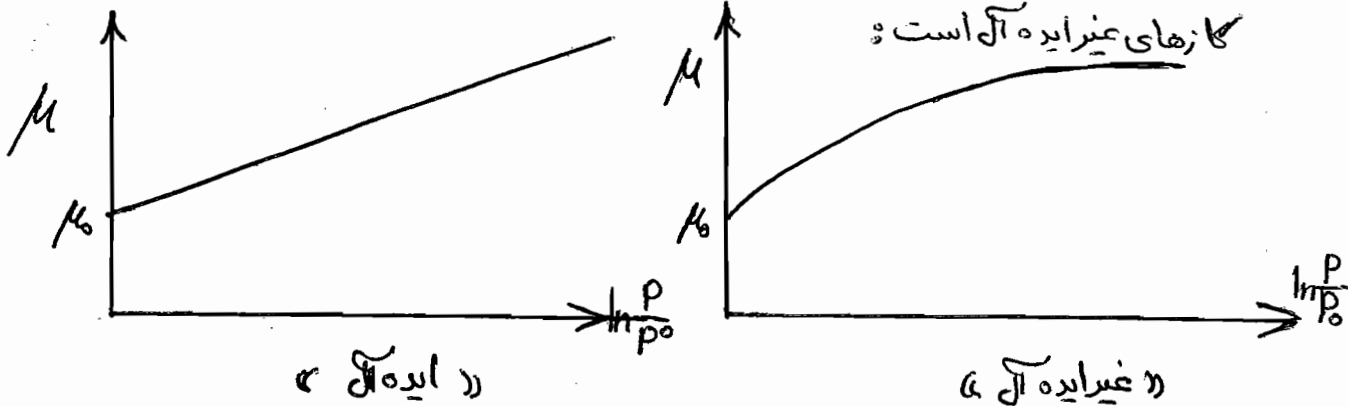
f_i° را معمولاً برابر با یک اتمسفر می گیرند

هنرین اکتیویته بیان می کند که یک ماده نسبت به گاز ایده آل چقدر اکتیو تر است و اکتیویته ماده به حالت



استاندارد چقدر اکتیو تر است. بر اساس تپانسیل شیمیایی می توان دوری و نزدیکی رفتار یک گاز نسبت به گاز ایده آل را در نظر گرفت به عنوان مثال در نمودار مقابل داریم:

اگر نمودار خطی باشد مربوط به گاز ایده آل و بنا به این نمودار غیر خطی شود (نمایین گردد) مربوط به گازهای غیر ایده آل است:



برای محاسبه این نمودار از رابطه لوگینس استفاده می کنیم:

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

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

رجوع شود به صفحه ۹ جزوه

معادله تیانسیل شیمیایی یک مرتبه از تعریف تیانسیل شیمیایی استفاده می کنیم. تیانسیل شیمیایی عبارتست از:

(A) $dx_i = \bar{v}_i dp - \bar{s}_i dT$ (T ثابت است)

یک مرتبه از رابطه لوگاریسم مشتق می گیریم و داریم:

(B) $dx_i = RT d \ln f_i$

از رابطه (A) و (B) و برابر قرار دادن آن ۲ رابطه با هم دیگر داریم:

$\bar{v}_i dp = RT d \ln f_i$

اگر ماده خالص باشد رابطه به صورت زیر در خواهد آمد:

$v_i dp = RT d \ln f_i$

توجه

اگر ماده ای خالص باشد مقدار $(\bar{M} = M)$ می گردد (خواص چرخشی برابر خواص متوسط می شوند)

از آنجایی که معادلات ما برای گاز ایده آل است به جای آن معادلتش برای گاز ایده آل را قرار می دهیم:

قانون گاز ایده آل: $PV = ZRT \rightarrow V = \frac{ZRT}{P}$

$v_i dp = RT d \ln f_i \Rightarrow \frac{ZRT}{P} dp = RT d \ln f_i$

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

به طرفین رابطه ای که داخل کادر برای ما بنویست آمد $-\frac{dp}{P}$ اضافه می کنیم:

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

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

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

نسبت فوگاسیته به فشار را با هنریب فوگاسیته ϕ می شناسیم که داریم:

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

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

گاز ایده آل: $Z=1 \rightarrow f_i=P \rightarrow \phi=1$

بنابراین برای حالت ایده آل فیرمی توانیم بگوییم:

گاز ایده آل $dx_i = RT d \ln P$

گاز غیر ایده آل $dx_i = RT d \ln f_i$

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

می بایست به یکی از ۳ طریق زیر عمل کرد:

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

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

(3) از طریق معادلات حالات متناظر عمل بیاوریم.

11

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

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

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

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

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

همچنین رابطه معادله واندروالس عبارتست از:

توجه کنید که هرچه پارامترهای بیشتر باشند دقت محاسبات بالاتری رود ولی نیروهای جاذبه و دفعه‌مکولی تأثیر بیشتر پیدا می‌کنند. نفسی هر کدام از پارامترها نیز بررسی می‌گردد.

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

عمل می‌کنیم: $P(V-nb) = nRT$ → رابطه کره‌های صلب

$$PV - Pnb = nRT \rightarrow \frac{PV}{RT} - \frac{Pb}{RT} n = n$$

با توجه به ضریب گازهای واقعی Z داریم:

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

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

رابطه‌ای که در بالا برای Z بدست آمد را در معادله انتگرالی زیر که برای محاسبه ضرایب فوگاسیتی بدست آورده بودیم

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

قراری دهیم:

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

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

$$f = P \exp\left(\frac{bP}{RT}\right) \quad \boxed{b = \frac{2}{3} \pi N_0 d^3}$$

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

را برای این کار حساب کنید:

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

حله) با توجه به رابطه بالا داریم:

$$b = \frac{2}{3} \pi N_0 d^3 \rightarrow b = \frac{2}{3} (\pi) (6.02 \times 10^{23} / \text{mol}) (4 \times 10^{-10})^3 (100)^{-3}$$

(برای تبدیل متر به سانتی متر آمده)

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

برای محاسبه ضرایب فوگاسیتی از طریق معادله حالت واندروالس به صورت صنفی به عمل می‌کنیم. معادله واندروالس

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

عبارتست از:

رابطه‌ای که برای واندروالس بدست آمده پس از انجام محاسبات ریاضی و ساده‌سازی و هم‌میزب قرار دادن ضریب گازهای واقعی (Z) رابطه ما به صورت زیر درمی‌آید:

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

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

$$= 1 + A_2 P + A_3 P^2 + A_4 P^3 + \dots$$

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

$$PV = ZRT \Rightarrow \frac{1}{V} = \frac{P}{ZRT}$$

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

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

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

$$1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{P}{ZRT} + b^2 \left(\frac{P}{ZRT}\right)^2 + \dots = 1 + A_2 P + A_3 P^2 + A_4 P^3 + \dots$$

حال رابطه‌ای را که در بالا بدست آمد را بر P تقسیم کرده و آن را به سمت صفر میل می‌دهیم و برای ضریب A_2 داریم:

$$A_2 = \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{RTZ}$$

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

$$Z = 1 + A_2 P + A_3 P^2 + A_4 P^3 + \dots \Rightarrow Z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{P}{RTZ} + \dots$$

$$A_2 = \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{RTZ}$$

توجه

ما در اینجا 2 جمله در نظر گرفته ایم ولی باید دانست که هر دو گاز از حالت ایده آل دورتر باشند تعداد جمله‌ها بیشتر می‌شود

رابطه ای که در بالا برای Z بدست آمد را در معادله زیر که برای محاسبه فوق‌الذکر بدست آورده بودیم قرار می‌دهیم:

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

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

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

$$f = P \exp(A_2 P) \rightarrow f = P \exp\left(\left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{P}{RTZ}\right)$$

$$a = 3 P_c V_c^2$$

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

۲) مقادیر عددی T, V, P تجربی رادائسه باشیم:

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

$$\int_0^P \frac{Z-1}{P} dP = \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

۳) از طریق معادلات حالات متناظر عمل کنیم:

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

حالات متناظر بر اساس Z را به صورت زیر بیان می نمایند:
در این رابطه مقادیر ω را از جدول های مربوطه حساب می کنیم. در این رابطه $Z^{(0)}$ و $Z^{(1)}$ نیز برای خودش روابطی دارد که پیرامون آنها در فصل منطوطها بیشتر توضیح داده خواهد شد.

توجه

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

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

محاسبات در منطوطها:

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

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

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

ما ۳ تا Fundamental Group به صورت زیر داریم:

همانطور که در بالا ملاحظه می کنید می توان رابطه فوگاسیته را با یکدیگر بیان کنیم. کار این رابطه فوگاسیته بسیار

بسیتر از بیان سیلابی است و برای هر فازی صدق می کند ولیکن اکتیویته a_i را نتیجه نمی دهد:

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

همانطور که از رابطه هم مشخص است، اکتیویته برای حالات استاندارد تعریف می شود. هر حالت با حالت استاندارد

خودش نیز تعادلت دارد. رابطه ای که برای فوگاسیته مایع و بخار وجود دارد عبارتست از:

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

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

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

فوگاسیته فاز بخار نیز به صورت زیر بدست می آید:

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

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

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

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

* پارامترهای پارشال مولار:

$$M = nm$$

حرکتی را اگر به صورت کمیت مولار تعریف کنیم داریم:

پارامترهای پارشال در شرایط P و T و n_i ثابت صدق می‌کند:

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

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

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

در سیستم‌های γ جرمی نیز داریم: (معاسبات برای حجم است)

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

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

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

$$\boxed{n_t = n_1 + n_2 + \dots}$$

با قراردادن x_1 و x_2 در رابطه dV داریم:

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

اگر از رابطه بدست آمده انتگرال‌گیری کنیم، داریم:

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

$$\boxed{\text{ما مقدار ثابت را منفرد در نظر می‌گیریم}}$$

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

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

است که داریم:

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

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

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

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

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



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

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

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

توجه کنید که n_1 و n_2 اعداد ثابت هستند بنابراین:

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

برای رابطه سرعت داریم:

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

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

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

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

$$\frac{dV}{dn} = \alpha_1 \frac{d\bar{V}_1}{d\alpha_1} + \alpha_2 \frac{d\bar{V}_2}{d\alpha_2} = 0$$

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

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

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

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

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

محاسبه فوگاسیتیته بر اساس اطلاعات P, V, T :

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

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

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

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

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

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

است:

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

تذکر

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

توجه

در بعضی از روابطی که بیان شده است h_i° و S_i° داریم. h_i° بیانگر آنتالپی خالص هر جزء و S_i° هم بیانگر آنتروپی خالص هر جزء است که در هر رابطه می بایست برای هر جزء جداگانه محاسبه گردد.

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

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

نکته

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

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

ایده آل داریم: $PV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{P}$ یا $\bar{V} = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$

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

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

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

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

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

① مخلوط گاز ایده آل باشد:

در این حالت رابطه ای که برای حجم پارتنال هولار وجود دارد به صورت زیر است:

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

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

رابطه حجمی که در عبارت قرار می گیرد: عبارت بدست آمده را در رابطه فوگاسیته زیر قرار می دهیم:

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

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

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

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

$$f_i = P_i y_i$$

در می آید:

② مخلوط گاز غیر ایده آل:

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

است:

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

برای محاسبات آن از قانون Amagat مشتق می‌گیریم:

$$V = \sum n_i V_i$$

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

توجه کنید اگر قانون Amagat صادق باشد حجم پارشال مولار همان حجم مولار است. حال که حجم بدست آمد

با استفاده از V_i برای بدست آوردن فوگاسیته آن را در رابطه فوگاسیته قرار می‌دهیم و داریم:

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

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

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

مخلوط گاز غیر ایده‌آل

با توجه به قانون Amagat فوگاسیته مخلوط عبارتست از فوگاسیته خالص در مول fraction. این

رابطه اگرچه برای گازهایی که از قانون Amagat پیروی می‌کنند نوشته شده است. اما معمولاً تا فشارهای

حدود 50 bar برای گازهای غیر ایده‌آل دیگر نیز صدق می‌کند.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

چون ثابت است بدون تغییری مانند و تغییرات نسبت به n_1 حساب می‌شود و داریم:

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

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

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

$$b = y_1 b_1 + y_2 b_2$$

آنگاه حجم پارشال مولار به صورت زیر محاسبه خواهد شد:

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

$$\phi_i = \frac{f_i}{P \cdot y_i} \exp \left[\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) \frac{P}{RT} \right] \cdot \exp \left[\frac{(\sqrt{a_1} - \sqrt{a_2})^2 y_1^2 P}{(RT)^2} \right]$$

به خاطر وجود مولکولهای (۱)

به خاطر وجود مولکولهای (۲)

اگر مولکولها در تک جزء در نظر بگیریم، $y_1 \rightarrow 0$ میل می دهیم و عبارت مربوط به مولکول (۲) مقدارش تک می شود:

$$y_1 \rightarrow 0 : \phi_i = \frac{f_i}{P y_i} \cdot \exp \left[\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) \frac{P}{RT} \right] \cdot (1)$$

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

$$f_i^{\text{pure}} = P \cdot \exp \left[\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) \frac{P}{RT} \right]$$

گاز خالص غیر ایده آل

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

$$f_i = f_i^{\text{pure}} \cdot y_i \exp \left[\frac{(\sqrt{a_1} - \sqrt{a_2})^2 y_1^2 P}{(RT)^2} \right]$$

به عبارت دیگر:

قانون لوکیس

انحراف از قانون لوکیس

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

* محاسبه فوگاسیته برای مایعات و جامدات :

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

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

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

$$RT \ln \frac{f_i^c}{P} = \int_0^{P^{\text{sat}}} \left(V_i - \frac{RT}{P} \right) dP + \int_{P^{\text{sat}}}^P \left(V_i^c - \frac{RT}{P} \right) dP$$

نفاذ کمه
Condense
می باشد

تغییر در حالت تعادل با فاز

فشار فاز تعادل تا فشار نسبی مورد نظر

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

باتوجه به عدم وابستگی حجم با فشار رابطه انگدان به صورت رابطه روبروی نمود

ذکر

اگر نزدیک نقطه بحرانی قرار داشته باشیم، نمی توانیم آن را از حالت انگدان دریاوریم مگر اینکه تابعیت P و V_i^c را داشته باشیم و آن را حساب کنیم *

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

نکته

در محاسبات P و T ما فشار را در محدوده صغیر تا P در نظر می گرفتیم و تیکه در محاسبات V و T ما حجم را در محدوده V تا بی نهایت (∞) در نظر می گرفتیم *

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

یادآوری

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

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

عبارت داخل انتگرال پارشال مولاریتت زیر ادیفرانسیل باید برای P و T و n_j برقرار باشد هم چنین مقادیر آن نیز در طول انتگرال گیری باید موجود باشد که در این رابطه این شرایط برقرار نیست بنابراین پارشال مولاریتت نیست. رابطه ای که در بالا بدست آمد کارایی بیشتری دارد چون فشار بر حسب دما است. برای این اساس اگر بخواهیم برای ماده خالص فوگاسیته را محاسبه کنیم، داریم:

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

در رابطه انتقایی صفحه قبل $RT \ln(z-1)$ و یک قسمت از انتگرال معادله زیر است:

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

فوقانسیه برای
مخلوط P و T



برای مخلوطها رابطه T و V کارایی بیشتری دارد ولیکن برای محاسبه فوقانسیه خالص رابطه T و P کارایی بیشتری دارد *

تمام روابطی که گفته شد، خواص ترمودینامیکی را برای یک ماده در فشار گاز ایده آل در فشار یک بار و همان دمای آن سیستم محاسبه می کند. کاری که ما داریم در آن شرایط حساب می گردد.

مثال مخلوطی داریم که از نیتروژن و بوتان تشکیل شده است. در این مخلوط ۹۰ درصد مولی نیتروژن و ۱۰ درصد مولی بوتان در دمای 171°C و فشار ۶۹۰ بار داریم. با توجه به این فرضیات f_i^L را حساب کنید:

حلی برای حل این مساله به سراغ ضریب فشردگی مخلوط نیتروژن-بوتان در دمای 171°C می رویم

که عبارتست از:

با توجه به داده های مساله نمودار بر اساس مولی با توجه به داده های مساله نمودار بر اساس مولی مصرفی است چون دما همواره در 171°C و فشار در ۶۹۰ بار ثابت نگه داشته است. در ۶۹۰ بار مشاهده می گردد که رابطه ما خطی نگه داشته است بنا برین قانون Amagat صادق است و رابطه آن عبارتست از:

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

اگر از قانون Amagat استفاده کنیم رابطه ما دارای خطا است چون تمام rang صفر تا P قانون Amagat صدق نمی کند و فقط در ۶۹۰ bar صدق می کند بنا برین خطا زیاد ایجاد می کند.

مقدار درصد بوتان (۱۰) نیز بالاست (۹۰ درصد)

بنا برین این مساله را از قانون لکچیس مورد

بررسی قرار می دهیم که طبق این رابطه داریم:

$$f_i = f_i^L \cdot y_i$$

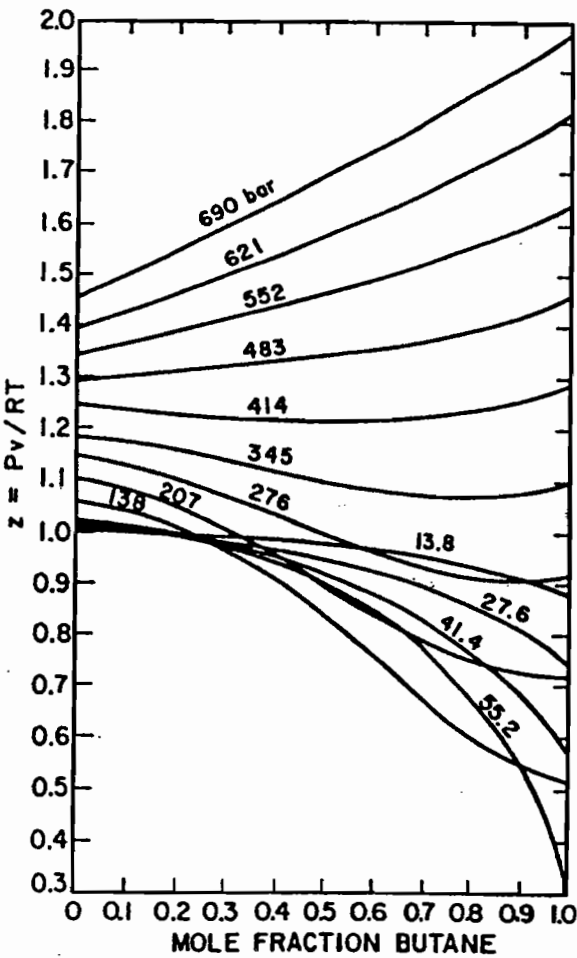
برای محاسبه f_i^L از رابطه زیر استفاده می کنیم:

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

این رابطه نیز دارای خطا است چون درصد بوتان ۹۰ درصد است. و با مقدار یک (۱۰۰ درصد)

فاصله زیادی دارد. بنا برین برای حل ما نمی توانیم از نمودار استفاده کنیم. برای همین به جای

استفاده از نمودار یک معادله حالت را فرض می کنیم و بر مبنای آن محاسبات خود را انجام می دهیم:



برای بدست آوردن Z از معادله حالت و اندروال استفاده می کنیم :

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

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

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

مقادیر a و b را در رابطه داخل کادرها گذاری می کنیم و داریم :

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

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

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

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

برای محاسبه فرگامسیه از رابطه رویرو استفاده می کنیم :

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

$$\ln \frac{f_i^{\text{خلص}}}{P} = \int_0^P \frac{dP}{P} + \frac{3 P_c V_c^2}{RT} \int_0^P \frac{dP}{V}$$

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

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

$$\ln \frac{f_i^{\text{خلص}}}{P} = \frac{1}{P} \int_0^P \frac{dP}{P} + \frac{3 P_c V_c^2}{RT} \int_0^P \frac{dP (RT)}{P}$$

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

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

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

مثال ۲ فرض می کنیم مخلوطی از نیتروژن و متان داریم در دمای 70°C و فشار 4 bar و برای این سیستم

- ① N_2 90%
- ② CH_4 10%

انحراف از حالت ایده آل را حساب کنید :

$$\begin{cases} T = 70^\circ\text{C} \\ P = 4 \text{ bar} \end{cases}$$

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

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

استفاده می‌کنیم که داریم:

$$a_i = 135025211/11 \quad a_p = 13692924/22$$

$$b_i = 38/24 \quad b_p = 116/29$$

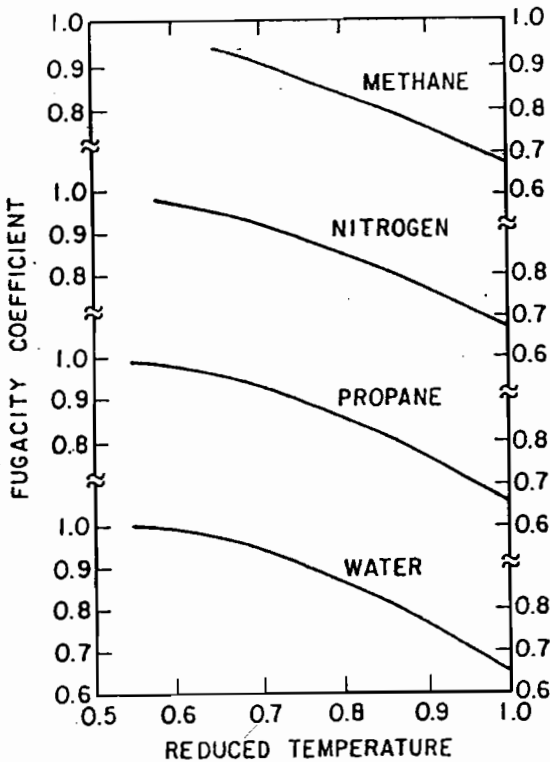
با توجه به رابطه بالا اگر بخواهیم انحراف از حالت ایده آل را حساب کنیم می‌بایست هر ۲ (exp) را حساب کنیم و اگر انحراف از حالت لوکس هرتز باشد تنها (exp) دوم مد نظر است. بنابراین برای محاسبه f_i از رابطه زیر و با جاگذاری مقادیر درست می‌آوریم:

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

$$\exp\left[\left(\left(\frac{116}{29}\right) - \frac{13692924/22}{(100)(70+273)}\right) \frac{40}{(100)(70+273)}\right] = \underline{\underline{1.0374}}$$

مثال ۳ فوگاسیته آب را در دمای ۲۵°C و فشار ۱۰۰ bar بدست آورید:

حل در دمای ۲۵°C و فشار یک بار (۱ bar) مایع در حال تعادل با بخار است. در شکل زیر ضرایب



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

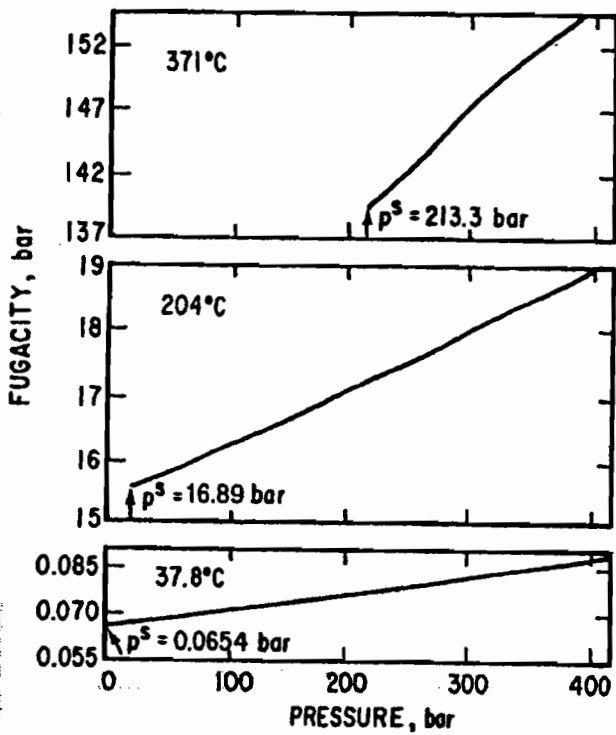
دمای بخاری داریم: $T_r = \frac{T}{T_c}$

$$T_c^{sat} = 374 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T = 25 \text{ } ^\circ\text{C} \rightarrow T_r = \frac{25 + 273}{374 + 273} = 0.146$$

توجه دمای بخاری آب ۳۷۴°C است

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



و وقتی از نمودار صفحه قبل نمود استفاده کردما از نمودار روبرو استفاده می کنیم. این نمودار بیانگر فوگاسیته آب در سه فشار دما اشباع در فشار کلی ۴۱۴ بار است. همانطور که ملاحظه می کنید برای ۲۵°C و ۱۰۰ bar نمودار نداریم. بنابراین این نمودار به ما کمک نمی کند و وقتی نه نمودار صفحه قبل و نه نمودار روبرو به دردمان نمودار متفاوتی را برای ما استفاده از معادله فوگاسیته زیر است:

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

Poynting correction

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

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

ما برای مناسبه این رابطه بدین ترتیب عمل می کنیم که مطابق گفته صفحه ۲۰ رابطه بالا به صورت زیر درمی آید:

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

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

بیانگر این انحراف است. این انحراف فاصله Condense، تطالات اشباع است. در این صورت حجم تابعیت

زیاد با فشار زیاد و به راحتی می توان از آن صرف نظر کرد بنابراین رابطه ما به صورت زیر درمی آید:

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

با توجه به عدم وابستگی حجم با فشار
رابطه انگاری به صورت روبروی شود

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

برای حجم مولی ۱۰۰ cm³/kg و همچنین دمای ۳۰۰ درجه کلوین در جدول زیر مشخص کرده ایم:

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

با استفاده از جدول ترمودینامیکی f_i^{sat} را در دمای ۳۰۰ K می خوانیم و با کمک این ۲ پارامتر f_i^c را حساب می کنیم.

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

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

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

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

با توجه به رابطه‌ای که در ابتدای حل مساله برای a_i و b_i نوشته بودیم، مقادیر a_i و b_i را از روی جدول بدست می‌آوریم که به صورت جدول زیر می‌شود:

	a_i	b_i
H	۲۴۴۵۷۲,۲۴	۲۶٪
CH_4	۲۲۷۲۶۴۱,۳۳	۴۳٪
C_2H_6	۵۴۹۵۸۱۳,۵۲	۶۴,۱۸

از مقادیر a_i ها و b_i ها که در بالا داریم برای محاسبه a و b برای بدست آوردن V در رابطه

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

واندروالس استفاده می‌کنیم:

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

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

۱) a_i و b_i را از جدول مربوطه حساب کرده ایم.

۲) با استفاده از رابطه واندروالس a و b مخلوط را حساب کرده و بعد در فرمول واندروالس قرار می‌دهیم.

۳) از مرحله دوم حجم بدست می‌آید که بزرگترین حجم را انتخاب می‌کنیم.

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

۴) برای محاسبه Z برین ترتیب عمل می‌کنیم:

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

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

اگر این معادله حل گردد در نهایت برای هیدروژن فوقانیته عبارتست از: $f_1 = 114,93 \text{ bar}$

حال فرض را بر این می گیریم که گازمان ایده آل است و اگر از رابطه واندروالس استفاده نکنیم داریم:

$$f_1 = P \cdot y_1 = (10.3) (0.21) = 2.16 \text{ bar}$$

همانطور که ملاحظه می کنید حالت واندروالس را اگر مبنا بگیریم، حالت ایده آل نسبت به آن خطا

زیاد دارد. اگر از قانون لوگنيس استفاده کنیم خطا بيشتر هم می شود چون قانون لوگنيس

در شرایطی است که جزء ما به نسبت یک می رود. در حالی که ما برای هیدروژن ۲۰ درصد داریم

با انجام محاسبات در قانون لوگنيس داریم:

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

در فصل سوم هدف اصلی ما تعیین فوقانیته برای مخلوطها می باشد. اگر جمع بندی از فصل سوم کتاب

Prusnitz داشته باشیم برای تعیین فوقانیته برای حالتی که خالص یا مخلوط باشد فرق می کند.

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

$$f = P \exp \left[\frac{1}{3} \frac{2N_0 S^* P}{RT} \right] \quad \text{شعاع کره است} \rightarrow S$$

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

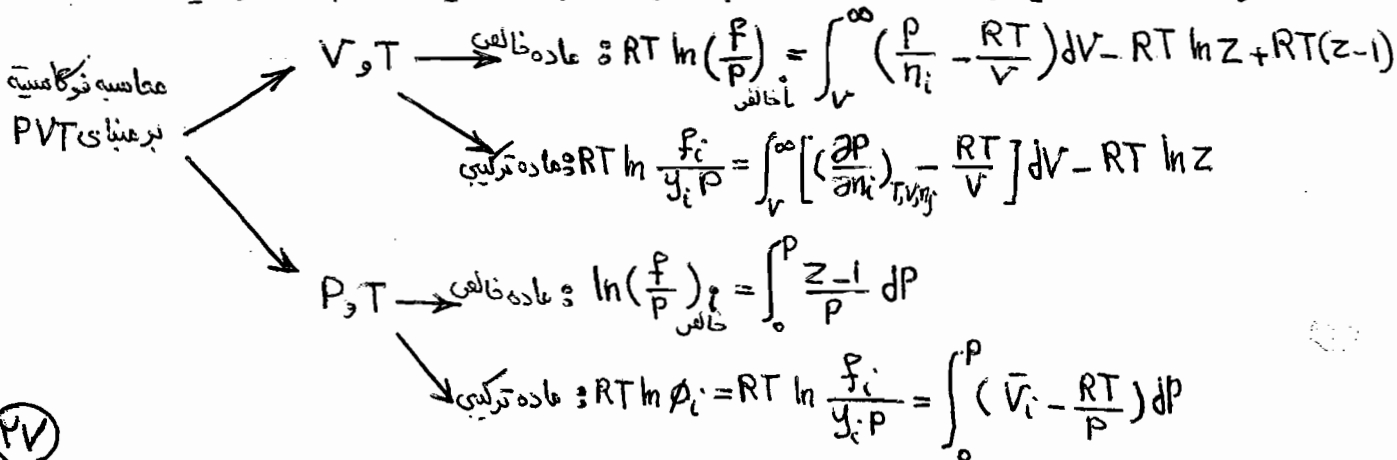
به هورکلی روابطی که در بالا داریم در اصل از رابطه زیر بدست آمده است:

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

این رابطه برای زمانی است که فوقانیته ماده خالص را بخواهیم و Z آن را بدست می آوریم. هر معادله حالت دیگر

هم به همین ترتیب می شود و با انتگرال گیری در فاصله P تا صفر بدست می آید.

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



توجه

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

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

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

همچنین برای معاسبه فوگاسیته از روش حالات متناظر نیز می توان استفاده کرد. (رجوع کنید به صفحه ۴ جزوه)

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

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

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

مواد تولیدی \times فشار = فوگاسیته هر جزء

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

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

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

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

ععاسبه فوگاسیته برای مخلوطها با کمک داده های PVT

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

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

تذکر

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

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

توجه

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

۱۴ همبره جزوه)

* نیروهای بین ملکولی برای سیستم های تبادل و نفوذی :

به طور کلی این مبحث پیرامون نیروهای بین ملکولی توضیح می دهد. (مطابق فصل چهارم کتاب Prausnitz است)

تمام خواص بین ملکولی به خود آن برمی گردد. با تشخیص صحیح راجع به خواص ترمودینامیکی می توان رفتار ماده را

پیشگویی کرد. ما برای مواد خالص را بررسی می کنیم و از آن برای گروه های Fundamental بررسی می کنیم. در این

بررسی ها ساده ترین را با ایده گامی در تقویم بگیریم. هدف از بررسی این نیروها پیشگویی خواص است که با آن

معادلات حالات را بدست آورد. با استفاده از معادلات حالات این رفتار را پیشگویی کرد و در نهایت روابط

ترمودینامیکی را تعیین کرد. ۲ نیرو در کنار هم یا جاذبه (Attraction) و یا دافعه (Replulsion) دارند. هر صفحه که به

نیروهای بین ملکولی برگردد به خواص Configurational معروف است. این خواص به هر صفحه ای گفته

می شود که به انرژی بین ملکولی برگردد. انرژی تبخیر یک ماده Configurational است. انرژی تبخیر چون به

انرژی بین ملکولی برمی گردد بنابراین یک خاصیت Configurational است. اما C_p چون در گاز ایده ای هم وجود

دارد و نیروی بین ملکولی آن صفر است بنابراین C_p یک خاصیت Configurational نیست. به طور کلی خواهی که

با این رفتار نیروی بین ملکولی صفر می شود Configurational نیست. اصولاً در بررسی های بین ۲ ذره ،

تمام نیروهای موجود بین ۲ ذره به ۴ دسته کلی زیر تقسیم بندی می گردد :

۱) نیروی الکتروستاتیک (به ذرات باردار برمی گردد)

۲) نیروی القایی (به ذرات که بار الکتریکی ندارند ولی تحت تاثیر یک ذره باردار دارای بار الکتریکی می شوند)

۳) نیروی جاذبه و دافعه بین ذرات بدون بار الکتریکی

۴) یکسری نیروهای شیمیایی خاص مثل باندهای هیدروژنی و یا کمپلکس انتقال یون و ...

در بین نیروهای مطرح شده در بالا ، ۳ نیروی اول فیزیکی و نیروی آخر شیمیایی است. بنابراین ابتدا به سراغ

نیروهای فیزیکی می رویم. قبل از بررسی تک تک نیروها باعث ایجاد انرژی می شود که با یکسری توابع انرژی

مطرح می شوند و به طور کلی انرژی ها شامل انرژی پتانسیل و جنبشی می شوند :

انرژی ← جنبشی : عامل اصلی سرعت جسم است.

پتانسیل ← : عامل اصلی موقعیت جسم است.

در ۲ مورد فوق ، مقادیر نسبی هستند. به عنوان مثال در انرژی جنبشی ، سرعت نسبت به شش ثابت در

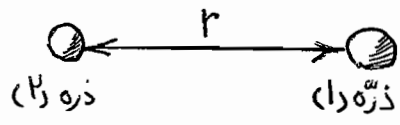
نظر گرفته می شود. عامل اصلی انرژی ، نیروهای بین ملکولی است. عملاً آن نیروها باعث پدید آمدن

انرژی می شود. یک ملکول می تواند حرکت چرخشی و یا ارتعاشی داشته باشد. هر کدام از این حرکات باعث

ایجاد این انرژی ها می گردد و این را تابع نیرو می توان تعبیر کرد. آن را مبنای تابع انرژی پتانسیل و ایجاد

نشان می دهند که تابع انرژی پتانسیل است و طبق تعریف عبارتست از : (مقدار کاری که لازم است

اعمال شود تا ۲ ملکول از فاصله ۲ بینهایت برود)



$$F = - \frac{d\Gamma}{dr}$$

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

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

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

$$r \rightarrow \infty : F = 0$$

مقدار نیرو همفرمی گردد:

نیروی بیج ذره در ملکولهای کوچک به فاصله بستگی دارد و در ملکولهای بزرگتر با توجه به ملکولی هم بستگی دارد و هم به زاویه وابسته است:

$$F(r) \text{ ملکول کوچک}$$

$$F(r, \theta, \phi) \text{ ملکول بزرگ}$$

r : فاصله / θ : زاویه سطحی / ϕ : زاویه فضایی

اگر ملکول پیچیده شود، نیروی ملکولی F عبارتست از:

$$F = - \nabla \Gamma$$

$$\nabla = \frac{\partial \Gamma}{\partial r}$$

در حالت ساده برای ملکول کوچک

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

بگیرند. برای سادگی کار فضای بیج ذره را خلاصه در نظر می گیرند. سپس اثر محیطی را با همزیستی تعیین می کنیم.

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

توجه

① نیروی الکتروستاتیک:

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

$$e^+ O \xleftarrow{r} O \xrightarrow{r} e^- \quad F \propto \frac{e^+ \cdot e^-}{r^2}$$

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

نیروهای گوید:

به عبارت دیگر برای قانون کولن می توان نوشت:

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

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

می کنیم و داریم:

در فرمول کولن ϵ_0 ، ضریب تراوایی دی الکتریک محیط برای تبدیل تناسب است و چون در خلاصه مورد بررسی قرار گرفته ϵ_0 می شود.

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

مقدار ϵ_0 برای خلاصه عبارتست از:

در سیستم های انگلیسی نیازی به $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ نداریم. چون در هنگام تبدیل واحد از SI به CGS داریم $4\pi\epsilon_0 = 1 \Rightarrow$ ضریب تبدیل تناسب به تساوی (یک) خواهد شد

توجه

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

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

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

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

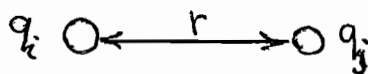
یادآوری

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

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

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

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



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

$$\Gamma = - \int_r^{\infty} \frac{q_i \cdot q_j}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

انتگرال گیری $\rightarrow \Gamma = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} + \text{ثابت}$

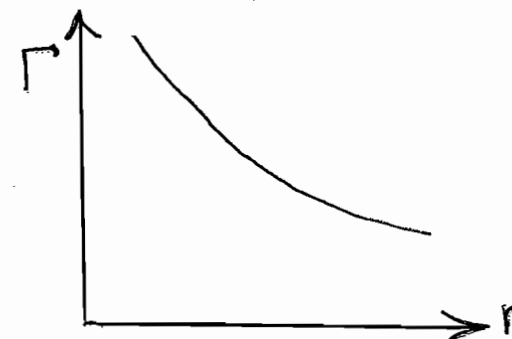
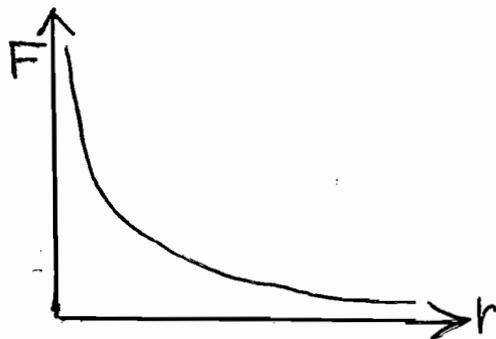
مقدار ثابت را در فرمول بالا صفر در نظر می گیریم. با توجه به شرایط مرزی داریم:

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

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

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

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



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

$(F=0)$ در حالی که در همان مقدار r ما هنوز Γ داریم. اگر مقادیر q_i را به صورت $Z_i e$ و q_j را به صورت $Z_j e$

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

در نظر بگیریم آنگاه تابع Γ به صورت روبروی شود:

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

بارهای q_i و q_j هر چه باشند، حاصل آن تابع پتانسیل Γ را تعیین علامت می کند که داریم:

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

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

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

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

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

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

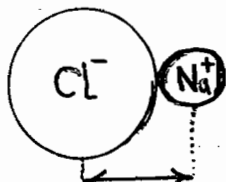
انرژی پتانسیل و نیرو عبارتست از: $F = \frac{-q_i q_j}{4\pi\epsilon r^2}$ $\Gamma = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon r}$

رابطه $\epsilon = \epsilon_0 \times \epsilon_r$ که در فرمولهای بالا آماده است به صورت روبرو می باشد:

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

مثال فرض کنید ۲ ذره Na^+ و Cl^- در کنار همدیگر قرار گرفته اند و انرژی حاصل از نیروی کلون را تعیین کنید.

اگر این ۲ یون به همدیگر چسبیده باشند و مجموع شعاع یونی آنها برابر با 2.76 \AA باشد، انرژی پتانسیل آن را حساب کنید:



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

$$\Gamma_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon r} = \frac{(+1)(-1)(1.6 \times 10^{-19} C)^2}{4\pi(8.854 \times 10^{-12} \frac{C^2}{J.m})(2.76 \times 10^{-10} m)} = -1.32 \times 10^{-19} J$$

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

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

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

این ۲ نیرو عطا بقی رابطه روبرو داریم: $\frac{\Gamma_{ij}}{\text{انرژی حرارتی}} = \frac{-1.32 \times 10^{-19} J}{0.414 \times 10^{-19} J} \approx 320$

در ذرات باردار چون $F \propto \frac{1}{r^2}$ است بنابراین می بایست تا شعاع زیادی اثرات یون را در نظر گرفت. این در حالی است که در محلولهای ^{الکترولیتی} می توان این اثرات را در نظر گرفت. (توجه: محلول Na^+ و Cl^- یک محلول الکترولیتی است)

چون پارامترهای زیادی را می بایست تعیین کرد بنابراین معادله حالت برای تمام اجزاء را نمی توان تعیین کرد و مشاهده می شود که Z بسیار پیچیده می گردد.

نیروهای الکتروستاتیک بین ۲ ذره باردار است، اما اگر باردار نباشد می توان به شکلهای مختلف آن را در نظر گرفت.

نیروهای باردار و همان آن را در نظر گرفت. بین ۲ ذره باردار یک معان ۲ قطبی در نظر گرفته می شود. مثل q_1 و q_2

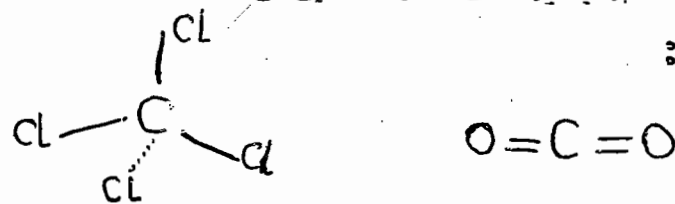
یک معان ایجاد می شود که به Dipole moment می گویند و آن را با رابطه زیر نمایش می دهند:

Premet Dipole moment: $\mu = ed$ 

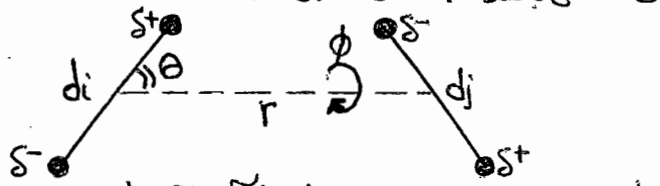
واحد آن D است و به آن Debye می گویند و عبارتست از: $D: Debye = 1.6 \times 10^{-29} Cm = 4.8 D$

به عبارت دیگر 1D عبارتست از: $1D = 3.335 \times 10^{-30} Cm = 10^{-18} esu.Cm = 10^{-18} (erg.Cm)^{1/2}$

اگر مولکولی متقارن باشد به خاطر ساختار متقارنی که دارد بر ایند نیروهای الکتروستاتیک آن صفر خواهد شد به عنوان مثال



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



θ زاویه سطحی
ϕ زاویه فضایی

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

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

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

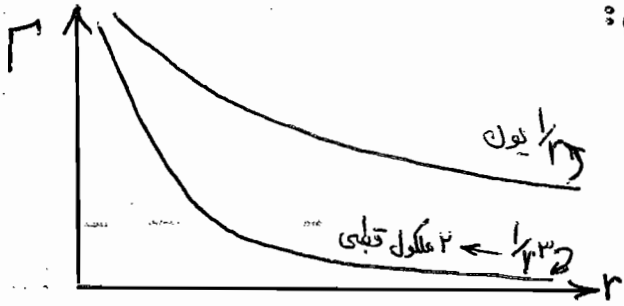
$$C=0 \dots \dots C=0 \quad (1) \quad C=0 \dots \dots 0=C \quad (2)$$

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

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

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

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



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

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

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

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

(در واقع بالا از جهات دوم به بعد چون کوچک است، در نظر می کنیم) باتوجه به جمله اول می بینیم که با افزایش ۲، بیشتر به صفر نزدیک می شویم، همچنین دمای نیز مطرح می گردد. در دماهای بالا تابع انرژی پتانسیل افت شدید می یابد

بنابراین نیروهای بین ملکولی به سمت صفر می رود. بنابراین ملکولهای ما چه قطبی و چه غیر قطبی باشند می توان ملکولها را گاز ایده آل فرض کرد. تابع پتانسیل اگر منفی شد به معنی جذب است و همیشه نیروی جذب داریم و همیشه جاذبه داریم.

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

الف) برآیند پتانسیل همیشه به سمت جذب است.

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

توان دو M_i و M_j در رابطه μ که باعث می شود با تغییر کم تا افزایش زیادی در معادله ایجاد گردد. در جدول زیر پارامترهای مهم برای ۲ قطبی های دائمی داده شده است :

Table 4-1 Permanent dipole moments.*

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

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



مثلاً مولکول CO₂ معان ۲ قطبی منفرد دارد ولی به دلیل بزرگی مولکول معان ۴ قطبی دارد بنابراین رفتارهای متفاوتی با غیر قطبی ها دارند. معان ۴ قطبی به صورت روبرو تعریف می شود :

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

اگر معان ۲ قطبی نباشد معان ۴ بزرگ می شود.

Table 4-2 Quadrupole moments for selected molecules.

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

در جدول روبرو معانیهای ۴ قطبی برای تعدادی از مولکولهای بزرگ داده شده است. (در جدول بالا صغفه معان ۲ قطبی بیان شده است). در این جدول تمام معادله ۱ برابر شده است. اگر یک مولکول معان ۲ قطبی نداشته باشد و رفتار متفاوت داشته باشد، معان ۴ قطبی دارد.

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

$$\bar{z}_1 = \frac{-k_1^2 Q_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 k_T r^8} + \dots$$

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

$$\bar{z}_1 = -\frac{V}{\epsilon_0} \frac{Q_1^2 Q_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 k_T r^{10}}$$

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

آنچه گفته شد به طور خلاصه در جدول روبروداریم:

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

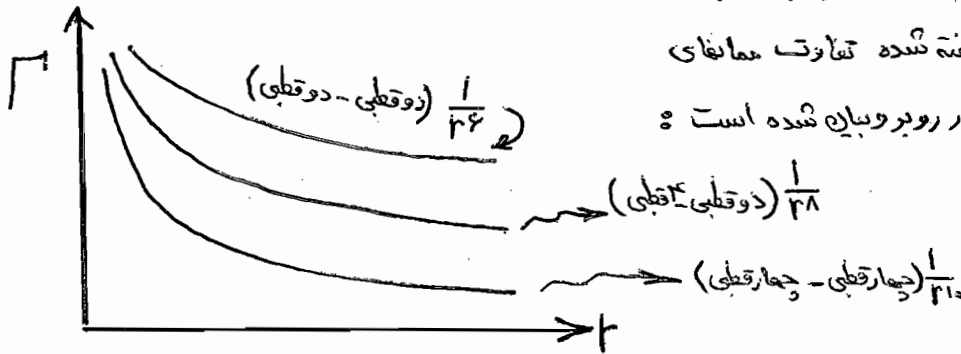
با توجه به جدول روبرو، هرچه سایز بزرگتر باشد معنای بزرگتری داشته باشد. اگر مولکولی عمان ۲ قطبی داشته باشد.

معنای بالاتر بررسی نمی شود. بنابراین وقتی ارزش -

معنای بالاتر در فاصله های کوچکتر قابل بررسی هستند.

با توجه به موارد گفته شده تفاوت معنای

متغلف در نمودار روبرو بیان شده است:



* ذرات ۲ قطبی القایی :

این ذرات عمان دو قطبی و بالاترین دارند. اما وقتی در محیط قطبی قرار می گیرند، باری بر روی آنها القا می شود. مقدار این بار القا شده وابسته به قدرت میدان و قابلیت میدان می باشد. القاء بار را با نماد μ_i نمایش می دهند که در آن μ عطف μ_{induce} (القاء) می باشد.

تذکر بسیار مهم

μ_i که در اینجا بیان شده بسیار شبیه به μ بیان می شود. اما تفاوتی در سیمایی است. که خیلی ها ممکن است اشتباه کنند μ بیان شده در اینجا جنبه فیزیکی و μ بیان سیمایی جنبه سیمایی دارد. برای مطالعه به صفحه ۶ و ۷ مراجعه کنید

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

$$E: \text{قدرت میدان} / \alpha: \text{قابلیت پلاریزاسیون در SI (C^2/m^2 J)} \quad \mu_i = \alpha E \quad \text{دو قطبی القایی}$$

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

از خواص دی الکتریک و همچنین از طریق اطلاعات Reflection Index یا بازتاب می توان α را مناسب کرد.

برای بدست آوردن α از طریق دی الکتریک هم می توان استفاده کرد. همچنین اگر α موجود باشد با آن می توان

هریب یک دی الکتریک را هم حساب کرد.

اگر α متقارن باشد، پیدا کردن آن راحت تر است و اگر غیر قطبی باشد، بستگی به شکل هندسی و مسیر آن دارد که مقدار α قطبی متفاوتی دارد.

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

در جدول روبرو قابلیت پلاریزاسیون متوسط برای مولکولهای غیرمتقارن و بر حسب وجوه متوسط یک مولکول بیان شده است. همانطور که ملاحظه می کنید مقدار پلاریزاسیون بر حسب α و به جای واحد $\frac{C^2 m^2}{J}$ از واحد cm^3 برای بیان مقدار پلاریزاسیون استفاده شده است. در واقع α واحدی که ایجاد می کند cm^3 مکعب

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

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

α' از طریق رابطه روبرو حساب می شود:

در جدول بالا H₂ و CCl₄ هر دو متقارن و غیر قطبی هستند. اما مقادیر آنها بسیار متفاوت می باشد.

CCl₄ حدود ۲ مرتبه بزرگتر از H₂ انرژی پلاریزاسیون دارد. دلیل این اختلاف فاحش به خاطر این است که CCl₄ بزرگتر است. معمولاً اگر مولکول بزرگتر باشد و در محیط قطبی قرار گیرد زودتر العاء می شود.

دو قطبی القایی هم برای مولکولهای قطبی و هم غیر قطبی صادق است ولی اهمیت آن برای غیر قطبی ها بیشتر است چون مولکولهای قطبی دارای ۲ همان ۲ قطبی و ۴ قطبی و... هستند که مقدار آنها بسیار بزرگتر از همان لحظه ای است و می توان از همان لحظه ای صرف نظر کرد. اگر یک مولکول قطبی کنار غیر قطبی قرار گیرد ایجاد انرژی پتانسیل القایی می کند که نیروی دو قطبی القایی جذب است. پتانسیل \bar{U}_{ij} به

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

صورت روبرو تعریف می شود:

توجه کنید تابعی که در بالا بیان شده است، همیشه منفی است چون دارای نیروی جذب می باشد. (علامت منفی نشان دهنده جذب است) اگر ۲ قطبی کنار هم دیگر باشند، ایجاد همان ۲ قطبی برای دیگری خواهد کرد که مقدار آن آن قدر کم است که در برابر همان ۲ قطبی ثابت، قابل صرف نظر کردن است. میزان تابع انرژی

پتانسیل آن برای ۲ قطبی i و j به صورت رابطه زیر محاسبه می شود:

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

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

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

رابطه آن به صورت روبرو است:

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

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

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

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

اگر ۲ گلوله غیر قطبی کنار هم دیگر قرار گیرند نیروهای عملی است به هم دیگر وارد کنند. توجه کنید اگر محیط غیر قطبی هم باشد باز هم این نیرو وارد می شود. این نیروها از نوسانات و ارتعاشات مولکولی ناشی می شود که بر ایند این نیروها و نوسانات غیر قطبی است ولی ۲ قطبی لفظی ایجاد می کنند که تولید نیروهای Dispersion می کنند. در ۲ قطبی دائمی از این نیروها صرف نظر می شود. معمولاً برای ۲ قطبی لفظی رابطه زیر را داریم:

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

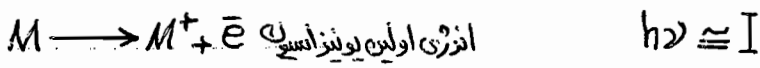
α : عمده ۲ قطبی بر ذرات اول / ثابت پلانک
 ν : پارامتر مربوط به فرکانس ۲ قطبی در حالت برانگیخته

لازمیست که ضریب شکست نور دارد و مقدار آن عبارتست از:

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

C : ثابت ماده که برای هر ماده فرق می کند / فرکانس نور / ضریب شکست انکسار

حاصلضرب ثابت پلانک در فرکانس $(h\nu)$ به پتانسیل یونیزاسیون وابسته است. با ضرب $h\nu$ در پتانسیل یونیزاسیون، انرژی یونیزاسیون را حساب می کنیم. برای مرحله اول یونیزاسیون داریم:



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

Table 4-4 First ionization potentials.*

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

* Taken from a more complete list given in Landolt-Börnstein, 1951, Zahlenwerte und Funktionen, 6th Ed., Vol. 1, Part 3, Berlin: Springer; and from W. A. Duncan, J. P. Sheridan, and F. L. Swinton, 1966, Trans. Faraday Soc., 62: 1090.
[†] 1 eV = 1.60218 × 10⁻¹⁹ J.

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

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

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

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

با توجه به بالا نیرو برابریست با همگوسیم توان هفتم فاصله!

4^ω
توجه

در رابطه بالا $\sqrt{ij} \propto \frac{1}{r^6}$ و لکن $F \propto \frac{1}{r^6}$ است. دلیل این اختلاف به دلیل رابطه روبرو است:

برای مطالعه بیشتر به مطالب ارائه شده از صفحه ۲۹ به بعد مراجعه بنمایید *

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

$$\sqrt{ij} = k' \frac{\alpha_i \alpha_j}{r^6}$$

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

اگر ۲ مولکول یکسان داشته باشیم، داریم:

$$\boxed{\text{برای مولکول ز با ز}} \quad \sqrt{z z} = K' \frac{\alpha_i^2}{r^6}$$

$$\boxed{\text{برای مولکول ا با ا}} \quad \sqrt{a a} = K' \frac{\alpha_i^2}{r^6}$$

$$\sqrt{z z} = \sqrt{a a} \cdot \sqrt{z z}$$

بنابراین قانون اختلاط را اگر برای آن ارائه کنیم داریم:

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

$$\sqrt{a a} = \frac{-B}{r^6}$$

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

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

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

این جدول مقادیر نیروهای بین مولکولی

نسبی را بیان می کند. برای C₂H₆ همان

دو قطبی آن صفر است و القاء آن هم

صفر است ولیکن دو قطبی لحظه ای آن

10^{-18} J m^6 است (در جدول رو برو

ترتیب قرار گرفتن نشان از سمت چپ

به راست عبارتست از: ستون اول - مولکول

ستون دوم - مولکول ۲ قطبی / ستون سوم

مقدار دو قطبی / ستون چهارم - میزان القاء / ستون پنجم - مقدار ۲ قطبی لحظه ای) برای CCl₄ مولکول

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

اندازه بزرگتر مولکول CCl₄ است (در اینجا عمل حالت پلاریزاسیون که در صفحه ۳۶ بیان کند اندازه مولکول موثر

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

بیشتر است. مولکولی که بالاترین میزان همان ۲ قطبی را دارد مولکول CO (CH₃)₂ است. این مولکول دارای

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

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

جابه جایی مایع و گاز باشند. برای تعیین فاکتور مولکول می بایست از روی B (رجوع شود به فرمول $\sqrt{z z}$ در خط پنجم

همین صفت) تعیین کرد. در جدول بالا NH₃ یک مولکول بزرگ نامتقارن است که ۲ قطبی لحظه ای بالاتری هم دارد.

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

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

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

جدول ما شاهد ۲ قطبی لحظه ای قوی هستیم ولیکن از آن در برابر ۲ قطبی دائمی صرف نظر می نمایم.

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

Molecules		Dipole moment (debye)		$B \times 10^{79} (J m^6)$		
(1)	(2)	(1)	(2)	Dipole	Induction	Dispersion
CCl ₄	c-C ₆ H ₁₂	0	0	0	0	1510
CCl ₄	NH ₃	0	1.47	0	22.7	320
(CH ₃) ₂ CO	c-C ₆ H ₁₂	2.87	0	0	89.5	870
CO	HCl	0.10	1.08	0.206	2.30	82.7
H ₂ O	HCl	1.84	1.08	69.8	10.8	63.7
(CH ₃) ₂ CO	NH ₃	2.87	1.47	315	32.3	185
(CH ₃) ₂ CO	H ₂ O	2.87	1.84	493	34.5	135

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

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

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

برای رابطه دفع نیز، رابطه روبرو بیان کردند: همیشه $n > m$ می باشد و معمولاً $(m=6)$ و لیکن $(n=8-12)$ است. اگر فرم کلی معادله جذب و دفع را در کنار هم بگذاریم فرم کلی زیر بدست می آید که از آن رابطه کلی زیر بیان می شود:

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

در رابطه فوق میزان جذب و دفع بر روی قسمتهای مختلف رابطه Γ تاثیر می گذارد ولی اگر فقط جذب و یا فقط دفع داشته باشیم، قسمتهای مختلف معادله فوق معکوس است تغییر بکنند ولی عبارتی حذف نمی شود.

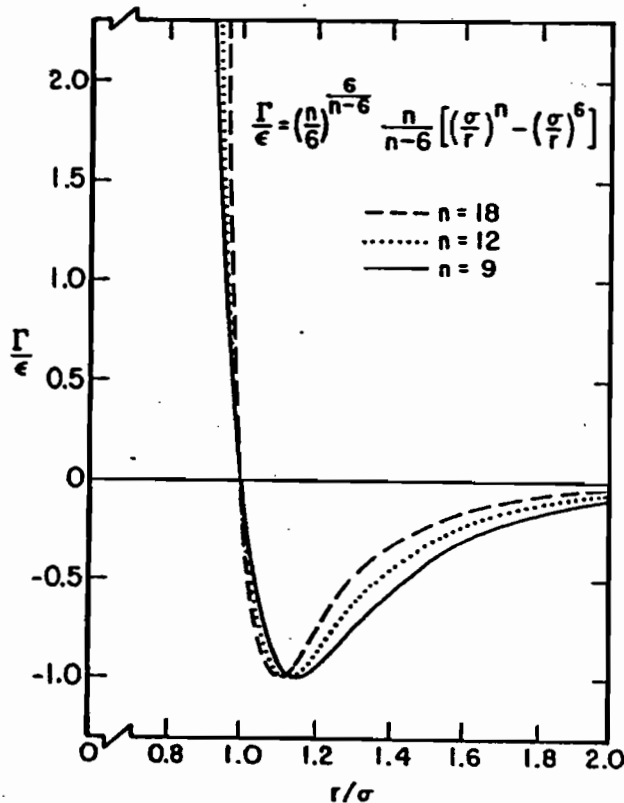
در سال ۱۹۰۴ شخصی به نام *Mie* رابطه ترمودینامیکی جدیدی ابداع کرد که این رابطه به صورت زیر است:

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

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

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

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



Γ_{\min} تابع انرژی پتانسیل \min است که بیانگر حداقل میزان جذب می باشد و بیشترین میزان جذب در Γ_{\min} قرار دارد. وقتی بیشترین جذب را داشته باشیم حالت تعادل را ایجاد می کند. (تذکره: این تابع قطعیت ندارد و برای مولکولهای قطبی مناسب نیست حتی برای مولکولهای قطبی نیز جواب نمی دهد.)

توجه Γ_{\min} و حداقل میزان جذب و هم چنین Γ_{\min} در نقطه \min شخصی روبرو است

برای بدست آوردن r_{min} از رابطه $\frac{1}{\epsilon}$ بر حسب n مشتق می گیریم:

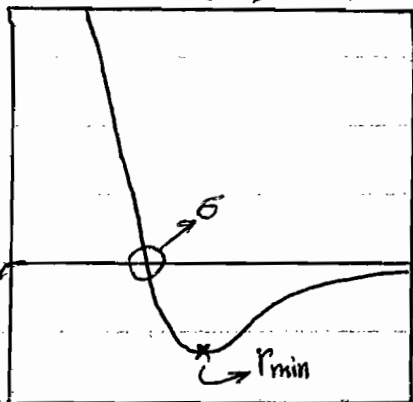
$$\frac{\partial(\frac{1}{\epsilon})}{\partial(\frac{r}{\sigma})} = 0$$

$$\sigma = \left(\frac{6}{n}\right)^{\frac{1}{n-6}} \cdot r_{min}$$

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

نمودار غیر واقعی است

$n=12 \rightarrow \sigma = (0.15)^{\frac{1}{6}} \cdot r_{min}$



برای پیدا کردن ϵ و σ و n به صورت های زیر عمل می کنیم:

- ۱) از طریق اندازه گیری میزان تراکم پذیری جاذبات در دمای پایین
- ۲) از طریق اطلاعات C_p مایعات و جاذبات
- ۳) از طریق تغییرات ویسکوزیته (لزجت)
- ۴) از طریق نفوذ مولکولی
- ۵) از طریق خواص حجمی فاز گاز (مرتبط با ضریب دوم ویرنال)

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

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

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

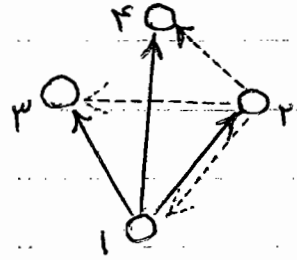
تابع توانسلی که برای هزینه دوم و تیراال بدست آمده است که برای چند عملکرد مورد بررسی قرار (S=4.16) است و $\frac{E}{K}$ در واقع به ما حد اکثر انرژی جذب را می دهد و گاهی است که تابع انرژی توانسلی آن صفر است و ما کمترین جذب همان min تابع است. (در صفحه قبل بررسی شکل نشان داده شده است)

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

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

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

* $\frac{1}{p} \leftarrow$ این عدد هزینه تصحیح می باشد و بنا نگریم تکرار در همسایهات عملکردی است. با توجه به شکل زیر



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\boxed{r_{min} \leftarrow \text{اینزوله} / r_{minT} \leftarrow \text{شبه}}$$

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

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

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

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

$$\Gamma = \frac{1}{4} N Z \left[\frac{S_n \cdot A}{r^n} - \frac{S_m \cdot B}{r^m} \right]$$

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

Mie: $\Gamma = \epsilon \left(\frac{r_0^n}{n-m} \left[\left(\frac{\delta}{r} \right)^n - \left(\frac{\delta}{r} \right)^m \right] \right)$

از تعام روابط بیان شده در بالا می توان نتایج زیر را گرفت:

$$\epsilon = \frac{-1}{N} \left. \frac{d\Gamma}{dr} \right|_{r=r_{min}} = \frac{2}{Z S_m} \left(\frac{S_n}{S_m} \right)^{\frac{m}{n-m}}$$

برای پیو کردن انرژی در یک شبکه در دمای $T=0^{ok}$ به صورت زیر بدست می آید:

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

θ_D که در رابطه بالا آمده است بیانگر Deby Tempratur از طریق داده های C_p در دمای کم می توان

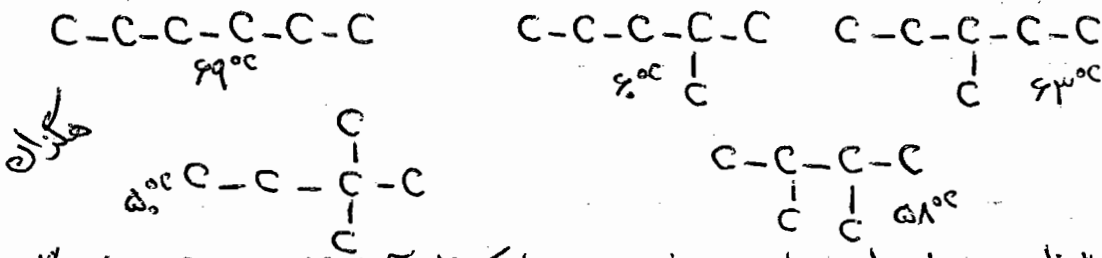
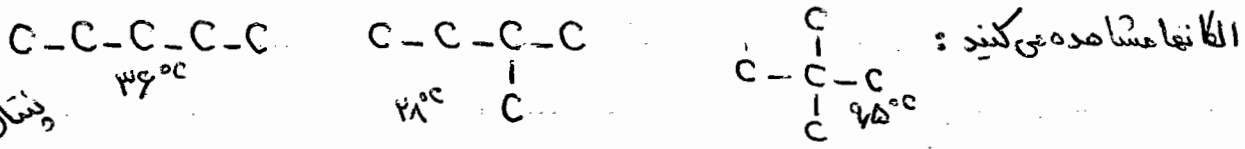
حساب کرد. آنالژی تصفیه دارذولی در صفر مطلق نیست. $\Delta S_{sub} h_0$ آنالژی تصفیه در 0^{ok} و دومین عبارت نقطه

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

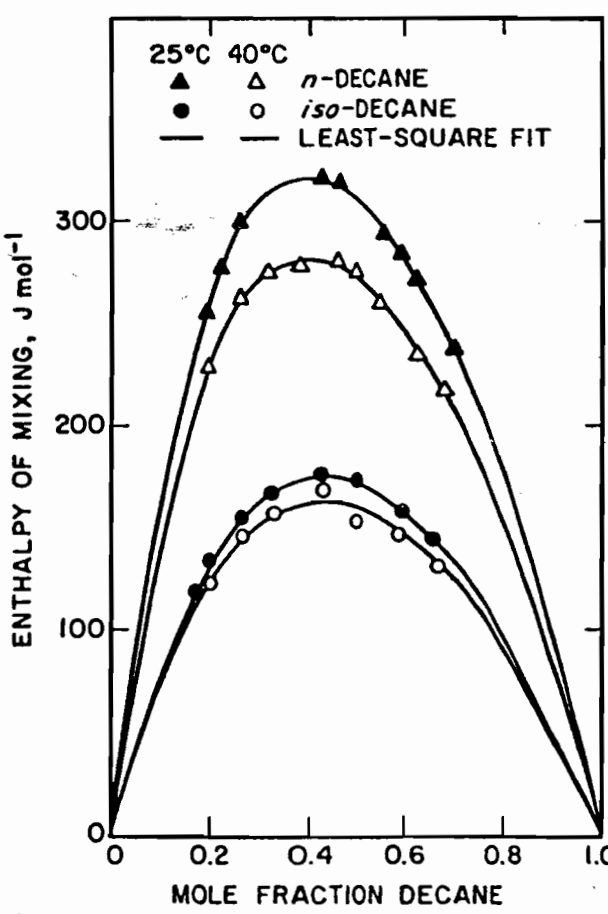
مرتبط با دما وابسته به گرمای ویژه حساب کرد. در این روش $\Gamma(r=r_{min})$ می تواند از رابطه ϵ بالا بدست بیاید.

* اثر ساختار مولکولی بر نیروی بین مولکولی :

عنظر از ساختار ختمان مولکولی آرایش مولکولی است. در ایزومرهای مولکولی اثر ساختار مولکول بر نقطه ذوب و جوش زیاد است. در شکل زیر نقطه جوش بر حسب (°C) را برای بعضی از ایزومرهای



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

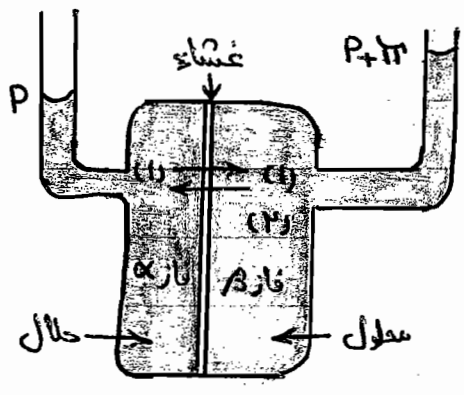


در روبرو تاثیر ساختار مولکولی بر روی آنتالپی مخلوط را بر روی سیلو هگزان و ۱۱-دکان و همجنس سیلو هگزان و ایزو دکان مشاهده می کنید. اثر ساختار مولکولی بر روی اختلاط سیلو هگزان که یک ماده ثابت است و ماده دیگر چون ایزومر مختلف دکان است مشاهده می کنید که نمودار آن تغییری کند. (نمودار سیلو هگزان ثابت است) اگر کمپلکس الکترون گیرنده باشند هم بر روی خواص مولکول تاثیر می گذارد. تاکنون تمام بررسی هایی که انجام شده است برای مولکولها در محیط خلاء بوده است و عمل گاز در فشار پایین در نظریه گریتیم و هرملکول را جدا گانه بررسی می کردیم. اگر محیط غلیظ باشد نیروهای بین مولکولی را با توابع پتانسیل بررسی نمی نمود اگر مولکولها به همدیگر نزدیک باشند پتانسیل الکترونی

رابا عبارت پتانسیل نیروهای ماکولی «Potential mean force» مطرح می‌کردیم. مثلاً اگر

حلال و عاده حل نسدنی داشته باشیم نیز نیاز پتانسیل نیروهای ماکولی استفاده می‌کنیم.

پتانسیل میانگین نیروها برای بررسی نیروهای بین ماکولی در محیط‌های است و برای حالت جاد مشکل داریم.



یک مثال تغییر سیستم است که در شکل زیر داریم:

به طور نمادین شکل یک فنسار سنج اسفزی را مشاهده

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

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

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

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

می‌گردند، که می‌بایست پتانسیل شیمیایی یکسان باشد:

$$\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta}$$

در فاز α داریم:

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

در فاز β نیز داریم:

$$\mu_1^{\beta} = \mu_1^{\text{خالص}}(T, P + \pi) + RT \ln a_1 \leftarrow a_1 = \gamma_1 x_1$$

برای ماده خالص و غیر قابل تراکم پذیر داریم:

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

بخش ویژه ماده (۱) در صورت خالص

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

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

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

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

نکته

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

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

بنابراین رابطه نهایی ما در این صورت تغییر می‌کند:

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

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

این رابطه در حد روبرو بر حسب x_2 بدست می‌آید:

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

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

$$n_2 RT = \pi V_{(1)}^{\text{خالص}}$$

رابطه و نتایج Van't Hoff

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

رابطه و نتایج که در بالا بدست آمد عمل گاریه‌ها است که فقط برای سیستم‌های غشایی که در یک فاز محلول جزء (۲)

رقیق باشد و سیستم مایع غیر قابل تراکم باشد. اگر معلول رقیق نباشد یک عبارتی به آن اضافه می‌گردد و معادله آن به صورت زیر می‌شود:

$$\frac{\pi}{c_p} = \frac{RT}{V} \rightarrow \frac{\pi}{c_p} = RT \left[\frac{1}{M_p} + B^* c_p + C^* c_p^2 + \dots \right]$$

بسته به میزان غلظت c_p جملات بیشتری نمود به B^* و C^* ضرایب ~~میکشود~~ و پیریاال اسمزی می‌گویند.

اگر این ضرایب صفر نشود رابطه و نتوقف بدست می‌آید.

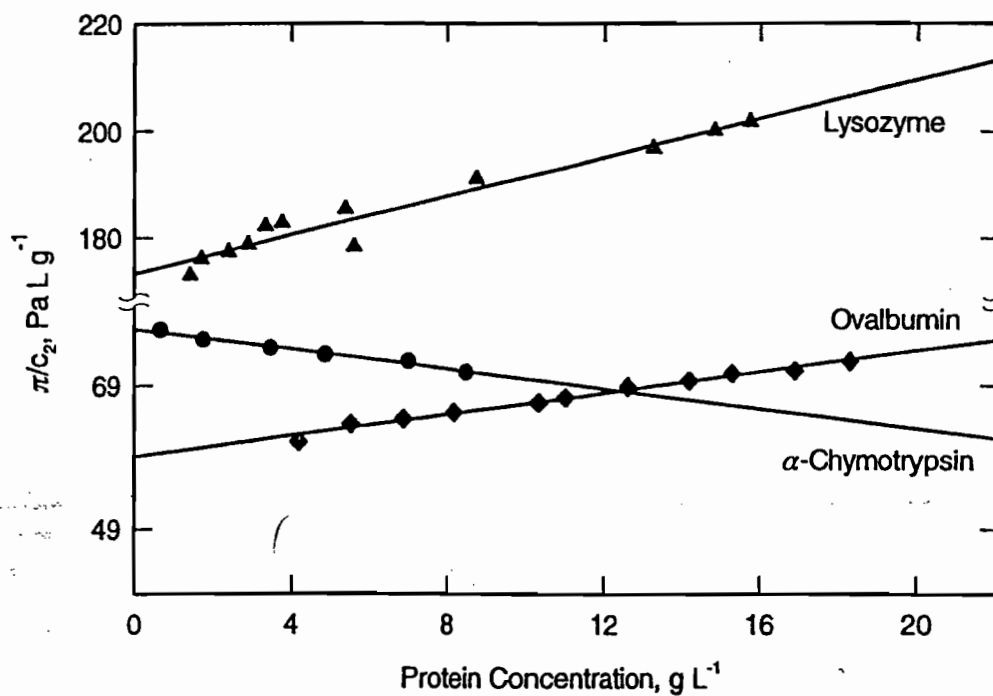
در این معادله اگر فشار اسمزی را بر حسب c_p رسم کنیم

یک منحنی به صورت روبه‌رو در می‌آید:

از این منحنی می‌توان M_p و B^* را بدست آورد که یکی از راه‌های

بدست آوردن آن رسم همین منحنی است.

در نمودار زیر منحنی برای چند پروتئین بر اساس فشار اولیه بر سیستم اسمزی رسم گردیده است:



با استفاده از منحنی بالا مقادیر B^* و M_p برای ۳ پروتئین بالا به صورت زیر بدست می‌آید:

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

با استفاده از مقادیر نیروهای بین مولکولی می‌توان برای تعادل Donan که برای تبدیلات مولکولی بدست آمده و با استفاده از آن فاصله بین مولکولی را حساب کرد.

* تعادل Donnan :

در روابط فشار اسمزی که از روابط Vant Hoff برای محلول غیر الکترولیت و یار دیگر محلولهای الکترولیتی که قابل نفوذ از غشاء میان یون و کاتیون نیستند مورد استفاده قرار می‌گیرند. اما حال برای درک فضای جابجایی بین دو سوی غشاء برای انتقال یون این تعادل را بیان می‌کنیم. بعضی از یونها می‌توانند از یک سوی غشاء عبور کنند ولی از سوی دیگر آن نمی‌توانند. در این حالت یک حالت تعادلی برای بیشتر ترکیبات ایجاد می‌شود. علاوه بر آن معادلات معمولی Gibbs برای برابری با پتانسیل شیمیایی، هم اینک لازم است ضوابط سودمند زیر را برای آن در نظر بگیریم: جریان الکتریکی بی طرف را برای فاز در این فضا در نظر می‌گیریم. در سیستم ترمودینامیک تعادلی محلول غشاء جداکننده یون در ابتدا به وسیله Donnan در اوایل قرن بیستم توضیح داده شده است. برای بیان آن ضروری است که مایک سیستم محلول آبی محسوس را با یونهای ویژه Na^+ و Cl^- در نظر بگیریم. R^- شامل بعضی از آنیونهای است که از Cl^- بزرگ تر هستند. آب نیز نفوذ اضافی است و تجمع یونی کوچک داریم. فضای جابجایی بین بخش از لحاظ اندازه با هم برابر هستند. فاز α و β و غشاء جداکننده یون در شکل زیر نشان داده شده است. از این غشاء آب، Na^+ و Cl^- عبور می‌کنند اما یون R^+ نمی‌تواند عبور کند:

↙ غشاء				↘ غشاء			
فاز α		فاز β		فاز α		فاز β	
Na^+	R^-	Na^+	Cl^-	Na^+	R^-	Cl^-	Na^+
$C_{Na^+}^{\alpha}$	$C_{R^-}^{\alpha}$	$C_{Na^+}^{\beta}$	$C_{Cl^-}^{\beta}$	$C_{Na^+}^{f\alpha}$	$C_{R^-}^{f\alpha}$	$C_{Cl^-}^{f\alpha}$	$C_{Na^+}^{f\beta}$
$C_{Na^+}^{\alpha}$	$C_{R^-}^{\alpha}$	$C_{Na^+}^{\beta}$	$C_{Cl^-}^{\beta}$	$C_{Na^+}^{f\beta}$	$C_{R^-}^{f\beta}$	$C_{Cl^-}^{f\beta}$	$C_{Na^+}^{f\beta}$

حالت ابتدایی (غیر تعادلی)

حالت تعادل

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

ما می‌دانستیم حالا از یک حالت اولیه در رسیدن به تعادل پیروی کنیم. δ را برای تغییرات غلظت Na^+ در فاز α در نظر می‌گیریم. بنابراین R^- نمی‌تواند از یک سو به سوی دیگر حرکت کند، تغییرات غلظت Cl^- در β را نیز با δ در نظر می‌گیریم. در تعادل برای حالت نهایی (f) تجمع‌های زیر را داریم:

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

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

و اینها محالاً مناسب δ برای دانسیته‌های غلظت اصلی است. ما برای ماده حل‌شدنی (S) می‌نویسیم:

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

$$\mu_s^\alpha = \mu_s^* + P \Delta V_s + RT \ln a_s^\alpha$$

ما برای پتانسیل شیمیایی در فشار و اکتیویته داریم:

و معمولاً برای روابط مشابه برای μ_s^β استفاده می‌کنیم. آن Δ حجم مولی و a اکتیویته است. در حالت استاندارد (*) خلال مایع خالص در دمای تعین و فشار هفرا است. وقتی رابطه μ_s^α را در معادله زیر قرار دهیم، داریم:

$$\pi = \frac{RT}{V_s} \ln \left(\frac{a_s^\beta}{a_s^\alpha} \right) \Rightarrow \pi = \frac{RT}{V_{Na^+} + V_{Cl^-}} \ln \left(\frac{a_{Na^+}^\beta + a_{Cl^-}^\beta}{a_{Na^+}^\alpha + a_{Cl^-}^\alpha} \right)$$

π یا پتانسیل مولار جسمی برای جزء i است. هنگامی که تمام ماده حل شده با غلظت بسیار کمی نابود شود. رابطه π که برای جزء S در بالا بدست آمده است را برابر با رابطه π برای Na^+ و Cl^- قرار می‌دهیم:

$$\frac{a_{Na^+}^\beta \cdot a_{Cl^-}^\beta}{a_{Na^+}^\alpha \cdot a_{Cl^-}^\alpha} = \left(\frac{a_s^\beta}{a_s^\alpha} \right) \frac{V_{Na^+} + V_{Cl^-}}{V_s}$$

در محلولهای مختلف رقیق $a_s^\alpha = a_s^\beta = 1$ و اکتیویته جزء حل شونده i برابر با غلظت مولی $C_i = C_i^\alpha$ است.

بنابراین با این فرض معادله بالا به صورت زیر درمی‌آید:

$$\frac{a_{Na^+}^\beta \cdot a_{Cl^-}^\beta}{a_{Na^+}^\alpha \cdot a_{Cl^-}^\alpha} = 1 \Rightarrow a_{Na^+}^\beta \cdot a_{Cl^-}^\beta = a_{Na^+}^\alpha \cdot a_{Cl^-}^\alpha$$

با توجه به تعریف δ این معادله به صورت زیر درمی‌آید:

$$\delta = \frac{(C_{Na^+}^{\beta})^2}{C_{Na^+}^{\alpha} + 2C_{Na^+}^{\beta}} \quad (C_{Na^+}^{\alpha} + \delta) \delta = (C_{Na^+}^{\beta} - \delta)^2$$

هنگامی که از معادله بالا برای δ استفاده می‌شود از معادله‌های زیر تعادل غلظت نهایی و عملکرد غلظت اولیه بدست می‌آید:

$$\begin{aligned} \alpha: C_{Na^+}^{\alpha} &= C_{Na^+}^{\alpha} + \delta & C_{Cl^-}^{\alpha} &= \delta & C_{R^-}^{\alpha} &= C_{R^-}^{\alpha} \\ \beta: C_{Na^+}^{\beta} &= C_{Na^+}^{\beta} - \delta & C_{Cl^-}^{\beta} &= C_{Cl^-}^{\beta} - \delta & C_{R^-}^{\beta} &= 0 \end{aligned}$$

با دوباره مرتب نمودن معادله δ داخل کادر ما به میزان مصرف کلرید سدیم اصلی در β که به نسبی α منتقل می‌شود پس می‌بریم:

$$\frac{\delta}{C_{Na^+}^{\beta}} = \left(2 + \frac{C_{Na^+}^{\alpha}}{C_{Cl^-}^{\beta}} \right)^{-1}$$

همچنین فشار اسمزی به صورت زیر بدست می‌آید:

$$\pi = 2RT (C_{Na^+}^{\alpha} - C_{Cl^-}^{\beta} + 2\delta)$$

بنابراین در هنگام تعادل غلظت Na^+ نباید همان هر طرف را که ما برای جمع درون Cell (باطری) با اختلاف پتانسیل الکتریکی عبوری از غشاء در نظر گرفت. این اختلاف پتانسیل الکتریکی $\Delta\phi$ به وسیله معادله Nernst بدست می‌آید:

$$\Delta\phi = \frac{RT}{NA e Z_{Na^+}} \ln \frac{a_{Na^+}^\beta}{a_{Na^+}^\alpha}$$

در بالای جا نگاه برابری اکتیویته در غلظت و همچنین استفاده از رابطه δ درون کادر رابطه Nernst به صورت زیر درمی‌آید:

$$\Delta\phi = \frac{RT}{NA e Z_{Na^+}} \ln \frac{C_{Na^+}^{\beta}}{C_{Na^+}^{\alpha} + C_{Na^+}^{\beta}}$$

Z_{Na^+} ظرفیت یون سدیم (+1) e بار الکترون و NA ثابت آووگادرو است. این نتایج

(وردیگر مبنای متساوی مورد بحث) دارای اهمیت های زیادی در زمینه های بیولوژی و دارویی برای حیوانات و انسانها تعداد متغیر زیادی برای بخش های گسبه نفوذی بیان می شود. علاوه بر آن این نتایج در فرایندهای جداسازی صنعتی که از بخش های باردار استفاده می کنند اهمیت بیانی می کنند. به عنوان مثال الکترو لیز و اسفر معکوس.

تئوری ملگولی حالت های متناظر:

اساس تئوری حالت های متناظر توسط واندر والس پایه گذاری شد که در نقاط بحرانی داریم: $\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_T = 0$

بر اساس آنچه در بالا گفته شد رابطه PVT را بنیان نهاد و عملکرد آن به صورت زیر است:

$$F(T_r, P_r, V_r) = 0 \quad \boxed{T_r = \frac{T}{T_c} / P_r = \frac{P}{P_c} / V_r = \frac{V}{V_c}}$$

این رابطه برای تمامی مواد و فازها قابل قبول است و بر اساس روابط ترمودینامیکی نوشته می شود که

$$\Gamma = \frac{A}{P^n} - \frac{B}{r^m} \quad \text{رابطه آن به صورت روبرو است:}$$

در این رابطه متغیر مستقل ۲ است و اگر بخواهیم آن را به بعد دیگر بگیریم داریم:

$$\frac{\Gamma_i}{\varepsilon_i} = F\left(\frac{r}{\delta_i}\right) \quad \text{فاصله بین ملگولی ملگولهای مورد بررسی} \rightarrow \delta_i$$

نویسه

$\frac{\Gamma_i}{\varepsilon}$ انرژی پتانسیل کاهش یافته است. پارامتر $\left(\frac{r}{\delta_i}\right)$ نیز به عنوان فاصله کاهش یافته مطرح می شود.

از طریق این تابع F خواص Configuration مورد بررسی قرار می گیرد. پیدا کردن این خواص از طریق ترمودینامیک

آماري بدست می آید که در آن با کمک خواص میکروسکوپی به خواص ماکروسکوپی بررسی می شود. همه

پارامترهای مکانیکی آماري بر اساس Q که Canonical Partition Function است و عملیات

خواص را بر حسب یک خاصیت استفاده می شود. این عملگر برای یک جزء تعریف و بعد برای کل

بسط داده می شود که معمولاً برای یک جمعیت تعریف می شود و بعد توده و خواص را برای کل جمعیت

مورد بررسی قرار می دهند. ensemble یک سیستم تصوری است که تمام آن توده خواص یکسان دارد.

و تمام تعاریف را برای آن می گویند و بعد خواص آن را به کل تعمیم می دهیم. حوزه آن ترمودینامیک آماري

است. جمعیت هایی که تعریف می شود یک سیستمی است که مجموعه آن را به تعداد اعضاء مشخص تعریف

می شود و ۲ نوع هستند:

① Canonical ensemble: در آنها دما و تعداد و حجم ثابت ثابت دارند (T, N, V)

② micro Canonical ensemble: در این ترمودینامیک N, E, V ثابت دارند

ولی دمای ثابت ندارند و برای آن P_i^* را می توان به صورت زیر نوشت:

$$P_i^* = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

احتمال اینکه سیستم در حالت کوانتوم i قرار گیرد و E_i مقادیریکه هستند و برای β داریم:

$$\beta = \frac{1}{KT}$$

ثابت بولتزمنان: K

E_i می تواند بر اساس خواست ترمودینامیک مختلف باشد. برای موارد Canonical ensemble

$$E=U = \sum_i P_i^* E_i = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

به صورت زیر تعریف می شود:

همچنین برای micro canonical ensemble به صورت زیر تعریف می شود:

$$Q = \sum e^{-\beta E_i}$$

در رابطه روبرو β وابسته به T و E_i وابسته به V و N هستند

برای نتیجه کلی نیز می توان نوشت:

$$E=U = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{V,N}$$

بر اساس آن می توان پارامترهای مهم ترمودینامیک را تعریف کرد که عبارتند از:

$$S = k \left[\ln Q + \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T} \right)_{V,N} \right]$$

« آنتروپی »

$$H = kT \left[\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T} \right)_{V,N} + \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_{T,N} \right]$$

« آنتالپی »

$$A = -kT \ln Q$$

« انرژی آزاد هلمهولتز »

$$G = -kT \left[\ln Q - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_{T,N} \right]$$

« انرژی آزاد گیبس »

معمولاً Canonical ensemble به ۲ بخش اساسی تقسیم می شود:

بخش اول ← به حرکات لرزشی و زاویه ای که مولکول دارد بستگی دارد (Q_{int})

بخش دوم ← به سرعت حرکت مولکول وابسته است (Q_{trance})

برای مقدار Q که در بالا مطرح شد داریم:

$$Q = Q_{int} + Q_{trance} \begin{cases} Q_{int} \Rightarrow V, T \text{ Internal Contribution « سهم داخلی »} \\ Q_{trance} \Rightarrow N, T, V \text{ Translational Contribution « سهم انتقالی »} \end{cases}$$

در رابطه برای Q نوشتیم Q_{trance} در آن انرژی پتانسیل مورد بررسی قرار می گیرد.

این رابطه برای مولکولهای تک اتمی مثل آرگون صدق می کند. همچنین برای مولکولهای مثل CO_2 و مولکولهای به

شکل کروی نیز صدق می کند ولی برای الکها و مولکولهای خطی و مولکولهای با پیوند هیدروژنی به هیچ وجه صدق

نمی کند. بنابراین بخش انتقالی را به ۲ قسمت تقسیم کرده اند که Q_{trance} عبارتست از:

$$Q_{trance} = Q_{kin} \cdot Z_n(N, T, V)$$

در این رابطه مقادیر Q_{kin} و Z_n به صورت زیر تعریف می گردد:

$$Q_{kin} = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}N} \frac{1}{N!}$$

← ثابت بولتزمن k
← ثابت پلانک h

$$Z_n = \int \dots \int \exp \left[- \frac{\Gamma(r_1, r_2, \dots, r_N)}{kT} \right] dr_1 \dots dr_N$$

Q_{trans} تابع حجم و تعداد است. مقدار Z_N که به آن Configuration Partition function می‌گویند. برای گاز ایده آل $Z_N = V^N$ می‌شود. دلیل این مسئله به خاطر این است که $T=0$ بنابراین در عبارت Z_N که در انتهای صفحه قبل بیان شد جمله \exp برابر با صفر می‌شود و در نتیجه Z_N به تعداد N دفعه بر روی حجم انگارال می‌گیرد. بر اساس آن معادلات حالت به صورت زیر بیان می‌گردد:

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} = kT \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{T,N}$$

در رابطه Q مقدار Q_{int} تابعیت حجم ندارد و در Q_{trans} هم فقط Z تابعیت حجم دارد. بنابراین در هر مولکول تابع وابسته به Z_N است. آن یک نوع تعریف برای Canonical ensemble است.

برای رسیدن به تئوری مولکولی حالت متناظر حید فرس لازم است:

① معادله $Q = Q_{\text{int}} + Q_{\text{trans}}$ صدق نکند.

② رابطه صورت زوبرو بنویسیم:

③ انرژی پتانسیل total را مجموع آن‌ها در نظر می‌گیریم:

④ بتوانیم انرژی پتانسیل هر حقیقت مولکول را به ترتیب زیر بنویسیم:

$$Q_{\text{trans}} = Q_{\text{kin}} \cdot Z_N$$

$$T = \sum_{ij} T_{ij} (r_{ij})$$

$$\frac{T_{ij}}{\epsilon_i} = F \left(\frac{r}{\delta_i} \right)$$

اگر همه شرایط برقرار باشد Z_N را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$Z_N = \int_{V/6^3} \dots \int \exp \left[-\frac{\epsilon}{kT} \sum F \left(\frac{r_{ij}}{\delta} \right) \right] d \left(\frac{r_1}{\delta^3} \right) \dots d \left(\frac{r_N}{\delta^3} \right)$$

در این صورت Z_N به صورت زیر در می‌آید:

$$Z_N = \int_{V/6^3} Z_N^* \left(\frac{kT}{\epsilon}, \frac{V}{\delta^3}, N \right) d \left(\frac{r}{\delta^3} \right)$$

Z_N^* یک ثابت جهانی است

از این و انرژی هلمهولتز Configurational به صورت زیر بدست می‌آید:

$$A^{\text{Conf}} = -kT \ln Z_N$$

به عبارت دیگر می‌توان این انرژی هلمهولتز را بدین ترتیب نوشت:

$$A^{\text{Conf}} = -kT \ln Z_N = N \psi(T, v) \quad \left[v = \frac{V}{N} \right]$$

در این رابطه Z_N به صورت زیر است:

$$Z_N = 6^{3N} \left[Z_N^* \left(\frac{kT}{\epsilon}, \frac{V}{N\delta^3} \right) \right] \rightarrow \frac{P}{VKT} = \left(\frac{\partial \ln Z^*}{\partial V} \right)_{T,N}$$

← حجم بی‌توجه ← دما بدون بعد

اگر مقدار \tilde{P} و \tilde{V} و \tilde{T} را به صورت زیر تعریف کنیم:

$$\tilde{T} = \frac{kT}{\epsilon} \quad \tilde{V} = \frac{V}{N\delta^3} \quad \tilde{P} = \frac{P\delta^3}{\epsilon} \Rightarrow P = F^*(\tilde{T}, \tilde{V})$$

در F^* بستگی به $F_{ij}(r_{ij})$ دارد تئوری مولکولی حالتی متناظر با هم به معادله \tilde{P} مربوط می‌شود. تعداد پارامترهای آن نیز بستگی به تعریف دارد.

اگر رابطه گفته شده در صفحه قبل را در رابطه واندرالس استفاده کنیم معادلات زیر حاصل می شود:

$$* \frac{\epsilon}{k} = C_1 T_c \quad * \frac{1}{3} \pi N_A \delta^3 = C_2 V_c \quad * \frac{\epsilon}{\delta^6} = C_3 P_c$$

با تعاینه خواص میکروسکوپی با ماکروسکوپی به روابط بالا رسیدیم (در روابط بالا سمت راست خواص ماکروسکوپی و سمت چپ تساوی خواص میکروسکوپی را شامل می شود) در روابط بالا C_1 و C_2 و C_3 ثابتهای جابجایی هستند.

همچنین از رابطه Lennard Jones به این نتایج رسیده ایم:

$$\text{Lennard Jones} \begin{cases} C_1 = 0.177 \\ C_2 = 0.175 \\ C_3 = 7.42 \end{cases} \longrightarrow Z_c = 0.29 \quad \text{ضریب تراکم پذیری}$$

(حتی اهمیت دارد)

چون اگر C_1 و C_2 و C_3 را در رابطه $Z_c = \frac{PV}{RT}$ قرار دهیم به بالایی رسیدیم. اصولاً هر مولکولی که از «Lennard Jones» پیروی می کند دارای $Z_c = 0.29$ است که هیدروکربنهای از این دسته هستند با استفاده از این روابط قوانین اختلاط را تعریف کردند و خواص بیخ مولکولی را تعریف می کنند و برای Z_c متوسط هندسی بیخ اول را در نظر می گرفتیم و برای Z_c متوسط حسابی را در نظر می گرفتیم:

$$Z_{ij} = \sqrt{Z_i \cdot Z_j} \quad \delta_{ij} = \frac{\delta_i + \delta_j}{2}$$

همچنین برای محاسبه حجم $V_{c,ij}$ به صورت زیر عمل می کنیم:

$$V_{c,ij} = \left[\frac{1}{3} (V_{c,i}^{1/3} + V_{c,j}^{1/3})^3 \right]^3$$

اگر مقادیر Lennard Jones صادق باشند، همه این روابط برقرار است. وقتی مولکول پیچیده می شود ضریب ω یا acentric factor یا ضریب بی مرکزی یا اعتری است که برای مولکول ساده به مولکولهای پیچیده ربط می دهند که اولین بار شخصی به نام Pitzer تعریف کرد که طبق تعریف ضریب بی مرکزی عبارتست از:

$$-\omega = -\log \left(\frac{P^{sc}}{P} \right) - 1$$

اگر سیال ایده آل باشد، ضریب بی مرکزی صفر است. همچنین اگر مولکول ساده نیز باشد مقدار این ضریب

Table 4-14 Acentric factors.

Molecule	ω	Molecule	ω
CH ₄	0.008	C ₆ H ₆	0.212
O ₂	0.021	CO ₂	0.225
N ₂	0.040	NH ₃	0.250
CO	0.049	CFCl ₃	0.188
C ₂ H ₄	0.085	n-C ₆ H ₁₄	0.296
C ₂ H ₆	0.098	iso-C ₈ H ₁₈	0.303
CF ₄	0.191	H ₂ O	0.344
n-C ₄ H ₁₀	0.193	n-C ₈ H ₁₈	0.394

بسیار کم خواهد شد. در جدول روبرو ضرایب

بی مرکزی ω برای چند مولکول بیان شده است و دیده می شود که این ضرایب مقدار مثبتی ندارند. هر چه پیچیده تر باشد به سمت مثبت می رود و براساس آن ضریب تراکم پذیری برای ترکیبات پیچیده عبارتست از:

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

در رابطه بالا $Z^{(0)}$ را برای مولکول ساده یا $\omega = 0$ و مقدار $Z^{(1)}$ را برای انحراف رفتار از حالت مولکول ساده ($\omega = 0$) یا مولکول ساده مورد بررسی قرار می گیرد.

معادله Lee-kesler به صورت زیر تعریف می شود:

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(1)}} [Z^{(1)} - Z^{(0)}]$$

$Z^{(0)}$: ضریب تراکم پذیر برای سیال
 $Z^{(1)}$: ضریب تراکم پذیر برای سیال مبنی

برای رابطه BWR برای حالت تصحیح شده عبارتست از:

$$Z = \frac{P_R V_R}{T_R} = 1 + \frac{b^*}{V_R} + \frac{c^*}{V_R^2} + \frac{d^*}{V_R^3} + \frac{C_f}{T_R^3 V_R^3} \left[\beta + \frac{\gamma}{V_R} \right] \exp\left(\frac{-\gamma}{V_R}\right)$$

در رابطه بالا مقادیر ثابت به صورت زیر تعریف می شود:

* b^* و c^* و d^* همگی تابع T_R می باشند.

* C_f ، β و γ برای سیالات ساده (مثل آرگون) و سیالات Reference مثل (n-Octan) تعریف می گردد.

تذکره

آنچه از صفحه ۲۹ جزوه تا اینجا گفته شده است. مربوط به فصل چهارم کتاب ترمودینامیک Prausnitz است. سعی شده که تمام عبارات این فصل در جزوه گفته شود ولیکن به دلیل حجم بالای مطالب بعضی قسمتها گفته نشده است که باید آنها را در کتاب مطالعه بفرمایید:

قسمت ۷-۴: نیروهای ویژه شبیبایی صفحه ۷۸

قسمت ۸-۴: پیوند هیدروژنی صفحه ۸۱

قسمت ۹-۴: الکترون پذیرنده Donor-Electron برای ترکیب صفحه ۸۸

قسمت ۱۰-۴: نیروی درونی Hydrophobic صفحه ۹۴

در ادامه مطالبی که گفته می شود متعلق به فصل پنجم کتاب Prausnitz است.

* فوکاسیته مخلوط گازی:

ما فوکاسیته را اگر در مخلوط گازی مورد بررسی قرار دهیم رابطه زیر همیشه برای آن برقرار است:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0}$$

این رابطه شامل همه موارد اعم از جامد و مایع و گاز ایده آل و... است ولی کاربردی نیست و با ساده سازی

آن در شرایط خاص استفاده کردیم. به عنوان مثال در فاز α و β داریم:

$$\alpha: \mu_i^\alpha - \mu_i^{0\alpha} = RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{0\alpha}}$$

$$\beta: \mu_i^\beta - \mu_i^{0\beta} = RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{0\beta}}$$

$$f_i^\alpha = f_i^\beta$$

اگر حالتی استاندارد را برای آن در نظر بگیریم داریم:

اگر حالتی استاندارد ۲ فاز یکیان نباشد این رابطه برقرار است و برای حالتی ایده آل و غیر ایده آل آن صادق است

برای بدست آوردن فوکاسیته در گذشته از روابط PVT استفاده می کردیم (رجوع کنید به صفحات ۱۲ تا ۱۹ جزوه)

در گروه V معادله فوکاسیته به صورت زیر بدست می آید:

$$V = f(T, P, \dots)$$

$$\ln \phi_i = \ln \frac{f_i}{y_i P} = \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{V}_i - \frac{RT}{P}) dP$$

در این رابطه برای عبارت \bar{V}_i داریم:

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

در گروه P فوگاسیه به صورت زیر بیان می شود:

$$P = f(V, T, \dots)$$

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)$$

برای مخلوطها رابطه بر حسب فشار مناسب تر است. این معادلات فشار بر اساس معادلات حالت بدست می آید. این معادلات حالت نیز بستگی به نیروهای بین مولکولی دارد که در فصل ۴ کتاب Prausnitz بررسی شد (صفحات ۲۹ تا ۵۲ جزوه) ساده ترین حالت بررسی زمانی بود که

$$f_i = f_i^P \times y_i \quad \text{به صورت قانون فوگاسیه لوگمیس باشد که عبارتست از:}$$

قانون فوگاسیه لوگمیس از قانون Amagat سرچشمه می گرفت که مجموع مولار برابر حجم کل سیستم است و البته در فشار پایین تا حد متوسط کارایی داشت:

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

با فرض Amagat، $\bar{V}_i = V$ بنابراین حاصل انحراف صفر می شود. یا کمک قانون لوگمیس حجم پارشیال مولی برابر حجم مولی است که فوگاسیه هر جزء در مخلوط و در فشار و دما ثابت مخلوط استفاده

می شود. فرض می کنیم در مخلوط اختلاف فشار بسیار محدود و تقریباً صفر است. یا این کار می توان

ضریب فوگاسیه را بر عینای حالت خالص در نظر گرفت و ارتباطی با مخلوط در داخل مخلوط ندارد.

اگر سیستمی به صورت خالص در دما و فشار و ضریب فوگاسیه بدهند در مخلوط هم همان را بدهند

دلیلی نمی شود که درست نمی باشند. پس فرض Amagat لوگمیس همیشه درست نیست مگر اینکه

از لحاظ شکل و اندازه و قطبی و غیر قطبی بستگی به هم نداشته باشند. برای اینکه برای معادله لوگمیس بیان کنیم باید:

① فشار سیستم کم باشد که بتوان گاز را ایده آل فرض کرد. فاصله مولکولها هم آقدر زیاد باشد که برهمکنش آنها را صرف نظر کنیم

② $y_i = 1$ باشد، عبارت دیگر ناخالصی زیاد باشد تا اثرات برهمکنش مولکولهای غیر یکسان بر روی نیروهای تأثیر نداشته باشد.

③ خواص مولکولی مولکولهای غیر همسان به هم دیگر نزدیک باشد مثل CO و N₂ و همچنین بوزن و تلوگمیس.

اگر شرایط برقرار نباشد استفاده از قانون لوگمیس را نداریم. حالا طبیعی است که این شرایط برقرار نباشد در

فشارهای بالا بررسی کنیم و یا غلظت کمتر از ۹۰٪ باشد. همچنین خواص مواد نزدیک نباشد، بنابراین

باید به معادلات با پایه و اساس تئوری مراجعت کرد و معتبرترین معادله حالت معادلاتی معادله ویرنال است.

* معادله حالت ویرنال:

معادله ویرنال را می توان برای ۳ جمله در نظر گرفت و در فشارهای بالاتر نیاز به ضرایب بالاتری داریم.

معمولاً اگر ۵ جمله ای ویرنال را بررسی کنیم برای تمام فازها قابل معادله است که می توان بر حسب حجم یا فشار نوشت

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad \text{بر اساس حجم}$$

ردانسیه

تابقای معادله ویرنال فقط تابع دما هستند و تابع فشار و حجم نیست:

$$\Rightarrow Z = \frac{PV}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad \text{بر اساس فشار}$$

بی B با B' و C با C' و ... اگر بینهایت جمله را در کنار هم قرار دهیم روابط زیر حاصل می گردد:

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

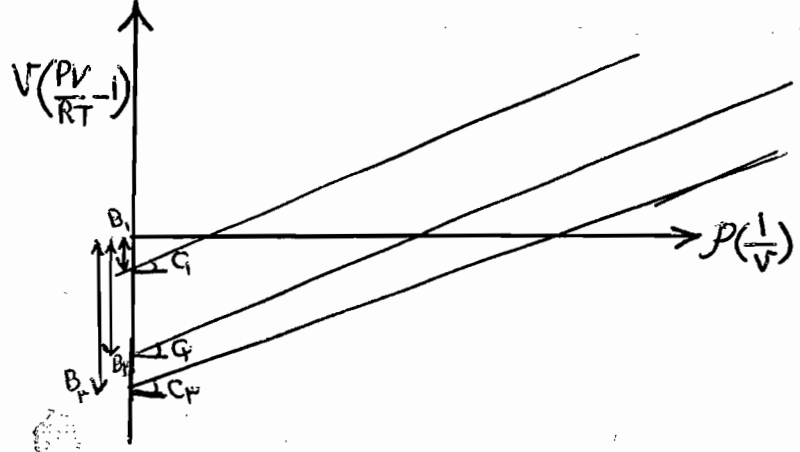
اگر جمله ویریا را داشته باشیم و تساوی انتقادی صغفه قبل بدست نمی آید و تنها در بینهایت جمله صادق است. برای پیدا کردن هر ضریب باید با کمک اطلاعات PVT عمادیر هدی را بدست آورد که این حالت

$$B = \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T \quad \boxed{\text{در دمای ثابت}} \quad \text{هدی به صورت روبرو است:}$$

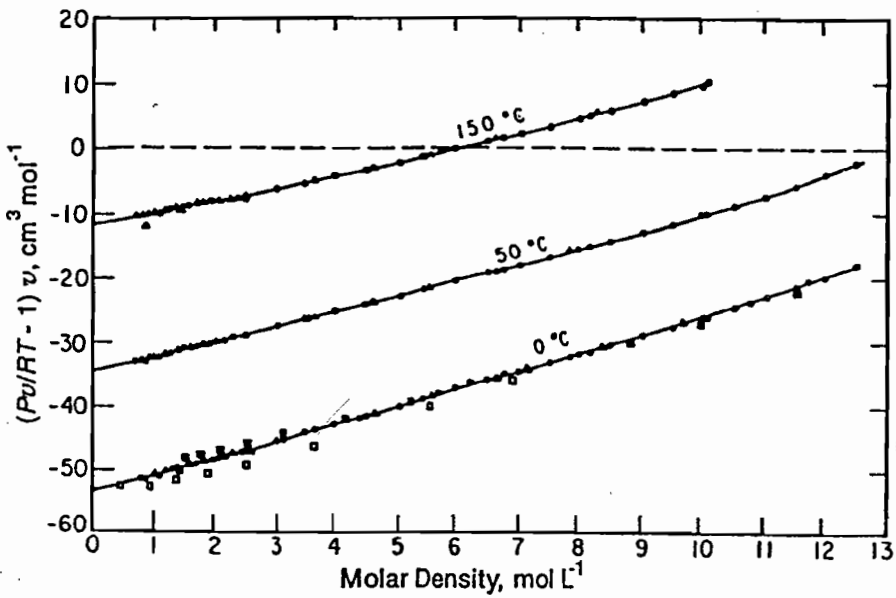
$$C = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{1}{P^2} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial P^2} \right)_T$$

تجربه نشان داده است که تا حدود نصف دانسیته بحرانی معادله ۲ جمله ای ویریا جواب می دهد. تا $\frac{3}{4}$ دانسیته بحرانی ۳ جمله ای ویریا و برای ماکولهای قطبی و آنهایی که باندهیدروژنی دارند صادق نیست و باید از جملات بیشتر ویریا استفاده کنده. اگر قصد استفاده از معادلات ویریا ۲ جمله ای را داریم، استفاده از معادله به فرم P مناسب تر است. اگر از معادله ۳ جمله ای هم استفاده می کنیم استفاده به فرم V مناسب تر است. فرض کنید یک سری اطلاعات T و V و P داریم و ضرایب را برای ماده خاصی حساب کنیم. کاری که انجام می دهیم این است که برای اطلاعات V داریم:

برای ۲ جمله ای $Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} \Rightarrow V \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right) = B + \frac{C}{V}$

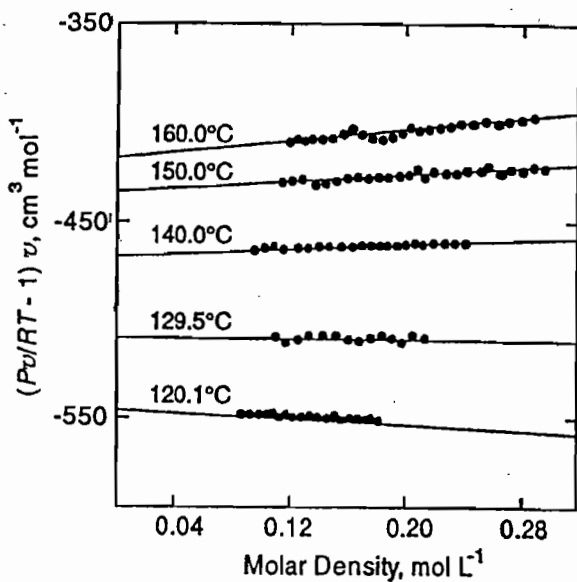


اگر اطلاعات PVT را که داریم در یک نمودار به صورت روبرو رسم کنیم داریم: (نمودار کاملاً فرضی و غیر واقعی است) هر کدام از این خطوط دارای عرض از مبدأ B_1, B_2, B_3 است که شیب C_1 و C_2 و C_3 دارد و شیب همه آنها متفاوت است. با افزایش دما مقدار B افزایش می یابد و قدر مطلق آن کاهش می یابد چون B مثبتی است. افزایش B با افزایش دما به خاطر همگنش دو مولکول همسایه است و معمولاً $C > 0$ است. اگر از همین روش استفاده کنید شیب اصلی در مبدأ است.



در نمودار روبرو داده های P, V, T برای متان به منظور محاسبه ضرایب B و C ویریا نمایش داده شده است. این اطلاعات بر حسب مولار است و در مبدأ شیب آن رسم شده است.

اگر برای مخلوط بنواسیم حساب کنیم همین کار را می‌کنیم، معنی هم باید برای دعای ثابت و هم ترکیب در صد ثابت در نظر گرفت که باید B و C را داشته باشیم و اگر ترکیب عوض شود B و C جدید داریم. علاوه بر اینکه P ثابت باشد ترکیب در صد هم باید ثابت باشد. در شکل زیر داده‌های PVT را برای مخلوط متیل استات و متانول برای بدست آوردن ضرایب دوم و سوم ویرال برای مخلوطهای تقریباً برابر نمایش داده شده است:



مخلوط ۵۰٪ - ۵۰٪ است و همان اطلاعات است و هر چه دعا بالا تر برود قدر مطلق B کاهش می‌یابد. اگر اطلاعات P-V-T نداشته باشیم، از طریق ترمودینامیک آماری هم می‌توان ضریب دوم را حساب کرد. مثلاً در معادله تعادل اگر بنواسیم ضریب B را حساب کنیم از رابطه زیر استفاده می‌کنیم:

$$B = 2 \pi N_A \int_0^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{f(r)}{kT}}\right) r^2 dr$$

همچنین برای C می‌توان نوشت:

$$C = \frac{8 \pi^2 N_A^2}{3} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_{|r_{12}-r_{13}|}^{r_{12}+r_{13}} f_{12} f_{13} f_{23} r_{12} r_{13} r_{23} dr_{12} dr_{13} dr_{23}$$

$$f_{ij} = \exp\left[\frac{-f_{ij}}{kT}\right] - 1$$

مقدار فوگاسیته به صورت روبرو است:

اگر تابع انرژی پتانسیل صفر باشد $f=0$ می‌شود و در نتیجه B و C هم صفر می‌شود که برای قانون گاز ایده‌آل بدست می‌آید. هر چه $|f|$ بیشتر باشد، B بزرگتری دارد چون B انحراف از حالت ایده‌آل مولکول نزدیک به هم است:

$$|f| = Br$$

در مولکول کوچک Γ فقط تابعیت ۲ دارد که در مولکولهای پیچیده تر تابع زاویه هاهم خواهد بود. بنابراین برای مولکولهای بزرگ قابل قبول نیست. معادله ویرال قابل تعمیم به مخلوط است به عنوان مثال برای مخلوط ۲ جرمی داریم:

$$\text{رابطه کلی} \Rightarrow B_{ij} = 2 \pi N_A \int_0^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{f_{ij}(r)}{kT}}\right) r^2 dr$$

$$\text{مخلوط ۲ جرمی} \Rightarrow B = y_1^2 B_{11} + y_2^2 B_{22} + 2 y_1 y_2 B_{12}$$

برای معادله B مخلوط چند جرمی نیز داریم:

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$$

و برای مخلوط چند جرمی به صورت زیر می‌باشد:

$$C = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k e_{ijk}$$

C معروف غیران انحراف از ایده‌آل ۳ مولکول است که داریم:

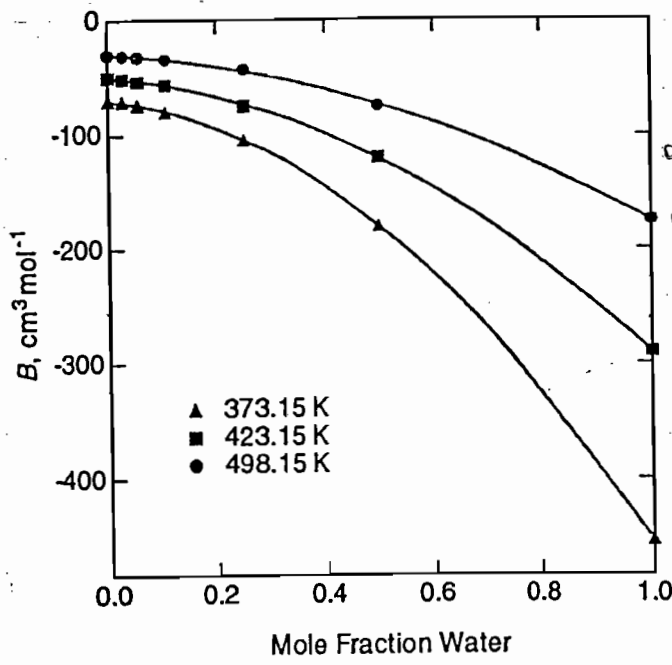
$$C = y_1^3 C_{111} + 3 y_1^2 y_2 C_{112} + 3 y_1 y_2^2 C_{122} + y_2^3 C_{222}$$

معمولاً اگر $0.175 < y_i < 0.25$ باشد خوب جواب می‌دهد و C_{ijzk} به صورت زیر حساب می‌شود:

$$C_{ijzk} = \frac{-11 \pi^2 N_A^2}{3} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{|r_{ij}-r_{ik}|}^{r_{ij}+r_{ik}} f_{ij} f_{ik} f_{jk} r_{ij} r_{ik} r_{jk} dr_{ij} dr_{ik} dr_{jk}$$

و ویژگی خوب معادله ویریا آن است که می‌توان اطلاعات ماده خالی را به مخلوط و عاده مخلوط را به خالی ارتباط داد:

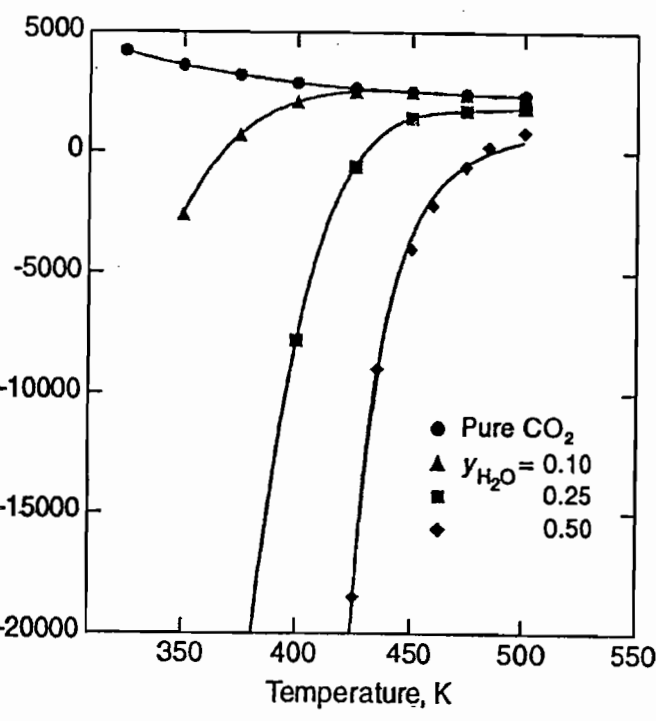
$$\lim_{y_i \rightarrow 0} \left(\frac{\partial B}{\partial y_i} \right)_T = 2(B_{ij} - B_{ii}) \quad \lim_{y_i \rightarrow 0} \left(\frac{\partial C_{mix}}{\partial y_i} \right)_T = 3(C_{iij} - C_{iii})$$



در شکل زیر نمودار ضریب دوم ویریا برای سیستم مخلوط CO_2 و H_2O بر حسب مولهای مصرفی آب در دماهای مختلف رسم شده است. اگر در مخلوط ۲ جزئی بخواهیم تغییرات مخلوط به y_i را به عنوان مثال CO_2 (i) و برای H_2O (j) شیب این خطوط در نقطه صفر (مورد B) در دمای خاص $2(B_{ij} - B_{ii})$ می‌شود که می‌توان B_{ii} و B_{ij} را بدست آورد یعنی از اطلاعات مخلوط به ماده خالی و از اطلاعات ماده خالی به ماده مخلوط خواهیم رسید.

علاوه بر نمودار فوق در شکل زیر نمودار ضریب سوم ویریا برای سیستم مخلوط CO_2 و H_2O بر حسب دما برای مولهای مختلف مصرفی رسم شده است.

برای CO_2 و H_2O ضریب سوم ویریا که به صورت تابعی از دما رسم شده است که این مقادیر شامل CO_2 خالی و ۱۰٪ و ۲۵٪ و ۵۰٪ است. در حالت خالی و حالت مخلوط روند کاری فرق می‌کند و همین مسئله را غیر قابل پیش بینی می‌کند. برای تعیین فولانتیه یک راه استفاده از اطلاعات PVT و معادلات حالت است که بهترین آن ویریا می‌باشد. برای تعیین معادله حالت از طریق ویریا فرض می‌کنیم Z و B و C مخلوط به صورت زیر تعریف شده باشند:



برای CO_2 و H_2O ضریب سوم ویریا که به صورت تابعی از دما رسم شده است که این مقادیر شامل CO_2 خالی و ۱۰٪ و ۲۵٪ و ۵۰٪ است. در حالت خالی و حالت مخلوط روند کاری فرق می‌کند و همین مسئله را غیر قابل پیش بینی می‌کند. برای تعیین معادله حالت از طریق ویریا فرض می‌کنیم Z و B و C مخلوط به صورت زیر تعریف شده باشند:

$$Z_{مخلوط} = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B_{mix}}{V} + \frac{C_{mix}}{V^2}$$

$$B_{mix} = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$$

$$C_{mix} = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k C_{ijk}$$

همچنین رابطه‌ای که برای ضریب فرکانسیته داریم عبارتست از:

$$\ln \phi_i = \ln \frac{f_i}{y_i P} = \frac{1}{RT} \left\{ \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial x_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV \right\} - \ln Z$$

اگر در این رابطه مقادیر را بر حسب معادله حالت ۳ جمله‌ای قرار دهیم داریم:

$$\ln \phi_i = \frac{2}{V} \sum_j y_j B_{ij} + \frac{3}{2V^2} \sum_j \sum_k y_j y_k C_{ijk} - \ln Z_{خلوط}$$

این عبارت تا نزدیکی $\frac{3}{P}$ دانسیته یعنی تقریباً است به ما نند خود معادله ویریا ۳ جمله‌ای و این عبارت برای همه مواد صادق است به جزء موادی که باندهای شیمیایی خاص داشته باشند. اگر ترکیب ۲ جزئی داشته باشیم، داریم:

$$\ln \phi_1 = \frac{2}{V} [y_1 B_{11} + y_2 B_{12}] + \frac{3}{2V^2} [y_1^2 C_{111} + 2y_1 y_2 C_{112} + y_2^2 C_{222}] - \ln Z_{خلوط}$$

$$\ln \phi_2 = \frac{2}{V} [y_2 B_{22} + y_1 B_{12}] + \frac{3}{2V^2} [y_2^2 C_{222} + 2y_1 y_2 C_{122} + y_1^2 C_{111}] - \ln Z_{خلوط}$$

اگر عبارت ۲ جمله‌ای به جای ۳ جمله‌ای استفاده کنیم عبارت ۲ سیگما داره در رابطه $\ln \phi_i$ حذف می‌شود و اگر $C=0$ باشد معادله ویریا را از اول به صورت زیر می‌نویسیم:

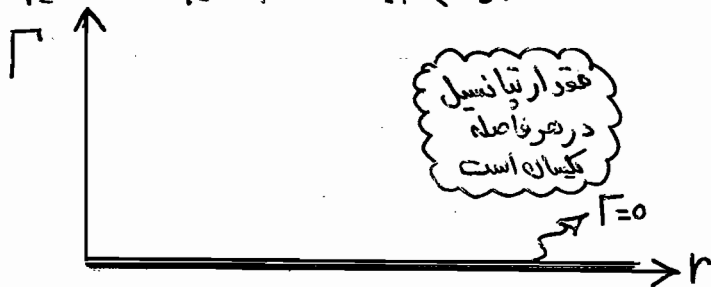
$$Z_{خلوط} = 1 + B'_{خلوط} P \rightarrow \ln \phi_i = \left[2 \sum_j y_j B'_{ij} - B'_{خلوط} \right] \frac{P}{RT}$$

نوشتن این رابطه معقول‌تر از حذف عبارت ۲ سیگما داره در رابطه $\ln \phi_i$ (از بالای صفحه دومی رابطه)

است. معادله ویریا ۲ جمله‌ای تا نصف دانسیته یعنی به معادله خوب می‌دهد و باید از روابط انگلیسی در توابع پتانسیل استفاده کرد. در بررسی حالت خالص در محلولی که از اول تشکیل شده و رقیق دارد به صورت روبرو است:

$$\ln \phi_i^{\infty} = \frac{2 B_{ij}}{V_{خالص}} - \ln Z_{خالص}$$

برای رقیق از این روش برای محاسبه ضریب فرکانسیته استفاده می‌شود. اگر از تابع پتانسیل که در فصل ۴ کتاب Prausnitz (صفحات ۲۹ تا ۵۲ جزوه) بیان شده بخواهیم استفاده کنیم



هودار پتانسیل در هر فاصله یکسان است

ساده ترین نوع پتانسیل مربوط به گاز ایده آل است که برای گاز ایده آل $\Gamma(r)$ به صورت روبرو آید:

در روابط گفته شده به جای $\Gamma=0$ مقادیر B و C و D همگی صفرند در نتیجه $\frac{PV}{RT} = 1$

برای تمام آنها $B=C=D=0$ و $\Gamma=0$

هودار تابع انرژی انرژی را اگر برای

کره های صلب در نظر بگیریم به صورت روبرو می‌شود:

$$\Gamma = \begin{cases} 0 & r > \delta \\ \infty & r \leq \delta \end{cases}$$



برای مواقع $r \ll \delta$ با قراردادن در روابط گفته شده داریم:

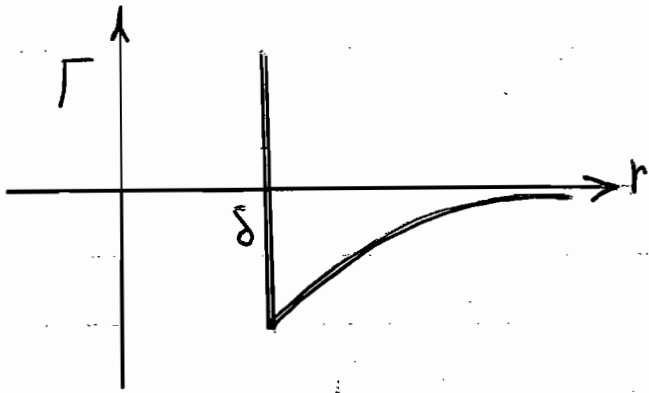
$$B = \frac{2}{3} \pi N_A \delta^3 \quad B_{ij} = \frac{2}{3} \pi N_A \left(\frac{\delta_i + \delta_j}{2} \right)^3$$

این نحوه پیدا کردن ضریب دوم ویرال تابع دمانیسیت و ایراد اصلی معادله این است که وابسته به δ می باشد.

تابع پتانسیل دیگر، تابع Sutherland

می باشد که توانسیل آن عبارتست از:

$$\Gamma = \begin{cases} \infty & r \leq \delta \\ -\frac{K}{r^6} & r > \delta \end{cases}$$



$$\Gamma = 14\epsilon \left[\left(\frac{\delta}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\delta}{r} \right)^6 \right]$$

تابع پتانسیل Lennard-Jones به صورت زیر است:

نمودار این تابع پتانسیل نیز به صورت زیر است:

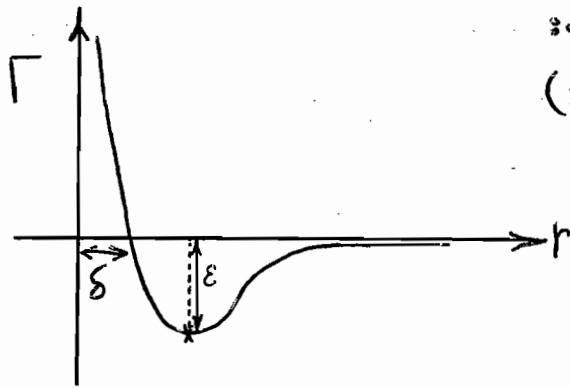
(برای کسب اطلاعات بیشتر به صفحه ۳۹ جزوه مراجعه کنید)

این تابع یک مشکل دارد که هیچ گاه به صفر نمی رسد و به

صورت معادله تابع انرژی است و همیشه هسته ها

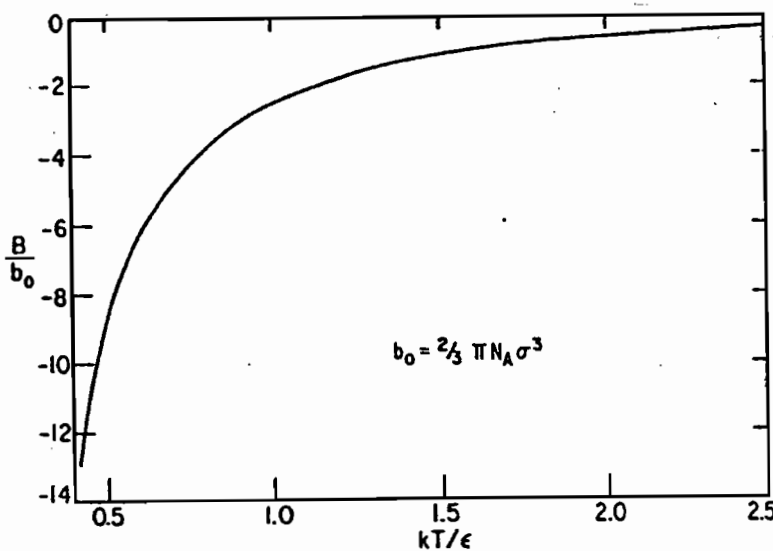
به هم می چسبند. وقتی فاصله آنها به اندازه δ شود

با افزایش فاصله حرکت نیروی جذب را پدید می کند



ولیکن هسته ها به هم نمی چسبند. تابع انرژی پتانسیل برای مولکولهای کوچک و قطبی خوب جواب می دهد

و برای بدست آوردن ضرایب ویرال از آن می توان با کمک روش تقریبی به ضریب دوم ویرال نسبت داد.



در شکل زیر معادلات ضریب دوم ویرال

با استفاده از معادله Lennard-Jones

را مشاهده می کنید. در معادله های مختلف

عوامل B گوناگونی داریم. همچنین

b_0 شش عاملی است. مقادیر ϵ و

σ را هم در جدول بالای صفحه بعد

داده شده است. بر اساس این

جدول ϵ و σ را بدست می آوریم

بعد از آن می توان با کمک روابط زیر مقدار kT/ϵ و b_0 را حساب کرد:

$$b_0 = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3$$

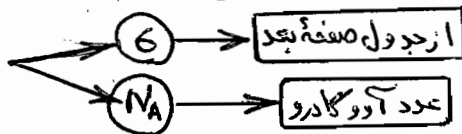
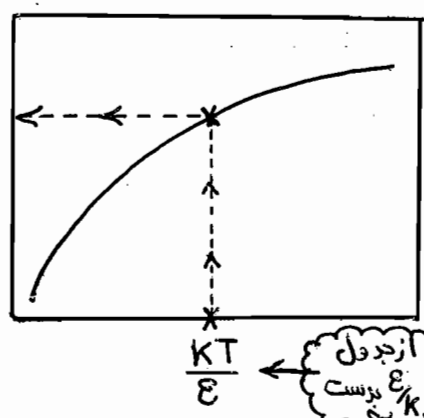


Table 5-1 Parameters for the Lennard-Jones potential obtained from second-virial coefficient data.⁵

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

سیس با کمک منحنی که برای تمام موادی که مولکول کوچک و ساده و قطبی دارد و با کمک b_0 مقدار

از جدول b_0 حساب شده



B را بدست می آوریم. به طور نمادین در شکل روبرو آنچه گفته شده نمایش داده شده است:

در نمودار روبرو هرچه B بزرگتر شود $\rightarrow B$ بیشتر میل می کند *

نویس

اگر در نمودار فوق بخواهیم B مخلوط را حساب کنیم با b_0 و ϵ متوسط را بدست می آوریم. ϵ مخلوط میانگین متوسط حسابی ϵ مخلوط میانگین متوسط هندسی خواهد شد. اگر ϵ و ϵ ماده مخلوط را هم داشته باشیم می توانیم ضریب ویریا را حساب کنیم.

T	B
—	—
—	—
—	—
—	—

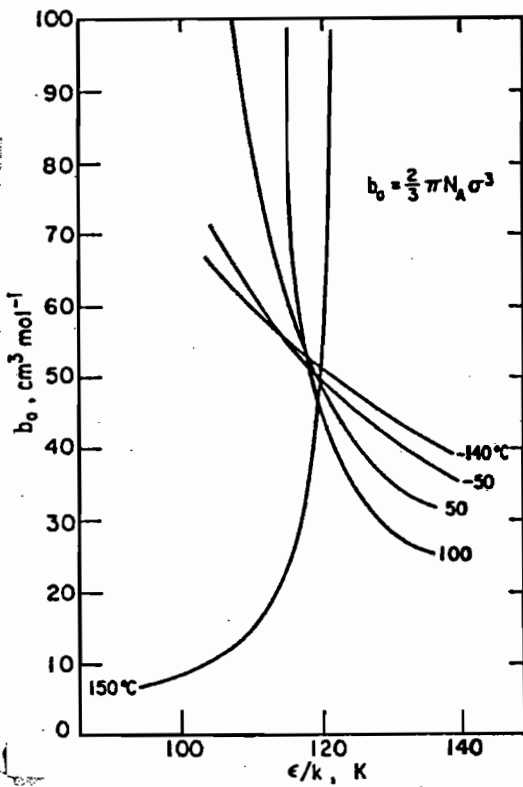
برای این منظور فرض کنید یک جدول می دارید که برای هر ماده یک مقدار B به ماده داده اند. برای مناسبه ϵ و ϵ با کمک مقادیر جدول روبرو بدین ترتیب عمل می کنیم:

قدم اول ← ما در اینجا ۳ مجهول T و ϵ و B داریم که تنها T و B مشخص هستند و ϵ را باید با دو

حساب کرد. بنابراین از جدول بالا یک ϵ و B انتخاب کرده و یک ϵ حدس می زنیم. این ϵ مقدار را در رابطه $\frac{KT}{\epsilon}$ قرار می دهیم. (K یک مقدار ثابت است)

قدم دوم ← از $\frac{KT}{\epsilon}$ که در بالا بدست آمد را خطی با B می کشیم مطابق شکل عیان صفحه به سوی منحنی

و بعد محور $\frac{B}{b_0}$ تقاطع می دهیم. مقدار B مشخص است بنابراین b_0 مقدارش تعیین می گردد.



قدم سوم ← وقتی b_0 مشخص شد یک نمودار بدست

اختصاصی مربوط به یک دعای به خصوص می شود.
 b_0 و $\frac{\epsilon}{k}$ ترسیم می کنیم که معنی این نمودار به بلور

قدم چهارم ← عملیاتی که در قدم سوم انجام دادیم برای

دعاهای دیگر نیز انجام می دهیم. شکل مقابل نمودارهای
 $(b_0$ و $\frac{\epsilon}{k})$ را برای دعاهای مختلف رسم نموده است.

قدم پنجم ← همانطور که ملاحظه می کنید در یک منطقه تعداد

برخورد معنی هاز یاد است. در این منطقه یک نقطه برخورد
 را انتخاب می کنیم. از این نقطه یک پای عمود به محور $\frac{\epsilon}{k}$ و
 یک پای عمود دیگر به محور b_0 متصل می کنیم.

قدم ششم ← با استفاده از $\frac{\epsilon}{kT}$ و همچنین b_0 مقدار B را بدست می آوریم.

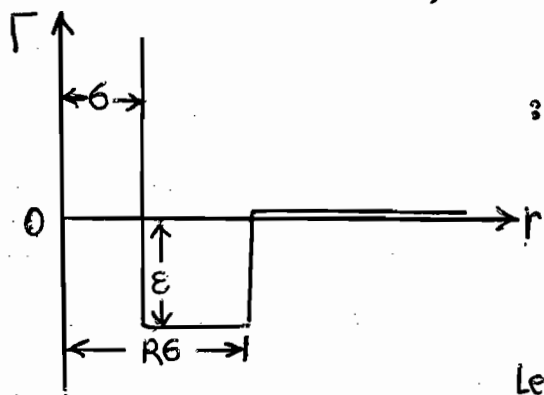
قدم هفتم ← مقدار B بدست آمده در مرحله ششم برای یک دعای خاص را با مقدار B جدول

مقایسه می کنیم. هر B مقدار B که کمترین میزان خطا نسبت به هم دیگر را داشته باشد به عنوان
 نقطه مناسب خطا انتخاب می کنیم.

نتیجه ← اگر در مرحله هفتم به B مورد نظر فرسیدیم مجدداً به قدم پنجم برمی گردیم و با یک نقطه
 دیگر عملیات گفته شده را تکرار می نمایم *

* تابع پتانسیل Square-well :

این تابع ۳ پارامتری است. همانطور که از اسم آن نیز پیداست، در شکل آن به صورت چاه مربعی
 در نمودار است. عمق این چاه ϵ است :



این تابع ۳ پارامتری است و طبق تعریف داریم :

$$\Gamma = \begin{cases} \infty & r \leq 6 \\ -\epsilon & 6 \leq r \leq R6 \\ 0 & r > R6 \end{cases}$$

این تابع پتانسیل ترکیبی از تابع پتانسیل Lennard-Jones

و همچنین کرده های صلب است که برای استفاده ساده تر بیان شده است. با استفاده از این رابطه برای B

می توان نوشت :

$$B = b_0 R^3 \left[1 - \frac{R^3 - 1}{R^3} \exp\left(\frac{\epsilon}{RT}\right) \right]$$

سه پارامتری که در این توابع پتانسیل موثرند عبارتند از : ϵ و R و 6 اما پیچیده نمی باشند.

*** تابع پتانسیل Exp-6 :**

این تابع پتانسیل اصلاح شده پتانسیل Buckingham است. تقریباً این تابع پتانسیل مدل Lennard-Jons می باشد. تفاوتی که این تابع پتانسیل با Lennard Jons دارد در این است که در تئوری Lennard-Jons

گفته می شود که ابرها در هم ادغام می شود و در این تئوری می گویند که نزدیکی هسته به مقدار مشخصی است:

بر اساس تعریف تابع پتانسیل در آ و طبق

تعریف به صورت زیر می باشد:

$$V = \frac{\epsilon}{1 - (\frac{r}{r_{min}})^{12}} \left\{ \underbrace{\left(\frac{6}{5}\right) \exp\left[r\left(1 - \frac{r}{r_{min}}\right)\right]}_{\text{جذب}} - \underbrace{\left(\frac{r_{min}}{r}\right)^6}_{\text{دفع}} \right\}$$

جذب

دفع
شکل
Lennard Jons

رابطه پتانسیل غرضی است. هرچه (r) بزرگتر باشد نسبت

بسیتر از حالت ایده آل فاصله دارد (در شکل بالا بیان شده است)

در جدول رو برو نسبت $\frac{\sigma}{r_{min}}$ برای تابع پتانسیل (Exp-6)

بر اساس پارامتر داده (r) بیان شده است. همانطور که در

جدول مشاهده می کنید وقتی $\infty \rightarrow$ لا نسبت $\left(\frac{\sigma}{r_{min}} = 1\right)$

بنابراین رفتار تابع مدل Suther Land می شود.

تابع پتانسیل در r_{min} مقدار آن صفر می شود. اگر تابع پتانسیل بنهایت راد نظر بگیرد هیچ گاه صفر نمی شود و

تأخیری می توان ابرها را در هم ادغام کرد. وقتی $\infty \rightarrow$ رود مقدار تابع پتانسیل مدل Suther Land

می شود چون در این صورت فقط $\frac{1}{6}$ باقی می ماند.

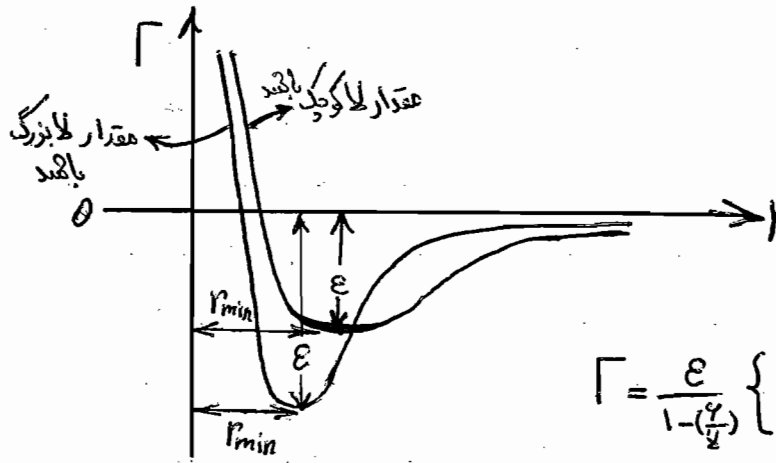
*** تابع پتانسیل Kihara :**

این تابع پتانسیل برای دماهای پایین تا متوسط بسیار خوب جواب می دهد. قبل تابع پتانسیل Lennard Jons

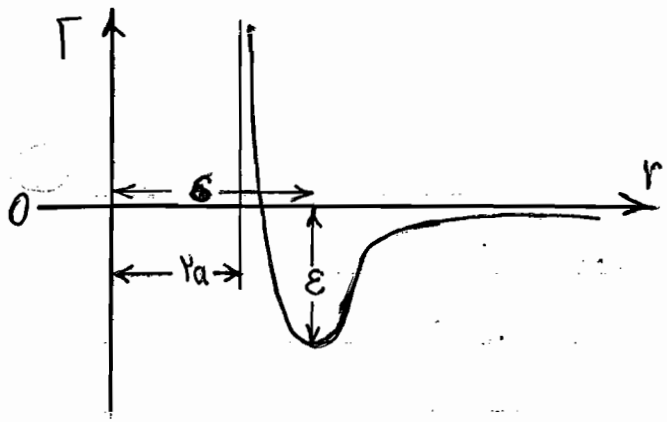
است که می توان هسته را تا a نزدیک کرد و مدگتر نزدیک σ است و طبق تعریف عبارتست از:

$$V = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ \epsilon \left[\left(\frac{\sigma - ra}{r - \sigma}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma - ra}{r - \sigma}\right)^6 \right] & r \geq \sigma \end{cases}$$

وقتی نمودار تابع پتانسیل بالا را رسم نمایم شکل منحنی بعد برای این تابع پتانسیل حاصل می گردد:

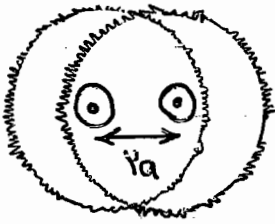


γ	σ/r_{min}
15	0.894170
18	0.906096
20	0.912249
24	0.921911
30	0.932341
40	0.943914
100	0.970041
300	0.986692
∞	1.000000



حدکنز نزدیکی به اندازه γa است و در تابع پتانسیل Lennard Jones در صورتی نمودار می شود. اما این هماس از خط γa رسم می شود. دلیل این مساله این است که در تئوری تابع پتانسیل Lennard Jones ما مولکولها را کره های صلبی در نظر

گرفته ایم که تا هسته به هم دیگر نزدیک شده اند ولی در این تئوری ما مولکولها را به صورت ابرهای الاستیکی در نظر گرفته ایم که حدکنز به اندازه γa به هم دیگر نزدیک می شوند. پارامترهای اصلی a و ϵ و σ هستند.



شکل زیر برای گفته رانسان می دهد. ضریب دوام و پیربال به صورت عددی است.

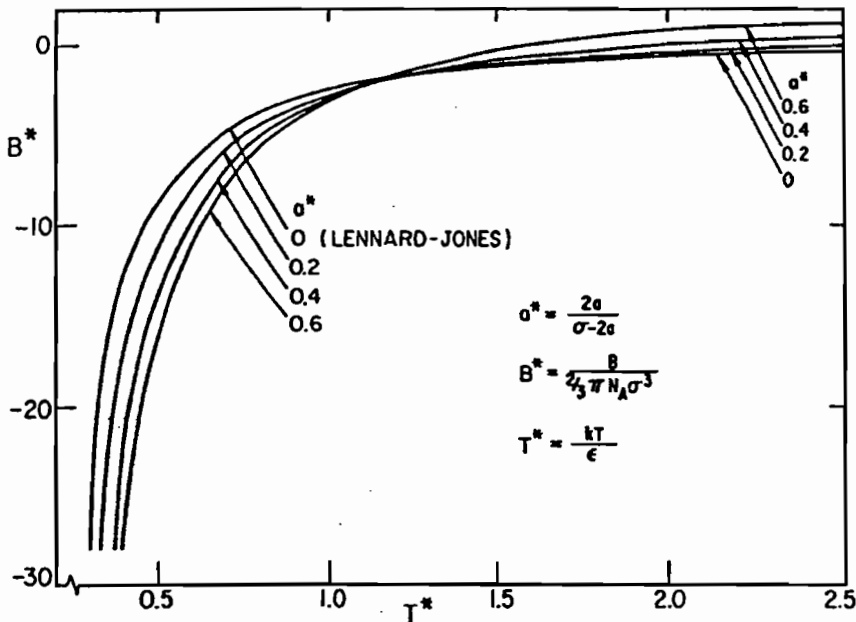
در شکل زیر نمودار ضریب دوام و پیربال محاسبه شده برای پتانسیل Kihara با هسته کروی به شعاع a نشان داده شده است. در این

نمودار برای مقادیر a^* و B^* و T^* داریم:

$$a^* = \frac{\gamma a}{\sigma - \gamma a}$$

$$B^* = \frac{B}{\frac{1}{2} \pi N_A \sigma^3}$$

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon}$$



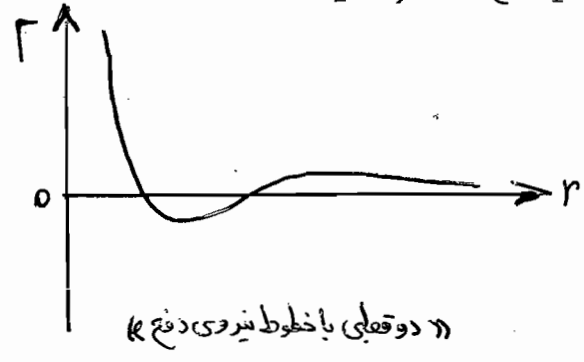
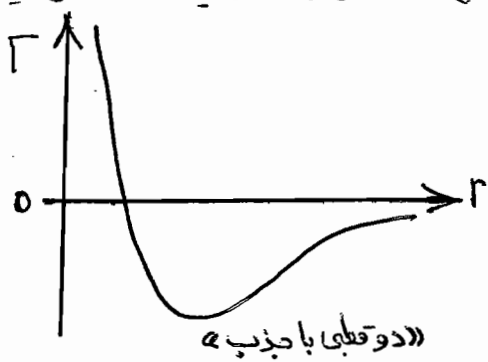
در نمودار بالا اگر $a^* = 0$ نمودار تابع Lennard Jones بدست می آید و برای مقادیر a^* برابر با 0.2، 0.4 و 0.6 نمودار بالا رسم می گردد.

در جدول صفحه بعدی پارامترهای مهم تابع پتانسیل Kihara (هسته کروی) بر مبنای داده های ضریب دوام و پیربال بیان شده است. این مقادیر شامل σ و ϵ و a^* است. برای مولکولهای غیر قطبی و کپسول ها خوب جواب داده و اگر مولکول پیچیده تر شود، تابع پتانسیل با پارامتر بیشتر استفاده می شود. اگر مولکولها پیچیده شود زاویه ها اهمیت می یابد و توابع پیچیده تر برای آن در نظر گرفته می شود.

	a^*	σ (Å)	ϵ/k (K)
Ar	0.121	3.317	146.52
Kr	0.144	3.533	213.73
Xe	0.173	3.880	298.15
CH ₄	0.283	3.565	227.13
N ₂	0.250	3.526	139.2 [†]
O ₂	0.308	3.109	194.3 [‡]
C ₂ H ₆	0.359	3.504	496.69
C ₃ H ₈	0.470	4.611	501.89
CF ₄	0.500	4.319	289.7 [‡]
C(CH ₃) ₄	0.551	5.762	557.75
n-C ₄ H ₁₀	0.661	4.717	701.15
C ₆ H ₆	0.750	5.335	832.0 [†]
CO ₂	0.615	3.760	424.16
n-C ₃ H ₁₂	0.818	5.029	837.82

تابع پتانسیل مولکولهای قطبی :

این مولکولها دارای توابع پتانسیل پیچیده ای هستند چون می بایست معادله ۲ قطبی را هم برای آن در نظر گرفت. مخصوصاً ذاتاً قطبی ها که اصلاً جواگرو نیستند. فرض کنید که مولکولی دارد که به صورت یک سرعت و سرعتی است. بر حسب قرار گرفتن ایجاد تابع پتانسیل می کند. از اینرو نیاز به یک تابع پتانسیل به نام « Stockmayer » است که موقعیت مولکول را در تعیین قطبی بودن آن تعیین می کند. این تابع پتانسیل ۲ پارامتری است. از نظر رسم این تابع انرژی پتانسیل قسمتی برای جذب و قسمتی برای دفع دارد که آن را در شکل زیر مشاهده می کنید :



رابطه تابع انرژی پتانسیل به صورت زیر تعریف می شود :

$$\Gamma = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] + \frac{\mu^2}{r^3} F_{\theta}(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$$

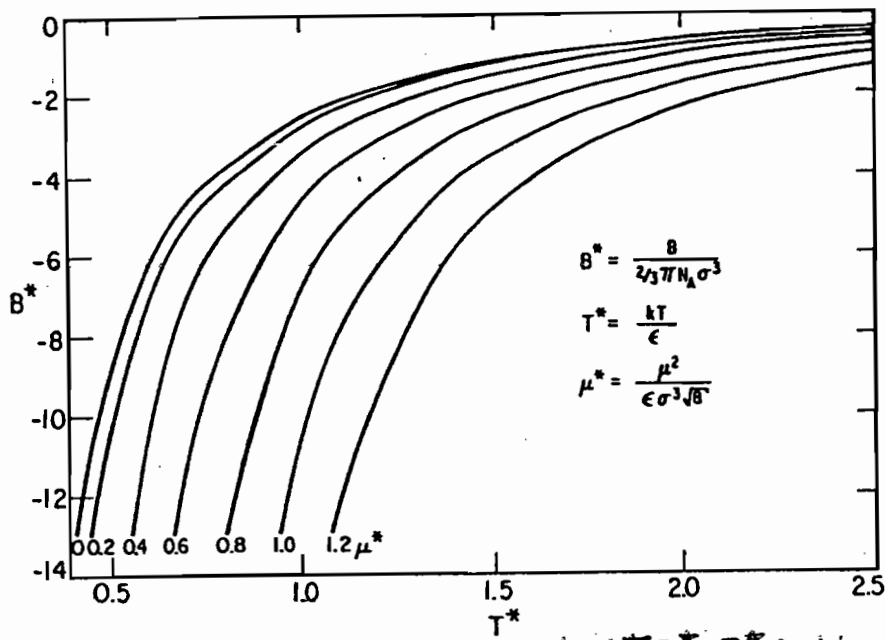
در رابطه بالا F_{θ} بستگی به موقعیت ۲ قطبی دارد و به صورت عددی باید آن را تعریف کرد. پارامتری که دارد پارامتر ۲ قطبی δ و ϵ است که قابل تنظیم می باشد و μ ذاتی است و بستگی به میزان معادله ۲ قطبی دارد.

$$r = \sigma \Rightarrow \Gamma = 0$$

$$\Gamma = \frac{\mu^2}{\delta^3} F_{\theta}(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = 0$$

این بدین معناست که مقدار آن عبارت خواهد بود از :
و از طریق آن مرتب در آن ویریا به صورت عددی معادله می شود.

در شکل زیر ضرایب دوم و تیریاال با استفاده از معادله تیانسیل Stockmayer برای مولکولهای قطبی محاسبه و رسم شده است :



در این نمودار برای ضرایب B^* و T^* و μ^* داریم :

$$B^* = \frac{B}{\frac{4}{3}\pi N_A \sigma^3} \quad T^* = \frac{kT}{\epsilon} \quad \mu^* = \frac{\mu^2}{\epsilon \sigma^3 \sqrt{B}}$$

در این شکل ضرایب B^* برای چند شکل رسم شده است که برای آن μ^* تعریف می شود. مقادیر T^* و B^* در مقادیر مختلف μ^* دارای مقادیر مختلفی هستند. اگر $\mu^* = 0$ باشد، رابطه Lennard Jones بدست می آید. اما با اقرار این مقادیر B^* و T^* اختلاف از قانون Lennard Jones بیستی می گردد. در جدول زیر برای چند نیال قطبی مقدار تیانسیل Stockmayer مقادیر μ ، σ و $\frac{\epsilon}{k}$ در آن مشخص شده است :

	μ (debye)	σ (Å)	ϵ/k (K)
Acetonitrile	3.94	4.38	219
Nitromethane	3.54	4.16	290
Acetaldehyde	2.70	3.68	270
Acetone	2.88	3.67	479
Ethanol	1.70	2.45	620
Chloroform	1.05	2.98	1060
n-Butanol	1.66	2.47	1125
n-Butyl amine	0.85	1.58	1020
Methyl formate	1.77	2.90	684
n-Propyl formate	1.92	3.06	877
Methyl acetate	1.67	2.83	895
Ethyl acetate	1.76	2.99	956
Ethyl ether	1.16	3.10	935
Diethyl amine	1.01	2.99	1180

اگر بخواهیم برای مخلوطها استفاده کنیم باید از قانون اختلاف محلول که درباره μ ها است استفاده کنیم

$$\mu_{ij}^* = \frac{\mu_i \mu_j}{\epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 \sqrt{B}}$$

که سه ۲ ذره یکسان μ_i^* به صورت زیر است :

$$\mu_{ij}^* = \frac{\mu_i \mu_j}{\epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 \sqrt{B}}$$

Temperature (°C)	-B (cm ³ mol ⁻¹)	
	Experimental*	Calculated
0	233	215
25	187	185
50	154	150
75	127	127
100	107	108
150	76	76
200	53	53

برای مخلوط هم از نمودار صفحه قبل استفاده می شود.
 در جدول روبرو، ضریب دویم ویریا
 برای تری فلورو متان با استفاده از پتانسیل
 Stock-mayer در شرایطی که معادله
 $\mu = 1.75 \text{ deby}$ ، $\epsilon = 4.83 \text{ \AA}$ ، $\frac{\epsilon}{K} = 1.88 \text{ K}$
 حساب شده است. مشاهده می شود

که بنوع معادله تیرتیربی و هماسبانی مختلفی وجود دارد که با اقرائش دما این میزان اختلاف کاهش می یابد چون هرچه دما بالاتر رود ضریب دویم ویریا اهمیتش کاهش می یابد.
 اگر ضریب فوقانی را حساب کنیم می بایست برای آن معادله حالت و بهترین آن معادله ویریا است که با قوانین فصل ۴ کتاب Prausnitz (صفحات ۲۹ تا ۵۲ جزوه) بیان کردیم. راه دیگر استفاده از تئوری حالتی متناظر که خواص میکروسکوپی را به ماکروسکوپی نسبت می دهد (رجوع کنید به صفحه ۴۸ تا ۵۲ جزوه و بخش Canonical ensemble) مطابق آن داریم:

$$\frac{\epsilon}{K} = C_1 T_c$$

$$\frac{1}{3} \pi N_A \delta^3 = C_2 V_c$$

$$\frac{\epsilon}{\delta} = C_3 P_0$$

بخش ماکروسکوپی بخش میکروسکوپی

اگر ثابت بالمد برای آن یک حالت عمومی برای تمامی مواد و شرایط در نظر بگیریم که ضریب دویم ویریا

$$B = 2\pi N_A \int_0^{\infty} \left[1 - e^{-\frac{F(r)}{kT}} \right] r^2 dr \quad \text{I}$$

عبارتست از:

از تئوری حالت متناظر انرژی هر مولکول را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\frac{F}{\epsilon} = F\left(\frac{r}{\delta}\right) \quad \text{II}$$

اگر معادله I و I را در هم دیگر ادغام کنیم رابطه ای که داریم به صورت زیر است:

$$\frac{B}{\pi^2 N_A \delta^3} = \int_0^{\infty} \left[1 - \exp\left(\frac{-\epsilon F\left(\frac{r}{\delta}\right)}{kT}\right) \right] \left(\frac{r}{\delta}\right)^2 d\left(\frac{r}{\delta}\right)$$

اگر توان دوم را در نظر بگیریم P_c هم می دهیم عملاً داریم:

$$\frac{B}{V_c} = F_B\left(\frac{T}{T_c}\right)$$

$F_B \rightarrow \text{Universal Function Reduce Temperature}$

برای تعیین تابع F_B به صورتی زیر عمل می کنیم:

- از رابطه بدست آمده استفاده می کنیم تا function عمومی برای رابطه ای که T_c را حاصل بنماید برسیم.
- از اطلاعات مربوط به B تجربی بدست می آید و از آن به $\frac{T}{T_c}$ را رابطه ای دهیم که B را به صورت تجربی بدست می آورند و با چند معادله ای تجربی برای آرگون، متان، کربن دی اکسید و... داریم:

$$\frac{B}{V_c} = 0.435 - 0.1112 \left(\frac{T}{T_c}\right)^{-1} - 0.694 \left(\frac{T}{T_c}\right)^{-2}$$

برای B مخلوط داریم:

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$$

که برای B_{ij} باید مقدار را دو تادوتا حساب شود که برای آنها δ_i و δ_j به صورت زیر در می آید:

$$\delta_{ij} = \frac{1}{\rho} (\delta_i + \delta_j) \Rightarrow \begin{cases} V_{C_{ij}} = \frac{1}{\rho} (V_{C_i}^{1/3} + V_{C_j}^{1/3})^3 \\ T_{C_{ij}} = \sqrt{T_{C_i} \cdot T_{C_j}} \end{cases}$$

اگر مولکول متقارن نباشد پیدا کردن $T_{C_{ij}}$ مشکل می شود. برای مولکولهای غیرمتقارن $T_{C_{ij}}$ عبارت خواهد بود از:

$$T_{C_{ij}} = \sqrt{T_{C_i} T_{C_j}} \left[\frac{1 (V_{C_i} V_{C_j})^{1/2}}{(V_{C_i}^{1/3} + V_{C_j}^{1/3})^3} \right]^2 - \left[\frac{2 (I_i I_j)^{1/2}}{I_i + I_j} \right]^2$$

کمترازیک کمترازیک

برای مولکولهای غیرمتقارن کمتر از مولکولهای متقارن با همان T_{C_i} و T_{C_j} می باشند. پس به عبارتی متوسط هندسی T_{C_i} حد متوسط آنهاست. و اگر متقارن نباشد به آن حد بالا نخواهد رسید. این رابطه معمولاً برای مولکولهای کوچک

Temperature (°C)	B_{mix} (cm ³ mol ⁻¹)		و غیر قطبی خوب جواب می دهد در جدول رو برو، مقادیر تجربی و معماسباتی ضریب دو و ویرال برای مخلوط آرگون و نیتروژن بیان شده
	Calculated	Experimental	
0	-16.5	-16.3	
-70	-41.3	-40.4	
-130	-89.4	-88.3	

است. با استفاده از این رابطه برای مخلوط ۵۰ - ۵۰ درصد اهای مختلف B_{mix} حساب کرده. دما که بالا می رود اختلاف کاهش یافته برای ۷۰°C - بیشتر می شود و برای ۱۳۰°C - نیز بیشتر می گردد. برای مولکول کوچک و کروی و متقارن است. برای مولکولهای بزرگتر مدل دیگری بدست می آورند.

برای آلکانها و الینها تا $n=1$ کربن رابطه زیر بدست می آید:

$$\frac{B}{V_c} = 0.43 - 0.1116 \left(\frac{T}{T_c}\right)^{-1} - 0.1694 \left(\frac{T}{T_c}\right)^{-2} - 0.0375 (n-1) \left(\frac{T}{T_c}\right)^{-1.5}$$

تجان $\rightarrow (n=1)$

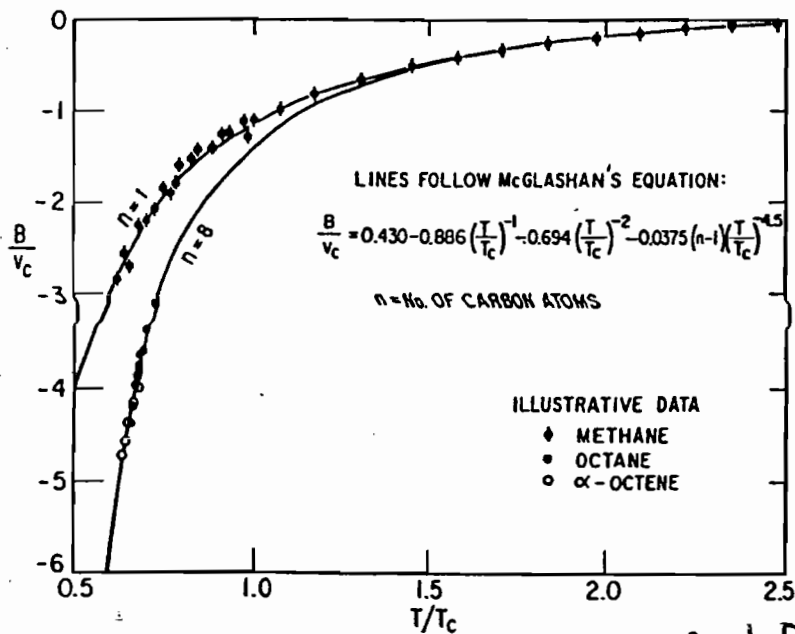
بنابراین رابطه قبل حساب می شود. از این رابطه V_c برای $n=4$ کربن بدست می شود. برای هیدروکربنهایی با بیش از ۴ کربن شخصی به نام Mc. Glashan مقدار V_c را بدین ترتیب محاسبه کرد:

$$V_c = 25.07 + 50.31 n + 0.479 n^2 \left(\frac{C_{mol}}{mol}\right)$$

در صفحه بعد نمودار ارتباط حالتی برابر از رابطه Mc. Glashan برای ضریب دو و ویرال برای پارافین های طبیعی و α - الین ها بیان شده است. $\frac{V}{V_c}$ برای آلکان - اتان را α نشان داده شده است که برای بدست آوردن ضریب دو و ویرال برای پارافین طبیعی و α - الین ها مطابق نمودار صفحه بعد است. اگر مولکول بزرگتر باشد از رابطه Pitzer و ضریب بی مرکزی استفاده می کنیم.

Pitzer ضریب بی مرکزی را بصورت زیر بیان می کند:

$$\omega = -\log \left(\frac{p^{sat}}{p_c} \right)_{\frac{T}{T_c} = 0.97} - 1$$



بر اساس رابطه Pitzer داریم:

$$\frac{B}{v_c} = F_{\omega} \left[\frac{KT}{\epsilon} \right]$$

$$\frac{BP_c}{RT_c} = F_{\omega} \left[\frac{T}{T_c} \right]$$

مقدار F_{ω} به صورت زیر تعریف می شود:

$$F_{\omega} = C_1 + C_2 T_R^{-1} + C_3 T_R^{-2}$$

i	$C_{i,0}$	$C_{i,1}$
1	0.442259	0.725650
2	-0.980970	0.218714
3	-0.611142	-1.249760
4	-0.00515624	-0.189187

در جدول رو برو اطلاعات C_i ها داده

شده که برای C هر کدام $C = C_0 + \omega C_1$

که هر کدام از C_0 ها و C_1 ها در جدول جلو

آمده است. به همین ترتیب برای سیالات

عمومی که سایر ملکولی متوسط داشته باشند و هیچ نیروی خاص بیوند شیمیایی بین آنها نباشند از این رویاراسته F را برای سیال تعریف کردند و شفقی به نام Tsouopoulos رابطه زیر برای آن

$$\frac{BP_c}{RT_c} = F^{(0)} \left(\frac{T}{T_c} \right) + \omega F^{(1)} \left(\frac{T}{T_c} \right)$$

تعریف کرد:

در این معادله مقادیر $F^{(0)}$ و $F^{(1)}$ به صورت زیر تعریف می گردد:

$$F^{(0)} \left(\frac{T}{T_c} \right) = 0.1445 - \frac{0.1330}{T_R} - \frac{0.1315}{T_R^2} - \frac{0.1021}{T_R^3} - \frac{0.000607}{T_R^4}$$

$$F^{(1)} \left(\frac{T}{T_c} \right) = 0.0637 + \frac{0.1331}{T_R^2} - \frac{0.1423}{T_R^3} - \frac{0.0008}{T_R^4}$$

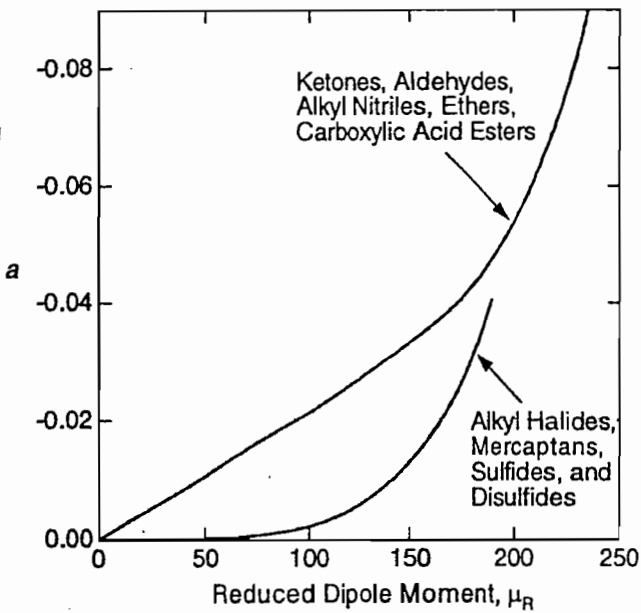
اگر به ملکول ما باند هیدروژنی اضافه گردد رابطه ما به صورت زیر درمی آید:

$$\frac{BP_c}{RT_c} = F^{(0)} \left(\frac{T}{T_c} \right) + \omega F^{(1)} \left(\frac{T}{T_c} \right) + F^{(2)} \left(\frac{T}{T_c} \right)$$

در رابطه بالا مقدار $F^{(2)}$ به صورت زیر بدست می آید:

$$F^{(2)} \left(\frac{T}{T_c} \right) = \frac{a}{T_R^6} - \frac{b}{T_R^8}$$

نتیجه گیری که از تمام این صحبتها شده است در شکل صفحه بعد نمایان داده شده است.



در شکل روبرو ارتباط بین ضریب قطبیت a برای بعضی از سیالات قطبی بیان شده است. معنی بالا برای کتون - آلدهید - الکیل نیتریل - اتیل و اسید کربوکسیک استرها بیان شده است؛ نمودار زیرین هم برای الکیل هالیدها، مرکپتانها، سولفیدها و دیسولفیدها بیان شده است. در رابطه ای که برای $F^{(2)}$ داریم:

$$F^{(2)}\left(\frac{T}{T_c}\right) = \frac{a}{T_R^6} - \frac{b}{T_R^8}$$

برای بدست آوردن مقدار a از نمودار روبرو استفاده می کنیم که برای این کار می بایست μ_R را

حساب کنیم. برای مناسبه μ_R از رابطه زیر استفاده می کنیم:

$$\mu_R = 0.9129 \times 10^5 \frac{\mu^2 P_c}{T_c^2}$$

همانطور که مشاهده می کنید در نمودار فوق با افزایش مقدار a ، μ_R نیز افزایش می یابد. این ۲ معنی در یک نقطه به نزدیکترین فاصله می رسد. مشخصات این نقطه ($\mu_R = 200$ و $a = 0.04$) است. در رابطه بالا ضریب a بیانگر همان ۲ قطبی مولکول و ضریب b مربوط به باندهای هیدروژنی مولکول می شود. اگر هر کدام از این ۲ مورد موجود نباشند مقادیر a و b مربوطه نیز صفر خواهند شد. به عنوان مثال برای آب $a = -0.0109$ است ولی مقدار $b = 0$ می باشد. نهایتاً اینکه اگر باندهای هیدروژنی خیلی قوی باشند هیچکدام از روابط مناسب نیست. به طور کلی معادله ویرال هم مناسب نیست. دلیل این گفته به خاطر این است که ضرایب مناسب به خصوص در فاز بخار نمی توان برای آن تعیین کرد.

* ضریب سوم ویرال:

در محاسبات فوقانی شکل ما مناسب ضریب توگامیته است. یعنی از این محاسبات ضریب دوم را توضیح داده بودیم و در ادامه محاسبات ضریب سوم را می خواهیم مورد بررسی قرار دهیم و تاثیر آن را بررسی بنماییم. مجموع پتانسیل ۳ ذره مجموع جفت جفت ذره ها است. همچنین برای n ذره نیز بازم مجموع جفت جفت ذره ها را در نظر می گیریم:

$$\text{برای ۳ ذره} \rightarrow U_{ijk} = U_{ij} + U_{ik} + U_{jk}$$

$$\text{برای } n \text{ ذره} \rightarrow U_{1,2,3,\dots,n} = \sum U_{ij}$$

برای پیدا کردن ضریب سوم که اثر بر همکنش ۳ مولکول است داریم:

$$C = \frac{-N_A^3 \mu^3}{3} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{|r_{12}-r_{13}|}^{r_{12}+r_{13}} f_{12} f_{13} f_{23} r_{12} r_{13} r_{23} dr_{12} dr_{13} dr_{23}$$

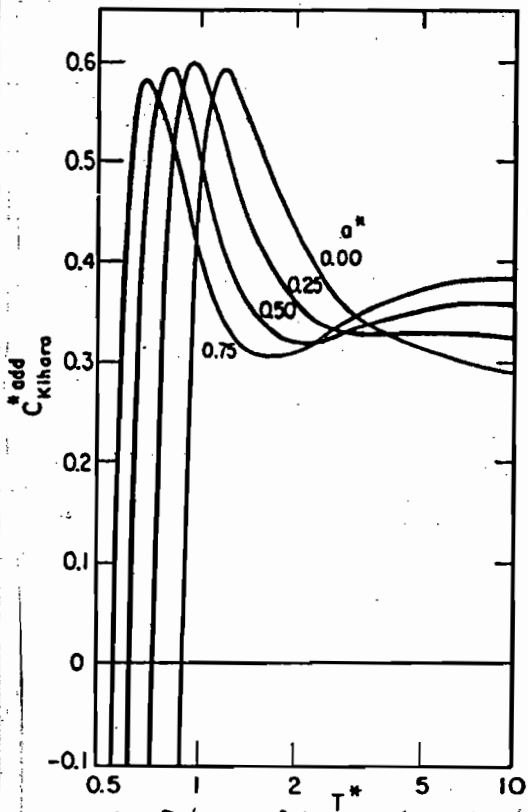
در این رابطه f_{ij} به صورت زیر بدست می آید:

$$f_{ij} = \exp\left[\frac{-U_{ij}}{KT}\right] - 1$$

پیدا کردن C از این رابطه فقط یک تعیین است و بسته به مقدار μ مقدار مختلف C از طریق مختلف حساب

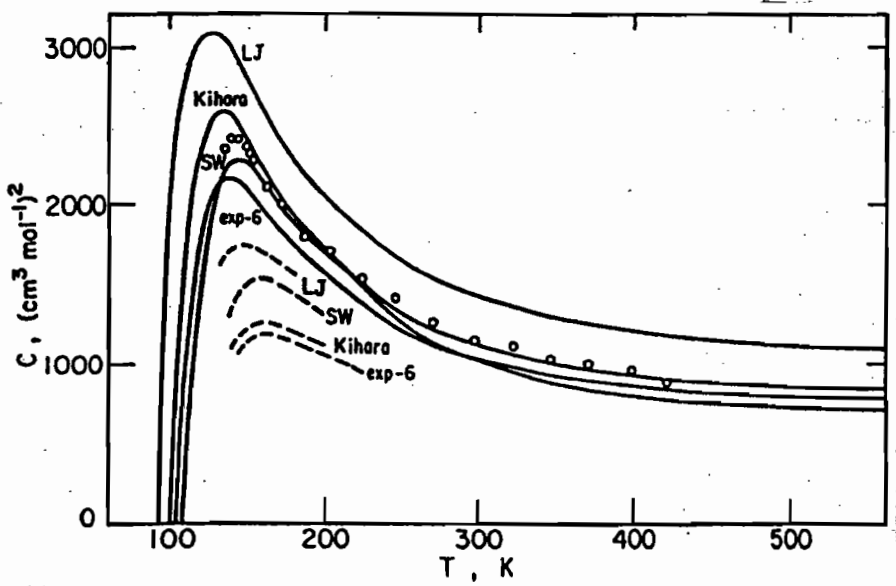
می شود که ۸ تا تابع که در گذشته برای محاسبه ضریب نفوذ بیان کردیم (رجوع کنید به صفحات ۵۷ تا ۶۵ جزوه) در محاسبات ضریب نفوذ نیز کمابیش به کار

می رود. در نمودار وینو-ضریب نفوذ وینال برای انرژی پتانسیل Kihara با فرض جفت جفت در نظر گرفته شده است. در این نمودار ها به ازاء Q^* های مختلف ترسیم شده است. (برای آشنایی با تابع پتانسیل Kihara رجوع کنید به صفحه جزوه ۶۱ و ۶۲)



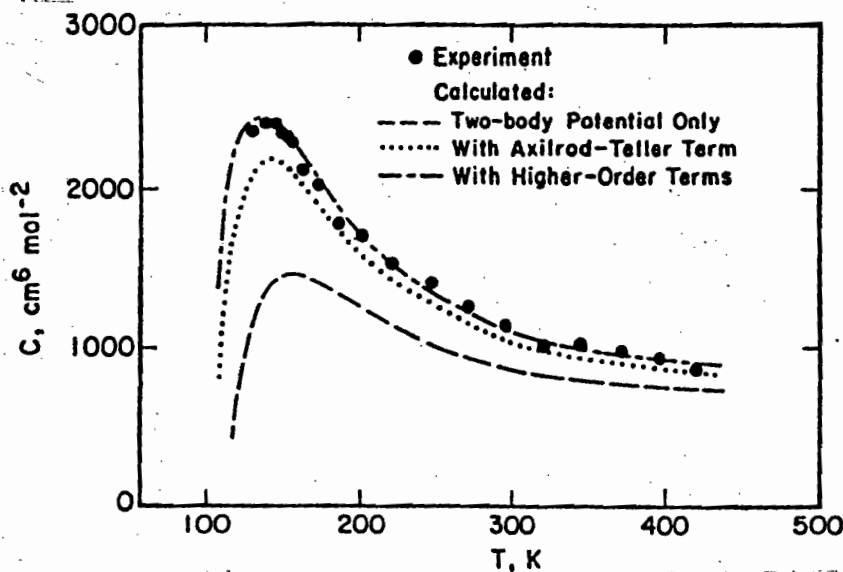
علاوه بر نمودار وینو که اختصاص به تابع پتانسیل Kihara دارد، در شکل زیر برای ماده آرگون ضریب نفوذ وینال را بررسی و محاسبه نموده اند. ضریب نفوذ برای مدل ساده کروی از طریق توابع انرژی متفاوت بدست آمده است. همانطور که ملاحظه می کنید نمودارها به صورتهای مختلف ترسیم شده است که هر نمودار یک مفهوم دارد. به طور کلی در این نمودار:

- ← نقاط دایره توخالی (o) : بیانگر داده های تجربی است که از طریق آزمایش بدست آمده است.
- ← خطوط پر (—) : نتایجی است که بر روی آن تصحیح صورت نگرفته است.
- ← خطوط خط چین (---) : نموداری است که بر اساس نتایج اصلاح شده رسم شده است.



شکل اصلی تابع پتانسیل اینجاست که تابع انرژی پتانسیل کل مجموع جفت جفت است و همین مساله باعث

ایجاد خطای زیادی در مقادیر و در نتیجه نمودار می نماید. مقادیر تصحیح کننده رفتار نزدیک تر به رفتار اصلی دارد. این خاصیت جمع پویتری ایجاد مشکل می کند و در این باره تعادل زمانی نداریم. در تمام موارد C_{max}^* در $T^* = 1$ اتفاق می افتد و وقتی $T^* = 1$ می شود نشان دهنده این است که در نقطه بحرانی اثرات ۳ مولکول را داریم که قبلاً داشتیم و این جزء نواقص این عملیات است. (دمای T^* تقریباً معادل T_c است) برای برطرف کردن این نقص برای آن میزان انحرافی تسکین داده اند که آن زیاد است و بر اساس خاصیت



قطبش (پلاریزاسیون) است. در شکل روبرو ضریب سوم و پیرایال به صورت اثر زمانی مطرح شده است که به خطوط $Two-body Potential Only$ معروف است. رابطه این خط به صورت زیر است:

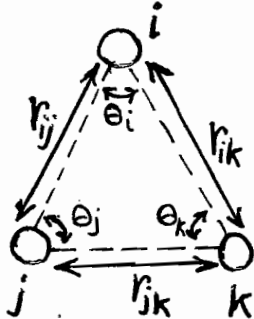
$$\Gamma(r) = -\frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}} - \dots$$

مقادیر مطرح شده از جمله دوم به بعد برای بیان تابع پتانسیل با دقت بیشتر

است که تابع را به صورت چند جمله ای از توان زوج داریم. اگر از این توانها صرف نظر کنیم در این صورت داریم:

$$C_6 = \frac{3}{4} \frac{\alpha^2 I}{(4\pi\epsilon_0)^2}$$

در رابطه بالا α خاصیت پلاریزاسیون (قطبش) I اولین انرژی یونیزاسیون و ϵ_0 نیز ضریب نفوذ خلاء است.



همانطوری که ملاحظه می کنید ما ۳ کدره θ داریم که در رأس یک مثلث فرضی قرار دارند. این مثلث فرضی زوایایی دارند و همچنین این کدره ها در یک فاصله مشخص قرار گرفته اند که به r_{ij} و r_{ik} و r_{jk} بیان شده است. اگر بخواهیم برای این ۳ ذره که شکل آن را در روبروی من بکشیم بخواهیم انرژی پتانسیل را بدست بیاوریم. تابع پتانسیل به صورت زیر می شود:

$$\Delta \Gamma_{ijk} = \frac{9}{16} \frac{I \alpha^3 (1 + \cos \theta_i \cdot \cos \theta_j \cdot \cos \theta_k)}{(4\pi\epsilon_0)^2 (r_{ij} r_{ik} r_{jk})}$$

در رابطه بالا ضرایب C به میزان یونیزاسیون آن بر می گردد. در اینجا ما ۳ کدره مستقل را در نظر گرفته ایم و اگر در خطوط داشته

باشیم ϵ ضریب به صورت زیر تعریف می شود:

$$\frac{C_{ijk}(T)}{C_{iii}(T)} = \left(\frac{\delta_{ij} \delta_{ik} \delta_{jk}}{\delta_{ii}^3} \right) \frac{[C_{ij}^* C_{ik}^* C_{jk}^*]^{\frac{1}{3}} [T_{ij}^* T_{ik}^* T_{jk}^*]^{\frac{1}{3}}}{C_{iii}^* T_{ii}^*}$$

در این رابطه داریم: $\delta_{ij} = \frac{\delta_i + \delta_j}{2}$ $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$ $T_{ij}^* = \frac{KT}{\epsilon_{ij}}$

بالای تصحیح که در شکل صفحه قبل داشتیم نتایج نزدیک به مقدار تجربی داریم که در این شکل ۳ منحنی داریم. بر روی منحنی بالایی که با علامت (---) تعیین شده برای ضریب تصحیح درجات بالاتر و نموداری که با علامت (.....) بیان شده برای ضریب تصحیح درجه اول و همچنین (----) بیان سبیل بین ۲ ذره بدون در نظر گرفتن Δ تصحیح شده بیان شده است. (این گفته ها در کنار منحنی ها و بر روی نمودار صفحه قبل بیان شده است) در زیر ضرایب سوم و بیضی تجربی و محاسباتی را برای تعدادی از عناصر ۲ تایی در یک جدول برای چند مولکول بیان شده است:

Component		Temperature (K)	$C_{112} (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})^2$		در دمای ۲۷۳°C ضریب سوم و بیضی برای مولکولهای مختلف مشاهده می کنیم
1	2		Experimental	Calculated	
Ar	N ₂	273	1349	1510	باتوجه به جدول روبرو هرچه مولکول بزرگتر شود مقدار C ₁₁₂ آن افزایش می یابد. همچنین با افزایش دما اختلاف بین مقادیر محاسباتی و تجربی نیز کاهش پیدا می کند.
		203	1706	1770	
		163	2295	2420	
N ₂	Ar	273	1399	1340	مقدار C ₁₁₂ آن افزایش می یابد. همچنین با افزایش دما اختلاف بین مقادیر محاسباتی و تجربی نیز کاهش پیدا می کند.
		203	1780	1750	
		163	2397	2330	
CF ₄	CH ₄	273	4900	5250	مقدار C ₁₁₂ آن افزایش می یابد. همچنین با افزایش دما اختلاف بین مقادیر محاسباتی و تجربی نیز کاهش پیدا می کند.
		373	3400	3360	
		473	2600	2700	
		573	2400	2400	
N ₂	C ₂ H ₄	323	2300	2300	

اگر گازها را مجموعاً و آن ها در نظر گرفت که برای مولکول کوچک خوب می شود و هرچه کوچکتر باشد یا خطای بیشتر می شود. ما اگر گازها را بدست بیاوریم می توان ضریب سوم را محاسبه کرد.

روش سوم محاسبات استفاده از حالت متناظر است که معمولاً اطلاعات موجود نیست. و اگر این اطلاعات نیز بدست نیاید قابل تعیین نیست. بررسی نیروهای جفت زنی توان به ۳ تایی تعیین داد. با این حال برای گازها و مخلوطهای غیر قطبی تخمینی برای سیالات غیر قطبی آمده است که صورت زیر تعریف می شود:

$$C_R = \frac{C P_c^2}{(RT_c)^2} = F(T_R, \omega) = F^{(0)}(T_R) + \omega F^{(1)}(T_R)$$

ضریب بی مرکزی برای مولکولهایی که ساده و کروی نباشند. مقدارهای $F^{(0)}$ و $F^{(1)}$ تجربی و آزمایشگاهی و ضریب بی مرکزی موجود است و $T_R = \frac{T}{T_c}$ که برای گازها و مخلوطهای غیر قطبی خوب جواب داده است و آن اثر ساده بودن و کروی بودن را به همراه ندارد. بنابراین اثر قطبی بودن نیز مشخص است. ۲ دانسمند به نام

Besher, Lielmez C, مقدار C_R را برای گازهای قطبی به صورت زیر تعیین کردند:

$$C_R = F^{(0)}(T_R) + \omega F^{(1)}(T_R) + \mu_R^* F^{(2)}(T_R)$$

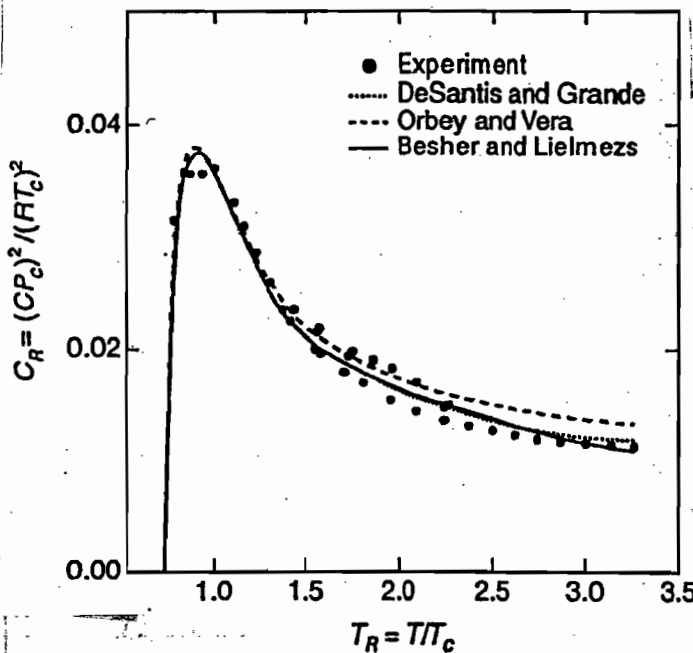
$$\mu_R = 0.9829 \times 10^{-5} \frac{\mu^2 P_c}{T_c}$$

از این معادله برای مواد مختلف می توان استفاده کرد که آقای Vera آن را بصورت زیر تعریف کرده است

$$F^{(0)} = 0.01407 + \frac{0.02432}{T_R^{1/8}} - \frac{0.00313}{T_R^{10/5}}$$

$$F^{(1)} = -0.02676 + \frac{0.01775}{T_R^{1/8}} + \frac{0.004}{T_R^3} - \frac{0.0003}{T_R^6} - \frac{0.00238}{T_R^{10/5}}$$

در شکل زیر کاهش ضریب سوم ویرال را برای هگزا فلورید سولفور برابر با ۱۰۰٪ بیان شده است. در این



شکل در گوشه نمودار توضیحات هر نوع عملی را مشاهده می کنید (مسا به همان چیزی که قبلاً در صفحه ۶۹ برای نمودار Kihara بیان نمودیم) این ماده قطبی است و معادله Beshar برای آن جواب می دهد و C_R را برای معادلات مختلف بدست آمده است و با توجه به اینکه قطبی است رابطه Beshar جواب داده است. برای پیدا کردن ضریب سوم ویرال آن چیزی که اهمیت دارد، کزیا است و ضریب سوم را برای مخلوطهای یکسان تعمیم بدیم. برای مخلوطهای غیر یکسان و آنها را برای جفت

حساب می کنیم و آن را تعمیم می دهیم. با استفاده از قوانین اختلاط و هر چه با دقت بیشتر صورت می گیرد این اختلاط

$$C_{ijk} = (C_{ij} C_{jk} C_{ik})^{1/3}$$

$$C_{ij} = V_{C_{ij}}^{1/2} F_c \left(\frac{T}{T_{C_{ij}}} \right) \leftarrow \left(\omega_i + \omega_j \right) / 2$$

$$T_{C_{ij}} = \sqrt{T_{C_i} T_{C_j}} \quad V_{C_{ij}} = \frac{1}{8} (V_{C_i}^{1/3} + V_{C_j}^{1/3})$$

بر اساس حالت متناظر برای C_۱ و C_۲ و C_۳ اختلاط را برای پیوستگی حساب کرد و با معادلات حالت متناظر آن را بصورت جفت جفت و با شرط اینکه T_۱ برابر با مجموع آنها نیست چون ضرایب قابل اعتنا نیست بنابراین آن را بصورت

$${}^3 C_{ijj} - 2 C_{ii} - C_{jjj} = {}^3 C_{ijj} - C_{iii} - 2 C_{jjj} = \delta C_{ij} \quad \text{زیر می نویسند:}$$

با توجه به اینکه C_{iii} و C_{jjj} و C_{ijj} بسته به اینکه چه تعداد مخلوط داشته باشیم آن را حساب می کنیم و ضرایب را بصورت روبرو بدست می آورند:

$$C_{ijj} = \sum_{i=1}^n y_i C_{iii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n y_i y_j \delta C_{ij}$$

برای سیستم ۲ جزئی نیز داریم:

$$C_{ijj} = y_1 C_{iii} + y_1 y_2 \delta C_{ij} + y_2 C_{jjj}$$

برای سیستم چند جزئی نیز داریم:

$${}^3 C_{ijk} - C_{iii} - C_{jjj} = \frac{1}{p} (\delta C_{ij} + \delta C_{ik} + \delta C_{jk})$$

اگر مخلوط ۳ تایی باشد باید کردن ضرایب ویرتال به کمک ω یا فنون ضرایب تراکم Z می‌کنند:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B_{mix}}{V} + \frac{C_{mix}}{V^2} \rightarrow B_{mix} = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$$

$$C_{mix} = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k C_{ijk}$$

برای این کار نیاز به معادله مقادیر $C_{113}, C_{112}, C_{122}, C_{123}, C_{223}, C_{331}, C_{332}, C_{333}$ و C_{123} نیاز داریم و

برای این کار نیاز به معادله مقادیر C تا V داریم. اگر فرض کنیم مخلوط خود جری است تنگانه C تا 3 نیاز داریم و

C تا 4 حذف می‌گردد. یکسری مواد هستند که ضریب ویرتال آنها ساده است. مثل گازهای آرگون و سایر

گازهای نجیب چون $\omega = 0$ است و ضریب سوم را با استفاده از حالت متناظر برای گازهای تک اتمی با

$$T_c = \frac{T_c^0}{1 + \frac{21.8}{MT}} \quad P_c = \frac{P_c^0}{1 + \frac{24.2}{MT}} \quad V_c = \frac{V_c^0}{1 + \frac{9.91}{MT}} \quad \omega = 0 \text{ داریم}$$

در رابطه بالا مقادیر P_c^0 و V_c^0 و T_c^0 مقادیر بحرانی جدول است. همچنین وزن مولکولی به صورت گرم بر مول g/mol است و M در ما هم بر حسب کلوین داده شده است. در جدول زیر ثوابت بحرانی «گلاسیک» برای گازهای کوانتومی بیان

	T_c^0 (K)	P_c^0 (bar)	v_c^0 (cm ³ mol ⁻¹)
Ne	45.5	27.3	40.3
He ⁴	10.47	6.76	37.5
He ³	10.55	6.01	42.6
H ₂	43.6	20.5	51.5
HD	42.9	19.9	52.3
HT	42.3	19.4	52.9
D ₂	43.6	20.4	51.8
DT	43.5	20.6	51.2
T ₂	43.8	20.8	51.0

شده است:

در جدول روبرو داریم
 $HD \leftarrow$ هیدروژن سنگین
 $HT \leftarrow$ هیدروژن رادیواکتیو

این گازها که در جدول روبرو بیان شده است گازهای کوانتومی است و ضریب ω صفر می‌شوند. اگر مخلوط یک

یا چند جزء داشته باشیم دهی آن عبارتست از:

$$T_{c,ij} = \frac{(T_{c,i}^0 T_{c,j}^0)^{1/2} (1 - K_{ij})}{1 + \frac{21.8}{M_{ij} T}}$$

$$P_{c,ij} = \frac{Z_{c,ij} R (T_{c,i}^0 T_{c,j}^0)^{1/2} (1 - K_{ij})}{V_{c,ij}^0} \leftarrow P_{c,ij} = \frac{P_{c,ij}^0}{1 + \frac{24.2}{M_{ij} T}}$$

$$(V_{c,ij}^0)^{1/3} = \frac{1}{\rho} [(V_{c,i}^0)^{1/3} + (V_{c,j}^0)^{1/3}]$$

بنابراین در روابط بیان شده در بالا مقادیر $Z_{c,ij}$ و M_{ij} به صورت زیر بدست می‌آید:

$$Z_{c,ij} = 0.291 - 0.08 \left(\frac{\omega_i + \omega_j}{\rho} \right) \quad \frac{1}{M_{ij}} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)$$

در رابطه $Z_{c,ij}$ جمله ρ در آن است که به عدد ثابت اضافه شده است بیانگر میزان انحراف از گازهای نجیب است.

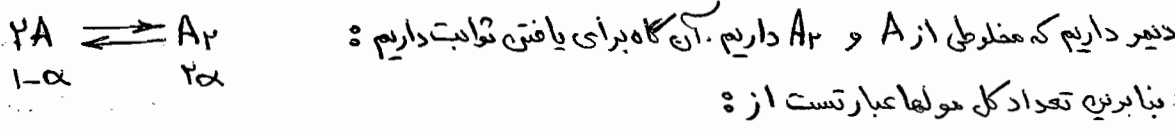
وقتی فشار بالا می رود باعث افزایش ایده آل و اثر گزیری روی هم نیروهای فنزیکلی و هم نیروهای شیمیایی می گذارد. گاهی واکنشهای خاص داریم که با افزایش دما، انحراف از گاز ایده آل خود را نشان می دهد. وقتی مولکول برای دیمیرزاسیون (دوتایی شدن) ۳ مولکول برای تریمیرزاسیون (سه تایی شدن) که بر اساس آن نیروهای بین مولکولی اثر ضرایب مشخص می گردد. به طور کلی اگر با افزایش فشار Z کاهش یابد. اگر (Z=1) برای حالت ایده آل است را مینا قرار دهیم. تعداد از مولکولها انحراف مثبت (Z > 1) دارند و تعدادی انحراف منفی (Z < 1) است. وقتی تراکم داشته باشیم و تعداد مولکولی کم نبود مثل دیمیرزاسیون و تریمیرزاسیون معمولاً انحراف منفی داریم و اگر کراکینگ (تفکیک مولکولهای بزرگ) داشته باشیم انحراف مثبت داریم. همچنین بستن مسیر حرکت، در مسیر کمتر یا بیشتر مقدار Z مشخص می گردد. در زمانی که $\phi < 1$ باشند در حالی که $Z < 1$ و همچنین زمانی که $\phi > 1$ باشد، $Z > 1$ می شود به طور خلاصه آنچه گفتیم به این شکل است:

Association: $Z < 1$ $\phi < 1$
 Dissociation: $Z > 1$ $\phi > 1$

مقدار انحراف بستگی به درجه تبدیل واکنش دارد و به صورت ثابت تعادل تعریف می شود که این ثابت

عبارتست از: $K = \frac{P_{A_2}}{P_A^2} = \frac{y_{A_2} P^0}{(y_A)^2 P}$ $P^0 = 1 \text{ atm}$ فشار استاندارد

اگر $P \rightarrow 0$ برود غایب سوی تجزیه می رویم و K کاهش می یابد چون ϕ کم می شود. معمولاً وقتی مخلوطی به صورت



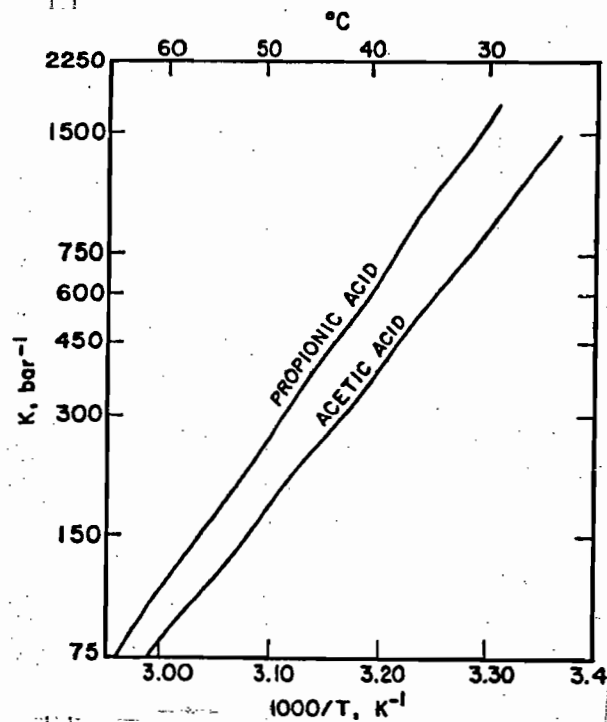
$n_t = (1-\alpha) + \frac{\alpha}{2} = 1 - \frac{\alpha}{2}$ $\frac{PV}{RT} = 1 - \frac{\alpha}{2}$
 $n_t = \frac{PV}{RT}$ $\Rightarrow \alpha = 2 - \frac{2PV}{RT}$

همچنین برای ثابت تعادل که در بالا بیان شد نیز داریم:

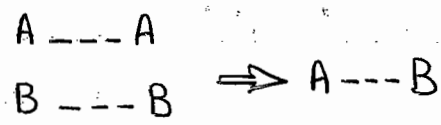
$y_A = \frac{n_A}{n_t}$ $y_{A_2} = \frac{n_{A_2}}{n_t}$ $\Rightarrow K = \frac{P_{A_2}}{P_A^2} = \frac{y_{A_2} P^0}{(y_A)^2 P} \Rightarrow K = \frac{\alpha (1 - \frac{\alpha}{2}) P^0}{2(1-\alpha)^2 P}$

اگر فشار به سمت هفتر برود، مقدار α نیز به سمت هسری رود.

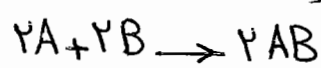
در بالای صفحه بعد ثابت دیمیرزاسیون (دوگانه شدن) برای اسید استیک و اسید پروپانویک بیان شده است. تعادیر ثابت تعادل برای دماهای ۳ تا ۶ درجه برای اسید استیک و اسید پروپانویک که دیمیرهای دارد رسم کرده است. البته این شکل دارای چند فرض است. مثلاً در دمای ۴۰ و فشار $P = 0.012 \text{ bar}$ مقدار $\alpha = 0.18$ است و همچنین K حدود ۲۰۰ برای اسید استیک است. همچنین برای اسید پروپانویک نیز $\alpha = 0.14$ ، $K \approx 60$ و حتی در بعضی مواقع به ۱۵۰ هم می رسد. از این رو برای آنفا فرضیات صفحه بعد را می بینیم:



① فرض کرده اند که آنتالپی پیوند هیدروژنی بین ۲ مولکول متعلق به یک مولکول یکسان می باشد:



② اگر قرار باشد در رابطه زیر دو مولکول غیر یکسان باشد
 تعادل صورت گیرد ($\Delta H = 0$) می شود که در اصل $\Delta H > 0$ است. رابطه ما به صورت زیر است:



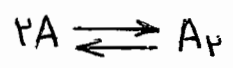
توجه

در رابطه بالا چون ۲ اتم کنار هم دیگر یک پیوند هیدروژنی تشکیل می دهند به صورت دوتا در نظر (۲A) گرفته می شوند ولی هیچ گاه تشکیل مولکول دیگر (A_2) نمی دهند!

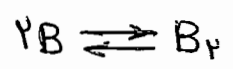
$$\Delta S_{\text{reaction}} = R \ln 2$$

③ تغییرات آنتروپی را به صورت زیر برای واکنش در نظر می گیریم:

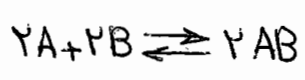
④ تغییرات انرژی گیبس به صورت زیر محاسبه می شود:



$$\Delta G_{A_2}^{\circ} = -RT \ln K_{A_2}$$



$$\Delta G_{B_2}^{\circ} = -RT \ln K_{B_2}$$



$$\Delta G_{AB}^{\circ} = \frac{-1}{2} (\Delta G_{B_2}^{\circ} + \Delta G_{A_2}^{\circ}) - RT \ln 2$$

$$= -RT \ln K_{AB}$$

$$K_{AB} = \sqrt{K_{A_2} \cdot K_{B_2}}$$

$T = 20^{\circ}\text{C}$
 برای اسید استیک (A) و اسید پروپانویک (B) به صورت زیر است:

$$K_{A_2} = 3.25 \times 10^{-3} \Rightarrow K_{AB} = 10.11 \times 10^{-3}$$

$$K_{B_2} = 7.12 \times 10^{-3}$$

هدف ما از بررسی اینجا برای پیدا کردن ضریب فرگاسیه است. از طریق ضرایب ویریا می توان آن را حساب کرد و برای آن Z را بدست می آوریم. برای ماده هایی با پیوند هیدروژنی خطای زیاد دارد چون که یکسری نیرو به خاطر پیوند فیزیکی و یکسری شیمیایی که برای آن ثوابت تعادل را حساب می کنیم و برای آن می بایست نیروهای فیزیکی که در ضریب دوم و سوم نشان می دهد را بررسی کنیم. بنابراین این محاسبات ۲ بار صورت می گیرد. یک بار با توجه به نیروهای فیزیکی و یک بار شیمیایی که نیروهای فیزیکی برای حالت های قطبی یا غیر قطبی عبارتست از:

$$\text{Pitzer} \text{ معادله} \rightarrow \frac{B P_c}{RT_c Z_c} = C_1 + C_2 T_R^{-1} + C_3 T_R^{-2} + C_4 T_R^{-6} \leftarrow Z_c = 0.291 - 0.0018 Z$$

برای مولکول های قطبی و دیمرها بر اساس اطلاعات کلاسیک و معادله آن بر اساس حالت های بحرانی متفاوت است

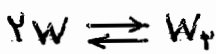
و تکی مگلولهای فیزیکی را با همان شکل و اندازه ولی غیر قطبی مورد بررسی قرار دهیم و عملاً مگلولی غیر قطبی با همان شکل و اندازه و برای نیروهای آن باید نیروهای شیمیایی بین آنها را بشناسیم بنابراین داریم:

$$PV = n_T (RT + \underline{BP}) \rightarrow B = B_{\text{قطبی}} + B_{\text{غیرقطبی}}$$

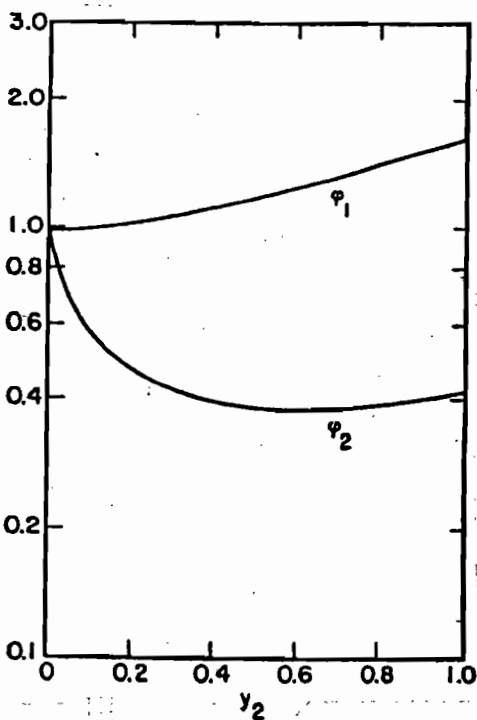
در عبارت بالا معادله B غیر قطبی بر اساس معادله Pitzer است. برای بدست آوردن B قطبی هم

از رابطه روبرو استفاده می کنیم: $B_{\text{قطبی}} = \frac{-RTK}{p^0}$ K ثابت دیرنسون

در مگلول غیر قطبی می توان از نیروهای قطبی نسبت به پیوند هیدروژنی صرف نظر کرد و برعکس برای قطبی مقدار پیوند غیر قطبی ضعیف است. روابط مشابه برای آب (W) و اسید استیک (A) به صورت زیر است:



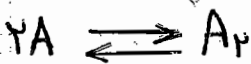
عموماً در روابط دی مولی هرگز روابط PVT قابل معادله است، پس ثابت تعادل بدست می آید و برای اسید استیک و آب هم همینطور است (شامل ۳ خط اول می گردد) اما اگر دیرنسون برای ۲ مگلول مختلف باشد (خط چهارم)



برای معادله ضریب دوم باید هر کدام را به تنهایی در نظر گرفت که غلط است در شکل روبرو ضریب فوگاسیته فاز بخار برای مخلوط اسید استیک (۱) و اسید استیک (۲) را در فشار یک بار مشاهده می کنید. در این شکل ضریب فوگاسیته به صورت زیر نوشته می شود:

$$\phi_w = \frac{p_w}{p_1} \quad \phi_A = \frac{p_A}{p_2}$$

در این روابط مقادیر p_1 و p_2 فشارهای استوکیومتر است. با توجه به شکل روبرو با افزایش p مقدار ϕ کاهش می یابد، همچنین وقتی اسید استیک صفر گردد ϕ می رود هنگامی که p زیاد می شود مقدار ϕ کاهش می یابد چون پیوند مگلولی صورت می گیرد که در نتیجه $Z < 1$ و $\phi > 1$ می شود اما برای آب تفکیک مگلولی Dissociation اتفاق افتاده و در نتیجه آب رادفغ نموده است. اگر Association ضعیف باشد می توان ضریب دوم و بیرال را حساب کرد:



$$1-\alpha \quad 2\alpha$$

اگر $\alpha \ll 1$ باشد و نیروی Association ضعیف باشد ثابت تعادل به صورت زیر در می آید:

$$K = \frac{\alpha (1-\frac{\alpha}{2}) p^0}{2(1-\alpha)^2 p} \xrightarrow{\alpha \ll 1} K = \frac{\alpha p^0}{2p}$$

$$n_T = 1 - \frac{\alpha}{\gamma} = 1 - \frac{Pk}{p^0}$$

در آن صورت n_T به صورت زیر در می آید:

برای نوشتن معادله حالت نیز داریم:

$$P(V - n_T b_m) = n_T RT \Rightarrow \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{P}{RT} \left[n_T b_m - \frac{RTk}{p^0} \right]$$

در رابطه بالا $n_T b_m$ با $\frac{RTk}{p^0}$ همگام است که عموماً اشغال می کنند و از حجم واقعی کم می شوند.

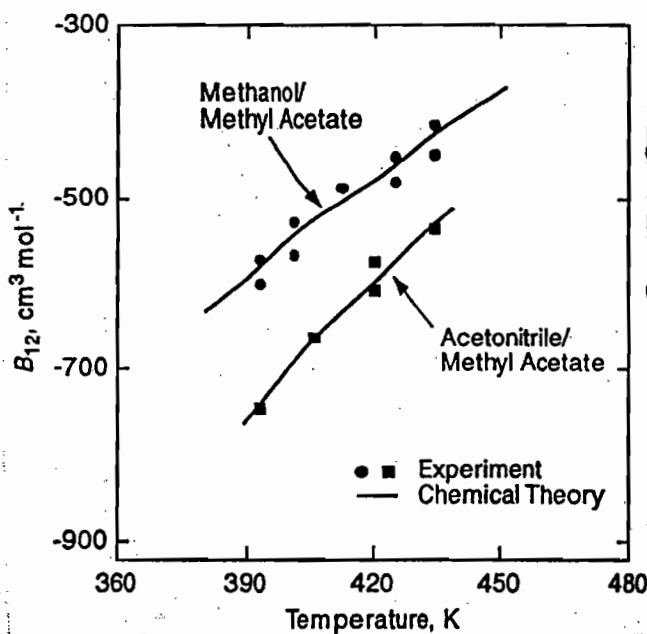
اگر α خیلی کم باشد و دیمیریزاسیون کم صورت گیرد می توان ثابت کرد که ضریب دوم ویریا عبارت

$$B = b - \frac{RTk}{p^0}$$

$$\alpha \ll 1$$

خواهد شد از:

ثابت دیمیریزاسیون برای پیوندهای ضعیف است که می توان از روی آن اطلاعات PVT را حساب کرد. از این تئوری برای معاسبه خواص گازهای قطبی بدست می آید.



در شکل روبرو ضریب دوم ویریا برای مخلوطهای

متانول - ایتیل استات و ایتیل استات - استون نیز

رسم گردیده است. در این نمودار هم به صورت

تجربی و هم تئوری شیمیایی رسم شده است و

از روی آن می توان ضریب دوم ویریا را حساب

کرد و با استفاده از همین تئوری به نتایج ایده آل

بسیار نزدیک است. با همین اجزاء خالص ثابت

تعادل را برای A و B را هم می توان حساب کرد.

حلالیت جامدات و مایعات در گاز متراکم:

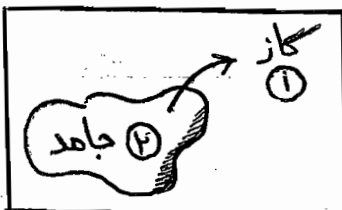
همانطور که ضرایب غیرایده آل در فشار بالا اهمیت دارد حلالیت در گازهای متراکم نیز مهم است. گازی

که ایده آل نیست و انحراف دارد و حلالیت آن را اگر ایده آل در نظر بگیریم ایجاد خطا می کند. بنابراین حد

حلالیت در زمان متراکم شدن و در حالت تعادل صورت می گیرد. که به نوبت آنها را مورد بررسی

قرار می دهیم.

حلالیت جامد در گاز:



فرض کنیم جامدی به صورت روبرو در اختیار داریم. مقداری از این

ماده جامد در محیط گازی حل می شود که این اشغال فقط از جامد

به گاز صورت می گیرد و برعکس آن صورت نمی گیرد. در حد حلالیت فوقانی در داخل جامد

$$f_1^S = f_1^V$$

برابر فوقانی گازی می شود. طبق رابطه فوقانی شیمیایی داریم:

(رجوع کنید به صفحه ۱۹ جزوه)

همچنین در گذشته بیان کرده بودیم:

$$f_p^s = P_r \phi_r^{sat} \exp \left[\int_{P_r^{sat}}^P \frac{V_r^s}{RT} dP \right]$$

فوکاسیته جابر

$$f_p^v = \phi_r y_r P$$

فوکاسیته مایع

طبق گفته های قبل این ۲ عبارت قرار است که با هم برابر باشند بنا برین آن دو را با هم برابر قرار می دهیم و داریم:

$$f_p^s = f_p^v \rightarrow P_r \phi_r^{sat} \exp \left[\int_{P_r^{sat}}^P \frac{V_r^s}{RT} dP \right] = \phi_r y_r P$$

عبارت را اگر بر حسب y_r مرتب کنیم داریم:

$$y_r = \frac{P_r^{sat}}{P} \left\{ \frac{\phi_r^{sat}}{P} \exp \left[\int_{P_r^{sat}}^P \frac{V_r^s}{RT} dP \right] \right\}$$

در عمل برای مول معرفی یک ضریب به نام E مصرف می شود. E عبارتست از Enhancement factor

که معمولاً $E \geq 1$ می باشد. هرچه فشار نسبیستیم به فشار اشباع بیشتر باشد مقدار E به عدد یک نزدیک تر است. این نسبت بیانگر حلالیت ظاهری به حلالیت ایده آل است. هرچه حلالیت بالاتر باشد

یعنی حلالیت جابدها در گاز بیشتر است. در بررسی تاثیر پارامترها داریم:

① افزایش دما باعث کاهش E می شود چون E مقدارش برابر است با:

$$E = \frac{\phi_r^{sat}}{P} \exp \left[\int_{P_r^{sat}}^P \frac{V_r^{sat}}{RT} dP \right]$$

اما چون با در نظر گرفتن فشار ثابت P_r^{sat} افزایش می یابد که تاثیر افزایش آن بیشتر است از کاهش E بنا برین

ϕ_r زیاد می شود. جملات این ضریب شامل ϕ_r^{sat} است و مربوط به غیر ایده آل بودن بخار اشباع است که

در این دما و فشار چه مقدار دورتر از حالت ایده آل است و مربوط به حالت اشباع است که ϕ_r مربوط

به غیر ایده آل بودن ماده جابده در داخل گاز غیر ایده آل است و جمله E بیانگر اثر فشار در فوکاسیته

ماده خالص است. در این میان $\phi_r^{sat} \approx 1$ است و فشار جابده خیلی زیاد نیست و جمله E نیز مقدار

آن زیاد نیست و ϕ_r خیلی اهمیت دارد که تا هزارم هم می تواند باشد. به عبارت دیگر ضریب

فوکاسیته برای فشار اهمیت دارد. برای طالع

اکسترن جابده شده در هیروژن این مقدار 10^4

است ولی عمدتاً این مقدار بین $10^2 - 10^3$

می باشد. در شکل روبرو ضریب E برای

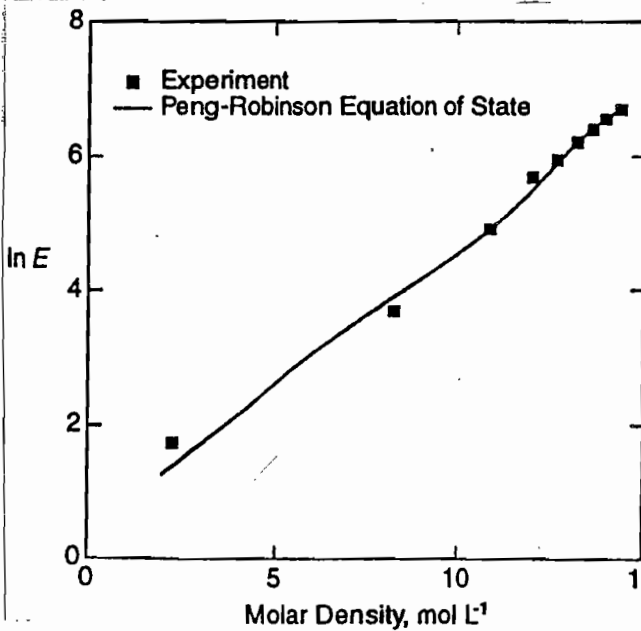
CCl₄ جابده شده در CF₄ فوق بحرانی در

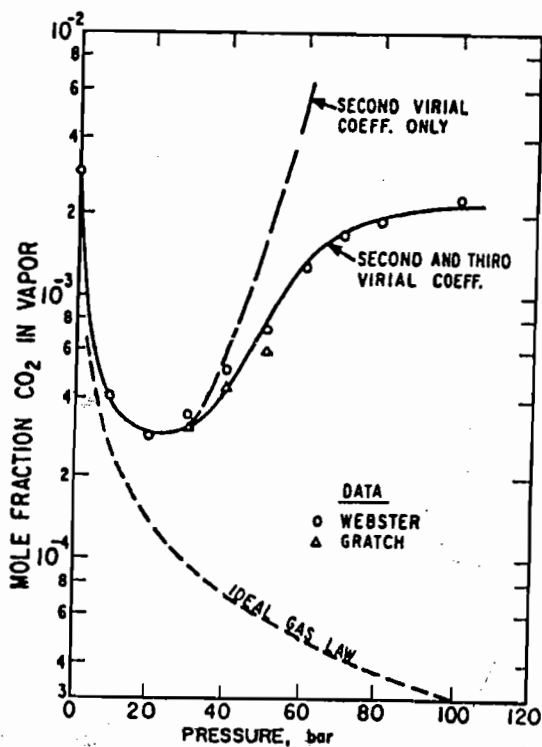
دمای ۲۹۸ درجه کلوین مشاهده می کنند.

به ازای مقدارهای مختلف دانسیته مولی

مقادیر لگاریتمی E بر اساس روابط تجربی و

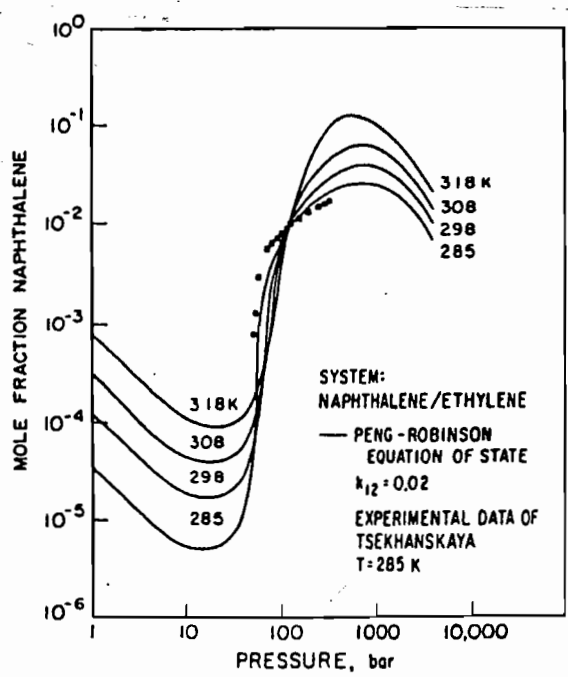
معادله حالت Peng-Robinson بیان شده است





در شکل روبرو حلالیت یخ دی اکسید کربن را در هوا و در دمای ۱۴۳ درجه کلوین مشاهده می کنید. در این نمودار بر اساس تغییرات فشار نسبت به CO₂ وارد شده در هوا رسم شده که این نمودارها ۳ قسمت دارد. نمودار (---) بر اساس قانون ویریا با ضریب دوم و سوم و نمودار (—) قانون ویریا فقط با ضریب دوم و (---) برای گازهای ایده آل رسم شده است. محدوده فشاری ۰-۱۲۰ bar است و محدوده تبدیل CO₂ نیز از ۱۰^{-۳} تا ۱۰^{-۱} شروع و به ۱/۱۰ ختم می شود. در نمودار گاز ایده آل خط از یاد داریم که دلیل آن ایده آل نگرفتن گاز است. هر چه فشار بیشتر

باشد حلالیت کاهش می یابد و در نتیجه γ هم کم می شود. اگر فقط ضریب دوم را در نظر بگیریم ملاحظه می کنیم که تا فشار ۵۰ bar نسبت به ویریا که جملات دوم و سوم در نظر گرفته شده (حالت مینا) خط کمی داریم ولی پس از آن خط افزایش می یابد. در حالتی که هم ضریب دوم و هم ضریب سوم ویریا داشته باشیم مشاهده می کنیم که ابتدا تبدیل در حد کاهش می یابد و بعد از آن در حدود فشار ۲۰ bar به بالا با افزایش فشار γ هم افزایش می یابد. دلیل این اتفاق به خاطر تاثیر E بر روی γ است. به طور کلی عبارتست از: $\gamma = \frac{P_{set}}{P} \cdot E$. اگر فشار P زیاد شود، γ کاهش می یابد ولی از یک حدی بیشتر فشار بر روی E تاثیر می گذارد و تاثیر افزایش E بیشتر از تاثیر کاهش P است. در نتیجه باعث افزایش γ می شود ولی اگر این روند افزایش فشار ادامه پیدا کند در نهایت نیروهای کاهش دهنده دیگر به وسط می آیند و باعث می شوند مقدار γ ثابت بماند.



در شکل روبرو حدقل و حدکثر حلالیت نفتالین را در اتیلن مترام مشاهده می کنید. در فشارهایی که کمتر از ۱۰۰ bar باشد با افزایش فشار γ کاهش می یابد و مقدار E بی تاثیر است. ولی در فشار بیش از ۱۰۰ bar، E نیز تاثیر پیدا می کند این سیستم را با معادله حالت Peng-Robinson و برای دمای مختلف بیان کرده اند. در این معادله حالت به خاطر تجربی بودن معادله و همچنین دقت بیشتر مناسب تر است. مشاهده می شود که در جایی به ماکزیم می رسیم و بعد کاهش می یابد. اگر افزایش فشار باعث افزایش E شود ولی نیروهای کاهش دهنده باعث فشردن مولکولها می شوند که در نتیجه باعث می شوند

که مولکولهای جدید از هم دیگر دور گردند. این مولکولها اتیلن و نفتالین را می رانند و در نتیجه جلوی افزایش

در شکل گفته می شود و به فاز جامد برمی گردند این محدوده در بروج فشاری 1000-100 bar است ولی به 1000 bar نزدیک تر است. اگر میزان \min را که بسیار اهمیت دارد پیش بینی کنیم کافی است که $\frac{dy_p}{dp} = 0$ را در نظر بگیریم که برای این کار از ویرال 2 جمله ای استفاده می کنیم $\frac{dy_p}{dp} = 0$ را در فرمول از ϕ_p^s صرف نظر می کنیم و آن را برابر با یک قرار می دهیم و داریم:

$$y_{p \min} = \frac{-5.144 B_{1p} P_p^{sat}}{RT}$$

در رابطه بالا $P_{p \min}^{sat}$ به صورت زیر بدست می آید:

$$P_{p \min}^{sat} = \frac{-RT}{B_{1p} + 2B_i}$$

با کمک این فرمولهای توانیم \min غنی را بدست بیاوریم.

مهم
مهم

این فرمولها دارای اشکال هستند چون از 2 جمله ای ویرال برای محاسبه آن استفاده نموده است

ممکن است در مواقع خاص خوب جواب بدهد ولی حذف جملات ضعیف جواب صحیح نمی دهد

و خطا دارد از این رو در ویرالین سو کتاب Prausnitz این روابط بیان نشده است گریه برای

تخمین اولیه مناسب هستند *

میزان خلالت مایع در گاز مشترک:

وقتی تعادل بین مایع و گاز را در نظر بگیریم از نفوذ متقابل صرف نظر نمی توانیم بکنیم. اگر در مایع تعادل با گاز را در نظر بگیریم می بایست مقداری گاز در مایع و مقداری مایع در گاز را در نظر بگیریم. بنا برین فاز مایع را با نقطه جوش بالا و خلالت گاز در مایع را بسیار کم در نظر می گیریم. این کار باعث می شود تا نفوذ یک طرفه گردد. ما در اینجا گاز (1) و مایع (2) در نظر می گیریم. در این حالت فرمولاسیون بدین ترتیب بدست می آید:

$$f_p^L = f_p^V = \phi_p y_p P$$

این رابطه را عملاً برای فاز گاز داریم و اگر خلالت کم باشد می توانیم قانون هنری را در نظر بگیریم که داریم:

$$f_i^L = H_{1p} x_i \exp \left\{ \int_{P_p^{sat}}^P \frac{V_i^{\infty}}{RT} dP \right\}$$

P_p فشار مایع است و V_i^{∞} حجم مولی ترکیب گاز و x درصد تبدیل ~~ماده~~ برای نفوذ گاز در مایع است.

H نیز ضریب هنری می باشد. اگر از رابطه گیبس دوهم استفاده کنیم داریم:

$$f_p^L = (1-x_1) P_p^{sat} \phi_p^{sat} \exp \left\{ \int_{P_p^{sat}}^P \frac{V_p^L}{RT} dP \right\}$$

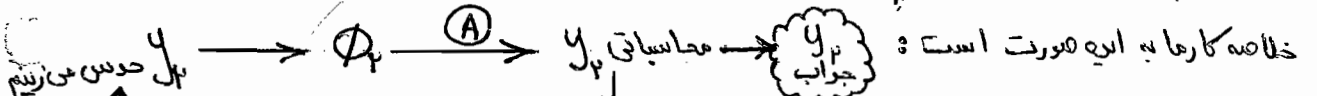
این رابطه را از ترکیب فرمولاسیون در ترکیب دیگران استفاده می کنیم. ما با قانون هنری فرمولاسیون را حساب کردیم

و با گیبس دوهم ارتباط داریم و می توانیم y_p را حساب کنیم که داریم:

$$y_p = \frac{(1-x_1) P_p^{sat} \phi_p^{sat} \exp \left\{ \int_{P_p^{sat}}^P \frac{V_p^L}{RT} dP \right\}}{\phi_p P}$$

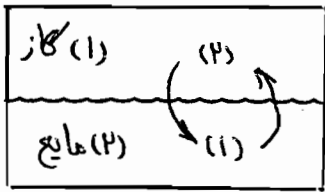
تعیین میزان خلالت مایع در گاز غلیظ راحت نیست چون می بایست فرمولاسیون را حساب کرد و برای این کار

می بایست y_p را حدس زد و از آن ϕ_p بدست آورد و بر اساس ماده A مقدار y_p را محاسبه نمود. به طور



(این چرخه تا زمان برابری y_p محاسباتی و حدسی ادامه دارد)

(10) $|y_p - y_p^{محاسباتی}| > \text{Tol}$



اگر خلالت گاز در مایع را در نظر بگیریم با فرض اینکه سیستم مایع از ترکیب (۱) - (۲) داشته باشیم، اگر x_1 را بدست آوریم رابطه آن به صورت زیر می شود:

$$x_1 = \frac{y_1 \phi_1 P}{H_{12} \exp \left[\int_{p^{sat}}^P \frac{V_1^\infty}{RT} dp \right]}$$

حالت گاز در مایع \Rightarrow

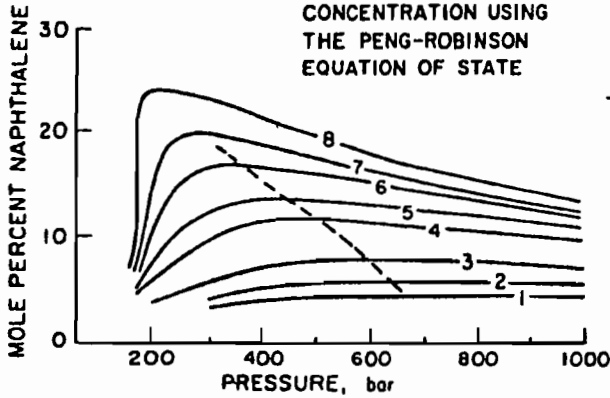
رابطه همان f^L است با این تفاوت که x_1 از آن خارج شده است. حالت خاص برای حل شدگی زمانی است که میزان خلالت مایع در گاز کم باشد $y_1 \approx 1$ یعنی تقریباً فاز گاز خالص باشد. در این هنگام از قانون لوئیس استفاده می کنیم که داریم:

$$\phi_1 = \phi_1^{خالص} \rightarrow f_1 = y_1 f_1^{خالص}$$

بنابراین در رابطه زیر به راحتی می توان $y_1 = 0$ قرارداد و معادله را حل کرد:

$$\ln \phi_1 = \frac{v}{V} \sum_j y_j B_{1j} + \frac{v}{V} \sum_j \sum_k y_j y_k C_{1jk} - \ln Z_{min}$$

— VAN WELIE & DIEPEN
 - - - CALCULATED MAXIMUM
 CONCENTRATION USING
 THE PENG-ROBINSON
 EQUATION OF STATE



NUMBER	TEMPERATURE (K)
1	303.2
2	308.2
3	313.2
4	318.2
5	321.2
6	323.2
7	324.2
8	325.3

در شکل روبرو حداکثر میزان

حل شدگی نفتالین را در اتمین

فشار مشاهده می کنید.

با افزایش فشار تا حدی مقدار

آن افزایش می یابد و در دماهای

مختلف مقدار آن متفاوت است

با توجه به شکل مشاهده

می شود که با افزایش از یک به ۸ مول افزایش دما داریم که در نتیجه p^{sat} زیاد می شود. اما بعضی دماها

در فشارهای خاص به نسبت زیاد می شود که با افزایش فشار بعضی ها ثابت و بعضی دماهای ۷ و ۸

مول در دماهایی مختلف مقدار محلی دارد که به دمای بحرانی T_c وابسته است. در نفتالین $T_c = 232.2^\circ C$

است. آنهایی که نمودارشان عکس می دارد در شرایط بحرانی پذیرنده می رسند و در نتیجه رفتار متفاوت دارند.

در چرخه ای که در صفحه ۸۰ بیان شده است y_1 حدس زده شده و در رابطه روبروی گزاریم:

$$\phi_1 = \frac{f_1^L}{y_1 P}$$

که از رابطه $f_1^L = y_1 P \phi_1$ بدست آمده است. ϕ_1 بدست آمده را هم در رابطه زیر قرار می دهیم:

$$y_1 = \frac{(1-x_1) P^{sat} \phi_1^{sat} \exp \left\{ \int_{p^{sat}}^P \frac{V_1^\infty}{RT} dp \right\}}{\phi_1 P}$$

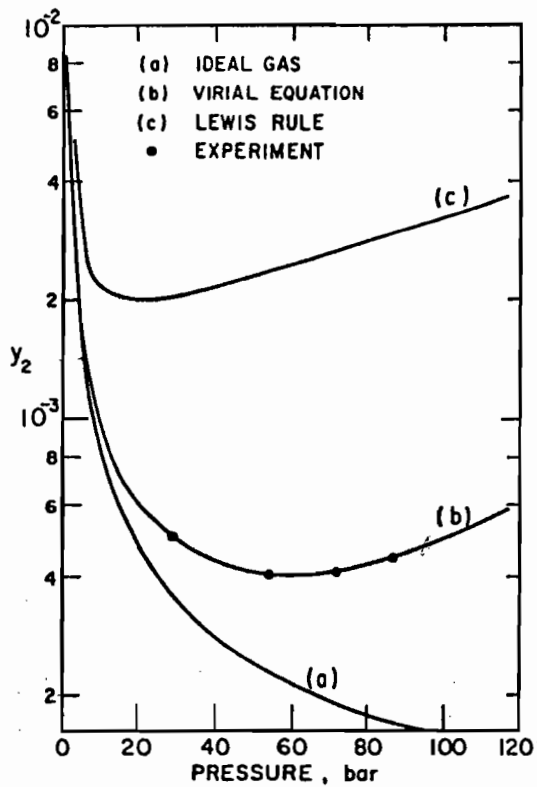
نوع استفاده از چرخه پایین
 صفحه ۸۰ جزوه برای y_1

در شکل روبرو حالات فازینار در نیتروژن غلیظ در دمای

۷۵°C را مشاهده می کنید. در شکل روبرو علاقه کنید که این

حالات را با قانون معادله حالت گاز ایده آل (a)، ویرال (b) و لوگینس (c) مورد بررسی قرار داده شده. در گاز ایده آل انحراف بسیار زیادی وجود دارد. قانون لوگینس هم دست بالای نشان می دهد و در نهایت با توجه به شکل نمودار حالت ویرال (b) بیستری هم پوشانی را با معادله تجربی دارد. بنابراین معادله ویرال برای مایع در گاز متراکم معادله حالت خوبی است.

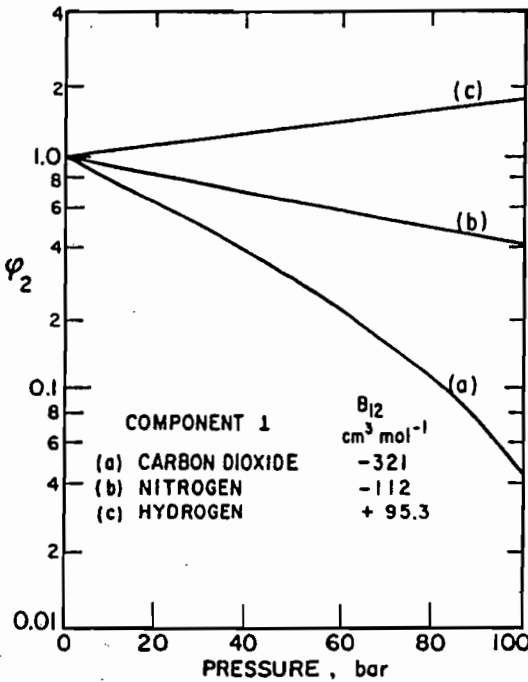
در زیر ضریب جاذبه برای حل شدن ماده دکان در



هیدروژن و نیتروژن

در دمای ۷۵°C مشاهده می کنید. در این نمودار

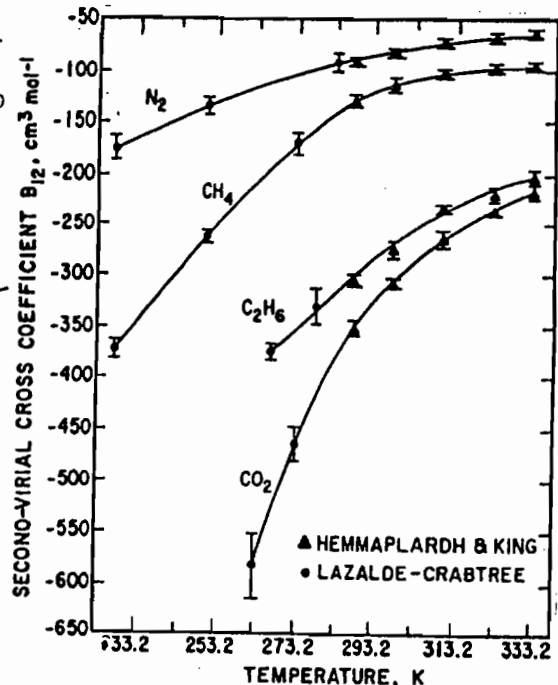
با افزایش فشار ϕ_2 برای CO_2 کاهش، برای H_2 افزایش می یابد. آنتیتری که تعیین کننده است ضریب B است. هرچه B کمتر باشد حالات بیستری شود که این ضریب در دی اکسید کربن از همه بیستری است (توجه: در سمت راست پایین نوشته شده علامت منفی نشان دهنده جذب است و (+) بیانگر دفع است. معادله ویرال در این مورد داریم بنابراین با افزایش فشار نیروی دافعه داریم و در نتیجه حالات کاهش می یابد ولی در دی اکسید کربن افزایش پیدا می کند.

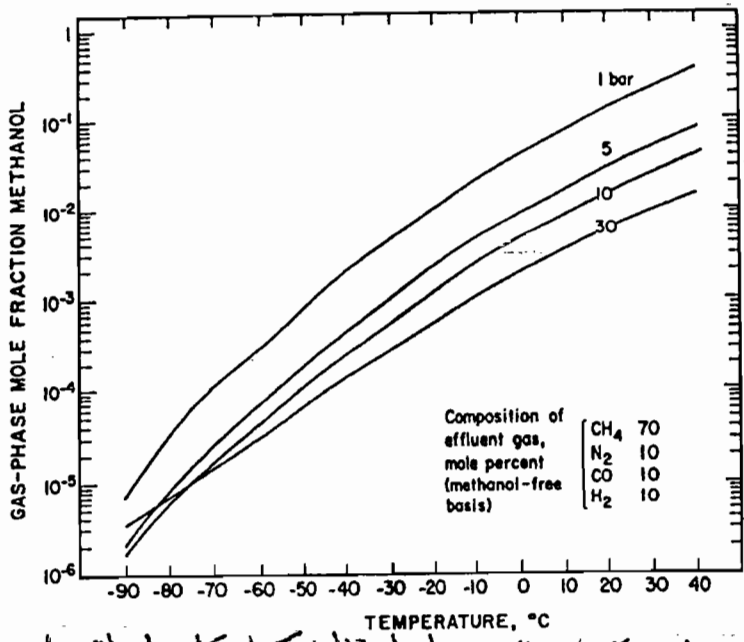


علاوه بر نموداری در وسط

صفحه بیان شده در روبرو نمودار ضریب ویرال عبوری برای مخلوطهای ۲ گانه با معادله متانول ثابت بیان شده است. این نمودار بر حسب افزایش دما بیان شده است. همانطور که مشاهده می کنید هرچه ضریب دوم ویرال منفی تر باشد با افزایش دما مقدار جذب بیستری می گردد.

در صفحه بعد نمودار هدر رفته سیدستیم جذب و حالات متانول در گاز طبیعی را مشاهده می کنید. از متانول برای شیرین سازی گاز استفاده می شود وقتی فشار افزایش





بسیار کند میزان هدر رفتن آن زیاد می‌گردد. آنچه در نمودار دیده می‌شود این است که تغییرات دمایی در اوج حدود ۲۰°C است که دمایی زیادی نمی‌باشد. همچنین مشاهده شده که از قانون فوگاسیته می‌توان تخمین خوبی زد. همچنین باید توجه داشت که در این مواقع برای استفاده از قانون ونریال

باید از جملات زیاد استفاده کرد تا دقیق در بیاید و اگر از جملات زیاد استفاده کنیم کار محاسبات ما بسیار زیاد می‌شود. قوانین اختلاط را برای هر ماده با هر معادله حالت برای تبدیل ماده خالص به مخلوط با مشکل روبرو می‌شویم. بنابراین از توابع پتانسیل برای CH₄ استفاده می‌کنند ولی برای مواردی که پیوند هیدروژنی و... داریم جوابگو نیست. خیلی اوقات گاز در مایع حل می‌شود و نمی‌توان آن را خالص در نظر گرفت و در هر معادلات محدودیت داریم و همیشه کار ما خطا همراه است. بهترین راه کسب اطلاعات تجربی کار کردن است که نیاز به ابزار آلات پیچیده دارد. قوانین بدست آمده نیز در مایه و فشار خاص جوابگو هستند *

توجه

آنچه از صفحه ۵۲ تا این جا گفته شده است مربوط به فصل ۵ کتاب ترمودینامیک Prausnitz است و از اینجا به بعد فصل ششم این کتاب آغاز می‌گردد *

فوگاسیته در مخلوط مایع : توابع اضافی

$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0$ در مخلوطهای مایع فوگاسیته مخلوط مایع به صورت روبرو تعریف می‌شود:

f_i^0 شرایط استاندارد است که کاملاً انتقابی می‌باشد ولی انتقاب آن اهمیت دارد چون بر اساس آن باید محاسبات انجام گیرد. شرایط استاندارد را طوری انتخاب می‌کنند که $\gamma_i = 1$ شود که فوگاسیته انتقابی فوگاسیته ایده آل می‌شود. این فرض ایده آل یا قانون راچولت ویا هنری همراه است.

علی‌رغم اینکه باجه فرضی در نظر بگیریم، یک محلول ایده آل محلولی است که در مایه و فشار ثابت فوگاسیته آن وابسته به غلظت باشد. به طور کلی داریم:

$f_i = R_i x_i$

R_i وابسته به مایه و فشار است و R_i مستقل از x_i است. اگر در محدوده x_i های

صفر تا یک بتوان تعریف کرد این مخلوط از دید قانون راچولت ایده آل خواهد گشت. اگر محلول را

طوری ایده آل در نظر بگیریم که $\gamma_i \rightarrow 1$ رابطه برای آن صدق کند از دید قانون هنری برای آن

صادق است. اگر از دید قانون راچولت ایده آل باشد، آنگاه فوگاسیته برابر است با:

$f_i = f_i^s(T, P, x_i)$

روابط ترمودینامیکی معلول عبارتست از:

$\bar{h}_i \leftarrow$ آنالژی پارسال مولی
$h_i^+ \leftarrow$ آنالژی ترکیب در گاز ایده آل

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = - \frac{(\bar{h}_i - h_i^+)}{RT^2}$$

در حالت خالص نیز داریم:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^{\text{خالص}}}{\partial T} \right)_P = - \frac{(\bar{h}_i - h_i^+)}{RT^2}$$

Δh در نظر است

همچنین برای تغییرات فشار نیز داریم:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} = - \frac{\bar{V}_i}{RT}$$

برای مخلوط

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^{\text{خالص}}}{\partial P} \right)_T = - \frac{\bar{V}_i}{RT}$$

برای ماده خالص

اگر برای مخلوط قانون را حوت صدق کند. معادیر پارسال مولار همان مولار می شود بنابراین داریم:

$$\left. \begin{matrix} \bar{h}_i = h_i \\ \bar{V}_i = V_i \end{matrix} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{P, x} = - \frac{(h_i - h_i^+)}{RT^2}$$

در اینجا مخلوط ما مثل حالت خالص عمل می کند. اگر قانون را حوت صدق کند و در حین اختلاط هیچ مقدار آنالژی فوگاسیته مخلوط تغییر نخواهد کرد. معمولاً مخلوط ایده آل کم داریم و مقداری انحراف در مقدار ترمودینامیکی آن وجود دارد که به نام توابع اضافی تعریف می شود که بیانگر اختلاف مقدار حرثی و پارسال

$$G^E = G_{\text{مخلوط ایده آل}} - G_{\text{مخلوط واقعی}}$$

مولار بستگی دارد. برای انرژی گیبس داریم: که همچنین ما می توانیم V^E ، S^E ، H^E ، U^E و A^E را که در محدوده بیان کرده بودیم (رجوع کنید به صفحات ۴ تا ۷ جزوه و همچنین جدول ۱-۱ در صفحه ۱۵ کتاب که ضمیمه این جزوه شده است)

با این تفاوت که آنها را Excess در نظر می گیریم یعنی معلوله ایده آل را از واقعی کم می کنیم.

این معادیر می تواند مثبت یا منفی باشد. اگر مثبت باشد انحراف مثبت از ایده آل دارد و اگر منفی باشد

انحراف منفی از حالت ایده آل دارد. به ازای هر المان Excess (توابع اضافی) همان گیبس - دیم

$$\bar{m}_i^E = \frac{\partial M^E}{\partial n_i} \quad M_i^E = \sum n_i \bar{m}_i^E \quad \text{راداریم:}$$

ضریب فعالیت که با a_i بیان می شود تابع دما و فشار و γ_i است عبارتست از:

$$a_i = \frac{f_i(T, P, x_i)}{f_i^0(x_i^0, P^0, x_i^0)} = \gamma_i x_i$$

در انتخاب ثابت P^0 و T^0 باید طوری انتخاب نماییم که با از قانون را حوت پیروی کند و یا هنری

از آنجا که اختلاف مقدارهای پارسال مولار گیبس برای حالت واقعی و ایده آل نشان دهنده انحراف

$$\bar{g}_i^{\text{واقعی}} - \bar{g}_i^{\text{ایده آل}} = g_i^E = RT \left[\ln f_i^{\text{واقعی}} - \ln f_i^{\text{ایده آل}} \right] = R_i x_i$$

بر اساس فرض حالت ایده آل \bar{g}_i^E متفاوت است که a_i عبارتست از:

$$a_i = \gamma_i x_i = \frac{f_i}{R_i}$$

پس f_i برابر است با:

$$f_i = \gamma_i x_i R_i = a_i R_i$$

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \frac{f_i}{f_i^{\text{خالص}}} = RT \ln \frac{R_i \gamma_i x_i}{x_i R_i} = RT \ln \gamma_i$$

پس حالا که مقادیر بالا درست آمده است می توانیم بنویسیم:

$$g_i^E = RT \ln \gamma_i \quad g^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i$$

بر اساس قانون راغولت داریم:

$$f_i = f_i^{\text{خالص}} \times \gamma_i x_i$$

با توجه به رابطه ای که برای g^E داریم در نهایت داریم:

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} = \frac{\partial \left(\frac{g_i^E}{RT} \right)}{\partial T} = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial \left(\frac{g_i^E}{T} \right)}{\partial T} \right) = \frac{-h_i^E}{RT^2} = \frac{-(\bar{h}_i - h_i^{\text{خالص}})}{RT^2}$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} = \frac{V_i^E}{RT} = \frac{\bar{V}_i - V_i^{\text{خالص}}}{RT}$$

اگر از قانون هنری استفاده کنیم آنگاه R_i عبارتست از:

$$R_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i}{x_i} = H_{ij} \quad ; \quad x_j \rightarrow 0 \Rightarrow R_j = \lim_{x_j \rightarrow 0} \frac{f_j}{x_j} = H_{jj}$$

برای ماده ای که در رقت (رقیق) زیاد است قانون راغولت صدق می کند:

$$R_i = \lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{f_i}{x_i} = f_i^{\text{خالص}}$$

پس می توان نتیجه گرفت که لا عبارتست از:

$$\gamma_j = \frac{f_j}{x_j H_{jj}} \quad ; \quad \text{عاده حل شونده}$$

$$\gamma_1 = \frac{f_1}{x_1 f_1^{\text{خالص}}} \quad ; \quad \text{حلال}$$

برای γ_1 قانون هنری صادق است بنابراین داریم:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_{P, x} = \frac{-\bar{h}_1^E}{RT^2} = \frac{-(\bar{h}_1 - h_1^{\text{خالص}})}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial P} \right)_{T, x} = \frac{\bar{V}_1}{RT}$$

زمانی که مبنای کار خودمان را برای حالت استاندارد قانون هنری قرار بدهیم، ما حجم پارشال و آنالین پارشال را در رقت (رقیق) بالا داریم. تغییرات γ_1 بر مبنای لا را حساب می کنیم که به آن *not malize* کردن می گویند یعنی از مستثنیات معلول غلیظ برای معلول رقیق استفاده می کنیم که در حالت زیر صورت می گیرد:

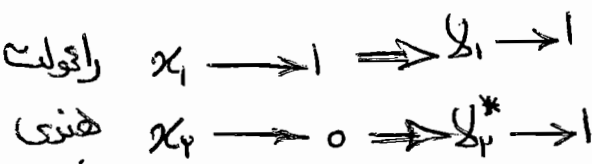
حالت اول ← قانون راغولت صدق کند: در این صورت داریم:

$$a_i = \gamma_i x_i = \frac{f_i}{R_i} \quad ; \quad R_i = f_i^{\text{خالص}} \text{ راغولت}$$

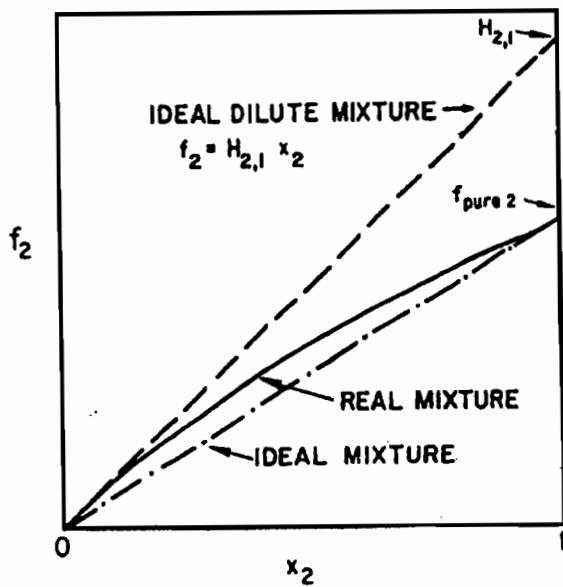
$$f_i = f_i^{\text{خالص}} \gamma_i x_i = f_i^{\text{خالص}} a_i$$

اگر γ_1 برود آنگاه $f_1 = f_1^{\text{خالص}}$ و γ_2 می رود. برای γ_2 قانون راغولت صدق می کند و برای جزء دیگر $\gamma_2 \rightarrow x_2$ می رود که در آن صورت $\gamma_2 \rightarrow 1$ می رود چون از قانون هنری پیروی می نماید.

به طور خلاصه داریم:



چون بر اساس تعریف در ترمین گیریم بنابراین γ_2^* برای پیروی از قانون هنری آن را (γ_2^*) دارد ترمین گیریم.



هر شکل رو برو نمودار Normalize کردن ضریب اکتیویته را مشاهده می کنید. در این نمودار و در هنری روابط محاسبه لا با کمک قانون هنری و راغولت نوشته شده است. در این نمودار هنگامی که $x_2 \rightarrow 0$ اگر $f_2 \rightarrow$ آنگاه در هیداء 0 مقدار $\gamma_2 \rightarrow 1$ می رود می گوئیم مخلوط از قانون هنری پیروی می کند و اگر از قانون هنری پیروی کند ضریب هنری عبارت می شود:

حالت دو

$f_2 = \gamma_2 x_2 f_2^p$ (خالصه)
 $f_2 = \gamma_2^* x_2 H_{2,1}$

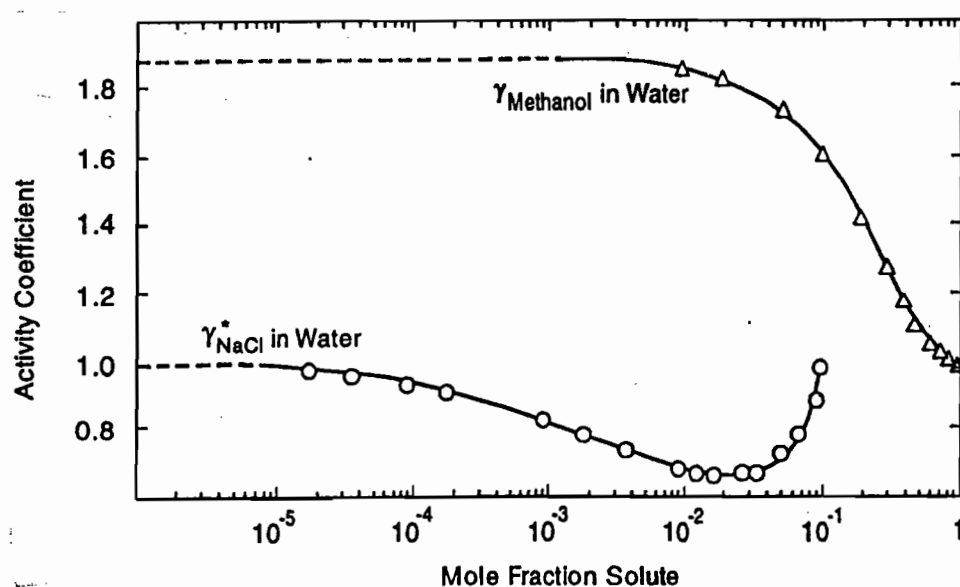
در حالت حاکمیت قانون راغولت اگر $x_2 \rightarrow 1$ رود آنگاه:

راغولت: $x_2 \rightarrow 1 \Rightarrow \gamma_2 = 1 \rightarrow f_2 = f_2^p$
 هنری: $x_2 \rightarrow 0 \Rightarrow \gamma_2^* = 1 \rightarrow f_2 = x_2 H_{2,1}$

$\gamma_2 = \frac{f_2}{x_2 f_{pure 2}}$ and $\gamma_2^* = \frac{f_2}{x_2 H_{2,1}}$
 as $x_2 \rightarrow 1$ $\gamma_2 \rightarrow 1$ as $x_2 \rightarrow 0$ $\gamma_2^* \rightarrow 1$
 $H_{2,1} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} (f_2 / x_2)$

تذکره: در این روابط γ صفر نیست بلکه مقدار نزدیک به صفر دارد. بنابراین در رابطه نقش مهمی ایفا می کند.

نکته: معلومی که در قانون راغول ایده آل است در قانون هنری ایده آل نیست و بالعکس



در شکل رو برو اجتماع توابع اکتیویته هتاران و غیر هتاران نمایش داده شده است. داده های تجربی در 25°C برای ضریب اکتیویته متانول در آب و نمک طعام در آب نشان داده شده است. خطوط معتد با نگر داده های

مستقیم و خط چین هابرون یابی داده ها است. لا بر حسب γ_2 است که در زمان رسیدن $\gamma_2 \rightarrow 1$ مقدار $\gamma_2 = 1$ می شود و از قانون راغولت پیروی می کند ولی برای نمک که در $\gamma_2 \rightarrow 0$ مقدار $\gamma_2^* = 1$ از قانون هنری صدق می کند.

رابطه بین لا و لا* عبارتست از:

قانون راجولت $\rightarrow \gamma_p = \frac{f_p}{x_p f_p^{\text{خالص}}}$

قانون هنری $\rightarrow \gamma_p^* = \frac{f_p}{x_p H_{p1}}$

$\frac{\gamma_p}{\gamma_p^*} = \frac{H_{p1}}{f_p^{\text{خالص}}}$

چون در این مخلوطها داریم:

$\lim_{x_p \rightarrow 0} \gamma_p^* = 1$ و $\lim_{x_p \rightarrow 0} \gamma_p = \frac{H_{p1}}{f_p^{\text{خالص}}}$

بنابراین داریم:

$\frac{\gamma_p}{\gamma_p^*} = \frac{H_{p1}}{f_p^{\text{خالص}}} = \lim_{x_p \rightarrow 0} \gamma_p$

و به همین ترتیب داریم:

$\frac{\gamma_p^*}{\gamma_p} = \frac{f_p^{\text{خالص}}}{H_{p1}} = \lim_{x_p \rightarrow 1} \gamma_p^*$

از این رابطه اگر برای قانون راجولت باشد، برای قانون هنری هم می توان استفاده کرد.

مثال (در روابط زیر مقادیر لا را حساب کنید:

الف) $\ln \gamma_p = \frac{A}{RT} x_1^2$ ب) $\ln \gamma_p^* = \frac{A}{RT} (x_1^2 - 1)$

الف) اگر $x_2 \rightarrow 0$ آنگاه $\ln \gamma_p = 0$ پس در نتیجه $\gamma_p = 1$ می شود بنابراین قانون راجولت است و با استفاده از قانون هنری می توان برای آن هم از $\frac{\gamma_p}{\gamma_p^*}$ و هم $\frac{\gamma_p^*}{\gamma_p}$ استفاده نمود.

ب) $\ln \gamma_p^* = \frac{A}{RT} (x_1^2 - 1) \Rightarrow \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_p = \ln \frac{A}{RT} = \frac{\gamma_p}{\gamma_p^*} \Rightarrow \gamma_p^* = \frac{\gamma_p}{\ln(\frac{A}{RT})}$

$\ln \gamma_p^* = \ln \gamma_p - \ln \frac{A}{RT} \Rightarrow (\frac{A}{RT} x_1^2) - \frac{A}{RT}$

پس از مرتب نمودن این رابطه داریم:

$\gamma_p^* = \frac{A}{RT} [x_1^2 - 1]$

فشریب اکتیویته برای فشریب فوگاسیته اضافی مخلوط ۲ تایی:

مانعیات را می توان از طریق قانون راجولت و یا هنری ایده آل در نظر گرفت. اگر از طریق قانون راجولت ایده آل در نظر بگیریم دلیل بر ایده آل بودن از طریق قانون هنری نیست و بالعکس. با توجه به ایده آل در نظر گرفتن ما نسبت به قانون راجولت و یا هنری با Normalize کردن که به صورت متقارن و غیر متقارن است بسته به قانون راجولت و یا هنری متفاوت است. در این مخلوطها مناسبه فشریب اکتیویته

به صورت رابطه روبرو است:

$\bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i$

اینه خواص پارشال مولار است که برای تابع اضافی (Excess) هم صدق می کند که داریم:

$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i$ ①

همچنین می توانیم بگوئیم:

$(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T})_{P, x} = \frac{-h_i^E}{RT^2}$

برای بدست آوردن \bar{g}^E برای ۲ جزء به صورت زیر عمل می‌کنیم:

با توجه به رابطه ① و ② داریم:

$$\text{II } g^E = A x_1 x_2$$

$$A x_1 x_2 = RT \ln \gamma_i \rightarrow \ln \gamma_i = \frac{A x_1 x_2}{RT}$$

در این رابطه A ثابت تجربی است که با واحد انرژی بیان می‌شود. اجزاء ① و ② وابسته به دما هستند ولی به ساختار مخلوط ربطی ندارند. فرموله ② اگر ضریب اکتیویته γ_1 و γ_2 را قرار دهیم رابطه بین ضریب اکتیویته انرژی گیس اضافی به صورت زیر بدست می‌آید:

$$RT \ln \gamma_i = \bar{g}_i^E = \left(\frac{\partial n_T g^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

n_i تعداد مولهای i و n_T مجموع مولهای باشد. بنابراین $x_1 = \frac{n_1}{n_T}$ و $x_2 = \frac{n_2}{n_T}$ بنابراین ما داریم:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2 \quad \ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2$$

رابطه بدست آمده در بالا رابطه مارگولس است، این رابطه Two-suffix می‌باشد که با کمک تعاریف $\ln \gamma_1$ محاسبه می‌گردد. نحوه بدست آوردن آن نیز عبارتست از:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2$$

در حالت رقیق ضرایب فعالیت عبارتست از:

$$\gamma_1^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1$$

$$\gamma_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2$$

با استفاده از این روابط برای حالت بسیار رقیق می‌توان گفت:

$$\gamma_1^\infty = \exp\left(\frac{A}{RT}\right)$$

$$\gamma_2^\infty = \exp\left(\frac{A}{RT}\right)$$

همیشه رابطه اضافی (Excess) به این سادگی نیست و ممکن است تعداد جمله‌ها بیشتر داشته باشد. که می‌توان برای تعداد زیاد Suffix به صورت زیر نوشت:

$$g^E = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 + \dots]$$

تذکر

در رابطه بالایی صفحه که برای g^E بیان شده همیشه رابطه خطی است که فقط A آن در نظر گرفته شده

رابطه ای که بیان کند تابع دما است و از طریق آزمایشات تجربی بدست آمده است. این رابطه خوبی است و اگر تعداد اجزاء بیشتر گردد پیچیده تر می‌شود. برای بدست آوردن آن از بسط

Redlich-Kister استفاده می‌کنند. هر چه جمله‌ها بیشتر گردد می‌توان رابطه را برای محمولات

پیچیده تر به کار برد. اگر رابطه Redlich-Kister را داشته باشیم با داشتن \bar{g}^E می‌توان γ_1 و γ_2

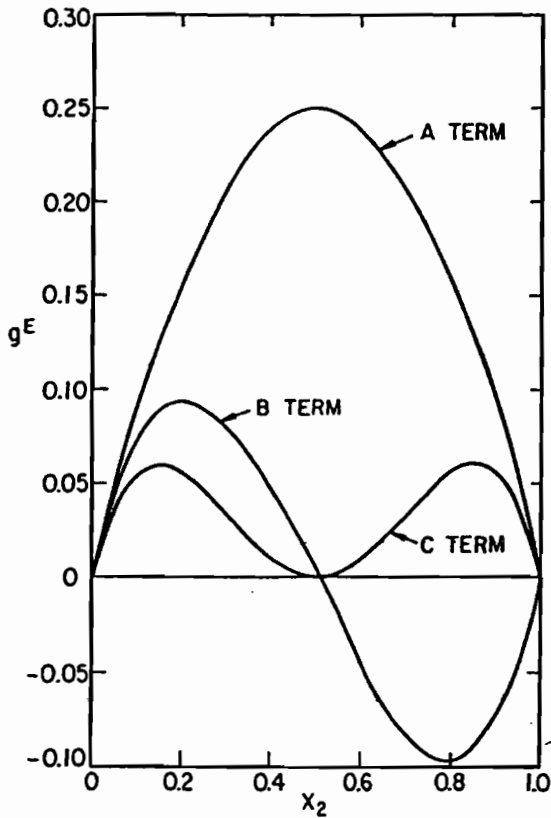
را بدست آورد که برای این کار کافی است آن را به صورت پارانشال مولار حساب می‌کنیم:

$$\bar{g}^E = RT \ln \gamma_1 \rightarrow \gamma_1 \checkmark$$

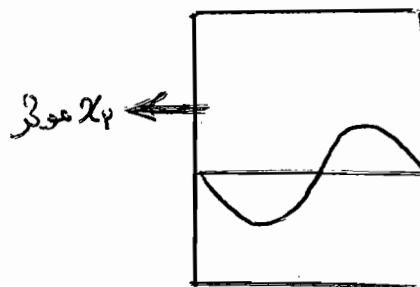
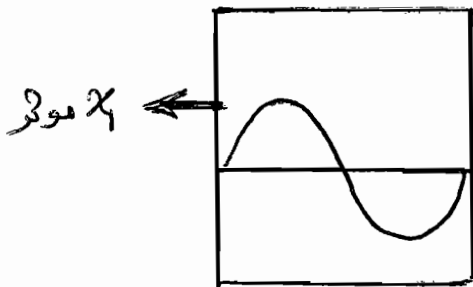
$$g^E = RT \ln \gamma_2 \rightarrow \gamma_2 \checkmark$$

هر چه تعداد جمله‌ها بیشتر باشد قادریم پیشگویی سیستم واقعی تر هستیم ولی به خاطر تجربی بودن

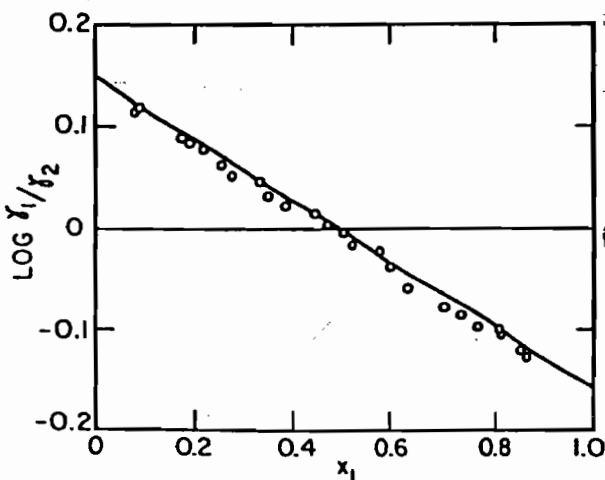
مشکل ایجاد می‌کند. در شرایط واقعی برای مایع و بخار ۲ تا ۳ جمله کفایت می‌کند.



در شکل روبرو توزیع g^E را برای معادله Redlich-kister بیان کرده ایم و آن را رسم نموده ایم. در این نمودارها اگر هر جمله به تنهایی بررسی شده است. اگر $A=1$ باشد رابطه مارگولس پدید می آید و مقدار ماکزیمم معنی در 0.5 بدست می آید به عبارت دیگر $g^E = x_1 x_2$ می شود. اگر فقط $B=1$ باشد و از A و C و... صرف نظر کنیم به صورت متفاوت می شود. این نمودار تقریباً به شکل نمودار نسینوسی در می آید. البته همیشه قوس ابتدایی آن به سوی بالا نیست گاهی به سوی پایین است که بستگی به جزء غالب دارد. اگر x_1 موثر باشد این نمودار ابتدا صعودی است و اگر x_2 موثر باشد این نمودار ابتدا نزولی می شود که به طور تقریبی و نمادین این مطلب در زیر بیان شده است:



اگر فقط عبارت C داشته باشیم به صورت قوسی به وجود می آید ولی مثبت است. به طور کلی می توان گفت اگر ضرایب زوج مثل B و D و... را در نظر بگیریم نمودار متقارن ولی اگر ضرایب فرد مثل A و C و... را در نظر بگیریم نمودار نامتقارن می گردد. اگر هیچ وجهی ضرایب را در نظر بگیریم می با نیست اثر همه آنها را در نمودار وارد بنماییم:



در شکل روبرو ضریب اکتیویتی مخلوط ساده بیان شده است. که بر اساس داده های تجربی مواد n-هگزان (۱) / تولوئن (۲) در فشار ۱۰۱۳ bar بیان شده است. این نمودار به صورت لگاریتمی است که لگاریتم $\frac{x_1}{x_2}$ برای مخلوط ساده (فقط A داشته باشد) رسم شده است.

$$q^E = A x_1 x_2$$

با توجه به نمودار پایین صفحه قبل داریم :

$$\ln \frac{q_1}{q_2} \checkmark \rightarrow \ln \frac{A x_1}{A x_2} \quad x_1 \Rightarrow \ln \frac{x_1}{x_2} = \frac{A}{RT} (x_2 - x_1)$$

با توجه به رابطه بالا و داده های تجربی که برای x_1 و $\ln \frac{q_1}{q_2}$ داریم نمودار را رسم می کنیم. اگر نمودار به مانند نمودار پایین صفحه قبل خطی باشد q^E مناسب است و اگر نه نسبت فراریت دیگری را پیدا کنیم.

نکته

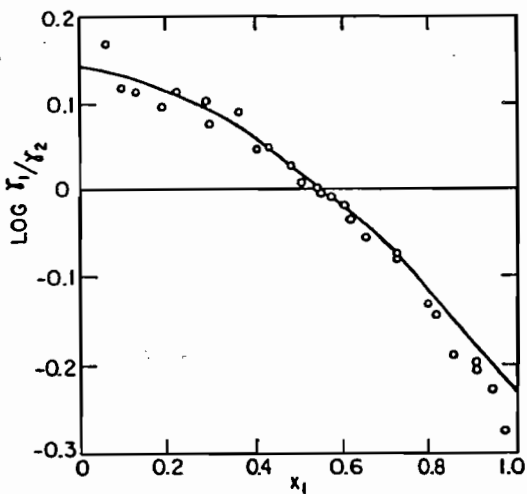
در درس طراحی راکتور برای تعیین درجه واکنش n گفته بودیم :

$$n=1 \rightarrow \ln \frac{Q}{Q_0} = kt \quad n=n \rightarrow Q_0^{(1-n)} - Q^{(1-n)} = (1-n)kt$$

با استفاده از مقادیر تجربی موجود در جدول نمودارهای بالا را به صورت زیر رسم می کنیم

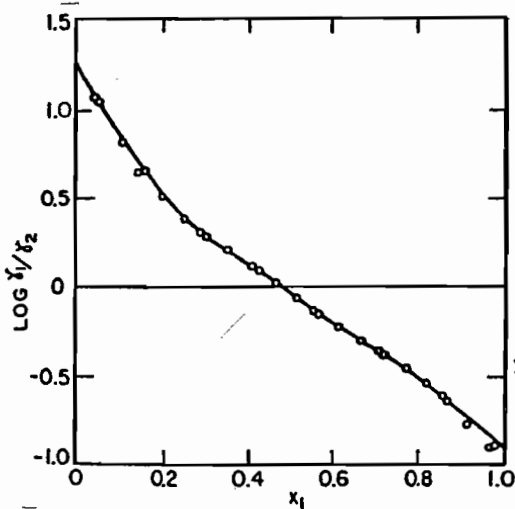
اگر نمودار بالا خطی کند بدین معنی است که درجه مورد نظر ما درست انتخاب گشته است

در شکل و بر و نسبت فراریت اکتیویته مخلوط چند ترکیبی را بر اساس داده های تجربی برای بنزن (۱) و اینزولکان (۲) برای محدوده فشار ۱۰۱۳-۹۸۱ بار بیان گشته است. همانطور که مشاهده می کنید این شکل خطی نشده است در نتیجه برای این معنی با نسبت از فراریت بیشتری برای مناسب q^E استفاده می کنیم. (رابطه q^E بر اساس A و B و C و D و ... در صفحه ۱۸ بیان گشته است) در پایین صفحه نمودار مربوط به مخلوط اتانول (۱) و



متیل سیلوکسیگازان را مشاهده می کنید. این نمودار انحراف بیشتری دارد و تقریباً دارای نقطه

عطف است. بنابراین برای حل به تعداد بیشتری از جملات Redlich-Kister را داریم. هر چه تعداد جملات برای رسم معنی بیشتر باشد وقتی $\ln \frac{q_1}{q_2}$ رسم شود میزان انحراف از ایده آلیتی بهتر مشخص می گردد. به طوری می توان گفت اگر تعداد پارامتر مورد نیاز برای q^E از ۴ تا بیشتر باشد پیچیده و اگر کمتر از ۴ تا باشد ساده است. که هر چه جملات کمتر رابطه ساده تر خواهد گشت.



تذکره

اگر برای مخلوطی با تعداد جملات کم g^E را بدست آورد نمی توان گفت که معلول ساده است و همچنین اگر تعداد جملات زیاد باشد بیانگر پیچیده بودن مخلوطها نیست.

عوامل مهم مثل اختلاف اندازه مولکولها و وجود نیروی بین مولکولی خاص مثل پیوند هیدروژنی است. با این بررسی ها شغفی به نام *Whol* اندازه مولکولها و نیروهای بین مولکولی را به صورت زیر بیان کرد. اندازه مولکول با q_i بیان می شود و نیروی بین مولکولی را با a_{ij} بیان کرد و برای مخلوط g^E سیستم به صورت زیر است:

$$\frac{g^E}{RT(x_1q_1 + x_2q_2)} = 2a_{12} Z_1 Z_2 + 3a_{112} Z_1^2 Z_2 + 3a_{122} Z_1 Z_2^2 + 4a_{1112} Z_1^3 Z_2 + 4a_{1122} Z_1 Z_2^3 + 6a_{11122} Z_1^2 Z_2^2 + \dots$$

در این نسبت اندازه مولکولها و نیروهای بین مولکولی هم دخیل است. در این بحث داریم:

$$Z_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad Z_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

effective volume fraction
حجم موثر

مقادیر a_{ij} با اثر نیروی بین مولکولی است. تقریباً معادل ضرایب ویریا می باشد با این تفاوت که این ضرایب بر اساس فرضیات ساده شونده بیان شده ولی ضرایب ویریا معنای محاسباتی دارد. اگر رابطه

و برای مخلوط رقیق بیان کنیم: (از فرض هیزی استفاده شده است)

$$\frac{g^E}{RT(x_1q_1 + x_2q_2)} = -a_{12} Z_1 Z_2 - a_{112} Z_1^2 Z_2 - a_{122} Z_1 Z_2^2$$

برای مخلوط جاهدویا گازی به خوبی جواب می دهد. با توجه به فرضی بودن این معادله چند حالت خاص بدید می آید که عبارتست از:

حالت اول ← مخلوط دوگانه داریم که اختلاف نیروی بین مولکولی با هم فرق ندارد ولی اندازه

مقاوتی دارند بنابراین q ها موثر می شوند و نیروهای آن و اندروالس هستند. وقتی به تنهایی

با شدوا اندروالس هستند بنابراین داریم:

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

معادله Van Lar

این معادله را Van Lar می گویند بنابراین $\ln \gamma_1$ و $\ln \gamma_2$ به صورت زیر در می آید:

$$\ln \gamma_1 = \frac{2q_1 a_{12}}{\left(1 + \frac{q_1}{q_2} \frac{x_1}{x_2}\right)^2} \quad \ln \gamma_2 = \frac{2q_2 a_{12}}{\left(1 + \frac{q_2}{q_1} \frac{x_2}{x_1}\right)^2}$$

تذکره بسیار مهم

در صفحه ۲۵۲ کتاب Prausnitz از تغییر متغیر $A' = 2q_1 a_{12}$ و $B' = 2q_2 a_{12}$ استفاده شده است که باعث شده تا ظاهر معادله تغییر کند ولی گمان همان رابطه بالا را معنی می دهد

در این رابطه مقادیر q_1 و q_2 و a_{12} دارای اهمیت هستند ولیکن مهمترین آنها a_{12} است:

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{\ln \gamma_1^\infty}{\ln \gamma_2^\infty}$$

به طور کلی این رابطه را برای γ^* می توان بیان کرد.

به عنوان مثال بنزن و آنزولکان می توان در دمای $(T=45^{\circ}\text{C})$ نوشت:

$$A' = 2q_1 a_{112} = 0,149$$

$$B' = 2q_2 a_{112} = 0,1745$$

حالت دو ← سیستم ۲ جزئی باشند و اندازه بین ملکولی یکسان و لیکن نیروهای ملکولی

مقاومت داشته باشند. q_1 و q_2 با هم برابر و آن ها متفاوت باشند که داریم:

$$\frac{g^E}{RTg} = 2a_{112} x_1 x_2 + 3a_{112} x_1^2 x_2^2 + 3a_{112} x_1 x_2^2 + \dots$$

این معادله را معادله مارگولس ۳ آذین می گویند. اگر از این رابطه استفاده شود داریم:

$$\ln \gamma_1 = A' x_1^2 + B' x_1^3 + C' x_1^4$$

$$\ln \gamma_1 = (A' + \frac{2}{3} B' + 2C') x_1^2 + (B' + \frac{1}{3} C') x_1^3 + C' x_1^4$$

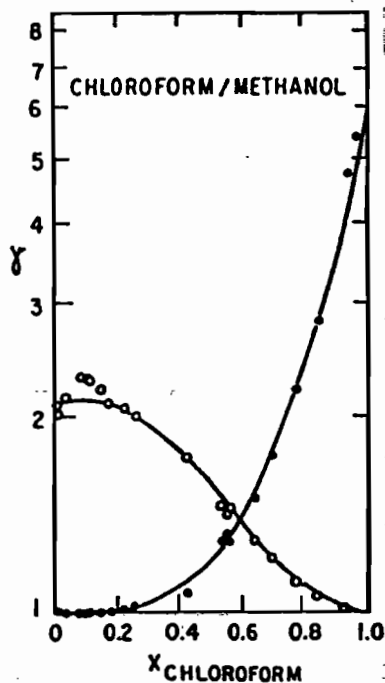
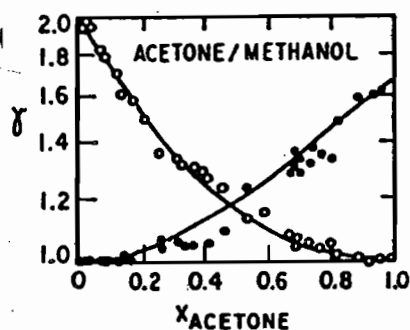
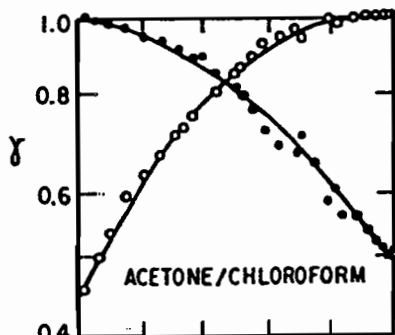
در این رابطه ها مقادیر A' و B' و C' به صورت زیر تعریف می گردد:

$$A' = q_1 (2a_{112} + 6a_{112} - 3a_{112} + 12a_{112} - 6a_{112})$$

$$B' = q_2 (6a_{112} - 6a_{112} - 2a_{112} - 18a_{112} + 24a_{112})$$

$$C' = q_2 (12a_{112} + 12a_{112} - 18a_{112})$$

اگر از هکلول را در نظر بگیریم B' و C' صفر می شود و اگر $C' = 0$ شود، مارگولس Three-suffix



می شود که برای محلولهای تعادله مایع

و بخار خوب جواب می دهد.

در شکل روبرو مرتب اکتیویته را برای

یک سیستم سه گانه در دمای 50°C

مشاهده می نمایم. خطوط محاسباتی

برای معادلات مارگولس three-suffix

می باشند. همچنین در جدول زیر نیز مقادیر

ثوابت A' و B' برای هر کدام از مواد

نمودارها داده شده است. در رسم

این نمودارها فقط از سه پارامتری

استفاده کرده اند که خوب هم جواب داده

است. مطابق این نمودار مشاهده می شود

که مقادیر تجربی و محاسباتی بر هم منطبق بوده اند.

حالت سوم ← برای ملکولهایی که نسبت اندازه آنها مثل حجم مولی باشند از جهات بالاتر از

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{V_1}{V_2}$$

سه صفر تجربی شود و سیستم را دو گانه در نظر می گیریم:

در این حالت معادلات Scatchard - hamer برقرار است:

$$\begin{cases} \ln \gamma_1 = A' z_1^2 + B' z_1^3 \\ \ln \gamma_2 = (A' + \frac{3}{2} B') (\frac{V_2}{V_1}) z_1^2 - B' (\frac{V_2}{V_1}) z_1^3 \end{cases}$$

در این رابطه مقادیر A' و B' به صورت زیر محاسبه می شوند:

$$A' = V_1 (2a_{112} + 2a_{113} - 3a_{122}) \quad B' = V_2 (2a_{122} - 2a_{112})$$

∞
لوجه

این رابطه که در بالا بیان شد برای تعادل مایع - بخار کاربرد ندارد که در واقع بین معادله ون لار و three - suffix می باشد که برای حالت تعادل مناسب نمی باشد

معادله
Wilson

بسیاری معادلات هستند که خیلی استفاده دارند و از بسط whole حاصل نشده اند. این معادلات برای مخلوط ۲ جزئی و الکل خوب جواب می دهد و با فرض اختلاف مولی و قانون راؤولت نسبت به آن در نظر می گیریم که داریم:

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

$$\Delta_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{11} - \lambda_{22}}{RT}\right)$$

$$\Delta_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right)$$

بیانگر اختلاف انرژی بین مولکول ① و ②

حجم مولی مایع خالص در دمای محلول

Interaction Energy

مقدار $\ln \gamma_1$ و $\ln \gamma_2$ عبارتست از:

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

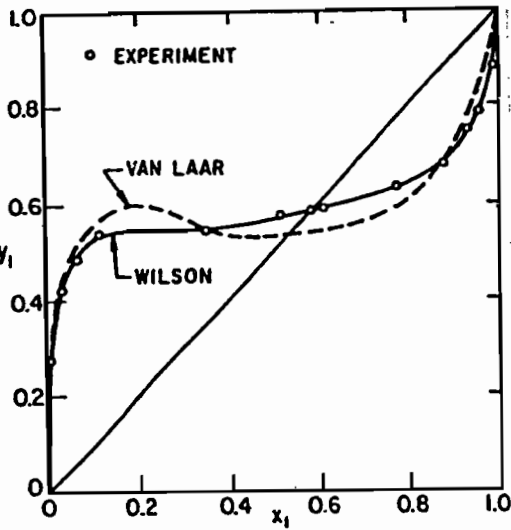
$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Delta_{21} x_1) - x_1 \left(\frac{\Delta_{12}}{x_1 + \Delta_{12} x_2} - \frac{\Delta_{21}}{\Delta_{21} x_1 + x_2} \right)$$

در جدول زیر ترکیب بخار برای داده های P-x در دمای ۴۵°C برای شیره سیاه (۱) و سورا کلرید کربن (۲) داده شده:

Experimental*			Calculated y_1	
x_1	P (bar)	y_1	Wilson	van Laar
0	0.3348	0	0	0
0.0459	0.3832	0.130	0.147	0.117
0.0918	0.3962	0.178	0.191	0.183
0.1954	0.4039	0.222	0.225	0.247
0.2829	0.4034	0.237	0.236	0.262
0.3656	0.4019	0.246	0.243	0.264
0.4659	0.3984	0.253	0.251	0.261
0.5366	0.3958	0.260	0.258	0.259
0.6065	0.3910	0.266	0.266	0.259
0.6835	0.3828	0.277	0.279	0.266
0.8043	0.3528	0.314	0.318	0.304
0.9039	0.2861	0.408	0.410	0.411
0.9488	0.2279	0.528	0.524	0.540
1	0.1256	1	1	1

Error: ± 0.004 ± 0.011
 $A' = 2.230$
 $B' = 1.959$

در این جدول برای ترکیب دوتایی از نیترومتان مقادیر A' و B' را با خط پرست آورده که بر حسب مقادیر مختلف فشار P ها را پرست آورد و با توجه به مقادیر تجربی پرست آمده است در نمودار زیر



رسم شده است. همانطور که ملاحظه می کنید برای این مقادیر معادله Wilson بهتر از ون لار جواب می دهد (پیراهون معادله Van Laar به صفت q_1 و معادله Wilson به صفت q_2 جزوه مراجعه کنید). همانطور که مشاهده می شود معادله ویلسون ± 0.004 خطا دارد و این در حالی است که Van Laar ± 0.011 خطا دارد. از اینرو Wilson بهتر جواب می دهد. برای محلول قطبی با غیر قطبی و الکل نیز خوب جواب می دهد. اما معایبی نیز دارد:

① اگر $\ln \gamma$ نسبت به x رسم شود و دارای نقاط \min و \max باشد معادله Wilson خوب جواب

نمی دهد چون مخلوط پیچیده است و در واقع Van Laar هم جواب نمی دهد.

② مساله مهم این است که حد حلالیت را تعیین نمی کند و نمی توان معادله را در زمانی که در محدود حل

می شود و مخلوط ۲ فاز می تشکیل می دهد، تشخیص داد.

③ همگن و یا ناهمگن شدن را تشخیص نمی دهد مثل مخلوط آب و اتانول که نقطه آزوتروپ دارد.

معادله Wilson برای کمپلکس ها خوب جواب می دهد و برای نتایج تجربی بسیار عالی است.

علاوه بر آن از تئوری آماری پرست آمده و مبنای علمی دارد.

معادله دیگری که از معادلات مارگولس پرست آمده است معادله NRTL است که برای مخلوط

معادله NRTL

۲ جزئی خوب جواب می دهد و برای حل نسبی نیز خوب جواب می دهد. برای تعادل مایع-مایع

بسیار عالی است و حتی \min و \max را هم خوب پیش بینی می کند که معادله NRTL عبارتست از:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{11} G_{11}}{x_1 + x_2 G_{11}} + \frac{\tau_{22} G_{22}}{x_2 + x_1 G_{22}} \right] \quad \text{تابع دعا و نشان دهنده نیروی بین مولکولی اولی باشد}$$

مقادیر τ_{11} و τ_{22} و G_{11} و G_{22} به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\tau_{11} = \frac{g_{11} - g_{12}}{RT} \quad \tau_{22} = \frac{g_{22} - g_{12}}{RT} \quad G_{11} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad G_{22} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})$$

α بستگی به اتفاقی بودن محل قرارگیری مولکولها دارد اگر $\alpha = 0$ باشد محلولها غیر اتفاقی می باشد

و ۲ اندیسن مارگولس جواب می دهد معمولاً مقدار α عبارتست از:

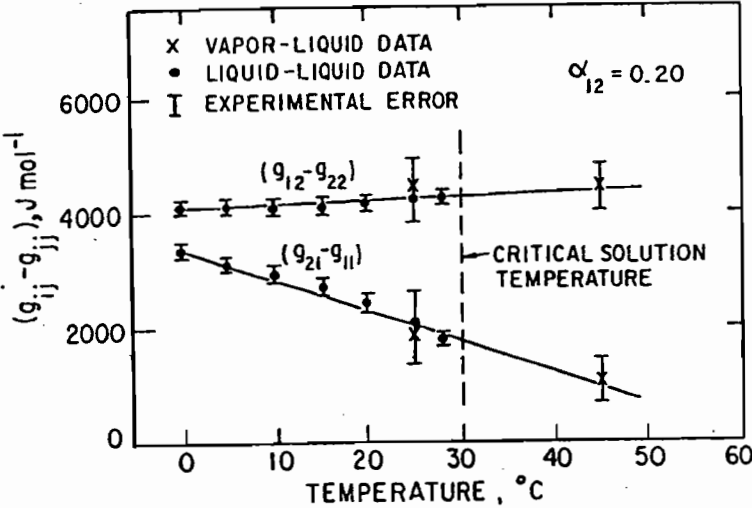
$$0.2 < \alpha < 0.47$$

اگر α را بماندهند ما مقدار آن را $\alpha = 0.3$ در نظر می گیریم. بنابراین داریم:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{11} \left(\frac{G_{11}}{x_1 + x_2 G_{11}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{22} \left(\frac{G_{22}}{x_2 + x_1 G_{22}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]$$

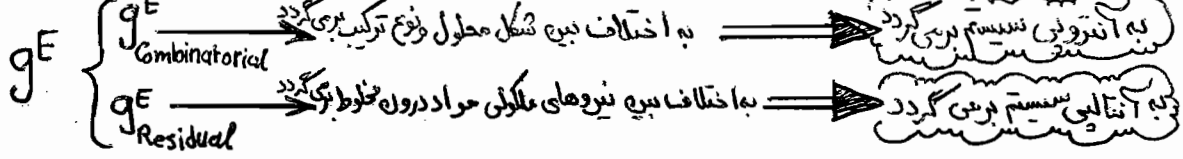
پس در حالیکه با معادله NRTL قابل پیوستگی است و اگر به طور متوسط دور باشد (انحراف داشته باشد) نوع رابطه چندان اهمیت ندارد در شکل روبرو با متر معادله NRTL برای نیترو اتان (۱) و ایزو اتان (۲) که برای داده های مایع-مایع و مایع-بخار محاسبه شده را مشاهده می کنید. اختلاف g در نمودار برای تعادل مایع-مایع و مایع-بخار بیان شده است



معادله UNIQUAC

شده است و خط تجربی در آن وجود ندارد. به عبارت دیگر داده های تجربی و محاسباتی یکسان شده است. محاسبات دیگر بر اساس اندازه مولکولها و نیروهای مولکولی و عملاً خواص اضافی تعین شده است. معادله UNIQUAC است. (تئوری جهانی شبیه سازی):

پایه اصلی معادله g^E در نظر گرفته شده که مربوط به اختلاف شکل و اختلاف مولکولی بین مواد محلول دارد که g^E عبارتست از:



بنابراین g^E نهایی به صورت زیر محاسبه می گردد:

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{Combinatorial} + \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{Residual}$$

که اگر مخلوط ما ۲ جزئی باشد هر کدام از اجزای بالا به صورت زیر بیان می شود:

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{Combinatorial} = x_1 \ln \frac{\phi_1^*}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} (x_1 q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1^*} + x_2 q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2^*})$$

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

در این روابط که بیان شده، مقادیر ϕ و θ و θ' عبارتست از:

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

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

$$\theta'_1 = \frac{x_1 q'_1}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2}$$

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

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

$$\theta'_2 = \frac{x_2 q'_2}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2}$$

در روابط بالا مقادیر q و q' نسبتی به مساحت و سطح خارجی مولکولها دارد که معمولاً $q = q'$ است ولیکن برای آب و الکل مقادیر $q \neq q'$ است. در صحنه بعد جدول بعضی از پارامترهای ساختاری را برای معادله UNIQUAC مشاهده می شود. در این جدول q و q' برای تعدادی از مواد داده

Component	r	q
Carbon tetrachloride	3.33	2.82
Chloroform	2.70	2.34
Formic acid	1.54	1.48
Methanol	1.43	1.43
Acetonitrile	1.87	1.72
Acetic acid	1.90	1.80
Nitroethane	2.68	2.41
Ethanol	2.11	1.97
Acetone	2.57	2.34
Ethyl acetate	3.48	3.12
Methyl ethyl ketone	3.25	2.88
Diethylamine	3.68	3.17
Benzene	3.19	2.40
Methylcyclopentane	3.97	3.01
Methyl isobutyl ketone	4.60	4.03
n-Hexane	4.50	3.86
Toluene	3.92	2.97
n-Heptane	5.17	4.40
n-Octane	5.85	4.94
Water	0.92	1.40

Component	q'	Component	q'
Water	1.00	C ₄ -alcohols	0.88
CH ₃ OH	0.96	C ₅ -alcohols	1.15
C ₂ H ₅ OH	0.92	C ₆ -alcohols	1.78
C ₃ -alcohols	0.89	C ₇ -alcohols	2.71

فنده است که طبق این جدول برای روابط زیر تابع دما است :

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

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

همچنین در روابط زیر برای $\ln \gamma_1$ و $\ln \gamma_2$ مناسبه شده است :

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\phi_1^*}{x_1} + \sum \frac{q_i}{T} \ln \frac{\theta_i}{\phi_i^*} + \phi_1^* \left(L_1 - \frac{r_1}{r} L_2 \right)$$

$$\approx q'_1 \ln(\theta'_1 + \theta'_1 \tau_{12}) + \theta'_1 q'_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta'_1 + \theta'_1 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta'_2 + \theta'_2 \tau_{12}} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\phi_2^*}{x_2} + \sum \frac{q_i}{T} \ln \frac{\theta_i}{\phi_i^*} + \phi_2^* \left(L_2 - \frac{r_2}{r} L_1 \right)$$

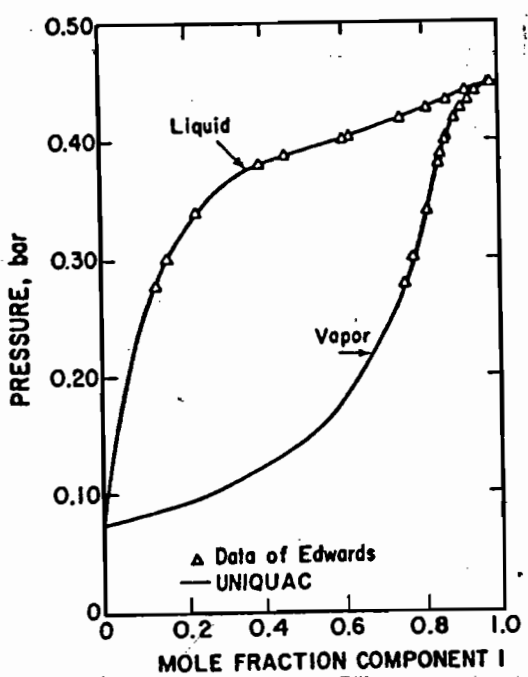
$$\approx q'_2 \ln(\theta'_2 + \theta'_2 \tau_{21}) + \theta'_2 q'_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta'_2 + \theta'_2 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta'_1 + \theta'_1 \tau_{21}} \right)$$

همچنین در روابط زیر مقادیر مناسب در رابطه لایبان شده :

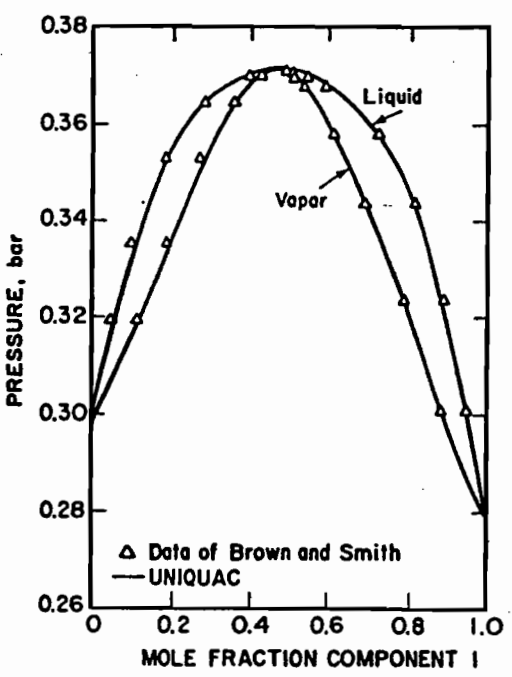
$$L_1 = \left(\frac{z}{r}\right) (r_1 - q_1) - (r_1 - 1)$$

$$L_2 = \left(\frac{z}{r}\right) (r_2 - q_2) - (r_2 - 1)$$

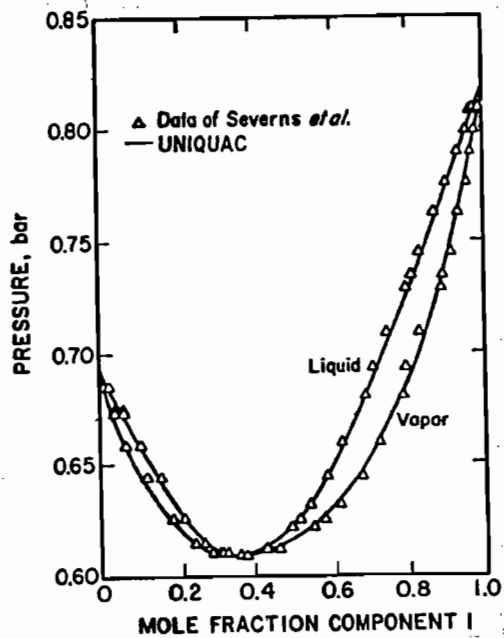
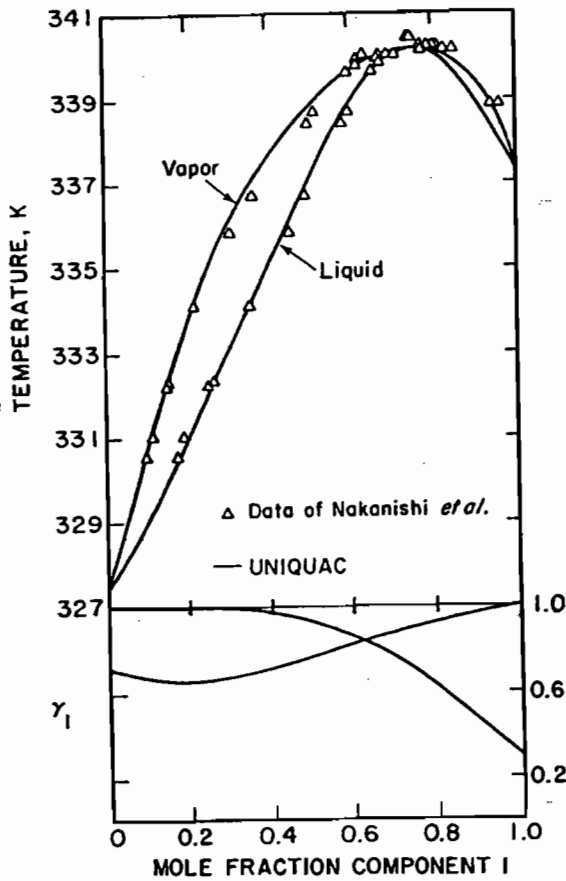
معادله UNIQAC پارامتری را ایجاد می کند که می تواند داده های تجربی را به خوبی شبیه سازی نماید و عنوان در زیر برای چند ماده میزان انحراف از حالت ایده آل بر اساس فشار و دما مشاهده می کنید :



(۱۱- هگزان (۱) - نیترو اتان (۲))



(۱۲ استونیتیل (۱) - بنزن (۲))



(۱) استون (۲) - کلروفرم (۳)

در شکل روبرو تعادل بخار-مایع برای مخلوط با پیوند هیدروژنی مشخص شده است. در نمودار روبرو منحنی دما-ترکیبات برای سیستم متانول (۱) و دی اتیل آمین (۲) در فشار ۹۷۳۳/۰۹ نشان داده شده است.

اگر اسید کربوکسیلیک ضعیف دائمی با UNIQAC جواب می دهد در عمل سازی می توان به کاربرد.



* تعریف ضریب فعالیت یک ترکیب با ترکیب دیگر:

می توان ضریب فعالیت یک ترکیب را از روی ضریب فعالیت ترکیب دیگر محاسبه نمود. برای این کار می بایست از تئوری (Gibbs — Douthem) استفاده کرد که عبارتست از:

$$\sum x_i d\bar{m}_i = 0$$

$$\sum x_i d\bar{m}_i^E = 0$$

این رابطه برای توابع اضافی (Excess) هم صدق می کند: از روابطی که در بالا گفته شد، برای ۲ مورد استفاده می کنند:

① مؤلفه تعریف ضریب فعالیت یک ترکیب از ترکیب دیگر

② بررسی صحت معادله محاسبه شده (چک کردن)

در حالت اول که در بالا بیان شد داریم:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = 0$$

(T و P ثابت) برای در دما و فشار ثابت

این رابطه برای ترکیب های چند جزئی صدق می کند ولی بیشتر برای سیستم ۲ جزئی حساب می کنیم. در فشارهای کم و دماهای ثابت تغییرات $\ln \gamma_i$ برای سیستم ۲ جزئی داریم:

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_2} = 0$$

این رابطه فقط برای فشار کم و دماهای ثابت صدق می کند که در حالت کلی می توان از رابطه « Gibbs-Douhem » استفاده کرد. در حالت کلی می توان گفت:

$$\frac{d \ln \left(\frac{a_1}{a_2} \right)}{dx_2} = \frac{1}{x_2} \frac{d \ln a_1}{dx_2}$$

ما برای $\ln a_1$ فرض زیر را انجام می دهیم:

$$\ln a_1 = \sum_K \alpha_K x_K^{\beta_K} \quad \beta_K > 1$$

یعنی توانهای بزرگتر از یک را در نظر می گیریم که α و β به صورت تجربی بدست آمده است

$$\frac{d \ln \left(\frac{a_1}{a_2} \right)}{dx_2} = \sum_K \alpha_K \beta_K x_2^{\beta_K - 2}$$

و عملاً برای فرض مارگولس داریم:

$$\ln a_2 = \ln a_1 - \sum_K \frac{\alpha_K \beta_K}{\beta_K - 1} x_2^{\beta_K - 1} - I \quad \boxed{I: \text{ ثابت انگلی}}$$

$\ln a_2$ را بر حسب چند جمله ای x_2 می توان بیان کرد. اگر $x_2 = 1$ (مابغ خالص در دمای معلول) باشد آنگاه $a_2 = 1$ می شود بنابراین ثابت انگلیزاسیون عبارت خواهد شد از:

$$x_2 = 1 \rightarrow a_2 = 1 : I = \sum_K \alpha_K - \sum_K \frac{\alpha_K \beta_K}{\beta_K - 1}$$

با جاگذاری مقدار I بالا در رابطه $\ln a_2$ مقدار $\ln a_2$ به صورت زیر در می آید:

$$\ln a_2 = \ln a_1 - \sum_K \frac{\alpha_K \beta_K}{\beta_K - 1} x_2^{\beta_K - 1} - I \rightarrow \ln a_2 = \sum_K \alpha_K x_2^{\beta_K} - \sum_K \frac{\alpha_K}{\beta_K - 1} (\beta_K x_2^{\beta_K} - 1)$$

از بالا قرار می دهیم

اگر در رابطه مارگولس $(\beta_K = K)$ و همچنین $(K = 2, 3, 4)$ دانسته باشیم، مقادیر α را جاگذاری می کنیم و $\ln a_1$ و $\ln a_2$ به صورت زیر محاسبه می گردد:

$$\ln a_1 = \alpha_2 x_2^2 + \alpha_3 x_2^3 + \alpha_4 x_2^4$$

$$\ln a_2 = (\alpha_2 x_2^2 + \alpha_3 x_2^3 + \alpha_4 x_2^4) - \left[\alpha_2 (2x_2 - 1) + \frac{\alpha_3}{2} (3x_2^2 - 1) + \frac{\alpha_4}{3} (4x_2^3 - 1) \right]$$

ضرایب α معلوم است و از طریق داده های تجربی بدست آمده است و می توان با محاسبات ریاضی $\ln a_1$ را بدست آورد. معمولاً مقداری داده های تجربی داریم که می توان در تعادل $\ln a_1$

بعضی از اجزاء را حساب کرد و از طریق گیبس - دوهم دیگری را بدست آورد. ما برای $\ln a_1$ داریم:

$$y_i = \frac{f_i}{x_i f_i^0} = \frac{y_i P \phi_i}{x_i f_i^0} \quad \phi_i = 1 \text{ اگر گاز ایده آل باشد} \rightarrow y_i = \frac{y_i P}{x_i P^{sat}}$$

فرض می کنیم که فاز گاز ایده آل است. برای ترکیباتی که بانوسیمیایی دارند و همچنین قطبی هستند فرض

استیاهی است. حتی گاهی مخلوط از لحاظ ظاهری وضع بدی ندارد ولیکن در دمای بدی قرار دارد

مثل دمای کرایونیک « Cryogenic » که حدود $150^\circ C$ - و کمتر است. این دما در Condensour

خاص به کار می رود. برای محاسبه از روش عددی استفاده می شود که یکی از این روشها، روش Barker است:

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

فشار جزئی ترکیب ۱ فشار جزئی ترکیب ۲

فشار P_i^{sat} را به صورت تصحیح شده در نظریه گیرند که طبق تعریف داریم :

$$P_i^{sat} = P_i^{sat} \exp \left[\frac{(V_i^L - B_{ii})(P - P_i^{sat}) - P \delta_{ii} y_i^2}{RT} \right]$$

$$\delta_{ii} = 2B_{ii} - B_{ii} - B_{ii}$$

$$P_j^{sat} = P_j^{sat} \exp \left[\frac{(V_j^L - B_{jj})(P - P_j^{sat}) - P \delta_{jj} y_j^2}{RT} \right]$$

در دماهای ثابت لاها فقط تابع ترکیب هستند بنابراین می توان نوشت :

$$\ln \gamma_1 = \alpha x_2^2 + \beta x_2^3$$

آنگاه با استفاده از رابطه « Gibbs - Douthem » مقدار $\ln \gamma_2$ به صورت زیر بدست می آید :

$$\ln \gamma_2 = \left(\alpha + \frac{3}{2} \beta \right) x_1^2 - \beta x_1^3$$

در هر معادله مقادیر α و β مجهول هستند. بنابراین از جداول و داده های تجربی برای تعیین α و β استفاده می کنیم :

Temp. (°C)	v_1^L	v_2^L	B_{11}	B_{22}	B_{12}	δ_{12}
25	89.39	94.71	-1314	-1054	-1176	16
35	90.49	95.98	-1224	-983	-1096	15
45	91.65	97.29	-1143	-919	-1024	14

در جدول بالا برای سیستم بنزن (۱) و سیکلوهگزان (۲) در دماهای مختلف حجم محلی مایع را برای هر کدام از ترکیب ها بدست آمده است و δ_{12} را بدست آورده و برای سیستم بنزن - سیکلوهگزان با ارتباط تعادلی محاسباتی را انجام داده و α و β را بدست آورده و γ_1 و γ_2 را حساب کرده که با α های مختلف در هر دما γ_1 حساب شده فضا رهای تجربی و محاسباتی را هم در نظر گرفته و نهایتاً ضرایب معادلات را α و β در دماهای مختلف بدست می آوریم. مراحل محاسباتی به صورت زیر است :

مرحله اول ← اگر رابطه P_i^{sat} ها که به صورت تصحیح شده است را در نظر بگیریم ، ابتدا فرض

می کنیم $y_i = 0$ می باشد بنابراین P_i^{sat} را به وسیله رابطه زیر محاسبه می کنیم :

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

رابطه اصلی در بالای صفحه نوشته شده

برای P_i^{sat} هر دغه جمله مربوط به y_i حذف می شود.

مرحله دوم ← محاسبات در دما و فشار معلوم (P و T ثابت) صورت می گیرد و اگر α معلوم باشد

$$P_i = \gamma_1 x_1 P_i^{sat} + \gamma_2 x_2 P_j^{sat} \quad \leftarrow \quad x_2 = 1 - x_1$$

با استفاده از رابطه بالا هر دغه رابطه ای بین α و β بدست می آید. در جدول بالای صفحه بهر ، نتایج

تجربی و محاسباتی برای سیستم بنزن (۱) و سیکلوهگزان (۲) در دماهای 25°C و 35°C و 45°C بیان شده است. و با کمک معادله ای جدول می توان فشار کل را تعیین نمود.

مرحله سوم ← از فشاری که در مرحله قبل بدست آمد بر حسب α و β در تعیین ضرایب استفاده می کنیم.

$$\ln \gamma_1 = \alpha x_2^2 + \beta x_2^3$$

$$\ln \gamma_2 = \left(\alpha + \frac{3}{2} \beta \right) x_1^2 + \beta x_1^3$$

x_1	y_1 (calc.)	Pressure (bar)		γ_1	γ_2	g^E (J mol ⁻¹)
		Exp.	Calc.			
25°C						
0.1417	0.0655	0.3921	0.3921	1.408	1.010	142
0.2945	0.1324	0.3578	0.3580	1.253	1.043	239
0.4362	0.1984	0.3244	0.3246	1.151	1.095	280
0.5166	0.2410	0.3044	0.3055	1.108	1.135	282
0.5625	0.2682	0.2920	0.2918	1.087	1.160	277
0.8465	0.5510	0.1974	0.1976	1.010	1.380	143
35°C						
0.1417	0.0684	0.5740	0.5739	1.375	1.009	136
0.2945	0.1391	0.5253	0.5250	1.234	1.040	230
0.4362	0.2091	0.4767	0.4769	1.140	1.088	270
0.5166	0.2543	0.4473	0.4475	1.100	1.125	272
0.5625	0.2829	0.4299	0.4298	1.080	1.148	267
0.8465	0.5732	0.2961	0.2962	1.009	1.350	138
45°C						
0.1417	0.0697	0.8161	0.8164	1.353	1.009	134
0.2945	0.1421	0.7464	0.7471	1.219	1.039	226
0.4362	0.2142	0.6783	0.6788	1.130	1.085	263
0.5166	0.2607	0.6374	0.6371	1.092	1.119	265
0.5625	0.2903	0.6131	0.6120	1.074	1.141	260
0.8465	0.5862	0.4239	0.4244	1.008	1.325	133

مرحله چهارم ←

با استفاده از رابطه زیر مقادیر y_i محاسبه می شود:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{y_1 P}{x_1 P_i^{sat}} + \frac{(B_{11} - V_1^L)(P - P_i^{sat})}{RT} + \frac{P y_1^2 \delta_{12}}{RT}$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{y_2 P}{x_2 P_2^{sat}} + \frac{(B_{22} - V_2^L)(P - P_2^{sat})}{RT} + \frac{P y_1^2 \delta_{12}}{RT}$$

با کمک جدول بالا مقادیر y_1 و y_2 حساب می شود که مقادیر تصحیح شده را می توان حساب کرد.

مرحله پنجم ←

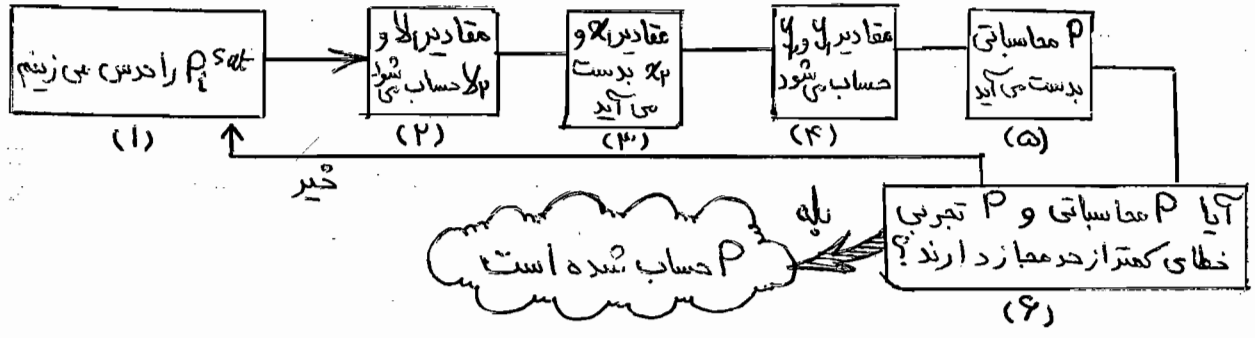
مقادیر P_i^{sat} را با دانستن y_i ها می توانیم حساب کنیم: (از رابطه بالای صفحه قبل)

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

این مقادیر محاسباتی در ستون چهارم جدول بالا بیان شده است.

مرحله ششم ←

مقادیر P محاسباتی و P تجربی را با هم مقایسه می کنیم. اگر نزدیک باشند حداقل خطا را دارند وگرنه می بایست دوباره P_i^{sat} جدید را حدس زد و همین مراحل را طی نمود تا در نهایت اختلاف به حداقل برسد. به طور خلاصه عملیات ما در شکل زیر بیان شده است:



مثال - در 300K اطلاعات آزمایشگاهی برای مخلوط رقیق مایعی از اجزای 1 و 2 در دست است. وقتی جزء 1 در مقدار زیادی از 2 رقیق شود، ثابت هنری $H_{12} = 2 \text{ bar}$ وقتی جزء 2 در مقدار زیادی از 1 رقیق شود $H_{21} = 1.6 \text{ bar}$ ترکیب بخاری را که با مخلوط مایعی با مولهای مساوی از اجزای 1 و 2 در 300K در تعادل است، محاسبه کنید فاز بخار را گاز ایده آل فرض کنید. در 300K فشارهای بخار جزء خالص عبارت است از:

فشار بخار (بار)	
1.07	مایع خالص 1
1.33	مایع خالص 2

(حل) با استفاده از روابط نوشته شده زیر شکل 1-6 کتاب داریم که:

$$\begin{cases} \gamma_2^* = \frac{f_2}{x_2 H_{21}} = \frac{P y_2}{x_2 H_{21}} \\ \gamma_2 = \frac{f_2}{x_2 P_2^{sat}} = \frac{P y_2}{x_2 P_2^{sat}} \end{cases} \quad \begin{cases} \gamma_1^* = \frac{f_1}{x_1 H_{12}} = \frac{P y_1}{x_1 H_{12}} \\ \gamma_1 = \frac{f_1}{x_1 P_1^{sat}} = \frac{P y_1}{x_1 P_1^{sat}} \end{cases}$$

با تقسیم روابط فوق بر هم داریم که:

$$\frac{\gamma_2^*}{\gamma_2} = \frac{P_2^{sat}}{H_{21}} \quad \frac{\gamma_1^*}{\gamma_1} = \frac{P_1^{sat}}{H_{12}}$$

با استفاده از معادلات 8-6-4 و 9-6-4 می توان نوشت:

$$\frac{\gamma_2^*}{\gamma_2} = \frac{H_{21}}{P_2^{sat}} = \lim_{x_2 \rightarrow 1} \gamma_2 = \gamma_2^\infty = \frac{1.6}{1.33} = 1.203 \Rightarrow \ln \gamma_2^\infty = 0.1848$$

$$\frac{\gamma_1^*}{\gamma_1} = \frac{H_{12}}{P_1^{sat}} = \lim_{x_1 \rightarrow 1} \gamma_1 = \gamma_1^\infty = \frac{2}{1.07} = 1.869 \Rightarrow \ln \gamma_1^\infty = 0.6255$$

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_1^\infty &= \alpha x_2^2 + \beta x_2^3 \xrightarrow{x_1 \rightarrow 0} \alpha + \beta = 0.6255 \\ \ln \gamma_2^\infty &= (\alpha + \frac{3}{2}\beta)x_1^2 - \beta x_1^3 \Rightarrow \alpha + \frac{\beta}{2} = 0.1848 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \alpha = -0.2559, \beta = 0.8814$$

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -0.2559 x_2^2 + 0.8814 x_2^3 \\ \ln \gamma_2 &= 1.0662 x_1^2 - 0.8814 x_1^3 \end{aligned} \right\} x_1 = x_2 = 0.5 \Rightarrow \begin{cases} \gamma_1 = 1.047 \\ \gamma_2 = 1.1693 \end{cases}$$

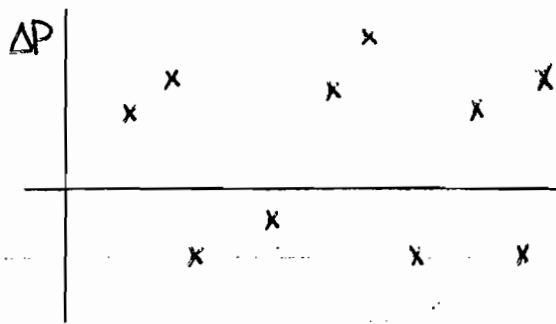
$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat} = 0.5(1.047 \times 1.07 + 1.1693 \times 1.33) = 1.33$$

$$P y_1 = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} \Rightarrow y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P} = \frac{(0.5)(1.047)(1.07)}{1.33} = 0.421$$

$$y_2 = 1 - y_1 = 1 - 0.42 = 0.579$$

نوع 4

این مثال برای بیان الگوریتمی است که در صحنه قبل بیان شده درست *



مطابق جدول اختلافات درمده هزاریم x است که اگر اختلافات را درست ΔP و در نظر بگیریم به صورت روبرو خواهد شد:

این علامتهای (x) بیا نگرینان خطا است. برای هر مرتبه اگر برای x های مختلف مقادیر ΔP مقدارهای منفی و مثبت توأماً با هم داشته باشند یعنی عملیات مادرست است و بنابر نیمه تمام مقادیر مثبت و یا تمام مقادیر منفی شوند بدین معنی است که محاسبات ما نادرست بوده است. در جدول منفی قبل دما مشخص است و فشار تجربی معلوم می شود با اعمال مراحل گفته شده می توان رابطه انرژی گیبس اضافی (Excess) را مطابق رابطه زیر درست آورد:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 [A' + B'(x_1 - x_2)]$$

در این رابطه مقادیر A' و B' به صورت روبرو

	25°C	35°C	45°C
A'	0.45598	0.42463	0.40085
B'	-0.01815	-0.01627	0.02186

درست آمده است و از آن طریق x و P و سایر معادلات را به همین طریق درست آورد.

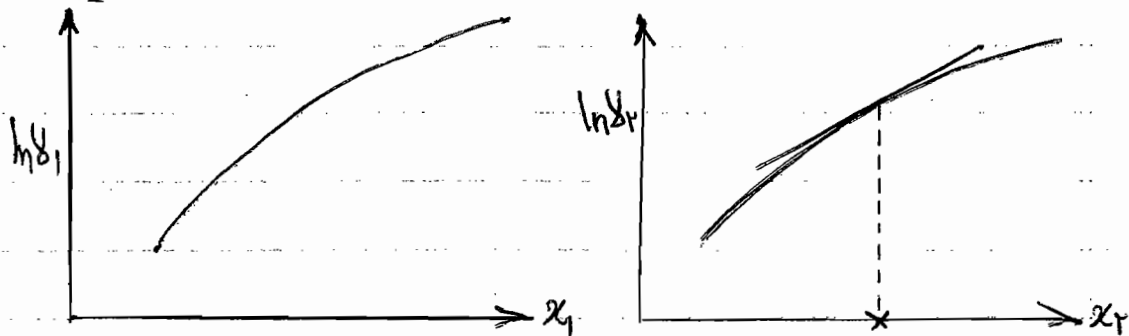
در معادلات گیبس - دوهم به جز درست آوردن یک ضریب فعالیت یک ترکیب با استفاده از ضریب فعالیت دیگری توان از معادلات گیبس - دوهم قابل اعتقاد بودن آن را هم بررسی کرد به طوری که با هم دیگر رابطه منطقی داشته باشند مثلاً اطلاعات تعادلی x و y را دارند و بر اساس آن محاسباتی انجام داد که x ها و y ها قابل اعتقادند و یا خیر که یک راه آن استفاده از گیبس - دوهم در فشار

بررسی درستی ضریب اکتیویته

$$x_1 \frac{d \ln a_1}{dx_1} = x_2 \frac{d \ln a_2}{dx_2}$$

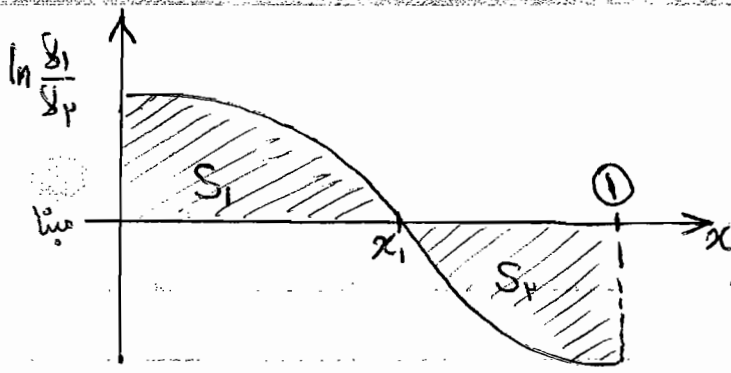
پایه است که داریم:

و گاهی اوقات $\ln a_1$ بر حسب x_1 و $\ln a_2$ بر حسب x_2 را رسم می کنیم که داریم:



برای x_2 معادل x_1 را حساب می کنیم ($x_2 = 1 - x_1$)

وقتی نمودار را رسم کردیم معادل x_1 و x_2 را حساب می کنیم و در یک نقطه شیب آن را درست می آوریم سپس این کار را برای چند نقطه دیگر نیز حساب می کنیم حک کردن رابطه به صورت نقطه به نقطه کار ساده ای نیست و ممکن است در نقاط عیانی رفتار قابل پیش بینی نباشد. بنا برین

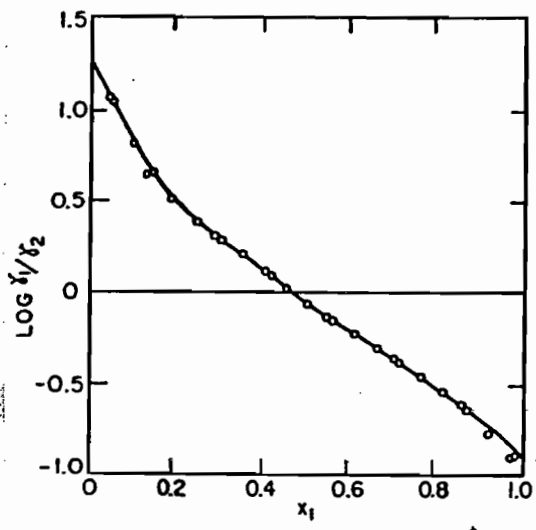


از انتگرال گیری استفاده می کنند مطابق

منحنی روبرو برای داشتن حداقل خطای بایدست:

$$\int_0^1 \ln \frac{x_1}{x_2} dx = 0 \leftarrow S_1 = S_2$$

انتگرال منحنی $\ln \frac{x_1}{x_2}$ صفر می شود



به این روشی که در بالا بیان نمود تست انتگرالی منحنی می گویند. در شکل روبرو نسبت ضرایب الکتریته را ملاحظه می کنید این داده های تجربی در دمای ۳۰ تا ۳۵ درجه برای اتانول را و متیل سیلکلوکزان را هم داده شده است. در این نمودار اگر نگاه را در نظر بگیریم و سطح زیر نمودار برابر باشد آنگاه می توان گفت که اطلاعات قابل اعتماد هستند که در آن صورت چیدمان شکل وجود دارد:

مشکل اول ← طبق تعریف نسبت $\frac{x_1}{x_2}$ به صورت زیر است:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{\phi_1 y_1}{\phi_2 y_2} = \frac{x_1 f_1^0}{x_2 f_2^0}$$

همانطور که ملاحظه می شود نسبت $\frac{x_1}{x_2}$ تابع فشار نیست و اگر اندازه گیری فشار مشکل داشته باشد در این نسبت دیده نمی شود در حالی که این ترکیب به دلیل افتلا در اندازه گیری فشار دچار خطا شده است.

مشکل دوم ← نسبت $\frac{x_1}{x_2}$ حساسیت را به دما کم می کند ولی اگر خطایی در اندازه گیری دما وجود داشته باشد این نسبت نشان نمی دهد.

مشکل سوم ← در این روش اطلاعات را نسبت به همدیگر حساب می کنیم که اگر x_1 و x_2 مشکل باشند ولی نسبت آنها خطا همدیگر را از بین می برد پس یکدستی آن حساب نمی شود و فقط نسبت ϕ_1 می شود و برای بررسی با Area test (محاسبه مجموع سطح زیر نمودار) بنواسیم x_1 و x_2 را حساب کنیم می بایست ۳ کار زیر را به ترتیب انجام بدهیم.

- ① مقادیر P و x و y را در دماهای ثابت اندازه گیری کنیم.
- ② با ثابت نگه داشتن ۲ پارامتر از ۳ پارامتر P و x و y در هر مرحله سعی را از طریق معادلات

Gibbs - Duhem می توان بدست آورد و با مقادیر واقعی چک کرد.

③ اختلاف بین پارامترهای تجربی و محاسباتی باید حداقل گردد.

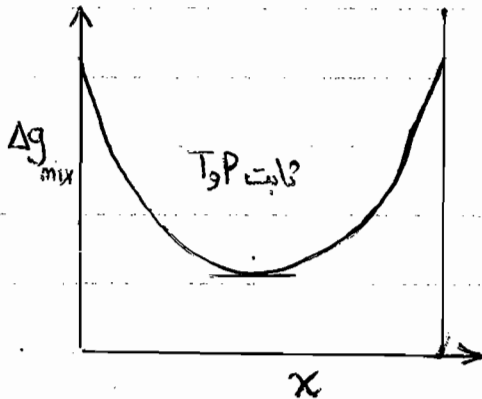
با انجام این ۳ مرحله مشکلات Area test (محاسبه مجموع سطح زیر نمودار) را از بین می بریم. تمام آنچه گفته شد برای ترکیب ① و ② زمانی است که خلالت نداشته باشیم. چنانچه مخلول ما خلالت داشته باشد این روابط معین نخواهند بود. در یک x خاص اگر انرژی گیبس حداقل داشته باشیم

یادآوری در مخلوط داریم. اگر چند نقطه \min داشته باشیم، یادآوری متفاوتی داریم که در بین \min ها مشکل داریم. اگر y_{mix} را بخواهیم حساب کنیم داریم:

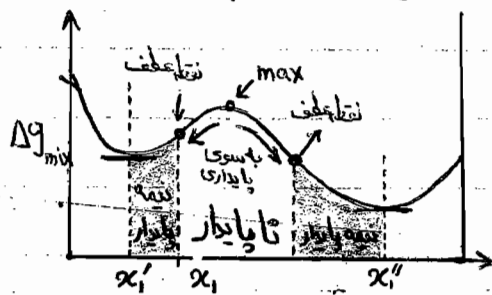
$$y_{mix} = x_1 g_i^{خالص} + x_2 g_j^{خالص} + \Delta g$$

انحراف به خاطر غیر ایده آل بودن ظاهر می شود

اگر Δg را نسبت به x_1 رسم کنیم داریم:

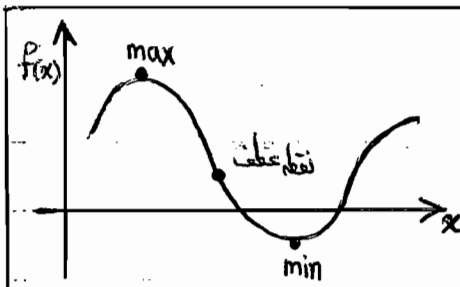


این سیستم همیشه پایدار است چون \min دارد و در تمام بازه x پایدار است. ولی گاهی اوقات منحنی به صورت زیر در می آید:



در نمودار بالا در محدوده نقاط \min تا نقطه عطف منحنی رفتار مخلوط شروع به ناپایداری می کند و از نقطه عطف منحنی سیستم ناپایدار می شود به گونه ای که در \max حد کثر ناپایداری را داریم. از این رو عملاً نقاط عطف، تقابلی هستند که ناپایداری را تعیین می کنند و با رابطه زیر بیان می شود:

$$\left. \frac{\partial^2 \Delta g_{mix}}{\partial x^2} \right|_{T,P} = 0$$



	$\frac{\partial f(x)}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial f(x)}{\partial x} = 0$
x		
$f(x)$	+	-
	max	min

نمودار یک تابع فرضی $f(x)$ به صورت روبرو است:

در این نمودار ۳ نقطه دارای اهمیت هستند. نقاط \max و \min و عطف که برای تعیین هر کدام می بایست دیفرانسیل گرفت.

برای تعیین نقاط \max و \min می بایست از تابع نسبت به x مشتق گرفت و بعد مطابق جدول روبرو آن را درخواهی

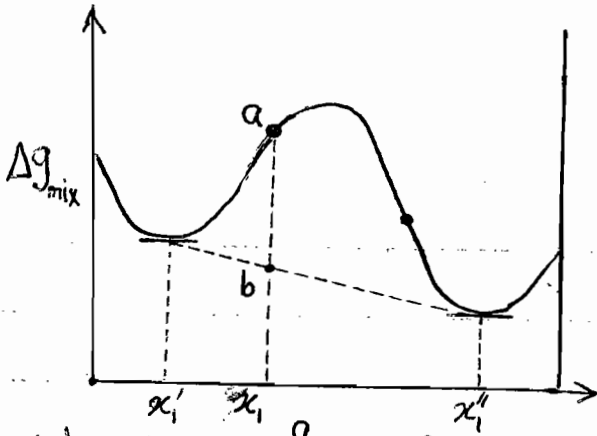
مختلف مورد بررسی کرد. در نقاط \max و \min برابر صفر است:

جهت (\rightarrow) به خوبی رفتار تابع را مشخص می نماید. در نقطه

عطف نیز رفتار تابع تغییر می کند. در شکل بالا مشاهده می شود که پس از نقطه عطف تابع از مسیر رو به بالا به پایین خود

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} = 0$$

منعطف شده و تمایل به بالا پیدا می کند. برای تعیین نقطه عطف نیز داریم:



حاله منفی دیگری را به صورت روبرو در نظر می گیریم:
اگر a داشته باشیم در نا پایداری هستیم و سیستم آفازی
می گردد. در نقاط \min نیز بسته به سطح نقطه مذکور
پایداری سیستم مشخص می شود به گونه ای که هر چه

\min پایین تر باشد، پایداری سیستم نیز بیشتر می شود. مقدار انرژی $g_{mix}(a)$ به صورت زیر حساب

$$g_{mix}(a) = x_1 g_1^{خالص} + x_2 g_2^{خالص} + \Delta g_a$$

می شود:

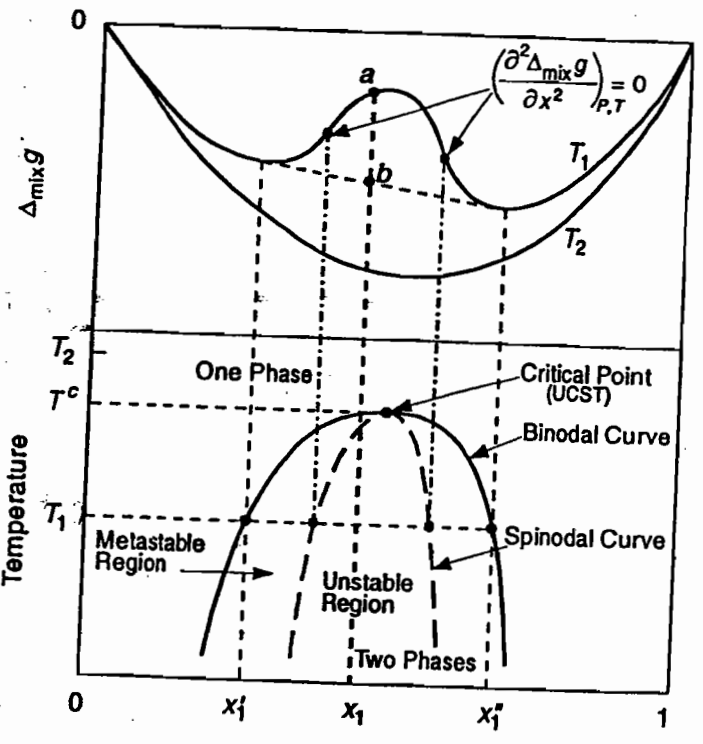
$$g_{mix}(b) = x_1 g_1^{خالص} + x_2 g_2^{خالص} + \Delta g_b$$

همچنین در نقطه b نیز داریم:

اگر در نقطه a با سیستم 2 فاز می شود که یک مایع با فاز x_1 و x_1' داریم که در آن نقطه $g_{mix}(a) > g_{mix}(b)$ خواهد شد بنابراین Δg فرق می کند. اگر Δg در نقطه b باشد تکلیک نمی شود. چون از نا پایداری کامل متداری
پایین تر است و این نا پایداری نسبی است و به محلول پایدار تبدیل نمی شود. آنچه اهمیت دارد تغییر نسبی
معنی است که این تغییر نسبی باعث پایداری می شود که تغییر نسبی آن عبارتست از:

$$\left(\frac{\partial^2 g_{mix}}{\partial x^2}\right)_{T,P} < 0 \implies \left(\frac{\partial^2 \Delta g_{mix}}{\partial x^2}\right)_{T,P} < 0$$

در شکل روبرو انرژی گیبس معولی را برای مخلوط شدن
و نمودار $T-x$ را برای مخلوط فسفات ثابت بیان
کنده است. در این نمودار T_1 برای جزء حل شدنی
و T_2 برای مجموع ماده حل شدنی است. تغییرات
 Δg سیستم 2 جزئی به x رسم شده است و در
قسمتهای نا پایداری یا پایداری مشخص شده
است. معمولاً اگر این معنی ها به صورت دما و
 x رسم شود (نموداری که در پایین شکل روبرو
مشخص شده است) مشاهده می شود که در نقاط
بهرانی نمودار (دما- x) ما حد گذر میزان نا پایداری
را داریم. البته نباید گفته شود که هر چه از نقطه بحرانی
دور تر شویم پایداری تر است. چون حد پایداری نیز محدودیتی دارد. در دماهای بالاتر از دمای بحرانی



در حالت غیر پایدار هم سیستم تک فاز پایدار حاصل می شود که این معادلات با در نظر گرفتن g^E به صورت زیر تصحیح می گردد:

$$\left(\frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} + RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) < 0$$

اگر g^E را داشته باشیم مثل معادلات مارگولس که داریم: $g^E = A x_1 x_2$ کافی است در رابطه $\left(\frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2} \right)$ قرار بدهیم و آنگاه داریم:

$$\left. \frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2} \right|_{T,P} = -2A$$

بنابراین رابطه ای که در بالای صفحه گفته شد به صورت زیر درمی آید:

$$-2A + RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) < 0 \longrightarrow 2A > RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right)$$

$$\Rightarrow 2A > \frac{RT}{x_1 x_2} \Rightarrow \boxed{A > \frac{RT}{2x_1 x_2}}$$

حدقل مقادیری که برای x_1 و x_2 می توان در نظر گرفت (۵/۵) است. بنابراین:

$$A > 2RT \longrightarrow \boxed{\frac{A}{RT} > 2}$$

معادلات دیگری برای سیستم فوگسته شده است که به کمک آن مرزنا پایداری را حساب می کنیم. به طور کلی مرز

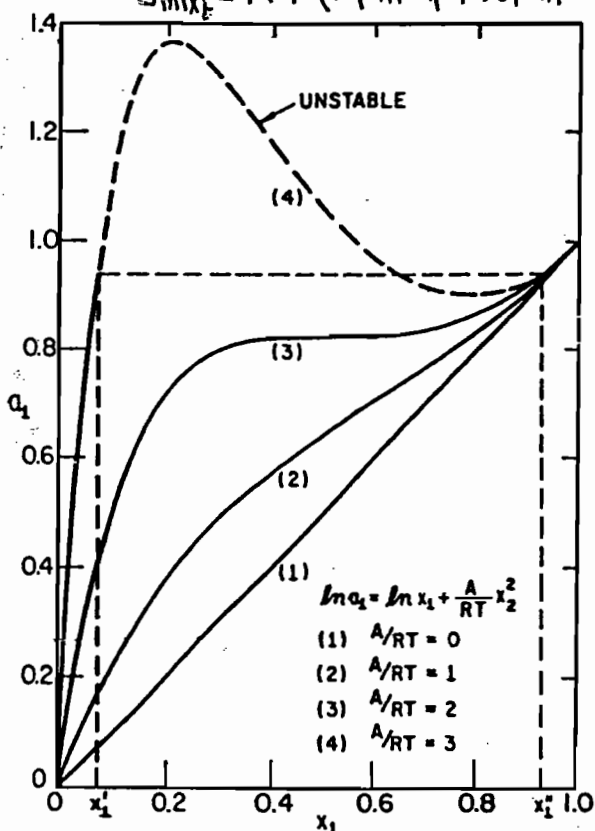
پایداری و نا پایداری به صورت زیر حساب می نمود:

$$\left(\frac{\partial^2 g_{mix,t}}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} < 0$$

$$\text{و یا } \left(\frac{\partial^2 \Delta_{mix} g}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} < 0$$

اگر $g_{mix,t}$ به صورت زیر باشد داریم:

$$g_{mix,t} = RT (x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2) + x_1 g_1^{خالص} + x_2 g_2^{خالص}$$



عاشقین برای اولین نا پایداری ها را با زیر در نظر

$$\text{می گیریم: } \left(\frac{\partial^2 \ln a_1}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} = 0$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0$$

اکنون ترکیب (۱) برای محلول ۲ گانه با مقادیر مختلف $\frac{A}{RT}$ است. معنی (۳) بیانگر آغاز نا پایداری

است. در این نمودار مقادیر a_1 بر حسب x_1 رسم شده.

برای قسمت (۱) مقادیر a_1 و x_1 کاملاً با هم برابر است.

با افزایش نسبت $\frac{A}{RT}$ سیستم نا پایداری نمود و

در حالت نا پایداری دارای \max و \min می گردد.

بنابراین به صورت ۲ عایع نامحلول درمی آید.
با دانستن مقادیر استوکیومتریک بر حسب ۱ می توان محدودۀ راهم مشخص کرد که به ۲ محلول با ۲ ترکیب درسد
بدست می آید که در مخلوط ۲ جرمی بررسی می کنیم . برای مخلوطها با تعداد اجزای بیشتر هم
کماکان همین عملیات قابل انجام است حتی با روابطی گوناگون و متفاوت که بررسی آنها
چندان ضرورتی ندارد *

www.jozveha.com

Table 2-1 Some important thermodynamic relations for a homogeneous closed system.

Definition of H , A , and G

$$H = U + PV$$

$$A = U - TS$$

$$G = U + PV - TS = H - TS = A + PV$$

Fundamental Equations

$$dU = TdS - PdV \quad dA = -SdT - PdV$$

$$dH = TdS + VdP \quad dG = -SdT + VdP$$

Extensive Functions as Thermodynamic Potentials

$$dU_{S,V} \leq 0 \quad dA_{T,V} \leq 0$$

$$dH_{S,P} \leq 0 \quad dG_{T,P} \leq 0$$

Maxwell Relations Resulting from the Fundamental Equations

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

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

Identities Resulting from the Fundamental Equations

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

Heat Capacities

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

Conversion Factors and Constants

SI Units and Conversion Factors

Table J-1 shows the basic units and some derived units of the International System of Units (SI).¹ The main advantage of this system is internal coherence; i.e., no conversion factors are needed when using basic or derived SI units.

Table J-1 Basic and derived SI units.

Quantity	SI unit	Symbol
<i>Basic</i>		
Length	meter	m
Mass	kilogram	kg
Time	second	s
Electric current	ampere	A
Thermodynamic temperature	kelvin	K
Amount of substance	mole	mol
Luminous intensity	candela	cd
<i>Derived</i>		
Force	newton (kg m/s ²)	N
Energy	joule (N m)	J
Pressure	pascal (N/m ²)	Pa
Power	watt (J/s)	W
Volume	cubic meter	m ³
Density	kilogram/cubic meter	kg/m ³

¹ A guide for using the SI system is given by B. N. Taylor, 1995, NIST Special Publication 811, Washington: U.S. Government Printing Office.

In SI, mass is expressed in kilograms, force in newtons, and pressure in newtons per square meter (pascal). Usually, a prefix is attached to SI units. Common prefixes for powers of ten are listed in Table J-2.

Table J-2 SI prefixes.

Factor	Prefix	Symbol
10^9	giga	G
10^6	mega	M
10^3	kilo	k
10^{-1}	deci	d
10^{-2}	centi	c
10^{-3}	milli	m
10^{-6}	micro	μ
10^{-9}	nano	n

Because other units remain in common usage, Table J-3 gives conversion factors to SI units for selected quantities.

Table J-3 Conversion factors to SI units for selected quantities.

To convert from:	To:	Multiply by: [§]
ångstrom	meter	1.000000×10^{-10}
atmosphere (standard)	pascal	1.0132500×10^5
bar	pascal	1.000000×10^5
barrel (for petroleum, 42 gallons)	meter ³	1.5898729×10^{-1}
British thermal unit (Btu _{IT} , International Table)	joule	1.0550559×10^3
British thermal unit (Btu _{th} , thermochemical)	joule	1.0543503×10^3
Btu _{IT} /(pound-mass·°F)	joule/(kilogram·kelvin)	4.1868000×10^3
Btu _{th} /(pound-mass·°F)	joule/(kilogram·kelvin)	4.1840000×10^3
Btu _{IT} /second	watt	1.0550559×10^3
calorie (cal _{IT} , International Table)	joule	4.1868000×10^0
calorie (cal _{th} , thermochemical)	joule	4.1840000×10^0
cal _{IT} /(gram·°C)	joule/(kilogram·kelvin)	4.1868000×10^3
cal _{th} /(gram·°C)	joule/(kilogram·kelvin)	4.1840000×10^3
centimeter of water (4°C)	pascal	9.80638×10^1
centipoise	pascal·second	1.000000×10^{-3}
degree Fahrenheit (°F)	kelvin	$T_K = (T_F + 459.67)/1.8$
degree Rankine (°R)	kelvin	1/1.8
dyne	newton	1.000000×10^{-5}
erg	joule	1.000000×10^{-7}

To convert from:	To:	Multiply by: [§]
electron volt (eV)	joule	1.602177E-19
fluid ounce (U.S.)	meter ³	2.9573530E-05
foot	meter	3.0480000*E-01
foot•pound-force	joule	1.3558179E+00
gallon (U.S. liquid)	meter ³	3.7854118E-03
horsepower [#]	watt	7.4569987E+02
inch	meter	2.5400000*E-02
kilogram-force	newton	9.8066500*E+00
kilogram-force/cm ²	pascal	9.8066500*E+04
liter	meter ³	1.0000000*E-03
mile (U.S. statute)	meter	1.6093440*E+03
mile/hour	meter/second	4.4704000*E-01
millimeter of mercury (0°C)	pascal	1.3332237E+02
pint (U.S. liquid)	meter ³	4.7317647E-04
pound-force•second/foot ²	pascal•second	4.7880258E+01
pound-mass (lbm avoirdupois)	kilogram	4.5359237*E-01
pound-mass/foot ³	kilogram/meter ³	1.6018463E+01
pound-mass/(foot•second)	pascal•second	1.4881639E+00
psia	pascal	6.8947573E+03
quart (U.S. liquid)	meter ³	9.4635295E-04
ton (long, 2240 lbm)	kilogram	1.0160469E+03
ton (short, 2000 lbm)	kilogram	9.0718474*E+02
torr (mmHg, 0°C)	pascal	1.3332237E+02
watt•hour	joule	3.6000000*E+03
yard	meter	9.1440000*E-01

[§]An asterisk after the seventh decimal place indicates that the conversion factor is exact and all subsequent digits are zero.

[#]1 horsepower = 550 foot•pound-force/second.

Some Fundamental Constants in Various Units

Acceleration of gravity, g m s ⁻²	9.80665
Atomic Mass Unit, amu kg	1.66054×10 ⁻²⁷
Avogadro's constant, N_A mol ⁻¹	6.02214×10 ²³

Boltzmann's constant, k	
J K ⁻¹	1.38066×10^{-23}
erg K ⁻¹	1.38066×10^{-16}
eV K ⁻¹	8.61739×10^{-5}
Electron charge, e	
C	1.60218×10^{-19}
Gas constant, R	
J mol ⁻¹ K ⁻¹	8.31451
Pa m ³ mol ⁻¹ K ⁻¹	8.31451
atm cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹	82.0578
atm liter mol ⁻¹ K ⁻¹	0.0820578
atm ft ³ lb-mol ⁻¹ °R ⁻¹	0.7302
bar cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹	83.1451
Btu _{IT} lb-mol ⁻¹ °R ⁻¹	1.98592
cal _{th} mol ⁻¹ K ⁻¹	1.98721
erg mol ⁻¹ K ⁻¹	8.31451×10^7
hp-h lb-mol ⁻¹ °R ⁻¹	7.805×10^{-4}
kW-h lb-mol ⁻¹ °R ⁻¹	5.820×10^{-4}
mmHg liter mol ⁻¹ K ⁻¹	62.3640
psia ft ³ lb-mol ⁻¹ °R ⁻¹	10.73
Permittivity of vacuum, ϵ_0	
C ² N ⁻¹ m ⁻²	8.85419×10^{-12}
Planck's constant, h	
J s	6.62608×10^{-34}

Critical Constants and Acentric Factors for Selected Fluids

Table J-4 Critical temperature, pressure and volume and acentric factors for selected fluids.²

	T_c (K)	P_c (bar)	v_c (cm ³ mol ⁻¹)	ω
<i>Elements</i>				
Argon	150.8	48.7	74.9	0.001
Bromine	588.	103.	127.2	0.108
Chlorine	416.9	79.8	123.8	0.090
Fluorine	144.3	52.2	66.3	0.054
Helium-4	5.19	2.27	57.4	-0.365

² Taken from a more complete list given in R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, 1987, *The Properties of Gases and Liquids*, 4th Ed. New York: McGraw-Hill.

	T_c (K)	P_c (bar)	v_c (cm ³ mol ⁻¹)	ω
Hydrogen	33.0	12.9	64.3	-0.216
Iodine	819.	116.5	155	0.229
Krypton	209.4	55.0	91.2	0.005
Neon	44.4	27.6	41.6	-0.029
Nitrogen	126.2	33.9	89.8	0.039
Oxygen	154.6	50.4	73.4	0.025
Xenon	289.7	58.4	118.4	0.008
<i>Hydrocarbons</i>				
Acetylene	308.3	61.4	112.7	0.190
Benzene	562.1	48.9	259.	0.212
<i>n</i> -Butane	425.2	38.0	255.	0.199
<i>l</i> -Butene	419.6	40.2	240.	0.191
Cyclobutane	460.0	49.9	210.	0.181
Cyclohexane	553.8	40.7	308.	0.212
Cyclopropane	397.8	54.9	163.	0.130
Ethane	305.4	48.8	148.3	0.099
Ethylene	282.4	50.4	130.4	0.089
<i>n</i> -Heptane	540.3	27.4	432.	0.349
<i>n</i> -Hexane	507.5	30.1	370.	0.299
Isobutane	408.2	36.5	263.	0.183
Isobutylene	417.9	40.0	239.	0.194
Isopentane	460.4	33.9	306.	0.227
Methane	190.4	46.0	99.2	0.011
Naphthalene	748.4	40.5	413.	0.302
<i>n</i> -Octane	568.8	24.9	492.	0.398
<i>n</i> -Pentane	469.7	33.7	304.	0.251
Propadiene	393.	54.7	162.	0.313
Propane	369.8	42.5	203.	0.153
Propylene	364.9	46.	181.	0.144
Toluene	591.8	41.0	316.	0.263
<i>m</i> -Xylene	617.1	35.4	376.	0.325
<i>o</i> -Xylene	630.3	37.3	369.	0.310
<i>p</i> -Xylene	616.2	35.1	379.	0.320
<i>Miscellaneous inorganic compounds</i>				
Ammonia	405.5	113.5	72.5	0.250
Carbon dioxide	304.1	73.8	93.9	0.239
Carbon disulfide	552.	79.0	160.	0.109
Carbon monoxide	132.9	35.0	93.2	0.066
Carbon tetrachloride	556.4	45.6	275.9	0.193
Carbon tetrafluoride	227.6	37.4	139.6	0.177

	T_c (K)	P_c (bar)	v_c (cm ³ mol ⁻¹)	ω
Chloroform	536.4	53.7	238.9	0.218
Hydrazine	653.	147.	96.1	0.316
Hydrogen chloride	324.7	83.1	80.9	0.133
Hydrogen fluoride	461.	64.8	69.2	0.329
Hydrogen sulfide	373.2	89.4	98.6	0.081
Nitric oxide	180.	64.8	57.7	0.588
Nitrous oxide	309.6	72.4	97.4	0.165
Sulfur dioxide	430.8	78.8	122.2	0.256
Sulfur trioxide	491.0	82.1	127.3	0.481
Water	647.3	221.2	57.1	0.344
<i>Miscellaneous organic compounds</i>				
Acetaldehyde	461.	55.7	154.	0.303
Acetic acid	592.7	57.9	171.	0.447
Acetone	508.1	47.0	209.	0.304
Acetonitrile	545.5	48.3	173.	0.278
Aniline	699.	53.1	274.	0.384
<i>n</i> -Butanol	563.1	44.2	275.	0.593
Chlorobenzene	632.4	45.2	308.	0.249
Dichlorodifluoromethane (Freon 12)	385.0	41.4	216.7	0.204
Diethyl ether	466.7	36.4	280.	0.281
Dimethyl ether	400.0	52.4	178.	0.200
Ethanol	513.9	61.4	167.1	0.644
Ethylene oxide	469.	71.9	140.	0.202
Isobutanol	547.8	43.0	273.	0.592
Isopropyl alcohol	508.3	47.6	220.	0.665
Methanol	512.6	80.9	118.0	0.556
Methyl chloride	416.3	67.0	138.9	0.153
Methyl ethyl ketone	536.8	42.1	267.	0.320
Phenol	694.2	61.3	229.	0.438
1-Propanol	536.8	51.7	219.	0.623
Pyridine	620.0	56.3	254.	0.243
Trichlorotrifluoroethane (Freon 113)	487.3	34.1	325.5	0.256
Trichlorofluoromethane (Freon 11)	471.2	44.1	247.8	0.189
Trimethylamine	433.3	40.9	254.	0.205