

Danesh, Ali. *PVT and phase behaviour of petroleum reservoir fluids*.
Elsevier, 1998.

https://mnlotfollahi.profile.semnan.ac.ir/#about_me

mnlotfollahi@yahoo.com

Home works:

Chapter 2:

هر گروه ۲ یا ۳ نفره یک نسخه تحویل دهند.

نکته مهم: اعضای هر گروه تا آخر ترم تغییر نکنند.

نکته دوم: یا حل مسائل روی کاغذ انجام شود و با CamScanner عکس گرفته شود تا سیاه و سفید بوده و کادر ورق کامل باشد یا حل مسائل در Word تایپ شود و فایل آن ایمیل شود.

نکته سوم: تایپ مسائل با Word نمره اضافی و تشویقی دارد.

ترمودینامیک - تعادل های فازی

قدم اول در یک فرآیند طراحی ترمودینامیکی است:

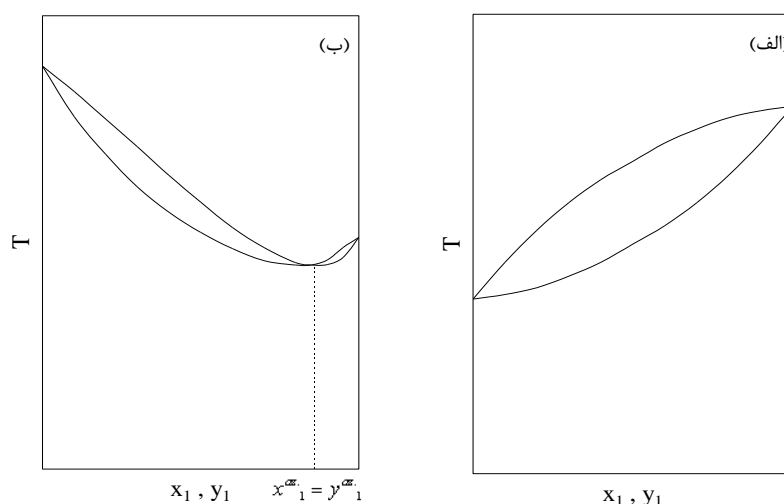
- تعادلات واکنش های شیمیایی (مقدار پیشرفت واکنش، مقدار حرارت واکنش)
- تعیین Q, W برای مواد خالص
- تعادلات فازی و طراحی سیستم های جداسازی (برای مخلوط ها)
- تعیین خواص ترموفیزیکی مانند ویسکوزیته و کشش بین سطحی
- بررسی امکان پذیری فرایند.
- بررسی اثرات حرارتی - گرمای انحلال و گرمای واکنش

اهمیت ترمودینامیک

برای بیان اهمیت ترمودینامیک مخلوطها در طراحی فرایندهای شیمیایی، در این قسمت چند نمونه از فرایندهای جداسازی شرح داده می شود. این مثالها نشان می دهند که صحت پیش بینی تعادلات فازی باعث می شود که انتخاب نوع تجهیزات و تعیین اندازه آنها به درستی انجام شود. در مقابل وجود خطا باعث می شود که کل فرایند به هدف نهایی خود نرسد.

۱-۲-۱- جداسازی سیستم دو جزئی با فرایند تقطیر

در صورتی که در طراحی فرایند، منحنی تعادلات فازی بخار-مایع به صورت شکل (۱-۲-الف) فرض شود، در حالی که مخلوط در ترکیب درصد $x_1^{az.} = y_1^{az.}$ شرایط مخلوط هم جوش^۱ را از خود نشان می دهد (شکل (۱-۲-ب))، جداسازی با فرایند تقطیر با مشکل مواجه خواهد شد.



شکل (۱-۲) نمودار فاز T-x-y

شکل (۱-۲-الف) بیان می کند که به وسیله یک برج تقطیر می توان دو جزء ۱ و ۲ را با خلوص زیاد تولید کرد. ولی بر اساس شکل (۱-۲-ب)، محصول بالای برج حداکثر می تواند به خلوص $x_1^{az.}$ یعنی ترکیب مخلوط هم جوش نزدیک شود و از آن خلوص نمی تواند عبور کند. ارزیابی جداسازی با فرایند تقطیر با کمیت کلیدی فراریت نسبی امکان پذیر است که از روابط ترمودینامیکی تعیین می شود.

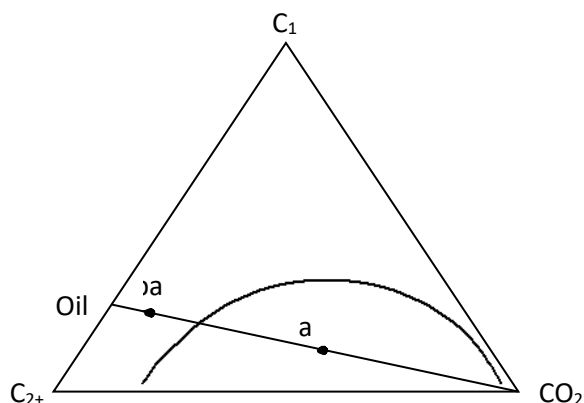
$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{k_1}{k_2} \quad (1-1)$$

¹ Azeotrope

در نقطه هم جوش مقدار فراریت نسبی برابر با یک است.

۱-۲-۲- تزریق گاز برای ازدیاد برداشت نفت

نمودار مثلی شکل (۱-۳) شرایط تشکیل دو فاز را برای مخلوط گاز تزریقی (مانند CO₂) و نفت مخزن (مخلوط متان و C₂₊) نشان می دهد.



شکل (۱-۳) شرایط تشکیل دو فاز برای مخلوط گاز تزریقی و نفت مخزن

در این شکل نفت مخلوطی از متان و جزء مجازی اتان و سنگین تر (C₂₊) در نظر گرفته می شود. خط CO₂-Oil عمل برای اختلاط گاز و نفت می باشد. اگر نقطه اختلاط نفت و گاز در نقطه a قرار داشته باشد، مخلوط دو فازی است و در خارج از ناحیه دو فازی (نقطه b)، مخلوط در شرایط تک فازی قرار دارد. تشکیل این نوع از مخلوط همگن به صورت امتزاج با یک بار تماس^۲ شناخته می شود.

² First contact miscibility

فصل های آینده امتزاج پس از چند بار تماس^۳ توضیح داده می شود [۲]. در صورتی که هدف، اجرای تزریق امتزاجی گاز با نفت باشد باید شرایط را طوری کنترل کرد که مخلوط در خارج از ناحیه دو فازی قرار گیرد. پس داشتن اطلاعات تعادلات فازی برای مخلوط های نفت و گاز برای طراحی این فرایند لازم بوده و بدون اطلاعات تعادلات فازی، طراحی فرآیند مقدور نخواهد بود.

۱-۳-۱- مروری بر قوانین ترمودینامیک

در بخش قبل اهمیت علم ترمودینامیک مخلوط ها با بیان مثال هایی بیان شد. تعیین خواص ترمودینامیکی بر اساس قوانین ترمودینامیک انجام می شود. در این بخش این قوانین به صورت خلاصه مرور می شوند.

۱-۳-۱-۱- قانون صفرم

اگر دو جسم با جسم سومی هم دما باشند، آن دو جسم نیز هم دما هستند. این قانون مبنای ساخت دماسنج های مختلف می باشد.

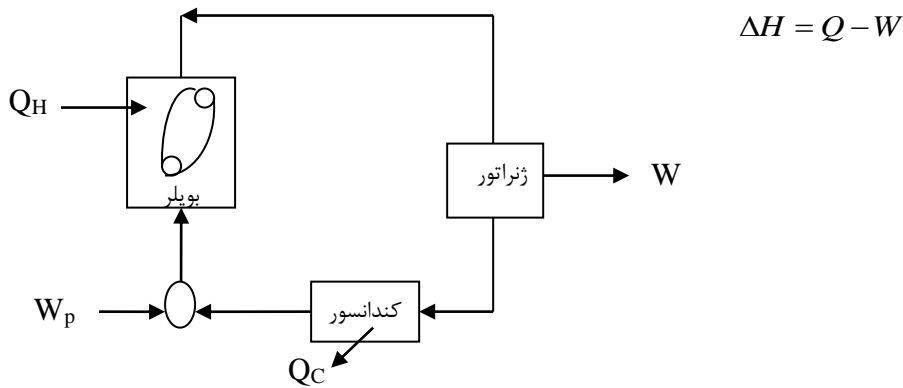
۱-۳-۱-۲- قانون اول

پایه کاربردی قانون اول بر اساس مشاهدات تجربی، مبنی بر بقای انرژی است که در یک سیستم بسته، تابع حالت انرژی داخلی U به کار انجام شده توسط سیستم W و حرارت جذب شده توسط سیستم Q مرتبط می شود (شکل (۱-۵)). از این قانون می توان در طراحی یک نیروگاه استفاده کرده و مقدار سوخت لازم برای تولید مقدار معینی از برق را به دست آورد.

³ Multi-contact miscibility

شکل (۵-۱) سیکل نیروگاه

برای مواد خالص:



کمیت های ترمودینامیکی U و H تعریف می شوند که تابع مسیر نیستند و می توانند Q و W

را به هم مرتبط کنند.

به عبارت دیگر کمیت های مقدار حرارت جذب شده (Q) و مقدار کار الکتریکی تولید شده (W) وابسته به مسیر هستند و بدون تعریف و استفاده از توابع حالت یک رابطه ریاضی برای ارتباط آنها وجود ندارد. با استفاده از کمیت هایی مانند انرژی داخلی (U) و آنتالپی (h) می توان دو کمیت Q و W را در یک رابطه ریاضی به هم مرتبط کرد. قانون اول ترمودینامیک برای سیستم بسته و باز به صورت معادلات زیر بیان می شوند.

$$\Delta U = Q - W \quad \text{برای سیستم بسته} \quad (2-1)$$

$$m \cdot \Delta h = Q^{\circ} - W^{\circ} \quad \text{برای سیستم باز} \quad (3-1)$$

از دو کمیت U و h به طور مستقیم نمی توان مشخصات یک دستگاه را تعیین کرد. بلکه با استفاده از معادله موازنه انرژی (۳-۱) برای تولید مقدار کار الکتریکی معین (W°)، می توان مقدار حرارت لازم (Q°) (که متناسب با مقدار سوخت مصرفی می باشد) را به دست آورد.

از آن جایی که U یک تابع حالت است، این کمیت از تعریف توابع حالت تبعیت می کند:

$$\oint dU = 0 \quad (۴-۱)$$

که در نتیجه dU یک دیفرانسیل کامل است

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (۵-۱)$$

اما δQ و δW دیفرانسیل کامل نیستند.

۱-۳-۳- قانون دوم

نخستین رابطه صریح برای قانون دوم توسط تامسون (لرد کلونین) در سال ۱۸۵۱ ارائه شده است. مفهوم آنتروپی چند سال بعد توسط کلازیوس ارائه شد. قانون دوم ترمودینامیک بر اساس تابع حالت آنتروپی S برای یک سیستم بسته تعریف شد [۳].

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (۶-۱)$$

زیر نویس rev به برگشت پذیری فرآیند اشاره دارد. قانون دوم ترمودینامیک بیان می کند که تغییر آنتروپی کل یک سیستم و محیط آن در یک فرآیند برگشت پذیر برابر با صفر و در یک فرآیند برگشت ناپذیر مثبت است.

$$\Delta S^{Total} \geq 0 \quad (۷-۱)$$

از آن جایی که آنتروپی یک تابع حالت است، پس این کمیت یک دیفرانسیل کامل است و از تعریف توابع حالت تبعیت می کند یعنی:

$$\oint dS = 0 \quad (۸-۱)$$

وقتی یک فرایند برگشت پذیر است، برای سیستم مورد نظر رابطه زیر برقرار است:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (9-1)$$

اگر چنین نباشد، در فرایندهای برگشت ناپذیر رابطه نامساوی برقرار است

$$dS > \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (10-1)$$

در ترمودینامیک مخلوط ها هدف تعیین تعداد فازها، مقدار هر فاز و ترکیب درصد اجزا در هر فاز می باشد. اما بدون تعریف کمیت هایی از نوع توابع حالت، نمی توان رابطه ای بین دما، فشار و ترکیب درصد اجزا در هر فاز ایجاد کرد. به این منظور در سال ۱۸۸۷، گیبس^۴ تابع انرژی آزاد گیبس را تعریف کرد.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11-1)$$

در رابطه فوق S ، تابع حالت آنتروپی است. او تغییر انرژی آزاد گیبس را مبنایی برای خود به خودی بودن یک تحول مطرح کرد. این مبنا از قانون دوم ترمودینامیک در ارتباط با تغییر آنتروپی کل سیستم به دست می آید (معادله (۷-۱)). اگر تغییر آنتروپی کل ΔS^{total} به صورت مجموع تغییر آنتروپی محیط ΔS^{sur} و تغییر آنتروپی سیستم ΔS^{sys} نوشته شود،

$$\Delta S^{total} = \Delta S^{sur} + \Delta S^{sys} \quad (12-1)$$

از آن جایی که تغییر آنتروپی محیط برای فرایندهای برگشت پذیر برابر با $\delta Q/T$ می باشد، خواهیم داشت:

$$\Delta S^{total} = \delta Q/T + \Delta S^{sys} \quad (13-1)$$

در رابطه فوق δQ مقدار حرارت مبادله شده بین محیط و سیستم می باشد که در تحولات فشار ثابت از $-\Delta H$ به دست می آید، در نتیجه:

⁴ Gibbs

$$\Delta G = -T\Delta S^{total} = \Delta H - T\Delta S^{sys} \quad (14-1)$$

در روابط فوق ΔS^{total} تغییر آنتروپی کل فرآیند است که طبق قانون دوم ترمودینامیک برای یک فرآیند همواره بزرگتر یا مساوی صفر است. با توجه به علامت منفی، اگر تغییر انرژی آزاد گیبس سیستم (ΔG) برای تحولی منفی باشد آن تحول خود به خودی و اگر مثبت باشد غیر خود به خودی است. اگر ΔG برابر با صفر باشد تحول در نقطه تعادل قرار دارد. کمیت هایی مانند G ، H ، U و S به طور مستقیم قابل اندازه گیری و تعیین نیستند، ولی برای ارائه یک رابطه ریاضی بین کمیت های قابل اندازه گیری یعنی دما، فشار و ترکیب درصد اجزا استفاده می شوند. بنابراین معادله ای که شرط تعادل را بیان می کند $\Delta G = 0$ می باشد.

۱-۳-۴- قانون سوم

قانون سوم درباره شرایط رسیدن به مقدار آنتروپی صفر است. آنتروپی با رابطه (۱-۱۵) به تعداد حالت های توزیع در یک سیستم (W) مربوط می شود.

$$S = k \ln w \quad (15-1)$$

اگر تعداد حالت های توزیع یک باشد آنتروپی هم صفر می شود. قانون سوم بیان می کند که آنتروپی یک ماده در حالت کریستال کامل در دمای صفر کلوین برابر با صفر است. در این شرایط فقط یک حالت توزیع برای آرایش مولکول ها یا یون ها در شبکه کریستالی وجود دارد و هیچ بی نظمی وجود ندارد. بنابراین در این شرایط آنتروپی صفر است.

۱-۴- انواع معادلات تعادل فازی در مخلوط ها

اصلی ترین معادله شرط تعادل، کمینه کردن انرژی آزاد گیبس کل است. مقدار کمینه می تواند از برابر صفر قرار دادن مشتق انرژی آزاد گیبس کل نسبت به متغیرهای مجهول مانند غلظت ها به دست آید.

رابطه کمینه کردن انرژی آزاد گیبس کل در تعادلات شیمیایی نیز به کار می رود. در تعادلات شیمیایی متغیری که مشتق بر حسب آن گرفته می شود، \mathcal{E} یا مختصه واکنش می باشد. بنابراین شرط تعادل به صورت زیر خواهد بود [۳]:

$$\frac{dG^t}{d\mathcal{E}} = 0 \quad (17-1)$$

دومین سری معادلاتی که برای بررسی تعادلات فازی استفاده می شوند، تساوی پتانسیل های شیمیایی هر جزء در تمام فازها است [۶].

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(j)} = \dots = \mu_i^{(\pi)} \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad j = 1, 2, \dots, \pi \quad (18-1)$$

در رابطه فوق اندیس i نوع ماده و اندیس j نوع فاز را مشخص می کند. پتانسیل شیمیایی μ_i نیز از رابطه زیر به دست می آید:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (19-1)$$

از آن جایی که پتانسیل شیمیایی مقدار مطلقى ندارد و تابع انتخاب نقطه مرجع می باشد و در حالت $P \rightarrow 0$ یا $y_i \rightarrow 0$ ، به سمت منهای بینهایت میل می کند، از تساوی فوگاسیته ها نیز به عنوان شرط تعادل استفاده می شود. تساوی فوگاسیته ها سومین رابطه برای بررسی تعادلات فازی است [۳].

$$\hat{f}_i^{(1)} = \hat{f}_i^{(2)} = \dots = \hat{f}_i^{(j)} = \dots = \hat{f}_i^{(\pi)} \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad j = 1, 2, \dots, \pi \quad (20-1)$$

فوگاسیته با رابطه زیر به پتانسیل شیمیایی مربوط می شود.

$$\mu_i = g_i^{ig} + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{P_i} \quad (21-1)$$

بنابراین سه معادله شرط تعادل فازی، کمینه کردن انرژی آزاد گیبس کل، تساوی پتانسیل های شیمیایی اجزا

در فازهای مختلف و تساوی فوگاسیته اجزا در فازهای مختلف می باشند.

۱-۵- روش های بررسی تعادلات فازی بر اساس برابری فوگاسیته ها

برای تعیین فوگاسیته اجزا در مخلوط از دو روش کلی استفاده می شود. در روش اول از معادلات حالت^۵ استفاده می شود. با استفاده از معادلات حالت ضریب فوگاسیته^۶ به دست می آید که به صورت زیر تعریف می شود:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{Py_i} \quad (22-1)$$

ضریب فوگاسیته شاخصی برای بیان انحراف از حالت گاز ایده آل می باشد.

در روش دوم از مدل های انرژی آزاد گیبس اضافی (G^E-model) استفاده می شود. کمیت کلیدی در این روش ضریب فعالیت^۷ است که به صورت زیر تعریف می شود:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{id}} = \left[\frac{\partial (nG^E)/RT}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (23-1)$$

ضریب فعالیت شاخصی برای بیان انحراف از حالت محلول ایده آل می باشد و \hat{f}_i^{id}

فوگاسیته جزء نام در یک محلول ایده آل را بیان می کند.

با توجه به مطالب فوق برای بررسی تعادلات فازی بخار-مایع بر اساس تساوی فوگاسیته ها سه روش وجود دارد.

⁵ Equation of state (EOS)

⁶ Fugacity coefficient

⁷ Activity coefficient

اغلب از نماد گاما-فی $(\gamma - \phi)$ یا فی-فی $(\phi - \phi)$ برای محاسبات استفاده می شود. روش $(\phi - \phi)$ وقتی به کار می رود که معادلات حالت برای تمام فازها استفاده شود و روش $(\gamma - \phi)$ در مواردی قابل استفاده است که از مدل های انرژی آزاد گیبس اضافی برای فازهای مایع یا جامد استفاده شود. همان طور که گفته شد تفاوت این دو روش یک تفاوت بنیادی نیست، بلکه مرسوم است که روش $(\phi - \phi)$ برای سیستم های ساده مانند مخلوط هیدروکربن ها و گازها به کار رود و مدل های انرژی آزاد گیبس برای مخلوط های پیچیده تر تعادلات فازی VLE^8 ، LLE^9 و SLE^{10} استفاده شود. در بیشتر مواقع مدل های انرژی آزاد گیبس اضافی، دارای محاسبات ساده تر و سریع تر هستند. هم چنین مدل های انرژی آزاد گیبس مقدار انحراف از محلول ایده آل را به خوبی نشان می دهند. ضرایب فعالیت به دست آمده از این مدل ها می توانند خیلی کوچکتر از یک باشند، مانند محلول های پلیمری یا مانند آلاینده های آب، عددی خیلی بزرگ باشند. مقدار ضرایب فعالیت بزرگتر از یک به معنای انحراف مثبت از قانون راولت است و انحراف منفی از حالت ایده آل قانون راولت، یعنی ضرایب فعالیت کوچکتر از یک، در مخلوط هایی که برهم کنش های قوی دارند، مانند کلروفرم-استن و محلول های پلیمری مشاهده می شود.

۱-۵-۱- روش $\phi - \phi$

در روش اول یعنی روش $\phi - \phi$ برای تعیین فوگاسیته هر دو فاز از معادلات حالت استفاده می شود.

بنابراین :

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \quad (15-1)$$

$$x_i P \hat{\phi}_i^l = y_i P \hat{\phi}_i^v \quad (16-1)$$

⁸ Vapor-liquid equilibrium

⁹ Liquid-liquid equilibrium

¹⁰ Solid-liquid equilibrium

این معادله را می توان به صورت زیر نیز نوشت:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\phi}_i^l}{\hat{\phi}_i^v} \quad (17-1)$$

در معادله فوق K_i ، K-value برای جزء i ام است.

۱-۵-۲- روش $\gamma-\phi$

در روش $\gamma-\phi$ تساوی فوگاسیته ها برای دو فاز در حال تعادل، به صورت زیر نوشته می شود:

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \quad (18-1)$$

$$x_i f_i^\circ \gamma_i = y_i P \hat{\phi}_i^v \quad (19-1)$$

در معادله فوق x_i و y_i ترکیب درصد جزء i ام در دو فاز مایع و بخار و $\hat{\phi}_i$ و γ_i به ترتیب ضریب فوگاسیته و ضریب فعالیت جزء i ام در دو فاز بخار و مایع می باشند.

۱-۵-۳- روش $\gamma-\gamma$

در این روش برای تعیین فوگاسیته هر دو فاز از مدل های انرژی آزاد گیبس اضافی استفاده می شود:

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^{II} \quad (20-1)$$

$$x_i^l f_i^l \gamma_i^l = x_i^{II} f_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (21-1)$$

در معادله فوق x_i^I و x_i^{II} ترکیب درصد جزء i در دو فاز I و II و γ_i^I و γ_i^{II} ضرایب فعالیت جزء i در دو فاز I و II می باشند.

۱-۶- درجه آزادی

درجه آزادی یک سیستم تفاضل تعداد معادله های مستقل از تعداد مجهول ها می باشد.

$$F = \text{تعداد معادله ها} - \text{تعداد مجهول ها}$$

از تعریف فوق می توان فهمید که اگر درجه آزادی صفر باشد تعداد معادله ها با تعداد مجهول ها برابر است و می توان مجهول ها را از حل معادلات به دست آورد. در صورتی که درجه آزادی مثبت باشد، به تعداد درجه آزادی به برخی از مجهول ها مقدار داده می شود و بقیه مجهول ها از حل معادلات به دست می آیند. وقتی درجه آزادی منفی باشد، به تعداد درجه آزادی باید از کمیت های مقدار داده شده کم شود. در این حالت اگر تعدادی از معادلات غیر مستقل هستند باید معادلات غیر مستقل مشخص و حذف شوند.

معادلات در تعادلات فازی همان تساوی پتانسیل های شیمیایی یا فوگاسیته های هر جزء در همه فازها می باشد:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(j)} = \dots = \mu_i^{(\pi)} \quad i = 1, 2, \dots, n, j = 1, 2, \dots, \pi \quad (38-1)$$

برای سیستم n جزئی در π فاز در حال تعادل، تعداد معادلات $n(\pi-1)$ است. مجهول ها کسرهای مولی اجزا در هر فاز (به تعداد $(n-1)$ کسر مولی)، دما و فشار می باشند. در نتیجه تعداد مجهول ها در همه فازها برابر با $\pi(n-1)+2$ می باشد. بنابراین:

$$F = \pi(n-1) + 2 - n(\pi-1) = n - \pi + 2 \quad (39-1)$$

همچنین درجه آزادی به تعداد معادلات استوکیومتری واکنش های شیمیایی (r) که در سیستم رخ می دهد و

به تعداد قیدهای موجود در سیستم یعنی (s) ، کاهش می یابد.

$$F = n - \pi + 2 - r - s \quad (40-1)$$

معادله فوق درجه آزادی یک سیستم ترمودینامیکی شامل خواص شدتی¹¹ را بیان می کند، خواص شدتی مستقل از وزن و حجم ماده بوده و شامل دما (T) ، فشار (P) ، کسر مولی (x_i) ، انرژی داخلی (u) ، آنتالپی (h) ، آنتروپی (s) و انرژی آزاد گیبس (g) و ... می باشند. واحد کمیت های (u) ، (h) ، (s) و (g) انرژی به ازای واحد جرم یا مول است.

مجهول هایی مانند تعداد مول ها از معادلات شرط تعادل به دست نمی آیند و جزء مجهول های مورد بحث در معادله درجه آزادی ترمودینامیکی نمی باشند. آن ها از معادلات موازنه جرم تعیین می شوند. در نتیجه در محاسبات تبخیر آبی¹² تعیین تعداد مول های بخار (v) و مایع (l) با استفاده از معادلات موازنه جرم مولی انجام می شود.

در واکنش ها:

$$\text{شرط تعادل: } \frac{d(G^t)_{T,P}}{d\varepsilon} = 0 \rightarrow \pi \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right)^{v_i} = \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-v} k \rightarrow \varepsilon^e = \text{calculated} \quad (1-2)$$

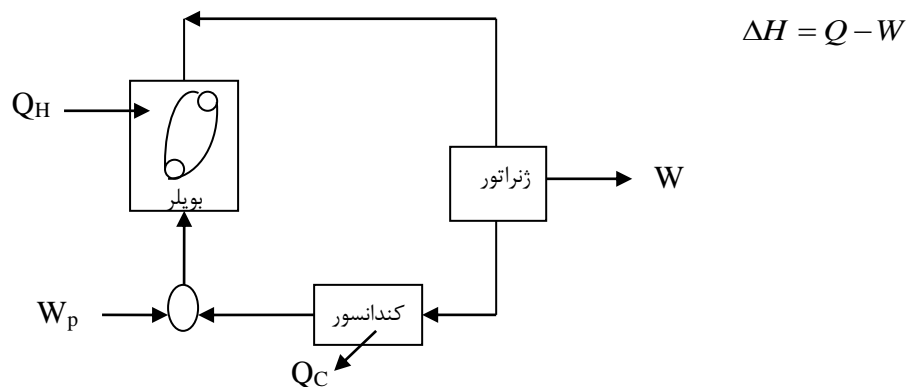
$$\Delta H_{\text{reaction}} = \sum v_i \Delta H_{fi}^0 \quad (2-2)$$

$$A + 2B \rightarrow C \Rightarrow \Delta H_r = \Delta H_{fC} - \Delta H_{fA} - 2\Delta H_{fB}$$

¹¹ Intensive property

¹² Flash calculation

برای مواد خالص:



کمیت های ترمودینامیکی U و H تعریف می شوند که تابع مسیر نیستند و می توانند Q و W را به هم مرتبط کنند.

تعادلات فازی برای مخلوط ها:

$$\left(\eta \leftarrow \text{پارامترهای مجهول} \right) \quad G^t = G^V + G^L \quad \leftarrow \quad \text{شرط تعادل: } \frac{dG^t}{d\eta_i} = 0$$

درجه آزادی (Degree of Freedom):

در ترمودینامیک برای محاسبه درجه آزادی فقط کمیت های شدتی بررسی می شوند.

$$F = \text{تعداد معادلات} - \text{تعداد مجهولات}$$

با توجه به شرط تعادل:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^\pi \\ \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \dots = \mu_2^\pi \\ \cdot \\ \cdot \\ \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \end{array} \right. \quad (۳-۲)$$

تعداد معادلات: $n(\pi - 1)$

تعداد مجهولات: $(n - 1)\pi + 2$

n جز داریم که کسر مولی آخرین جز قابل محاسبه است پس در هر فاز $(n-1)$ مجهول داریم؛

پس درجه آزادی عبارتست از:

$$F = (n - 1)\pi + 2 - n(\pi - 1) = n - \pi + 2$$

چنانچه قید ها (s) و واکنش ها (r) را هم در نظر بگیریم داریم:

$$F = (n - 1)\pi + 2 - n(\pi - 1) = n - \pi + 2 - r - s$$

معمولا شرط تعادل را به جای پتانسیل شیمیایی برای فوگاسیته می نویسیم به دو دلیل:

۱. پتانسیل شیمیایی در رقت بی نهایت یا فشار صفر مبهم می شود؛ با توجه به معادله زیر:

$$\mu_i = G_i^0 - RT \ln \hat{f}_i = G_i^0 - RT \ln (P y_i \hat{\phi}_i)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P \rightarrow 0 \\ y_i \rightarrow 0 \end{array} \right. \Rightarrow \mu_i \rightarrow -\infty \quad (۴-۲)$$

۲. پتانسیل شیمیایی مقدار مطلق ندارد و تابع تعریف نقطه مرجع است.

روش های حل معادلات:

روش اول: $\phi - \phi$ approach

$$\hat{f}_i = Py_i \hat{\phi}_i$$

For VL1L2E:

$$\begin{aligned} Py_1 \hat{\phi}_1^V &= Px_1^{L1} \hat{\phi}_1^{L1} = Px_1^{L2} \hat{\phi}_1^{L2} \\ Py_2 \hat{\phi}_2^V &= Px_2^{L1} \hat{\phi}_2^{L1} = Px_2^{L2} \hat{\phi}_2^{L2} \end{aligned} \quad (5-2)$$

روش دوم: $\gamma - \phi$ approach

$$\hat{f}_i^V = Py_i \hat{\phi}_i$$

$$\hat{f}_i^L = P_i^{sat} x_i \gamma_i$$

For VL1L2E:

$$\begin{aligned} Py_1 \hat{\phi}_1 &= P_1^{sat} x_1^{L1} \gamma_1^{L1} = P_2^{sat} x_1^{L2} \gamma_1^{L2} \\ Py_2 \hat{\phi}_2 &= P_2^{sat} x_2^{L1} \gamma_2^{L1} = P_2^{sat} x_2^{L2} \gamma_2^{L2} \end{aligned} \quad (6-2)$$

روش سوم: $\gamma - \gamma$ approach

For LLE:

$$\begin{aligned} P_1^{sat} x_1^{L1} \gamma_1^{L1} &= P_1^{sat} x_1^{L2} \gamma_1^{L2} \\ P_2^{sat} x_2^{L1} \gamma_2^{L1} &= P_2^{sat} x_2^{L2} \gamma_2^{L2} \end{aligned} \quad (7-2)$$

روش چهارم: استفاده از تساوی پتانسیل های شیمیایی

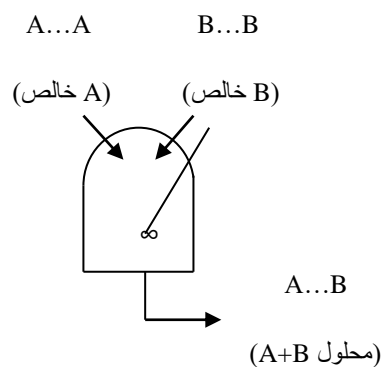
محلول ایده آل:

در محلول ایده آل نیروهای بین مولکولی وجود دارد، اما نیروهای بین مولکولی بین اجزا خالص با

نیروهای مولکولی بین دو جز متفاوت برابر است.

$$A \dots A = B \dots B = A \dots B$$

$$V^{id} = x_A V_A + x_B V_B$$



خاصیت ترمودینامیکی که معرف انحراف از محلول ایده آل است، **Excess Property** می باشد:

$$M^E = M - M^{id} \quad (۸-۲)$$

گاز ایده آل:

(۱) از رابطه $PV = nRT$ پیروی می کند.

(۲) در گاز ایده آل نیروهای دافعه و جاذبه بین مولکولی صفر است.

خاصیت ترمودینامیکی که معرف انحراف از گاز ایده آل است، **Residual Property** می باشد:

$$M^R = M - M^{ig} \quad (۹-۲)$$