

Prausnitz, John M., Rudiger N. Lichtenthaler, and Edmundo Gomes De Azevedo. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Pearson Education, 1998.

فصل پنجم کتاب پرازنیتز را مطالعه کنید.

https://mnlotfollahi.profile.semnan.ac.ir/#about_me
mnlotfollahi@yahoo.com

Home works:

Chapter 5: 2, 3, 6, 7, 8, 11, 12, 16, 18, 20, Due to

هر گروه ۲ یا ۳ نفره یک نسخه تحویل دهند.

نکته اول و مهم: اعضای هر گروه تا آخر ترم تغییر نکنند.
نکته دوم: یا حل مسائل در Word تایپ شود و فایل آن در سامانه Ims بارگذاری شود
و یا حل مسائل روی کاغذ انجام شود و با CamScanner عکس گرفته شود تا سیاه و سفید بوده و کادر ورق کامل باشد و فایل آن در سامانه Ims بارگذاری شود.

Chapter 5: Fugacities in Gas Mixtures

هدف در این فصل محاسبه فیوگاسیته با استفاده از مکانیک آماری (نیروهای بین مولکولی) است. به همین منظور تکیه عمده‌ی این فصل معادله ویریال است.

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln z \quad (5-2)$$

where the *fugacity coefficient* ϕ_i is defined by

$$\phi_i \equiv \frac{f_i}{y_i P} \quad (5-3)$$

and z is the compressibility factor of the mixture.

Equation (5-1) is used whenever the volumetric data are given in volume explicit form; i.e., whenever

$$V = F_V(T, P, n_1, \dots) \quad (5-4)$$

Equation (5-2) is used in the more common case when the volumetric data are expressed in pressure-explicit form, i.e., whenever

$$P = F_P(T, V, n_1, \dots) \quad (5-5)$$

معادلات حالت درجه ۳ پایه نظری ندارند و نظری ترین آنها **معادله‌ی حالت واندروالس** است که بقیه از

توسعه‌ی آن به دست آمده اند. دلیل نظری دانستن این معادله ۲ پارامتر موجود در آن است.

$$(P)(V) = RT$$

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

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (5-1)$$

در معادله بالا ۲ پارامتر a و b وجود دارند. پارامتر b شاخص حجم مولکول ها است که از مقدار v کم می شود این است که مد نظر حجم خالی است پس باید از حجم کل، حجم مولکول ها کم شود تا حجم خالی در ظرف به دست آید. جمله $\frac{a}{V^2}$ جمله ایست که اثر نیروهای بین مولکولی را نشان می - دهد که از مقدار فشار کل کم می شود. به این دلیل که مولکول ها آنگونه که ما تصور می کنیم آزاد نیستند د تحت اثر جاذبه های بین مولکولی هستند.

پس به طور کلی می توان گفت:

$$\text{cubic EoS} \equiv \text{emprical} \quad (\text{معادلات تجربی})$$

اما معادله ی حالت ویریال مبنای نظری دارد چراکه ترم i ام آن اثرات بین i ذره را نشان می دهد که از ترمودینامیک آماری به دست می آید.

ویژگی معادله ویریال: پارامترها در آن بطور مستقیم به نیروهای بین مولکولی نسبت داده می شوند.

Virial EoS:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad V=V(P, T)$$

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad P=P(T, V)$$

$$B' = \frac{B}{RT} ; C' = \frac{C - B^2}{RT^2} ; D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3} \quad (5-13)$$

توضیح بیشتر در باره معادله و پارامترهای آن در Appendix C آمده است.

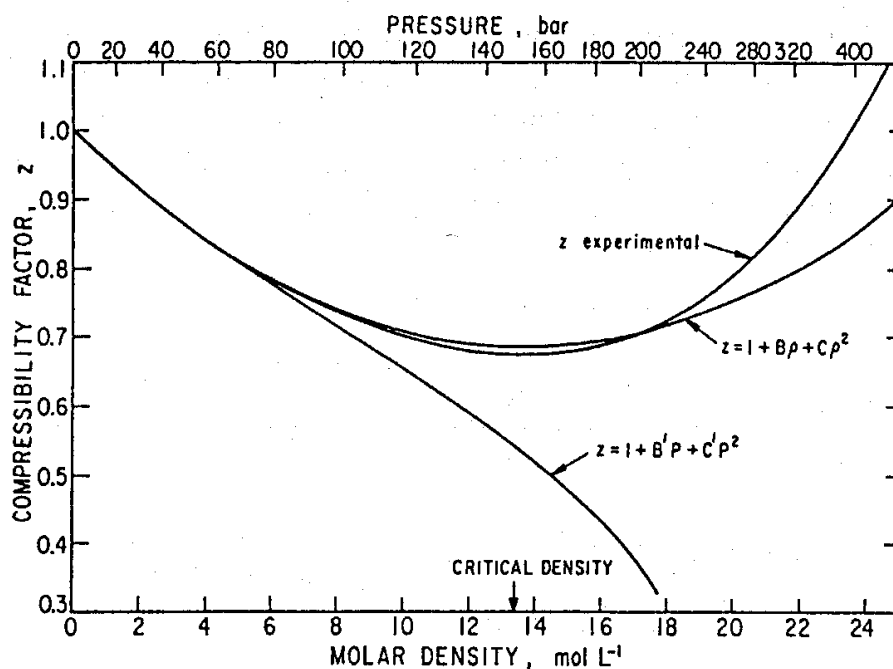


Figure 5-4 Compressibility factor for argon at -70°C.

روشی برای محاسبه ی ضرائب ویریال:

در شکل ۵-۲ نقاط تجربی همراه با آنچه از معادله ی ریاضی به دست می آید نشان داده شده است. منحنی

موجود در این شکل بر مبنای $V\left(\frac{PV}{RT} - 1\right) = B + C\left(\frac{1}{V}\right)$ ترسیم شده است به گونه ای که محور عمودی

$V\left(\frac{PV}{RT} - 1\right)$ و محور افقی $\frac{1}{V}$ است. اگر اطلاعات تجربی بر روی یک خط قرار گیرند طبق معادله ی بالا از شیب

خط، ضریب سوم ویریال (C) و از عرض از مبدا خط ضریب دوم ویریال (B) به دست می آید.

Reduction of P - V - T data to yield second and third virial coefficients is illustrated in Fig. 5-2, taken from the work of Douslin (1962) on methane. In addition to Douslin's data, Fig. 5-2 also shows experimental results from several other investigators. The coordinates of Fig. 5-2 follow from rewriting the virial equation in the form

$$v \left(\frac{Pv}{RT} - 1 \right) = B + \frac{C}{v} + \dots \quad (5-16)$$

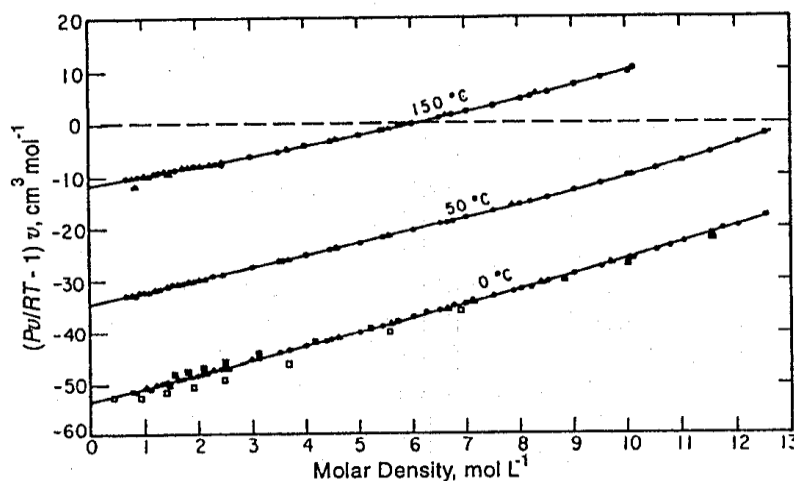


Figure 5-2 Reduction of P - V - T data for methane to yield second and third virial coefficients (data from various sources).

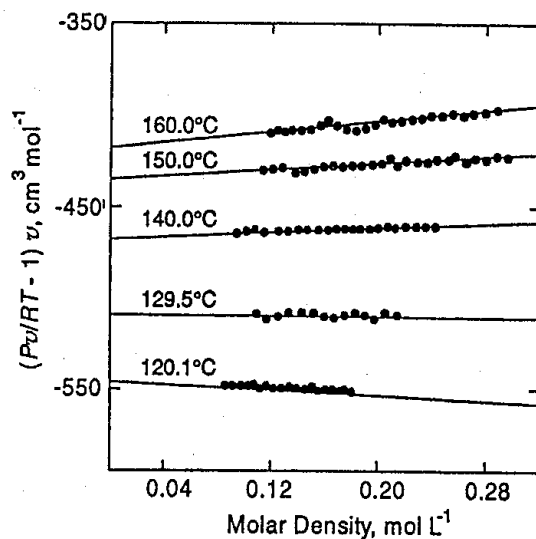


Figure 5-3 Reduction of P - V - T data for methanol/methyl acetate to yield second and third virial coefficients of approximately equimolar mixtures (Olf *et al.*, 1989).

اهمیت معادله ی ویریال در مخلوط ها:

اگر معادله ی حالت ویریال را به فرم زیر در نظر بگیریم:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad (9-5)$$

از ترمودینامیک آماری برای ضریب دوم ویریال در یک مخلوط دوتایی خواهیم داشت:

$$B_{ij} = 2\pi N_A \int_0^\infty \left[1 - e^{-\left[\frac{\Gamma_{ij}(r)}{KT} \right]} \right] r^2 dr \quad (17-5)$$

که در آن

B_{ij} : ضریب دوم ویریال در ارتباط با برهم کنش مولکولی ذرات i و j

r : فاصله بین مولکول های i و j

$\Gamma_{ij}(r)$: تابع پتانسیل

N_A : عدد آووگادرو و

k : ثابت بولتزمن است.

به دلیل اهمیت تابع پتانسیل در رابطه ی فوق در ادامه به بررسی آن پرداخته می شود، هرچند به طور کامل

در فصل چهارم کتاب به آن اشاره شده است.

From statistical mechanics we can derive relations between virial coefficients and intermolecular potential functions (Hill, 1986). For simplicity, consider a gas composed of simple, spherically symmetric molecules such as methane or argon. The potential energy between two such molecules is designated by $\Gamma(r)$, where r is the distance between molecular centers. The second and third virial coefficients are given as functions of $\Gamma(r)$ and temperature by

$$B = 2\pi N_A \int_0^\infty \left[1 - e^{-\Gamma(r)/kT} \right] r^2 dr \quad (5-17)^3$$

and

$$C = \frac{-8\pi^2 N_A^2}{3} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{|r_{12}-r_{13}|}^{r_{12}+r_{13}} f_{12} f_{13} f_{23} r_{12} r_{13} r_{23} dr_{12} dr_{13} dr_{23} \quad (5-18)$$

where $f_{ij} \equiv \exp(-\Gamma_{ij}/kT) - 1$, k is Boltzmann's constant and N_A is Avogadro's constant.⁴

Similar expressions can be written for the fourth and higher virial coefficients

یادآوری بحث تابع پتانسیل:

تابع پتانسیل $\Gamma_{ij}(r)$ برابر با مقدار انرژی است که باید صرف شود تا مولکول (ذره) j از فاصله ی ∞ به

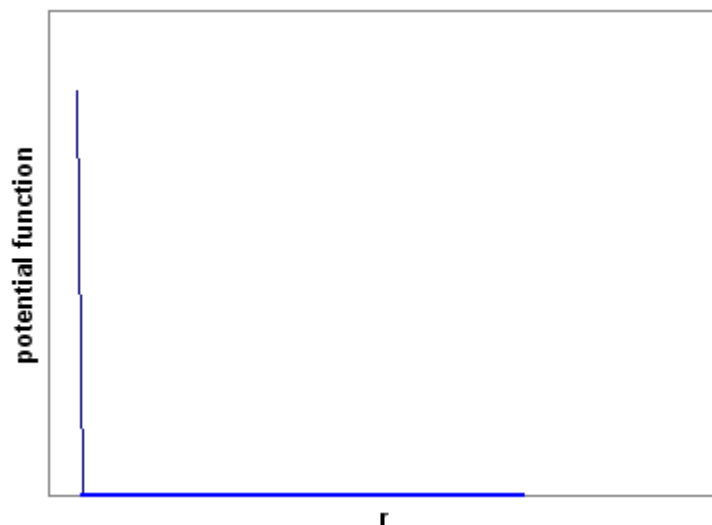
فاصله ی r از مولکول i برسد.

برای بیان تابع پتانسیل مدل های گوناگونی پیشنهاد شده است که در ادامه به بیان چند مورد از رایج ترین

آنها پرداخته می شود

* Hard sphere potential function

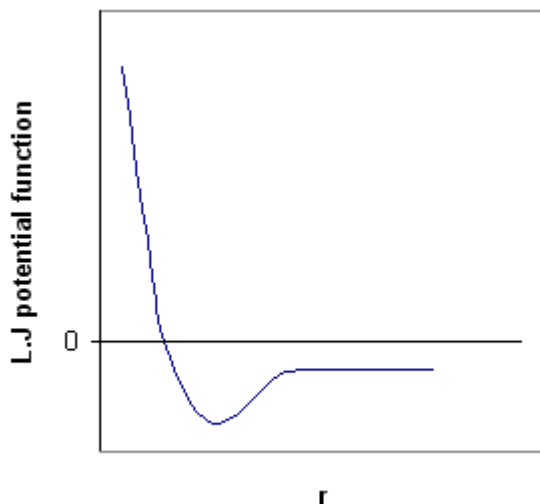
$$\Gamma_{ij}(r) = \begin{cases} \infty & r = \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}$$



این مدل ساده ترین شکل ارائه شده برای بیان تابع پتانسیل است که در آن مولکول ها بعنوان کره های سخت در نظر گرفته می شوند، به این معنی که فرض می شود تا زمانی که دو کره به یکدیگر نچسبیده اند بین آنها نیروی بین مولکولی وجود ندارد و لذا تابع پتانسیل برابر با صفر است. زمانی که دو کره به یکدیگر چسبیدند تابع پتانسیل برابر با ∞ فرض می شود. در این حالت فاصله ی مراکز دو مولکول برابر با σ در نظر گرفته می شود.

* Lennard – Jones

$$\Gamma_{ij}(r) = \begin{cases} \infty & r \rightarrow 0 \\ 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] & r > 0 \end{cases}$$



این مدل دقیق تر از مدل پیشین است که بیان می کند فرض کره ی سخت برای دو مولکول i و j که در مدل قبلی در نظر گرفته شد، نادرست است.

در مدل فوق ترم مثبت یعنی $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$ بیانگر نیروهای دافعه است و ترم منفی یعنی $-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6$ بیانگر

نیروهای جاذبه است. با کاهش فاصله ذره ی i از ذره ی j ، تا قبل از فاصله ی σ نیروی جاذبه غالب بوده و لذا

تابع انرژی پتانسیل منفی است. به این معنا که در این محدوده انرژی آزاد می شود. بعد از فاصله ی σ غلبه با

نیروهای دافعه است و تابع پتانسیل منفی است.

در جدول ۵-۱ کتاب مقادیر $\frac{\epsilon}{k}$ و σ برای مواد مختلف داده شده است.

این مدل در تشریح نیروهای بین مولکولی موادی مانند Ar و Kr خوب عمل می نماید.

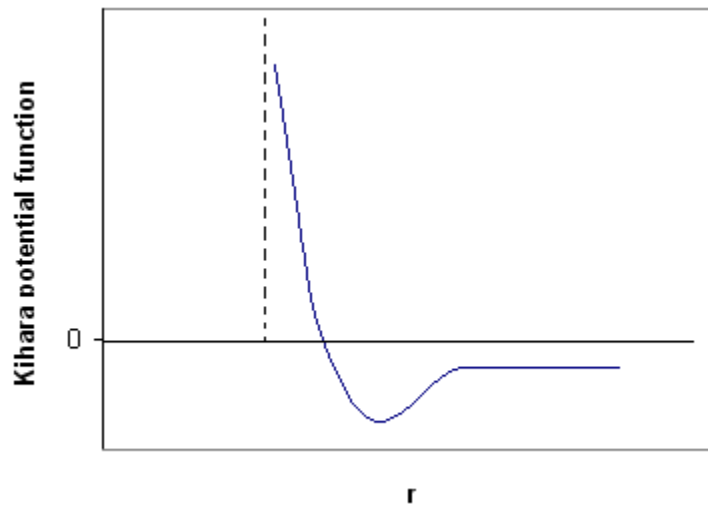
Table 5-1 Parameters for the Lennard-Jones potential obtained from second-virial coefficient data.[§]

	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

[§] L. S. Tee, S. Gotoh, and W. E. Stewart, 1966, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5: 356.

* Kihara potential function

$$\Gamma_{ij}(r) = \begin{cases} \infty & r < 2a \\ 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right)^6 \right] & r \geq 2a \end{cases}$$



مزیت این مدل به مدل قبلی این است که در مدل لنارد-جنز فرض می شود که دو ذره تا فاصله ی صفر می توانند به یکدیگر نزدیک شوند. درحالیکه این از نظر عملی درست نمی باشد. مدل جدید بیان می کند که فاصله ی بین دو ذره از مقداری برابر با $2a$ کمتر نخواهد شد.

در جدول ۳-۵ پارامترهای این مدل برای مواد مختلف داده شده است.

Table 5-3 Parameters for the Kihara potential (spherical core) obtained from second-virial-coefficient data.[§]

	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
<i>n</i> -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
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0.818	5.029	837.82

[§] L. S. Tee, S. Gotoh, and W. E. Stewart, 1966, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5: 363.

[†] A. E. Sherwood and J. M. Prausnitz, 1964, *J. Chem. Phys.*, 41: 429.

[‡] C. E. Hunt, unpublished results.

* Stockmayer

$$\Gamma_{ij}(r) = \begin{cases} \infty & r < 2a \\ 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma-2a}{r-2a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma-2a}{r-2a} \right)^6 \right] + \frac{\mu^2}{r^3} F_\theta & r \geq 2a \end{cases}$$

در این تئوری، مولکول های دوقطبی- دوقطبی نیز در نظر گرفته شده است و ترم $\frac{\mu^2}{r^3} F_\theta$ برای لحاظ این تأثیرات است. بگونه ای که μ برابر با ممان دوقطبی و F_θ تابعی از زاویه است. برای به دست آوردن پارامترهای این مدل می توان از جدول ۴-۵ استفاده نمود.

Table 5-4 Parameters for Sockmayer's potential for polar fluids.*

	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

* R. F. Blanks and J. M. Prausnitz, 1962, *AIChE J.*, 8: 86.

سوالی که شاید در اینجا مطرح شود این است که پارامترهای این مدل ها از چه روشی به

دست می آیند. در پاسخ می توان به دو روش زیر اشاره نمود.

۱- استفاده از معادله ی ویریال

در این روش در مرحله ی اول با استفاده از نقاط تجربی V, P, T و معادله ی ویریال، ضریب دوم ویریال (B)

به دست می آید.

$$\frac{PV}{RT} = Z = 1 + \frac{B}{V}$$

از طرفی داریم:

از معادله بالا تابع پتانسیل به دست می آید و در نهایت از طریق رگرسیون، بهینه سازی شده و پارامترها به

دست می آیند

$$B_{ij} = 2\pi N_A \int_0^\infty \left[1 - e^{-\left[\frac{\Gamma_{ij}(r)}{KT} \right]} \right] r^2 dr \quad (17-5)$$

۲- استفاده از خواص انتقالی (Transport property)

به خواصی مانند μ, κ, σ خواص انتقالی گفته می شود. در این روش با استفاده از اطلاعات تجربی مربوط به

خاصیت انتقالی (مثلاً ویسکوزیته) B به دست آمده و سپس پارامترها به دست می آیند.

در باره ی معادله ی $**$ باید اشاره نمود که این معادله در حقیقت حد واسطی بین خواص ماکروسکوپی و

خواص میکروسکوپی است. چرا که با این معادله، B به دست می آید که یک خاصیت میکروسکوپی است و با

داشتن B می توان دانسیته را به دست آورد که یک خاصیت میکروسکوپی است.

نکته ی دوم درباره ی معادله ی $**$ این است که وجود یک انتگرال در معادله بیانگر تابعیت تابع پتانسیل از

r است. در واقع چنین معادله ای برای مولکول های متقارن در نظر گرفته می شود و لذا اگر مولکول متقارن نباشد

مانند مولکول آب، باید اثرات زاویه ای را نیز وارد نمود که در این صورت برای به دست آوردن B باید یک انتگرال

دوگانه را در جهت r و θ محاسبه نمود.

* Virial Coefficients from Corresponding – States Correlations

هدف از این بخش استفاده از نظریه ی حالت های متناظر برای بی بعد نمودن B_{ij} است.

برای به دست آوردن B بدون بعد به شیوه ی زیر عمل می شود

$$B^* = \frac{B}{2\pi N_A \sigma^3} = \int \left[1 - e^{-\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) F\left(\frac{r}{\sigma}\right)} \right] \left(\frac{r}{\sigma}\right)^2 d\left(\frac{r}{\sigma}\right)_{\#\#} \quad (50-5)$$

$$F\left(\frac{r}{\sigma}\right) = \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (49-5)$$

چون انتگرال بالا یک انتگرال معین است لذا در محاسبه ی مقدار انتگرال به جای $\frac{r}{\sigma}$ حدود انتگرال قرار

داده می شود و در نتیجه B^* فقط تابعی از $\frac{kT}{\varepsilon}$ خواهد بود یعنی:

$$B^* = B^*\left(\frac{kT}{\varepsilon}\right)$$

و در نتیجه خواهیم داشت:

$$B = B\left(\frac{kT}{\varepsilon}, \sigma^3\right)$$

دلیل نتیجه گیری بالا اینست که B تابعی از B^* و لذا تابعی از $\frac{\varepsilon}{kT}$ است و همچنین تابعی از σ^3 است، به

این دلیل که σ^3 برای بی بعد نمودن B ، آنرا بر این پارامتر تقسیم نموده ایم.

با توجه به تئوری بالا می توان گفت $B \propto \sigma^3$ بنابر این رابطه ی (##) بصورت زیر نوشته می شود:

$$\frac{B}{V_c} = F_B \left(\frac{T}{T_c} \right)$$

که در آن، F_B تابعی از دمای کاهش یافته است.

رابطه ی اخیر بیان می کند که ضریب دوم ویریال تابعی از دمای کاهش یافته است که می تواند از طریق تابع

پتانسیل و یا روابط تجربی موجود به دست آید. مانند رابطه ای که در سال ۱۹۶۲ فردی به نام **McGlashan**

ارائه نمود که در قالب معادله ی ۵۸-۵ بیان شده است.

$$\frac{B}{V_0} = 0.43 - 0.866 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-1} - 0.694 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-2} \quad (52-5)$$

به دست آوردن **combining rules** و اندروالس با استفاده از تئوری های بالا:

با توجه به تئوری بالا می توان گفت $B \propto \sigma^3$ ، از طرفی طبق معادله ویریال داریم $B \propto V_c$. بنابراین:

$$\begin{cases} B \propto \sigma^3 \\ B \propto V_c \end{cases} \Rightarrow \sigma^3 \propto V_c$$

اگر برای مخلوط ها داشته باشیم: $\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$ بنابر رابطه بالا خواهیم داشت:

$$\left. \begin{array}{l} \sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \\ V_C \propto \sigma^3 \end{array} \right\} \Rightarrow V_{Cij} = \frac{1}{2} (V_{Ci}^{1/3} + V_{Cj}^{1/3})^3$$

(۵-۵۶)

بر اساس معادله حالت واندروالس:

$$b \propto V_C$$

و در نتیجه:

$$b \propto V_C \Rightarrow b_{ij} = \left(\frac{b_i^{1/3} + b_j^{1/3}}{2} \right)^3$$

بنابراین فرض رابطه ای مانند $b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2}$ برای محاسبه پارامتر b در مخلوط ها ناصحیح است و

همانگونه که برای محاسبه ی V_C مخلوط ها متوسط حسابی گرفته نمی شود و از طریق ریشه ی سوم به دست می آید، b در مخلوط نیز ریشه ی سوم گرفته می شود.

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\varepsilon}{K} \propto T_C \\ \frac{\varepsilon_{ij}}{k} = \left(\frac{\varepsilon_i}{k} \cdot \frac{\varepsilon_j}{k} \right)^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) \end{array} \right\} \Rightarrow T_{cij} = (T_{ci} T_{cj})^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) \quad (۵-۱۸)$$

بنابر این برای به دست آوردن دمای بحرانی مخلوط نیز به جای متوسط حسابی باید از متوسط

هندسی استفاده نمود. در روابط بالا k_{ij} پارامتر تصحیح کننده به حساب می آید.

* The Pitzer-Tsonopoulos Correlation

این روابط راهی دیگر برای به دست آوردن ضریب دوم ویرال هستند که در معادلات ۵-۶۸ تا ۵-۷۰ بیان شده اند.

$$Z = Z^*(T_r, P_r) + \omega Z^1(T_r, P_r)$$

$$\omega = -\log \left(\frac{p^s}{p_c} \right) \bigg|_{\frac{T}{T_c}=0.7} - 1$$

$$T_R = \frac{T}{T_c}$$

$$P_R = \frac{P}{P_c}$$

$$Z_C = \frac{P_C V_C}{RT_C}$$

$$\frac{BP_C}{RT_C} = F^0 \left(\frac{T}{T_C} \right) + \omega F^{(1)} \left(\frac{T}{T_C} \right) \quad (5-68)$$

$$F^0 \left(\frac{T}{T_C} \right) = f(T_R) = 0.1445 - \frac{0.330}{T_R} - \frac{0.1385}{T_R^2} - \frac{0.121}{T_R^3} - \frac{0.000609}{T_R^8} \quad (5-69)$$

$$F^{(1)} \left(\frac{T}{T_C} \right) = f'(T_R) = 0.00639 + \frac{0.1385}{T_R^2} - \frac{0.423}{T_R^3} - \frac{0.008}{T_R^8} \quad (5-70)$$

انجام محاسبات تعادلات فازي با ضرائب ويريال

همانگونه که قبلاً نیز اشاره شد، انجام محاسبات تعادلات فازي نیاز به محاسبه‌ی فیوگاسیته دارد و برای محاسبه‌ی فیوگاسیته نیز باید ضریب دوم ویريال در مخلوط را به دست آوریم.

معادله ۵-۲۸ رابطه‌ی بین ضریب فیوگاسیته و ضرائب معادله‌ی ویريال را بیان می‌نماید.

$$\ln \phi_1 = \frac{2}{\nu} \sum y_i B_{ij} + \frac{3}{2\nu^2} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m C_{ijk} y_j y_k - \ln Z_{mix} \quad (5-28)$$

که در آن

$$Z_{mix} = 1 + \frac{B_{mix}}{\nu} + \frac{C_{mix}}{\nu^2} \quad (5-27)$$

$$B_{mix} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j B_{ij} \quad (5-21)$$

$$C_{mix} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m y_k y_i y_j C_{ijk} \quad (5-22)$$

با فرض یک مخلوط دوجزیی و $B_{ij} = B_{ji}$ داریم:

$$\text{if } m=2 \Rightarrow B_{mix} = y_1^2 B_1 + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_2$$

(فرض $B_{ij} = B_{ji}$ برای سیستم های متقارن درست است. در این سیستم‌ها نیروهای بین مولکولی متقارن

است. وقتی می‌گوئیم سیستمی نامتقارن است به این معناست که پخش مولکولی به صورت تصادفی نمی‌باشد.

مثلاً اگر مخلوطی از دو ذره‌ی ۱ و ۲ داشته باشیم ذره‌ی ۱ کاملاً توسط ذره ۲ پوشانده شده است. در چنین حالتی باید ترکیب درصد موضعی تعریف شود. حالت عدم تقارن در برخی از معادلات لحاظ شده است، مثلاً در معادله‌ی NRTL پارامترهایی مانند $x_{12}, x_{21}, x_{11}, x_{22}$ دیده می‌شود که منظور از x_{12} کسر مولی ذره‌ی ۲ پیرامون ذره‌ی ۱ و منظور از x_{21} کسر مولی ذره‌ی ۱ پیرامون ذره ۲ است.)

Tsonopoulos (1974, 1975, 1978) gave another correlation for second virial coefficients in the form

$$\frac{BP_c}{RT_c} = F^{(0)}\left(\frac{T}{T_c}\right) + \omega F^{(1)}\left(\frac{T}{T_c}\right) \quad (5-68)$$

where

$$F^{(0)}\left(\frac{T}{T_c}\right) = 0.1445 - \frac{0.330}{T_R} - \frac{0.1385}{T_R^2} - \frac{0.0121}{T_R^3} - \frac{0.000607}{T_R^8} \quad (5-69)$$

$$F^{(1)}\left(\frac{T}{T_c}\right) = 0.0637 + \frac{0.331}{T_R^2} - \frac{0.423}{T_R^3} - \frac{0.008}{T_R^8} \quad (5-70)$$

پس برای به دست آوردن $\hat{f}_1^l = \hat{f}_1^v$ نیاز به محاسبه B_{mix} و C_{mix} و برای محاسبه آنها نیاز به به دست

آوردن B_1 و B_2 و B_{12} است که از نظریه های حالت های متناظر به دست می آیند. (معادلات ۵-۶۸ تا ۵-۷۰)

$$\frac{B_1 P_{C1}}{RT_{C1}} = F^0\left(\frac{T}{T_{C1}}\right) + \omega F^{(1)}\left(\frac{T}{T_{C1}}\right) \quad (5-68)$$

$$F^0\left(\frac{T}{T_{C1}}\right) = f(T_R) = 0.1445 - \frac{0.330}{T_R} - \frac{0.1385}{T_R^2} - \frac{0.121}{T_R^3} - \frac{0.000609}{T_R^8} \quad (5-69)$$

$$F^{(1)}\left(\frac{T}{T_{C1}}\right) = f'(T_R) = 0.00639 + \frac{0.1385}{T_R^2} - \frac{0.423}{T_R^3} - \frac{0.008}{T_R^8} \quad (5-70)$$

برای به دست آوردن B_2 نیز مشابه B_1 عمل می شود. برای به دست آوردن B_{12} پیشنهاد زیر وجود دارد:

$$1- \text{استفاده از معادله ی } 5-61 : B_{12} = \frac{1}{2}(B_1 + B_2)$$

این معادله تخمین قوی نیست. به این دلیل که B از جنس انرژی است.

$$2- \text{استفاده از } B_{12} = \sqrt{B_1 B_2} (1 - k_{12})$$

۳- اما روش مناسب تر استفاده از روابط زیر برای به دست آوردن B_{12} است

$$T_{12} = (T_{c1} T_{c2})^{\frac{1}{2}}$$

$$V_{c12} = \frac{1}{8} \left(V_{c1}^{\frac{1}{3}} + V_{c2}^{\frac{1}{3}} \right)^3$$

$$Z_{C1} = \frac{Z_{C1} + Z_{C2}}{2}$$

$$P_{C12} = \frac{Z_{C12} RT_{C12}}{V_{C12}}$$

آنگاه T_c, P_c, Z_c و V_c را در معادلات ۵-۶۸، ۵-۶۹ و ۵-۷۰ جاگذاری نموده و B_{12} را بدست می آوریم،

یعنی:

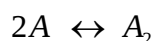
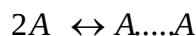
$$\frac{B_{12} P_{C12}}{RT_{C12}} = F^0 \left(\frac{T}{T_{C12}} \right) + \omega F^{(1)} \left(\frac{T}{T_{C12}} \right)$$

$$F^0 \left(\frac{T}{T_{C12}} \right) = f(T_R) = 0.1445 - \frac{0.330}{T_R} - \frac{0.1385}{T_R^2} - \frac{0.121}{T_R^3} - \frac{0.000609}{T_R^8}$$

$$F^{(1)} \left(\frac{T}{T_{C12}} \right) = f'(T_R) = 0.00639 + \frac{0.1385}{T_R^2} - \frac{0.423}{T_R^3} - \frac{0.008}{T_R^8}$$

۵-۹) تئوری های شیمیایی (Strong Dimerization):

این تئوری ها اثر واکنش های شیمیائی را در تعادلات فازی نشان می دهند و بیان می نماید که در اثر ایجاد پیوند و باند، تعداد مول ها در مخلوط تغییر می نماید. البته تمام مواد قابلیت ایجاد باند و تشکیل کمپلکس را ندارند مانند متان، اتان و ... در مقابل موادی مانند الکل، آب، اسید استیک نیز هستند که تشکیل کمپلکس داده و در نتیجه تعداد کل مول ها تغییر می نماید.



اگر ۱ مول از A وارد واکنش شده و میزان پیشرفت واکنش را برابر با α در نظر گرفته شود، در حالت تعادل مول A باقی مانده برابر $1-\alpha$ و مول A_2 تولیدی برابر با $\frac{\alpha}{2}$ خواهد بود. بنابراین تعداد کل مول ها تغییر خواهد نمود و دیگر برابر با ۱ مول نخواهد بود.

$$N_T = (1-\alpha) + \left(\frac{\alpha}{2}\right) = 1 - \frac{\alpha}{2} \quad (96-5)$$

با تغییر تعداد کل مول ها، کسر مولی ها نیز تغییر می کند و کسر مولی A از مقدار ۱ در قبل از واکنش به

$$\text{مقدار } y_A = \frac{1-\alpha}{1-\frac{\alpha}{2}} \text{ خواهد رسید}$$

قدم بعدی یافتن مقدار α از ثابت تعادل و رابطه ی آن با تغییر انرژی آزاد گیبس است.

$$K = \Pi (y_i \phi_i)^{\nu_i} \left(\frac{P_0}{P} \right)^{-\nu}$$

$$\nu = \sum \nu_i$$

: برای گاز ایده آل $\phi_i = 1$

$$K = \Pi (y_i)^{\nu_i} \left(\frac{P_0}{P} \right)^{-\nu}$$

$$\nu = \sum \nu_i$$

$$\hat{\phi}_i = 1 \Rightarrow \left. \begin{aligned} k &= \frac{y_{A_2}}{y_A^2} \left(\frac{P_0}{P} \right) = \frac{\frac{\alpha/2}{1-\alpha/2}}{\left(\frac{1-\alpha}{1-\alpha/2} \right)^2} \left(\frac{P_0}{P} \right) \\ \ln K &= \frac{-\Delta G^0}{RT} \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

در نتیجه α به دست می آیند.

حال اگر α را در y_A بگذاریم، معادلات را با استفاده از تئوری پتانسیل شیمیائی حل کرده ایم.

اهمیت تئوری فوق:

در معادله ی $Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RTv}$ ، $v = \frac{V}{N_T}$ است. بنابر این اگر در اثر واکنش شیمیائی، در مول ها تغییری حاصل شود، تعداد کل مول ها (N_T) تغییر نموده و v و به تبع آن Z تغییر خواهد کرد. مشکل این تئوری این است که، کمپلکس ایجاد شده، ناپایدار بوده و لذا نمی توان واکنش را انجام داده و ΔG_0 را محاسبه نمائیم. بنابر این نمی توان K را بدست آورده و ادامه ی محاسبات را انجام داد. پس این تئوری حالت correlation پیدا می کند. یعنی مجموعه ای از روابط ریاضی که ناگزیریم برخی از پارامترهای آنها از طریق رگرسیون بدست آوریم. درحالی که اگر این مشکل نبود، این تئوری حالت prediction یعنی پیش بینی کننده پیدا می کرد.

۵-۱۲) حلالیت جامدات و مایعات در گازهای فشرده

(Solubilities of solids and liquids in compressed gas)

اگر دما و فشار یک گاز بالاتر از دما و فشار بحرانی آن باشد، به آن گاز متراکم یا سیال فوق بحرانی گفته می شود. در این حالت سیال خواص ویژه ای را پیدا می نماید. از جمله اینکه ویسکوزیته ای پایین شبیه گازها و حلالیت بالا شبیه مایعات پیدا می نماید.

اگر یک گاز متراکم از بستری از جامد در یک استخراج کننده عبور نماید، بخشی از جامد را در خود حل نموده و لذا تعادل جدیدی به وجود می آید.

برای بررسی اگر حلال را جزء ۱ و حل شونده ی جامد را جزء ۲ فرض نمائیم داریم:

$$\hat{f}_2^{SCF} = \hat{f}_2^{solid} \quad (5-121)$$

با فرض اینکه جامد خالص باشد و گاز در جامد حل نشود، فیوگاسته جامد در مخلوط برابر با فیوگاسیته ی آن در حالت خالص برابر در نظر گرفته می شود.

$$\hat{f}_2^{solid} = f_2^{solid}$$

بنابراین:

$$y_2 P_2 \hat{\phi}_2^{SCF} = \hat{f}_2^{pure solid} = P_2^{sat} \phi_2^{sat} \exp \left[\int_{P_2^{sat}}^P \frac{V_2^{solid}}{RT} dP \right] \quad (5-122)$$

با حل این معادله، y_2 به دست می آید. برای به دست آوردن $\hat{\phi}_2^{SCF}$ از معادله ی حالت استفاده می شود.

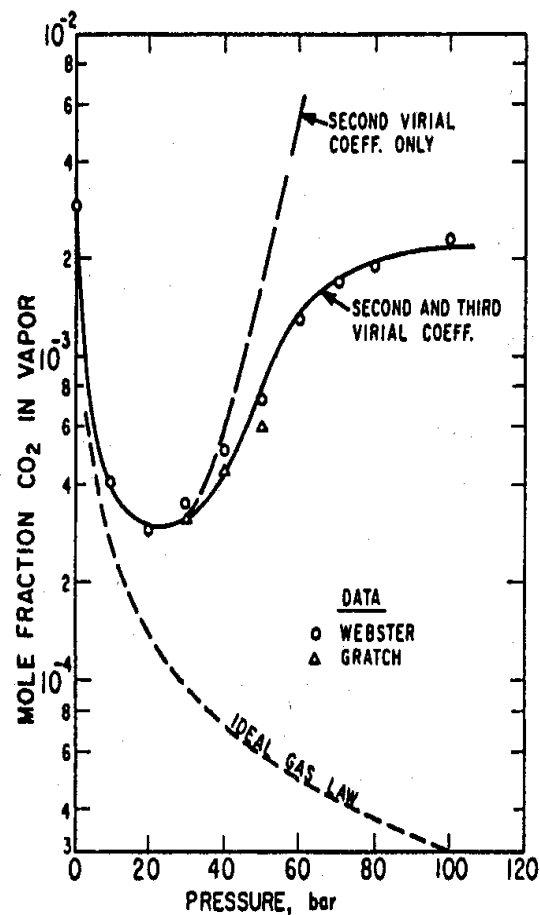


Figure 5-38 Solubility of solid carbon dioxide in air at 143 K.

حلالیت مایعات در گازهای فشرده

در این حالت نیز، گاز متراکم بعنوان جزء ۱ و حل شونده بعنوان جزء ۲ در نظر گرفته می شود و تعادلات فازي با روش $\gamma - \phi$ حل می شود.

$$\begin{aligned}\hat{f}_1^{vap} &= \hat{f}_1^{liquid} \Rightarrow Py_1\hat{\phi}_1 = x_1\gamma_1 f_1^0 \\ \hat{f}_2^{vap} &= \hat{f}_2^{liquid} \Rightarrow Py_2\hat{\phi}_2 = x_2\gamma_2 f_2^0\end{aligned}$$

چون برای گاز حالت خاص مایع وجود ندارد، از قانون هنری استفاده می کنیم اما چون برای جزء ۲ حالت خالص مایع وجود دارد از قانون لوئیس رندال برای محاسبه ی فوگاسیته ی حالت ایده آل آن استفاده می نمائیم.

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^{id}} = \begin{cases} \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} & (Lewis \text{ rule}) \\ \frac{\hat{f}_i}{x_i H_i} & (Henry \text{ rule}) \end{cases}$$

$$f_i^0 = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \left[\int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i^{solid}}{RT} dP \right]$$

طبق رابطه ی داده شده برای f_i^0 مشاهده می شود که برای به دست آوردن f_i^0 نیاز به داشتن p_i^{sat} است که آن هم برای موادی معنا پیدا می کند که در دمای T دوفازی بوده تا بتوانیم فشار بخار جزئی را برای ماده ی مورد نظر تعریف کنیم.

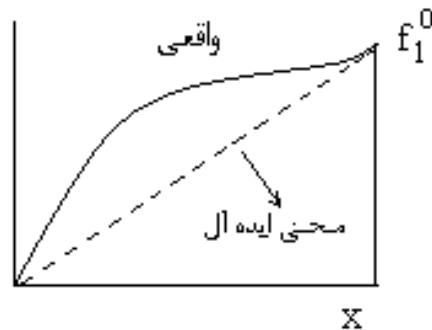
ماده ای مانند NaCl تنها تا ۳۰ gr در آب حل می شود و لذا حالت خالص آن جامد است یا CO₂ همواره در حالت گاز است. بنابراین چون برای این مواد نمی توانیم فشار بخار تعریف کنیم، ناگزیر باید قانون هنری را برای آنها تعریف نمائیم. در مورد ترکیباتی مانند متانول در آب که حالت خالص مایع آن موجود است، از قانون لوئیس رندال استفاده می شود. یعنی:

$$\hat{f}_1 = x_1 \gamma_1 f_1^0 \quad (۵-۶۳)$$

اگر منحنی حلالیت متانول در آب ترسیم شود، مشاهده می شود که وقتی $x_1 \rightarrow 1$ میل می کند، منحنی

واقعی مماس بر منحنی ایده آل می شود و در نتیجه

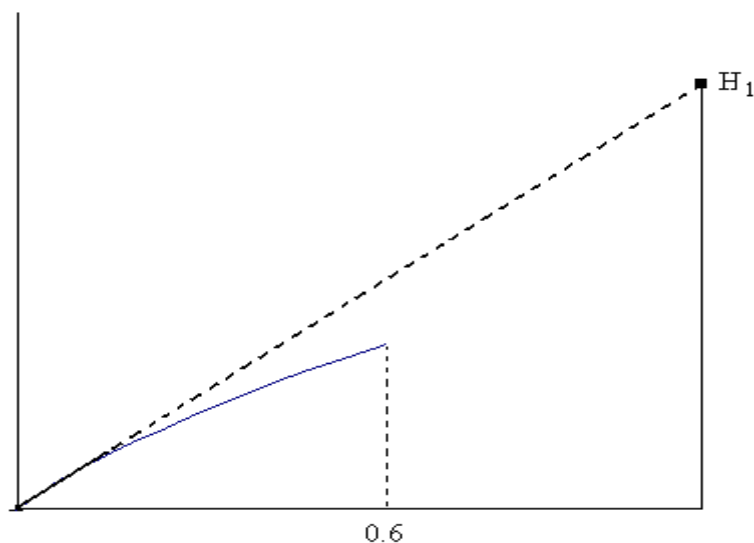
$$\gamma_1 \rightarrow 1 \Rightarrow \lim \hat{f}_1 = x_1 f_1^0$$



حال اگر منحنی انحلال NaOH در آب را داشته باشیم، مشاهده می شود که منحنی در $x=0.6$ متوقف

شده و اصلاً به $x=1$ نمی رسد. لذا ناگزیریم که قانون هنری را بکار ببریم. برای این منظور خطی را در $x=0$

مماس بر منحنی رسم کرده و آن را ادامه می دهیم تا خط $x=x_1$ را قطع نماید



و داریم :

$$\hat{f}_1^{id} = x_1 H_1$$

پس به طور خلاصه می توان گفت:

$$Luis: \begin{cases} x_1 \rightarrow 1 \\ \gamma_1 \rightarrow 1 \end{cases} ; \quad henry: \begin{cases} x_1 \rightarrow 0 \\ \gamma_1 \rightarrow 1 \end{cases}$$

$$\hat{f}_1^0 = \left. \frac{df_1}{dx_1} \right|_{x_1 \rightarrow 1} ; \quad H_1 = \left. \frac{df_1}{dx_1} \right|_{x_1 \rightarrow 0}$$

بنابر این رابطه ی تعادل بصورت زیر برای این دو جزء خواهد بود:

$$\hat{f}_1^{vap} = \hat{f}_1^{liquid} \Rightarrow Py_1 \hat{\phi}_1 = H_1 x_1 \gamma_1 \exp \left[\int_{P_1^{sat}}^P \frac{v_1^\infty}{RT} dP \right]$$

$$\hat{f}_2^{vap} = \hat{f}_2^{liquid} \Rightarrow Py_2 \hat{\phi}_2 = P_2^{sat} x_2 \gamma_2 \exp \left[\int_{P_2^{sat}}^P \frac{v_2^{solid}}{RT} dP \right]$$

البته با توجه به این که جزء ۲ حالت سنگین دارد، بعید به نظر می رسد که فشاربخار آن، آنقدر بالا باشد که

ایده آل در نظر گرفته شود. یعنی $\phi_2^{sat} \neq 1$ و

$$\hat{f}_2^{vap} = \hat{f}_2^{liquid} \Rightarrow Py_2 \hat{\phi}_2 = P_2^{sat} \phi_2^{sat} x_2 \gamma_2 \exp \left[\int_{P_2^{sat}}^P \frac{v_2^{solid}}{RT} dP \right]$$