

دانشگاه سمنان-دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز- دکتر لطف الهی-ترمودینامیک پیشرفته- فوگاسیته در مخلوط های مایع: توابع فزونی

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

فصل ششم کتاب پرازنیتز را مطالعه کنید.

[https://mnlotfollahi.profile.semnan.ac.ir/#about\\_me](https://mnlotfollahi.profile.semnan.ac.ir/#about_me)  
[mnlotfollahi@yahoo.com](mailto:mnlotfollahi@yahoo.com)

## Chapter 6: Fugacities in Liquid Mixtures: Excess Functions

### Home work:

Chapter 6: 6, 7, 11, 14, 16, 17, 19, , Due to

### فوگاسیته در مخلوط های مایع: توابع فزونی

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

$$f_i^l = \gamma_i x_i f_i^\circ \quad (6-1)$$

$\gamma_i$  ضریب فعالیت و  $f_i^\circ$  فوگاسیته جزء  $i$  در حالت استاندارد است. برای محلول ایده آل فوگاسیته را می توان به صورت زیر بیان کرد.

$$f_i^l = R_i x_i \quad (6-2)$$

$R_i$  ثابت تناسب است که مستقل از کسر مولی بوده و به درجه حرارت و فشار بستگی دارد. در صورتی که داشته باشیم  $R_i = f_i^\circ$ ، محلول از دیدگاه لوییس رندال ایده آل است و در صورتی که  $R_i = H_i$  محلول از دیدگاه قانون هنری ایده آل است. می توان خواص محلول های واقعی را به کمک توابع افزونی به خواص محلول های ایده آل مرتبط کرد. توابع افزونی، خواص ترمودینامیکی از محلول ها است که افزون بر خواص محلول ایده آل با همان شرایط درجه حرارت، فشار و

دانشگاه سمنان-دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز- دکتر لطف الهی-ترمودینامیک پیشرفته- فوگاسیته در مخلوط های مایع: توابع فزونی

ترکیب دیده می شود. برای محلول ایده آل تمامی توابع افزونی صفر است. برای مثال، انرژی فزونی

با رابطه زیر تعریف می شود.

$$G^E = G - G^{id} \quad (6-3)$$

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

(6-4)

$$d \left( \frac{nG^E}{RT} \right) = - \left( \frac{nH^E}{RT^2} \right) dT + \left( \frac{nV^E}{RT} \right) dP + \sum \frac{\mu_i^E}{RT} dn_i \quad (6-5)$$

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

important and useful result

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (6-25)$$

Substitution into Eq. (6-17) gives the equally important relation<sup>8</sup>

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (6-26)$$

پس می توان به جای پتانسیل شیمیایی، ضریب اکتیویته را جایگزین کرد. معادله (6-4) را می توان به صورت زیر بازنویسی کرد.

$$\left( \frac{\partial nG^E / RT}{\partial T} \right)_{P, n_i} = - \frac{nH^E}{RT^2} \quad (6-6)$$

دانشگاه سمنان-دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز- دکتر لطف الهی-ترمودینامیک  
پیشرفته - فوگاسیته در مخلوط های مایع: توابع فزونی

$$\left( \frac{\partial nG^E}{\partial P} \right)_{T,n_i} = - \frac{nV^E}{RT} \quad (۶-۷)$$

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i^E}{RT} \quad (۶-۸)$$

یک روش برای تعیین ضریب اکتیویته استفاده از داده های تعادل فازي است. در یک دمای معین برای فشارهای مختلف جزء مولی در فاز مایع و بخار را خوانده و با استفاده از روابط زیر می توان ضرایب اکتیویته را تعیین کرد.

در فشارهای کمتر از ۱۰ بار می توان بخار را گاز ایده آل فرض کرد و ضریب فوگاسیته را یک در نظر گرفت.

$$x_i P_i^{sat} \gamma_i = P y_i \quad \rightarrow \quad \gamma_i = \frac{P y_i}{x_i P_i^{sat}} \quad (۶-۹)$$

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

۱- مشاهده پدیده و یافتن اطلاعات آزمایشگاهی

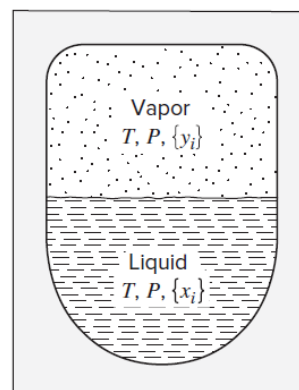
۲- انتخاب مدل مناسب

۳- بهینه سازی پارامترها

۴- بررسی سازگاری اطلاعات تجربی با اصول ترمودینامیک

۵- استفاده از مدل حاصل برای طراحی

**Figure 13.1:** Schematic representation of VLE. The temperature  $T$  and pressure  $P$  are uniform throughout the vessel and can be measured with appropriate instruments. Vapor and liquid samples may be withdrawn for analysis, and this provides experimental values for mole fractions in the vapor  $\{y_i\}$  and mole fractions in the liquid  $\{x_i\}$ .



Although VLE problems with other combinations of variables are possible, engineering interest centers on dewpoint and bubblepoint calculations, of which there are four types:

*BUBL P:* Calculate  $\{y_i\}$  and  $P$ , given  $\{x_i\}$  and  $T$

*DEW P:* Calculate  $\{x_i\}$  and  $P$ , given  $\{y_i\}$  and  $T$

*BUBL T:* Calculate  $\{y_i\}$  and  $T$ , given  $\{x_i\}$  and  $P$

*DEW T:* Calculate  $\{x_i\}$  and  $T$ , given  $\{y_i\}$  and  $P$

$$P = \sum_i x_i P_i^{\text{sat}} \quad (13.17)$$

This equation finds direct application in bubblepoint calculations, where the vapor-phase composition is unknown. For a binary system with  $x_2 = 1 - x_1$ ,

$$P = P_2^{\text{sat}} + (P_1^{\text{sat}} - P_2^{\text{sat}})x_1 \quad (13.18)$$

and a plot of  $P$  vs.  $x_1$  at constant temperature is a straight line connecting  $P_2^{\text{sat}}$  at  $x_1 = 0$  with  $P_1^{\text{sat}}$  at  $x_1 = 1$ . The  $Pxy$  diagram of Fig. 12.11 for acetonitrile(1)/nitromethane(2) shows this linear relation.

For this system at a temperature of  $75^\circ\text{C}$ , the pure-species vapor pressures are  $P_1^{\text{sat}} = 83.21 \text{ kPa}$  and  $P_2^{\text{sat}} = 41.98 \text{ kPa}$ . *BUBL P* calculations are readily carried out by

substitution of these values in Eq. (13.18), along with values of  $x_1$ . The results allow calculation of the  $P$ - $x_1$  relation. The corresponding values of  $y_1$  are found from Eq. (13.16):

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

The following table shows the results of calculation. These are the values used to construct the  $P$ - $x_1$ - $y_1$  diagram of Fig. 12.11:

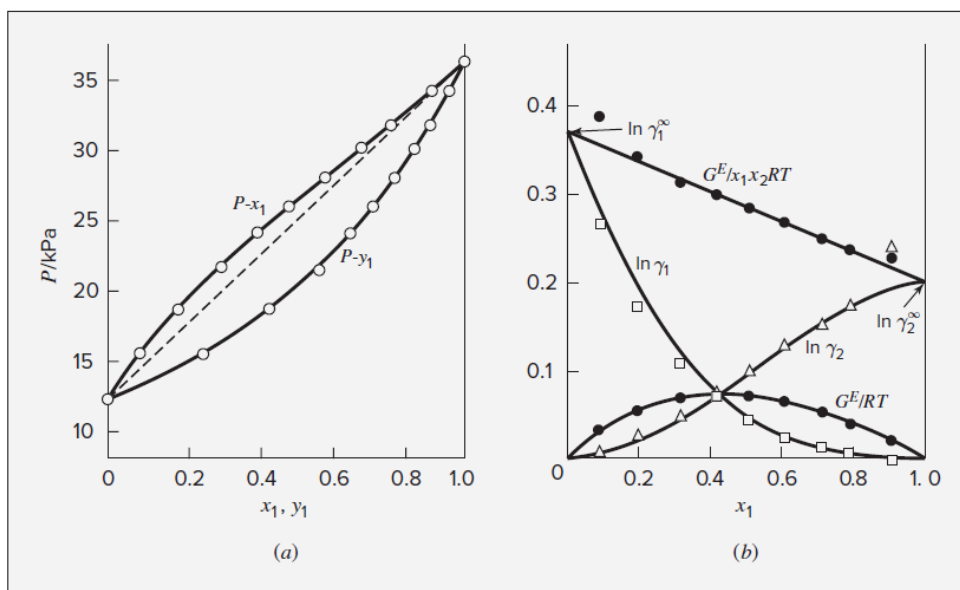
| $x_1$ | $y_1$  | $P/\text{kPa}$ | $x_1$ | $y_1$  | $P/\text{kPa}$ |
|-------|--------|----------------|-------|--------|----------------|
| 0.0   | 0.0000 | 41.98          | 0.6   | 0.7483 | 66.72          |
| 0.2   | 0.3313 | 50.23          | 0.8   | 0.8880 | 74.96          |
| 0.4   | 0.5692 | 58.47          | 1.0   | 1.0000 | 83.21          |

**Table 13.1: VLE Data for Methyl Ethyl Ketone(1)/Toluene(2) at 50°C**

| $P/\text{kPa}$               | $x_1$  | $y_1$  | $\hat{f}_1^l = y_1 P$         | $\hat{f}_2^l = y_2 P$         | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ |
|------------------------------|--------|--------|-------------------------------|-------------------------------|------------|------------|
| 12.30 ( $P_2^{\text{sat}}$ ) | 0.0000 | 0.0000 | 0.000                         | 12.300 ( $P_2^{\text{sat}}$ ) |            | 1.000      |
| 15.51                        | 0.0895 | 0.2716 | 4.212                         | 11.298                        | 1.304      | 1.009      |
| 18.61                        | 0.1981 | 0.4565 | 8.496                         | 10.114                        | 1.188      | 1.026      |
| 21.63                        | 0.3193 | 0.5934 | 12.835                        | 8.795                         | 1.114      | 1.050      |
| 24.01                        | 0.4232 | 0.6815 | 16.363                        | 7.697                         | 1.071      | 1.078      |
| 25.92                        | 0.5119 | 0.7440 | 19.284                        | 6.636                         | 1.044      | 1.105      |
| 27.96                        | 0.6096 | 0.8050 | 22.508                        | 5.542                         | 1.023      | 1.135      |
| 30.12                        | 0.7135 | 0.8639 | 26.021                        | 4.099                         | 1.010      | 1.163      |
| 31.75                        | 0.7934 | 0.9048 | 28.727                        | 3.023                         | 1.003      | 1.189      |
| 34.15                        | 0.9102 | 0.9590 | 32.750                        | 1.400                         | 0.997      | 1.268      |
| 36.09 ( $P_1^{\text{sat}}$ ) | 1.0000 | 1.0000 | 36.090 ( $P_1^{\text{sat}}$ ) | 0.000                         | 1.000      |            |

**Table 13.3: VLE Data for Methyl Ethyl Ketone(1)/Toluene(2) at 50°C**

| $P/\text{kPa}$               | $x_1$  | $y_1$  | $\ln \gamma_1$ | $\ln \gamma_2$ | $G^E/RT$ | $G^E/(x_1x_2RT)$ |
|------------------------------|--------|--------|----------------|----------------|----------|------------------|
| 12.30 ( $P_2^{\text{sat}}$ ) | 0.0000 | 0.0000 |                | 0.000          | 0.000    |                  |
| 15.51                        | 0.0895 | 0.2716 | 0.266          | 0.009          | 0.032    | 0.389            |
| 18.61                        | 0.1981 | 0.4565 | 0.172          | 0.025          | 0.054    | 0.342            |
| 21.63                        | 0.3193 | 0.5934 | 0.108          | 0.049          | 0.068    | 0.312            |
| 24.01                        | 0.4232 | 0.6815 | 0.069          | 0.075          | 0.072    | 0.297            |
| 25.92                        | 0.5119 | 0.7440 | 0.043          | 0.100          | 0.071    | 0.283            |
| 27.96                        | 0.6096 | 0.8050 | 0.023          | 0.127          | 0.063    | 0.267            |
| 30.12                        | 0.7135 | 0.8639 | 0.010          | 0.151          | 0.051    | 0.248            |
| 31.75                        | 0.7934 | 0.9048 | 0.003          | 0.173          | 0.038    | 0.234            |
| 34.15                        | 0.9102 | 0.9590 | -0.003         | 0.237          | 0.019    | 0.227            |
| 36.09 ( $P_1^{\text{sat}}$ ) | 1.0000 | 1.0000 | 0.000          |                | 0.000    |                  |



**Figure 13.6:** The methyl ethyl ketone(1)/toluene(2) system at 50°C. (a)  $P_{xy}$  data and their correlation. (b) Liquid-phase properties and their correlation.

### Data Reduction

Of the sets of points shown in Fig. 13.6(b), those for  $G^E/(x_1x_2RT)$  most closely conform to a simple mathematical relation. Thus a straight line provides a reasonable approximation to this set of points, and mathematical expression is given to this linear relation by the equation:

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2$$

where  $A_{21}$  and  $A_{12}$  are constants in any particular application. This is the Margules equation as given by Eq. (13.39), with corresponding expressions for the activity coefficients given by Eqs. (13.40) and (13.41).

For the methyl ethyl ketone/toluene system considered here, the curves of Fig. 13.6(b) for  $G^E/RT$ ,  $\ln \gamma_1$ , and  $\ln \gamma_2$  represent Eqs. (13.39), (13.40), and (13.41) with:

$$A_{12} = 0.372 \quad \text{and} \quad A_{21} = 0.198$$

These are values of the intercepts at  $x_1 = 0$  and  $x_1 = 1$  of the straight line drawn to represent the  $G^E/(x_1x_2RT)$  data points.

A set of VLE data has here been *reduced* to a simple mathematical equation for the dimensionless excess Gibbs energy:

$$\frac{G^E}{RT} = (0.198x_1 + 0.372x_2)x_1x_2$$

**Two-Suffix Margules Equation.** The simplest nontrivial expression that obeys these boundary conditions is

$$g^E = Ax_1x_2 \quad (6-46)$$

where  $A$  is an empirical constant with units of energy, characteristic of components 1 and 2, that depends on the temperature but not on composition.

Equation (6-46) immediately gives expressions for activity coefficients  $\gamma_1$  and  $\gamma_2$  by substitution in the relation between activity coefficient and excess Gibbs energy [Eq. (6-25)]:

$$RT \ln \gamma_i = \bar{g}_i^E = \left( \frac{\partial n_T g^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (6-47)$$

where  $n_i$  is the number of moles of  $i$  and  $n_T$  is the total number of moles. Remembering that  $x_1 = n_1/n_T$  and  $x_2 = n_2/n_T$ , we obtain

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2 \quad (6-48)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2 \quad (6-49)$$

## 6.9 Testing Equilibrium Data for Thermodynamic Consistency

دانشگاه سمنان-دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز- دکتر لطف الهی-ترمودینامیک پیشرفته- فوگاسیته در مخلوط های مایع: توابع فزونی

برای آزمون داده های تعادلی از نظر سازگاری ترمودینامیکی می توان از قضیه گیبس-

**دوهم استفاده کرد.** معادله گیبس-دوهم ضرایب فعالیت تمامی اجزاء را به هم ارتباط می دهد.

بنابراین اگر داده ها برای تمامی ضرایب فعالیت موجود باشد، این داده ها باید از قضیه گیبس-دوهم تبعیت کند در غیر این صورت داده ها صحیح نمی باشد. یک روش برای بررسی سازگاری ترمودینامیکی، استفاده از آزمون انتگرال است. پرکاربردترین آزمون انتگرال که ردلیچ و کستر و همچنین هرینگتون پیشنهاد کرده اند، به صورت زیر به دست می آید.

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad (6-10)$$

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

$$\frac{d\left(\frac{g^E}{RT}\right)}{dx_1} = x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} + \ln \gamma_1 + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} + \ln \gamma_2 \frac{dx_2}{dx_1} \quad (6-11)$$

$$x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} = 0$$

با توجه به اینکه  $dx_1 = -dx_2$  و با جایگزینی معادله گیبس-دوهم به دست می آوریم:

$$\frac{d\left(\frac{g^E}{RT}\right)}{dx_1} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (6-12)$$

با انتگرال گیری نسبت به  $x_1$  داریم:

$$\int_0^1 \frac{d\left(\frac{g^E}{RT}\right)}{dx_1} dx_1 = \int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = \frac{g^E}{RT} (x_1 = 1) - \frac{g^E}{RT} (x_1 = 0) \quad (6-13)$$

اگر مایعات خالص در درجه حرارت مخلوط به حالت های استاندارد به کار برده شود:

$$\ln \gamma_1 \rightarrow 0 \quad x_1 \rightarrow 1 \quad (6-14)$$

هنگامی که

$$\ln \gamma_2 \rightarrow 0 \quad \text{هنگامی که} \quad x_1 \rightarrow 0 \quad (6-15)$$

دانشگاه سمنان-دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز- دکتر لطف الهی-ترمودینامیک پیشرفته- فوگاسیته در مخلوط های مایع: توابع فزونی

$$\frac{g^E}{RT}(x_1=1)=0 \quad (6-16)$$

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

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

بنابر این معادله (۱۳) به صورت زیر تبدیل می شود:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \quad (6-18)$$

معادله (۱۸) نوعی آزمون سطح برای داده های تعادل فاز ایجاد می کند. نمودار، از

ترسیم  $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  بر حسب  $x_1$  به دست می آید. در صورتی که  $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  را بر حسب  $x_1$  رسم

کنیم، برای برقراری توافق ترمودینامیکی، سطح زیر منحنی باید صفر شود. یعنی سطح

بالای محور افقی با سطح پایین آن باید برابر باشد. صفر شدن انتگرال به معنای سازگاری

ترمودینامیکی و صدق کردن معادله گیبس دوهم است.

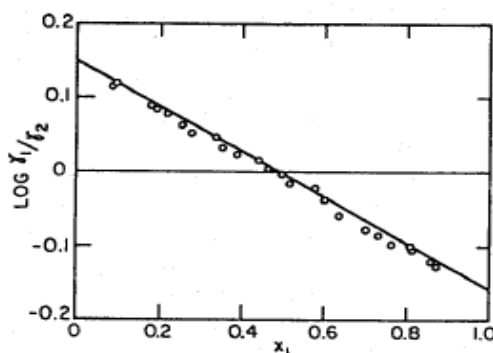
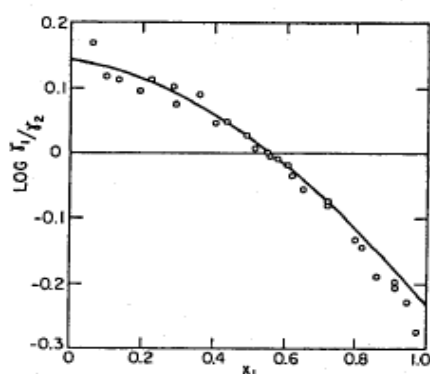
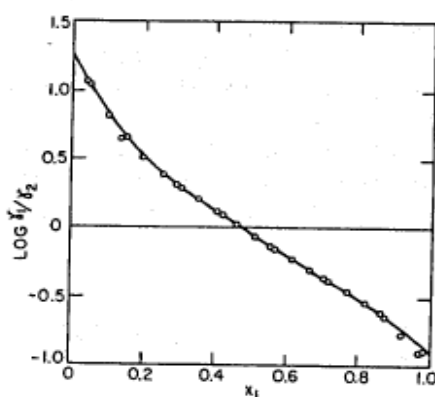


Figure 6-5 Activity-coefficient ratio for a simple mixture. Experimental data for *n*-hexane (1)/toluene (2) at 1.013 bar. The line is drawn to satisfy the area (consistency) test given by Eq. (6-92).



**Figure 6-6** Activity-coefficient ratio for a mixture of intermediate complexity. Experimental data for benzene (1)/isooctane (2) at total pressures ranging from 0.981 to 1.013 bar.



**Figure 6-7** Activity-coefficient ratio for a highly complex mixture. Experimental data for ethanol (1)/methylcyclohexane (2) in the region 30-35°C.

یکی از کاربردهای معادله گیبس-دوهم، محاسبه ضرایب فعالیت یک جزء از ضرایب

فعالیت اجزاء دیگر است. در محلول های پلیمری تعیین ضریب اکتیویته پلیمری بسیار سخت

است. برای تعیین آن، از دستگاهی به نام Isopiestic استفاده می شود. در این دستگاه با تبخیر

آنی مقدار کم تزریق شده محلول، اکتیویته حلال و به تبع آن ضریب اکتیویته آن از رابطه زیر به

دست می آید.

$$\gamma = \frac{a_i}{x_i} \quad (۶-۱۹)$$

دانشگاه سمنان-دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز- دکتر لطف الهی-ترمودینامیک  
پیشرفته- فوگاسیته در مخلوط های مایع: توابع فزونی

حال از رابطه گیبس-دوهم با استفاده از ضریب اکتیویته حلال ضریب اکتیویته پلیمر به دست می آید. طبق قضیه گیبس-دوهم داریم:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (6-20)$$

$$\int_0^{x_1} \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} dx_1 = \int_0^{x_1} -\frac{x_1}{x_2} \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} dx_1 \quad (6-21)$$

$$\int_0^{\ln \gamma_2} d \ln \gamma_2 = \ln \gamma_2 = \int_0^{x_1} -\frac{x_1}{x_2} \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} dx_1 \quad (6-22)$$

اکنون فرض می کنیم همان گونه که در سال ۱۸۹۵ مارگولس پیشنهاد کرد، می توان داده های ضریب فعالیت جزء ۱ را با معادله تجربی زیر نشان داد:

$$\ln \gamma_1 = \sum_k \alpha_k x_2^{\beta_k} \quad \beta_k > 1 \quad (6-23)$$

ثابت های تجربی هستند که از داده ها تعیین می شود. طبق قضیه گیبس-دوهم داشتیم:

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} = x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_2} \quad (6-24)$$

می توان این معادله را به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\frac{d \ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)}{dx_2} = \frac{1}{x_2} \frac{d \ln \gamma_1}{dx_2} \quad (6-25)$$

با جایگزین کردن معادله (۲۳) در معادله (۲۵) به دست می آید:

$$\frac{d \ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)}{dx_2} = \sum_k \alpha_k \beta_k x_2^{\beta_k-2} \quad (6-26)$$

با انتگرالگیری از معادله (۲۶) داریم:

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_1 - \sum_k \frac{\alpha_k \beta_k}{\beta_k - 1} x_2^{\beta_k-1} - I \quad (6-27)$$

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

دانشگاه سمنان-دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز- دکتر لطف الهی-ترمودینامیک  
پیشرفته- فوگاسیته در مخلوط های مایع: توابع فزونی

۲ بتواند به صورت مایع خالص در درجه حرارت محلول وجود داشته باشد، آنگاه معمولاً جزء ۲ مایع خالص در آن درجه حرارت به صورت حالت استاندارد  $\gamma_2$  به کار برده می شود در این حالت:

$$\gamma_2 = 1 \quad \text{اگر} \quad x_2 = 1$$

بنابراین ثابت انتگرال گیری عبارت است از:

$$I = \sum_k \alpha_k - \sum_k \frac{\alpha_k \beta_k}{\beta_k - 1} \quad (۶-۲۸)$$

و معادله  $\ln \gamma_2$ ، با جاگذاری  $\ln \gamma_1$  از معادله (۲۳) در معادله (۲۸) به صورت زیر تبدیل می شود:

$$\ln \gamma_2 = \sum_k \alpha_k x_2^{\beta_k} - \sum_k \frac{\alpha_k}{\beta_k - 1} (\beta_k x_2^{\beta_k - 1} - 1) \quad (۶-۲۹)$$

معادله (۲۹) رابطه کلی است و برای  $\beta_K$  بر طبق قرارداد، فقط از اعداد صحیح مثبت استفاده می شود.

### معادلات مربوط به انرژی گیبس فزونی

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

### معادله ون لار:

معادله ون لار به صورت زیر بیان می شود:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{2a_{12}x_1x_2q_1q_2}{x_1q_1 + x_2q_2} \quad (6-30)$$

$q$  حجم موثر یا سطح مقطع مولکول،  $q_i$  مقیاسی از اندازه مولکول  $i$  یا کره تأثیر آن در محلول

است.  $a$  پارامتر تأثیر متقابل،  $a_{12}$  ثابت مشخصه تأثیر متقابل بین مولکول ۱ و ۲ است.

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

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left[1 + \frac{A'}{B'} \frac{x_1}{x_2}\right]^2} \quad (6-31)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left[1 + \frac{B'}{A'} \frac{x_2}{x_1}\right]^2} \quad (6-32)$$

$$B' = 2q_2a_{12} \text{ و } A' = 2q_1a_{12} \text{ که}$$

استخراج معادلات ون لار نشان می دهد که این معادلات باید برای محلول های نسبتاً ساده ای،

ترجیحاً مایعات غیر قطبی به کار برده شوند، اما به طور تجربی دیده شده است که این معادلات

همواره در مورد ضرایب فعالیت مخلوط های پیچیده تر نیز توانا است.

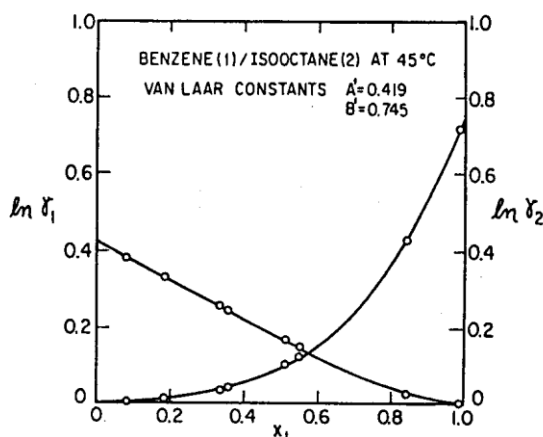


Figure 6-13 Application of van Laar's equations to a mixture whose components differ appreciably in molecular size.

### معادلات مارگولس

محلولی دوتایی از دو جزء را که تفاوت کمی در اندازه های مولکولی دارند، در نظر گرفته می شود. با فرض  $q_1 = q_2 = q$  معادلات مارگولس فقط برای مخلوط هایی که اجزاء آن ها حجم های مولی یکسانی دارند بکار می رود، اما با صرف نظر از اندازه های نسبی مولکول های مختلف، معمولاً برای انواع مخلوط های مایع بکار برده می شود. در این معادله در مورد ضرایب فعالیت خواهیم داشت:

$$g^E = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 + \dots] \quad (6-52)^{15}$$

$$\ln \gamma_1 = A' x_2^2 + B' x_2^3 + C' x_2^4 \quad (6-33)$$

$$\ln \gamma_2 = \left( A' + \frac{3}{2} B' + 2C' \right) x_1^2 - \left( B' + \frac{8}{3} C' \right) x_1^3 + C' x_1^4 \quad (6-34)$$

$A', B', C'$  پارامترهای مارگولس هستند.

### معادله ویلسون

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

دانشگاه سمنان-دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز- دکتر لطف الهی-ترمودینامیک  
پیشرفته- فوگاسیته در مخلوط های مایع: توابع فزونی

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \wedge_{12} x_2) - x_2 \ln(x_2 + \wedge_{21} x_1) \quad (۶-۳۵)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \wedge_{12} x_2) + x_2 \left[ \frac{\wedge_{12}}{x_1 + \wedge_{12} x_2} - \frac{\wedge_{21}}{\wedge_{21} x_1 + x_2} \right] \quad (۶-۳۶)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \wedge_{21} x_1) - x_1 \left[ \frac{\wedge_{12}}{x_1 + \wedge_{12} x_2} - \frac{\wedge_{21}}{\wedge_{21} x_1 + x_2} \right] \quad (۶-۳۷)$$

در معادله (۳۵) انرژی فزونی گیبس نسبت به محلول ایده‌مال از دیدگاه قانون راولت تعریف می‌شود.

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

$$\wedge_{12} \equiv \frac{v_2}{v_1} \exp \left[ -\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT} \right] \quad (۶-۳۸)$$

$$\wedge_{21} \equiv \frac{v_1}{v_2} \exp \left[ -\frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT} \right] \quad (۶-۳۹)$$

که  $v_i$  حجم مولی مایع جزء خالص  $i$  و  $\lambda$  انرژی تعامل بین مولکولهای نشان داده شده با زیرنویس ها است.

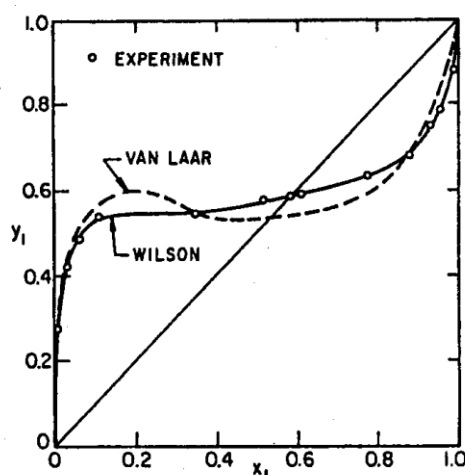


Figure 6-17 Vapor-liquid equilibrium for the ethanol (1)/ isooctane (2) system at 50°C. Lines calculated from  $P$ - $x$  data. The van Laar equations erroneously predict partial immiscibility.

### معادله NRTL

این معادله برای انرژی فزونی گیبس عبارت است از:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left[ \frac{\tau_{21} G_{12}}{x_1 + x_2 G_{21}} - \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \quad (6-40)$$

که در آن:

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad (6-41)$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (6-42)$$

$$G_{12} = \exp(-a_{12} \tau_{12}) \quad (6-44)$$

$$G_{21} = \exp(-a_{12} \tau_{21}) \quad (6-45)$$

انرژی  $g_{ij}$  شبیه  $\lambda_{ij}$  در معادله ویلسون است.  $g_{ij}$  نوعی پارامتر انرژی و مشخصه تأثیر متقابل  $i$ - $j$

است. پارامتر  $a_{12}$  مربوط به نظم در مخلوط است. این معادله سه پارامتر دارد اما داده های سیستم

دانشگاه سمنان-دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز- دکتر لطف الهی-ترمودینامیک  
پیشرفته - فوگاسیته در مخلوط های مایع: توابع فزونی

های دوتایی نشان می دهد که  $a_{12}$  بین ۰.۲ تا ۰.۲۷ تغییر می کند. وقتی داده های تجربی کم باشد، این پارامتر اغلب دلخواه و ۰.۳ انتخاب می شود. با در نظر گرفتن معادله (۴۰) ضرایب فعالیت عبارت است از:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (۶-۴۶)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (۶-۴۷)$$

برای سیستم های در حد متوسط غیر ایدئال، معادله NRTL هیچ مزیتی بر معادلات ساده ون لار و سه-پسوندی مارگولس ندارد. البته برای مخلوط هایی که بشدت غیر ایدئال هستند و بویژه NRTL برای سیستم هایی که آمیختگی جزئی دارند، معادله NRTL اغلب بازنمایش خوبی از داده های آزمایشگاهی به دست می دهد به شرطی که در استفاده از داده ها دقت شود تا پارامترهای قابل تنظیم به دست آید.

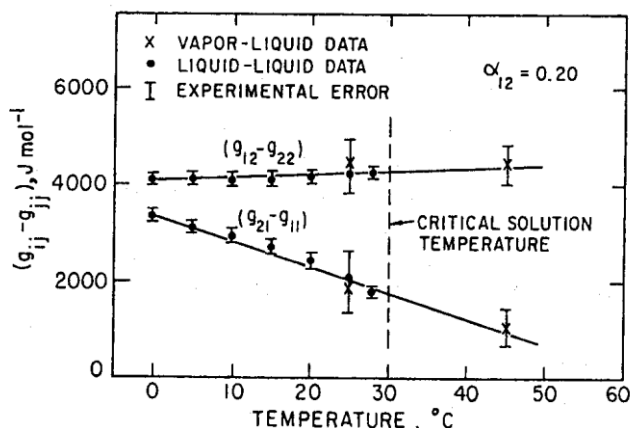


Figure 6-18 Parameters in NRTL equation for the nitroethane (1)/isooctane (2) system calculated from vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium data.

## معادله UNIQUAC

معادله UNIQUAC برای  $g^E$  دو قسمت دارد. یک قسمت ترکیبی که سهم انتروپی سیستم را توصیف می کند و یک قسمت باقیمانده که به نیروهای بین مولکولی دخیل در آنتالپی اختلاط مربوط می شود. قسمت ترکیبی فقط با ترکیب و اندازه ها و شکل ملکولها تعیین می شود و فقط به داده های جزء خالص نیاز دارد. قسمت باقیمانده به نیروهای بین مولکولی بستگی دارد و بنابراین فقط در قسمت باقیمانده، دو پارامتر دوتایی قابل تنظیم ظاهر می شود.

معادله UNIQUAC عبارت است از

$$g^E = g^E(\text{combinational}) + g^E(\text{residual}) \quad (6-48)$$

$$\frac{g^E(\text{combinational})}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1^*}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2^*}{x_2} + \frac{Z}{2} \left( q_1 x_1 \ln \frac{\phi_1}{\phi_1^*} + q_2 x_2 \ln \frac{\phi_2}{\phi_2^*} \right) \quad (6-49)$$

$$\frac{g^E(\text{residual})}{RT} = -q'_1 x_1 \ln(\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}) - q'_2 x_2 \ln(\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}) \quad (6-50)$$

که عدد هم آرایی  $Z$  برابر ۱۰ قرار داده شده است. کسر قطعه  $\phi^*$  و کسرهای سطح  $\theta, \theta'$  از روابط

زیر به دست می آید:

$$\phi_1^* = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad \phi_2^* = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (۶-۵۱)$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad \theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (۶-۵۵)$$

$$\theta'_1 = \frac{x_1 q'_1}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2} \quad \theta'_2 = \frac{x_2 q'_2}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2} \quad (۶-۵۶)$$

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

برای هر مخلوط دوتایی، دو پارامتر قابل تنظیم وجود دارد:  $\tau_{12}, \tau_{21}$  که بر حسب انرژی های مشخصه با روابط زیر تعریف می شود:

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{12}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{12}}{T}\right) \quad (۶-۵۷)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{21}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{21}}{T}\right) \quad (۶-۵۸)$$

ضرایب فعالیت، با روابط زیر داده می شود:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\phi_1^*}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1^*} + \phi_2^* \left( l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q'_1 \ln(\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}) + \theta'_2 q'_1 \left( \frac{\tau_{21}}{\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}} \right) \quad (۶-۵۹)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\phi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2^*} + \phi_1^* \left( l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q'_2 \ln(\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}) + \theta'_1 q'_2 \left( \frac{\tau_{12}}{\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}} \right) \quad (۶-۶۰)$$

که در آن:

$$l_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad (۶-۶۱)$$

$$(۶-۶۲)$$

دانشگاه سمنان-دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز- دکتر لطف اللهی-ترمودینامیک  
پیشرفته - فوگاسیته در مخلوط های مایع: توابع فزونی

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

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

**Table 6-9** Some structural parameters for UNIQUAC equation.\*

| 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 |
| <i>n</i> -Hexane       | 4.50 | 3.86 |
| Toluene                | 3.92 | 2.97 |
| <i>n</i> -Heptane      | 5.17 | 4.40 |
| <i>n</i> -Octane       | 5.85 | 4.94 |
| Water                  | 0.92 | 1.40 |

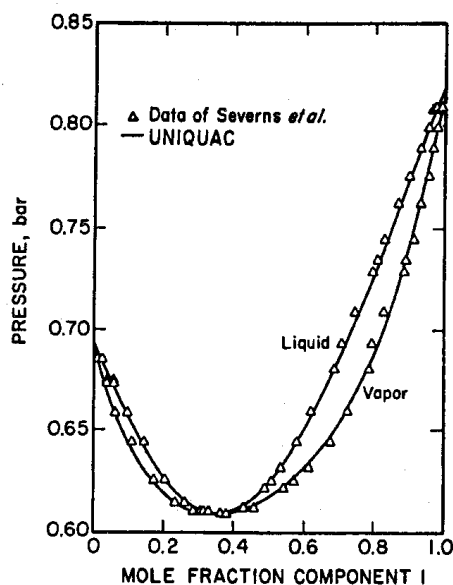
| Component                        | $q'$ | Component                | $q'$ |
|----------------------------------|------|--------------------------|------|
| Water                            | 1.00 | C <sub>4</sub> -alcohols | 0.88 |
| CH <sub>3</sub> OH               | 0.96 | C <sub>5</sub> -alcohols | 1.15 |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 0.92 | C <sub>6</sub> -alcohols | 1.78 |
| C <sub>3</sub> -alcohols         | 0.89 | C <sub>7</sub> -alcohols | 2.71 |

\* These parameters are dimensionless because they are (arbitrarily) taken relative to the size and surface area of a  $-\text{CH}_2-$  unit in a high-molecular-weight paraffin.

Table 6-10 Some binary parameters for UNIQUAC equation.\*

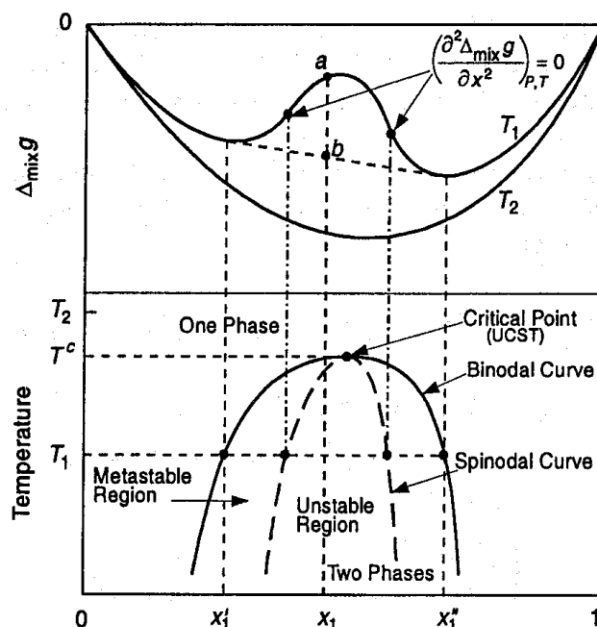
| System (1)/(2)                         | T (K)   | Energy parameters (K) |          |
|----------------------------------------|---------|-----------------------|----------|
|                                        |         | $a_{12}$              | $a_{21}$ |
| Acetonitrile/benzene                   | 318     | -40.70                | 299.79   |
| <i>n</i> -Hexane/nitromethane          | 318     | 230.64                | -5.86    |
| Acetone/chloroform                     | 323     | -171.71               | 93.93    |
| Ethanol/ <i>n</i> -octane              | 348     | -123.57               | 1354.92  |
| Formic acid/acetic acid                | 374-387 | -144.58               | 241.64   |
| Propionic acid/methyl isobutyl ketone  | 390-411 | -78.49                | 136.46   |
| Acetone/water                          | 331-368 | 530.99                | -100.71  |
| Acetonitrile/water                     | 350-364 | 294.10                | 61.92    |
| Acetic acid/water                      | 373-389 | 530.94                | -299.90  |
| Formic acid/water                      | 374-380 | 924.01                | -525.85  |
| Methylcyclopentane/ethanol             | 333-349 | 1383.93               | -118.27  |
| Methylcyclopentane/benzene             | 344-352 | 56.47                 | -6.47    |
| Ethanol/carbon tetrachloride           | 340-351 | -138.90               | 947.20   |
| Ethanol/benzene                        | 350-369 | -75.13                | 242.53   |
| Methyl ethyl ketone/ <i>n</i> -heptane | 328     | -29.64                | 1127.95  |
| Methanol/benzene                       | 528     | -56.35                | 972.09   |
| Chloroform/ethanol                     | 323     | 934.23                | -208.50  |
| Chloroform/ <i>n</i> -heptane          | 323     | -19.26                | 88.40    |
| Ethanol/ <i>n</i> -heptane             | 323     | -105.23               | 1380.30  |
| Acetone/methanol                       | 323     | 379.31                | -108.42  |
| Methanol/ethyl acetate                 | 335-347 | -107.54               | 579.61   |

\* Data sources are given by Anderson (1978).



**Figure 6-21** Negative deviations from ideality. Vapor-liquid equilibria for the acetone (1)/chloroform (2) system at 50°C.

## 6.12 Excess Function and Partial Miscibility



**Figure 6-24** Molar Gibbs energy of mixing and  $T$ - $x$  diagram of a mixture at constant pressure:  $T_1$ , partially miscible;  $T_2$ , totally miscible.

$$g^E \equiv g_{\text{mixt}} - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) - x_1 g_{\text{pure 1}} - x_2 g_{\text{pure 2}} \quad (6-130)$$

Substituting into Eq. (6-128), we obtain for instability

$$\left( \frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} + RT \left( \frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) < 0 \quad (6-131)$$

A decrease in the Gibbs energy of a binary liquid mixture due to the formation of another liquid phase can occur only if a plot of the Gibbs energy change of mixing against mole fraction is, in part, concave downward. Therefore, the condition for instability of a binary liquid mixture is

$$\left( \frac{\partial^2 g_{\text{mixt}}}{\partial x^2} \right)_{T,P} < 0 \quad (6-128)^{35}$$

or

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta_{\text{mix}} g}{\partial x^2} \right)_{T,P} < 0 \quad (6-129)$$

$$g^E = Ax_1 x_2 \quad (6-132)$$

where  $A$  is a constant dependent only on temperature. Then

$$\left( \frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} = -2A \quad (6-133)$$

and substitution in Eq. (6-131) gives

$$-2A < -RT \left( \frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) \quad (6-134)$$

Multiplying both sides by -1 inverts the inequality sign, and the condition for instability becomes

$$2A > RT \left( \frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) = \frac{RT}{x_1 x_2} \quad (6-135)$$

The smallest value of  $A$  that satisfies inequality (6-135) is

$$A = 2RT \quad (6-136)$$

and, therefore, instability occurs whenever

$$\frac{A}{RT} > 2 \quad (6-137)$$

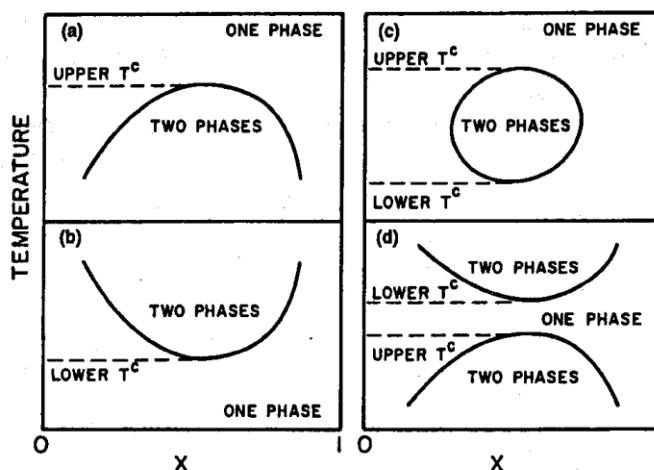


Figure 6-27 Phase stability in four binary liquid mixtures.

## 6.14 Excess Functions for Multicomponent Mixtures

## 6.15 Wilson, NRTL, and UNIQUAC Equations for Multicomponent Mixtures

**Wilson Equation.** For a solution of  $m$  components, Wilson's equation is

$$\frac{g^E}{RT} = -\sum_{i=1}^m x_i \ln \left( \sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij} \right) \quad (6-162)$$

where

$$\Lambda_{ij} \equiv \frac{v_j}{v_i} \exp \left( -\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \quad (6-163)$$

$$\Lambda_{ji} \equiv \frac{v_i}{v_j} \exp \left( -\frac{\lambda_{ji} - \lambda_{jj}}{RT} \right) \quad (6-164)$$

The activity coefficient for any component  $k$  is given by

$$\ln \gamma_k = -\ln \left( \sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj} \right) + 1 - \sum_{i=1}^m \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij}} \quad (6-165)$$

**NRTL Equation.** For a solution of  $m$  components, the NRTL equation is

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} \quad (6-166)$$

where

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (6-167)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (\alpha_{ji} = \alpha_{ij}) \quad (6-168)$$

The activity coefficient for any component  $i$  is given by

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right) \quad (6-169)$$

دانشگاه سمنان-دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز- دکتر لطف الهی-ترمودینامیک  
پیشرفته - فوگاسیته در مخلوط های مایع: توابع فزونی

مثال: داده های از مایشگاهی برای سیستم ۲- پروپانول(۱) / آب (۲) در  $50^{\circ}\text{C}$ ؛ نشان می دهد که ضرایب فعالیت در رقت بینهایت عبارت است از  $\gamma_1^{\infty} = 12$  و  $\gamma_2^{\infty} = 3.89$  با استفاده از معادله ویلسون و با فرض ایده ال بودن فاز گاز نمودار فشار - ترکیب P-X-Y را برای سیستم در  $50^{\circ}\text{C}$  ترسیم کنید. نتیجه را با داده های آز مایشگاهی سادا و موریسو مقایسه کنید. داده ها عبارتند از.

| $X_1$  | $Y_1$  | P(KPa) |
|--------|--------|--------|
| ۰/۰۴۶۲ | ۰/۳۹۳۶ | ۱۵/۲۵۲ |
| ۰/۰۹۵۷ | ۰/۴۸۱۸ | ۱۷/۴۱۲ |
| ۰/۱۷۵۱ | ۰/۵۲۱۱ | ۱۸/۵۰۵ |
| ۰/۲۸۱۵ | ۰/۵۴۵۵ | ۱۹/۱۳۲ |
| ۰/۴۷۷۸ | ۰/۵۹۸۱ | ۱۹/۵۳۵ |
| ۰/۶۰۴۶ | ۰/۶۴۱۱ | ۲۰/۰۷۸ |
| ۰/۷۶۹۴ | ۰/۷۲۴۲ | ۱۹/۹۸۵ |

حل. فاز بخار را ایده هال فرض کرده و برای محاسبه ضرایب فعالیت از معادله ویلسون استفاده می شود.

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

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

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

$$\ln \gamma_1^{\infty} = -\ln \Lambda_{12} + (1 - \Lambda_{21})$$

$$\ln \gamma_2^{\infty} = -\ln \Lambda_{21} - (\Lambda_{12} - 1)$$

$$\left. \begin{array}{l} -\ln \Lambda_{12} - \Lambda_{21} = 1.484 \\ -\ln \Lambda_{21} - \Lambda_{12} = 0.358 \end{array} \right\} \Rightarrow \Lambda_{12} = 0.125, \Lambda_{21} = 0.595$$

با استفاده از هندبوک پری برای اجزای ۱ و ۲ داریم که

دانشگاه سمنان-دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز- دکتر لطف الهی-ترمودینامیک  
پیشرفته- فوگاسیته در مخلوط های مایع: توابع فزونی

$$\ln p_1^{sat} = 16.0923 - \frac{3448.660}{t^{\circ}(C) + 204.092}$$

$$\ln p_2^{sat} = 16.26205 - \frac{3799.887}{t^{\circ}(C) + 226.346}$$

$$T = t = 45 \quad \Longrightarrow$$

$$p_1^{sat} = 18.41 \text{ kpa}, p_2^{sat} = 9.56 \text{ kpa}$$

$$P = x_1 \gamma_1 p_1^{sat} + x_2 \gamma_2 p_2^{sat} = 18.41 x_1 \gamma + 9.56 x_2 \gamma_2$$

| $X_1$  | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | P(kpa) | $Y_1$ |
|--------|------------|------------|--------|-------|
| ۰/۰۴۶۲ | ۶/۹۷       | ۱/۰۱       | ۱۵/۱۰  | ۰/۳۹  |
| ۰/۰۹۵۷ | ۴/۷        | ۱/۰۳       | ۱۷/۲۴  | ۰/۴۸  |
| ۰/۱۷۵۱ | ۳/۰۷       | ۱/۱۱       | ۱۸/۶۲  | ۰/۵۳  |
| ۰/۲۸۱۵ | ۲/۱۱       | ۱/۲۴       | ۱۹/۴۴  | ۰/۵۶  |
| ۰/۴۷۷۸ | ۱/۴۱       | ۱/۵        | ۲۰/۲۷  | ۰/۶۱  |
| ۰/۶۰۴۶ | ۱/۲        | ۱/۹        | ۲۰/۵۸  | ۰/۶۵  |
| ۰/۷۶۹۴ | ۱/۰۶       | ۲/۵        | ۲۰/۵۶  | ۰/۷۳  |