

## مقدمه

جزوه حاضر شامل خلاصه نکات تستی مهم از بخش محلول‌ها و تعادلات فازی در درس ترمودینامیک در مهندسی شیمی می‌باشد که برای دانشجویان در مرحله مطالعه نهایی و یا دانشجویان متقاضی مطالعه فشرده درس طراحی شده است این جزوه در ابتدا نکات درسی مهم را به صورت خلاصه شده در دو فصل در اختیار دانشجویان قرار می‌دهد. پس از ذکر نکات مهم و کلیدی، در انتهای هر فصل نمونه‌هایی از سوالات مهم و پرتکرار کنکورهای مختلف شده است تا دانشجو بتواند با تکنیک‌های حل تست نیز آشنا شود.

برای دانشجویانی که به علت ضیق وقت به دنبال تمرکز بر روی یک سری فصول خاص بوده و مشتاق حذف برخی از فصول هستند. پیشنهاد می‌شود تمرکز ویژه‌ای بر روی مطالب مباحثی داشته باشند که در سال‌های اخیر بیشتر مورد سوال بوده است. به همین منظور در انتهای جزوه بودجه‌بندی سوالات در پنج سال اخیر کنکور مهندسی شیمی ارائه شده است.

هر چقدر نوشتار حاضر تحت عنوان آخرین قدم نامگذاری شده است لکن شرط موفقیت آن پیمودن گام‌های قبلی به صورت جامع و مانع است. امید است مجموعه حاضر بتواند نقش موثری را در قبولی شما ایفا نماید.

به امید موفقیت

دکتر رضا طاهری

دی‌ماه ۱۳۸۹

## بودجه‌بندی سوالات کنکور در سال‌های اخیر

درصد ۵ سال	مجموع سوالات در ۵ سال	۱۳۸۹	۱۳۸۸	۱۳۸۷	۱۳۸۶	۱۳۸۵	سر فصل
		تعداد تست اصلی	تعداد تست اصلی	تعداد تست اصلی	تعداد تست اصلی	تعداد تست اصلی	
%۹	۱۰	۰	۲	۳	۳	۲	قانون اول ترمودینامیک برای سیستم‌های بسته و جاری
%۲	۲	۰	۰	۲	۰	۰	قانون اول ترمودینامیک برای گاز ایده آل - فرایند حجم ثابت
%۲	۲	۱	۱	۰	۰	۰	قانون اول ترمودینامیک برای گاز ایده آل - فرایند دما ثابت
%۵	۵	۰	۰	۲	۲	۱	قانون اول ترمودینامیک برای گاز ایده آل - فرایند آدیباتیک
%۴	۴	۱	۰	۲	۰	۱	قانون اول ترمودینامیک برای گاز ایده آل - فرایند پلی تروپیک
%۲	۲	۰	۱	۰	۱	۰	درجه آزادی
%۵	۵	۳	۱	۰	۱	۰	تعادل فاز، گاز-مایع-جامد
%۱	۱	۰	۰	۰	۱	۰	اصل حالات متناظر
%۲	۲	۰	۱	۰	۰	۱	حجم کاهیده و دمای بویل
%۱	۱	۰	۰	۰	۱	۰	قانون دوم ترمودینامیک- موتور و پمپ حرارتی
%۴	۴	۰	۰	۱	۲	۱	قانون دوم ترمودینامیک- یخچال
%۲	۲	۱	۰	۰	۰	۱	بیان‌های مختلف از قانون دوم ترمودینامیک
%۵	۵	۰	۱	۱	۰	۳	نامساوی کلازیوس و آنتروپی
%۱	۱	۰	۰	۰	۱	۰	تغییرات آنتروپی مایعات و جامدات
%۱	۱	۰	۰	۰	۰	۱	تغییرات آنتروپی گاز آرمانی
%۱	۱	۰	۰	۰	۰	۱	قانون سوم ترمودینامیک
%۳	۳	۲	۰	۰	۰	۱	فرایندهای جریان- کمپرسور
%۳	۳	۰	۱	۱	۰	۱	فرایندهای جریان- توربین
%۳	۳	۱	۱	۰	۰	۱	فرایندهای فشارشکن
%۴	۴	۲	۱	۰	۱	۰	سیکل‌های توان و تبرید
%۱۰	۱۱	۱	۰	۵	۲	۳	روابط ترمودینامیکی
%۴	۴	۱	۱	۱	۱	۰	مخلوط‌های همگن - خاصیت جزیی مولی
%۹	۱۰	۲	۳	۱	۲	۲	مخلوط‌های همگن - فوگاسیته و ضریب فوگاسیته
%۲	۲	۰	۱	۰	۰	۱	مخلوط‌های همگن - معادله گیبس دوم
%۵	۵	۱	۱	۰	۳	۰	تغییرات خواص در اثر اختلاط
%۱	۱	۰	۰	۰	۱	۰	خواص افزونی
%۴	۴	۲	۱	۱	۰	۰	اکتیویته و ضریب اکتیویته
%۵	۵	۱	۱	۰	۱	۲	تعادل بخار، مایع و محاسبات آن
%۲	۲	۰	۰	۰	۱	۱	محاسبه نقطه آزنوتروپ
%۵	۵	۱	۲	۰	۱	۱	تعادل واکنش‌های شیمیایی
%۱۰۰	۱۱۰	۲۰	۲۰	۲۰	۲۵	۲۵	جمع تعداد تست در مباحث
%۱۰۰	۱۱۰	۲۰	۲۰	۲۰	۲۵	۲۵	جمع تعداد تست در کنکور

# فصل اول

## خواص ترمودینامیکی مخلوط‌های همگن

### ۱-۱- تغییرات خاصیت برای سیستم‌های با ترکیب متغیر

برای سیستم‌های باز یا سیستم‌های با ترکیب متغیر روابط ماکسول به صورت زیر نوشته می‌شوند:

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV) + \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right]_{nS, nV, n_{j \neq i}} dn_i$$

**نکته:** را پتانسیل شیمیایی جزء  $i$  می‌نامند و آن را با نماد  $\mu_i$  نمایش می‌دهند. در نتیجه خواهیم داشت:

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV) + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1-1)$$

با روشی مشابه در مورد  $H$ ،  $A$  و  $G$  می‌توان نوشت:

$$d(nH) = Td(nS) + (nV)dP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (2-1)$$

$$d(nA) = -(nS)dT - Pd(nV) + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (3-1)$$

$$d(nG) = -(nS)dT + (nV)dP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (4-1)$$

یادداشت:

.....  
.....  
.....  
.....

نکته : در روابط (۱-۱) تا (۴-۱) خواهیم داشت:

$$\mu_i = \left[ \frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right]_{nS, nV, n_{j \neq i}} = \left[ \frac{\partial(nH)}{\partial n_i} \right]_{P, nS, n_{j \neq i}} = \left[ \frac{\partial(nA)}{\partial n_i} \right]_{T, nV, n_{j \neq i}} = \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (5-1)$$

## ۲-۱- خواص جزئی مولی

در ترمودینامیک محلول‌ها، برای هر خاصیت  $M$  که وابسته به جرم باشد خاصیت مولی جزئی را با رابطه زیر تعریف می‌کنیم.

$$\bar{M}_i = \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (6-1)$$

**توجه:** خواص مولی محلول را با نماد ساده  $M$ ، خواص جزئی مولی سازنده  $i$  در محلول را با  $\bar{M}_i$  و خواص مولی اجزای یک محلول در حالت خاص و در دما و فشار محلول  $M_i$  نشان می‌دهیم. در نتیجه خواهیم داشت:

خواص مولی برای محلول: مانند  $V, H, S, G$

خواص جزئی مولی  $i$ : مانند  $\bar{V}_i, \bar{H}_i, \bar{S}_i, \bar{G}_i$  و  $\bar{V}_i$

خواص مولی جزء خالص  $i$ : مانند  $V_i, H_i, S_i, G_i$  و  $H_i$

از نظر ریاضی، خواص  $nM$  توابع همگن درجه اول از تعداد مول‌های اجزای سازنده ( $n_i$ ها) می‌باشند. برای چنین توابعی با استفاده از قضیه اولر در دما و فشار ثابت، می‌توان به رابطه بسیار مهم زیر رسید:

$$M = \sum_{i=1}^N x_i \bar{M}_i \quad (7-1)$$

چنانچه طرفین رابطه (۷-۱) را در  $n$  ضرب کنیم، خواهیم داشت:

$$nM = \sum_{i=1}^N n_i \bar{M}_i \quad (8-1)$$

**نکته :** برای یک ماده خالص،  $\bar{M}_i = M_i$  می‌باشد. به عبارت دیگر:

$$M_i = M \Big|_{x_i=1} = \bar{M}_i \Big|_{x_i=1}$$

## ۳-۱- معادله گیبس - دوهم (Gibbs - Duherm)

$$\left[ \frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P, x} dT + \left[ \frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T, x} dP - \sum_{i=1}^N x_i \bar{M}_i = 0 \quad (9-1)$$

رابطه (۹-۱) کلی‌ترین شکل معادله گیبس - دوهم نامیده می‌شود. این رابطه برای هر خاصیت مولی ترمودینامیکی  $M$  در یک فاز همگن برقرار است.

هنگامی که  $T$  و  $P$  ثابت باشند، رابطه (۹-۱) به صورت زیر ساده خواهد شد که کاربرد گسترده‌ای در حل مسائل خواهد داشت:

$$\sum_{i=1}^N x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (P \text{ و } T \text{ ثابت}) \quad (10-1)$$

**یادداشت:**

.....  
 .....  
 .....  
 .....

مثال: اگر در یک محلول دو جزئی بتوان حجم مولی جزئی جزء (۱) را از رابطه  $\bar{V}_1 = a + bx_1$  محاسبه کرد و چنانچه حجم مولی جزء (۲) به حالت خاص مقدار معلوم  $V_2 = C$  باشد، معادله زیر برای حجم مولی جزئی جزء (۲) صادق است: (مهندسی شیمی-۸۳)

$$\bar{V}_2 = c + bx_2 - b \quad (۱)$$

$$\bar{V}_2 = (c + ax_1) \quad (۲)$$

$$\bar{V}_2 = c + bx_1 + b \ln(1 - x_1) \quad (۳)$$

$$\bar{V}_2 = c - b \ln(1 - x_1) \quad (۴)$$

حل: گزینه ۳ درست است.

با توجه به معادله گیبس - دوهم در دما و فشار ثابت خواهیم داشت:

$$x_1 d\bar{V}_1 + x_2 d\bar{V}_2 = 0, \quad x_1 + x_2 = 1 \Rightarrow dx_1 = -dx_2$$

$$x_1 (bdx_1) + x_2 d\bar{V}_2 = 0 \Rightarrow b(1-x_2)(-dx_2) + x_2 d\bar{V}_2 = 0$$

$$\Rightarrow d\bar{V}_2 = b \frac{dx_2}{x_2} - bdx_2 = b \frac{dx_2}{x_2} + bdx_1 \Rightarrow \bar{V}_2 = b \ln(x_2) + bx_1 + A$$

$$\begin{cases} x_2 = 1 \\ x_1 = 0 \end{cases} \Rightarrow \bar{V}_2 = V_2 \Rightarrow C = 0 + 0 + A \Rightarrow A = C$$

$$\bar{V}_2 = C + bx_1 + b \ln(1 - x_1)$$

#### ۴-۱- محاسبه خواص مولی جزئی:

برای یک محلول دو جزئی خواص مولی جزئی اجزاء ۱ و ۲ از روابط زیر محاسبه می‌شوند:

$$\bar{M}_1 = M - x_2 \left( \frac{dM}{dx_2} \right)_{T,P,x_1}, \quad x_2 = 1 - x_1 \Rightarrow dx_2 = -dx_1$$

$$\bar{M}_1 = M + (1 - x_1) \left( \frac{dM}{dx_1} \right)_{T,P,x_2} \quad (۱۱-۱)$$

$$\bar{M}_2 = M - x_1 \left( \frac{dM}{dx_1} \right)_{T,P,x_2} \quad (۱۲-۱)$$

مثال: اگر انتالپی یک مول مخلوط مایع دو جزئی در  $T$  و  $P$  ثابت از رابطه  $H = 15x_1x_2 + 10x_2^2$  به دست آید، تابع  $\Delta \bar{H}_2 = \bar{H}_2 - H_2$  که در آن  $\Delta \bar{H}_2$  بر حسب همان واحد  $H$  تعریف شده است، کدام رابطه است؟ (در روابط فوق  $x_i$  جزء مولی  $i$  در فاز مایع می‌باشد.)

$$5x_2^2 \quad (۴)$$

$$5x_1^2 \quad (۳)$$

$$3x_2^2 \quad (۲)$$

$$3x_1^2 \quad (۱)$$

حل: گزینه ۳ درست است.

$$\text{می‌دانیم } H_2 = H \Big|_{x_2=1}$$

$$H_2 = H \Big|_{x_2=1} = 15 \times 0 \times 1 + 10(1)^2 = 10$$

$$\bar{H}_2 = H - x_1 \left( \frac{dH}{dx_1} \right)_{T,P,x_2}$$

$$H = 15x_1(1 - x_1) + 10(1 - x_1)^2 = -5x_1^2 - 5x_1 + 10$$

$$\bar{H}_2 = -5x_1^2 - 5x_1 + 10 - x_1(-10x_1 - 5) = 5x_1^2 + 10$$

$$\Delta \bar{H}_2 = \bar{H}_2 - H_2 = 5x_1^2 + 10 - 10 = 5x_1^2$$

یادداشت:

.....  
 .....  
 .....  
 .....

مثال: در مخلوط دوگانه در دمای  $T$  و فشار  $P$  داریم  $V = 150 - 12x_1 - 5x_2^2$  که در آن  $x_1$  و  $x_2$  کسر مولی‌های سازنده اول و دوم می‌باشند. مقدار  $\bar{V}_1^\infty$  کدام است؟

۱۴۳ (۴)

۱۵۵ (۳)

۱۴۸ (۲)

۱۴۵ (۱)

حل : گزینه ۴ درست است.

$$V = 150 - 12x_1 - 5(1 - x_1)^2 = -5x_1^2 - 2x_1 + 145$$

$$\bar{V}_1 = V + (1 - x_1) \frac{dV}{dx_1} = -5x_1^2 - 2x_1 + 145 + (1 - x_1)(-10x_1 - 2) = 5x_1^2 - 10x_1 + 143$$

$$\bar{V}_1^\infty = \bar{V}_1|_{x_1=0} = 143$$

### ۵-۱- محلول‌های ایده‌آل

محلول ایده‌آل، محلولی است که در آن اجزاء تشکیل‌دهنده محلول هیچ تأثیری روی هم ندارند.

در محلول ایده‌آل، حجم جزئی مولی هر جزء در محلول با حجم مولی همان جزء در حالت خالص، در دما و فشار یکسان برابر است. با توجه به تعریف ارائه شده، برای یک محلول ایده‌آل روابط زیر را خواهیم داشت:

$$\bar{V}_i = \left[ \frac{\partial(nV)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j \neq i} = V_i$$

$$nV = \sum_{i=1}^N n_i \bar{V}_i = \sum_{i=1}^N n_i V_i \quad (13-1)$$

$$V = \sum_{i=1}^N x_i \bar{V}_i = \sum_{i=1}^N x_i V_i \quad (14-1)$$

نکته : با توجه به رابطه فوق در یک سیستم دوجزئی با فرض ایده‌آل بودن محلول، خواهیم داشت:

$$V = x_1 V_1 + x_2 V_2 \Rightarrow V = x_1 V_1 + (1 - x_1) V_2 \Rightarrow V = (V_1 - V_2) x_1 + V_2$$

یعنی در یک محلول ایده‌آل، نمودار  $V$  برحسب  $x_1$  خطی خواهد بود.

نکته : برای خواص مقداری نظیر انتالپی و انترژی داخلی نیز می‌توان در یک محلول ایده‌آل، روابطی مانند روابط فوق، ارائه کرد. اما

برای انتروپی و خواص مربوط به آن مثل  $G$  و  $A$ ، نمی‌توان چنین روابطی را به دست آورد. یعنی بین  $\bar{S}_i$  و  $\bar{S}_i^*$ ،  $\bar{G}_i$  و  $\bar{G}_i^*$ ،  $\bar{A}_i$  و  $\bar{A}_i^*$  حتی در محلول‌های ایده‌آل نیز تفاوت وجود دارد.

نکته : مخلوط گازهای ایده‌آل، یک محلول ایده‌آل می‌باشد. یعنی برای مخلوط گاز ایده‌آل داریم:

$$\bar{V}_i = V_i \quad (15-1)$$

یا به عبارتی دیگر:

$$\left\{ \begin{array}{l} V_1 = V_2 = \dots = V_i = \frac{RT}{P} \\ \bar{V}_1 = \bar{V}_2 = \dots = \bar{V}_i = \frac{RT}{P} \end{array} \right. \quad (16-1)$$

$$(17-1)$$

یادداشت:

.....  
 .....  
 .....  
 .....

**نکته:** در یک محلول ایده‌آل، حجم جزئی مولی  $i$  با حجم مولی جزء  $i$  در حالت خالص، در دما و فشار یکسان برابر است. اما این امر باعث نخواهد شد که در یک محلول ایده‌آل، حجم مولی اجزاء با یکدیگر برابر باشند. البته در مورد گاز ایده‌آل دیدیم که حجم مولی اجزاء نیز با یکدیگر برابر می‌باشند که این یک استثنا است.

### ۱-۶- فوگاسیته (Fugacity)

برای انرژی آزاد گیبس رابطه زیر را در نظر می‌گیریم:

$$dG = VdP - SdT$$

چنانچه این رابطه را برای یک مول سیال خالص  $i$ ، در دمای ثابت و با فرض گاز ایده‌آل به کار ببریم، خواهیم داشت:

$$\begin{cases} dG_i = V_i dP \\ V_i = \frac{RT}{P} \end{cases} \Rightarrow dG_i = RT \frac{dP}{P} \quad (T = \text{cte})$$

$$dG_i = RT d \ln P \quad (T = \text{cte}) \quad (18-1)$$

این رابطه برای یک گاز ایده‌آل به دست آمده است. چنانچه خواهیم برای گازهای واقعی هم درست باشد  $P$  را با تابع جدید  $f_i$  که به آن فوگاسیته جزء  $i$  به حالت خالص می‌گویند، جایگزین کنیم. در نتیجه خواهیم داشت:

$$dG_i = RT d \ln f_i \quad (T = \text{cte}) \quad (19-1)$$

**نکته:** فوگاسیته  $i$  خالص  $(f_i)$ ، یک خاصیت از  $i$  با بعد فشار است.

**نکته:** فوگاسیته به‌گونه‌ای تعریف می‌شود که برای یک گاز ایده‌آل با فشار برابر باشد. با توجه به اینکه وقتی فشار به سمت صفر میل می‌کند  $(P \rightarrow 0)$ ، گاز حقیقی مانند گاز ایده‌آل رفتار خواهد کرد، تعریف  $f_i$  را توسط رابطه زیر کامل می‌کنیم:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{P} = 1 \quad (20-1)$$

**نکته:** برای به دست آوردن فوگاسیته جزء  $i$  در محلول  $(\hat{f}_i)$ ، از رابطه‌ای شبیه به رابطه (۱۹-۱) استفاده می‌کنیم:

$$d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (T = \text{cte}) \quad (21-1)$$

در نتیجه می‌توان رابطه‌ای شبیه به رابطه (۲۰-۳) برای تعریف فوگاسیته جزء  $i$  در محلول ارائه کرد:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i P} = 1 \quad (22-1)$$

بنابراین برای هر جزء مخلوط گاز ایده‌آل، می‌توان اینگونه نوشت:

$$\hat{f}_i = x_i P \quad (23-1)$$

### ۱-۷- ضریب فوگاسیته

نسبت فوگاسیته یک جزء به فشار آن را به‌عنوان ضریب فوگاسیته تعریف می‌کنند. ضریب فوگاسیته برای جزء  $i$  در حالت خالص  $(\phi_i)$  ضریب فوگاسیته برای جزء  $i$  در مخلوط همگن  $(\hat{\phi}_i)$  با روابط زیر تعریف می‌شوند:

$$\phi_i = \frac{f_i}{P} \quad (24-1)$$

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \quad (25-1)$$

**یادداشت:**

.....  
 .....  
 .....  
 .....

### ۸-۱- محاسبه ضریب فوگاسیته

برای محاسبه ضریب فوگاسیته ماده خالص  $\phi_i$  از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$\ln \phi_i = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (T = \text{cte}) \quad (26-1)$$

برای محاسبه ضریب فوگاسیته مخلوط از رابطه زیر استفاده می‌کنیم:

$$\ln \phi = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (T = \text{cte}) \quad (27-1)$$

**نکته:** هرگاه  $\int_0^P (Z-1) \frac{dP}{P}$  در رابطه (۲۷-۱) مثبت باشد،  $\phi > 1$  و زمانی که این عبارت منفی باشد،  $\phi < 1$  خواهد بود. از طرفی چنانچه در گازهای حقیقی، نیروی دافعه بین مولکولی بیشتر از نیروی جاذبه بین مولکولی باشد،  $Z > 1$  بوده و  $\phi > 1$  می‌شود. اما اگر نیروی جاذبه بین مولکولی بزرگتر از نیروی دافعه بین مولکولی باشد،  $Z < 1$  و  $\phi < 1$  خواهند بود.

### ۹-۱- محاسبه فوگاسیته برای مایعات

$$RT d \ln f_i = dG_i = V_i dP \quad (T = \text{cte})$$

با انتگرال‌گیری از رابطه فوق برای یک تغییر معین در فشار، خواهیم داشت:

$$\ln \left( \frac{f_i}{f_i^{\text{sat}}} \right) = \frac{V_{i,\text{ave}}}{RT} (P - P_i^{\text{sat}}) \quad (T = \text{cte})$$

$$\frac{f_i}{f_i^{\text{sat}}} = \exp \left( \frac{V_{i,\text{ave}}}{RT} (P - P_i^{\text{sat}}) \right) \quad (T = \text{cte}) \quad (28-1)$$

سمت راست رابطه (۲۸-۱) را ضریب پوینتینگ می‌نامند که این ضریب به یک بسیار نزدیک است. در نتیجه برای یک مایع متراکم،  $f_i$  و  $f_i^{\text{sat}}$  در دمای ثابت به یکدیگر بسیار نزدیک می‌باشند.

$$f_i = f_i^{\text{sat}} \quad (29-1)$$

در برخی موارد با تقریب بیشتر می‌توان نوشت:

$$f_i = P_i^{\text{sat}} \quad (30-1)$$

### ۱۰-۱- اثر دما و فشار بر روی فوگاسیته و ضریب فوگاسیته

#### الف) اثر فشار

برای به دست آوردن اثر فشار بر روی فوگاسیته و ضریب فوگاسیته یک جزء خالص در دمای ثابت داریم:

$$RT d \ln f_i = v_i dP \quad (T = \text{cte})$$

$$\left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_T = \frac{V_i}{RT} \quad (31-1)$$

از طرفی:

$$\left( \frac{\partial \ln P}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{P} = \frac{V_i^{\text{ig}}}{RT}$$

**یادداشت:**

.....  
 .....  
 .....  
 .....



حال چنانچه این رابطه را از رابطه (۳۱-۱) کم کنیم، خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial \ln \phi_i}{\partial P}\right)_T = \frac{V_i - V_i^{ig}}{RT} = \frac{V_i^R}{RT} \quad (32-1)$$

که در رابطه (۳۲-۱)،  $V_i^R$  بیانگر حجم باقیمانده جزء  $i$  به حالت خالص می‌باشد. به طور مشابه می‌توان روابطی جهت تعیین اثر فشار بر روی فوگاسیته و ضریب فوگاسیته جزء  $i$  در یک مخلوط در دمای ثابت به دست آورد:

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i}{RT} \quad (33-1)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i^R}{RT} \quad (34-1)$$

### ب) اثر دما:

برای بررسی اثر دما بر روی فوگاسیته و ضریب فوگاسیته یک جزء خالص در فشار ثابت، می‌توان از روابط زیر استفاده کرد:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_P = -\frac{H_i^R}{RT^2} \quad (35-1)$$

از آنجاکه  $\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_P = 0$  است، رابطه زیر نیز بیانگر اثر دما بر روی ضریب فوگاسیته یک جزء خالص در فشار ثابت می‌باشد:

$$\left(\frac{\partial \ln \phi_i}{\partial T}\right)_P = -\frac{H_i^R}{RT^2} \quad (36-1)$$

به‌طور مشابه می‌توان روابطی جهت تعیین اثر دما بر روی فوگاسیته و ضریب فوگاسیته جزء  $i$  در یک مخلوط در فشار ثابت، به دست آورد:

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial T}\right)_{P,x} = -\frac{\bar{H}_i^R}{RT^2} \quad (37-1)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial T}\right)_{P,x} = -\frac{\bar{H}_i^R}{RT^2} \quad (38-1)$$

## ۱-۱- ضریب خاصیت مولی جزئی برای فوگاسیته و ضریب فوگاسیته

### الف) ضریب فوگاسیته

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[ \frac{\partial (n \ln \phi)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j \neq i} \quad (39-1)$$

یعنی  $\ln \hat{\phi}_i$  یک خاصیت جزئی مولی برای  $\ln \phi$  می‌باشد. در نتیجه با استفاده از رابطه اولر، به رابطه بسیار مهم زیر خواهیم رسید:

$$\ln \phi = \sum_{i=1}^N x_i \ln \hat{\phi}_i \quad (40-1)$$

### یادداشت:

.....  
 .....  
 .....  
 .....

همچنین رابطه گیبس - دوهم برای ضریب فوگاسیته به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\sum_{i=1}^N x_i d \ln \hat{\phi}_i = 0 \quad (41-1)$$

(ب) فوگاسیته

$$\ln \left( \frac{\hat{f}_i}{x_i} \right) = \left[ \frac{\partial (n \ln f)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j \neq i} \quad (42-1)$$

یعنی  $\ln \left( \frac{\hat{f}_i}{x_i} \right)$  یک خاصیت جزئی مولی برای  $\ln f$  می‌باشد. در نتیجه با استفاده از رابطه اول به نتیجه بسیار مهم زیر خواهیم رسید:

$$\ln f = \sum_{i=1}^N x_i \ln \left( \frac{\hat{f}_i}{x_i} \right) \quad (43-1)$$

نکته : با استفاده از معادله گیبس - دوهم خواهیم داشت:

$$\sum_{i=1}^N x_i d \ln \left( \frac{\hat{f}_i}{x_i} \right) = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^N x_i d \ln \hat{f}_i = 0 \quad (44-1)$$

### ۱۲-۱- فوگاسیته در محلول‌های ایده‌آل

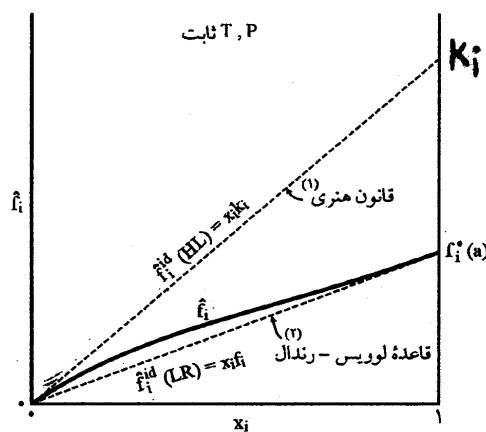
اگر یک محلول ایده‌آل داشته باشیم، فوگاسیته جزء  $i$  در محلول با رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i \quad (45-1)$$

که بیانگر یک تناسب مستقیم بین فوگاسیته یک جزء در محلول و جزء مولی آن می‌باشد و به قاعده لوئیس - رندال معروف است. حالت کلی‌تر رابطه (۴۵-۱) این است که فوگاسیته جزء  $i$  در محلول ایده‌آل توسط رابطه زیر تعریف می‌شود:

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i^0 \quad (46-1)$$

که در رابطه فوق،  $f_i^0$  بیانگر فوگاسیته جزء  $i$  در حالت استاندارد، در همان دما و فشار مخلوط می‌باشد.



یادداشت:

.....

.....

.....

.....

در این شکل خط ممتمد، بیانگر وابستگی  $\hat{f}_i$  به ترکیب نسبی در  $T$  و  $P$  ثابت در یک محلول دو جزئی می‌باشد که در آن  $i$  می‌تواند جزء ۱ یا ۲ باشد. دو خط چین از رفتار محلول ایده‌آل که توسط رابطه بیان شده است، پیروی می‌کنند. خط‌چینی که به  $\hat{f}_i^0(a)$  ختم می‌شود، بر منحنی ممتمد در  $x_i = 1$  مماس بوده و بنابراین معرف رفتار محلول حقیقی در  $x_i \rightarrow 1$  است. (قانون لوئیس - رندال  $\hat{f}_i^{\text{id}}(\text{LR}) = x_i \hat{f}_i$ )

خط‌چینی که به نقطه  $k_i$  ختم می‌شود، در  $x_i = 0$  بر منحنی ممتمد مماس است و در نتیجه معرف رفتار محلول حقیقی در  $x_i \rightarrow 0$  می‌باشد. (قانون هنری  $\hat{f}_i^{\text{id}}(\text{HL}) = x_i k_i$ )

**نکته:** با استفاده از معادله گیبس - دوهم می‌توان نشان داد که هرگاه در یک محلول دوتایی، قانون هنری برای سازنده اول صادق باشد، قانون لوئیس رندال برای سازنده دوم صادق خواهد بود و برعکس. به عبارتی دیگر:

$$\hat{f}_1 = x_1 k_1 \Leftrightarrow \hat{f}_2 = x_2 f_2 \quad (۴۷-۱)$$

**مثال:** کاربرد قانون لوئیس - رندال در کجاست؟ (مهندسی بیوتکنولوژی و مخازن هیدروکربوری - ۸۲)

(۱) آنگاه که غلظت ماده موردنظر در مخلوط بسیار کم است.

(۲) آنگاه که فشار مخلوط کم یا متوسط است.

(۳) آنگاه که مولکول‌های مواد مخلوط هم‌اندازه و همجنس باشند.

(۴) آنگاه که غلظت ماده موردنظر در مخلوط بسیار زیاد است.

**حل:** گزینه ۴ درست است.

### ۱۴-۱- محاسبه ثابت قانون هنری

برای به دست آوردن ثابت قانون هنری می‌توانیم رابطه زیر را به کار ببریم:

$$k_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i} \quad (۴۸-۱)$$

### ۱۴-۱- تغییرات خاصیت در اثر اختلاط

تغییر خاصیت  $M$  در اثر اختلاط  $(\Delta M)$ ، توسط رابطه زیر تعریف کرد:

$$\Delta M = M - \sum_{i=1}^N x_i M_i^0 \quad (۴۹-۱)$$

که  $M_i^0$  بیانگر خاصیت مولی  $i$  در یک حالت استاندارد مشخص می‌باشد.

چنانچه  $M = \sum_{i=1}^N x_i \bar{M}_i$  را در رابطه (۴۹-۱) جایگزین  $M$  کنیم، خواهیم داشت:

$$\Delta M = \sum_{i=1}^N x_i (\bar{M}_i - M_i^0) \quad (۵۰-۱)$$

**یادداشت:**

.....

.....

.....

.....

با تعریف خاصیت جزئی مولی در اختلاط به صورت زیر، رابطه فوق به رابطه (۵۱-۳) تبدیل خواهد شد:

$$\Delta \bar{M}_i = M_i - M_i^0$$

$$\Delta M = \sum_{i=1}^N x_i \Delta \bar{M}_i \quad (51-1)$$

که در آن  $\Delta \bar{M}_i$  بیانگر تغییر خاصیت جزء  $i$  می باشد وقتی که یک مول از  $i$  خالص در حالت استاندارد آن، جزئی از یک محلول با ترکیب معین در همان دما و فشار می شود.

### ۱-۱۴- فعالیت (Activity):

$$d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i$$

$$\int_{G_i^0}^{\bar{G}_i} d\bar{G}_i = RT \int_{f_i^0}^{\hat{f}_i} d \ln \hat{f}_i \Rightarrow \bar{G}_i - G_i^0 = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (52-1)$$

نسبت  $\frac{\hat{f}_i}{f_i^0}$  را با  $\hat{a}_i$  نشان می دهیم و آن را فعالیت جزء  $i$  در محلول می نامیم. در نتیجه رابطه فوق، به صورت زیر نوشته می شود:

$$\bar{G}_i - G_i^0 = RT \ln \hat{a}_i \quad (53-1)$$

برای یک محلول ایده آل، می توانیم ساده سازی های زیر را انجام دهیم:

$$\hat{a}_i^{id} = \frac{f_i^{id}}{f_i^0} = \frac{x_i f_i^0}{f_i^0} = x_i \Rightarrow \hat{a}_i^{id} = x_i \quad (54-1)$$

بنابراین برای یک محلول ایده آل، فعالیت جزء  $i$  در محلول یا جزء مولی آن برابر است.

### ۱-۱۵- تغییر خواص ترمودینامیکی در اثر اختلاط

برای یک محلول ایده آل روابط زیر برقرار است:

$$\frac{\Delta G^{id}}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \quad (55-1)$$

$$\Delta V^{id} = 0 \quad (56-1)$$

$$\Delta H^{id} = 0 \quad (57-1)$$

$$\frac{\Delta S^{id}}{R} = - \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \quad (58-1)$$

نکته : با استفاده از رابطه  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  خواهیم داشت:

$$\begin{cases} \Delta G^{id} = \Delta H^{id} - T\Delta S^{id} \\ \Delta H^{id} = 0 \end{cases} \Rightarrow \Delta G^{id} = -T\Delta S^{id}$$

یادداشت:

.....

.....

.....

.....

نکته : در محلول‌های ایده‌آل:

$$\Delta V^{id} = \Delta H^{id} = \Delta U^{id} = \Delta C_p^{id} = \Delta C_v^{id} = 0$$

$$\begin{cases} \Delta S^{id} > 0 \\ \Delta G^{id} < 0 \\ \Delta A^{id} < 0 \end{cases}$$

بنابراین در حین تحول اختلاط در یک محلول ایده‌آل، انرژی آزاد گیبس کاهش خواهد یافت، در حالی که انتروپی سیستم افزایش می‌یابد.

نکته : در یک محلول واقعی، تغییر انرژی گیبس در اثر اختلاط با رابطه زیر داده می‌شود:

$$\frac{\Delta G^{Real}}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \ln \hat{a}_i \quad (59-1)$$

مثال: پتانسیل شیمیایی بنزن در دمای  $25^\circ C$  و فشار  $1 \text{ atm}$  در کدام محلول زیر کمترین مقدار را دارد؟

(مهندسی بیوتکنولوژی و مخازن هیدروکربوری - ۸۷)

(۱) بنزن خالص

(۲) محلول ۱۰٪ مولی بنزن و ۹۰٪ مولی تولوئن

(۳) محلول ۵۰٪ مولی بنزن و ۵۰٪ مولی تولوئن

(۴) محلول ۹۰٪ مولی بنزن و ۱۰٪ مولی تولوئن

حل : گزینه ۲ درست است.

برای محلول‌های ایده‌آل و مخلوط گازهای ایده‌آل رابطه زیر درست است:

$$\mu_i^{id} = G_i^{id} + RT \ln x_i$$

با استفاده از این رابطه و با توجه به اینکه فشار ثابت است، هنگامی که کسر مولی بنزن در محلول کمتر باشد، پتانسیل شیمیایی آن نیز کمتر خواهد بود.

## ۱-۱۶- خواص فزونی (Excess Properties) و ضریب فعالیت

خواص باقی‌مانده طبق رابطه  $M^R = M - M^{ig}$  تعریف می‌شود که در آن گاز ایده‌آل به‌عنوان یک حالت مرجع در نظر گرفته می‌شود. برای محلول‌ها نیز خاصیتی مشابه تعریف می‌کنیم، با این تفاوت که حالت مرجع را محلول ایده‌آل در نظر می‌گیریم. به عبارت دقیق‌تر چنانچه اختلاف بین یک خاصیت واقعی محلول و این خاصیت در همان شرایط دما، فشار و ترکیب نسبی برای یک محلول ایده‌آل را محاسبه کنیم، کمیت حاصل را خاصیت اضافی (فزونی) می‌نامند. مطابق این تعریف خواهیم داشت:

$$M^E = M - M^{id} \quad (60-1)$$

$$\Delta M^E = \Delta M - \Delta M^{id} \quad (61-1)$$

یادداشت:

.....

.....

.....

.....

که در این روابط،  $M^E$  خاصیت اضافی محلول و  $\Delta M^E$  تغییر خاصیت اضافی در اثر اختلاط می‌باشد.

$$\Delta M^E = \left( M - \sum_{i=1}^N x_i M_i^0 \right) - \left( M^{id} - \sum_{i=1}^N x_i M_i^0 \right) = M - M^{id} = M^E \quad (62-1)$$

$$\Delta M^E = \Delta M - \Delta M^{id} = M - M^{id} = M^E \quad (63-1)$$

نکته : با توجه به رابطه (۶۳-۱) خواهیم داشت:

$$M \equiv V \Rightarrow V^E = \Delta V - \Delta V^{id}, \quad \Delta V^{id} = 0 \Rightarrow V^E = \Delta V \quad (64-1)$$

یعنی حجم اضافی با تغییر حجم در اثر اختلاط برابر است. همانطور که قبلاً نیز اشاره شد،  $\Delta H^{id}$ ،  $\Delta U^{id}$  و  $\Delta C_V^{id}$  و  $\Delta C_P^{id}$  نیز صفر هستند. در نتیجه برای توابع  $C_p$ ،  $C_v$ ،  $U$ ،  $H$  و  $S$ ،  $G$  و  $A$  صادق نمی‌باشد، چون  $\Delta S^{id}$ ،  $\Delta G^{id}$  و  $\Delta A^{id}$  برابر صفر نیستند.

با جایگزینی  $G$  در رابطه (۶۳-۱) خواهیم داشت:

$$G^E = \Delta G - \Delta G^{id} \quad (65-1)$$

چنانچه رابطه (۶۵-۱) را در رابطه فوق وارد کنیم، نتیجه می‌گیریم که:

$$G^E = \Delta G - RT \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \quad (66-1)$$

اگر طرفین این رابطه را بر  $RT$  تقسیم کنیم، معادله به شکل بدون بعد درآمده و با جایگزینی  $\frac{\Delta G}{RT}$ ، خواهیم داشت:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \ln \hat{a}_i - \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i = \sum_{i=1}^N x_i \ln \left( \frac{\hat{a}_i}{x_i} \right)$$

در رابطه فوق  $\left( \frac{\hat{a}_i}{x_i} \right)$  را با  $\gamma_i$  جایگزین کرده و  $\gamma_i$  را ضریب فعالیت (ضریب اکتیویته) سازنده  $i$  در محلول می‌نامند. بنابراین رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i \quad (67-1)$$

نکته : از رابطه (۶۷-۱) مشخص است که  $\frac{G^E}{RT}$  در حکم  $M$  و  $\ln \gamma_i$  در حکم  $\bar{M}_i$  می‌باشد. پس با توجه به تعریف خاصیت مولی جزئی خواهیم داشت:

$$\ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial \left( \frac{nG^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} = \frac{\bar{G}_i}{RT} \quad (68-1)$$

یعنی  $\ln \gamma_i$  یک خاصیت یک جزئی مولی برای  $\frac{G^E}{RT}$  یا  $\frac{\Delta G^E}{RT}$  می‌باشد.

یادداشت:

.....

.....

.....

.....

### ۱۷-۱- محاسبه ضرایب فعالیت با استفاده از معادله مارگولس

اگر  $G^E$  در دما و فشار ثابت برحسب تابعی از غلظت، به صورت زیر بیان شود:

$$\frac{G^E}{RT} = \beta x_1 x_2 \quad (\text{معادله مارگولس یک پارامتری})$$

که  $\beta$  مستقل از  $x$  می‌باشد، برای به دست آوردن  $\ln \gamma_1$  و  $\ln \gamma_2$  خواهیم داشت:

$$\frac{nG^E}{RT} = \beta \frac{n_1 n_2}{n} \quad (۶۹-۱)$$

$$\ln \gamma_1 = \left[ \frac{\partial \left( \frac{nG^E}{RT} \right)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = \beta n_2 \left( \frac{1}{n} - \frac{n_1}{n^2} \right) = \beta (x_2 - x_1 x_2) = \beta x_2 (1 - x_1) = \beta x_2^2 \quad (۷۰-۱)$$

به همین ترتیب برای  $\ln \gamma_2$ :

$$\ln \gamma_2 = \left[ \frac{\partial \left( \frac{nG^E}{RT} \right)}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_1} = \beta x_1^2 \quad (۷۱-۱)$$

پس:

$$\begin{cases} \ln \gamma_1 = \beta x_2^2 \\ \ln \gamma_2 = \beta x_1^2 \end{cases}$$

ثابت هنری اجزاء ۱ و ۲ با روابط زیر داده می‌شود:

$$\begin{cases} k_1 = f_1 e^{\beta} \\ k_2 = f_2 e^{\beta} \end{cases} \quad (۷۲-۱)$$

ضمناً چنانچه حالت استاندارد بر مبنای قانون هنری باشد، خواهیم داشت:

$$\begin{cases} \ln \gamma_1^* = \beta (x_2^2 - 1) \\ \ln \gamma_2^* = \beta (x_1^2 - 1) \end{cases} \quad (۷۳-۱)$$

**نکته:** رابطه بین ضریب فعالیت و فوگاسیته با جایگزینی تعریف  $\hat{a}_i$  در تعریف  $\gamma_i$  به صورت زیر قابل محاسبه است:

$$\begin{cases} \gamma_i = \frac{\hat{a}_i}{x_i} \\ \hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i} \end{cases} \Rightarrow \gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{id}} \quad (۹۳-۳)$$

یادداشت:

.....  
 .....  
 .....  
 .....

که نشان می‌دهد ضریب فعالیت جزء  $i$  در محلول، برابر است با نسبت فوگاسیته واقعی جزء  $i$  در محلول به مقدار فوگاسیته جزء  $i$  در حالت محلول ایده‌آل.

**نکته :** فعالیت  $(\hat{a}_i)$  و ضریب فعالیت  $(\gamma_i)$  تابعی از دما، فشار و ترکیب نسبی اجزای تشکیل دهنده محلول می‌باشند.

**نکته :** در زیر روابطی را بیان خواهیم کرد که انرژی آزاد گیبس اضافی را به سایر خواص اضافی مربوط می‌کنند. کاملاً مشخص است که این روابط به روابطی که بین خواص در محلول‌هایی با ترکیب ثابت وجود دارند، شبیه می‌باشند.

$$G^E = H^E - TS^E \quad (75-1)$$

$$V^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T,x} \quad (76-1)$$

$$\frac{H^E}{RT} = -T \left[ \frac{\partial \left( \frac{G^E}{RT} \right)}{\partial T} \right]_{P,x} \quad (77-1)$$

$$C_P^E = \left( \frac{\partial H^E}{\partial T} \right)_{P,x} = T \left( \frac{\partial S^E}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (78-1)$$

**نکته :** تغییرات فعالیت و ضریب فعالیت با دما و فشار با روابط زیر داده می‌شود:

$$\left( \frac{\partial \ln \hat{a}_i}{\partial T} \right)_{P,x} = \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,x} = -\frac{\bar{H}_i^E}{RT^2} \quad (79-1)$$

$$\left( \frac{\partial \ln \hat{a}_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i^E}{RT} \quad (80-1)$$

**مثال:** در چه شرایطی از تغییرات ضریب اکتیویته سازندگان در یک مخلوط با دما صرفنظر می‌شود؟

(مهندسی بیوتکنولوژی آزاد - ۸۳ و مخازن هیدروکربوری آزاد - ۸۶)

$$\bar{U}_i^E = 0 \quad (۴) \quad \bar{S}_i^E = 0 \quad (۳) \quad \bar{V}_i^E = 0 \quad (۲) \quad \bar{H}_i^E = 0 \quad (۱)$$

**حل :** گزینه ۱ درست است.

با توجه به رابطه (۷۹-۱) داریم:

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,x} = \left[ \frac{\partial \left( \frac{-nH^E}{RT^2} \right)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} = -\frac{\bar{H}_i^E}{RT^2}$$

پس زمانی که  $\bar{H}_i^E = 0$  باشد، می‌توانیم از تغییرات  $\gamma_i$  با دما صرفنظر کنیم.

**یادداشت:**

.....

.....

.....

.....



### ۱۸-۱- مخلوط‌های گازی

برای مخلوط گازی یک ضریب ویریال مرتبه دوم B تعریف می‌کنیم که به کمک آن می‌توان Z مخلوط را تعیین کرد تا مخلوط گازی در حکم یک گاز خالص قرار گیرد.

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (۸۱-۱)$$

ضریب ویریال مرتبه دوم برای یک مخلوط گازی به وسیله رابطه زیر با ترکیب نسبی ارتباط پیدا می‌کند:

$$B = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j B_{ij} \quad (۸۲-۱)$$

از آنجا که ضریب ویریال  $B_{ij}$ ، اثر متقابل بین مولکول‌های i و j را مشخص می‌کند، بدیهی است که  $B_{ij} = B_{ji}$  خواهد بود. با استفاده از رابطه (۸۲-۱) برای یک مخلوط دوتایی خواهیم داشت:

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \quad (۸۳-۱)$$

ضریب ویریال مرتبه دوم برای یک مخلوط گازی (B) علاوه بر دما، به کسر مولی اجزا و ماهیت آنها نیز وابسته است.

### ۱۸-۱-۱ قواعد اختلاط جهت محاسبه خواص بحرانی مخلوط‌های گازی:

برای یک مخلوط گازی قواعد اختلاط جهت محاسبه  $T_{cij}$ ،  $P_{cij}$  و  $\omega_{ij}$  به صورت زیر پیشنهاد شده است:

$$T_{cij} = \left( T_{ci} T_{cj} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (۸۴-۱)$$

$$P_{cij} = \frac{Z_{cij} R T_{cij}}{V_{cij}} \quad (۸۵-۱)$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad (۸۶-۱)$$

$$Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2} \quad (۸۷-۱)$$

$$V_{cij} = \left( \frac{\frac{1}{V_{ci}^3} + \frac{1}{V_{cj}^3}}{2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (۸۸-۱)$$

یادداشت:

.....

.....

.....

.....

مسائل

۱ - انتروپی مخصوص یک محلول دو جزئی از رابطه  $S = x_1^3 - 3x_1^2 + x_1 + 3$  به دست می آید. تابع  $\bar{S}_2$  آن کدام است؟ ( $x_1$  کسر مولی است) (مهندسی شیمی - ۸۸)

(۱)  $+2x_1^3 - 3x_1^2 + 3$       (۲)  $-2x_1^3 - 2x_1^2 + 3$       (۳)  $-2x_1^3 + 3x_1^2 + 3$       (۴)  $-2x_1^3 + 3x_1^2 + 5$

حل : گزینه ۳ صحیح است.

$$\bar{S}_2 = S - x_1 \left( \frac{\partial S}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2}$$

$$\bar{S}_2 = (x_1^3 - 3x_1^2 + x_1 + 3) - x_1(3x_1^2 - 6x_1 + 1) \Rightarrow \bar{S}_2 = -2x_1^3 + 3x_1^2 + 3$$

۲ - در یک مخلوط دوتایی  $\hat{f}_1 = ax_1 e^{(bx_2^2 - cx_1)}$  داده شده است. عبارتهای صحیح برای  $H_1$  ( $k_1$  یا ثابت هنری) و  $f_1$  (فوکاسیته خالص) کدام می باشند؟ (مهندسی شیمی - ۸۸)

(۱)  $H_1 = a$  ,  $f_1 = b$       (۲)  $H_1 = ae^{(b-c)}$  ,  $f_1 = ae^{-c}$   
 (۳)  $H_1 = ae^{bx_1}$  ,  $f_1 = ae^b$       (۴)  $H_1 = ae^b$  ,  $f_1 = ae^{-c}$

حل : گزینه ۴ صحیح است.

$$k_1 = H_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{ax_1 e^{(bx_2^2 - cx_1)}}{x_1} = ae^b$$

$$f_1 = \hat{f}_1 \Big|_{x_1=1} = ae^{-c}$$

۳ - در کدام شرایط می توان از تغییرات ضریب فوکاسیته جزء  $i$  در مخلوط با دما صرف نظر نمود؟ ( $R$  علامت باقیمانده یا پسماند می باشد.) (مهندسی شیمی - ۸۸)

(۱)  $\bar{H}_i^R = 0$       (۲)  $\bar{V}_i^E = 0$       (۳)  $\bar{H}_i^E = 0$       (۴)  $\bar{V}_i^R = 0$

حل : گزینه ۴ صحیح است.

$$\left( \frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial T} \right)_{P,x} = - \frac{\bar{H}_i^R}{RT^2}$$

پس اگر  $\bar{H}_i^R = 0$  باشد، می توان از تغییرات  $\hat{\phi}_i$  با دما در فشار و کسر مولی ثابت صرف نظر کرد.

۴ - کدام یک از روابط زیر صحیح است؟ (مهندسی شیمی - ۸۶)

(۱)  $\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{\Delta V}_i}{RT}$       (۲)  $\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i}{RT}$       (۳)  $\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{V_i}{RT}$       (۴)  $\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{V^E}{RT^2}$

حل : گزینه ۱ صحیح است.

یادداشت:

.....  
 .....  
 .....  
 .....

۵ - رابطه زیر برای انرژی آزاد گیبس اضافی در یک محلول دوتایی به دست آمده است:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left[ \frac{2.15}{T} x_1 + \frac{4.5}{T} x_2 \right]$$

(مهندسی شیمی - ۸۶)

کدام عبارت برای حجم اضافی  $V^E$  صحیح است؟

$$V^E = -\frac{6.65}{T^2} \quad (۲)$$

$$V^E = 0 \quad (۱)$$

$$V^E = -\frac{6.65}{T} x_1 x_2 \quad (۴)$$

$$V^E = \frac{6.65}{T^2} \quad (۳)$$

حل : گزینه ۱ صحیح است.

با توجه به رابطه زیر داریم:

$$V^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T,x}$$

$$G^E = R(2.15x_1^2 x_2 + 4.5x_1 x_2^2) \Rightarrow V^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T,x} = 0$$

۶ - با صرف نظر کردن از ضریب تصحیح Poynting، فوگاسیته تقریبی آب مایع در تعادل با هوا در فشار 2bar و دمای 100°C را

(مهندسی شیمی - ۸۴)

محاسبه نمایید.

۲ (۴)

۱ (۴)

۳ (۲)

۴ (۱)

حل : گزینه ۳ صحیح است.

در فشارهای نسبتاً کم، ضریب پوینتینگ برابر یک بوده و فوگاسیته آب مایع تقریباً با  $P_i^{sat}$  در دمای مسئله برابر خواهد بود. یعنی  $f_i \approx 1 \text{ atm} \approx 0.98 \text{ bar}$  خواهد بود.

۷ - برای یک محلول دو جزئی غیر ایده آل رابطه  $\frac{G^E}{RT} = x_1(1+x_2)$  برقرار است. مقدار  $\gamma_1^\infty$  چقدر می باشد؟ (مهندسی شیمی - ۸۲)

۷/۳۹ (۴)

۶/۰۵ (۳)

۴/۴۸ (۲)

۲/۷۲ (۱)

حل : گزینه ۴ صحیح است.

$$\ln \gamma_1 = \left[ \frac{\partial \left( \frac{nG^E}{RT} \right)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2}$$

$$\left( \frac{nG^E}{RT} \right) = n_1 \left( 1 + \frac{n_2}{n} \right) = n_1 + \frac{n_1 n_2}{n} \Rightarrow \ln \gamma_1 = \left( 1 + n_2 \left( \frac{1}{n} - \frac{n_1}{n_2} \right) \right) = 1 + x_2^2 \Rightarrow$$

$$\gamma_1 = e^{1+x_2^2} \Rightarrow \gamma_1^\infty = \gamma_1 \Big|_{x_1=0} = e^{1+1} = 7.389$$

یادداشت:

.....

.....

.....

.....

(مهندسی شیمی و مخازن هیدروکربوری و بیوتکنولوژی-۷۹)

۸- کاربرد قانون لوئیس- راندل در کدام مورد زیر است؟

- (۱) فشار آمیزه کم باشد.
  - (۲) غلظت ماده موردنظر در آمیزه بسیار کم است.
  - (۳) غلظت ماده موردنظر در آمیزه بسیار زیاد است.
  - (۴) مولکول‌های مواد هم‌اندازه و از یک خانواده باشند.
- حل : گزینه ۳ صحیح است.

(مهندسی شیمی - ۷۷)

۹- در اختلاط محلول‌های ایده‌آل تغییرات کدام دسته صفر می‌شود؟

- (۱) حجم و آنتالپی
  - (۲) حجم و آنتروپی
  - (۳) آنتالپی و آنتروپی و حجم
  - (۴) انرژی آزاد گیبس و آنتروپی
- حل : گزینه ۱ صحیح است.

$$\Delta V^{id} = \Delta H^{id} = 0 \quad , \quad \Delta S^{id} > 0 \quad , \quad \Delta G^{id} < 0$$

۱۰- در یک مخلوط دوتایی عبارت زیر برای انرژی آزاد گیبس مازاد یا اضافی داده شده است. عبارت صحیح برای  $C_P^E$  کدام است؟

(مهندسی بیوتکنولوژی و مخازن هیدروکربوری-۸۸)

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right) = (a + bT)x_1x_2 \text{ و } a \text{ و } b \text{ اعداد ثابت}$$

- (۱)  $-2RbTx_1x_2$
- (۲)  $-bx_1x_2$
- (۳)  $bx_1x_2$
- (۴)  $2RbTx_1x_2$

حل : گزینه ۱ صحیح است.  
با توجه به رابطه زیر داریم:

$$H^E = -RT^2 \left[ \frac{\partial \left( \frac{G^E}{RT} \right)}{\partial T} \right]_{P,x} \Rightarrow H^E = -bRT^2 x_1 x_2$$

$$C_P^E = \left( \frac{\partial H^E}{\partial T} \right)_{P,x} = -2bRT x_1 x_2$$

۱۱- روابط زیر برای ضرایب اکتیویته اجزاء ۱ و ۲ در یک مخلوط دوتایی برقرار است:

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2 \quad , \quad \ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2$$

کدام عبارت برای آنتالپی اضافی محلول صحیح است. A مقدار ثابتی است.

(مهندسی بیوتکنولوژی و مخازن هیدروکربوری-۸۶)

- (۱)  $H^E = Ax_1x_2$
- (۲)  $H^E = x_1^2 + x_2^2$
- (۳)  $H^E = \frac{A}{RT} x_1x_2$
- (۴)  $H^E = Ax_1x_2 [Ax_1 + x_2]$

یادداشت:

.....

.....

.....

.....

حل : گزینه ۱ صحیح است.

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i$$

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{Ax_1x_2^2}{RT} + \frac{Ax_2x_1^2}{RT} = \frac{Ax_1x_2}{RT} (x_1 + x_2) = \frac{A}{RT} x_1x_2$$

$$H^E = -RT^2 \left[ \frac{\partial \left( \frac{G^E}{RT} \right)}{\partial T} \right]_{P,x} = -RT^2 \left( \frac{-Ax_1x_2}{RT^2} \right)$$

$$\Rightarrow H^E = Ax_1x_2$$

۱۲ - معادله حالت گازی به صورت  $Z = 1 + \frac{ap}{\sqrt{T}}$  داده شده است که در آن  $a$  مقدار ثابتی می باشد فوگاسیته گاز عبارت خواهد بود از:

$$f = Pe^{\frac{ap}{\sqrt{T}}} \quad (۴)$$

$$f = Pe^{-ap\sqrt{T}} \quad (۳)$$

$$f = \frac{1}{p} e^{ap\sqrt{T}} \quad (۲)$$

$$f = e^{\frac{ap}{T}} \quad (۱)$$

حل : گزینه ۴ صحیح است.

$$\ln \phi = \int_0^P \left( \frac{Z-1}{p} \right) dP \Rightarrow \ln \phi = \int_0^P \left( \frac{ap}{\sqrt{T}} \right) \frac{dP}{P} \Rightarrow \ln \phi = \frac{ap}{\sqrt{T}} \Rightarrow \phi = e^{\frac{ap}{\sqrt{T}}} \Rightarrow f = Pe^{\frac{ap}{\sqrt{T}}}$$

۱۳ - برای یک گاز حقیقی مقدار ضریب فوگاسیته:

(۲) همواره بزرگتر از یک است.

(۱) می تواند بزرگتر یا کوچکتر از یک باشد.

(۴) مستقل از نوع گاز بوده و فقط تابع فشار گاز است.

(۳) همواره کوچکتر از یک است.

حل : گزینه ۱ صحیح است.

برای یک گاز ایده آل، ضریب فوگاسیته برابر یک می باشد، ولی در مورد گازهای حقیقی، ضریب فوگاسیته می تواند بزرگتر یا کوچکتر از یک باشد.

۱۴ - ۵ مول گاز  $N_2$  را با ۱۰ مول گاز هلیوم در یک ظرف مخلوط می کنیم. اگر رفتار مخلوط را ایده آل فرض کرده و در طی اختلاط دما

ثابت و برابر  $27^\circ C$  باشد تغییر در انرژی گیبس در اثر اختلاط بر حسب  $\frac{J}{mol}$  برابر خواهد بود با:

$$-1728 \quad (۴)$$

$$+1728 \quad (۳)$$

$$-1587 \quad (۲)$$

$$+1587 \quad (۱)$$

حل : گزینه ۲ صحیح است.

$$\Delta G^{id} = RT \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i$$

$$\Delta G^{id} = 8.314(27 + 273.15) \left[ \frac{1}{3} \ln \left( \frac{1}{3} \right) + \frac{2}{3} \ln \left( \frac{2}{3} \right) \right] = -1588.379 \frac{J}{mol}$$

یادداشت:

.....

.....

.....

.....

۱۵ - اگر فشار گاز خالصی را که از دو جمله‌ای ویریل پیروی می‌کند، دو برابر کنیم، فوگاسیته آن گاز چند برابر فوگاسیته اولیه می‌شود؟ (دما در طی فرآیند ثابت است). در گزینه‌های زیر  $\phi_1$  ضریب فوگاسیته در شرایط اولیه است.

(مهندسی بیوتکنولوژی آزاد- ۸۱)

(۱) 2      (۲)  $2\phi_1$       (۳)  $2/\phi_1$       (۴)  $\phi_1^2$

حل : گزینه ۲ صحیح است.

چنانچه گاز از معادله حالت دو جمله‌ای ویریل پیروی کند،  $Z_i = 1 + \frac{B_i P}{RT}$  خواهد بود و داریم:

$$\ln \phi_i = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P} = \int_0^P \left( \frac{B_i P}{RT} \right) \frac{dP}{P} = \frac{B_i P}{RT} \Rightarrow \phi_i = \frac{f_i}{P} = e^{\frac{B_i P}{RT}} \Rightarrow f_i = P e^{\frac{B_i P}{RT}}$$

$$\frac{(f_i)_2}{(f_i)_1} = \frac{2Pe^{\frac{2B_i P}{RT}}}{Pe^{\frac{B_i P}{RT}}} = 2e^{\frac{B_i P}{RT}} = 2(\phi_i)_1$$

۱۶ - لگاریتم ضریب اکتیویته یک جزء در مخلوط خاصیت مولی جزئی برای کدامیک از خواص مخلوط‌ها می‌باشد؟

(۱)  $\frac{G^E}{RT}$       (۲)  $G^R$       (۳)  $\frac{G^R}{RT}$       (۴)  $G^E$

حل : گزینه ۱ صحیح است.

$\ln \gamma_i$  خاصیت مولی جزئی از  $\frac{G^E}{RT}$  است.

یادداشت:

.....

.....

.....

.....

# فصل دوم

## تعادل فازی

### ۱-۲- تعادل

حالت تعادلی سیستم بسته حالتی است که برای آن، انرژی آزاد گیبس کل سیستم در  $T$  و  $P$  معین، به حداقل می‌رسد یعنی:

$$dG_{T,P} = 0 \quad (۱-۲)$$

در حالت تعادل:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (۲-۲)$$

$$\mu_j^\alpha = \mu_j^\beta, \dots, \mu_n^\alpha = \mu_n^\beta \quad (۳-۲)$$

این نتیجه را می‌توان به بیش از دو فاز تعمیم داد، در نتیجه به‌طور کلی برای  $\pi$  فاز و  $n$  جزء شیمیایی در تعادل داریم:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (۴-۲)$$

$$\mu_j^\alpha = \mu_j^\beta = \dots = \mu_j^\pi \quad (۵-۲)$$

بنابراین شرط تعادل فازی در دما و فشار یکسان عبارت است از تساوی پتانسیل‌های شیمیایی تک تک سازنده‌ها در تمام فازها.

شرط تعادل فازی را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (۶-۲)$$

$$\hat{f}_j^\alpha = \hat{f}_j^\beta = \dots = \hat{f}_j^\pi \quad (۷-۲)$$

بنابراین در تعادل فازی بین فازهای چندگانه در  $T$  و  $P$  یکسان، فوگاسیته هر جزء سازنده در مخلوط در تمام فازها یکسان است.

یادداشت:

.....

.....

.....

.....

مثال: اگر دو فاز مایع و بخار متشکل از چند سازنده در حالت تعادل داشته باشیم (VLE) در مورد فوگاسیته فاز مایع با فوگاسیته فاز بخار کدام عبارت صحیح می‌باشد؟ (مهندسی بیوتکنولوژی و مخازن هیدروکربوری-۸۸)

- (۱) فوگاسیته فاز مایع تقریباً مساوی فوگاسیته فاز بخار است.
- (۲) فقط در بعضی حالات خاص می‌توانند با هم برابر باشند.
- (۳) همیشه و دقیقاً باهم برابرند.
- (۴) هرگز باهم برابر نمی‌شوند.

حل : گزینه ۲ صحیح است.

طبق رابطه (۷-۲) در حال تعادل فوگاسیته هر جزء در مخلوط  $\hat{f}_i$  در دو فاز مایع و بخار باهم برابرند ولی این لزوماً به معنی برابری فوگاسیته کل فاز مایع با فاز بخار نیست. در یک مخلوط دوتایی طبق رابطه (۱ - ۴۳) فصل قبل فوگاسیته کل در هر فاز برابر است با:

$$\ln f^l = x_1 \ln \frac{\hat{f}_1^l}{x_1} + x_2 \ln \frac{\hat{f}_2^l}{x_2}$$

$$\ln f^v = y_1 \ln \frac{\hat{f}_1^v}{y_1} + y_2 \ln \frac{\hat{f}_2^v}{y_2}$$

بنابراین فوگاسیته کل هر فاز علاوه بر  $\hat{f}_1$ ،  $\hat{f}_2$  و... به کسر مولی‌ها در آن فاز هم‌بستگی دارد و فقط در بعضی حالات خاص می‌توانند باهم برابر باشند. مثلاً در نقطه آزنوتروپ  $x_1 = y_1, x_2 = y_2$  بوده و در نتیجه  $f^L = f^V$  خواهد بود.

## ۲-۲- بررسی تعادل فازی

رابطه (۷-۲) را در دو حالت ایده‌آل و واقعی بسط می‌دهیم. ابتدا حالت ایده‌آل را بررسی می‌کنیم: فرضیات لازم در این قسمت عبارت است از:

(۱) فاز مایع محلول ایده‌آل است (بر طبق قاعده لوئیسی - رندال):

$$\hat{f}_i^l = x_i f_i^l$$

که در آن  $f_i^l$  فوگاسیته مایع خالص در T و P سیستم است.

$$\hat{\phi}_i^v = 1 \Rightarrow \hat{f}_i^v = y_i P$$

(۲) فاز بخار گاز ایده‌آل است.

$$f_i^l = f_i^{\text{sat}} \approx P_i^{\text{sat}}$$

(۳) فوگاسیته مایع برابر است با فشار اشباع در همان دمای محلول:

بنابراین رابطه (۷-۲) در تعادل بخار - مایع به صورت زیر ساده می‌شود:

$$x_i P_i^{\text{sat}} = y_i P \quad (۸ - ۲)$$

رابطه (۸-۲) به قانون راول مشهور است.

یادداشت:

.....

.....

.....

.....



### ۱-۲-۲ کاربرد قانون سیستم رائل برای سیستم دوجزئی

برای یک سیستم دوجزئی با استفاده از قانون رائل می‌توان روابط زیر را به‌دست آورد:

$$y_1 P = x_1 P_1^{\text{sat}} \quad (۹-۲)$$

$$y_2 P = x_2 P_2^{\text{sat}} \quad (۱۰-۲)$$

برای به‌دست آوردن فشار کل سیستم دو جزئی رابطه زیر قابل دستیابی است:

$$P = x_1 P_1^{\text{sat}} + (1 - x_1) P_2^{\text{sat}} \quad (۱۱-۱)$$

### ۲-۲-۲-۲ حالت واقعی

برای رسیدن به رابطه رائل، فاز مایع و بخار را ایده‌آل فرض کردیم. برای حل یک مسئله تعادل فازی در حالت کلی خواهیم داشت:

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \quad (۱۲-۲)$$

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i P \quad (۱۳-۲)$$

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i^\circ \quad (۱۴-۲)$$

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i f_i^\circ \quad (۱۵-۲)$$

عموماً در فشارهای پایین تا متوسط می‌توان  $f_i$  را مستقل از فشار فرض کرد.

$$f_i = f_i^{\text{sat}} = \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} \quad (۱۶-۲)$$

$$y_i \hat{\phi}_i^v P = x_i \gamma_i \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} \quad (۱۷-۲)$$

عموماً مقادیر  $\phi_i^{\text{sat}}$  و  $\hat{\phi}_i$  در فشارهای پایین تقریباً برابر یک می‌باشند و حذف آنها از دو طرف رابطه (۲-۱۶) خطای چندانی ایجاد نمی‌کند (فرض گاز ایده‌آل برای فاز بخار هم ما را به همین نتیجه می‌رساند). بنابراین رابطه باز هم ساده‌تر می‌شود و شکل نهایی آن به‌صورت زیر درمی‌آید که بیش‌ترین کاربرد را دارد.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \quad (۱۸-۲)$$

رابطه بالا را در اصطلاح قانون رائل اصلاح شده می‌نامند.

برای بدست آوردن فشار کل سیستم نیز داریم:

$$P = \sum_{i=1}^n y_i P = \sum_{i=1}^n y_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \quad (۱۹-۲)$$

مثال: میزان حلالیت  $\text{CO}_2$  در آب در دمای  $25^\circ\text{C}$  و فشار جزئی یک بار برای  $\text{CO}_2$  برحسب mol/lit تقریباً برابر است با:

(مهندسی بیوتکنولوژی و مخازن هیدروکربوری-۸۷)

$k_i = 10^9 \text{ Pa}$  = ثابت هنری و  $n_w = 50$  = تعداد مول‌های آب در یک لیتر محلول

0.5 (۴)

0.1 (۳)

0.01 (۲)

0.005 (۱)

حل : گزینه ۱ درست است.

یادداشت:

.....

.....

.....

.....

با فرض ایده‌آل بودن فاز بخار و این که فاز مایع از قانون هنری تبعیت می‌کند خواهیم داشت:

جزء (۱)  $\rightarrow \text{CO}_2$

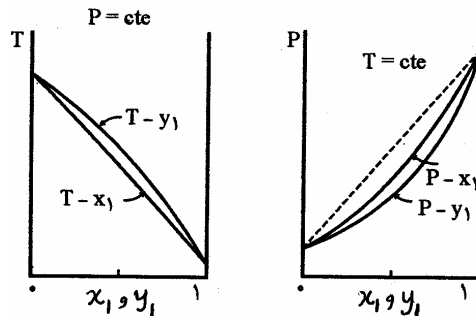
$$\hat{f}_1^i = \hat{f}_1^v \Rightarrow x_1 k_1 = y_1 P = P_1 \Rightarrow x_1 = \frac{10^5}{10^9} = 10^{-4}$$

با توجه به کسر مولی بسیار کم  $\text{CO}_2$  در آب مول‌های کل فاز مایع تقریباً همان مول آب در فاز مایع است:  $n_1 \approx n_w$

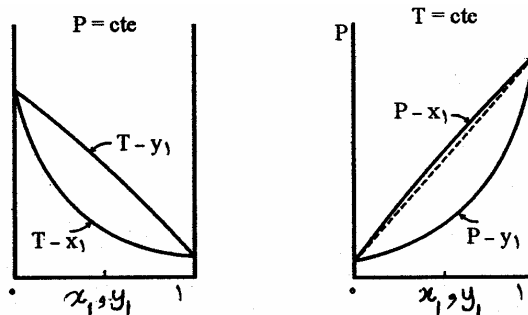
$$n_1 = x_1 \times n_1 = 10^{-4} \times 50 = 0.005$$

### ۳-۲- انحراف مثبت و انحراف منفی

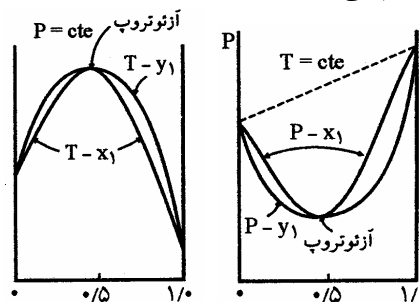
(۱) سیستم‌های دارای انحراف منفی: هرگاه نیروهای بین دو مولکول غیر مشابه (دو ماده مختلف) قوی‌تر از نیروهای بین مولکول‌های مشابه (مواد خالص) که قرار است در یک سیستم دوتایی مخلوط را تشکیل بدهند باشند، منحنی  $P-x$  یا حباب در نمودار  $P-xy$  زیر خط  $P-x$  (که بر اساس قانون راتول کشیده می‌شود) قرار می‌گیرد و سیستم انحراف منفی نشان می‌دهد.



(۲) سیستم‌های دارای انحراف مثبت: هرگاه نیروهای بین مولکول‌های غیرمشابه ضعیف‌تر از نیروهای بین مولکول‌های مشابه باشد، منحنی  $P-x$  در نمودار  $P-xy$  بالای خط  $P-x$  قانون راتول قرار می‌گیرد و سیستم انحراف مثبت نشان می‌دهد.



گاهی اوقات انحراف مثبت یا منفی برای سیستم‌ها به قدری زیاد است که منحنی فازی دارای اکسترمم می‌شود. به عبارت دیگر منحنی‌های حباب و شبنم هر دو از یک نقطه ماکزیمم یا مینیمم می‌گذرند.



یادداشت:

.....

.....

.....

.....

به این نقطه که در آن جزء مولی فاز مایع با جزء مولی فاز بخار برای هر سازنده برابر است نقطه آزنوتروپ (Azeotrope) می‌گویند. به عبارت دیگر در این نقطه فاز مایع همان ترکیبی را دارد که فاز بخار دارد:

$$x_1^{az} = y_1^{az}, \quad x_2^{az} = y_2^{az} \quad (۱۹-۲)$$

با توجه به رابطه (۲-۱۹) داریم:

$$P = \gamma_1^{az} P_1^{sat} = \gamma_2^{az} P_2^{sat} \quad (۲۰-۲)$$

## ۴-۲- فراریت نسبی و طریقه تشخیص نقطه آزنوتروپ

با توجه به رابطه (۲-۱۷) داریم:

$$x_1 \gamma_1 P_1^{sat} = y_1 P, \quad x_2 \gamma_2 P_2^{sat} = y_2 P$$

$$\alpha_{12} = \frac{\left(\frac{y_1}{x_1}\right)}{\left(\frac{y_2}{x_2}\right)} = \frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{\gamma_2 P_2^{sat}} \quad (۲۱-۲)$$

$$\begin{cases} x_1 \rightarrow 0 \\ x_2 \rightarrow 1 \end{cases} \begin{cases} \gamma_1 = \gamma_1^\infty \\ \gamma_2 = 1 \end{cases} \Rightarrow \alpha_{12} = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \quad (۲۲-۲)$$

$$\begin{cases} x_1 \rightarrow 1 \\ x_2 \rightarrow 0 \end{cases} \begin{cases} \gamma_2 = \gamma_2^\infty \\ \gamma_1 = 1 \end{cases} \Rightarrow \alpha_{12} = \frac{P_1^{sat}}{\gamma_2^\infty P_2^{sat}} \quad (۲۳-۲)$$

$\alpha_{12}$  را در دو مرز  $x_1 \rightarrow 0$  و  $x_1 \rightarrow 1$  محاسبه می‌کنیم در نتیجه دو حالت زیر پیش می‌آید:

الف) اگر هر دو مقدار  $\alpha_{12}$  در مرزها بزرگ‌تر یا کوچک‌تر از یک باشد سیستم دارای آزنوتروپ نمی‌باشد.

ب) اگر مقدار  $\alpha_{12}$  در یک مرز کوچک‌تر از یک و در دیگری بزرگ‌تر از یک باشد، به این معنی است که در محدوده  $0 < x_1 < 1$  حتماً دارای مقدار یک خواهد بود. بنابراین می‌توان گفت سیستم دارای آزنوتروپ می‌باشد.

**نکته:** چون در انحراف مثبت  $\gamma_i > 1$  و در انحراف منفی  $\gamma_i < 1$  می‌باشد اگر هر دو ضریب فعالیت در رقت ( $\gamma_1^\infty$  و  $\gamma_2^\infty$ ) آزنوتروپ تشکیل شده از نوع فشار ماکزیمم (دما مینیمم) است و اگر هر دو از یک کوچکتر باشند آزنوتروپ فشار مینیمم (دما ماکزیمم) است.

یادداشت:

.....

.....

.....

.....

مسائل

۱- برای محلولی داده‌های زیر موجود است:

$$\ln \gamma_1 = 2x_2^2, \quad \ln \gamma_2 = 2x_1^2, \quad P_1^{\text{sat}} = 100 \text{ kPa}, \quad P_2^{\text{sat}} = 271.829 \text{ kPa}$$

جزء مولی ماده (1) ( $x_1$ ) در نقطه آزنوتروپ چقدر است؟ (مهندسی شیمی- ۸۶)

(۱) 0.25      (۲) 0.5      (۳) تشکیل آزنوتروپ نمی‌دهند.      (۴) 0.1

حل : گزینه ۱ صحیح است.

در نقطه آزنوتروپ داریم:

$$\gamma_1^{\text{az}} P_1^{\text{sat}} = \gamma_2^{\text{az}} P_2^{\text{sat}}, \quad e^{2x_2^2} \times 100 = e^{2x_1^2} \times 271.829$$

$$e^{2(x_2^2 - x_1^2)} = 2.71829 = e \Rightarrow 2(x_2^2 - x_1^2) = 1$$

$$2 \left( \frac{x_2 + x_1}{1} \right) (x_2 - x_1) = 1 \Rightarrow x_1 = 0.25$$

۲- در یک مخلوط دوفازی مایع بخار دوگانه در حالت تعادل در دمای T داریم:

$$P_2^{\text{sat}} = 5 \text{ atm}, \quad P_1^{\text{sat}} = 3 \text{ atm}, \quad \gamma_2^\infty = 2, \quad \gamma_1^\infty = 4$$

کدام یک از احکام زیر درست است؟ (مهندسی شیمی- ۸۵)

(۱) این سیستم آزنوتروپ ندارد.

(۲) این سیستم دارای یک آزنوتروپ فشار ماکزیمم است.

(۳) این سیستم دارای یک آزنوتروپ فشار مینیمم است.

(۴) داده‌های مسئله برای تعیین داشتن و نداشتن آزنوتروپ کافی نیست.

حل : گزینه ۲ صحیح است.

$$\alpha_{12} \Big|_{x_1 \rightarrow 0} = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{\text{sat}}}{P_2^{\text{sat}}} = \frac{4 \times 3}{5} = 2.4$$

$$\alpha_{12} \Big|_{x_1 \rightarrow 1} = \frac{P_1^{\text{sat}}}{\gamma_2^\infty P_2^{\text{sat}}} = \frac{3}{2 \times 5} = 0.3$$

پس آزنوتروپ دارد و چون  $\gamma_2^\infty > 1$  و  $\gamma_1^\infty$  لذا آزنوتروپ از نوع فشار ماکزیمم است.

۳- یک مخلوط دو جزئی در تعادل VLE قرار دارد. با توجه به داده‌های زیر مطلوبست ثابت هنری (برحسب بار) و کسر مولی جزء ۱ در فاز مایع:

(مهندسی شیمی- ۸۴)

$$P_2^{\text{sat}} = 0.02 \text{ bar}, \quad P = 10 \text{ bar}, \quad y_1 = 0.9982$$

یادداشت:

.....

.....

.....

.....

قانون راولت برای جزء ۲ صادق است.

- (۱) 998 و 0.1      (۲) 99.8 و 0.01      (۳) 998 و 0.01      (۴) 99.8 و 0.1

حل : گزینه ۴ صحیح است.

برای جزء (۲) با استفاده از رابطه (۲-۱۰) داریم:

$$y_2 P = x_2 P_2^{\text{sat}}$$

$$y_2 = 1 - y_1 = 1 - 0.9982 = 0.0018 \Rightarrow 0.0018 \times 10 = x_2 \times 0.02$$

$$\Rightarrow x_2 = 0.9, \quad x_1 = 0.1$$

برای به دست آوردن ثابت هنری چنین می‌نویسیم:

$$\hat{f}_1^l = x_1 k_1$$

$$\hat{f}_1^l = \hat{f}_1^v \Rightarrow x_1 k_1 = y_1 P, \quad k_1 = \frac{0.9982 \times 10}{0.1} = 99.82 \text{ bar}$$

۴- در یک سیستم دو جزئی در حال تعادل در دمای  $100^\circ \text{C}$ ، فشارهای بخار دو سازنده در این دما به ترتیب  $P_1^{\text{sat}} = 150 \text{ kPa}$  و  $P_2^{\text{sat}} = 260 \text{ kPa}$  و مول‌های جزئی سازنده در فاز مایع،  $x_1 = 0.7$  و  $x_2 = 0.3$  است. مول‌های جزئی در فاز بخار چیست؟ فاز بخار گاز کامل فرض می‌شود و ضرایب فعالیت دو سازنده در فاز مایع به ترتیب  $\gamma_1 = 0.9$  و  $\gamma_2 = 0.8$  می‌باشد.

(مهندسی شیمی-۸۳)

$$y_1 = 0.6, \quad y_2 = 0.4 \quad (۲)$$

$$y_1 = 0.5, \quad y_2 = 0.5 \quad (۱)$$

$$y_1 = 0.4, \quad y_2 = 0.6 \quad (۴)$$

$$y_1 = 0.8, \quad y_2 = 0.2 \quad (۳)$$

حل : گزینه ۳ صحیح است.

با توجه به رابطه (۲-۱۷) داریم:

$$y_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}}, \quad y_2 P = x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}}$$

با تقسیم دو رابطه بر هم داریم:

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}}}{x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}}} = \frac{0.7 \times 0.9 \times 150}{0.3 \times 0.8 \times 260} = 1.5, \quad y_1 + y_2 = 1 \Rightarrow y_1 = 0.6, \quad y_2 = 0.4$$

۵- در مخلوط دوتایی (۱) و (۲) با توجه به اطلاعات زیر ثابت هنری سازنده (۱) برحسب kPa تقریباً کدام مقدار است؟

(مهندسی بیوتکنولوژی و مخازن هیدروکربوری-۸۸)

$$\ln \gamma_1 = 2.7 x_2^2, \quad P_1^{\text{sat}} = 100 \text{ kPa}$$

$$100e^{0.5} \quad (۴)$$

$$100e^{1.35} \quad (۳)$$

$$100 \quad (۲)$$

$$100e^{2.7} \quad (۱)$$

حل : گزینه ۱ صحیح است.

$$k_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_1^l}{x_1}$$

$$\hat{f}_1^l = x_1 \gamma_1 f_1^l = x_1 \gamma_1 f_1^{\text{sat}} \xrightarrow{f_1^{\text{sat}} = P_1^{\text{sat}}}$$

یادداشت:

.....

.....

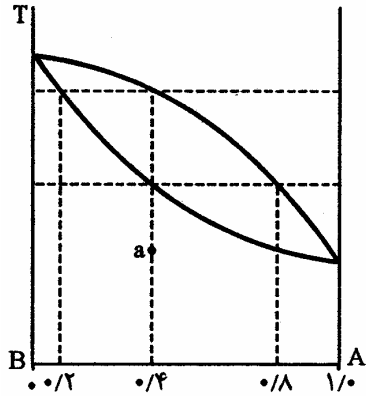
.....

.....

$$\Rightarrow k_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_1^l}{x_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_1^l = x_1 \gamma_1 f_1^{\text{sat}}}{x_1} = \lim_{x_2 \rightarrow 1} e^{2.7x_2^2} P_1^{\text{sat}} = 100e^{2.7}$$

۶- اگر به مخلوط مایع در نقطه a حرارت داده شود، جزء مولی ماده B در اولین حباب چقدر می‌باشد؟

(مهندسی بیوتکنولوژی و مخازن هیدروکربوری-۸۶)



(۱) 0.2

(۲) 0.4

(۳) 0.6

(۴) 0.8

حل : گزینه ۴ صحیح است.

برای بدست آوردن جزء مولی B از روی نمودار T-xy در فاز بخار از tieline استفاده می‌کنیم. در  $x_A = 0.4$ ، مقدار  $y_A = 0.8$  قرائت می‌شود و در نتیجه  $y_B = 0.2$  به دست می‌آید.

۷- چنانچه  $\mu^{(v)}$  و  $\mu^{(l)}$  به ترتیب پتانسیل‌های شیمیایی فاز بخار و مایع را در یک سیستم بخار-مایع خالص نمایش دهند، کدام عبارت درست است؟  
(مهندسی بیوتکنولوژی و مخازن هیدروکربوری-۸۱)

(۱) اگر  $\mu^{(v)} > \mu^{(l)}$  باشد بخار مایع می‌شود.

(۲) اگر  $\mu^{(v)} > \mu^{(l)}$  باشد مایع تبخیر می‌گردد.

(۳) اگر فشار فاز بخار بیشتر از فشار بخار اشباع باشد  $\mu^{(v)} = \mu^{(l)}$  است.

(۴) در شرایط تعادل انرژی آزاد گیبس کل (G) حداکثر می‌باشد.

حل : گزینه ۱ صحیح است.

یادداشت:

.....

.....

.....

.....