

فصل پنجم

فوگاسیته در مخلوط گازها

هدف در این فصل:

1- محاسبه تخمین خواص به منظور محاسبه ی فیوگاسیته با استفاده از فیزیک آماری (نیروهای بین مولکولی) است.

2- به همین منظور تکیه عمده این فصل روی معادله ویریال است.

قبل از هر چیز ذکر چند نکته ضروری است:

- 1- مهمترین پارامتر در تعادلات فازی انرژی گیبس می باشد، زیرا تمام تعادلات فازی به وسیله این پارامتر تعریف می شوند.
- 2- فوگاسیته: شبه فشار، از جنس فشار و دارای واحد فشار را دارد.
- 3- فوگاسیته وقتی در رابطه Δg مربوط به گازهای ایده آل به جای فشار قرار گیرد Δg مربوط به گازهای واقعی را میدهد.
- 4- ماهیت محدود فوگاسیته دلیل عمده برتری آن بر انرژی آزاد گیبس می باشد.
- 5- ضریب فوگاسیته یک گاز بستگی کاملی به رفتار PVT آن گاز دارد و ممکن است بزرگتر یا کوچکتر از 1 باشد.

معادلات حالت

معادلات حالت درجه 3 پایه نظری ندارند و نظری ترین آنها معادله حالت واندروالس است که بقیه از توسعه آن به دست آمده اند.

دلیل نظری دانستن این معادله 2 پارامتر موجود در آن است

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

b : شاخص حجم مولکول ها است

جمله $\frac{a}{V^2}$: جمله ایست که اثر نیروهای بین مولکولی را نشان می دهد

که از مقدار فشار کل کم می شود

مولکول ها آنگونه که ما تصور می کنیم آزاد نیستند

cubic EQS \equiv *emprical*

معادلات تجربی

معادله 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 شود.

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots$$

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots$$

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

ضرایب ویریال فقط تابع دما هستند ✓

Virial EQS

ویژگی معادله ویریال:

پارامترها در آن بطور مستقیم به نیروهای بین مولکولی نسبت داده می شود.

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots$$

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots$$

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

اما نکته ای که باید در نظر داشت اینست که ضرایب ویریال فقط تابع دما هستند، یعنی در هر ماده مشخص فقط با دما تغییر میکند.

اهمیت معادله ویریال در مخلوط ها:

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

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots$$

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

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

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

K : ثابت بولتزمن است

تابع پتانسیل:

$$\Gamma_{ij}(r)$$

تابع پتانسیل برابر با مقدار انرژی است که باید صرف شود تا مولکول z از فاصله z به فاصله y 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

Lennard – Jones

Kihara potential function

Stockmayer

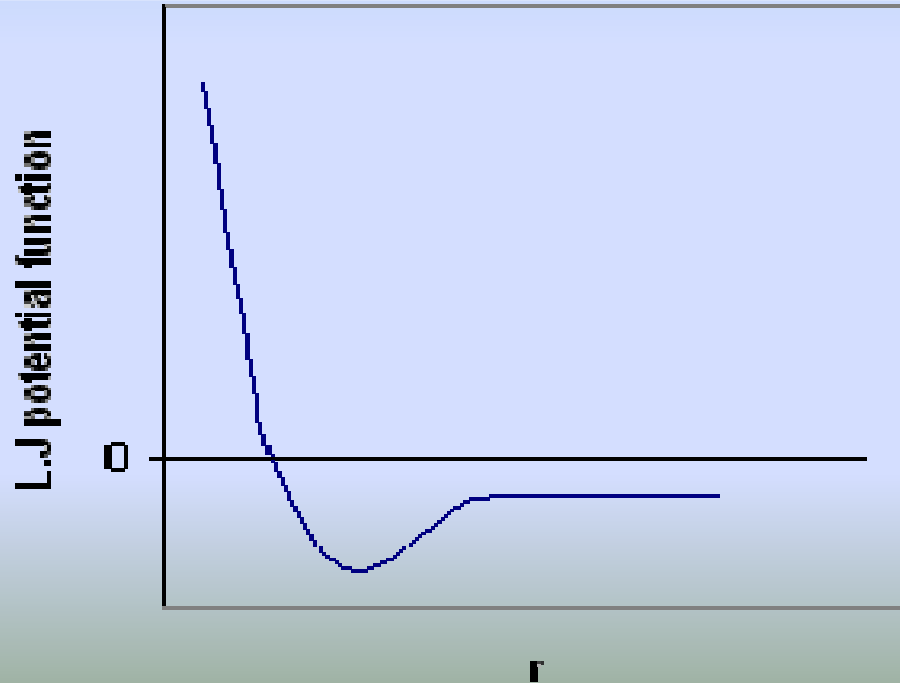
Lennard – Jones:

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

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

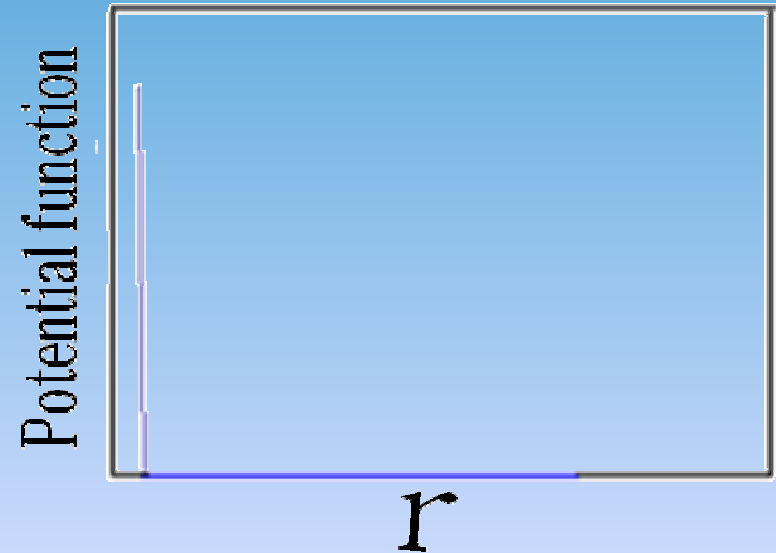
ترم مثبت یعنی بیانگر نیروهای دافعه $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$

ترم منفی یعنی بیانگر نیروهای جاذبه $-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6$



Hard sphere potential function:

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

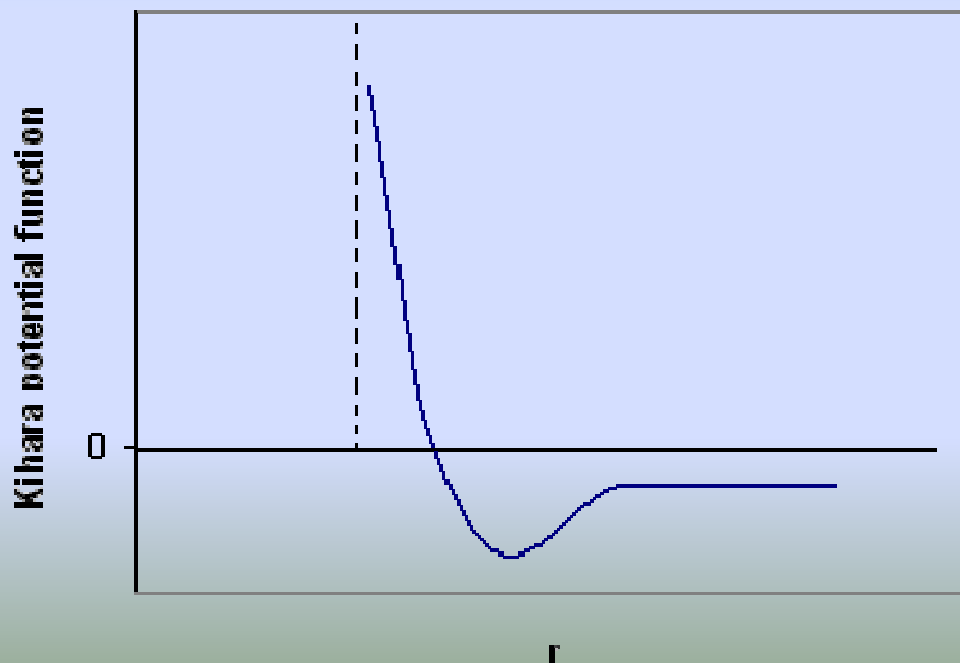


❖ این مدل ساده ترین شکل ارائه شده برای بیان تابع پتانسیل است که در آن مولکول ها بعنوان کره های سخت در نظر گرفته می شوند، به این معنی که فرض می شود زمانی که دو کره به یکدیگر نچسبیده اند بین آنها نیروی بین مولکولی وجود ندارد و لذا تابع پتانسیل برابر با صفر است.

❖ زمانی که دو کره به یکدیگر چسبیدند تابع پتانسیل برابر با بینهایت فرض می شود. در این حالت فاصله ی مراکز دو مولکول برابر با سیگما در نظر گرفته می-شود.

Kihara potential function:

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



مزیت این مدل :
بیان میکند که فاصله بین دو ذره از
مقداری برابر با $2a$ کمتر نخواهد
شد.

Stockmayer:

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

در این تئوری، مولکول های دوقطبی - دوقطبی نیز در نظر گرفته شده است و ترم برای لحاظ این تأثیرات است. بگونه ای که برابر با ممان دوقطبی و تابعی از زاویه است.

روش بدست آوردن پارامتر مدل های گفته شده:

می توان به دو روش زیر اشاره نمود.

1- استفاده از معادله ی ویریا

2- استفاده از خواص انتقالی (Transport property)

استفاده از خواص انتقالی (Transport property)

به خواصی مانند : μ, K, 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.

Virial Coefficients from Corresponding – States Correlations

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

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

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

The Pitzer-Tsonopoulos Correlation

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

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} \quad P_R = \frac{P}{P_c} \quad T_R = \frac{T}{T_c}$$

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

چون انتگرال بالا یک انتگرال معین است لذا در محاسبه مقدار $\frac{r}{\sigma}$

انتگرال به جای B^* حدود انتگرال قرار داده می شود و در نتیجه فقط تابعی از

$$B^* = B^* \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right) \quad \text{خواهد بود یعنی:}$$

$$B = B \left(\frac{\varepsilon}{KT}, \sigma^3 \right) \quad \text{و در نتیجه خواهیم داشت:}$$

دلیل نتیجه گیری بالا اینست که B تابعی از T^* و لذا تابعی از T است و همچنین تابعی از $SIGMA$ است، به این دلیل که 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 (##) 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 اخیر بیان می کند که ضریب دوم ویریل 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 1962 فردی به نام McGlashan ارائه نمود که در قالب معادله-ی 5-58 بیان شده است.

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

combining rule

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$$

$$V_C \propto \sigma^3$$

$$\Rightarrow V_{Cij} = \frac{1}{2} \left(V_{Ci}^{1/3} + V_{Cj}^{1/3} \right)^3$$

$$\frac{\varepsilon}{K} \propto T_C$$

$$b \propto V_C$$

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

$$\frac{\varepsilon_{ij}}{k} = \left(\frac{\varepsilon_i}{k} \cdot \frac{\varepsilon_j}{k} \right)^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij})$$

$$\Rightarrow T_{cij} = \left(T_{ci} T_{cj} \right)^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij})$$

در روابط بالا k_{ij} پارامتر تصحیح کننده به حساب می-آید.

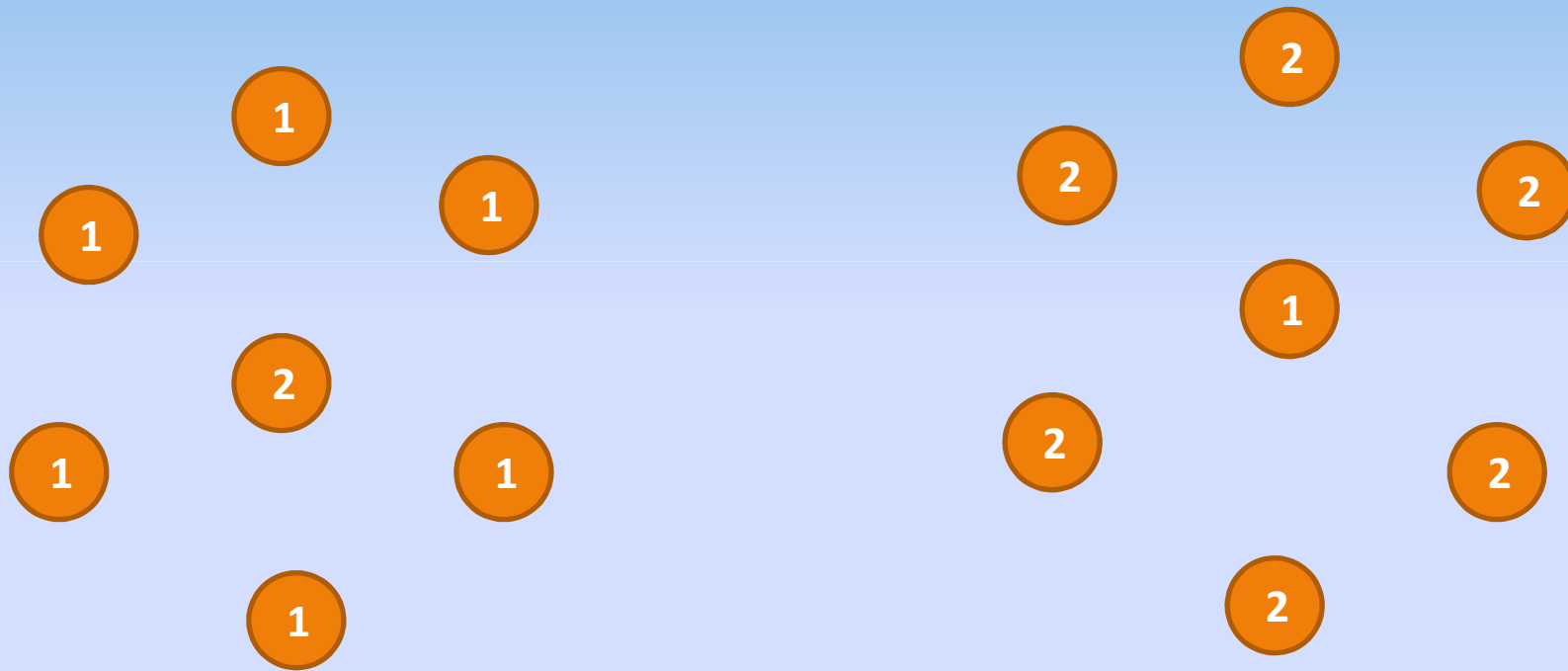
انجام محاسبات تعادلات فازی با ضرائب ویريال

انجام محاسبات تعادلات فازی نیاز به محاسبه فیوگاسیته دارد.
برای محاسبه فیوگاسیته نیز باید ضریب دوم ویريال در مخلوط را به دست آوریم.

معادله 5-28 رابطه بین ضریب فیوگاسیته و ضرائب معادله ویريال را بیان می نماید.

$$\ln \phi_i = \frac{2}{v} \sum y_i B_{ij} + \frac{3}{2v^2} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m C_{ijk} y_j y_k - \ln Z_{mix}$$

$$\ln \phi_i = \frac{2}{v} \sum y_i B_{ij} + \frac{3}{2v^2} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m C_{ijk} y_j y_k - \ln Z_{mix}$$



Local Composition

$$C_{mix} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m y_k y_i y_j C_{ijk}$$

$$Z_{mix} = 1 + \frac{B_{mix}}{v} + \frac{C_{mix}}{v^2}$$

$$B_{mix} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j B_{ij}$$

با فرض یک مخلوط دوجزیبی و داریم:

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

نظریه حالت های متناظر:

برای دست آوردن نیاز به محاسبه B_{mix} و C_{mix} و برای محاسبه آنها نیاز به دست آوردن B_1 و B_2 و B_{12} است که از نظریه حالت های متناظر به دست می-آیند.

$$\frac{B_1 P_{C1}}{RT_{C1}} = F^0 \left(\frac{T}{T_{C1}} \right) + \omega F^{(1)} \left(\frac{T}{T_{C1}} \right) \quad (\text{معادلات 5-68 تا 5-70})$$

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

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

برای به دست آوردن B_2 نیز مشابه B_1 عمل می شود

برای به دست آوردن B_{12} پیشنهادات زیر وجود دارد:

$$B_{12} = \frac{1}{2} (B_1 + B_2)$$

1- استفاده از معادله ی 5-61 :

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

$$B_{12} = \sqrt{B_1 B_2} (1 - k_{12})$$

2- استفاده از

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

$$T_{12} = (T_{c1} T_{c2})^{\frac{1}{2}} \quad V_{c12} = \frac{1}{8} \left(V_{c1}^{\frac{1}{3}} + V_{c2}^{\frac{1}{3}} \right)^3$$

$$Z_{c1} = \frac{Z_{c1} + Z_{c2}}{2} \quad P_{c12} = \frac{Z_{c12} RT_{c12}}{V_{c12}}$$

آنگاه V_c و $T_c P_c Z_c$ را در معادلات 5-68 ، 5-69 و 5-70 جایگذاری نموده و B_{12} را بدست می آوریم:

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

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

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

combining rule & mixing rule

$$\sigma_{mix}^3 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j \sigma_{ij}^3$$

اگر داشته باشیم:

$$\varepsilon_{mix} \sigma_{mix}^3 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j \sigma_{ij}^3 \varepsilon_{ij}$$

و معادله حالت مفروض، SRK باشد

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)} \quad \text{(SRK-EQS)}$$

$$Z = \frac{Pv}{RT} = \frac{v}{v - b} - \frac{a(T)}{RT(v + b)} \quad \text{(SRK-EQS)}$$

طبق معادله حالت گفته شده $b \propto V_c$ می باشد، بنابراین

$$b \propto V_c \propto \sigma^3$$

و **mixing rule** نوشته شده برای **b** مشابه خواهد بود.

$$b_{mix} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j b_{ij} \quad \text{یعنی:}$$

بدست آوردن b_{12}

combining rules:
$$\begin{cases} \sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \\ \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \end{cases}$$
 با توجه به اینکه :

است و در نتیجه خواهیم داشت: ³

$$b_{12} = \left(\frac{b_1^{\frac{1}{3}} + b_2^{\frac{1}{3}}}{2} \right)^3$$

برای به دست آوردن پارامتر a

- به معادله حالت SRK برمی گردیم. با توجه به ترم دوم این معادله واحد پارامتر a باید (J/mol) (واحد حجم) باشد
از طرفی J/mol واحد ϵ است

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)}$$

بنابراین خواهیم داشت:

$$a \propto RT_C (V_C) \propto \epsilon \sigma^3 \rightarrow a_{mix} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j a_{ij}$$

RK-EQS

$$Z = \frac{v}{v - b} - \frac{aR^{\frac{1}{2}}}{R^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} (v + b)}$$

در این معادله نیز $b \propto V_c \propto \sigma^3$ و بنابر این b_{RK} مشابه b_{SRK} خواهد بود اما a_{RK} با a_{SRK} متفاوت خواهد بود.

$$a \propto \varepsilon^{\frac{3}{2}} \sigma^3 \Rightarrow a^{\frac{2}{3}} \propto \varepsilon \sigma^2 \Rightarrow \varepsilon \propto \frac{a^{\frac{2}{3}}}{\sigma^2} \rightarrow \varepsilon \propto \frac{a^{\frac{2}{3}}}{b^{\frac{2}{3}}}$$

با جایگذاری عبارت

$$\varepsilon \propto \frac{a^{\frac{2}{3}}}{b^{\frac{2}{3}}}$$

در رابطه زیر:

$$\varepsilon_{mix} \sigma_{mix}^3 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j \sigma_{ij}^3 \varepsilon_{ij}$$

خواهیم داشت:

$$\frac{a_{mix}^{\frac{2}{3}}}{b_{mix}^{\frac{2}{3}}} b_{mix} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j \frac{a_{ij}^{2/3}}{b_{ij}^{2/3}} b_{ij} \Rightarrow a_{mix}^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j a_{ij}^{\frac{2}{3}} b_{ij}^{\frac{1}{3}}}{b_{mix}^{\frac{1}{3}}} \right)$$

$$\frac{a_{mix}^{\frac{2}{3}}}{b_{mix}^{\frac{2}{3}}} b_{mix} = \sum \sum y_i y_j \frac{a_{ij}^{2/3}}{b_{ij}^{2/3}} b_{ij} \Rightarrow a_{mix}^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{\sum \sum y_i y_j a_{ij}^{\frac{2}{3}} b_{ij}^{\frac{1}{3}}}{b_{mix}^{\frac{1}{3}}} \right)$$

$$\Rightarrow a_{mix} = \left(\frac{\sum \sum y_i y_j a_{ij}^{\frac{2}{3}} b_{ij}^{\frac{1}{3}}}{b_{mix}^{\frac{1}{3}}} \right)^{\frac{3}{2}}$$

معادله اخیر در سال
1987 توسط Kwak
به اثبات رسید.

نتیجه: اصل mixing rule ها بر روی پارامترهای تابع
پتانسیل یعنی ϵ, σ نوشته می شود و سپس با در نظر گرفتن
ابعاد و تناسب ها a و b مخلوط به دست می آیند.

PR-Eos:

$$\text{For mixture : } \begin{cases} \varepsilon \sigma^3 = \sum \sum x_i x_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 & \text{volume * energy} \\ \sigma^3 = \sum \sum x_i x_j \sigma_{ij}^3 & \text{volume} \end{cases}$$

$$\alpha(T) = a(T_c) \propto T$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)}$$

$$a(T) = \left[1 + \beta \left[1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right] \right]^2$$

$$a \propto (V_c \cdot RT)$$

$$a \propto (\sigma^3 \cdot \varepsilon)$$

$$a \propto \sum \sum x_i x_j a_{ij}(T)$$

$$\chi(T) = a(T_c) \cdot \left[(1 + \beta^2 + 2\beta) + \frac{\beta^2}{T_c} T + \left(-\frac{2\beta^2}{\sqrt{T_c}} - \frac{2\beta}{\sqrt{T_c}} \right) \sqrt{T} \right]$$

$$a(T) = A + BT + c\sqrt{T}$$

$$B \propto \sigma^3 \rightarrow B = \sum \sum x_i x_j B_{ij}$$

$$\left. \begin{array}{l} c \propto \sigma^3(\varepsilon)^{\frac{1}{2}} \\ c^2 \propto \sigma^6(\varepsilon) \end{array} \right\} \rightarrow \varepsilon \propto \frac{c^2}{\sigma^6}, \quad \varepsilon \propto \frac{c^2}{b^2}$$

$$\frac{c^2}{b^2} \cdot b = \sum \sum x_i x_j \frac{c_{ij}^2}{b_{ij}^2} b_{ij}$$

$$c = \left[b \sum \sum x_i x_j \frac{c_{ij}^2}{b_{ij}} \right]^{\frac{1}{2}}$$



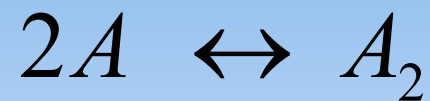
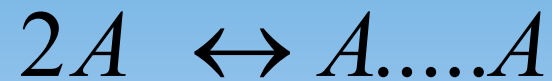
Strong Dimerization

❖ 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 متان، اتان و

❖ موادی مانند الکل، آب، اسید استیک نیز هستند که تشکیل کمپلکس داده و در نتیجه تعداد کل مول ها تغییر می-نماید.

strong Dimerization



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

■ اگر 1 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 $\alpha/2$ خواهد بود. بنابراین تعداد کل مول ها تغییر خواهد نمود و دیگر برابر با 1 مول نخواهد بود.

■ با تغییر تعداد کل مول ها، کسر مولی ها نیز تغییر می کند و کسر مولی A از مقدار 1 در قبل از واکنش به مقدار

$$y_A = \frac{1 - \alpha}{1 - \frac{\alpha}{2}}$$

خواهد رسید

یافتن مقدار α

قدم بعدی یافتن مقدار α از ثابت تعادل و رابطه 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: $\hat{\phi}_i = 1$

$$\hat{\phi}_i = 1 \quad \Rightarrow \quad \left. \begin{aligned} K &= \frac{y_{A2}}{y_A^2} \left(\frac{P_0}{P} \right) = \frac{\frac{\alpha/2}{1-\alpha/2}}{\left(\frac{1-\alpha}{1-\alpha/2} \right)^2} \left(\frac{P_0}{P} \right) \\ \ln K &= \frac{-\Delta G^0}{RT} \end{aligned} \right\} \text{در نتیجه } \alpha \text{ به دست می آیند}$$

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 1 و حل شونده جامد را جزء 2 فرض نمائیم داریم:

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

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

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

- بنابراین:

$$y_2 P \hat{\phi}_2^{SCF} = \hat{f}_2^{pure\ solid} = P_2^{sat} \phi_2^{sat} \exp \left[\int_{P_2^{sat}}^P \frac{v_2^{solid}}{RT} dP \right]$$

- 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.

حلالیت مایعات در گازهای فشرده

solubilities of liquids in compressed gas

- در این حالت نیز، گاز متراکم بعنوان جزء 1 و حل شونده بعنوان جزء 2 در نظر گرفته می شود و تعادلات فازی با روش حل می شود.

$$\hat{f}_1^{vap} = \hat{f}_1^{liquid} \Rightarrow Py_1\hat{\phi}_1 = x_1\gamma_1f_1^0$$

$$\hat{f}_2^{vap} = \hat{f}_2^{liquid} \Rightarrow Py_2\hat{\phi}_2 = x_2\gamma_2f_2^0$$

- چون برای گاز حالت خاص مایع وجود ندارد، از قانون هنری استفاده می کنیم اما چون برای جزء 2 حالت خالص مایع وجود دارد از قانون لوئیس رندال برای محاسبه فیوگاسیته حالت ایده آل آن استفاده می نمائیم.

- برای محلول ایده آل فیوگاسیته جزء i در داخل محلول برابر است با فیوگاسیته جزء خالص در همان دما و فشار محلول در جزء مولی آن ماده که به نام قانون لوئیس-راندال معروف است.

قانون لوئیس :

زمانی می توان برای محاسبه فوگاسیته یک جزء در یک محلول استفاده کرد که محلول از آن جزء غلیظ باشد، یعنی جزء مولی آن ماده به سمت 1 میل کند.

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

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

- ماده ای مانند NaCl تنها تا 30 gr در آب حل می شود و لذا حالت خالص آن جامد است یا CO₂ همواره در حالت گازیست. بنابراین چون برای این مواد نمی-توانیم فشار بخار تعریف کنیم، ناگزیر باید قانون هنری را برای آنها تعریف نمائیم.

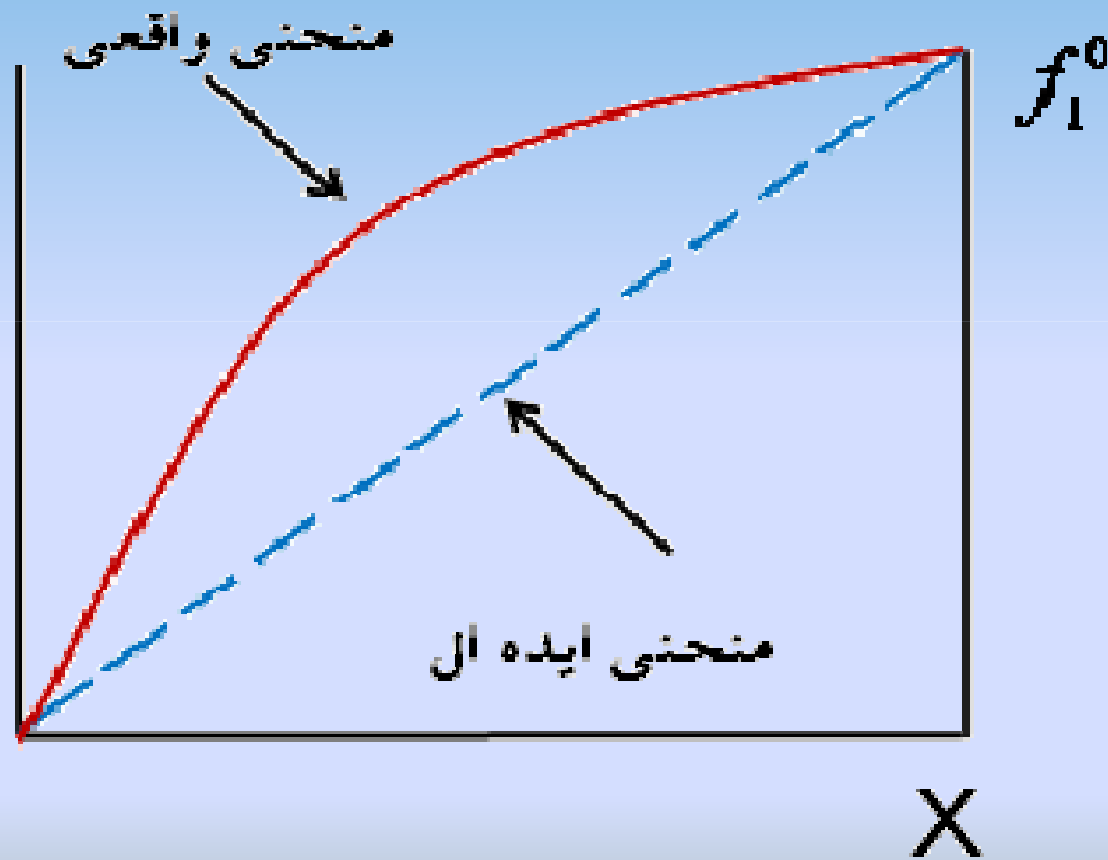
- در مورد ترکیباتی مانند متانول در آب که حالت خالص مایع آن موجود است، از قانون لوئیس رندال استفاده می شود. یعنی:

$$\hat{f}_1 = x_1 \gamma_1 f_1^0$$

- اگر منحنی حلالیت متانول در آب ترسیم شود، مشاهده می شود که وقتی میل می کند، منحنی واقعی مماس بر منحنی ایده آل می شود و در نتیجه:

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

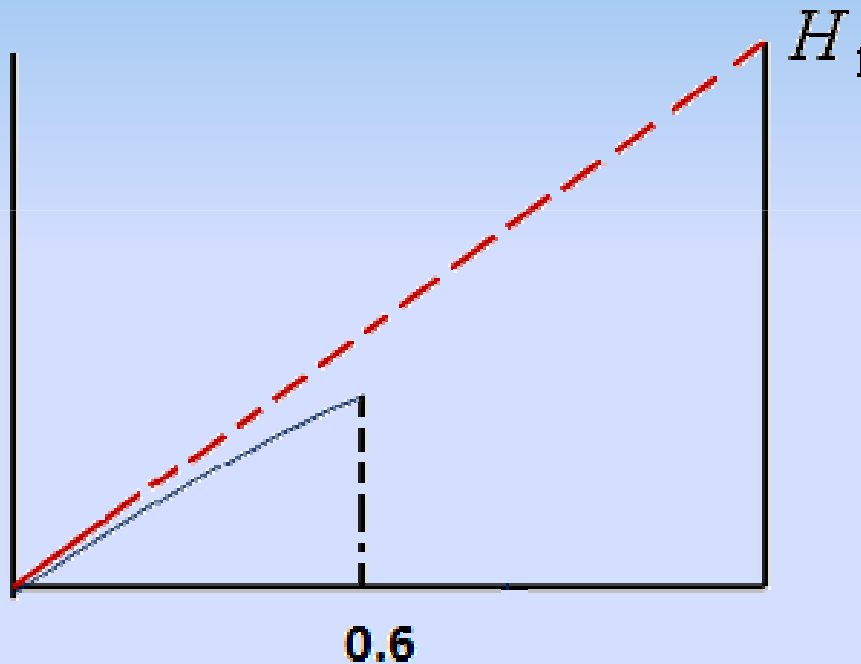
سیستم آب - متانول



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

و داریم :

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



پس به طور خلاصه می توان گفت:

$$Lewis : \begin{cases} x_{1 \rightarrow 1} \\ \gamma_{1 \rightarrow 1} \end{cases} ; Henry : \begin{cases} x_1 \rightarrow 0 \\ \gamma_1 \rightarrow 1 \end{cases}$$

$$f_1^0 = \left. \frac{df_1}{dx_1} \right|_{x_1 \rightarrow 1} ; H_1 = \left. \frac{df_1}{dx_1} \right|_{x_1 \rightarrow 0}$$

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

$$\hat{f}_1^{vap} = \hat{f}_1^{liquid} \Rightarrow Py_1\hat{\phi}_1 = H_1x_1\gamma_1 \exp\left[\int_{P_1^{sat}}^P \frac{v_1^\infty}{RT}dP\right]$$

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

البته با توجه به این که جزء 2 حالت سنگین دارد، بعید به نظر می رسد که فشاربخار آن، آنقدر بالا باشد که ایده-آل در نظر گرفته شود.

یعنی: $\phi_2^{sat} \neq 1$

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