

یک مدل مخلوط ساده برای سیالات با پیوند هیدروژنی بر اساس نظریه شیمیایی

سید فؤاد آقامیری

استادیار

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه اصفهان

حمید مدرس

استادیار

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

حسن طوبی

پژوهشگر

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه ایلوی نویز

غلامعلی منصور

استاد

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه ایلوی نویز

چکیده

در این مقاله یک نظریه شیمیایی فراگیر برای یک سیال خالص که مولکول‌های آن قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی را دارند، ارائه شده و به کمک آن تابع توزیع گونه‌های ناشی از همبستگی شیمیایی^۱ به صورت تحلیلی به دست آورده می‌شود. این نظریه با مدل مخلوط وان در والس ترکیب و محاسبات تعادل مایع - بخار برای تعدادی مخلوط دوتایی الکل - هیدروکربن انجام می‌شود. نتایج حاصل بهبود قابل ملاحظه‌ای را نسبت به مدل وان در والس نشان می‌دهند.

A Simple Mixture Model for Hydrogen-Bonded Fluids Based on Chemical Theory

S. F. Aghamiri

Assistant Professor

Chemical Engineering Department

University of Isfahan

H. Modarress

Assistant Professor

Chemical Engineering Department

Amirkabir University of Technology

G.A. Mansoori

Professor

Chemical Engineering Department

University of Illinois at Chicago

H. Touba

Researcher

Chemical Engineering Department

University of Illinois at Chicago

Abstract

In this work a simple and generalized chemical theory is introduced for a pure associating fluid. Using this theory distribution function of associated species can be analytically obtained. This model is combined with the Van der Waals mixing model and VLE calculations have been done for Binary mixtures. The results demonstrate a significant improvement with respect to the Von der Waals

۱- مقدمه

خواص ترمودینامیکی یک ماده خالص که پیوند هیدروژنی میان مولکول‌های آن برقرار است کاملاً متفاوت از موادی با جرم مولکولی مشابه ولی فاقد پیوند هیدروژنی است [۱]. این مواد که سیالات همبسته نامیده می‌شوند، دارای فشار بخار بالا بوده و سبب امتزاج ناپذیری جزئی در مخلوط با موادی می‌شوند که قادر به تشکیل پیوندی هیدروژنی نیستند [۲]. نیروهای میان کنش ناشی از پیوند هیدروژنی که معمولاً به میان کنش شیمیایی شناخته می‌شوند، از میان کنش‌های فیزیکی و یا وان در والس قوی‌تر هستند [۱]. عبارت میان کنش شیمیایی اشاره به تشکیل گونه‌های مولکولی دارد که از کنار هم قرار گرفتن یا پیوستن تعدادی مولکول منفرد (مونومر) بوجود می‌آیند. تشکیل این گونه اولین بار توسط دولزاک [۳] مورد توجه قرار گرفت. بنابر نظریه وی رفتار غیر ایده‌ال سیال‌هایی با قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی در صورت دانستن نوع و مقدار گونه‌های ناشی از همبستگی شیمیایی قابل پیش‌بینی است. این نظریه که نظریه شیمیایی نامیده می‌شود توسط تعداد زیادی از محققین دنبال و توسعه یافته است [۴-۱۰].

در مقاله حاضر یک نگرش جامع از دیدگاه نظریه شیمیایی برای یک سیال خالص همبسته ارائه و معادلات به دست آمده در خصوص کسر مولی گونه‌های ناشی از همبستگی شیمیایی برای چند حالت خاص و به طور تحلیلی حل می‌شوند. این نتایج به منظور یافتن تابع توزیع گونه‌های ناشی از همبستگی شیمیایی به کار گرفته می‌شوند. در ادامه نظریه شیمیایی ارائه شده در این مقاله با مدل مخلوط وان در والس (که اساساً برای سیستم‌های است که در آن همبستگی شیمیایی وجود ندارد) ترکیب شده و نشان داده می‌شود در صورتی که یکی از سازندگان مخلوط، سیال همبسته باشد، روابط انرژی گیبس اضافی و معادلات ضرایب اکتیویته چگونه تغییر می‌کنند. در فصل پنجم با استفاده از روابط به دست آمده در این مقاله محاسبات تعادل مایع-بخار برای ۹ مخلوط دوتایی الکل-هیدروکربن انجام می‌گیرد.

۲- نظریه شیمیایی همبستگی مولکولی (پیوند هیدروژنی)

مطابق نظریه شیمیایی وجود پیوند هیدروژنی (همبستگی شیمیایی) در یک سیال خالص سبب پدید

آمدن گونه‌های تجمعی مولکولی شامل دو یا چند مولکول منفرد (مونومر) می‌گردد. در صورتی که به ازای هر مولکول از سیال خالص p حداقل دو مکان جهت پیوند هیدروژنی وجود داشته باشد، می‌توان تشکیل گونه‌های تجمعی مولکولی را توسط دسته معادلات زیر نشان داد [۱۱ و ۱۲]:

$$p_i - 1 + p_j \Leftrightarrow k_i \Rightarrow p_i \quad i = 2, 3, \dots \quad (1)$$

که p_i گونه تجمعی مولکولی شامل i مولکول منفرد از سیال خالص p بوده و K_i ثابت تعادل واکنش تشکیل گونه i تایی مطابق معادله (۱) می‌باشد. در حقیقت براساس معادله (۱)، یک سیال خالص همبسته یک مخلوط از گونه‌های حقیقی منفرد و یا بالاتر است. مجموع تعداد مول حقیقی این گونه‌ها با n_{total}^T نشان داده شده و به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$n_{total}^T = n^T_1 + n^T_2 + n^T_3 + \dots = \sum_{i=1}^{La} n^T_i \quad (2)$$

که در آن n^T_i تعداد مول گونه p_i بوده و La نشان دهنده حد گسترش همبستگی شیمیایی در میان مولکول‌های P می‌باشد. همچنین کل تعداد مول موجود در سیستم در غیاب هر گونه همبستگی شیمیایی n_{total}^A که در واقع تعداد مول مولکول‌های منفرد p می‌باشد و به صورت زیر بیان می‌گردد:

$$n_{total}^A = n^T_1 + 2n^T_2 + 3n^T_3 + \dots = \sum_{i=1}^{La} i n^T_i \quad (3)$$

در صورتی که طرفین روابط (۲) و (۳) بر n_{total}^T تقسیم شوند نتایج زیر به ترتیب به دست می‌آیند:

$$1 = X^T_1 + X^T_2 + X^T_3 + \dots = \sum_{i=1}^{La} X^T_i \quad (4)$$

$$n_{total}^A / n_{total}^T = X^T_1 + 2X^T_2 + 3X^T_3 + \dots = \sum_{i=1}^{La} i X^T_i \quad (5)$$

که در روابط فوق X^T_i کسر مولی حقیقی گونه p_i بوده و به صورت تعریف می‌گردد:

$$X_i^T = n_i^T / n_{total}^T \quad (6)$$

نسبت $(n_{total}^A / n_{total}^T)$ معیاری از گسترش همبستگی شیمیایی در سیستم است. این نسبت در غیاب هرگونه همبستگی شیمیایی ($La=1$) برابر با واحد بوده و در حالت همبستگی کامل ($La \rightarrow \infty$) به سمت بی نهایت میل می کند.

ثابت تعادل دست واکنش (۱) بر حسب کسر مولی حقیقی گونه های شرکت کننده در تعادل به صورت زیر نوشته می شود:

$$K_i = X_i^T \gamma_i / (X_{i-1}^T \gamma_{i-1} X_1^T \gamma_1) \quad i = 1, 2, \dots, La \quad (7)$$

که γ_i ضریب فعالیت شیمیایی گونه pi است. از ترکیب معادلات (۱) و (۷) و بازآرایی آنها و تعمیم معادله حاصل روی تمام گونه های موجود می توان کسر مولی حقیقی گونه pi را به صورت زیر به دست آورد:

$$X_i^T = \prod_{j=2}^{i-1} (K_j) (X_1^T \gamma_1)^i / \gamma_i \quad i = 1, 2, \dots, La \quad (8)$$

با قرار دادن معادله (۸) در (۴) و (۵) روابط زیر به ترتیب به دست می آیند:

$$\sum_{i=1}^{La} \left[\prod_{j=2}^{i-1} (K_j) (X_1^T \gamma_1)^i / \gamma_i \right] = 1 \quad (9)$$

$$n_{total}^A / n_{total}^T = \sum_{i=1}^{La} i \cdot \left[\prod_{j=2}^{i-1} (K_j) (X_1^T \gamma_1)^i / \gamma_i \right] \quad (10)$$

با دانستن چگونگی تغییرات کمیت های $(\gamma_i)^i / \gamma_i$ و K_j با درجه همبستگی شیمیایی (تعداد مونومرهای موجود در هر گونه) می توان معادله (۹) و (۱۰) را برای X_1^T و نسبت $n_{total}^A / n_{total}^T$ حل نمود. حل این معادلات در حالت کلی و بدون یاری جستن از فرض های ساده کننده، به صورت عددی میسر می باشد.

از آنجایی که ما علاقمند به پاسخ های تحلیلی هستیم، در آنچه که به دنبال می آید، تعدادی از حالت های خاص و مهم که امکان حل تحلیلی معادلات (۹) و (۱۰) وجود دارد بررسی می گردند. قبل از پرداختن به این حالت های

خاص لازم است کمیت $(\gamma_i)^i / \gamma_i$ مطالعه شود. این کمیت در حالت کلی تابع درجه حرارت و فشار سیستم علاوه بر کسرهای مولی گونه های حقیقی موجود در سیستم است. از آنجایی که در یک سیال خالص کسر مولی گونه های موجود تابعی از درجه حرارت و فشار سیستم می باشد، می توان نتیجه گرفت که نسبت $(\gamma_i)^i / \gamma_i$ نیز تنها تابعی از درجه حرارت و فشار سیستم بوده و با تابعی به صورت زیر می تواند نشان داده شود:

$$(\gamma_i)^i / \gamma_i \equiv \Lambda^{i-1} (T, P) \quad (11)$$

۲-۱- مدل گونه منفرد - گونه دوتایی ($La=2$)

در این حالت تنها یک ثابت تعادل (k_2) داریم و فقط گونه های دوتایی تشکیل می گردند. بنابر این معادلات (۹) و (۱۰) بعد از ترکیب با معادله (۱۱) به ترتیب به صورت زیر ساده می گردند:

$$X_1^T + k_2 (T) \Lambda (T, P) [X_1^T]^2 = 1 \quad (12)$$

$$n_{total}^A / n_{total}^T = X_1^T + 2K_2 (T) \Lambda (T, P) [X_1^T]^2 \quad (13)$$

معادله (۱۲) را می توان برای X_1^T حل نمود که پاسخ زیر را به ما خواهد داد:

$$X_1^T = \{-1 + [4K_2 (T) \Lambda (T, P)]^{1/2}\} / [2K_2 (T) \Lambda (T, P)] \quad (14)$$

از ترکیب روابط (۸)، (۱۱) و (۱۴) کسر مولی گونه دوتایی به صورت زیر به دست می آید:

$$X_2^T = \{-1 + [1 + 4K_2 (T) \Lambda (T, P)]^{1/2}\}^2 / [4K_2 (T) \Lambda (T, P)] \quad (15)$$

هم چنین با جایگذاری معادله (۱۴) در معادله (۱۳) نسبت $n_{total}^A / n_{total}^T$ به شرح زیر به دست می آید:

$$n_{total}^A / n_{total}^T = \{0.5 + [0.25 + k_2 (T) \Lambda (T, P)]^{1/2}\}^2 + [1 + 4k_2 (T) \Lambda (T, P)]^2 / 2k_2 (T) \quad (16)$$

مدل فوق در بررسی رفتار اسیدهای کربوکسیلیک به

نشان داده است که گونه سه تایی، گونه غالب در مخلوط های الکل - هیدروکربن است [۱۴].

۲-۳- مدل ثابت های تعادل برابر

$(K_2=K_3=... K_j=K)$

معادلات (۹) و (۱۰) برای مواردی که حد همبستگی (La) بزرگتر از ۳ است، می توانند به روش های ارائه شده در فوق حل شوند. یک حالت خاص آن است که تمامی ثابت های تعادل با هم برابر باشند. در این صورت معادلات (۹) و (۱۰) به شکل زیر ساده می شوند:

$$1 = \sum_{i=1}^{La} [K(T) \wedge (T,P)]^{i-1} (X^{T_1}) \quad (22)$$

$$n^A_{total} / n^T_{total} = \sum_{i=1}^{La} i \cdot [K(T) \wedge (T,P)]^{i-1} (X^{T_1})^i \quad (23)$$

معادله (۲۲) برای X^{T_1} می تواند حل شده و پاسخ زیر را خواهد داد:

$$X^{T_1} [1 - (\kappa X^{T_1})^{La}] / (1 - \kappa X^{T_1}) = 1 \quad (24)$$

که برای سادگی $\kappa \equiv K(T) \wedge (T,P)$ در نظر گرفته شده است. در صورتی که حد همبستگی به سمت بی نهایت میل کند $(La \rightarrow \infty)$ معادله (۲۴) برای X^{T_1} به شکل زیر ساده تر می گردد:

$$X^{T_1} = 1 / (1 + \kappa) \quad (25)$$

و در این حالت نسبت $n^A_{total} / n^T_{total}$ به شرح زیر به دست می آید:

$$n^A_{total} / n^T_{total} = 1 + \kappa \quad (26)$$

لازم به ذکر است در استخراج معادله (۲۵) $(\kappa X^{T_1}) < 1$ فرض شده است باشد.

به عنوان یک نتیجه مهم از مدل فوق، تابع توزیع گونه های حقیقی پدید آمده از همبستگی شیمیایی (پیوند هیدروژنی) را می توان محاسبه کرد، که در بخش بعد به آن می پردازیم.

ویژه اسید استیک کاربرد دارد. بررسی های تجربی بخار اسید استیک نشان داده است که گونه دوتایی گونه غالبی است که در اثر پیوند هیدروژنی در میان مولکول های اسید استیک تشکیل می گردد [۱۳].

۲-۲- مدل گونه منفرد - گونه دوتایی - گونه سه تایی $(La=3)$

در این حالت دو ثابت تعادل K_2 و K_3 را داریم که می توانند مستقل از هم یا وابسته به یکدیگر باشند. از ترکیب روابط (۹) و (۱۰) با معادله (۱۱) و قرار دادن $La=3$ ، در دو معادله اول، نتایج زیر به ترتیب حاصل می شوند:

$$1 = X^{T_1} + K_2(T) \wedge (T,P) [X^{T_1}]^2 + K_2(T) K_3(T) [\wedge (T,P) X^{T_1}]^2 X^{T_1} \quad (17)$$

$$n^A_{total} / n^T_{total} = X^{T_1} + 2K_2(T) \wedge (T,P) [X^{T_1}]^2 + 3K_2(T) K_3(T) [\wedge (T,P) X^{T_1}]^2 X^{T_1} \quad (18)$$

که با حل معادله (۱۷)، کسر مولی حقیقی گونه منفرد X^{T_1} ، به شکل زیر به دست می آید:

$$X^{T_1} = (3K_3 \wedge) [(K_3 / K_2) [4.5 + 13.5 K_3 \wedge] - 2 + \sqrt{4 [3 (K_3 / K_2) - 1]^3 + [9 (K_3 / K_2) + 27 K_3 \wedge (K_3 / K_2) - 2]^2}]^{1/3} + [(K_2 / K_3) [4.5 + 13.5 K_3 \wedge] - 2 - \sqrt{4 [3 (K_3 / K_2) - 1]^3 + [9 (K_3 / K_2) + 27 K_3 \wedge (K_3 / K_2) - 2]^2}]^{1/3} - 1 \quad (19)$$

از ترکیب معادله (۱۸) با معادله (۱۱) می توان کسر مولی گونه های دوتایی و سه تایی را مطابق زیر به دست آورد:

$$X^{T_2} = K_2(T) \wedge (T,P) [X^{T_1}]^2 \quad (20)$$

$$X^{T_3} = K_2(T) K_3(T) [\wedge (T,P) X^{T_1}]^2 X^{T_1} \quad (21)$$

که در روابط فوق X^{T_1} با معادله (۱۹) داده می شود. همچنین با جایگذاری معادله (۱۹) در معادله (۱۸) نسبت $n^A_{total} / n^T_{total}$ به دست می آید. مدل فوق در بررسی رفتار الکل های خطی کاربرد دارد. اندازه گیری های تجربی

۳- تابع توزیع گونه‌های همبسته

ترکیب درصد گونه‌های حقیقی پدید آمده از همبستگی شیمیایی هنگامی که درجه همبستگی عدد بزرگی باشد، می‌تواند با یک تابع توزیع $\chi(I)$ نشان داده شود که در آن I درجه همبستگی شیمیایی است [۱۵] و [۱۶]. این تابع توزیع باید شرط زیر را دارا باشد:

$$\int_0^{\infty} \chi(I) dI = 1 \quad (27)$$

برای سیستمی که همبستگی شیمیایی آن با دسته معادلات (۱) نشان داده می‌شود، شکل زیر را می‌توان برای $\chi(I)$ معرفی کرد [۱۱]:

$$\chi(I) = \chi_0 \kappa^I [X_i^T]^{I+1} \quad (28)$$

که در آن χ_0 عامل بهنجارش بوده و با استفاده از معادله (۲۷) محاسبه می‌گردد. با استفاده از معادلات (۲۵)، (۲۷) و (۲۸) می‌توان عبارت زیر را برای $\chi(I)$ به دست آورد:

$$\chi(I) = -\ln[\kappa / (1 + \kappa)] [\kappa / (1 + \kappa)]^I \quad (29)$$

به عنوان کاربرد مطالب ارائه شده در این مقاله، در بخش بعد، مدل مخلوط واندروالس برای سیستم‌های غیر همبسته به سیستم‌های دوتایی گسترش خواهیم داد که در آنها یک سازنده سیال همبسته بوده (مولکول‌های آن توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی با یکدیگر را دارند) و سازنده دیگر غیر همبسته می‌باشد.

۴- مدل مخلوط واندروالس

تابع گیبس اضافی برای یک مخلوط دوتایی براساس مدل مخلوط واندروالس به شکل زیر نوشته می‌شود [۱۷]:

$$G^E = \sum_{p=1}^2 X_p^A a_{pp} / b_{pp} - a_m / b_m \quad (30)$$

که a_{pp} و b_{pp} پارامترهای معادله حالت واندروالس برای سازنده P می‌باشند. همچنین a_m و b_m پارامترهای معادله حالت واندروالس برای مخلوط هستند که اگر از پارامترهای برهم کنش ناپکسان صرف نظر شود، توسط معادلات زیر داده می‌شوند [۱۸]:

$$a_{1/2m} = X_1^A a_{11}^{1/2} + X_2^A a_{22}^{1/2} \quad (31)$$

$$b_m = X_1^A b_{11} + X_2^A b_{22} \quad (32)$$

در صورتی که یکی از سازندگان این مخلوط (به طور مثال سازنده شماره ۱) توانایی همبسته شدن را داشته باشد، مطابق نظریه همبستگی شیمیایی آن را باید یک مخلوط از گونه‌های حقیقی در نظر گرفت. در این حالت پارامترهای a_{11} و b_{11} در واقع بیانگر پارامترهای یک مخلوط بوده و می‌توانند توسط معادلات اختلاط واندروالس به روش زیر به پارامترهای گونه‌های حقیقی (گونه‌های پدید آمده بر اثر پیوند هیدروژنی) ربط داده شوند:

$$a_{11} = \left(\sum_{i=1}^{L_a} x_i^T a_{ii}^{1/2} \right)^2 \quad (33)$$

$$b_{11} = \sum_{i=1}^{L_a} x_i^T b_{ii} \quad (34)$$

که x_i^T ، a_{ii} و b_{ii} به ترتیب کسر مولی حقیقی و پارامترهای معادله حالت واندروالس برای گونه حقیقی i تایی می‌باشند. اگر حد همبستگی شیمیایی در این سیال، L_a ، به سمت بی نهایت میل کند، x_i^T می‌تواند با تابع توزیع $\chi(I)$ جایگزین شود. در نتیجه معادلات (۳۳) و (۳۴) به شکل زیر در می‌آیند:

$$a_{11} = \left(\int_0^{\infty} \chi(I) a_i(I)^{1/2} dI \right)^2 \quad (35)$$

$$b_{11} = \int_0^{\infty} \chi(I) b_i(I) dI \quad (36)$$

در مورد ارتباط میان $a_i(I)$ و $b_i(I)$ با درجه همبستگی شیمیایی میان مولکول‌های سازنده ۱، هیچگونه داده‌های تجربی در دسترس نیست. لذا به عنوان یک فرض می‌توان روابط زیر را پیشنهاد داد:

$$a_i(I) = a_0 \quad (37)$$

$$b_i(I)^{1/3} = b_0^{1/3} I \quad (38)$$

که a_0 و b_0 پارامترهای واندروالس برای گونه منفرد (مونومر) سازنده ۱ می‌باشند. با جایگذاری معادلات

که در روابط فوق

$$A_{12} = (b_{11} / RT) [(a_{11})^{1/2} / b_{11} - (a_{22})^{1/2} / b_{22}]^2 \quad (45)$$

$$A_{21} = (b_{22} / RT) [(a_{11})^{1/2} / b_{11} - (a_{22})^{1/2} / b_{22}]^2 \quad (46)$$

معادلات (۴۳) و (۴۴) به نام معادلات وانلار (van Laar) شناخته می‌شوند [۲۰]. در این بخش ۹ مخلوط دوتایی از الکل - هیدروکربن (الکل سیال همبسته است) برای محاسبه و مقایسه با داده‌های تجربی انتخاب می‌شوند. داده‌های تجربی تعادلی مخلوط و فشار بخار خالص سازندگان از مرجع [۲۱] انتخاب شده‌اند. نتایج محاسبات جدول (۱) تا (۹) آورده شده‌اند. این نتایج به صورت متوسط خطای مطلق در محاسبه فشار کل (ΔP) و متوسط خطای مطلق در محاسبه کسر مولی سازنده (۱) در فاز بخار (Δy_1^A) در مقایسه با مقادیر تجربی می‌باشند. این مقادیر خطا به شکل زیر تعریف می‌شوند:

$$\Delta P = (1/n_d) \sum_{n_d} (P_{exp} - P_{calc})_{nd} \quad (47)$$

$$\Delta y_1^A = (1/n_d) \sum_{n_d} (y_1^{A_{exp}} - y_1^{A_{calc}})_{nd} \quad (48)$$

n_d تعداد نقاط تجربی است برای هر همدمما است. هم چنین در این جدول‌ها نتایج مدل واندر والس برای یک مخلوط بدون در نظر گرفتن همبستگی شیمیایی میان مولکول‌های الکل ارائه شده است. مشاهده می‌شود که نتایج محاسبه شده براساس مدل پیشنهادی به نحو قابل ملاحظه‌ای نسبت به مدل واندر والس دقیق‌تر هستند. باید توجه کرد در محاسبه ثابت‌های واندر والس (a_{11}) و (b_{11})، برای سازنده همبسته (الکل) ما نیاز به پارامتر ζ داریم که با معادله (۴۱) داده شده است. در صورت وجود داده‌های تجربی قابل اعتماد برای $K(T)$ و $\Lambda(T, P)$ این پارامتر قابل محاسبه است. در هر حال به دلیل عدم دسترسی به داده‌هایی، پارامتر ζ به کمک داده‌های تعادلی تجربی به دست آورده می‌شود.

در جدول (۱۰) مقادیر عددی این پارامتر برای سازنده‌های همبسته به کار رفته در این محاسبات آورده شده‌اند. تغییرات جزئی مقادیر محاسبه شده برای ζ از یک مخلوط به مخلوط دیگر (وقتیکه برای هر دو مخلوط‌ها سیال همبسته یکسان است) می‌تواند به عدم دقت مدل واندر والس ربط داده شود. همچنین معادله (۴۱)

(۳۷) و (۳۸) در روابط (۳۵) و (۳۶) و نوشتن مجدد روابط حاصل در دمای بحرانی سازنده ۱، نتایج زیر برای a_{11} و b_{11} به دست آورده می‌شوند [۱۹ و ۱۱].

$$a_{11} = a_{1c} \quad (39)$$

$$b_{11} = b_{1c} \zeta^3 \quad (40)$$

که a_{1c} و b_{1c} پارامترهای واندر والس برای سازنده ۱ در نقطه بحرانی (با فرض عدم وجود پیوند هیدروژنی) بوده و ζ پارامتری است که به شکل زیر تعریف می‌گردد:

$$\zeta = \ln [\kappa_c / (1 + \kappa_c)] / \ln [\kappa / (1 + \kappa)] \quad (41)$$

که $\kappa_c \equiv \kappa_c(T_c, P_c)$ ، و با جایگذاری a_{11} و b_{11} به ترتیب از معادلات (۳۹) و (۴۰) در معادلات (۳۰) - (۳۲)، انرژی اضافی گیبس مولی برای یک مخلوط دوتایی که در آن سازنده (۱) سیال همبسته است، محاسبه می‌شود. کارآیی این بحث در بخش بعدی این مقاله با انجام محاسبات تعادلی مایع - بخار (VLE) برای تعدادی سیستم دوتایی که در آنها سازنده (۱) سیال همبسته است، نشان داده خواهد شد.

۵- محاسبات

در دسترس ترین داده‌های تجربی برای مخلوط‌ها، داده‌های تعادلی مایع - بخار (VLE) در فشار کم می‌باشند [۲۱]. شرایط تعادل بین فازهای مایع و بخار برای یک مخلوط دوتایی در دمای معین و فشارهای کم به صورت زیر بیان می‌شوند:

$$X_1^A \gamma_1 P^0_1 = y_1^A P \quad ; \quad X_2^A \gamma_2 P^0_2 = y_2^A P \quad (42)$$

که در آنها P فشار کل مخلوط بوده و x_p^A و y_p^A کسرهای مولی سازنده p به ترتیب در فاز مایع و بخار می‌باشند ($p = 1, 2$). همچنین γ_1 و γ_2 به ترتیب ضرایب فعالیت شیمیایی سازندگان ۱ و ۲ هستند که از معادله (۳۰) به دست آورده می‌شوند [۱۹].

$$\gamma_1 = \exp \{ A_{12} / [1 + (A_{12} / A_{21}) (x_1^A / x_2^A)]^2 \} \quad (43)$$

$$\gamma_2 = \exp \{ A_{21} / [1 + (A_{21} / A_{12}) (x_2^A / x_1^A)]^2 \} \quad (44)$$

وابستگی دمایی خفیفی را برای γ نشان می‌دهد که در نتایج جدول (۱۰) وجود ندارد، که این بدان دلیل است که داده‌های تجربی در محدوده باریکی از دما وجود داشته‌اند.

۶- نتیجه‌گیری

نظریه شیمیایی برای یک سیال خالص همبسته که پیوند هیدروژنی میان مولکول‌های آن وجود دارد، استفاده گردید و سپس به کمک معادلات کلی تعادلی و بقای جرم کسر مولی حقیقی گونه‌های ناشی از پیوند هیدروژنی به صورت تابعی از ثابت تعادل شیمیایی واکنش‌های زنجیره‌ای به دست آورده شد. برای سه حالت خاص حل تحلیلی معادلات کلی برای کسر مولی این گونه‌ها به همراه تابع توزیع آنها ارائه گردید. مدل مخلوط واندر والس با نظریه شیمیایی ارائه شده در این مقاله تلفیق و نتایج آن برای تعدادی از مخلوط‌های دوتایی الکل - هیدروکربن با مقادیر تجربی مقایسه گردید. با وجود سادگی مدل پیشنهادی نتایج حاصل بهبود قابل ملاحظه‌ای را نسبت به مدل واندر والس وقتی که اثر همبستگی شیمیایی در نظر گرفته نمی‌شود، نشان می‌دهد که بیانگر کارایی نظریه شیمیایی ارائه شده در کار حاضر می‌باشد. به عنوان ادامه کار فوق مطالعه روی سیستم‌هایی که در آنها بیش از یک سازنده سیال همبسته است و همچنین مخلوط‌های بالاتر از دوتایی پیشنهاد می‌شود.

حروف یونانی

γ	ضریب فعالیت شیمیایی
K	به توضیح معادله (۲۴) مراجعه گردد.
Λ	با معادله (۱۱) تعریف می‌شود.
χ	تابع توزیع گونه‌های ناشی از همبستگی شیمیایی

بالانویس‌ها

A	خاصیتی که با فرض عدم وجود هرگونه پیوند هیدروژنی اندازه‌گیری با محاسبه می‌شود.
T	خاصیتی که مربوط به گونه‌های حقیقی تشکیل شده در اثر پیوند هیدروژنی است.

جدول (۱) مخلوط دوتایی متانول (۱) - تتراکلروکربن (۲)

T (°C)	n_d	مدل واندر والس		کار حاضر	
		ΔP [mmHg]	Δy^A [-]	ΔP [mmHg]	Δy^A [-]
۲۰	۲۸	۴۷/۷	n.a.	۸/۳	n.a.
۳۵	۹	۱۰۰/۵	۰/۱۷۳۲	۸۱/۲	۰/۰۳۶۶
۴۰	۲۴	۱۱۴/۲	n.a.	۱۶/۱	n.a.
۵۵	۶	۲۲۷/۷	۰/۲۴۹۷	۲۳/۹	۰/۰۳۰۲

تعداد کل داده‌های تجربی = ۶۷

n.a. = داده‌های تجربی در دسترس نبود

نمادهای اختصاری

a, b	پارامترهای معادله واندر والس
G^E	انرژی گیبس اضافی
i	تعداد مونومرها در هر گونه ناشی از همبستگی شیمیایی
K	ثابت تعادل شیمیایی
La	حد همبستگی
n	تعداد مول
n_d	تعداد نقاط تجربی برای هر همدمای در هر مخلوط
p	ماده
P	فشار کل
P^0	فشار بخار
T	دما
x	کسر مولی

جدول (۲) مخلوط دوتایی متانول (۱) - سیکلوهگزان (۲)

T (°C)	n_d	مدل واندر والس		کار حاضر	
		ΔP [mmHg]	Δy^A [-]	ΔP [mmHg]	Δy^A [-]
۳۵	۴	۱۰۶/۱	۰/۲۵۵۸	۲۷/۶	۰/۰۴۹۳
۴۵	۶	۱۷۳/۱	۰/۲۲۷۴	۲۹/۶۴	۰/۰۴۳۳
۵۰	۷	۱۶۷/۶	۰/۱۹۸۰	۶۰/۲۴	۰/۰۳۴۸
۵۵	۱۱	۲۱۶/۵	۰/۲۷۰۴	۵۸/۲	۰/۰۵۹۷

تعداد کل داده‌های تجربی = ۲۸

جدول (۳) مخلوط دوتایی متانول (۱) - استون (۲)

کار حاضر		مدل واندروالس		n_d	T (oC)
Δy^A1	ΔP	Δy^A1	ΔP		
[-]	[mmHg]	[-]	[mmHg]		
۰/۰۱۶	۱/۹	۰/۰۲۸	۲/۷	۹	۲۰
۰/۰۰۸۷	۲/۵۲	۰/۰۱۷۳	۱۲/۴	۱۱	۳۵
۰/۰۰۶۷	۴/۰۱	۰/۰۲۹۲	۱۸/۳	۱۱	۴۵
۰/۰۰۶۷	۸/۵۴	۰/۰۱۵۳	۳۲/۳	۱۱	۵۵

تعداد کل داده های تجربی = ۴۲

جدول (۶) مخلوط دوتایی اتانول (۱) - نرمال هگزان (۲)

کار حاضر		مدل واندروالس		n_d	T (oC)
Δy^A1	ΔP	Δy^A1	ΔP		
[-]	[mmHg]	[-]	[mmHg]		
۰/۰۲۶۴	۲/۲	۰/۱۲۷۴	۲۰/۵	۱۵	۰
۰/۰۲۹۷	۲/۹	۰/۱۲۰۴	۳۳/۸	۱۹	۱۰
۰/۰۳۰۴	۳/۴	۰/۱۱۸۸	۵۳/۴	۱۹	۲۰
۰/۰۲۶۱	۳/۶	۰/۱۲۵۱	۷۶/۷	۱۹	۳۰
۰/۰۱۶۰	۸/۳	۱۳۹۳	۱۴۸/۵	۹	۴۵

تعداد کل داده های تجربی = ۸۱

جدول (۴) مخلوط دوتایی اتانول (۱) - تتراکلروکربن (۲)

کار حاضر		مدل واندروالس		n_d	T (oC)
Δy^A1	ΔP	Δy^A1	ΔP		
[-]	[mmHg]	[-]	[mmHg]		
n.a.	۲/۳۴	n.a.	۲۵/۲	۲۴	۲۰
۰/۰۱۱۵	۲/۸	۰/۱۳۰۷	۹۴/۲	۱۲	۴۵
۰/۰۰۶۹	۳/۸	۰/۱۹۸۰	۱۶۷/۶	۹	۵۰
۰/۰۱۰۶	۸/۳۹	۰/۱۳۰۴	۲۰۴/۳	۱۵	۶۵

تعداد کل داده های تجربی = ۶۱

n.a. = داده های تجربی در دسترس نبود

جدول (۷) مخلوط دوتایی پروپانول (۱) - تتراکلروکربن (۲)

کار حاضر		مدل واندروالس		n_d	T (oC)
Δy^A1	ΔP	Δy^A1	ΔP		
[-]	[mmHg]	[-]	[mmHg]		
۰/۰۱۹۴	۳/۴	۰/۰۷۸۴	۲۸/۳	۹	۲۰
۰/۰۱۸۵	۴/۳	۰/۰۸۳۶	۴۲/۹	۹	۳۰
۰/۰۱۰۸	۵/۰	۰/۰۹۵۰	۴/۴۴	۲۰	۳۵
۰/۰۳۳۰	۱۳/۰	۰/۰۷۳۳	۶۹/۹	۹	۴۰

تعداد کل داده های تجربی = ۴۷

جدول (۵) مخلوط دوتایی اتانول (۱) - سیکلوهگزان (۲)

کار حاضر		مدل واندروالس		n_d	T (oC)
Δy^A1	ΔP	Δy^A1	ΔP		
[-]	[mmHg]	[-]	[mmHg]		
۰/۰۲۴۰	۱/۱۴	۰/۱۶۷۸	۱۵/۵	۱۲	۰
۰/۰۲۸۲	۱/۵۱	۰/۱۷۲۲	۲۴	۱۹	۱۰
۰/۰۲۲۸	۲/۲۵	۰/۱۷۲۴	۴/۳	۱۹	۲۰
۰/۰۲۳۸	۳/۲۶	۰/۱۷۰۱	۶۴/۵	۱۷	۳۰
۰/۰۱۴۴	۹/۳۳	۰/۱۷۷۰	۱۵۸/۶	۱۵	۵۰

تعداد کل داده های تجربی = ۷۲

جدول (۸) مخلوط دوتایی پروپانول (۱) - بنزن (۲)

کار حاضر		مدل واندروالس		n_d	T (oC)
Δy^A1	ΔP	Δy^A1	ΔP		
[-]	[mmHg]	[-]	[mmHg]		
n.a.	۱/۴	n.a.	۱۰/۶	۹	۰
n.a.	۰/۴۹	n.a.	۱۵/۶	۹	۱۰
n.a.	۱/۷	n.a.	۲۵/۴	۹	۲۰
n.a.	۲/۲	n.a.	۳۸/۸	۹	۳۰
n.a.	۵/۵	n.a.	۶۱/۸	۹	۴۰
n.a.	۷/۳	n.a.	۸۸/۲	۹	۵۰

تعداد کل داده های تجربی = ۵۴

جدول (۱۰) پارامتر همبستگی ξ_1 ، برای مخلوط‌های توصیف شده در جدول‌های (۱) - (۹)

حل شونده	حلال	ξ_1
متانول		
تتراکلورورکربن		۱/۴۴۱
سیکلو هگزان		۱/۵۰۱
استون		۱/۲۴۱
متوسط مقادیر فوق		(۱/۳۹۴)
اتانول		
تتراکلورورکربن		۱/۳۲۷
سیکلو هگزان		۱/۳۷۹
نرمال هگزان		۱/۴۹۰
متوسط مقادیر فوق		(۱/۳۹۹)
۱ - پروپانول		
تتراکلورورکربن		۱/۲۶۰
بنزن		۱/۲۴۷
۱ و ۲ دی کلرواتان		۱/۱۸۴
متوسط مقادیر فوق		(۱/۲۳۰)

جدول (۹) مخلوط دوتایی پروپانول (۱) - دی کلرواتان (۲)

کار حاضر		مدل واندروالس		n_d	T (oC)
Δy^A_1	ΔP	Δy^A_1	ΔP		
[-]	[mmHg]	[-]	[mmHg]		
۰/۰۱۴۲	۴/۱	۰/۰۹۲۲	۵۰/۴	۹	۵۰
۰/۰۱۷۱	۵/۴	۰/۰۹۴۰	۷۸/۳	۹	۶۰
۰/۰۱۵۹	۰/۷۱	۰/۰۹۱۷	۱۰۳/۵	۹	۷۰
۰/۰۱۵۲	۷/۵	۰/۰۹۰۱	۱۳۵/۹	۹	۸۰

تعداد کل داده‌های تجربی = ۳۶

مراجع

- [1] Prausnitz, J.M., Lichtenhaler, R.N. and Azevedo, E. G. , (1986), "Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria" Prentice - Hall Inc.
- [2] Economou, I. G. ; Donohue, M. D., (1991). "Chemical, quasi - chemical and perturbation theories for associating fluids." AIChe journal, 37, 1875-1891.
- [3] Dolzalek, F., (1908), Zur theories der binaren gemische und konzentrierten." Z. Physik. chem., 64, 727-747.
- [4] Acree, W., (1984) "Thermodynamic properties of non electrolyte solutions" Academic Press.
- [5] Ikonomou, G.D, and Donohue, M.D., (1986). "Thermodynamics of hydrogen bonded molecules." AIChe Journal, 32, 1716-1721.
- [6] Anderko, A., (1991) "phase equilibria in aqueous systems from an equation of state based on the chemical theory approach." Fluid Phase Equilibria, 65, 89-110.
- [7] Aguirre-ode, F., and Aguirre, F. J., (1993) "Two unified models of associated solutions and their representation of excess enthalpy and vapour-liquid equilibrium of Alcohol-Hydrocarbon systems." Ind. Eng. Chem. Res., 32, 2129-2146.
- [8] Campbell, S.W (1994). "chemical theory for mixtures containing any number of alcohols." Fluid Phase Equilibria, 102, 61-84.
- [9] Letcher, T. M. ; Mercer-Chalmers, J. ; Schanbel,

- S. and Heintz, A., (1995). "Application of the ERAS model to H^E and V^E of 1-alkanol + 1 - alkane and 1-alkanol + 1 - alkyne mixtures . "Fluid phase equilibria, 112, 131-149.
- [10] Dohnal, V., Costas, M., (1996). "Thermodynamics of complex formaion in chloroform - oxygenated solvent mixtures" Journal of solution chemistry, 25, 635-356.
- [11] Touba, H., Mansoori, G.A., (1996) "Equations of state for associating fluids" Fluid Phase Equilibria, 119, 51-65.
- [12] Pimental, G. C., and McClellan, A. L. (1960), "the hydrogen bond" Freeman, San Francisco.
- [13] Prigogine, I. and Defay, R., (1967). " Chemical thermodynamics" Longmans, London.
- [۱۴] شکاری، ح . «اندازه گیری ثابت پایداری بعضی از کمپلکس های مولکولی با طیف سنجی NMR» (1373) پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس . یاران.
- [15] Du, P.C. and Mansoori, G. A., (1987). "Phase equilibrium of multicomponent mixtures" Chem. Eng. Comm. 54, 139-148.
- [16] Al-Mutawa, A. H., Hwang, C. A., Kim , S. T. and Mansoori, G. A. (1993). "Development an analytical theory for thermodynamic properties of associating fluids. " Trends in Chem., 1, 175- 192.
- [17] Walas, S. M. (1985) . "Phase equilibria in chemical engineering" Butterworth Publishers.
- [18] Kwak, T. Y. and Mansoori, G.A., (1986). "Van der Waals mixing rules for cubic equation of state." Chem. Eng. Sci., 41, 1303-1309.
- [19] Aghamiri, F., Mansoori, G. A., Modarress, H., (1998). "A generalized chemical associating theory of mixtures 2, 5, 211-240 Z. Physic. chem.
- [20] Van Laar, J, (1910), "The vapor pressure of binary mixtures." Z. Physik. Chem., 72, 723-71.
- [21] Bechrens, D, and Eckerman, R. (Editors), "Vapor- Liquid-Equilibrium Data Collection." DECHMA chemical Data serice, 1984, vol. , 1-3.