

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِسْمِ

دانشگاه تهران

پردیس علوم

ترمودینامیک محلولهای آبی پلی وینیل کاپرولاکتام؛ تعادل فازی

نگارش: منا ضرابی

استاد راهنما: خانم دکتر فروتن

استاد مشاور: آقای دکتر به نژاد

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در

رشته شیمی فیزیک

بهمن ۱۳۸۶

۹۵۸۶۹

کتابخانه مرکزی
دانشگاه تهران

۱۳۸۷ / ۲ / ۱۱



جمهوری اسلامی ایران
دانشگاه تهران

شماره _____
تاریخ _____
پیوست _____

اداره کل تحصیلات تکمیلی

باسمه تعالی

تعهد نامه اصالت اثر

اینجانب **سپهری** متعهد می شوم که مطالب مندرج در این پایان نامه / رساله حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این پژوهش از آنها استفاده شده است ، مطابق مقررات ارجاع و در فهرست منابع و مأخذ ذکر گردیده است. این پایان نامه / رساله قبلاً برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است . در صورت اثبات تخلف (در هر زمان) مدرک تحصیلی صادر شده توسط دانشگاه از اعتبار ساقط خواهد شد .
کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به پردیس / دانشکده / مرکز دانشگاه تهران می باشد .

نام و نام خانوادگی دانشجو **سپهری**
امضاء

آدرس : خیابان انقلاب اول خیابان فجر رازی - پلاک ۵ - کد پستی : ۱۳۰۴۵/۵۶۸

تلفن : ۶۴۹۷۳۱۴

به پاس تعبیر عظیم و انسانی تان از کلمه ایثار و از خودگذشتگی
به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودتان که همواره بهترین پشتیبانم بوده
به پاس قلب های مهربانتان که تنها پناهم بوده
و محبت های بی دریغتان که هرگز فروکش نمی کند

این مجموعه را به شما پدر و مادر عزیزم تقدیم می کنم

چکیده

این پایان نامه شامل سه بخش می باشد. در بخش اول به بررسی تعادلات مایع-مایع سیستم های آبی می پردازیم که خود به دو دسته تعادلات مایع-مایع سیستم های آبی سه تایی و تعادلات مایع-مایع سیستم های آبی چهار تایی تقسیم می شود، که در بررسی تعادلات سه تایی مایع-مایع محلول های آبی سیستمهای زیر مورد توجه قرار گرفتند.

۱- محلول آبی حاوی پلی وینیل پیرولیدین و بافری از دو نمک

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ و $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ در سه دمای $۲۹۸/۱۵$ ، $۳۰۸/۱۵$ و $۳۱۸/۱۵$ کلوین و در دو

pH ۵ و ۷.

۲- محلول آبی حاوی پلی اتیلن گلیکول (PEG) و نمک KH_2PO_4 در سه دمای $۲۹۸/۱۵$

، $۳۰۸/۱۵$ و $۳۱۸/۱۵$ کلوین.

۳- محلول آبی حاوی پلی وینیل کاپرولاکتام و چهار نمک KH_2PO_4 ، NaCl ، NaHCO_3

و $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ در سه دمای $۲۹۸/۱۵$ ، $۳۰۳/۱۵$ و $۳۰۸/۱۵$ کلوین.

با استفاده از مدل اسموتیک ویریال و مدل فلوری هاگینز به کمک دو معادله دبای هوکل و پیتزر دبای

هوکل پارامترهای برهمکنش پلیمر-نمک، پلیمر-آب و نمک-آب برای سیستم اول محاسبه گردید.

در تعادلات مایع-مایع سیستم های چهارتایی برای نخستین بار از سیستمی متشکل از پلیمر پلی

وینیل کاپرولاکتام و پلی اتیلن گلیکول، نمک (KH_2PO_4) و آب استفاده گردید. این سیستم برخلاف

سیستم های چهارتایی که تا کنون مورد بررسی قرار گرفته اند که در برگیرنده حداقل دو حلال

هستند در برگیرنده دو پلیمر می باشد که امکان محاسبه برهمکنش های پلیمر-پلیمر را به ما می

دهد. حضور پلیمر پلی وینیل کاپرولاکتام در سیستم چهارتایی موجب می شود که دیاگرام های فازی

به سمت نواحی تک فاز جابجا گردند. چنین نقشی در پژوهشهایی که تا کنون گزارش شده است، توسط تغییر دما اجرا می گردید. بدلیل حساسیت برخی از سیستم های بیولوژیکی به تغییر دما به هنگام جداسازی و خالص سازی، مزیت چنین سیستم های چهارتایی روشن می شود. در ادامه مدل فلوری هاگینز که تاکنون برای سیستم های سه تایی به کار رفته است به نحوی تعمیم داده شد که امکان محاسبه پارامترهای برهمکنش بین چهارگونه به ویژه بین دو پلیمر را فراهم کند. مورد اخیر تا کنون برای سیستم های تعادل مایع-مایع گزارش نگردیده بود.

در بخش دوم تعادلات بخار-مایع محلول آبی پلیمر پلی وینیل کاپرولاکتام با سه جرم مولکولی مختلف با استفاده از روش آیزوپستیک بررسی شد و از مدل های فلوری هاگینز، فلوری هاگینز توسعه یافته و فرد فلوری هاگینز به همراه مدل NRTL برای محاسبه پارامترهای برهمکنش بین گونه ها استفاده شد.

بخش سوم به بررسی خواص محلولهای آبی پلی وینیل کاپرولاکتام شامل ویسکوزیته و ضریب شکست آن در دماهای ۲۹۸/۱۵ ، ۳۰۳/۱۵ و ۳۰۸/۱۵ کلوین می پردازد و پارامترهای چندین معادله ویسکوزیته شامل راتو، هاگینز و فوئوس برای سیستم های فوق گزارش گردید و بهترین مدل تعیین شد.

تقدیر و تشکر:

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت. اکنون در آستانه راهی نو به پاس نعمات بی حد پروردگار بر خود لازم می دانم که از سرکار خانم دکتر فروتن به دلیل فراهم آوردن فرصت مناسب در این تحقیق، به عنوان استاد راهنما تشکر نمایم.

از پدر و مادرم که به من درس محبت و صبر دادند تشکر نموده و از همسر مهربانم که از نیمه های راه همسفرم شد و با رهنمودهای ارزنده خود راهگشایم بود مراتب سپاس صمیمانه خود را ابراز می دارم.

فصل اول: ترمودینامیک تعادلات فازي در محلولهای پلیمری

مقدمه

۱

۲

۱-۱- تعادلات فازي

۳

۲-۱- فوگاسیته و فعالیت

۵

۳-۱- فعالیت و ضریب فعالیت

۷

۴-۱- پیشینه کارهای انجام شده در زمینه تعادلات فازي

۹

۵-۱- انرژی آزاد گیبس

۱۰

۶-۱- مدل هایی برای تعیین ضریب فعالیت

۱۱

۱-۶-۱- استفاده از مدل ترکیب موضعی برای بیان انرژی آزاد گیبس

۱۱

۲-۶-۱- مدل های کوتاه برد

۱۱

۱-۲-۶-۱- تئوری فلوری هاگینز

۱۱

۱-۱-۲-۶-۱- تئوری محلولهای پلیمری

۱۲

۲-۱-۲-۶-۱- محلولهای ایده آل

۱۲

۳-۱-۲-۶-۱- محلول منظم

۱۴

۴-۱-۲-۶-۱- مدل های شبکه ای محلولها

۱۵

۵-۱-۲-۶-۱- آنتروپی مخلوط کردن در تشکیل یک محلول اترمال

۱۹

۶-۱-۲-۶-۱- تغییر در انرژی آزاد گیبس در هنگام حل شدن پلیمرها

۲۱

۷-۱-۲-۶-۱- تئوری فلوری هاگینز برای سیستم سه تایی آب، پلیمر و

نمک

۲۳

۲-۲-۶-۱- مدل ویلسون

۲۷

۳-۲-۶-۱- معادله NRTL

۲۸

۳-۶-۱- مدل های دور برد

۲۸

۱-۳-۶-۱- نظریه دبای هوکل

۲۹

۲-۳-۶-۱- نظریه پیترز دبای هوکل

۳۰

۷-۱- معادله اسموتیک ویريال

فصل دوم: تعادلات فازي مایع-مایع

مقدمه

۳۱

۳۲

۱-۲- تعادل فازي مایع-مایع

۳۳

۲-۲- تعادلات مایع-مایع سیستم های سه تایی حاوی پلیمر، نمک و آب

فهرست مطالب

۳۳	۱-۲-۲-۱- روش کار تجربی
۳۸	۲-۲-۲- داده های تعادل مایع- مایع محلولهای آبی PVP+ (NH ₄) ₂ HPO ₄ / (NH ₄) H ₂ PO ₄ در pH های ۵ و ۷
۴۰	۲-۲-۲-۱- بررسی اثر دما بر تعادل مایع- مایع سیستم آبی PVP+ (NH ₄) ₂ HPO ₄ / (NH ₄) H ₂ PO ₄ در pH های ۵ و ۷
۴۴	۲-۲-۲-۲- بررسی اثر pH بر تعادل مایع- مایع سیستم آبی PVP+ (NH ₄) ₂ HPO ₄ / (NH ₄) H ₂ PO ₄ در pH های ۵ و ۷
۴۳	۲-۲-۲-۳- بررسی اثر همزمان دما و pH بر تعادل مایع- مایع سیستم آبی PVP+ (NH ₄) ₂ HPO ₄ / (NH ₄) H ₂ PO ₄ در pH های ۵ و ۷
۴۴	۲-۲-۲-۴- اصول ترمودینامیکی
۴۹	۲-۲-۲-۵- بررسی نمودارهای فعالیت های پلیمر ، نمک و آب بدست آمده از مدل های اسموتیک ویرال و فلوری هاگینز با دو معادله دبای هوکل و پیتزردبای هوکل
۶۳	۲-۲-۲-۶- نتیجه گیری
۶۴	۲-۲-۳- داده های تعادل مایع- مایع محلولهای آبی PEG+KH ₂ PO ₄
۶۴	۲-۲-۳-۱- سیستم PEG+KH ₂ PO ₄ و آب
۶۷	۲-۲-۴- داده های تعادل مایع- مایع محلولهای آبی PVCL و چندین نمک
۶۷	۲-۲-۴-۱- مقایسه اثر نوع نمک
۶۹	۲-۲-۴-۲- نتیجه گیری
۷۱	۲-۳- تعادلات مایع- مایع سیستم های چهار تایی حاوی پلیمر، پلیمر، نمک و آب
۷۱	۲-۳-۱- روش کار تجربی
۷۲	۲-۳-۲- بررسی سیستم چهار تایی آبی حاوی PEG+PVCL+KH ₂ PO ₄
۷۳	۲-۳-۳- سیستم آبی چهار تایی C ₁ حاوی PVCL با غلظت ۰/۰۵ مولار + PEG +KH ₂ PO ₄ در دمای ۳۰۳/۱۵ کلوین
۷۷	۲-۳-۴- سیستم آبی چهار تایی C ₂ حاوی PVCL با غلظت ۰/۱ مولار + PEG +KH ₂ PO ₄ در دمای ۳۰۳/۱۵ کلوین
۷۹	۲-۳-۵- مقایسه دو سیستم چهار تایی C ₁ و C ₂ در دمای ۳۰۳/۱۵ کلوین
۸۰	۲-۳-۶- اصول ترمودینامیکی
۸۴	۲-۳-۷- نتیجه گیری
۸۴	۲-۴- مقایسه دو سیستم مایع- مایع سه تایی پلیمر، نمک و آب و چهار تایی پلیمر، پلیمر، نمک و آب

فصل سوم: تعادلات فازی بخار-مایع

۸۷	مقدمه
۸۷	۱-۳- اساس روش آیزوپستیک
۸۹	۲-۳- روش کار تجربی
۹۰	۳-۳- نتایج تعادلات بخار-مایع
۹۰	۱-۳-۳- سیستم حاوی PVCL ۱۱۵۰
۹۰	۲-۳-۳- سیستم حاوی PVCL ۱۵۰۰
۹۱	۳-۳-۳- سیستم حاوی PVCL ۱۷۶۰
۹۲	۴-۳-۳- مقایسه نتایج سه سیستم فوق
۹۳	۵-۳-۳- اصول ترمودینامیکی
۹۳	۱-۵-۳-۳- مدل پیتزر
۹۷	۲-۵-۳-۳- مدل فلوری هاگینز
۹۷	۳-۵-۳-۳- مدل فلوری هاگینز توسعه یافته
۹۸	۴-۵-۳-۳- مدل فرد فلوری هاگینز و NRTL
۹۹	۵-۵-۳-۳- نتایج و بحث
۱۰۰	۶-۳-۳- نتیجه گیری

فصل چهارم: سنتز پلیمر PVCL و بررسی خواص محلولهای آن

۱۰۱	مقدمه
۱۰۲	۱-۴- ویسکوزیته و ضریب شکست محلولهای پلیمری
۱۰۳	۲-۴- معادلات ویسکوزیته برای محلولهای پلیمری
۱۰۳	۱-۲-۴- معادله هاگینز
۱۰۳	۲-۲-۴- معادله کرامر
۱۰۴	۳-۲-۴- معادله مارتین
۱۰۴	۴-۲-۴- معادله رائو
۱۰۴	۵-۲-۴- معادله فئوس
۱۰۵	۳-۴- پلی وینیل کاپرولاکتام
۱۰۵	۱-۳-۴- پیشینه کارهای انجام شده بر روی PVCL
۱۰۵	۲-۳-۴- خصوصیات پلیمر PVCL و کاربردهای آن
۱۰۷	۳-۳-۴- روش سنتز PVCL
۱۱۰	۴-۳-۴- رفتار ویسکوزیمتری محلولهای آبی پلی وینیل کاپرولاکتام

فهرست مطالب

۱۱۰	۱-۴-۳-۴- روش کار
۱۱۰	۲-۴-۳-۴- نتایج و بحث
۱۱۸	۵-۳-۴- رفتار رفاکتومتری محلولهای آبی پلی وینیل کاپرولاکتام
۱۱۸	۱-۵-۳-۴- روش کار
۱۱۹	۲-۵-۳-۴- نتایج و بحث
۱۲۱	۶-۳-۴- مقایسه دو روش ویسکومتری و رفاکتومتری
۱۲۲	۱-۶-۳-۴- نتیجه گیری

۱۲۳

مراجع

فصل اول

ترمودینامیک تعادلات فازی در محلولهای پلیمری

مقدمه

اطلاعات دقیق ترمودینامیکی جهت طراحی فرآیندهای شیمیایی مختلف همواره نظر متخصصین را به خود جلب کرده است. در فرآیندهای شیمیایی صنعتی مهم نظیر تقطیر، جذب و استخراج، دو یا چند فاز در حال تعادل با یکدیگر قرار می گیرند که سرعت انتقال یک جزء از یک فاز به فاز دیگر به انحراف سیستم از حالت تعادل بستگی دارد. بررسی کمی اینگونه فرآیندها به شناخت حالت های تعادلی سیستم نیازمند است. سیستم های دو فازی مایع-مایع در طول دهه ۱۹۵۰ در کشور سوئد برای جدا کردن ماکرومولکولها و اجزاء گیاهی استفاده می شد. در دو دهه گذشته توجه زیادی به کاربرد چنین سیستمهایی برای جداسازی زیست مواد شده است.

سیستم های دو فازی مایع-مایع معمولاً از اختلاط دو پلیمر با حلال و یا پلیمر و نمک با حلال بدست می آیند. تا زمانی که اجزاء چنین سیستمهایی بر روی مواد بیولوژیکی بی اثر باشند برای جدایش در سیستم های موجودات زنده می توانند به کار روند. اساس جدایش زیست مواد با استفاده از سیستم های دو فازی مایع-مایع به ویژگی مولکولها نظیر اندازه، بار و میزان آبدوستی آنهاست بستگی دارد.

جدایش دو فاز پدیده پیچیده ای است و شامل برهمکنش های شیمیایی و فیزیکی بین اجزاء مختلف است. پخش مولکولها بین دو فاز نیز تحت تاثیر وزن ملکولی و خصوصیات شیمیایی پلیمرها و مولکولهای جدا شده در دو فاز است. بررسی خصوصیات ترمودینامیکی چنین سیستم هایی از اهمیت ویژه ای برخوردار است.

بررسی های زیادی در مورد سیستم های دوتایی مایع حاوی پلی اتیلن گلیکول^۱ (PEG) و پلیمرهایی مانند دکستروزین، نشاسته و پلی وینیل الکل ها و همچنان پلی وینیل پیرولیدون^۲ (PVP) و نمکهای فسفات و سولفات شده است. سیستم های دو تایی مایع-مایع حاوی نمک و پلیمر به علت ارزانتر بودن و ویسکوزیته کمتر و زمان کمتر برای جدایش دو فاز کاربرد های بیشتری دارد [۱-۷].

^۱Polyethylen glycol

^۲Polyvinylpyrrolidon

معیارهای تعادلی فازها برحسب خواص ترمودینامیکی آنها بیان می گردد، ترمودینامیک با ارتباط دادن خواص ترمودینامیکی به ترکیب نسبی اجزاء، دما و فشار سیستم نقش مهمی بازی می کند.

۱-۱- تعادلات فازی

در هر یک از تجربیات متداول روزانه و همچنین در موارد بسیار دیگری در فیزیولوژی، زندگی خانگی، صنعت و غیره، انتقال ماده از فازی به فاز دیگر اتفاق می افتد. دلیل این پدیده آن است که وقتی دو فاز در تماس با هم قرار می گیرند، اجزای تشکیل دهنده خود را تا رسیدن به زمانی که ترکیب هر فاز به مقدار ثابتی برسد مبادله می کنند؛ در این حالت می گوییم فازها به تعادل رسیده اند. ترکیب های تعادلی دو فاز اغلب متفاوتند و همین تفاوت است که این امکان را به ما می دهد که مخلوطها را از طریق تقطیر، استخراج و عملیات تماس فازی دیگر، از یکدیگر جدا کنیم.

ترکیب نهایی یا تعادلی فاز، به چندین متغیر نظیر درجه حرارت، فشار، طبیعت شیمیایی و غلظت مواد موجود در مخلوط بستگی دارد. هدف علم ترمودینامیک تعادل فازی، جستجوی روابط بین خواص مختلف مخلوط (بویژه در دما و فشار ثابت) است که در نهایت وقتی دو یا چند فاز به حالت تعادل می رسند بر آن حکمفرما می شوند.

تعادل فاز کلاسیکی شامل سه فرآیند است:

۱- تعادل گرمایی که عامل تاثیر گذار در آن دما است، یعنی گرما به طور خود به خودی از فاز با

دمای بالا به فاز با دمای پایین منتقل می شود، بنابراین در حالت تعادل دمای دو فاز با هم

برابر می شود به عبارت دیگر شرط تعادل گرمایی دو فاز برابری دمای دو فاز است.

۲- جابجایی مرز بین دو فاز که عامل تاثیر گذار در آن فشار است، به عبارت دیگر شرط تعادل

مکانیکی برابری فشار در دو فاز است.

۳- انتقال جرم که عامل تاثیر گذار در آن پتانسیل شیمیایی یا انتقال ذره بین مرزهای دو فاز

است یا به عبارت دیگر شرط تعادل شیمیایی دو فاز، برابری پتانسیل شیمیایی است.

نتیجه کلی را برای یک سیستم ناهمگن و بسته اینگونه می توان بیان کرد که:

$$T_1 = T_2 = \dots$$

$$P_1 = P_2 = \dots$$

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots$$

(۱-۱)

که اندیس های ۱، ۲ و غیره به فازهای مختلف اشاره دارند. حال به توصیف فوگاسیته و ضریب فعالیت می پردازیم.

۲-۱- فوگاسیته و فعالیت

پتانسیل شیمیایی، معادل بی واسطه ای در دنیای فیزیکی ندارد و بنابراین بهتر است پتانسیل شیمیایی بر حسب برخی توابع کمکی بیان شود، تا با واقعیتهای فیزیکی هماهنگی بیشتری داشته باشد. این توابع کمکی، با آگاهی از مفهوم فوگاسیته به دست می آید.

لویس^۱ به منظور ساده کردن معادله تعادل شیمیایی، ابتدا پتانسیل شیمیایی گاز خالص و ایده ال را طبق رابطه (۲-۱) در نظر گرفت و سپس نتایج بدست آمده برای حالت ایده ال را به تمامی سیستمها تعمیم داد.

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (2-1)$$

معادله بالا بیان می کند که تغییر پتانسیل شیمیایی برای گاز ایده ال، وقتی در دمای ثابت فشار از P^0 به P تغییر کند، با حاصل ضرب RT در لگاریتم نسبت فشار P/P^0 برابر است. بنابراین در دمای ثابت، تغییر در کمیت ترمودینامیکی انتزاعی μ_i تابع لگاریتمی ساده ای از کمیت واقعی فیزیکی فشار می باشد. ارزش معادله بالا در این است که به طور ساده، یک مفهوم انتزاعی ریاضی را به یک خاصیت شدتی معمولی در جهان واقعی مرتبط می کند. هر چند معادله (۲-۱) فقط برای گاز های ایده ال خالص معتبر است، لویس برای عمومیت دادن به آن، با نوشتن تغییر در درجه حرارت ثابت برای هر جزء در هر سیستم، اعم بر جامد، مایع یا گاز خالص یا مخلوط ایده ال یا غیر ایده ال، تابع f را طبق رابطه زیر تعریف کرد و آن را فوگاسیته نامید.

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (3-1)$$

در حالی که μ_i^0 یا f_i^0 اختیاری است، امکان انتخاب هر دو به طور مستقل وجود ندارد و هنگامی که یکی انتخاب شود، دیگری ثابت می ماند.

¹Louis

فוגاسیته گاز ایده ال خالص با فشار آن برابر است و برای هر جزء i در مخلوط گاز های ایده ال، با فشار جزئی یعنی $y_i P$ برابر است، که y_i کسر مولی جزء i در فاز بخار است. از آنجاییکه تمامی سیستمها در هر دو حالت خالص و مخلوط، در فشار های بسیار پایین به گاز ایده ال نزدیک می شوند، تعریف کامل فوغاسیته با استفاده از حد زیر صورت می گیرد. هرگاه نسبت $\frac{f_i}{y_i P}$ به سمت یک میل کند، فشار P به سمت صفر میل می کند.

لویس نسبت f/f^0 را با علامت a نشان داد و آن را فعالیت نامید. فعالیت جسم، نشان دهنده این است که ماده نسبت به حالت استاندارد به چه میزان فعال است، زیرا فعالیت معیاری است از اختلاف بین پتانسیل شیمیایی ماده در حالت موجود و شرایط استاندارد آن.

ارتباط بین فوغاسیته و پتانسیل شیمیایی معیاری است برای انتقال متغیرهای ترمودینامیکی به متغیر های فیزیکی. فوغاسیته "فشار تصحیح شده" می باشد که برای هر جزء در مخلوط گاز های ایده ال با فشار جزئی آن جز برابر است.

فوغاسیته، تبدیلی راحت از معادله اساسی تعادل فازی را فراهم می آورد. برای فازهای α و β به ترتیب، معادله (۳-۱) به صورت زیر خواهد بود:

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^{\circ\alpha} = RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{\circ\alpha}} \quad (۴-۱)$$

و

$$\mu_i^\beta - \mu_i^{\circ\beta} = RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{\circ\beta}} \quad (۵-۱)$$

جایگزینی معادلات (۴-۱) و (۵-۱) در رابطه تعادلی یعنی

$$\mu_2^1 = \mu_2^2 = \dots = \mu_2^\Pi \quad (۶-۱)$$

نتیجه می دهد:

$$\mu_i^{\circ\alpha} + RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{\circ\alpha}} = \mu_i^{\circ\beta} + RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{\circ\beta}} \quad (۷-۱)$$

اکنون دو حالت را در نظر می گیریم. ابتدا فرض می کنیم حالت های استاندارد برای دو فاز یکسان باشد، یعنی:

$$\mu_i^{\circ\alpha} = \mu_i^{\circ\beta} \quad (۸-۱)$$

در این حالت داریم:

$$f_i^{\circ\alpha} = f_i^{\circ\beta} \quad (۹-۱)$$

معادلات (۷-۱) و (۸-۱) و (۹-۱) شکل جدیدی از معادله اساسی تعادل فازی را ارائه می دهند، یعنی:

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} \quad (۱۰-۱)$$

دوم، فرض کنید حالت‌های استاندارد دو فاز در درجه حرارت یکسان است، اما دارای فشار و ترکیب یکسان نیست، در این حالت، از رابطه دقیق بین دو حالت استاندارد استفاده می کنیم:

$$\mu_i^{\circ\alpha} - \mu_i^{\circ\beta} = RT \ln \frac{f_i^{\alpha}}{f_i^{\circ\beta}} \quad (۱۱-۱)$$

با جایگزینی معادله (۱۰-۱) در معادله (۷-۱) مجدداً داریم:

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} \quad (۱۲-۱)$$

نتیجه بسیار مفیدی که معادله (۷-۱) بیان می کند آن است که شرایط تعادلی را برحسب پتانسیلهای شیمیایی، بدون لطمه ای به کلیت معادله می توان جایگزین کرد که می گوید، برای هر جزء i ، فوگاسیته در تمامی فازها باید یکسان باشد [۸].

۱-۳- فعالیت و ضریب فعالیت

چون تمام خواص ترمودینامیکی از μ_i ها قابل استخراج اند، پتانسیلهای شیمیایی نقش کلیدی در خواص ترمودینامیکی دارند. در اینجا مروری بر روابط مرتبط به پتانسیل شیمیایی، فعالیت و ضریب فعالیت خواهیم داشت. برای یک محلول جامد یا مایع ایده آل پتانسیل شیمیایی هر جزء چنین تعیین می شود:

$$\mu_i^{id} = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (۱۳-۱)$$

از معادله بالا داریم:

$$\ln x_i = \frac{\mu_i^{id} - \mu_i^0}{RT} \quad (۱۴-۱)$$

یا

$$x_i = \exp[(\mu_i^{id} - \mu_i^0)/RT] \quad (15-1)$$

در یک محلول غیر ایده آل برای هریک از اجزاء حالت استاندارد را انتخاب می کنیم و آن را با حالت استاندارد پتانسیل شیمیایی μ_i^0 نمایش می دهیم بر این اساس فعالیت ماده i را برای هر محلول غیر الکترولیت چنین تعریف می کنیم

$$a_i \equiv \exp[(\mu_i - \mu_i^0)/RT] \quad (16-1)$$

تعریف معادله بالا بر اساس مشابهت آن با معادله (15-1) برای محلولهای ایده آل و رقیق ایده آل انتخاب شده است. بنابراین عبارت μ_i مربوط به محلولهای غیر ایده آل با معادله (13-1) به آسانی قابل مقایسه است. با گرفتن لگاریتم از طرفین معادله، دو رابطه زیر بدست می آیند.

$$a_i = (\mu_i - \mu_i^0)/RT \quad (17-1)$$

یا

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (18-1)$$

تفاوت بین پتانسیل شیمیایی محلول واقعی μ_i داده شده در معادله (18-1) و پتانسیل شیمیایی محلول ایده آل از معادله (13-1) به این شرح است که:

$$\mu_i - \mu_i^{id} = RT \ln a_i - RT \ln x_i = RT \ln(a_i / x_i) \quad (19-1)$$

بنابراین نسبت a_i / x_i میزان انحراف از رفتار ایده آلی را مشخص می سازد و آن را ضریب فعالیت می نامند [9].

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (20-1)$$

حال به پیشینه کارهای انجام شده در زمینه تعادلات فازی می پردازیم و پیشینه ای از کارهای انجام شده در این زمینه را بیان خواهیم کرد.

۴-۱- پیشینه کارهای انجام شده در زمینه تعادلات فازی

گاهی بیشتر از نحوه عملکرد تعادلات فازی، توصیف رفتار آنها را امکان پذیر می نماید. از آنجا که فعالیت نقش اساسی در پیش بینی تعادلات فازی دارد در ابتدا به تحقیقات انجام شده در این زمینه و توسعه و تکامل مدل های آن می پردازیم.

در بین سالهای ۱۹۱۰ تا ۱۹۱۳ بر پایه معادله حالت واندروالس معادله ای توسط ون لار^۱ ارائه شد [۱۰]. با وجود آنکه معادله ارائه شده انطباق خوبی با داده های تجربی نداشت اما اسکاچارد- هیلدبراند^۲ از آن استفاده نموده و مدل دیگری را در سال ۱۹۱۳ ارائه نمودند. مدل ون لار در سال ۱۹۵۸ توسط بلک^۳ [۱۱] مورد بررسی بیشتری قرار گرفت و پارامتر سومی به آن اضافه شد تا تطابق آن با داده های تجربی افزایش یابد. همچنین در سال ۱۹۷۰ نیز نال^۴ اصلاحات دیگری را بر روی مدل ون لار انجام داد [۱۲]. در سال ۱۹۳۵ معادله دیگری توسط اسکاچارد^۵ و همر^۶ بدست آمد که در آن کسر حجمی که خود تابعی از کسر مولی است مورد استفاده قرار گرفت [۱۳].

بسط چند جمله ای برای بیان انرژی آزاد گیبس اضافی در سال ۱۹۴۸ توسط کیستر^۷ و ردلیش^۸ بیان گردید که با استفاده از سه پارامتر تجربی ضریب فعالیت را بدست می آورد.

با استفاده از مفهوم ترکیب موضعی معادلات ضریب فعالیت توسعه بیشتری پیدا نمود. ویلسون با استفاده از مفهوم کسر مولی موضعی و ارتباط غلظت اجزاء و انرژی توزیع بولتسمان در سال ۱۹۶۴ معادله جدیدی را مطرح نمود. پس از آن در سال ۱۹۶۶ هیل^۹ با استفاده از مفهوم فوق مدلی را برای پیش بینی تعادلات ترکیبات پلیمری ارائه نمود. کاتایاما^{۱۰} و نیتا^{۱۱} معادله ویلسون را در سال ۱۹۷۴ برای محلولهای حاوی پیوند هیدروژنی توسعه دادند [۱۴]. جهت پیش بینی تعادلات مایع - مایع ضریب سومی توسط هیرنوما^{۱۲} در ۱۹۷۵ به معادله ویلسون اضافه شد [۱۵]. در ۱۹۷۵ ناگاتا^{۱۳} ترم جدیدی را که به پارامترهای حلالیت و کسر حجمی مرتبط می گردید به معادله انرژی آزاد گیبس در معادله ویلسون اضافه نمود [۱۶]. یکی از مهم ترین اصلاحات صورت گرفته روی معادله ویلسون کاری

¹Van laar⁴Null⁷Kister¹⁰Katayama¹³Nagata²Scatchard- Hildebrand⁵Scatchard⁸Redlish¹¹Nitta³Black⁶Hamer⁹Heil¹²Hiranuma

بود که کاتایاما در سال ۱۹۷۵ انجام داد که منجر به بیان ترم جدیدی از معادله ویلسون به عنوان تی-کی ویلسون^۱ شد [۱۷]، فرم اخیر بر خلاف معادله ویلسون قادر به پیش بینی تعادلات مایع-مایع نیز بود.

در سال ۱۹۴۶ وهل^۲ معادله ای را پیشنهاد نمود که به بیان کلی انرژی اضافی گیبس بود و مزیت عمده ای که داشت آن بود که به پارامترهای موجود در معادلات اهمیت فیزیکی می داد و به صورت سیستماتیک به محلولهای چند جزئی بسط پیدا می کرد و نشان داده شده که معادلات ضریب فعالیت که تا آن زمان ارائه شده بودند حالت خاصی از معادله وهل می باشند.

بر اساس تئوری اسکات^۳ و با استفاده از مفهوم ترکیب موضعی در سال ۱۹۶۸، رنون^۴ معادله ای تحت عنوان NRTL^۵ بیان نمود، این معادله محدوده وسیعی از تعادلات فازی اعم از بخار-مایع و مایع-مایع و سیستم های دو جزئی و چند جزئی را به خوبی پیش بینی می نماید. تلاش برای تطابق بهتر پارامترها با داده های آزمایشگاهی ادامه یافت تا اینکه در سال ۱۹۷۵ آبرام^۶ مدل UNIQUAC^۷ را ارائه نمود [۱۸]. این مدل تعادلات فازی بخار-مایع، مایع-مایع و سیستمهای چند جزئی و حتی سیستمهای پلیمری را به خوبی پیش بینی می کند. این مدل پایه و اساس معادله UNIFAC^۸ که بر مبنای مشارکت گروهها، ضریب فعالیت را پیش بینی می کند قرار گرفت. همچنین در سال ۱۹۷۴ توسط فلوری و هاگینز^۹ معادله ای ارائه شد که برای تعادلات بخار-مایع و مایع-مایع و بسیاری از سیستمها قابل استفاده می باشد. بیشتر تحقیقات فلوری در زمینه پلیمرهای سنتزی است که مشابه پروتئین های موجودات زنده عمل می کنند.

در این پایان نامه مدل های مختلف ضریب فعالیت مورد بررسی قرار گرفتند و در میان آنها مدل فلوری هاگینز به عنوان مدل اصلی برای محاسبه سیستم های مایع-مایع سه تایی و چهارتایی و نیز بخار-مایع دوتایی استفاده شده است، زیرا به عنوان یک معادله اساسی در این زمینه کاربرد فراوان

¹ T-KWilson⁴ Renon⁶ Abram⁸ UNIQUAC Functional Group Activity Coefficient² Wohl⁵ Non Random Two Liquid⁷ Universal Quasi Chemical³ Scott⁹ Flory Huggins