

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشگاه یزد  
دانشکده علوم  
گروه شیمی

پایان نامه  
برای دریافت درجه کارشناسی ارشد  
شیمی فیزیک

## انترپی مولی جزیی در مکانیک آماری تسالیس

استاد راهنما:  
دکتر محمد کمالوند

استاد مشاور:  
دکتر محمدرضا نوربالا

پژوهش ونگارش:  
عصمت ملاخلیلی میبدی

اسفند 1390

تقدیم ہے:

ہم سب کو بازم و خوشتر عزیزم

بہ پاس تمام بر خطات زندگی ام

## تشکر و قدردانی

به نیکی و پارس از کلیه بزرگوارانی که مرا در این مسیر ارزشمند همراهی کردند یاد می‌کنم،

ارتداد را به‌نامی از جناب آقای دکتر کاظمی که در کمال سنجیدگی در کلیه مراحل انجام تحقیق مرا مشورت‌دهنده‌ای بی‌دریغ خویش قرار داده و در هر لحظه با کوشش و آسایش روحی پذیرای این جناب بوده‌اند.

ارتداد چه ترم، جناب آقای دکتر زوبالاکه با بزرگواری مشاوره این‌پایان نامه را تقبل فرموده‌اند.

استاد چه ترم، جناب آقای دکتر نازیان و جناب آقای دکتر محمدی، نیش که زحمت داوری این پایان نامه را قبول فرموده‌اند.

بزرگوار کرده‌اید که در طول دوران تحصیل با آمادگی و راهنمایی و مهر و مروت، مرا در این مسیر ساخته‌اند.

و خانواده‌ها را هم با هم، که در تمام طول زندگی، حمایت‌ها، تشویق‌ها و محبت‌ها را به‌دوام داشته‌اند و در این راه بوده‌اند.

از کلیه این عزیزان به‌جرت یاری‌ها و امان و تشکر را دارم.

حسرت ملا خانی

اسفند ۹۰

## چکیده

کمیت‌های مولی جزئی از خواص هر یک از اجزای محلول به‌شمار می‌روند که با مقادیر مولی هر گونه در حالت خالص خود تفاوت دارند. این کمیت‌ها معمولاً به‌صورت تجربی تعیین می‌شوند و تاکنون راه‌حل جامع و دقیقی برای بررسی آن‌ها به‌صورت نظری ارائه نشده است. از این‌رو، در این پایان‌نامه یک روش نظری کارآمد برای محاسبه‌ی انتروپی مولی جزئی اجزای تشکیل‌دهنده‌ی یک محلول غیرایده‌آل ارائه شده است. در این تحقیق، فرض شده است که انتروپی یک محلول را می‌توان در قالب معادله‌ی تسالیس برای انتروپی بیان کرد. از این‌رو، سهم برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی، که منجر به رفتار غیرایده‌آل محلول می‌شود، به پارامتر شاخص انتروپی،  $q$ ، در آمار تسالیس نسبت داده شده است. سپس، با استفاده از این فرض‌ها معادله‌ای برای محاسبه‌ی شاخص انتروپی در یک محلول ارائه شده است. مقدار این پارامتر به کسر مولی و انتروپی اضافی وابسته است. مقادیر  $q$  به‌دست آمده برای هفت آلیاژ مختلف، انحراف اندکی از مقدار واحد نشان می‌دهند. رفتار این کمیت هماهنگی کامل با رفتار انتروپی اضافی محلول دارد.

در مرحله‌ی بعد، یک رابطه‌ی ریاضی برای انتروپی مولی جزئی هر یک از اجزای محلول، برحسب کسر مولی و انتروپی اضافی محلول ارائه شده است. با استفاده از این معادله، در هر کسر مولی، تنها با دانستن انتروپی اضافی سیستم می‌توان انتروپی مولی جزئی اجزا را تعیین کرد. نتایج حاصل از این معادله برای هفت آلیاژ مختلف، نشان‌دهنده‌ی کارایی و دقت بالای این معادله دارد، به‌گونه‌ای که حداکثر خطای مشاهده شده در همه‌ی نمونه‌ها، کمتر از 5% است. در نهایت، معادله‌ی گیبس - دوهم برای انتروپی در آمار تسالیس به‌دست آمده است که تأیید دیگری بر درستی نتایج به‌دست آمده است.

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

### فصل اول: کمیت‌های مولی جزئی

- 1-1-1 مقدمه ..... 1
- 2-1-1 کمیت‌های مولی جزئی ..... 2
- 3-1-1 خواص ترمودینامیکی اضافی ..... 5
- 4-1-1 محاسبه کمیت‌های مولی جزئی ..... 7
- 4-1-1-1 محاسبه کمیت‌های مولی جزئی با روش ترسیمی ..... 7
- 4-1-2-1 محاسبه کمیت‌های مولی جزئی با استفاده از معادله حالت ..... 9
- 4-1-3-1 محاسبه کمیت‌های مولی جزئی با استفاده از ضریب فعالیت ..... 11
- 4-1-3-4-1 اندازه‌گیری مستقیم ..... 11
- 4-1-3-4-2 اندازه‌گیری غیرمستقیم ..... 12
- 4-1-2-3-4-1 محاسبه فعالیت از طریق اندازه‌گیری دمای انجماد ..... 12
- 4-1-2-3-4-2 محاسبه فعالیت از طریق اندازه‌گیری پتانسیل الکتریکی ..... 12

### فصل دوم: ترمودینامیک آماری از دیدگاه بولتزمن-گیبس و تسالیس

- 2-1-1 مقدمه ..... 14
- 2-2-1 مکانیک آماری بولتزمن-گیبس ..... 16
- 3-2-1 ارتباط بین آمار و ترمودینامیک ..... 17
- 4-2-1 خواص تابع انتروپی ..... 20
- 4-2-1-1 جمع پذیری ..... 21
- 4-2-2-1 تحدب ..... 21
- 4-2-3-1 فزونور ..... 22
- 5-2-1 خواص ترمودینامیکی در مکانیک آماری بولتزمن-گیبس ..... 22
- 6-2-1 مکانیک آماری تسالیس ..... 24

- 25.....7-2 خواص انتروپی تسالیس.....
- 25.....1-7-2 نافرونوری.....
- 27.....8-2 خواص ترمودینامیکی در مکانیک آماری تسالیس.....
- 27.....1-8-2 تابع تقسیم و تابع احتمال در نسخه اول مکانیک آماری تسالیس.....
- 29.....2-8-2 تابع تقسیم و تابع احتمال در نسخه دوم مکانیک آماری تسالیس.....
- 31.....3-8-2 تابع تقسیم و تابع احتمال در نسخه سوم مکانیک آماری تسالیس.....
- 33.....4-8-2 تابع تقسیم و تابع احتمال در نسخه چهارم مکانیک آماری تسالیس.....
- 34.....9-2 شکل تابع احتمال و وابستگی آن به  $q$ .....

### فصل سوم: انتروپی مولی جزیی در آمار تسالیس

- 37.....1-3 مقدمه.....
- 40.....2-3 محاسبه  $q$  در سیستم‌های دوجزیی غیر ایده‌آل.....
- 40.....1-2-3 محاسبه  $q$  برای آلیاژ مایع سرب-بیسموت.....
- 43.....2-2-3 محاسبه کمیت  $q$  برای آلیاژ جامد تنگستن-تانتالیم.....
- 45.....3-2-3 محاسبه  $q$  برای آلیاژ مایع سرب-آنتیموان.....
- 46.....4-2-3 محاسبه  $q$  برای آلیاژ مایع روی-تالیم.....
- 49.....5-2-3 محاسبه  $q$  برای آلیاژ مایع سرب-روی.....
- 51.....6-2-3 محاسبه  $q$  برای آلیاژ جامد طلا-نقره.....
- 52.....7-2-3 محاسبه  $q$  برای آلیاژ جامد کبالت-پلاتین.....
- 54.....3-3 محاسبه انتروپی مولی جزیی.....
- 56.....1-3-3 محاسبه انتروپی مولی جزیی سرب و بیسموت در آلیاژ سرب-بیسموت.....
- 58.....2-3-3 محاسبه انتروپی مولی جزیی تنگستن و تانتالیم در آلیاژ جامد تنگستن-تانتالیم.....
- 59.....3-3-3 محاسبه انتروپی مولی جزیی سرب و آنتیموان در آلیاژ مایع سرب-آنتیموان.....
- 60.....4-3-3 محاسبه انتروپی مولی جزیی روی و تالیم در آلیاژ روی-تالیم.....
- 61.....5-3-3 محاسبه انتروپی مولی جزیی روی و تالیم در آلیاژ سرب-روی.....

6-3-3 محاسبه انتروپی مولی جزیی طلا و نقره در برای آلیاژ جامد طلا-نقره.....62

7-3-3 محاسبه انتروپی مولی جزیی کبالت و پلاتین در برای آلیاژ جامد کبالت-پلاتین.....63

4-3 محاسبه گیبس-دوهم برای انتروپی در آمار تسالپس.....63

### فصل چهارم: نتیجه گیری

نتیجه گیری.....69

مراجع.....73



## فهرست اشکال

صفحه

عنوان

- شکل 1-1 نمایش ترسیمی تعیین کمیت‌های مولی جزئی با استفاده از روش تقاطع خط و منحنی ..... 8
- شکل 1-2 منحنی توزیع سرعت‌ها برای مولکول آرگون در یک فضای یک لیتری در درون یک حمام با دمای  $300K$  در مکانیک آماری تسالیس و مکانیک آماری بولتزمن-گیبس ..... 35
- شکل 1-3 نمای کلی از یک مجموعه شامل دو سیستم که به وسیله یک دیوار صلب ناتراوا نسبت به ماده از هم جدا شده‌اند ..... 38
- شکل 2-3 نمای کلی از یک مجموعه شامل دو سیستم که به وسیله یک دیوار صلب تراوا نسبت به ماده از هم جدا شده‌اند ..... 38
- شکل 3-3 تغییرات انتروپی اضافی آلیاژ مایع سرب-بیس‌موت در دمای  $T=773$  ..... 42
- شکل 4-3 تغییرات  $q$  در آلیاژ مایع سرب و بیسموت در دمای  $T=773$  ..... 42
- شکل 5-3 تغییرات انتروپی اضافی در آلیاژ تنگستن-تانتالیم در دمای  $T=1200$  ..... 44
- شکل 6-3 تغییرات  $q$  در آلیاژ جامد تنگستن-تانتالیم در دمای  $T=1200$  ..... 44
- شکل 7-3 تغییرات انتروپی اضافی در آلیاژ سرب-آنتیموان در دمای  $T=873$  ..... 45
- شکل 8-3 تغییرات  $q$  در آلیاژ سرب-آنتیموان در دمای  $T=873K$  ..... 46
- شکل 9-3 تغییرات  $C_p$  تالییم بر حسب دما ..... 47
- شکل 10-3 تغییرات انتروپی اضافی در آلیاژ تالییم-روی در دمای  $T=1100K$  ..... 48
- شکل 11-3 تغییرات  $q$  در آلیاژ تالییم-روی در دمای  $T=1100K$  ..... 49
- شکل 12-3 تغییرات انتروپی اضافی در آلیاژ سرب-روی در دمای  $T=1100K$  ..... 50
- شکل 13-3 تغییرات  $q$  در آلیاژ سرب-روی در دمای  $T=1100K$  ..... 50
- شکل 14-3 تغییرات انتروپی اضافی آلیاژ طلا-نقره در دمای  $T=800K$  ..... 51
- شکل 15-3 تغییرات  $q$  در آلیاژ طلا-نقره در دمای  $T=800K$  ..... 52
- شکل 16-3 تغییرات انتروپی اضافی در آلیاژ پلاتین-کبالت در دمای  $T=1273K$  ..... 53
- شکل 17-3 تغییرات  $q$  در آلیاژ پلاتین-کبالت در دمای  $T=1273K$  ..... 54

- شکل 3-18 اختلاف انتروپی مولی جزئی محاسبه شده و تجربی در آلیاژ مایع سرب-بیسموت.....57
- شکل 3-19 وابستگی انتروپی مولی جزئی به کمیت  $q$ .....58
- شکل 3-20 اختلاف انتروپی مولی جزئی محاسبه شده و تجربی در آلیاژ جامد تانتالیم-تنگستن.....59
- شکل 3-21 اختلاف انتروپی مولی جزئی محاسبه شده و تجربی در آلیاژ مایع سرب-آنتیموان.....60
- شکل 3-22 اختلاف انتروپی مولی جزئی محاسبه شده و تجربی در آلیاژ مایع روی-تالیم.....61
- شکل 3-23 اختلاف انتروپی مولی جزئی محاسبه شده و تجربی در آلیاژ مایع سرب-روی.....62

## فهرست جداول

صفحه	عنوان
41	جدول 1-3 مقادیر $q$ و انتروپی در شرایط محلول در آلیاژ مایع سرب-بیسموت
43	جدول 2-3 مقادیر $q$ و انتروپی در شرایط محلول در آلیاژ جامد تنگستن-تانتالیم
45	جدول 3-3 مقادیر $q$ و انتروپیدر شرایط محلول در آلیاژ مایع سرب-آنتیموان
48	جدول 4-3 مقادیر $q$ و انتروپی در شرایط محلول در آلیاژ مایع روی-تالیم
49	جدول 5-3 مقادیر $q$ و انتروپی در شرایط محلول در آلیاژ مایع سرب و روی
51	جدول 6-3 مقادیر $q$ و انتروپی در شرایط آلیاژ در آلیاژ جامد طلا و نقره
53	جدول 7-3 مقادیر $q$ و انتروپی در شرایط محلول در آلیاژ جامد کبالت و پلاتین
56	جدول 8-3 انتروپی مولی جزیی تجربی و محاسبه شده اجزای آلیاژ سرب-بیسموت
59	جدول 9-3 انتروپی مولی جزیی تجربی و محاسبه شده اجزای آلیاژ جامد تنگستن-تانتالیم
60	جدول 10-3 انتروپی مولی جزیی تجربی و محاسبه شده اجزای آلیاژ مایع سرب-آنتیموان
61	جدول 11-3 انتروپی مولی جزیی تجربی و محاسبه شده اجزای آلیاژ روی-تالیم
62	جدول 12-3 مقایسه انتروپی مولی جزیی تجربی و محاسبه شده اجزای آلیاژ سرب-روی
63	جدول 13-3 انتروپی مولی جزیی محاسبه شده اجزای آلیاژ طلا-نقره
63	جدول 14-3 انتروپی مولی جزیی محاسبه شده اجزای آلیاژ کبالت-پلاتین
67	جدول 15-3 انتروپی مولی جزیی تجربی و محاسبه شده آلیاژ سرب-بیسموت

## فصل اول

### کمیت‌های مولی جزئی

#### 1-1 مقدمه

از آن جایی که محلول‌ها در شیمی جایگاه ویژه‌ای دارند، بنابراین لازم است چگونگی عملکرد و رفتار محلول‌ها و اجزای موجود در آن‌ها را بدانیم. به‌سادگی می‌توان با تغییر دادن مقادیر نسبی اجزای موجود در یک محلول، تنوع نامحدودی از محلول‌ها را داشت، که دیگر نمی‌توان با استفاده از جدول‌ها، نمودارها و یا یک معادله حالت خواص همه‌ی این محلول‌ها را به‌دست آورد. یک راه که بتوان با آن خواص محلول‌ها را از روی ترکیب آنها و خواص تک‌تک اجزای خالص تشکیل‌دهنده‌شان به‌دست آورد، کمیت‌های مولی جزئی<sup>1</sup> است. این کمیت‌ها به‌صورت عبارات ریاضی تعریف می‌شوند

---

<sup>1</sup> Partial molar

تا بدین ترتیب معنای خواص هر کدام از اجزای شیمیایی به‌طور جداگانه و البته در شرایط حاکم بر محلول به‌دست آید. این خواص وابسته به ترکیب نسبی بوده و از ویژگی‌های مولی در سیستم تک‌جزیی متمایزند. از آن‌جا که هدف این پایان‌نامه محاسبه انتروپی مولی جزیی در محلول‌ها است، بنابراین در این فصل کمیت‌های مولی جزیی و راه‌های بررسی آن‌ها به‌طور مختصر توضیح داده می‌شود.

## 2-1- کمیت‌های مولی جزیی

خواص ترمودینامیکی محلول‌ها را می‌توان به‌صورت تابعی از  $T$ ،  $P$  و مقادیر اجزای سازندهی مختلف آن ( $n_i$ ) بیان کرد. اگرچه اجزای سازندهی محلول‌ها با یکدیگر برهم‌کنش دارند، ولی توصیف این خواص برحسب سهم اجزای سازندهی مختلف مفید است. اکنون باید دید چگونه می‌توان از خواص اندازه‌گیری شده محلول به کمیت‌هایی که مربوط به اجزای آن است، دست یافت.

محلول‌ها دارای خواص ترمودینامیکی مقداری مانند  $M$  هستند که به  $T$ ،  $P$ ، نوع و مقدار گونه‌های موجود در محلول بستگی دارد. لازم به‌ذکر است که از لحاظ ترمودینامیک کلاسیک در غیاب میدان خارجی برای شناخت یک سیستم تک‌فاز، تک‌جز دو متغیر شدتی و یک متغیر مقداری کافی است [1].

برای یک سیستم چندجزیی، خاصیت  $M$  تابعی از دما، فشار و تعداد مول هر یک از اجزاء است، یعنی:

$$M = M(T, P, n_1, n_2, \dots, n_j) \quad (1-1)$$

اگر تعداد هر مول  $a$  برابر شود، اندازه سیستم نیز به‌همان اندازه افزایش می‌یابد و کمیت مقداری  $M$  نیز با همان نسبت زیاد می‌شود. یعنی:

$$M(T, P, an_1, an_2, \dots, an_j) = aM(T, P, n_1, n_2, \dots, n_j) \quad (2-1)$$

با مشتق‌گیری نسبت به  $a$  در حالی که دما، فشار و تعداد مول‌های اجزای محلول ثابت باشند و استفاده از قاعده زنجیری، نتیجه زیر به‌دست می‌آید.

$$M = \frac{\partial M}{\partial(an_1)} \times \frac{\partial(an_1)}{\partial(a)} + \frac{\partial M}{\partial(an_2)} \times \frac{\partial(an_2)}{\partial(a)} + \dots + \frac{\partial M}{\partial(an_j)} \frac{\partial(an_j)}{\partial(a)} \quad (3-1)$$

بنابراین داریم:

$$M = \frac{\partial M}{\partial (an_1)} n_1 + \frac{\partial M}{\partial (an_2)} n_2 + \dots + \frac{\partial M}{\partial (an_j)} n_j \quad (4-1)$$

این معادله برای همه مقادیر  $a$  صادق است، حال با قرار دادن  $a=1$  و در  $T$  و  $P$  ثابت، که اغلب اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی در این شرایط صورت می‌گیرد، رابطه بالا به صورت زیر خواهد بود [2]:

$$M = \sum_{i=1}^j n_i \left( \frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (5-1)$$

که در آن زیرنویس  $n_{j \neq i}$  نشان می‌دهد که تمام  $n$ ها به جز  $n_i$  در زمان مشتق‌گیری ثابت هستند. این مشتق‌های جزئی را خواص مولی جزئی می‌نامند؛ خاصیت مولی جزئی  $\bar{M}_i$  چنین تعریف می‌شود:

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

این تعریف را می‌توان چنین بیان کرد که  $\bar{M}_i$  عبارت است از تغییر  $M$  به‌ازای مقدار  $i$  اضافه شده برحسب مول، هنگامی که مقدار بسیار اندکی از این جسم در  $T$  و  $P$  ثابت به محلول افزوده شده باشد. به بیان دیگر، می‌توان گفت  $\bar{M}_i$  عبارت است از تغییر  $M$  ناشی از افزایش 1 مول از جزء  $i$  به مقدار بسیار زیادی از محلول در  $T$  و  $P$  ثابت.

در حقیقت اجزای تشکیل‌دهنده‌ی محلول‌ها کاملاً در هم آمیخته‌اند و به علت برهم‌کنش‌های مولکولی نمی‌توانند از خواص منحصربه‌فرد خود در حالت خالص برخوردار باشند. خاصیت مولی جزئی یک خاصیت محلول می‌باشد و یک خاصیت ساده از یک جزء  $i$  نیست. لذا  $\bar{M}_i$  به دما، فشار و ترکیب محلول‌ها وابسته است، یعنی  $\bar{M}_i(T, P, n_1, n_2, \dots, n_j)$ . بنابراین با توجه به روابط (5-1) و (6-1) خواهیم داشت [2]:

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

به این ترتیب، کمیت  $M$  که می‌تواند هر یک از کمیت‌های حجم، انتالپی، انتروپی، انرژی آزاد گیبس و... محلول‌ها باشد را می‌توان بر اساس اجزای موجود در محلول مشخص کرد. اما باید توجه داشت که کمیت مولی جزئی هر یک از اجزاء محلول به غلظت همه اجزاء وابسته است.

در بین خواص مولی، تابع انرژی گیبس مولی از اهمیت ویژه‌ای در توصیف رفتار مخلوط‌ها و محلول‌ها برخوردار است. برای یک ماده خالص، پتانسیل شیمیایی نام دیگری برای انرژی گیبس مولی

است. برای ماده‌ای در یک مخلوط، پتانسیل شیمیایی به صورت انرژی گیبس مولی جزئی مربوط به آن ماده تعریف می‌شود:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (8-1)$$

از آن جا که  $G = U + PV - TS$  است، لذا می‌توان تغییر بسیار کوچک در  $U$  برای یک سیستم با ترکیب متغیر را به صورت زیر نوشت:

$$dU = -PdV - VdP + SdT + TdS + dG \quad (9-1)$$

$$dG = VdP - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (10-1)$$

$$dU = -PdV - VdP + SdT + TdS + VdP - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (11-1)$$

$$dU = -PdV + TdS + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (12-1)$$

که در حجم و انتروپی ثابت داریم:

$$dU = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (13-1)$$

و از این رو:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} \quad (14-1)$$

بنابراین پتانسیل شیمیایی نه تنها نشان دهنده‌ی چگونگی تغییر  $G$  با ترکیب است، بلکه نشان می‌دهد که چگونه انرژی درونی با ترکیب تغییر می‌کند (اما تحت شرایط متفاوت دیگری). به همین روش به سادگی می‌توان نشان داد که [3]:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}}, \mu_i = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_{j \neq i}} \quad (15-1)$$

همان‌طور که مشاهده شد  $\mu_i$  وابستگی همه خواص ترمودینامیکی مقداری  $G, A, H, U$  به ترکیب را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که پتانسیل شیمیایی برای هر یک از اجزای محلول برابر با انرژی گیبس مولی است ولی نشان‌دهنده‌ی دیگر خواص ترمودینامیکی مولی ذکر شده در بالا نیست [3]. در شرایطی که فشار و دما و مقدار دیگر اجزای سازنده‌ی محلول ثابت نگه‌داشته شوند، پتانسیل شیمیایی گونه‌ی  $i$ ام، شیب نمودار انرژی آزاد گیبس بر حسب مقدار جزء سازنده‌ی  $i$  است. با توجه به معادله‌ی (7-1) می‌توان انرژی گیبس کل یک محلول دوتایی را به صورت زیر نوشت:

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (16-1)$$

که  $\mu_B$  و  $\mu_A$  پتانسیل‌های شیمیایی در ترکیب محلول هستند. همان‌طور که در معادله‌ی (10-1) نشان داده شد، انرژی گیبس به ترکیب، فشار و دمای سیستم بستگی دارد که در دما و فشار ثابت این معادله به صورت زیر ساده می‌شود:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (17-1)$$

از آنجایی که انرژی گیبس کل یک محلول در دما و فشار ثابت از معادله‌ی (16-1) محاسبه می‌شود و نیز پتانسیل شیمیایی به ترکیب بستگی دارد، وقتی ترکیب محلول به مقدار جزئی تغییر کند انتظار داریم که  $G$  مربوط به یک سیستم دوتایی به صورت زیر تغییر کند [3]:

$$dG = n_A d\mu_A + \mu_A dn_A + n_B d\mu_B + \mu_B dn_B \quad (18-1)$$

در شرایط دما و فشار ثابت تغییر در انرژی گیبس از معادله‌ی (17-1) تعیین می‌شود. چون  $G$  یک تابع حالت است لذا این دو کمیت باید برابر باشند؛ پس نتیجه می‌گیریم که در فشار و دمای ثابت:

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0 \quad (19-1)$$

که این معادله، حالت خاصی از معادله‌ی گیبس-دوهم<sup>1</sup> است. این روش را می‌توان برای همه توابع پتانسیل ترمودینامیکی در شرایطی که متغیرهای طبیعی آنها ثابت است و هم‌چنین حجم و انتروپی تعمیم داد. معادله‌ی کلی گیبس-دوهم را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$\sum_i n_i d\bar{M}_i = 0 \quad (20-1)$$

اهمیت معادله گیبس-دوهم در این است که نشان می‌دهد اگر در یک محلول دوتایی یک کمیت مولی جزئی افزایش یابد، در آن صورت کمیت مولی جزئی گونه دیگر کاهش خواهد یافت [3].

### 3-1 خواص ترمودینامیکی اضافی

اگر در محلول‌های متشکل از دو گونه‌ی  $A$  و  $B$  همه برهم‌کنش‌های  $AA$ ،  $BB$  و  $AB$  یکسان باشند (برهم‌کنش‌ها شامل اندازه مولکول‌های  $A$  و  $B$  نیز می‌باشد)، آن‌گاه آن محلول را ایده‌آل گویند در غیر این صورت، آن را محلول حقیقی می‌نامند [3]. از آنجایی که برهم‌کنش‌ها در محلول‌های حقیقی و ایده‌آل متفاوت است، بنابراین کمیت‌های ترمودینامیکی آنها نیز متفاوت خواهد بود.

<sup>1</sup>Gibbs-Duhem



خواص ترمودینامیکی محلول‌های حقیقی بر حسب توابع اضافی ( $M^E$ ) بیان می‌شود. یک تابع ترمودینامیکی اضافی اختلاف بین تابع ترمودینامیکی اختلاط و همان تابع را برای محلول ایده‌آل بیان می‌کند. در اینجا  $M$  نمایانگر هر یک از خواص ترمودینامیکی ( $G, A, S, V, U, H$ ) است. بنابراین:

$$M^E = \Delta_{mix}M - \Delta_{mix}M^{ideal} \quad (21-1)$$

که انتالپی و حجم اضافی هر دو با مقادیر انتالپی و حجم اختلاط برابر هستند، چون مقادیر ایده‌آل آن‌ها صفر است. در بررسی رفتار محلول‌ها هرگاه هر یک از دو جزء به خلوص نزدیک شوند، همه خواص اضافی صفر خواهند شد این ویژگی از تعریف خاصیت اضافی، معادله‌ی (21-1) نتیجه می‌شود؛ وقتی در یک محلول کسر مولی یک گونه به واحد نزدیک می‌شود  $\Delta_{mix}M^{ideal}$  و  $\Delta_{mix}M$  هر دو به سمت آن خاصیت جزء خالص در همان شرایط محلول ( $M_i$ ) میل می‌کنند.

همان‌گونه که در بخش 1-3-3 بیان خواهد شد انرژی گیبس اضافی به صورت تجربی به دست می‌آید [4] و  $H^E$  از آزمایشات اختلاط تعیین می‌شود. چون انتروپی اضافی را نمی‌توان مستقیماً اندازه‌گیری نمود با استفاده از معادله زیر به دست می‌آید:

$$G^E = H^E - TS^E \Rightarrow S^E = \frac{G^E - \Delta H^E}{T} \quad (22-1)$$

اگر رابطه (21-1) را برای انتروپی بازنویسی کنیم داریم:

$$S^E = \Delta_{mix}S - \Delta_{mix}S^{ideal} \quad (23-1)$$

که در آن  $\Delta_{mix}S^{ideal}$  به صورت زیر تعریف می‌شود [3]:

$$\Delta_{mix}S^{ideal} = -R \sum_i n_i \ln x_i \quad (24-1)$$

طبق تعریف، محلول ایده‌آل از مولکول‌های هم‌اندازه و هم‌شکل تشکیل شده است که نیروهای بین مولکولی آن برای همه جفت مولکول‌ها، همسان و ناهمسان، یکسان است. تغییر انتروپی، که از طریق معادله‌ی (24-1) به دست می‌آید، در این محلول فرضی همواره مثبت است. در یک محلول حقیقی مولکول‌های اجزای مختلف، شکل و یا اندازه متفاوتی دارند و برهم‌کنش‌های بین مولکولی برای جفت مولکول‌های مختلف، متفاوت خواهد بود. در نتیجه  $\Delta_{mix}S$  یک مخلوط حقیقی ممکن است بزرگ‌تر یا کوچک‌تر از  $\Delta_{mix}S^{ideal}$  باشد و  $S^E$  طبق معادله‌ی (23-1) می‌تواند مثبت یا منفی

باشد [6,5]. رفتار  $S^E$  را می‌توان با توجه به اثرات اندازه، شکل مولکول‌ها و هم‌چنین اثر برهم‌کنش‌ها مورد بررسی قرارداد [7].

## 4-1 محاسبه کمیت‌های مولی جزیی

### 1-4-1 محاسبه کمیت‌های مولی جزیی با روش ترسیمی

کمیت‌های مولی جزیی را می‌توان به چندین روش محاسبه کرد. اگر کمیت  $M$  را بتوان محاسبه کرد، آنگاه  $\bar{M}_i$  را می‌توان از طریق برون‌یابی روی نمودار  $\left(\frac{\Delta M}{\Delta n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}}$  در برابر  $\Delta n_i$  به دست آورد. یعنی:

$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \lim_{\Delta n_i \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta M}{\Delta n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (25-1)$$

اگر یک عبارتی برای  $M$  بر حسب متغیرهای مستقل‌اش معلوم باشد،  $\bar{M}_i$  را می‌توان به کمک مشتق‌گیری محاسبه کرد. وقتی اطلاعات مناسب در دسترس باشد، یک روش ترسیمی ساده، معروف به روش تقاطع خط و منحنی، می‌تواند برای تعیین خواص مولی جزیی مورد استفاده قرار گیرد [2]. برای تشریح این روش، سیستمی شامل دو جزء  $A$  و  $B$  را در نظر می‌گیریم، برای این سیستم معادله‌ی (7-1) به شکل زیر در می‌آید.

$$M = n_A \bar{M}_A + n_B \bar{M}_B \quad (26-1)$$

که در آن  $\bar{M}_A$  و  $\bar{M}_B$  به ترتیب کمیت مولی جزیی مورد نظر مربوط به  $A$  و  $B$  می‌باشند که با تقسیم معادله بالا بر تعداد مول کل مخلوط ( $n$ ) داریم:

$$\frac{M}{n} = x_A \bar{M}_A + x_B \bar{M}_B \quad (27-1)$$

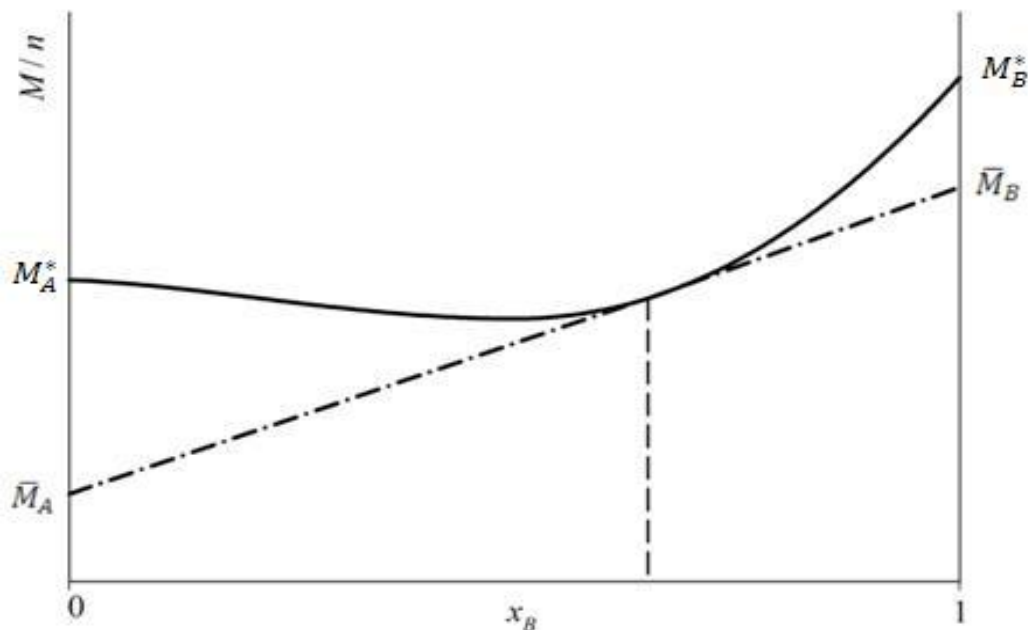
که در آن  $x_A$  و  $x_B$  به ترتیب کسرهای مولی  $A$  و  $B$  هستند و از آن جایی که  $x_A + x_B = 1$  بنابراین داریم:

$$\frac{M}{n} = (1 - x_B) \bar{M}_A + x_B \bar{M}_B = \bar{M}_A + x_B (\bar{M}_B - \bar{M}_A) \quad (28-1)$$

این معادله مبنایی برای روش تقاطع خط و منحنی<sup>1</sup> می‌باشند. برای روشن شدن مطلب، شکل (1-1) را در نظر می‌گیریم، که در آن  $\frac{M}{n}$  به صورت تابعی از  $x_B$  در  $T$  و  $P$  ثابت رسم شده است. لازم به توضیح

<sup>1</sup> Line curve intersection

است که این منحنی برای بعضی از کمیت‌ها مانند انتروپی محدب و برای بعضی دیگر مانند حجم مقعر است. حال در یک مقدار مشخص برای  $x_B$  مماسی بر منحنی رسم می‌شود. عرض از مبدأ این خط مماس در سمت چپ نمودار،  $\bar{M}_A$  و در سمت راست،  $\bar{M}_B$  را نشان می‌دهد.



شکل 1-1 نمایش ترسیمی تعیین کمیت‌های مولی جزئی با استفاده از روش تقاطع خط و منحنی

در دما و فشار ثابت،  $\bar{M}_A$  و  $\bar{M}_B$  با  $x_B$  تغییر می‌کنند و برابر کمیت مولی  $A$  خالص و  $B$  خالص که روی شکل به صورت  $\bar{M}_A^*$  و  $\bar{M}_B^*$  مشخص شده‌اند، نیستند. مقادیر  $\bar{M}_A^*$  و  $\bar{M}_B^*$  تنها با دما و فشار مشخص می‌شوند. به عنوان مثال، حجم کلی اجزای خالص قبل از مخلوط شدن عبارت است از:

$$V_{components} = \sum_{i=1}^j n_i \bar{v}_i \quad (29-1)$$

که در آن  $\bar{v}_i$  حجم مولی جزء خالص  $i$  می‌باشد و حجم مخلوط به صورت زیر است:

$$V_{mixture} = \sum_{i=1}^j n_i \bar{V}_i \quad (30-1)$$

که در اینجا  $\bar{V}_i$  کمیت مولی جزئی جزء  $i$  در محلول می‌باشد. تغییر حجم محلول برابر است با:

$$\Delta_{mix} V = V_{mixture} - V_{components} = \sum_{i=1}^j n_i \bar{V}_i - \sum_{i=1}^j n_i \bar{v}_i = \sum_{i=1}^j n_i (\bar{V}_i - \bar{v}_i) \quad (31-1)$$

به همین روش می‌توان معادلات مشابهی برای انتالپی، انتروپی و... به دست آورد.

## 2-4-1 محاسبه کمیت های مولی جزئی با استفاده از معادله حالت

یکی از راه های محاسبه ی خواصی مانند انرژی داخلی، انتالپی و انتروپی یک ماده، نمایش صحیحی از رابطه بین فشار، حجم مولی و دما است. رابطه بین  $P-V-T$  می تواند به سه روش عمومی بیان شود: نمایش های جدولی، روش های ترسیمی و فرمول های تحلیلی که معادلات حالت نامیده می شود [2].

یکی از معادله های حالت موجود معادله حالت گاز ایده آل است که برای سیالات واقعی در فشاری پایین تر از فشار بحرانی و در دمایی بالاتر از دمای بحرانی نتیجه قابل قبولی دارد و در دیگر شرایط، این معادله نتیجه ای با دقت کم را فراهم می آورد [3]. در سال 1873 یوهان واندروالس<sup>1</sup> با در نظر گرفتن دو اثر نیروهای جاذبه بین مولکولی و حجم اشغال شده توسط مولکول ها معادله حالت گاز ایده آل را اصلاح کرد. واندروالس این معادله را به صورت زیر پیشنهاد داد:

$$P = \frac{nRT}{V-nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (32-1)$$

که در آن  $a$  و  $b$  از مشخصات هر گاز و مستقل از دما و چگالی هستند و ضرایب واندروالس نامیده می شوند [3].  $R$  نیز ثابت جهانی گازها است. هرگاه  $a$  و  $b$  صفر باشند این معادله به معادله حالت گاز ایده آل تبدیل می شود. این معادله که یک معادله حالت دو پارامتری است در نزدیکی نقطه بحرانی از دقت قابل قبولی برخوردار نیست و مطالعات بیشتر، دقیق نبودن در نواحی دیگر را نیز نشان می دهد [2].

معادلات حالت های زیادی براساس معادله حالت واندروالس پیشنهاد شده است. نمونه ای از این معادلات توسط سواو<sup>2</sup> ( $SRK$ ) [8] و همچنین توسط پنگ-رابینسون<sup>3</sup> ( $PR$ ) پیشنهاد شد [9]. از معادلات دو پارامتری می توان برای محاسبه تعادلات مایع-بخار استفاده کرد که کارایی خوبی دارند اما برای پیش بینی چگالی محلول ها مناسب نیستند. پاتل - تجا<sup>4</sup> ( $PT$ ) برای رفع این مشکل معادله حالت سه پارامتری را پیشنهاد داد [10] که این معادله توانایی پیش بینی تعادلات مایع-بخار و

<sup>1</sup>Van der waals

<sup>2</sup>Soave

<sup>3</sup>Peng-Rabinson

<sup>4</sup>Patel-Teja