



بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

تشریح کامل مسائل

ترمودینامیک مولکولی تعادل‌های فازی سیال

به همراه خلاصه مطالب مورد نیاز هر فصل

.....
John M. Prausnitz
.....

همراه با کدهای MATLAB

(ویرایش سوم)

قابل استفاده: دانشجویان مقطع
کارشناسی، کارشناسی ارشد و دکتری

جعفر شریعتی
ترجمه و تألیف:

مهندس جعفر شریعتی

(کارشناس ارشد دانشگاه صنعتی شریف)
(عضو هیأت علمی دانشگاه آزاد اسلامی)

زیر نظر

دکتر احمد رمضان سادات آبادی
(استاد دانشگاه صنعتی شریف)

سرشناسه	: شریعتی، جعفر، ۱۳۶۶ -
عنوان و نام پدیدآور	: تشریح کامل مسائل ترمودینامیک مولکولی تعادل‌های فازی سیال... / ترجمه و تالیف جعفر شریعتی؛ زیر نظر احمد رضائی سعادت‌آبادی.
مشخصات نشر	: تهران؛ نوآور، ۱۳۹۲.
مشخصات ظاهری	: ۲۸۸ ص.
شابک	: ۹۷۸-۶۰۰-۱۶۸-۱۶۳-۹
وضعیت فهرست نویسی	: فیبا
یادداشت	: کتاب حاضر حل المسائل ویرایش سوم کتاب "ترمودینامیک مولکولی تعادل‌های فازی سیال" تالیف ج. ام. پروازنیتز است.
عنوان دیگر	: ترمودینامیک مولکولی تعادل‌های فازی سیال.
موضوع	: ترمودینامیک
موضوع	: دینامیک مولکولی
موضوع	: تعادل مایعات
موضوع	: فاز -- قانون و تعادل
موضوع	: ترمودینامیک -- مسائل، تمرین‌ها و غیره (عالی)
موضوع	: دینامیک مولکولی -- مسائل، تمرین‌ها و غیره (عالی)
موضوع	: فاز -- قانون و تعادل -- مسائل، تمرین‌ها و غیره (عالی)
شناسه افزوده	: رضائی سعادت‌آبادی، احمد، ۱۳۵۳ -
شناسه افزوده	: پرواسنیتس، جان ام، ۱۹۲۸ - م. . ترمودینامیک مولکولی تعادل‌های فازی سیال
رده بندی کنگره	: ۱۳۹۲ ۴۲۵ ق/پ/۴ ۵۰۴ QD
رده بندی دیویی	: ۳۶۹/۵۴۱
شماره کتابشناسی ملی	: ۳۳۱۰۴۵۸

تشریح کامل مسائل ترمودینامیک مولکولی تعادل‌های فازی سیال

مهندس جعفر شریعتی

نوآور

۱۰۰۰ نسخه

محمدرضا نصیرنیا

سوم- ۱۳۹۲

۹۷۸-۶۰۰-۱۶۸-۱۶۳-۹

مؤلف:

ناشر:

شمارگان:

مدیر چاپ:

نوبت چاپ:

شابک:



قیمت: ۱۳۰۰۰ تومان

نمایشگاه دائمی و مرکز فروش:

پخش نوآور: تهران - خ انقلاب، خ فخررازی، خ شهدای ژاندارمری نرسیده به خ دانشگاه ساختمان ایرانیان، پلاک ۵۸،

طبقه دوم، واحد ۶

۰۹۱۲۳۰۷۶۷۴۸ - ۶۶۴۸۴۱۹۱-۹۲

www.noavarpub.com

کلیه حقوق چاپ و نشر این کتاب مطابق با قانون حقوق مؤلفان و مصنفان مصوف سال ۱۳۴۸ برای ناشر محفوظ و منحصراً متعلق به نشر نوآور می‌باشد. لذا هر گونه استفاده از کل یا قسمتی از این کتاب (از قبیل هر نوع چاپ، فتوکپی، اسکن، عکس برداری، نشر الکترونیکی، هر نوع انتشار به صورت اینترنتی، سی دی، دی وی، فیلم فایل صوتی یا تصویری و غیره بدون اجازه کتبی از نشر نوآور ممنوع بوده و شرعاً حرام است و متخلفین تحت پیگرد قانونی قرار می‌گیرند.

فهرست مطالب

مقدمه مؤلف

فصل اول

موضوع تعادل فازی

فصل دوم

ترمودینامیک کلاسیک تعادل فازی

فصل سوم

خواص ترمودینامیکی بر مبنای داده‌های حجمی

فصل چهارم

نیروهای درون مولکولی، حالات متناظر و سیستم‌های اسمزی

فصل پنجم

فوگاسیته در مخلوط‌های گازی

فصل ششم

فوگاسیته در مخلوط‌های مایع: توابع اضافی

فصل هفتم

فوگاسیته در مخلوط‌های مایع: مدل‌ها و نظریه محلول‌ها

فصل هشتم

پلیمرها: محلول‌ها، مخلوط‌ها، غشاها و ژل‌ها

فصل نهم

محلول‌های الکترولیتی

فصل دهم

حلالیت گازها در مایعات

فصل یازدهم

حلالیت جامدات در مایعات

فصل دوازدهم

تعادل فازی فشار بالا

مقدمه مؤلف

حمد و سپاس فراوان و بی‌پایان مخصوص پرودگار هستی‌بخش است که با لطف و بخشندگی خود، زندگی را بوجود آورد و زمین و آسمان‌ها و هر آنچه در آنهاست را با علم بی‌منتهای خود آفرید.

یکی از مشکلات دانشجویان مهندسی، به خصوص در مقطع کارشناسی ارشد کمبود کتاب‌های تحلیلی و رهیافتی مناسب و کم اشتباه در زمینه حل مسائل کتب مرجع، می‌باشد. نبود کتابی مناسب در زمینه تحلیل و حل مسائل ترمودینامیک مولکولی تعادل‌های فاز سیال نوشته پرفسور پراوسنیتز (John M. Prausnitz) استاد دانشگاه برکلی، به خصوص ویرایش سوم، از سوی دانشجویانی که با این کتاب سرو کار داشتند، کاملاً احساس می‌شد. ویرایش سوم کتاب ترمودینامیک مولکولی تعادل‌های فاز سیال پرفسور پراوسنیتز، شامل دوازده فصل بوده و تحت عنوان ترمودینامیک پیشرفته در اغلب گرایش‌های مهندسی شیمی (ترموسینتیک و کاتالیست، پدیده‌های انتقال و جداسازی، طراحی فرآیند، بیو تکنولوژی و ...) و همچنین مهندسی نفت، در اکثر دانشگاه‌های کشور در مقطع کارشناسی ارشد و حتی دکترا، تدریس می‌شود و به عنوان کتابی مرجع و اساسی برای دانشجویان این رشته‌ها به شمار می‌رود. بعلاوه، دانشجویان گرایش ترموسینتیک، با این کتاب تحت عنوان ترمودینامیک محلول‌ها به صورت تخصصی‌تر سروکار دارند. در کتاب حاضر سعی شده به دلیل حجم زیاد روابط موجود در کتاب مرجع (پراوسنیتز)، در ابتدای هر فصل چکیده‌ای از روابط مورد نیاز برای حل مسائل همان فصل آورده شود تا دیگر نیازی به مراجعه دانشجو به کتاب مرجع نباشد، و بتواند روابط مهم و اساسی را در کمترین زمان به خاطر بسپارد. پس از چکیده مطالب، مسائل هر فصل به همراه حل تشریحی آنها به صورت روان و قابل درک آورده شده است، که در حل برخی مسائل سعی شده از دو یا چند روش به منظور درک بهتر، استفاده شود. در پایان هر فصل نیز، کدهای نوشته شده در محیط نرم افزار متلب که برای حل برخی مسائل نیاز می‌باشند، آورده شده‌اند. این کدها، شامل برنامه‌نویسی، ترسیم نمودارها و ... بوده، که با نوشتن این کدها در محیط نرم‌افزار متلب می‌توانید آنها را اجرا نموده، و از صحت حل مسائل مطمئن شوید. توجه شود که فصل اول کتاب فاقد مسئله می‌باشد. ساده سازی روابط تا حد ممکن، آوردن روش

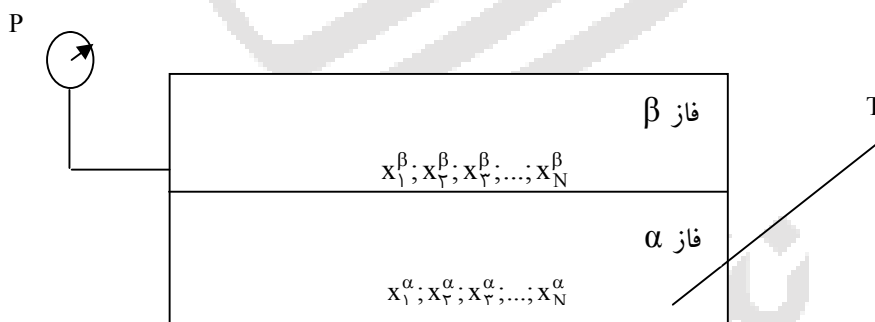
انتگرال گیری مورد نیاز، آوردن روابط مورد نیاز برای بسط توابع و ... از ویژگی های مثبت این کتاب بوده و تا حد امکان نیز سعی شده است مسائل به صورت کامل و قابل درک برای دانشجو شرح داده شوند. همچنین، لازم به ذکر است که برخی از مباحث و مسائل حل شده این فصل (مانند نحوه محاسبه ثوابت معادله حالت های واندوالس، ردلیش - وانگ و...) می تواند مورد استفاده دانشجویان عزیز مقطع کارشناسی مهندسی شیمی و نفت، برای یادگیری بهتر درس ترمودینامیک قرار گیرد. با دقت و زحمت فراوان سعی شده است که مطالب مورد نیاز دانشجو به طور کامل و طبقه بندی شده تالیف و تدوین گردد به صورتی که دانشجویان عزیز از مطالعه جزوات و کتب دیگر بی نیاز شده و بتوانند در زمانی کوتاه به یک آمادگی بسیار بالایی دست یابند. در آخر خدای منان را سپاس می گویم که توانسته ام کتاب پیش رو را تحت عنوان «رهیافت مسائل ترمودینامیک مولکولی تعادل های فازی سیال همراه با کدهای MATLAB» تهیه نموده و در اختیار علاقه مندان و دانشجویان گرانقدر قرار دهم. بر خود واجب می دانم از زحمات ارزنده پدر و مادرم و دلگرمی های همسرم سپاسگزاری کنم. همچنین از برادر عزیزم مهندس مسلم شریعتی و به طور ویژه از دوست خوبم مهندس یوسف تمثیلان بابت راهنمایی و همکاری هایی که داشتند، قدردانی می کنم. همین طور از اساتید خودم در دانشگاه خلیج فارس بوشهر و دانشگاه صنعتی شریف به خصوص استاد عزیز و گرانقدرم دکتر احمد رمضانی سعادت آبادی، اساتید محترم گروه ترموسیتیک و کاتالیست دانشگاه صنعتی شریف، دکتر فرهاد خراشه، دکتر سیروس قطبی و دکتر وحید تقی خانی، به خاطر راهنمایی های ارزنده ایشان و نیز از دلگرمی های جناب آقای دکتر آریش ریاست محترم دانشگاه آزاد اسلامی واحد داراب، کمال تشکر را دارم. در پایان نیز از دوستان خودم در گروه ترموسیتیک و کاتالیست دانشگاه صنعتی شریف، از هم اتاقی های عزیز و دوستانم در خوابگاه شهید وزوایی دانشگاه و همچنین برادران محترم نصیرنیا در انتشارات نوآور و کلیه عوامل فنی که در نشر کتاب همکاری نموده اند نهایت تشکر را دارم. مطمئناً از آنجا که این اولین تلاش گردآورنده برای تألیف و تدوین این کتاب می باشد مجموعه پیش رو خالی از اشکالات و نواقص نخواهد بود که امید است با تذکر و راهنمایی اساتید و دانشجویان گرامی این اشکالات در ویرایش های بعدی برطرف گردد. پیشاپیش مراتب امتنان خود را از بذل توجهی که می فرمایید تقدیم می دارم.

فصل اول

موضوع تعادل فازی

ماهیت موضوع

شکل زیر به طور شماتیک نوعی مساله را که ترمودینامیک تعادل فازی به حل آن می پردازد را نشان می دهد.



شکل ۱- حالت مساله.

فرض می کنیم که دو فاز چند جزئی، α و β ، به حالت تعادل برسند. دمای T برای هر دو فاز و کسرهای مولی $x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots$ در فاز α داده شده اند. هدف ما به دست آوردن کسرهای مولی $x_1^\beta, x_2^\beta, \dots$ در فاز β و فشار P سیستم می باشد. تعداد خواص شدتی که می بایست به منظور آگاهی از حالت تعادلی مشخص شوند، توسط قانون فاز گیبس داده می شوند. در غیاب واکنش های شیمیایی، قانون فاز به صورت زیر است:

$$(1-1) \quad 2 + \text{تعداد فازها} - \text{تعداد اجزاء} = \text{تعداد خواص شدتی مستقل}$$

برای مثال، برای یک سیستم دو جزئی و دو فازی، تعداد خواص شدتی مستقل برابر با ۲

می‌باشد. در چنین سیستمی، خواص شدتی معمولاً x_1^β, x_1^α ، T و P هستند.

کاربرد ترمودینامیک در مسائل تعادل فازی

ترمودینامیک، زبان ریاضی را بوجود می‌آورد که به ما این امکان را می‌دهد که بتوانیم راه حل خلاصه‌ای را برای مسئله تعادل فازی بدست آوریم. در هر مساله‌ای درباره توصیف تعادل برخی اجزاء i بین دو فاز α و β ، می‌بایست همیشه از رابطه زیر شروع کنیم:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2-1)$$

که در رابطه فوق، μ پتانسیل شیمیایی می‌باشد. ابتدا باید از خود پرسید که چطور می‌توان μ_i^α را به T ، P و $x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots$ و به طور مشابه چطور می‌شود μ_i^β را به T ، P و $x_1^\beta, x_2^\beta, \dots$ ربط داد. به منظور تعیین این روابط، بهتر است برخی توابع کمکی همچون فوگاسیته و فعالیت را معرفی کنیم. فوگاسیته و فعالیت کمیت‌هایی هستند که بسیار شبیه به احساس فیزیکی ما نسبت به مفهوم انتزاعی پتانسیل شیمیایی می‌باشند. فرض کنید، برای مثال، فاز α بخار و فاز β مایع است. رابطه (2-1)، می‌تواند به صورت زیر باز نویسی شود:

$$\varphi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (3-1)$$

در رابطه فوق، y_i کسر مولی جزء i در فاز بخار، φ_i ضریب فوگاسیته جزء i ، x_i کسر مولی جزء i در فاز مایع، γ_i ضریب فعالیت جزء i و f_i^0 فوگاسیته جزء i در شرایط ثابت است که به عنوان حالت استاندارد شناخته می‌شود. در حالتی که مخلوطی از گازهای ایده آل داشته باشیم یا بتوان رفتار فاز گاز را ایده آل فرض نمود، داریم:

$$\varphi_i = 1 \quad (4-1)$$

و برای مخلوط‌های مایع ایده آل در فشارهای پایین، نیز خواهیم داشت:

$$\gamma_i = 1 \quad (5-1)$$

که در آن صورت f_i^0 همان فشار اشباع مایع خالص i در دمای مرجع خواهد بود. با این حال، در بسیاری از موارد، نمی‌توان رفتار ایده آل را فرض نمود که در این حالت می‌بایست دو رابطه، یکی برای φ_i و دیگری برای γ_i ، به صورت زیر برقرار نمود:

$$\gamma_i = F_\gamma(T, P, x_1, x_2, \dots) \quad (6-1)$$

$$\varphi_i = F_\varphi(T, P, y_1, y_2, \dots) \quad (7-1)$$

تلفن: ۰۲۱-۶۶۲۸۴۱۹۱

فصل دوم

ترمودینامیک کلاسیک تعادل فازی

چکیده مطالب مورد نیاز برای حل مسائل این فصل

این فصل به طور خلاصه به مفاهیم اساسی ترمودینامیک در توصیف تعادل فازی می‌پردازد. مسائل کلاسیک تعادل فازی که تعادل داخلی را در نظر می‌گیرند معمولاً با توجه به سه فرآیند زیر می‌باشند:

- ۱- انتقال حرارت بین دو فاز در سیستم ناهمگن
- ۲- جابه‌جایی مرز فاز
- ۳- انتقال جرم هر جزء در سیستم در سرتاسر مرز فاز

سیستم‌های بسته همگن

یک سیستم همگن، سیستمی است که در آن خواص یکنواخت می‌باشند. یعنی یک خاصیت مانند دانسیته در مقیاس ماکروسکوپی، از هر نقطه به نقطه‌ی دیگر مقدار یکسانی دارد. یک فاز به تنهایی یک سیستم همگن می‌باشد. سیستم بسته نیز به سیستمی اطلاق می‌گردد که از مرز آن ماده عبور نمی‌کند و این درحالی است که ممکن است انرژی در آن تغییر کند. بنابراین می‌توان گفت که در یک سیستم بسته، تعداد مول‌های هر جزء ثابت می‌ماند. این موضوع می‌تواند به صورت زیر بیان شود:

$$dn_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (1-2)$$

که n_i ، تعداد مول‌های جزء i و m تعداد اجزاء موجود می‌باشد. می‌دانیم که از ترکیب بیان قانون‌های اول و دوم، رابطه زیر حاصل می‌شود:

$$dU \leq T_B dS - P_E dV \quad (2-2)$$

که dU ، dS و dV ، به ترتیب تغییرات در انرژی داخلی، آنتروپی و حجم سیستم می‌باشند. همانطور که می‌دانیم، رابطه فوق در مواردی که برهم کنش بین سیستم و محیط به صورت برگشت ناپذیر رخ می‌دهد، به کار می‌رود. اگر برهم کنش بین سیستم و محیط به صورت برگشت پذیر اتفاق افتد (انتقال حرارت $(\delta Q_{rev} = TdS)$ و جابه جایی مرز $(\delta W_{rev} = PdV)$ به صورت برگشت پذیر باشد)، می‌توان نوشت:

$$dU = TdS - PdV \quad (3-2)$$

انتگرال گیری از رابطه فوق، نتیجه می‌دهد:

$$\Delta U = U_T - U_1 = \int_{S_1}^{S_T} TdS - \int_{V_1}^{V_T} PdV \quad (4-2)$$

حالت خاصی از رابطه (2-2) زمانی است که آنتروپی (S) و حجم (V) سیستم ثابت بماند:

$$dU_{S,V} \leq 0 \quad (5-2)$$

انرژی داخلی (U) می‌تواند از طریق رابطه زیر با آنتالپی سیستم (H)، ارتباط پیدا کند:

$$H \equiv U - (-PV) = U + PV \quad (6-2)$$

دیفرانسیل گیری از رابطه فوق و سپس جایگذاری dU در رابطه (2-3)، نتیجه خواهد داد:

$$dH = TdS + VdP \quad (7-2)$$

بر اساس رابطه بالا، پارامترهای مستقل، S و P خواهند بود. با فرض شرایطی که S و P سیستم ثابت باشند، داریم:

$$dH_{S,P} \leq 0 \quad (8-2)$$

به طور مشابه، با تعریف انرژی‌های هلمهولتز (A) و گیبس (G) به صورت زیر:

$$A \equiv U - TS \quad , \quad G \equiv U - TS - (-PV) = H - TS \quad (9-2)$$

خواهیم داشت:

$$dA = -SdT - PdV \quad , \quad dG = -SdT + VdP \quad (10-2)$$

و

$$dA_{T,V} \leq 0 \quad , \quad dG_{T,P} \leq 0 \quad (11-2)$$

برخی از روابط مهم ترمودینامیکی برای سیستم بسته همگن در جدول (2-1) آمده‌اند.

سیستم‌های باز همگن

در یک سیستم باز ماده همانند انرژی می‌تواند با محیط اطرافش تغییر کند (یعنی $dn_i \neq 0$). دیدیم که برای یک سیستم بسته همگن، انرژی داخلی (U) را می‌توان به صورت تابعی از آنتروپی (S) و حجم (V) در نظر گرفت:

$$U=U(S,V) \quad (۱۲-۲)$$

اما در سیستم باز، متغیرهای مستقل دیگری نیز وجود دارند. این متغیرها همان تعداد مول‌های اجزاء موجود در سیستم هستند که تغییر می‌کنند. از این رو، می‌بایست U را به عنوان تابعی به صورت زیر در نظر بگیریم:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad (۱۳-۲)$$

که m تعداد اجزاء می‌باشد. دیفرانسیل کلی به صورت زیر است:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (۱۴-۲)$$

که زیرنویس n_i به تمامی تعداد مول اجزاء و n_j به تمامی تعداد مول‌ها به جز i بر می‌گردد. اگر تابع μ_i را به صورت زیر تعریف کنیم:

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} \quad (۱۵-۲)$$

جدول (۱-۲): برخی از روابط مهم ترمودینامیکی

تعاریف A ، H و G :

$$H=U+PV, \quad A=U-TS, \quad G=U+PV-TS=H-TS=A+PV$$

روابط بنیادی:

$$\begin{array}{ll} dU=TdS-PdV & dA=-SdT-PdV \\ dH=TdS+VdP & dG=-SdT+VdP \end{array}$$

توابع گسترده (بسیط) به عنوان پتانسیل‌های ترمودینامیکی:

$$\begin{array}{ll} dH_{S,P} \leq 0 & dU_{S,V} \leq 0 \\ dA_{T,V} \leq 0 & dG_{T,P} \leq 0 \end{array}$$

روابط ماکسول بدست آمده از روابط بنیادی:

$$\begin{array}{ll} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P & \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{array}$$

نتایج به دست آمده از روابط بنیادی: