

$$RT \ln \left(\frac{f}{P} \right)_{\text{pure } i} = \int_0^P \left(v_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (3-16)$$

$$RT \ln \frac{f_i^c}{P} = \int_0^{P_i^s} \left(v_i - \frac{RT}{P} \right) dP + \int_{P_i^s}^P \left(v_i^c - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (3-37)$$

$$RT \ln \frac{f_i^c}{P} = RT \ln \frac{f_i^s}{P_i^s} + \int_{P_i^s}^P v_i^c dP - RT \ln \frac{P}{P_i^s} \quad (3-38)$$

$$f_i^c = P_i^s \varphi_i^s \exp \left(\int_{P_i^s}^P \frac{v_i^c dP}{RT} \right) \quad (3-39)$$

where $\varphi_i^s = f_i^s / P_i^s$

$$f_i^c = P_i^s \varphi_i^s \exp \left(\frac{v_i^c (P - P_i^s)}{RT} \right) \quad \exp \left(\frac{v_i^c (P - P_i^s)}{RT} \right) \text{ is called poynting factor}$$

مثال: فوگاسیته آب در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد (۳۲۳/۲ کلوین) و در سه فشار ۱۰ بار ، ۱۰۰ بار و ۵۰۰ بار را محاسبه کنید.

فشار بخار آب در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد برابر با ۰/۱۲۳ بار است. با استفاده از معادله حالت SRK ضریب فوگاسیته آب در دمای

۳۲۳/۲ کلوین و ۰/۱۲۳ بار برابر با ۰/۹۹ بدست آمد و حجم مولی آب در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد برابر با ۱۸/۲۲ سانتی متر مکعب بر مول است.

$$f_i^c = P_i^s \varphi_i^s \exp \left(\frac{v_i^c (P - P_i^s)}{RT} \right) = 0.123 * 0.99 * \exp \left(\frac{18.22(10 - 0.1234)}{83.14 * 323.2} \right) = 0.123 \text{ bar}$$

$$f_i^c = P_i^s \varphi_i^s \exp \left(\frac{v_i^c (P - P_i^s)}{RT} \right) = 0.123 * 0.99 * \exp \left(\frac{18.22(100 - 0.1234)}{83.14 * 323.2} \right) = 0.131 \text{ bar}$$

$$f_i^c = P_i^s \varphi_i^s \exp \left(\frac{v_i^c (P - P_i^s)}{RT} \right) = 0.123 * 0.99 * \exp \left(\frac{18.22(500 - 0.1234)}{83.14 * 323.2} \right) = 0.171 \text{ bar}$$

چندتا از معادلات حالت مکعبی پر کاربرد در جدول زیر معرفی می شود

Reference	Equations of state	Eq.
Redlich-Kwong (1949)	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)T^{0.5}}$	(3.4)
Soave-Redlich-Kwong (1972)	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)}$	(3.5)
Peng-Robinson (1976)	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)}$	(3.6)
Stryjek-Vera-Peng-Robinson (1986)	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(\theta, T)}{V(V+b)+b(V-b)}$	(3.7)
Patel-Teja (1982)	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+c(V-b)}$	(3.8)

شکل عمومی معادلات حالت مکعبی و اعمال آن به معادلات حالت مکعبی مختلف

EQUATION OF STATE EXPRESSIONS

The general cubic equation of state, Eq.(4.12),


$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + uv - w^2}$$

takes the following dimensionless form:

$$Z^3 - (1+B-U)Z^2 + (A-BU-U-W^2)Z - (AB-BW^2-W^2) = 0$$

where

$$A \equiv \frac{aP}{(RT)^2}, \quad B \equiv \frac{bP}{RT}, \quad U \equiv \frac{uP}{RT}, \quad W \equiv \frac{wP}{RT}, \quad \text{and} \quad Z \equiv \frac{vP}{RT}$$

معادل W در معادله عمومی	معادل u در معادله عمومی	کسر دوم معادله حالت	معادله حالت
0	0	$\frac{a}{v^2}$	واندروالس
 0	b	$\frac{a}{v(v+b)}$	SRK
b	2b	$\frac{a}{v(v+b)+b(v-b)}$	Peng Robinson
\sqrt{bc}	b+c	$\frac{a}{v(v+b)+c(v-b)}$	Patel Teja

The above equation results in the following expression for the *fugacity coefficient of a pure compound*:

$$\ln \phi = (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{\sqrt{U^2 + 4W^2}} \ln \frac{2Z + U + \sqrt{U^2 + 4W^2}}{2Z + U - \sqrt{U^2 + 4W^2}}$$

Implementing the random mixing rules for the mixture EOS parameters (Section 4.3.1),

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}, \quad b = \sum_i x_i b_i, \quad u = \sum_i x_i u_i, \quad \text{and} \quad w = \sum_i x_i w_i$$

we obtain,

$$\ln \phi_i = -\ln(Z - B) + \frac{B(b_i/b)}{Z - B} + \frac{A}{\sqrt{U^2 + 4W^2}} \left[2 \sum_j x_j a_{ij} / a - \frac{(u_i/u)U^2 + 4(w_i/w)W^2}{U^2 + 4W^2} \right] \times \\ \ln \left[\frac{2Z + U - \sqrt{U^2 + 4W^2}}{2Z + U + \sqrt{U^2 + 4W^2}} \right] - A \left[\frac{2(2Z + U)(w_i/w)W^2 + (UZ - 2W^2)(u_i/u)U}{(Z^2 + UZ - W^2)(U^2 + 4W^2)} \right]$$

یک کاربرد معادلات حالت، محاسبه تغییر انرژی درونی و آنتالپی یک ماده خالص با تغییر فشار است که در اینجا به آن پرداخته می شود.

در فصل دوم کتاب ترمودینامیک پرازیتز اثبات کردیم که:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad (1)$$

این معادله در جدول ۱-۲ کتاب موجود است. با تقسیم کردن صورت و مخرج سمت چپ معادله بالا بر n_i معادله ۲ بدست می آید.

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \quad (2)$$

از معادله ۲ نسبت به v انتگرال میگیریم:

$$\Delta u = \int_{v_1}^{v_2} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv \quad (3)$$

در اینجا با استفاده از معادله حالت واندروالس (معادله ۴) عبارت داخل انتگرال (معادلات ۵ و ۶) را محاسبه می کنیم:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (4)$$

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_T - P = T \left(\frac{RT}{v-b} \right) - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} = \frac{a}{v^2} \quad (5)$$

$$\Delta u = \int_{v_1}^{v_2} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_T - P \right] dv = -\frac{a}{v} \Big|_{v_1}^{v_2} = a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) \quad (6)$$

همچنین با رابطه بین آنتالپی و انرژی درونی می توان با معادله (۷)، تغییرات آنتالپی را بدست آورد:

$$\Delta h = \Delta u + \Delta(Pv) = a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) + P_2 v_2 - P_1 v_1 \quad (7)$$

در معادلات بالا برای محاسبه اثر فشار لازم است که به کمک معادله حالت، حجم مولی ها را در دو فشار اولیه و ثانویه محاسبه کنیم و در معادلات بالا جایگزاری کنیم تا تغییرات انرژی درونی و تغییرات آنتالپی بدست آید.

مثال عددی: محاسبه تغییرات انرژی درون و آنتالپی گاز دی اکسید کربن در دمای ۲۵۰ کلوین از فشار ۱ بار به فشار ۵۰ بار

به کمک معادله حالت واندروالس حجم مولی در اکسید کربن را در شرایط زیر محاسبه می کنیم:

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c} = 27 * 83.14^2 * 304^2 / (64 * 73.8) = 3.65 * 10^6$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} = 83.14 * \frac{304}{8 * 73.8} = 42.8$$

$$T=250 \text{ K} \quad \text{and} \quad P_1=1 \text{ bar} \rightarrow v_1=26789 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$T=250 \text{ K} \quad \text{and} \quad P_2=50 \text{ bar} \rightarrow v_2=441.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\Delta u = 3.65 * 10^6 \left(\frac{1}{26789} - \frac{1}{441.9} \right) = -8123 \text{ bar} \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = -812.3 \text{ J/mol}$$

$$\Delta h = -8123 + 50 * 441.9 - 1 * 26789 = -1218 \text{ bar} \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = -121.8 \text{ J/mol}$$

تمرین ۳: مثال بالا را با استفاده از معادله Peng-Robinson انجام دهید.

Fugacities in Gas Mixtures

$$f_i^\alpha = f_i^\beta$$

جزء در مخلوط	ماده خالص	
$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln z$	$\ln \varphi_{pure,i} = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left(\frac{P}{n_i} - \frac{RT}{V} \right) dV - \ln Z + Z - 1$	اگر معادله حالت فشار صریح باشد $P=f(T,v)$
$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} - \frac{RT}{P} \right] dP$	$\ln \varphi_{pure,i} = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(v_i - \frac{RT}{P} \right) dP$	اگر معادله حالت حجم صریح باشد $v=f(P,T)$
$\varphi_i \equiv \frac{f_i}{y_i P}$	$\varphi_{pure,i} = \frac{f_{pure,i}}{P}$	

5.1 The Lewis Fugacity Rule

$$\bar{v}_i = v_i \quad \rightarrow \quad \varphi_i = \varphi_{pure,i} \quad \rightarrow \quad f_i = y_i f_{pure,i}$$

شرایط برقراری قانون فوگاسیته لوئیس: فشار کم باشد یا کسر مولی به یک نزدیک باشد یا مواد غیر قطبی با ساختار نزدیک به هم.

5.2 The Virial Equation of State

معادله حالت ویریا

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad (5-9)$$

$$P = RT \left(\frac{1}{v} + \frac{B}{v^2} + \frac{C}{v^3} + \frac{D}{v^4} + \dots \right) = RT(\rho + B\rho^2 + C\rho^3 + D\rho^4 + \dots)$$

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (5-10)$$

$$v = RT \left(\frac{1}{P} + B' + C'P + D'P^2 + \dots \right)$$

رابطه ۵-۹ فرم فشار صریح معادله ویریال است و رابطه ۵-۱۰ فرم حجم صریح این معادله است. از هر دو معادله می توان استفاده کرد. فرم معادله ۵-۹ کاربرد بیشتری دارد.

معادله حالت ویریال فقط برای گازها قابل استفاده است و بر خلاف معادلات حالت مکعبی، برای مایعات قابل استفاده نیست.

بین ضرائب معادله ۵-۹ و ۵-۱۰ ارتباط وجود دارد که تعدادی از آنها در روابط زیر قابل مشاهده است که اثبات این روابط در پیوست C آخر کتاب پرازنیتز انجام شده است.

$$B' = \frac{B}{RT} \quad (5-11)$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad (5-12)$$

$$D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3} \quad (5-13)$$

با داشتن ضرائب معادله حالت ویریال، میتوان ارتباط بین فشار، دما و حجم مولی یک گاز خالص یا مخلوط گازها را پیدا کرد. همچنین میتوان ضریب فوگاسیته یک خالص یا گاز در مخلوط را محاسبه کرد.

به ضریب B ضریب دوم ویریال، ضریب C ضریب سوم و ... اطلاق می شود. در انجام محاسبات در فشارهای کم (محدوده فشار کم در انتهای فصل ۵ بحث می شود) کافی است که فقط از ضریب دوم ویریال استفاده شود. در فشارهای متوسط از ضریب دوم و سوم و در فشارهای بالاتر تا ضریب چهارم نیز نیاز است استفاده شود.

در منابع علمی، داده های کافی برای ضریب دوم ویریال وجود دارد. برای ضریب سوم اطلاعات برای مواد کمتری موجود است و برای ضریب چهارم اطلاعات بسیار اندک است. از اینرو در فشارهای زیاد که به ضرایب سوم و چهارم نیاز باشد، در استفاده از معادله حلت ویریال ممکن است با مشکل کمبود اطلاعات روبرو شویم.

روش بدست آوردن ضرایب دوم و سوم معادله ویریال با داده های آزمایشگاهی P-V-T

برای ماده مورد نظر، در یک دمای ثابت می توان با افزایش فشار، حجم مولی را به کمک دستگاه PVT اندازه گیری کرد. اگر محدوده فشار آزمایشات زیاد نباشد، می توان معادله ویریال را به صورت زیر ساده کرد (از ضرایب چهارم به بعد صرف نظر شود):

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} \quad \rightarrow \quad v \left(\frac{Pv}{RT} - 1 \right) = B + \frac{C}{v}$$

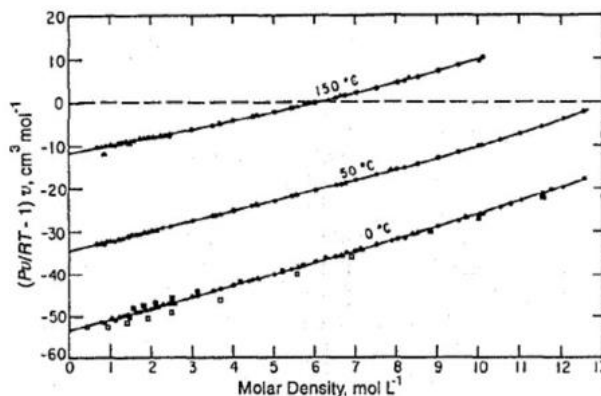


Figure 5-2 Reduction of P-V-T data for methane to yield second and third virial coefficients (data from various sources).

CO₂, T=400 K

P (bar)	v(cm ³ /mol)	1/v	$v\left(\frac{Pv}{RT}-1\right)$
10.8265	3599.42		
20.633	1871.36		
30.459	1255.10		

کد متلب

water, T=400 K

P (bar)	v(cm ³ /mol)	1/v	$v\left(\frac{Pv}{RT}-1\right)$
5.62	20.842		
7.57	20.839		
10.6	20.833		

5.3 Extension to Mixtures

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

for a binary mixture

$$B_{\text{mixt}} = y_i^2 B_{ii} + 2y_i y_j B_{ij} + y_j^2 B_{jj}$$

در صورت موجود نبودن اطلاعات کافی برای B_{ij} می توان از فرمول زیر استفاده کرد:

$$B_{ij} = \frac{1}{8} (B_i^{1/3} + B_j^{1/3})^3$$

نحوه محاسبه B_{ij} با استفاده از داده های آزمایشگاهی:

$$B_{\text{mixt}} = y_i^2 B_{ii} + 2y_i y_j B_{ij} + y_j^2 B_{jj} \rightarrow \lim_{y_j \rightarrow 0} \left(\frac{\partial B_{\text{mixt}}}{\partial y_j} \right)_T = 2(B_{ij} - B_{ii})$$

برای محاسبه B_{ij} باید داده های P-v-T برای چند مخلوط که در آنها z_j کوچک باشد در دسترس باشد. برای محاسبه B_{ij}، در ابتدا با استفاده از معادله ای که B مواد خالص بدست آمد، B_{mix} را برای مخلوط هایی که در آنها کسر مولی ماده j کم باشد محاسبه کرد. سپس یک معادله خط راست به B_{mix} را بر حسب z_j فیت می شود. شیب این معادله مشتق B_{mix} نسبت به z_j را می دهد و با داشتن B_i می توان B_{ij} را با معادله بالا بدست آورد.

CO2-water mixture at T=400 K, mole fraction of water=0.02

P (bar)	v(cm3/mol)	1/v	$v\left(\frac{Pv}{RT}-1\right)$
6.17	6340.79		
19.52	1977.46		
41.58	909.49		

CO2-water mixture at T=400 K, mole fraction of water=0.05

P (bar)	v(cm3/mol)	1/v	$v\left(\frac{Pv}{RT}-1\right)$
8.69	4488.23		
27.36	1399.73		
57.79	643.80		

ضریب سوم ویریا ل مخلوط ها

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

for a binary mixture

$$C_{\text{mixt}} = y_i^3 C_{iii} + 3y_i^2 y_j C_{ijj} + 3y_i y_j^2 C_{ijj} + y_j^3 C_{jjj}$$



در بخش های بعد درباره C_{ijj} و C_{ijj} و روش بدست آوردن آن بحث خواهد شد.

5.4 Fugacities from the Virial Equation

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B_{\text{mixt}}}{v} + \frac{C_{\text{mixt}}}{v^2}$$

$$P = RT \left(\frac{1}{v} + \frac{B_{\text{mixt}}}{v^2} + \frac{C_{\text{mixt}}}{v^3} \right)$$

$$\ln \phi_i = \frac{2}{v} \sum_{j=1}^m y_j B_{ij} + \frac{3}{2v^2} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m y_j y_k C_{ijk} - \ln z_{\text{mixt}}$$

$$\ln \phi_1 = \frac{2}{v} (y_1 B_{11} + y_2 B_{12}) + \frac{3}{2} \frac{1}{v^2} (y_1^2 C_{111} + 2y_1 y_2 C_{112} + y_2^2 C_{122}) - \ln z_{\text{mixt}}$$

$$\ln \phi_i = \frac{2}{v} \sum_{j=1}^m y_j B_{ij} - \ln z_{\text{mixt}}$$

مثال: محاسبه ضریب فوگاسیته اجزاء مخلوط دو جزئی در دمای ۳۰۰ کلوین و فشار ۵۰ بار محاسبه کنید.
 کسر مولی ماده ۱ برابر با ۰/۲ و کسر مولی ماده ۲ برابر با ۰/۸ است. در دمای ۳۰۰ کلوین ضریب دوم معادله
 ویریال برای ماده ۱ و ۲ در جدول زیر داده شده است.

-120	ضریب دوم ویریال ماده ۱ (cm ³ /mol)
-50	ضریب دوم ویریال ماده ۲ (cm ³ /mol)

$$B_{12} = \frac{1}{8}(B_1^{1/3} + B_2^{1/3})^3 = -79.96 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$B_{mix} = y_1^2 B_1 + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_2 = -62.39 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B_{mix}}{v} \rightarrow v^2 - \frac{RT}{P}v - \frac{RTB_{mix}}{P} = 0 \rightarrow Z^2 - Z - \frac{PB_{mix}}{RT} = 0$$

$$Z = 0.8535, 0.1465$$

0.8535 is the real Z

$$v = ZRT/P = 425.737 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\varphi_1 = \exp\left(\frac{2}{v}(y_1 B_1 + y_2 B_{12}) - \ln Z\right) = 0.775$$

$$\varphi_2 = \exp\left(\frac{2}{v}(y_2 B_2 + y_1 B_{12}) - \ln Z\right) = 0.901$$

جلسه پنجم : ۹۹/۱/۲۶

5.5 Calculation of Virial Coefficients from Potential Functions

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

N_A : Avogadro's constant, k : Boltzmann constant, Γ : potential function, r : intermolecular distance

تابع پتانسیل به نیروهای بین مولکولی بستگی دارد.

انواع نیروهای بین مولکولی:

- 1- Electrostatic forces
- 2- Induced forces
- 3- Force of attraction and repulsion between nonpolar molecules
- 4- Specific chemical forces: hydrogen bond

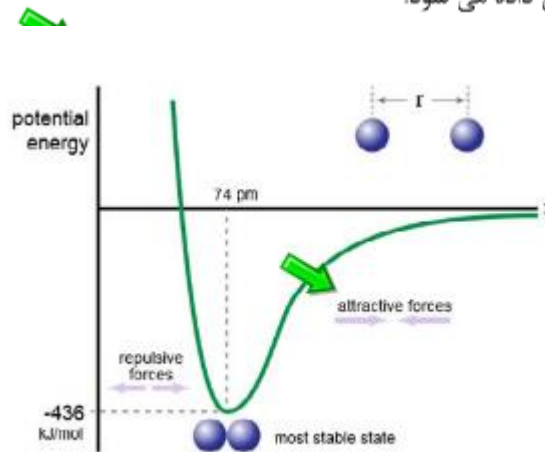
در این قسمت از فصل ۵ ضرایب معادله ویرال برای مولکول های غیر قطبی بررسی می شود که در آن نیروی بین مولکولی به فاصله بین دو مولکول (Γ) بستگی دارد. بطور کلی اگر مولکول ها خیلی به هم نزدیک شوند نیروی دافعه بر نیروی جاذبه غلبه می کند و با دور شدن مولکول ها نیروی جاذبه غالب است و اگر مولکول ها خیلی از هم دور شوند بر هم کنش ندارند.

بطور کلی Γ برابر است با کاری که باید انجام دهیم تا دو مولکول با فاصله r را به فاصله بی نهایت از هم دور کنیم. بنابراین اگر علامت Γ منفی باشد یعنی باید کار انجام دهیم (بر نیروی جاذبه بین مولکول ها غلبه کنیم) و اگر علامت Γ مثبت باشد کار تولید می شود (نیروی دافعه بین مولکول ها موجب دور شدن مولکول ها می شود).

رابطه Γ با نیروی بین مولکولی (F) به صورت زیر تعریف شده است.

$$F = -\frac{d\Gamma}{dr} \rightarrow \Gamma = \int_r^{\infty} -Fdr$$

اگر در یک فاصله معین مثل r ، بین دو مولکول نیروی جاذبه برقرار باشد، علامت F منفی است و در این حالت علامت Γ نیز منفی بدست می آید (چون با زیاد شدن r قدرمطلق F کوچک می شود) به معنی آنکه باید کار انجام دهیم تا دو مولکول را به فاصله بی نهایت دور کنیم. اگر در یک r ، نیروی بین دو مولکول دافعه باشد علامت F مثبت است و ممکن است علامت Γ مثبت یا منفی باشد که توسط شکل زیر توضیح داده می شود.

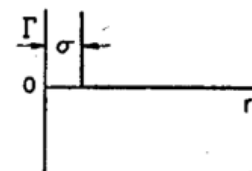


همانطور که اشاره شد در فصل ۵ این کتاب، تابع پتانسیل برای مواد غیر قطبی بررسی می شود. در ادامه به چند مدل برای تابع پتانسیل مواد غیر قطبی پرداخته می شود و به کمک آنها ضریب دوم ویرال محاسبه می شود.

۱- گاز ایده آل: $\Gamma=0$ و بنابراین $B=0$

۲- پتانسیل کره سخت (Hard sphere potential)

$$\Gamma = \begin{cases} 0 & \text{for } r > \sigma \\ \infty & \text{for } r \leq \sigma \end{cases}$$



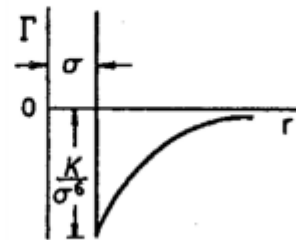
HARD-SPHERE

$$B_{ij} = 2\pi N_A \int_0^{\infty} [1 - e^{-\Gamma_{ij}(r)/kT}] r^2 dr$$

$$B = 2\pi N_A \int_0^{\sigma} [1 - e^0] r^2 dr + 2\pi N_A \int_{\sigma}^{\infty} [1 - e^{\infty}] r^2 dr = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3$$

Sutherland potential -۳

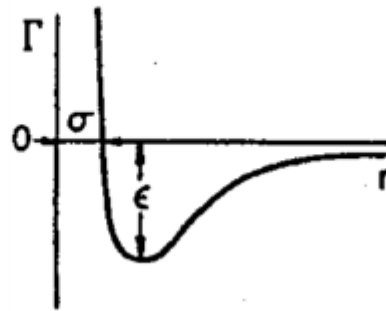
$$\Gamma = \begin{cases} \infty & \text{for } r \leq \sigma \\ -\frac{K}{r^6} & \text{for } r > \sigma \end{cases}$$



SUTHERLAND

Lennard-Jones potential یا مدل کره نرم (Soft sphere potential) -۴

$$\Gamma = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$



جدول ۱ فصل ۵

	σ (Å)	ϵ/k (K)
Ar	3.499	118.13
Kr	3.846	162.74
Xe	4.100	222.32
CH ₄	4.010	142.87
N ₂	3.694	96.26
C ₂ H ₄	4.433	202.52
C ₂ H ₆	5.220	194.14
C ₃ H ₈	5.711	233.28
C(CH ₃) ₄	7.420	233.66
n-C ₄ H ₁₀	7.152	223.74
C ₆ H ₆	8.443	247.50
CO ₂	4.416	192.25
n-C ₅ H ₁₂	8.540	217.69

کد متلب

مثال: محاسبه ضریب دوم ویریا ل گاز CO₂ در دمای ۴۰۰ کلوین با تابع پتانسیل لnard-جونز

$$\sigma = 4.416 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\sigma = 4.416 \times 10^{-8}$$

$$r = \sigma/1000 : \sigma/1000 : 30 * \sigma$$

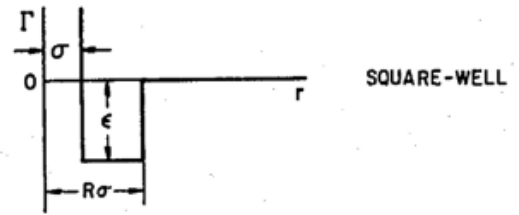
$$f = (1 - \exp(-4 * 192.25 / 400 * ((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6))) * r.^2;$$

$$B = 2 * \pi * 6.022 \times 10^{23} * \text{trapz}(r, f)$$

$$B = -61.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

۴- پتانسیل چاه مربعی (Square-well potential)

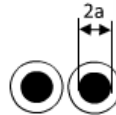
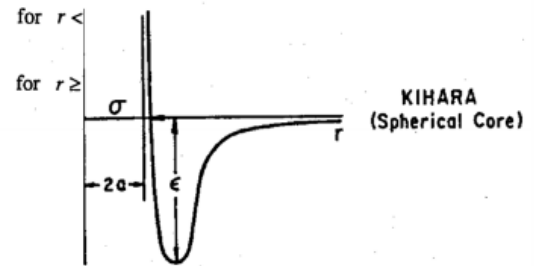
$$\Gamma = \begin{cases} \infty & \text{for } r \leq \sigma \\ -\epsilon & \text{for } \sigma < r \leq R\sigma \\ 0 & \text{for } r > R\sigma \end{cases}$$



$$B = b_0 R^3 \left(1 - \frac{R^3 - 1}{R^3} \exp \frac{\epsilon}{kT} \right)$$

۶- The Kihara potential (Spherical Core)

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



جدول ۳ فصل ۵

	a^*	σ (Å)	ϵ/k (K)
Ar	0.121	3.317	146.52
Kr	0.144	3.533	213.73
Xe	0.173	3.880	298.15
CH ₄	0.283	3.565	227.13
N ₂	0.250	3.526	139.2 [†]
O ₂	0.308	3.109	194.3 [‡]
C ₂ H ₆	0.359	3.504	496.69
C ₃ H ₈	0.470	4.611	501.89
CF ₄	0.500	4.319	289.7 [‡]
C(CH ₃) ₄	0.551	5.762	557.75
n-C ₄ H ₁₀	0.661	4.717	701.15
C ₆ H ₆	0.750	5.335	832.0 [†]
CO ₂	0.615	3.760	424.16
n-C ₅ H ₁₂	0.818	5.029	837.82

$$a^* \equiv 2a/(\sigma - 2a)$$

5.7 Virial Coefficients from Corresponding-States Correlations

McGlashan and Potter for methane, argon, krypton, and xenon

For example, McGlashan and Potter (1962) plotted on reduced coordinates experimentally determined second virial coefficients for methane, argon, krypton, and xenon; the data for these four gases were well correlated by the empirical equation

$$\frac{B}{v_c} = 0.430 - 0.886 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-1} - 0.694 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-2} \quad (5-52)$$

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

For calculation of B_{ij}

$$v_{c_{ij}} = \frac{1}{8} \left(v_{c_i}^{1/3} + v_{c_j}^{1/3} \right)^3$$

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} T_{c_j})^{1/2}$$

McGlashan et al. for alkanes and alpha olefins

For example, McGlashan *et al.* (1962, 1964) measured second virial coefficients for normal alkanes and α -olefins containing up to eight carbon atoms; to represent their own data, as well as those of others, they used an amended form of Eq. (5-52), i.e.,

$$\frac{B}{v_c} = 0.430 - 0.886 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-1} - 0.694 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-2} - 0.0375(n-1) \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-4.5} \quad (5-58)$$

$$v_c (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}) = 25.07 + 50.38n + 0.479n^2 \quad (5-59)$$

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

For calculation of B_{ij}

$$v_{c_{ij}} = \frac{1}{8} \left(v_{c_i}^{1/3} + v_{c_j}^{1/3} \right)^3$$

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} T_{c_j})^{1/2}$$

$$n_{12} = \frac{1}{2} (n_1 + n_2) \quad (5-60)$$

Schreiber and Pitzer

Schreiber and Pitzer (1989) have proposed a correlation of the form indicated by Eq. (5-65). They write

$$\frac{BP_c}{RT_c z_c} = c_1 + c_2 T_R^{-1} + c_3 T_R^{-2} + c_4 T_R^{-6} \quad (5-66)$$

$$c_i = c_{i,0} + \omega c_{i,1} \quad (5-67)$$

Table 5-8 Coefficients for Eq. (5-67).

i	$c_{i,0}$	$c_{i,1}$
1	0.442259	0.725650
2	-0.980970	0.218714
3	-0.611142	-1.249760
4	-0.00515624	-0.189187

$$B_{ij} = \frac{1}{8} \left(B_i^{1/3} + B_j^{1/3} \right)^3$$

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

Tsonopoulos: the second Virial coefficient

Tsonopoulos (1974, 1975, 1978) gave another correlation for second virial coefficients in the form

$$\frac{BP_c}{RT_c} = F^{(0)}\left(\frac{T}{T_c}\right) + \omega F^{(1)}\left(\frac{T}{T_c}\right) \quad (5-68)$$

where

$$F^{(0)}\left(\frac{T}{T_c}\right) = 0.1445 - \frac{0.330}{T_R} - \frac{0.1385}{T_R^2} - \frac{0.0121}{T_R^3} - \frac{0.000607}{T_R^8} \quad (5-69)$$

$$F^{(1)}\left(\frac{T}{T_c}\right) = 0.0637 + \frac{0.331}{T_R^2} - \frac{0.423}{T_R^3} - \frac{0.008}{T_R^8} \quad (5-70)$$

$$B_{ij} = \frac{1}{8} (B_i^{1/3} + B_j^{1/3})^3$$

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

Tsonopoulos: the third Virial coefficient

$$C_R = \frac{CP_c^2}{(RT_c)^2} = F^{(0)}(T_R) + \omega F^{(1)}(T_R) \quad (5-76)$$

$$F^{(0)}(T_R) = 0.01407 + \frac{0.02432}{T_R^{2.8}} - \frac{0.00313}{T_R^{10.5}} \quad (5-78)$$

$$F^{(1)}(T_R) = -0.02676 + \frac{0.01770}{T_R^{2.8}} + \frac{0.040}{T_R^{3.0}} - \frac{0.003}{T_R^{6.0}} - \frac{0.00228}{T_R^{10.5}} \quad (5-79)$$

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

for a binary mixture

$$C_{\text{mixt}} = y_i^3 C_{iii} + 3y_i^2 y_j C_{ijj} + 3y_i y_j^2 C_{ijj} + y_j^3 C_{jjj}$$

$$C_{ijk} = (C_{ij} C_{jk} C_{ik})^{1/3}$$

$$C_{ij} = v_{c_{ij}}^2 F_c \left(\frac{T}{T_{c_{ij}}}, \omega_{ij} \right)$$

$$v_{c_{ij}} = \frac{1}{8} \left(v_{c_i}^{1/3} + v_{c_j}^{1/3} \right)^3$$

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} T_{c_j})^{1/2}$$

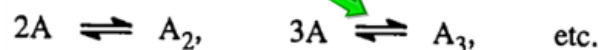
$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2}$$

برای یک مخلوط دو جزیی:

$$C_{112} = (C_1 C_{12}^2)^{1/3} \quad \text{and} \quad C_{122} = (C_2 C_{12}^2)^{1/3}$$

5.8 The "Chemical" Interpretation of Deviations from Gas-Phase Ideality

بعضی از مواد در حالت گازی ممکن است تشکیل پلیمر بدهند (عمدتاً تشکیل دایمر یا تریمر مطابق واکنش زیر) و بنابراین تعداد مولها کاهش یابد و در نتیجه حجم این ماده در حالت گازی کمتر از حد انتظار باشد.



مثلاً اگر ۶۰ گرم از یک ماده با جرم مولکولی ۶۰ که می شود معادل ۱ مول را در فشار ۱ بار و دمای ۳۰۰ کلوین در نظر بگیریم و با توجه به فشار کم اگر فرض کنیم از قانون گاز ایده آل تبعیت می کند حجم گاز برابر است با:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 * 83.14 * 300}{1} = 24942 \text{ cm}^3$$

اما اگر فرض کنیم ۵۰ درصد از گاز بالا در واکنش دیمریزاسیون شرکت کند، ۰/۵ مول از گاز دست نخورده باقی می ماند و ۰/۵ مول دیگر آن طی واکنش به A_2 تبدیل می شود و آن ۰/۵ مول به ۰/۲۵ مول کاهش می یابد و بنابراین در مجموع کل مولها می شود ۰/۷۵ مول و حجمی که گاز اشغال می کند برابر است با:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0.75 * 83.14 * 300}{1} = 18706.5 \text{ cm}^3$$

یک دیدگاه نسبت به مساله بالا این است که بجای اینکه از تعداد مول واقعی (۰/۷۵ مول) در محاسبات استفاده شود از تعداد مول اولیه در محاسبات شود (۶۰ گرم ماده با جرم مولکولی ۶۰ معادل ۱ مول) و برای اصلاح محاسبات ضریب تراکم پذیری در نظر گرفته شود. یعنی ضریب تراکم پذیری می تواند هم اثر فشار (اگر فشار زیاد باشد) را شامل شود هم اثر واکنش پلیمریزاسیون. مثلاً در مثال بالا که فشار کم است ضریب تراکم پذیری فقط مربوط است به واکنش که اگر محاسبه شود برابر با ۰/۷۵ بدست می آید و اگر فشار افزایش یابد ضریب تراکم پذیری می تواند از این هم کمتر شود.

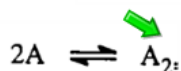
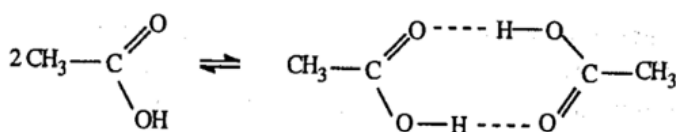
$$V = \frac{ZnRT}{P} = \frac{0.75 * 1 * 83.14 * 300}{1} = 18706.5 \text{ cm}^3$$

در بعضی از منابع علمی، اثر دیمریزاسیون را در ضریب دوم ویریال و اثر تریمریزاسیون را در ضریب سوم ویریال گنجانده اند.

البته در بضعی مواد ممکن است گاز تجزیه شود و تعداد مولها از حالت اولیه بیشتر شود و حجم بیشتری اشغال کند (بر عکس بالا ممکن Z بزرگتر از 1 شود).

5.9 Strong Dimerization: Carboxylic Acids

کربوکسیلیک اسیدها تمایل زیاد به دایمر شدن دارند مثل شکل زیر که دو مولکول اسید استیک واکنش داده و یک مولکول بوجود آمده است.



$$K = \frac{P_{A_2}}{P_A^2} = \frac{y_{A_2} P^0}{y_A^2 P}$$

در معادله بالا ثابت واکنش K تابع دماست.

اگر در ابتدا تعداد مول های ماده A برابر با n_T باشد و کسری از A که در واکنش دیمریزاسیون شرکت می کند برابر با α باشد، داریم:

ماده	مقدار مول اولیه	مقدار مول بعد از تعادل	کسر مولی بعد از تعادل
A	n_T	$n_T(1-\alpha)$	$y_A = \frac{1-\alpha}{1-\alpha/2}$
A ₂	0	$n_T \alpha/2$	$y_{A_2} = \frac{\alpha/2}{1-\alpha/2}$
کل	n_T	$n_T(1-\alpha/2)$	1

با داشتن مقدار K ، می توان مقدار α و در نتیجه میزان تغییرات مول به دلیل انجام واکنش را محاسبه کرد.

$$K = \frac{\frac{\alpha/2}{1-\alpha/2}}{\left(\frac{1-\alpha}{1-\alpha/2}\right)^2 P} = \frac{\alpha(1-\alpha/2)}{2(1-\alpha)^2 P}$$

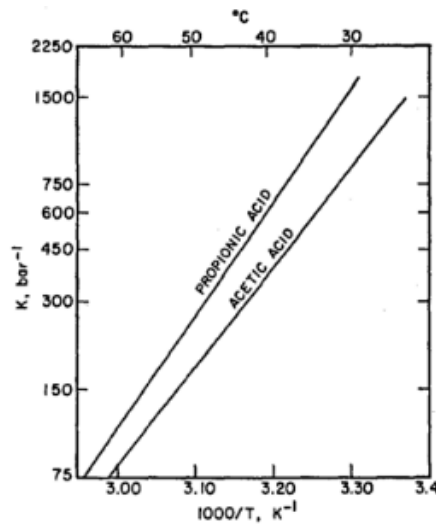
مطابق شکل زیر، ضریب K برای اسید استیک در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد برابر با 375 bar^{-1} است. مقدار α در فشار بسیار کم ۰/۰۱۶ بار برابر است با:

$$375 = \frac{\alpha(1 - \alpha/2)}{2(1 - \alpha)^2 \cdot 0.016} \Rightarrow \alpha = 0.8$$

بنابراین مول کل تعادلی به مول کل اولیه برابر است با:

$$1 - \alpha/2 = 0.6$$

بنابراین می توان مول را برابر با مقدار اولیه فرض کرد و بجای آن گفت ضریب تراکم پذیری برابر با ۰/۶ است. در مثال بالا اگر فشار را از ۰/۰۱۶ بار به ۵ بار تغییر دهیم مقدار α برابر با ۰/۹۹ و ضریب تراکم پذیری برابر با ۰/۵۰۵ بدست می آید.



Dimerization equilibrium constants for acetic acid and propionic acid.

5.10 Weak Dimerizations and Second Virial Coefficients

در قسمت قبل که مربوط به مواد با دیمریزاسیون قوی بود، اثر نیروهای فیزیکی بین مولکولی بر ضریب تراکم پذیری در مقایسه با اثر واکنش شیمیایی بر ضریب تراکم پذیری ناچیز است. ولی در این قسمت به مواد با دیمریزاسیون ضعیف پرداخته می شود که اثر هر دو پدیده نیروهای بین مولکولی و واکنش شیمیایی باید لحاظ شود چون یکی بر دیگری غالب نیست.

$$B = B_{\text{nonpolar}} + B_{\text{polar}}$$

Lambert has shown that B_{polar} is directly proportional to the dimerization equilibrium constant:

$$B_{\text{polar}} = -RTK / P^0 \quad (5-107)$$

where P^0 is the standard-state pressure (1 bar).

در اینجا منظور کتاب از $B_{nonpolar}$ ضریب دوم ویريال است که به دليل نیروهای فیزیکی بین مولکولی وجود دارد و برای محاسبه آن می توان از روابطی شبیه به آنچه در بخش ۵-۷ گفته شد استفاده کرد و منظور از B_{polar} ضریب دوم ویريال ناشی از انجام واکنش های شیمیایی (مثل دیمریزاسیون) است.

5.11 Fugacities at High Densities

خلاصه این قسمت از فصل ۵ این است که در یک فشار و دمای معین باید تا ضریب چندم ویريال استفاده کرد تا از محاسبات از دقت خوب برخوردار باشد. هر چه فشار کمتر باشد از ضرایب کمتری از معادله ویريال می توان استفاده کرد. در فشارهای کمتر، حجم مولی بزرگتر است و دانسیته (عکس حجم مولی) کوچکتر است.

اگر دانسیته یک گاز کمتر از نصف دانسیته بحرانی آن گاز باشد ($\rho < 0.5\rho_c$) می توان فقط از ضریب دوم ویريال (B) در محاسبات استفاده کرد.

اگر دانسیته یک گاز بین نصف تا $0.75\rho_c$ دانسیته بحرانی آن گاز باشد ($0.5\rho_c < \rho < 0.75\rho_c$) باید از ضریب دوم و سوم (B و C) ویريال استفاده کرد.

اگر دانسیته یک گاز بزرگتر از $0.75\rho_c$ دانسیته بحرانی باشد ($\rho > 0.75\rho_c$)، معادله ویريال مناسب نیست.

5.12 Solubilities of Solids and Liquids in Compressed Gases

جلسه هفتم: ۹۹/۲/۲

5.12 Solubilities of Solids and Liquids in Compressed Gases

این قسمت از کتاب به محاسبه حلالیت جامدات در گاز (بر اثر تصعید) و حلالیت مایعات در گاز (بر اثر تبخیر) می پردازد.

اما به دلیل اینکه در محاسبه حلالیت مایع در گاز، نیاز به پارامترهایی است که در فصل ۱۰ توضیح داده می شود (مثلا ثابت هنری)، از اینرو در اینجا فقط حلالیت جامد در گاز را بررسی می کنیم و حلالیت مایع در گاز را در فصل ۱۰ بررسی خواهیم کرد.

اگر مطابق شکل زیر، یک سیستم حاوی یک گاز (ماده ۱) و یک جامد (ماده ۲) باشد:

Gas phase (1+ 2)
Pure solid (2)

$$f_2^{\Delta} = f_2^V \quad (5-121)$$

$$f_2^{\Delta} = P_2^s \phi_2^s \exp\left(\int_{P_2^s}^P \frac{v_2^{\Delta}}{RT} dP\right) \quad (5-122)$$

یا

$$f_2^{solid} = P_2^s \phi_2^s \exp\left(\frac{v_2^{solid}(P - P_2^s)}{RT}\right)$$

از طرفی برای فاز گاز:

$$\phi_2 = \frac{f_2^V}{y_2 P} \quad (5-123)$$

در نتیجه:

$$\boxed{y_2 = \frac{P_2^s}{P} E} \quad (5-124)$$

where

$$E = \frac{\phi_2^s}{\phi_2} \exp\left(\int_{P_2^s}^P \frac{v_2^L}{RT} dP\right) \quad (5-125)$$

یا

$$y_2 = \frac{P_2^s \phi_2^s \exp\left(\frac{v_2^{solid}(P - P_2^s)}{RT}\right)}{\phi_2 P}$$

در معادله بالا معمولاً ϕ_2^s را برابر با یک در نظر میگیرند چون فشار بخار جامدات کم است. و ϕ_2 که تابع دما، فشار و کسر مولی است را با یک معادله حالت (ویریال یا دیگر معادلات حالت) محاسبه می کنیم.

اگر بخواهیم در یک دما و فشار معین، حلالیت جامد در گاز را محاسبه کنیم، از بین پارامترهای سمت راست معادله بالا، تنها ϕ_2 مجهول است چون تابع کسر مولی است و خود کسر مولی نیز مجهول است. بنابراین باید یک مقدار برای y_2 حدس زده شود سپس با معادله حالت ϕ_2 محاسبه شود و در معادله بالا جایگزاری شود تا y_2 جدید بدست آید و با y_2 جدید مجدداً ϕ_2 را محاسبه می کنیم و این کار را تا زمانی که اختلاف y_2 در دو محاسبه متوالی ناچیز شود ادامه می دهیم.

مثال: محاسبه حلالیت نفتالین در گاز دی اکسید کربن در دمای ۳۱۳/۲ کلوین (۴۰ درجه سانتیگراد) و فشار ۱۰۰ بار.

من این مساله را با معادله حالت SRK حل می کنم شما با استفاده معادله حالت ویریال حل کنید و ضرایب ویریال (B و C) را روابط Tsonopoulos بدست آورید.

ماده	T _c (K)	P _c (bar)	ω	P ^{sat} at K (bar)	v ^{solid} (cm ³ /mol)
دی اکسید کربن	304.13	73.82	0.228	-	-
نفتالین	748.4	40.5	0.302	0.000465	112.3

$$E = \frac{P_2^s \phi_2^s \exp\left(\frac{v_2^{solid}(P - P_2^s)}{RT}\right)}{P} = 7.157 * 10^{-6}$$

$$y_2 = \frac{E}{\phi_2}$$