

تقطیر و ترکیب - مایع و بخار¹

X1-046 (2007/07/31)

mamwad@mailaps.org

محمد خرمی

رابطه ی ترکیب - سازنده ها در مایع و بخار - در حال تعادل، به ویژه در نقطه ها ی آرتوتروپ بررسی می شود.

1 تعادل - مایع با بخار

محلول ی شامل n سازنده را در نظر بگیرید، که با بخار - خود در تعادل است. در نقطه ی جوش، فشار - محیط برابر است با فشار - بخار - محلول. این فشار (P) تابع - دما (T) و کسرهای مولی (x) است. بسته گی به کسرهای مولی را می شود بر حسب - کسرهای مولی در فاز - مایع (x^L)، یا بر حسب - کسرهای مولی در فاز - بخار (x^G) نوشت.

تعادل - فازها ی مایع و بخار به این معنی است که متناظر با هر سازنده ی i ، پتانسیل - شیمیایی ی این سازنده در فازها ی مایع و بخار یک سان است:

$$\mu_i^G = \mu_i^L. \quad (1)$$

در هر فاز - I معادله ی گیبس - دوهم [a] هم برقرار است [1]:

$$\sum_i x_i^I d\mu_i^I = -s^I dT + v^I dP, \quad (2)$$

که s^I انتروپی ی مولی ی فاز - I است.

فشار - بخار - محلول مجموع - فشاربخارها ی جزئی ی سازنده ها است:

$$P = \sum_i P_i. \quad (3)$$

¹ این مقاله، با اجازه ی نویسنده، از منزل گاه - نویسنده برداشته شده است، و همه ی حقوق - آن برای نویسنده محفوظ است.

این فشارها ی جزئی به دما و کسرهای ملی بسته‌گی دارند. بسته‌گی به کسرهای ملی را می‌شود بر حسب کسرهای ملی در فاز مایع یا بخار نوشت:

$$\begin{aligned} P_i &= P_i^{(L)}(T, \mathbf{x}^L), \\ P &= P^{(L)}(T, \mathbf{x}^L), \end{aligned} \quad (4)$$

یا

$$\begin{aligned} P_i &= P_i^{(G)}(T, \mathbf{x}^G), \\ P &= P^{(G)}(T, \mathbf{x}^G). \end{aligned} \quad (5)$$

2 محلول‌های آرمانی

در محلول‌های آرمانی، رابطه ی فشارهای جزئی ی سازنده‌ها با کسرهای ملی در فاز مایع بسیار ساده است. به این ترتیب که P_i (فشار جزئی ی سازنده ی i) با کسر ملی ی سازنده ی i در فاز مایع متناسب است:

$$P_i(T, \mathbf{x}^L) = x_i^L P_{i0}(T), \quad (6)$$

که P_{i0} فشار بخار مایع خالص i است. به این ترتیب در محلول‌های آرمانی،

$$P = \sum_i x_i^L P_{i0}(T), \quad (7)$$

که از آن نتیجه می‌شود

$$x_i^G = \frac{x_i^L P_{i0}(T)}{\sum_j x_j^L P_{j0}(T)}. \quad (8)$$

این رابطه را می‌شود وارون کرد:

$$x_i^L = \frac{x_i^G}{\sum_j \frac{x_j^G}{P_{j0}(T)}}, \quad (9)$$

و با استفاده از آن می‌شود فشار بخار را بر حسب کسرهای ملی در فاز بخار نوشت:

$$P = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i^G}{P_{j0}(T)}}. \quad (10)$$

رابطه‌ها ی (7) و (10) در واقع $P^{(L)}$ و $P^{(G)}$ را می‌دهند:

$$P^{(L)}(T, \mathbf{x}) = \sum_i x_i P_{i0}(T),$$

$$P^{(G)}(T, \mathbf{x}) = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{P_{i0}(T)}}. \quad (11)$$

از این رابطه‌ها، از جمله نتیجه می‌شود $P^{(L)}$ نا کوچک‌تر از $P^{(G)}$ است. برای اثبات،

$$\left[\sum_i x_i P_{i0}(T) \right] \left[\sum_i \frac{x_i}{P_{i0}(T)} \right] \geq \sum_i [x_i P_{i0}(T)]^{1/2} \left[\frac{x_i}{P_{i0}(T)} \right]^{1/2},$$

$$= \sum_i x_i,$$

$$= 1. \quad (12)$$

نابرابری ی سطر - اول نابرابری ی کُشی - شوراتس [b] است. از (12) نتیجه می‌شود

$$P^{(L)}(T, \mathbf{x}) \geq P^{(G)}(T, \mathbf{x}). \quad (13)$$

این یعنی نمودار - $P^{(L)}$ زیر - نمودار - $P^{(G)}$ نیست.

3 محلول‌ها ی واقعی، آزنوترپ

در محلول‌ها ی واقعی رابطه ی (6) لزوماً برقرار نیست، اما (1) و (2) هنوز هم برقرار اند. (2) را برای فاز - مایع می‌نویسیم و (1) را در آن می‌گذاریم. نتیجه می‌شود

$$\sum_i x_i^L d\mu_i^G = -s^L dT + v^L dP. \quad (14)$$

پتانسیل - شیمیایی ی هر سازنده در فاز - بخار، تابع - فشار - جزئی ی آن سازنده و دما است. داریم

$$d\mu_i^G(T, P_i) = -s_i^G dT + v_i^G dP_i. \quad (15)$$

فشارها ي جزئی با کسرهای مولى متناسب اند:

$$P_i = x_i^G P. \quad (16)$$

به این ترتیب، (14) در دما ي ثابت می شود

$$\sum_i x_i^L v_i^G (P dx_i^G + x_i^G dP) - v^L dP = 0. \quad (17)$$

داریم

$$v_i^G P_i = RT, \quad (18)$$

که R ثابت جهانی ي گازها است. با استفاده از این رابطه و (16)، رابطه ي (17) می شود دیده می شود

$$RT \sum_i x_i^L \left(\frac{dx_i^G}{x_i^G} + \frac{dP}{P} \right) - v^L dP = 0. \quad (19)$$

هم چنین داریم

$$v^G P = RT, \quad (20)$$

که با جاگذاری ي آن در (19) نتیجه می شود

$$RT \sum_i \frac{x_i^L}{x_i^G} dx_i^G + (v^G - v^L) dP = 0. \quad (21)$$

در این جا از این هم استفاده شده که

$$\sum_i x_i^L = 1. \quad (22)$$

با استفاده از (21) می شود مشتق ي فشار (بر حسب کسرهای مولى در فاز بخار) در دما ي

ثابت را حساب کرد. می گیریم

$$dx_i^G =: f_i d\lambda, \quad (23)$$

که

$$\sum_i f_i = 0. \quad (24)$$

به این ترتیب (21) می شود

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \lambda} \right)_T = \frac{1}{v^L - v^G} \sum_i \frac{x_i^L}{x_i^G} f_i. \quad (25)$$

نقطه ای را در نظر بگیرید که در آن مشتق $_$ سوئی ی فشار (در همه ی جهتها) صفر است. از (24) نتیجه می شود

$$\frac{x_i^L}{x_i^G} = \frac{x_j^L}{x_j^G}. \quad (26)$$

برای رسیدن به این نتیجه کافی است فقط f_i و f_j را ناصفر بگیریم. از این جا نتیجه می شود عددی مثل c هست که

$$\mathbf{x}^G = c \mathbf{x}^L, \quad (27)$$

و از این همراه با این که مجموع $_$ کسرها ی $_$ در هر فاز یک است، معلوم می شود c یک است. پس

$$\mathbf{x}^G = \mathbf{x}^L. \quad (28)$$

برعکس، به ساده گی دیده می شود اگر (28) برقرار باشد مشتق $_$ سوئی ی فشار در همه ی جهتها صفر است. این که مشتق $_$ فشار در همه ی جهتها صفر باشد هم ارز است با این که فشار در آن نقطه (در دما ی ثابت) فرینه است. به این ترتیب نتیجه ی حاصل این است که $P^{(G)}$ و $P^{(L)}$ در یک نقطه برابر اند، اگر و تنها اگر در آن نقطه این دو تابع (بر حسب $_$ کسرها ی $_$) فرینه باشند (جز جاها یی که بعضی از کسرها ی $_$ صفر باشند).

به چنین نقطه ای یک نقطه ی آرتوتروپ می گویند. وقت ی محلول ی با این ترکیب می جوشد، ترکیب $_$ بخار $_$ آن همان ترکیب $_$ مایع است.

4 محلولها ی دوسازنده ای

برای محلولها یی که از فقط دو سازنده ساخته شده اند، (25) را می شود چنین نوشت.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial x^G} \right)_T &= \frac{1}{v^L - v^G} \left(\frac{x^L}{x^G} - \frac{1 - x^L}{1 - x^G} \right), \\ &= \frac{1}{v^L - v^G} \frac{x^L - x^G}{x^G (1 - x^G)}. \end{aligned} \quad (29)$$

که

$$x^I := x_i^I. \quad (30)$$

رابطه ی (29) نشان می‌دهد جایی که فشار نسبت به کسر ملی صعودی است، کسر ملی در فاز بخار بیشتر است؛ و جایی که فشار نسبت به کسر ملی نزولی است، کسر ملی در فاز بخار بیشتر است. از ترکیب این‌ها با این که جاهایی که $P^{(L)}$ و $P^{(L)}$ برابرند همان جاهایی است که x^G و x^L برابرند، نتیجه می‌شود (13) برقرار است، یعنی نمودار $P^{(L)}$ زیر نمودار $P^{(G)}$ نیست.

5 مرجع

- [1] Dilip Kondepudi & Ilya Prigogine; “Modern thermodynamics from heat engines to dissipative structures”, (John Wiley & Sons, 1998) chapter 5

6 اسم خاص

- [a] Gibbs-Duhem
[b] Cauchy-Schwarz

