X1-046 (2007/07/31)

تقطیر و ترکیبِ مایع و بخار

محمد خرمی
mamwad@mailaps.org

رابطه یِ ترکیبِ سازنده‌ها در مایع و بخارِ درحالِ‌تعادل، به ویژه در نقطه‌ها یِ آزئوترپ بررسی می‌شود.

1 تعادلِ مایع با بخار

محلول ی شاملِ n سازنده را در نظر بگیرید، که با بخارِ خود در تعادل است. در نقطه یِ جوش، فشارِ محیط برابر است با فشارِ بخارِ محلول. این فشار (P) تابعِ دما (T) و کسرها یِ مُلی (x) است. بسته‌گی به کسرها یِ مُلی را می‌شود بر حسبِ کسرها یِ مُلی در فازِ مایع (x^{L})، یا بر حسبِ کسرها یِ مُلی در فازِ بخار (x^{G}) نوشت.

تعادلِ فازها یِ مایع و بخار به این معنی است که متناظر با هر سازنده یِ i، پتانسیلِ شیمیایی یِ این سازنده در فازها یِ مایع و بخار یک‌سان است:

$$\mu_i^{\mathrm{G}} = \mu_i^{\mathrm{L}}. \tag{1}$$

در هر فازِ I معادله یِ گیبس- دوهِم [a] هم برقرار است [1]:

$$\sum_i x_i^{\mathrm{I}}\,\mathrm{d}\mu_i^{\mathrm{I}} = -s^{\mathrm{I}}\,\mathrm{d}T + v^{\mathrm{I}}\,\mathrm{d}P, \tag{2}$$

که s^{I} انتروپی یِ مُلی یِ فاز ِ I است.

فشار ِ بخار ِ محلول مجموع ِ فشارِبخارها یِ جزئی یِ سازنده‌ها است:

$$P = \sum_i P_i. \tag{3}$$

این فشارها یِ جزئی به دما و کسرها یِ مُلی بسته‌گی دارند. بسته‌گی به کسرها یِ مُلی را می‌شود بر حسب ِ کسرها یِ مُلی در فاز ِ مایع یا بخار نوشت:

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

یا

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

2 محلول‌ها یِ آرمانی

در محلول‌ها یِ آرمانی، رابطه یِ فشارها یِ جزئی یِ سازنده‌ها با کسرها یِ مُلی در فاز ِ مایع بسیار ساده است. به این ترتیب که P_i (فشار ِ جزئی یِ سازنده یِ i) با کسر ِ مُلی یِ سازنده یِ i در فاز ِ مایع متناسب است:

$$P_i(T, \mathbf{x}^{\mathrm{L}}) = x_i^{\mathrm{L}}\, P_{i\,0}(T), \tag{6}$$

که $P_{i\,0}$ فشار ِ بخار ِ مایع ِ خالص ِ i است. به این ترتیب در محلول‌ها یِ آرمانی،

$$P = \sum_i x_i^{\mathrm{L}}\, P_{i\,0}(T), \tag{7}$$

که از آن نتیجه می‌شود

$$x_i^{\mathrm{G}} = \frac{x_i^{\mathrm{L}}\, P_{i\,0}(T)}{\sum_j x_j^{\mathrm{L}}\, P_{j\,0}(T)}. \tag{8}$$

این رابطه را می‌شود وارون کرد:

$$x_i^{\mathrm{L}} = \frac{\dfrac{x_i^{\mathrm{G}}}{P_{i\,0}(T)}}{\displaystyle\sum_j \frac{x_j^{\mathrm{G}}}{P_{j\,0}(T)}}, \tag{9}$$

و با استفاده از آن می‌شود فشار ِ بخار را بر حسب ِ کسرها یِ مُلی در فاز ِ بخار نوشت:

$$P = \frac{1}{\displaystyle\sum_i \frac{x_i^{\mathrm{G}}}{P_{j\,0}(T)}}. \tag{10}$$

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

$$\begin{aligned} P^{(\mathrm{L})}(T,\mathbf{x}) &= \sum_i x_i\,P_{i\,0}(T),\\ P^{(\mathrm{G})}(T,\mathbf{x}) &= \frac{1}{\displaystyle\sum_i \frac{x_i}{P_{i\,0}(T)}}. \end{aligned} \tag{11}$$

از این رابطه‌ها، از جمله نتیجه می‌شود $P^{(\mathrm{L})}$ ناکوچک‌تر از $P^{(\mathrm{G})}$ است. برا یِ اثبات،

$$\begin{aligned} \left[\sum_i x_i\,P_{i\,0}(T)\right]\,\left[\sum_i \frac{x_i}{P_{i\,0}(T)}\right] &\geq \sum_i [x_i\,P_{i\,0}(T)]^{1/2}\,\left[\frac{x_i}{P_{i\,0}(T)}\right]^{1/2},\\ &= \sum_i x_i,\\ &= 1. \end{aligned} \tag{12}$$

نابرابری یِ سطر ِ اول نابرابری یِ کُشی‌ـ شْوراتس [b] است. از (12) نتیجه می‌شود

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

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

3 محلول‌ها یِ واقعی، آزئوترپ

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

$$\sum_i x_i^{\mathrm{L}}\,\mathrm{d}\mu_i^{\mathrm{G}} = -s^{\mathrm{L}}\,\mathrm{d}T + v^{\mathrm{L}}\,\mathrm{d}P. \tag{14}$$

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

$$\mathrm{d}\mu_i^{\mathrm{G}}(T, P_i) = -s_i^{\mathrm{G}}\,\mathrm{d}T + v_i^{\mathrm{G}}\,\mathrm{d}P_i. \tag{15}$$

فشارها یِ جزئی با کسرها یِ مُلی متناسب اند:

$$P_i = x_i^{\mathrm{G}}\,P. \tag{16}$$

به این ترتیب، (14) در دما یِ ثابت می‌شود

$$\sum_i x_i^{\mathrm{L}}\,v_i^{\mathrm{G}}\,(P\,\mathrm{d}x_i^{\mathrm{G}} + x_i^{\mathrm{G}}\,\mathrm{d}P) - v^{\mathrm{L}}\,\mathrm{d}P = 0. \tag{17}$$

داریم

$$v_i^{\mathrm{G}}\,P_i = R\,T, \tag{18}$$

که R ثابت ِ جهانی یِ گازها است. با استفاده از این رابطه و (16)، رابطه یِ (17) می‌شود دیده می‌شود

$$R\,T\,\sum_i x_i^{\mathrm{L}}\,\left(\frac{\mathrm{d}x_i^{\mathrm{G}}}{x_i^{\mathrm{G}}} + \frac{\mathrm{d}P}{P}\right) - v^{\mathrm{L}}\,\mathrm{d}P = 0. \tag{19}$$

هم‌چنین داریم

$$v^{\mathrm{G}}\,P = R\,T, \tag{20}$$

که با جاگذاری یِ آن در (19) نتیجه می‌شود

$$R\,T\,\sum_i \frac{x_i^{\mathrm{L}}}{x_i^{\mathrm{G}}}\,\mathrm{d}x_i^{\mathrm{G}} + (v^{\mathrm{G}} - v^{\mathrm{L}})\,\mathrm{d}P = 0. \tag{21}$$

در این‌جا از این هم استفاده شده که

$$\sum_i x_i^{\mathrm{L}} = 1. \tag{22}$$

با استفاده از (21) می‌شود مشتق ـِ سویی یِ فشار (بر حسب ـِ کسرها یِ مُلی در فاز ـِ بخار) در دما یِ ثابت را حساب کرد. می‌گیریم

$$\mathrm{d}x_i^{\mathrm{G}} =: f_i\,\mathrm{d}\lambda, \tag{23}$$

که

$$\sum_i f_i = 0. \tag{24}$$

به این ترتیب (21) می‌شود

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

نقطه ای را در نظر بگیرید که در آن مشتق ـِ سویی یِ فشار (در همه یِ جهت‌ها) صفر است. از (24) نتیجه می‌شود

$$\frac{x_i^{\mathrm{L}}}{x_i^{\mathrm{G}}} = \frac{x_j^{\mathrm{L}}}{x_j^{\mathrm{G}}}. \tag{26}$$

(برا یِ رسیدن به این نتیجه کافی است فقط f_i و f_j را ناصفر بگیریم.) از این‌جا نتیجه می‌شود عدد ی مثل ـِ c هست که

$$\mathbf{x}^{\mathrm{G}} = c\,\mathbf{x}^{\mathrm{L}}, \tag{27}$$

و از این هم‌راه با این که مجموع ـِ کسرها یِ مُلی در هر فاز یک است، معلوم می‌شود c یک است. پس

$$\mathbf{x}^{\mathrm{G}} = \mathbf{x}^{\mathrm{L}}. \tag{28}$$

بر عکس، به‌ساده‌گی دیده می‌شود اگر (28) برقرار باشد مشتق ـِ سویی یِ فشار در همه یِ جهت‌ها صفر است. این که مشتق ـِ فشار در همه یِ جهت‌ها صفر باشد هم‌ارز است با این که فشار در آن نقطه (در دما یِ ثابت) فرینه است. به این ترتیب نتیجه یِ حاصل این است که $P^{(\mathrm{L})}$ و $P^{(\mathrm{G})}$ در یک نقطه برابر اند، اگر و تنها اگر در آن نقطه این دوتابع

(بر حسب ِ کسرها یِ مُلی) فرینه باشند (جز جاها یی که بعض ی از کسرها یِ مُلی صفر باشند).

به چنین‌نقطه ای یک نقطه یِ آزئوترپ می‌گویند. وقت ی محلول ی با این ترکیب می‌جوشد، ترکیب ِ بخار ِ آن همان ترکیب ِ مایع است.

4 محلول‌ها یِ دوسازنده‌ای

برا یِ محلول‌ها یی که از فقط دو سازنده ساخته شده اند، (25) را می‌شود چنین نوشت.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x^{\mathrm{G}}}\right)_T = \frac{1}{v^{\mathrm{L}} - v^{\mathrm{G}}}\left(\frac{x^{\mathrm{L}}}{x^{\mathrm{G}}} - \frac{1 - x^{\mathrm{L}}}{1 - x^{\mathrm{G}}}\right),$$
$$= \frac{1}{v^{\mathrm{L}} - v^{\mathrm{G}}}\,\frac{x^{\mathrm{L}} - x^{\mathrm{G}}}{x^{\mathrm{G}}\,(1 - x^{\mathrm{G}})}. \qquad (29)$$

که به ازا یِ یک i،

$$x^{\mathrm{I}} := x_i^{\mathrm{I}}. \qquad (30)$$

رابطه یِ (29) نشان می‌دهد جا یی که فشار نسبت به کسر ِ مُلی صعودی است، کسر ِ مُلی در فاز ِ بخار بیش‌تر است؛ و جا یی که فشار نسبت به کسر ِ مُلی نزولی است، کسر ِ مُلی در فاز ِ بخار کم‌تر است. از ترکیب ِ این‌ها با این که جاها یی که $P^{(\mathrm{L})}$ و $P^{(\mathrm{G})}$ برابر اند همان جاها یی است که x^{L} و x^{G} برابر اند، نتیجه می‌شود (13) برقرار است، یعنی نمودار ِ $P^{(\mathrm{L})}$ زیر ِ نمودار ِ $P^{(\mathrm{G})}$ 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