

ترمودینامیک مولکولی تعادلات

فازی - سیال

«ویرایش سوم»

- جان ام. پراونیتز
- رودیگر ان. لیش تنتالر
- ادموندو گومز دی ازودو

سعید سلطانعلی، فاطمه قاری، مینا درودیان راد

سرشناسه	پراوسنیتس، جان ام، ۱۹۲۸ - م.
عنوان و نام پدیدآور	ترمودینامیک مولکولی تعادلات فازی - سیال/جان ام. پراونیتز، رودیگر ان. لیش تثالر، ادموندو گومز دی ازودو : مترجمان سعید سلطانعلی، فاطمه قاری، مینا درودیان راد.
مشخصات نشر	تهران: اندیشه‌های گوهربار، ۱۳۹۳
مشخصات ظاهری	۶۷۴ ص: مصور، جدول، نمودار.
شابک	۴۵۰۰۰ تومان: ۹۷۸-۹۶۴-۳۳-۸۲۵۰۶
وضعیت فهرست نویسی	فیا
یادداشت	عنوان اصلی: c1۹۹۹, ۳rd ed, Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria
موضوع	ترمودینامیک
موضوع	دینامیک مولکولی
موضوع	تعادل مایع مایع
شناسه افزوده	لیشتنتالر، رودیگر، ۱۹۴۱ - م، نویسنده همکار
شناسه افزوده	Lichtenthaler, Ruediger N.
شناسه افزوده	ازودو، ادموندو گومیس د، ۱۹۴۹ - م.
شناسه افزوده	Azevedo, Edmundo Gomes de
شناسه افزوده	سلطانعلی، سعید، ۱۲۵۸ - مترجم
شناسه افزوده	قاری، فاطمه، مترجم
شناسه افزوده	حسینی، سیده مریم، مترجم
رده بندی کنگره	۱۳۹۰۵۰۴QD ۱۳۹۰۵۰۴/پ
رده بندی دیویی	۳۶۹/۵۴۱
شماره کتابشناسی ملی	۲۶۲۹۳۷۱

عنوان کتاب: ترمودینامیکی مولکولی تعادلات فازی - سیال

ترجمه: سعید سلطانعلی، فاطمه قاری، مینا درودیان راد

ناشر: اندیشه‌های گوهربار

نوبت چاپ: اول - پاییز ۱۳۹۳

چاپ و صحافی: گوهربار

شابک: ۹۷۸-۹۶۴-۳۳-۸۲۵۰۶

قیمت: ۴۵۰۰۰ تومان

تیراژ: ۱۰۰۰ جلد

Molecular Thermodynamics of Fluid Phase – Equilibria

نوشته پروفیسور پراونیتز و همکارانش یکی از مهمترین و والاترین منابع درس ترمودینامیک مولکولی در مقاطع کارشناسی ارشد و دکترا می باشد که به تشریح اصول و روش های به کار رفته در علم ترمودینامیک برای مهندسی شیمی، نفت و پلیمر می پردازد.

با توجه به اهمیت و بی همتایی موضوعات این کتاب، بر آن شدیم تا ترجمه ویرایش سوم کتاب را بصورت کامل در اختیار دانشجویان و اساتید محترم قرار دهیم. در ترجمه کتاب سعی بر آن شده تا به نحو احسن از کلمات مرسوم در مهندسی شیمی، نفت و پلیمر استفاده شود. همچنین، واژه های لاتین کلمات کلیدی تا حد امکان بصورت زیرنویس آورده شده است. امیدواریم کتاب حاضر بتواند بر آگاهی و قدرت تجزیه و تحلیل دانشجویان بیفزاید.

بر خود لازم می دانیم تا از زحمات خالصانه اساتیدی که این درس را در محضرشان (حضور یا غیر حضوری) فرا گرفته ایم، قدردانی کنیم. از جمله:

استاد دانشگاه صنعتی امیر کبیر (پلی تکنیک تهران)

دکتر حمید مدرس

استاد دانشگاه تهران

دکتر محسن عدالت

استاد دانشگاه تهران

دکتر سید محمد علی موسویان

استاد دانشگاه صنعتی شریف

دکتر سیروس قطبی

استاد دانشگاه تربیت مدرس

دکتر علی حق طلب

استاد دانشگاه تهران

دکتر حسین ابوالقاسمی

همچنین، از پژوهشگاه صنعت نفت برای حمایت های معنوی و ایجاد شرایط مناسب سپاسگزاریم. از دوستانمان، دکتر منصور بزمی، مهندس مهدی کرمی، دکتر سید محمد علی صفوی، دکتر سید محمود موسوی صفوی، مهندس فهیمه نادری، مهندس مریم قائدیان و مهندس نادیا میرالی به جهت راهنمایی های بی دریغ شان کمال تشکر را داریم. سپاس خویش را از همکاری و پشتیبانی صمیمانه مسوول محترم انتشارات اندیشه های گوهریار جناب آقای مهندس فرید معمارزاده طهران ابراز می نماییم. از سرکار خانم آزاده سلیمانی که زحمت تایپ و صفحه آرایی را برعهده داشتند، متشکریم. از دانشجویان و اساتید محترم انتظار داریم با آرایه نظرات و پیشنهادات خود، ما را مورد لطف و عنایت خود قرار دهند¹.

سمید سلطانی، فاطمه قاری، سیده مریم حسینی

¹ E-Mail: sssoltan@gmail.com

ویرایش اول این کتاب در سال ۱۹۶۹ و ویرایش دوم آن در ۱۹۸۷ به بازار آمد. اهداف این کتاب تغییری نکرده است. این کتاب برای دانشجویان کارشناسی یا دانشجویان سال اول کارشناسی ارشد مهندسی شیمی (و علوم مرتبط) آرایه می‌شود و معرفی جامعی از ترمودینامیک تعادلات فازی است که عموماً در طراحی فرایندها و محصولات شیمیایی به ویژه در عملیات جداسازی کاربرد دارد. ابزارهای ترمودینامیکی که برای طراحی و پیشرفت فرایندهای جداسازی جدید و سنتی به کار می‌روند، می‌توانند برای مسایل حفاظت محیط زیست نیز مفید باشند.

این کتاب برای دانشجویانی که دوره اولیه ترمودینامیک مهندسی شیمی را گذرانده‌اند، مناسب است. اگر چه بیشتر محتوای این کتاب مبتنی بر ترمودینامیک کلاسیک است، اما برای تسهیل کاربردها در سیستم‌های واقعی، خواص مولکولی نیز آرایه می‌شود. با اینکه مفاهیم ترمودینامیک آماری در این کتاب نیامده، اما از نتایج مفید آن برای ارتباط بین ترمودینامیک و خواص مولکولی استفاده شده است.

در ویرایش جدید، مباحث گسترده‌ای از مفاهیم نظری - برای تشریح و تفسیر خواص محلول - با تأکید بر جنبه‌های کاربرد عملی آمده است و مدل‌های مختلفی شامل نظریه سیال شبکه‌ای^۱ و نظریه سیال پیوسته آماری^۲ (SAFT) بررسی شده است.

فصل جدیدی نیز به محلول‌های پلیمری شامل تعادلات پلیمر-گاز در فشارهای معمولی و بالا، مخلوط‌های پلیمری، غشاءهای پلیمری و ژل‌ها اختصاص یافته است. سایر بخش‌ها به مباحثی در مورد فشار اسمزی و تعادلات دونان^۳ می‌پردازد. حذف عمده‌ای که در ویرایش‌های قبل صورت گرفته بود در این کتاب تصحیح شده و این ویرایش فصل کاملاً جدیدی دارد که به محلول‌های الکترولیت می‌پردازد. در این فصل جدید، ابتدا برای تشریح فعالیت اجزاء در محلول‌های الکترولیت به مفاهیم پایه ترمودینامیک پرداخته و سپس برخی مدل‌های نیمه تجربی برای محلول‌های حاوی نمک و الکترولیت‌های فرار آرایه می‌شود. هم چنین به بحث در مورد تعدادی از کاربردهای این مدل‌ها در محاسبات تعادلات فازی - که به مهندسی شیمی، محیط زیست و بیوشیمی مربوط می‌شود - می‌پردازیم.

به تمامی فصول، مثال‌ها و مسایل جدیدی اضافه شده است. در اینجا جا دارد که از دو همکارم در نوشتن این کتاب کمال تشکر را داشته باشم که بدون از خودگذشتگی و توجه بی دریغ‌شان به بسیاری از جزئیات این کتاب، ویرایش سوم به ثمر نمی‌رسید.

مؤلفین کتاب از بسیاری از همکاران به خصوص آلن هاروی^۴، دن کوهر^۵، هوان لی^۶، گرد ماورر^۷، ون گوین^۸، جان اُکنل^۹ و جیانژنگ وو^{۱۰} به خاطر نظرات سازنده و مفیدشان کمال تشکر را دارند. از سال ۱۹۸۶، نوشته‌ها و مقالات در مورد ترمودینامیک فازی سیال رشد چشمگیری داشته است.

برای اینکه اندازه کتاب در حد معقولی باقی بماند، مجبور به حذف برخی مطالب شده و از این بابت از بسیاری از همکارانی که کمک‌ها و کارهای مهم‌شان در این کتاب نیامده است، عذرخواهی می‌کنم.

ترمودینامیک مهندسی شیمی هم اکنون در مرحله تحول است و ترمودینامیک کلاسیک بطور روز افزونی در حال جایگزینی با ابزارهای جدید کاربردی در ترمودینامیک آماری و شبیه سازی‌های مولکولی است. اما بسیاری - و در واقع بیشتر - این ابزارهای جدید هنوز برای کاربردهای عملی به اندازه کافی پیشرفته و توسعه نیافته‌اند.

¹ Lattice – fluid theory

² Statistical Associated – Fluid Theory

³ Donnan

⁴ Allan Harvey

⁵ Dan Kuehner

⁶ Huen Lee

⁷ Gred Maurer

⁸ Van Nguyen

⁹ John o'connell

¹⁰ Jianzhong Wu

تکیه بر ترمودینامیک کلاسیک - که الهام گرفته و توسعه یافته از فیزیک مولکولی و شیمی فیزیک است - برای حال و آینده‌ای نزدیک، ضروری به نظر می‌رسد. ترمودینامیک مولکولی - همانگونه که در اینجا آمده است - با ترکیب روش‌های کلاسیک، که علم مولکولی و داده‌های آزمایشگاهی را در بر می‌گیرد، توصیف می‌شود.

این کتاب نیز مانند ویرایش‌های قبلی، با ذوق مؤلفینش در جهت تشریح و توسعه بینش ترمودینامیکی به سمت و سوی کاربردهای مفید در مهندسی شیمی سوق داده شده است. اگر بتوانیم این شور و اشتیاق را به دانشجویان و مهندسين شاغل نیز منتقل کنیم به هدف اصلی این کتاب رسیده‌ایم.

جی.ام پروزنیتر

برکلی - کالیفرنیا

کارگروهی مؤثر و شبانه روزی تا حصول نتیجه در هر بخش، سنگ بنای ویرایش سوم این کتاب - طی مدت زمانی که در برکلی بوده‌ایم - بوده است. از جان نیز به خاطر فراهم آوردن زمینه این کار و راهمایی‌ها و حمایت‌هایش به عنوان نویسنده اصلی بسیار سپاسگزاریم.

بازگشت به برکلی و همکاری مجدد با جان^۱ تجربه گرانبهایی برای ما بود و خانواده‌هایمان نیز ما را در این راه بیش از پیش یاری داده و فداکاری بسیاری نمودند.

من (آر.ان.ال) تشکر صادقانه خود را به همسرم برژیت و فرزندانم اولریک، هیک، فلیکس، فیلیپ و مارتین - که حامی من در تجدید چاپ این کتاب در برکلی بوده‌اند - ابراز می‌دارم.

همچنین، از همکارانم در مؤسسه شیمی فیزیک هیدلبرگ^۲ برای پذیرفتن مسوولیت‌های تدریس من - زمانی که در برکلی بودم - نهایت تشکر را دارم. بعلاوه، می‌خواهم از سیگفرد کرافت^۳ - رییس دانشگاه هیدلبرگ - که با لطف و عنایت خود امکان اقامت مرا در برکلی فراهم آورد، سپاسگزاری کنم.

من (ای.جی.آ) از خانواده‌ام، کریستینا، میگل و مارتا به خاطر تشویق‌ها، درک و حمایت من طی ماه‌های سخت و طولانی دوری، کمال تشکر را دارم.

هم چنین، از Instito Superior Tecnico به خاطر پذیرفتن مرخصی‌ام و از Programa de Bolsas de Estudos da Fulbright program، Fundacao Luso Americana Para o Desenvolvimento و OTAN برای حمایت مالی‌شان برای اقامتم در برکلی طی سال تحصیلی ۹۳-۱۹۹۲ (زمانیکه ویرایش سوم را شروع کردم) و ترم اول ۱۹۹۸ نهایت سپاسگزاری را دارم.

آر.ان.لیش تننالر

هایدبرگ، آلمان

R.Lichtenthaler@urz.uni-heidelberg.de

ای.گ.ازودو

لیسمون، پرتغال

Egazevedo@ist.utl.pt

<http://alfa.ist.utl.pt/~ejsga>

^۱ John

^۲ Heidelberg, Germany

^۳ Siegfried Kraft

مقدمه‌ای بر ویرایش دوم

ترمودینامیک مولکولی، عملی مهندسی است که هدف از آن بدست آوردن تخمین‌های کمی از خواص تعادلی مخلوط‌هاست که برای طراحی فرآیندهای شیمیایی مورد نیاز هستند. برای تعیین چنین تخمین‌هایی، ترمودینامیک مولکولی نه تنها از مفاهیم ترمودینامیک کلاسیک که از مفاهیم ترمودینامیک آماری و شیمی فیزیک نیز استفاده می‌کند؛ روش کار را می‌توان به مراحل زیر خلاصه کرد:

۱. حداقل به عنوان نقطه شروع، تا جاییکه ممکن است از ترمودینامیک آماری استفاده کنید.

۲. مفاهیم مناسبی از علم مولکولی را به کار ببرید.

۳. مدل‌هایی با پایه فیزیکی برای بیان توابع ترمودینامیک (انتزاعی) بر حسب خواص قابل اندازه‌گیری (واقعی) ایجاد کنید.

۴. پارامترهای مدل را با استفاده از اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی محدود اما برگزیده بدست آورید.

۵. مدل را با استفاده از یک برنامه کامپیوتری که به خوبی با محاسبات طراحی مهندسی سازگاری دارد، به یک مدل کاربردی و عملی تبدیل کنید.

ویرایش دوم نیز مانند ویرایش اول تلاش می‌کند که راهنمایی‌هایی را در جهت بنا نهادن اصول ترمودینامیک مولکولی ارائه دهد. این راهنمایی ابتدا برای دانشجویان کارشناسی یا دانشجویان سال اول کارشناسی ارشد مهندسی شیمی در نظر گرفته شده است، اما مهندسين شاغل نیز می‌توانند از آن استفاده کنند.

در تهیه ویرایش دوم، در موضعی قرار گرفته‌ام که از یک سو این کتاب به عنوان کتابی "علمی" بر نظریه مولکولی تأکید داشته باشد و از سوی دیگر به عنوان یک کتاب مهندسی، مباحث عملی را برای روش‌های خاص طراحی ارائه دهد. در این کتاب، مانند ویرایش اول، مفاهیم بنیادی و نحوه تبدیل آن‌ها به نتایج مفید و مؤثرتری منجر می‌شود.

ویرایش دوم نیز مانند ویرایش اول شامل ده فصل و چند پیوست است. در تمام فصول تا اندازه‌ای تجدید نظر شده و مطالب به روز شده‌اند. تغییرات عمده بیشتر در فصول ۴، ۶، ۷ و ۸ صورت گرفته و بیشتر مطالب فصل ۱۰ کاملاً جدید هستند. برخی از پیوست‌های ویرایش قبل حذف شده و پیوست‌های جدیدی به این ویرایش اضافه شده‌اند. پیوست ب مقدمه مختصری در مورد ترمودینامیک آماری است در حالیکه پیوست‌های ح و ط خلاصه‌ای از برخی جنبه‌های خاص نظریه محلول‌ها است که فصل ۷ را تکمیل می‌کند.

مسائل جدید زیادی نیز اضافه شده‌اند که حل آن‌ها برای دانشجویان ضروریست. جواب‌های عددی بیشتر مسایل در پیوست آخر آمده است.

پس از اینکه کار روی ویرایش اول در سال ۱۹۶۸ به پایان رسید، پیشرفت‌های چشمگیری در زمینه‌های مختلف ترمودینامیک مولکولی پدید آمد که البته پرداختن به تمام یا حتی بخش مهمی از آن در تعداد صفحات معقولی از کتاب امکانپذیر نیست. بنابراین، مطالبی را که ممکن بود باعث افزایش حجم کتاب شود حذف کرده و فقط می‌توانم از همکاران بخواهم که اگر بدین دلیل به برخی همکاری‌های آن‌ها در اینجا اشاره‌ای نشده، مرا ببخشند.

شاید بیشتر این پیشرفت‌های امیدوارکننده، طی ۱۵ سال اخیر در زمینه ترمودینامیک آماری سیالات و مخلوط‌های سیال—خصوصاً در زمینه نظریه آشفستگی و شبیه‌سازی کامپیوتری—حاصل شده باشد. البته تردید اندکی نیز وجود دارد که در آینده این پیشرفت‌ها در جهت کاربرد مستقیم در طراحی مهندسی باشند. پس از آنجاییکه احتمال دارد چنین کاربرد مستقیمی در آینده‌ای نزدیک حاصل نشود، احتمال می‌رود که روش‌های نیمه تجربی مطرح شده در این کتاب، طی سال‌های زیادی مورد استفاده قرار گیرد. با این حال، دانشجویان مهندسی شیمی باید اکنون حداقل مقدمه‌ای بر ترمودینامیک آماری را نه فقط برای استفاده در آینده بلکه برای درک نتایج ایده آل حاصل از ترمودینامیک آماری معاصر—که هم اکنون کاربرد زیادی در هدایت و توسعه مدل‌های نیمه نظری به سوی روابط خواص ترمودینامیکی دارند—فراگیرند. بنابراین، در فصول ۴، ۷ و ۱۰ اشاره مختصری به ترمودینامیک آماری کاربردی شده است.

در اینجا، صمیمانه از همکاری‌هایی که مرا در درک ترمودینامیک مولکولی، کاربردهای آن و در نتیجه تهیه این کتاب یاری دادند، سپاسگزارم؛ به ویژه ب.ج. آلدِر^۱، در اینجا می‌خواهم علاوه بر کسانی که در مقدمه ویرایش اول به نام آن‌ها اشاره شد، از ر.آ. هیدمن^۱، ای. یوفرانک^۲، ک.ای. گبینز^۳، ر. سی. رید^۴،

مرحوم ت. ک. شرود^۵، اچ. ناپ^۶، اف. کهلر^۷، سی. سانپولس^۸، ال. سی. کلایتور^۹، اچ. سی. ون نس^{۱۰}، اف. سلک^{۱۱} و سی. جی. کینگ^{۱۲}، نیز تشکر کنم. بعلاوه، به تعداد زیادی از همکارانم (دانشجویان ارشد و میهمانان فوق دکتر) که اطلاعاتی جدید، سؤالات جالب و همکاری خوبی را برایم فراهم آوردند، مدیونم. خصوصاً از دو همکارم آر. ان. لیش تنالر و ای. جی. ازودو که مرا در تجدید نظر و افزودن بر دست نوشته اصلی یاری دادند، سپاسگزارم. همکاری و سهم آن‌ها در ویرایش دوم بسیار قابل ملاحظه است و هر موفقیتی که این ویرایش به آن نایل شود، شایستگی آن‌ها را بیشتر نشان می‌دهد. هر سه مؤلف خود را مدیون پی. راسموسن^{۱۳} به خاطر مرور منتقد آن‌ها، اس. اف. باریروس^{۱۴} به خاطر تهیه فهرست و آر. اسپونتاک^{۱۵} به خاطر غلط‌گیری‌اش می‌دانند.

تقریباً تمام بخش‌های تجدید نظر شده و جدید ویرایش دوم در بازه زمانی ۸۰-۱۹۷۸ تهیه شده بودند. اما، متأسفانه به دلایل مختلف چاپ آن‌ها بسیار به تعویق افتاد و دست نوشته نهایی آن در فوریه ۱۹۸۳ برای ناشر فرستاده شد.

ویرایش دوم، فلسفه پرگماتیک (علم مهندسی) را که مشخصه ویرایش اول بود، در بردارد: به کاربردن تمامی مفاهیم نظری مناسب، می‌تواند مفید و نهایتاً اقتصادی باشد اما مد نظر قراردادن کاربرد نهایی نیز مهم است. برای دستیابی به این هدف، تئوری و نظریه (به تنهایی) به قدرت کفایت و به ناچار حداقل به تعدادی از داده‌های آزمایشگاهی نیاز داریم. بنابراین، همواره باید برای دستیابی به یک موازنه سالم بین نظریه و آزمایش، از تأکید بیش از اندازه روی هر یک از این‌ها اجتناب کرد. این نیاز به برقراری تعادل را سال‌ها پیش سرفرانسیس بیکن^{۱۶} - پیشرو در علم کاربردی - تشخیص داد، این شخص از شباهت بین کارهای علمی و دنیای حشرات استفاده کرد. در "منطق بیکن"^{۱۷} (۱۶۲۰)، وی درباره مورچه‌ها، عنکبوت‌ها و زنبورها چنین نوشت:

افرادی که با علوم مختلف سرو کار داشته‌اند، یا مردان آزمایش بوده‌اند یا مردان عقاید. مردان آزمایش شبیه مورچه هستند؛ فقط جمع می‌کنند و استفاده می‌کنند. استدلال‌کننده‌ها شبیه عنکبوت هستند که تارهای خود را خارج از جسمشان می‌سازند. اما زنبورها میانه‌رو هستند؛ شهد گل‌ها را از باغ‌ها و مزارع جمع کرده و آن را با قدرت خود، هضم و تبدیل می‌کنند. بنابراین، با اتحاد بین این دو قوه - آزمایشی و عقلانی - می‌توان بدستاوردهای بیشتری رسید.

در آخر، همانطور که در مقدمه ویرایش اول نیز آمده است، می‌خواهم بار دیگر تأکید کنم که مطالعه، به کار بستن بسط علم ترمودینامیک مولکولی نه فقط فعالیت مفید است بلکه می‌تواند احساسی از لذت و رضایت را نیز در فرد ایجاد کند.

خوشحال خواهم شد اگر این حسن، قدری مُسری باشد و خواننده، از ترمودینامیک مولکولی همان پاداش‌های فراوانی را که من دریافت کردم، دریافت کند.

جی. ام. پروازنیتز

برکلی-کالیفرنیا

حدود ۱۴ ساعت قبل جی. ام. پروازنیتز را برای اولین بار ملاقات کردم. او ظرف مدت کوتاهی علاقه مرا به علم جالب ترمودینامیک تعادلات فازی منعطف کرد و پس از آن قویاً کار مرا در این زمینه تقویت و حمایت نمود. طی این سال‌ها، معمولاً بر سر چگونگی رویارویی با مسائل و حل آن‌ها خیلی زود به توافق

¹ B.J.Alder

² R.A.Heideman

³ E.U.Franke

⁴ K.E.Gabbs

⁵ R.C.Ried

⁶ T.K.sherwood

⁷ H.Knapp

⁸ F.Kohler

⁹ C.Tsonopoulos

¹⁰ L.C.Claitor

¹¹ H.C.Vanness

¹² F.Sellek

¹³ C.J.Azevedo

¹⁴ P.Rasmussen

¹⁵ S.F.Barreiros

¹⁶ R.Spontak

¹⁷ Sir Francis Bacon

¹⁸ "Novum organum"

می‌رسیدیم و در غیر اینصورت با بحث‌هایی باز، صادقانه و گاه سخت، همواره به توافقی دوطرفه دست می‌یافتیم. همکاری در این کتاب با یکدیگر، نقطه اوج تلاش‌های ما در ترمودینامیک مولکولی است که علم مهندسی مفیدی برای کاربردهای عملی می‌باشد. متشکرم جان¹!

هر دانشمندی نیازمند فداکاری زیادی از سوی اطرافیانش است. بنابراین، من تشکر بسیار زیادی به همسرم برزیت و فرزندانم اولریک، هیک، فلیکس، فیلیپ و مارتین به خاطر تمام حمایت‌هایشان در این راه بدهکارم.

آران. لیش تننالر

هایدبرگ جمهوری فدرال آلمان

www.ketab.ir

مقدمه‌ای بر ویرایش اول

از آنجاییکه عمومیت ترمودینامیک، آن را از ملاحظات مولکولی مستقل می‌کند، عبارت "ترمودینامیک مولکولی" نیاز به توضیح دارد.

ترمودینامیک کلاسیک، روابط گسترده‌ای را بین خواص ماکروسکوپی نشان می‌دهد، اما این ارتباطی به پیشگویی کمی این خواص ندارد. از سوی دیگر ترمودینامیک آماری به دنبال ایجاد روابطی بین خواص ماکروسکوپی و نیروهای بین مولکولی از طریق توابع تقسیم^۱ است و این ترمودینامیک با پیشگویی کمی خواص توده،^۲ بسیار سروکار دارد. اما توابع تقسیم طبقه بندی شده مفید فقط برای حالت تقریباً ایده‌آل ایجاد شده‌اند و بنابراین، ترمودینامیک آماری برای بسیاری از اهداف عملی، کافی نیست.

در واقع ترمودینامیک مولکولی در صدد غلبه بر برخی محدودیت‌های ترمودینامیک آماری و کلاسیک برآمده است. ترمودینامیک مولکولی تعادلات فازی با کاربرد شیمی و فیزیک مولکولی به تفسیر، ارتباط و پیشگویی خواص ترمودینامیکی - که در محاسبات تعادلات فازی استفاده می‌شوند - می‌پردازد. این علم، علمی مهندسی مبتنی بر ترمودینامیک کلاسیک است که با تکیه بر فیزیک مولکولی و ترمودینامیک آماری به آرایه بینشی درباره رفتار ماده می‌پردازد. بنابراین، در عمل، ترمودینامیک مولکولی بندرت دقیق بوده و نیاز به چاشنی تجربی نیز دارد.

در این کتاب، ابتدا به مخلوط‌های مایع و گازی پرداخته‌ایم. مشکل اساسی در این رابطه، پیدا کردن بهترین روش محاسبه فوگاستیه‌های اجزا در چنین مخلوط‌هایی می‌باشد؛ بنابراین، این تحلیل‌ها باید برای مهندسی که با طراحی تجهیزات عملیات جداسازی سروکار دارند، مفید باشد. فصول ۱، ۲ و ۳ به ترمودینامیک پایه می‌پردازند و برای تسهیل در تفسیر مولکولی خواص ترمودینامیکی، فصل ۴ بحث مختصری را در مورد نیروهای بین مولکولی آرایه می‌دهد. فصل ۵ به محاسبه فوگاستیه‌ها در مخلوط‌های گازی اختصاص دارد و فصل ۶ نیز به توابع فزونی^۳ مخلوط‌های مایع می‌پردازد. فصل ۷ مقدمه‌ای بر نظریه محلول‌های مایع است که نظریه‌های فیزیکی و شیمیایی^۴ را نیز در نظر دارد. فوگاستیه گازهای محلول در مایع در فصل ۸ و فوگاستیه جامدات محلول در مایع در فصل ۹ آمده است. نهایتاً، فصل ۱۰ به تعادلات فازی سیال در فشارهای بالا می‌پردازد.

اگر چه این کتاب برای مهندسين شیمی طراحی شده است، اما افراد در رشته‌های دیگر نیز که علاقمند به تعادلات فازی سیال هستند می‌توانند از آن استفاده کنند. این کتاب می‌تواند برای دانشجویان کارشناسی یا دانشجویان سال اول کارشناسی ارشد در رشته شیمی یا مهندسی شیمی - که یک دوره یک ساله استاندارد را در شیمی - فیزیک گذرانده‌اند، و برای کسانی که تجربه قبلی در ترمودینامیک کلاسیک داشته‌اند، مفید باشد.

موضوعات مورد بحث در این کتاب بطور کاملاً طبیعی از فعالیت‌های حرفه‌ای خودم بدست آمده است. ترمودینامیک تعادلات فازی، موضوع بسیار گسترده‌ایست که تلاش‌های جمعی در زمینه آن صورت نگرفته است. من به دلخواه موضوعاتی را که با آن‌ها آشنایی داشتم انتخاب کرده و بقیه را - که شایستگی بحث در موردشان را نداشتم - حذف کردم. به عنوان مثال، محلول‌های فلزی و الکترولیت‌ها را در نظر نگرفتم. در اصل به موضوعاتی پرداخته‌ام که مورد علاقه‌ام بوده، در کلاس آن‌ها را تدریس کرده‌ام و تحقیقات زیادی روی آن‌ها انجام داده‌ام. در نتیجه، تأکید من روی نتایج حاصل از کارهای تحقیقاتی خودم است نه به خاطر اینکه بهتر و ارزشمندتر هستند بلکه به خاطر آشنایی خودم با آن‌ها. در تهیه این کتاب، بسیاری از دوستان و دانشجویان قدیمی مرا یاری دادند؛ که صمیمانه سپاسگزارشان هستم. این دوستان نظریات مفیدی آرایه دادند. آن‌ها کمک‌های بی‌دریغی را در جهت بخشیدن به این نوشته آرایه داده و زحمت تهیه فهرست را نیز کشیده‌اند. بسیاری از پیش‌نویس‌ها را خاتم آیرین بلورز^۵ و خاتم مری آن ویلیامز^۶ و خصوصاً همکار وفادارم خانم ادیت تیلور^۷ - که بالغ بر دوازده سال از همکاری ما می‌گذرد و دوستی و کمک‌های بی‌دریغ ایشان، سزاوار تشکر ویژه است - تایپ کرده‌اند.

بیشتر مطالبی که در این کتاب آرایه شده، بازتاب مطالبی است که از اساتید ترمودینامیک و تعادلات فازی آموخته‌ام، مانند: جی.جی.سو^۸، آر.کی. تانر^۹، لرال.ون برگ^{۱۰} و مرحوم آ.اچ.ویلهلم^{۱۱}؛ و از همکارانم در برکلی: ب.ج.آلدرا^{۱۲}، لیو بروئر^{۱۳}، کی.سی.پیتزر^{۱۴} و خصوصاً جی.اچ.هیلدبراند^{۱۵} که تأثیر عمیقی بر اندیشه‌ام داشته و این مسأله در بسیاری صفحات مشهود است.

¹ Partition

² Bulk properties

³ Excess functions

⁴ Irene Blowers

⁵ Mary Ann Williams

⁶ Edith Taylor

⁷ G.J.Su

⁸ R.K.Toner

⁹ R.L.Von Berg

¹⁰ R.H.wilhelm

امیدوارم توانسته باشم مقداری از جذابیتی را که در نوشتن و کار روی ترمودینامیک تعادلات فازی تجربه کرده‌ام، به خواننده منتقل کنم. فکر کردن در مورد پدیده‌های طبیعی و تشریح آن‌ها، و کار روی علم و مهندسی همه و همه نه فقط مفید که لذت بخش نیز هستند.

در تألیف این کتاب به این نتیجه رسیدم که ترمودینامیک تعادلات فازی برای من علاوه بر حرفه‌ام، یک لذت نیز هست؛ و در واقع اگر بتوانم آگاهی مشابهی را در دانشجویان و همکاران-کسانی که این کتاب برای آنان در نظر گرفته شده- به وجود آورم، در کارم موفق بوده‌ام.

در نهایت باید این مطلب را -که بیشتر اوقات فراموش می‌شود- بگویم که هیچ کس به تنهایی کار یا زندگی نمی‌کند بلکه او را آن‌هایی شکل داده‌اند که در زندگی‌شان سهمیم بوده و خودواقعی او را ساخته‌اند. بنابراین این کتاب را به سوزی^۵ که این راه را ممکن ساخت و سوزای^۶ و تونی^۷ که راه را به ما هموار کردند، تقدیم می‌کنم.

جی.ام.پراونیتز

برکلی-کالیفرنیا

www.ketab.ir

¹ B.J.Alder

² Leo Brewer

³ K.S.Pitzer

⁴ J.H.Hildebrand

⁵ Susie

⁶ Susi

⁷ Toni

فهرست مطالب

۱	فصل اول : مسأله تعادل فازی
۲	۱-۱ ماهیت مسأله
۳	۲-۱ کاربرد ترمودینامیک
۶	فصل دوم : ترمودینامیک کلاسیک تعادلات فازی
۷	۱-۲ سیستم های بسته همگن
۱۰	۲-۲ سیستم های باز همگن
۱۲	۳-۲ تعادل در سیستم بسته ناهمگن
۱۲	۴-۲ معادله گیبس - دوهم
۱۳	۵-۲ قاعده فاز
۱۳	۶-۲ پتانسیل شیمیایی
۱۴	۷-۲ فوگاسیته و فعالیت
۱۶	۸-۲ یک کاربرد ساده : قانون رانولت
۱۸	مراجع
۱۸	مسایل
۲۱	فصل سوم : تعیین خواص ترمودینامیکی از داده های حجمی
۲۲	۱-۳ خواص ترمودینامیکی با متغیرهای مستقل T و P
۲۵	۲-۳ فوگاسیته هر جزء در مخلوط در فشارهای متوسط
۲۸	۳-۳ فوگاسیته مایع یا جامد خالص
۳۰	۴-۳ خواص ترمودینامیکی با متغیرهای مستقل T و V
۳۴	۵-۳ فوگاسیته یک جزء در مخلوط طبق معادله واندروالس
۳۶	۶-۳ تعیین تعادلات فازی با استفاده از خواص حجمی
۳۸	مراجع
۳۹	مسایل
۴۱	فصل چهارم : نیروهای بین مولکولی، حالات متناظر و سیستم های آسمزی
۴۲	۱-۴ توابع انرژی پتانسیل
۴۲	۲-۴ نیروهای الکترواستاتیک
۴۷	۳-۴ قطبش پذیری و دوقطبی های القایی
۴۹	۴-۴ نیروهای بین مولکولی بین مولکول های غیرقطبی
۵۲	۵-۴ تابع انرژی پتانسیل "می" برای مولکول های غیر قطبی
۵۶	۶-۴ آثار ساختاری
۵۷	۷-۴ نیروهای (شیمیایی) خاص
۵۹	۸-۴ پیوند هیدروژنی
۶۴	۹-۴ کمپلکس های الکترون دهنده - الکترون گیرنده
۶۹	۱۰-۴ برهم کنش آبگریزی
۷۱	۱۱-۴ برهم کنش های مولکولی در محیط سیال متراکم

۷۲	فشار آسمزی
۷۵	تعادلات دونان
۷۸	۱۲-۴ نظریه مولکولی حالات متناظر
۸۲	۱۳-۴ تعمیم نظریه حالات متناظر به مولکول‌های پیچیده تر
۸۴	۱۴-۴ خلاصه
۸۵	مراجع
۸۷	مسایل
۹۱	فصل پنجم : فوگاسیته در مخلوط‌های گازی
۹۲	۱-۵ قاعده فوگاسیته لوییس
۹۳	۲-۵ معادله حالت ویریال
۹۸	۳-۵ تعمیم به مخلوط‌ها
۱۰۱	۴-۵ تعیین فوگاسیته از معادله ویریال
۱۰۳	۵-۵ محاسبه ضرایب ویریال از توابع پتانسیل
۱۱۴	۶-۵ ضرایب سوم ویریال
۱۱۹	۷-۵ تعیین ضرایب ویریال از روابط حالات متناظر
۱۳۱	۸-۵ تفسیر "شیمیایی" انحرافات از حالت ایده‌آل فاز گازی
۱۳۲	۹-۵ دیمره شدن قوی : کریوکسیلیک اسیدها
۱۳۵	۱۰-۵ دیمره شدن ضعیف و ضرایب دوم ویریال
۱۴۴	۱۱-۵ فوگاسیته در دانسیته‌های بالا
۱۴۵	۱۲-۵ حلالیت جامدات و مایعات در گازهای مشرک
۱۵۳	۱۳-۵ خلاصه
۱۵۴	مراجع
۱۵۷	مسایل
۱۶۳	فصل ششم : فوگاسیته در مخلوط‌های مایع : توابع فزونی
۱۶۴	۱-۶ محلول ایده‌آل
۱۶۶	۲-۶ روابط بنیادی توابع فزونی
۱۶۷	۳-۶ فعالیت و ضرایب فعالیت
۱۷۰	۴-۶ نرمال سازی ضرایب فعالیت
۱۷۳	۵-۶ تعیین ضرایب فعالیت از توابع فزونی در مخلوط‌های دوتایی
۱۷۸	۶-۶ تعیین ضرایب فعالیت یک جزء از ضرایب فعالیت سایر اجزاء
۱۸۰	۷-۶ تعیین فشارهای جزئی از داده‌های فشار کل همدم (ایزوترمال)
۱۸۵	۸-۶ تعیین فشارهای جزئی از داده‌های نقطه جوش هم فشار
۱۸۸	۹-۶ آزمایش داده‌های تعادلی از نظر سازگاری ترمودینامیکی
۱۹۱	۱۰-۶ بسط وهل برای انرژی گیبس فزونی
۱۹۷	۱۱-۶ معادلات ویلسون، NRTL و UNIQUAC
۲۰۶	۱۲-۶ توابع فزونی و امتزاج پذیری جزئی
۲۱۲	۱۳-۶ دماهای بالایی و پایینی امتزاج پذیری
۲۱۵	۱۴-۶ توابع فزونی برای مخلوط‌های چند جزئی

۲۲۰	معادلات ویلسون، NRTL و UNIQUAC برای مخلوط‌های چند جزئی
۲۲۶	خلاصه
۲۲۹	مراجع
۲۳۱	مسایل

فصل هفتم: فوگاسیته در مخلوط‌های مایع: مدل‌ها و تئوری‌های محلول‌ها

۲۳۶	۱-۷ نظریه ون لار
۲۳۷	۲-۷ نظریه اسکات چارد و هیلدبراند
۲۴۰	۳-۷ بررسی تعیین توابع فزونی از معادله حالت
۲۵۱	۴-۷ مدل شبکه‌ای
۲۵۳	۵-۷ محاسبه انرژی میاده شده از خواص مولکولی
۲۵۶	۶-۷ مخلوط‌های غیر تصادفی متشکل از مولکول‌های ساده
۲۵۸	۷-۷ نظریه دو مایعی
۲۶۴	۸-۷ ضرایب فعالیت بدست آمده از روش‌های گروهی - مشارکتی
۲۶۹	۹-۷ نظریه شیمیایی
۲۷۱	۱۰-۷ ضرایب فعالیت مربوط به محلول‌های پیوندی
۲۷۲	۱۱-۷ محلول‌های پیوندی با برهم‌کنش‌های فیزیکی
۲۷۹	۱۲-۷ ضرایب فعالیت در محلول‌های حلال پوشی شده
۲۸۳	۱۳-۷ محلول‌های حاوی دو کمپلکس (یا بیشتر)
۲۸۷	۱۴-۷ توزیع جزء حل شونده دو حلال غیر قابل امتزاج
۲۹۰	۱۵-۷ تابع عمومی تفکیک واندروالس
۲۹۴	۱۶-۷ نظریه آشفته‌گی - زنجیره - سخت (PHC)
۲۹۷	۱۷-۷ مدل‌های زنجیره‌ای - کروی - سخت (HSC)
۲۹۹	نظریه آماری سیال پیوندی
۳۰۰	نظریه آشفته‌گی زنجیره - کروی - سخت
۳۰۷	۱۸-۷ خلاصه
۳۰۹	مراجع
۳۱۲	مسایل
۳۱۷	

فصل هشتم: پلیمرها: محلول‌ها، مخلوط‌ها، غشاهای و ژل‌ها

۳۲۰	۱-۸ خواص پلیمرها
۳۲۱	۲-۸ مدل‌های شبکه‌ای: نظریه فلوری - هاگینز
۳۲۳	۳-۸ معادلات حالت برای محلول‌های پلیمری
۳۳۸	نظریه پریگوگین - فلوری - پترسون
۳۳۹	نظریه آشفته‌گی - زنجیره - سخت
۳۵۲	نظریه سیال - شبکه‌ای
۳۵۳	نظریه آماری سیال پیوندی
۳۶۰	نظریه آشفته‌گی زنجیره - کروی - سخت
۳۶۱	۴-۸ غشاهای پلیمری غیر متخلخل و ژل‌های پلیمری
۳۶۳	غشاهای غیر متخلخل
۳۶۴	

۳۷۳	ژل‌های پلیمری
۳۷۸	۵-۸ خلاصه
۳۸۰	مراجع
۳۸۶	مسایل

۳۸۸ فصل نهم : محلول‌های الکترولیت

۳۸۹	۱-۹ ضریب فعالیت یک حل شونده غیر فرار در محلول و ضریب اسمزی حلال
۳۹۲	۲-۹ محلول الکترولیت. الکترون خنثایی
۳۹۵	۳-۹ ضریب اسمزی در یک محلول الکترولیت
۳۹۸	۴-۹ رابطه ضریب اسمزی با ضریب فعالیت یونی متوسط
۳۹۹	۵-۹ وابستگی ضریب فعالیت یونی به دما و فشار
۴۰۰	۶-۹ خواص فزونی محلول‌های الکترولیت
۴۰۱	۷-۹ قانون محدودیت دبای و هاکل
۴۰۶	۸-۹ الکترولیت‌های ضعیف
۴۰۷	۹-۹ نمک زنی و نمک زدایی حل شونده‌های فرار
۴۱۲	۱۰-۹ مدل‌هایی برای محلول‌های یونی غلیظ
۴۱۳	۱۱-۹ مدل‌های بنیادی
۴۱۴	۱۲-۹ مدل‌های نیمه تجربی
۴۱۴	۱۳-۹ مدل‌هایی براساس ترکیب درصد محلی
۴۱۷	۱۴-۹ مدل پیترز
۴۲۴	۱۵-۹ مدل هیدراسیون " شیمیایی " رابینسون و استوکس
۴۲۷	۱۶-۹ تبدیل اصول مک میلان - مایر به لوییس - رندال
۴۲۸	۱۷-۹ تعادل فازي در محلول‌های آبی حاوی الکترولیت‌های فرار
۴۳۴	۱۸-۹ تفکیک پروتیین در سیستم آبی دوفازی
۴۳۹	۱۹-۹ خلاصه
۴۴۲	مراجع
۴۴۵	مسایل

۴۴۸ فصل دهم : حلالیت گازها در مایعات

۴۴۸	۱-۱۰ حلالیت گاز بصورت ایده‌آل
۴۵۰	۲-۱۰ قانون هنری و مفهوم ترمودینامیکی آن
۴۵۲	۳-۱۰ تأثیر فشار روی حلالیت گاز
۴۵۸	۴-۱۰ تأثیر دما روی حلالیت گاز
۴۵۸	۵-۱۰ تخمین حلالیت گاز
۴۷۲	۶-۱۰ حلالیت گاز در حلال‌های مخلوط شده
۴۷۷	۷-۱۰ تأثیرات شیمیایی روی حلالیت گاز
۴۸۵	مراجع
۴۸۶	مسایل

۴۸۹	فصل یازدهم : حلالیت جامدات در مایعات
۴۸۹	۱-۱۱ اصول ترمودینامیکی
۴۹۱	۲-۱۱ محاسبه نسبت فوگاسیته حل شونده خالص
۴۹۳	۳-۱۱ حلالیت ایده‌آل
۴۹۵	۴-۱۱ محلول‌های غیر ایده‌آل
۵۰۲	۵-۱۱ حلالیت یک ماده جامد در یک حلال مخلوط شده
۵۰۶	۶-۱۱ محلول‌های جامد
۵۱۱	۷-۱۱ حلالیت آنی بیوتیک‌ها در حلال‌های مخلوط غیر آبی
۵۱۳	مراجع
۵۱۳	مسایل
۵۱۷	فصل دوازدهم : تعادلات فازی در فشار بالا
۵۱۸	۱-۱۲ مخلوطی از سیالات در فشارهای بالا
۵۲۰	۲-۱۲ رفتار فازی در فشار بالا
۵۲۱	درون یابی دیاگرام‌های فازی
۵۲۱	دسته بندی نمودارهای فازی برای مخلوط‌های دوجزی
۵۲۶	پدیده بحرانی در مخلوطی دوجزی از سیالات
۵۲۹	۳-۱۲ تعادل مایع - مایع و گاز - گاز
۵۲۹	تعادل مایع - مایع
۵۳۶	تعادل گاز - گاز
۵۳۸	۴-۱۲ تحلیل ترمودینامیکی
۵۴۴	۵-۱۲ استخراج با سیال فوق بحرانی
۵۴۹	۶-۱۲ محاسبه تعادل بخار - مایع در فشارهای بالا
۵۴۹	۷-۱۲ تعادل فازی بدست آمده از معادلات حالت
۵۵۶	قوانین اختلاط غیر از درجه دوم
۵۵۸	۸-۱۲ تعادل فازی بدست آمده از رابطه حالات متناظر
۵۶۱	۹-۱۲ تعیین تعادل بخار - مایع از طریق نظریه آشفته‌گی - زنجیره - سخت
۵۶۴	۱۰-۱۲ تعیین تعادل فازی از طریق نظریه شیمیایی
۵۶۹	۱۱-۱۲ خلاصه
۵۷۰	مراجع
۵۷۴	مسایل
۵۷۸	پیوست الف : یکنواختی پتانسیل‌های شدتی به عنوان معیاری برای تعادل فازی
۵۸۱	پیوست ب : خلاصه‌ای در مورد ترمودینامیک آماری
۵۸۱	حالات ترمودینامیکی و کوانتومی یک سیستم
۵۸۲	مجموعه‌ها و فرضیات اساسی
۵۸۳	مجموعه استاندارد
۵۸۸	مجموعه استاندارد بزرگ

۵۹۲	تابع تفکیک نیمه کلاسیک
۵۹۵	پیوست ب. ۱: دو رابطه ترکیبی پایه
۵۹۵	پیوست ب. ۲: روش عبارت - ماکزیمم
۵۹۶	پیوست ب. ۳: فرمول استرلینگ
۵۹۷	مراجع
۵۹۸	پیوست ج: ضرایب ویریال برای گازهای کوانتومی
۵۹۸	معادله ویریال برحسب سری های توانی دما و فشار
۶۰۱	ضرایب ویریال برای هیدروژن، هلیم و نئون
۶۰۵	مراجع
۶۰۱	پیوست د: معادله گیبس - دوهم
۶۱۱	پیوست ه: تعادل مایع - مایع در سیستم های دوجزئی و چندجزئی
۶۱۹	مراجع
۶۲۰	پیوست و: تعیین ضرایب فعالیت
۶۲۰	تعیین پارامترهای دوتایی از ضرایب فعالیت در رقت بی نهایت
۶۲۴	تخمین با استفاده از روش های سهم - گروهی
۶۳۰	مراجع
۶۳۲	پیوست ز: قاعده کلی برای مخلوط هایی با مولکول های تجمعی یا حل شونده
۶۳۵	پیوست ح: مقدمه ای مختصر بر نظریه آشتگی سیالات چگال
۶۳۹	مراجع
۶۴۱	پیوست ط: مدل برهم کنش - یونی پیترز برای محلول های چند الکترولیتی
۶۴۹	مراجع
۶۵۱	پیوست ی: ضرایب تبدیل و ثوابت
۶۵۱	واحد SI و ضرایب تبدیل
۶۵۴	ثوابت بحرانی و ضرایب بی مرکزی برای سیالات منتخب