

تعيين اکتیویته و ضریب اکتیویته TBP در کروزین

اسکندر کشاورز علمداری^(۱) - خطیب الاسلام صدرنژاد^(۲)

۱- دانشکده مهندسی معدن و متالورژی - دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۲- دانشکده مهندسی و علم مواد - دانشگاه صنعتی شریف

چکیده

تأثیر تغییرات کسر مولی TBP بر روی مقدار اکتیویته و ضریب اکتیویته TBP مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی‌های انجام شده بر مبنای اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی و برقراری ارتباط میان این پارامترها با مقادیر ترمودینامیکی صورت گرفته است. براساس این آزمایشات مشاهده شده است که مقدار اکتیویته TBP از قانون راولت انحراف مثبت نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: ترمودینامیک، اکتیویته، ضریب اکتیویته، کروزین، TBP

مقدمه

مقدار تغییرات انرژی آزاد انحلال مولار جزئی در یک سیستم محلولی به اکتیویته و نهایتاً ضریب اکتیویته و ترکیب شیمیایی جزء مورد نظر ارتباط دارد [۴-۱]:

$$\Delta \bar{G}_i^M = RT \ln a_i = RT(\ln \gamma_i + \ln x_i) \quad (1)$$

از طرف دیگر مقدار دیفرانسیل تغییرات انرژی آزاد به صورت زیر بیان می‌گردد:

$$d(\Delta \bar{G}_i^M) = -\Delta \bar{S}_i^M dT + \Delta \bar{V}_i^M dP \quad (2)$$

که در آن $\Delta \bar{S}_i^M$ و $\Delta \bar{V}_i^M$ به ترتیب مقدار تغییرات انتروپی و تغییرات حجم مولار جزء i ام در فرآیند انحلال می‌باشد. در شرایط ایزوترم رابطه (۲) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$d(\Delta \bar{G}_i^M) = \Delta \bar{V}_i^M dP \quad (3)$$

از طرفی مقدار حجم مولار محلول چند جزئی به صورت:

$$V^M = \sum_{i=1} X_i V_i^M \quad (4)$$

بیان می‌شود. بنابراین اگر مقدار حجم مولار اولیه اجزاء تشکیل دهنده به شکل:

$$\bar{V}^0 = \sum_{i=1} X_i \bar{V}_i^0 \quad (5)$$

باشد، مقدار تغییرات حجم نسبت به حجم مولار اولیه اجزاء تشکیل دهنده برابر خواهد بود با:

$$\Delta \bar{V}^M = \sum_{i=1} X_i (V_i^0 - \bar{V}_i^M) \quad (6)$$

مقدار $\Delta \bar{V}^M$ در یک محلول با انحراف منفی ($\gamma < 1$) کوچکتر از صفر است. در شکل ۱ -الف منحنی حجم مولار در دو حالت استاندارد راثولتی \bar{V}^0 و واقعی \bar{V}^M و در شکل ۱ -ب نیز تغییرات حجم مولار محلول بر حسب جزء مولی محلول در یک سیستم دوتایی به صورت شماتیک نشان داده شده است. براساس تعاریف ترمودینامیکی مقدار تغییرات حجم مولار انحلال جزء A برابر است با [۴-۱]:

$$\Delta \bar{V}_A^M = \Delta \bar{V}^M + \left(\frac{\partial \Delta \bar{V}^M}{\partial X_B} \right)_{T,P} X_B \quad (7)$$

به عبارت دیگر چنانچه در شکل (۱) مشاهده می‌شود با رسم مماس بر منحنی تغییرات حجم مولار محلول می‌توان مقدار تغییرات حجم مولار جزئی جزء مورد نظر را بدست آورد. در شکل ۲ مقدار تغییرات حجم مولار جزء B بر حسب ترکیب شیمیایی محلول (X_B) نشان داده شده است. مقدار ضریب تراکم پذیری یک سیستم به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (8)$$

بنابراین ضریب تراکم پذیری جزء A در یک محلول به صورت:

$$\beta_A = -\frac{1}{\Delta \bar{V}_A^M} \left[\frac{\partial (\Delta \bar{V}_A^M)}{\partial P} \right]_T \quad (9)$$

نوشته می‌شود. در شرایط ایزوترم رابطه (۹) به صورت زیر بازنویسی می‌شود:

$$dP = -\frac{d(\Delta \bar{V}_A^M)}{\beta_A \Delta \bar{V}_A^M} \quad (10)$$

بنابراین با جایگزینی دیفرانسیل فشار از رابطه (۱۰) در رابطه (۳) می‌توان نوشت:

$$d(\Delta \bar{G}_A^M) = -\frac{d(\Delta \bar{V}_A^M)}{\beta_A} \quad (11)$$

با قراردادن معادل $\Delta \bar{G}_A^M$ از رابطه (۱) در رابطه ۱۱ معادله:

$$d(\ln a_A) = -\frac{d(\Delta \bar{V}_A^M)}{RT\beta_A} \quad (12)$$

بدست مي آيد. معادله ديفرانسييل فوق در شرايط مرزي $X_A=1$ زماني که $a_A = 1$ است قابل حل خواهد بود. در اين شرايط جواب انتگرال

$$\int_{\ln a_A \text{ at } X_A=1}^{\ln a_A \text{ at } X_A} d(\ln a_A) = \int_{\Delta \bar{V}_A^M \text{ at } X_A=1}^{\Delta \bar{V}_A^M \text{ at } X_A} -\frac{d(\Delta \bar{V}_A^M)}{RT\beta_A} \quad (13)$$

به صورت زير بدست مي آيد:

$$\ln a_A = \int_0^{\Delta \bar{V}_A^M} -\frac{d(\Delta \bar{V}_A^M)}{RT\beta_A} \quad (14)$$

جواب انتگرال سمت راست با رسم منحنی تغییرات $1/\beta_A$ بر حسب $\Delta \bar{V}_A^M$ (در شکل ۳) و اندازه گیری مساحت منحنی در فاصله مشخص بدست می آید. بنابراین مقدار اکتیویته جزء A و نهایتاً مقدار ضریب اکتیویته جزء فوق بدست می آید. ضریب اکتیویته جزء B نیز براساس رابطه گیبس - دوهم [۴-۱] به صورت:

$$d(\ln \gamma_B) = -\frac{X_A}{X_B} d(\ln \gamma_A) \quad (15)$$

بدست می آید. مقدار $\ln \gamma_B$ توسط انتگرال:

$$\int_{\ln \gamma_B \text{ at } X_B=1}^{\ln \gamma_B \text{ at } X_B} d(\ln \gamma_B) = \int_{\ln \gamma_A \text{ at } X_B=1}^{\ln \gamma_A \text{ at } X_B} -\frac{X_A}{X_B} d(\ln \gamma_A) \quad (16)$$

بدست می آید. تحت این حالت اگر X_B باشد، مقدار γ_B نیز برابر یک خواهد بود. بنابراین:

$$\ln \gamma_B = \int_{\ln \gamma_A \text{ at } X_B=1}^{\ln \gamma_A \text{ at } X_B} -\frac{X_A}{X_B} d(\ln \gamma_A) \quad (17)$$

مقدار انتگرال سمت راست نیز به صورت عددی با اندازه گیری مساحت منحنی $\frac{X_A}{X_B}$ بر حسب $\ln \gamma_A$ در حد فاصل حدود مشخص شده، بدست می آید.

روش تحقیق

مواد

محلول TBP رقیق شده در کروژین مورد نیاز از حل کردن حجم مورد نیاز از TBP آزمایشگاهی

ساخت شرکت Fluka AB (سوئیس) در کروزین با خلوص آزمایشگاهی ساخت همین شرکت تهیه شد.

آزمونها و تجهیزات

برای انجام آزمایشات ابتدا توسط آب مقطر در دمای 20°C کلیه ظروف شیشه ای که برای اندازه گیری حجم بکار گرفته می شود، کالیبره می گردند. سپس حجم مشخصی از حلال TBP انتخاب شده و به داخل بالن با حجم 100 ml منتقل می گردد. وزن نمونه انتخاب شده توسط یکدستگاه ترازوی Metler 240 با دقت اندازه گیری $\pm 0.0001 \text{ gr}$ اندازه گیری می شود. کروزین مورد نیاز به آرامی به داخل بالن با حجم 100 ml اضافه شده و نهایتاً محلول تا حجم 100 ml رسانیده شده و خوب به هم زده می شود. برای رسیدن به تعادل های احتمالی شیمیایی - حرارتی ظرف حاوی محلول حدود 5 دقیقه به صورت ساکن نگهداری می شود. بعد از اطمینان از پایداری حجم، وزن محلول تولید شده توزین و وزن کروزین اضافه شده بدست می آید. با مشخص بودن جرم مولکولی TBP و کروزین استفاده شده، کسر مولی TBP و کروزین و جرم مولکولی متوسط محلول تهیه شده محاسبه می شود. با استفاده از این اطلاعات مقدار حجم مولار محلول چند جزئی (\bar{V}^M) و نهایتاً $\Delta\bar{V}^M$ محلول محاسبه می گردد. با رسم منحنی تغییرات $\Delta\bar{V}^M$ محلول دو تایی TBP-Kerosene بر اساس محاسبات انجام شده مقدار a_{Kerosene} ، γ_{Kerosene} و γ_{TBP} محاسبه می شود.

نتایج و بحث

همانطور که توضیح داده شد به دلیل کافی نبودن اطلاعات ترمودینامیکی و مقادیر اندازه گیری شده، مقدار اکتیویته TBP مستقیماً قابل اندازه گیری و محاسبه نیست. ولی از آنجایی که این اطلاعات در مورد کروزین موجود است [5]، ابتدا مقدار اکتیویته و ضریب اکتیویته کروزین محاسبه می شود. مقدار ضریب تراکم پذیری کروزین در دمای محیط و فشار معادل یک اتمسفر برابر $10^{-4} \times 1/45 \text{ atm}^{-1}$ است. در شکل 5- الف حجم مولار محلول تشکیل شده به صورت تابعی از کسر مولی کروزین نشان داده شده است. در شکل 5- ب نیز تغییرات حجم مولار ناشی از انحلال TBP در کروزین بر حسب کسر مولی کروزین نشان داده شده است. چنانچه در این شکل مشاهده می شود منحنی تخمین زده شده دارای تطابق بسیار

است.

با استفاده از رابطه (۷) مقدار تغييرات حجم مولار ناشي از انحلال TBP در کروزين بدست مي آيد. مقدار تغييرات $\Delta \bar{V}_{Kerosene}^M$ بر حسب $X_{Kerosene}$ در شکل ۶ نشان داده شده است. در شکل ۷ تغييرات $\beta_{Kerosene} / RT$ بر حسب $\Delta \bar{V}_{Kerosene}^M$ رسم شده است. از آنجايي که اطلاعات کافي در رابطه با تاثير غلظت کروزين بر روي مقدار $\beta_{Kerosene}$ موجود نيست فرض مي شود که $\beta_{Kerosene}$ تابع غلظت نبوده و مقدار آن در تمام ترکيبات ثابت است. مقدار اکتيويته کروزين بر اساس رابطه (۱۴) با استفاده از شکل ۷ و محاسبه انتگرال با استفاده از روش رسم بدست مي آيد. نتايج اين محاسبات در شکل ۸ - الف نشان داده شده است. بر اساس نتايج بدست آمده از شکل ۸ - الف مقدار ضريب اکتيويته کروزين به صورت زير محاسبه مي شود:

$$\gamma_{Kerosene} = \frac{a_{Kerosene}}{X_{Kerosene}} \quad (18)$$

در شکل ۸ - ب تغييرات $\gamma_{Kerosene}$ بر حسب $X_{Kerosene}$ نشان داده شده است. چنانچه در اين شکل مشاهده مي شود مقدار $\gamma_{Kerosene}$ به ازاء تمام مقادير $X_{Kerosene}$ بزرگتر از يك مي باشد، لذا نتيجه مي شود که محلول داراي انحراف مثبت مي باشد. مقدار حدي $\gamma_{Kerosene}$ زماني که حد $X_{Kerosene}$ به صفر نزديک مي شود تقريباً برابر $208/43$ است. اين مقدار بيانگر ثابت هنري کروزين در سيستم دو تائي کروزين - TBP است. بنابراین ضريب اکتيويته کروزين از رابطه زير پيروي خواهد کرد.

$$\ln \gamma_{Kerosene} = \frac{4.7 + 56.0 X_{Kerosene} - 59.8 X_{Kerosene}^2}{1 + 37.5 X_{Kerosene} + 126.0 X_{Kerosene}^2 - 104.6 X_{Kerosene}^3} \quad (19)$$

$$\ln \gamma_{Kerosene} = \frac{1.1 X_{TBP} - 1.1 X_{TBP}^2}{1 + 0.5 X_{TBP} - 3.6 X_{TBP}^2 + 2.1 X_{TBP}^3} \quad (20)$$

با استفاده از رابطه (۱۷) و رسم تغييرات $X_{Kerosene} / X_{TBP}$ بر حسب $\ln \gamma_{Kerosene}$ (شکل ۹) مقدار ضريب اکتيويته TBP در کروزين بدست مي آيد. نتايج اين محاسبات براي ضريب اکتيويته TBP در شکل ۱۰ - الف و اکتيويته TBP در شکل ۱۰ - ب نشان داده شده است. چنانچه در اين شکل مشاهده مي شود مقدار حدي γ_{TBP} زماني که حد $X_{Kerosene}$ به يك نزديک مي شود تقريباً برابر $42/53$ است. اين مقدار بيانگر ثابت هنري TBP در سيستم دو تائي کروزين - TBP است. بنابراین با روش رگرسيون خطي ضرايب معادله ضريب اکتيويته TBP برابر خواهد بود با:

$$\ln \gamma_{TBP} = \frac{1.1 X_{Kerosene} - 1.0 X_{Kerosene}^2}{1 - 0.1 X_{Kerosene} - 1.9 X_{Kerosene}^2 + 1.0 X_{Kerosene}^3} \quad (21)$$

$$= \frac{4.7 + 21.8 X_{TBP} - 26.7 X_{TBP}^2}{1 + 32.0 X_{TBP} + 13.4 X_{TBP}^2 - 16.9 X_{TBP}^3}$$

و به همین ترتیب مقدار این ضرایب برای بیان معادله اکتیویته به صورت:

$$a_{TBP} = \frac{1.0 - 1.3 X_{Kerosene} - 0.4 X_{Kerosene}^2 + 0.1 X_{Kerosene}^3 + 1.3 X_{Kerosene}^4 - 0.7 X_{Kerosene}^5}{1 - 1.3 X_{Kerosene} + 0.3 X_{Kerosene}^3 - 0.5 X_{Kerosene}^4 + 0.5 X_{Kerosene}^5} \quad (22)$$

خواهد بود. در شکل ۱۱ نیز مقدار اکتیویته کروزین و TBP بر حسب کسر مولی کروزین نشان داده شده است.

نتیجه گیری

بر اساس آزمایشات انجام شده و بحث صورت گرفته نتیجه می شود که:

۱- محلول TBP و کروزین از حالت استاندارد انحراف مثبت نشان می دهد.

۲- تغییرات ضریب اکتیویته کروزین به ترتیب از رابطه زیر پیروی می کند:

$$\ln \gamma_{Kerosene} = \frac{4.7 + 56.0 X_{Kerosene} - 59.8 X_{Kerosene}^2}{1 + 37.5 X_{Kerosene} + 126.0 X_{Kerosene}^2 - 104.6 X_{Kerosene}^3}$$

۳- تغییرات ضریب اکتیویته و اکتیویته TBP به ترتیب از روابط زیر تبعیت می کند:

$$\ln \gamma_{TBP} = \frac{1.1 X_{Kerosene} - 1.0 X_{Kerosene}^2}{1 - 0.1 X_{Kerosene} - 1.9 X_{Kerosene}^2 + 1.0 X_{Kerosene}^3}$$

$$= \frac{4.7 + 21.8 X_{TBP} - 26.7 X_{TBP}^2}{1 + 32.0 X_{TBP} + 13.4 X_{TBP}^2 - 16.9 X_{TBP}^3}$$

$$\ln \gamma_{Kerosene} = \frac{4.7 + 56.0 X_{Kerosene} - 59.8 X_{Kerosene}^2}{1 + 37.5 X_{Kerosene} + 126.0 X_{Kerosene}^2 - 104.6 X_{Kerosene}^3}$$

مراجع

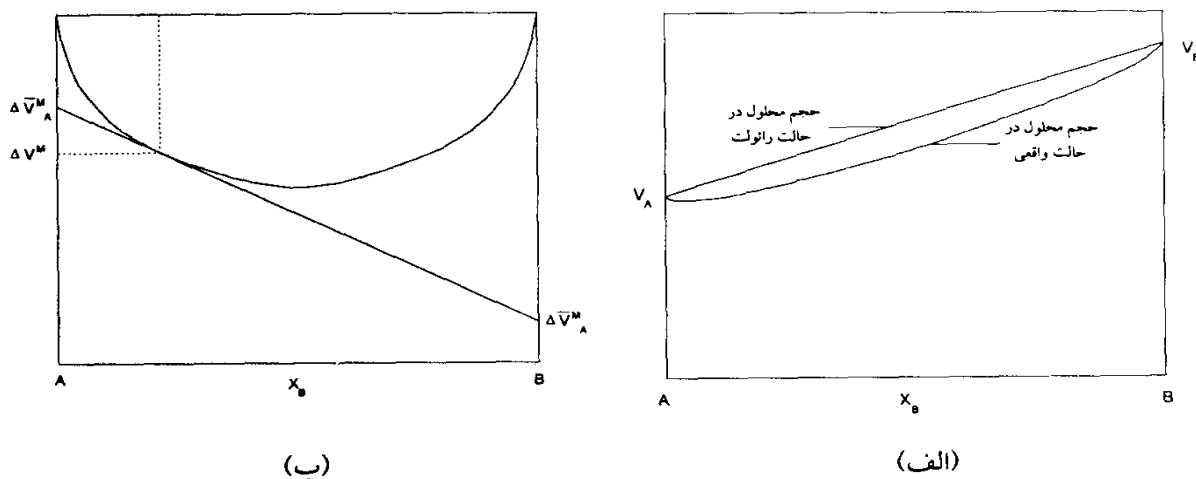
1- D.R. Gaskell; "Introduction to the thermodynamics of Materials." third Edition; Taylor & Francis publisher Washington Dec.1995.

2- D.V.Ragon, "Thermodynamics of Materials.", John wily & Sons. Inc. New York 1995.

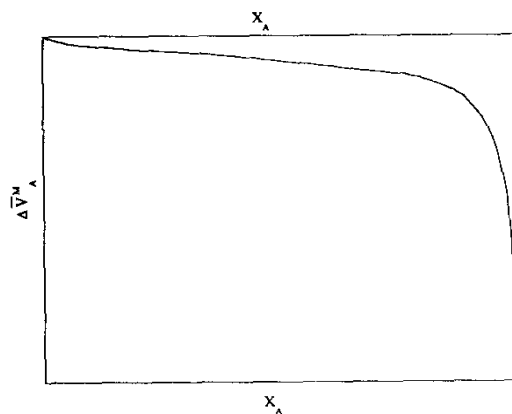
3- R.T. Dehoff; "Thermodynamics in materials science."; Mc Graw-Hill, New York, 1993.

4- J.B.Hudson; "Thermodynamics of materials."; jhon wiley & sons Inc., NewYork; 1996.

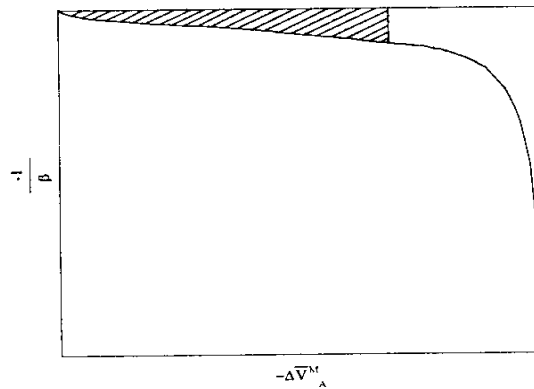
5- R.H.Perry; "Perry's chemical Engineers' Handbook."; McGraw Hill, New York, 1997.



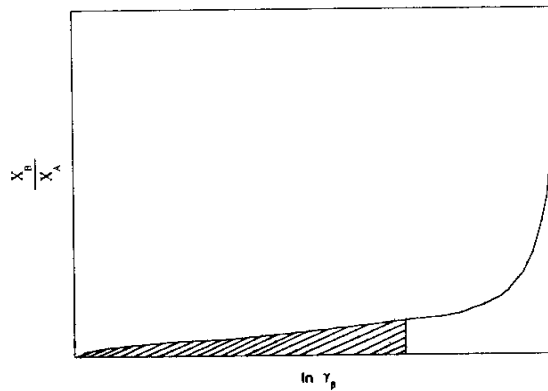
شکل ۱: (الف) منحنی حجم مولار در دو حالت رانولتی و واقعی
(ب) شماتیک تغییرات حجم مولار انحلال بر حسب جزء مولی محلول



شکل ۲: تغییرات حجم مولار جزئی محلول بر حسب کسر مولی

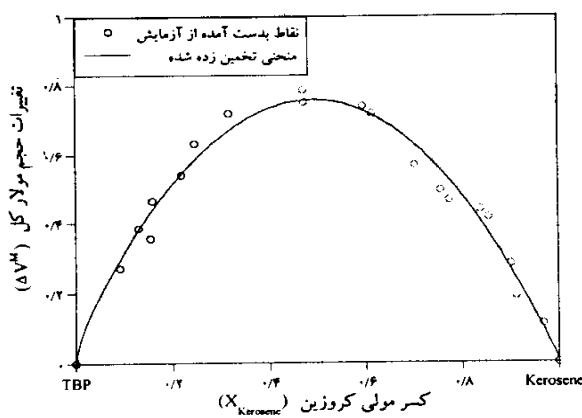


شکل ۳: تغییرات $\frac{1}{\beta_A}$ بر حسب $\Delta \bar{V}_A^M$ در دمای ثابت، سطح هاشورزده شده بیانگر مقدار $\int_0^{\Delta \bar{V}_A^M} \frac{d(\Delta \bar{V}_A^M)}{\beta_A}$ است.

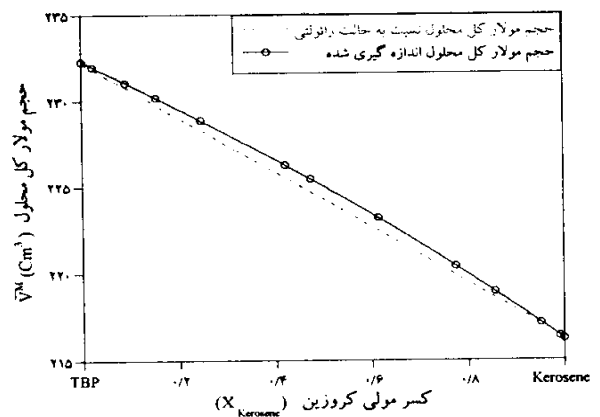


شکل ۴: منحنی تغییرات $\frac{X_A}{X_B}$ بر حسب $\ln \gamma_A$ در دمای ثابت. سطح زیر منحنی بیانگر مقدار

$$\int_{\ln \gamma_A \text{ at } X_B=1}^{\ln \gamma_A \text{ at } X_B} - \frac{X_A}{X_B} d(\ln \gamma_A) \text{ می باشد.}$$

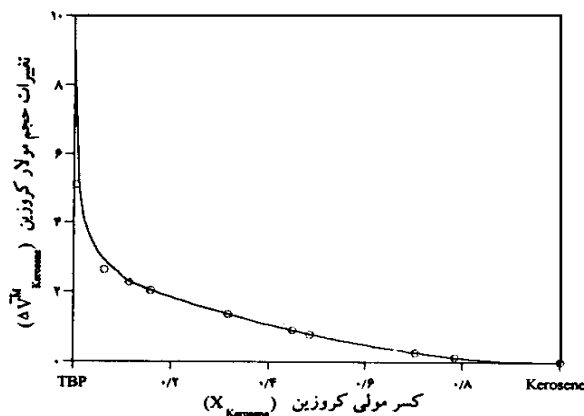


(ب)

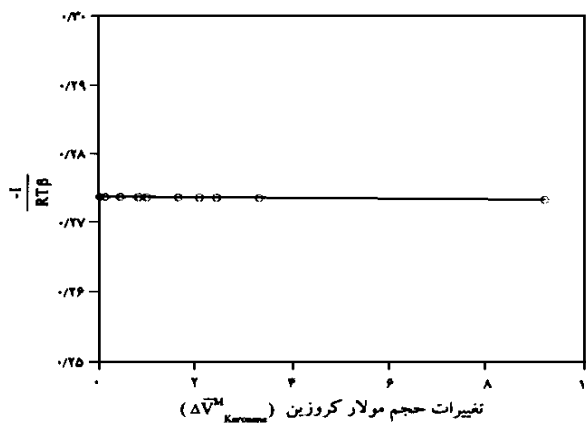


(الف)

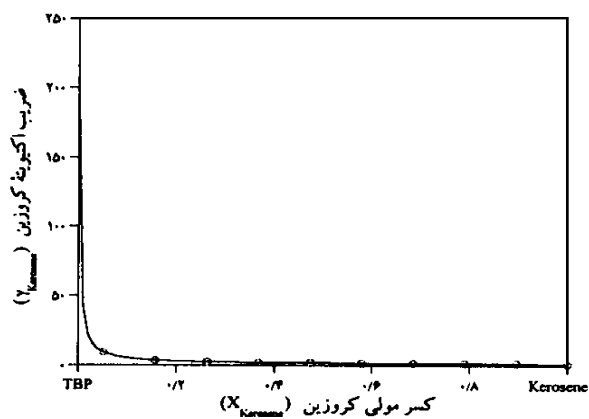
شکل ۵: (الف) تغییرات حجم مولار محلول تشکیل شده به صورت تابعی از کسر مولی کروزین. (ب) تغییرات حجم مولار ناشی از انحلال TBP در کروزین برحسب کسر مولی کروزین.



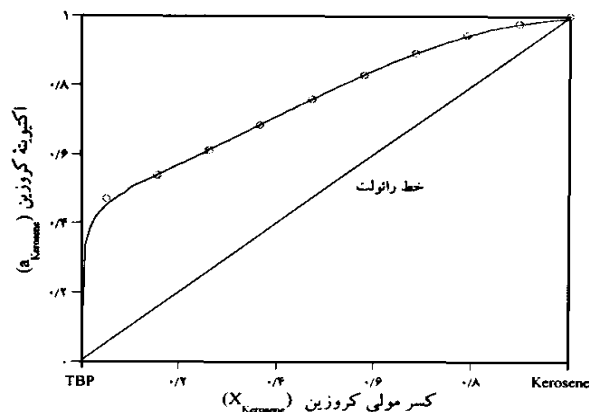
شکل ۶: تغییرات $\Delta\bar{V}_{Kerosene}^M$ بر حسب $X_{Kerosene}$.



شکل ۷: تغییرات $\frac{1}{RT\beta_{Kerosene}}$ بر حسب $\Delta\bar{V}_{Kerosene}^M$.

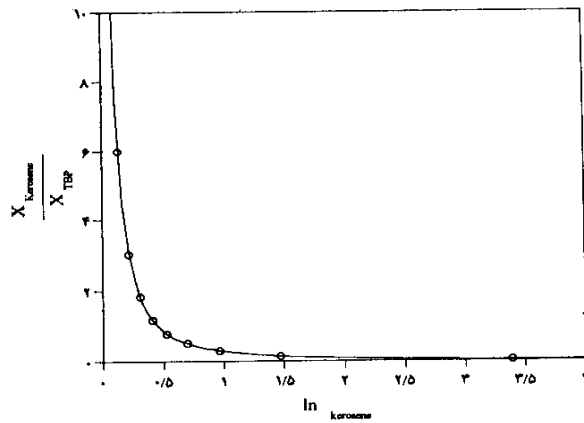


(ب)

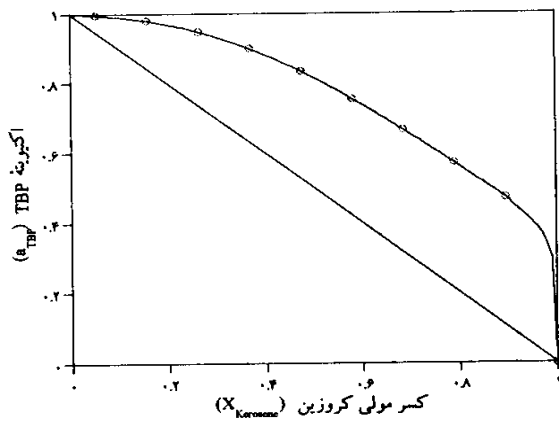


(الف)

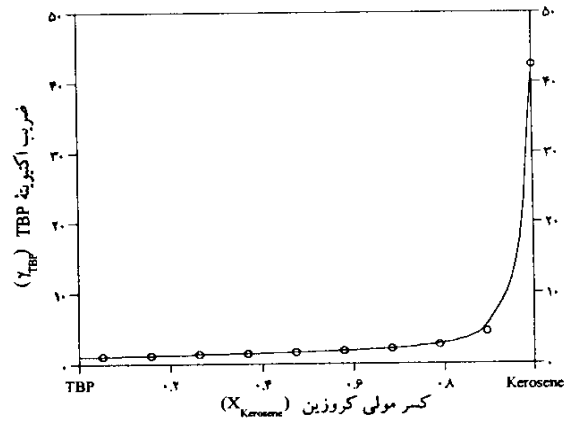
شکل ۸: (الف) تغییرات $a_{Kerosene}$ بر حسب $X_{Kerosene}$. (ب) تغییرات $\gamma_{Kerosene}$ بر حسب $X_{Kerosene}$.



شکل ۹: تغییرات $\frac{X_{Kerosene}}{X_{TBP}}$ بر حسب $\ln \gamma_{Kerosene}$.

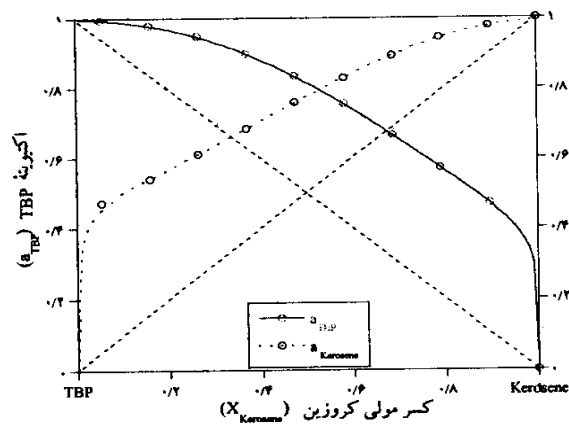


(ب)



(الف)

شکل ۱۰: (الف) تغییرات ضریب اکتیویته TBP در کروزین. (ب) تغییرات ضریب اکتیویته TBP در کروزین



شکل ۱۱: تغییرات اکتیویته کروزین و TBP بر حسب کسر مولی کروزین.